

## 钙钛矿 $\text{NaFeF}_3$ 结构物性的理论研究及应力和掺杂调控

宋蕊 冯凯 林上金 何曼丽 仝亮

## First principles study of structural, electric, and magnetic properties of fluoride perovskite $\text{NaFeF}_3$

Song Rui Feng Kai Lin Shang-Jin He Man-Li Tong Liang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 147101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190573

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190573>

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

---

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

钙钛矿结构 $\text{SnTiO}_3$ 铁电相变的第一性原理研究

Ferroelectric phase transition of perovskite  $\text{SnTiO}_3$  based on the first principles

物理学报. 2016, 65(23): 237101 <https://doi.org/10.7498/aps.65.237101>

钙钛矿 $\text{APbI}_3$ 结构稳定性及光电性质的理论研究

Theoretical study on the stability and photoelectric properties of  $\text{APbI}_3$  perovskite

物理学报. 2017, 66(5): 057103 <https://doi.org/10.7498/aps.66.057103>

多铁性钙钛矿薄膜的氧空位调控研究进展

Oxygen vacancies induced tuning effect on physical properties of multiferroic perovskite oxide thin films

物理学报. 2018, 67(15): 156101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181028>

N/Cu共掺杂锐钛矿型 $\text{TiO}_2$ 第一性原理研究

First-principles study of N/Cu co-doped anatase  $\text{TiO}_2$

物理学报. 2015, 64(4): 047101 <https://doi.org/10.7498/aps.64.047101>

非掺杂锐钛矿相 $\text{TiO}_2$ 铁磁性的第一性原理研究

Ferromagnetism of undoped anatase  $\text{TiO}_2$  based on the first-principles calculations

物理学报. 2017, 66(5): 056101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.056101>

氧原子在钛晶体中扩散的第一性原理研究

First-principles investigation of oxygen diffusion mechanism in  $\alpha$ -titanium crystals

物理学报. 2017, 66(11): 116601 <https://doi.org/10.7498/aps.66.116601>

# 钙钛矿 $\text{NaFeF}_3$ 结构物性的理论研究 及应力和掺杂调控

宋蕊<sup>†</sup> 冯凯 林上金 何曼丽 仝亮

(陆军工程大学基础部, 南京 211101)

(2019年4月18日收到; 2019年5月18日收到修改稿)

利用第一性原理计算研究了氟化物钙钛矿  $\text{NaFeF}_3$  的基态电子态和磁构型, 并模拟分析了衬底应力和阴离子置换对材料基本物性的影响. 计算结果表明,  $\text{NaFeF}_3$  块材的 G-AFM 磁基态十分稳定, 不会受到衬底应力调控以及 F 位氧掺杂的影响. 当低浓度掺杂 (~8.3%) 时, 氧离子倾向于替换  $\text{FeF}_2$  面内的 F, 形成非对称的 Fe-O-Fe 链, 导致产生局域极化. 此外, 不对等的 Fe-O 键还会在氧离子两侧的 Fe 上形成电荷序, 进而产生非零净磁矩. 值得注意的是, 该局域极化和亚铁磁性均源于不等位氧掺杂, 因此有可能通过外电场调控实现极化翻转并同时改变净磁矩的方向实现电控磁. 更高浓度的氧掺杂会使得 Fe 的化合价整体升高, Fe 离子上的局部电荷序和净磁矩随之消失. 该研究结果有望促进氟化物的理论和实验研究, 并为多铁性材料的设计研发提供新的材料.

**关键词:** 第一性原理计算, 氟化物, 钙钛矿, 氧掺杂

**PACS:** 71.15.Mb, 71.20.-b, 61.50.-f, 61.72.U-

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190573

## 1 引言

过渡金属氧化物钙钛矿材料  $\text{ABO}_3$  具有特殊的氧八面体构型, 加之 B 位过渡元素丰富的物理特性, 使得该类材料在电学、磁学以及结构方面表现出异常丰富的物理性质, 如巨 (庞) 磁电阻效应、超导电性、多铁电性<sup>[1-4]</sup> 等. 上述这些特殊性质都是由材料内部的多种自由度相互耦合与竞争导致的. 该类材料的这种强关联特性使其成为了凝聚态物理和强关联电子体系的理想研究平台.

与氧化物钙钛矿材料  $\text{ABO}_3$  相类似, 氟化物钙钛矿材料  $\text{ABF}_3$  也具有众多特殊性质, 针对此类材料的研究自 20 世纪 60 年代以来未曾停止过. 例如在钙钛矿型  $\text{KBF}_3$  系列材料中,  $\text{KCrF}_3$  拥有与锰氧化物相类似的巨磁电阻效应<sup>[5]</sup>;  $\text{KCuF}_3$  是自旋 1/2

海森伯反铁磁体, 其奈尔温度接近室温 (280 K)<sup>[6]</sup>;  $\text{KFeF}_3$  中电荷有序导致存在多铁电性<sup>[7]</sup>. 即便如此, 与氧化物钙钛矿材料相比, 氟化物钙钛矿材料的研究还是相对滞后, 相关报道并不多见<sup>[8,9]</sup>. 近年来, 随着  $\text{NaBF}_3$  系列材料在光催化活性和电化学性质方面的深入研究, 该类氟化物作为环保类功能材料以及电极材料获得了一定的关注<sup>[10-13]</sup>.

