

Y 掺杂 SrTiO₃ 晶体材料的电子结构计算*

徐新发 邵晓红†

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

(2008 年 7 月 11 日收到, 2008 年 9 月 18 日收到修改稿)

采用基于第一性原理的密度泛函理论平面波超软赝势法, 研究了 Y 掺杂 SrTiO₃ 体系的空间结构和电子结构性质, 得到了优化后体系的结构参数, 掺杂形成能, 能带结构和电子态密度. 对比掺杂浓度为 0.125, 0.25, 0.33 时, Sr_{1-x}Y_xTiO₃ 和 SrTi_{1-x}Y_xO₃ 的掺杂形成能, 发现 Y 替代 Sr 能形成更稳定的结构. 对 Sr_{1-x}Y_xTiO₃ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.33$) 的结构进行了优化, 结果表明 Y 替代 Sr 后, 随着掺杂浓度增大, 体系的晶格常数逐渐减小, 稳定性逐渐增强. 对不同掺杂浓度的 Sr_{1-x}Y_xTiO₃ 能带结构的计算结果表明, 纯净的 SrTiO₃ 是绝缘体, 价带顶在 R 点, 导带底在 Γ 点, 费米能级处于价带顶; 掺杂 Y 后, 费米能级进入到导带底中, 体系呈金属性, 掺杂浓度越大, 费米能级进入导带的位置越深, 禁带宽度也近似变宽.

关键词: SrTiO₃, 电子结构, 掺杂, VASP

PACC: 7115, 7125, 7130

1. 引言

钛酸锶(SrTiO₃)由于其奇妙的特性引起了广大研究者的关注^[1-4]. 它被广泛用于生长高温超导薄膜的衬底, 作为高电容率材料在超晶格和下一代超大规模集成器件中具有潜在的应用价值^[5,6], 还应用于氧化物传感器, 光学开关等等. SrTiO₃ 材料由于其掺杂物的不同以及掺杂物浓度的不同表现出不同的特性^[7-9]. 纯净的 SrTiO₃ 是很好的绝缘体^[10], 但是它的导电性通过引入氧空位或者引入替代掺杂原子能发生改变^[7-16], 从而由绝缘性转变为金属性. Klausmeier-Brown 等^[17]发现 Nb 掺杂 SrTiO₃ 能得到变化的导电特性, 为制备半导体/绝缘体/半导体(S/I/S)和金属/绝缘体/金属等多层结构仪器提供了参考. SrTiO₃ 中引入掺杂还会出现一种奇特性质——超导性^[18-24].

在 SrTiO₃ 掺杂体系研究中, 对于 n 型掺杂前人研究较多, Guo 等^[12]研究了 Nb 替代 Ti, Luo 等^[9]研究了氧空位和 V 替代 Ti; Yun 等^[25]使用第一性原理计算软件 CASTEP 研究了 Sb 替代 Ti, 研究发现掺杂后 SrTiO₃ 的费米能级进入到导带底, 从绝缘性变成

了金属性. 对于 p 型掺杂前人研究较少, Luo 等^[9]研究了 Sc 替代 Ti, 发现掺杂后费米能级进入到价带顶中, 体系从绝缘性变成了金属性. 对于 Y (yttrium) 掺杂 SrTiO₃, Fu 等^[26]利用实验研究了 Y_xSr_{1-αx}TiO_{3-δ} ($x = 0, 0.035, 0.07; \alpha = 1.0, 1.5$) 的微观结构和导电性, 发现其为施主掺杂, 掺杂后导电性增强. Huang 等^[27]从实验上研究了 Y_xSr_{1-x}TiO₃ 在 500℃ 到 1000℃ 的导电性, 发现在氢中 $x = 0.08$ 温度为 800℃ 时, 掺杂体系的导电性最大, 为 71 S/cm. 对于 Y 掺杂 SrTiO₃ 体系的空间结构和电子结构的模拟计算研究少有报道.

本文用第一性原理计算软件 Vienna Ab-initio Simulation Package(VASP)^[28]通过从头算赝势计算首先得到了 Sr_{1-x}Y_xTiO₃ 和 SrTi_{1-x}Y_xO₃ ($x = 0.125, 0.25, 0.33, x$ 为掺杂浓度)体系的掺杂形成能, 接着优化了 Sr_{1-x}Y_xTiO₃ 不同掺杂浓度的结构, 掺杂前后的能带结构和电子态密度(density of state, DOS)的变化. 希望能对开发 SrTiO₃ 型半导体和制备诸如金属/绝缘体/金属和半导体/绝缘体/半导体(S/I/S)等多层结构仪器, 以及氧化物超晶格提供一些参考.

* 国家自然科学基金(批准号: 30547103, 20236010)和化工资源有效利用国家重点实验室基金资助的课题.

† E-mail: shaohx@mail.buct.edu.cn

2. 软件和方法

2.1. 计算软件

本文所有计算都是通过基于密度泛函的第一性原理计算软件 VASP^[28,29]来完成. VASP 是采用平面波赝势(或缀加投影波)方法进行从头算的分子动力学模拟的软件包,将多体量子问题转化为求解一组自洽的单电子方程. 基于(有限温度下对电子气而言)局域密度近似,自由能作为电子气密度的泛函,在每个分子动力学模拟(molecular dynamics, MD)时间步长内精确求解电子气的瞬时基态. 其芯态用赝势(缀加投影波(projector augmented wave, PAW)或超软赝势(ultrasoft pseudopotentials, USPP))^[30]来描述,电子波函数由一系列的平面波函数展开. 离子和电子的交换关联作用,采用了局域密度近似(local density approximation, LDA)^[31]或广义梯度近似(general gradient approximation, GGA)^[32]来描述. 在实空间中计算势的非局域部分并保持正交化的数目较少,使得电子的自洽迭代计算时间减少,计算中还采用了如 RMM-DISS 和 blocked Davidson 等算法.

