

Vertical-Strain Effect on the Band Structures of Sr(Ti_{0.875}Fe_{0.125})O₃ Epitaxial Thin Films

Hailin Zhou, Xiwen Chen, Lu Yao, Shuo Li, Gaoyuan Chen*, Run Zhao*, Chunlan Ma

Jiangsu Key Laboratory of Micro and Nano Heat Fluid Flow Technology and Energy Application, School of Mathematics and Physics, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou Jiangsu

Email: *gychen@mail.usts.edu.cn, *zhaorun3@gmail.com

Received: Mar. 12th, 2017; accepted: Mar. 28th, 2017; published: Mar. 31st, 2017

Abstract

The calculations were performed by means of the generalized gradient approximation with on-site coulomb correlation corrections (GGA + U) within the framework of density functional theory (DFT) to study the band structures of SrTi_{1-x}Fe_xO₃ ($x = 0.125$) thin films, and the vertical tensile and compressive strain were simulated by the expansion of the out-of-plane crystal lattice in the SrTi_{0.875}Fe_{0.125}O₃ films. In the stable cell of SrTi_{0.875}Fe_{0.125}O₃, the introduction of doped Fe ions led to the re-arrangement of the charge density in the supercell, and the magnetization density distribution occurred around the non-magnetic ions. Meanwhile, the band structures could be continuously tuned by the different values of vertical strain. Furthermore, the vertical tensile strain can largely improve the half-Metallic behavior of the SrTi_{0.875}Fe_{0.125}O₃ films.

Keywords

Sr(Ti_{0.875}Fe_{0.125})O₃ Thin Film, Vertical Strain, Density Functional Theory, Band Structure

Sr(Ti_{0.875}Fe_{0.125})O₃薄膜能带结构的垂直应变调控效应研究

周海林, 陈曦雯, 姚璐, 李硕, 陈高远*, 赵润*, 马春兰

苏州科技大学数理学院, 微纳热流技术与能源应用重点实验室, 江苏 苏州

Email: *gychen@mail.usts.edu.cn, *zhaorun3@gmail.com

收稿日期: 2017年3月12日; 录用日期: 2017年3月28日; 发布日期: 2017年3月31日

摘要

本文采用密度泛函理论框架下考虑强关联效应的广义梯度近似方法(GGA + U)研究了SrTi_{1-x}Fe_xO₃ ($x = 0.125$)薄膜能带结构的垂直应变调控效应研究。*通讯作者。

文章引用: 周海林, 陈曦雯, 姚璐, 李硕, 陈高远, 赵润, 马春兰. Sr(Ti_{0.875}Fe_{0.125})O₃ 薄膜能带结构的垂直应变调控效应研究[J]. 应用物理, 2017, 7(3): 77-83.

<https://doi.org/10.12677/app.2017.73011>

0.125)薄膜的能带结构, 又利用c轴晶格常数拉伸或压缩模拟了SrTi_{0.875}Fe_{0.125}O₃薄膜中的垂直张应变和压应变。在基态晶胞结构下, Fe掺杂离子导致了晶胞内空间电荷密度重新排布, 并使得非磁性离子周围出现了磁化密度分布。同时借助不同强度的垂直应变作用, 实现了SrTi_{0.875}Fe_{0.125}O₃薄膜能带结构的连续变化。进而发现垂直张应变能够在很大程度上改善SrTi_{0.875}Fe_{0.125}O₃薄膜的半金属特性。

