

# Ge 掺杂增强 Ruddlesden-Popper 结构准二维 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 陶瓷杂化非本征铁电性的物理机制\*

肖志峰<sup>1)</sup> 王守宇<sup>1)†</sup> 戴雅婷<sup>1)</sup> 康新森<sup>1)</sup> 张振华<sup>1)</sup> 刘卫芳<sup>2)‡</sup>

1) (天津师范大学物理与材料科学学院, 天津 300387)

2) (天津大学理学院, 天津市低维功能材料物理与制备技术重点实验室, 天津 300072)

(2024 年 4 月 28 日收到; 2024 年 5 月 20 日收到修改稿)

准二维的杂化非本征铁电体在实现强磁电耦合的单相室温多铁性方面具有很大的潜力, 然而此类陶瓷样品通常有着较高的矫顽场和较低的剩余极化强度, 严重阻碍了对其的研究和应用. 本文成功制备了质量高且单相性较好的具有准二维结构的双层 R-P(Ruddlesden-Popper) 型氧化物  $\text{Sr}_3\text{Sn}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_7$  陶瓷样品, 观察到了较高的剩余极化和与  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  单晶接近的矫顽场. 微量 Ge 元素对 B 位 Sn 掺杂后极化强度显著增强, 同时进一步降低了  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  样品的矫顽场. 结合晶格动力学研究, 对样品的拉曼和红外光谱进行标定, 得出掺杂样品铁电性能的增强可能源于氧八面体倾侧幅度的增大和旋转幅度减小. Berry 相位法和玻恩有效电荷模型进一步证实了铁电性能的增强. 通过紫外可见光光度计测试得到  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  样品的光学带隙为 3.91 eV, 采用 Becke-Johnson 势结合局部密度近似 (MBJ-LDA) 所计算的结果与实验基本一致. 总之, 这项研究为此类杂化非本征铁电体的制备及铁电性能的调控提供了参考, 有望促进铁电陶瓷在各种电容器和非易失性存储器件中的广泛应用.

**关键词:**  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ , 杂化非本征铁电性, 氧八面体倾转, 第一性原理计算

**PACS:** 77.80.-e, 77.80.bg, 78.30.-j, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.73.20240583

## 1 引言

铁电材料能够在外加电场的作用下实现极化的翻转, 因此被广泛应用在非易失性存储器、传感器等器件中<sup>[1,2]</sup>. 2011 年, 一种新型的具有杂化非本征性 (hybrid improper ferroelectricity, HIF) 的铁电体被提出, 这类铁电体的极化并不依赖于赝扬-特勒 (pseudo Jahn-Teller) 效应 (需要含有电子构型为  $d^0$  的金属离子, 如  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  等), 它们的自发极化为次级序参量, 由氧八面体的面内旋转 (rotation) 和面外倾侧 (tilt) 这两个初级序参量耦

合所引起<sup>[3]</sup>. 因此在室温下, 有望在 HIF 体系中获得具有强磁电耦合的单相多铁材料<sup>[4]</sup>. 而在过去的几年中, 已有不少实验结果实现了该体系中的铁电与铁磁的共存<sup>[5,6]</sup>.

具有准二维的双层 R-P(Ruddlesden-Popper) 型氧化物  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  是一种典型的 HIF 材料, 其陶瓷样品的室温铁电性能于 2017 年被首次测得, 所获得的剩余极化值仅为  $0.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 矫顽场约为  $200 \text{ kV}/\text{cm}$ <sup>[7]</sup>. 此外, Xu 等<sup>[8]</sup> 在  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  单晶的 [100] 和 [110] 方向上观察到的极化翻转矫顽场分别为  $39 \text{ kV}/\text{cm}$  和  $47 \text{ kV}/\text{cm}$ , 与  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  基陶瓷相比<sup>[6,9]</sup>,  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  陶瓷较小的铁电极化值和较大

\* 天津市自然科学基金 (批准号: 20JCZDJC00210) 和国家自然科学基金 (批准号: 51572193) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sywang@tjnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wfliu@tju.edu.cn

的矫顽场严重限制了其实际应用,  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  陶瓷中如此高的矫顽场可能与其苛刻的制备条件有关<sup>[10]</sup>. 因此研究人员为了改善其铁电性能进行了一系列的尝试, Liu 等<sup>[10]</sup> 通过  $\text{Ca}^{2+}$  取代  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  陶瓷中的  $\text{Sr}^{2+}$  阳离子, 观察到剩余极化值的略微增大 (在 300 kV/cm 的电场下约为  $0.14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), 但矫顽场却大于 200 kV/cm, 他们将极化的增大归因于氧八面体倾侧和旋转角度增大, 而较大的矫顽场被认为是非极性二次相导致的. 随后他们改进了制备工艺, 采用高能球磨法的方法制备了  $\text{Sr}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Sn}_2\text{O}_7$  陶瓷样品<sup>[11]</sup>, 虽然极化获得了大幅度增强 (在 300 kV/cm 的电场下约为  $0.96 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), 但其矫顽场依然很大 ( $\sim 200$  kV/cm), 他们认为极化的增强是由氧八面体倾侧和旋转的综合作用来决定的. 到目前为止, 大多数研究者的研究都集中在 A 位的取代上, 而对 B 位掺杂的研究很少. Liu 等<sup>[12]</sup> 通过制备  $\text{Sr}_3(\text{Sn}, \text{Zr})_2\text{O}_7$  固溶体陶瓷提出取代 B 位的阳离子能够有效地调节 Sr 基 HIF 的铁电性, 并且他们发现降低非极性二次相的含量同样能够增强极化, 而矫顽场的减小与氧八面体旋转模式振幅的减小有关.

本文通过优化的固相反应法成功制备了高质量的  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  和  $\text{Sr}_3\text{Sn}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_7$  陶瓷样品, 通过实验和第一性原理计算, 系统地研究了它们的晶体结构、晶格振动、铁电性能以及光学性能. 陶瓷样品表现出较高的剩余极化和与单晶接近的矫顽场, 而 Ge 元素的掺杂能够有效地增强陶瓷的极化并降低矫顽场, 铁电性能的增强与  $\text{SnO}_6$  氧八面体倾侧幅度的增大和旋转幅度减小有关. 通过对  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  的声子色散谱进行计算, 分析了  $\text{SnO}_6$  氧八面体的畸变, 同时通过 Berry 相位法和玻恩有效电荷模型对  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  和 Ge- $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  的铁电性的增强进行分析.

## 2 制备和测试

### 2.1 样品的制备方法

根据文献<sup>[13–15]</sup> 报道, 此类 HIF 的陶瓷表面可能存在部分 A 位元素的缺失, 我们认为这可能是由于 SrO 在高温烧结的过程中从陶瓷表面蒸发所导致的, 具体的化学方程式为:  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7 \rightarrow 2\text{SrSnO}_3 + \text{SrO} \uparrow$ . 因此, 本工作在传统的固相反应法上加以改进, 成功制备了高质量的  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$

和  $\text{Sr}_3\text{Sn}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_7$  陶瓷. 首先按照化学计量比选择适量的  $\text{SrCO}_3$  (99.95%),  $\text{SnO}_2$  (99.9%) 和  $\text{GeO}_2$  (99.95%) 作为原材料, 然后额外加入过量 7% mol 的  $\text{SrCO}_3$  原料以补偿高温烧结过程中的蒸发损失, 接着使用无水乙醇和玛瑙研钵充分研磨, 将得到的混合物在 1100 °C 下预烧 10 h. 随后将预烧后的粉末在压片机 22.4 MPa 的压力下压制成厚度为 0.2 mm 左右的圆柱形薄片, 最后将压好的片在马弗炉中进行烧结得到致密的  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  和  $\text{Sr}_3\text{Sn}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_7$  陶瓷, 烧结温度为 1450 °C, 烧结时间为 24 h.

### 2.2 样品的表征

使用德国 Bruker 公司型号为 D8 Advance 的 X 射线衍射仪对所制备的陶瓷样品粉末进行 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 测试, 分析其物相结构. 将样品的两个表面进行抛光处理, 并点上银浆作为上下电极, 然后使用德国 aixPES 公司的 TF-2000 铁电分析仪对陶瓷样品的铁电等电学性能进行测试. 使用日本 Shimadzu Co 公司 UV-3600 型的紫外-可见光光度计进行紫外-可见光吸收光谱测试, 分析其光学带隙. 红外光谱测试使用的是 IRAffinity-1 红外光谱仪. Raman 光谱测试使用的是 M90-ScanPro Advance 光电综合测试系统, 将陶瓷粉末均匀分布在蓝宝石衬底上, 用 532 nm 激光器在 50 倍物镜下曝光 10 s 获得的拉曼光谱. 所测得各项性能均具有良好的重复性.

