

BaCo_xZn_{2-x}Fe₁₆O₂₇ 六角铁氧体电子结构与介电特性的第一性原理研究*

李忠虎¹⁾²⁾ 李林^{1)†} 祁阳³⁾

1) (东北大学理学院物理系, 沈阳 110819)

2) (朝鲜理科大学物理系, 朝鲜平壤)

3) (东北大学理学院材料物理与化学研究所, 沈阳 110819)

(2012年4月9日收到; 2012年5月8日收到修改稿)

提出了 W 型六角铁氧体 BaCo_xZn_{2-x}Fe₁₆O₂₇ 的晶体结构模型, 并通过基于密度泛函理论框架下 Hubbard 参数 U 修正的广义梯度近似密度泛函理论方法研究了该材料的基态电子结构、磁性和静电介电特性. Co 和 Zn 共掺杂引起 BaFe₁₈O₂₇ 的导电性从半金属转换到半导体. BaCo_xZn_{2-x}Fe₁₆O₂₇ 的能隙随 x 增加而增加, 晶格常数和原胞磁矩随之而变小. 介电常数计算表明, BaCo_xZn_{2-x}Fe₁₆O₂₇ 的静电介电常数随 x 增加而增加, 在 6.2—7.2 范围而且显示各向异性. Born 电荷计算分析表明 Co 和 Zn 本身极化对材料的介电常数和其各向异性影响不大.

关键词: W 型六角铁氧体, 第一性原理, 电子结构, 介电特性

PACS: 71.15.Mb, 75.50.Gg, 31.15.es

1 引言

自从 20 世纪 80 年代以来, 六角铁氧体因具有比尖晶石铁氧体较好的厘米波段微波吸收性能而受到人们关注. 近年来国内外注重开发研制各种复合 W 型六角铁氧体吸波材料^[1-3]. 在实际运用中要改善匹配条件和提高吸波性能需要控制吸波材料的磁性、导电性和介电性. BaFe₁₈O₂₇ 因混价性而引起的半金属型高电导性^[4]使材料制备和实际应用受到限制, 因此用 Co²⁺, Zn²⁺ 等二价元素取代 BaFe₁₈O₂₇ 的 Fe²⁺ 来改进它的性能. 最近理论研究^[5]表明 Co 掺杂可以改变 BaFe₁₈O₂₇ 的混价性. 但是关于 Co 和 Zn 共取代的 W 型六角铁氧体 BaCo_xZn_{2-x}Fe₁₆O₂₇ 的电子结构及其介电特性相关的理论研究尚未报道.

本文通过引入 Hubbard 参数 U 修正的广义梯

度近似密度泛函理论 (GGA+ U) 方法讨论 Co 和 Zn 共取代的 W 型六角铁氧体 BaCo_xZn_{2-x}Fe₁₆O₂₇ 的基态电子结构与静电介电特性.

2 晶体结构及计算细节

2.1 晶体结构与模型

W 型六角铁氧体晶体属于 $P63/mmc$ (194) 点阵群, 化学式为 BaM₂Fe₁₆O₂₇, 简称为 BaM₂-W. 其中 M 是二价金属离子, Fe 是三价的. 在原胞中过渡金属占据 7 种不同的对称性位置: 2d, 4f₁, 4f₂, 4f₃, 6g, 4e 和 12k 位, 如表 1 所示.

BaFe₁₈O₂₇ 的 Fe²⁺ 被 M²⁺ 取代的 W 型六角铁氧体缩写为 BaM₂-W 或 M₂-W, 比如 Co 取代的 BaCo₂Fe₁₆O₂₇ 简称为 BaCo₂-W 或 Co₂-W, 而 Co 和 Zn 共取代的称为 BaCo_xZn_{2-x}-W, 等等. 实验

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB606404)、国家自然科学基金 (批准号: 10874022) 和中国科学院“十一五”信息化专项 (批准号: INFO-115-B01) 资助的课题.

