

铁电体 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 电子能带结构的 第一性原理研究*

唐春红^{1,2)} 蔡孟秋¹⁾ 尹 真^{1)†} 张明生¹⁾

¹⁾ 南京大学物理系, 固体微结构实验室, 材料分析中心, 南京 210093)

²⁾ 南京工程学院基础部, 南京 210013)

(2003 年 11 月 13 日收到 2004 年 1 月 26 日收到修改稿)

采用第一性原理的方法计算了 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) 的顺电相、铁电相的电子结构. 顺电相是间接带隙, 铁电相是直接带隙, 它们的大小分别为 1.57 和 2.23 eV. 顺电相和铁电相的价带顶均来自于 $\text{O}2p$ 态的贡献. 而顺电相和铁电相的导带底则分别来自 $\text{Nb}4d$ 态和 $\text{Bi}6p$ 态的贡献. 计算表明 SBN 铁电相的低的漏电流与 $\text{Bi}6p$ 轨道有关. 由顺电相到铁电相时, $\text{Nb}4d$ 和 $\text{O}2p$ 轨道的强的杂化以及部分的 $\text{Bi-O}(2)$ 杂化间接地增强 NbO_6 八面体的畸变, 降低了体系的总能量, 有利于铁电相的稳定.

关键词: 顺电相, 铁电相, 态密度, 电子能带结构

PACC: 3130, 7115, 7115B, 7125V

1. 引 言

铁电材料具有压电、热释电、电光、声光、光折变和非线性光学效应等优越的性质, 因而在微电子和光电子领域有广泛的应用前景. 具有 Bi 层的 Aurivillius 复合物由于它们优越的抗疲劳特性而成为制造铁电随机存储器理想的材料, 其中 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 由于具有低的漏电流、低的极化反转电压、快速反转及优异的抗疲劳性能 (10^{12} 次循环后仍保持优越性质) 而备受关注; 但 SBT 的剩余极化小及加工温度高使其应用受到限制, 现在许多研究企图克服 SBT 的这些缺点. 实验研究表明 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) 具有比 SBT 更大的自发极化, 也是一种用于制作铁电存储器的优良材料^[1]. 实验上用 x 射线衍射方法研究 SBN 晶体结构^[2], 表明它属于类钙钛矿层与铋氧层交替形成的复杂氧化物, 类钙钛矿层与铋氧层分别以 $(\text{SrNb}_2\text{O}_7)^-$ 和 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 表示, 层面与氧八面体的四重轴垂直, 每隔两个类钙钛矿层出现一个铋氧层, 这种层状结构是属于 Aurivillius 结构的一种. SBN 居里温度为 440 °C, 在居里温度以上是四方相, 空间群为 $I4/mmm$, 晶格常数 $a = 0.397 \text{ nm}$, $b =$

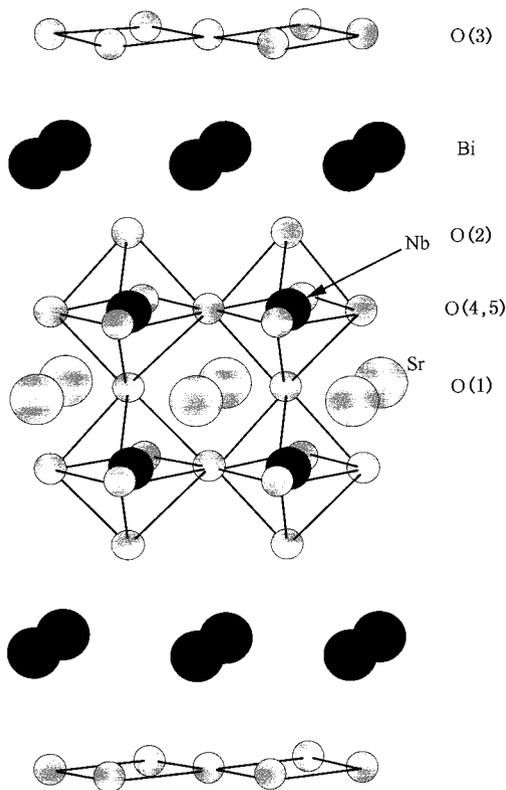


图 1 SBN 在高温四方相的结构示意图

* 国家自然科学基金(批准号:10174034, 10374047)和江苏省自然科学基金(批准号: BK2001026)资助的课题.

