

# BiFeO<sub>3</sub> 中各离子在铁电相变中作用 本质的第一性原理研究\*

孙 源<sup>1)</sup> 黄祖飞<sup>1)</sup> 范厚刚<sup>1) 2)</sup>  
明 星<sup>1)</sup> 王春忠<sup>1)</sup> 陈 岗<sup>1) †</sup>

1) (吉林大学材料科学与工程学院材料科学系, 长春 130012)

2) (吉林师范大学凝聚态物理研究所, 四平 136000)

(2008 年 6 月 24 日收到, 2008 年 8 月 14 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的广义梯度近似方法和赝势平面波法, 对多铁材料 BiFeO<sub>3</sub> 的铁电反铁磁相和可能的高温顺电相的电子结构进行了第一性原理研究. 计算验证了 BiFeO<sub>3</sub> 基态为 G 型反铁磁有序, Fe 离子的理论磁矩与实验值相符. 铁电相变发生后, Bi-6s 态和 6p 态发生了电荷转移, Bi-6s 电子的作用更加明显. Born 有效电荷的研究表明铁电畸变主要表现为 Bi 原子的位移, 并且电极化强度计算值很好地符合薄膜实验结果. 部分态密度的计算表明 Bi-6p 态的成键轨道与反键轨道间的能量劈裂大于其他电子态, 使得 Bi-6p 态与 O-2p 态的共价作用选择性增强, 这是铁电畸变的根本引发机理. Bi-6s 电子因静电斥力而发生了极化, 且没有参与 Bi-6p 轨道与 O-2p 轨道间的杂化, 其电荷转移缘于其与 O-2s, 2p 轨道发生了微弱的共价作用, 并因此而强化了 6s 态电子的极化, 这种共价作用更利于 Bi-O 间的相对位移, 也是体系强电极化产生的原因.

关键词: 第一性原理, 铁电性, 铁电畸变, 反铁磁性

PACC: 3120, 7780, 7780B, 7550E

## 1. 引 言

多铁材料是指同时具有铁磁性、铁电性、铁弹性中两种或两种以上性质的材料, 即当外加磁场、电场或应力时, 这类材料的自发磁极化、自发电极化或自发形变的方向会发生相应的调整变化<sup>[1]</sup>. 由于其性质的特殊性, 不仅可以单独作为铁磁材料、铁电材料或铁弹性材料来使用, 而且电极化、磁极化及铁弹性形变间的相互耦合作用使得这类材料有更广泛的应用<sup>[1-3]</sup>.

近年来多铁材料引起了人们极大的关注, 而研究较多的主要是同时具有铁电性和铁磁性的钙钛矿结构材料, BiMnO<sub>3</sub> 和 BiFeO<sub>3</sub> 是这类材料中最有代表性的两种. 已有的理论研究认为, 与传统铁电材料不同, BiMnO<sub>3</sub> 中 Bi-6s 孤对电子发生局域方向化是铁

电极化的驱动力<sup>[3,4]</sup>. BiFeO<sub>3</sub> 作为铁电反(弱)铁磁材料, 具有很高的铁电 Curie 温度,  $T_c$  约为 1100 K, 在室温和低温下表现出铁电性; 同时有着比普通反铁磁体更高的 Néel 温度,  $T_N = 643$  K<sup>[5]</sup>. Fe 离子的磁矩在类钙钛矿立方结构的(111)面内以铁磁序排列, 而在其相邻面之间是反铁磁排列. 磁矩的方向是垂直于[111]方向的, 属于 G 型反铁磁序. 后来研究表明, 其反铁磁亚晶格发生了一种倾斜排列, 宏观下有磁效应出现, 即所谓的弱铁磁序<sup>[6,7]</sup>.

本文通过第一性原理计算验证了其反铁磁性基态, 并且着重讨论 Bi 离子, 尤其是 Bi-6s, 6p 态对于铁电畸变的作用本质, 以揭示铁电畸变的机理. 我们发现驱动铁电畸变发生的作用机理并非是部分理论研究所提出的单纯的 Bi-6s 孤对电子局域化效应, Bi-6p 态与 O-2p 态的共价作用选择性增强才是其根本引发机理, 而 6s 孤对电子的极化是由这一机理引

\* 长江学者和创新团队发展计划(批准号: JRT0625) 国家自然科学基金(批准号: 50672031) 与吉林省科技发展计划(批准号: 20060511) 资助的课题.

