

BiFeO₃ 结构性质与相转变的第一性原理研究*

丁航晨 施思齐 姜 平 唐为华[†]

(浙江理工大学光电材料与器件中心, 杭州 310018)

(2009 年 12 月 15 日收到; 2010 年 6 月 30 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 系统地研究了 BiFeO₃ 的 7 种不同空间群 (*R3c*, *R3m*, *P4mm*, *Cm*, *Pm3m*, *R3m* 和 *R3c*) 结构及其转变关系. 结果表明, 铁电相 *R3c* 结构是基态, 不同结构之间也存在着一定的转变关系, 其变化主要包括两种形式, 在 [111] 方向上 Bi³⁺ 相对 FeO₆ 八面体存在一定的位移和 FeO₆ 八面体绕 [111] 极化轴的反铁扭曲旋转. 此外, 还得出 BiFeO₃ 的薄膜结构受到衬底结构的作用会导致其从三方相 (*R3c*) 向四方相 (*P4mm*) 转变.

关键词: BiFeO₃, 结构转变, 第一性原理计算

PACC: 6160, 7125, 7115A

1. 引 言

随着科学技术的进步, 人们对器件小型化和多功能化的要求越来越高. 传统的电子器件只是利用电子的电荷属性, 因此电子的自旋属性逐渐引起人们广泛的关注, 从而诞生了自旋电子学这个新的研究领域^[1], 其典型应用包括稀磁半导体和多铁材料^[2-4].

多铁材料定义为同时具有铁电性、铁磁性或铁弹性, 而现在研究最多的是铁电性和铁磁性^[5], 典型的代表材料是^[6] BiFeO₃, 这也是在室温下为数不多的同时具有铁电性和反铁磁性的单相多铁材料之一. 研究表明, BiFeO₃ 的铁电极化源于 Bi³⁺ 的 (6s)² 孤对电子^[7], 它的铁磁性就比较复杂, 并非简单的反铁磁有序, 而是具有空间调制的螺旋磁结构, 其调制周期为^[8] 62 nm. 由于 BiFeO₃ 的铁电性和铁磁性并没有共同的起源, 也称之为异源型磁电体^[9]. 实验测得室温下 BiFeO₃ 的空间群为^[10] *R3c*, 是由两个理想的立方钙钛矿结构沿 [111] 方向发生高度畸变而形成的三方结构, 铁电居里转变温度 *T_c* 为^[11] 1100 K, 顺电相的空间群为^[12, 13] *R3c* 和 *Pbnm*.

相对于标准的钙钛矿结构, BiFeO₃ 存在着两种

结构转变方式, 如图 1 所示. 第一种方式为在 [111] 方向上 Bi³⁺ 相对 FeO₆ 八面体存在一定的偏移并导致自发极化, 这种变化并不会引起磁性的改变. 第二种方式为 FeO₆ 八面体绕 [111] 极化轴的反铁扭曲旋转, 对角相邻的两个 FeO₆ 八面体扭曲方向相反, 这种变化不会改变其极化强度, 但会引起磁性的变化. 这两种结构转变使得 BiFeO₃ 具有电磁耦合的可能性^[14], 而且在结构转变的过程中也存在着多种中间过渡相.

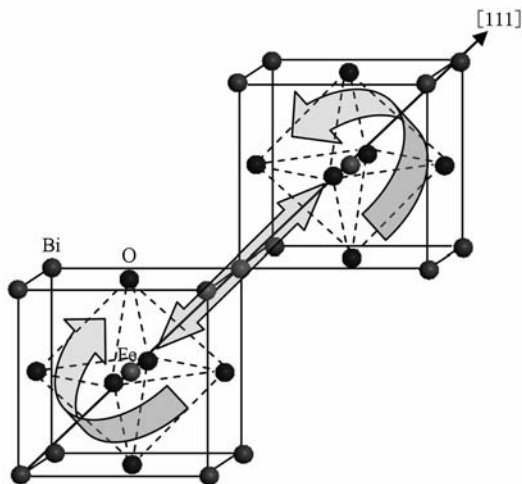


图 1 BiFeO₃ 的两种结构转变方式

* 国家自然科学基金 (批准号: 50802089)、浙江省“钱江人才计划” (批准号: 2007R10028)、教育部留学回国人员科研启动基金 (批准号: 2008890)、浙江省自然科学基金 (批准号: Y4090280)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2010CB933501) 和浙江省自然科学基金杰出青年研究团队 (批准号: R4090058) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: whtang@zstu.edu.cn