† E-mail: zyin@nju.edu.cn

0.397nm, $c = 2.549\text{nm}$, 其四方相的结构如图 1 所示. 在居里温度以下, SBN 处于正交铁电相, 空间群为 $A2_1am$, 晶格常数 $a = 0.558\text{nm}$, $b = 0.557\text{nm}$, $c = 2.536\text{nm}$, 其正交相的空间结构如图 2 所示. 顺电相的初级原胞包含两个分子式 (28 个原子), 铁电相的一个结晶学单胞包含四个分子式 (56 个原子). 理论上 Miura 用超软赝势法对 SBN 顺电相电子结构进行了研究^[3], 没有对其铁电相进行计算. 因 SBN 铁电相的晶体结构非常复杂, 目前尚未见报道用第一性原理计算并比较顺电相、铁电相的电子结构的工作. 为了进一步研究铁电 SBN 材料的电子结构, 研究它的优异的铁电、介电和光学性质, 我们用第一性原理全势线性缀加平面波 (FP-LAPW)^[4-6] 方法精确地计算并比较了 SBN 顺电、铁电相的电子能带结构, 解释了其铁电性的起因和漏电流等电性质相关的因素, 与实验符合很好.

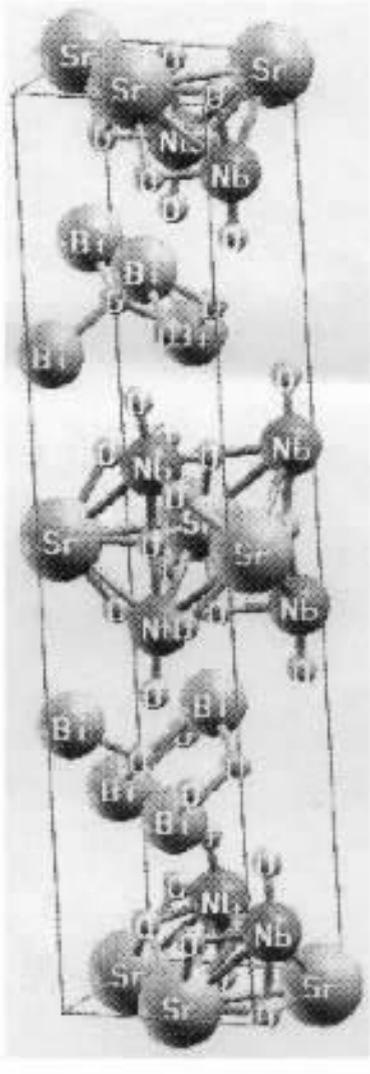


图 2 SBN 正交相的空间结构示意图

2. 计算方法

我们采用全势线性缀加平面波方法 (FP-LAPW), 计算了 SBN 材料电子结构, 电子与电子相互作用采用广义梯度近似 (GGA)^[7]. 该方法已成功地计算了各种铁电材料如 $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{KTa}_{0.56}\text{Nb}_{0.44}\text{O}_3$ 等电子结构^[8,9]. 计算中原胞内原子位置采用 Shimakawa 等人^[2]及 Ismunandar 等人^[10]的实验测量结果 (见表 1, 表 2), Muffin-tin 球的半径分别为: Sr 2.0; Bi 2.3; Nb 1.9; O 1.5 a. u.. 控制平面波展开数目 $R \cdot K_{\text{max}}$ 取为 7.0, 大约对应于 4650 个 LAPW 函数, 积分使用的是四面体方法, 取 $10 \times 10 \times 10$ 的空间网格, 对应于布里渊区 112 个 K 点. 经测试, 这一值可以很好地保证计算结果收敛, 对于自治运算也是足够的.

表 1 顺电相 SBN 原胞内的原子位置^[2]

	X	Y	Z
Sr	0	0	0
Bi	0	0	0.201215
Nb	0	0	0.413876
$\alpha(1)$	0	0	0.5
$\alpha(2)$	0	0	0.34496
$\alpha(3)$	0	0.5	0.25
$\alpha(4)$	0	0	0.42323

表 2 铁电相 SBN 原胞内的原子位置^[10]

	X	Y	Z
Sr	0	0.2452	0
Bi	0.5083	0.7341	0.20112
Nb	0.4983	0.7522	0.41341
$\alpha(1)$	0.4625	0.2113	0
$\alpha(2)$	0.4705	0.7982	0.34102
$\alpha(3)$	0.7383	-0.0052	0.25003
$\alpha(4)$	0.6733	0.9672	0.08492
$\alpha(5)$	0.7293	0.9762	0.57072