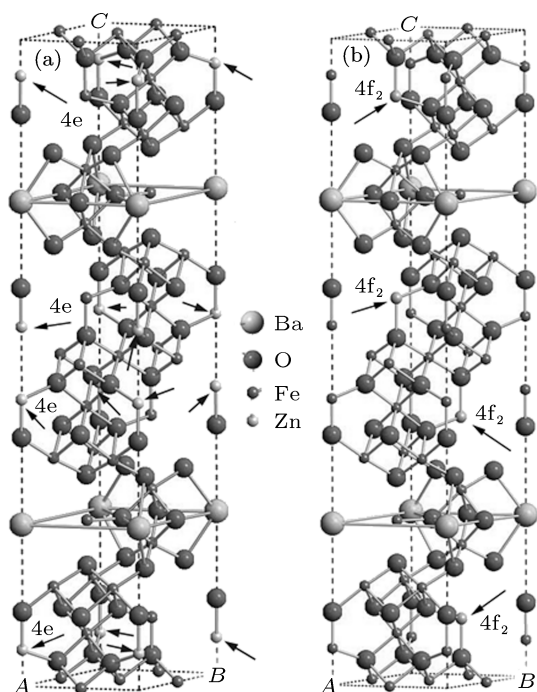
† E-mail: lilin@mail.neu.edu.cn

表明,不同的制备方法中 BaM_2-W 的 M 分布也不同. 据研究,磁性离子 M 倾向于占据八面体位置,而非磁性离子 M 则倾向于占据四面体位置. $BaCo_2-W$ 的 Co 大多数 (80%—90%) 分布在八面体位置 $6g$ 位和 $4f_1$ 位,其中 70% 以上分布在 $6g$ 位中 [7], 而 $BaZn_2-W$ 的 Zn 离子基本上 (75% 以上) 占据四面体位置 $4e$ 位,其余 Zn 占据四面体位置 $4f_2$ 位 [8,9].

 表 1 $BaFe_{18}O_{27}$ 中铁原子坐标

Wyckoff 位置	间隙位置	坐标 (实验值 [6])		
		x	y	z
2d	六面体	1/3	2/3	3/4
$4f_1$	八面体	2/3	1/3	0.0734
$4f_2$	四面体	2/3	1/3	0.5927
$4f_3$	八面体	2/3	1/3	0.7080
6g	八面体	1/2	0	0
4e	四面体	0	0	0.0564
12k	八面体	5/6	2/3	0.14998

W 型六角铁氧体晶体原胞体系由两个化学式共 92 个原子和大约 630 多个价电子组成. 为了考虑掺杂元素的随机分布,一般作为掺杂的晶体原胞采用几个原胞叠起来构成的超晶胞 (super cell). 但是由于这些 1200 多个电子的第一性原理所需的计算资源极其庞大,用 100 多个处理器也似乎不能计算这么大的超原胞.


 图 1 $BaZn_2-W$ 模型晶体结构 (a) $4e-Zn$ 模型; (b) $4f_2-Zn$ 模型

为了减少计算资源并用一个原胞计算,我们提出了一些简化的晶体结构模型. $BaZn_2-W$ 模型可设想有两种: 4 个 Zn 原子占据 $4e$ 位全部 (图 1(a)) 和 4 个 Zn 原子占据 $4f_2$ 位全部 (图 1(b)).

2.2 计算细节

计算采用了 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 程序包 [10] 提供的投影缀加平面波 (PAW) 方法以及广义梯度 (GGA) 近似, 选用该程序包提供的 PAW-PBE 赝势 [11]. 价带电子分别选为 Ba $5s^25p^66s^2$, Fe $3d^74s^1$, Co $3d^84s^1$, Zn $3d^{10}3p^2$ 以及 O $2s^22p^4$. 平面波动能截止能量设定为 $E_{cut} = 520$ eV. 布里渊区积分的 K 点选用了 Gamma 点中心的 $8 \times 8 \times 2$ Monkhorst-Pack 网格. 为了考虑铁族过度元素 3d 电子强关联影响, 选用了 GGA+ U 计算. 在 GGA+ U 计算中采用 Dudarev 等 [12] 的有效参数 $U_{eff} = U - J$, 其中 U 和 J 分别为 Hubbard 参数和交换能参数. 为简单起见, 文中用 U 代替 U_{eff} . 所有 GGA+ U 计算采用了 Wang 等 [13] 通过一系列 3d 元素化合物氧化反应能实验值和大量的第一性原理计算结合而得到的 U 值, 即 Fe 3d 轨道 $U = 4$ eV, Co 3d 轨道 $U = 3.3$ eV. 为了得到稳定结构, 以实验晶格常数 [6-9] 和下面将提出的 $BaCo_xZn_{2-x}Fe_{16}O_{27}$ 晶体结构模型为原胞的初始结构并将每个磁性原子的初始磁矩取向按照 Gorter 模型 [7] 排列后, 对原胞进行了全面的离子弛豫 (包括原子坐标、原胞体积以及其形状), 直到离子之间的力达到 0.01 eV/Å 以下为止. 在优化结构的基础上计算了电子结构和介电函数. 静电介电函数计算采用 VASP 程序包提供的密度泛函微扰理论 (density functional perturbation theory, DFPT) 方法 [14].

