

# $\text{Bi}_X\text{O}_3$ ( $X = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$ ) 结构稳定性 的第一性原理研究\*

骆最芬<sup>1)</sup> 陈星源<sup>2)</sup> 林诗源<sup>2)</sup> 赵宇军<sup>2)†</sup>

1) (贵州民族大学理学院, 贵阳 550025)

2) (华南理工大学理学院应用物理系, 广州 510641)

(2012年6月6日收到; 2012年10月11日收到修改稿)

本文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的第一性原理计算及化学势的热力学平衡原理, 对  $\text{Bi}_X\text{O}_3$  ( $X = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$ ) 的结构稳定性进行了仔细的研究。结果表明, 这四种多铁化合物中,  $\text{BiFeO}_3$  最稳定,  $\text{BiCrO}_3$  次之, 而  $\text{BiMnO}_3$  和  $\text{BiNiO}_3$  则很难在热平衡条件下稳定, 因此在样品制备中要多考虑热平衡之外的手段。

**关键词:**  $\text{Bi}_X\text{O}_3$ , 结构稳定性, 第一性原理

**PACS:** 31.15.es, 04.40.Dg, 75.85.+t

**DOI:** 10.7498/aps.62.053102

## 1 引言

过渡族元素里的 Cr, Mn, Fe, Co, Ni 具有一个共同的特征, 就是都具有未填满的 3d 壳层电子结构: Cr-3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup>, Mn-3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup>, Fe-3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>, Co-3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup>, Ni-3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup>, 它们分别与外层结构为 6s<sup>2</sup>6p<sup>3</sup> 和 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup> 的 Bi 和 O 结合而成  $\text{BiCrO}_3$ ,  $\text{BiMnO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{BiCoO}_3$  和  $\text{BiNiO}_3$ 。由于这些化合物往往同时具有铁电性、铁磁性、铁弹性和铁涡性等性质中的两种或者两种以上的性质, 因而被认为是多铁材料的候选者<sup>[1–7]</sup>。由于它们性质的特殊性, 使得它们在传感器、信息储存和自旋器件等方面具有广泛的应用前景<sup>[3,4,5,8,9]</sup>。它们的晶体结构、电子和磁性质等引起广泛的关注, 有的应用 X 射线或中子衍射实验的方法进行研究<sup>[4,10–15]</sup>, 有的通过计算从理论上进行分析研究<sup>[4–7,16–19]</sup>。而对于实验研究和进一步的实际应用而言, 相应化合物的结构稳定性, 即制备出稳定的高质量的样品是首要条件。

通过化学势的热力学平衡条件, 结合第一性原理计算, 来研究它们的相图, 找出稳定相区域, 从而判断这些化合物是否能够稳定存在, 为实验室制备相应的样品提供一定的依据和制备条件上的指导。对于前面提到的几种多铁化合物, 除  $\text{BiCoO}_3$ <sup>[20]</sup> 外, 其他几种化合物(用  $\text{Bi}_X\text{O}_3$  表示,  $X = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$ ) 的稳定相图目前还没有相应的研究。这里, 我们利用第一性原理对  $\text{Bi}_X\text{O}_3$  及其可能一元竞争相和二元竞争相的总能进行计算, 然后算出它们的内聚能或形成能, 通过化学势的热力学平衡条件画出相应化合物的相图, 找出相图中化学势的稳定区域及制备样品的最佳条件。从计算的相图发现, 这四种化合物中,  $\text{BiFeO}_3$  最稳定,  $\text{BiCrO}_3$  次之,  $\text{BiMnO}_3$  和  $\text{BiNiO}_3$  则很难在热平衡条件下稳定。

## 2 计算细节

我们利用了基于密度泛函理论赝势平面波的 VASP 程序代码, 并采用了 PW91 广义梯度近

\* 国家自然科学基金(批准号: 11174082)资助的课题。

† 通讯作者。E-mail: zhaoyj@scut.edu.cn

似 GGA+ $U$  的方法 [20–22] 计算了  $\text{Bi}X\text{O}_3$  ( $X = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$ ) 及在通常情况下可能存在的竞争相的总能. 为了保证体系能量的收敛, 平面波基的截断能取 500 eV, 同时对倒空间中能量积分的网格点也做了相应的测试, 使得总能计算中的允许误差为  $10^{-4}$  eV.

