

碳掺杂 BaTiO₃ 的电子结构和磁性研究*谭兴毅^{1)†} 陈长乐²⁾ 金克新²⁾ 高雁军¹⁾

1) (湖北民族学院理学院, 恩施 445000)

2) (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)

(2012年6月13日收到; 2012年7月17日收到修改稿)

基于密度泛函理论, 从头计算了 C 间隙和替位氧掺杂立方结构 BaTiO₃ 的电子结构和磁学性质. 结果表明 C 掺杂 BaTiO₃ 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 C 掺杂 BaTiO₃ 的基态具有铁磁性. 从态密度和自旋电子密度分布可知, C 位于 BaTiO₃ 间隙的磁性机理和过渡金属掺杂半导体产生磁性的机理类似; C 替位掺杂 BaTiO₃ 体系磁性源于未配对的 C2p 电子.

关键词: 第一性原理, 电子结构, 磁学性质

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

1 引言

稀磁半导体 (DMS) 材料由于在自旋电子学中的潜在应用价值而被广泛的研究^[1-4]. 理想可用的稀磁半导体材料应具有室温铁磁性并且具有均匀的磁距分布. 最初人们研究集中于过渡族金属掺杂的 Si, Ge 等单质半导体或 II-VI 族以及 III-V 族等化合物半导体材料^[5-7]. 然而这类材料有的居里温度低于室温, 有的磁性源于磁性团簇的析出或者是第二相. 一种可能避免磁性团簇析出或者第二相出现的方法是利用非磁性元素代替磁性元素掺杂. 例如, Bao 等^[8] 利用激光脉冲沉积法在 N₂O 气氛中制备了 N 掺杂 TiO₂ 薄膜, 发现其具有室温铁磁性. Pan 等^[9] 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. Kenmochi 等^[10] 利用第一性原理计算表明 B, N, C 掺杂的 CaO 具有局域磁矩. Droghetti 等^[11] 发现 C 或者 N 掺杂的 MgO 中具有稳定的磁矩. 然而以上工作都集中在二元氧化物, 迄今对三元氧化物中 2p 轻元素掺杂导致磁性的报道较少. Liu 等^[12] 将 N 离子注入纯 SrTiO₃ 单晶中, 观测到了室温铁磁性. 不久前

我们报道了 N 掺杂 BaTiO₃ 具有室温铁磁性^[13,14]. 杨可松等^[15] 利用第一性原理计算, 从理论上给出了 N 掺杂 BaTiO₃ 和 SrTiO₃ 产生磁性的最低掺杂浓度. 但轻元素 C 掺杂 BaTiO₃ 体系磁学性质的理论研究报道较少. 本文采用基于密度泛函理论的平面波赝势法对 C 间隙以及替位氧掺杂的立方结构的 BaTiO₃ 体系进行了几何结构优化, 并研究了 C 掺杂 BaTiO₃ 的电子结构和磁学性质, 发现 C 掺杂 BaTiO₃ 为铁磁材料.

2 计算方法与模型

BaTiO₃^[16] 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 ($a_{\text{exp}} = 3.996 \text{ \AA}$)^[16], a_{cal} 为晶格常数的计算值 ($a_{\text{cal}} = 4.010 \text{ \AA}$). 根据 (1) 式计算的晶格常数的相对误差值为 0.35%, 表明该计算方法可行, 所得结果合理. 本文计算是在优化后的 BaTiO₃ 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 $2 \times 2 \times 2$

* 国家自然科学基金 (批准号: 61078057, 51172183)、湖北民族学院博士人才基金、湖北民族学院博士科研启动基金资助的课题.

