

Co 掺杂 BiFeO₃ 的第一性原理研究^{*}

张 晖 刘拥军[†] 潘丽华 张 瑜

(扬州大学物理科学与技术学院, 扬州 225002)

(2009 年 1 月 20 日收到 2009 年 2 月 18 日收到修改稿)

采用密度泛函理论结合投影缀加波(PAW)方法,研究了具有钙钛矿结构的 BiFeO₃ 材料及对 BiFeO₃ 进行 B 位 Co 元素替代掺杂得到的 BiFe_{0.75}Co_{0.25}O₃ 材料的磁结构、电子结构、能带结构. 结果表明 Co 的掺入不破坏原有的钙钛矿结构,对材料铁电性影响不大. 掺杂导致原有的 G 型反铁磁序发生变化,形成了亚铁磁序的磁结构,材料的铁磁性有了很大提高. 然而,Co 杂质的掺入使材料的绝缘性有所减弱.

关键词: 第一性原理计算, Co 掺杂 BiFeO₃, 铁磁性

PACC: 7115J, 7120H, 6250

1. 引 言

多铁性材料由于同时具有铁电性和铁磁性^[1,2],且铁电性与铁磁性之间存在磁电耦合效应,从而可能实现铁电性和磁性的相互调控,因此多铁性材料可能成为一种新型功能材料,有着广阔的应用前景^[3]. 多铁性物理的研究在最近几年开始复兴,在实验和理论上都取得了很大进展. 迄今,BiFeO₃ 作为唯一在室温下同时具有铁电性、铁磁性和磁电耦合效应的单相多铁材料,引起人们越来越多的关注^[4],并成为推动当前多铁性研究热潮最主要的材料体系之一.

室温下块状 BiFeO₃ 材料结构如图 1 所示^[5],是三角钙钛矿结构,空间群为 $R\bar{3}c$. 研究表明,BiFeO₃ 的铁电性主要来源于 Bi 离子相对于氧八面体沿 $\langle 111 \rangle$ 方向的移动,理论预测室温下其饱和电极化可达 $100 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[6]. 单相多铁 BiFeO₃ 材料具有较强的铁电性,实验测得其单晶样品中具有约 $60 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的饱和电极化和很好的电滞电极化回线^[7].

然而 BiFeO₃ 材料的铁磁性却非常弱,这缘于它特殊的磁结构. BiFeO₃ 的基态是反铁磁态,磁相变发生在 $T_N = 643 \text{ K}$,在 Néel 温度 T_N 以下块状 BiFeO₃ 属于 G 型反铁磁体. Sosnowska 等^[8]通过高分辨率中

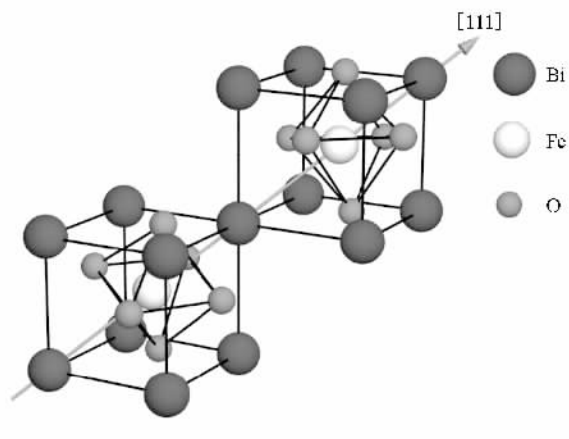


图 1 BiFeO₃ 的结构

子衍射,分析发现 BiFeO₃ 并非简单的 G 型反铁磁结构,其反铁磁自旋序不均匀,存在一种空间调制结构^[9],其自旋表现为非公度正弦曲线排列,波长(或周期)为 $(620 \pm 2) \text{ \AA}$. 由于其自身结构的相容调制,使得 BiFeO₃ 晶体内部 Fe 原子磁矩偏移并不均匀^[10],使它在室温就可以呈现铁磁性,但是这种调制使得各原子磁矩大部分相互抵消,所以其铁磁性相当弱.