在实验中, BiFeO_3 的薄膜结构由于受到衬底结构的作用导致其从三方相 ($R3c$) 向四方相 ($P4mm$) 转变^[15], 并且在生长薄膜材料的过程中也出现单斜相 (Cm)^[16].

为了更好地利用 BiFeO_3 , 就需要了解它的结构特征, 这样才能更好地掌握其性能. Ravindran 等^[17] 研究了 BiFeO_3 不同结构的特征, 包括 $R3c$, $R\bar{3}c$, $P4mm$, $Pnma$ 和 Cm , 但并没有给出一个比较系统的结果. 本文采用第一性原理计算 BiFeO_3 多种结构的晶格常数, 并分析 BiFeO_3 不同结构的特征及其相转

变过程.

2. 计算方法

本文的计算是基于密度泛函理论的 VASP 软件包^[18, 19]. 电子与电子之间的交换关联势采用广义梯度近似^[20], 其中 Bi, Fe 和 O 原子的价电子构型分别为 $5d^{10}6s^26p^3$, $3p^63d^64s^2$ 和 $2s^22p^4$. 考虑到 Fe 3d 电子态局域性比较强, 在 Fe 3d 电子态上加入强关联作用势 U , 并采用 Dudarev 等在文献[21]中提出的

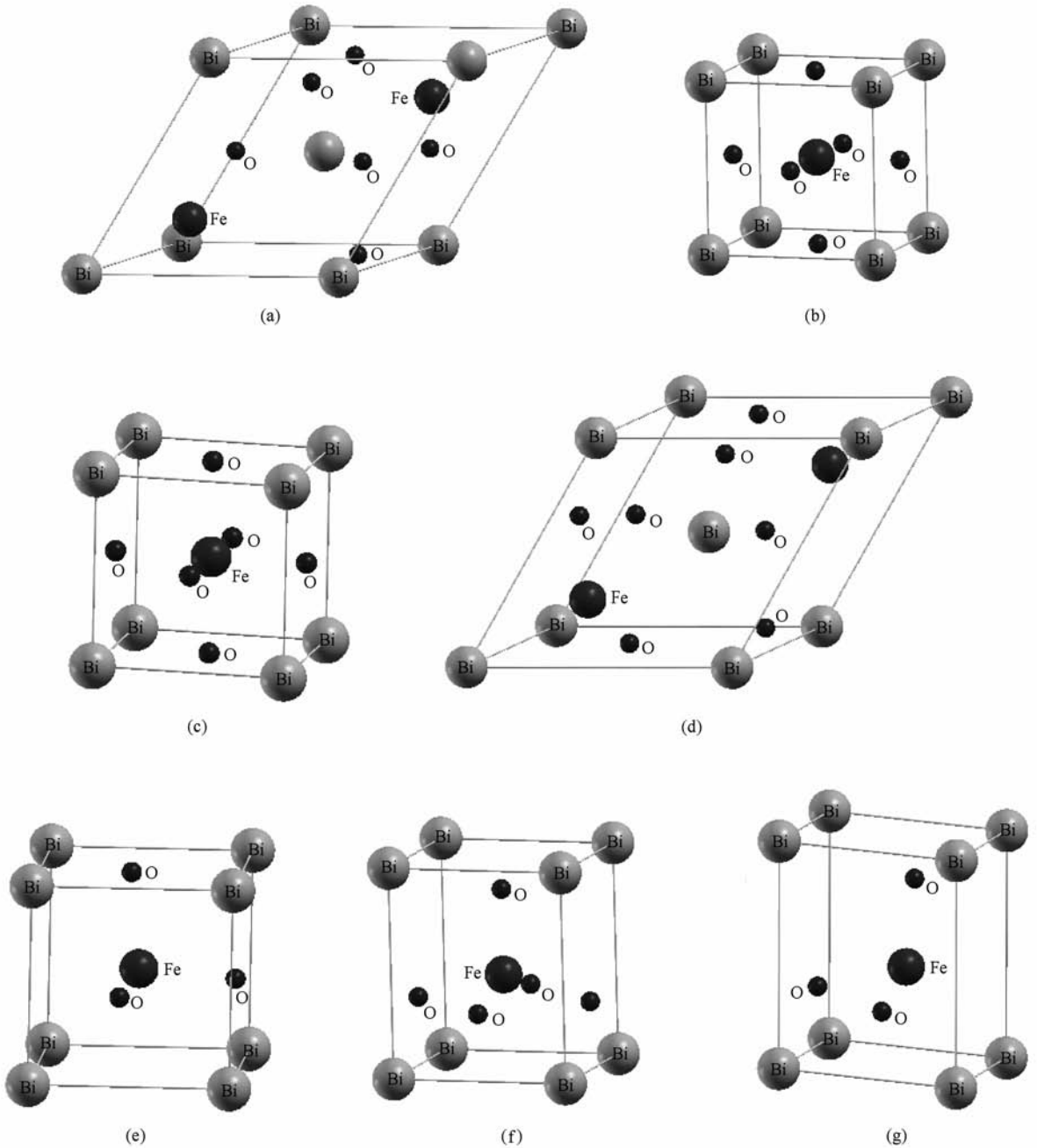


图2 BiFeO_3 的 7 种晶体结构 (a) $R3c$, (b) $Pm\bar{3}m$, (c) $R\bar{3}m$, (d) $R\bar{3}c$, (e) $R3m$, (f) $P4mm$, (g) Cm

