

BiTiO₃ 和 BiVO₃ 稳定性的第一性原理研究

骆最芬¹, 陈星源², 汤家俊², 林诗源², 范梦慧¹, 赵宇军²

(1. 贵州民族大学理学院, 贵阳 550025; 2. 华南理工大学理学院物理系, 广州 510640)

摘要: 本文采用密度泛函理论中的广义梯度近似和赝势平面波方法对 BiTiO₃ 和 BiVO₃ 的稳定性进行了第一性原理计算和相图研究, 预测他们在热力学平衡条件下的稳定性。结果表明, 这两种物质都很难在热力学平衡条件下稳定。因此, 合成这两种物质时, 应该考虑热力学平衡之外的其他方法。

关键词: 稳定性; 第一性原理; 相图; 热力学平衡

中图分类号: O469

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2013)10-2188-06

First-principles Study on the Stability of BiTiO₃ and BiVO₃

LUO Zui-fen¹, CHEN Xing-yuan², TANG Jia-jun², LIN Shi-yuan², FAN Meng-hui¹, ZHAO Yu-jun²

(1. College of Science, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China;

2. Department of Physics, College of Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(Received 23 April 2013, accepted 8 August 2013)

Abstract: The stabilities of BiTiO₃ and BiVO₃ under thermodynamic equilibrium conditions are studied within the framework of the density functional theory (DFT), with the generalized gradient approximation (GGA) and the pseudopotential plane wave method. The results indicated that neither of BiTiO₃ or BiVO₃ is energetically stable under thermodynamic equilibrium conditions with respect to their competing phases, and approaches deviated from equilibrium are necessary to prepare these materials.

Key words: stability; first-principle; phase diagram; thermodynamic equilibrium

1 引言

近些年来, 铋(Bi)基的过渡金属元素氧化物 BiMO₃ (M = 过渡金属元素) 已经成为十分惹人注意的一类化合物, 被研究者们做了广泛的研究, 其原因在于它们具有相当优异的性能。铋基的过渡金属元素氧化物 BiMO₃ 可以作为无铅铁电材料和多铁材料等的选择。铁电材料同时具有压电性、逆压电性、铁电性、铁弹性和热释电性等多种性质, 还具有非线性光学效应、开关特性、电-声-光耦合和力-电-热耦合等性质, 这些性质使得铁电材料在电子器件、光学工程和激光技术等方面得到了十分广泛的应用; 多铁材料在磁场的作用下可以诱发电极化, 也可以在电场作用下诱发磁场, 这种磁和电的相互控制在电子器件、磁传感器、信息储存以及电容电感一体化器件等方面都有极其广泛的应用前景^[1-4]。

元素周期表的过渡金属元素的第一行元素中, Sc、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 的铋基氧化物 BiXO₃ (X = Sc、Cr、Mn、Fe、Co、Ni) 已经合成^[5-11], 但还没有关于 BiTiO₃、BiVO₃ 和 BiCuO₃ 的合成的报道^[12]。这些已经合成的

收稿日期: 2013-04-23; 修订日期: 2013-08-08

基金项目: 国家自然科学基金(11174082); 贵州省科学技术基金项目(黔科合J字LKM[2013]15号); 贵州民族大学科研项目(校科研2013(006))

作者简介: 骆最芬(1966-), 女, 贵州省人。E-mail: lz6610@sina.com

通讯作者: 赵宇军, 教授。E-mail: zhaoyj@scut.edu.cn

化合物中,被证明是多铁材料的 BiFeO₃ 和 BiMnO₃ 已经被大量地研究^[8-11,13-19]。

对于 BiVO₃ 而言,新戈里察大学(UNIVERSITY OF NOVA GORICA GRADUATE SCHOOL)的 M. Sc. Praveen Chandramathy Surendran 在 Matjaz Valant 教授的指导下,利用 SPuDs 软件计算并预测了它的结构性、电性质和磁性等,预测它是一种光催化剂^[20]。尽管人们认为 BiVO₃ 和 BiTiO₃ 跟其他铋基氧化物一样,可能具有多铁性,但目前还没有相关的样品制备的实验报道。因此,我们在这里通过计算,并利用热力学平衡原理分析 BiVO₃ 和 BiTiO₃ 的稳定性,为它们的合成提供一定的理论指导,从而为实验上进一步研究它们的性质及其应用打下良好的基础。

