

SrBi₄Ti₄O₁₅ 的化学键性质和铁电性研究

肖小红 李世春

The chemical bond properties and ferroelectricity studies of SrBi₄Ti₄O₁₅

Xiao Xiao-Hong Li Shi-Chun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 063101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.063101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.063101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

⁶Li³²S 双原子分子的光谱和辐射跃迁理论研究

Theoretical study of the spectra and radiative transition properties of ⁶Li³²S

物理学报.2016, 65(3): 033101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.033101>

In₂O₃ 晶体电子结构和光吸收机理研究

Study on the electronic structures and the optical absorption mechanism of In₂O₃ crystals

物理学报.2015, 64(19): 193101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.193101>

空位对纤锌矿型 AlN 自发极化影响的最大局域化 Wannier 函数方法研究

Influence of vacancy on spontaneous polarization of wurtzite AlN: a maximally localized Wannierfunction study

物理学报.2014, 63(16): 167701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.167701>

Nb XIII 离子 3d⁹4s² 3d⁹4s4p 3d⁹4p² 组态能级结构与跃迁的理论研究

Theoretical study of level structure and transitions of configurations 3d⁹4s² 3d⁹4s4p 3d⁹4p² for Nb XIII

物理学报.2013, 62(10): 103101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.103101>

啁啾微波场中里德伯锂原子的相干激发与控制

Coherent excitation and control of Rydberg lithium atoms in a chirped microwave field

物理学报.2013, 62(1): 013101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.013101>

SrBi₄Ti₄O₁₅的化学键性质和铁电性研究*

肖小红† 李世春

(中国石油大学(华东)机电工程学院, 青岛 266580)

(2015年10月17日收到; 2015年12月29日收到修改稿)

通过原子环境计算方法分析了正交相 SrBi₄Ti₄O₁₅ 晶体内的键络结构、各原子的空间配位数及局域团簇结构. 在此基础上, 结合晶体分解理论将 SrBi₄Ti₄O₁₅ 晶体分解为多个二元晶, 根据化学键介电理论计算得到各晶所对应化学键的有效价电子密度、离子性等化学键性质. 通过键偶极矩建立了铁电体自发极化强度与化学键性质之间的关系, 求得正交相 SrBi₄Ti₄O₁₅ 沿 *a* 轴方向的自发极化强度为 28.03 μC/cm², 与实验结果和其他理论计算值符合较好.

关键词: 原子环境计算, 铋层状铁电体, 化学键介电理论, 晶体分解

PACS: 31.10.+z, 77.22.Ej, 77.84.-s

DOI: 10.7498/aps.65.063101

1 引言

SrBi₄Ti₄O₁₅ 是典型的铋层状铁电体, 具有优良的铁电性能, 其抗疲劳强度高、热稳定性好、介电常数低等特性, 特别适用于高温、高频场合使用, 是非挥发性存储器应用研究的重要材料^[1,2]. 在居里温度以下时, SrBi₄Ti₄O₁₅ 为正交结构, 晶格常数为 $a = 5.4507 \text{ \AA}$, $b = 5.4376 \text{ \AA}$, $c = 40.9041 \text{ \AA}$ ^[3], 由于其单位晶胞内正负电荷中心不重合形成偶极矩, 从而出现自发极化现象. 自发极化是最直接的铁电性能参数, 是铁电体铁电性能研究的重点. 实验研究中常通过电滞回线的测量得到铁电体的自发极化强度, Irie 和 Miyayama^[4] 通过实验得到 SrBi₄Ti₄O₁₅ 晶体沿 *a*(*b*) 轴时饱和剩余极化为 29 μC/cm². 同时, 一些理论模型的建立和应用也推动了铁电性能研究的发展. 传统极化理论认为, 电极化强度为无外电场条件下单位体积内电偶极矩的矢量和^[5]. 在此基础上, 1982年陈孝琛^[6]提出了计算铁电体自发极化的键模型, 通过键的偶极矩研究了典型钙钛矿型和钨青铜矿型铁电体的自发极化强度. 1993年, King-Smith 和 Vanderbilt^[7]提

出了由价带波函数计算自发极化的 Berry 相方法, 随后 Resta 等^[8,9]改进了该方法, 并计算了 KNbO₃ 的自发极化强度. Berry 相方法在钙钛矿结构铁电体自发极化的研究中发挥了重要的作用, 薛卫东等^[10]以及 Feng 和 Liu^[11]分别采用 Berry 相理论方法计算了铁电材料 BaTiO₃ 和 BaFeO₃ 的自发极化. 近年来, 点电荷模型及第一性原理计算等理论方法开始应用于复杂层状结构铁电材料的研究. 2002年, Hervoches 等^[3]通过点电荷模型计算得到正交相 SrBi₄Ti₄O₁₅ 的自发极化强度为 23.2 μC/cm². 2010年, Ke 等^[12]在第一性原理的基础上计算得到 SrBi₂Ta₂O₉ 沿 *a* 轴方向的自发极化强度为 23.8 μC/cm². 然而由于层状结构铁电体结构复杂, 晶胞内涉及原子数量多, 计算量较大, 使得这些计算方法在铋层状铁电体中的应用并不普遍, 相关的文献报道也较少.