2.2. 计算方法及计算细节

SrTiO₃ 具有立方钙钛矿型结构,它的空间群是 $Pm\bar{3}m(O_h)$, 乌科夫坐标为 Sr 1a(0, 0, 0), Ti 1b(0.5, 0.5, 0.5), O 3c(0.0, 0.5, 0.5). 即 Sr 原子在顶角位置, Ti 原子位于体心位置, O 原子位于面心位置. 它的晶格常数为 $a = b = c = 0.3905$ nm, 在我们的计算中它的理想模型见图 1.

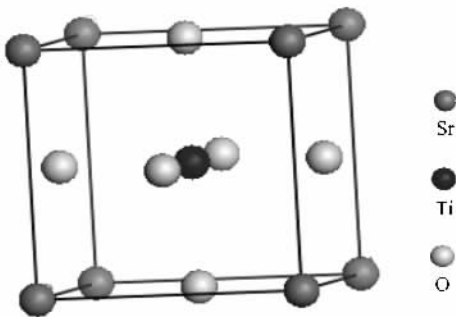


图 1 SrTiO₃ 单晶胞结构

在我们的计算中,所使用的赝势是超软赝势(USPP-GGA),离子和电子之间的交换关联作用采

用 Perdew and Wang 91 方案. 平面波截断能为 400 eV, 总能计算的收敛标准为 2×10^{-5} eV, 进行离子弛豫时采用准牛顿算法, 收敛标准为各个原子之间的作用力小于 1×10^{-2} eV/Å, 布里渊区分割时特殊点取样采用 Monkhorst-Pack 方案, 自洽计算所使用的格点分割方案为 $5 \times 5 \times 5$, 非自洽计算所使用的格点分割方案为 $11 \times 11 \times 11$.

我们先进行 SrTiO₃ 单晶胞电子结构计算, 然后进行 Sr_{1-x}Y_xTiO₃ 和 SrTi_{1-x}Y_xO₃ ($x = 0.125, 0.25, 0.33$) 体系的 3 种掺杂浓度下掺杂形成能的计算: $x = 0.125$ ($2 \times 2 \times 2$ 超晶胞, 40 原子), $x = 0.25$ ($2 \times 2 \times 1$ 超晶胞, 20 原子), $x = 0.33$ ($3 \times 1 \times 1$ 超晶胞, 15 原子). 最后计算得到 Sr_{1-x}Y_xTiO₃ 体系各种情况的优化结构, 掺杂前后的能带结构和电子态密度(DOS). 计算中, 我们先对各种结构进行优化, 然后以优化的结构进行静态总能计算得到电荷密度, 最后保持电荷密度不变进行非自洽计算得到能带结构和电子态密度^[33,34].

3. 结果讨论

3.1. 掺杂形成能

我们分别计算了 Y 掺杂 SrTiO₃ 时, 替位 Sr 和替位 Ti 的掺杂形成能, 其中掺杂形成能 $E_f(Y \rightarrow Sr)$ 计算方法如下^[35]

$$E_f(Y \rightarrow Sr) = E_{\text{tot}}(\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3) + \mu_{\text{Sr}} - E_{\text{tot}}(\text{SrTiO}_3) - \mu_{\text{Y}}. \quad (1)$$

同理 Y 替位 Ti 的掺杂形成能 $E_f(Y \rightarrow Ti)$ 计算公式如下:

$$E_f(Y \rightarrow Ti) = E_{\text{tot}}(\text{SrTi}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3) + \mu_{\text{Ti}} - E_{\text{tot}}(\text{SrTiO}_3) - \mu_{\text{Y}}. \quad (2)$$

在上面公式中, $E_{\text{tot}}(\text{SrTiO}_3)$, $E_{\text{tot}}(\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3)$, $E_{\text{tot}}(\text{SrTi}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3)$ 分别为结构优化后纯净 SrTiO₃, Y 替位掺杂 Sr 和替位掺杂 Ti 后体系的总能量. μ_{Sr} , μ_{Ti} 和 μ_{Y} 分别为 Sr, Ti, Y 原子的化学势, 即计算体结构 Sr($Fm\bar{3}m$), Ti($P6_3/mmc$), Y($P6_3/mmc$) 中放入一个原子的能量.

表 1 是我们计算的 15-atom, 20-atom 和 40-atom 超晶胞掺杂体系的掺杂形成能. 从表 1 可以看出, 掺杂形成能随浓度增加变化很小. 三种掺杂浓度下, Y 替位 Sr 掺杂的形成能均远小于 Y 替位 Ti 掺

杂的形成能. 如对于 40-atom 的掺杂情况, Y 替代 Sr 的掺杂形成能为 2.110 eV, 而 Y 替代 Ti 的掺杂形成能超过了它的 3 倍, 达到了 6.935 eV. 掺杂形成能越小能形成越稳定的结构, 因此应选择用 Y 来替代 Sr 掺杂 SrTiO₃.