2 计算细节

我们用基于赝势平面波的 VASP 软件包代码,采用了 PW91 广义梯度近似 GGA + U 的方法计算了 BiTiO₃ 和 BiVO₃ 及其在通常情况下可能存在的竞争相的总能。总能计算中的允许误差为 10⁻⁴ eV,平面基波的截断能取 500 eV,以确保体系能量的收敛。

在通常情况下,BiVO₃ 可能的竞争相包括 Bi₂O₄、Bi₂O₃、V₂O₅、V₂O₃、VO₂、VO、O₂、Bi 和 V; BiTiO₃ 可能的竞争相包括 Bi₂O₄、Bi₂O₃、Ti₄O₇、Ti₃O₅、Ti₂O₃、TiO₂、TiO、O₂、Bi 和 Ti。采用 GGA + U 方法计算 BiVO₃ 和 BiTiO₃ 及其竞争相的总能时,V、Ti 的库仑势 U 均取值为 3 eV^[21]。由于元素周期表中过渡金属元素的第一行元素中从 V 至 Ni 的六种元素具有磁性,因此计算 BiVO₃ 和 V 及其氧化物的总能时我们考虑了 V 的磁性,分别计算了 BiVO₃ 和 V 及其氧化物的铁磁序和反铁磁序。在 BiVO₃ 的铁磁序和反铁磁序的总能计算中,我们都计算了 *Pnma* 和 *C2/c* 两种结构。在这两种结构中,*Pnma* 结构的总能比 *C2/c* 结构的总能低。在反铁磁序的计算中,我们只计算了 G 型反铁磁序。也计算了 *Pm3m* 结构和 *C1c1* 结构的 BiTiO₃,两种结构的总能比较,*C1c1* 结构的总能低于 *Pm3m* 结构的总能。

通过 VASP 计算得到 BiVO₃ 和 BiTiO₃ 及其可能存在的竞争相的总能,然后算出这些化合物的形成能及相关单质的内聚能和氧气的结合能,为其相图的讨论做好必要准备。

3 结果与讨论

3.1 两种结构的 BiVO₃ 和 BiTiO₃ 的总能

我们将两种结构的 BiVO₃ 和 BiTiO₃ 的总能用表 1 进行比较,结果发现:在 BiVO₃ 的两种结构中,*Pnma* 结构比 *C2/c* 结构稳定;在 *Pnma* 结构中,铁磁序的总能比反铁磁序的总能低约 0.02 eV,因此 BiVO₃ 的磁基态是铁磁序态,这一结果与新戈里察大学的 M. Sc. Praveen Chandramathy Surendran 报道相一致^[20]。在 BiTiO₃ 的两种结构中,*C1c1* 结构的总能比 *Pm3m* 结构的总能低 0.35 eV 左右,说明 *C1c1* 结构比 *PM-3M* 结构稳定。

表 1 BiVO₃ 和 BiTiO₃ 的两种结构的总能比较表(单位: eV/f. u.)

Table 1 The Comparisons between the total energy of two structures of BiVO₃ and BiTiO₃(Unit: eV/f. u.)

Structure	BiTiO ₃ (<i>Pm3m</i>)	BiTiO ₃ (<i>C1c1</i>)	BiVO ₃ (<i>Pnma</i>)		BiVO ₃ (<i>C2/c</i>)	
			FM	AFM	FM	AFM
Total energy	-36.37	-36.721	-34.20	-34.18	-33.92	-33.17

3.2 BiVO₃ 和 BiTiO₃ 的形成能

利用 VASP 软件包算出 BiVO₃ 和 BiTiO₃ 及其竞争相的总能之后,通过下式求出化合物的形成能 ΔE_f 及相关单质的内聚能和氧气的结合能^[21]:

$$\Delta E_f(A_{n1}B_{n2}\dots) = E_{tot}(A_{n1}B_{n2}\dots) - \sum_i n_i \mu_i^0 \quad (1)$$