† E-mail: gchen@jlu.edu.cn

发的有利于铁电畸变的效应之一。

## 2. 结构与计算方法

实验上通过 X 射线和中子衍射<sup>[8-11]</sup>, 确定了 BiFeO<sub>3</sub> 铁电相的结构是由立方钙钛矿结构发生高度畸变而形成的菱方对称性结构, 其空间群为  $R\bar{3}c$ , 图 1 为  $R\bar{3}c$  铁电相的晶胞结构图。

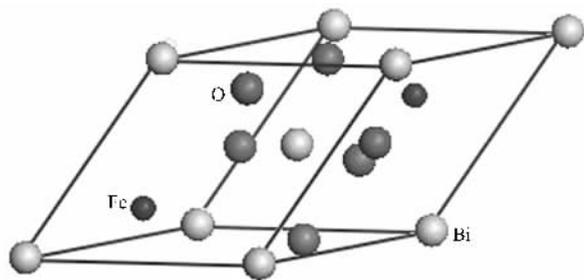


图 1  $R\bar{3}c$  结构 BiFeO<sub>3</sub> 的晶胞结构图

我们使用 Accelrys 公司的 Materials Studio 4.0 软件中的 CASTEP 模块, 基于密度泛函理论, 采用广义梯度近似法的自旋极化形式(GGS)来处理交换关联能, 采用赝势平面波法处理外势场, 对于铁电反铁磁相和可能的高温顺电相的电子结构进行了高精度计算。在能量、能带、Mulliken 布居分布, 态密度和电子密度差的计算中选择超软赝势法, 设定截止能为 380 eV, 自洽计算的公差精度为  $1.0 \times 10^{-6}$  eV/atom, 倒易空间  $k$  点分布间距为  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$ ; 在计算 Born 有效电荷时, 选择模守恒赝势法, 截止能为 630 eV, 自洽计算的公差精度为  $1.0 \times 10^{-5}$  eV/atom, 倒易空间  $k$  点分布间距为  $0.07 \text{ \AA}^{-1}$ 。

由于 BiFeO<sub>3</sub> 的铁电 Curie 温度太高, 其顺电相的结构并没有被完全确定, 不同的实验结果给出不同的空间群结构<sup>[12]</sup>, 如  $Pm\bar{3}m$  空间群<sup>[13]</sup>和  $I4/mcm$  空间群<sup>[14]</sup>。理论研究文献主要采用了  $R\bar{3}c$  结构和  $Pm\bar{3}m$  结构作为对比<sup>[15-17]</sup>。本文认为铁电结构是通过立方结构畸变而来的, 而且其高温结构很有可能是  $Pm\bar{3}m$  空间群, 因此选择了  $Pm\bar{3}m$  结构为对照结构。

## 3. 电子结构的计算结果与分析

对 BiFeO<sub>3</sub> 的铁电相, 固定其晶格的空间群对称性, 将晶格常数和原子分数坐标值作为变量, 进行几何优化运算而得到结构参数, 并与实验测得的结构

参数<sup>[11]</sup>相比照, 如表 1 所示, 两者间的误差很小, 不足以改变物质性质, 因此计算结果是可信的。

表 1  $R\bar{3}c$  结构 BiFeO<sub>3</sub> 的理论结构参数与实验结构参数

结构参数	GGS 理论计算结果	实验结果 <sup>[11]</sup>
$a/\text{\AA}$	5.705	5.63
$\alpha(^{\circ})$	58.215	59.35
$B(2a)$	(0.010 0.010 0.010)	(0 0 0)
$F(2a)$	(0.228 0.228 0.228)	(0.221 0.221 0.221)
$\alpha(6b)$	(0.556 0.928 0.364)	(0.538 0.933 0.395)

### 3.1. 电极化分析

由于 BiFeO<sub>3</sub> 铁电相的空间群为  $R\bar{3}c$ , 其三重旋转轴为  $[111]$  方向, 铁电性要求其电极化方向在任何对称操作下都不变化, 因此极化轴即为此三重旋转轴。如图 2 所示,  $R\bar{3}c$  铁电相单胞是通过  $Pm\bar{3}m$  结构发生两种畸变转化而成。一种是立方钙钛矿结构中 Bi 原子组成的立方晶格与 FeO<sub>6</sub> 八面体沿着体对角线  $[111]$  方向发生相对位移, 图中用黑色细箭头表示; 另一种是 FeO<sub>6</sub> 八面体以体对角线  $[111]$  为转轴发生倾斜偏转, 以白色宽箭头表示, 同一  $R\bar{3}c$  相晶胞内两个类钙钛矿立方晶胞的 FeO<sub>6</sub> 八面体旋转方向相反, 对铁电畸变的总贡献为零。所以 BiFeO<sub>3</sub> 的铁电畸变来自于 Bi 和 O 的相对位移, 从这个角度讲, BiFeO<sub>3</sub> 为位移型铁电相变。

本文计算了 BiFeO<sub>3</sub> 铁电相各离子的 Born 有效电荷(BECs), 得到 Bi, Fe, O 的 BECs 张量如表 2 所示, 其中 BECs 用  $Z^*$  表示, 在这里只给出张量对角线上的  $xx$ ,  $yy$  和  $zz$  值。由此计算得 BiFeO<sub>3</sub> 沿  $[111]$  的理论极化强度约为  $85 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 与薄膜实验的结果一致<sup>[18]</sup>, 远大于 BiMnO<sub>3</sub> 的理论值  $0.95 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ <sup>[19]</sup>。