$\text{Bi}X\text{O}_3$  在通常情况下都包含相同的 Bi-O 可能竞争相  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{O}_2$ . 此外, 它们还分别包含有可能的竞争相  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}$  和  $\text{NiO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}$ .

过渡族金属在相应的化合物中往往具有强关联作用, 所以在计算  $\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$  的化合物时, 加入体现 3d 电子强关联作用的库仑势  $U$  和交换势  $J$ , 用能够精确描述复杂过渡族金属氧化物的 GGA+ $U$  方法进行计算. 采用 GGA+ $U$  方法计算  $\text{Bi}X\text{O}_3$  及二元竞争相的总能时, 库仑势  $U$  和交换势  $J$  的取值分别为  $U_{\text{Cr}}^{[23]} = U_{\text{Mn}}^{[4]} = U_{\text{Fe}}^{[16]} = 3$  eV,  $U_{\text{Ni}}^{[4]} = 8$  eV;  $J_{\text{Cr}} = J_{\text{Mn}}^{[4]} = J_{\text{Fe}}^{[16]} = J_{\text{Ni}}^{[4]} = 1$  eV. 而  $\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$  单质晶体中 3d 电子的强关联作用并不明显, 因此在计算其内聚能时, 考虑了加  $U$  和不加  $U$  两种情形, 并做了相应的比较.

在  $\text{Bi}X\text{O}_3$  中,  $\text{BiMnO}_3$  的磁基态是铁磁序的, 而其余三种化合物的基态均为 G 型反铁磁序 [4,24,25]. G 型反铁磁序是指一个磁性原子 (如 Cr, Mn, Fe 或 Ni 原子) 周围的最近邻磁性原子的磁矩与它的磁矩都相反的磁序. 这里直接算出它们在 G 型反磁状态下的总能及  $\text{BiMnO}_3$  的铁磁序的总能来计算其形成能. 由于四种体结构的  $\text{BiFeO}_3$  中,  $R3C$  结构的  $\text{BiFeO}_3$  最稳定 [16], 所以只计算  $R3C$  结构的  $\text{BiFeO}_3$  的总能及其形成能. 晶体库 [26–28] 里有三种结构的  $\text{BiMnO}_3$  和一种结构的  $\text{BiNiO}_3$ , 因此, 计算了三种结构的  $\text{BiMnO}_3$  的总能及其形成能和一种结构的  $\text{BiNiO}_3$  的总能及其形成能. 因为晶体库里没有  $\text{BiCrO}_3$  结构, 根据文献 [11] 所给的相关信息, 只计算了条件较为普通 ( $T_N = 490$  K) 的  $\text{BiCrO}_3$  的总能及其形成能. 对  $\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$  及其氧化物, 分别计算了它们在铁磁态和反铁磁态的总能, 但计算反铁磁态的总能时, 只考虑了 G 型反铁磁的情形.

通过 VASP 计算得到  $\text{Bi}X\text{O}_3$  体系和可能存在的竞争相的总能, 然后用化合物的总能减去单质晶体/气体的总能就得到该化合物的形成能.

### 3 结果与讨论

三种结构的  $\text{BiMnO}_3$  的形成能比较于表 1. 从表 1 发现, 这几种结构的形成能差异较小,  $C_2$  结构的  $\text{BiMnO}_3$  的形成能要比其他两种低 10 meV 左右, 说明  $C_2$  结构的  $\text{BiMnO}_3$  最稳定.

表 1 三种结构的  $\text{BiMnO}_3$  的形成能比较表

空间群	CC	$C2/C$	$C2$
形成能/eV	-8.421	-8.423	-8.431

表 2 列出了  $\text{Bi}X\text{O}_3$  及其可能存在的竞争相的内聚能或形成能的计算值和能查到的实验值. 对于单质而言, 由于强关联效应不明显, 经比较, 不加  $U$  时的内聚能的计算结果更接近实验值, 所以表 2 中的单质的内聚能计算中没有加  $U$ . 我们使用 PW91 形式的交换相关势与使用 PBE 交换相关势的计算结果相比, 略微偏大. 特别对 Mn 来说, 实际基态的磁结构是非常复杂的 [29]. 这里我们在计算中采用了相对比较简单 Mn 的一种磁结构 [30], 其内聚能与实验值差距达 32.4%, 而使用 PBE 交换相关势计算的值与实验值差距也达到 29.5%. 好在内聚能并不直接影响  $\text{Bi}X\text{O}_3$  的化学势稳定区域. 对于形成能, 除  $\text{MnO}$  外, 计算值与实验值的差距不超过 4.2%, 而且  $\text{MnO}$  也不是  $\text{BiMnO}_3$  化合物的主要竞争相. 实际情形下的化合物, 只有达到一定的条件这些化合物才能稳定存在, 我们将这些条件归纳为三点, 下面以  $\text{BiCrO}_3$  为例来说明这三个条件 [20,31]. 第一, 在热力学平衡条件下, 为了得到稳定的  $\text{BiCrO}_3$  晶体, 所有原子总的化学势必须等于该化合物的形成能, 即