目前, 关于  $\text{NaFeF}_3$  材料电学、磁学及结构信息的详尽报道仍然较少. 与立方相  $\text{KFeF}_3$  相比, 由于 A 位 Na 离子半径较小, 材料中氟八面体必将随之发生畸变, 相关实验推断其结构对称性属于  $Pnma$  空间群. 基于目前人们对于钙钛矿结构的了解, 结合在材料物性分析领域广泛应用的第一性原理计算方法, 本文针对钙钛矿结构  $\text{NaFeF}_3$  的电磁学性质展开系统研究, 分析应力以及阴离子替换对材料电子结构的影响, 希望能够为后续实验提供参考.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: [snoopysr@163.com](mailto:snoopysr@163.com)

## 2 理论模型和计算方法

### 2.1 理论模型

本文计算采用  $\text{NaFeF}_3$  正交相钙钛矿结构, 该结构属于  $Pnma$  空间群. 其中  $\text{FeF}_6$  八面体彼此间共角相连构成三维框架,  $\text{Na}$  离子位于  $\text{FeF}_6$  八面体围成的空间中心. 每个结构单胞中包含 4 个分子式, 其具体结构如图 1 所示. 相关实验报道的晶格结构参数为  $a = 5.48 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.66 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.88 \text{ \AA}$ <sup>[14]</sup>.

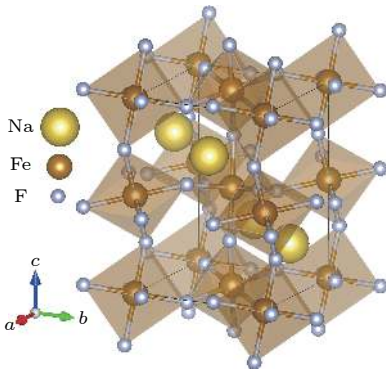


图 1 钙钛矿型氟化物  $\text{NaFeF}_3$  的结构示意图. 浅褐色的是由氟离子构成的  $\text{FeF}_6$  八面体, 其中心为  $B$  位  $\text{Fe}$  离子, 近邻八面体之间通过共角  $\text{F}$  离子相连,  $A$  位  $\text{Na}$  离子位于  $\text{FeF}_6$  八面体围成的三维框架中.

Fig. 1. Schematic diagram of perovskite fluoride  $\text{NaFeF}_3$ . The light brown structures are corner-sharing  $\text{FeF}_6$  octahedra. The center of octahedra are  $B$ -site iron ions, which are shown in dark brown. The yellow  $\text{Na}$  ions are located in the framework surrounded by the  $\text{FeF}_6$  octahedra.

### 2.2 计算方法

文中计算采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算软件 (Vienna *ab initio* simulation package, VASP) 完成<sup>[15,16]</sup>. 具体计算采用广义梯度近似 (GGA)<sup>[17]</sup> 的 Perdew-Burke-Ernzerhof for solids (PBEsol) 函数对电子与电子之间的交换关联作用进行处理<sup>[18]</sup>. 体系中  $\text{Na}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{F}$  原子外层价电子组态分别为  $2p^63s^1$ ,  $3d^64s^2$ ,  $2s^22p^5$ . 在布里渊

区内以  $\Gamma$  点为中心采用 Monkhorst-Park 法<sup>[19]</sup> 取  $5 \times 5 \times 3$  的  $K$  点网格进行积分求和, 平面波截断能设为  $500 \text{ eV}$ . 晶体结构几何优化迭代的能量收敛判据为  $1 \times 10^{-5} \text{ eV}$ , 原子力收敛判据为  $0.01 \text{ eV/\AA}$ . 考虑到  $\text{Fe}$  元素  $3d$  电子的强关联特性, 计算中采用 Hubbard 模型加入 on-site 库仑排斥能  $U$  进行拟合修正. 根据文献<sup>[20]</sup> 及实际验算, 当  $\text{Fe}$  的  $3d$  轨道上的有效修正  $U$  取  $4 \text{ eV}$  时, 优化后的结构参数以及磁性基态与实验吻合较好, 文中后续计算均以该  $U$  值进行.

## 3 计算结果与分析

### 3.1 结构性质

$\text{NaFeF}_3$  块材全局优化后的结构对称性属于  $Pnma$  空间群, 优化所得晶格参数  $a = 5.47 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.67 \text{ \AA}$  和  $c = 7.78 \text{ \AA}$ , 与实验报道值  $5.48 \text{ \AA}$ ,  $5.66 \text{ \AA}$ ,  $7.88 \text{ \AA}$  均吻合较好. 优化后结构沿  $[110]$  和  $[001]$  方向  $\text{Fe}-\text{F}-\text{Fe}$  键角分别为  $145.5^\circ$  和  $143.0^\circ$ . 可见相对于立方相  $\text{KFeF}_3$  而言,  $\text{NaFeF}_3$  中  $\text{Na}$  离子半径减小导致结构产生显著的  $\text{GdFeO}_3$  型畸变. 该畸变主要表现为  $\text{FeF}_6$  八面体的扭转, 用 Glazer 标记法可表述为  $a^-a^+c^0$  模式, 具体又分为  $a^-a^+c^0$  和  $a^0a^+c^+$  两种模式, 即沿着立方体的  $[100]$  和  $[010]$  方向  $\text{FeF}_6$  八面体反相等幅转动, 而在  $[001]$  方向则为同相转动. 此外,  $\text{Fe}-\text{F}$  键长也出现分化, 表明  $\text{FeF}_6$  八面体在扭转的同时还发生了 Jahn-Teller 畸变. 理论计算与相关实验数据详见表 1. 从表 1 中不难看出, 本文理论计算结果与实验报道值较为吻合, 进一步验证了相关计算参数的合理性.