方法(库仑势 U 为 3 eV, 交换势 J 为 1 eV). 为了保证体系能量在准完备平面波基水平上的收敛, 平面波截断能取 520 eV, 电子自洽收敛精度为 10^{-5} eV, 原子间相互作用力收敛标准为 0.1 eV/nm, 用 Monkhorst-Pack 方法选取 $6 \times 6 \times 6$ 网格的 K 点. 实验测得 BiFeO₃ 的磁矩是非线性的^[8], 但其非线性作用非常小, 所以在构造晶胞时, 使 BiFeO₃ 具有 G 型反铁磁有序, 即在 $[111]$ 方向上成铁磁态, 在 (111) 平面内成反铁磁态.

3. 结果及讨论

3.1. 晶体结构参数

BiFeO₃ 存在的结构有 $R3c$, $Pm\bar{3}m$, $R\bar{3}m$, $R\bar{3}c$ 和 $R3m$, 而薄膜的结构形式有 $P4mm$ 和 Cm , 如图 2 所示. 这 7 种结构可大致分为以下两类: $R3c$, $R3m$, $P4mm$ 和 Cm 是非中心对称结构, 属于铁电相; $Pm\bar{3}m$, $R\bar{3}m$ 和 $R\bar{3}c$ 是中心对称结构, 属于顺电相.

用 Birch-Murganhan 状态方程对计算结果进行拟合^[22], 如果如图 3 所示. 顺电相的能量普遍要比铁电相的能量高, 表明铁电相要比顺电相稳定. 在这 7 种结构中 $R3c$ 的能量最低, 说明 $R3c$ 代表

BiFeO₃ 的基态, 这也是在实验上所观测到的铁电相结构, 而对于其他结构则是在制备过程中可能存在的亚稳态.

