



SrBi₄Ti₄O₁₅ 的铁电相变和铁电性

肖小红, 李世春

(中国石油大学(华东) 机电工程学院, 青岛 266580)

摘 要: 通过原子环境计算分析正交相 SrBi₄Ti₄O₁₅(SBTi)的空间键络结构, 根据固体与分子经验电子理论(EET)计算正交相 SrBi₄Ti₄O₁₅(SBTi)的价电子结构, 进而求得晶体中各原子的有效价电子数。根据空间群理论构建 SBTi 铁电-顺电相变过程中的正交顺电结构(*Aama*)和四方顺电结构(*I4/mmm*), 并通过原子坐标分析得到相变过程中晶体内各原子的原子位移。最后根据自发极化与原子位移和原子有效价电子数之间的关系, 求得正交相 SBTi 沿 *a* 轴方向的自发极化强度为 25.81 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 与实验结果和其他理论参考值吻合较好。

关键词: 价电子结构; 经验电子理论; 铁电相变; 原子位移; 自发极化

中图分类号: O641.1

文献标志码: A

Ferroelectric phase transition and ferroelectricity of SrBi₄Ti₄O₁₅

XIAO Xiao-hong, LI Shi-chun

(College of Mechanic and Electronic Engineering,

China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

Abstract: The chemical bonds structures were analyzed by the atomic environment calculation method, and the valence electron structure of orthorhombic phase SrBi₄Ti₄O₁₅ was calculated according to the EET theory, the numbers of the effective valence electrons of each atom in SrBi₄Ti₄O₁₅ were obtained. Furthermore, according to the theory of crystal space group, the structures of orthogonal paraelectric phase (*Aama*) and the tetragonal paraelectric phase (*I4/mmm*) in the ferroelectric-paraelectric phase transition were constructed, and the atomic displacements in the phase transition were calculated by the atomic coordinate analysis. The spontaneous polarization in SrBi₄Ti₄O₁₅ was studied based on the atomic displacements and atomic effective valence electrons numbers. The calculated spontaneous polarization strength in ferroelectric SrBi₄Ti₄O₁₅ along the *a* axis is 25.81 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, which is in good agreement with the experimental and other theoretical results.

Key words: valence electron structure; empirical electron theory; ferroelectric phase transition; atomic displacement; spontaneous polarization

铋层状结构铁电体(BLSF)是由 AURIVILLIUS^[1]于 1949 年发现并最先对其进行晶体描述的, 又称为 Aurivillius 相。其晶体结构由类钙钛矿层($A_{n-1}B_nO_{3n+1}$)²⁻和铋氧层(Bi_2O_2)²⁺沿 *c* 轴有规则地交替排列而成, 化学通式为(Bi_2O_2)²⁺($A_{n-1}B_nO_{3n+1}$)²⁻^[2]。铋层状铁电体作为一种重要的无铅铁电压电材料, 具有优良的铁电性能,

其居里温度高、介电常数小、老化率低、机械品质因数高及谐振频率稳定性好等特点, 特别适用于高温、高频场合^[3], 在高温传感器和信息存储领域具有广阔的应用前景^[4-5]。

SrBi₄Ti₄O₁₅(SBTi)是典型的铋层状结构铁电体, 其相邻 2 个(Bi_2O_2)²⁺层之间夹杂有 4 个类钙钛矿层, 其

中 B 位的 Ti 原子与 O 原子构成 TiO_6 氧八面体, 相邻氧八面体的空隙位置 A 位由 Sr/Bi 原子占据。SBTi 作为位移型铁电体, 其自发极化现象与其晶体结构的对称性密切相关。在居里温度以下时 SBTi 为正交结构, 对称性较低, 具有铁电性, 称为铁电相; 当温度高于居里温度时, SBTi 由正交结构转变为对称性高的四方结构, 自发极化消失, 称为顺电相。REANEY 等^[6]通过实验揭示了 SBTi 的相变过程不是由正交相直接变为四方相, 而是经历了正交铁电-正交顺电-四方顺电的相变过程。HERVOCHES 等^[7]通过实验方法对类钙钛矿层数为偶数的铋层状铁电体的铁电相变和结构性能进行了研究, 结果表明, SBTi 的铁电-顺电相变呈现了空间群为 $A2_1am$ - $Aama$ - $I4/mmm$ 的相变序列, 其中 $A2_1am$ 与 $Aama$ 结构的不同在于沿 a 轴方向贡献自发极化的位移模消失。

自发极化是铁电体的本质特征, 是铁电体铁电性能研究的核心问题。KING-SMITH 等^[8]提出了由价带波函数计算自发极化的 Berry 相方法。RESTA 等^[9]使用该方法计算了简单钙钛矿铁电体 KNbO_3 的自发极化, 并进一步发展了 Berry 相计算方法。他们的研究表明了自发极化与原子位移之间的线性关系, 通常表示为原子位移与其有效电荷乘积之和^[10-11]。对于钙钛矿结构铁电体来说, 与自发极化相关的离子, 其有效电荷要比原子价大好几倍, 这种电荷的增大是由原子杂化引起的^[12-13]。因此, 从电子结构和价键理论的角度能够很好地解释铁电体的自发极化现象。BROWN 等^[14]在 Pauling 化学键理论的基础上, 以离子化合物和离子键为研究前提, 将成键原子之间的键价 s 与键长 d 借助键参数 d_0 联系起来, 建立了键价理论模型, 即 $s = \exp[(d_0 - d)/0.37]$ 。Brown 键价理论可应用于离子晶体结构的解释, 预测以及原子微环境的研究。同样在 Pauling 化学键理论的基础上, 余瑞璜^[15]提出了固体与分子经验电子理论(EET), 该理论构造了原子的多个杂化状态, 对于已知晶体可以通过键距差方法(BLD)^[15-16]计算得到晶体内各原子的稳定杂化状态及价电子结构, 为分析晶体的相变、结合能、熔点及力学性能等物理性能提供了简单有效的方法^[17-19]。EET 理论不仅适用于离子晶体, 也广泛应用于金属材料 and 陶瓷材料的性能研究和材料设计^[20-23]。