表 1 15-atom, 20-atom 和 40-atom 超晶胞的掺杂形成能

超晶胞	40-atom(0.125)	20-atom(0.25)	15-atom(0.33)
K 点数	5×5×5	5×5×7	3×7×7
$E_f(Y \rightarrow Sr)/eV$	2.110	2.207	2.297
$E_f(Y \rightarrow Ti)/eV$	6.935	7.179	7.396

3.2. 结构优化

对 SrTiO₃ 单晶胞和 Sr_{1-x}Y_xTiO₃ ($x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.33$) 超晶胞进行了结构优化, 包括对各原子位置和晶格参数的优化. 通过优化得到了各种体系稳定结构的晶格参数、相对总能, 见表 2.

由表 2, 我们发现未掺杂 SrTiO₃ 的晶格参数 $a = 0.3945$ nm, 稍大于实验值 0.3905 nm^[13]. 当掺杂浓度 $x = 0.125$ 时, $a = 0.3942$ nm; 掺杂浓度 $x = 0.25$ 时, $a = 0.3930$ nm; 掺杂浓度 $x = 0.33$ 时, $a = 0.3927$ nm. 说明随着掺杂浓度增大, 体系的晶格参数逐渐减小, 但变化量非常小. 这可能是因为 Y³⁺ (0.089 nm) 的半径比 Sr²⁺ (0.112 nm) 的半径稍小. 另外, 通过表 2 中各体系的总能比较发现, 体系的总能随 Y 掺杂浓度的增加而逐渐减小(四种情况在相同超胞下比较), 这也意味着体系的稳定性逐渐增强.

表 2 SrTiO₃ 单晶胞和 Sr_{1-x}Y_xTiO₃ ($x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.33$) 超晶胞结构优化的结构参数

Sr _{1-x} Y _x TiO ₃	晶格参数(计算值/实验值)/nm	相对总能/eV	转化为 2×2×2 超胞后的总能/eV
$x = 0.0(1 \times 1 \times 1)$	0.39451/0.3905	-40.265	—
$x = 0.0(2 \times 2 \times 2)$	0.39447/0.3905	-321.935	-321.935
$x = 0.125(2 \times 2 \times 2)$	0.39422/—	-326.684	-326.684
$x = 0.25(2 \times 2 \times 1)$	0.39296/—	-165.622	-331.244
$x = 0.33(3 \times 1 \times 1)$	0.39271/—	-125.294	-334.117

3.3. 能带结构分析

固定电荷密度(由前面自洽计算得到), 我们进行一次能带结构非自洽计算, 得到了各种掺杂体系下的能带结构. 计算过程中, 我们在 SrTiO₃ 各结构的布里渊区高对称点的选取规则为 $X \rightarrow R \rightarrow M \rightarrow \Gamma \rightarrow R$ (X, R, M, Γ, R 均为布里渊区高对称点, 其中 Γ 点为布里渊区中心), 图 2 即它的布里渊区高对称点的分布图.

通过计算, 我们得到了各种掺杂体系下的能带结构. 图 3 是 SrTiO₃ 的单晶胞能带结构, 可以看到费米能级在价带顶(所有的图都是以费米能级作为坐标的能量零点), 且它的价带顶在 R 点, 导带底在 Γ 点, 说明它是间接带隙, 这与 van Benthem 等^[10]的结果一致. 同时得到能隙带宽度为 1.62 eV, 与 Yun 等^[25]用 CASTEP 计算结果 1.6 eV 一致, 与 Guo 等^[36]用 LMTO-ASA 计算结果 1.8 eV 相近. 而实验值为 3.25 eV(属于绝缘体), 计算得到的能隙带宽之所以只有实验值的一半, 这是局域密度泛函的通常结果. 一般认为与局域密度泛函理论中 Kohn-Sham 方程的本征值不能给出系统的激发态能量有

较大关系, 使位于导带的电子态能量值比实验值偏小, 从而带隙偏小^[37], 一般能带值与理论值相差 30%—50%. 另外, 我们发现图 3 中, 从 R 点到 M 点的导带较平缓, 从 R 点到 M 点的价带也较平缓, 这符合传统超导 BCS 理论的要求, 说明 SrTiO₃ 有可能成为超导体^[18—24].

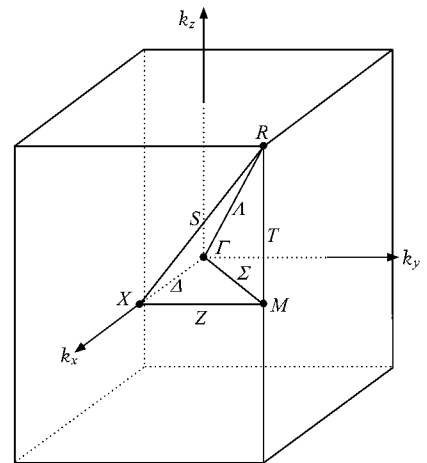
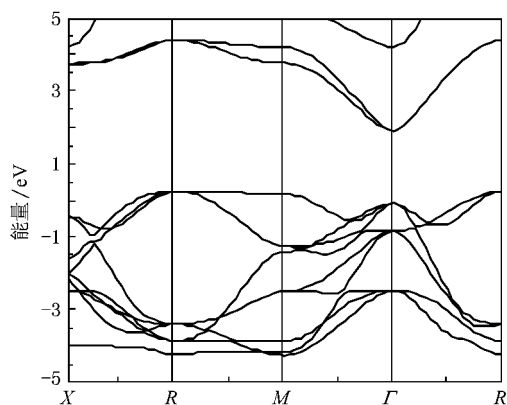