因此,如何提高 BiFeO₃ 材料的铁磁性成为凝聚态物理和材料科学关注的问题. 通常,对于单相材料掺杂是改善材料性能常用的方法之一,例如 Lee 等^[11]通过掺杂 La 来增大晶格参数和改善微晶结构,从而提高了 BiFeO₃ 薄膜的介电常数和剩余极

^{*} 江苏省高校自然科学基金(批准号 D5KJB14047)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: yjliu@yzu.edu.cn

化,认为通过 La 掺杂,稳定了氧八面体,减少了氧空位,有效地增强了绝缘性和铁电性.为了增强 BiFeO_3 中的磁性和铁电性,Ueda 等^[12] 也曾指出,由于 Fe 和 Cr 离子间存在铁磁超交换相互作用, $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ 应该具有很大的磁化和电极化^[13]. 只是由于很难合成 Fe 和 Cr 离子有序排列的材料,得到的只是 Fe/Cr 无序固溶体,实验效果也不理想^[14].

Fe 原子和 Co 原子在元素周期表中的位置相邻,原子半径几乎一样.我们猜测,对 BiFeO_3 材料进行掺杂量不太大的 B 位的 Co 杂质掺杂替代,对 BiFeO_3 材料的晶格结构影响不会太大,钙钛矿结构会保持稳定,材料的铁电性会得以保留;另一方面, Fe 离子与 Co 离子的磁矩大小不同,可能会导致原有反铁磁序的改变,从而改善 BiFeO_3 的磁性.

本文基于第一性原理计算,研究了 $\text{Co}_{25\%}$ 掺杂的 BiFeO_3 的晶体结构、电子结构以及磁结构,研究了 Co 掺杂对其铁电性、铁磁性及绝缘性的影响.

2. 计算方法及结果

室温下,块状 BiFeO_3 材料结构如图 1 所示^[5],是三角钙钛矿结构,空间群为 $R3c$,单元晶胞参数为 $a = b = c = 5.63 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 59.35^\circ$ ^[10]. 三角钙钛矿结构由立方结构沿 $\langle 111 \rangle$ 方向拉伸而成,沿此方向 Bi^{3+} 相对 O^{2-} 位移 $0.32 \text{ \AA}$, Fe^{3+} 相对 O^{2-} 位移 $-0.07 \text{ \AA}$ ^[15]. 居里温度为 1100 K ,易极化方向 $\langle 111 \rangle$,自发极化后, Bi 离子和 Fe 离子都不再占据对称中心位置^[10]. 在 Néel 温度 643 K 以下,块状 BiFeO_3 属于 G 型反铁磁体,Sosnowska 等^[8] 通过高分辨率中子衍射,分析发现 BiFeO_3 并非简单的 G 型反铁磁结构,而是具有空间调制的螺旋磁结构,他们测得螺旋周期为 $(620 \pm 20) \text{ \AA}$. 由于其自身结构的相容调制,使得 BiFeO_3 晶体内部 Fe 原子磁矩偏移并不均匀^[10].

本文采用密度泛函理论(DFT)结合投影缀加波 PAW(projector augmented wave)方法的 VASP(Vienna ab-initio simulation package)软件包,对 BiFeO_3 以及 $\text{BiFe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$ 进行第一性原理研究,电子和电子之间的交换关联势采用广义梯度近似 GGA (gradient generalized approximation) 下的 PBE (Perdew Burke Ernzerhof) 泛函进行处理,计算选取的 PAW 方法和 PBE 泛函考虑了过渡元素 $3d$ 电子的关联作用,处理含过渡元素问题可以得到较合理的结果.

2.1. BiFeO_3 晶体的计算

选取的晶胞包含 10 个原子,属于 $R3c$ 空间点群,计算的初始晶格参数设为 $a = b = c = 5.63 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 59.35^\circ$ (实验值),其中的两个 Fe 原子为反铁磁耦合排列.为确保足够的计算精度,计算时平面波截止能量取 500 eV , K 网格是由 Monkhorst-Pack 方法产生的 $5 \times 5 \times 5$ 网格,当系统总能量变化稳定在 $1 \times 10^{-5} \text{ eV}$ 内时,电子结构的自洽场(SCF)计算停止并认为达到收敛,进行晶格结构优化时,当每个原子上的作用力小于 $1 \times 10^{-4} \text{ eV}$ 时,优化过程结束.需要注意的是实际材料中两个铁原子并不是严格的反铁磁耦合,而是非共线的反铁磁耦合,由于偏转角度非常小,所以在计算中近似为共线的 G 型反铁磁耦合.计算得到了它的晶格结构、原子磁矩、能带结构与分波态密度.

