

N 掺杂钛酸盐的电子结构和磁性研究*

谭兴毅 陈长乐[†] 金克新 陈鹏

(西北工业大学凝聚态结构与性质陕西省重点实验室, 西安 710129)

(2011年2月21日收到; 2011年7月28日收到修改稿)

基于密度泛函理论, 从头计算了 N 掺杂立方结构钛酸盐的电子结构和磁学性质. 结果表明, N 掺杂钛酸盐在自旋极化状态下的总能量比自旋非极化状态下的总能量小, 说明 N 掺杂钛酸盐的基态具有铁磁性. 从态密度和自旋密度分析可知, 其磁性源于掺杂的 N 2p 电子和价带顶 O 2p 电子间的 p-p 耦合作用.

关键词: 钛酸盐, 电子结构, 磁学性质

PACS: 71.20.Ps, 71.15.Mb, 75.50.Gg

1. 引言

自从 Venkatesan 等^[1]在含 Hf 空位的 HfO₂ 薄膜中发现铁磁性以来, 人们对氧化物中阳离子空位或者 2p 轻元素掺杂产生的磁性进行了大量的理论和实验研究^[2-5]. 新加坡国立大学的 Pan 等^[6]从理论和实验两方面证明了 C 掺杂的 ZnO 在室温时具有铁磁性; 法国 Hong 等^[7]在 SnO₂ 薄膜中发现了铁磁性; 美国国家再生能源实验室的 Osorio-Guillén 及其合作者^[8]认为含 Ca 空位的 CaO 是一种新型的半金属铁磁材料. 日本大阪大学 Kenmochi 等^[9]利用第一性原理计算表明 B, N, C 掺杂的 CaO 具有局域磁矩. 加拿大的 Elfimov 等^[10]从理论和实验两方面证明了 N 原子替代 SrO 中的 O 原子会产生磁性. 爱尔兰的 Droghetti 等^[11]发现 C 和 N 掺杂的 MgO 中具有稳定的磁矩. 然而, 上述工作都集中在二元氧化物, 迄今对三元氧化物中阳离子空位和 2p 轻元素掺杂导致磁性的报道较少. 湖南大学的 Cao 等^[12]从理论上证明在钙钛矿结构的 BaTiO₃ 中 Ti 空位和 O 空位均能产生磁性. 俄罗斯科学院的 Shein 等^[13]利用第一性原理计算, 在非磁性的 SrTiO₃ 中得到了相似的结论. 电子科技大学的 Liu 等^[14]将 N 离子注入纯 SrTiO₃ 单晶中, 并观测到了室温铁磁性. 但轻元素

N 掺杂 ATiO₃ (A 代表 Ca, Sr, Ba) 体系磁学性质的理论研究报道较少. 第一性原理赝势算法已经广泛应用于材料模拟^[15-18], 本文采用基于密度泛函理论的平面波赝势法对 N 掺杂立方结构的 ATiO₃ 体系进行了几何结构优化, 并研究了 N 掺杂 ATiO₃ 的电子结构和磁学性质, 发现 N 掺杂 ATiO₃ 为铁磁材料.

2. 计算方法与模型

CaTiO₃^[19], SrTiO₃^[20] 和 BaTiO₃^[21] 均为简单立方结构, 定义晶格常数的相对误差为

$$\Delta a = (a_{\text{cal}} - a_{\text{exp}}) / a_{\text{exp}} \times 100\%, \quad (1)$$

其中 a_{exp} 为晶格常数的实验值, a_{cal} 为晶格常数的计算值. 根据(1)式计算得到晶格常数的相对误差如表 1 所列, 从中可知相对误差均很小, 表明计算方法可行, 所得结果合理. 本文计算是在优化后的 ATiO₃ 原胞基础上, 在 a , b 和 c 基矢方向上分别扩展一个单位得到的 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞, 共含 8 个 ATiO₃. 使用替代法掺杂, 即用一个 N 原子替代 ATiO₃ 超晶胞中的一个 O 原子, 并把剩下的 O 原子按照 1, 2, ..., 23 的顺序编号, 而 Ti 原子则按照 a , b , ..., h 的顺序编号, 如图 1 所示. 计算工作采用基于密度泛函理论结合平面波赝势方法的 CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) 软件^[22]完

* 国家自然科学基金(批准号:61078057, 50702046)、西北工业大学基础研究基金(批准号:NPU-FFR-JC200821, NPU-FFR-JC201048)和西北工业大学“翱翔之星”计划资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: chencl@nwpu.edu.cn

成. 计算中采用周期性边界条件,用局域密度近似处理交换关联泛函,超软赝势处理离子实与价电子之间的相互作用,平面波基组描述体系电子的波函数. 在计算时,先进行模型的几何结构优化,在最优几何结构下再进行单点能和电子结构计算. 所有计算均在晶体倒易空间进行,最大截止能量为 340 eV,平均每个原子的收敛精度控制在 1×10^{-5} eV 以内. 布里渊区 K 矢量的选取为 $3 \times 3 \times 3$,晶体应力收敛标准为 0.05 GPa,原子平均受力不大于 0.001 eV/nm.

