

H 掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的第一性原理研究

石瑜 白洋 莫丽玢 向青云 黄亚丽 曹江利

First-principles calculation for hydrogen-doped hematite

Shi Yu Bai Yang Mo Li-Bin Xiang Qing-Yun Huang Ya-Li Cao Jiang-Li

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 116301 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.116301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.116301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I11>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[BaTiO₃/SrTiO₃\(1:1\) 超晶格的晶格动力学、介电和压电性能的第一性原理研究](#)

[First-principles study of the lattice dynamics, dielectric and piezoelectric response in BaTiO₃/SrTiO₃ \(1:1\) superlattice](#)

物理学报.2014, 63(12): 126301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.126301>

[Cu-Co 共掺杂 ZnO 光电性质的第一性原理计算](#)

[First-principles calculations on the electronic and optical properties of ZnO codoped with Cu-Co](#)

物理学报.2014, 63(4): 046301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.046301>

[5d 过渡金属原子掺杂氮化硼纳米管的第一性原理计算](#)

[Properties of 5d atoms doped boron nitride nanotubes: a first-principles calculation and molecular orbital analysis](#)

物理学报.2013, 62(24): 246301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.246301>

[Cu\(100\) 表面 CO 分子单层膜的原子结构](#)

[Structure of CO monolayer on Cu\(100\)](#)

物理学报.2013, 62(18): 186301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.186301>

[基于密度泛函理论研究掺杂 Pd 石墨烯吸附 O₂ 及 CO](#)

[Density functional theory studies of O₂ and CO adsorption on the graphene doped with Pd](#)

物理学报.2013, 62(3): 036301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.036301>

H掺杂 α -Fe₂O₃的第一性原理研究*

石瑜 白洋 莫丽芬 向青云 黄亚丽 曹江利†

(北京科技大学, 新材料技术研究院, 北京 100083)

(2014年10月31日收到; 2015年1月7日收到修改稿)

α -Fe₂O₃是一种重要的磁性半导体材料,在电子器件中应用广泛,具有重要的研究意义.本文基于密度泛函理论,采用GGA+ U 方法,应用第一性原理对间隙H掺杂前后的六方相 α -Fe₂O₃的晶格常数、态密度、Bader电荷分布进行了计算分析.研究了 U 值对结果的影响,发现 $U=6$ eV时,体相 α -Fe₂O₃的晶胞平衡体积、Fe原子磁矩、带隙值与实验值最符合.在选取合适 U 值后,第一性原理计算结果表明,H掺杂后,间隙H部分被氧化,其最近邻的Fe和O部分被还原,H和O有一定程度的成键.在费米面附近,出现了新的杂化能级,杂化能级扩展了价带顶的宽度,同时导带底下移,引起带隙减小,表明H掺杂是一种有效的能带结构调控方法.

关键词: 第一性原理, α -Fe₂O₃, 间隙H掺杂, 态密度

PACS: 63.20.dk, 71.15.Mb, 71.20.-b

DOI: 10.7498/aps.64.116301

1 引言

近年来,随着信息产业的发展,各种功能材料及其改性方法的研究越来越受到人们的重视.在生产应用中,功能材料的电学性能是一个非常重要的指标. α -Fe₂O₃是一种重要的半导体功能材料,带隙宽度为2.2 eV,它具有储量丰富、价格便宜、环境友好等优点,受到众多科研工作者的极大关注^[1-11].掺杂是材料研究中常用的性能调控手段,有关 α -Fe₂O₃掺杂改性的研究已有大量文献报道,其中既包括实验研究也包括基于密度泛函理论的第一性原理计算研究等^[12-21].如Zielinski等^[13]从热力学平衡的角度研究了 $X_{\text{H}_2\text{O}}/X_{\text{O}_2}$ 不同比例下H对Fe₂O₃程序升温还原反应步骤的影响,指出比值较高情况下还原分三步进行,比值较低情况下还原分两步进行,比值极低的情况下Fe₂O₃被一步还原为Fe. Tang等^[21]指出Ti和Co共掺杂Fe₂O₃薄膜能够提高水氧化光电流,认为电荷补偿的这种共掺杂形式可以使Fe₂O₃更好地应用于光解水.另