表 1 BiFeO_3 各原子位置及晶格结构参数

	PBE(本文计算值)	LSDA ^[6]	实验值 ^[16]
原子位置	$\text{Bi}(2a)_x$	0	0
	$\text{Fe}(2a)_x$	0.224	0.231
	$\text{O}(6b)_x$	0.534	0.542
	y	0.936	0.943
	z	0.387	0.398
晶格参数	$a_{\text{th}}/\text{\AA}$	5.68	5.46
	$\alpha/^\circ$	59.66	60.36
	$\Omega/\text{\AA}^3$	127.60	115.98

注: a_{th} 为晶格常数, α 为晶格夹角, Ω 为晶格体积

表 1 给出了 BiFeO_3 各原子位置及晶格结构参数.表 1 中的三列数据分别为:本文采用 PAW-PBE 泛函计算所得 BiFeO_3 的晶格结构参数以及各原子的位置,为便于比较,表 1 中第四列为 Spaldin^[6] 选用局域自旋密度近似(LSDA)的计算结果,第五列为实验测得的 BiFeO_3 的晶格结构参数以及各原子的位置,其中 BiFeO_3 的各原子位置由 $R3c$ 空间群的 Wyckoff 位置 $2a$ 和 $6b$ 以及原子坐标 $\text{Bi}(x, x, x)$, $\text{Fe}(x, x, x)$ 和 $\text{O}(x, y, z)$ 给出.计算表明,本文所选用的 PBE 泛函得到的计算结果与 Spaldin 选用 LSDA 的计算结果相比,更接近实验测量结果.

图 2 为采用 PBE 泛函得到的 BiFeO_3 的能带结构图.体系的费米能级被定为 0 点 ($E_{\text{F}} = 0 \text{ eV}$).如图 2 所示,在 $1-2.75 \text{ eV}$ 范围内的 5 条能带分为两组,能量较高的一组 and 能量较低的一组在布里渊区的 G 点

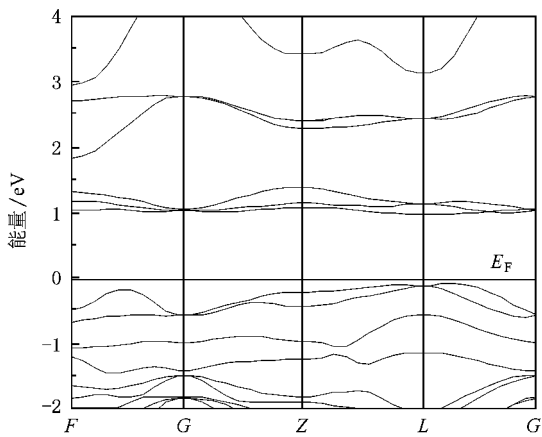


图 2 BiFeO₃ 能带结构

分别对应二重简并和三重简并,这是过渡金属元素 d 轨道电子在八面体场中分裂的典型特征,结合图 3 所示的分波态密度计算结果,可以确定它们归属于 Fe 的 3d 轨道,由它们构成了体系的导带.价带与导带的带隙约为 1.06 eV,与 Spaldin 等^[6]应用 LSDA + U(有效库仑相关能)方法得到的带隙基本相同.

我们的计算表明,采用第一性原理计算 BiFeO₃ 晶体的晶格结构与能带结构时,采用 PAW- PBE 泛函,能够得到与实验测量结果更为接近的计算结果.这也许说明,PBE 泛函对于计算含有过渡元素材料的问题是一个好的选择.基于 BiFeO₃ 晶体的计算结果,本文在计算 Co25% 掺杂 BiFeO₃ 时仍然选用 PAW-PBE 泛函.

图 3 为 BiFeO₃ 的分波态密度的计算结果,其中图(a)显示了 BiFeO₃ 总的态密度,图(b)显示了 O 的分波态密度,图(c)显示了 Fe 的分波态密度.由图 3 (a) BiFeO₃ 总的态密度可以看出,自旋向上和自旋向下的态密度对称分布,表明 BiFeO₃ 整体不显示磁性.由图 3(b)中 O 的分波态密度,可以发现 O 的自旋向上的电子态密度和向下的电子态密度近似对称,说明 O 离子具有微弱的磁矩. Fe 和 O 离子的分波态密度在 - 7—0 eV 之间具有多个共同的峰(如图 3(b)和图 3(c)所示),它们之间存在杂化现象, Fe 和 O 之间为共价键耦合.