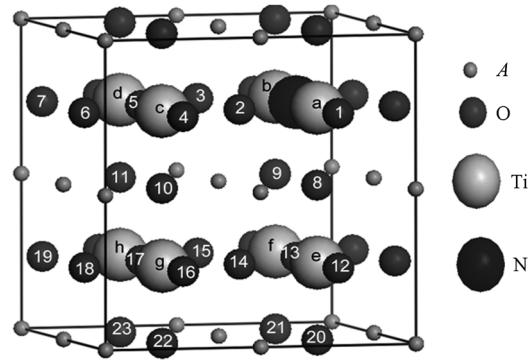


图1 N 掺杂 $ATiO_3$ 超晶胞模型

表1 N 掺杂 $ATiO_3$ 的晶格常数、晶格常数相对误差、形成能、自旋极化能及总磁矩

	a_{exp}/nm	a_{cal}/nm	$\Delta a/\%$	$\Delta E/meV$	$E_{N,form}/eV$	总磁矩/ μ_B
N 掺杂 $CaTiO_3$	0.3795 ^[19]	0.3814	0.5	-6	4.69	0.57
N 掺杂 $SrTiO_3$	0.3905 ^[20]	0.3865	-1.0	-78	4.75	0.95
N 掺杂 $BaTiO_3$	0.3996 ^[21]	0.3948	-1.2	-56	4.70	-1.00

3. 计算结果及讨论

3.1. 掺杂体系的形成能

首先,分别计算了结构优化后 N 掺杂 $ATiO_3$ 超晶胞在自旋极化和自旋非极化两种状态下的总能量,并将自旋极化能 ΔE 定义为

$$\Delta E = E_{spin} - E_{non-spin}, \quad (2)$$

其中 E_{spin} 和 $E_{non-spin}$ 分别为体系在自旋极化状态下和自旋非极化状态下体系的总能量. 根据公式(2)计算所得的自旋极化能的值如表1所列,说明体系处于自旋极化态时更稳定. 其次,计算了结构优化后 N 掺杂 $ATiO_3$ 超晶胞的形成能,其定义为

$$E_{N,form} = E_{A_8Ti_8O_{23}N} - E_{A_8Ti_8O_{24}} - E_N + E_O, \quad (3)$$

其中 $E_{A_8Ti_8O_{23}N}$ 为掺杂超晶胞的自旋极化总能量, $E_{A_8Ti_8O_{24}}$ 为未掺杂超晶胞的总能量, E_N 和 E_O 为 N 原子和 O 原子的化学势. 根据公式(3)计算所得的 $E_{N,form}$ 能量值如表1所列. 电子科技大学的 Liu 等^[14]利用 N 离子注入技术以及 Marozau 等^[23]利用脉冲激光沉积技术均在 $SrTiO_3$ 中实现了 N 原子对 O 原子的替代,说明 N 掺杂 $ATiO_3$ 可以在实验中制备.

3.2. 电子结构

图2—图4和图5—图7所示分别为 N 掺杂 $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$ 体系的能带、电子总态密度以及部分原子的分波态密度,图中的能量零点为费

米能级. 由于穿过费米面的自旋向上和自旋向下的价带数目不等,所以体系对外表现为铁磁性,这与上述能量计算得到的自旋极化结论相符.