晶体中化学键的性质直接影响着晶体的物理性能, 因此对晶体化学键性质的研究成为分析和探究晶体物理性能的一个重要手段. 20世纪60年代末, Phillips 和 van Vechten 提出的介电描述的化学键理论^[13-15](简称 PV 理论)成功地应用于 $A^N B^{8-N}$ 型二元晶体非线性光学系数、弹性常

* 国家自然科学基金(批准号: 50371059)和中国石油大学(华东)研究生创新工程项目(批准号: YCX2014052)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xiaoxiaohong_upc@126.com

数、压电性质等多种物理性质的计算^[16,17]. 随后, Levine^[18,19]在PV理论的基础上做了进一步近似,使其适用于 A_mB_n 型二元晶体和一些特殊结构的三元晶体,并依此建立了非线性光学系数的键电荷模型,推动了晶体学化学键理论的发展. 近年来,张思远等^[20,21]在介电描述的化学键理论基础上,系统地解决了复杂多元晶体化学键性质的计算方法,并运用该方法先后研究了多种复杂多元晶体的光学性质、压电性及硬度等物理性能^[22-24].

本文从铁电体 $SrBi_4Ti_4O_{15}$ 的晶体结构入手,借助原子环境计算和晶体化学键的介电理论,计算晶体中各化学键的性质. 从化学键的角度建立铁电体自发极化强度与其晶体内化学键参数之间的关系,通过研究铁电体 $SrBi_4Ti_4O_{15}$ 的微观化学键性质探究其铁电性能.

2 复杂晶体分解

2.1 原子环境计算

对于点阵参数和原子坐标已知的晶体,可通过原子环境计算^[25]得到晶体内任一参考原子与周围原子之间的空间关系,包括形成的化学键键长、参考原子的空间配位情况及任一参考原子的

局域团簇结构等. 对于任一参考原子,与其组成键长为 d 的化学键的配位原子的个数称为参考原子的配对配位数,记为 I_S ,所有配对配位数的叠加即为参考原子的空间配位数,记为 $\sum I_S$. 正交相 $SrBi_4Ti_4O_{15}$ 晶胞中各原子的空间占位和原子坐标等数据列于表1,一个晶胞中所含的“分子数” $Z = 4$,表中SOF表示原子的占位概率^[3].

表1 $SrBi_4Ti_4O_{15}$ 的晶体结构数据^[3]
Table 1. Crystal structure parameters for $SrBi_4Ti_4O_{15}$.

Atom	Site	x	y	z	SOF
Bi/Sr1	4a	0.250	0.258	0.000	0.667/0.333
Bi/Sr2	8b	0.255	0.248	0.10409	0.667/0.333
Bi3	8b	0.245	0.263	0.21881	1
Ti1	8b	0.277	0.250	0.45032	1
Ti2	8b	0.268	0.242	0.34697	1
O1	4a	0.306	0.203	0.500	1
O2	8b	0.080	0.462	0.0515	1
O3	8b	0.301	0.298	0.40348	1
O4	8b	0.023	0.505	0.14058	1
O5	8b	0.286	0.212	0.30456	1
O6	8b	0.010	0.502	0.2502	1
O7	8b	0.017	0.481	0.457	1
O8	8b	0.047	0.516	0.352	1

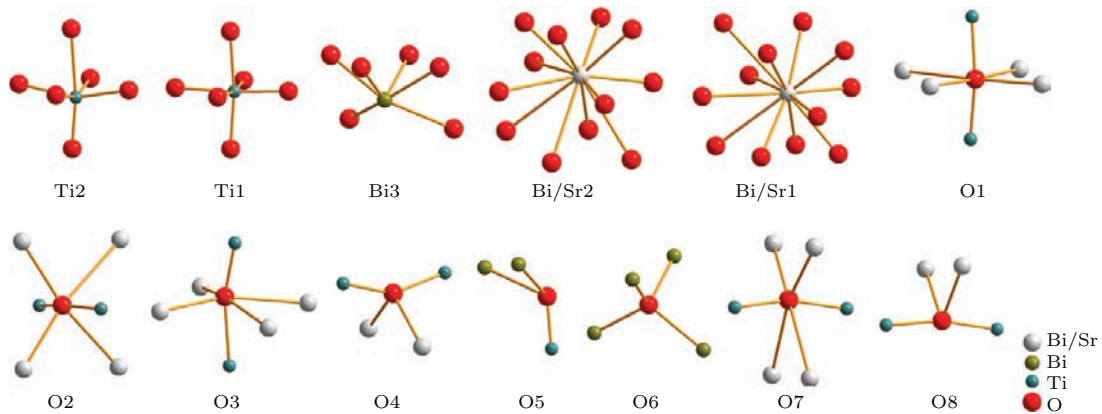


图1 (网刊彩色) $SrBi_4Ti_4O_{15}$ 中各原子局域团簇结构

Fig. 1. (color online) The atomic local cluster structure of $SrBi_4Ti_4O_{15}$.