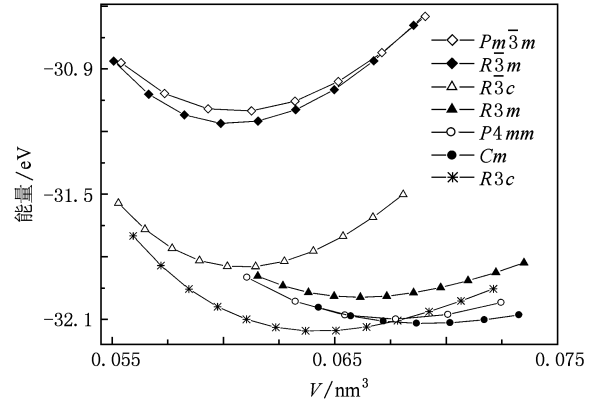


图 3 BiFeO₃ 的 7 种晶体结构拟合曲线

表 1 列出了 7 种 BiFeO₃ 的晶体结构参数, $R3c$ 的计算结果和实验值 ($a = 0.563$ nm, $\alpha = 59.35^\circ$)^[10] 相比, 误差在 1.5% 以内, 有着较好的一致性. 从表 1 可知, 顺电相的体积 V 要比铁电相的体积小, 表明在高压下铁电相具有向顺电相转变的趋势, 还有顺电相的体弹性模量 B_0 要比铁电相的体弹性模量高, 这都是铁电体所具有的普遍特征^[23, 24].

表 1 BiFeO₃ 的 7 种晶体结构参数

| 晶系 | 空间群 | a/nm | b/nm | c/nm | $\alpha/(\circ)$ | $\beta/(\circ)$ | $\gamma/(\circ)$ | V/nm^3 | B_0/GPa |
|----|--------------|---------------|---------------|---------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|
| 三方 | $R3c$ | 0.572 | 0.572 | 0.572 | 59.04 | 59.04 | 59.04 | 0.129 | 92.13 |
| | $R\bar{3}c$ | 0.552 | 0.552 | 0.552 | 61.18 | 61.18 | 61.18 | 0.123 | 154.72 |
| | $R\bar{3}m$ | 0.393 | 0.393 | 0.393 | 89.85 | 89.85 | 89.85 | 0.061 | 166.27 |
| | $R3m$ | 0.406 | 0.406 | 0.406 | 88.56 | 88.56 | 88.56 | 0.067 | 82.50 |
| 四方 | $P4mm$ | 0.375 | 0.375 | 0.486 | 90.00 | 90.00 | 90.00 | 0.068 | 77.42 |
| 立方 | $Pm\bar{3}m$ | 0.394 | 0.394 | 0.394 | 90.00 | 90.00 | 90.00 | 0.061 | 143.41 |
| 单斜 | Cm | 0.382 | 0.382 | 0.482 | 90.03 | 90.03 | 90.14 | 0.070 | 59.07 |

3.2. 不同结构之间的相转变

表 2 列出了 BiFeO₃ 的 7 种晶体结构的总能量差 ΔE (以基态 $R3c$ 为参考能量). BiFeO₃ 的薄膜结构由于受到衬底结构的作用, 从 $R3c$ 向 $P4mm$ 转变以适应衬底的结构, 而 Cm 的能量也正好介于 $R3c$ 与 $P4mm$

之间, 所以在受到衬底应变作用时 BiFeO₃ 的 Cm 以过渡相的形式存在. 虽然 Cm 要比 $P4mm$ 稳定^[25], 但是对于超薄膜结构, 还是存在 $P4mm$ ^[26]. 再从图 2(a), (f), (g) 中这三种结构上看也存在这种变化, 即 BiFeO₃ 的薄膜结构从 $R3c$ 向 Cm 过渡并最终转变为 $P4mm$, 类似地, 如 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 也存在着这种转变^[27].