表 2  $R\bar{3}c$  结构 BiFeO<sub>3</sub> 各离子的 BECs 张量

$Z^*$	编号	$xx$	$yy$	$zz$
O	1	-2.00742	-1.13394	-1.75446
O	2	-1.14354	-2.41953	-1.36794
O	3	-1.07059	-1.10071	-2.71835
O	4	-1.07071	-2.23410	-1.75647
O	5	-2.00749	-1.61429	-1.36867
O	6	-1.14353	-1.05496	-2.71868
Fe	1	0.98296	1.07052	1.04305
Fe	2	1.08485	0.95759	0.98746
Bi	1	4.50030	5.50175	4.79924
Bi	2	4.50030	5.50175	4.79924

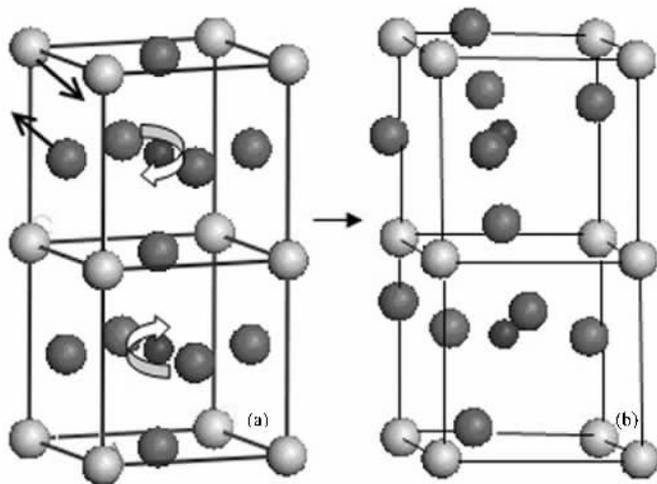


图2 由  $Pm\bar{3}m$  相晶胞(a)向  $R3c$  相类钙钛矿结构晶胞(b)发生结构畸变的示意图

BECs 定义为在没有宏观外电场的作用时自发极化对原子位移的一阶导数,或者说是电场与电场施加于零位移离子的作用力之间的线性有序关系的系数<sup>[20-22]</sup>. BECs 值越大,说明由于原子位移所引发的电场施加在特定离子上的作用力越大,体系从而也就更趋向于极化基态.已有的对铁电钙钛矿氧化物的铁电性的研究表明<sup>[16 21-24]</sup>,铁电相变时发生去中心位移,对铁电畸变起主要作用的离子的 BECs 值远大于这一离子的一般形式电荷(简称为 FCs).表 2 中各离子的 BECs 与 FCs(Fe, Bi, O 分别是 +3, +3, -2)差别较大.其中 Bi 离子的 BECs 与文献<sup>[16, 17, 25]</sup>中的计算值符合,但是 Fe 和 O 的 BECs 远小于上述文献中的计算值和其 FCs,除了计算方法和误差的原因,一方面说明 Fe 对于去中心化畸变几乎没有贡献,另一方面也说明 Fe-3d 电子轨道与 O 的电子轨道间有很强的杂化. Bi 的 BECs 远大于其他离子,并且比其自身的 FCs 高出 50% 到 70%,说明体系中铁电畸变的主要贡献来自于 Bi 原子的位移,其他原子的位移是在 Bi 原子位移的影响下为结构稳定而做的相应的调整.

### 3.2. Mulliken 布居分析

如果判断结构的对称性时考虑电子自旋方向,图 1 晶胞中的两个 Fe 离子不能完全等同,那么

BiFeO<sub>3</sub> 铁电相的磁胞对应的空间群是  $R\bar{3}c$  (后文依然采用其晶胞空间群  $R3c$  来表示铁电相).我们计算了铁磁有序(Ferromagnetic, FM)和反铁磁有序(Antiferromagnetic, AFM)时体系的总能量.其中在 AFM 相中,设晶胞内的两个 Fe 离子的自旋方向相反,那么在超晶格中能够体现出这样的反铁磁结构为 G 型反铁磁序,即 Fe 离子的磁矩在类钙钛矿立方结构的(111)面内以铁磁序排列,而在相邻面之间是反铁磁排列.计算得到的 AFM 相的总能量比 FM 相低 0.274 eV,即 AFM 相更加稳定.室温下中子衍射结果发现 BiFeO<sub>3</sub> 的确是自旋方向发生倾斜的 G 型反铁磁有序( $T_N = 670$  K),即每个磁性 Fe<sup>3+</sup> 离子周围的六个 Fe<sup>3+</sup> 离子的自旋方向与中心离子自旋方向相反<sup>[26 27]</sup>.这与我们的理论结果一致.因此在下面的计算分析中,均以 AFM 为基态进行计算.

