

# 铋层状化合物相竞争关系的第一性原理热力学研究

邱锐浩<sup>1,2</sup>, 李永祥<sup>3</sup>, 张文清<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 无机功能材料与器件重点实验室, 上海 200050)

**摘 要:** 铋层状材料纯相的合成存在着很多困难, 阻碍了此类材料的广泛应用。本工作利用第一性原理热力学方法研究了三个经典同源铋层状化合物系列  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ - $n\text{NaNbO}_3$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $n\text{SrTiO}_3$  和  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $n\text{CaTiO}_3$  的不同层数相之间的竞争关系, 试图揭示其相稳定性的热力学机制。结合第一性原理计算, 建立了相对 Gibbs 能量与钙钛矿化学势之间的定量关系, 并依此来分析不同层数相之间的竞争。分析表明, 随着化学势升高, 这三个体系中除了两个相外, 其他相都能够在某一特定范围内达到最稳定, 可以解释实验上观察到的某些样品中的相混合和无序等现象。相竞争演化的温度依赖关系被分成构型熵和振动熵两部分贡献, 前者改变了相竞争的关系, 而后者仅仅增加低层相的稳定范围。

**关 键 词:** 铋层状氧化物; 第一性原理热力学; 相竞争

中图分类号: O482; TM22 文献标识码: A

## Phase Competition in Bismuth Layered Structure Based on First Principles Thermodynamics

QIU Rui-Hao<sup>1,2</sup>, LI Yong-Xiang<sup>3</sup>, ZHANG Wen-Qing<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. The Key Laboratory of Inorganic Functional Materials and Device, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** The difficulties of synthesis of pure Aurivillius phases largely impede them from extensive application. In this work, the first principles thermodynamics approach was applied to investigate the phase competition relation of three homologous Aurivillius series  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ - $n\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $n\text{SrTiO}_3$  and  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $n\text{CaTiO}_3$ , in order to uncover the thermodynamic mechanism of the phase stability. The competition among different phases was analyzed by the relative Gibbs energy as a function of chemical potential of perovskite unit. The analysis reveals that most phases are able to overcome others to be the most stable ones in a certain range as chemical potential increases, which can be applied to interpret the relevant experimental phenomena including the phase mixture and disordered structures. Temperature dependence of phase competition evolutions are also studied based on the configurational and vibrational entropy effect, the former effect changes the competition relations of different phases, while the latter only increases the stable range of the lower phases.

**Key words:** bismuth layered oxides; first principles thermodynamics; phase competition

铋层状氧化物 $\text{Bi}_2\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ 是一类十分重要的多功能材料, 具有特殊的层状结构和性能调控的

多样性, 成为铁电随机存储器件、高温压电器件、多铁和铁电光伏等应用的重要候选材料<sup>[1-6]</sup>。铋层状

收稿日期: 2014-03-14; 收到修改稿日期: 2014-04-10

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50932007) National Natural Science Foundation of China (50932007)

作者简介: 邱锐浩(1988-), 男, 硕士研究生. E-mail: rqui@student.sic.ac.cn

通讯作者: 张文清, 研究员. E-mail: wqzhang@mail.sic.ac.cn; 李永祥, 研究员. E-mail: yxli@mail.sic.ac.cn