关键词

Sr(Ti_{0.875}Fe_{0.125})O₃薄膜, 垂直应变, 密度泛函理论, 能带结构

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

多铁性材料因其新颖的物理机制[1]和丰富的物理性质[2], 使其在环境、能源、医学和微电子等多领域都应用广泛, 尤其在固态燃料电池和光解水等器件中已取得突破性进展[3][4]。鉴于自然界中铁磁-铁电体数目极少, 并且铁磁序和铁电序之间耦合作用较弱, 因此寻找和设计新型铁磁-铁电体系具有很重要的意义。2011年, J. L. MacManus-Driscoll 课题组在纳米垂直有序复合薄膜体系中研究了铁电性质的垂直应变调控效应, 并大幅度地提高铁电居里温度至 800°C [5]。2015年, S. W. Cheong 课题组在 Ruddlesden-Popper 层状化合物 A₃B₂O₇ 体系中成功构建了非本征铁电体, 为铁电性研究开辟了新路径[6]。不难发现, 此两种新型体系中存在共同点, 即面外晶格调控与铁电性质之间存在极强的关联性。除去铁电调控, 面外晶格调控对铁磁性和磁电耦合的作用机制仍不是很清晰, 因此需要在更多的体系中深入研究。本文选择多铁性材料 SrTi_{1-x}Fe_xO₃ (x = 0.125, STF) 作为研究对象, 应用第一性原理方法, 系统地研究了 STF 薄膜能带结构的垂直应变调控效应。

2. STF 晶体结构和计算细节

本文采用密度泛函理论框架下考虑强关联效应的广义梯度近似方法(GGA + *U*) [7]研究掺杂体系结构稳定性及电子结构, 这些计算过程通过 Vienna *ab initio* simulation package (VASP) [8][9]并行计算实现。其中平面波截断能是 600 eV, K 点网格为 8*8*8, 由 Monkhorst-Pack 方法[10]自动生成。原子 Sr、Ti、Fe 和 O 的价电子组态分别取为 10 (4s²4p⁶5s²)、10 (3p⁶3d²4s²)、14 (3p⁶3d⁷4s¹)和 6 (2s²2p⁴)。同时我们采用 Dudarev [11]方法描述局域的 *d* 轨道电子强关联效应(该方法中只有 $U_{\text{eff}} = U - J$ 有意义), 对于 Fe-3d 轨道, $U_{\text{eff}} = U - J = 2.4 \text{ eV}$ [12]。

图 1 给出的 STF 薄膜晶胞结构, 计算采用的超晶胞模型共包含 40 个原子。其中 Fe 原子和 Ti 原子之比为 1:7, 构造得到掺杂浓度为 12.5% 的 SrTi_{0.875}Fe_{0.125}O₃ 掺杂薄膜体系, 并且这两种 B 位原子分别被六个 O 原子形成的氧八面体包围。所加真空层厚度为 16.6 Å, 是为了避免薄膜层有相互作用, 采用全弛豫的方式对晶胞空间结构(包括原子位置和晶格常数)优化, 收敛标准为 Hellmann-Feynman 力小于 0.01 eV/Å。

基于此晶格体系, 我们进一步计算了 STF 材料磁化密度(上下自旋电荷密度之差)的空间分布, 如图 2 所示, 蓝色代表正值, 表示多数自旋电子数多于少数自旋电子数, 红色则相反。通过对比 Fe 原子掺杂前后的磁化密度空间分布情况, 不难发现, 在掺杂前所有原子周围多数自旋电子数目与少数自旋电子数目相等, 因此在这些原子周围没有磁化密度分布(本文中未列出); 在 Fe 原子掺杂引入后, 铁原子周围有较强的磁化密度分布(图 2 所示), 即此体系的磁性主要来源于掺杂的 Fe 原子。并且在磁化密度分布图中, 我们还发