3 计算结果与分析

根据不同结构模型, 进行结构弛豫优化后得到的 $BaZn_2-W$ 晶体总能量以及晶格常数如表 2 所示.

从表 2 中可以看出, Zn_2-W 的两个模型中, $4e-Zn$ 模型比 $4f_2-Zn$ 模型更稳定 0.495 eV, 而且它的晶轴比 cla 更接近实验值. 因此, 本文以 $4e-Zn$ 模型选为 $BaZn_2-W$ 的模型.

表2 BaZn₂-W 的总能以及晶格常数

	模型	总能/eV·(f.u.) ⁻¹	分子磁矩/ μ_B ·(f.u.) ⁻¹	<i>a</i> /Å	<i>c</i> /Å	<i>c/a</i>
Zn ₂ -W	4e-Zn	-306.424	40.0	5.9710	33.242	5.567
	4f ₂ -Zn	-305.929	40.0	5.9785	33.177	5.549
	实验值	—	33.7 ^[9]	5.9109 ^[8]	32.985 ^[8]	5.580 ^[8]

下面将前期工作^[5]提供的BaCo₂-W的6g-Co模型和BaZn₂-W的4e-Zn模型结合构建BaCo_{*x*}Zn_{2-*x*}Fe₁₆O₂₇ (*x* = 0, 0.5, 1, 1.5和2)晶体结构模型,如表3所示.

表3 在BaCo_{*x*}Zn_{2-*x*}Fe₁₆O₂₇原胞中取代6g位Fe和4e位Fe的Co和Zn数目

<i>x</i>	化学式	取代6g位Fe的Co数目	取代4e位Fe的Zn数目
0	BaZn ₂ -W	0	4
0.5	BaCo _{0.5} Zn _{1.5} -W	1	3
1.0	BaCo _{1.0} Zn _{1.0} -W	2	2
1.5	BaCo _{1.5} Zn _{0.5} -W	3	1
2.0	BaCo ₂ -W	4	0

对给定的组分*x*,满足表3的条件的位置配置有几种可能.那么原胞中Co和Zn原子的位置怎么配置才好呢?我们通过计算发现,取代Fe时要满足在原胞中6g位Co的数目和该位置近邻的4e位Zn的数目的合计等于2(以便使6g位Fe的混价性消

失),并且在Co和Zn之间尽量避免互相靠近的原则上找出Co和Zn原子的高对称位置而构建模型,否则模型很难收敛,或即便收敛好也得不到总能量上最稳定的晶体结构.比如图2的BaCo_{0.5}Zn_{1.5}的两个模型中,图2(a)模型的Co下面仅有一层4e位Zn层.但是图2(b)模型的Co上下面有两层4e位Zn层,该模型原胞中心层的6g位的Co原子数目和附近的4e位的Zn原子数目等于3,已超过2.计算表明,图2(a)结构比图2(b)结构更稳定,其每个原胞的结合能比图2(b)低0.8 eV.图2(c)所示为*x* = 1,也就是BaCo_{1.0}Zn_{1.0}-W的晶体结构模型,这里同样也要注意Co层和Zn层彼此远离一点的模型最稳定.图2(d)所示为*x* = 1.5相应的晶体结构模型.