### 3.2 磁性及电学性质

为了研究  $\text{NaFeF}_3$  的电磁学性质, 首先对材料的磁基态进行了计算. 计算中考虑了四种可能的磁序: 1) 铁磁性 (FM), 即  $ab$  面内及面间自旋取向均为平行排列; 2) A 型反铁磁 (A-AFM), 即  $ab$  面内

表 1  $\text{NaFeF}_3$  晶格优化后的结构参数与相应实验报道值

Table 1. Optimized structural parameters of  $\text{NaFeF}_3$  and the corresponding experimental values.

	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	Space group	Fe-F		$\angle \text{Fe}-\text{F}-\text{Fe}$		
					$ab$ plane	$c$ axis	$ab$ plane	$c$ axis	
GGA + $U$	5.47	5.67	7.78	$Pnma$	2.096	2.029	2.052	145.5	143.0
Expt. <sup>[14]</sup>	5.48	5.66	7.88	$Pnma$	2.084	2.052	2.072	144.6	143.9

自旋平行排列, 面间呈反平行排列; 3) C 型反铁磁 (C-AFM), 即  $ab$  面内反铁磁排列, 面间最近邻自旋间平行排列; 4) G 型反铁磁 (G-AFM), 即  $ab$  面内和面间最近邻自旋间均反平行排列. 通过比较不同磁序间优化后的最终体系能量, 发现  $\text{NaFeF}_3$  的磁性基态为 G-AFM, 该结果与实验报道一致<sup>[14]</sup>. 此外, 计算结果显示每个  $\text{Fe}^{2+}$  离子上的平均磁矩为  $3.8\mu_{\text{B}}$ , 与  $\text{Fe}^{2+}$  的  $3d^6$  的高自旋态  $S = 2$  相一致.

我们注意到已有文献报道  $\text{NaMF}_3$  ( $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) 为弱铁磁, 即在 G 型反铁磁的基础上, 自旋略有倾斜从而导致产生微小的非零磁矩<sup>[21–23]</sup>. 但目前  $\text{NaFeF}_3$  相关实验报道较少, 材料的精细磁结构性还有待中子散射等实验的进一步验证. 考虑到复杂磁性计算需要构建较大的结构体系, 涉及原子数目众多, 对计算资源和时间都有极高要求, 实际计算不具有可操作性. 而目前材料磁基态又与现有实验报道基本吻合, 因此除了磁性基态对比验算外, 后续计算分析均是在 G-AFM 磁序下进行的.

图 2 是  $\text{NaFeF}_3$  块材的分波态密度图, 不难看出, 材料能隙为 3.0 eV, 经过杂化泛函 (HSE) 验算, 块材带隙为 3.14 eV, 进一步确认了计算中所用参数的合理性和结果的可信度. 费米面附近电子态主要来自 Fe 和 F 的贡献, Na 的态密度分布主要局域在相对较深层能级. 具体而言, 在价带顶和导带底处态密度主要源于 Fe 的 3d 轨道贡献. 此外在  $-2.4$ – $1.7$  eV 的能量范围内, Fe 的 3d 和 F 的 2p 轨道存在较强的杂化, 而 Na 的 2p 轨道则分布于  $-3$  eV 以下能量区域. 考虑到 Fe–F 键中阴阳离子较大的电负性差异, 不难理解  $\text{FeF}_6$  八面体中

Fe–F 离子键作用较强,  $-2$  eV 及以下深能级 Fe 3d 和 F 2p 轨道杂化较强, 而费米面处材料的电学性质主要由 Fe 离子 3d 轨道决定. 此外, 费米面附近相对独立且展宽较窄的态密度分布可以近似看作是  $\text{FeF}_6$  的分子轨道.

值得一提的是  $\text{NaFeF}_3$  的能隙宽度与  $\text{TiO}_2$  的相近, 相应的吸收波长主要位于 400 nm 附近的紫外波段. 类似于  $\text{TiO}_2$  的能带调制, 想要提高材料的光电转化效率, 最直接的方法之一就是通过元素掺杂置换. 后续我们会对材料进行硫族阴离子置换, 研究其对材料能带以及能隙的影响.

### 3.3 应力对磁性和电学性质的影响

由于强关联电子体系中晶格和自旋、轨道、电子之间存在较强的耦合作用, 衬底应力对材料结构、磁性和电学性质有着非常丰富的调制作用, 例如在衬底作用下材料会表现出块材母相中不具备的磁序或铁电性等.  $\text{NaFeF}_3$  由于  $\text{GdFeO}_3$  形畸变以及 Jahn-Teller 效应导致晶格常数  $a, b$  不再相等, 通过施加双轴应力, 是否会诱导出新的不同于块材的磁性? 为此, 我们对材料进行了一系列双轴应力下的磁性模拟计算. 结果如图 3 所示, 在具有现实可行性的  $\pm 5\%$  应力范围内, G-AFM 始终是能量最低的磁基态,  $\text{NaFeF}_3$  并未出现任何新的磁序, 母相 G-AFM 十分稳定.  $\text{Fe}^{2+}$  离子上的磁矩也始终保持在了  $3.8\mu_{\text{B}}$  左右, 并未随应力改变出现明显变化. 此外, 材料的晶格结构对称性也并未出现改变.