一方面,氢对金属氧化物的电学改性研究也是国际上相关领域的研究热点.2003年, Van de Walle等在Nature上报道了原子氢对半导体改性的理论研究,发现了一个广义的氢在半导体、绝缘体和水相中电子过渡能级的排列,计算证明了原子氢掺杂可以导致ZnO, GaN材料电导增加,掺入ZnO中的氢起着浅施主的作用^[22,23]. Wardle等利用第一性原理计算,也研究了氢在ZnO中的浅施主作用^[24],并且还认为氢在SnO₂, TiO₂, HfO₂等其他氧化物中也起到了同样的作用^[25-27]. Chen等指出,氢致改性同样可以发生在钙钛矿型的铁氧体以及TiO₂中,使漏电电流数量级增大,电容和介电损耗急剧增加,并且认为氢在TiO₂单晶中起到了亚稳态施主的作用^[28-30].

但直到目前,氢掺杂 α -Fe₂O₃的第一性原理研究还少见报道,而这一研究对于开发预测新型储氢材料以及指导功能材料改性都有着至关重要的作用.所以本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法对氢间隙掺杂 α -Fe₂O₃的晶体结构、电子态密度和Bader电荷分布进行研究.

* 中央高校基本科研经费专项资金(批准号: FRF-SD-12-027A, FRF-TP-13-047)、新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-12-0778)和科技部创新方法工作专项项目(批准号: 2012IM030500)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: perov@sina.com

2 计算模型

由无机晶体结构数据库(The Inorganic Crystal Structure Database, ICSD)可知, α -Fe₂O₃ 属菱方晶系, 刚玉型结构, 空间群为 $R\bar{3}c(167)$, 晶格参数为 $a = b = 5.035 \text{ \AA}$, $c = 13.747 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, 是间接带隙半导体材料, 带隙值为 2.2 eV. 本文计算采用的体系是 30 个原子的六角单胞, 包括 18 个 O 原子和 12 个 Fe 原子, 是 α -Fe₂O₃ 原胞结构优化并扩展后得到的单胞. 分别考虑无掺杂和间隙掺杂一个 H 原子的两种形式进行分析对比, 用 H@in- α -Fe₂O₃ 代表掺杂后的晶胞, 在 α -Fe₂O₃ 晶胞中既有四面体间隙又有八面体间隙, 掺杂形成能的计算表明, 四面体间隙位置更稳定, 故本模型中 H 原子放置在四面体间隙位置, 位于所选晶胞的内部, 如图 1 所示, 掺杂浓度为 3.3 mol%(摩尔浓度).

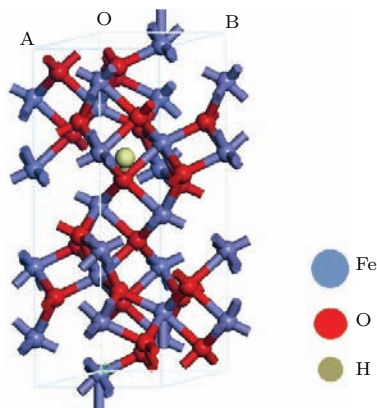


图1 (网刊彩色) H 间隙掺杂 α -Fe₂O₃ 的晶体结构示意图

Fig. 1. (color online) The crystal structure of α -Fe₂O₃ doped with one interstitial hydrogen atom.