基于结构模型进行结构弛豫优化计算,得到了稳定结构的晶体,晶格参数和原胞磁矩如表4所示.从表4中可以看到晶格常数*a*和*c*随*x*变大而变小,磁矩也随之变小,与文献[15, 16]的结果相符.

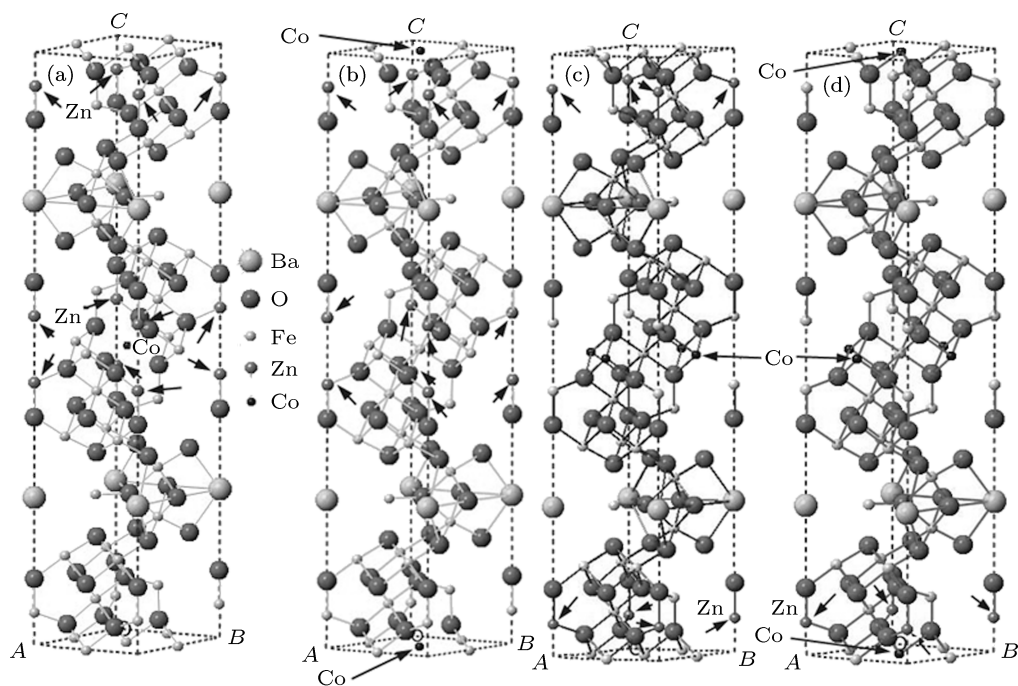


图2 BaCo_{*x*}Zn_{2-*x*}Fe₁₆O₂₇的晶体结构模型 (a), (b) *x* = 0.5; (c) *x* = 1; (d) *x* = 1.5

表4 BaCo_xZn_{2-x}Fe₁₆O₂₇ 的晶格常数和磁矩计算值

	BaZn ₂ -W (<i>x</i> = 0)	BaCo _{0.5} Zn _{1.5} -W (<i>x</i> = 0.5)	BaCo _{1.0} Zn _{1.0} -W (<i>x</i> = 1.0)	BaCo _{1.5} Zn _{0.5} -W (<i>x</i> = 1.5)	BaCo ₂ -W (<i>x</i> = 2.0)
晶格常数	<i>a</i> = 5.970 Å	<i>a</i> = 5.966 Å	<i>a</i> = 5.963 Å	<i>a</i> = 5.954 Å	<i>a</i> = 5.955 Å
	<i>c</i> = 33.237 Å	<i>c</i> = 33.231 Å	<i>c</i> = 33.189 Å	<i>c</i> = 33.261 Å	<i>c</i> = 33.133 Å
	<i>c/a</i> = 5.567	<i>c/a</i> = 5.570	<i>c/a</i> = 5.566	<i>c/a</i> = 5.587	<i>c/a</i> = 5.563
分子磁矩/ $\mu_B \cdot (\text{f.u.})^{-1}$	40.0	36.5	33.0	29.5	26.0
磁矩实验值 ^[9] / $\mu_B \cdot (\text{f.u.})^{-1}$	33.7	33.1	32.1	28.6	27.1
能隙计算值/eV	0.83	0.67	0.83	0.95	1.35