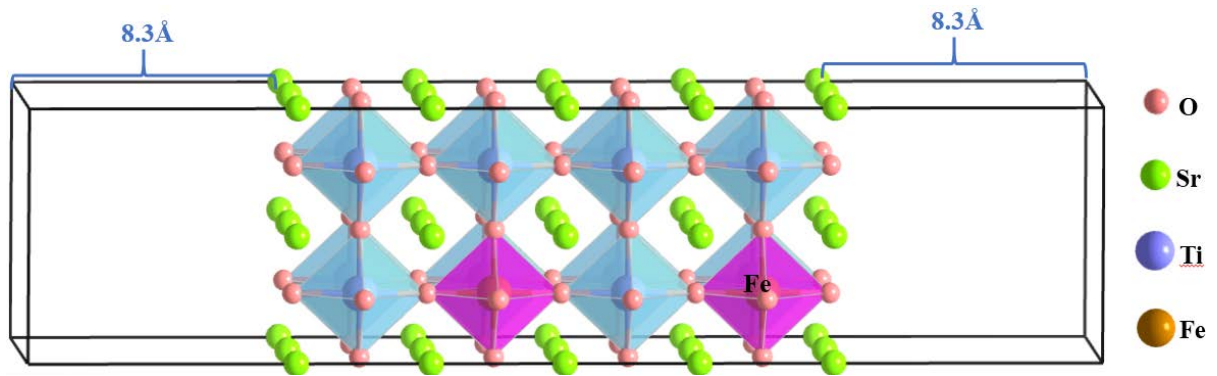


Figure 1. Lattice structure of $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$
 图 1. $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ 晶胞结构图

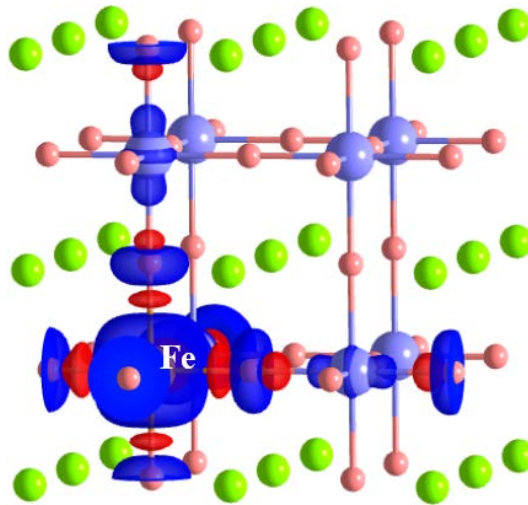


Figure 2. The spatial distribution of magnetic density in $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ (Blue and red areas stand for positive and negative values, respectively)
 图 2. $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ 的磁化密度空间分布图, 蓝色为正, 红色为负

现与 Fe 相邻近的 Ti 原子和 O 原子周围也出现了少量的磁化密度分布。这个结果说明, 当 Fe 原子掺入后 O 与 Ti 原子同样具有了磁性(通过原子之间的杂化交换作用得来), 这与前期实验所得结果一致[13] [14] [15]。

3. STF 薄膜能带结构的垂直应变调控

水平应变作为调控薄膜功能特性的有效手段, 已被广泛地应用到多铁性材料的研究中[16] [17]。但是随着研究深入和应用升级, 其较窄应变范围和超薄薄膜厚度等限制条件使得这种调制方式难于广泛实际应用(个别领域除外), 例如能量收集器件和高功率电子换能等。为了解决这些问题, 必须改变应变对晶格的作用方式。英国 MacManus-Driscoll 课题组在实验上构建了垂直应变(面外离子排列变化)用于提高铁电居里温度和氧离子传导率, 为此领域研究提供了一种新的应变调控手段[17] [18]。因此基于这种新型的调控手段, 本文计算了垂直应变作用下的 STF 薄膜能带结构变化情况。具体的计算处理方式为沿着 c 轴方向拉伸或压缩晶体结构并且保持面内晶格不改变, 以便在 STF 薄膜中实现垂直应变效应。其中正值代表垂直张应变, 而负值则代表垂直压应变。

首先我们计算了张应变和压应变条件下 STF (001)薄膜的总态密度图。为了与不同应变强度的调控情

况做对比, 图 3 给出了无应变 STF 薄膜的总态密度图。其中选择 -1.2 eV 和 1.47 eV 峰值作为参考点(分别用红色和黑色短虚线标定), 而绿色虚线则代表此体系的费米能级位置。此外, 图 3(a)与图 3(b)对应于晶格沿 c 轴拉伸(相对于平衡位置, 即无应变情形)的两种情况, 分别为 5% 和 3% 的垂直张应变。可以看