$$\Delta\mu_{\text{Bi}} + \Delta\mu_{\text{Cr}} + 3\Delta\mu_{\text{O}} = \Delta E_f(\text{BiCrO}_3), \quad (1)$$

这里的  $\Delta E_f(\text{BiCrO}_3)$  代表  $\text{BiCrO}_3$  的形成能, 它可以通过  $\text{BiCrO}_3$  的总能减去相应单质晶体/气体的总能得到,  $\Delta\mu_\alpha$  代表相对于相应单质晶体/气体的内聚能的化学势. 如果  $\Delta\mu_\alpha = 0$ , 意味着  $\alpha$  组分的化

学势正好与单质晶体/气体相平衡, 再大就从晶体中析出单质  $\alpha$  相。第二, 为了避免上述一元竞争相(单质晶体/气体)的析出, 要求原子的化学势不能比它们对应的单质晶体/气体的内聚能大。为了避免 Bi, Cr 的单质晶体和 O<sub>2</sub> 的析出, 它们的化学势要满足以下条件:

$$\mu_{\text{Bi}} \leq -E_{\text{coh}}^{(\text{Bi})}, \quad \mu_{\text{Cr}} \leq -E_{\text{coh}}^{(\text{Cr})}, \quad \mu_{\text{O}} \leq -E_{\text{coh}}^{(\text{O})}, \quad (2a)$$

其中  $\mu_{\alpha}$  为  $\alpha$  组分的原子化学势,  $-E_{\text{coh}}^{(\alpha)}$  为  $\alpha$  组分的单质晶体/气体的内聚能。由于  $\alpha$  组分的原子化学势与该组分单质晶体/气体的内聚能  $-E_{\text{coh}}^{(\alpha)}$  有如下关系:

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^{\text{solid}} + \Delta\mu_{\alpha} = -E_{\text{coh}}^{(\text{solid})} + \Delta\mu_{\alpha}.$$

对 BiCrO<sub>3</sub> 即为

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Bi}} &= \mu_{\text{Bi}}^{\text{solid}} + \Delta\mu_{\text{Bi}} = -E_{\text{coh}}^{(\text{Bi})} + \Delta\mu_{\text{Bi}}, \\ \mu_{\text{Cr}} &= \mu_{\text{Cr}}^{\text{solid}} + \Delta\mu_{\text{Cr}} = -E_{\text{coh}}^{(\text{Cr})} + \Delta\mu_{\text{Cr}}, \\ \mu_{\text{O}} &= \mu_{\text{O}}^{\text{solid}} + \Delta\mu_{\text{O}} = -E_{\text{coh}}^{(\text{O})} + \Delta\mu_{\text{O}}. \end{aligned} \quad (2b)$$

比较 (2a) 和 (2b) 式可知

$$\Delta\mu_{\text{Bi}} \leq 0, \quad \Delta\mu_{\text{Cr}} \leq 0, \quad \Delta\mu_{\text{O}} \leq 0, \quad (2)$$

当  $\mu_{\alpha} = -E_{\text{coh}}^{(\text{solid})}$  (即  $\Delta\mu_{\alpha} = 0$ ) 时,  $\alpha$  晶体富余。第三, 二元竞争相也有可能同时从体系中析出来, 因此还需要排除这些竞争相可能存在的影响。为了避免这些竞争相析出来, 要求相关的化学势必须满足如下不等式:

$$2\Delta\mu_{\text{Bi}} + 3\Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta E_f(\text{Bi}_2\text{O}_3), \quad (3)$$

$$2\Delta\mu_{\text{Bi}} + 4\Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta E_f(\text{Bi}_2\text{O}_4), \quad (4)$$

$$\Delta\mu_{\text{Cr}} + 2\Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta E_f(\text{CrO}_2), \quad (5)$$

$$2\Delta\mu_{\text{Cr}} + 3\Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta E_f(\text{Cr}_2\text{O}_3), \quad (6)$$

$$\Delta\mu_{\text{Cr}} + 3\Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta E_f(\text{CrO}_3), \quad (7)$$