基于密度泛函理论的第一性原理计算使用 Vienna *ab initio* simulation 软件包 (VASP 5.3.4)<sup>[16,17]</sup>, 采用基于固体的 Perdew-Burke-Ernzerh (PBEsol) 泛函<sup>[18]</sup> 和广义梯度近似 (GGA), 布里渊区采用以  $\Gamma$  为中心的  $6 \times 6 \times 2$  的  $k$  点网格, 平面波截止能量为 500 eV. 能带计算使用 Becke-Johnson 交换关联势<sup>[19]</sup> 结合局域密度近似 (MBJ-LDA). 使用微扰密度泛函方法 (DFPT)<sup>[20]</sup> 结合 Phonopy 代码<sup>[21]</sup> 在  $2 \times 2 \times 1$  的  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  超胞上计算声子谱. 采用基于 Berry 相位法<sup>[22]</sup> 的现代极化理论和玻恩有效电荷模型<sup>[23]</sup> 分别计算了铁电极化, 结构优化和电子自洽的过程中力的收敛标准分别为 0.01 和  $10^{-5}$  eV/Å, 使用 Bilbao Crystallographic server 进行群理论分析及红外和 Raman 活性的判断<sup>[24]</sup>, 使用 Phonopy-Spectroscopy 代码<sup>[25]</sup> 计算了具有红外和 Raman 活性的声子强度, 晶体结构的可视

化使用 VESTA 软件<sup>[26]</sup>.

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 XRD 图谱和物相结构分析

为了进一步分析 Ge<sup>4+</sup>离子掺杂对 Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 陶瓷晶体结构的影响, 利用 FullProf 软件<sup>[27]</sup> 对 XRD 结果进行 Rietveld 拟合精修, 如图 1(a) 所示. 精修结果表明所有样品的衍射峰除少量杂质相外, 均与空间群  $A2_1am$  匹配, 形成了  $n = 2$  的 R-P 型结构, 图中标记了主要衍射峰的晶面指数. 在 Sr<sub>3</sub>Sn<sub>1.99</sub>Ge<sub>0.01</sub>O<sub>7</sub> 陶瓷样品中, (004) 和 (0010) 峰强度均比拟合的值要大, 表明 Ge 的掺杂增强了样品沿着  $c$  轴方向择优取向. 表 1 给出了通过 Rietveld 精修获得的结构参数的详细信息, 可以看到晶胞参数  $c$  和体积  $V$  随着离子半径更小的 Ge 元素的掺杂而减小, 类似的趋势在以往的研究中也有报道<sup>[6]</sup>. 图 1(c), (d) 分别显示了氧八面体的倾侧 ( $\theta_T$ ) 和旋转 ( $\theta_R$ ) 角的示意图. Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的  $\theta_T$  和  $\theta_R$  分别为 6.180° 和 7.909°, 而 Sr<sub>3</sub>Sn<sub>1.99</sub>Ge<sub>0.01</sub>O<sub>7</sub> 的  $\theta_T$  和  $\theta_R$  分别为 7.228° 和 7.312°. 根据公式  $P \propto \alpha Q_R Q_T$ , 其中  $P$  为

自发极化,  $\alpha$  为耦合系数,  $Q_R$  和  $Q_T$  分别为氧八面体旋转和倾侧的振幅<sup>[10]</sup>, Ge 掺杂后, 氧八面体倾侧角度增大, 因此影响了 Sr<sub>3</sub>Sn<sub>1.99</sub>Ge<sub>0.01</sub>O<sub>7</sub> 的自发极化. 而氧八面体旋转角度通常会影响到此类材料的矫顽场<sup>[11,12]</sup>, 因此氧八面体旋转模式角度的减小可能会使得 Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 陶瓷的矫顽场降低, 这些与后文中我们所观测到的铁电性能变化一致. Sn-O1-Sn 键角随着 Ge 掺杂而减小, 这可能与晶体结构的容忍因子  $\tau = (R_A + R_B) / \sqrt{2} (R_B + R_O)$ <sup>[28]</sup> 的减小有关, 其中  $R_A$ ,  $R_B$  和  $R_O$  分别为 A 位、B 位和氧离子的半径, 在 Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 体系的相关研究报道中, Ti-O-Ti 键角随着容忍因子  $\tau$  的减小而减小<sup>[29]</sup>.

#### 3.2 声子色散和声子态密度分析

Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 是  $n = 2$  的 R-P 型杂化非本征铁电体系的一员, 如图 1(b) 所示, 它的晶胞由沿着  $c$  轴的两层钙钛矿 SrSnO<sub>3</sub> 和一层 SrO 交替组合, 其有效维数  $D$  在 2—3 之间, 因此称为准二维 (2D) 结构<sup>[30]</sup>. 这种特殊的结构使其拥有着许多优异且独特的特性, 为了更好地解释这些现象背后的物理机理, 我们计算了 Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 铁电  $A2_1am$  相的声子

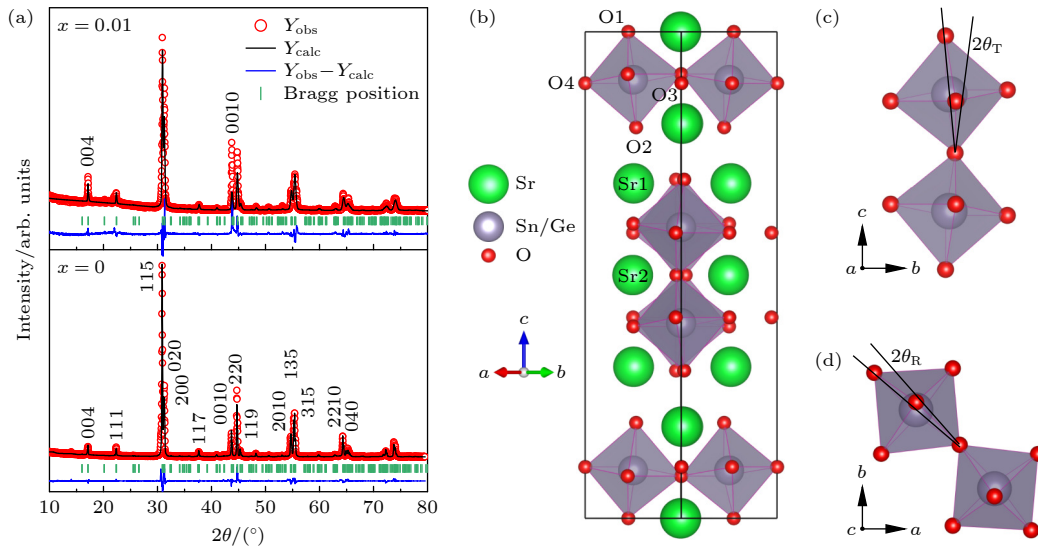


图 1 (a) Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2-x</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>7</sub> ( $x = 0, 0.01$ ) 的室温 XRD 图谱; (b) Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的晶体结构示意图; (c), (d) 分别为氧八面体的倾侧角和旋转角  
Fig. 1. (a) The XRD patterns of Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2-x</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>7</sub> ( $x = 0, 0.01$ ); (b) crystal structure of Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; (c), (d) are the oxygen octahedral tilt angle and rotation angle respectively.

表 1 在室温下根据粉末 XRD 图谱进行 Rietveld 精修结果得出的室温下 Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和 Sr<sub>3</sub>Sn<sub>1.99</sub>Ge<sub>0.01</sub>O<sub>7</sub> 陶瓷的晶胞参数  
Table 1. Structure parameters obtained from rietveld refinement of Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Sr<sub>3</sub>Sn<sub>1.99</sub>Ge<sub>0.01</sub>O<sub>7</sub>.

$x$	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	Sn-O1/Sn-O2	Sn-O3/Sn-O4	Sn-O1-Sn	$\chi^2$
0	5.7073(5)	5.7275(9)	20.6614(6)	675.39(1)	2.0543/2.0157	2.0519/2.0655	165.5724	9.34
0.01	5.7072(9)	5.7279(8)	20.6537(9)	675.17(5)	2.0746/2.0124	2.0469/2.0253	164.5905	7.63

色散谱、原子分辨和方向分辨的声子态密度 ( $g_v$ ) 曲线, 如图 2 所示. 声子谱的路径为  $\Gamma(0, 0, 0) \rightarrow X(1/2, 0, 0) \rightarrow S(1/2, 1/2, 0) \rightarrow \Gamma$ . 在该频谱中没有发现虚频率, 表明该相在 0 K 时是动态稳定的. 从原子分辨的声子色散关系曲线可以看出,  $\text{Sn}^{4+}$  离子对应声子频率范围分布在 0—25 THz, 与  $\text{O}^{2-}$  离子对应声子频率分布范围相同, 这表明  $\text{Sn}^{4+}$  阳离子和  $\text{O}^{2-}$  阴离子形成强的共价键, 且  $g_v(\text{Sn})$  和  $g_v(\text{O})$  在不同频率下同时出现峰, 表明通过共价键连接的 Sn-O-Sn 发生了强烈的 Sn-O 耦合振动; 而  $\text{Sr}^{2+}$  对应的声子贡献主要分布在 0—10 THz 范围内, 这表明  $\text{Sr}^{2+}$  离子与  $\text{SnO}_6$  氧八面体之间为弱杂化, 从而保证了结构的电荷平衡和稳定性. 另外, 在方向分辨的  $g_v$  中, 我们将沿  $c$  轴的振动 (图中标记为  $z$ ) 与  $ab$  平面的振动 ( $xy$  振动) 分开. 在大范围的  $xy$ - $z$  振动耦合中, 我们观察到  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  的三维晶格动力学特征, 即  $g_v(xy)$  和  $g_v(z)$  有不同的频率峰, 由于有限的层厚度、层间相互作用以及层的堆叠, 导致了  $\text{SnO}_6$  氧八面体的旋转和倾侧, 从而产生了杂化非本征铁电性<sup>[3,31,32]</sup>.