表 2 BiFeO₃ 的 7 种晶体结构的总能量差 ΔE (以基态 $R3c$ 为参考能量)

| | $R3c$ | Cm | $P4mm$ | $R3m$ | $R\bar{3}c$ | $R\bar{3}m$ | $Pm\bar{3}m$ |
|-----------------------|-------|-------|--------|--------|-------------|-------------|--------------|
| $\Delta E/\text{meV}$ | 0 | 13.26 | 37.45 | 142.79 | 293.38 | 1013.58 | 1075.22 |

图 2(b) 和(c) 所示是顺电相 $Pm\bar{3}m$ 和 $R\bar{3}m$, 原子占位是相同的, ΔE 相差较小 (61.64 meV), 但是基矢夹角不同, $R3m$ 相当于 $Pm\bar{3}m$ 沿 [111] 方向有个微小的拉伸, 使得 BiFeO_3 从立方相向三方相转变. 从图 2(d) 中的顺电相 $R\bar{3}c$ 可以发现这三种结构存在着一定的联系, $R\bar{3}m$ 中的 FeO_6 八面体绕 [111] 极化轴的旋转扭曲可以得到 $R\bar{3}c$. 从 $Pm\bar{3}m$ 到 $R\bar{3}m$ 再到 $R\bar{3}c$ 的顺电相结构转变, 能量依次减小, 并且 $Pm\bar{3}m$ 和 $R\bar{3}m$ 的能量明显要比 $R\bar{3}c$ 的高得多, 所以在顺电相中 $R\bar{3}c$ 相对比较稳定. 顺电相结构 ($R\bar{3}c$) 中的 Bi^{3+} 相对于 FeO_6 八面体在 [111] 方向上只需要有一个偏移就可以转变到 $R3c$. 图 2(e) 所示是铁电相 $R3m$, 这相当于顺电相 $Pm\bar{3}m$ 中的 Bi^{3+} 相对于 FeO_6 八面体在 [111] 方向上发生偏移, 而 $R3c$ 就是

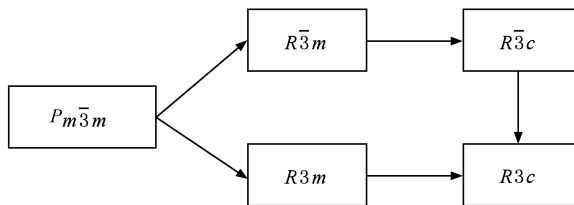


图 4 BiFeO_3 不同结构之间的转变途径

$R3m$ 中的 FeO_6 八面体相对于 [111] 方向存在旋转扭曲过程, 这个变化过程的能量也依次递减. 所以, 从标准的钙钛矿结构 ($Pm\bar{3}m$) 到铁电基态 ($R3c$) 有两条转变途径 (图 4), 这些转变都通过两种扭曲方式来实现.

4. 结 论

本文通过第一性原理计算得到 BiFeO_3 的 7 种不同空间群 ($R3c$, $R3m$, $P4mm$, Cm , $Pm\bar{3}m$, $R\bar{3}m$ 和 $R\bar{3}c$) 结构, 并给出了它们之间的转变关系. $R3c$ 是铁电基态, 顺电相的体弹性模量也要比铁电相的体弹性模量高, 在高压下铁电相具有向顺电相转变的趋势. 不同结构之间也存在着一定的联系, 其变化主要包括两种转变形式, 在 [111] 方向上 Bi^{3+} 相对 FeO_6 八面体位移和 FeO_6 八面体绕 [111] 极化轴的反铁扭曲旋转, 从立方相 ($Pm\bar{3}m$) 演变成 $R3c$, $R3m$, $R\bar{3}m$ 和 $R\bar{3}c$ 四种三方相. 研究表明, BiFeO_3 的薄膜结构由于受到衬底结构的作用导致其从三方相 ($R3c$) 向四方相 ($P4mm$) 转变, 在转变过程中单斜相 (Cm) 作为过渡相的形式存在.