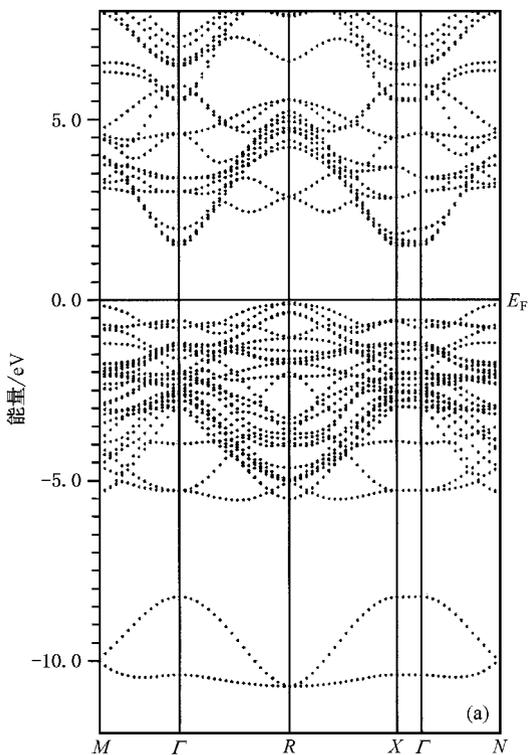
3. 结果与讨论

SBN 在顺电四方相、铁电正交相的能带如图 3 (a) 和 (b) 所示. 在图 3 (a) 中, 以 -10.0eV 为中心的 2 条带是 Bi 的 6s 带, 从 -5.4eV 到费米能级之间的 27 条带主要是 O 的 2p 带, 在费米面附近的导带主要是 Nb 的 4d 带. 顺电相的带隙是间接带隙, 大小为

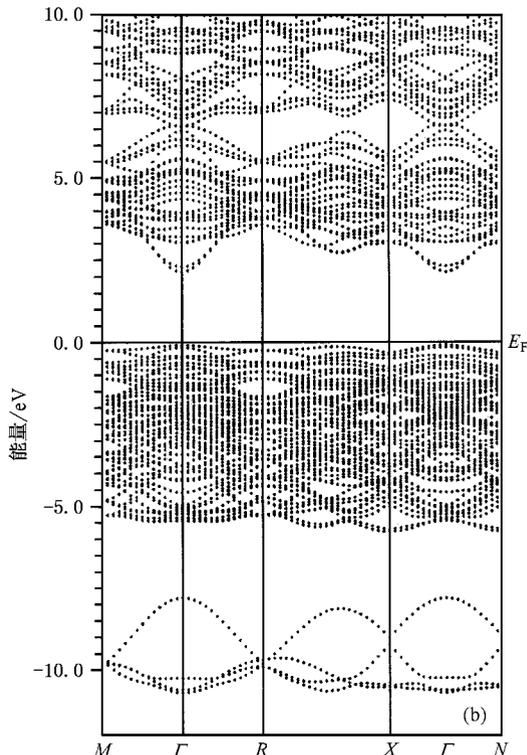
1.57eV,价带最大位于布里渊区 R 点,而导带最小位于 Γ 点;价带边的电荷分布如下: $O(1)$ 为 37.83%, $O(2)$ 为 6.72%, $O(3)$ 为 0.83%, $O(4)$ 为 26.48%,球间区为 27.59%,其他电荷分布小于 1%,导带边的电荷分布为: Nb 为 50.73%,球间区为 47.33%,其他电荷分布小于 2%,可见 SBN 的顺电四方相对价带边和导带边起主要作用的分别是 $O 2p$ 态和 Nb 的 $4d$ 态.在图 3(b)中以 -9.8 eV 为中心的 4 条带是 Bi 的 $6s$ 带,而从 -5.3eV 到费米能级之间的 54 条带主要是 O 的 $2p$ 带,铁电相带隙大小为 2.23 eV ,与 Miura 在优化结构后用赝势方法计算得到的带隙为 2.2eV 相近^[3].SBN 在铁电正交相的带隙是直接带隙,位于布里渊区中心的 Γ 点,价带边的电荷分布如下: $O(1)$ 为 46.25%, $O(2)$ 为 2.92%, $O(4)$ 为 8.96%, $O(5)$ 为 10.17%,球间区为 29.34%,位于 $Bi-O(3)$ 层的电荷只占了不到 0.4%,这些数据说明氧八面体中的 $O(1,2,4,5)$ 的 $2p$ 态对价带边的贡献占了主要部分,且 $O(1)$ 的贡献最大,对于导带边的电荷分布为: Bi 为 29.64%, $O(2)$ 为 2.21%, $O(3)$ 为 7.79%, $O(4)$ 为 4.51%, $O(5)$ 为 1.25%,球间