其中 $E_{tot}(A_{n1}B_{n2}\dots)$ 是以上各种物质中每个分子式对应的总能, μ_i^0 为组成这些物质的每个原子的化学势。为了减小二元竞争相的形成能与其实验值的偏差,将所有二元竞争相中的 μ_i^0 按下式修正为 μ_i^{FERE} ^[21],

$$\mu_i^{\text{FERE}} = \mu_i^{\text{GGA+U}} + \delta\mu_i^{\text{FERE}} \quad (2)$$

其中 μ_i^{FERE} 是组成二元竞争相的每个原子的参考化学势, $\mu_i^{\text{GGA+U}}$ 是用 GGA + U 方法计算时所取得的化学势, $\delta\mu_i^{\text{FERE}}$ 是修正值。于是, 不考虑自旋轨道耦合效应情况下的更接近其实验值的形成能为^[21]:

$$\Delta E_f^{\text{FERE}}(A_{n1}B_{n2}\dots) = \Delta E_f^{\text{GGA+U}}(A_{n1}B_{n2}\dots) - \sum_i n_i \delta\mu_i^{\text{FERE}} \quad (3)$$

$\delta\mu_i^{\text{FERE}}$ 的数值可以用下述方法获得^[22]:

$$\frac{1}{N} \Delta E_f^{\text{exp}}(C) = \frac{1}{N} (E_c - \sum_i n_i \mu_i^{\text{FERE}}) \quad (4)$$

式中 $N = \sum_i n_i$ 是构成二元竞争相 C 的每个分子式的原子总数, $\Delta E_f^{\text{exp}}(C)$ 是二元竞争相 C 的每个分子式的形成能实验值, E_c 是二元竞争相 C 的每个分子式对应的总能。知道二元竞争相的总能 E_c 和形成能的实验值 $\Delta E_f^{\text{exp}}(C)$ 根据(4)式求出 μ_i^{FERE} , 再根据(2)式就可以求出 $\delta\mu_i^{\text{FERE}}$ 。在我们的修正中采用参考文献[21]算出来的值, 分别为: $\delta\mu_{\text{Bi}}^{\text{FERE}} = -0.33$, $\delta\mu_{\text{Ti}}^{\text{FERE}} = 0.05$, $\delta\mu_{\text{V}}^{\text{FERE}} = -0.45$, $\delta\mu_{\text{O}}^{\text{FERE}} = 0.23$ 。

将以上二元竞争相的形成能及单质的内聚能和氧气的结合能分别列于表2和表3中与实验值进行比较。从表2可以看出, 修正前后的形成能明显不同。进一步计算它们与实验值的偏差, 并将 GGA + U 计算的形成能和修正后的形成能与实验值的偏差列于表4进行比较。表4显示, GGA + U 计算的形成能与实验值的偏差范围在 0.10% ~ 12.8%, 平均偏差为 5.71%, 而修正后的形成能与实验值的偏差范围在 1.42% ~ 8.13%, 平均偏差为 3.61%。总体来说, 修正之后的形成能更接近实验值。

表2 BiVO₃ (Pnma 结构) 和 BiTiO₃ (C1c1 结构) 及其二元竞争相的形成能与实验值的比较(单位: eV/f. u.)

Table 2 The comparisons between the structures of BiVO₃ (Pnma) and BiTiO₃ (C1c1), and their theoretical and experimental values of the formation energy of two-component competing phase (Unit: eV/f. u.)