本计算工作是基于自旋极化的密度泛函理论在 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) 软件包中实现的, 电子和离子实之间的相互作用使用超软赝势进行描述. 计算中的电子交换关联能采用广义梯度近似 GGA (general gradient approximation) 下的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 泛函描述, 并采用 GGA + U 的计算方案^[31], 因为 Fe 是过渡金属元素, 加 U 可以更精确地考虑 3d 电子强关联相互作用的影响. 计算选取的价电子组态分别是 Fe-3d⁷4s¹, O-2s²2p⁴, H-1s¹, 其他轨道电子作为芯电子进行计算. 平面波截断能 ENCUT 取为 400 eV. 自洽精度设置为每个原子能量收敛至 10^{-5} eV, 原子平均受力不大于 0.01 eV/nm. 第一布里渊区由原始的 Monkhorst-Pack 网格自动生成, 自洽计

算的布里渊区 K 点选取为 $5 \times 5 \times 5$, DOS 的 K 点选取为 $7 \times 7 \times 7$. 所有计算均在倒易空间中进行.

3 计算结果与讨论

3.1 U 值的选择

首先, 需要提到 Hubbard mode 模型, 它是在特定的条件下出现的. 对于一般的体系, 电子间的作用不像 d, f 电子那样强烈, 所以在涉及其交换关联能时, 只需要考虑一项, 即电子在不同原子间跳跃的动量项, 这也就是传统的局域密度近似 (local-density approximation, LDA) 或 GGA 近似;

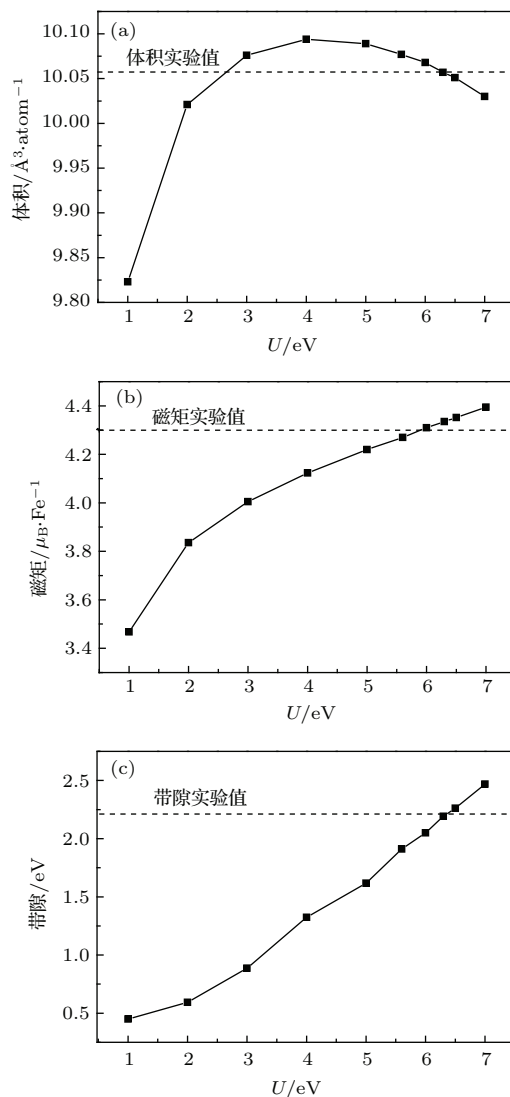


图2 (网刊彩色) 晶胞平衡体积、Fe 磁矩、带隙随 U 值的变化 (a) 晶胞平衡体积; (b) Fe 原子磁矩; (c) 带隙

Fig. 2. Variation of equilibrium volume, magnetic moment of Fe atom, band gap for α -Fe₂O₃ crystal cell with different U for the GGA+ U calculations: (a) equilibrium volume of crystal cell; (b) magnetic moment of Fe atom; (c) band gap.

但是对于过渡金属之类的电子作用十分强的体系, 利用传统的算法得到的结果不够精准, Hubbard mode除了考虑前面说过的动量项之外还顾及了两个电子在一个轨道或不同轨道间的相互作用, 这项就是 U , 也就是电子间的库仑排斥项. 加 U 可以使自旋劈裂及带隙变大, 而自旋劈裂对正确分析有些体系非常重要, 比如含 Fe 元素的磁性体系, 所以讨论 U 值对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 体系至关重要. 不同材料的 U 值需要测试确定, 可以根据计算结果是否自洽, 以及与实验对应的带隙、磁矩、平衡体积进行对比, 最终确定合适的 U 值.