氧化物的结构通常由若干类钙钛矿层( $A_{m-1}B_mO_{3m+1}$ )<sup>2-</sup>和类萤石层( $Bi_2O_2$ )<sup>2+</sup>交替堆叠而成, 下标 $m$ 代表类钙钛矿层数, A指的是立方八面体位置, 通常由相对较大的十二配位低价离子占据, 而B是八面体中心位置, 被相对较小的六配位高价离子占据。铋层状结构的极化方向是在面内, 主要沿 $a$ 轴方向(垂直于生长方向)。人们普遍认为, 随着钙钛矿层数增加, 极化不断累加, 为性能调控提供更多可能性。然而, 实验上生长高层数的铋层状纯相十分困难, 这严重阻碍了此类材料的应用。Muramatsu等<sup>[7]</sup>制备了 $CaBi_2Na_{m-2}Nb_mO_{3m+3}$  ( $m=2\sim10$ )系列样品, XRD分析发现, 每个化合物都包含两个或两个以上的相。Chen等<sup>[8]</sup>在制备的 $Sr_{m-3}Bi_4Ti_mO_{3m+3}$  ( $m=3, 4, 5, 6$ )样品中发现了扭曲的原子线。Zurbuchen等<sup>[9-10]</sup>成功制备了高层相 $Sr_4Bi_4Ti_7O_{24}$ 和 $Sr_5Bi_4Ti_8O_{27}$ 薄膜, 根据样品的XRD和HRTEM结果, 他们认为样品是纯相, 但是其图像放大倍数较低。以上研究结果显示, 在一个特定铋层状样品中会出现不同相混合, 这似乎是一种普遍现象, 它与各相热力学稳定性的不同所导致的相竞争有着密切的关系。随着实验条件的变化, 相同系列的不同相成为最稳定相的可能性是不同的, 它们之间存在着竞争关系, 在一定条件下, 某些相热力学稳定, 而其他却相对不稳定。而此类复杂化合物的相竞争关系尚未得到充分关注与研究。

早期, Zhang等<sup>[11]</sup>发展了一套有效的方法用于连接热力学和第一性原理计算, 并被成功用于处理多种材料体系的稳定性和相竞争的问题<sup>[12-13]</sup>。本工作利用第一性原理热力学方法对复杂铋层状体系的相稳定性和相竞争关系进行描述, 并由此解释相关实验现象, 揭示此类层状材料稳定性的基本规律。

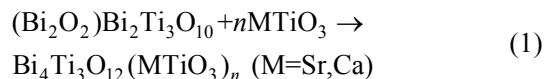
## 1 研究方法

### 1.1 相竞争的热力学分析

利用第一性原理热力学方法, 能够评估相对复杂系统的热力学稳定性。一般来说, 其要点是确定总体的Gibbs能量与其组成原子化学势的关系。基于准二元固溶方法, 可以将铋层状化合物当作最低层稳定相和钙钛矿这两个单元的固溶体来处理。根据化学势平衡, 两个单元的化学势等于其组成原子的化学势之和, 例如 $\mu_{Bi_4Ti_3O_{12}}=4\mu_{Bi}+3\mu_{Ti}+6\mu_{O_2}$ ,  $\mu_{SrTiO_3}=\mu_{Sr}+\mu_{Ti}+1.5\mu_{O_2}$ 。复杂体系总体的Gibbs能量本该严格地等于单质元素化学势之和, 此时可约化为两个

参考单元的化学势之和。这种推导是基于特殊的层状堆叠特性, 它只改变体系的参考能量。

本工作只研究三个典型的A位无序的铋层状系列:  $CaBi_2Nb_2O_9-nNaNbO_3$  (CBN- $n$ NN)、 $Bi_4Ti_3O_{12}-nSrTiO_3$  (BiT- $n$ ST)和 $Bi_4Ti_3O_{12}-nCaTiO_3$  (BiT- $n$ CT),  $n$ 代表插入最低层相中的钙钛矿层数,  $m-n$ 即是最低层相的层数。对于BiT- $n$ MT系列, 其组成单元是3层相BiT和钙钛矿单元MT, 化学反应式可写作