Substance	Space groups	Formation energy	Modified formation energy	Experimental value
BiVO ₃	Pnma (S. G. : 62)	-10.37	-10.28 [a]	
V ₂ O ₅	P1 21/m1 (S. G. : 11)	-16.07	-16.32 [a]	-16.09 [d]
V ₂ O ₃	R3c (S. G. : 167)	-13.88	-13.67 [a]	-12.64 [d]
VO ₂	C12/m1 (S. G. :)	-7.78	-7.79 [a]	-7.41 [d]
VO	Fm3m (S. G. : 225)	-5.05	-4.83 [b]	-4.48 [d]
BiTiO ₃	Cc (S. G. : 9)	-10.63	-11.04 [c]	
Ti ₄ O ₇	P1 (S. G. : 2)	-33.06	-34.87 [c]	
Ti ₃ O ₅	Cmcm (S. G. : 63)	-23.80	-25.10 [c]	-25.51 [d]
Ti ₂ O ₃	R3c (S. G. : 167)	-14.77	-15.56 [c]	-15.78 [d]
TiO ₂	C12/m1 (S. G. : 12)	-9.09	-9.60 [c]	-9.80 [d]
TiO	Fm3m (S. G. : 225)	-5.22	-5.50 [c]	-5.39 [d]
Bi ₂ O ₄	C12/c1 (S. G. : 1)	-6.85	-7.11 [c]	
Bi ₂ O ₃	P21 (S. G. : 4)	-6.02	-6.05 [c]	-5.95 [d]

表2给出的是总能量最低的结构形成能, [a]表示铁磁序物质的形成能, [b]表示反铁磁序物质的形成能, [c]表示无磁性物质的形成能, [d]表示可以查到的在 $T = 300$ K 温度下化合物的形成能实验值^[23]。

表3 V、Ti、Bi 的内聚能和 O₂ 的结合能与实验值的比较(单位: eV/f. u.)

Table 3 The comparisons between the theoretical and experimental values of the cohesive energy of V, Ti, Bi and the binding energy of O₂ (Unit: eV/f. u.)

Substance	Space groups	Cohesive energy/Binding energy	Experimental values
V	Im3m (S. G. : 229)	5.37	5.31
Ti	P63/mmc (S. G. : 194)	5.32	4.85
Bi	I4/mcm (S. G. : 140)	2.37	2.18
O ₂	Gas phase	3.32	2.60

表中的实验值为 $T = 0$ K 温度下 V、Ti、Bi 的内聚能和 O₂ 的结合能实验值^[24]。

3.3 BiVO₃ 和 BiTiO₃ 相图

因为对于某一物质系统(如 BiVO₃) 在这个系统中同时出现三种原子, 要制备相对比较稳定的这种物

质,则需要该系统吸收能量或者放出能量从而达到对于制备该物质所需的相应某个物理量(如温度、压强等)的参考值范围,此外,化合物平衡的条件决定它应达到热力学平衡。由热力学平衡原理可知,实际的化合物可以在一定的化学势范围内稳定存在。化合物中某一组分 i 的原子化学势与该组分单质晶体的内聚能或氧气的结合能有如下关系:

$$\mu_i = \mu_i^{\text{solid}} + \Delta\mu_i = -E_{\text{coh}}^{\text{solid}} + \Delta\mu_i \quad (5)$$

其中 μ_i 为 i 组分的一个原子的化学势, $-E_{\text{coh}}^{\text{solid}}$ 为该组分的单质晶体的内聚能或氧气的结合能(对 O₂ 分子晶体,由于分子间作用很弱,我们用其气相中的能量代替), $\Delta\mu_i$ 是这两者的差值。如果 $\mu_i = -E_{\text{coh}}^{\text{solid}}$ (即 $\Delta\mu_i = 0$) 意味着该组分的原子化学势正好与其单质晶体或氧气平衡, i 组分富余。如果再大,该组分的单质晶体或氧气就会从化合物晶体中析出来。

表 4 修正前后的形成能与实验值的偏差比较

Table 4 The Comparisons between the deviations of theoretical and experimental values of the formation energy of the Pre-correction and Post-correction

Substance	BiVO ₃	V ₂ O ₅	V ₂ O ₃	VO ₂	VO	BiTiO ₃	Ti ₄ O ₇	/%
GGA + U	—	0.10	9.80	5.01	12.80	—	—	
FERE	—	1.46	8.13	5.15	7.89	—	—	
Substance	Ti ₃ O ₅	Ti ₂ O ₃	TiO ₂	TiO	Bi ₂ O ₄	Bi ₂ O ₃		
GGA + U	6.71	6.42	7.26	2.07	—	1.19	—	
FERE	1.61	1.42	2.06	3.12	—	1.69	—	