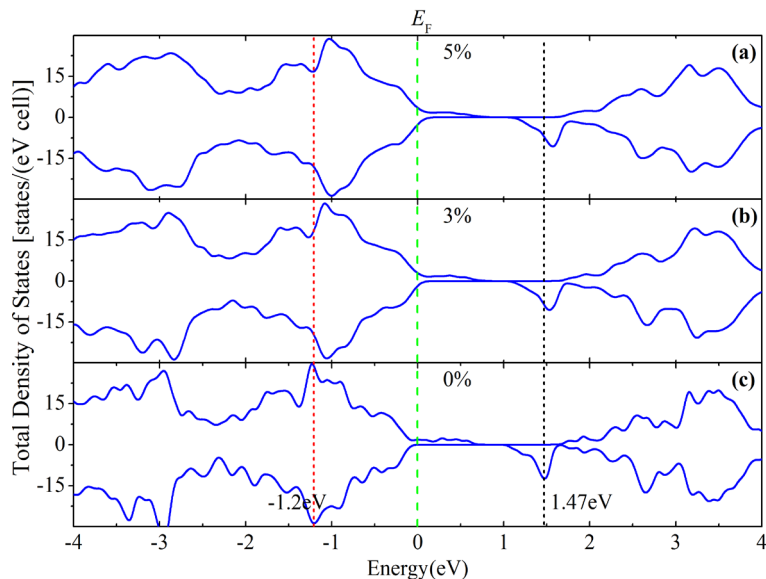


Figure 3. The total density of states (TDOS) of $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ under the different vertical tensile strains ((a) +5%, (b) +3% and (c) 0%). The green dotted line is set at Fermi level, and the blue and red lines are chosen at peaks, respectively

图 3. 不同垂直张应变强度下((a) +5%、(b) +3%和(c) 0%)的 $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ 总态密度图, 绿色虚线代表费米能级, 红线和黑线代表峰值参考点

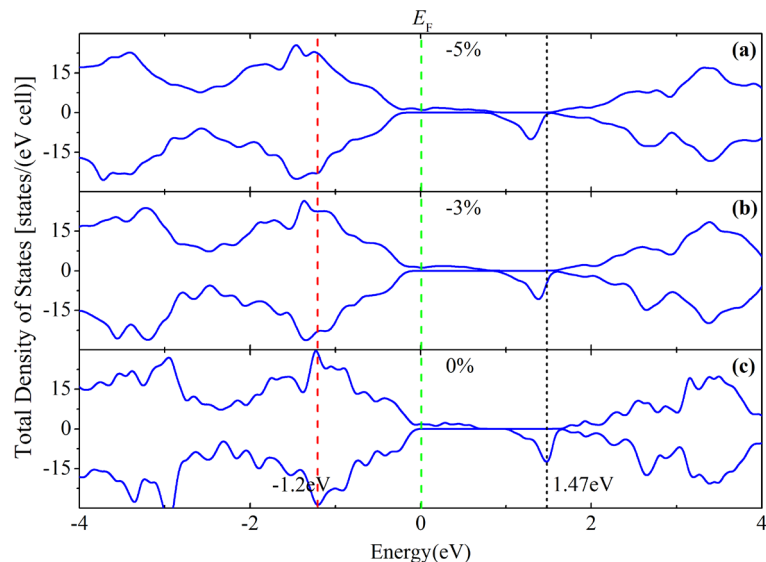


Figure 4. The total density of states (TDOS) of $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ under the different vertical compressive strains ((a) -5%, (b) -3% and (c) 0%). The green dotted line is set at Fermi level, and the blue and red lines are chosen at peaks, respectively

图 4. 不同垂直压应变强度下((a) -5%、(b) -3%和(c) 0%)的 $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ 总态密度图, 绿色虚线代表费米能级, 红线和黑线代表峰值参考点