结合图5可以得出 $-6 \sim 0.25$ eV 的能带(价带)主要来源于 O 原子的 2p 轨道以及掺杂的 N 原子的 2p 轨道. O 2p 轨道对应的能带展宽非常大,表明它们具有较强的离域性,可能和其他原子形成共价键. $1.82 \sim 4.5$ eV 范围的能带(导带)主要由 Ti 原子 3d 轨道组成,且 Ti 3d 和 O 2p 轨道之间存在较强的相互作用,即 Ti-O/N 八面体结构决定着 N 掺杂 $CaTiO_3$ 体系在费米面附近的能带结构^[24]. 从图5可以看出,在费米面附近,自旋向上的电子态密度和自旋向下的电子态密度分布出现了较为明显的劈裂,说明体系中的电子通过交换相互作用出现了自旋有序排列. 虽然自旋向上和自旋向下的电子均跨越了费米面,但二者电子态密度有一定的偏移,表明存在磁有序. 而自旋向上和自旋向下的电子总态密度分布不对称,且自旋向下的电子数多于自旋向上的电子数,因此体系对外表现出净磁矩,呈现铁磁性,这与能带分析相一致. N 2p 电子态与 O 2p 电子态在费米面附近产生较为明显的重叠,即 N 2p 电子与 O 2p 电子在费米面附近具有较强的杂化,形成共价键. 这种相互作用导致费米面附近的能级劈裂,致使自旋向上的电子数和自旋向下的电子数不等,体系产生铁磁性,即 N 掺杂 $CaTiO_3$ 的铁磁性源于 N 2p 电子与 O 2p 电子间的耦合作用. 每个 N 原子掺杂产生 $0.57\mu_B$

的总磁矩,各原子的自旋磁矩如表 2 所列,相应的空间分布如图 8 所示.

