

第一原理研究 Mn 掺杂 LiNbO_3 晶体的磁性和光吸收性质

王藩侯 杨俊升 黄多辉 曹启龙 袁娣

Study on magnetic and optical properties of Mn-doped LiNbO_3 by using the first principles

Wang Fan-Hou Yang Jun-Sheng Huang Duo-Hui Cao Qi-Long Yuan Di

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 097102 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.097102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

光催化半导体 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 的第一性原理研究

First-principles study of $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ as a photocatalyst

物理学报.2014, 63(24): 247101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.247101>

微流控技术制备 ZnO 纳米线阵列及其气敏特性

Fabrication and characteristics of ZnO nanowires array gas sensor based on microfluidics

物理学报.2014, 63(20): 207102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207102>

4H-SiC 同质外延生长 Grove 模型研究

Study on Grove model of the 4H-SiC homoepitaxial growth

物理学报.2014, 63(3): 037102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.037102>

Ag 掺杂对 p 型 $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ 化合物热电性能的影响规律

The effects of Ag-doping on thermoelectric properties of p-type $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ compound

物理学报.2012, 61(21): 217104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.217104>

N 掺杂和 N-V 共掺杂锐钛矿相 TiO_2 的第一性原理研究

First-principles study of N-doped and N-V co-doped anatase TiO_2

物理学报.2012, 61(20): 207103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.207103>

第一原理研究Mn掺杂LiNbO₃晶体的磁性和光吸收性质*

王藩侯¹⁾ 杨俊升^{1)†} 黄多辉¹⁾ 曹启龙¹⁾ 袁娣¹⁾²⁾

1)(宜宾学院计算物理四川省高等学校重点实验室, 宜宾 644007)

2)(宜宾学院物理与电子工程学院, 宜宾 644007)

(2014年10月27日收到; 2014年12月15日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论和局域密度近似的第一性原理分析了Mn掺杂LiNbO₃晶体的结构, 磁性, 电子特性和光吸收特性. 文中计算了Mn占据Li位和Nb位体系的形成焓, 对应的形成焓分别为 -8.340 eV/atom和 -8.0062 eV/atom, 也就意味着Mn原子优先占据Li位. 这也就意味着Mn原子占据Li位的掺杂LiNbO₃晶体结构更稳定. 磁性分析的结果显示, 其对应磁矩也比占据Nb位的高. 进一步分析磁性的来源, 自旋态密度结果显示: Mn掺杂LiNbO₃晶体的磁性主要源于掺杂原子Mn, Mn原子携带的磁矩高达 $4.3 \mu_B$, 显示出高自旋结构. 由于Mn-3d与近邻O-2p及次近邻Nb-4d轨道的杂化作用, 计算表明: 诱导近邻O原子及次近邻Nb原子产生的磁矩对总磁矩的贡献较小. 通过光学吸收谱的分析, 得出在可见光区Li位被Mn原子替代以后显示出更好的光吸收响应相比于Nb位. 本文还分析了O空位对于LiNbO₃晶体磁性与电子性质的影响, 结果显示O空位的存在可以增加Mn掺杂LiNbO₃体系的磁性.

关键词: 第一性原理, LiNbO₃, Mn掺杂, 光学吸收

PACS: 71.20.Nr, 71.15.Ap, 71.55.Eq, 71.20.-b

DOI: 10.7498/aps.64.097102

1 引言

研究发现稀磁半导体(diluted magnetic semiconductors, DMS), 特别是稀磁氧化物半导体(oxide-diluted magnetic semiconductors, ODMS)是一种有重要前景的自旋源, 是新一代自旋器件的重要支撑材料^[1-3]. 铌酸锂(LiNbO₃, LN)是现有已知的材料中具有最高的居里温度(1210 °C)和室温自发极化效应(0.7 C/m²)的铁电体. 最近的实验研究发现, 通过过渡金属(Fe, Co, Mn)离子部分替代LN中的Li或者Nb离子可以制备具有室温铁磁性的稀磁半导体等^[4-8]. Song等^[4]通过高能离子注入和脉冲激光沉积(PLD)的方法在LN中掺杂了Co离子, 成功得到了室温下同时具有铁电性和

铁磁性的多铁薄膜. Chen等^[5]也利用离子注入的方法制备了Mn掺杂的LN晶体, 晶体表现为宏观的室温铁磁性.