图 2 布里渊区高对称点

图3 SrTiO₃ 的单晶胞能带结构

通常我们感兴趣的是费米能级附近能带结构由于掺杂所引起的变化. 由图 3 可以看出: 掺杂前, 费米能级处于价带顶, 而由图 4 可看出掺杂后费米能级进入导带中, 这说明 Sb 掺杂改变了 SrTiO₃ 的导电特性, 使它从绝缘性变成了金属性, 也说明 Y 替位 Sr 掺杂 SrTiO₃ 是一种电子(施主)掺杂^[9]. 而且掺杂使得体系的价带顶位置发生移动, 但导带底位置没有变化, 始终都在 Γ 点. 比较图 3 和图 4, 我们发现 Y 替位 Sr 掺杂 SrTiO₃, 使得体系的价带发生了明显的变化, 但导带底的形状几乎没变. 图 4(a) 为纯净 40-atom SrTiO₃ 的超胞能带图, 图 4(b) 为 40-atom Sr_{0.875}Y_{0.125}TiO₃ 的能带图, 比较图 4(a) 和图

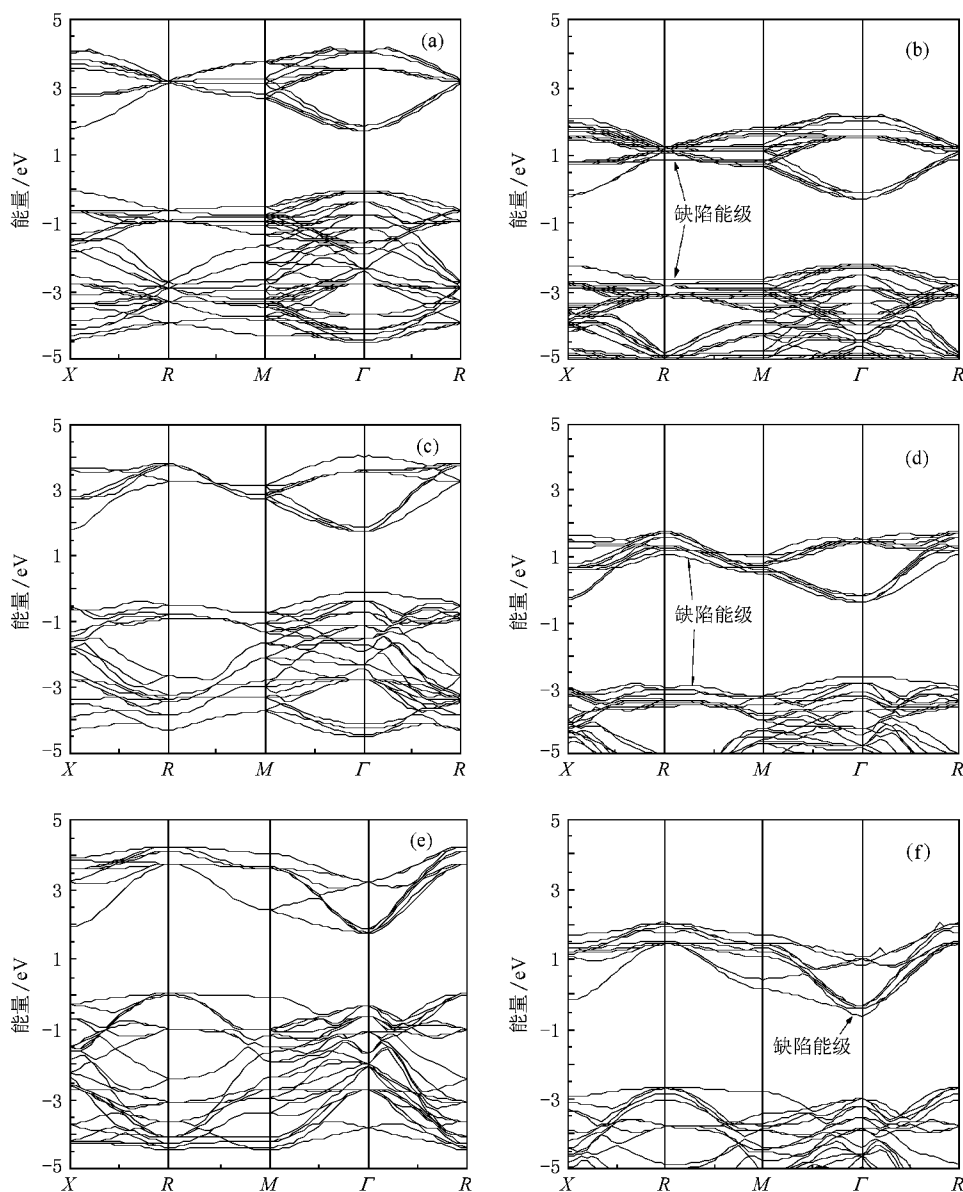


图4 纯净 SrTiO₃ 和 Sr_{1-x}Y_xTiO₃ ($x = 0.125, 0.25, 0.33$) 三种掺杂浓度下相同超胞的能带结构 (a) SrTiO₃($2 \times 2 \times 2$) 能带结构; (b) Sr_{0.875}Y_{0.125}TiO₃($2 \times 2 \times 2$) 能带结构; (c) SrTiO₃($2 \times 2 \times 1$) 能带结构; (d) Sr_{0.75}Y_{0.25}TiO₃($2 \times 2 \times 1$) 能带结构; (e) SrTiO₃($3 \times 1 \times 1$) 能带结构; (f) Sr_{0.67}Y_{0.33}TiO₃($3 \times 1 \times 1$) 能带结构

4(b), 我们发现在相同的 40-atom 的超胞下, 掺杂在禁带中引入了缺陷能级, 从而使得体系的导电能力增强. 同理比较图 4(c) 和图 4(d), 图 4(e) 和图 4(f), 我们发现由于掺杂在禁带中出现了缺陷能级, 从而使得掺杂后的 SrTiO_3 导电能力增强, 且费米能级处电子态密度不为零, 表现为金属性. 由于计算能力的限制, 选取的超晶胞太小, 掺杂原子之间的相互作用无法消除, 所以呈金属性. 若超晶胞足够大, 能消除掺杂原子镜像之间的相互作用, 通过掺杂计算应该还能得到 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ 呈半导体性的结论.