铁电体自发极化的产生机制主要是铁电相变中晶体结构对称性的降低, 而晶体结构的对称破缺起因于原子位置的微小改变, 即原子位移。本文作者在不依赖实验的条件下, 从 SBTi 的晶体结构数据入手, 借助空间群理论构建了 SBTi 铁电-顺电相变过程中相关相的晶体结构, 分析了引起晶体结构变化的原子位移。

同时采用 EET 方法计算了正交相 SBTi 的价电子结构, 从电子结构的角度研究了 SBTi 的自发极化现象, 并结合价电子结构及相变中的原子位移计算了正交相 SBTi 的自发极化强度。

1 晶体结构和键络分布

根据文献^[7]可知, 室温下 SBTi 晶体为正交结构, 空间群为 $A2_1am$ (No.36)。晶格常数 $a=0.54507$ nm, $b=0.54376$ nm, $c=4.09841$ nm, 一个晶胞中所含的“分子”数 $Z=4$, 类钙钛矿层中 A 位的 Bi 和 Sr 的原子占位概率(SOF)分别为 0.667 和 0.333。记其原子坐标为 x_1 , y_1 , z_1 , 晶体结构数据如表 1 所列。

表 1 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 的晶体结构数据^[7]

Table 1 Crystal structure parameters of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ^[7]

Atom	Site	x_1	y_1	z_1	SOF
Bi1	4a	0.250	0.258	0.000	0.667
Sr1	4a	0.250	0.258	0.000	0.333
Bi2	8b	0.255	0.248	0.10409	0.667
Sr2	8b	0.255	0.248	0.10409	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

对于已知点阵参数和原子坐标的晶体, 通过原子环境计算^[24](AEC)可以得到晶体的键络结构数据, 包括键长、原子的空间配位数、原子的配对配位数及以任一原子为参考点的局域团簇壳层结构和原子的空间拓扑结构等。对于任一 α 键的等同键数 I_α 可由式(1)求得^[15]:

$$I_\alpha = I_S I_M I_K \quad (1)$$

式中: I_S 为成键原子的配对配位数; I_M 为结构单元内包含的成键原子的数目; I_K 为两成键原子在空间群中占位相关性的参数, 占位相同时值为 1, 占位不同时

值为 2。

由 AEC 方法得到的 SBTi 晶体中各原子的 I_S 、 I_M 值及各共价键的实验键距 d 和等同键数 I_α 分别如表 2 所列。

2 正交相 SBTi 的价电子结构计算

2.1 键距差方法

键距差方法(BLD)^[15-16]是 EET 理论的核心,其理论基础为 EET 中提出的键距公式:

$$D_{n_\alpha}^{u-v} = R_u(1) + R_v(1) - \beta \lg n_\alpha \quad (2)$$

式中: $D_{n_\alpha}^{u-v}$ 为键距; $R_u(1)$ 、 $R_v(1)$ 分别为原子 u 和 v 的单键半距; α 代表结构中所有不可忽略的键; n_α 为 α 键上分布的共价电子对的数目; β 为参数。

对于晶体结构单元中 N 条不同的键, 记最短键 α 为 A, 其他任一键 α' 按键长从小到大分别标记为 B, C, D, ..., N, 由键距公式得到:

$$D_{n_A}^{u-v} - D_{n_{\alpha'}}^{s-t} = R_u(1) + R_v(1) - R_s(1) - R_t(1) + \beta \lg \frac{n_{\alpha'}}{n_A} \quad (3)$$

式中: 脚注 u 和 v , s 和 t 分别表示不同化学键上的两个成键原子。

设 $r_{\alpha'} = \frac{n_{\alpha'}}{n_A}$, 根据结构单元的电中性原则, 得到

$$n_A = \frac{\sum_j n_{cj}}{\sum_\alpha I_\alpha r_\alpha} \quad (4)$$

式中: n_{cj} 为晶体结构单元内原子 j 的共价电子数。

由式(3)和(4)联立可得到 N 个 n_α 值, 将其分别代入 N 个键距方程, 即可得到一组理论键距值 $\bar{D}(n_\alpha)$ 。当选取的原子杂阶符合原子的实际状态时, BLD 计算得到的理论键距应与实验键距一致, 一般在一级近似下, 两者之差的绝对值小于 0.005 nm 即满足判据条件。

2.2 价电子结构计算

在键络结构数据的基础上, 采用 BLD 方法计算正交相 SBTi 的价电子结构。根据原子杂化状态表^[16], 对 Sr 的 7 种杂化、Bi 的 4 种杂化、Ti 的 18 种杂化和 O 的 4 种杂化进行组合试算。原子的杂化状态决定着原子 σ 杂阶中 h 态的成分 C_h 和 t 态的成分 C_t , 以及原子的共价电子数 n_c 、晶格电子数 n_l 、单键半距 $R(1)$ 等参数。根据 EET 判据, 得到满足条件的多个杂阶组