到, 随着张应变强度逐渐增加, 两个选取参考点的峰值位置都在不断地向高能级位置移动。我们也计算了垂直压应变的变化规律, 图 4 给出沿 c 轴压缩的两种情形(分别是-5%和-3%的压应变强度)。相反在这种压缩的状态下, 随着压应变强度逐渐增加, 对应的两个选取参考点的峰值位置(即位于-1.2 eV 和 1.47 eV 位置处)峰值都在不断地向低能级移动。对比垂直张应变和压应变情形下总态密度图的变化趋势, 可以清晰地发现此两种变化趋势呈现出相反的特性, 这说明垂直应变对于 STF 薄膜物性调控效应具有各向异性。而且这种连续可调的能级变化范围, 无论是在固态燃料电池还是在光解水器件中都有很重要的潜在应用。

为了深入地探寻垂直应变调控能带结构的物理机理, 我们选择无应变和最大张应变(5%)状态下 STF 薄膜能带结构的对比结果来加以阐述。图 5 和图 6 分别是平衡状态和张应变为 5%情形下的 STF 能带结

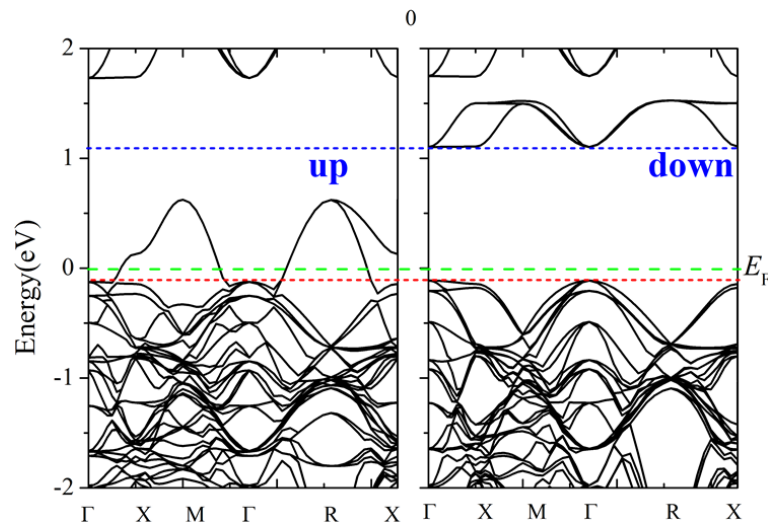


Figure 5. Band structure of the $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ films at the ground state. The green dotted line is set at Fermi level

图 5. 平衡状态下 $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ 薄膜的能带结构, 绿色虚线代表费米能级

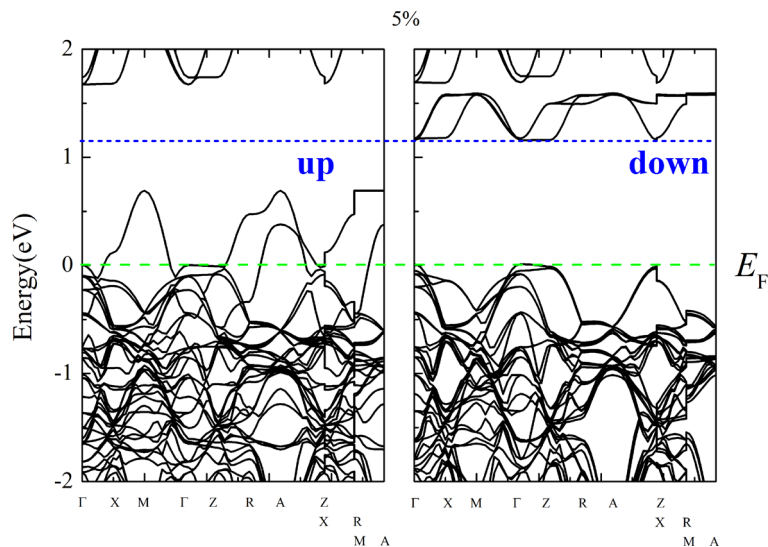


Figure 6. Band structure of the $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ films under the vertical tensile strain of +5%. The green dotted line is set at Fermi level