图 3 中纯净 SrTiO_3 的能带宽约为 1.62 eV. 由

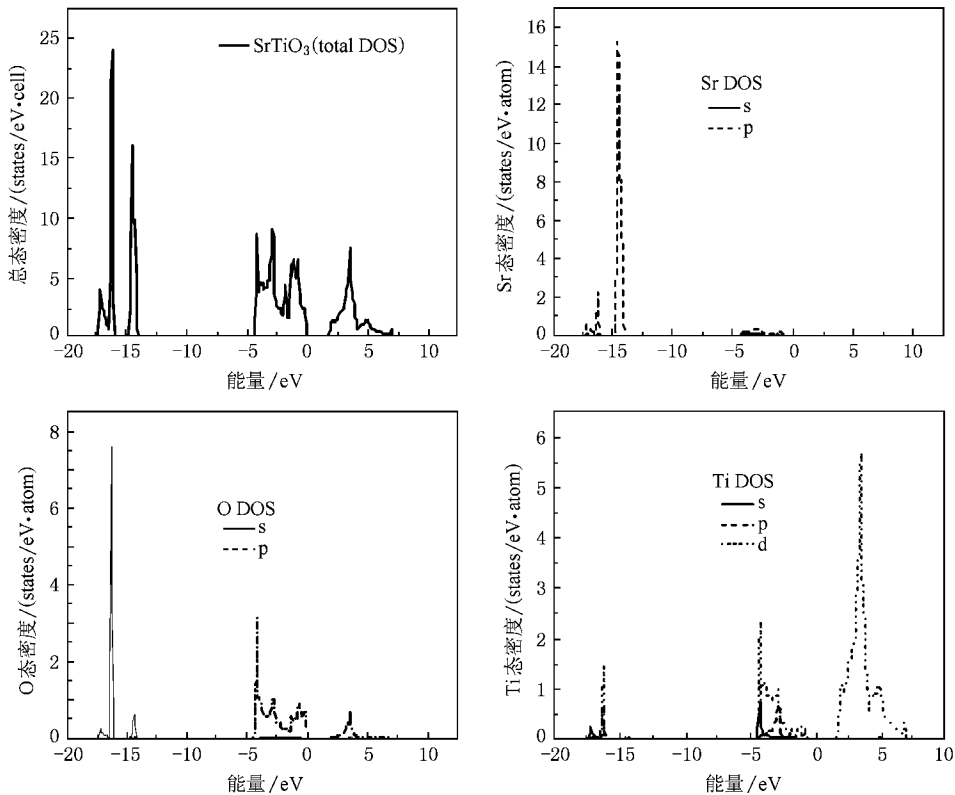


图 5 纯净 SrTiO_3 的单晶胞总态密度和各原子态密度

由图 5 可以看到, 对于未掺杂的 SrTiO_3 单晶胞, 其费米能级处电子态密度为零, 这与能带结构分析结果一致, 费米能级应该是位于价带顶, 通常我们关心的是费米能级附近的电子态密度情况. 通过分析 SrTiO_3 的总态密度和各原子的态密度图, 可以看到, 价带顶 (R 点) 电子主要由 O 2p 态电子提供, 导带底 (Γ 点) 电子主要由 Ti 3d 提供. 这与 Guo 等^[12]和 Luo 等^[9]的分析结果一致.

图 6—图 8 分别是 40-atom, 20-atom 和 15-atom

4(b) 我们得到 $\text{Sr}_{0.875}\text{Y}_{0.125}\text{TiO}_3$ 的能带宽约为 1.92 eV, 由 4(d) 得到 $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{TiO}_3$ 的能带宽约为 2.21 eV, 由 4(f) 得到 $\text{Sr}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{TiO}_3$ 的能带宽约为 2.3 eV. 可见 Y 替位 Sr 掺杂 SrTiO_3 使得体系的能隙值增大, 且近似随着掺杂浓度增大而增大.

3.4. 电子态密度分析

通过计算, 我们也得到了 SrTiO_3 的单晶胞和 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.33$) 超晶胞的电子态密度(以下各图均以费米能级能量为能量零点).