下面我们通过 BiVO₃ 的相图来确定 BiVO₃ 稳定存在时的化学势范围^[19, 25, 26]。根据热力学平衡条件, BiVO₃ 稳定存在时各元素的原子化学势与 BiVO₃ 的形成能之间要满足以下关系:

$$\Delta\mu_{\text{Bi}} + \Delta\mu_{\text{V}} + 3\Delta\mu_{\text{O}} = \Delta E_{\text{f}}(\text{BiVO}_3) \quad (6)$$

$\Delta\mu_{\text{Bi}}$ 、 $\Delta\mu_{\text{V}}$ 、 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 都具有式(5)的关系,即

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Bi}} &= \mu_{\text{Bi}}^{\text{solid}} + \Delta\mu_{\text{Bi}} = -E_{\text{coh}}^{\text{Bi}} + \Delta\mu_{\text{Bi}} \\ \mu_{\text{V}} &= \mu_{\text{V}}^{\text{solid}} + \Delta\mu_{\text{V}} = -E_{\text{coh}}^{\text{V}} + \Delta\mu_{\text{V}} \\ \mu_{\text{O}} &= \mu_{\text{O}_2}^{\text{O}_2} + \Delta\mu_{\text{O}_i} = -E_{\text{coh}}^{\text{O}_2} + \Delta\mu_{\text{O}} \end{aligned} \quad (7)$$

如果 $\Delta\mu_{\text{Bi}}$ 、 $\Delta\mu_{\text{V}}$ 、 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 中的某一个为零,意味着该组分的化学势正好与其单质晶体或氧气相平衡,如果再大就会从 BiVO₃ 晶体中析出该组分单质相或氧气。

为了避免 Bi 的单质晶体或者 V 的单质晶体或者氧气从 BiVO₃ 晶体中析出,要求它们的化学势必须满足以下条件:

$$\mu_{\text{Bi}} \leq -E_{\text{coh}}^{\text{Bi}}, \mu_{\text{V}} \leq -E_{\text{coh}}^{\text{V}}, \mu_{\text{O}} \leq -E_{\text{coh}}^{\text{O}}$$

即

$$\Delta\mu_{\text{Bi}} \leq 0, \Delta\mu_{\text{V}} \leq 0, \Delta\mu_{\text{O}} \leq 0 \quad (8)$$

在以上一元竞争相可能析出的同时,二元竞争相也有可能从 BiVO₃ 晶体中析出。为了避免这些二元竞争相析出对 BiVO₃ 合成的影响,相关的化学势必须满足下列条件:

$$2\Delta\mu_{\text{V}} + 5\Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta E_{\text{f}}(\text{V}_2\text{O}_5) \quad (9)$$

$$2\Delta\mu_{\text{V}} + 3\Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta E_{\text{f}}(\text{V}_2\text{O}_3) \quad (10)$$

$$\Delta\mu_{\text{V}} + 2\Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta E_{\text{f}}(\text{VO}_2) \quad (11)$$

$$\Delta\mu_{\text{V}} + \Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta E_{\text{f}}(\text{VO}) \quad (12)$$

$$2\Delta\mu_{\text{Bi}} + 4\Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta E_{\text{f}}(\text{Bi}_2\text{O}_4) \quad (13)$$

$$2\Delta\mu_{\text{Bi}} + 3\Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta E_{\text{f}}(\text{V}_2\text{O}_3) \quad (14)$$

根据以上关系,作出关于 BiVO₃ 的相图。(6)和(8)两式限定了化学势在由 $\Delta\mu_{\text{Bi}}$ 、 $\Delta\mu_{\text{V}}$ 和 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 决定三个顶点的四面体内,原点 O [0, 0, 0] 表示 Bi、V、O 均富余;顶点 A [$\Delta E_{\text{f}}(\text{BiVO}_3) = -10.279$, 0, 0] 表示 O、V