如表 3 所示  $Pm\bar{3}m$  相和  $R3c$  相的 Mulliken 原子布居分析表.从立方相到铁电相,三种原子的 Mulliken 电荷变化很大,其共价性都有很大的减弱,离子性相对增强,晶体内各原子所受的静电影响增大.比较表 4 的两相化学键重叠布居数(BOP),可以看到铁电相中 Fe—O 键的离子性增强, Bi—O 间由  $Pm\bar{3}m$  相的几乎不成键到  $R3c$  相的部分 Bi—O 间成弱的共价键.因此铁电畸变时发生了电荷的转移,并伴随着 Fe—O 键与 Bi—O 键的极性的增强.而且比较两相的 Bi-6s 态和 6p 态发现,不仅 6p 态在畸变

表 3  $R3c$  相和  $Pm\bar{3}m$  相  $\text{BiFeO}_3$  的 Mulliken 原子布居 (AP) 分析表

	原子	编号	s 电子/e	p 电子/e	d 电子/e	总电子数/e	电荷数/e	自旋极化/h
$R3c$ 相	O	1 3 5	1.89	4.93	0.00	6.81	-0.81	0.06
	O	2 4 6	1.89	4.93	0.00	6.81	-0.81	-0.06
	Fe	1	0.44	0.63	6.12	7.18	0.82	1.90
	Fe	2	0.44	0.63	6.12	7.18	0.82	-1.90
	Bi	1 2	1.72	1.65	0.00	3.37	1.63	0.00
	O	3 4	1.88	4.85	0.00	6.73	-0.73	-0.03
$Pm\bar{3}m$ 相	O	5 6	1.88	4.86	0.00	6.74	-0.74	0.03
	Fe	1	0.36	0.64	6.29	7.30	0.70	-1.28
	Fe	2	0.36	0.65	6.28	7.29	0.71	1.34
	Bi	1 2	1.78	1.72	0.00	3.50	1.50	0.00

表 4  $R3c$  相和  $Pm\bar{3}m$  相  $\text{BiFeO}_3$  的 Mulliken 化学键重叠布居 (BOP) 分析表

	化学键	重叠布居	键长/Å
$R3c$ 相	O1—Fe1	0.41	1.94940
	O2—Fe1	0.20	2.24277
	O1—Bi1	0.01	2.40516
	O2—Bi1	0.13	2.18351
$Pm\bar{3}m$ 相	O1—Fe	0.73	1.95000
	O2—Fe	0.36	1.95000
	O1 2—Bi	0.05	2.75772

后发生了明显的电荷转移,共价性增强,其  $6s$  态也是如此.因此对于  $\text{BiFeO}_3$  这样的强电极化物质, $6s$  电子参与的作用更加明显.

在表 3 中, $R3c$  相  $\text{BiFeO}_3$  中两个 Fe 离子的自旋极化值为  $\pm 1.90 \hbar$ ,即每个 Fe 离子的电子磁矩为  $3.80 \mu_B$ ,这与低温下中子衍射实验所得到的  $3.75 \mu_B$  非常符合<sup>[28]</sup>.如果磁胞内两个 Fe 离子为高自旋,自旋极化值应该为  $\pm 5 \times 1/2 = \pm 2.50 \hbar$ ;如果是低自旋,则应该是  $\pm 1 \times 1/2 = \pm 0.5 \hbar$ ,因此 Fe-3d 电子的自旋排列更接近于高自旋.自旋极化值与理论自旋极化值差别较大,一方面是 Fe-3d 电子态的带宽极为有限<sup>[16]</sup>,轨道的各能级之间能量差值较小,因此电子容易向反平行状态跳转;另一方面是由于 Fe-3d 轨道与 O-2p 轨道间的共价杂化使得实际有效电荷与理论 FCs 有差别,不论 BECs 还是 Mulliken 电荷都要比 +3 小很多,而且也正因为这种杂化使得 O-2p 电子有了少量的自旋磁矩  $\pm 0.06 \hbar$  (即  $0.12 \mu_B$ ),并且自旋磁矩的方向是反平行排列.

在 Fe 离子高自旋的情况下 Fe-O 八面体不发生 Jahn-Teller 畸变.但实际上 Fe—O 八面体发生了较大的畸变,如表 4 中所示 Fe—O 键长差别很大,很明

显这种畸变是由于 Bi-O 的相对位移造成的.相反, $\text{BiMnO}_3$  中铁电畸变很大程度上受 Jahn-Teller 畸变的抑制和自旋失措的影响<sup>[19]</sup>,因此不论理论值或实验值, $\text{BiFeO}_3$  的电极化强度远大于  $\text{BiMnO}_3$ .

### 3.3. 态密度分析

在文献 [16,17] 中基于 Hill 针对  $\text{BiMnO}_3$  提出的 Bi-6s 孤对电子局域极化的铁电畸变机理,对  $\text{BiFeO}_3$  进行了详细研究,并且 Ravindran 等人还对 Bi-6s 孤对电子的作用做了具体分析,认为 Bi-6s 态与 O-s/p 态的共价作用推动了  $6s$  电子的极化,从而引发了铁电畸变<sup>[17]</sup>.但以上文献对 Bi-6p 态与 O-2p 态间和 Fe-3d 态与 O-2p 态间的相互作用研究较少,尤其是几乎忽略了 Bi-6p 态与 O-2p 态间的共价杂化对于铁电畸变的重要驱动作用,这不利于  $\text{BiFeO}_3$  铁电性研究的准确性,也不利于发现和设计新的多铁材料.在对体系的态密度的分析中,我们将结合前文,详细讨论 Bi-6p 态和 Fe-3d 态在铁电畸变中的影响,而且重点分析 Bi-6p 态与 O-2p 态间共价杂化以及 Bi-6s 孤对电子在铁电畸变中的所起到的作用.