因此, 总体的Gibbs能量可表示为

$$G_{ENS}=G_{BiT-nMT}-\mu_{BiT}-n\mu_{MT} \quad (2)$$

$G_{BiT-nMT}$ 是终态的Gibbs能量, 包含直接由第一性原理计算得到的内能 $E_{BiT-nMT}$ 和熵的贡献。本工作中熵包含两部分: 构型熵和振动熵, 前者与A位无序导致的不同构型数目可用Boltzmann方程 $-T\Delta S=k_B T \ln \Omega$ 相联系, 其中 $\Omega$ 是构型数, 温度固定在 $T=1273$  K; 后者可根据软模理论粗略估算。 $\mu_{BiT}$ 和 $\mu_{MT}$ 分别是BiT和MT的化学势,  $\mu_{BiT}=\mu_{BiT}^0+\Delta\mu_{BiT}$ 和 $\mu_{MT}=\mu_{MT}^0+\Delta\mu_{MT}$ 。通常 $\mu_{MT}^0$ 是0 K下钙钛矿相的第一性原理总能。本工作是为了阐明Gibbs能量与 $\mu_{MT}$ 的依赖关系, 由此判定不同相的相对稳定性。

本工作选择最低层相作为参考态, 其总体Gibbs能量为 $G_{ENS}=G_{BiT}-\mu_{BiT}$ , 其中,  $G_{BiT}$ 与0 K下的化学势 $\mu_{BiT}^0$ 相等。将化学势的定义式代入公式(2), 可得到相对Gibbs能量

$$\Delta G_{ENS}=(G_{BiT-nMT}-\mu_{BiT}^0-n\mu_{MT}^0)-n\Delta\mu_{MT} \quad (3)$$

右边第一项可写作 $G_{BiT-nMT}-\mu_{BiT}^0-n\mu_{MT}^0=\Delta H-T\Delta S$ ,  $H$ 即为体系的形成焓。因此, 通过评估不同结构的相对Gibbs能量及其对钙钛矿单元化学势的依赖关系, 可以判定不同相之间的竞争关系。物理上, 存在一个化学势 $\mu_{MT}$ 的有效范围, 使得它低于其对应纯相的 $\mu_{MT}^0$ , 否则整个体系在热力学上是不稳定的, 因而可以通过此差值相对大小来描述实验上各相的相对稳定性, 总的稳定范围约在 $-0.3\sim 0$  eV之间, 这是由相对Gibbs能量的范围所决定的。

以上方法同样可以应用于另一个系列 $CaBi_2Nb_2O_9-nNaNbO_3$ , 其化学反应式和相对Gibbs能量分别为 $(Bi_2O_2)CaNb_2O_7+nNaNbO_3 \rightarrow CaBi_2Nb_2O_9(NaNbO_3)_n$  (4)

$$\Delta G_{ENS}=(G_{CBN-nNN}-\mu_{CBN}^0-n\mu_{NN}^0)-n\Delta\mu_{NN} \quad (5)$$

唯一不同的是终态构型个数, 这将导致这两种系列具有不同的构型熵。

### 1.2 计算参数设置

在第一性原理密度泛函理论计算中, 交换关联

效应采用PBE广义梯度近似(GGA)处理<sup>[14]</sup>,所有电子结构和总能计算都是基于投影缀加波(PAW)方法。平面波截断能设置为450 eV,而电子结构自洽的能量收敛判据设为 $1 \times 10^{-4}$  eV。所有计算都采用 $3 \times 3 \times 6$ 的Monkhors-Pack K点网络<sup>[15]</sup>;所有原子弛豫到能量平衡位置直到作用在它们上的Hellmann-Feynman力小于0.2 eV/nm;所有化合物的晶胞形状、体积和原子内坐标都弛豫至最稳定状态。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相竞争关系

为阐明铋层状结构中不同相的竞争关系,本工作建立了不同相的相对Gibbs能量与钙钛矿化学势的函数关系,如图1。

本工作中化学势被当作描述体系对环境依赖的一个有效参数。当化学势足够低时,所有相中,参考相(图1中黑色实线标记)是热力学最稳定的。随着化学势增加,出现相竞争。研究表明,当化学势升高至相对高的值时,大约为-0.1 eV,三个系列中的所有相都比参考相更加稳定。