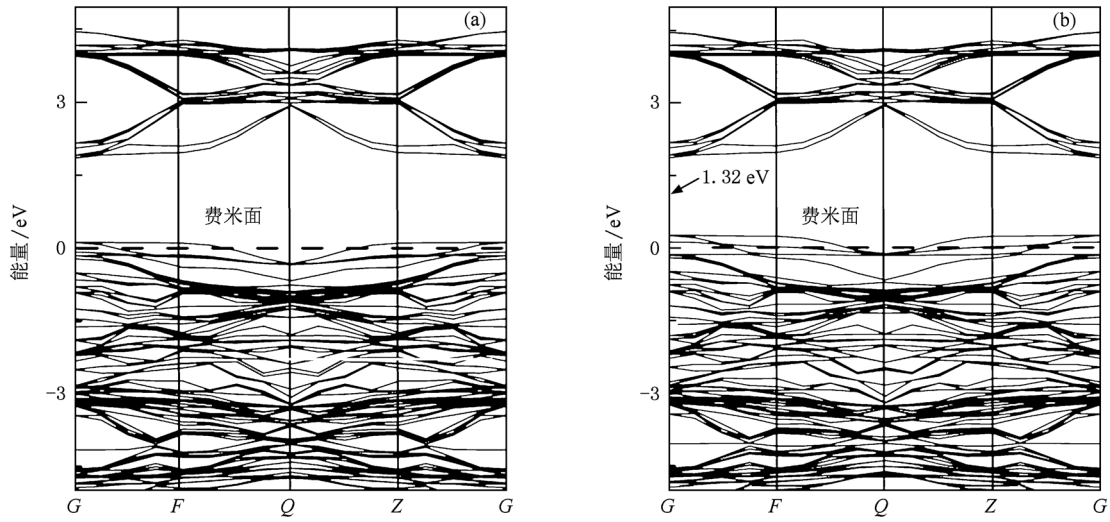


图 2 N 掺杂 CaTiO_3 的能带分布 (a) 自旋向上, (b) 自旋向下

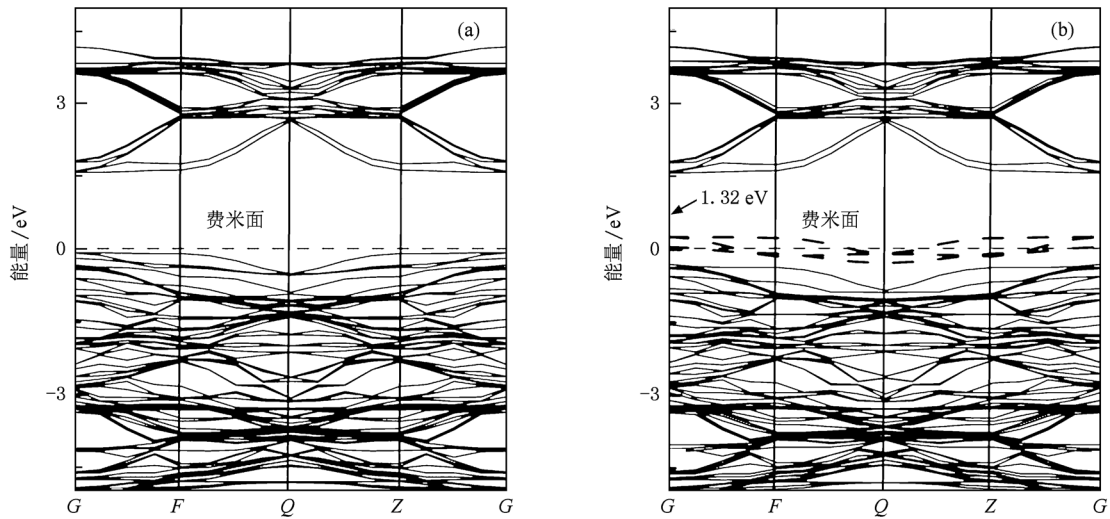


图 3 N 掺杂 SrTiO_3 的能带分布 (a) 自旋向上, (b) 自旋向下

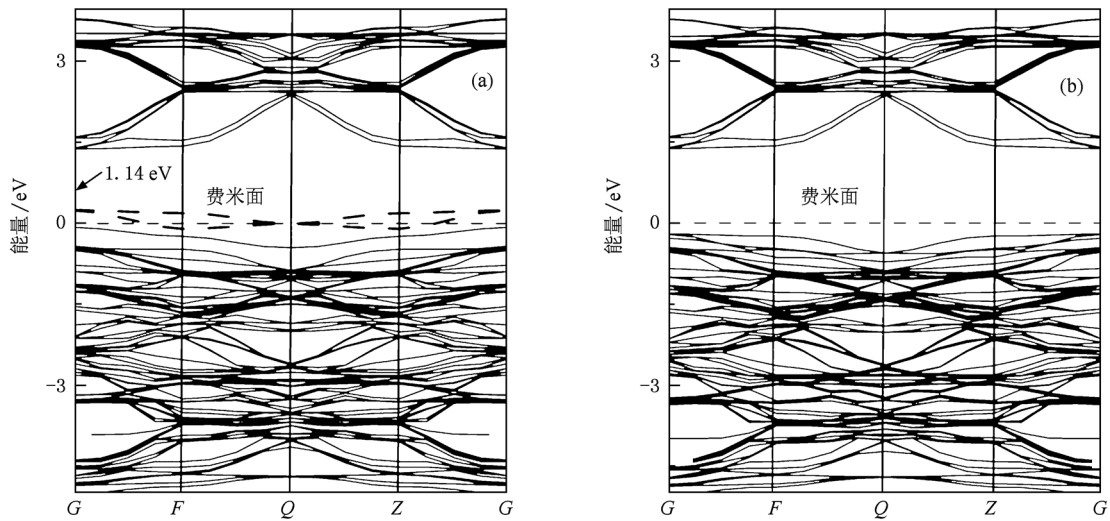


图 4 N 掺杂 BaTiO_3 的能带分布 (a) 自旋向上, (b) 自旋向下

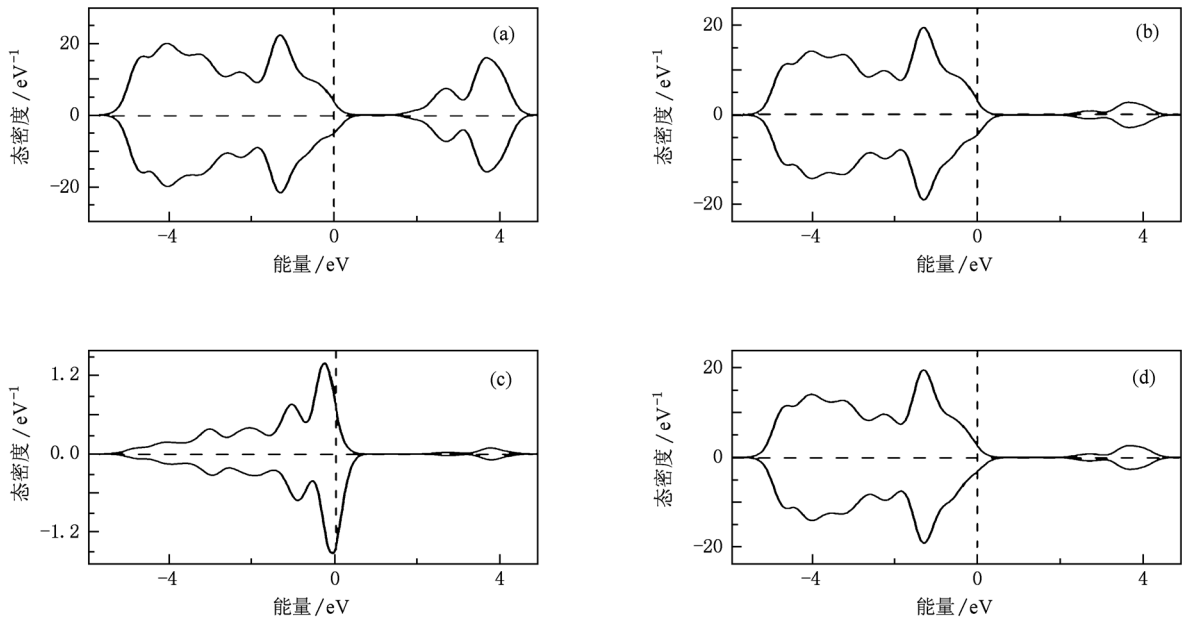


图5 N 掺杂 CaTiO₃ 的态密度分布 (a) 总态密度, (b) 总 p 态密度, (c) N 2p 态密度, (d) O 2p 态密度

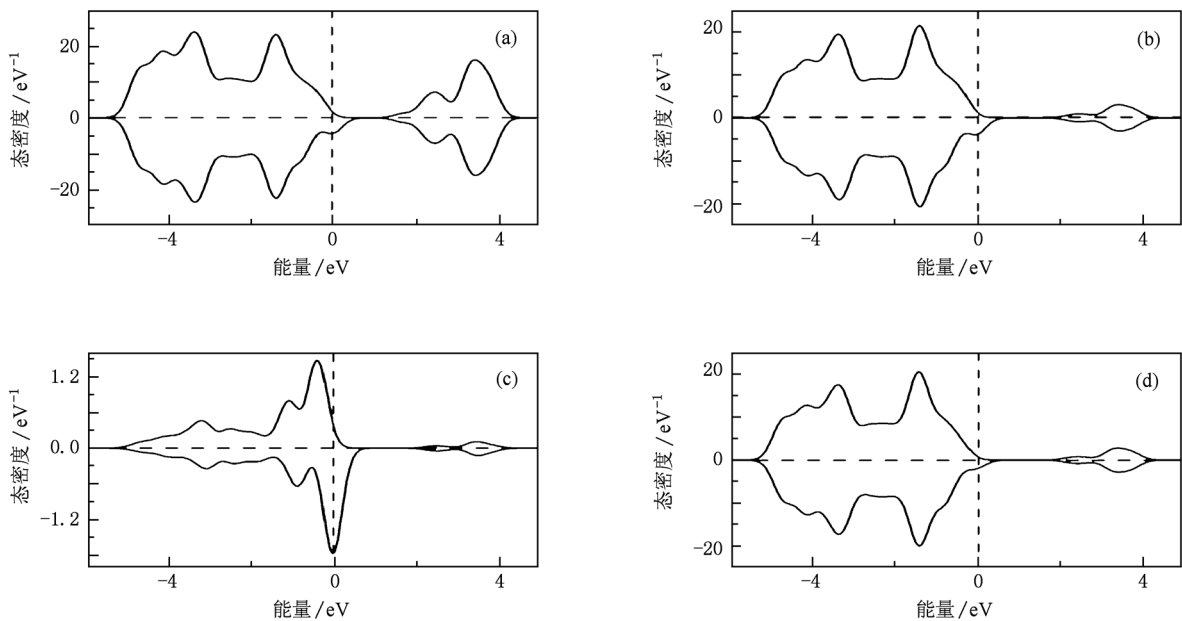


图6 N 掺杂 SrTiO₃ 的态密度分布 (a) 总态密度, (b) 总 p 态密度, (c) N 2p 态密度, (d) O 2p 态密度

从图 3 可以看出, N 掺杂同样没有破坏 SrTiO₃ 的绝缘体特征^[25], 其禁带宽度为 1.32 eV. 其自旋向上的能带图呈现为半导体特性; 而在自旋向下的能带图中有三条离散的未充满的价带穿过费米面, 从而在 N 掺杂 SrTiO₃ 体系中又表现出一定的金属性质, 因此, 整体上 N 掺杂 SrTiO₃ 体系表现为半金属性质, 这与以上能量计算得到的自旋极化结果相符. 这三条离散的未充满的价带的作用就像自由空

穴一样, 因此, 在 N 掺杂 SrTiO₃ 体系中理论上可以实现 100% 的自旋极化载流子注入, 表明 N 掺杂 SrTiO₃ 体系可能用于自旋注入. 结合图 6 同样可以得出 Ti-O/N 八面体结构决定着 N 掺杂 SrTiO₃ 体系在费米面附近能带结构的结论. 从图 6 可以看出, 自旋向下的电子态密度跨越了费米能级, 体系表现出金属性; 而自旋向上的电子态密度在费米能级处张开了一个能隙, 体系表现为半导体特性, 即 N 掺