$\Delta E_f(\text{Bi}_x\text{O}_y)$  和  $\Delta E_f(\text{Cr}_i\text{O}_j)$  代表可能存在的二元竞争相形成能。 $\Delta E_f(\text{Bi}_x\text{O}_y)$  可以通过  $\text{Bi}_x\text{O}_y$  的总能减去相应单质晶体/气体的总能得到,  $\Delta E_f(\text{Cr}_i\text{O}_j)$  可以通过  $\text{Cr}_i\text{O}_j$  的总能减去相应单质晶体/气体的总能得到。

表 2 BiCrO<sub>3</sub> 体系和可能存在的二元竞争相的形成能及一元竞争相的内聚能(eV)

化合物	空间组群	形成能/内聚能	实验值
BiCrO <sub>3</sub>	PNMA	-4.904 <sup>a)</sup>	—
BiMnO <sub>3</sub>	C2	-8.431 <sup>b)</sup>	—
BiFeO <sub>3</sub>	R3C	-7.786 <sup>a)</sup>	—
BiNiO <sub>3</sub>	P $\bar{1}$	-6.454 <sup>a)</sup>	—
O <sub>2</sub>	GAS <sub>phase</sub>	3.317 <sup>c)</sup>	2.60 <sup>f)</sup>
Bi	I4/MCM	2.374 <sup>d</sup>	2.18 <sup>f)</sup>
Cr	P63/MMC	3.621 <sup>a)</sup>	4.10 <sup>f)</sup>
Mn	FM3-M	3.867 <sup>a)</sup>	2.92 <sup>f)</sup>
Fe	FM-3M	5.163 <sup>b)</sup>	4.28 <sup>f)</sup>
Ni	P63/MMC	4.826 <sup>b)</sup>	4.44 <sup>f)</sup>
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P212	-6.918 <sup>d)</sup>	-5.96 <sup>g)</sup>
Bi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C12/C1	-6.848 <sup>d)</sup>	—
CrO <sub>2</sub>	P42/MNM	-6.261 <sup>b)</sup>	-6.21 <sup>g)</sup>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R3-CH	-11.717 <sup>b)</sup>	-11.83 <sup>g)</sup>
CrO <sub>3</sub>	C2CM	-2.450 <sup>b)</sup>	—
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	I213	-10.073 <sup>b)</sup>	-9.96 <sup>g)</sup>
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	I4/AMDS	-14.380 <sup>e)</sup>	-14.41 <sup>g)</sup>
MnO <sub>2</sub>	PNMA	-5.505 <sup>b)</sup>	-5.40 <sup>g)</sup>
Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	P121/C1	-13.638 <sup>a)</sup>	—
MnO	FM3-M	-3.221 <sup>a)</sup>	-3.99 <sup>g)</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PNA21	-8.306 <sup>b)</sup>	-8.56 <sup>g)</sup>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	FD3-MZ	-12.097 <sup>e)</sup>	-11.61 <sup>g)</sup>
FeO	FM3-M	-2.938 <sup>a)</sup>	-2.82 <sup>g)</sup>
NiO <sub>2</sub>	C12/M1	-2.054 <sup>b)</sup>	—
NiO	R3-MH	-3.112 <sup>a)</sup>	—

表 2 给出的是总能最低的结构的形成能, a) 表示反铁磁序物质的形成能(是 GGA+U 的计算值)或内聚能(是 GGA 的计算值), b) 表示铁磁序物质的形成能, c) 表示顺磁序物质的形成能, d) 表示无磁性物质的形成能, e) 表示亚铁磁序物质的形成能, f) 表示 T = 0 K 下物质的内聚能实验值<sup>[32]</sup>, g) 表示 T = 300 K 下化合物的形成能实验值<sup>[33]</sup>。