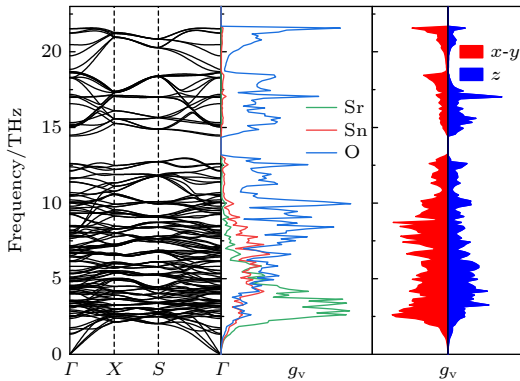


图 2  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  的声子色散谱, 及原子和方向分辨的声子态密度 ( $g_v$ ) 谱

Fig. 2. Phonon dispersions, atom and direction-resolved phonon density of states ( $g_v$ ).

### 3.3 对称性及晶格振动模式分析

为了进一步了解  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  的对称性和振动模式, 我们采用群论的方法对其晶体结构进行分析, 并通过第一性原理的方法计算了  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  的振动模式、红外和 Raman 光谱.  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  的室温铁电相为正交晶系, 空间群为 36 号  $A2_1am$ , 所属的点群为  $mm2(C_{2v})$ . 一个  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  单胞中包含 48 个原子, 而其原胞只有 24 个原子, 根据固体理论<sup>[33]</sup> 可知其共有  $3N(N$  为原子数) 个振动模式, 即 72 个

简正振动模式, 其中 3 个为声学模式, 69 个为光学模式, 即

$$\Gamma = \underbrace{A_1 + B_1 + B_2}_{\text{Acoustic}} + \underbrace{17A_2 + 18A_1 + 16B_1 + 18B_2}_{\text{IR}}. \quad (1)$$

Raman

在布里渊区中心  $\Gamma$  点处, 除去 3 个声学模式, 所有的振动模式均具有 Raman 活性, 而只有  $A_1$ ,  $B_1$  和  $B_2$  模式具有红外活性, 我们计算所得到的声子频率和对称性如表 A1 所示, 该计算的结果与 Smith 等<sup>[34]</sup> 报道的计算数据基本一致.

红外光谱通常用于研究电子-声子相互作用而引起的晶格畸变, 并能够进一步反映化学键的相关信息. 近期有研究指出, 杂化非本征铁电体  $\text{Ca}_3\text{Ru}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_7$  在  $600 \text{ cm}^{-1}$  处观察到明显的红外拉伸模式吸收峰<sup>[35]</sup>, 并将其归因于 Mn—O 键在布里渊区中心  $\Gamma$  点处相对运动产生的声子振动模式. 为了进一步研究  $\text{Ge}^{4+}$  离子掺杂对  $\text{SnO}_6$  八面体的影响, 我们对  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  和  $\text{Sr}_3\text{Sn}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_7$  陶瓷样品进行红外光谱的研究, 如图 3(a) 所示. 同时根据前面第一性原理计算的结果, 将  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  的具有红外活性的振动模式与实验中所测得的吸收峰进行匹配, 并把  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  的光谱特征分配到图 3(a) 中. 结果发现在  $670 \text{ cm}^{-1}$  附近观察到与  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  类似的红外吸收峰, 该峰源于 Sn—O 键中 Sn 和 O 的相对运动所产生的声子振动. 随着 Ge 的掺杂, 红外光谱中吸收峰向较高的振动频率移动, 对应于表 1 中 Sn—O 键键长减小. 此外在  $575$ — $750 \text{ cm}^{-1}$  范围内还存在多个弱的小峰, 我们对这些峰进行了进一步的 Gaussian 拟合分析. 如图 3(b) 所示, 所有样品的峰都可以拟合成 4 个子峰, 并分别对应 Sn—O1 键的增大和 Sn—O2, Sn—O3 与 Sn—O4 键的减小, 这些都进一步证明了  $\text{SnO}_6$  氧八面体的畸变增大, 即 Ge 的掺杂会导致  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  的极化增强, 这与后文中实验和计算的结果相对应. 图 3(c) 所示为两个样品的拉曼光谱图, 样品最强的散射峰在  $598 \text{ cm}^{-1}$  附近, 与已报道的结果基本一致<sup>[10,36]</sup>, 我们进一步在图中标记出了主要的 Raman 峰所对应的振动模式. 此外, Raman 光谱中基本没有观察到  $90, 223$  和  $260 \text{ cm}^{-1}$  这 3 个  $\text{SrSnO}_3$  的散射峰<sup>[37]</sup>, 进一步表明优化制备条件后的样品单相性较好.

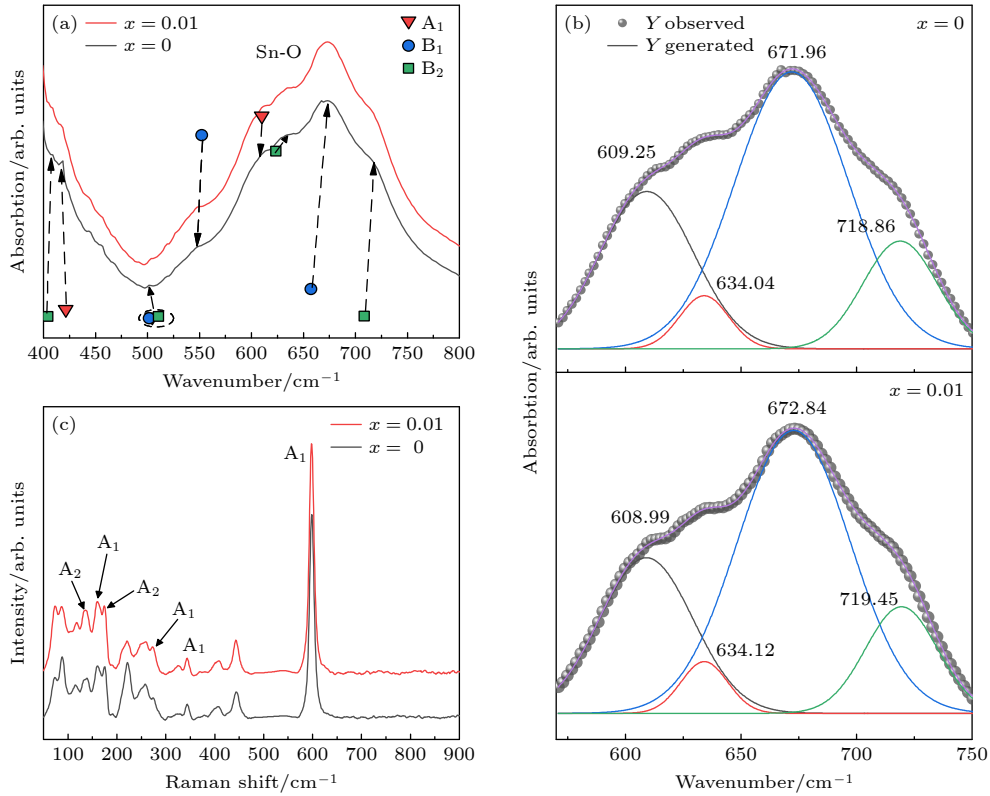


图3  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  和  $\text{Sr}_3\text{Sn}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_7$  陶瓷在室温下的 (a) 红外响应 (彩色符号表示预测的模式位置、对称性和强度); (b) 红外吸收光谱峰拟合和 (c) Raman 光谱

Fig. 3. (a) Infrared response (Colored symbols indicate predicted mode positions, symmetries, and intensities); (b) peak-fitting infrared absorption spectra; (c) Raman spectra of  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sr}_3\text{Sn}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_7$ .