† E-mail: tanxingyi1009@163.com

超晶胞, 共含 8 个 BaTiO_3 . 对于替代法掺杂, 即用一个 C 原子替代 BaTiO_3 超晶胞中的一个 O 原子, 如图 1 所示, 只显示出了 TiO_2 层原子状态, BaO 原子保持不变 (图 2, 图 3, 图 4 与此一致), 并记为 C_{sub} . 对于 C 位于晶格间隙掺杂, 则如图 2 所示, 记为 C_{ins} . 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^[17]完成的. 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

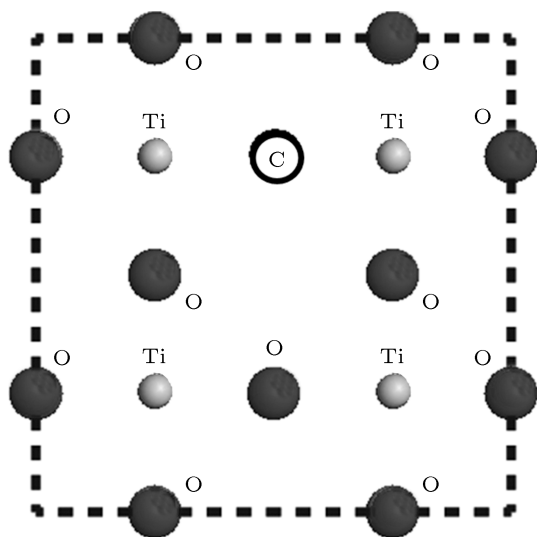


图 1 C 替代掺杂 BaTiO_3 示意图

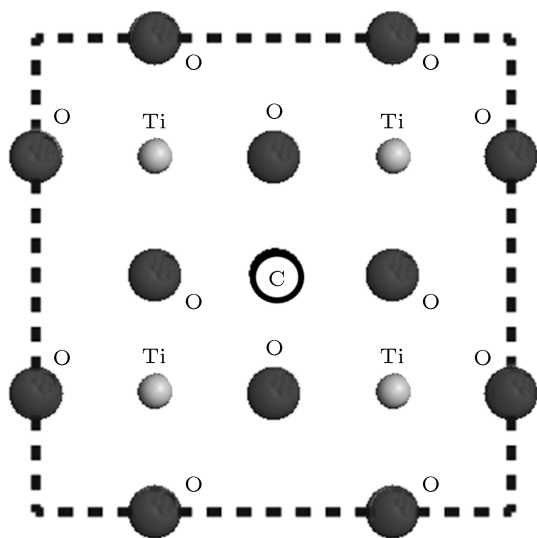


图 2 C 间隙掺杂 BaTiO_3 示意图

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 $3 \times 3 \times 3$, 晶体内应力收敛标准为 0.05 GPa, 原子平均受力不大于 0.001 eV/nm.

3 计算结果与讨论

3.1 几何构型

首先研究了 C 掺杂 BaTiO_3 的几何构型变化. 表 1 给出了优化后的 C 掺杂 BaTiO_3 的晶格常数, 发现 C_{sub} 模型中 a 轴方向晶格常数 ($a = 4.050 \text{ \AA}$) 大于未掺杂 BaTiO_3 的晶格常数, 而 b, c 轴方向晶格常数基本保持不变, 即超晶胞有微小扭曲. C_{ins} 模型中 c 轴方向晶格常数 ($c = 4.071 \text{ \AA}$) 大于未掺杂 BaTiO_3 的晶格常数, 而 a, b 轴方向晶格常数基本保持不变, 超晶胞同样具有微小扭曲. 图 3 和图 4 中给出了优化后的两种 C 掺杂模型的几何结构图. 对 C_{sub} 模型, 优化后的键长与键角参数如图 3 所示, 发现优化后的 Ti—C 键长 (2.075 \AA) 大于未掺杂的 Ti—O (2.005 \AA) 键长, 但仍然小于立方相 TiC 中的 Ti—C 键长 (2.164 \AA)^[18], 而与杂质 C 原子共线的 Ti—O 键长 (1.976 \AA) 小于原来未掺杂状态下的 Ti—O 键长 (2.005 \AA). 其他键长变化较小, 局部的邻近结构有细微的扭曲. 这种现象的原因是很容易理解的, 掺杂的 C 原子其实相当于一个负电荷中心, 而且其荷电量大于原来的 O 原子, 那么它与最近邻带负电荷的 O 原子之间的作用力是库仑排斥力的作用, 所以 C 原子周围的 O 原子会朝远离 C 原子的方向运动, 导致 a 轴方向晶格常数变大. 而与周围带正电的阳离子之间的作用则为库仑吸引力的作用, 所以 Ti 原子会朝 C 原子运动, 使得 Ti—C 键长小于立方相 TiC 中的 Ti—C 键长^[18]. 对 C_{ins} 结构, 优化后的键长与键角参数如图 4 所示, C 原子和 O 原子的距离为 1.983 \AA , 并且局部的邻近结构发生了较大的扭曲.