该 G-AFM 磁基态的成因可能源于  $\text{Fe}^{2+}$  离子的  $3d^6$  高自旋电子构型,  $e_g$  轨道电子通过  $\text{F}^-$  离子

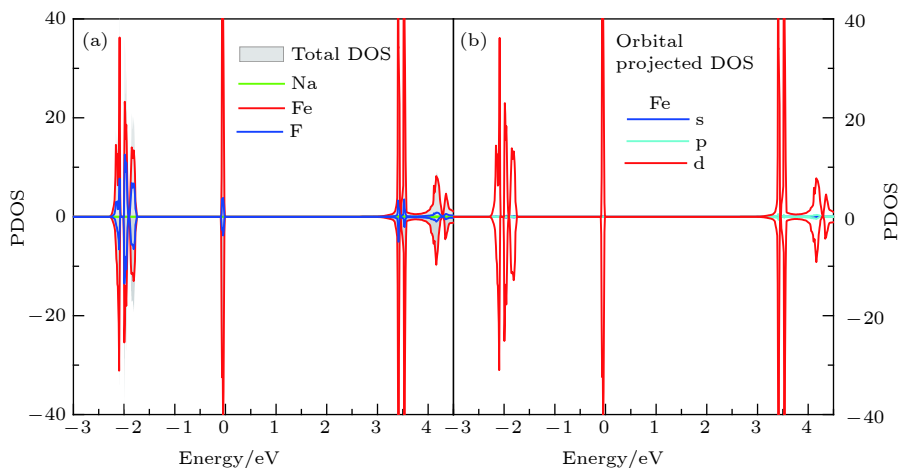


图 2 (a)  $\text{NaFeF}_3$  块材的原子分波态密度图; (b) 块材中  $\text{Fe}^{2+}$  离子的 3d 轨道分波态密度

Fig. 2. (a) The projected DOS of bulk  $\text{NaFeF}_3$ ; (b) the 3d orbital-projected DOS of  $\text{Fe}^{2+}$  ion.

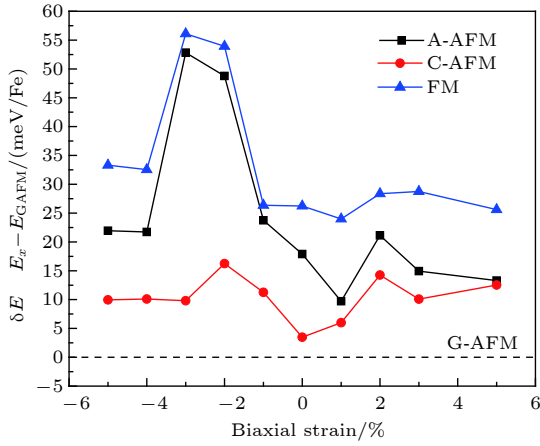


图3 面内双轴应力对 NaFeF<sub>3</sub> 块材中 A-AFM, C-AFM, FM 磁序以及 G-AFM 磁序之间相互能量差的影响, 以 G-AFM 能量作为参考值, 如虚线所示

Fig. 3. The biaxial strain dependent energy differences between A-AFM, C-AFM, G-AFM and FM states. The energy of G-AFM ground state is denoted by dash line for reference.

的 2p 轨道与近邻 Fe<sup>2+</sup> 离子形成反铁磁超交换作用. 上述计算结果表明该超交换作用较强, 在应力可调控范围内, NaFeF<sub>3</sub> 的结构及磁性较为鲁棒, 并未受到明显影响.

通过分析对比施加应力后材料的态密度和能带结构, 我们发现在 ±5% 的面内双轴应力作用下,

材料能隙产生了一定的变化. 如图 4 所示, 在 -5% 的收缩应力作用下, NaFeF<sub>3</sub> 的能隙约为 2.6 eV, 而随着应力逐渐从压缩向拉伸转变, 材料能隙呈现出单调递减的变化趋势, 在 +5% 的拉伸应力下能隙减小至不足 2.4 eV. 从图 4(a)–(e) 不难看出, 材料导带底随应力增大而逐渐下移, 从而导致了能隙的减小. 除此之外, 能带基本结构并未发生显著改变, 价带顶与导带底均处于 Gamma 点, 表明在双轴应力作用下材料为直接带隙半导体.

### 3.4 氧元素置换对材料性质的影响

在钙钛矿化合物的磁性研究中, 离子置换掺杂是一种常用的磁性调控手段 [24,25]. 考虑到 Fe 的多价态性, Fe<sup>3+</sup> 价态化合物在自然界中相对较多稳定存在, 加之 O<sup>2-</sup> 离子半径约为 137 pm 与 F<sup>-</sup> 离子半径 132 pm 十分接近, 理论上 O 替换 F 具有一定的现实可操作性. 因此, 我们针对 O 置换 F 展开了系统研究.