图 3(c)给出了 Fe 的分波态密度,可以看出 s 和 p 轨道电子的态密度相对 d 电子而言非常小(在 - 10—6 eV 的范围内, s 和 p 轨道电子的态密度都比 d 电子态密度几乎均小一个数量级以上) 而 d 电子的自旋向上的电子态密度和向下的电子态密度明

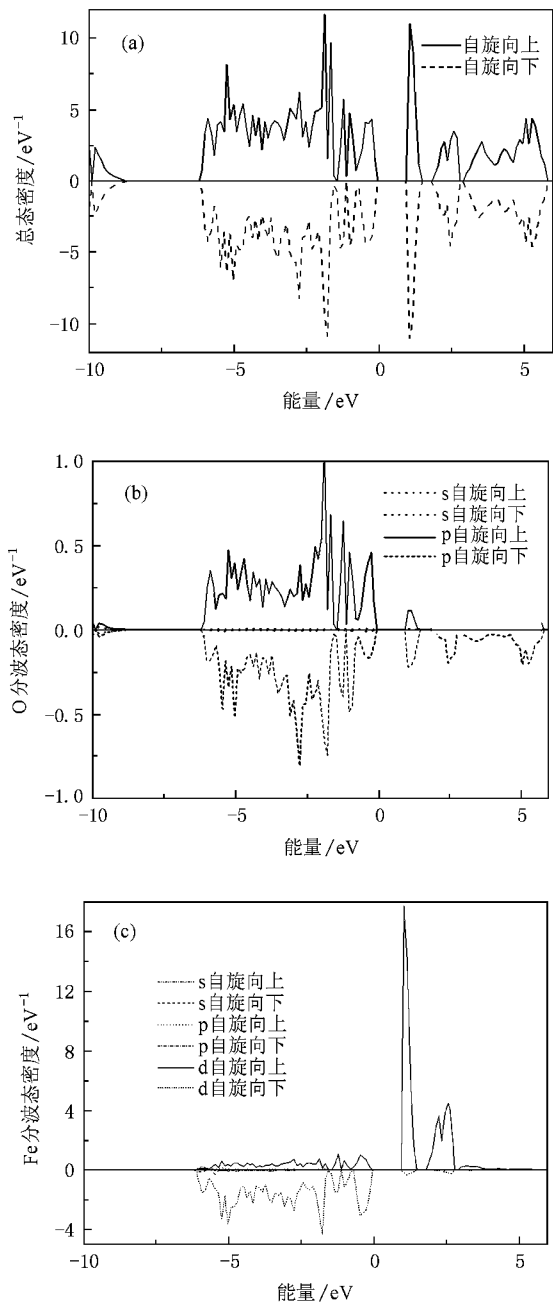


图 3 BiFeO₃ 的分波态密度 (a) BiFeO₃ 总的态密度, (b) O 的分波态密度, (c) Fe 的分波态密度

显不对称,这意味着 Fe 表现出较大的原子磁矩. 计算表明 两个铁离子之间为反铁磁耦合, 它们的磁矩分别为 3.699 μ_B 与 - 3.702 μ_B , 而晶格总的磁矩为 0.000 μ_B (O 原子提供了微小的磁矩, 将其考虑在内得出晶格总的磁矩为 0.000 μ_B).

2.2. BiFe_{0.75}Co_{0.25}O₃ 的计算

我们对 BiFeO₃ 中的 Fe 原子进行了 Co 元素掺

杂替代. 计算选取含有 20 个原子的超晶格, 将其中的 4 个 Fe 原子中的 1 个用 Co 原子进行替代. 将 2.1 节中选取的 BiFeO_3 晶胞的 a 轴延长为原来的 2 倍, 将 $(0.112, 0.224, 0.224)$ 处的 Fe 原子用 Co 原子进行替代. 初始晶格参数取 $a/2 = b = c = 5.633 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 59.35^\circ$. 计算采用 PAW-PBE 泛函, 电子平面波截止能量取 500 eV, K 网格由 Monkhorst-Pack 方法产生 $5 \times 5 \times 5$ 的网格, 当系统总能量变化稳定在 $1 \times 10^{-5} \text{ eV}$ 内时, 电子结构的自洽场 (SCF) 计算停止并认为达到收敛, 进行晶格结构优化时, 当每个原子上的作用力小于 $1 \times 10^{-4} \text{ eV}$ 时, 优化过程结束. Fe 和 Co 的磁结构排列为 G 型反铁磁耦合排布. 计算得到了它的晶格结构、原子磁矩、能带结构与分波态密度.