合。采用 EET 计算得到的 n_α 值的大小能够反映键的强度, 形式上对应于 Brown 键价理论^[14]中的键价值。因此, 在键距差较小的值中选择 n_α 值与键价值最为接近的一组杂阶组合, 其杂阶状态及相应的价电子结构如表 2 和 3 所列。

表 2 SrBi₄Ti₄O₁₅ 中各原子杂化状态参数

Table 2 Hybridization state parameters of atoms in SrBi₄Ti₄O₁₅

Atom	σ	C_t	n_l	n_c	$R(1)/\text{nm}$
Bi	1	0	0	5	0.1399
Sr	7	0	0	2	0.1202
Ti	18	1	0	4	0.1053
O	4	1	0	2	0.07895

在 EET 计算中, 任一原子在结构单元内提供的有效价电子数, 可以近似为其贡献在各 α 键上的价电子数的总和。因此对于原子 m , 其有效价电子数 q_m 可以通过式(5)进行近似计算, 原子 m 参与的所有共价键都要进行叠加计算:

$$q_m = \frac{1}{2} \sum I_\alpha^m \cdot n_\alpha^m \quad (5)$$

这里需要指出的是, 对于原子占位概率不为 1 的原子, 在计算时应考虑其占位概率的影响。计算得到的正交相 SBTi 晶体内各原子的有效价电子数如表 4 所列。

3 铁电相变中的原子位移

3.1 构建四方结构 SBTi 晶体

SBTi 晶体的铁电相变过程为正交铁电相 ($A2_1am$)-正交顺电相 ($Aama$)-四方顺电相 ($I4/mmm$)。参考 ABRAHAMS 等^[25-26]和 van AKEN 等^[27]对 YMnO₃ 等晶体的相变分析方法, 根据正交相 SBTi 的晶体结构参数(见表 1), 构建相变过程中高对称相的晶体结构如图 1(a)所示。细直线描述的是正交铁电相 SBTi 的晶胞边界线, 粗直线连接的是为构建四方结构而重新选择的晶胞结构(简称重选晶胞)。俯视图(ab 平面图)可以直观地表现其正交晶胞与重选晶胞的关系(见图 1(b))。

要构建四方结构的 SBTi 晶体, 首先将重选晶胞进行平移, 使 Bi/Sr 原子位于坐标原点, 记平移后重选晶胞中各原子的坐标为 x_1', y_1', z_1' , 则 $x_1' = x_1 - 0.25$,

表 3 SrBi₄Ti₄O₁₅ 的价电子结构

Table 3 Valence electron structure of SrBi₄Ti₄O₁₅

Bond A - B	d/nm	I_S		I_M		I_a	n_a	Bond A - B	d/nm	I_S		I_M		I_a	n_a
		A	B	A	B					A	B	A	B		
Ti2-O5	0.1748	1	1	2	2	4	1.4403	O6-O6	0.2725	2	2	2	2	4	0.0258
Ti1-O2	0.1900	1	1	2	2	4	0.8795	O4-O4	0.2726	2	2	2	2	4	0.0257
Ti1-O7	0.1912	1	1	2	2	4	0.8470	O3-O4	0.2729	1	1	2	2	4	0.0255
Ti2-O4	0.1924	1	1	2	2	4	0.8136	O8-O8	0.2731	2	2	2	2	4	0.0253
Ti2-O8	0.1927	1	1	2	2	4	0.8055	O7-O7	0.2733	2	2	2	2	4	0.0251
Ti1-O3	0.1940	1	1	2	2	4	0.7727	O2-O1	0.2737	1	2	2	1	4	0.0248
Ti1-O7	0.1980	1	1	2	2	4	0.6794	O3-O7	0.2754	1	1	2	2	4	0.0235
Ti2-O4	0.1999	1	1	2	2	4	0.6394	O2-O2	0.2757	2	2	2	2	4	0.0233
Ti1-O2	0.2015	1	1	2	2	4	0.6053	O2-O1	0.2773	1	2	2	1	4	0.0221
Ti2-O8	0.2022	1	1	2	2	4	0.5927	O2-O3	0.2777	1	1	2	2	4	0.0218
Ti1-O1	0.2059	1	2	2	1	4	0.5255	O3-O8	0.2786	1	1	2	2	4	0.0212
Bi3-O6	0.2233	1	1	2	2	4	0.9183	Bi/Sr2-O8	0.2796	1	1	2	2	4	0.1480/0.0781
Bi3-O6	0.2296	1	1	2	2	4	0.7495	O4-O8	0.2798	1	1	2	2	4	0.0204
Bi3-O6	0.2319	1	1	2	2	4	0.6957	O5-O6	0.2809	1	1	2	2	4	0.0197
Ti2-O3	0.2343	1	1	2	2	4	0.2095	O7-O1	0.2814	1	2	2	1	4	0.0194
Bi3-O6	0.2404	1	1	2	2	4	0.5281	O8-O5	0.2829	1	1	2	2	4	0.0184
Bi/Sr2-O4	0.2406	1	1	2	2	4	0.5235/0.2763	O3-O4	0.2846	1	1	2	2	4	0.0174
Bi/Sr1-O1	0.2434	2	2	1	1	4	0.4780/0.2523	O5-O4	0.2847	1	1	2	2	4	0.0174
Bi/Sr2-O8	0.2470	1	1	2	2	4	0.4260/0.2249	O7-O3	0.2853	1	1	2	2	4	0.0170
Bi/Sr2-O4	0.2485	1	1	2	2	4	0.4053/0.2139	O2-O3	0.2862		1	2	2	4	0.0165
Bi/Sr2-O3	0.2493	2	2	2	2	8	0.3949/0.2085	O2-O7	0.2863	1	1	2	2	4	0.0165
Bi/Sr1-O2	0.2558	2	1	1	2	4	0.3198/0.1688	O8-O5	0.2867	1	1	2	2	4	0.0163
Bi/Sr2-O2	0.2629	1	1	2	2	4	0.2542/0.1342	O5-O4	0.2892	1	1	2	2	4	0.0150
Bi3-O5	0.2633	1	1	2	2	4	0.2512	O5-O6	0.2935	1	1	2	2	4	0.0131
Bi/Sr1-O7	0.2645	4	2	1	2	8	0.2416/0.1275	O5-O6	0.2980	1	1	2	2	4	0.0113
O2-O7	0.2659	1	1	2	2	4	0.0319	Bi/Sr2-O3	0.3010	2	2	2	2	8	0.0738/0.0390
O8-O4	0.2679	1	1	2	2	4	0.0299	Bi/Sr1-O1	0.3036	2	2	1	1	4	0.0680/0.0359
Bi3-O5	0.2683	1	1	2	2	4	0.2135	O5-O6	0.3118	1	1	2	2	4	0.0072
O8-O3	0.2694	1	1	2	2	4	0.0285	Bi/Sr2-O7	0.3146	2	2	2	2	8	0.0475/0.0251
O6-O6	0.2719	2	2	2	2	4	0.0263	Bi/Sr1-O2	0.3164	2	1	1	2	4	0.0449/0.0237
O7-O1	0.2725	1	2	2	1	4	0.0258	Bi/Sr2-O2	0.3205	1	1	2	2	4	0.0392/0.0207