区 53.47%,其余原子的贡献小于 1.3%,显然, $Bi-O$ 层对导带边有较大贡献.对 SBN 铁电正交相带隙起主要作用的是 $O 2p$ 和 $Bi 6p$,这与实验是一致的^[2].因 SBN 铁电相价带最大值主要来自钙钛矿层贡献,于是价带边的性质,比如电子有效质量等主要由钙钛矿层决定,而不是 $Bi-O(3)$ 层.对位于布里渊区中心 Γ 点的导带最小值, $Bi-O(3)$ 层有很大贡献,铁电 SBN 导带底主要由 $Bi 6p$ 贡献,因此漏电流应与 $Bi 6p$ 态有关.所以,铁电 SBN 的电响应,如带隙、光频介电常数应该主要是由 $Bi-O(3)$ 层决定的.

图 4 给出了 SBN 顺电相(a)、铁电相(b)的各个原子的分态密度.价带主要由 $O 2p$ 态构成,而且还有相当一部分的 $Bi 6s, 6p$ 和 $Nb 4d$ 态的贡献;相应的导带结构中,除了主要的 $Bi 6p, Nb 4d$ 态的贡献,还混杂了一部分 $O 2p$ 态,这表明 $Nb-O$ 和 $Bi-O$ 之间存在强的轨道杂化.由顺电相到铁电相时, $Bi 6s$ 态向高能移动, $Nb 4d$ 态在导带移向高能, $O(1)$ 的贡献在价带的高端部分上升,而 $O(4), O(5)$ 的贡献在价带的低端部分下降,这些态交叠的直接后果是有部分电荷从 O 转移到 Nb 和 Bi ,于是在 O 与 Nb 和 Bi 之



(a)



(b)