### 3.4 铁电性能分析

图 4(a), (b) 分别为利用 TF-2000 铁电分析仪对  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  和  $\text{Sr}_3\text{Sn}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_7$  陶瓷采用动态电滞回线 (dynamic hysteresis measurement, DHM) 模式测得的室温电滞回线 ( $P$ - $E$ ) 和位移电流曲线 ( $I$ - $E$ ), 测试的频率为 100 Hz. 所有样品的  $P$ - $E$  曲线均表现出典型的电滞回线, 并且在  $I$ - $E$  曲线中能够观察到两个明显的极化翻转电流峰, 表明该材料为典型的室温铁电体. 样品的  $P$ - $E$  曲线与纵轴的交点分别为 0.39 和 0.63  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 表明随着 Ge 元素的掺杂, 样品的剩余极化强度显著提升. 杂化非本征铁电体的铁电性源于氧八面体的旋转和倾侧模式的耦合所引起的 A 位阳离子反铁畸变位移, 因此 Ge 元素的掺杂后极化的增强可能与前文提到的倾侧角的增大有关. 样品的  $I$ - $E$  曲线电流峰所对应的电场分别为 62.3 和 51.5 kV/cm, 正好与氧八面体旋转角度的变化趋势一致.

为了获得  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  和  $\text{Sr}_3\text{Sn}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_7$  陶瓷内禀的铁电性能, 我们还使用脉冲电压测试

(positive up negative down, PUND) 的方法表征了样品的室温电滞回线 (10 Hz), 如图 4(c), (d) 所示. 使用这种方法能够减去测试过程中介电效应和漏电流等非极化因素的影响<sup>[15]</sup>. 而通过 PUND 的方法,  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  和  $\text{Sr}_3\text{Sn}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_7$  陶瓷的剩余极化强度值分别为 0.34 和 0.61  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 相对于使用 DHM 模式测得的数值更小一些, 这正是因为 PUND 的方式避免了非极化部分的贡献. 与 DHM 模式的结果一致, 通过少量掺杂  $\text{Ge}^{4+}$  离子后, 陶瓷样品的剩余极化强度值显著提升, 远高于已有的报道 ( $\sim 0.19 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )<sup>[12]</sup>. 此外, 陶瓷样品的矫顽场分别为 66.9 和 46.3 kV/cm, 与 DHM 模式所测得的结果相似. 该矫顽场远低于已有  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  陶瓷材料的报道 ( $\sim 200 \text{ kV}/\text{cm}$ )<sup>[7,12]</sup>, 与  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  单晶<sup>[8]</sup> 所报道的矫顽场 ( $\sim 39 \text{ kV}/\text{cm}$ ) 接近, 表明我们所制备样品的优异性.

此外, 采用基于 Berry 相位法的现代极化理论<sup>[38]</sup> 计算了  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  和  $\text{Ge-Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  铁电极化, 如图 5 所示, 其中  $\text{Ge-Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  的示意图如图 9(a) 所示, 将晶胞中心位置的一个 Sn 元素替换成 Ge 元素.

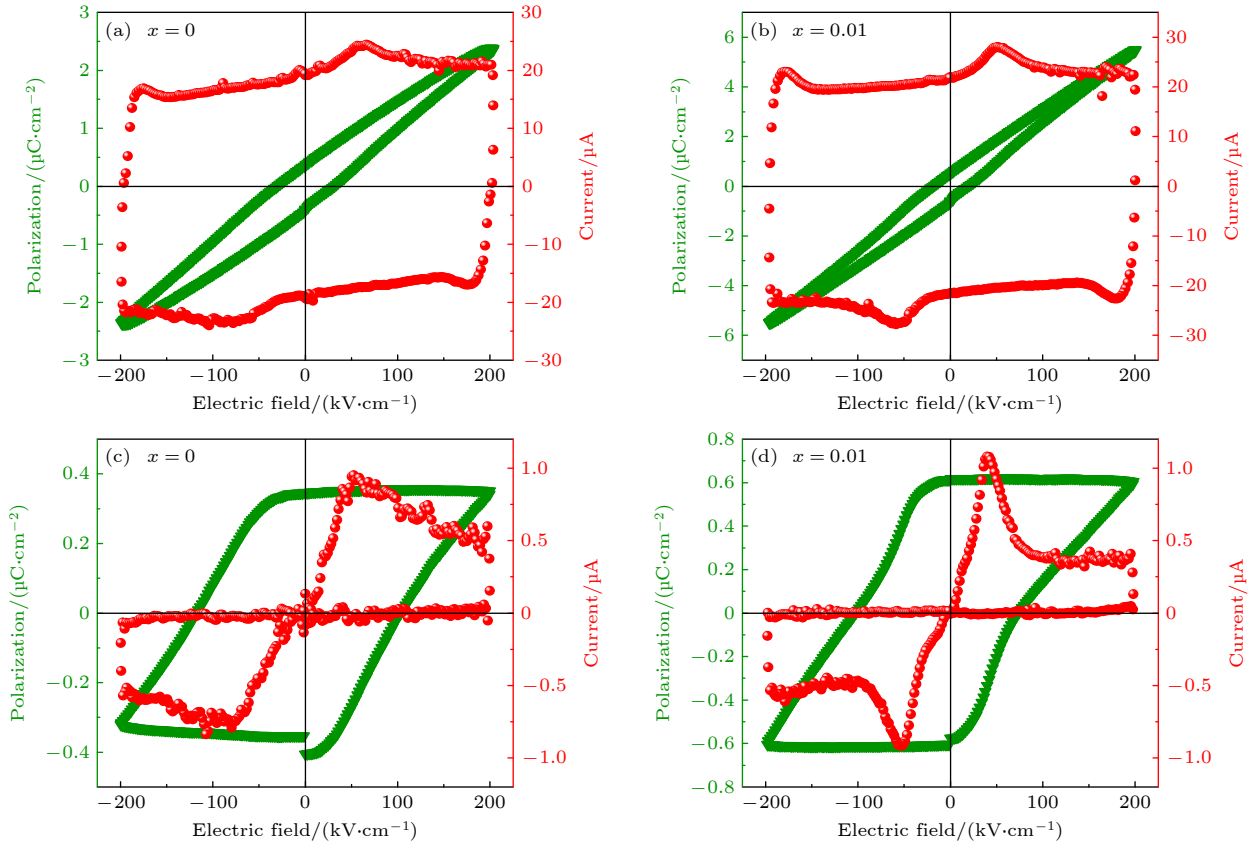


图4 在DHM模式下频率为100 Hz时(a)  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 和(b)  $\text{Sr}_3\text{Sn}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_7$ 陶瓷的 $P$ - $E$ 和 $I$ - $E$ 曲线; (c), (d)  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Sr}_3\text{Sn}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_7$ 陶瓷在10 Hz频率下通过PUND获得的 $P$ - $E$ 和 $I$ - $E$ 曲线

Fig. 4. At frequency of 100 Hz in DHM mode:  $P$ - $E$  loops and displacement current recorded of (a)  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ , (b)  $\text{Sr}_3\text{Sn}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_7$ ;  $P$ - $E$  loops of  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sr}_3\text{Sn}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_7$  ceramics obtained at frequency of 10 Hz by PUND measurement for (c) and (d), respectively.

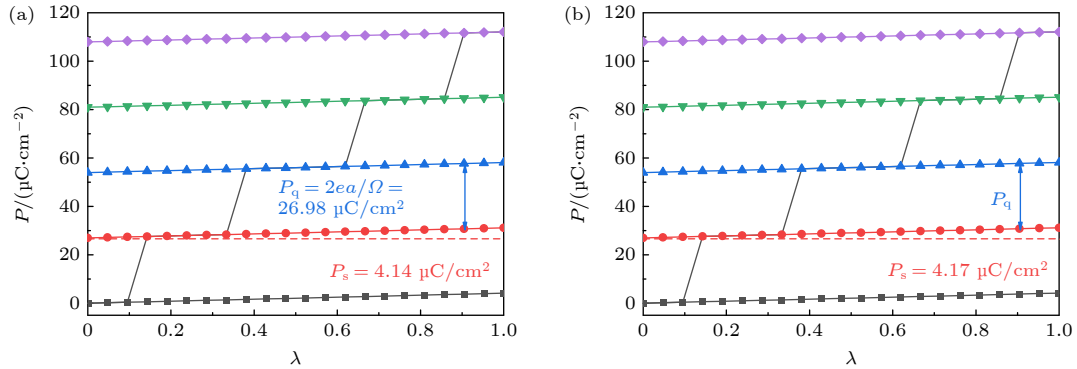


图5 (a)  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 和(b)  $\text{Ge-Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的极化值( $P$ )沿 $A2_1am$ 铁电结构( $\lambda = 1$ )到 $I4/mmm$ 中心对称顺电结构( $\lambda = 0$ )路径的变化  
Fig. 5. The change in polarization  $P$  of  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  and  $\text{Ge-Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  along a path from the ferroelectric structure  $A2_1am$  ( $\lambda = 1$ ) to the centrosymmetric paraelectric structure  $I4/mmm$  ( $\lambda = 0$ ).