图 2 给出了随着 U 值的改变, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶胞平衡体积、Fe 磁矩、带隙的变化趋势以及与实验值的对比图. 在讨论 U 值影响的计算过程中, 始终保持交换关联参数 $J = 1$ 不变. 从图 2(a) 可以看出, 随着 U 值的增加, 平衡体积连续增大, 在 4 eV 左右达到最大值 10.8 \AA^3 , 随后又逐渐减小, 但都与平

衡体积实验值 [32] 10.06 \AA^3 相差不大, 说明平衡体积受 U 值的影响较小. 图 2(b) 表明, 每个 Fe 原子的磁矩随着 U 的增大而增大, 在 $U = 6 \text{ eV}$ 左右与实验磁矩 [33] $4.3 \mu_B$ 近似相等. 从图 2(c) 可以看出, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的带隙值随着 U 值的增加也不断增加, 在 $U = 6.3 \text{ eV}$ 时达到带隙实验测试值 [32] 2.2 eV . 综合图 2(a), (b), (c) 的分析, $U = 6 \text{ eV}$ 时, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的平衡体积、Fe 原子磁矩、带隙值与实验值最符合, 因此在此后计算过程中都选择 $U = 6 \text{ eV}$.

3.2 结构优化

H 间隙掺杂前后所对应的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶胞参数如表 1 所示. 按照本文计算模型进行结构优化后的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶格参数与 Finger 实验上得到的晶格参数 [32] 基本符合, 说明本文选择的计算模型和参数可靠, 计算结果可信.

表 1 H 间隙掺杂前后 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的结构参数

Table 1. The structure parameters of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with before and after interstitial hydrogen doping.

	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(\text{^\circ})$	$\beta/(\text{^\circ})$	$\gamma/(\text{^\circ})$	$V/\text{\AA}^3$
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 实验值	5.035	5.035	13.747	90.0	90.0	120.0	—
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	5.048	5.048	13.671	90.0	90.0	120.0	301.7
H@in- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	5.068	5.092	13.730	90.3	89.2	120.1	306.3

间隙氢掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 后, 晶胞参数在 x, y, z 轴三个方向均有不同程度的增大, α, γ 也有所增大, β 减小, 晶胞体积增大. 说明掺杂之后的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 由原来的六方相变为三斜相, 这是因为间隙原子对晶格的扰动较大, 且一般不与主体原子成键, 所以只能通过使晶胞轻微扭曲的方式来达到平衡, 从而导致晶胞膨胀, 相应的晶格参数也随之增大.

3.3 电子结构

图 3(a), (b) 分别是 H 间隙掺杂前后 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 体系的电子总态密度 (density of states, DOS) 以及各原子的分波态密度图, 图中零点为费米能级, 用 E_f 表示. 由于费米面附近的电子分布决定着物质的电学性质, 故本文选取的仅仅是费米面附近的态密度图. 从图 3(a), (b) 可以看出, 在掺杂前后, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的价带都是由两部分组成, 主要由 O2p 和 Fe3d 组成, 导带则主要由 Fe3d 组成. 体相 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的带隙为 2.2 eV , 与已有的研究结果一致 [34], 也说明本文选取的计算方法是合理的. 掺杂一个间隙氢原子之后, 带隙明显减小为 1.63 eV . 由图 3(b) 可

以看出, 掺杂后在费米面附近, 出现了一个很强的杂化峰 (如图 3(b) 中点线椭圆圈区域所示), 主要是由 Fe3d 轨道组成的, O2p 轨道也有部分贡献. H1s 轨道对体系的影响主要体现在价带顶下方的深能级上.