图 3 SBN 顺电四方相(a)、铁电正交相(b)的能带图



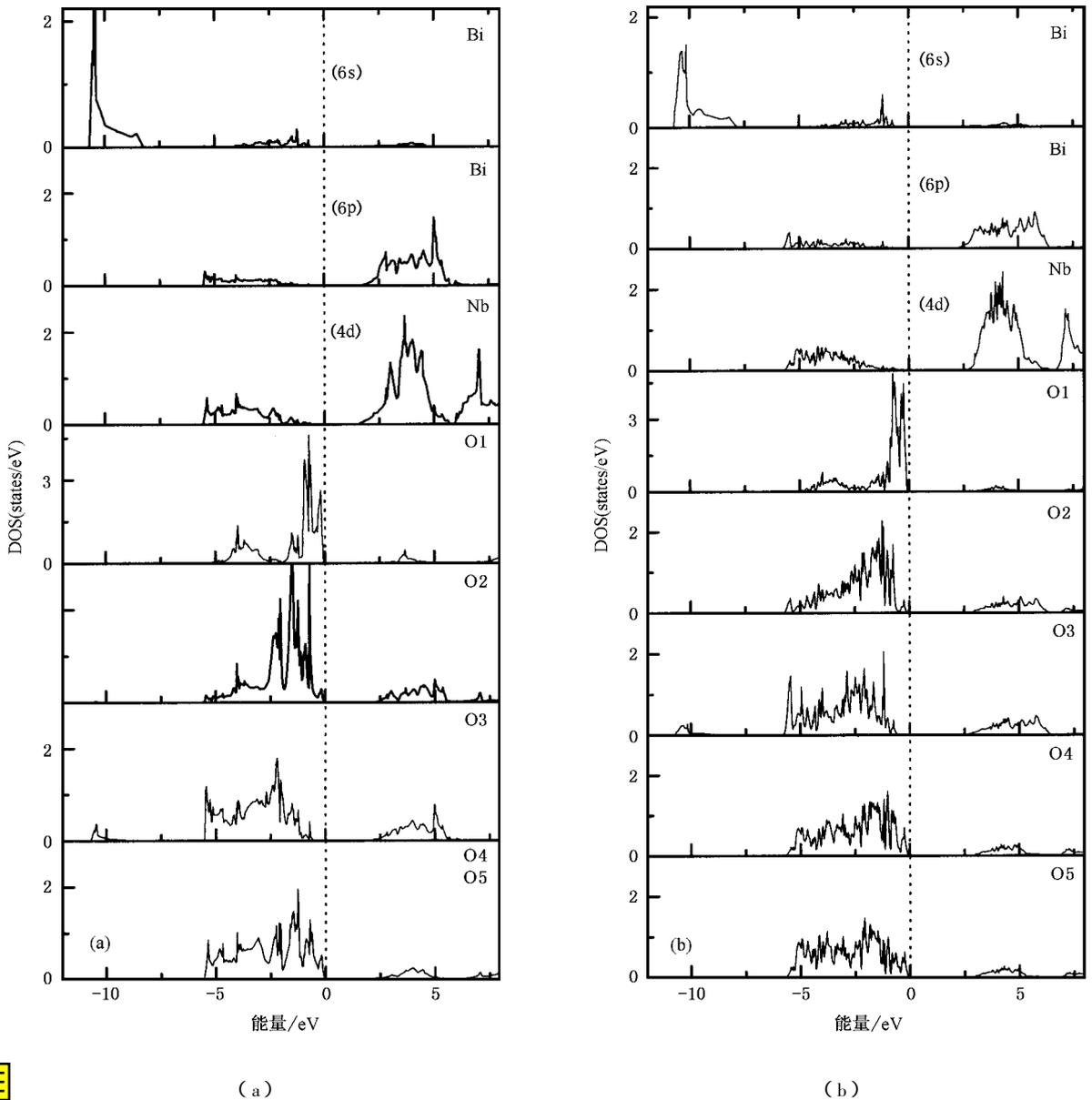


图 4 给出了 SBN 顺电相 (a) 铁电相 (b) 的各个原子的分态密度

间有一个更强的杂化, 它们的杂化起着降低原子间的短程排斥力的作用, 有利于铁电畸变的形成, 这与 PbTiO_3 (PTO) 的铁电行为类似^[11]. 在 PTO 中, $\text{O } 2p$ 与 $\text{Pb } 6s$ 和 $\text{Ti } 3d$ 有着很大杂化形成共价键, 这说明共价键对材料铁电性起着重要作用.

图 5 给出了 SBN 在顺电相和铁电相的态密度比较图. 可见铁电畸变主要引起了四个效应: 从顺电相带隙为 1.57eV 增加到铁电相的为 2.23eV ; 价带边的电荷布居数增大; $\text{Bi } 6s$ 带从 -10.47eV 向费米面方向移动到 -10.14eV ; $\text{Nb } 4d$ 态向导带高能移动. 这些主要是 Bi-O 及 Nb-O 之间的杂化增强的结果. Nb-O 之间的杂化在铁电相变中的作用在 PTO ^[11] 和

BaTiO_3 ^[12] 等钙钛矿中普遍存在. 当 SBN 从顺电相到铁电相时, $\text{Bi } 6s$ 态移向高能处, 这说明单独的 Bi 的位移并不能导致总能降低, 也就不能导致晶格失稳, 这一点上 $\text{Bi } 6s$ 的行为和 $\text{Pb } 6s$ 在 PTO 中的就不同, 在 PTO 中 $\text{Pb } 6s$ 移向能量低端, 有利于降低总能, 从而有利于发生铁电相变. 虽然 $\text{Bi } 6s$ 向高能移动不利于发生铁电相变, 但 $\text{Bi-O} (2)$ 杂化间接地增强了 NbO_6 八面体的畸变, 态密度的重新分布降低了本征值的和, 起着降低晶体总能的作用, 有利于铁电畸变的发生. 铁电相变是一个复杂、综合平衡的过程, 是原子的长程库仑力与短程排斥力平衡的结果^[11], 对于 SBN 铁电相变来说, 仅仅把铁电不稳定性归结为