GGs 方法在处理过渡族金属氧化物时对 d 电子间的库仑作用  $U$  有时考虑不足,但是在计算 BiFeO<sub>3</sub> 时,我们发现导带和价带能够被分开而符合绝缘体或半导体特征,只是能隙偏小,这说明 GGS 方法能够有效处理 BiFeO<sub>3</sub> 体系.为了使图谱更直观,我们选择  $\text{scissors} = 1.6 \text{ eV}$  ( $\text{scissors}$  是 CASTEP 软件中专门

处理绝缘体或半导体的一个参数,并只能用于导带与价带完全分开的体系,能够将导带刚性上移使得理论带隙与实际带隙符合),能带发生刚性劈裂,带隙大约为 2.0 eV,比较其他的第一性原理计算结果,带隙的大小与 LSDA +  $U$  计算中  $U = 4 \text{ eV}$  的情况相等<sup>[16]</sup>.

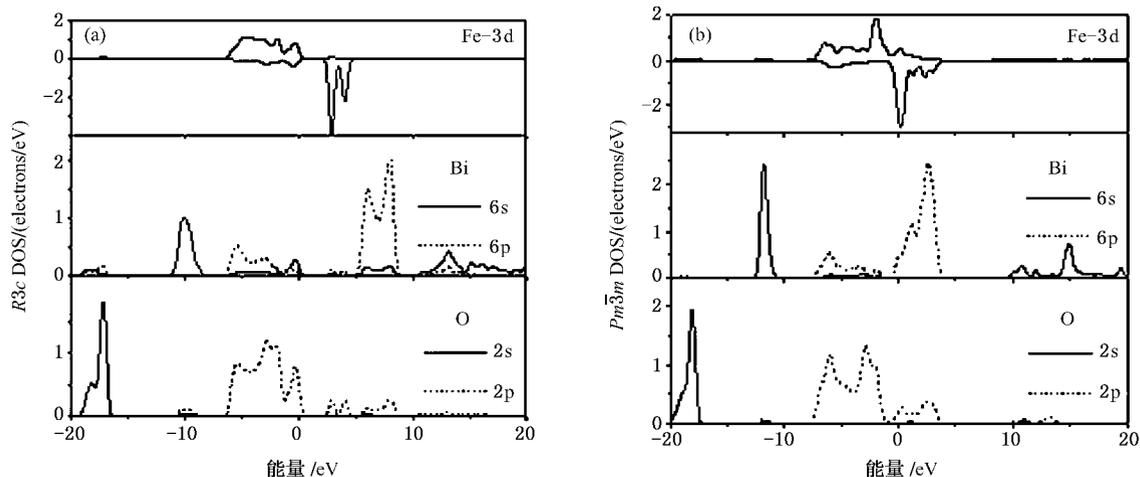


图 3  $R3c$  相 (a) 和  $Pm\bar{3}m$  相 (b) 各离子的 PDOS 图

如图 3 所示,分别是  $R3c$  相 (a) 和  $Pm\bar{3}m$  相 (b) 的部分态密度图 (PDOS),两图中 Bi 离子与 O 离子的 PDOS 为自旋向上与自旋向下的态密度的总和.可以看到 (b) 中 Fe-3d 电子 PDOS 和 O-2p 电子 PDOS 在费米面处出现极大值,表明低温下  $Pm\bar{3}m$  结构是金属相而且不稳定.

在费米面以下的电子态中,两相的 O-2p 轨道和 Fe-3d 轨道间均有较强的共价杂化,同时参与杂化的也包括 Bi-6p 态和 6s 态.在  $Pm\bar{3}m$  相中,参与杂化的 Bi-6s 态与 6p 态在同一能量范围,而且前者可以被忽略,即处于低能量的 Bi-6s 态几乎未参与化学键作用.在  $R3c$  相中,各原子的 PDOS 在接近费米面处均有一个明显的密度峰,其中在 Bi 的 PDOS 的相应密度峰中主要是 6s 态成分,这是由于铁电畸变时 Bi-6s 电子发生极化,与 O-2p 态之间发生共价杂化,其电子态在费米面附近分布增多而引起的,同时 Bi-6s/6p 电子与 O-2p 电子之间杂化情况发生了变化,6s 态的杂化轨道能量高于 6p 态.以 O-2s 态能量为基准, $R3c$  相的 Bi-6s 轨道能量比  $Pm\bar{3}m$  相上升了 1.8 eV,其态密度分布明显宽化,而且二者均处于低能量位置,因此铁电相能够稳定不是由 Bi-6s 孤对电子的极化而降低本轨道能量所导致的.这一点上 Bi-

6s 轨道的行为和 Pb-6s 轨道在 PbTiO<sub>3</sub> (PTO) 中不同,在 PTO 中 Pb 的 6s 电子是移向能量低端的,有利于降低总能,从而有利于发生铁电相变<sup>[29]</sup>.