图 6. 处于 5% 垂直张应变状态下 $\text{SrTi}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ 薄膜的能带结构, 绿色虚线代表费米能级

构图,横坐标对应是布里渊区高对称路径 k 点。平衡状态下对应的是立方结构的高对称路径点; c 轴应变情形下,变为四方结构,图 6 横坐标对应的是四方结构下的高对称路径点。图 5 画出了平衡状态的能带结构,上自旋能带跨过费米能级,呈现金属特性;而对于下自旋能带,费米能级位于带隙中,导带底和价带顶都位于高对称的 Γ 点,掺杂体系呈现典型的半金属特性[18],后续可以用于自旋电子器件研究。图 6 则是沿 c 轴拉伸 5% 的掺杂体系能带结构图。可以看到,上自旋带仍然呈现金属特性,但是与平衡状态最大的区别在于跨过费米能级的上自旋能带数大幅增加;下自旋带未发生明显改变依然呈现出绝缘特性,但是下自旋价带顶更靠近费米能级。这组对比结果说明垂直应变对 STF 薄膜电子结构影响极大,主要作用于上自旋能带。

4. 总结

本文用 GGA + U 方法研究了垂直应变调控 STF 薄膜能带结构的物理机制。构建掺杂浓度为 12.5% 的 STF 晶胞模型,并优化得到基态结构,计算分析了 STF 的电子结构和磁化密度空间分布,给出了磁化密度空间分布,掺杂 Fe 原子具有较强的磁性,与之相毗邻的 Ti 和 O 原子也因杂化交换作用而具有了磁性,这在一定程度上解释了 STF 薄膜中较强铁磁性来源。通过拉伸或压缩 STF 薄膜的 c 轴晶格常数,模拟了薄膜中所受的垂直张应变和压应变,强度值分别取为 $\pm 3\%$ 和 $\pm 5\%$ 。后续画出了不同应变强度条件下总态密度图的变化趋势,结果显示张应变能连续提高能级位置而压应变则起到反作用。最后对比 0% 和 5% 应变条件下能带结构,发现垂直应变可改善 STF 薄膜的半金属特性。以上结果表明垂直应变可调控 STF 薄膜物性,这为深入研究该薄膜多铁性调控效应和应用奠定了基础。

基金项目

本论文感谢国家自然科学基金(11647032, 11304218, 11247023)及苏州科技大学数理学院江苏省微纳热流技术与能源应用重点实验室提供的计算资源支持。

参考文献 (References)

- [1] Eerenstein, W., Mathur, N.D. and Scott, J.F. (2006) Multiferroic and Magnetoelectric Materials. *Nature*, **442**, 759-765. <https://doi.org/10.1038/nature05023>
- [2] Ma, J., Hu, J., Li, Z. and Nan, C.W. (2011) Recent Progress in Multiferroic Magnetoelectric Composites: From Bulk to Thin Films. *Advanced Materials*, **23**, 1062-1087. <https://doi.org/10.1002/adma.201003636>
- [3] Shi, Y., Bork, A.H., Schweiger, S. and Rupp, J.L.M. (2015) The Effect of Mechanical Twisting on Oxygen Ionic Transport in Solid-State Energy Conversion Membranes. *Nature Materials*, **14**, 721-727. <https://doi.org/10.1038/nmat4278>
- [4] Sangle, A.L., Singh, S., Jian, J., Bajpe, S.R., Wang, H.Y., Khare, N. and MacManus-Driscoll, J.L. (2016) Very High Surface Area Mesoporous Thin Films of SrTiO₃ Grown by Pulsed Laser Deposition and Application to Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. *Nano Letters*, **16**, 7338-7345. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02487>
- [5] Harrington, S.A., Zhai, J., Denev, S., Gopalan, V., Wang, H., Bi, Z. and MacManus-Driscoll, J.L. (2011) Thick Lead-Free Ferroelectric Films With High Curie Temperatures through Nanocomposite-Induced Strain. *Nature Nanotechnology*, **6**, 491-495. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.98>
- [6] Oh, Y.S., Luo, X., Huang, F.T. and Cheong, S.W. (2015) Experimental Demonstration of Hybrid Improper Ferroelectricity and the Presence of Abundant Charged Walls in (Ca,Sr)₃Ti₂O₇ Crystals. *Nature Materials*, **14**, 407-413. <https://doi.org/10.1038/nmat4168>
- [7] Anisimov, V.I., Zaanen, J. and Andersen, O.K. (1991) Band Theory and Mott Insulators: Hubbard U Instead of Stoner I . *Physical Review B*, **44**, 943-954. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.943>
- [8] Kresse, G. and Hafner, J. (1993) *Ab Initio* Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Physical Review B*, **47**, 558-561. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>
- [9] Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996) Efficient Iterative Schemes for *ab Initio* Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Physical Review B*, **54**, 11169-11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>