$\beta=0.71$ $|\Delta D(n_a)|=0.0018\text{ nm}$

表 4 SrBi₄Ti₄O₁₅ 中各原子的有效价电子数

Table 4 Effective valence electrons number of SrBi₄Ti₄O₁₅

Bi1	Sr1	Bi2	Sr2	Bi3	Ti1	Ti2	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8
2.788	1.471	5.657	2.987	6.713	8.619	9.002	2.156	4.439	3.887	4.825	4.047	6.094	4.396	4.135

$y_1'=y_1-0.258$, $z_1'=z_1$ 。图 2 所示为平移后的重选晶胞底面示意图。虚线和粗实线所连接的结构分别为平移前后 A 位 Bi/Sr 原子相连形成的晶胞底面结构($c=0$)。通过对比研究发现 :位于重选晶胞晶界面上的原子(见图

1 , 忽略误差的影响 , 即为位于 mm' , nn' , oo' , pp' 线上的 O2 , O4 , O6 , O7 及 O8 原子) , 由于它们在原正交晶胞和重选晶胞内的占位相同 , 因此其原子坐标在平移后仍保持不变 , 即这些原子的坐标值 $x_1'=x_1$,

$y_1'=y_1, z_1'=z_1$ 。重选晶胞的 a', b' 轴分别沿 Bi/Sr 原子的连线方向。图 3 所示为原正交晶胞和重选晶胞的晶格常数关系。其晶胞底面两条对角线的长度分别为原正交相 SBTi 晶体的晶格常数 a, b , 由于其长度略有差异, 因此重选晶胞的晶格常数 $a' \neq b'$, 晶胞为正交结构。

将铁电相变中正交顺电相($Aama$)的原子坐标记为 x_2, y_2, z_2 , 其值可查询 Wyckoff 占位得到。通过对相变前后晶胞内的原子坐标进行对比分析, 即可得到各

原子的相对坐标差, 数据如表 5 所列。表 5 中正交晶胞 $Amam$ (No.63)的 Wyckoff 占位为: $4a(0,0,0), (0,0,1/2), 8f(0,y,z), (0,-y,z+1/2), (0,y,-z+1/2); (0,-y,-z)$ 。晶胞内所含“分子”数 $Z=4$ 。各方向相对坐标差 $\Delta x_{1-2}=x_1'-x_2, \Delta y_{1-2}=y_1'-y_2, \Delta z_{1-2}=z_1'-z_2$ 。由表 5 中原子的坐标差可以看出, 在正交铁电相($A2_1am$)—正交顺电相($Amam$)的相变过程中, b 轴和 c 轴方向几乎无位移, 原子位移主要沿 a 轴方向。根据图 3 中原正交相晶胞与重选晶胞的几何关系, 得到正交顺电相