在费米面以上的电子态中, $Pm\bar{3}m$  相中 Fe-3d 态轨道和 Bi-6p 态轨道分布在同一能量区域,这一区域也包括小部分 O-2p 成分.而在  $R3c$  相中,Fe-3d 轨道和 Bi-6p 轨道分别和 O-2p 轨道有部分杂化,但二者之间几乎没有相交部分,即 Fe-3d 态的反键轨道与 Bi-6p 反键轨道是分开而未杂化在一起,同时 Fe-3d 轨道的成键态  $e_g^b$  态与 Bi-6p 轨道费米面以下的成键态分布于同一能量区域,因此 Fe-3d 的成键态与反键态之间的能级劈裂小于 Bi-6p.而成键态与反键态间的能级劈裂越大,说明成键态能量越低,晶体结构越稳定,因此 Bi-6p 态与 O-2p 态间的共价作用选择性增强是铁电结构的稳定因素.图 4 是  $R3c$  相各离子的能级分布图,Bi-6s 态与 O-2p 态之间发生共价作用,由于二者轨道几乎均为满填充态,因此所形成的成键轨道和反键轨道都位于费米面以下被电子占据,根据分子场理论,成键前后总能量不发生变化,因此 Bi-6s 态与 O-2p 态间的弱共价杂化作用不能够稳定铁电体系能量状态.综上所述,Bi-6p 态与 O-2p 态间共价作用选择性增强稳定了体系的能

量状态,是引发铁电畸变的根本原因.

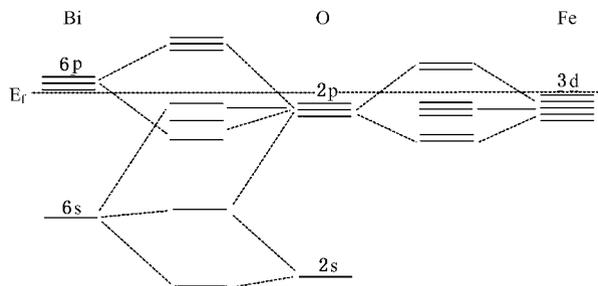


图4  $R3c$  相晶体中各离子的能级结构

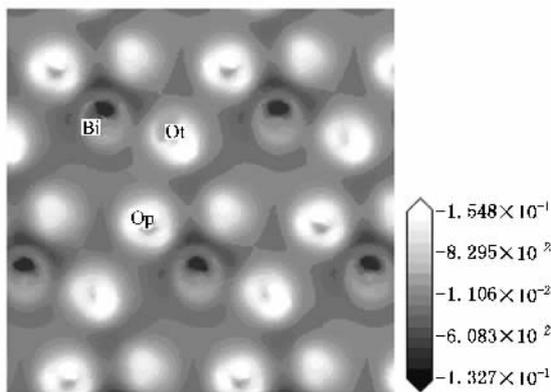


图5  $R3c$  相类钙钛矿晶胞(111)面 Bi-O 电子密度差示意图

在  $R3c$  相的 PDOS 中, Bi-6s 轨道分布的能量上有很微弱的 O-2p 态与 O-2s 态分布, 其中 O-2p 成分是无法完全忽略的, 同时在 O-2s 态的能级上也分布了一定密度的 Bi-6s 态和 Bi-6p 态. 由于在以 O 或 F 为阴离子的晶体化合物中, 阳离子的孤对电子占据的体积相当于阴离子的体积<sup>[30]</sup>, 并且 6s 电子的分布是球形而发散的, 同时 O-2s 电子分布也是球形且相比较 O-2p 电子分布更加发散. 因此在  $\text{BiFeO}_3$  体系中, 当 Bi, O 发生相对位移时, 除了 Bi-6p 轨道与 O 的电子轨道杂化, 基本上分布于 Bi 原子最外层的 6s 电子与 O-2s 电子间也有可能发生相互作用. 如图 5 所示, Bi 和 O 在铁电体类钙钛矿结构晶胞的(111)面上的电子密度差示意图, 其中类钙钛矿结构(001) Bi-O 面上的 O 原子表示为  $O_i$ , 与其相邻的 Fe-O 面上的 O 原子表示为  $O_p$ . Bi, O 沿 [111] 方向发生相对位移后, Bi- $O_p$  间几乎没有共价作用, 但发生极化的 Bi-6s 态电子与  $O_i$  的  $p_x, p_y$  轨道和球形分散的  $O_i$ -2s 轨道间发生了少量的共价作用.