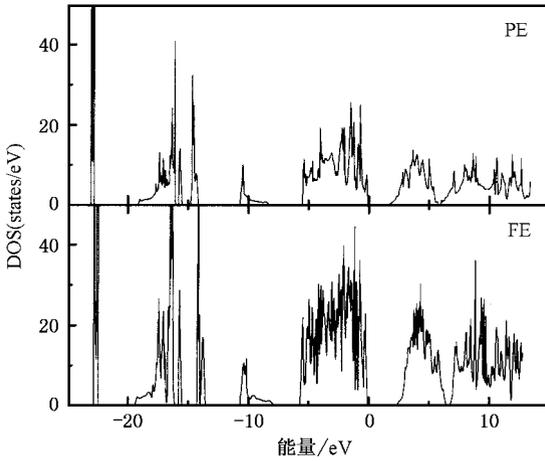


图5 SBN 顺电相和铁电相的态密度比较

Nb-O层或者 Bi-O 层是不完全的,部分的 Bi-O 杂化间接的加强了 Nb-O 杂化,使总能量降低,从而有利于铁电相的稳定。

4. 结 论

用第一性原理 FP-LAPW 方法研究了 SBN 的顺电、铁电行为的电子结构,铁电相的带隙比顺电相的带隙增加了 0.66eV,对顺电相的价带边和导带边起主要作用的分别是 O 2p 态和 Nb 的 4d 态,对铁电相的价带边和导带边起主要作用的分别是 O 2p 和 Bi 6p 态,Bi 对 SBN 的漏电流有主要影响.SBN 由顺电相到铁电相时,虽然 Bi 6s 态移向高能处,但 Nb-O 和 Bi-O(2)之间有一个更强的杂化,即 Bi-O(2)杂化间接增强了 Nb-O 杂化,降低原子间的短程排斥力,使体系的总能量降低,从而有利于铁电畸变的形成。

数值计算是在南京大学 SGI Origin 3800 上利用 Wien2k 软件完成的,作者表示衷心的感谢。

- [1] Zanetti S M *et al* 2001 *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** 2199
- [2] Shimakawa Y *et al* 2002 *Phys. Rev. B* **66** 144110
- [3] Miura K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2967
- [4] Singh D J 1994 *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method* (Boston :Kluwer Academic)
- [5] Singh D J 1991 *Phys. Rev. B* **43** 6388
- [6] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D, Luitz J *WIEN2K* (Technical University of Vienna, Austria, ISBN 3-9501031-1-2)
- [7] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [8] Peng Y P, Wang Y X, Zhang L, Zhang P L, Zhong W L 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1140 (in Chinese) 彭毅萍、王渊旭、张磊、张沛霖、钟维烈 2000 物理学报 **49** 1140]
- [9] Wang Y X, Zhang W L, Wang C L, Zhang P L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 171 (in Chinese) 王渊旭、钟维烈、王春雷、张沛霖 2002 物理学报 **51** 171]
- [10] Ismunandar, Brendan J K, Gunawan, Marsongkohadi 1996 *J. Solid State Chem.* **126** 135
- [11] Cohen R E 1992 *Nature* **358** 136
- [12] Cohen R E, Krakauer H 1990 *Phys. Rev. B* **42** 6416

Electronic band structure of ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ *

Tang Chun-Hong^{1,2)} Cai Meng-Qiu¹⁾ Yin Zhen¹⁾ Zhang Ming-Sheng¹⁾

¹⁾ *National Laboratory of Solid State Microstructures, Department of Physics, and Center for Materials Analysis, Nanjing University, Nanjing 210093, China*

²⁾ *Department of Basic Course, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 210013, China*

(Received 13 November 2003; revised manuscript received 26 January 2004)

Abstract

The electronic band structures of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) in both the ferroelectric and paraelectric phases were calculated using first-principles method. The paraelectric phase is of an indirect band gap of 1.57 eV; whereas the ferroelectric phase is of a direct band gap of 2.23 eV. The valence band maxima of both the paraelectric and ferroelectric phases are mainly contributed from O2p states; while the conduction band minima are from Nb 4d and Bi 6p states. When transforming from the paraelectric to the ferroelectric phases, the strong hybridization between Nb 4d and O 2p and Bi-O (α_2) hybridization enhance the distortion of NbO_6 octahedra and reduce the total energy of the system, in favor of stabilizing the ferroelectric phase. The calculation shows that the low leak current in SBN is related to Bi 6p state.

Keywords : paraelectric, ferroelectric, density of states, electronic band structure

PACC : 3130, 7115, 7115B, 7125V

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10174034, 10374047), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK 2001026).