晶格常数的这种变化是因为虽然 Zn²⁺ 和 Co²⁺ 的半径几乎一样, 但是它们在晶体内占据位置不同, Co²⁺ 倾向于占据八面体位而 Zn²⁺ 倾向于占据四面体位. 在晶体物理中知道八面体位的间隙比四面体位的间隙较大, 因此 BaCo₂-W 比 BaZn₂-W 有利于形成更密的结构. 表 4 还表明 Zn 含量越高 BaCo_xZn_{2-x}Fe₁₆O₂₇ 的原胞磁矩越大. 这是因为 Zn 取代 4e 位 Fe 使自旋向下的 Fe 数目减少.

图 3 所示为能隙附近 BaCo_xZn_{2-x}Fe₁₆O₂₇ 的总态密度和分态密度图. 由图 3 可见, 无论自旋向上的电子还是自旋向下的电子, 不管 Co 和 Zn 含量多少, 都显示出明显的半导体型能隙. 随着 *x* 增加,

也就是 Co 含量增加且 Zn 含量减少, 材料的能隙随之增加. 导带主要由 Fe 3d 电子组成, 价带顶主要由 Fe 3d 和 O 2p 电子的杂化而成, Zn 对价带顶和导带底的贡献几乎为零.

图 4 给出了不同组分 *x* 相应的 BaCo_xZn_{2-x}-W 的静电介电常数计算值. 可见静电介电常数在 6.2—7.2 范围内变化. 介电常数随 *x* 增加而逐渐增加, 也就是说随着 Co 含量增加且 Zn 含量减少电极化更容易发生. 从图 4 中还看到与 *c* 轴垂直方向介电常数 ϵ_{xx} 和 ϵ_{yy} 比 *c* 轴方向 ϵ_{zz} 更大, 显示介电常数各向异性. 这表示在外加电场下晶体内的离子与 *c* 轴垂直面内位移要比 *c* 轴方向的位移更容易引起. 据实验报告^[16],