在LN晶体中, Li和Nb原子都处于氧原子构成的八面体结构中, 化学环境非常相似, 很难辨别掺杂元素到底是取代了Li还是Nb的位置, 或者是两者兼而有之. 也正是由于这个原因LN晶体的掺杂得到了研究者的广泛、持久的关注. Paul等^[8]在他们的实验工作中指出+2价过渡金属主要占据的是Li位在LiNbO₃中. 在LN晶体掺杂过程中, 由于处理工艺及掺杂的种类和浓度的不同, 杂质原子有可能进入晶格的位置不同, 从而引起不同的物理性质. 这主要归因于LN晶体内复杂的缺陷结构和掺杂离子之间的相互作用的影响. 由于LN晶体优越的光学折变特性, 目前对于LN晶体的掺杂工作

* 四川省教育厅科研基金(批准号: 13ZA0198)、宜宾市重点科技资助项目(批准号: 2014GY018)和宜宾学院计算物理四川省高等学校重点实验室开放课题基金(批准号: JSWL2014KFZ02)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangjunsheng2005@163.com

主要是基于这方面的应用,以至于人们忽略了通过LN晶体掺杂可能产生的磁学和电学性能.到目前为止,研究者对Mn掺杂LN做了一些研究工作,但是对于Mn掺杂LN铁磁性的起源仍然存在诸多不解和争议. Chen等^[5]指出Mn掺杂铌酸锂的磁性主要是Mn-3d与Nb-4d轨道相互作用的结果. Cao等^[9]通过第一原理证实O空位对于LN的磁性起着至关重要的作用.关于O缺陷LN中掺杂过渡金属Mn原子的工作在以前的理论工作中未见报道.

鉴于以上问题,本文采用第一原理方法,系统研究了Li位和Nb位被Mn原子替代后的LN晶体的形成焓,磁性及电子性质.同时还分析了O空位对于LN晶体磁性与电子性质的影响.

2 模型与计算方法

理想的LN晶体属于三方晶系,空间所属点群为 $R3c$,具有为钛铁矿的结构,基本框架由扭曲的六方密排的氧原子层构成,这些八面体沿着 c 轴共

面排列,如图1(a)所示.本文采用 $2 \times 2 \times 1$ (120个原子)的超原胞,过渡金属Mn原子分别替代原胞中的Li和Nb原子的位置,本文对于掺杂前后的晶体结构分别记为LN(图1(a)),Mn@LN-1(图1(b))和Mn@LN-2(图1(c)).

本文采用基于密度泛函理论的第一原理平面波赝势方法的CASTEP软件包完成,选取局域密度近似(LDA+ U)的CA-PZ形式^[10].对于LN晶体,前面的工作中我们将GGA+ U 与LDA+ U 的结果进行了比较,发现LDA+ U 的计算结果与实验值更加符合^[11,12].之所以采用加 U 的形式,因为GGA与LDA不能准确描述强相关的d和f电子^[13,14].本文采用的平面波基截断能选取为420 eV,自洽收敛标准为 1×10^{-5} eV/atom,作用在原子上的力收敛到0.01 eV/Å,总能收敛指标为 1×10^{-5} eV,晶格常数变化时的最大位移限制为0.01 nm,最大应变振幅为 3×10^{-3} .计算中Li, Nb, O和Mn原子的价电子分别采用 $2s^1$, $4p^6 4d^4 5s^1$, $2s^2 2p^4$ 和 $3d^5 4s^2$.

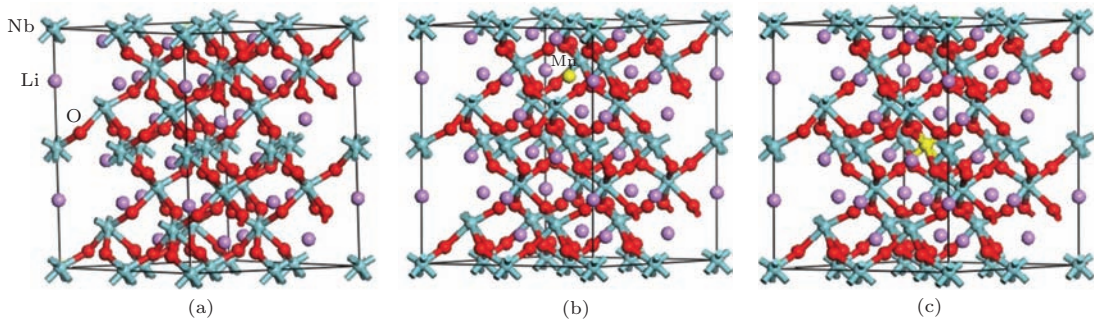


图1 (网刊彩色) (a) 本征LN晶体; (b) Mn替代Li位LN晶体; (c) Mn替代Nb位LN晶体
Fig. 1. (color online) (a) Intrinsic LN crystal; (b) LN with the substitution of Li with Mn. (c) LN with the substitution of Nb with Mn.