对于CBN-*n*NN系列,当 $\mu_{\text{NN}}$ 升至大约-0.15 eV时,3层相具有最低相对Gibbs能量,紧接着4层相和6层相依次变成最稳定,直到 $\mu_{\text{NN}}$ 接近零,7层相才达到最稳定。在整个过程中,5层相始终相对不稳定。BiT-*n*CT系列的情况也类似, $\mu_{\text{CT}}$ 达到-0.2 eV时,4层相最稳定,5层相在极窄的范围内稳定后就被6层相取代,最终也是7层相成为最稳定相。BiT-*n*ST系列中,4层、5层和7层相依次成为最稳定,6层相由于具有较高的相对Gibbs能量,无法与其他相竞争。

另外,研究结果还能给出最稳定相存在的范围,有些相在相对较大的化学势范围内最稳定,而有些相的稳定范围则相对较窄。当化合物的层数增加时,这些相在较高的化学势下稳定,其范围也很窄,这与通常认为的高层相倾向于不稳定的观点是一致的。

在实验合成陶瓷样品过程中,某些样品很难得到纯相。CBN-*n*NN系列的XRD结果表明,3层相样品中包含4层相,而5层相样品中有等量的5层、6层和7层相<sup>[7]</sup>。本研究结果可以给出相应的解释:由图1(a),3层相在一个相对较小的范围内最稳定,实验条件稍微改变,就可能达到4层相最稳区域。5层相被证明是相对不稳定的,而6层相和7层相在化学势较高的区域相对稳定,样品中混入6层和7层相时,这种无序的共生结构具有比5层相更低的相对Gibbs能量,因此5层相样品更倾向于以这种混合相的形式存在。本计算结果表明(见图1(b)),BiT-*n*CT系列7层以下的相在某特定条件下都能达到最稳定,实验上能够合成到6层相<sup>[16]</sup>,而7层相还有待合成。从BiT-*n*ST的HRTEM图像可知<sup>[8]</sup>,6层相比其他相存在更多的无序区域。由图1(c)可知,6层相相对于其它相总是不稳定的,而样品中的无序结构将增大熵的贡献,从而使得相对Gibbs能量降低。

### 2.2 相演化的温度依赖

相对Gibbs能量中温度依赖的部分主要来自于熵的贡献。前面提到,熵可以分为:构型熵和振动熵。构型熵是由于原子可以从一个晶格移动到另一个,而振动熵来自于每个原子在其平衡位置的振动。在铋层状这种特殊结构中,前者是钙钛矿A位的原子占位无序导致的,而后者主要来自于B位离子的振动。

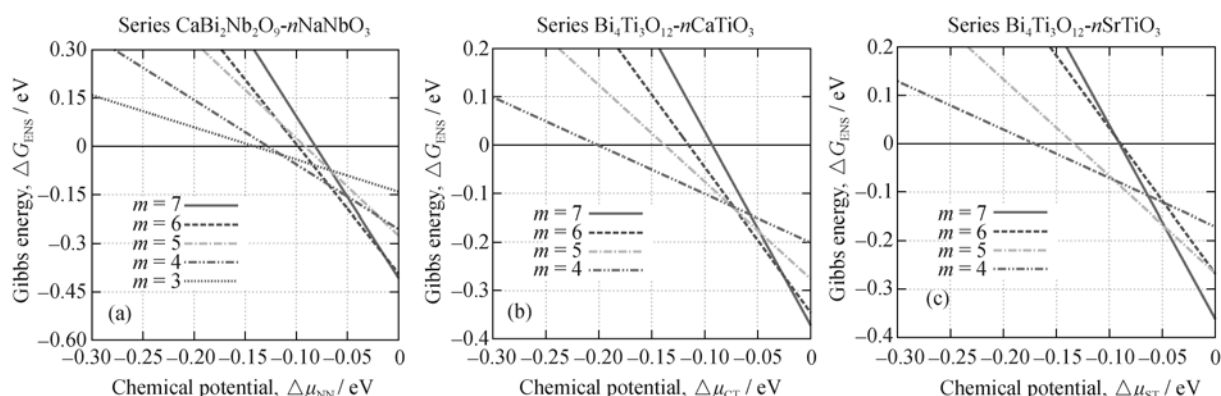


图1 不同相的相对Gibbs能量与钙钛矿化学势的函数关系

Fig. 1 Gibbs energy of different phases relative to the elemental phase as a function of chemical potential of Perovskite units Those different phases are indicated by different colors and different types of line