在晶体结构数据的基础上,通过原子环境计算得到 $SrBi_4Ti_4O_{15}$ 晶体中各原子的局域团簇结构,如图1所示,以参考原子为中心,配位原子按键长依次分布在其周围. 在一个晶体结构单元中,每个参考原子由其周围的 $\sum I_S$ 个配位原子共享,考虑到参考原子在结构单元中的数目 I_M ,则其相应配

位原子的分解系数为 $I_M \cdot I_S / \sum I_S$.

2.2 $SrBi_4Ti_4O_{15}$ 的晶体分解

将多元晶体的化学结构式表示为 $A_{I_{MA1}}^1 A_{I_{MA2}}^2 A_{I_{MA3}}^3 \cdots A_{I_{MAi}}^i B_{I_{MB1}}^1 B_{I_{MB2}}^2 B_{I_{MB3}}^3 \cdots B_{I_{MBj}}^j$,其中 A^i 和 B^j 分别为晶体中不同空间占位的阳离

表2 SrBi₄Ti₄O₁₅的晶体分解
Table 2. Crystal decomposition of SrBi₄Ti₄O₁₅.

No.	A—B	d/Å	Atom A			Atom B			m	n	Terms
			I _{SA}	I _{MA}	∑ I _{SA}	I _{SB}	I _{MB}	∑ I _{SB}			
1	Ti2—O5	1.7481	1	2	6	1	2	3	1/3	2/3	Ti ₂ / ₃ O ₅ / ₂ / ₃
2	Ti1—O2	1.9002	1	2	6	1	2	6	1/3	1/3	Ti ₁ / ₃ O ₂ / ₁ / ₃
3	Ti1—O7	1.9118	1	2	6	1	2	6	1/3	1/3	Ti ₁ / ₃ O ₇ / ₁ / ₃
4	Ti2—O4	1.9242	1	2	6	1	2	4	1/3	1/2	Ti ₂ / ₃ O ₄ / ₁ / ₂
5	Ti2—O8	1.9273	1	2	6	1	2	4	1/3	1/2	Ti ₂ / ₃ O ₈ / ₁ / ₂
6	Ti1—O3	1.9401	1	2	6	1	2	6	1/3	1/3	Ti ₁ / ₃ O ₃ / ₁ / ₃
7	Ti1—O7	1.9798	1	2	6	1	2	6	1/3	1/3	Ti ₁ / ₃ O ₇ / ₁ / ₃
8	Ti2—O4	1.9985	1	2	6	1	2	4	1/3	1/2	Ti ₂ / ₃ O ₄ / ₁ / ₂
9	Ti1—O2	2.0154	1	2	6	1	2	6	1/3	1/3	Ti ₁ / ₃ O ₂ / ₁ / ₃
10	Ti2—O8	2.0219	1	2	6	1	2	4	1/3	1/2	Ti ₂ / ₃ O ₈ / ₁ / ₂
11	Ti1—O1	2.0590	1	2	6	2	1	6	1/3	1/3	Ti ₁ / ₃ O ₁ / ₁ / ₃
12	Bi3—O6	2.2329	1	2	6	1	2	4	1/3	1/2	Bi ₃ / ₃ O ₆ / ₁ / ₂
13	Bi3—O6	2.2955	1	2	6	1	2	4	1/3	1/2	Bi ₃ / ₃ O ₆ / ₁ / ₂
14	Bi3—O6	2.3185	1	2	6	1	2	4	1/3	1/2	Bi ₃ / ₃ O ₆ / ₁ / ₂
15	Ti2—O3	2.3425	1	2	6	1	2	6	1/3	1/3	Ti ₂ / ₃ O ₃ / ₁ / ₃
16	Bi3—O6	2.4035	1	2	6	1	2	4	1/3	1/2	Bi ₃ / ₃ O ₆ / ₁ / ₂
17	Bi/Sr2—O4	2.4062	1	2	12	1	2	4	1/6	1/2	Bi/Sr ₂ / ₁ / ₆ O ₄ / ₁ / ₂
18	Bi/Sr1—O1	2.4294	1	1	12	1	1	6	1/12	1/6	Bi/Sr ₁ / ₁ / ₁₂ O ₁ / ₁ / ₆
19	Bi/Sr1—O1	2.4389	1	1	12	1	1	6	1/12	1/6	Bi/Sr ₁ / ₁ / ₁₂ O ₁ / ₁ / ₆
20	Bi/Sr2—O8	2.4697	1	2	12	1	2	4	1/6	1/2	Bi/Sr ₂ / ₁ / ₆ O ₈ / ₁ / ₂
21	Bi/Sr2—O4	2.4851	1	2	12	1	2	4	1/6	1/2	Bi/Sr ₂ / ₁ / ₆ O ₄ / ₁ / ₂
22	Bi/Sr2—O3	2.4794	1	2	12	1	2	6	1/6	1/3	Bi/Sr ₂ / ₁ / ₆ O ₃ / ₁ / ₃
23	Bi/Sr2—O3	2.5067	1	2	12	1	2	6	1/6	1/3	Bi/Sr ₂ / ₁ / ₆ O ₃ / ₁ / ₃
24	Bi/Sr1—O2	2.5581	2	1	12	1	2	6	1/6	1/3	Bi/Sr ₁ / ₁ / ₆ O ₂ / ₁ / ₃
25	Bi/Sr2—O2	2.6289	1	2	12	1	2	6	1/6	1/3	Bi/Sr ₂ / ₁ / ₆ O ₂ / ₁ / ₃
26	Bi3—O5	2.6326	1	2	6	1	2	3	1/3	2/3	Bi ₃ / ₃ O ₅ / ₂ / ₃
27	Bi/Sr1—O7	2.6375	2	1	12	1	2	6	1/6	1/3	Bi/Sr ₁ / ₁ / ₆ O ₇ / ₁ / ₃
28	Bi/Sr1—O7	2.6516	2	1	12	1	2	6	1/6	1/3	Bi/Sr ₁ / ₁ / ₆ O ₇ / ₁ / ₃
29	Bi3—O5	2.6828	1	2	6	1	2	3	1/3	2/3	Bi ₃ / ₃ O ₅ / ₂ / ₃
30	Bi/Sr2—O8	2.7958	1	2	12	1	2	4	1/6	1/2	Bi/Sr ₂ / ₁ / ₆ O ₈ / ₁ / ₂
31	Bi/Sr2—O3	3.0028	1	2	12	1	2	6	1/6	1/3	Bi/Sr ₂ / ₁ / ₆ O ₃ / ₁ / ₃
32	Bi/Sr2—O3	3.0173	1	2	12	1	2	6	1/6	1/3	Bi/Sr ₂ / ₁ / ₆ O ₃ / ₁ / ₃
33	Bi/Sr1—O1	3.0333	1	1	12	1	1	6	1/12	1/6	Bi/Sr ₁ / ₁ / ₁₂ O ₁ / ₁ / ₆
34	Bi/Sr1—O1	3.0380	1	1	12	1	1	6	1/12	1/6	Bi/Sr ₁ / ₁ / ₁₂ O ₁ / ₁ / ₆
35	Bi/Sr2—O7	3.1304	1	2	12	1	2	6	1/6	1/3	Bi/Sr ₂ / ₁ / ₆ O ₇ / ₁ / ₃
36	Bi/Sr2—O7	3.1623	1	2	12	1	2	6	1/6	1/3	Bi/Sr ₂ / ₁ / ₆ O ₇ / ₁ / ₃
37	Bi/Sr1—O2	3.1636	2	1	12	1	2	6	1/6	1/3	Bi/Sr ₁ / ₁ / ₆ O ₂ / ₁ / ₃
38	Bi/Sr2—O2	3.2050	1	2	12	1	2	6	1/6	1/3	Bi/Sr ₂ / ₁ / ₆ O ₂ / ₁ / ₃