首先, 对晶胞中 12 个 F 位中的一个进行 O 离子置换研究, 相应的阴离子掺杂浓度约为 8.3%. 先从能量角度找出最优替换 F 位, 并对替换后的材料磁性进行验算. 由于 F 八面体结构的特殊性, 我们分别对八面体顶点以及 FeF<sub>2</sub> 面内的 F 位进行

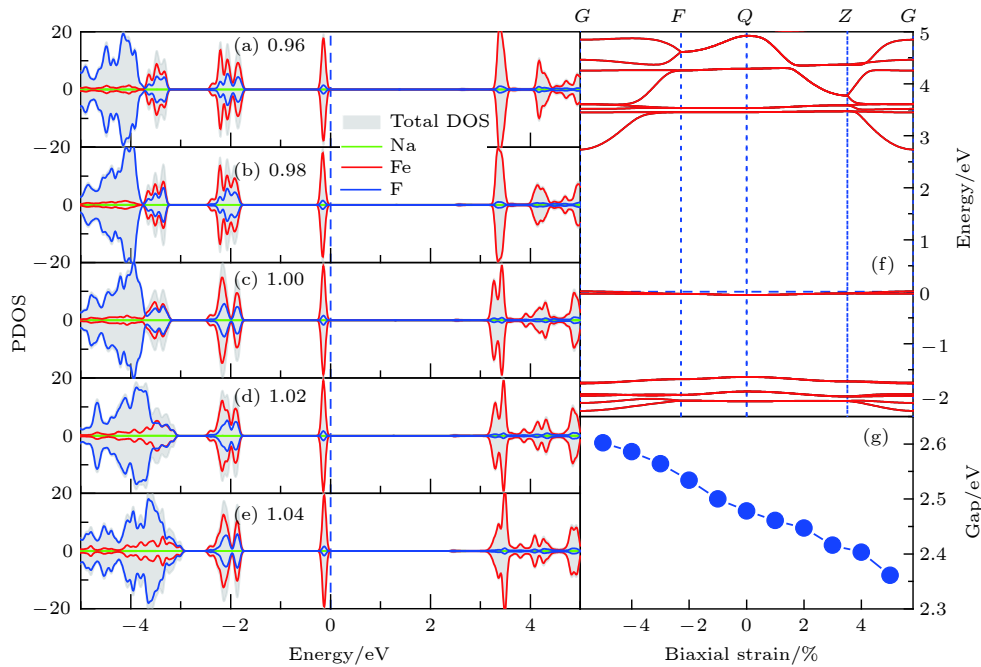


图4 (a)–(e) 面内双轴应力作用下 NaFeF<sub>3</sub> 块材的态密度分布; (f) NaFeF<sub>3</sub> 块材能带结构图; (g) NaFeF<sub>3</sub> 块材带隙随应力的变化

Fig. 4. (a)–(e) The pDOS of NaFeF<sub>3</sub> with different biaxial strain; (f) the representative band structure of NaFeF<sub>3</sub> with -5% in-plane strain; (g) the biaxial strain dependent band gap diagram.

了置换分析. 计算结果表明, 面内置换后体系能量要比顶点 F 位上 O 离子置换低 14 meV, 说明 O 离子更倾向于占据  $\text{FeF}_2$  面内的 F 位. 而无论是顶点还是面内 F 位的 O 离子置换, 材料 G-AFM 磁基态始终比亚稳态磁序低 100 meV 以上, 说明 8.3% 浓度氧离子掺杂对于材料的磁结构未产生显著影响, G-AFM 磁基态非常稳定.

浓度为 8.3% 的阴离子置换后材料的态密度分布如图 5 所示. 材料的能带发生了明显变化, 由于氧离子的掺杂导致导带底明显下移, 能隙锐减至 0.3 eV 左右. 费米面附近电子态主要源于与 O 较近的 Fe 离子的贡献, Fe 的 3d 和阴离子 2p 轨道杂化依然较为明显. F 位的 O 离子置换导致个别 Fe 离子价态升高, 原本占据态的 3d 轨道穿过费米面变成导带底. 此外, 阴离子置换改变了八面体中 Fe 离子周围的配位场, 使得不同 Fe 位上的电子态分布也发生了显著变化, 原本对称分布的自旋反平行的 3d 电子态, 出现了相对位移, 如图 5 所示. 值得注意的是, 上述态密度分布变化导致材料价带顶出现了高自旋极化率的电子态, 即所谓双极化反铁磁半导体, 该类材料在自旋器件设计及自旋电子学研究领域具有巨大的应用价值和研究意义 [26].