依据以上关系, 可以作出 BiCrO<sub>3</sub> 稳定存在时的相图。(1), (2) 两式限定了化学势在由  $\Delta\mu_{\text{Bi}}$ ,  $\Delta\mu_{\text{Cr}}$ ,  $\Delta\mu_{\text{O}}$  决定三个顶点的四面体内, 原点表示 Bi, Cr, O 均富余; 顶点 X [ $\Delta E_f(\text{BiCrO}_3) = -4.904, 0, 0$ ] 表示 O, Cr 富余, Bi 贫乏; 顶点 Y [0,  $\Delta E_f(\text{BiCrO}_3) = -4.904, 0$ ] 表示 Bi, O 富余, Cr 贫乏; 顶点 Z [0, 0,  $\Delta E_f(\text{BiCrO}_3)/3 = -1.637$ ] 表示 Bi, Cr 富余, O 贫乏。直观起见, 将该四面体投影在  $\Delta\mu_{\text{Bi}}$ ,  $\Delta\mu_{\text{Cr}}$  平面上, 投影是一个三角形(参考图 1(a))。在这个三角形里, 原点 (0, 0) 意味着 Bi, Cr 均富余,  $\Delta\mu_{\text{O}} = \Delta E_f(\text{BiCrO}_3)/3 = -1.637$ , 即 O 贫乏; 点 X (-4.904, 0) 意味着 Bi 贫乏和 Cr 富余; 点 Y (0, -4.904) 意味着 Bi 富余和 Cr

贫乏; 在斜边  $XY$  上的点表示  $\Delta\mu_O = 0$ , O 富余; 每一条和斜边平行的线段都代表  $\mu_O$  等于一个常量, 常量从斜边向点原点不断减少. (1) 式和 (3)–(7)

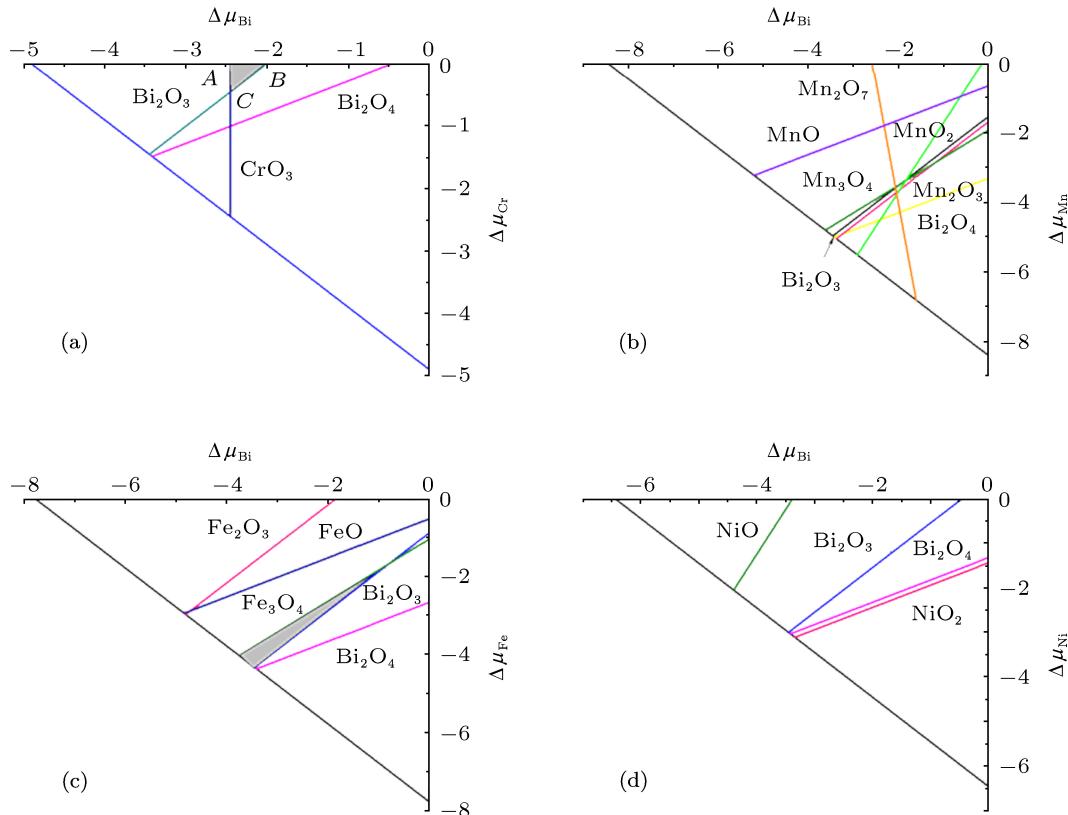
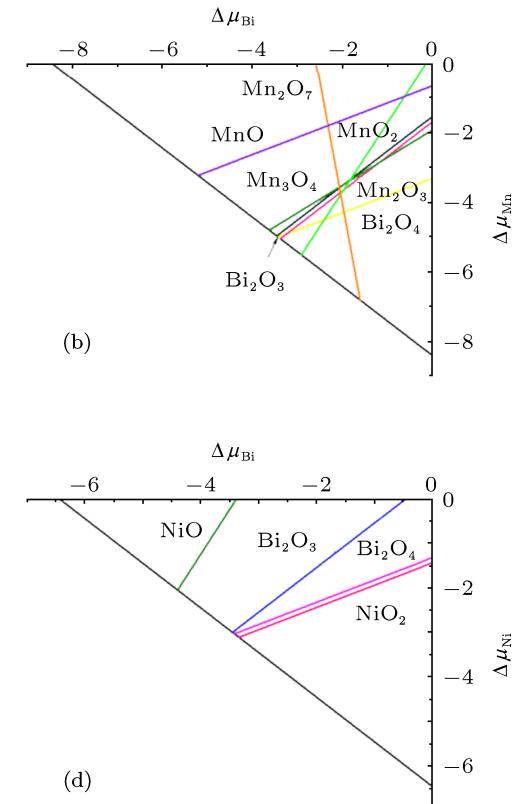