为了说明带隙减小是由于 H 间隙掺杂造成的, 需要认真分析对比掺杂前后总态密度和各原子分波态密度的变化以及关联原子电荷的变化. H 作为间隙原子掺杂在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的四面体间隙中, 而四面体间隙由四个 O 原子构成. 表 2 给出了掺杂前后的 Bader 电荷分布, 涉及的是间隙 H、与 H 最近邻的 O、与此 O 最近邻的 Fe 三个原子的电荷分布变化. 可以看出, H 原子失电子, 而与 H 最近邻的 O 原子和 Fe 原子几乎得到了 H 失去的全部电子, 三种原子的价态都发生了较大的改变. 由晶体构型可知, 未掺杂之前, 本征 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中 Fe 是八面体配位场, 三个相同的 Fe—O 长键, 三个相同的 Fe—O 短键; 掺杂之后, 由于最近邻的 Fe 原子得电子, Fe 的晶体场受到微扰, Fe—O 键长和 O—Fe—O 键角都发生了变化, 但仍然是八面体配位场.

表2 H间隙掺杂前后部分原子的Bader电荷分布
Table 2. Bader charge distribution of partial atoms with before and after interstitial hydrogen doping.

原子	charge(空白样)	charge(掺杂样)	得失电子
H	1	0.37	失0.63 e
O	7.17	7.28	得0.11 e
Fe	6.24	6.64	得0.40 e

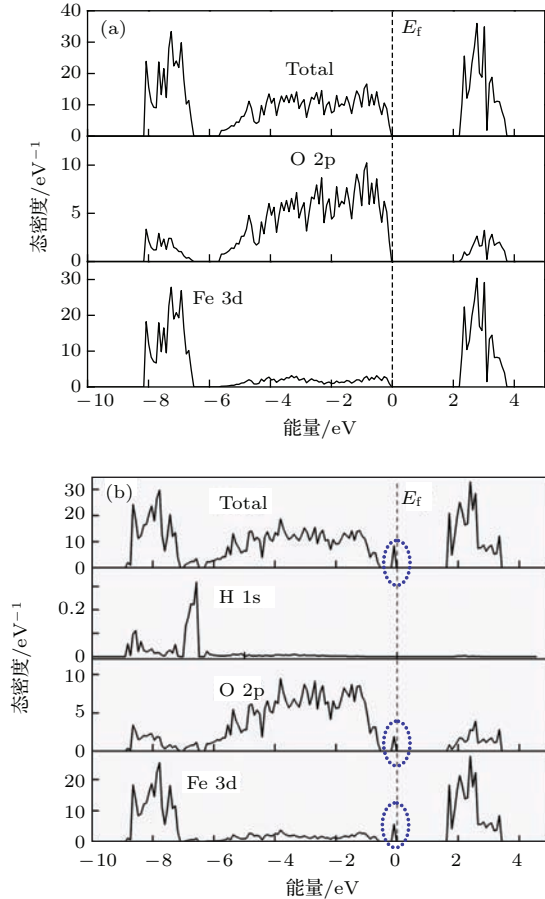


图3 (网刊彩色) 总态密度图和分波态密度图 (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; (b) $\text{H@in-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Fig. 3. The total density of states and partial density of states: (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; (b) $\text{H@in-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

图4(a)给出了与H最近邻的O和Fe以及H原子的分波态密度图. H的s态与O的p态有重叠, 表明H和O有明显成键. 图4(b)是与H最近邻的Fe原子(此Fe是与H最近邻O原子的最近邻Fe原子)在掺杂前后的态密度图, 可以看出掺杂后Fe的态密度发生了显著的变化, 从导带跳跃到了价带, 正是这个Fe原子的变化导致了总态密度中杂质峰的出现.

结合表2, 我们认为, H原子失去了电子, Fe和O原子得到了电子, H和最近邻O强烈成键, 导致局部出现电子富裕, 但O已无空轨道可容纳电子,

因此最近邻的Fe的空态可以再次分裂, 形成一个占据态, 而这个态是反键态里面分裂出来的, 它仍然高于所有原来的占据态, 因此出现在费米面附近. 由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电子难以离域, 因此这个态是一个局域态, 表现为一窄峰, 总的结果是使价带顶宽化, 导带底下移, 带隙减小.