由于 O 离子的不对称掺杂导致八面体中 Fe—F

和 Fe—O 键长明显分化, 材料结构由  $Pnma$  对称性空间群变为  $P1$  空间群. 8.3% 浓度的 O 掺杂导致材料沿 [001] 方向出现  $\text{FeF}_2/\text{FeF}_{1.5}\text{O}_{0.5}/\text{FeF}_2$  面交替堆叠, 而在  $\text{FeF}_{1.5}\text{O}_{0.5}$  面内形成 Fe-O-Fe-F-Fe-O-Fe 的一维链. 在掺杂面内与 O 相对接近的 Fe 进一步被氧化成  $\text{Fe}^{3+}$  离子, 而 Fe-O-Fe 链上另一端的 Fe 以及近邻  $\text{FeF}_2$  层内 Fe 的价态均未受影响, 从而呈现出 Fe 的电荷有序性分布. 这一点从计算获得的 Fe 离子磁矩上也有所体现: 除与掺杂 O 成键较强的 Fe 离子上磁矩显著增大至  $4.3\mu_B$  外, 该磁矩大小与氧化后的  $\text{Fe}^{3+}$  离子的  $3d^5$  高自旋构型相符, 其余 Fe 离子的磁矩仍维持在  $3.7\mu_B$ — $3.8\mu_B$  之间. 由于材料 G 型反铁磁磁序没有改变, 而晶胞中单个 Fe 离子的价态和磁矩发生了变化, 因此材料呈现出亚铁磁性, 并产生  $0.6\mu_B/\text{u.c.}$  的净磁矩.

此外, 氧离子掺杂导致结构对称性降低. 优化后的结构中, Fe-O-Fe-F-Fe 链上的 Fe—O 键作用强弱差异导致 Fe—O 键长明显分化, 两者键长差别大于 0.1 Å, 形成局部偶极矩. 通过 Berry phase 方法计算所得的极化强度约为  $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 该数值与点电荷模型估算获得的极化强度  $13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  相近. 随着  $\text{FeF}_2$  面内方向上电场的调控, Fe-O-Fe 链中氧离子将在高对称位置的附近随外场偏移, 从而

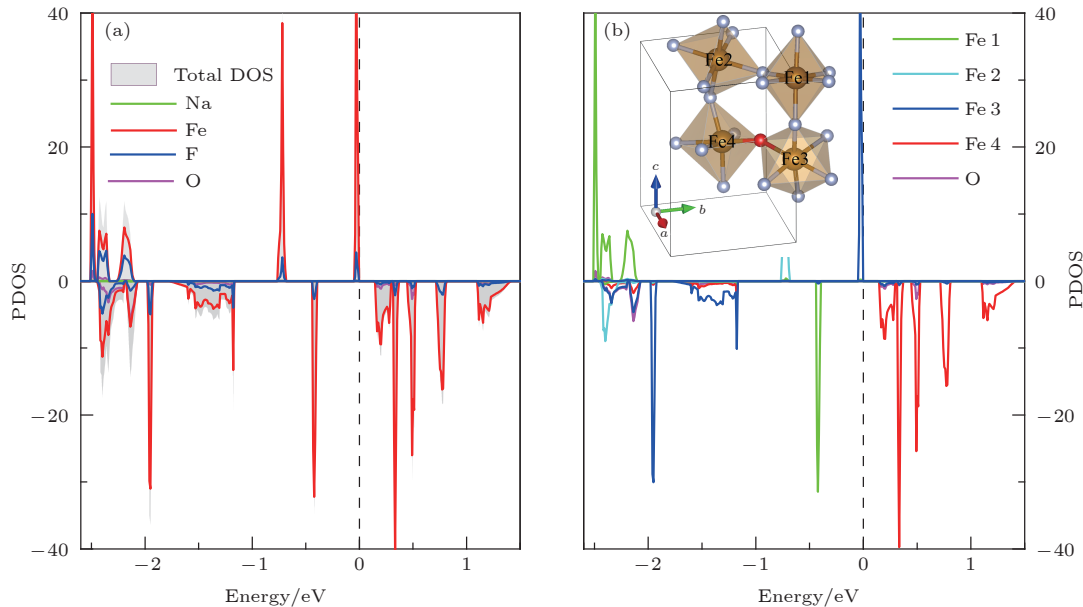


图 5 (a) 低浓度氧掺杂时, 费米面附近  $\text{NaFeF}_{3-x}\text{O}_x$  ( $x = 0.25$ ) 的原子分波态密度图; (b) 原胞中不同 B 位 Fe 离子的分波态密度, 其中插图为氧离子掺杂后的结构示意图, 为了清晰直观地表述, 图中仅给出 Fe-F(O) 八面体结构

Fig. 5. (a) The pDOS of  $\text{NaFeF}_{3-x}\text{O}_x$  ( $x = 0.25$ ) near Fermi level; (b) the PDOS of different B-site iron ions, which are specified in the inset, Na atoms are omitted for clarify.

影响到链两端 Fe 离子的价态. 由于 G-AFM 的近邻磁性离子自旋反平行排列的特点, 势必会导致每个原胞内的净磁矩出现反转, 实现电场对材料磁性的调节. 当然实际材料制备过程中, O 离子的分布未必如理论模型中这般均匀, 因此实际材料中可能会产生局部极化区域, 宏观上表现出弛豫形多铁现象.

接下来, 我们将掺杂浓度进一步提高. 计算发现  $\text{NaFeF}_2\text{O}$  材料中, 面内 F 位上的 O 离子置换导致体系能量相对于顶点和部分面内顶点 F 位替换后的体系能量分别低 530 meV 和 12 meV, 说明 33% 的高浓度掺杂情况下, O 离子依然倾向于替换  $\text{FeF}_2$  面内的 F 位, 并与近邻 Fe 离子形成 zigzag 形 Fe-O-Fe 链, 优化后的晶格结构对称性属于  $Pmc2_1$  空间群, 通过群论分析不难发现, 该对称群仍属于极化点群. 由于结构中离子位置的非中心对称性, 材料依然可以呈现出一定的铁电极化强度. 但是由于氧掺杂浓度的显著增多, 材料中 Fe 均被氧化为 +3 价, 平均磁矩均为  $4.3\mu_B$ , 在 G-AFM 磁基态下净磁矩为零.