富余, Bi 贫乏; 顶点 B $[0, \Delta E_f(\text{BiVO}_3) = -10.279 \rho]$ 表示 Bi、O 富余, V 贫乏; 顶点 C $[0, 0, \Delta E_f(\text{BiVO}_3) / 3 = -3.426]$ 表示 Bi、V 富余, O 贫乏。为直观起见, 将该四面体 OABC 投影在 $O\Delta\mu_{\text{Bi}}\mu_{\text{V}}$ 平面上, 投影是一个三角形 OAB (图 1)。在三角形 OAB 里, 点 A $(-10.279, 0)$ 意味着 Bi 贫乏, V 富余; 点 B $(0, -3.426)$ 意味着 Bi 富余, V 贫乏; 在斜边 AB 上的点表示 $\Delta\mu_{\text{O}} = 0$, 即 O 富余; 每一条和斜边 AB 平行的线段都代表 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 等于一个常量, 常量从斜边向原点不断减少。原点 O $(0, 0)$ 意味着 Bi、V 均富余, 而 O 贫乏, 即 $\Delta\mu_{\text{O}} = \Delta E_f(\text{BiVO}_3) / 3 = -3.426$; 再由 (6) 式和 (9) ~ (14) 式确定 BiVO_3 的相图在 OAB 平面内, 如图 1 所示。从 BiVO_3 的相图可以看出, BiVO_3 的相图中没有稳定的化学势区域, 说明 BiVO_3 不容易在热力学平衡条件下稳定, 其合成条件要求比较苛刻。

用同样的方法作出 BiTiO_3 的相图如图 2。从图 2 中可以看出, BiTiO_3 的相图中也没有稳定的化学势区域, 说明 BiTiO_3 也不容易在热力学平衡条件下稳定, 其合成条件要求也比较苛刻。

曾经有人试图合成 BiTiO_3 和 BiVO_3 过, 但是没有成功^[12]。根据我们的分析, 因为与 BiTiO_3 和 BiVO_3 不容易在热力学平衡条件下稳定有关, 所以目前还没关于 BiTiO_3 和 BiVO_3 的合成的报道。而已经合成的 V 的铋基氧化物和 Ti 的铋基氧化物中, 关于 BiVO_4 和 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的研究则比较多^[27-31]。由此看来, 要合成 BiTiO_3 和 BiVO_3 并对其性能做进一步的研究, 只有考虑热力学平衡之外的其他方法, 如加高压、外延生长等方法。

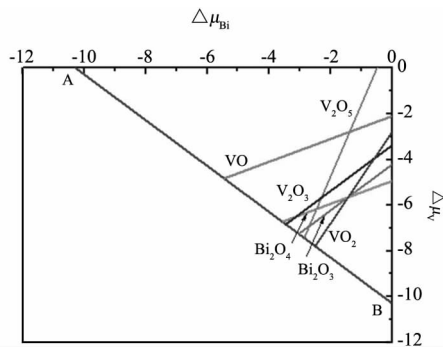


图 1 BiVO_3 ($Pnma$ 结构) 的相图

Fig. 1 The phase Diagram of BiVO_3 ($Pnma$)

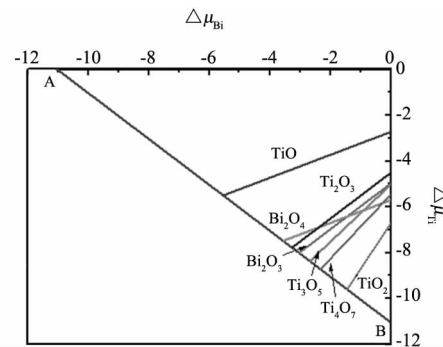


图 2 BiTiO_3 ($C1c1$ 结构) 的相图

Fig. 2 The phase diagram of BiTiO_3 ($C1c1$)

4 结 论

从我们计算的 BiVO_3 和 BiTiO_3 的相图看出, 它们都没有稳定的化学势范围, 说明这两种物质相对于其竞争相都不稳定, 因此很难在热力学平衡条件下进行合成。因此, 合成这两种物质时要考虑加压或者衬底的晶格失配, 或者外延生长等热力学平衡之外的其他方法来进行合成。