表 5 重选晶胞和正交顺电相中各原子坐标

Table 5 Atomic coordinates of reselection cell and orthogonal paraelectric phase

Atom	$A2_1am$				$Amam$				Δx_{1-2}	Δy_{1-2}	Δz_{1-2}
	Site	x_1'	y_1'	z_1'	Site	x_2	y_2	z_2			
Bi1	$4a$	0.000	0.000	0.000	$4a$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sr1	$4a$	0.000	0.000	0.000	$4a$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Bi2	$8b$	0.005	-0.010	0.10409	$8f$	0.000	-0.010	0.10409	0.005	0.000	0.000
Sr2	$8b$	0.005	-0.010	0.10409	$8f$	0.000	-0.010	0.10409	0.005	0.000	0.000
Bi3	$8b$	-0.005	0.005	0.21881	$8f$	0.000	0.005	0.21881	-0.005	0.000	0.000
Ti1	$8b$	0.027	-0.008	0.45032	$8f$	0.000	-0.008	0.45032	0.027	0.000	0.000
Ti2	$8b$	0.018	-0.016	0.34697	$8f$	0.000	-0.016	0.34697	0.018	0.000	0.000
O1	$4a$	0.056	-0.055	0.500	$4a$	0.000	0.000	0.500	0.056	-0.055	0.000
O2	$8b$	0.080	0.462	0.0515	$8f$	0.000	0.462	0.0515	0.080	0.000	0.000
O3	$8b$	0.051	0.040	0.40348	$8f$	0.000	0.040	0.40348	0.051	0.000	0.000
O4	$8b$	0.023	0.505	0.14058	$8f$	0.000	0.505	0.14058	0.023	0.000	0.000
O5	$8b$	0.036	-0.046	0.30456	$8f$	0.000	-0.046	0.30456	0.036	0.000	0.000
O6	$8b$	0.010	0.502	0.2502	$8f$	0.000	0.502	0.2502	0.010	0.000	0.000
O7	$8b$	0.017	0.481	0.457	$8f$	0.000	0.481	0.457	0.017	0.000	0.000
O8	$8b$	0.047	0.516	0.352	$8f$	0.000	0.516	0.352	0.047	0.000	0.000

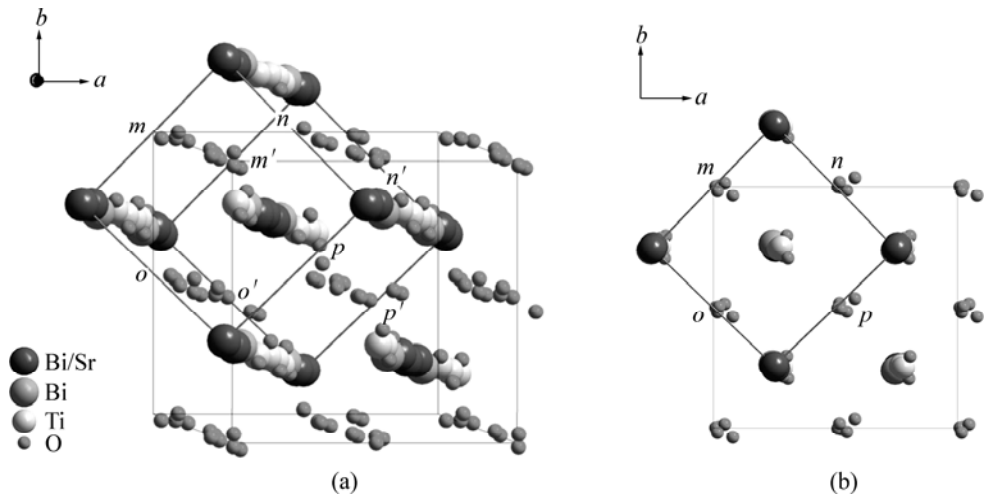


图 1 原正交晶胞和重选晶胞的结构图

Fig. 1 Structure of original orthogonal cell and reselection cell: (a) Structure relationship between original orthogonal cell and reselection cell; (b) Top view of cell structure

的晶格常数 $a'=0.38542\text{ nm}$, $b'=0.3845\text{ nm}$, $c'\approx c=4.09841\text{ nm}$ 。晶胞内某些原子会继续发生微小位移使晶胞变形为四方结构, 将四方相 $\text{SBTi}(I4/mmm$, No.139)的原子坐标标记为 x_3 、 y_3 、 z_3 。根据坐标分析方法, 得到正交顺电相($Amam$)至四方相($I4/mmm$)中各原子的相对坐标差(见表 6)。表 6 中, 四方晶胞($I4/mmm$, No.139)的 Wyckoff 占位为: $2a(0, 0, 0)$ 、 $2b(0, 0, 1/2)$ 、 $4e(0, 0, z)$ 、 $(0, 0, -z)$ 、 $4d(0, 1/2, 1/4)$ 、 $(1/2, 0, 1/4)$ 、 $8g(0, 1/2, z)$ 、 $(1/2, 0, z)$ 、 $(0, 1/2, -z)$; $(1/2, 0, -z)$ 。晶胞内所含“分子”数 $Z=2$ 。各方向相对坐标差 $\Delta x_{2-3}=x_2-x_3$, $\Delta y_{2-3}=y_2-y_3$, $\Delta z_{2-3}=z_2-z_3$ 。

通过坐标分析方法构建的四方相($I4/mmm$)SBTi 晶体中, O2 等同于正交相($Amam$)中的 O2 和 O7, 其 z 值为正交相中 O2 和 O7 的平均值; O4 等同于正交相中的 O4 和 O8, 其 z 值为正交相中 O4 和 O8 的平均值, 各原子的占位及坐标值均与文献[7]中的实验数据一致, 最大误差不超过 1%。