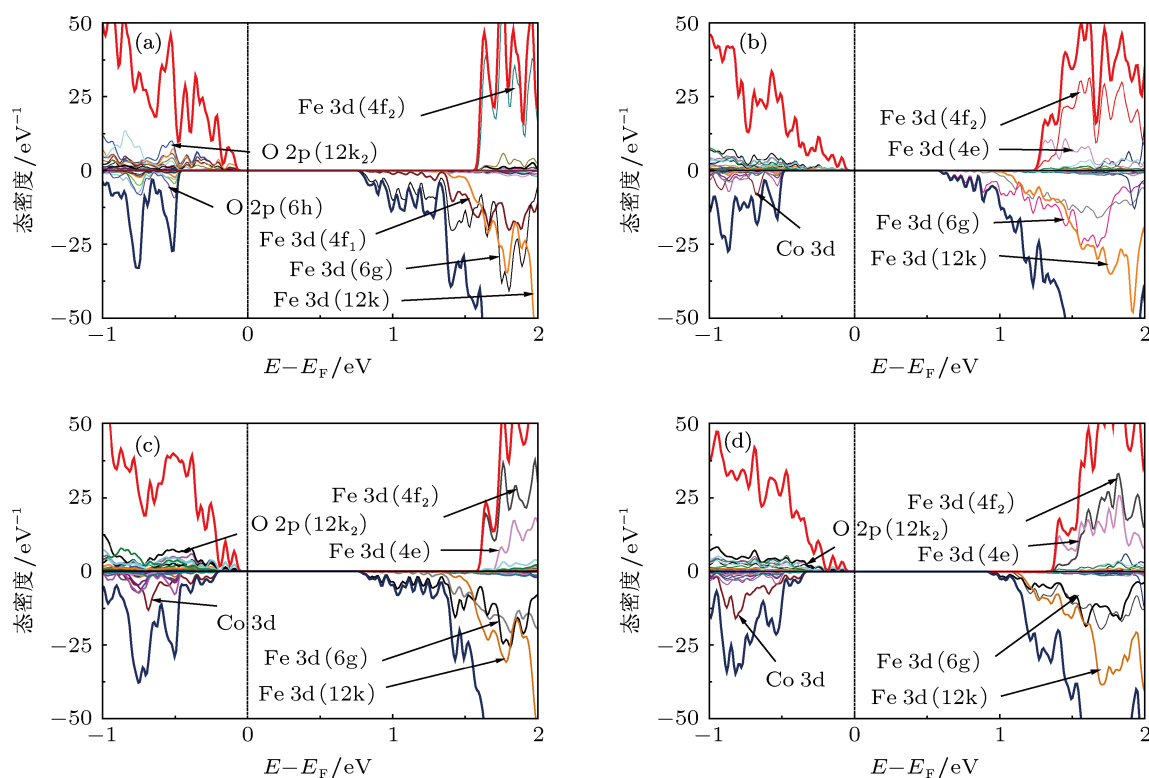


图 3 不同组分的 BaCo_xZn_{2-x}Fe₁₆O₂₇ (*x* = 0, 0.5, 1, 1.5) 的总态密度和分态密度, 图中粗线代表总态密度, 细线代表分态密度 (a) BaZn₂-W; (b) BaCo_{0.5}Zn_{1.5}-W; (c) BaCo_{1.0}Zn_{1.0}-W; (d) BaCo_{1.5}Zn_{0.5}-W

BaCo_xZn_{2-x}Fe₁₆O₂₇ 的介电常数的实部在 0.5—16.5 GHz 频率范围内变化为 7.0—7.8, 并显示几乎不随 x 变化而变化. BaCo_xZn_{2-x}Fe₁₆O₂₇/SiO₂ 复合材料的实验^[17] 表明, 在 0.1—6 GHz 频率范围内, 介电常数的实部变化幅度为 7.5—8.5 并显示基本上随 x 增加而稍微增大. 但与单晶材料的静电介电常数有关的实验数据尚未报道. 计算值和实验值的差异主要与多晶体实验样品的界面和气孔有关.

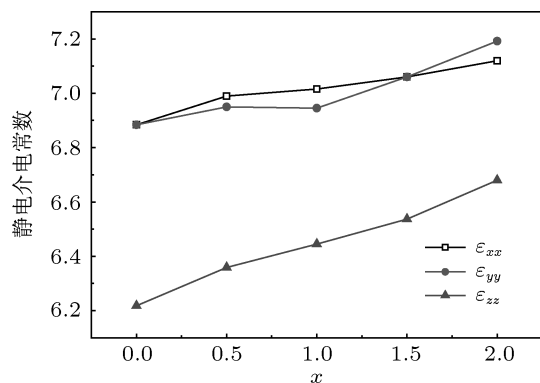


图 4 不同组分 x 相应的 BaCo_xZn_{2-x}Fe₁₆O₂₇ 的静电介电常数

为了更清楚地了解在极化中每个原子的贡献, 图 5 给出了 BaZn₂-W, BaCoZn-W 和 BaCo₂-W 相应的 Born 有效电荷计算值. Born 有效电荷张量定义为^[18]

$$Z_{i\alpha\beta}^* = \frac{\Omega}{e} \frac{\partial P_\alpha}{\partial u_{i\beta}} \Big|_{E_{\text{mac}}=0},$$

其中 Ω 为原胞体积, e 为电子电荷的绝对量, P_α ($\alpha = \overline{1, 3}$) 为电极化强度矢量的 α 方向分量, $u_{i\beta}$ 为原胞的第 i 个原子沿 β 方向的微位移, E_{mac} 为宏观电场, 即外加电场, 乘积 ΩP 可以解释为代表原胞的偶极矩. 从图 5 中可见, 任何组分 BaCo_xZn_{2-x}-W 的 Co 离子的 Born 电荷其分量都基本上保持在 1.72—2.15 范围, 接近理想离子 Co²⁺ 的电荷值 2.00, 且 Born 电荷分量之间差异比较小. Zn²⁺ 的 Born 电荷分量保持在 2.46, 比 Co²⁺ 大, 基本上不变, Born 电荷分量之间的差异也很小.