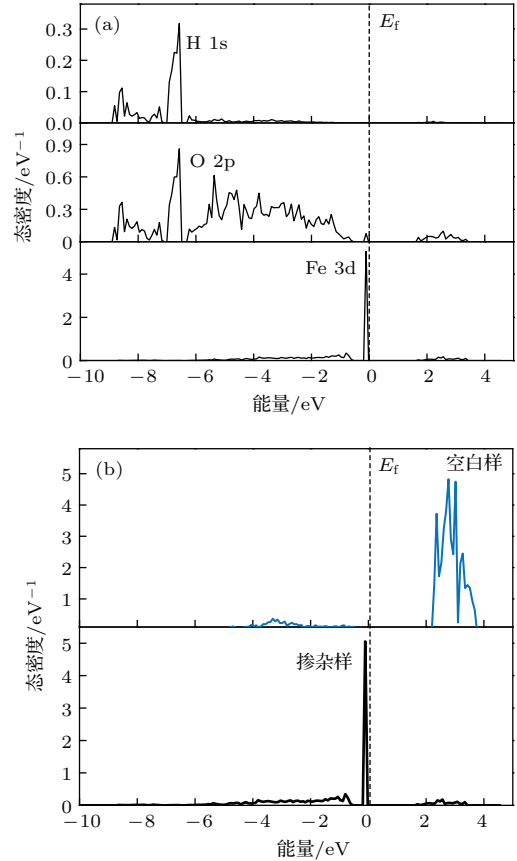


图4 掺杂后与H最近邻的Fe, O和H的态密度图 (a) 掺杂后总态密度图; (b) 掺杂前后Fe的态密度图
Fig. 4. The density of states for H, Fe and O atom (the Fe and O atom is closest to the H atom) after doping: (a) total density of states after doping; (b) density of states for Fe atom after doping.

在前人的研究中, 还没有关于原子氢掺杂使 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电阻降低的实验研究, 只有相近的铁氧体的相关研究. 在2004年陈万平等曾发现氢的引入使 NiZnCu 铁氧体($\text{Ni}_{0.38}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.12}\text{Fe}_2\text{O}_4$)电阻率降低, 指出电解水后产生的氢进入铁氧体晶格, 同时铁氧体相结构没有明显变化, 部分 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} , 适当温度退火后, 电阻可以回复[35]. 本文的第一性原理计算在一定程度上也为上述实验事实提供了理论解释. 曹江利等也观察到原子氢处理之后铁氧体陶瓷片的颜色由原来的灰蓝色变为黑色[36,37], 黑化说明铁氧体对可见光的吸光性增强. 本文的理论计算, 提出由于原子氢掺杂

导致 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 带隙变小,光子激发能势垒变小,电子跃迁更容易,光学吸收边范围变大,可以定性解释铁氧化物黑化现象. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在光催化领域也有着广阔的应用前景,其带隙为2.2 eV.本文计算表明,氢掺杂之后带隙减小为1.63 eV,即原子氢掺杂后 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的吸收边扩展,向低能端移动,对可见光吸收增加.而光裂解水的最佳带隙值为1.6—2.2 eV^[38],由此推测,原子氢致 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 带隙减小的机理也可能对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在光催化方面的研究提供借鉴.

4 结 论

本文利用第一性原理方法计算了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 体相以及H间隙掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶胞参数、电子态密度和Bader电荷分布.通过讨论 U 值考虑了强电子交换作用,得到 $U = 6$ eV时晶胞平衡体积、Fe原子磁矩、带隙值所对应的结果与实验值最相符.在 $U = 6$ eV条件下进行的掺杂计算结果表明,H间隙掺杂后晶胞体积变大,由原来的六方相变为斜六方相,H原子失电子,近邻的O和Fe原子得电子,与H最近邻的Fe原子的部分电子轨道由导带下移至价带顶,使价带顶宽化,导带底下移,从而带隙变小,电导增加,电阻率降低.同时这一计算结果也可以解释前人的相关实验工作,并为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在磁性半导体材料、光催化等领域的应用研究提供重要的理论指导.