$\text{NaFeF}_2\text{O}$  的电荷密度分布如图 6 所示. 与氧掺杂浓度为 8.3% 时能隙的急剧减小不同, 此时材料的能隙与未掺杂块材能隙相似, 约为 2.7 eV, 处于理想的可见光吸收区. 费米面以下直至 -2 eV 能量范围内态密度分布主要源自 Fe, F 和 O 的电子态, 该区域存在着较强的 3d 和 2p 轨道杂化. 磁性能量对比计算表明,  $\text{NaFeF}_2\text{O}$  的磁基态依然是 G 型反铁磁序, 该反铁磁序与 Fe 离子外层  $3d^5$  电子组态密切相关. 与 G-AFM 的  $\text{NaMnF}_3$  中 Mn 离子的近邻磁交换作用相类似<sup>[23]</sup>, 近邻 Fe 离子半占据的 3d 轨道通过中间阴离子 2p 轨道实现反铁磁超交换. 考虑到  $\text{O}^{2-}$  离子与  $\text{F}^-$  离子半径相近, 阴离子置换并未严重影响到材料八面体构型, 不同方向上近邻磁性离子的自旋仍然保持反平行排列, 因此 G-AFM 磁序没有受到高浓度阴离子置换的影响. 此外, 费米面以下能带的显著展宽与弱氧化性元素置换有助于材料电子态退局域化的趋势相符. 我们还分别尝试验算了  $\text{SrTiO}_3$  和  $\text{LaAlO}_3$  衬底应力对材料磁性的影响, 结果表明  $\text{NaFeF}_2\text{O}$  的磁性仍然没有出现明显改变, 可见  $\text{NaFeF}_3$  材料的 G-AFM 磁序不仅不会受到应力作用的影响, 对于阴离子掺杂也并不敏感, 甚至上述两种因素共同作用也无法改变材料的反铁磁基态特性.

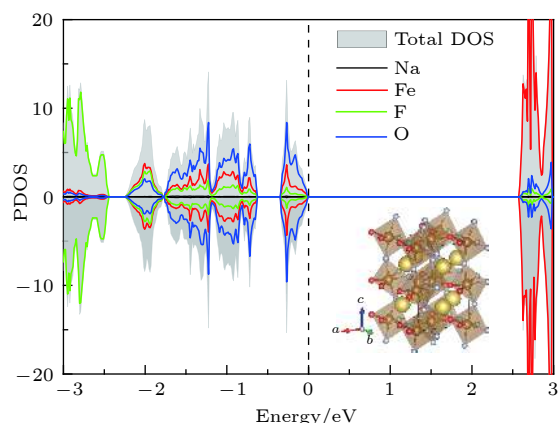


图 6 高浓度氧掺杂后,  $\text{NaFeF}_2\text{O}$  的总态密度和原子分态密度图, 其中插图为相应的结构示意图

Fig. 6. The total DOS and pDOS of  $\text{NaFeF}_2\text{O}$  near Fermi level; the structure is illustrated by the inset.

## 4 结 论

至此, 我们系统地研究了钙钛矿型氟化物  $\text{NaFeF}_3$  的磁电以及结构性质, 并通过衬底应力和阴离子掺杂置换的手段, 尝试对其进行了改性调控. 计算表明,  $\text{NaFeF}_3$  的 G 型反铁磁基态非常稳定,  $\pm 5\%$  以内的衬底应力以及氧掺杂调控均无法改变该磁序. 但是阴离子掺杂却可以有效改变材料的能带分布及其能隙大小. 当 8.3% 低浓度氧掺杂时, 掺杂面内会出现  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的电荷序, 从而产生净磁矩, 同时伴随着氧离子非对称偏移导致的局域偶极矩. 该偶极矩会受到外电场调控产生极化翻转, 进而影响到 Fe 离子的电荷序, 最终改变净磁矩的取向. 当掺杂浓度提升至  $\text{NaFeF}_2\text{O}$  时, 材料内 Fe 离子电荷序消失, 净磁矩也随之消失. 此时材料能隙处于 2.7 eV 附近, 处于理想的可见光吸收波段, 在光伏材料设计和光催化应用领域具有较大的研究价值. 上述研究结果有助于促进  $\text{NaFeF}_3$  以及与之相类似的钙钛矿型氟化物材料的物性研究, 同时也为氟化物材料的改性和多功能应用材料的设计研发提供参考.