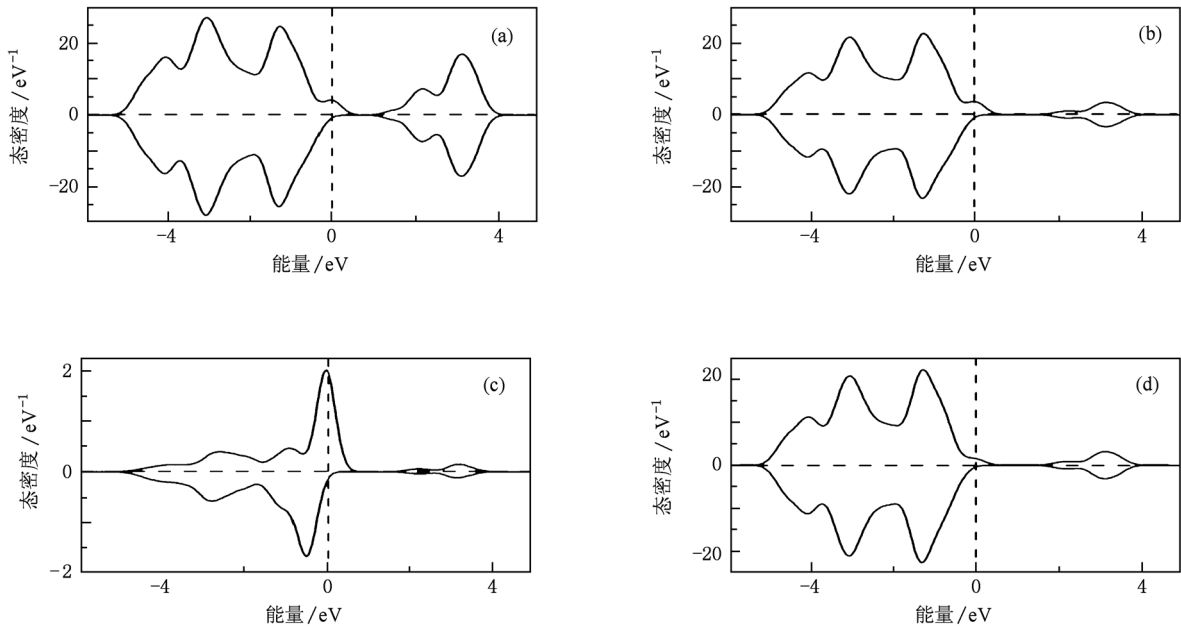


图7 N 掺杂 BaTiO₃ 的态密度分布 (a)总态密度,(b)总 p 态密度,(c)N 2p 态密度,(d)O 2p 态密度

表2 N 掺杂 ATiO₃ 中各个原子的磁矩
(未列出的原子磁矩均为零)

各原子磁矩/ μ_B	N 掺杂 CaTiO ₃	N 掺杂 SrTiO ₃	N 掺杂 BaTiO ₃
N	0.30	0.56	-0.76
O(2)	0.02	0.04	-0.04
O(3)	0.02	0.04	-0.04
O(4)	0	0.02	-0.02
O(5)	0.06	0.04	-0.02
O(6)	0.02	0.04	-0.04
O(7)	0.02	0.04	-0.04
O(8)	0.02	0.04	-0.04
O(9)	0.02	0.04	-0.04
O(12)	0.02	0.02	-0.02
O(13)	0.02	0.02	-0.02
O(17)	0	0.02	-0.04
O(20)	0.02	0.04	-0.04
O(21)	0.02	0.04	-0.04
Ti(a)	-0.02	-0.04	0.08
Ti(b)	-0.02	-0.04	0.08
Ti(c)	0	-0.02	0.02
Ti(d)	0	-0.02	0.02
Ti(e)	0	-0.02	0.02
Ti(f)	0	-0.02	0.02

杂 SrTiO₃ 体系总体表现为半金属性质,这与上述能带分析一致.但是,二者电子态密度有明显的偏移,

表明存在磁有序.而自旋向上和自旋向下的电子总态密度分布不对称,且自旋向下的电子数多于自旋向上的电子数,因此体系对外表现出净磁矩,呈现铁磁性. N 2p 电子态与 O 2p 电子态在费米面附近产生明显的重叠,说明体系磁性源于 O 2p 电子与 N 2p 电子间的耦合作用.每个 N 原子掺杂产生 $0.95\mu_B$ 的总磁矩,各原子的自旋磁矩如表 2 所列,相应的空间分布如图 9 所示.