感谢中科院网络信息中心的超算中心提供的VASP软件程序包.

参考文献

- [1] Droubay T, Rosso K M, Heald S M, McCreedy D E, Wang C M, Chambers S A 2007 *Phys. Rev. B* **75** 104412
- [2] Amrit B, Velev J, Butler W H, Sarker S K, Bengone O 2004 *Phys. Rev. B* **69** 174429
- [3] Pozun Z D, Henkelman G 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 224706
- [4] Shinde S S, Bhosale C H, Rajpure K Y 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 3943
- [5] Meng X Y, Qin G W, Li S, Wen X H, Ren Y P, Pei W L, Zuo L 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 112104
- [6] Zhang L, Xu M, Yu F, Yuan H, Ma T 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 027501 (in Chinese) [张丽, 徐明, 余飞, 袁欢, 马涛 2013 物理学报 **62** 027501]
- [7] Zhang H, Liu Y J, Pan L H, Zhang Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7141 (in Chinese) [张晖, 刘拥军, 潘丽华, 张瑜 2009 物理学报 **58** 7141]
- [8] Pan F, Ding B F, Fa T, Cheng F F, Zhou S Q, Yao S D 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 108501 (in Chinese) [潘峰,

- 丁斌峰, 法涛, 成枫锋, 周生强, 姚淑德 2011 物理学报 **60** 108501]
- [9] Wang B B, Zhou J, Zhang H P, Chen J P 2014 *Chin. Phys. B* **23** 087303
- [10] Xu Y, Jin Z M, Zhang Z B, Zhang Z Y, Lin X, Ma G H, Cheng Z X 2014 *Chin. Phys. B* **23** 044206
- [11] Wang C, Wang F F, Fu X Q, Zhang E D, Xu Z 2011 *Chin. Phys. B* **20** 050701
- [12] Praveen C S, Timon V, Valant M 2012 *Comput. Mater. Sci.* **55** 192
- [13] Zielinski J, Zglinicka I, Znack L, Kaszukur Z 2010 *Appl. Catal. A: Gen* **381** 191
- [14] Gaudon M, Pailhe N, Majimel J, Wattiaux A, Abel J, Demourgues A 2010 *J. Solid States Chem.* **183** 2101
- [15] Hahn N T, Buddie Mullins C 2010 *Chem. Mater.* **22** 6474
- [16] Lukowski M A, Song J 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 12388
- [17] Liu J, Liang C H, Zhang H M, Tian Z F, Zhang S Y 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 4896
- [18] Shwarscstein A K, Hu Y S, Forman A J, Stucky G D, McFarland E W 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 15900
- [19] Shwarscstein A K, Huda M N, Walsh A, Yan Y F, Stucky G D, Hu Y S, Al-Jassim M M, McFarland E W 2010 *Chem. Mater.* **22** 510
- [20] Zhang M L, Luo W J, Li Z S, Yu T, Zou Z G 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 042105
- [21] Tang H W, Yin W J, Matin M A, Wang H L, Deutsch T, Al-Jassim M M, Turner J A, Yan Y F 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 073502
- [22] Van de Walle C G, Neugebauer J 2003 *Nature* **423** 626
- [23] Van de Walle C G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1012
- [24] Wardle M G, Goss J P, Briddon P R 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 1
- [25] Cox S F J 2003 *J. Phys. Con. Matt.* **15** 1727
- [26] Peacock P W, Robertson J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2025
- [27] Kilic C, Zunger A. 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 73
- [28] Chang H, Wu J, Gu B L, Liu F, Duan W 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 196803
- [29] Chen W P, Shen Z J, Yuan G L 2007 *Mater. Lett.* **61** 4354
- [30] Chen W P, Wang Y, Chan H L W 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 112907
- [31] Rollmann G, Rohrbach A, Entel P, Hafner J 2004 *Phys. Rev. B* **69** 165107
- [32] Finger L W, Hazen R M 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 5362
- [33] Mochizuki S 1977 *Phys Status Solidi A* **41** 591
- [34] Todorova M, Reuter K, Scheffler M 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 14477
- [35] Chen W P, Wang J, Wang D Y, Wang Y, Qi J Q, Chan H L W 2004 *Physica B* **353** 41
- [36] Cao J L, Wang X H, Zhang L, Liu M, Li L T 2003 *Ceram. Int.* **29** 327
- [37] Cao J L, Wang X H, Zhang L, Li L T 2002 *Mater. Lett.* **57** 386
- [38] Wang P, Liu Z R, Lin F, Zhou G, Wu J, Duan W H, Gu B L, Zhang S B 2010 *Phys. Rev. B* **82** 193103