### 2.2.1 构型熵

本工作提出了一种堆叠模型来描述铋层状材料的理想生长过程(见图2)。将最低层相拉伸, 同时压缩钙钛矿至相同的晶格常数, 然后将钙钛矿插入到最低层相中形成中间相, 最后通过优化原子位置与化学成键, 将中间相弛豫至终态。值得注意的是, 有两种不同的原子占据着A位格点, 所有这些原子占据的几率是相同的, 由此, 这样的A位无序提供了相对Gibbs能量中构型熵的贡献。探索随温度变化的相竞争演化具有重要意义。

图 3(a)给出了 CBN- $n$ NN 系列随温度变化的相竞争演化, 当温度等于 0 K 时, 没有熵的效应, 几乎不存在相竞争现象, 参考相是最稳定相, 占据-0.3~0 eV 的绝大部分区域。其他相被局限在很窄的范围内, 且只有 6 层相是最稳定的。当温度升高时, 其他相变成最稳定的机会增加, 相竞争更加激烈, 当温度

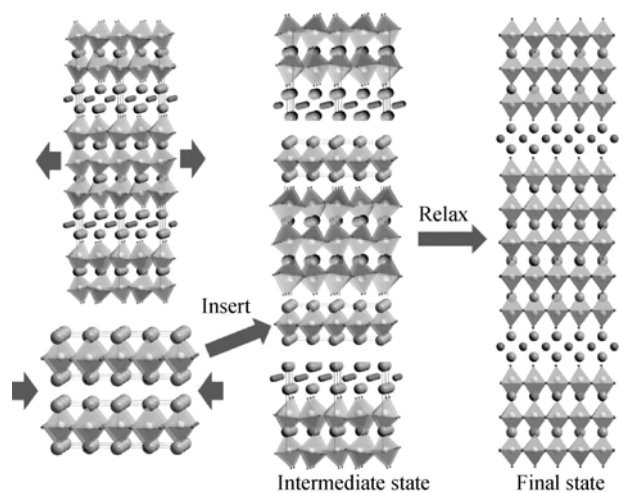


图 2 铋层状材料生长的理想堆叠模型

Fig. 2 Stacking model of growth of bismuth layered structure

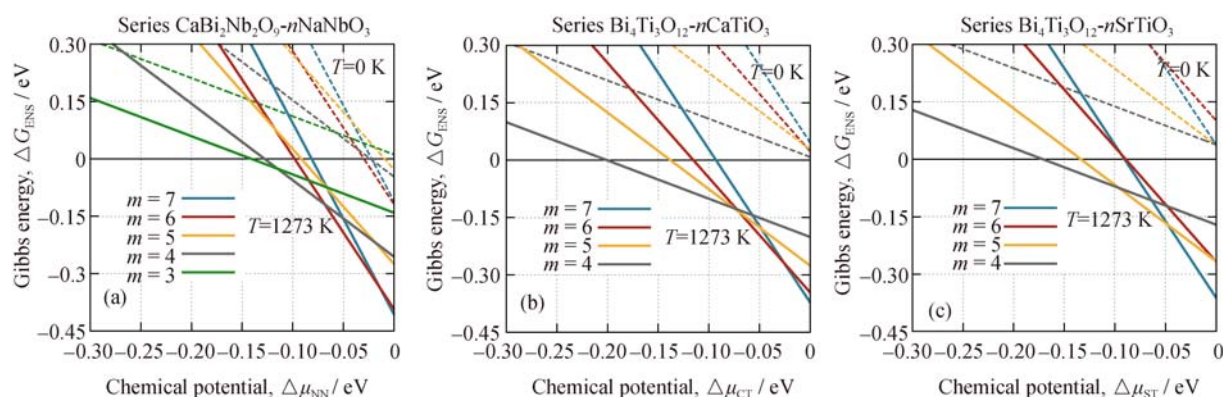


图 3 三个系列随温度升高(从 0 增加至 1273 K)的相竞争演化

Fig. 3 Phase competition evolution of the above three series as temperature increases from 0 K to 1273 K

Phases with different number of layers are indicated by different colors, and phases at different temperature are indicated by different types of line, dash line for those at 0 K and solid line for those at 1273 K

达到 1273 K 时, 3 层相、4 层相和 7 层相也在特定范围内成为最稳定相。如前所述, 5 层相始终处于相对不稳定状态。其他两个系列也表现出相似的相竞争演化趋势, 见图 3(b) 和 3(c), 随着温度升高, 参与竞争的相也增加, 高层相的稳定范围也扩大, 这也证明了相竞争现象是由熵驱动的。

### 2.2.2 振动熵

上述讨论只包含了原子的取代交换, 而未涉及原子振动带来的振动熵贡献。有报道指出, 在二元合金中两个相的振动熵之差的数量级约为 0.1 到 0.2  $k_B$ /原子, 与构型熵的典型值(最大 0.693  $k_B$ /原子)相当<sup>[17]</sup>。而对于复杂的 A 位无序的铋层状氧化物, 我们还不清楚振动熵的贡献为多少以及它在多大程度上影响相竞争。