子和阴离子, I_{MAi} , I_{MBj} 分别为一个分子(或晶体结构单元)中 A^i 和 B^j 的个数. 根据原子数的守恒及晶体分解理论^[21], 多元晶体可以分解为多个二元晶, 假设由 A^i 和 B^j 原子组成的二元晶为 $A_m^i B_n^j$, 其中 m, n 为晶体分解系数, 则

$$A_{I_{MA1}}^1 A_{I_{MA2}}^2 A_{I_{MA3}}^3 \cdots A_{I_{MAi}}^i B_{I_{MB1}}^1 B_{I_{MB2}}^2 B_{I_{MB3}}^3 \cdots B_{I_{MBj}}^j = \sum_{i,j} A_{mi}^i B_{nj}^j, \quad (1)$$

$$mi = I_{MAi} \cdot I_{SAi} / \sum I_{SAi}, \quad (2)$$

$$nj = I_{MBj} \cdot I_{SBj} / \sum I_{SBj}. \quad (3)$$

通过原子环境计算, 得到 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 晶体中各原子与其周围原子的配位情况及配位形成的各化学键键长. 在此基础上, 根据晶体分解计算将 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 分解为多个二元晶, 结果按键长排列于表 2 (根据 Brown 键价^[26] 计算, 略去键长大于 3.2 Å 的键). 由表 2 可以看出, 每条化学键对应于一个二元晶分解项, 对各晶体分解项中同种元素的分解系数进行求和, 其结果分别等于 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 中各元素的数目.