3.2 计算原子位移

位移型铁电体在铁电相变中, 其晶体内的原子位置发生偏离, 位移的大小是决定自发极化和其他铁电性能的重要因素之一。根据表 5 和 6 中各原子相变前后的相对坐标差计算相变中的原子位移 Δu_a , Δu_b 和 Δu_c [25], 结果如表 7 所列。

$$\Delta u_a = \Delta x \cdot a$$

(6)

$$\Delta u_b = \Delta y \cdot b$$

(7)

表 6 四方顺电相 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 的原子坐标

Table 6 Atomic coordinates of tetragonal paraelectric phase $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

Atom	<i>Amam</i>				<i>I4/mmm</i>				Δx_{2-3}	Δy_{2-3}	Δz_{2-3}
	Site	x_2	y_2	z_2	Site	x_3	y_3	z_3			
Bi1	4a	0.000	0.000	0.000	2a	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sr1	4a	0.000	0.000	0.000	2a	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Bi2	8f	0.000	-0.010	0.10409	4e	0.000	0.000	0.10409	0.000	-0.010	0.000
Sr2	8f	0.000	-0.010	0.10409	4e	0.000	0.000	0.10409	0.000	-0.010	0.000
Bi3	8f	0.000	0.005	0.21881	4e	0.000	0.000	0.21881	0.000	0.005	0.000
Ti1	8f	0.000	-0.008	0.45032	4e	0.000	0.000	0.45032	0.000	-0.008	0.000
Ti2	8f	0.000	-0.016	0.34697	4e	0.000	0.000	0.34697	0.000	-0.016	0.000
O1	4a	0.000	0.000	0.500	2b	0.000	0.000	0.500	0.000	0.000	0.000
O2	8f	0.000	0.462	0.4485	8g	0.000	0.500	0.45275	0.000	-0.038	-0.004
O3	8f	0.000	0.040	0.40348	4e	0.000	0.000	0.40348	0.000	0.040	0.000
O4	8f	0.000	0.505	0.3594	8g	0.000	0.500	0.3557	0.000	0.005	0.004
O5	8f	0.000	-0.046	0.30456	4e	0.000	0.000	0.30456	0.000	-0.046	0.000
O6	8f	0.000	0.502	0.2502	4d	0.000	0.500	0.250	0.000	0.002	0.000
O7	8f	0.000	0.481	0.457		0.000	0.500	0.45275	0.000	-0.019	0.004
O8	8f	0.000	0.516	0.352		0.000	0.500	0.3557	0.000	0.016	-0.004

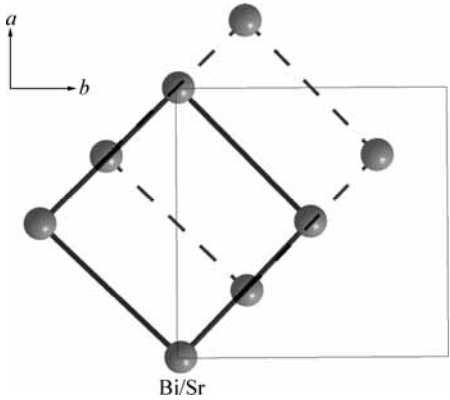


图 2 平移后的重选晶胞底面示意图

Fig. 2 Bottom surface schematic diagram of shifted reselection cell

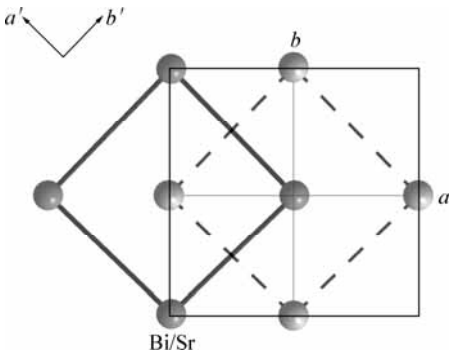


图 3 原正交晶胞和重选晶胞的晶格常数关系

Fig. 3 Relationship of lattice constant between original orthogonal cell and reselection cell

$$\Delta u_c = \Delta z \cdot c \quad (8)$$

由表 7 可得, SBTi 晶体由正交铁电相($A2_1am$)经正交顺电相($Amam$)变为四方顺电相($I4/mmm$)的过程中, 其原子位移主要发生在 ab 平面, c 方向上的位移很小, 较其晶格常数 c 可忽略不计。图 4 所示为相变过程中各原子在 ab 平面内的位移矢量图。 $\sum \Delta u_i$ 为位移矢量和, i 方向近似平行于 a 方向。根据几何关系得到晶胞内任一 m 类原子在 i 方向上的位移分量 Δu_i^m (见表 7)。

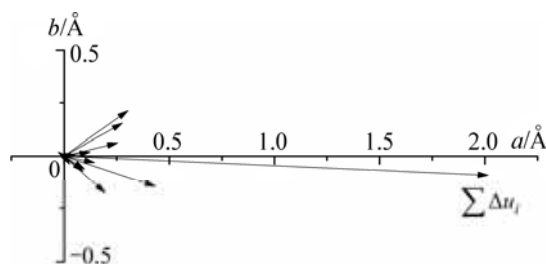


图 4 原子在 ab 平面内的位移矢量图

Fig. 4 Atomic displacement vector schematic diagram in ab plane

表 7 相变过程中的原子位移

Table 7 Atomic displacements during phase transitions

Atom	$\Delta u_a/\text{\AA}$	$\Delta u_b/\text{\AA}$	$\Delta u_c/\text{\AA}$	$\Delta u_i^m/\text{\AA}$
Bi1	0.0	0.0	0.0	0.0
Sr1	0.0	0.0	0.0	0.0
Bi2	0.027	-0.038	0.0	0.029
Sr2	0.027	-0.038	0.0	0.029
Bi3	-0.027	0.019	0.0	0.028
Ti1	0.147	-0.031	0.0	0.148
Ti2	0.098	-0.062	0.0	0.101
O1	0.305	-0.299	0.0	0.295
O2	0.436	-0.146	-0.164	0.442
O3	0.278	0.154	0.000	0.271
O4	0.125	0.019	0.164	0.124
O5	0.196	-0.177	0.0	0.204
O6	0.055	0.008	0.0	0.054
O7	0.093	-0.073	0.164	0.096
O8	0.256	0.062	-0.164	0.253