3.2 掺杂体系的形成能

其次分别计算了结构优化后 C 掺杂 BaTiO_3 超晶胞的形成能, 对 C 间隙掺杂和替代掺杂, 其定义

再提供 2 个电子与 Ti 原子提供的 2 个电子 (2 个 Ti 原子, 每个 Ti 原子各提供一个) 共用电子对, 形成共价键, 而剩余的 2 个电子占据杂化后的新 p 轨道, 在新的 p 轨道中 2 个电子自旋平行排列, 使得 p 轨道处于未充满状态, 体系产生铁磁性. 即 C 替位掺杂 BaTiO₃ 体系磁性源于未配对的 C2p 电子. 每个 C 原子替代掺杂产生 2.00 μ_B 的总磁距, 其中 C 原子的磁距为 1.68 μ_B , 各原子的自旋电子密度分布如图 6 所示.

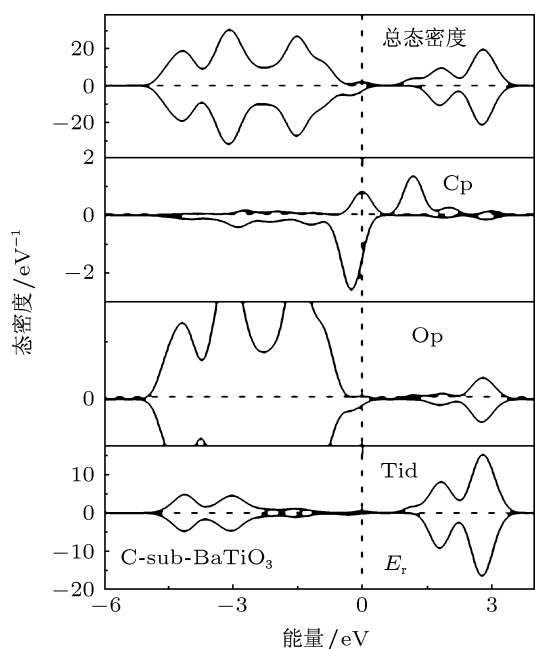


图 5 C 替位掺杂 BaTiO₃ 体系的电子总态密度以及部分原子的分波态密度

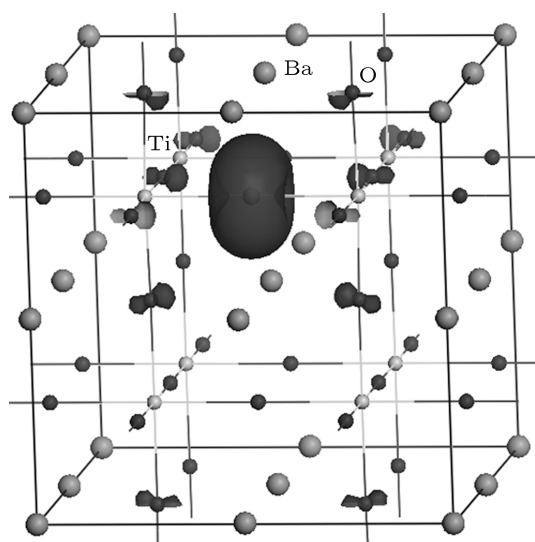


图 6 C 替位掺杂 BaTiO₃ 体系的自旋电子密度分布图

从图 7 看出, 当 C 位于 BaTiO₃ 间隙中时, 体系同样具有自旋有序排列. 对比 C2p, O2p 和 Ti3d 电子的分波态密度, 我们发现在费米面处, 总态密度源于 Ti3d 电子贡献. 