由于计算复杂铋层状系统的整个声子谱是十分困难的, 在此利用一种粗略而有效的近似来估算系统的振动熵贡献。首先定义振动熵对总体的 Gibbs 能量的贡献来自于堆叠模型中终态和中间态结构的熵之差。假设相应的终态和中间态的熵差由某一支导致 B 位原子离心位移的软模频率改变决定的, 而其他声子模保持不变。对于典型的钙钛矿体系, 变软的那支声子模频率在 100~200  $\text{cm}^{-1}$  之间, 在终态结构中这支模的频率会降低至 20  $\text{cm}^{-1}$  左右。根据两相的振动熵之差的公式,  $\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta} = k_B [\ln(\frac{k_B T}{h \nu_{\alpha}}) - \ln(\frac{k_B T}{h \nu_{\beta}})] =$

$k_B \ln(\frac{\nu_{\beta}}{\nu_{\alpha}})$ , 可以估算振动熵对于总体的 Gibbs 能量的贡献约为 0.18~0.25 eV 之间, 与构型熵相当。然而, 在本工作的近似中, 假设了每个钙钛矿单元是完全相同的。随着层数增加, 虽然原胞中原子个数增加, 但其振动对熵的贡献是不变的, 就如同在

原胞和由若干原胞组成的超胞中计算的声子谱对熵的贡献是相同的, 因此一个系列中每个相的振动熵的贡献都应该是相同的, 那么这个额外的贡献不会在本质上改变整个相竞争图像, 而是在构型熵的基础上增加低层相的最稳定范围。这与实验上所观察到低层相更容易制备纯相也是相符的。

### 3 结论

本工作利用第一性原理热力学方法探究了三个经典铋层状系列 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ - $n\text{NaNbO}_3$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $n\text{SrTiO}_3$ 和 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $n\text{CaTiO}_3$ 的相竞争关系。通过详细分析相竞争图像发现, 除了极少数特定的相, 这三个体系中的大多数相都能够在某一特定范围达到最稳定, 而不同相的稳定范围也是有差异的, 这很好地解释了实验上观察到的某些样品中的相混合和无序等现象。研究分析了三个系列相竞争演化的温度依赖关系, 结果表明, 随着温度升高, 构型熵和振动熵对相竞争图像有不同的影响, 前者改变了相竞争关系, 而后者仅仅增加了低层相的稳定范围。另外, 本研究的相竞争关系构建方法可以很容易推广至其他铋层状体系的相关研究中。