First-principles calculation for hydrogen-doped hematite*

Shi Yu Bai Yang Mo Li-Bin Xiang Qing-Yun Huang Ya-Li Cao Jiang-Li[†]*(Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)*

(Received 31 October 2014; revised manuscript received 7 January 2015)

Abstract

Hexagonal α -Fe₂O₃ is one of the most common functional material used as magnetic semiconductor, and plays an important part in various applications, such as electronic devices etc. Based on the density functional theory, the lattice parameters, density of states and Bader charge analysis of α -Fe₂O₃ have been calculated using the first-principles calculation with GGA+ U method. As Fe is a transition metal element, the value of U can be more accurate by considering the influence of the strong on-site Coulomb interaction between 3d electrons. First, the crystal equilibrium volume, the magnetic moment of Fe atom, and the band gap value of α -Fe₂O₃ are synthetically researched and compared with those with different U . Results indicate that the calculation model of α -Fe₂O₃ are in good agreement with the experimental model when the value of U is 6 eV. These parameters can also be adapted to the following doping calculation. The α -Fe₂O₃ unit cell has both tetrahedral and octahedral interstitial sites. The calculation of doping formation energy shows that the α -Fe₂O₃ system is most stable when the doped hydrogen atom is in the tetrahedral interstitial site. The density of states show that the valence band and conduction band compositions are similar for the bulk and hydrogen-doped α -Fe₂O₃. That is, the valence bands are dominated mainly by both O 2p and Fe 3d orbitals with the O 2p orbitals playing a leading role, while the conduction band is dominated by Fe 3d orbitals. The band gap of α -Fe₂O₃ decreases from 2.2 to 1.63 eV after hydrogen doping. Also, a strong hybrid peak occurs near the Fermi level after hydrogen doping, which is chiefly composed of Fe 3d orbital, and the O 2p orbital also has a small contribution. The H 1s orbital is mainly in the lower level below the top valence band. Results of the Bader charge analysis and the density of states calculation for partial correlated atoms suggest that the new hybrid peak is chiefly caused by Fe atom which is closest to the hydrogen atom in the crystal cell. In this process, H atom loses electrons, and the nearest neighbors of H atom, i.e. O and Fe atoms, almost obtain all the electrons H atom loses, so H and O atoms are bonded together strongly, causing the hybrid peak, to expand the width of the top valence band and shift down the bottom of the conduction band, so that the band gap decreases and the electrical conductivity increases. Hydrogen doping is suggested to be an effective method to modify the band.

Keywords: first-principle calculations, α -Fe₂O₃, interstitial hydrogen doping, density of states**PACS:** 63.20.dk, 71.15.Mb, 71.20.-b**DOI:** 10.7498/aps.64.116301

* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant Nos. FRF-SD-12-027A, FRF-TP-13-047), the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-12-0778), and the Special Innovation Methods of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2012IM030500).

[†] Corresponding author. E-mail: perov@sina.com