3 结果与讨论

3.1 LN晶体及掺杂以后的晶体结构

为了保证结构和总能量的精确性,晶胞的形状和原子位置进行同时优化,优化后的结构没有发生变化,计算得到的带隙与先前的理论值和实验值一致.足以表明本工作使用计算参数和模型的可靠性.从表1可以得到,当Li原子被Mn原子替代以后,晶胞的体积发生膨胀,如果是Nb原子被替代,晶胞体积反而会收缩.为了进步分析其膨胀与收缩的原因,图2给出了LN晶体中Li—O和Nb—O键长以及Li和Nb被Mn取代以后的Mn—O键长.经过比较,发现Li被Mn取代以后的Mn—O键长

要比Li—O键长要长,然而当Nb被Mn取代以后的Mn—O键长却比Nb—O键长要短.这也就是为什么Mn@LN-1晶胞比Mn@LN-2对应的体积大.

为了确定合理的掺杂位置,我们分别计算了LN, Mn@LN-1和Mn@LN-2的总能(E_{total})与形成焓(E_{form}),形成焓计算公式为:^[11]

$$E_{form} = \frac{E_{total} - N_1 E_A - N_2 E_B - N_3 E_C}{N_1 + N_2 + N_3}, \quad (1)$$

式中 E_A , E_B 和 E_C 分别代表单个原子的总能量, N_1 , N_2 和 N_3 分别代表晶胞中不同原子的总数.计算单原子总能量时,我们选取了一个足够大的超胞($10\text{\AA} \times 10\text{\AA} \times 10\text{\AA}$)以避免相邻原子之间的相互作用.

表1 掺杂体系对应的体积 (Volume), 总能量 (E_{total}), 形成焓 (E_{form}), 总磁矩 (M_{total}) 和 Mn 原子磁矩 (M_{Mn})
Table 1. The volume, total energy, formation enthalpy, total magnetic moment, and magnetic moment of Mn atom for the doped-LN crystal.

体系	Volume/ \AA^3	E_{total}/eV	$E_{form}/(\text{eV}/\text{atom})$	M_{total}/μ_B	M_{Mn}/μ_B
LN	1232.98	-73221.751	-8.108	0	—
Mn@LN-1	1240.78	-73678.119	-8.340	5.131	4.3
Mn@LN-2	1225.65	-72314.594	-8.006	3.625	2.4

形成焓可用来考察化合物形成的难易程度, 从表1中我们发现, 体系所有得到的形成焓计算结果都是负值, 说明晶体的形成过程是放热反应, 均能够形成稳定结构; 如果形成焓的绝对值越大, 晶体越容易形成. 当过渡金属 Mn 原子替代 Li 和 Nb 位时的形成焓分别为 $-8.340 \text{ eV}/\text{atom}$ 和 $-8.0062 \text{ eV}/\text{atom}$, 也就意味着 Mn 原子优先占据 Li 位. 这与 Chen 等^[5] 的实验结果一致. 表1还给出了 Mn 原子替代 Li 和 Nb 位后体系对应的总磁矩和原子磁矩, 比较发现 Mn@LN-1 产生的磁矩比 Mn@LN-2 产生的磁矩大, 关于具体的磁性产生机理在下一节做进一步讨论.