- [1] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
- [2] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, Molnar S V, Roukes M L, Chtchelkanova A Y, Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
- [3] Fiebig M 2005 *J. Phys. D* **38** R123
- [4] Yu Z, Li X, Long X, Cheng X W, Wang J Y, Liu Y, Cao M S, Wang F C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4539 (in Chinese) [于宙、李祥、龙雪、程兴旺、王晶云、刘颖、曹茂盛、王富耻 2008 物理学报 **57** 4539]
- [5] Schmid H 1994 *Ferroelectrics* **162** 317
- [6] Wang J, Neaton J B, Zheng H, Nagarajan V, Ohale S B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D G, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M, Ramesh R 2003 *Science* **299** 1719
- [7] Sun Y, Huang Z F, Fan H G, Ming X, Wang C Z, Chen G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 193 (in Chinese) [孙源、黄祖飞、范厚刚、明星、王春忠、陈岗 2009 物理学报 **58** 193]
- [8] Sosnowska I, Neumaier T P, Steichele E 1982 *J. Phys. C* **15** 4835
- [9] Duan C G 2009 *Prog. Phys.* **29** 215 (in Chinese) [段纯刚 2009 物理学进展 **29** 215]
- [10] Kubel F, Schmid H 1990 *Acta Crystallogr. Sect. B* **46** 698
- [11] Filippetti A, Hill N A 2001 *J. Magn. Magn. Mater.* **236** 176
- [12] Selbach S M, Tybell T, Einarsrud M A, Grande T 2008 *Adv. Mater.* **20** 3692
- [13] Arnold D C, Knight K S, Morrison F D, Lightfoot P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 027602
- [14] Ederer C, Spaldin N A 2005 *Phys. Rev. B* **71** 060401
- [15] Ricinshi D, Yun K Y, Okuyama M 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** L97
- [16] Xu G Y, Hiraka H, Shirane G, Li J F, Wang J L, Viehland D 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 182905
- [17] Ravindran P, Vidya R, Kjekshus A, Fjellvag H, Eriksson O 2006 *Phys. Rev. B* **74** 224412
- [18] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [19] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [21] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Humphreys C J, Sutton A P 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1505
- [22] Murnaghan F D 1944 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **30** 244
- [23] Cohen R E, Krakauer H 1990 *Ferroelectrics* **111** 57
- [24] Cohen R E, Krakauer H 1992 *Ferroelectrics* **136** 65
- [25] Hatt A J, Spaldin N A, Ederer C 2010 *Phys. Rev. B* **81** 054109
- [26] Bea H, Bibes M, Sirena M, Herranz G, Bouzehouane K, Jacquet E 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 062502
- [27] Noheda B, Gonzalo J A, Cross L E, Guo R, Park S E, Cox D E, Shirane G 2000 *Phys. Rev. B* **61** 8687

First-principles investigation on the phase transitions of BiFeO₃ *

Ding Hang-Chen Shi Si-Qi Jiang Ping Tang Wei-Hua[†]

(Center for Optoelectronic Materials and Devices, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

(Received 15 December 2009; revised manuscript received 30 June 2010)

Abstract

Using the first-principles method based on density functional theory, we investigate the structural properties of seven different phases of BiFeO₃ including $R3c$, $R3m$, $P4mm$, Cm , $Pm\bar{3}m$, $\bar{R}3m$ and $\bar{R}3c$ and structural transition. The results show that the ground state has the $R3c$ phase, and that phase transitions can occur among these phases, which may be characterized by two types of structural transitions. One is the relative displacement between octahedral FeO₆ and Bi³⁺, and the other is the rotation of octahedral FeO₆ along the $[111]$ axis. Furthermore, the BiFeO₃ film is found to be able to change from $R3c$ phase to $P4mm$ phase, owing to the substrate effect.

Keywords: BiFeO₃, structural transition, first-principles calculations

PACC: 6160, 7125, 7115A

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50802089), the “Qianjiang Talents Program” of Zhejiang Province, China (Grant No. 2007R10028), the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars of Ministry of Education, China (Grant No. 2008890), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. Y4090280), the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2010CB933501) and the Distinguished Youth Team of the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. R4090058).

[†] Corresponding author. E-mail: whtang@zstu.edu.cn