超胞下 Y 掺杂 SrTiO_3 (掺杂浓度分别为 0.125, 0.25, 0.33) 的各原子态密度和总态密度图(由图 5 发现 Sr 对费米能级附近及价带顶和导带底的电子态密度贡献很小, 几乎可以忽略不计, 故图中没有画出, 下同). 由图 6 可以看出 $\text{Sr}_{0.875}\text{Y}_{0.125}\text{TiO}_3$ 的价带顶主要由 O 2p 和 Y 5s 电子占据, 导带底主要由 Ti 3d 提供, 且总态密度图中导带底附近出现了一个附加的小裂缝(与图 5 中的总态密度相比), 这应该是 Ti 3d 受到 Y 电势的影响; 费米能级进入到导带中,

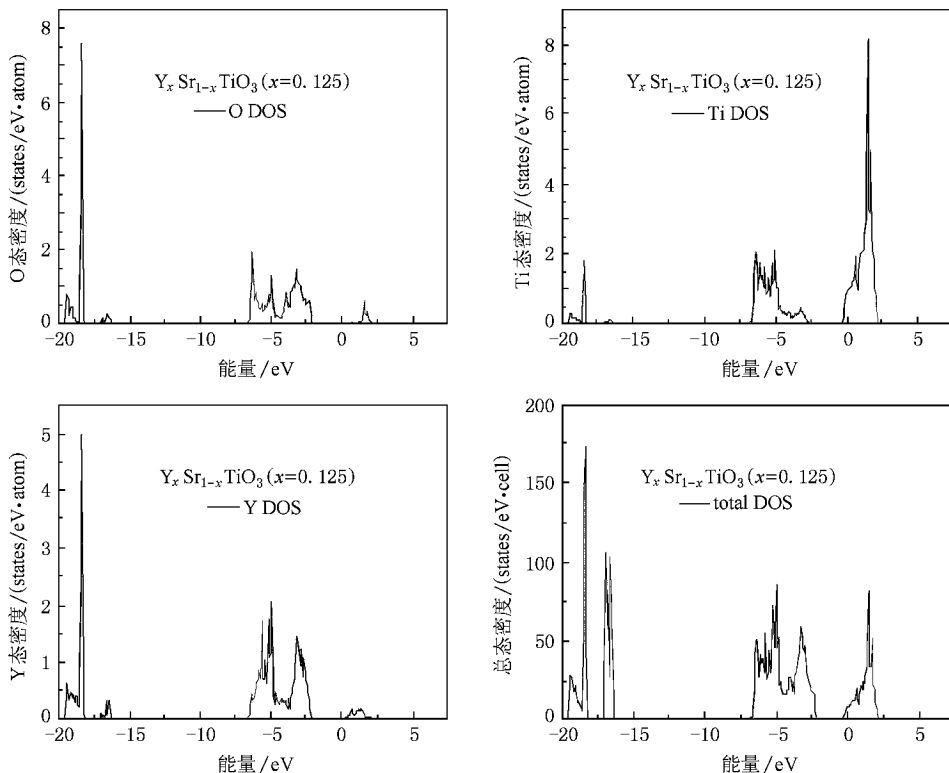


图 6 40-atom 超胞 $\text{Sr}_{0.875}\text{Y}_{0.125}\text{TiO}_3$ 各原子态密度和总态密度图

且费米能级处的电子态密度值约为 7.85 states/eV , 这也说明 Y 替位 Sr 掺杂 SrTiO_3 后, 的确从绝缘性变成了金属性。

由图 7 中的各原子态密度可以看出, 价带顶则主要由 O 2p 和 Y 5s 电子占据, 导带底主要由 Ti 3d 提供。且总电子态密度图中导带底附近出现了一个附加的小裂缝(与图 5 中的总态密度相比), 这应该是 Ti 3d 受到 Y 电势的影响, 与图 6 的情况相同; 费米能级进入到导带中, 且费米能级处的电子态密度值约为 4.48 states/eV 。

由图 8 中的各原子态密度可以看出, 导带底主要由 Ti 3d 和 Y 5s 提供(与图 6, 图 7 情况不同), 说明掺杂浓度越大 Ti 3d 与 Y 5s 的相互作用也越剧烈; 而价带顶则主要由 O 2p 和 Y 5s 电子占据。由总电子态密度图可以看出其价带顶附近出现了一个附加的小峰(与图 5 中的总态密度相比), 这应该是 O 2p 受到 Y 电势的影响; 而且费米能级进

入到导带中, 且费米能级处的电子态密度值约为 4.05 states/eV 。

比较图 6, 7, 8 我们发现随着掺杂浓度的增大费米能级进入到导带中的位置也越深。 $\text{Sr}_{0.875}\text{Y}_{0.125}\text{TiO}_3$ 中费米能级与导带底相差 0.25 eV , $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{TiO}_3$ 中费米能级与导带底相差 0.40 eV , $\text{Sr}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{TiO}_3$ 中费米能级与导带底相差 0.48 eV 。将三种情况的费米能级处的电子态密度值转化到相同大小的超胞下来比较, 可以看出费米能级处的电子态密度值也随着掺杂浓度的增大而增大。

通过以上态密度分析, 可知 O 对费米能级处电子态密度几乎没有贡献, 费米能级处电子态密度主要由 Ti 3d ($\text{Sr}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{TiO}_3$ 体系下 Y 5s 的作用也比较明显) 提供。掺杂前, 费米能级位于价带顶, 体系为绝缘性; 掺杂 Y 后, 费米能级进入到导带中, 在费米能级处的电子态密度值不为 0, 说明体系呈金属性。