由于Born-Karman周期性边界条件<sup>[38]</sup>,总自发极化会受到极化量子( $P_q = ea/\Omega$ )的影响<sup>[39]</sup>,其中 $e$ 是电子的电荷量, $a$ 是极化方向的晶格常数, $\Omega$ 是单胞的体积,则自发极化表示为

$$P_s = P_{\text{fin}} + nP_q - P_{\text{int}}, \quad (2)$$

其中 $n$ 为任意整数, $P_{\text{fin}}$ 为最终状态铁电结构的极化, $P_{\text{int}}$ 为初始状态顺电结构的极化.通过计算可得极化量子数 $P_q = 26.98 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,则 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ge-Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的自发极化值分别为4.14和4.17  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,大于实验所测得的结果( $x = 0$ 时的0.34  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ),这可能是因为在杂化非本征铁电体

的陶瓷样品中较难获得饱和的电滞回线. 计算的极化量子数大约是自发极化值的 6 倍, 这与传统的钙钛矿材料 BaTiO<sub>3</sub> 的结果相同 ( $P_q = 203.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $P_s = 35.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )<sup>[40]</sup>.

为了进一步分析 Ge-Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 铁电极化的来源和机制, 还采用 DFPT 的方法<sup>[20]</sup> 计算了 Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和 Ge-Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的玻恩有效电荷 (Born effective charge, BEC) 张量, 如表 A2 所示, 极化强度具体的计算公式为

$$\Delta P_a \cong \frac{e}{\Omega} \sum_{j\beta} Z_{j\alpha\beta}^* \Delta u_{j\beta}, \quad (3)$$

其中  $\alpha, \beta$  为笛卡尔坐标,  $Z_{j\alpha\beta}^*$  是玻恩有效电荷张量,  $\Delta u_{j\beta}$  是离子  $j$  在笛卡尔坐标  $\beta$  方向的位移. 图 6 为利用玻恩有效电荷模型在  $A2_1am$  空间群得到的 Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和 Ge-Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的分原子和分层极化. 通过这种方法计算出来的总极化强度为 4.15 和  $4.19 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 与我们 Berry 相位法计算的值一致. 该极化值与其他研究组所计算的 Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的极化值 ( $\sim 3.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) 相当<sup>[32]</sup>, 但小于 Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

( $\sim 5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) 和 Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ( $\sim 15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )<sup>[3]</sup>, 这可能源于 Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 有着更大的容忍因子.

岩盐层的 SrO 对总极化的贡献为正, 钙钛矿层的 SrO 和 SnO<sub>2</sub> 层对总极化的贡献为负. 这与 Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的逐层极化贡献机制不同<sup>[29]</sup>, Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的 TiO<sub>2</sub> 对总极化起到正作用. 原因可能与 Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 中位于 SnO<sub>2</sub> 层的 O3 原子较大的玻恩有效电荷和较大的位移有关. 岩盐层的 SrO 对总极化起到主导作用, 这与岩盐层中 Sr2 原子的大的位移有关, 氧八面体旋转和倾侧的变化将对其位移产生影响, 而 Sr 原子的反铁电畸变位移正是杂化非本征铁电体产生极化的直接因素. 随着 Ge 元素的替换, B 位元素对总极化的正贡献增大, 但也导致 O3 原子的负贡献增大, 从而导致 Sn/GeO<sub>2</sub> 层对总极化产生了更多的负贡献. 此外 Sr2 原子也对总极化提供了更大的正贡献, 因此, 虽然 Ge 元素替换后总极化增大, 但是增大的数值较小.

寻求一个有效的方法去降低杂化非本征体系的矫顽场, 增强其铁电响应的能力是目前研究的一大重点. 无论是 Berry 相位法计算的结果, 还是使

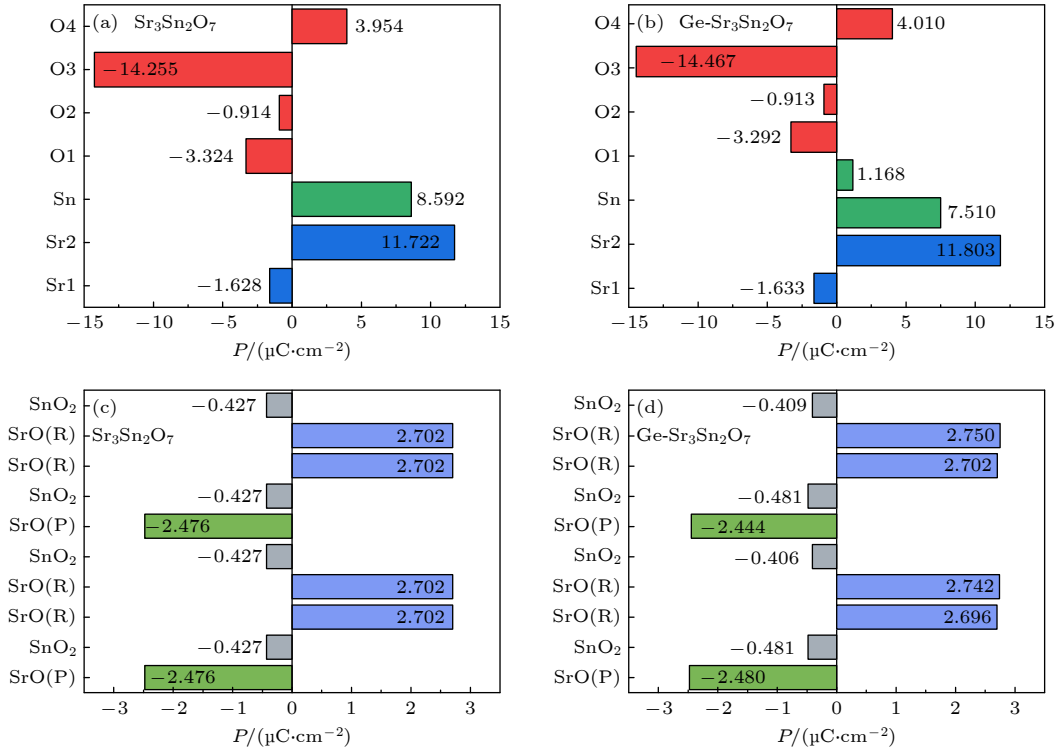


图 6 Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 沿着  $a$  方向 (a) 原子和 (c) 逐层对宏观极化贡献; Ge-Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 沿着  $a$  方向 (b) 原子和 (d) 逐层对宏观极化贡献 (原子标签对应于图 1(b), R 表示岩盐层处, P 表示钙钛矿层处)

Fig. 6. (a), (b) Atomic and (c), (d) layer resolved contributions to macroscopic polarization along  $a$  of Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Ge-Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, respectively (atoms correspond to Fig. 1(b), R represents the layer in rock-salt sheets and P represents the layer in perovskite sheets).

用玻恩有效电荷模型所计算的结果, 均证明了 Ge 元素的掺杂能够有效的提升  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  的铁电性能, 这对后续 R-P 体系乃至其他准二维层状体系的铁电机理研究提供了参考。

### 3.5 光学性能分析

随后, 我们测试了室温下  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  和  $\text{Sr}_3\text{Sn}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_7$  陶瓷的漏电流, 如图 7(a) 所示。  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  陶瓷样品的漏电流密度 ( $J$ ) 与外加电场 ( $E$ ) 曲线在电场轴上呈现不对称, 表明存在内部偏置电场, 内部偏置电场可能是由氧空位和带电载流子的不平衡积累引起的<sup>[5]</sup>。 由于内部偏置电场的存在, 会使得  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  陶瓷样品在被施加正、负电场时, 极化翻转电流曲线 (图 4(a), (c)) 中正负电流峰的数值大小不同, 以及正负向的矫顽场大小不同。 而 Ge 元素掺杂后, 样品的漏电流略微降低, 内部偏置电场消失, 上述现象明显减弱, 表明所制备的样品有着更低的氧空位浓度, 这可能也是  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  陶瓷样品铁电性能增强的原因之一。

$\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  和  $\text{Sr}_3\text{Sn}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_7$  陶瓷的吸收光谱如图 7(b) 所示, 二者的吸收光谱几乎一致, 随着波长的降低, 吸收曲线先较为平缓, 直到 350 nm 之后开始明显迅速增大, 这一吸收的变化通常包含光学带隙的信息, 与  $\text{O}-2\text{p} \rightarrow \text{Sn}-4\text{d}$  电荷转移所对应的带隙有关<sup>[41]</sup>, 并且与高能电子激发相对应。 如图 7(b) 插图所示, 根据光学带隙的计算公式<sup>[42]</sup>, 我们计算了  $\text{Sr}_3\text{Sn}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_7$  的  $(\alpha h\nu)^2$  与  $h\nu$  的关系图, 并通过线性外推法获得了样品的光学带隙值分别为 3.91 和 3.95 eV, 随着 Ge 含量的增大, 带隙值增大。 根据已有研究的报道<sup>[43]</sup>,  $\text{SrSnO}_3$  和  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  的带隙分别为 3.88 和 4.13 eV, 由于随着  $\text{Ge}^{4+}$  离