4 正交相 SBTi 的自发极化强度

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。IRIE 等^[28]通过实验得到极化方向

沿 $a(b)$ 轴时, SBTi 单晶的饱和剩余极化(P_r)达到 $29 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。HERVOCHES 等^[7]在点电荷模型的基础上计算了室温下 SBTi 的自发极化强度(P_s)为 $23.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。SBTi 晶体顺电-铁电相变过程中, 四方结构晶胞内的原子将沿其底面对角线方向发生偏离, 导致两条对角线的长度产生差异, 较长的对角线对应于正交相($A2_1am$)晶胞中的 a , 较短的对角线对应于 b , 自发极化方向沿 a 方向, 晶体呈现出铁电性。根据自发极化强度与原子位移之间的线性关系^[10-11, 22], 本文作者结合 EET 理论, 将自极化强度(P_s)近似表示为相变中各原子的原子位移与其有效价电子数的乘积之和。即:

$$P_s = \frac{2e}{V} \sum_m q_m \cdot \Delta u_i^m \quad (9)$$

式中: Δu_i^m 为相变中 m 原子沿 i 方向的位移; q_m 为 m 原子的有效价电子数; V 为单位晶胞体积。

将表 4 和 7 中的相关数据代入式(9), 计算得到铁电相 SBTi 晶体沿 a 轴的自发极化强度为 $25.81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 与文献[7]中的理论值 $23.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 吻合较好。

5 结论

1) 根据 EET 电子理论计算了正交相 SBTi 的价电子结构, 其价电子结构中 Sr、Bi、Ti、O 原子杂分分别为 7, 1, 18, 4。在此基础上得到了正交相 SBTi 中各原子的有效价电子数, 结果显示铋氧层中的 Bi 离子与 TiO_6 氧八面体中 Ti 离子的有效价电子数较其原子价差别较大, 说明晶体结构变形造成的铋氧层及氧八面体 TiO_6 成键状态及电子结构的变化对自发极化的贡献较大。

2) 根据空间群理论, 在铁电相 SBTi 晶体数据的基础上, 构建了 SBTi 铁电相变中正交顺电相($Amam$)和四方顺电相($I4/mmm$)的晶体结构, 其四方相结构的晶格常数及各原子的空间占位和坐标均与实验数据符合较好。

3) 通过相变过程中各原子的坐标变化计算了对应原子的相对位移, SBTi 晶体由正交相转变为四方相的过程中, 各原子位移矢量求和后沿 a 轴方向, 即自发极化出现在 a 轴方向。同时, 相变分析验证了正交铁电相($A2_1am$)和正交顺电相($Amam$)的不同之处在于 a 轴方向上的原子位移。

4) 根据铁电体自发极化理论, 给出了自发极化强度与原子位移及有效价电子数之间的关系式, 计算得到正交相 SBTi 沿 a 轴方向的自发极化强度为 $25.81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 与实验和理论参考值吻合较好。