### 参考文献:

- [1] PARK B, KANG B, BU S, *et al.* Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories. *Nature*, 1999, **401**(6754): 682–684.
- [2] YAN H, ZHANG H, UBIC R, *et al.* A lead-free high-curie-point ferroelectric ceramic,  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ . *Advanced Materials*, 2005, **17**(10): 1261–1265.
- [3] GHOSEZ P, TRISCONE J M. Multiferroics: coupling of three lattice instabilities. *Nature Materials*, 2011, **10**(4): 269–270.
- [4] TINTE S, STACHIOTTI M. Multiferroic behavior of Aurivillius  $\text{Bi}_4\text{Mn}_3\text{O}_{12}$  from first principles. *Physical Review B*, 2012, **85**(22): 224112–1–6.
- [5] CHOI W S, CHISHOLM M F, SINGH D J, *et al.* Wide bandgap tunability in complex transition metal oxides by site-specific substitution. *Nature Communications*, 2012, **3**: 689.
- [6] YANG S, SEIDEL J, BYRNES S, *et al.* Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices. *Nature Nanotechnology*, 2010, **5**(2): 143–147.
- [7] MURAMATSU K, SHIMAZU M, TANAKA J, *et al.* High  $n$ -value phases in the complex bismuth oxides with layered structure,  $\text{Bi}_2\text{CaNa}_{n-2}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+3}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 1981, **36**(2): 179–182.
- [8] ZHANG S T, CHEN Y F, SUN H P, *et al.* Structural and electrical properties of  $c$ -axis epitaxial homologous  $\text{Sr}_{m-3}\text{Bi}_4\text{Ti}_m\text{O}_{3m+3}$  ( $m=3, 4, 5$ , and 6) thin films. *Journal of Applied Physics*, 2003, **94**(1): 544–550.
- [9] ZURBUCHEN M A, SHERMAN V O, TAGANTSEV A K, *et al.* Synthesis, structure, and electrical behavior of  $\text{Sr}_4\text{Bi}_4\text{Ti}_7\text{O}_{24}$ . *Journal of Applied Physics*, 2010, **107**(2): 024106.
- [10] ZURBUCHEN M A, PODRAZA N J, SCHUBERT J, *et al.* Synthesis of the superlattice complex oxide  $\text{Sr}_5\text{Bi}_4\text{Ti}_8\text{O}_{27}$  and its band gap behavior. *Applied Physics Letters*, 2012, **100**(22): 223109.
- [11] ZHANG W, SMITH J, WANG X G. Thermodynamics from ab initio computations. *Physical Review B*, 2004, **70**(2): 024103.
- [12] LIANG Y, YUAN X, ZHANG W. Thermodynamic identification of tungsten borides. *Physical Review B*, 2011, **83**(22): 220102.
- [13] XI L, YANG J, LU C, *et al.* Systematic study of the multiple-element filling in caged skutterudite  $\text{CoSb}_3$ . *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(7): 2384–2394.
- [14] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77**(18): 3865–3868.
- [15] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 1976, **13**(12): 5188–5192.
- [16] HOU R Z, CHEN X M. Synthesis and dielectric properties of layer-structured compounds  $\text{A}_{n-3}\text{Bi}_4\text{Ti}_n\text{O}_{3n+3}$  ( $\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ) with  $n > 4$ . *Journal of Materials Research*, 2005, **20**(9): 2354–2359.
- [17] VAN DE WALLE A, CEDER G. The effect of lattice vibrations on substitutional alloy thermodynamics. reviews of modern physics, 2002, **74**(1): 11–45.