## 参考文献

- [1] Millis A J 1998 *Nature* **392** 147
- [2] Ohtomo A, Hwang H Y 2004 *Nature* **427** 423
- [3] Chen H, Kolpak A M, Ismail-Beigi S 2010 *Adv. Mater.* **22** 2881
- [4] Garcia-Castro A C, Romero A H, Bousquet E 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 117202
- [5] Margadonna S, Karotsis G 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128**

16436

- [6] Binggeli N, Altarelli M 2004 *Phys. Rev. B* **70** 085117
- [7] Yamauchi K, Picozzi S 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 10720
- [8] Karamyan A A 1973 *Phys. Stat. Sol. A* **16** 419
- [9] Brown-Acquaye H A, Lane A P, Inorg J 1981 *Nucl. Chem.* **43** 3143
- [10] Ni S, Ma J, Lv X, Yang X, Zhang L 2014 *Mater. Lett.* **124** 264
- [11] Hao L, Liu K, Cheng S, Wang Y, Xu Y, Qian H 2017 *Mater. Lett.* **196** 145
- [12] Wang R T, Tai E G, Chen J Y, Xu G, LaPierre R, Goktas N I, Hu N 2019 *Ceram. Inter.* **45** 64
- [13] Dhanapala B D, Munasinghe H N, Suescun L, Rabuffetti F A 2017 *Inorg. Chem.* **56** 13311
- [14] Bernal F L, Yusenko K V, Sottmann J, Drathen C, Guignard J, Lovvik O M, Crichton W A, Margadonna S 2014 *Inorg. Mater.* **53** 12205
- [15] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [16] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [17] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [18] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I, Vydrov O A, Scuseria G E, Constantin L A, Zhou X, Burke K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 136406
- [19] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [20] Alaria J, Borisov P, Dyer M S, Manning T D, Lepadatu S, Cain M G, Mishina E D, Sherstyuk N E, Ilyin N A, Hadermann J, Lederman D, Claridge J B, Rosseinsky M J 2014 *Chem. Sci.* **5** 1599
- [21] Garcia-Castro A C, Romero A H, Bousquet E 2014 *Phys. Rev. B* **90** 064113
- [22] Friedman Z, Melamud M, Makovsky J, Shaked H 1970 *Phys. Rev. B* **2** 179
- [23] Shane J R, Lyons D H, Kestigian M 1967 *J. Appl. Phys.* **38** 1280
- [24] Zheng X X, Wang D, Tang L M, Chen K Q 2015 *Mod. Phys. Lett. B* **29** 1550137
- [25] Yan S L, Tang L M, Zhao Y Q 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 077301 (in Chinese) [颜送灵, 唐黎明, 赵宇清 2016 物理学报 **65** 077301]
- [26] Li X X, Yang J L 2016 *Natl. Sci. Rev.* **3** 365



# First principles study of structural, electric, and magnetic properties of fluoride perovskite $\text{NaFeF}_3$

Song Rui<sup>†</sup> Feng Kai Lin Shang-Jin He Man-Li Tong Liang

(Department of General Education, Army Engineering University of People's Liberation Army, Nanjing 211101, China)

( Received 18 April 2019; revised manuscript received 18 May 2019 )

## Abstract

On the basis of first-principles calculations, the systematic researches of the structural, electronic and magnetic properties of  $\text{NaFeF}_3$  are carried out in the present work. The influences of anion substitution and strain effect are taken into consideration in the reearch.

First, the basic properties of the  $\text{NaFeF}_3$  bulk are determined. The fully relaxed structure exhibits a distinct  $\text{GdFeO}_3$ -type distortion and a relatively weak Jahn-Teller distortion. The band gap is estimated at 3 eV from our DFT calculations with Hubbard U correction. Moreover, the magnetic structure is of G-type antiferromagnetism (G-AFM). This intrinsic G-AFM magnetic state is robust, and cannot be easily destroyed by small perturbations, including anion doping and epitaxial strain.

Secondly, we study the oxygen doping effect on the properties of material with considering the fact that the radius of oxygen anion is very close to that of fluoride anion, and the oxygen substitution can be accommodated by the further oxidation of iron cation from divalent to trivalent state. According to our energy comparison calculations, when one of the twelve F sites in the  $\text{NaFeF}_3$  unit cell is taken up by an oxygen anion, whose corresponding doping concentration is approximately 8.3%, the O ion is more likely to occupy the in-plane site of the  $\text{FeF}_6$  octahedron. This low concentration doping may induce unequal Fe–O bonds, which lead to diverse valence states of surrounding Fe cations, and therefore result in local polarization and non-zero net magnetic moment. The local dipole and magnetic moment are inherently correlated with each other due to the common origin, i.e., the incoordinate Fe–O bonds. Therefore, the net magnetic moment together with the local polarization may be reversed simultaneously by an external electric field. However, when the doping concentration is further increased to 33%, the overall iron valence will rise to a higher state where the local charge order and the net moment disappear.

In addition, the electronic properties of  $\text{NaFeF}_3$  also show obvious change due to the influence of biaxial strain. Specifically, the energy gap decreases monotonically as the in-plane stress gradually changes from compression to extension. However, the band structure does not change significantly. The top of the valence band and the bottom of the conduction band are both located at the Gamma point, thus making it a direct bandgap semiconductor material with an adjustable energy gap.

These findings may promote further theoretical and experimental research on fluoride family and introduce a new candidate to the multiferroic field.

**Keywords:** first-principles calculation, fluoride, perovskite, oxygen-doping

**PACS:** 71.15.Mb, 71.20.-b, 61.50.-f, 61.72.U-

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190573

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [snoopysr@163.com](mailto:snoopysr@163.com)