表 2 $\text{BiFe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$ 的各原子的位置			
	x	y	z
Bi	0.002(0.000)	0.007(0.000)	-0.007(0.000)
Co	0.111(0.112)	0.221(0.224)	0.225(0.224)
Fe	0.612(0.612)	0.219(0.224)	0.225(0.224)
O	0.267(0.267)	0.929(0.936)	0.399(0.387)

注 括号内给出的是未掺杂 BiFeO_3 中各原子对应的位置

计算结果表明 $\text{BiFe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$ 的晶格常数为 $a/2 = 5.661 \text{ \AA}$, $b = 5.650 \text{ \AA}$, $c = 5.686 \text{ \AA}$ 结构参数 $\alpha = 59.38^\circ$, $\beta = 59.13^\circ$, $\gamma = 59.35^\circ$, 体积 $\Omega = 253.32 \text{ \AA}^3$. 表 2 给出了 $\text{BiFe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$ 的各原子的位置(其中括号内的数据是 BiFeO_3 中各对应原子的位置). 计算得到的 Co 杂质的位置为 $(0.111, 0.221, 0.225)$, 未掺杂 BiFeO_3 材料中对应 Fe 原子的位置为 $(0.112, 0.224, 0.224)$, 两者几乎一致; Bi 和 O 的位置掺杂和未掺杂情形, 变化均不足 1%. 由此可见, $\text{BiFe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$ 和 BiFeO_3 相比, 各原子相对位置基本保持不变. 计算得到了 3 个 Fe 原子和 1 个 Co 原子的磁矩保持 G 型反铁磁排列, 其大小分别为 -3.687 , 3.633 , 3.624 和 $-2.583 \mu_B$, 晶胞总的磁矩为 $0.940 \mu_B$. 计算结果表明, $\text{BiFe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$ 与 BiFeO_3 相比, 超晶格的晶格常数 α, β, γ , 晶格的体积 Ω 基本保持不变. 这说明 25% Co 掺杂不破坏钙钛矿结构, $\text{BiFe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$ 中各对应原子位置与 BiFeO_3 几乎相同, 意味着 $\text{BiFe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$ 能保持较强的铁电性. 掺杂前后 Fe 的原子磁矩变化不大, 但是由于 Co 离子的磁矩较小, 导致原有的反铁磁的磁结构破坏, 形成了一种新的亚铁磁的磁结构, 晶胞整体的磁矩为

$0.940 \mu_B$, 这使得 $\text{BiFe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$ 材料呈现出较强的铁磁性.