3 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 晶体的化学键性质

通过晶体分解可以将复杂的多元晶体分解为多个二元晶, 进而采用适用于二元晶的化学键介电理论计算相应的化学键性质. 在 PV 理论^[13-15] 中, 对于任一 μ 类化学键, 其离子性表示为

$$f_i^\mu = \frac{(C^\mu)^2}{(E_g^\mu)^2}, \quad (4)$$

其中, E_g^μ 为化学键的平均能量间隙, 单位为 eV.

$$(E_g^\mu)^2 = (E_h^\mu)^2 + (C^\mu)^2, \quad (5)$$

$$E_h^\mu = 39.74/(d^\mu)^{2.48}, \quad (6)$$

E_h^μ 为同性极化能, C^μ 为异性极化能. 对于 $A_m B_n$ 晶体, 其平均异性极化能 C^μ 的值主要取决于 m 和 n 的大小^[18,19], 单位为 eV.

$$C^\mu = 14.4b^\mu \exp(-k_s^\mu \cdot r_0^\mu) \frac{\left[(Z_A^\mu)^* - \frac{n}{m} (Z_B^\mu)^* \right]}{r_0^\mu} \quad (7)$$

$n > m,$

$$C^\mu = 14.4b^\mu \exp(-k_s^\mu \cdot r_0^\mu) \frac{\left[\frac{m}{n} (Z_A^\mu)^* - (Z_B^\mu)^* \right]}{r_0^\mu} \quad (8)$$

$n < m,$

其中, b^μ 为结构校正因子, 其值与化学键上的平均配位数成正比; $(Z_A^\mu)^*$, $(Z_B^\mu)^*$ 分别为 μ 类化学键中 A 原子和 B 原子的有效价电子数; Thomas-Fermi 因子 $\exp(-k_s^\mu \cdot r_0^\mu)$ 由费米波矢 k_F^μ 给出, r_0^μ 为键长 d^μ 值的一半.

$$k_s^\mu = (4k_F^\mu/\pi \cdot a_B)^{1/2}, \quad (9)$$

$$k_F^\mu = [3\pi^2(N_e^\mu)]^{1/3}, \quad (10)$$

N_e^μ 为有效价电子密度, 对于晶体中任一 μ 类化学键, N_e^μ 可以定义单位键体积 v_b^μ 中所包含的有效价电子的数目 $(n^\mu)^*$.

$$N_e^\mu = \frac{(n^\mu)^*}{v_b^\mu}. \quad (11)$$

根据化学键介电理论方法, 计算得到 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 晶体中各二元晶的化学键性质参数, 结果见表 3.

4 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 的自发极化计算

参考文献^[6] 中铁电体自发极化的键模型, 认为铁电体的自发极化是由铁电体中键的偶极矩引起的. 根据键偶极矩^[6,27] 的概念, 将任一 μ 键的键偶极矩表示为

$$\mathbf{p}^\mu = 2e(n^\mu)^* f_i^\mu d^\mu, \quad (12)$$

式中, e 为电子电荷; $(n^\mu)^*$, f_i^μ , d^μ 分别为 μ 键的有效价电子数、离子性和键长; \mathbf{p}^μ 的方向由负电荷指向正电荷.

对于多元晶体, 用单位体积内各化学键键偶极矩的矢量和来表示极化强度, 则在极化方向上铁电体的自发极化强度 p_S 表示为

$$p_S = Z/V \sum G \mathbf{p}^\mu N_A^\mu, \quad (13)$$

式中, Z 为一个晶胞中所含的“分子”数; V 为晶胞体积; G 为键的方向参数, 其值为键方向与极化方向夹角 α 的余弦值; \mathbf{p}^μ 为 μ 键的键偶极矩; N_A^μ 为 μ 键上阳离子 A 在晶体结构单元(分子)中的个数, 考虑到原子的占位概率, 其值等于 $I_{MA}^\mu \cdot (\text{SOF})$.

根据表 3 中 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 的化学键性质, 计算各化学键的键偶极矩. 正交相 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 的自发极化主要发生在 ab 平面内, 自发极化方向沿 a 轴^[28,29]. 根据成键原子的原子坐标, 计算各键方向与极化方向的夹角 α , 结果列于表 4.

根据 (13) 式求得 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 沿 a 轴方向的自发极化强度为 28.03 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

表3 SrBi₄Ti₄O₁₅ 的化学键性质
Table 3. The chemical bond properties of SrBi₄Ti₄O₁₅.