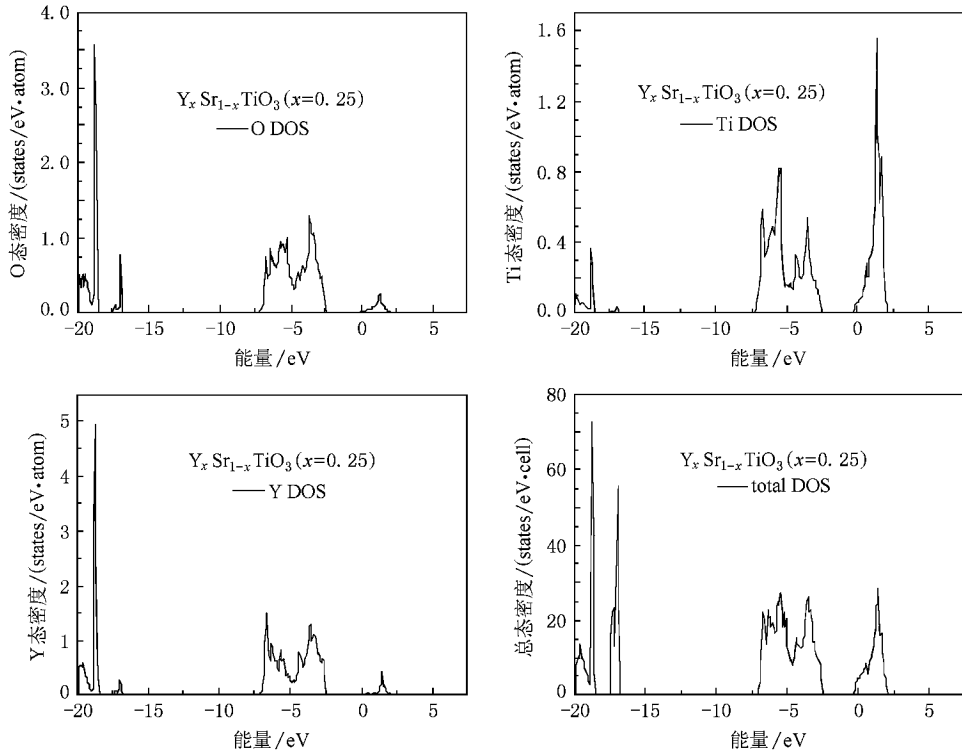


图 7 20-atom 超胞 $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{TiO}_3$ 各原子态密度和总态密度

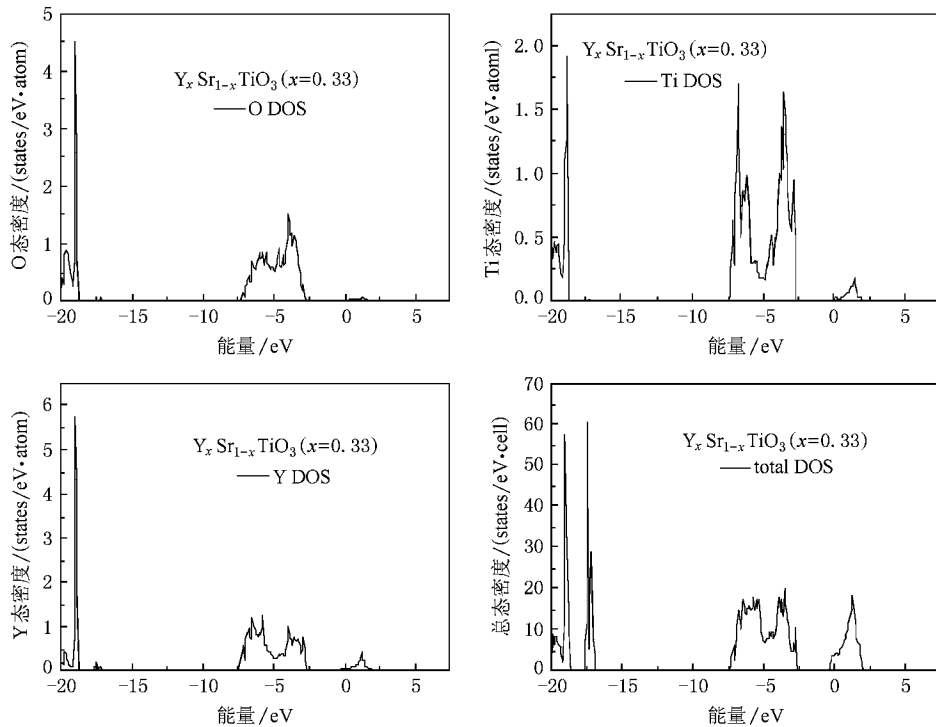


图 8 15-atom 超胞 $\text{Sr}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{TiO}_3$ 各原子态密度和总态密度

4. 结 论

综上所述, 我们使用基于密度泛函的第一性原理计算软件 VASP 优化了 Sr_{1-x}Y_xTiO₃ ($x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.33$) 的空间结构, 计算了其电子结构. 掺杂形成能的计算结果表明: Y 更容易替代 Sr 位置来掺杂. 空间结构参数优化的结果表明: 体系的晶格常数随掺杂浓度增大而减小, 稳定性随掺杂浓度增大而近似逐渐增强. 电子结构结果表明: 纯净的 SrTiO₃ 为绝缘体, 它的价带顶在 R 点, 导带底

在 Γ 点, 费米能级刚好处于价带顶. Y 替代 Sr 掺杂 SrTiO₃ 后, 费米能级进入到导带中, 费米能级处有电子占据, Sr_{1-x}Y_xTiO₃ 呈金属性. 掺杂浓度越大, 费米能级处有更多的电子占据, 而且费米能级进入导带的位置也越深. 对单个原子态密度分析发现, Y 原子对费米能级处电子态密度有贡献, 且对其他原子的态密度分布产生了影响. 总之, 通过 Y 替代 Sr 掺杂 SrTiO₃ 能得到金属性材料. 所以可以通过对 SrTiO₃ 掺杂及调整掺杂比例来得到不同的导电特性.