从图中可以看出, 一些未配对的电子占据了一般钙钛矿氧化物铁电体材料原本具有 d⁰ 电子结构的 B 位离子 (Ti 离子) 的 3d 轨道. 由于 Ti 原子提供的电子已与 O 原子提供的电子共用轨道, 形成 Ti⁴⁺ 电子排布, 所以当 C 原子位于间隙位置时, 由于其外层电子离域性较强, 可以和距离较远的 Ti 原子共用电子对, 从而形成 Ti³⁺ 电子

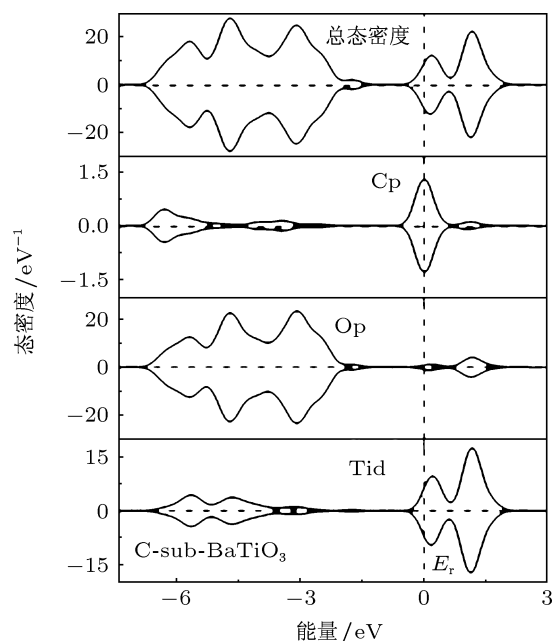


图 7 C 间隙掺杂 BaTiO₃ 体系的电子总态密度以及部分原子的分波态密度

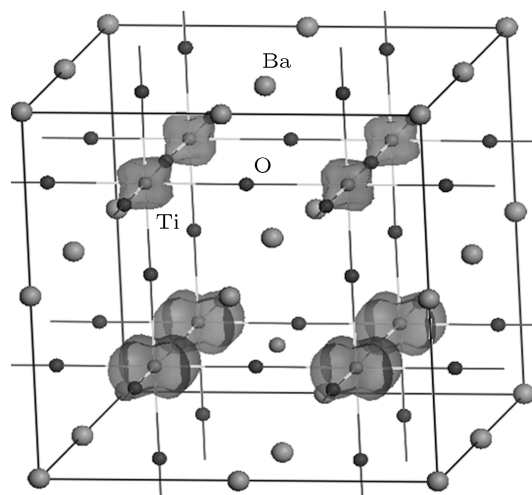


图 8 C 间隙掺杂 BaTiO₃ 体系的自旋电子密度分布图

排布结构, 形成未填满的 d 轨道, 产生磁性. 因此, C 位于 BaTiO_3 间隙时产生磁性的机理跟过渡金属 (如 Fe, Mn 和 Co 等) 磁性机理类似. 即 Ti^{3+} 有一个未成对 d 电子 (t_{2g} 电子), O^{2-} 离子的 p 轨道向 $\text{Ti}^{3+}d$ 轨道伸展, O 的 p 电子与 Ti 的 $3d$ 电子产生直接交换作用, 自旋平行时能量最低, 形成铁磁耦合. 每个 C 间隙掺杂 BaTiO_3 产生 $0.26\mu_B$ 的总磁矩, 各原子的自旋磁矩如图 8 所示.