<i>A—B</i>	$(n^{\mu})^*$	$N_e^{\mu}/10^{30}\text{m}^{-3}$	C^{μ}/eV	E_h^{μ}/eV	f_1^{μ}
Ti2—O5	52.1694	3.1809	-10.4058	9.9463	0.5226
Ti1—O2	20.6429	2.4765	-7.5003	8.0873	0.4624
Ti1—O7	20.0365	2.4317	-7.3866	7.9662	0.4623
Ti2—O4	42.1929	2.3850	-11.8086	7.8395	0.6941
Ti2—O8	41.8565	2.3735	-11.7609	7.8082	0.6941
Ti1—O3	18.6443	2.3269	-7.1182	7.6811	0.4620
Ti1—O7	16.8808	2.1897	-6.7625	7.3048	0.4615
Ti2—O4	34.9279	2.1288	-10.7286	7.1364	0.6933
Ti1—O2	15.4668	2.0757	-6.4625	6.9890	0.4609
Ti2—O8	32.9498	2.0557	-10.4147	6.9334	0.6929
Ti1—O1	13.9234	1.9466	-6.1178	6.6277	0.4601
Bi3—O6	16.7404	1.1447	-7.0359	5.4204	0.6275
Bi3—O6	14.5897	1.0536	-6.5535	5.0612	0.6264
Bi3—O6	13.8827	1.0225	-6.3869	4.9376	0.6259
Ti2—O3	7.3903	1.3219	-4.3626	4.8131	0.4510
Bi3—O6	11.5990	0.9179	-5.8157	4.5158	0.6239
Bi/Sr2—O4	8.1227/6.5224	0.4574/0.3049	-5.0789/-4.0875	4.5032	0.5599/0.4517
Bi/Sr1—O1	10.0140/7.4363	0.4444/0.2963	-7.5944/-6.1175	4.3973	0.7489/0.6593
Bi/Sr1—O1	9.8312/7.3049	0.4392/0.2928	-7.5221/-6.0615	4.3550	0.7490/0.6595
Bi/Sr2—O8	7.1981/5.7924	0.4230/0.2820	-4.7648/-3.8442	4.2215	0.5602/0.4533
Bi/Sr2—O4	6.9939/5.6311	0.4152/0.2768	-4.6925/-3.7881	4.1570	0.5603/0.4537
Bi/Sr2—O3	9.0955/6.7757	0.4181/0.2787	-7.2238/-5.8303	4.1807	0.7491/0.6604
Bi/Sr2—O3	8.6370/6.4455	0.4045/0.2697	-7.0313/-5.6809	4.0687	0.7492/0.6610
Bi/Sr1—O2	7.8474/5.8760	0.3806/0.2538	-6.6864/-5.4128	3.8689	0.7492/0.6619
Bi/Sr2—O2	6.8984/5.1901	0.3507/0.2338	-6.2460/-5.0698	3.6157	0.7490/0.6629
Bi3—O5	6.0672	0.6985	-3.1718	3.6031	0.4366
Bi/Sr1—O7	6.7929/5.1137	0.3473/0.2315	-6.1951/-5.0301	3.5865	0.7490/0.6630
Bi/Sr1—O7	6.6242/4.9916	0.3418/0.2279	-6.1127/-4.9658	3.5394	0.7489/0.6631
Bi3—O5	5.5317	0.6600	-3.0141	3.4382	0.4346
Bi/Sr2—O8	4.0806/3.3239	0.2916/0.1944	-3.4920/-2.8519	3.1038	0.5587/0.4578
Bi/Sr2—O3	3.7009/2.8610	0.2353/0.1569	-4.4454/-3.6575	2.5999	0.7451/0.6643
Bi/Sr2—O3	3.6195/2.8011	0.2320/0.1546	-4.3899/-3.6136	2.5691	0.7449/0.6643
Bi/Sr1—O1	3.5322/2.7369	0.2283/0.1522	-4.3296/-3.5659	2.5356	0.7446/0.6642
Bi/Sr1—O1	3.5071/2.7185	0.2273/0.1515	-4.3120/-3.5521	2.5259	0.7445/0.6642
Bi/Sr2—O7	3.0571/2.3866	0.2077/0.1385	-3.9852/-3.2933	2.3450	0.7428/0.6636
Bi/Sr2—O7	2.9193/2.2847	0.2015/0.1343	-3.8796/-3.2096	2.2868	0.7422/0.6633
Bi/Sr1—O2	2.9138/2.2807	0.2012/0.1342	-3.8754/-3.2062	2.2844	0.7421/0.6633
Bi/Sr2—O2	2.7473/2.1573	0.1935/0.1290	-3.7438/-3.1017	2.2119	0.7412/0.6629

表4 SrBi₄Ti₄O₁₅ 中各化学键的键偶极矩
Table 4. Bond dipole moments of chemical bonds in SrBi₄Ti₄O₁₅.

