

First-Principle Study of Electronic Structure and Magnetism of Doped SrFeO₂

Rui Cai¹, Haishuang Lu^{2*}, Tianyi Cai¹, Sheng Ju¹

¹College of Physics, Optoelectronics and Energy, Soochow University, Suzhou Jiangsu

²Jiangsu Laboratory of Advanced Functional Materials, College of Physics & Electronic Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu Jiangsu

Email: *20084208052046@suda.edu.cn

Received: Jun. 9th, 2016; accepted: Jun. 26th, 2016; published: Jun. 29th, 2016

Copyright © 2016 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

Abstract

Based on first-principle density-functional theory, we have studied carrier doping on the electronic and magnetic structures of SrFeO₂. It was revealed that G-type antiferromagnetic (AFM) ordering could be preserved in the electron doped systems. However, for the hole doped systems, there is a magnetic transition from G-type AFM ordering to A-type AFM one at -0.075 e/f.u. The partially occupied $d_{x^2-y^2}$ orbital at Fe site is found to favor the intra-plane ferromagnetic coupling. When Sr is further replaced by La and K, similar results are found for the electron doping and hole doping, respectively.

Keywords

First Principles, SrFeO₂, Carrier Doping

掺杂SrFeO₂电子结构和磁性质的第一性原理研究

蔡瑞¹, 路海双^{2*}, 蔡田怡¹, 睢胜¹

¹苏州大学物理与光电·能源学部, 江苏 苏州

²常熟理工学院物理与电子工程学院江苏先进功能材料实验室, 江苏 常熟

*通讯作者。

Email: 20084208052046@suda.edu.cn

收稿日期: 2016年6月9日; 录用日期: 2016年6月26日; 发布日期: 2016年6月29日

摘要

基于第一性原理方法, 我们研究了载流子掺杂对 SrFeO_2 电子结构和磁性质的影响。计算结果表明电子掺杂的 SrFeO_2 磁结构为G类反铁磁, 而空穴掺杂可以使体系由G类反铁磁序转变为A类反铁磁序。我们发现空穴的引入导致Fe离子 $d_{x^2-y^2}$ 轨道电子部分占据, 从而驱动了层内Fe离子之间从反铁磁耦合转变为铁磁耦合。我们进一步利用La和K元素对 SrFeO_2 中Sr元素替换, 计算结果与电子掺杂和空穴掺杂吻合。

关键词

第一性原理, SrFeO_2 , 载流子掺杂

1. 引言

近年来, 实验工作者发现在低温下用金属氢化物(CaH_2 , LiH , NaH)还原过渡金属氧化物能生成更高浓度氧缺陷(或者更低价态的金属离子), 从而得到具有更少配位数的结构。2007年, Tsujimoto 组[1]用 CaH_2 还原 SrFeO_3 得到了一种新型化合物 SrFeO_2 。这种新型化合物和未掺杂的铜基高温超导体材料 SrCuO_2 [2] 具有相同的结构, 都属于层状结构化合物。尽管 SrFeO_2 具有二维方形平面结构, 但是它的尼尔温度($T_N = 473 \text{ K}$)却比具有三维结构的氧化亚铁 FeO (~200 K)要高许多。针对这一特性, 2008年, Xiang 等人[3]利用第一性原理计算方法分析 SrFeO_2 的电子态密度以及能带, 得出 SrFeO_2 的基态磁构型为 G 类反铁磁序, 作者认为 SrFeO_2 的高尼尔温度是由于层间自旋交换作用引起的。另外, Pruneda 等人发现 Fe^{2+} 离子中 $4s$ 和 $3d_z^2$ 轨道的杂化对 Fe^{2+} 中 d 轨道分布有着很大影响[4]。2009年, Ju 等人发现 SrFeO_2 具有显著的光学各向异性, 预示了 SrFeO_2 具有潜在的应用前景[5] [6]。与此同时, 为了验证 SrFeO_2 的结构稳定性, 实验研究者进一步研究了掺杂和高压对 SrFeO_2 结构以及磁性质的影响。实验发现 SrFeO_2 具有很强的结构稳定性, 可达到较高的 Sr 位掺杂浓度(100%的 Ca 掺杂[7], 30%的 Ba 掺杂[8])。对于 Fe 位掺杂, Co 和 Mn 掺杂浓度均可至 30% [9], Co 掺杂对体系的 G 类反铁磁序的影响较小, 而 Mn 的掺入使体系从 G 类反铁磁序变为顺磁性。已有的研究中, 同价 Sr 位掺杂和 Fe 位掺杂, 均没有引起体系输运性质的改变。而在高压下 SrFeO_2 中 FeO_2 层表现出半金属性, 并且伴随着由反铁磁序到铁磁序的转变[10]。鉴于此, 本文基于密度泛函理论, 利用 GGA + U 的计算方法系统研究了模拟载流子严格定量掺杂以及 A 位不等价掺杂 (La^{3+} 、 K^+)下, 对 SrFeO_2 磁电性质的影响。