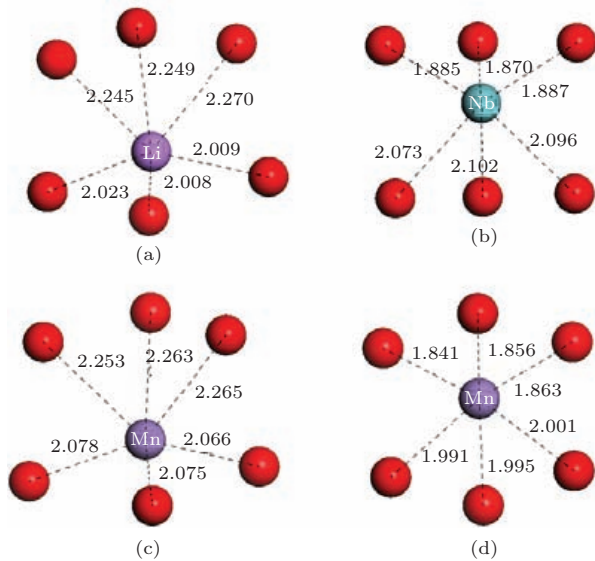


图2 (网刊彩色) LN 晶体中 Li—O 和 Nb—O 键长以及 Li 和 Nb 被 Mn 取代以后的 Mn—O 键长
Fig. 2. (color online) The Li—O and Nb—O bond length, and the Mn—O bond length of LN with the substitution of Li and Nb with Mn.

3.2 掺杂替换后 LN 晶体的磁性和电子性质

通过自旋极化的计算, 图3至图5分别给出了 LN, Mn@LN-1 和 Mn@LN-2 的总态密度以及分波态密度图. 对于 LN 晶体, 从态密度图中也可以看

出, 价带顶主要来源于 O-2p 轨道, Nb-4d 态也有少量贡献. 导带底附近主要由 Nb-4d 态决定. 其中, 自旋向上和自旋向下态密度完全对称, 意味着纯净的 LN 是没有磁性的直接带隙半导体. 当 LN 中 Li 或者 Nb 被 Mn 原子取代以后, 其总态密度发生了自旋分裂. 对于 Mn@LN-1, 从图4(a) 自旋总态密度可以看出, 自旋分裂主要出现在 -2.0 eV 处, 并且费米能级向导带方向移动. 图4(b) 给出了 Mn 原子和其近邻的 O 和 Nb 原子的分波态密度. 从图中

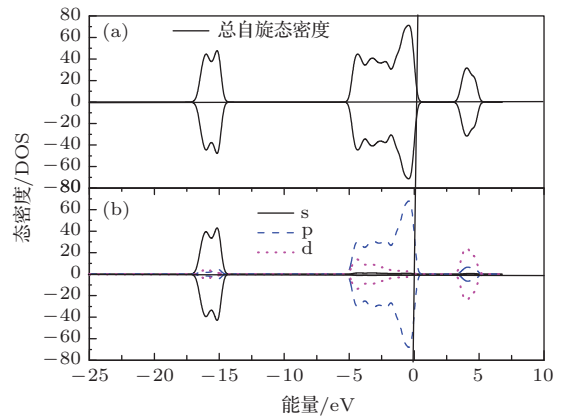


图3 (网刊彩色) 本征 LN 晶体自旋总态密度和分波态密度
Fig. 3. (color online) The spin density of states (DOS) and partial density of states (PDOS) of intrinsic LN crystal.

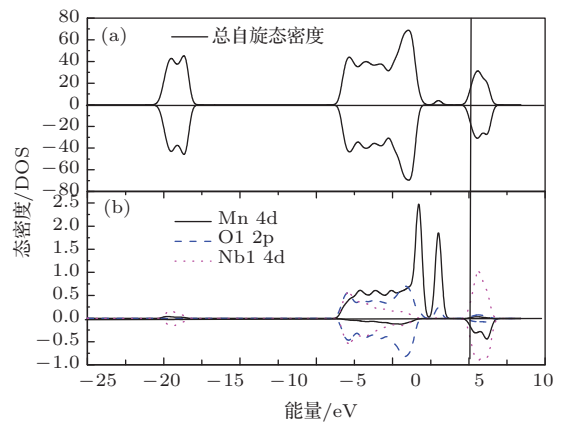


图4 (网刊彩色) Mn@LN-1 中总自旋态密度与分波态密度
Fig. 4. (color online) The spin density of states (DOS) and partial density of states (PDOS) of Mn@LN-1.

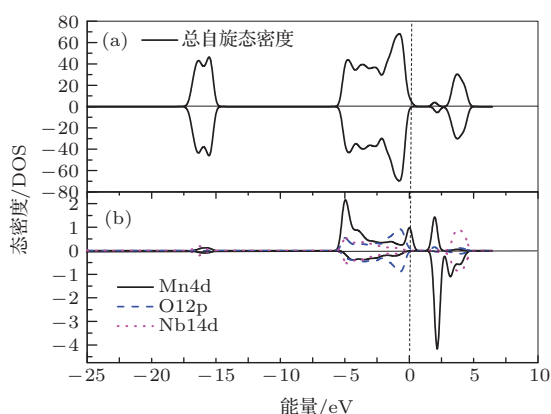


图5 (网刊彩色) Mn@LN-2中总自旋态密度与分波态密度
Fig. 5. (color online) The spin density of states (DOS) and partial density of states (PDOS) of Mn@LN-2.