4 结论

本文利用第一性原理从头计算了轻元素 C 掺杂 BaTiO_3 体系的形成能以及电子结构. 计算结果表明 C 掺杂 BaTiO_3 体系基态为铁磁性, C 替位掺杂 BaTiO_3 体系磁性源于未配对的 $\text{C}2p$ 电子, C 位于 BaTiO_3 间隙的磁性机理和过渡金属 (如 Fe, Mn 和 Co 等) 具有磁性的机制类似; 计算结果为三元氧化物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] Park Y D, Hanbichi A T, Erwin S C, Hellberg C S, Sullivan J M, Mattson J E, Ambrose T F, Wilson A, Spanos G, Jonker B T 2002 *Science* **295** 651
- [2] Matsumoto Y, Murakami M, Shono T, Hasegawa T, Fukumura T, Kawasaki M, Ahmet P, Chikyow T, Koshihara S, Koinuma H 2001 *Science* **291** 854
- [3] Yang K, Dai Y, Huang B, Feng Y P 2010 *Phys. Rev. B* **81** 033202
- [4] Coey J M D, Venkatesan M, Fitzgerald C B 2005 *Nat. Mater.* **4** 173
- [5] Sun Y, Sun Z H, Zhu S Y, Shi T F, Ye J, Pan Z Y, Liu W H, Wei S Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5471 (in Chinese) [孙玉, 孙治湖, 朱三元, 史同飞, 叶剑, 潘志云, 刘文汉, 韦世强 2007 物理学报 **56** 5471]
- [6] Zhu M Y, Liu C, Bo W Q, Shu J W, Hu Y M, Jin H M, Wang S W, Li Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 078106 (in Chinese) [朱明原, 刘聪, 薄伟强, 舒佳武, 胡也旻, 金红明, 王世伟, 李瑛 2012 物理学报 **61** 078106]
- [7] Lin Z, Guo Z Y, Bi Y J, Dong Y C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1917 (in Chinese) [林竹, 郭志友, 毕艳军, 董玉成 2009 物理学报 **58** 1917]
- [8] Bao N N, Fan H M, Ding J, Yi J B 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 07C302
- [9] 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
- [10] Kenmochi K, Seike M, Sato K, Yanase A, Yoshida H K 2004 *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** L934
- [11] Droghetti A, Sanvito S 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 252505
- [12] Liu C M, Xiang X, Zu X T 2009 *Chinese J. Phys.* **47** 893
- [13] Tan X Y, Chen C L, Jin K X, Luo B C 2011 *J. Alloys Compd.* **509** L311
- [14] Tan X Y, Chen C L, Jin K X, Chen P 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 127102 (in Chinese) [谭兴毅, 陈长乐, 金克新, 陈鹏 2011 物理学报 **60** 127102]
- [15] Yang K S, Dai Y, Huang B B 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 062409
- [16] Miyake S, Ueda R 1947 *J. Phys. Soc. Jpn.* **2** 93
- [17] 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
- [18] Christensen A N 1955 *J. Inst. Met.* **83** 481

Electronic structure and magnetic properties in C-doped BaTiO₃: A first-principles calculations*

Tan Xing-Yi^{1)†} Chen Chang-Le²⁾ Jin Ke-Xin²⁾ Gao Yan-Jun¹⁾

1) (School of Science, Hubei University for Nationalities, Enshi 445000, China)

2) (Shanxi Key Laboratory of Condensed Matter Structures and Properties, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

(Received 13 June 2012; revised manuscript received 17 July 2012)

Abstract

Based on density functional theory calculations, the electronic structure and magnetic properties of C-doped BaTiO₃ are investigated. It is found that the BaTiO₃ doped by a nonmagnetic 2p light element (C) is ferromagnetic. The local magnetic moment is mainly localized on doped C atoms for C_{sub}, while ferromagnetism in C_{ins} comes from precipitation of magnetic ions Ti³⁺. Our results indicate that the proposed C-doped BaTiO₃ is a potential candidate for dilute magnetic semiconductor material and multiferroics material.

Keywords: first-principles calculation, electronic structure, 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, 51172183), and the Doctoral Foundation for Scientific Research of Hubei University for Nationalities.

† E-mail: tanxingyi1009@163.com