- [1] Tanaka H, Zhang J, Kawai T 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 027204
- [2] Takahashi K S, Matthey D, Jaccard D, Triscone J M, Shibuya K, Ohnishi T, Lippmaa M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1722
- [3] Pan F, Olaya D, Price J C, Rogers C T 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1573
- [4] Kvyatkovski O E 2001 *Phys. Solid State* **43** 1401
- [5] Zhao T, Chen Z H, Chen F, Shi W S, Lu H B 1999 *Phys. Rev. B* **60** 1697
- [6] Eisenbeiser K, Finder J M, Yu Z, Ramdani J, Curless J A, Hallmark J A, Droopad R, Ooms W J, Salem L, Bradshaw S, Overgaard C D 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1324
- [7] Higuchi T, Tsukamoto T, Kobayashi K, Ishiwata Y, Fujisawa M, Yokoya T, Yamaguchi S, Shin S 2000 *Phys. Rev. B* **61** 12860
- [8] Evarestov R A, Piskunov S, Kotomin E A, Borstel G 2003 *Phys. Rev. B* **67** 064101
- [9] Luo W D, Duan W H, Steven G L, Marvin L C 2004 *Phys. Rev. B* **70** 214109
- [10] van Benthem K, Elsässer C 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 6156
- [11] Fujimori A, Hase I, Nakamura M, Namatame H, Fujishima Y, Tokura Y, Abbate M, de Groot F M F, Czyzyk M T, Fuggle J C, Strebel O, Lopez F, Domke M, Kaindl G 1992 *Phys. Rev. B* **46** 9841
- [12] Guo X G, Chen X S, Sun Y L 2003 *Phys. Lett. A* **317** 501
- [13] Tomio T, Miki H, Tabata H 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 5886
- [14] Tokura Y, Taguchi Y, Okada Y, Fujishima Y, Arima T 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 2126
- [15] Fukushima K, Shibagaki S 1998 *Thin Solid Films* **315** 238
- [16] Gervais F, Servoin J L, Baratoff A, Bednorz J G, Binnig G 1993 *Phys. Rev. B* **47** 8187
- [17] Klausmeier-Brown M E, Virshup G F, Bozovic I, Eckstein J N, Ralls K S 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 2806
- [18] Koonce C S, Cohen M L, Schooley J F, Hosler W R, Pfeiffer E R 1967 *Phys. Rev.* **163** 380
- [19] Phillips N E, Ho J C, Woody D P, Hulm J K, Jones C K 1969 *Phys. Lett.* **29** 356
- [20] Phillips N E, Triplett B B, Clear R D, Simon H E, Hulm J K, Jones C, Mazelsky K R 1971 *Physica (Amsterdam)* **55** 571
- [21] Binnig G, Baratoff A, Hoenig H E, Bednorz J G 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 1352
- [22] King-Smith R D, Vanderbilt D 1994 *Phys. Rev. B* **49** 5828
- [23] Mo S D, Ching W Y, Chisholm M F, Duscher G 1999 *Phys. Rev. B* **60** 2416
- [24] Schooley J F, Hosler W R, Cohen M L 1964 *Phys. Rev. Lett.* **12** 474
- [25] Yun J N, Zhang Z Y, Deng Z H, Zhang F C 2006 *Chinese Journal of Semiconductors* **27** 1537
- [26] Fu Q X, Mi S B, Wessel E, Tietz F 2008 *Journal of the European Ceramic Society* **28** 811
- [27] Huang X L, Zhao H L, Shen W, Qiu W H, Wu W 2006 *J. Journal of Physics and Chemistry of Solids* **67** 2609
- [28] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [29] Kresse G, Furthmüller 1996 *J. Comput Mater Sci.* **6** 15
- [30] Kresse G, Hafner J 1994 *J. Phys: Condens Matter* **6** 8245
- [31] Kohn W, Sham L 1965 *J. Phys. Rev. A* **140** 1133
- [32] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [33] Richard M M 2004 *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (England: Cambridge University) p172
- [34] Georg K, Jurgen F 2005 *Vienna Ab-initio Simulation Package* (Austria: University Wien) p106
- [35] Zhang C, Wang C L, Li J C, Yang K, Zhang Y F, Wu Q Z 2008 *Materials Chemistry and Physics* **107** 215
- [36] Guo X G, Chen X S, Lu W 2003 *Solid State Commun.* **126** 441
- [37] Jones R O, Gunnarsson O 1989 *Rev. Mod. Phys.* **61** 689

Calculation of the electronic structure of Y-doped SrTiO₃^{*}

Xu Xin-Fa Shao Xiao-Hong[†]

(College of Science ,Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 ,China)

(Received 11 July 2008 ; revised manuscript received 18 September 2008)

Abstract

The geometrical and electronic structures , and also the dopant formation energies , lattice constants , band structure and density of states (DOS) of Sr_{1-x}Y_xTiO₃ with $x = 0.0 , 0.125 , 0.25$ and 0.33 are calculated from the first principles of plane wave ultra-soft pseudo-potential method based on density functional theory . The results of dopant formation energy show that Y preferentially enters the Sr site in SrTiO₃ . Electronic structure results show that pure SrTiO₃ is an insulator and the Fermi energy is at the top of valence band . When doped with Y , the Fermi energy of the system goes into the conduction band and the system undergoes an insulator-to-metal transition . Due to the appearance of the carrier impurity from Y doping , there is a significant distortion near the bottommost conduction bands .

Keywords : SrTiO₃ , electronic structure , doping , VASP

PACC : 7115 , 7125 , 7130

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10547103 , 20236010) and the State Key Lab of Chemical Resource Engineering .

[†] E-mail : shaoxh@mail.buct.edu.cn