子的掺杂, 非极性二次相  $\text{SrSnO}_3$  减少, 从而导致了带隙的略微增大。

由于采用 PBE-GGA 的方法计算电子结构通常会低估材料的带隙值<sup>[35]</sup>, 因此我们尝试使用 Becke-Johnson 交换关联势<sup>[19]</sup> 结合局域密度近似 (MBJ-LDA) 来计算  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  和  $\text{Ge-Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  的电子结构, 计算得到的带隙为 3.82 eV, 与我们实验测得的带隙值吻合较好。 图 8 展示了  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  和  $\text{Ge-Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  各个原子不同轨道的投影态密度图。 导带中离导带底更远的位置主要由 Sr 原子的 4d 轨道贡献, 而 Sn 和 O 原子之间有着更强的相互作用, 因此 Sn 的态密度形状比 Sr 原子更具色散性; Sn 的 5s 轨道在导带底以及远离价带顶部分提供主要贡献, Sn 的 4d 轨道在价带顶存在小部分的贡献, 价带顶位置主要由 O 原子的 2p 轨道贡献。 Sn 和 O 分别占据在导带底和价带顶部分, 这表明电子的跃迁会依赖于  $\text{SnO}_6$  八面体的几何结构。 在 Ge 元素掺杂之后, 不同原子的投影态密度图趋势没有发生太大的变化, 但值得注意的是, Ge 原子的 4s 轨道在导带底部取代了 Sn 原子的 5s 轨道的主导地位。

### 3.6 差分电荷密度

键长和键角通常会影响到电荷密度的分布<sup>[44]</sup>, 为了进一步探索 Ge 掺杂后  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  中 Sn 和 O 原子之间的键合性能, 如图 9(b), (c) 所示, 我们计算并绘制了  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  和 Ge 掺杂  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  在 [001] 方向 12.3 Å 处平面的差分电荷密度  $\Delta\rho$ , 红色和蓝色分别表示电子的积累和消耗。  $\Delta\rho$  由公式  $\Delta\rho = \rho_{\text{SC}} - \rho_{\text{NSC}}$ <sup>[42]</sup> 计算, 其中  $\rho_{\text{SC}}$  为自洽电荷密度,  $\rho_{\text{NSC}}$  为非自洽电荷密度。 从图 9 可以看到, 随着 Ge 元

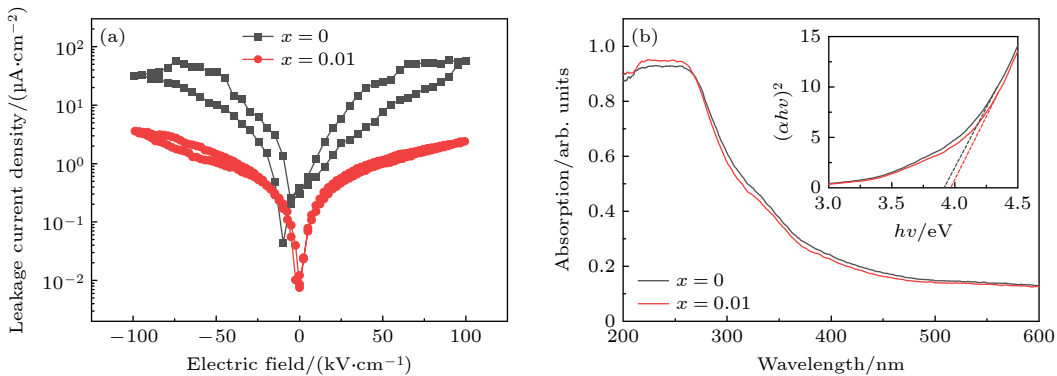


图 7  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  和  $\text{Sr}_3\text{Sn}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_7$  陶瓷的 (a) 漏电流曲线和 (b) 光吸收谱, 插图为  $(\alpha h\nu)^2$  与  $h\nu$  的关系

Fig. 7. (a) The leakage current density as a function of applied electric field for  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sr}_3\text{Sn}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_7$  ceramics; (b) UV-Vis absorption spectra of  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sr}_3\text{Sn}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_7$  ceramics. Inset: a functional relationship of  $(\alpha h\nu)^2$  and  $h\nu$ .



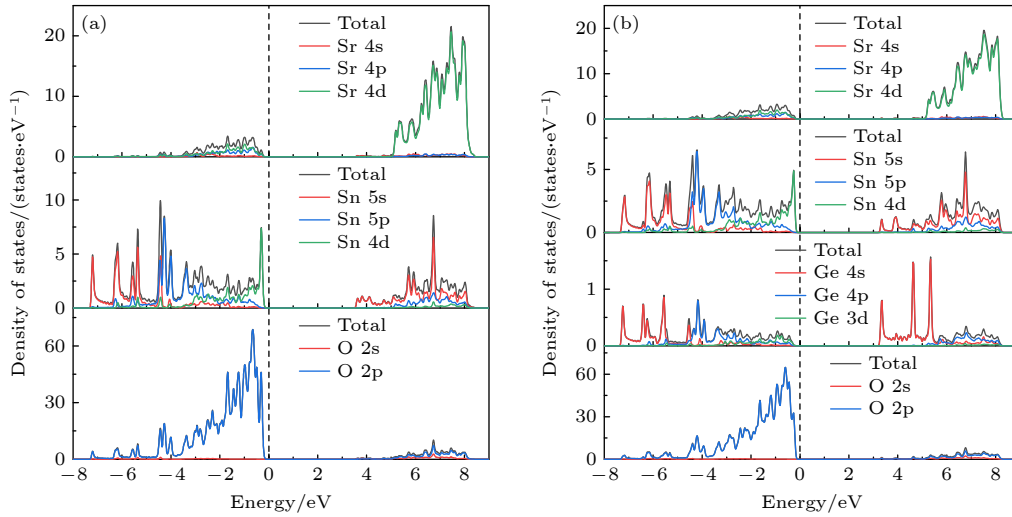

 图 8  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  和  $\text{Ge-Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  中每个原子轨道的态密度

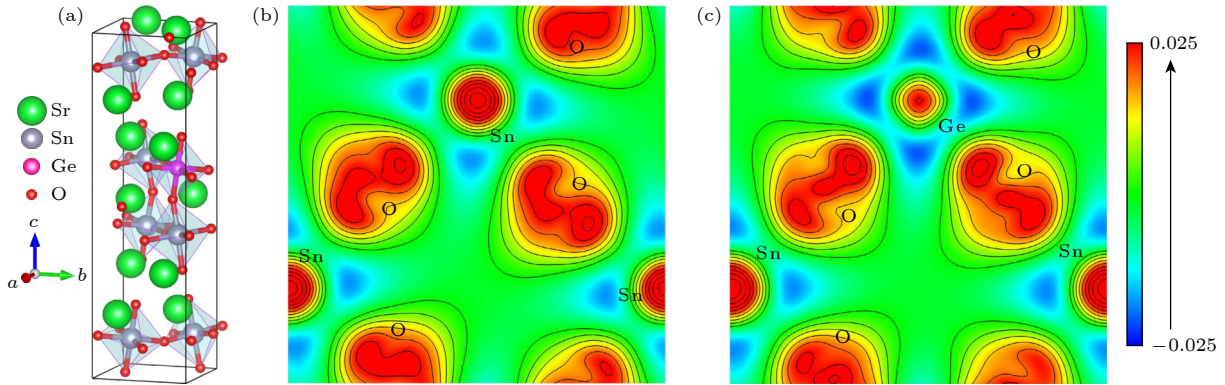
 Fig. 8. Projected density of states (PDOS) of  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  and  $\text{Ge-Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ , respectively.

 图 9 (a)  $\text{Ge-Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  的结构示意图;  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  (b) 和  $\text{Ge-Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  (c) 在 [001] 方向  $12.3 \text{ \AA}$  处平面上的二维差分电荷密度图, 等号线间隔为 0.005

 Fig. 9. (a) The schematic of  $\text{Ge-Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ; the two-dimensional charge density difference of  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  (b) and Ge doped  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  (c) for [001] plane at  $12.3 \text{ \AA}$ .

素的加入, 电子从 Ge 或 Sn 转移到 O, 使得 O 原子周围的电荷浓度增大, 也就意味 Sn—O 键的电负性更强. 因此 Ge 元素的掺杂使得 Sn—O 键键能增大, 键的长度变短, 这一结果与平面内 Sn—O3/O4 键长的精修结果一致.

## 4 结 论

综上所述, 我们通过改进制备方法, 成功制备了高质量的  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  和  $\text{Sr}_3\text{Sn}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_7$  陶瓷, 并在样品中观察到与单晶接近的矫顽场 ( $\sim 46.3 \text{ kV/cm}$ ) 和较大的铁电极化 ( $\sim 0.61 \mu\text{C/cm}^2$ ), 实验结果表明样品铁电性的增强与倾侧的增大和旋转的减小

有关. 此外, 通过不同方法对铁电性的第一性原理计算发现, Ge 离子掺杂后铁电性的增强可能与岩盐层间的 Sr 离子的反铁畸变位移有关. 另一方面, 通过紫外可见光谱测量和 MBJ-LDA 方法计算获得了带隙的大小和位置等光学性质, 计算获得的带隙值与实验结果一致. 本工作为制备单相性较好的杂化非本征铁电体提供了一种思路, 而锗元素的 B 位掺杂能够有效地改善  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  陶瓷的铁电性能, 有利于扩大其在信息存储和光电子器件中的应用潜力.