- [10] Monkhorst, H.J. and Pack, J.D. (1976) Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Physical Review B*, **13**, 5188-5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- [11] Dudarev, S.L., Botton, G.A., Savrasov, S.Y., *et al.* (1998) Electron-Energy-Loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide: An LSDA + U Study. *Physical Review B*, **57**, 1505-1509. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>
- [12] Li, Z., Laskowski, R., Iitaka, T. and Tohyama, T. (2012) First-Principles Calculation of Helical Spin Order in Iron Perovskite SrFeO₃ and BaFeO₃. *Physical Review B*, **85**, 1531-1538.
- [13] Muenstermann, R., Menke, T., Dittmann, R. and Waser, R. (2010) Coexistence of Filamentary and Homogeneous Resistive Switching in Fe-Doped SrTiO₃ Thin-Film Memristive Devices. *Advanced Materials*, **22**, 4819-4822. <https://doi.org/10.1002/adma.201001872>
- [14] Egilmez, M., Leung, G.W., Hakimi, A.M.H.R. and Blamire, M.G. (2010) Origin of Magnetism in La and Fe Doped SrTiO_{3-δ} Films. *Journal of Applied Physics*, **108**, Article ID: 123912. <https://doi.org/10.1063/1.3525707>
- [15] Kim, D.H., Bi, L., Aimon, N.M., Jiang, P., Dionne, G.F. and Ross, C.A. (2012) The Role of Deposition Conditions on the Structure and Magnetic Properties of SrTi_{1-x}Fe_xO₃ Films. *Journal of Applied Physics*, **111**, Article ID: 07A918. <https://doi.org/10.1063/1.3673415>
- [16] Zhao, R., Li, W.W., Lee, J.H., Choi, E.M., Liang, Y., Zhang, W., Tang, R.J., Wang, H.Y., Jia, Q.X., MacManus-Driscoll, J.L. and Yang, H. (2014) Precise Tuning of (YBa₂Cu₃O_{7-δ})_{1-x}(BaZrO₃)_x Thin Film Nanocomposite Structures. *Advanced Functional Materials*, **24**, 5240-5245. <https://doi.org/10.1002/adfm.201304302>
- [17] Yang, S.M., Lee, S., Jian, J., Zhang, W.R., Lu, P., Jia, Q.X., Wang, H.Y., Noh, T.W., Kalinin, S.V. and MacManus-Driscoll, J.L. (2015) Strongly Enhanced Oxygen Ion Transport through Samarium-Doped CeO₂ Nanopillars in Nanocomposite Films. *Nature Communications*, **6**, Article No. 8588. <https://doi.org/10.1038/ncomms9588>
- [18] Hou, F., Cai, T.Y., Ju, S. and Shen, M.R. (2012) Half-Metallic Ferromagnetism via the Interface Electronic Reconstruction in LaAlO₃/SrMnO₃ Nanosheet Superlattices. *ACS Nano*, **6**, 8552-8562. <https://doi.org/10.1021/nn303943t>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>期刊邮箱: app@hanspub.org