图 1 利用密度泛函计算的  $\text{BiCrO}_3$ ,  $\text{BiMnO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$  和  $\text{BiNiO}_3$  的相图 (化学势稳定区域为灰色区域, 白色区域由于竞争相的存在被排除在外) (a)  $\text{BiCrO}_3$  的相图; (b)  $\text{BiMnO}_3$  的相图; (c)  $\text{BiFeO}_3$  的相图; (d)  $\text{BiNiO}_3$  的相图

从图 1(a) 表示的  $\text{BiCrO}_3$  的相图中可以看出,  $\text{BiCrO}_3$  的稳定区域受到  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$  的限制, 而  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_2$  没有出现在图中, 这是因为它们的化学势比较高, 比较难以形成, 因此对  $\text{BiCrO}_3$  的形成没有影响; 由于竞争相的限制, 使得化学势的稳定区域非常小, 只在  $\Delta\mu_{\text{Bi}} [-2.474, -2.012] \text{ eV}$ ,  $\Delta\mu_{\text{Cr}} [-0.407, 0] \text{ eV}$  和  $\Delta\mu_O [-0.937, -0.674] \text{ eV}$  区域内稳定, 在  $\Delta\mu_{\text{Cr}} = 0$  (即 Cr 富余) 的情况下, 也可以稳定. 如果减小  $\Delta\mu_{\text{Bi}}$ , 则析出  $\text{CrO}_3$  竞争相, 由于  $\text{CrO}_3$  竞争相的形成而使  $\text{BiCrO}_3$  不稳定; 如果减小  $\Delta\mu_{\text{Cr}}$ , 则析出  $\text{Bi}_2\text{O}$ , 再进一步减小  $\Delta\mu_{\text{Cr}}$ , 就析出  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  竞争相, 由于  $\text{Bi}_2\text{O}$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  竞争相的形成也使  $\text{BiCrO}_3$  不稳定. 因为允许的  $\text{BiCrO}_3$  热力学稳定相存在于一个非常小的化学势区域内, 在最佳生长条件下, 一个微小的偏离都会导致竞争相的形成, 所以

式限制化学势稳定区域在  $\Delta\mu_{\text{Bi}}$ ,  $\Delta\mu_{\text{Cr}}$  平面内是三角形  $ABC$ , 如图 1(a). 用同样的方法, 画出  $\text{BiMnO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$  和  $\text{BiNiO}_3$  的相图, 如图 1(b), (c) 和 (d).