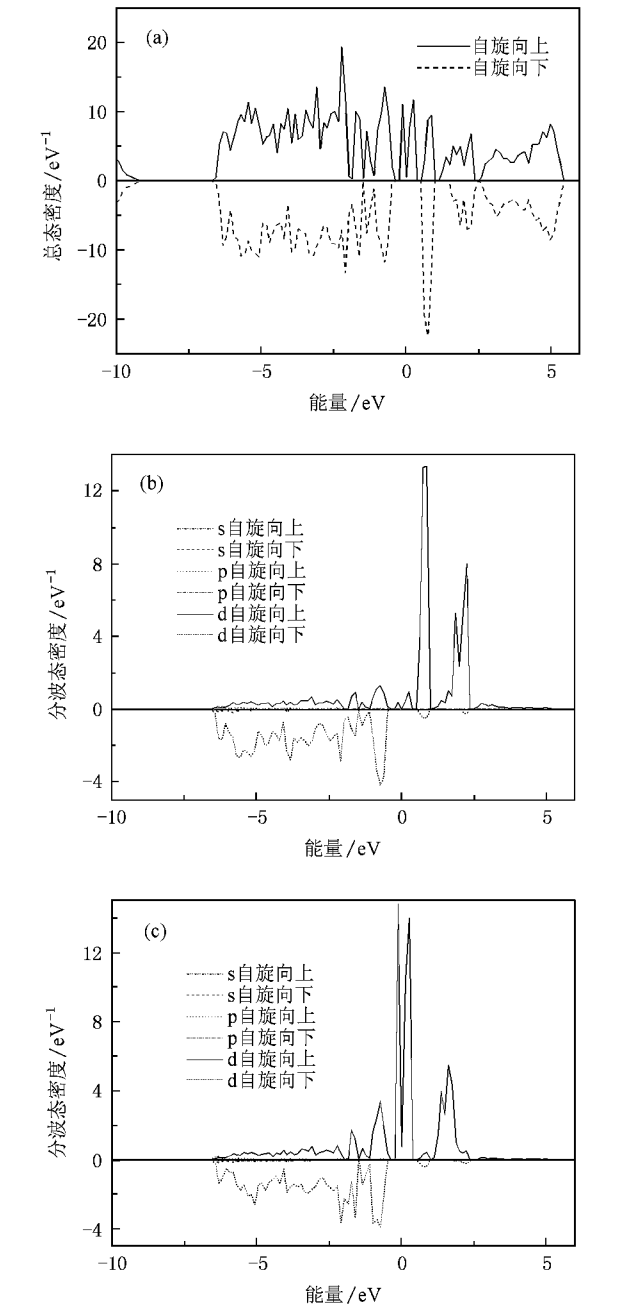


图 4 $\text{BiFe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$ 的分波态密度 (a) $\text{BiFe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$ 总的态密度, (b) Fe 的分波态密度, (c) Co 的分波态密度

图 4 显示了 $\text{BiFe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$ 分波态密度计算结果, 其中图 (a) 为 $\text{BiFe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$ 总的态密度, 图 (b) 为 Fe 的分波态密度, 图 (c) 为 Co 的分波态密度. 由图 4(a) 可以看出, 在 -0.23 至 1.00 eV 之间, $\text{BiFe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$ 总的态密度上下分布不再对称, 所以材料整体显示磁性. 由图 4(b) 所示的 Fe 的分波态密度, 以

及图 4(c)所示的 Co 的分波态密度可以看出,Fe 和 Co 的自旋向上的电子态密度和向下的电子态密度明显不对称,所以各自表现出较大的原子磁矩.结合图 4 中三个图看出,在 -0.23 至 1.00 eV 之间总的态密度上下分布的不对称主要是由于 Co 杂质的引入带来的.从而可见,Co 掺杂使得 BiFe_{0.75}Co_{0.25}O₃ 总的态密度不对称,从而使其具有较大的磁矩.

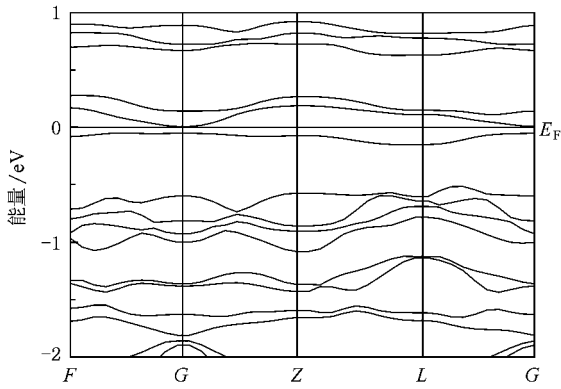


图 5 BiFe_{0.75}Co_{0.25}O₃ 能带结构

最近,Naganuma 等^[17]的实验研究表明,当掺杂量不大时 Bi(Co_xFe_{1-x})O₃ 薄膜材料的铁电性变化不大,铁磁性有明显提高,这与我们的理论研究结果是符合的.他们的实验测量结果表明,厚度为 $140\text{--}200$ nm 的 Bi(Co_xFe_{1-x})O₃ 薄膜材料,当 $x = 0.21$ 时材料的饱和磁化强度约为 $45 \text{ emu} \cdot \text{cm}^{-3}$.本文计算得到, $x = 0.25$ 的块状 Bi(Co_xFe_{1-x})O₃ 材料的饱和磁

化强度为 $34.4 \text{ emu} \cdot \text{cm}^{-3}$.这两个结果之间的差异可能来源于掺杂浓度的不同以及薄膜材料与块状材料之间的铁磁性的差异.