参 考 文 献

- [1] 殷江, 袁国亮, 刘治国. 铁电材料的研究进展[J]. 中国材料进展 2012, 3: 26-38.
Yin J, Yuan G L, Liu Z G. Progress in Ferroelectric Materials[J]. Materials China 2012, 3: 26-38.
- [2] 鲁圣国, 李标荣, 袁焱良, 等. 铁电纳米材料的制备、性能和应用前景[J]. 无机材料学报 2004, 19(6): 1231-1239.
Lu S G, Li B R, Mai Z L, et al. Preparation, Properties and Application Prospects of Ferroelectric Nanomaterials[J]. Journal of Inorganic Materials 2004, 19(6): 1231-1239.
- [3] 朱金龙, 冯少敏, 王丽娟, 等. 多铁材料高压效应[J]. 科学通报 2008, 53(10): 1149-1166.
- [4] 段纯刚. 磁电效应研究进展[J]. 物理学进展 2009, 29(3): 216-236.
- [5] Alexei A Belik, Satoshi Iikubo, Katsuaki Kodama, et al. Neutron Powder Diffraction Study on the Crystal and Magnetic Structures of BiCoO_3 [J]. Chem. Mater 2006, 18: 798-803.
- [6] Alexei A Belik, Satoshi Iikubo, Katsuaki Kodama, et al. Neutron Powder Diffraction Study on the Crystal and Magnetic Structures of BiCrO_3 [J]. Chem. Mater 2008, 20: 3765-3769.
- [7] Carlsson S J E, Azumab M, Shimakawab Y, et al. Neutron Powder Diffraction Study of the Crystal and Magnetic Structures of BiNiO_3 at Low Temperature [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2008, 181: 611-615.