可以看出,除了Mn原子自身3d轨道出现自旋分裂以外,近邻O-2p轨道和Nb-4d轨道分别在-2.0 eV和2.0 eV附近也出现了自旋分裂的现象.一个Mn原子的引入将产生较大的磁性,磁矩大小为 $5.131 \mu_B$.对于Mn@LN-1晶体,所产生的磁性主要源于掺杂原子Mn, Mn原子携带的磁矩高达 $4.3 \mu_B$,显示出高自旋结构.由于Mn原子与近邻O原子及次近邻Nb原子的杂化作用,诱导近邻O原子及次近邻Nb原子产生较小的磁矩,所以剩余的磁矩来源于这些与Mn原子近邻的O原子和次近邻Nb原子诱导磁矩的贡献.对于Mn@LN-2,从图5(a)中可以看出自旋分裂的现象主要出现在费米能级附近和2.0 eV处.进一步分析分波态密度(如图5(b)所示),会发现自旋分裂的现象主要出现在Mn-3d轨道,对于近邻O和Nb原子的影响非常小.这从微观层面上也证实了杂质的介入是引起磁性的主要原因.

3.3 O空位对于Mn掺杂LN晶体的影响

近来,研究者报道了氧空位对于掺杂LN的磁性起着非常重要的作用,为此,本文讨论了从单个Mn原子掺杂LN系统中移走一个O原子引入一个O空位对于体系的影响.我们考虑了两种模型:一种是O空位近邻Mn原子,写成Mn@LN_{V_O}-Near;另一种是O空位远离Mn原子,写成Mn@LN_{V_O}-Far;图6给出了Mn@LN_{V_O}-Near体系的总自旋态密度和分波态密度,O1, O2和Nb1, Nb2分别位于近邻和远离Mn原子的位置.与图3比较,我们会发现自旋向上态在2.0 eV出的峰值减小.这是因为近邻氧空位会减小Mn-3d近邻O-2p轨道之间的杂化作用.但是,Mn@LN_{V_O}-Near体系的总磁矩为 $5.233 \mu_B$,并没有减小,反而有所增加.从图6(b)

中,近邻氧空位的Nb-4d轨道的自旋分裂现象,对体系的总磁矩也有所贡献.这个结论与Cao等^[9]的理论结果一致,在LN中O空位可以增加体系的磁矩.图7给出了Mn@LN_{V_O}-Far体系的总自旋态密度和分波态密度,O1, O2和Nb1, Nb2分别位于近邻和远离Mn原子的位置.从图中可以看出,O空位远离掺杂Mn原子时,对于该体系的电子态密度及体系对应的磁性没有太大影响.

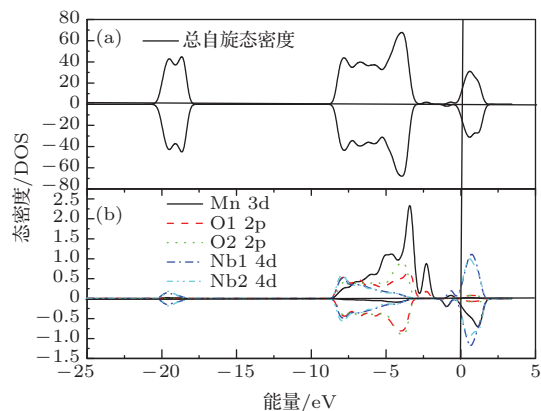


图6 (网刊彩色) Mn@LN_{V_O}-Near中总自旋态密度与分波态密度
Fig. 6. (color online) The spin density of states (DOS) and partial density of states (PDOS) of Mn@LN_{V_O}-Near.