<i>A—B</i>	$p^{\mu}/10^{-19} \text{ C}\cdot\text{\AA}$	α/rad	<i>G</i>	N_{A}^{μ}
Ti2—O5	3.8976	1.6269	-0.0561	2.0000
Ti1—O2	3.7488	0.9703	0.5651	2.0000
Ti1—O7	3.7710	0.7358	0.7413	2.0000
Ti2—O4	5.6984	0.8037	0.6940	2.0000
Ti2—O8	5.7074	0.8957	0.6250	2.0000
Ti1—O3	3.8245	1.6383	-0.0674	2.0000
Ti1—O7	3.8984	2.2926	-0.6607	2.0000
Ti2—O4	5.9114	2.3399	-0.6955	2.0000
Ti1—O2	3.9635	2.5313	-0.8195	2.0000
Ti2—O8	5.9776	2.4221	-0.7522	2.0000
Ti1—O1	4.0416	1.6476	-0.0768	2.0000
Bi3—O6	4.4840	0.9598	0.5737	2.0000
Bi3—O6	4.6013	0.9788	0.5580	2.0000
Bi3—O6	4.6438	2.2434	-0.6230	2.0000
Ti2—O3	4.5078	1.6477	-0.0768	2.0000
Bi3—O6	4.7982	2.2155	-0.6010	2.0000
Bi/Sr2—O4	2.1554/1.1594	1.0174	0.5255	1.3340/0.6660
Bi/Sr1—O1	2.9110/1.7086	0.0874	0.9962	0.6670/0.3330
Bi/Sr1—O1	2.9226/1.7158	1.6963	-0.1252	0.6670/0.3330
Bi/Sr2—O8	2.2138/1.1942	1.0939	0.4591	1.3340/0.6660
Bi/Sr2—O4	2.2278/1.2026	2.1992	-0.5878	1.3340/0.6660
Bi/Sr2—O3	2.9717/1.7466	1.6721	-0.1011	1.3340/0.6660
Bi/Sr2—O3	3.0047/1.7673	0.1600	0.9872	1.3340/0.6660
Bi/Sr1—O2	3.0663/1.8060	1.2001	0.3622	0.6670/0.3330
Bi/Sr2—O2	3.1505/1.8588	1.1995	0.3628	1.3340/0.6660
Bi3—O5	3.6781	1.6558	-0.0849	2.0000
Bi/Sr1—O7	3.1607/1.8651	2.1553	-0.5518	0.6670/0.3330
Bi/Sr1—O7	3.1773/1.8756	1.0713	0.4790	0.6670/0.3330
Bi3—O5	3.7307	0.3694	0.9326	2.0000
Bi/Sr2—O8	2.4990/1.3652	2.1764	-0.5693	1.3340/0.6660
Bi/Sr2—O3	3.5799/2.1278	3.0082	-0.9911	1.3340/0.6660
Bi/Sr2—O3	3.5961/2.1379	1.6540	-0.0831	1.3340/0.6660
Bi/Sr1—O1	3.6138/2.1490	1.6716	-0.1006	0.6670/0.3330
Bi/Sr1—O1	3.6190/2.1522	3.0717	-0.9976	0.6670/0.3330
Bi/Sr2—O7	3.7204/2.2157	2.0445	-0.4562	1.3340/0.6660
Bi/Sr2—O7	3.7551/2.2374	1.1481	0.4102	1.3340/0.6660
Bi/Sr1—O2	3.7565/2.2383	2.1756	-0.5686	0.6670/0.3330
Bi/Sr2—O2	3.8011/2.2662	2.1564	-0.5527	1.3340/0.6660

5 结 论

本文在正交相 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 晶体结构数据的基础上, 通过原子环境计算得到 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 晶体中各化学键的键长、原子空间配位数及 13 种不同的原子局域团簇结构, 并以此计算了晶体的分解系数, 将 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 分解为 38 个二元晶, 每个晶对应一条化学键. 采用二元晶化学键介电理论得到各化学键上的有效价电子密度 N_e , 键离子性 f_i 等化学键性质参数, 建立了键偶极矩与化学键键长及键离子性之间的关系.

在自发极化理论的基础上, 用单位体积内各化学键键偶极矩的矢量和来表示极化强度, 同时考虑了晶胞中晶体结构单元个数及原子占位概率等参数, 建立了铁电体自发极化强度与键偶极矩之间的关系式, 计算得到 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 沿 a 轴方向的自发极化强度为 $28.03 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 采用该方法对四方相 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、正交相 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 及正交相 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 三种铋层状铁电体的自发极化强度进行了计算, 得到它们在 ab 平面内的自发极化强度分别为 0, 41.67 和 $14.59 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 与实验结果和其他理论计算值相符^[30,31].