要严格控制好  $\text{BiCrO}_3$  的生长环境, 才能制备出高质量的样品材料. 在图 1(b) 表示的  $\text{BiMnO}_3$  的相图中, 没有稳定的化学势区域, 说明在通常情况下  $\text{BiMnO}_3$  很难在热平衡条件下稳定.  $\text{BiMnO}_3$  在常规条件下很难合成, 都是在高温 ( $700$ — $1173$  °C), 高压 (5—6 GPa) 条件下合成的<sup>[34]</sup>. 在图 1(c) 表示的  $\text{BiFeO}_3$  的相图中,  $\text{BiFeO}_3$  的化学势稳定区域比较大,  $\Delta\mu_{\text{Bi}} [-3.444, -0.949] \text{ eV}$ ,  $\Delta\mu_{\text{Fe}} [-4.310, 1.775] \text{ eV}$ ,  $\Delta\mu_O [-1.678, 0] \text{ eV}$ , 这是因为在通常情况下,  $\text{BiFeO}_3$  比较稳定, 所以说它是在室温条件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, 是多铁材料的典型代表<sup>[35]</sup>.  $\text{BiFeO}_3$  的稳定区域受到  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的限制, 如果不断减小  $\Delta\mu_{\text{Bi}}$ , 则相继析出  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  竞争相, 由于这些竞争相的形成而使  $\text{BiFeO}_3$  不稳定;

如果不间断减小  $\Delta\mu_{\text{Fe}}$ , 则相继析出  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  竞争相, 这些竞争相的形成也使  $\text{BiFeO}_3$  不稳定. 图 1(d) 表示的  $\text{BiNiO}_3$  相图中也没有稳定的化学势区域, 同样说明  $\text{BiNiO}_3$  很难在热平衡条件下稳定, 是不易合成的材料, 要在高温, 高压<sup>[4,15]</sup> 条件下才容易合成.

## 4 结 论

通过  $\text{BiCrO}_3$ ,  $\text{BiMnO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{BiNiO}_3$  及其可

能竞争相的总能计算, 利用化学势的热力学平衡原理画出体系的相图. 从相图可以看出这四种材料中,  $\text{BiFeO}_3$  最稳定,  $\text{BiCrO}_3$  次之, 而  $\text{BiMnO}_3$  和  $\text{BiNiO}_3$  很难在热平衡条件下稳定, 所以  $\text{BiMnO}_3$  和  $\text{BiNiO}_3$  的合成条件要求比较苛刻, 样品制备中要多考虑热平衡之外的手段, 如通过衬底的晶格失配、高压等. 由此可见, 要想制备一种材料, 可以先通过计算获得这种材料的相图, 根据相图判断材料的稳定性, 从而粗略地判断其形成条件, 为实验室制备相应的样品提供一定的依据和制备条件上的指导.