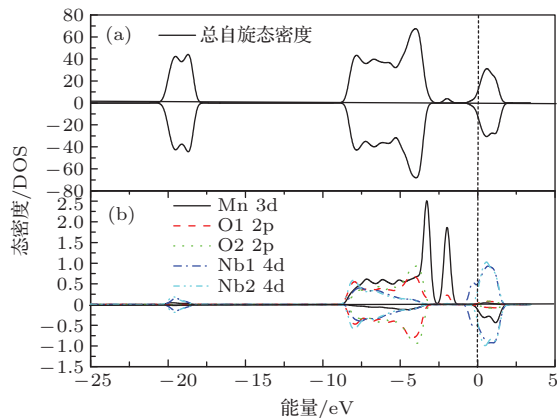


图7 (网刊彩色) Mn@LN_{V_O}-Far中总自旋态密度与分波态密度
Fig. 7. (color online) The spin density of states (DOS) and partial density of states (PDOS) of Mn@LN_{V_O}-Far.

3.4 Mn掺杂对于LN晶体光吸收特性的影响

LN晶体的紫外光致吸收性能与双色非挥发性全息存储灵敏度有着密切的联系.实验结果显示紫外光源把深中心Mn原子上的电子激发至导带后被浅中心俘获,从而增加了浅中心的施主数

量, 因此晶体对可见光的吸收增加. 增加的浅中心施主数量越大, 光致吸收系数饱和值越大, 对应的非挥发性全息存储的记录过程的灵敏度值也越大 [15,16]. 图 8 给出了 LN, Mn@LN-1 和 Mn@LN-2 的光学吸收谱. 对于本征 LN, 吸收边的位置为 350 nm 的位置, 而且在可见光区没有光学响应. 这是因为本征 LN 对应的带隙为 3.54 eV, 在可见光区电子无法从价带激发到导带. 当 Li 原子被 Mn 原子取代之后, 从图中可以看到吸收谱在可见光区的吸收响应明显加强, 与实验观察的结论一致. 当 Nb 被 Mn 原子替代以后, 会发现吸收光谱在可见光区并没有太大的提高. 我们还分析了 O 空位对于 Mn 掺杂 LN 晶体的影响. 图 9 给出了 Mn@LN_{V_O}-Near 和 Mn@LN_{V_O}-Far 的吸收光谱. 从图中可以看出, 如果 O 空位近邻 Mn 原子, 对应的光学吸收在可见光区会减弱. 相反, 如果 O 空位不是近邻 Mn 原子, 对应的吸收光谱在可见光区没有发生改变.

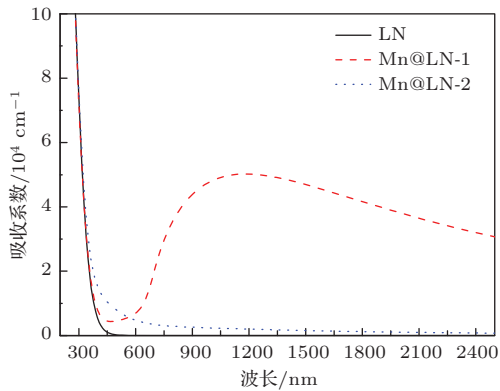


图 8 (网刊彩色) LN, Mn@LN-1 和 Mn@LN-2 的吸收光谱
Fig. 8. (color online) The optical absorption spectra of LN, Mn@LN-1 and Mn@LN-2.

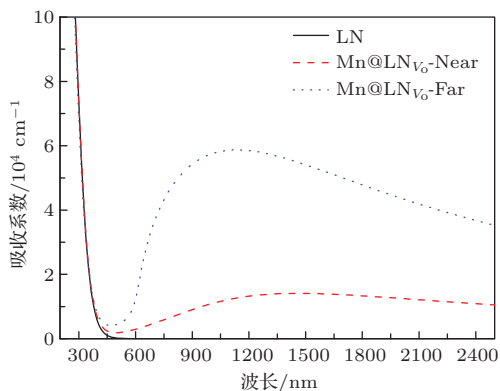


图 9 (网刊彩色) LN, Mn@LN_{V_O}-Near 和 Mn@LN_{V_O}-Far 的吸收光谱

Fig. 9. (color online) The optical absorption spectra of LN, Mn@LN_{V_O}-Near and Mn@LN_{V_O}-Far.