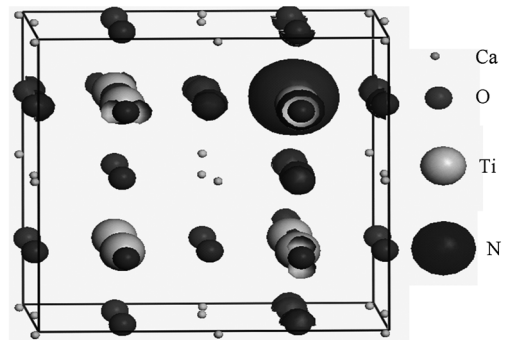


图8 N 掺杂 CaTiO₃ 的自旋密度分布

从图 4 可以看出,N 掺杂也没有破坏 BaTiO₃ 的绝缘体特征^[26],其禁带宽度为 1.14 eV. 与 N 掺杂 SrTiO₃ 体系不同的是其自旋向下的能带呈半导体特性;而在自旋向上的能带中有两条离散的未充满的价带穿过费米面,从而在 N 掺杂 BaTiO₃ 体系中同样具有一定的金属性质. 因此,整体上 N 掺杂 BaTiO₃

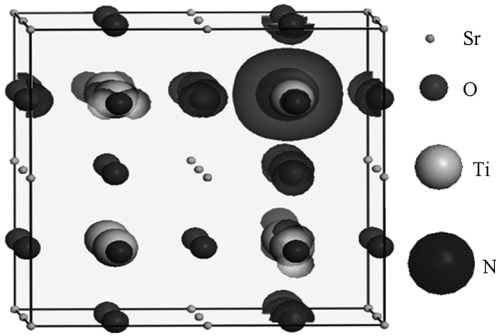


图9 N 掺杂 SrTiO₃ 的自旋密度分布

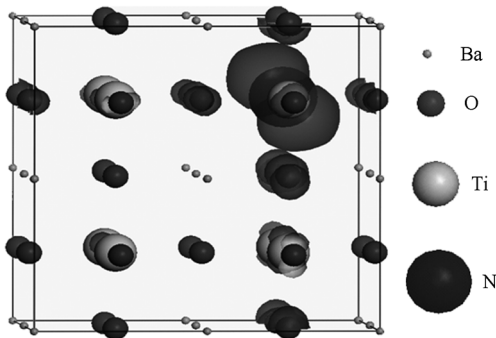


图10 N 掺杂 BaTiO₃ 的自旋密度分布

体系表现为半金属性质,与能量计算得到的自旋极化结果相符.同理,N 掺杂 BaTiO₃ 体系也可用于自旋注入.结合图7同样可以得到 Ti-O/N 八面体结构决定着 N 掺杂 BaTiO₃ 体系在费米面附近能带结构以及 N 掺杂 BaTiO₃ 体系表现为半金属铁磁性的结果.与前两者不同的是,自旋向上的电子数多于自

旋向下的电子数,所以在表1中的净磁矩用负值表示,其铁磁性同样源于 O 2p 电子与 N 2p 电子间的耦合作用.每个 N 原子掺杂产生 $-1.00\mu_B$ 的总磁矩,各个原子的自旋磁矩如表2所列,相应的空间分布如图10所示.

在 3d 过渡族金属掺杂半导体或绝缘体体系中其自旋主要来自掺杂元素中未配对的 3d 阳离子^[16],而在 N 掺杂 ATiO₃ 体系中,自旋密度局域在掺杂的 N 离子本身以及邻近的 O 原子和部分 Ti 原子上,说明 N 原子掺杂 ATiO₃ 体系的磁矩主要来源于阴离子.由于价带顶部由局域性较强的阴离子 O 2p 态电子组成,而掺入的 N 原子的 2p 电子态在对称性以及波函数方面与 O 2p 电子相似,所以在费米面附近掺杂的 N 2p 电子与价带的 O 2p 电子之间会产生 p-p 耦合,2p 轨道分裂,使得自旋向上和自旋向下的电子总态密度分布不对称,体系产生铁磁性.

4. 结 论

本文利用第一性原理从头计算了 N 掺杂 ATiO₃ 体系的形成能、能带结构以及态密度分布.计算结果表明,N 掺杂 ATiO₃ 体系基态为铁磁性,其磁性源于掺杂的 N 2p 电子与价带中 O 2p 电子在费米面附近的 p-p 耦合作用.计算结果为新型多铁材料和稀磁半导体材料的制备提供了指导,具有重要的理论价值.