感谢周伟副教授对计算提供的指导.

附录 A

表 A1  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  (空间群:  $A2_1am$ ) 在  $\Gamma$  点声子频率的计算值 (单位:  $\text{cm}^{-1}$ )  
Table A1. Calculated  $\Gamma$ -point phonon frequencies (in  $\text{cm}^{-1}$ ) of the  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$   $A2_1am$  phase.

Mode	Freq.	Mode	Freq.	Mode	Freq.	Mode	Freq.
A <sub>1</sub> (1)	83.45	A <sub>2</sub> (1)	84.32	B <sub>1</sub> (1)	79.63	B <sub>2</sub> (1)	98.83
A <sub>1</sub> (2)	106.1	A <sub>2</sub> (2)	95.39	B <sub>1</sub> (2)	120.98	B <sub>2</sub> (2)	105.36
A <sub>1</sub> (3)	113.74	A <sub>2</sub> (3)	117.77	B <sub>1</sub> (3)	135.12	B <sub>2</sub> (3)	120.32
A <sub>1</sub> (4)	137.11	A <sub>2</sub> (4)	143.61	B <sub>1</sub> (4)	145.26	B <sub>2</sub> (4)	146.46
A <sub>1</sub> (5)	161.92	A <sub>2</sub> (5)	151.16	B <sub>1</sub> (5)	152.96	B <sub>2</sub> (5)	147.76
A <sub>1</sub> (6)	169.23	A <sub>2</sub> (6)	167.5	B <sub>1</sub> (6)	177.96	B <sub>2</sub> (6)	171.62
A <sub>1</sub> (7)	180.04	A <sub>2</sub> (7)	184.97	B <sub>1</sub> (7)	222.77	B <sub>2</sub> (7)	214.88
A <sub>1</sub> (8)	205.98	A <sub>2</sub> (8)	224.54	B <sub>1</sub> (8)	235.61	B <sub>2</sub> (8)	228.54
A <sub>1</sub> (9)	218.41	A <sub>2</sub> (9)	270.38	B <sub>1</sub> (9)	256.1	B <sub>2</sub> (9)	239.46
A <sub>1</sub> (10)	235.43	A <sub>2</sub> (10)	282.2	B <sub>1</sub> (10)	284.18	B <sub>2</sub> (10)	268.64
A <sub>1</sub> (11)	259.61	A <sub>2</sub> (11)	312.19	B <sub>1</sub> (11)	335.67	B <sub>2</sub> (11)	309.89
A <sub>1</sub> (12)	268.83	A <sub>2</sub> (12)	323.99	B <sub>1</sub> (12)	357.18	B <sub>2</sub> (12)	320.91
A <sub>1</sub> (13)	335.88	A <sub>2</sub> (13)	389.97	B <sub>1</sub> (13)	501.68	B <sub>2</sub> (13)	335.2
A <sub>1</sub> (14)	380.89	A <sub>2</sub> (14)	481.55	B <sub>1</sub> (14)	552.45	B <sub>2</sub> (14)	351.21
A <sub>1</sub> (15)	421.45	A <sub>2</sub> (15)	566.25	B <sub>1</sub> (15)	610.85	B <sub>2</sub> (15)	404.25
A <sub>1</sub> (16)	504.49	A <sub>2</sub> (16)	620.55	B <sub>1</sub> (16)	657.19	B <sub>2</sub> (16)	510.89
A <sub>1</sub> (17)	572.78	A <sub>2</sub> (17)	717.72			B <sub>2</sub> (17)	623.74
A <sub>1</sub> (18)	610.09					B <sub>2</sub> (18)	708.57

表 A2 计算的沿着  $a$  方向各个原子的玻恩有效电荷和从高对称的顺电相  $I4/mmm$  到低对称的铁电相  $A2_1am$  的相对原子位移

Table A2. The calculated Born effective charges and relative atomic displacements along  $a$  direction from the high symmetry  $I4/mmm$  to distorted  $A2_1am$  positions.

Atom	$Z^*$	Atom	$Z^*$	$\Delta x$
Sr1	2.50(6)	Sr1	2.51(3)	-0.04(8)
Sr2	2.33(1)	Sr2	2.34(6)	0.37(2)
Sn	4.22(0)	Sn/Ge	4.25(2)/4.37(7)	0.15(0)
O1	-1.75(2)	O1	-1.73(6)	0.14(0)
O2	-1.93(2)	O2	-1.93(2)	0.03(5)
O3	-2.49(8)	O3	-2.53(4)	0.42(2)
O4	-2.49(8)	O4	-2.53(7)	-0.11(7)

参考文献

[1] Scott J F 2007 *Science* **315** 954  
 [2] Haertling G H 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 797  
 [3] Benedek N A, Fennie C J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 107204  
 [4] Liu X Q, Wu S Y, Zhu X L, Chen X M 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 50 (in Chinese) [刘小强, 吴淑雅, 朱晓莉, 陈湘明 2018 *物理学报* **67** 50]  
 [5] Zhang H W, Yuan K J, Tang H, Zheng P F, Zhou W, Wang C, Liu W F 2023 *J. Solid State Chem.* **325** 124180  
 [6] Wu X X, Wang S Y, Wong-Ng W, Gu Q, Jiang Y, Wang C, Ma S, Liu W F 2021 *J. Adv. Ceram.* **10** 120  
 [7] Wang Y Z, Huang F T, Luo X, Gao B, Cheong S W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1601288  
 [8] Xu X H, Wang Y Z, Huang F T, Du K, Nowadnick E A, Cheong S W 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2003623  
 [9] Gu Q, Liu W F, Wong-Ng W, Wu X X, Wang C, Zhou W, Wang S Y 2021 *J. Electroceram.* **47** 42  
 [10] Lu J J, Liu X Q, Ma X, Fu M S, Yuan A, Wu Y J, Chen X M 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 044101  
 [11] Chen B H, Sun T L, Liu X Q, Zhu X L, Tian H, Chen X M 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 042903  
 [12] Chen Q S, Zhang B H, Chen B H, Liu X Q, Chen X M 2022 *J. Appl. Phys.* **131** 184102  
 [13] Wu H D, Gao Z Y, Cai W, Gao R, Chen D, Chen G, Deng X, Wang Z, Lei X, Wang X Y, Fu C 2022 *Mater. Today Chem.* **26** 101226  
 [14] Fukasawa I, Maruyama Y, Yoshida S, Fujita K, Takahashi H, Ohgaki M, Nagao M, Watauchi S, Gopalan V, Tanaka K, Tanaka I 2023 *J. Cryst. Growth* **615** 127241  
 [15] Xiao Z F, Xiao T Q, Wang S Y, Huang S, Wei B D, Liu W F 2024 *J. Am. Ceram. Soc.* **107** 334  
 [16] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169  
 [17] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758  
 [18] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I, Vydrov O A, Scuseria G E, Constantin L A, Zhou X, Burke K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 136406  
 [19] Becke A D, Johnson E R 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 221101  
 [20] Baroni S, de Gironcoli S, Dal Corso A, Giannozzi P 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 515