参考文献

- [1] Zhao M L, Wang C L, Zhong W L, Zhang P L, Wang J F 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 420 (in Chinese) [赵明磊, 王春雷, 钟维烈, 张沛霖, 王矜奉 2002 物理学报 **51** 420]
- [2] Wang C L, Wu Y Q 1980 *Acta Phys. Sin.* **29** 1490 (in Chinese) [郭常霖, 吴毓琴 1980 物理学报 **29** 1490]
- [3] Hervoches C H, Snedden A, Riggs R, Kilcoyne S H, Manuel P, Lightfoot P 2002 *J. Solid State Chem.* **164** 280
- [4] Irie H, Miyayama M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 251
- [5] Yin Z W 2003 *Dielectric Physics* (Beijing: Science Press) p29 (in Chinese) [殷之文 2003 电解质物理学 (北京: 科学出版社) 第 29 页]
- [6] Chen X C 1982 *Chin. Sci. Bull.* **3** 153 (in Chinese) [陈孝琛 1982 科学通报 **3** 153]
- [7] King-Smith R D, Vanderbilt D 1993 *Phys. Rev. B* **47** 1651
- [8] Resta R 1994 *Ferroelectrics* **151** 49
- [9] Resta R, Posternak M, Baldereschi A 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 1010
- [10] Xue W D, Chen Z Y, Yang C, Li Y R 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 857 (in Chinese) [薛卫东, 陈召勇, 杨春, 李言荣 2005 物理学报 **54** 857]
- [11] Feng H J, Liu F M 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1874
- [12] Ke H, Wang W, Zheng Z X, Tang C L, Jia D C, Lu Z, Zhou Y 2011 *J. Phys. Condens. Mat.* **23** 015901
- [13] van Vechten J A 1969 *Phys. Rev.* **182** 891
- [14] Phillips J C, van Vechten J A 1969 *Phys. Rev. Lett.* **22** 705
- [15] Phillips J C 1970 *Rev. Mod. Phys.* **42** 317
- [16] Phillips J C, van Vechten J A 1969 *Phys. Rev.* **183** 709
- [17] Phillips J C, van Vechten J A 1969 *Phys. Rev. Lett.* **23** 1115
- [18] Levine B F 1973 *Phys. Rev. B* **7** 2591
- [19] Levine B F 1973 *J. Chem. Phys.* **59** 1463
- [20] Zhang S Y 1991 *Chin. J. Chem. Phys.* **4** 109 (in Chinese) [张思远 1991 化学物理学报 **4** 109]
- [21] Zhang S Y 2005 *Dielectric Theory of Chemical Bond in Complex Crystals and Its Application* (Beijing: Science Press) p25 (in Chinese) [张思远 2005 复杂晶体化学键的介电理论及其应用 (北京: 科学出版社) 第 25 页]
- [22] Zhang S Y, Xue D F 2000 *J. Grad. Sch. Acad. Sin.* **17** 36 (in Chinese) [张思远, 薛冬峰 2000 中国科学院研究生院学报 **17** 36]
- [23] Gao F M, Gao L H 2011 *J. Yanshan Univ.* **35** 189 (in Chinese) [高发明, 高丽华 2011 燕山大学学报 **35** 189]
- [24] Gao F M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 094113
- [25] Li S C 2011 *Mater. Sci. Forum* **689** 245
- [26] Brown I D, Altermatt D 1985 *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci.* **41** 244
- [27] Schwartz M 2012 *Principles of Electrodynamics* (New York: Dover Publications) p45
- [28] Irie H, Miyayama M, Kudo T 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4089
- [29] Newnham R E, Wolfe R W, Dorrian J F 1971 *Mater. Res. Bull.* **6** 1029
- [30] Goto T, Noguchi Y, Soga M, Miyayama M 2005 *Mater. Res. Bull.* **40** 1044
- [31] Amorín H, Bdiqin I K, Kholkin A L, Costa M E V 2006 *Phys. Solid State* **48** 537

The chemical bond properties and ferroelectricity studies of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ *

Xiao Xiao-Hong[†] Li Shi-Chun

(College of Mechanic and Electronic Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

(Received 17 October 2015; revised manuscript received 29 December 2015)

Abstract

Spontaneous polarization as the most immediate parameter in ferroelectricity is always an emphasis in ferroelectric research. Some ferroelectric microscopic theory such as Berry-phase method and first principles calculation are used to study the spontaneous polarization of perovskite type ferroelectrics. $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ is a typical bismuth layered structure ferroelectric, the complexity of its crystal structure makes the ferroelectric research more difficult. This study, from the perspective of chemical bond, analyzes the relationship between the chemical bond properties and the spontaneous polarization, and further explores the atomic bonding state in ferroelectric crystal and its impact on ferroelectricity.

By starting from the crystal structure data of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, the atomic local cluster structure including bond length, atomic coordination situation and the number of atoms in a crystal structure unit are obtained by the atomic environment calculation (AEC). Calculation results show that there are 13 atomic local cluster structures in $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. Then combined with the crystal decomposition method, the $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ crystal is decomposed into 38 pseudo-binary crystals, and each pseudo-binary crystal corresponds to a chemical bond. According to the dielectric theory of chemical bond that used in binary crystal, chemical bond properties such as the number of effective valence electron, the effective valence electron density and the bond ionicity are calculated. Through improvement of the bond dipole moment model, the relationship among bond dipole moment, bond properties, and bond parameter is established, and the bond dipole moment of each bond in $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ is calculated.

The spontaneous polarization of an ferroelectric can be approximated as the superposition of the spontaneous polarization of various chemical bonds in the crystal, where the spontaneous polarization of chemical bond is due to the bond dipole moment. Based on the traditional polarization theory, the spontaneous polarization can be expressed as the average bond dipole moment per unit volume, and considering the number of molecules in unit cell (Z) and the atomic site occupation factor, the correlation between bond dipole moment and spontaneous polarization of the bismuth layered ferroelectrics is established. On the basis of this, the calculated spontaneous polarization along a axis in the ferroelectric $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ is $28.03 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

This study simplifies the complex crystal research by AEC and crystal decomposition method, and studies the ferroelectricity of the bismuth layered ferroelectrics from the viewpoint of chemical bond. The bond dipole moment as the bridge in this study for connecting spontaneous polarization with chemical bond properties, which is a new micro study method in macro-properties of bismuth layered ferroelectrics. Based on this method, the spontaneous polarization of other relevant ferroelectrics such as orthogonal $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, orthogonal $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, and tetragonal $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ are calculated, all the results are in good agreement with the experimental values and other theoretically calculated values.

Keywords: atomic environment calculation, bismuth layered ferroelectrics, dielectric theory of chemical bond, crystal decomposition

PACS: 31.10.+z, 77.22.Ej, 77.84.-s

DOI: 10.7498/aps.65.063101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50371059), and the China University of Petroleum Postgraduate Innovation Project (Grant No. YCX2014052).

[†] Corresponding author. E-mail: xiaoxiaohong_upc@126.com