- [1] Schmid H 1994 *Ferroelectrics* **162** 317
- [2] Picozzi S, Ederer C 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 303201
- [3] Lampis N, Franchini C, Satta G, Geddo-Lehmann A, Massidda S 2004 *Phys. Rev. B* **69** 064412
- [4] McLeod J A, Pchelkina Z V, Finkelstein L D, Kurmaev E Z, Wilks R G, Moewes A, Solovyev I V 2010 *Phys. Rev. B* **81** 144103
- [5] Nicola A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6694
- [6] Bensaidl D, Nour-Eddine B, Kourdassi A 2011 *Journal of Modern Physics* **2** 642
- [7] Baettig P, Seshadri R, Nicola A 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 9854
- [8] Duan C G 2009 **29** 215 (in Chinese) [段纯刚 2009 物理学进展 **29** 215]
- [9] Ikeda N, Ohsumi H, Ohwada K, Ishii K, Inami T, Kakurai K, Murakami Y, Yoshii K, Mori S, Horibe Y, Kito H 2005 *Nature* **436** 1136
- [10] Yu J, Chu J H 2008 *Chinese Science Bulletin* **53** 2097
- [11] Belik A A, Iikubo S, Kodama K, Igawa N, Shamoto S, Takayama-Muromachi E 2008 *Chem. Mater.* **20** 3765
- [12] Niitaka S, Azuma M, Takano M, Nishibori E, Takata M, Sakata M 2004 *Solid State Ionics* **172** 557
- [13] Carlsson S J E, Azuma M, Shimakawa Y, Takano M, Hewat A, Attfield J P 2008 *Journal of Solid State Chemistry* **181** 611
- [14] Kozlenko D P, Belik A A, Kichanov S E, Mirebeau I, Sheptyakov D V, Strassle T, Makarova O L, Belushkin A V, Savenko B N, Takayama-Muromachi E 2010 *Phys. Rev. B* **82** 014401
- [15] Montanari E, Calestani G, Righi L, Giloli E, Bolzoni F, Knight K S, Radaelli P G 2007 *Phys. Rev. B* **75** 220101
- [16] Ding H C, Shi S Q, Jiang P, Tang W H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8789 (in Chinese) [丁航晨, 施思齐, 姜平, 唐为华 2010 物理学报 **59** 8789]
- [17] Wu Z H, Wang Y L, Chu L Z, Liu B T, Fu G S 2008 **25** 1281 (in Chinese) [吴转花, 王英龙, 褚立志, 刘保亭, 傅广生 2008 原子与分子物理学报 **25** 1281]
- [18] Cai M Q, Yang G W, Cao Y L, Yu W H, Wang L L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 242911
- [19] Kimura T, Kawamoto S, Yamada I, Azuma M, Takano M, Tokura Y 2003 *Phys. Rev. B* **67** 180401
- [20] Chen X Y, Chen L J, Yang X B, Zhao Y J, Ding H C, Duan C G 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 013901
- [21] Anisimov V I, Aryasetiawan F, Lichtenstein A I 1997 *J. Phys. Condens. Matter* **9** 767
- [22] Wang L, Maxisch T, Ceder G 2006 *Phys. Rev. B* **73** 195107
- [23] Wang H, Chen X, Chen X Y, Zhao Y J 2011 *Adv. Mater. Res.* **298** 243
- [24] Solovyev I V, Pchelkina Z V 2008 *New J. Phys.* **10** 073021
- [25] Sosnowskat I, Peterlin-Neumaier T, Steichele E 1982 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15** 4835
- [26] Belik A A, Iikubo S, Yokosawa T, Kodama K, Igawa N, Shamoto S, Azuma M, Takano M, Kimoto K, Matsui Y, Takayama-Muromachi E 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 971
- [27] Atou T, Chiba H, Ohoyama K, Yamaguchi Y, Syono Y 1999 *Journal of Solid State Chemistry* **145** 639
- [28] Ishiwata S, Azuma M, Takano M, Nishibori E, Takata M, Sakata M, Kato K 2002 *J. Mater. Chem.* **12** 3733
- [29] Hobbs D, Hafner J, Spisak D 2003 *Phys. Rev. B* **68** 014407
- [30] Haglund J, Fernandez Guillermet F, Grimvall G, Korling M 1993 *Phys. Rev. Serie 3. B - Condensed Matter* **48** 11685
- [31] C 2009 (in Chinese) [(美)C. 基泰尔著 (项金钟, 吴兴惠译) 2009 固体物理导论 (原著第八版) 化学工业出版社第 38 页]
- [32] Lide D R 2006 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (87th Edition) (5-p6)
- [33] Zhao Y J, Zunger A 2004 *Phys. Rev. B* **69** 075208
- [34] Yao C D, Gong J F, Geng F F, Gao H, Xu Y L, Zhang A M, Tang C M, Zhu W H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5332 (in Chinese) [姚长达, 巩江峰, 耿芳芳, 高虹, 徐云玲, 张爱梅, 唐春梅, 朱卫华 2010 物理学报 **59** 5332]
- [35] 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, Wuttig M, Ramesh R 2003 *Science* **299** 1719

# Theoretical study of structural stabilities of $\text{Bi}_X\text{O}_3$ ( $X = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$ )<sup>\*</sup>

Luo Zui-Fen<sup>1)</sup> Chen Xing-Yuan<sup>2)</sup> Lin Shi-Yuan<sup>2)</sup> Zhao Yu-Jun<sup>2)†</sup>

1) (Guizhou Minzu University, Polytechnic College, Guiyang 550025, China)

2) (Department of Applied Physics, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(Received 6 June 2012; revised manuscript received 11 October 2012)

## Abstract

The stable chemical potential phases of  $\text{Bi}_X\text{O}_3$  ( $X = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$ ) are studied by density functional theory with the consideration of thermodynamics equilibrium conditions. It is found that the  $\text{BiFeO}_3$  and  $\text{BiCrO}_3$  have stable chemical potential regions and are expected to be synthesized, under thermodynamic equilibrium conditions. On the contrary, no stable regions are found for  $\text{BiMnO}_3$  and  $\text{BiNiO}_3$ , indicating that they are hard to synthesize. Therefore the approaches to their preparation under non-thermodynamic equilibrium conditions should be considered.

**Keywords:**  $\text{Bi}_X\text{O}_3$ , structural stability, first-principles

**PACS:** 31.15.es, 04.40.Dg, 75.85.+t

**DOI:** 10.7498/aps.62.053102

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11174082).

† Corresponding author. E-mail: zhaoyj@scut.edu.cn