- [21] Togo A, Tanaka I 2015 *Scr. Mater.* **108** 1
- [22] Resta R 1994 *Rev. Mod. Phys.* **66** 899
- [23] Meyer B, Vanderbilt D 2002 *Phys. Rev. B* **65** 104111
- [24] Kroumova E, Aroyo M I, Perez-Mato J M, Kirov A, Capillas C, Ivantchev S, Wondratschek H 2003 *Phase Transitions* **76** 155
- [25] Skelton J M, Burton L A, Jackson A J, Oba F, Parker S C, Walsh A 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 12452
- [26] Momma K, Izumi F 2011 *J. Appl. Crystallogr.* **44** 1272
- [27] Wiles D B, Young R A 1981 *J. Appl. Crystallogr.* **14** 149
- [28] Lufaso M W, Woodward P M 2004 *Acta Crystallogr. , Sect. B* **60** 10
- [29] Liu X Q, Chen B H, Lu J J, Hu Z Z, Chen X M 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 242904
- [30] Fawcett I D, Kim E, Greenblatt M, Croft M, Bendersky L A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 6485
- [31] Huang L F, Lu X Z, Rondinelli J M 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 115901
- [32] Mulder A T, Benedek N A, Rondinelli J M, Fennie C J 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 4810
- [33] Huang K 2012 *Solid State Physics* (Beijing: Higher Education Press) p78 (in Chinese) [黄昆 2012 固体物理学 (北京: 高等教育出版社) 第 78 页]
- [34] Smith K A, Ramkumar S P, Harms N C, Clume A J, Xu X, Cheong S W, Liu Z, Nowadnick E A, Musfeldt J L 2021 *Phys. Rev. B* **104** 064106
- [35] Yuan K J, Zhang H W, Gu Q, Xiao T Q, Li Z Y, Wong-Ng W K, Zhou W, Wang C, Wang S Y, Liu W F 2023 *J. Am. Ceram. Soc.* **106** 2455
- [36] Sun X F, Yang X M, Xu C, Gan X C, Zhang W J, Gao Z R, Cai H L, Wu X S 2019 *Chem. Phys. Lett.* **728** 74
- [37] Singh M K, Karan N K, Katiyar R S, Scott J F, Jang H M 2008 *J. Phys. : Condens. Matter* **20** 055210
- [38] Spaldin N A 2012 *J. Solid State Chem.* **195** 2
- [39] Neaton J B, Ederer C, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 014113
- [40] Filip L D, Plugaru N, Pintilie L 2019 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **27** 045008
- [41] Kamimura S, Obukuro Y, Matsushima S, Nakamura H, Arai M, Xu C N 2015 *J. Solid State Chem.* **232** 163
- [42] Tauc J, Grigorovici R, Vanclu A 1966 *Phys. Status.* **15** 627
- [43] Kamimura S, Yamada H, Xu C N 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 091113
- [44] Kumaradhas P, Gopalan R S, Kulkarni G U 1999 *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **111** 569

# Physical mechanism of Ge doping enhanced Ruddlesden-Popper structure quasi-2D $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ceramic hybrid improper ferroelectricity\*

Xiao Zhi-Feng<sup>1)</sup> Wang Shou-Yu<sup>1)†</sup> Dai Ya-Ting<sup>1)</sup> Kang Xin-Miao<sup>1)</sup>  
Zhang Zhen-Hua<sup>1)</sup> Liu Wei-Fang<sup>2)‡</sup>

1) (College of Physics and Materials Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China)

2) (Tianjin Key Laboratory of Low Dimensional Materials Physics and Preparing Technology, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

( Received 28 April 2024; revised manuscript received 20 May 2024 )

## Abstract

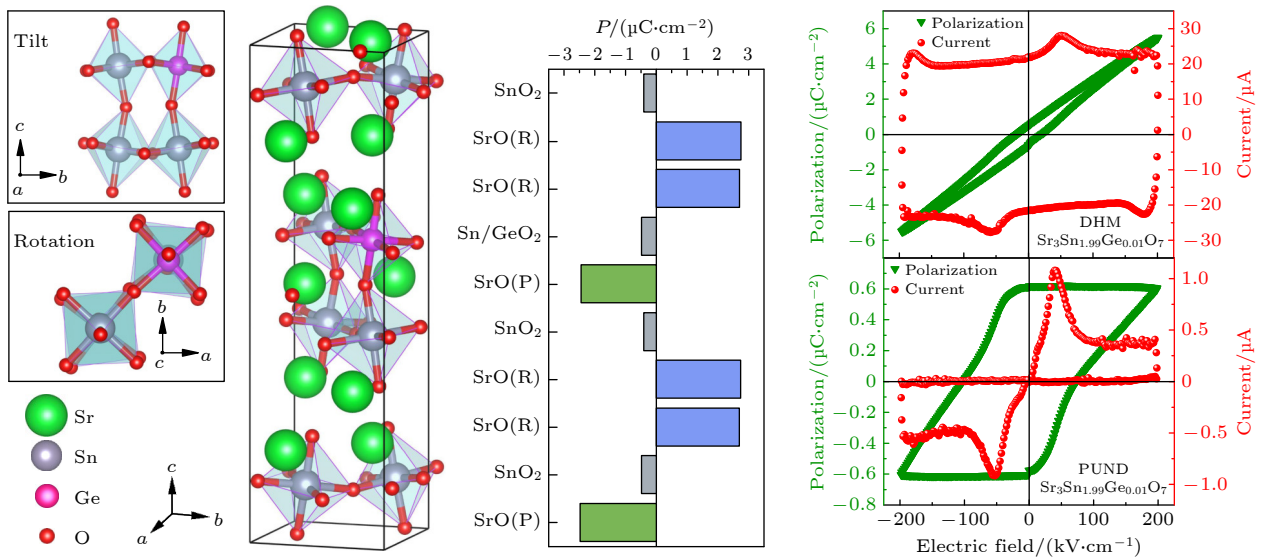
Hybrid improper ferroelectricity with quasi-two-dimensional (quasi-2D) structure has attracted much attention recently due to its great potential in realizing strong magnetoelectric coupling and room-temperature multiferroicity in a single phase. However, recent studies show that there appears high coercive field and low remnant polarization in ceramics, which severely hinders the applications of this material. In this work, high-quality  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sr}_3\text{Sn}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_7$  ceramics with a Ruddlesden-Popper (R-P) structure are successfully prepared, and their crystal structures and electrical properties are investigated in detail. It is found that the  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  ceramic exhibits a lower coercive field that is close to that of  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  single crystal. Moreover, via a small amount of Ge doping, the polarization reaches  $0.34 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  for  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  and  $0.61 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  for

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Tianjin, China (Grant No. 20JCZDJC00210) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51572193).

† Corresponding author. E-mail: sywang@tjnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wfliu@tju.edu.cn

$\text{Sr}_3\text{Sn}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_7$ . Combining crystal lattice dynamic studies, we analyze the Raman and infrared responses of the samples, showing the information about the tilting and rotation of the oxygen octahedra in the samples. The improved ferroelectricity after doping may be attributed to the increased amplitude of the tilt mode and the reduced amplitude of rotation mode. Besides, the enhanced ferroelectric properties through Ge doping and its mechanism are further investigated by the Berry phase approach and the Born effective charge method. Furthermore, via the UV-visible spectra, the optical bandgap is determined to be 3.91 eV for  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  ceramic and 3.95 eV for  $\text{Sr}_3\text{Sn}_{1.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_7$  ceramic. Using the Becke-Johnson potential combined with the local density approximation correlation, the bandgap is calculated and is found to be in close agreement with the experimental result. And the electronic excitations can be assigned to the charge transfer excitation from O 2p to Sn 5s (Ge 4s). The effects of Ge doping on the ability of  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  to gain and lose electrons and the bonding strength of Sn-O bond are analyzed via two-dimensional charge density difference. In conclusion, this study provides insights into the synthesis method and modulation of ferroelectric properties of hybrid improper ferroelectrics  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ , potentially facilitating their widespread applications in various capacitors and non-volatile memory devices.



**Keywords:**  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ , hybrid improper ferroelectricity, oxygen octahedron tilt and rotation, first-principles study

**PACS:** 77.80.-e, 77.80.bg, 78.30.-j, 71.15.Mb

**DOI:** [10.7498/aps.73.20240583](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240583)

Ge掺杂增强Ruddlesden–Popper结构准二维 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 陶瓷杂化非本征铁电性的物理机制

肖志峰 王守宇 戴雅婷 康新淼 张振华 刘卫芳

Physical mechanism of Ge doping enhanced Ruddlesden–Popper structure quasi-2D  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  ceramic hybrid improper ferroelectricity

Xiao Zhi-Feng Wang Shou-Yu Dai Ya-Ting Kang Xin-Miao Zhang Zhen-Hua Liu Wei-Fang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 147702 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240583

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240583>

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

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

$n = 2$  Ruddlesden–Popper  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$  ( $B = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) 非常规铁电性的第一性原理研究

First-principle investigation of hybrid improper ferroelectricity of  $n = 2$  Ruddlesden–Popper  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$  ( $B = \text{Zr}, \text{Hf}$ )

物理学报. 2021, 70(11): 116302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202142>

$\text{SrSnO}_3$ 作为透明导电氧化物的第一性原理研究

First-principles study of  $\text{SrSnO}_3$  as transparent conductive oxide

物理学报. 2023, 72(1): 013101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221544>

二维 $\text{VOBr}_2$ 单层的结构畸变及其磁性和铁电性

Structural, magnetic and ferroelectric properties of  $\text{VOBr}_2$  monolayer: A first-principles study

物理学报. 2022, 71(3): 037101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211516>

$\text{Er}^{3+}$ 掺杂 $\text{TiO}_2$ 的局域结构及电子性质的第一性原理研究

First-principles calculations of local structure and electronic properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{TiO}_2$

物理学报. 2022, 71(24): 246102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221847>

氧原子在氟化石墨烯上扩散的第一性原理计算

First-principles calculations of O-atom diffusion on fluorinated graphene

物理学报. 2023, 72(1): 016801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221630>

蓝宝石冲击消光晶向效应的第一性原理

Crystal-orientation effects of the optical extinction in shocked  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : a first-principles investigation

物理学报. 2020, 69(4): 046201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190955>