[1] Venkatesan M, Fitzgerald C B, Coey J M D 2004 *Nature* **430** 630
 [2] Hong N H, Sakai J, Poirot N, Brizé V 2006 *Phys. Rev. B* **73** 132404
 [3] Yang K, Dai Y, Huang B, Feng Y P 2010 *Phys. Rev. B* **81** 033202
 [4] Hong N H, Sakai J, Poirot N, Brizé V 2007 *J. Phys. : Condens. Matter* **19** 036219
 [5] Liu G D, Ji S L, Yin L L, Fei G T, Ye C H 2010 *J. Phys. : Condens. Matter* **22** 046002
 [6] Pan H, Yi J B, Shen L, Wu R Q, Yang J H, Liu J Y, Feng Y P, Ding J, Van L H, Yin J H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 127201
 [7] Hong N H, Poirot N, Sakai J 2008 *Phys. Rev. B* **77** 033205
 [8] Osorio-Guillén J, Lany S, Barabash S V, Zunger A 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 107203
 [9] Kenmochi K, Seike M, Sato K, Yanase A, Yoshida H K 2004

Jpn. J. Appl. Phys. **43** L934
 [10] Elfimov I S, Rusydi A, Csizsar S I, Hu Z, Hsieh H H, Liu H J, Chen C T, Liang R, Sawatzky G A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 137202
 [11] Droghetti A, Sanvito S 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 252505
 [12] Cao D, Cai M Q, Zhang Y, Hu W Y 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 10934
 [13] Shein I R, Ivanovskii A L 2007 *Phys. Rev. A* **371** 155
 [14] Liu C M, Xiang X, Zu X T 2009 *Chin. J. Phys.* **47** 893
 [15] Guo J Y, Zheng G, He K H, Chen J Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3740 (in Chinese) [郭建云、郑广、何开华、陈敬中 2008 物理学报 **57** 3740]
 [16] Xing H Y, Fan G H, Zhang Y, Zhao D G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 450 (in Chinese) [邢海英、范广涵、章勇、赵德刚 2009 物理学报 **58** 450]
 [17] Peng L P, Xu L, Yin J W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1585 (in

- Chinese) [彭丽萍、徐 凌、尹建武 2007 物理学报 **56** 1585]
- [18] Yu F, Wang P J, Zhang C W 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7285 (in Chinese) [于 峰、王培吉、张昌文 2010 物理学报 **59** 7285]
- [19] Barth T 1925 *Norsk Geol. Tidsskr.* **8** 201
- [20] Meyer G M, Nelmes R J, Hutton J 1978 *Ferroelectrics* **21** 461
- [21] Miyake S, Ueda R 1947 *J. Phys. Soc. Jpn.* **2** 93
- [22] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [23] Marozau I, Shkabko A, Döbeli M, Lippert T, Logvinovich D, Mallepell M, Schneider C, Weidenkaff A, Wokaun A 2009 *Materials* **2** 1388
- [24] Ueda K, Yanagi H, Hosono H, Kawazoe H 1997 *Phys. Rev. B* **56** 12998
- [25] Cardona M 1965 *Phys. Rev. A* **140** 651
- [26] Casella R C, Keller S P 1959 *Phys. Rev.* **116** 1463

Ferromagnetism properties in nitrogen-doped titanate : A first principles calculations *

Tan Xing-Yi Chen Chang-Le[†] Jin Ke-Xin Chen Peng

(Key Laboratory of Condensed Matter Structures and Properties of Shaanxi Province,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

(Received 21 February 2011; revised manuscript received 28 July 2011)

Abstract

Based on the density functional theory, the electronic properties of N-doped titanates are investigated. It is found that the titanate doped by a nonmagnetic 2p light element N is ferromagnetic. The local magnetic moment is localized mainly on doped N atoms. Our results indicate that the N-doped titanates may be potential candidates for dilute magnetic semiconducting materials and multiferric materials.

Keywords: titanates, electronic structures, magnetic properties

PACS: 71.20.Ps, 71.15.Mb, 75.50.Gg

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61078057, 50702046), the Foundation for Fundamental Research of Northwestern Polytechnical University, China (Grant Nos. NPU-FFR-JC200821, NPU-FFR-JC201048), and the "Aoxiang Star" Program of Northwestern Polytechnical University, China.

[†] Corresponding author. E-mail: chencl@nwpu.edu.cn