图 5 显示了 BiFe_{0.75}Co_{0.25}O₃ 的能带结构.结合图 4 所示的 BiFe_{0.75}Co_{0.25}O₃ 的分波态密度,可以发现:在 $-0.23\text{--}0.39$ eV 范围内的三条能带是由于 Co 杂质的掺入所带来的杂质能带,它们归属于 Co 原子的 3d 轨道,分别位于费米面的两侧而且带隙非常小,这导致了材料的绝缘性下降.

3. 结 论

在块状 BiFeO₃ 材料中进行 25% 的 Co 掺杂,不会破坏晶格的钙钛矿结构.由于 Co 杂质的掺入引起了 G 型反铁磁序改变,形成了亚铁磁的磁结构,导致材料具有较强的铁磁性.实验上得到的 Co 掺杂 BiFeO₃ 薄膜材料的磁学性质、铁电性质与本文结果较好地对应:Co 掺杂后 BiFeO₃ 材料的铁电性基本不变,铁磁性有了较大的提高.但是由于 Co 杂质的掺入使块状 BiFeO₃ 材料的绝缘性有所减弱,如何改善掺杂 BiFeO₃ 材料的绝缘性是我们需要进一步研究的课题.

本文的计算主体是在南京大学物理系完成的,在计算过程中得到了董锦明教授、周健博士等的帮助.在研究过程中,陈小兵教授给予了有益的讨论,在此表示诚挚的感谢.

- [1] Wang J, Neaton J B, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D G, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M, Wuttig M, Ramesh R 2003 *Science* **299** 1719
- [2] Yang Y, Li Q C 2005 *Acta Phys. Sin.* **53** 4213 (in Chinese) [杨颖、李启昌 2005 物理学报 **53** 4213]
- [3] Cao H X, Zhang N 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6582 (in Chinese) [曹鸿霞、张 宁 2008 物理学报 **57** 6582]
- [4] Fiebig M, Lottermoser T H, Frshlich D 2002 *Nature* **419** 818
- [5] Kubel B F, Schmid H 1990 *Acta Cryst.* **B 46** 698
- [6] Neaton J B, Ederer C, Waghmare U V, Spaldin N A 2005 *Phys. Rev. B* **71** 014113
- [7] Lebeugle D, Colson D, Forget A 2007 *Appl Phys. Lett.* **91** 022907
- [8] Sosnowska I, Neumaier T P, Steichele E 1982 *J. Phys. C* **15** 4835
- [9] Bucci J, Robertson B, James W 1972 *J. Appl. Cryst.* **5** 187
- [10] Naigang W, Cheng J, Pyatakov A, Zvezdin A K, Li J F, Cross L E, Viehland D 2005 *Phys. Rev.* **72** 104434
- [11] Lee Y H, Wu J M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 042903
- [12] Ueda K, Tabata H, Kawai T 1998 *Science* **280** 1064
- [13] Baettig P, Spaldin N A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 012505
- [14] Baettig P, Ederer C, Spaldin N A 2005 *Phys. Rev. B* **72** 214105
- [15] Sosnowska I 1997 *Phys. B* **180** 117
- [16] Ravindran P, Vidya R, Kjekshus A 2006 *Phys. Rev. B* **74** 224412
- [17] Naganuma H, Shimura N 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07E314



First-principles study of Co doped BiFeO_3 ^{*}

Zhang Hui Liu Yong-Jun[†] Pan Li-Hua Zhang Yu

(School of Physics Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

(Received 20 January 2009 ; revised manuscript received 18 February 2009)

Abstract

The magnetic structure, energy band structure and electronic structure of BiFeO_3 and $\text{BiFe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$ are investigated by using density functional theory combined with the projector augmented wave (PAW) method. Our numerical results show that the doping of Co does not destroy its perovskite structure and $\text{BiFe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$ keeps the obvious ferroelectricity. The ferromagnetism can be significantly improved since the doping of Co changes the G-type antiferromagnetic order into ferromagnetic one. However, the doping of impurity Co degrades the insulativity.

Keywords : first-principles calculation, Co doped BiFeO_3 , ferromagnetism

PACC : 7115J, 7120H, 6250

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of the Higher Education Institutions of Jiangsu Province, China (Grant No. 05KJB14047).

[†] Corresponding author. E-mail : yjliu@yzu.edu.cn