从图 5 还可看到, 12k 位的 Fe 和 O 与 c 轴垂直方向的 Born 电荷与 c 轴平行方向的 Born 电荷差异比较大, 这些 12k 位的离子会引起介电常数各向异性. 另外, 从图 5 可见, 随着 x 增加, BaCo_xZn_{2-x}Fe₁₆O₂₇ 中 Fe 离子的极化随之增加, 如 Fe 的 Born 电荷张量 zz 分量总和从 $x = 0$ 时的 104.4 增加到 $x = 1$ 时的 106.5 和 $x = 2$ 时的 108.2. 但是随着 x 增加, Born 电荷上比 Co 更

大的 Zn 含量反而减少. 这表明介电常数随 x 增加而增加的原因不是源于 Co 离子本身的极化, 而是源于 Co 掺杂引起的畸变使得晶体的离子更容易发生极化.

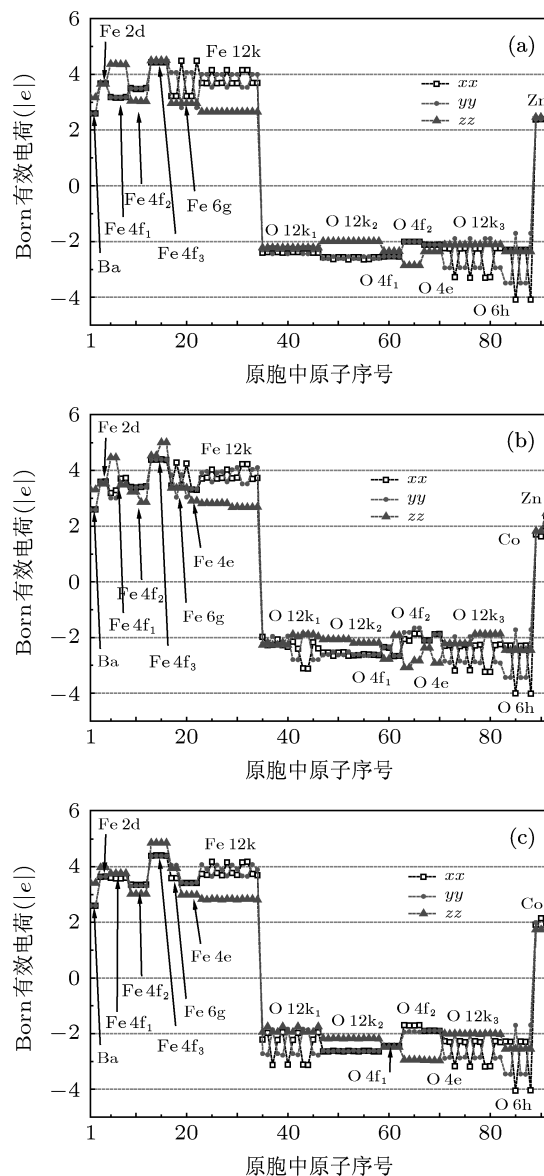


图 5 BaCo_xZn_{2-x}Fe₁₆O₂₇ ($x = 0, 1, 2$) 的每个原子 Born 有效电荷 (a) BaZn₂Fe₁₆O₂₇; (b) BaCo_{1.0}Zn_{1.0}Fe₁₆O₂₇; (c) BaCo₂Fe₁₆O₂₇

4 结论

利用 GGA+ U 方法研究了 BaCo_xZn_{2-x}Fe₁₆O₂₇ 的电子结构、磁矩和介电特性. 作为 BaCo_xZn_{2-x}Fe₁₆O₂₇ 晶体模型, 提出了 BaCo₂-W 晶体结构模型和 BaZn₂-W 晶体结构模型结合而成的结构. 电子结构计算显示, 任何 x 值的 BaCo_xZn_{2-x}Fe₁₆O₂₇ 都呈典型的半导体特性, 能

隙随 x 的增加而变宽. 晶格常数和原胞磁矩随 x 的增加而变小, 其原因在于 Co^{2+} 倾向于占据八面体位而 Zn^{2+} 则占据四面体位.