REFERENCES

- [1] AURIVILLIUS B. Mixed bismuth oxides with layer lattices. 1. The structure type of $\text{CaNb}_2\text{Bi}_2\text{O}_9$ [J]. Arkiv for Kemi, 1950, 1(5): 463–480.
- [2] FRIT B, MERCURIO J P. The crystal chemistry and dielectric properties of the Aurivillius family of complex bismuth oxides with perovskite-like layered structures[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1992, 188: 27–35.
- [3] 黄新友, 童晓峰, 徐国强, 梁婉婷, 唐 豪. $\text{MBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 基陶瓷的研究现状与发展趋势[J]. 电子元件与材料, 2013, 32(1): 79–84.
HUANG Xin-you, TONG Xiao-feng, XU Guo-qiang, LIANG Wan-ting, TANG Hao. Research and development of $\text{MBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ -based ceramics[J]. Electronic Components and Materials, 2013, 32(1): 79–84.
- [4] 张发强, 李永祥. 铋层状结构铁电体的研究进展[J]. 无机材料学报, 2014, 29(5): 449–460.
ZHANG Fa-qiang, LI Yong-xiang. Recent progress on bismuth layer-structured ferroelectrics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2014, 29(5): 449–460.
- [5] ZHANG S, YU F. Piezoelectric materials for high temperature sensors[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(10): 3153–3170.
- [6] REANEY I M, DAMJANOVIC D. Crystal structure and domain - wall contributions to the piezoelectric properties of strontium bismuth titanate ceramics[J]. Journal of Applied Physics, 1996, 80(7): 4223–4225.
- [7] HERVOCHES C H, SNEDDEN A, RIGGS R, KILCOYNE S H, MANUEL P, LIGHTFOOT P. Structural behavior of the four-layer Aurivillius-phase ferroelectrics $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ and $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2002, 164(2): 280–291.
- [8] KING-SMITH R D, VANDERBILT D. Theory of polarization of crystalline solids[J]. Physical Review B, 1993, 47(3): 1651–1654.
- [9] RESTA R, POSTERNAK M, BALDERESCHI A. Towards a quantum theory of polarization in ferroelectrics: The case of KNbO_3 [J]. Physical Review Letters, 1993, 70(7): 1010–1013.
- [10] 钟维烈. 铁电物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
ZHONG Wei-lie. Ferroelectric physics[M]. Beijing: Science Press, 1996.
- [11] ABRAHAMS S C, KEVE E T. Structural basis of ferroelectricity and ferroelasticity[J]. Ferroelectrics, 1971, 2(1): 129–154.
- [12] RESTA R. Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach[J]. Reviews of Modern Physics, 1994, 66(3): 899–915.
- [13] ZHONG W, VANDERBILT D, RABE K M. Phase transitions in BaTiO_3 from first principles[J]. Physical Review Letters, 1994, 73(13): 1861–1864.
- [14] BROWN I D, ALTERMATT D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database[J]. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 1985, 41(4): 244–247.
- [15] 余瑞璜. 固体与分子经验电子理论[J]. 科学通报, 1978, 23(4): 217–224.
YU Rui-huang. Empirical electron theory in solids and molecules[J]. Chinese Science Bulletin, 1978, 23(4): 217–224.
- [16] 张瑞林. 固体与分子经验电子理论[M]. 吉林: 吉林科学技术出版社, 1993.
ZHANG Rui-lin. Empirical electron theory of solids and molecules[M]. Jilin: Jilin Science and Technology Press, 1993.
- [17] 彭 可, 易茂中, 陶辉锦, 冉丽萍. MoSi_2 价电子结构分析及结合能计算[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(2): 216–222.
PENG Ke, YI Mao-zhong, TAO Hui-jin, RAN Li-ping. Valence electronic structure analysis and cohesive energy calculation of MoSi_2 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(2): 216–222.
- [18] 杨新建, 李世春, 李 红. 钙钛矿型铁电材料立方相价电子结构理论计算[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2009, 33(1): 146–149.
YANG Xin-jian, LI Shi-chun, LI Hong. Theoretical calculation of valence electron structure of cubic perovskite ferroelectrics[J]. Journal of China University Petroleum (Edition of Natural Sciences), 2009, 33(1): 146–149.
- [19] 高英俊, 陈皓天, 朱甜霞, 张 爽, 黄创高. Al-Mg-Si 合金的原子成键与性能的关系[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(5): 1226–1233.
GAO Ying-jun, CHEN Hao-tian, ZHU Tian-xia, ZHANG Shuang, HUANG Chuang-gao. Relationship between atomic bonding and property of Al-Mg-Si alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(5): 1226–1233.
- [20] 蒋淑英, 李世春. Au-Cu 系金属间化合物价电子结构及晶体结合能计算[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(4): 743–748.
JIANG Shu-ying, LI Shi-chun. Calculation of valence electron structures and cohesive energies of intermetallic compounds in Au-Cu system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(4): 743–748.
- [21] 李彦菊, 陈永翀, 张喜凤, 任雅琨, 张艳萍, 王秋平, 杜志伟. CuTi_2 固态反应界面原子脱溶断键的电子理论研究[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(5): 1282–1288.
LI Yan-ju, CHEN Yong-chong, ZHANG Xi-feng, REN Ya-kun, ZHANG Yan-ping, WANG Qiu-ping, DU Zhi-wei. Electron theory investigation on broken bonds during atomic dissolution at solid-state reaction interface of CuTi_2 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(5): 1282–1288.
- [22] 杨新建, 李世春, 李 红. PbTiO_3 价电子结构和铁电性的经验电子理论计算[J]. 原子与分子物理学报, 2007, 24(B08): 140–144.

- YANG Xin-jian, LI Shi-chun, LI Hong. The valence-electron structure and ferroelectricity calculation of PbTiO_3 using a valence bonding electron theory[J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2007, 24(B08): 140–144.
- [23] 庞旭明, 郑 勇, 王少刚, 王秋红. Mn 对 Mo_2FeB_2 基金属陶瓷组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(9): 1618–1624.
- PANG Xu-ming, ZHENG Yong, WANG Shao-gang, WANG Qiu-hong. Effects of Mn on structure and mechanical properties of Mo_2FeB_2 -based cermets[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(9): 1618–1624.
- [24] LI S C. AEC: A new tool for EET, TFDC and crystal formula[J]. Materials Science Forum, 2011, 689: 245–254.
- [25] ABRAHAMS S C. Atomic displacements at and order of all phase transitions in multiferroic YMnO_3 and BaTiO_3 [J]. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 2009, 65(4): 450–457.
- [26] ABRAHAMS S C. Inorganic structures in space group $P31m$; coordinate analysis and systematic prediction of new ferroelectrics[J]. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 2010, 66(2): 173–183.
- [27] van AKEN B B, MEETSMA A, PALSTRA T T M. Hexagonal YMnO_3 [J]. Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 2001, 57(3): 230–232.
- [28] IRIE H, MIYAYAMA M. Dielectric and ferroelectric properties of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ single crystals[J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(2): 251–253.

(编辑 王 超)