由于图 3(a) 中 Bi-6s 轨道与 O 的电子轨道的成键态与反键态的能量区域与 Bi-6p 轨道不同, 即 6s

孤对电子并未参与 Bi-6p 电子与 O-2p 电子间的杂化, 而且对于降低能量也没有直接贡献, 同时, Bi-6s 轨道处于低能量处, 对其起主要作用的是静电作用, 当体系发生铁电畸变时首先发生变化的是位于原子外层高能量处的 Bi-6p 态与 O-2p 态间的相互作用, 某些方向的 Bi-O 键共价作用增强, 化学键交叠布居数增大, 这样有利于成键轨道与反键轨道之间出现更大的能量劈裂, 使得体系的能量降低. 由此引发的电子密度空间分布的变化使得 6s 电子受到的静电作用不再平衡, 其能量升高, 无法维持原有的球形分布, 而向利于降低能量的方向偏移, 并且与  $O_i$  发生少量共价作用. 因此与 Ravindran 等人提出的 6s 电子的极化是由 Bi-6s 态与 O-s/p 态的共价作用推动, 并引发铁电畸变的观点不同, 我们认为 Bi-6s 电子是在 Bi-6p 电子与 O-2p 电子间杂化轨道的静电作用下发生的极化, 而 Bi-6s 轨道与  $O_i$  的 2s, 2p 轨道发生了微弱的共价作用强化了这种极化, 导致 Bi-6s 态的电荷转移, 增强了铁电畸变的程度. 这一过程体现了铁电畸变中静电排斥作用与共价作用的平衡. 另外, 虽然无法确定畸变后 Bi-6s 原子轨道与 O-2p 原子轨道成键后对应的分子轨道的能量是否一定降低, 但是 Bi-6s 轨道和 O-2s 轨道间弱的相互作用将会导致 Bi-6s 轨道能量的上升, 这与前面的结论(3.3 节第三段)是一致的.

## 4. 结 论

我们计算并分析了  $\text{BiFeO}_3$  的 BECs, Mulliken AP, BOP 和 PDOS. 通过对 BECs 的计算, 发现 Bi 离子的 BECs 远大于其他离子, 并且也远大于自身的 FCs, 因此体系发生铁电畸变的最大贡献者为 Bi 离子. 计算得到了很大的理论电极化强度, 与实验结果有很好的验证. 总能量的计算验证了  $\text{BiFeO}_3$  基态为 AFM, 由 Mulliken AP 和 BOP 的计算所得 Fe 自旋磁矩与实验值相符. 铁电畸变发生后, 体系内的化学键情况发生了较大变化, 其中 Fe—O 键的共价性减弱, 而 Bi—O 键共价性部分增强, 同时畸变也伴随电荷的转移, Bi-6s 态电子的作用更加明显. 对 PDOS 的计算发现, Bi-6p 态的成键轨道与反键轨道分列于费米面上下, 且二者能量劈裂大于其他电子态, 这使得 Bi-6p 态与 O-2p 态的共价作用得以方向性增强, 有利于铁电相能量的降低, 是铁电畸变的引发机理. 同时因静电斥力发生极化的 Bi-6s 态与  $O_i$ -2p, 2s 态间

发生的共价作用不能够稳定铁电体系能量,但增强了铁电畸变的程度.对于多铁材料 BiFeO<sub>3</sub> 的铁电畸变引发机理的细致研究会有助于这类材料更多的被发现和应用.

本文的主要计算工作是在吉林大学超硬国家重点实验室理论计算研究室的 Materials Studio4.0 软件上完成的,并得到了崔田教授的指导和伞晓娇等同学的帮助,在此表示衷心感谢.