计算表明, 介电常数具有各向异性. 随着 Co 含量增加且 Zn 含量减少, 静电介电常数随之增加, 在 6.2—7.2 范围内变化. 通过 Born 电荷计算得知,

Co 和 Zn 本身的极化对整体的极化和其各向异性的影响不大, 这主要与 Co 和 Zn 取代 Fe 后引起的晶体畸变有关.

感谢复旦大学物理系车静光教授的建议和支持.

- [1] Wu Y F, Huang Y, Niu L, Zhang Y L, Li Y Q, Wang X Y 2012 *J. Magn. Magn. Mater.* **324** 616
- [2] Deng L W, Ding L, Zhou K S, Huang S X, Hu Z W, Yang B C 2011 *J. Magn. Magn. Mater.* **323** 1895
- [3] Muhammad J I, Razaqat A K, Mizukami S, Miyazaki T 2011 *J. Magn. Magn. Mater.* **323** 2137
- [4] Ri C H, Li L, Zhu L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 107102 (in Chinese) [李忠虎, 李林, 朱林 2011 物理学报 **60** 107102]
- [5] Ri C H, Li L, Qi Y 2012 *J. Magn. Magn. Mater.* **324** 1498
- [6] Gorter E W 1957 *Proc. IEE.* **104B** (Suppl) 255
- [7] Collomb A, Wolfers P, Obradors X 1986 *J. Magn. Magn. Mater.* **62** 57
- [8] Collomb A 1987 *Mat. Res. Bull.* **22** 753
- [9] Paoluzi A, Licci F, Moze O, Turilli G, Deriu A, Albanese G, Calabrese E 1988 *J. Appl. Phys.* **63** 5074
- [10] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [11] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [12] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Humphreys C J, Sutton A P 1988 *Phys. Rev. B* **57** 1505
- [13] Wang L, Maxisch T, Ceder G 2006 *Phys. Rev. B* **73** 195107
- [14] Gajdoš M, Hummer K, Kresse G, Furthmüller J, Bechstedt F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045112
- [15] Li Z W, Chen L F, Ong C K 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 5918
- [16] Li Z W, Chen L F, Wu Y P, Ong C K 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 534
- [17] Zhang H J, Yao X, Zhang L Y 2003 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** 730
- [18] Ghosez P, Michenaud J P, Gonze X 1998 *Phys. Rev. B* **58** 6224

Electronic structures and dielectric properties of $\text{BaCo}_x\text{Zn}_{2-x}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ from first principles*

Ri Chung-Ho¹⁾²⁾ Li Lin^{1)†} Qi Yang³⁾

1) (Department of Physics, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

2) (Department of Physics, University of Science, Pyongyang, D.P.R. of Korea)

3) (Institute of Materials Physics and Chemistry, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(Received 9 April 2012; revised manuscript received 8 May 2012)

Abstract

On the basis of the crystal structure model of $\text{BaCo}_x\text{Zn}_{2-x}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, their ground electronic states and dielectric properties have been investigated using the generalized gradient approximation plus Hubbard U approach. The co-substitutions of cobalt and zinc cause the electrical conductivity of $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ to change from a half-metallic to semiconductive. With the increase of Co content x , the energy gap of $\text{BaCo}_x\text{Zn}_{2-x}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ increases but the lattice constants and the magnetic moment of the unit cell decrease. The calculations of dielectric constants show that the static dielectric constants increase with x , lie in a range of 6.2–7.2 and appear to be anisotropic. Through the Born electric charge analysis it is shown that the polarization of Co and Zn itself has little effect on the polarization of the material and the main polarization may be related to the polarization of the iron and oxygen ions, caused by the crystal distortion.

Keywords: W-type hexagonal ferrite, first principles, electronic structure, dielectric properties

PACS: 71.15.Mb, 75.50.Gg, 31.15.es

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB606404), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10874022), and the Grant from Informalization Construction Project of Chinese Academy of Sciences during the 11th Five-Year Plan Period (Grant No. INFO-115-B01).

† E-mail: lilin@mail.neu.edu.cn