4 结 论

本文用基于自旋局域密度泛函理论的第一性原理方法对过渡金属 Mn 掺杂 LN 晶体的结构与磁性进行了计算与分析. 计算结果表明 Mn 原子占据 Li 位具有一定的优势并且 Mn 掺杂的 LN 晶体具有高的磁矩. Mn 原子携带的磁矩高达 $4.3 \mu_B$, 显示出高自旋结构. Mn-3d 与近邻 O-2p 及次近邻 Nb-4d 轨道的杂化作用, 也会诱导近邻 O 原子及次近邻 Nb 原子产生较小的磁矩. 当 O 空位近邻 Mn 原子时, 体系的磁矩有所增加. 通过计算, 我们给出了 Mn 掺杂 LN 晶体的吸收光谱以及 O 空位对于 LN 吸收光谱的影响.

参考文献

- [1] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, Molnar S von, Roukes M L, Chtchelkanova A Y, Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
- [2] Zutíe I, Fabian J, Das Sarma S 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 323
- [3] Xiao Z L, Shi L B 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 027502 (in Chinese) [肖振林, 史力斌 2011 物理学报 **60** 027502]
- [4] Song C, Zeng F, Shen Y X, Geng K W, Xie Y N, Wu Z Y, Pan F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 172412
- [5] Chen C, Zeng F, Li J H, Sheng P, Luo J T, Yang Y C, Pan F, Zou Y, Huang Y Y, Jiang Z 2011 *Thin. Solid Films* **520** 764
- [6] Song C, Wang C Z, Liu X J, Zeng F, Pan F 2009 *Crystal Growth and Design* **9** 1235
- [7] Song C, Wang C Z, Liu X J, Zeng F, Pan F 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 262901
- [8] Paul M, Tabuchi M, West A R 1997 *Chem. Mater.* **9** 3026
- [9] Cao E, Zhang Y, Qin H, Zhang L, Hu J 2013 *Physica B* **410** 68
- [10] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943
- [11] Huang D H, Yang J S, Cao Q L, Wan M J, Li Q, Sun L, Wang F H 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 037103
- [12] Perdew J P, Burke S, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [13] Xu H X, Chernatynskiy A, Lee D 2010 *Phys. Rev. B* **82** 184109
- [14] Shi L B, Jin J W, Zhang T Q 2010 *Chin. Phys. B* **19** 127001
- [15] Adibi A, Buse K, Psaltis D 2000 *Opt. Lett.* **25** 539
- [16] Li X C, Wang L Z, Liu H D 2010 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **30** 1035

Study on magnetic and optical properties of Mn-doped LiNbO₃ by using the first principles*

Wang Fan-Hou¹⁾ Yang Jun-Sheng^{1)†} Huang Duo-Hui¹⁾ Cao Qi-Long¹⁾ Yuan Di¹⁾²⁾

1) (Computational Physics Key Laboratory of Sichuan Province, Yibin University, Yibin 644007, China)

2) (Department of Physics and Electronic Engineering, Yibin University, Yibin 644007, China)

(Received 27 October 2014; revised manuscript received 15 December 2014)

Abstract

According to density functional theory of first-principles calculation theory, we study systematically the structure, magnetism, electronic and optical properties of Mn-doped LiNbO₃. The enthalpies of formation of LiNbO₃, when substituting Li and Nb with Mn, are -8.340 and -8.0062 eV/atom, respectively. This means that the LiNbO₃ after substitution of Li with Mn is more stable than that of Nb with Mn. And the magnetic moments of LiNbO₃ in the substitution of Li with Mn is higher than that in substitution of Nb with Mn. Results of the density of states calculation show that the magnetism comes from Mn atom, and its magnetic moments is $4.3 \mu_B$. The rest of the magnetic moments may come from the contribution of the O and Nb atoms, because of the interactions of Mn-3d orbit with the O-2p and Nb-4d orbits. Optical absorption spectra show an improved optical response in the visible range in LiNbO₃ by substituting Li with Mn. Results of analysis of oxygen vacancy in LiNbO₃ show that oxygen vacancy can improve the magnetic moments of Mn-doped LiNbO₃ system.

Keywords: first principle, LiNbO₃, Mn-doped, optical absorption

PACS: 71.20.Nr, 71.15.Ap, 71.55.Eq, 71.20.-b

DOI: 10.7498/aps.64.097102

* Project supported by the Science and Research Foundation of Sichuan Educational Committee, China (Grant No. 13ZA0198), the Major Projects of Yibin City of China (Grant No. 2014GY018), and the Open Research Fund of Computational Physics Key Laboratory of Sichuan Province, Yibin University of China (Grant No. JSWL2014KFZ02).

† Corresponding author. E-mail: yangjunsheng2005@163.com