- [ 1 ] Hill N A , Filippetti A 2002 *J. Magnetism Magnetic Mater.* **242-245** 976
- [ 2 ] Hill N A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6694
- [ 3 ] Hill N A , Rabe K M 1999 *Phys. Rev. B* **59** 8759
- [ 4 ] Shishidou T , Mikamo N , Uratani Y , Ishii F , Oguchi T 2004 *J. Phys. Condens. Matter.* **16** 5677
- [ 5 ] Venetsev Y N , Gagulin V V 1995 *Inorg. Mater.* **31** 797
- [ 6 ] Ederer C , Spaldin N A 2005 *Phys. Rev. B* **71** 060401
- [ 7 ] Wang J , Neaton J B , Zheng H , Nagarajan V , Ogale S B , Liu B , Viehland D , Vaithyanathan V , Schlom D G , Waghmare U V , Spaldin N A , Rabe K M , Wutting M , Ramesh R 2003 *Science* **299** 1719
- [ 8 ] Kubel F , Schmid H 1990 *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **46** 698
- [ 9 ] Fischer P , Polomskya M , Sosnowska I , Szymanski M 1980 *J. Phys. C* **13** 1931
- [ 10 ] Roginskaya Y E , Tomashpol'skii Y Y , Venetsev Y N , Petro V M , Zhdanov G S 1996 *JETP Lett.* **50** 69
- [ 11 ] Roginskaya E Y , Tomashpol'skii Y Y , Venetsev Y N , Petrov V M , Zhdanov G S 1966 *Sov. Phys. JETP* **23** 47
- [ 12 ] Kornev I A , Lisenkov S , Haumont R , Dkhil B , Bellaiche L 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 227602
- [ 13 ] Haumont R , Kreisel J , Bouvier P , Hippert F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 132101
- [ 14 ] Kubel F , Schmid H 1990 *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **46** 698
- [ 15 ] Kornev I A , Lisenkov S , Haumont R , Dkhil B , Bellaiche L 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 227602
- [ 16 ] Neaton J B , Ederer C , Waghmare U V , Spaldin N A , Rabe K M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 014113
- [ 17 ] Ravindran P , Vidya R , Kjekshus A , Fjellvåg H 2006 *Phys. Rev. B* **74** 224412
- [ 18 ] Baettig P , Ederer C , Spaldin N A 2005 *Phys. Rev. B* **72** 214105
- [ 19 ] Sun Y , Huang Z F , Wang C Z , Chen G J. *Harbin Inst. Tech.* ( in Chinese )( in press ) [ 孙 源、黄祖飞、王春忠、陈 岗 哈尔滨工业大学学报( 出版中 ) ]
- [ 20 ] Zhong W , King-Smith R D , Vanderbilt D 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 3618
- [ 21 ] Resta R , Posternak M , Baldereschi A 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 1010
- [ 22 ] Van Aken B B , Palstra T T M , Filippetti A , Spaldin N A 2004 *Nature Materials* **3** 164
- [ 23 ] Posternak M , Resta R , Baldereschi A 1994 *Phys. Rev. B* **50** 8911
- [ 24 ] Ghosez P , Gonze X , Michenaud J P 1994 *Ferroelectrics* **153** 91
- [ 25 ] Wang J , Neaton J B , Zheng H , Nagarajan V , Ogale S B , Liu B , Viehland D , Vaithyanathan V , Schlom D G , Waghmare U V , Spaldin N A , Rabe K M , Wutting M , Ramesh R 2003 *Science* **299** 1719
- [ 26 ] Kiselev S V , Ozerov R P , Zhdanov G S 1962 *Dokl Akad. Nauk SSSR* **145** 1255
- [ 27 ] Kiselev S V , Ozerov R P , Zhdanov G S 1963 *Sov. Phys. Dokl* **7** 742
- [ 28 ] Sosnowska I , Schäfer W , Kockelmann W , Andersen K H , Troyanchuk I O 2002 *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **74** S1040
- [ 29 ] Tang C H , Cai M Q , Yin Z , Zhang M S 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2931 ( in Chinese ) [ 唐春红、蔡孟秋、尹 真、张明生 2004 物理学报 **53** 2931 ]
- [ 30 ] Hyde B G , Andersson S 1989 *Inorganic Crystal Structures* ( New York : John Wiley. )

# First-principles investigation on the role of ions in ferroelectric transition of $\text{BiFeO}_3$ \*

Sun Yuan<sup>1)</sup> Huang Zu-Fei<sup>1)</sup> Fan Hou-Gang<sup>1)2)</sup> Ming Xing<sup>1)</sup> Wang Chun-Zhong<sup>1)</sup> Chen Gang<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup> *College of Material Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China*

<sup>2)</sup> *Institute of Condensed Matter Physics, Jilin Normal University, Siping 136000, China*

( Received 24 June 2008 ; revised manuscript received 14 August 2008 )

## Abstract

The electronic properties of multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  with paraelectric paramagnetic phase at high-temperature and ferroelectric antiferromagnetic phase are calculated using density functional theory with spin-polarized generalized-gradient approximation (GGA) and plane wave pseudopotentials. Study of Born effective charges shows that the greatest contributor to the ferroelectric distortion is Bi atoms' displacement. We obtained very large theoretical electric polarization, which agrees very well with the results of thin-film test. The calculation shows that  $\text{BiFeO}_3$  ground state has G type anti-ferromagnetic order and the theoretical magnetic moments of Fe ion accord with experimental values. After ferroelectric phase transformation, the chemical bond changes much due to Bi-6s and Bi-6p state charge transfer, and the effect of Bi-6s electrons becomes more pronounced. Partial density of states calculation indicates that the energy split between bonding orbit of Bi-6p state and anti-bonding orbit is bigger than that between other electronic states, by which covalent bond between Bi-6p state and O-2p state is strengthened, which is the origin of off-center displacement. Thus the discussion about the  $\text{BiMnO}_3$  is testified. Bi-6s state is polarized due to the static electric repulsion, but does not take part in the hybridization of Bi-6p and O-2p electrons. The charge transfer originates from its weak covalent interaction with the O-2s, 2p orbitals, by which the Bi-6s state electronic polarization is reinforced. This kind of covalent interaction helps the relative replacement of Bi-O, which is the reason for the strong systemic electric polarization.

**Keywords** : first principles, ferroelectric, ferroelectric distortion, antiferromagnetic

**PACC** : 3120, 7780, 7780B, 7550E

\* Project supported by the Cheung Kong Scholars Programme of China ( Grant No. IRT0625 ), the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50672031 ), Scientific and Technological Developing Scheme of Jilin Province, China ( Grant No. 20060511 ).

† E-mail : gchen@jlu.edu.cn