- [8] Stanojevic Z M, Brankovic Z, Jaglicic Z, et al. Structural and Magnetic Properties of Nanocrystalline Bismuth Manganite Obtained by Mechanochemical Synthesis[J]. *J Nanopart Res*, 2011, **13**: 3431-3439.
- [9] Shamia M Y, Awanb M S, Anis-ur-Rehmana M. Phase Pure Synthesis of BiFeO₃ Nanopowders Using Diverse Precursor via Co-precipitation Method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509**: 10139-10144.
- [10] 李波, 孙华, 陈文等. 水热法制备 BiFeO₃ 粉体的相变研究[J]. *人工晶体学报* 2010, **39**(1): 95-98.
Li B, Sun H, Chen W, et al. Study on Phase Transition of BiFeO₃ Powders Prepared by Hydrothermal Method[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2010, **39**(1): 95-98.
- [11] 李丽, 刘保亭, 张新等. 溶胶-凝胶法制备 BiFeO₃ 薄膜的结构及物性研究[J]. *人工晶体学报* 2008, **37**(6): 430-4434.
Li L, Liu B T, Zhang X, et al. Structural and Physical Properties of BiFeO₃ Film Made by Sol-gel Method[J]. *Journal of Synthetic Crystals* 2008, **37**(6): 430-4434.
- [12] Alexei A. Belik Polar and Nonpolar Phases of BiMO₃: A Review[J]. *Journal of Solid State Chemistry* 2012, **195**: 32-40.
- [13] Silvia Picozzi, Claude Ederer. First Principles Studies of Multiferroic Materials[J]. *J. Phys.: Condens. Matter* 2009, **21**: 303201.
- [14] Pio Baettig, Claude Ederer, Nicola A. Spaldin. First principles Study of the Multiferroics BiFeO₃, Bi₂FeCrO₆, and BiCrO₃: Structure, Polarization, and Magnetic Ordering Temperature[J]. *Physical Review B* 2005, **72**: 214105.
- [15] Zhang Z, Wu P, Chen L, et al. Density Functional Theory Plus U Study of Vacancy Formations in Bismuth Ferrite[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, **96**: 232906.
- [16] Djillali Bensaid, Nour-Eddine Benkhetou, Ali Kourdassi. Structural and Electronic Properties of BiXO₃ (X = Mn, Fe, Cr) [J]. *Journal of Modern Physics* 2011, **2**: 642-650.
- [17] McLeod J A, Pchelkina Z V, Finkelstein L D, et al. Electronic Structure of BiMO₃ Multiferroics and Related Oxides[J]. *Physical Review B*, 2010, **81**: 144103.
- [18] 张道明, 吴现成, 徐大印等. 多铁材料中的耦合效应和单相 BiFeO₃ 的研究现状[J]. *材料导报* 2010, **24**(15): 296-298.
- [19] 骆最芬, 陈星源, 林诗源等. BiXO₃ (X = Cr, Mn, Fe, Ni) 结构稳定性的第一性原理研究[J]. *物理学报* 2013, **62**(5): 053102(1-6).
- [20] Praveen Chandramathy Surendran M S. Ab-initio Calculations on the Modulation of Electronic Band gap of Photocatalytic Semiconductors[D]. *Nova Gorica University of Nova Gorica Graduate School*, 2012.
- [21] Vladan Stevanović, Stephan Lany. Correcting Density Functional Theory for Accurate Predictions of Compound Enthalpies of Formation: Fitted Elemental-phase Reference Energies[J]. *Physical Review B*, 2012, **85**: 115104.
- [22] Stephan Lany. Semiconductor Thermochemistry in Density Functional Calculations[J]. *Phys. Rev. B* 2008, **78**: 245207.
- [23] Lide D R. CRC Handbook of Chemistry and Physics[M]. 87th Edition, CRC Pr I Llc 2006: 5-6.
- [24] (美) 基泰尔(Kittel C) 著, 项金钟, 吴兴慧译. 固体物理导论[M]. 北京: 化学工业出版社 2005: 38.
- [25] Zhao Y J, Alex Zunger. Site Preference for Mn Substitution in Spintronic CuM^{III}X₂^{VI} Chalcopyrite Semiconductors[J]. *Phys. Rev. B* 2004, **69**: 075208.
- [26] Clas Persson, Yu-Jun Zhao, Stephan Lany, et al. n-type Doping of CuInSe₂ and CuGaSe₂ [J]. *Phys. Rev. B* 2005, **72**: 035211.
- [27] Wei W, Dai Y, Huang B. First-principles Characterization of Bibased Photocatalysts: Bi₁₂TiO₂₀, Bi₂Ti₂O₇, and Bi₄Ti₃O₁₂ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C* 2009, **113**(14): 5658-5663.
- [28] 彭天右, 柯丁宁, 曾鹏等. BiVO₄ 膜电极的制备及其光电化学性能[J]. *物理化学学报* 2011, **27**(9): 2160-2166.
- [29] 郭佳, 朱毅, 张渊明等. 重新做不同结构形貌 BiVO₄ 的水热制备及可见光催化性能[J]. *无机材料学报* 2012, **27**(1): 26-32.
- [30] Biljana D Stojanovic, Carlos O Paiva-Santos, Mario Cilense, et al. Structure Study of Bi₄Ti₃O₁₂ Produced via Mechanochemically Assisted Synthesis[J]. *Materials Research Bulletin* 2008, **43**: 1743-1753.
- [31] Kan Y M, Wang P L, Li Y X, et al. Low-temperature Sintering of Bi₄Ti₃O₁₂ Derived from a Co-precipitation Method[J]. *Materials Letters* 2002, **56**: 910-914.

(上接第 2187 页)

- [5] 铁生年, 姜子炎, 汪长安. 矿热炉冶炼铁合金回收微硅粉体应用研究与发展[J]. *硅酸盐通报* 2012, **31**(6): 1491-1497.
Tie S N, Jiang Z Y, Wang C A. The Application Research and Present Development Situation of Silica Fume Powder Produced from Submerged Arc Furnace Smelting Ferroalloy[J]. *Bulletin of Chinese Ceramic Society* 2012, **31**(6): 1491-1497.
- [6] 李英九, 苏晓燕, 李曰凯. 浅谈工业硅厂电炉烟尘治理及微硅粉回收工程设计[J]. *轻金属* 2005, **4**(7): 45-47.
- [7] 杨振伟. 微硅粉湿法提纯制备球形纳米二氧化硅[D]. 昆明: 昆明理工大学学位论文, 2011.
- [8] 杨瑞昆. 微波加热技术简介[J]. *技术物理教学* 2006, **14**(1): 45-46.
- [9] 王家万, 王亚夫. 微波加热原理及应用[J]. *吉林师范大学学报* 2012, **4**(4): 142-144.