2. 计算方法

我们的计算基于 VASP 软件包[11]-[14], 采用全势缀加平面波方法(PAW)来描述电子-离子间相互作用。选用 GGA + U ($U = 6 \text{ eV}$)的方法处理 SrFeO_2 体系中 Fe 的 $3d$ 壳层的电子间关联效应。在 PAW 势中我们选用 Sr 中 $4s^2 4p^6 5s^2 10$ 个电子为价电子, Fe 的 $3p^6 3d^6 4s^2$ 为价电子, O 的 $2s^2 2p^4$ 为价电子。利用 Monkhorst-Pack 方法产生 K 点, K 点网格大小为 $10 \times 10 \times 10$ 。

3. 计算结果与讨论

SrFeO_2 的晶体结构具有 $P4/mmm$ 空间对称性, 如图 1 所示。为了描述各种磁构型, 平面内晶胞取 $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a$, 平面间晶胞取 $2c$ 。每个晶胞由四个原胞组成, 共包含 16 颗原子。图中绿色小球代表铁原子, 蓝色小球代表锶原子, 粉色小球代表氧原子。表 1 给出了优化后的晶格常数和体积, 与实验值[1]相比十分接近。

图 2 给出了载流子掺杂 SrFeO_2 的磁相图, 掺杂范围从 -0.25 e/f.u. 到 0.25 e/f.u., 这里负号表示空穴掺杂。可以看到, 电子掺杂后体系的磁基态始终保持 G 类反铁磁序。而对于空穴掺杂, 当掺杂浓度达到 0.075 e/f.u. 时, 体系的磁基态发生了转变, 由 G 类反铁磁态转变为 A 类反铁磁态。

进一步, 我们计算了 SrFeO_2 中自旋交换作用参数 J_1 、 J_2 和 J_3 , 见图 1。其中 J_1 是平面间最近邻铁原子之间的自旋交换作用, J_2 是平面内最近邻铁原子间的自旋交换作用, J_3 是平面间次近邻铁原子之间的自旋交换作用。

对于电子掺杂, 可以看到平面内最近邻交换参数 J_2 (即 $J_{\text{Fe-O-Fe}}$) 几乎不受电子掺杂的影响, 其值基本保持不变。平面间最近邻交换参数 J_1 (即 $J_{\text{Fe-Fe}}$) 仍为负值, 其绝对值略微减小, 表明层间反铁磁耦合作用随着电子掺杂浓度的增加而稍有减弱。

对于空穴掺杂, 我们发现平面内最近邻 J_2 随空穴掺杂的变化最为明显。当空穴掺杂浓度达到磁相变的临界浓度 (-0.075 e/f.u.) 时, J_2 由负值变为正值; 并且当空穴掺杂浓度达到 -0.25 e/f.u. 时, J_2 增大到 8.1 meV, 这表明层内铁原子之间的铁磁耦合随着空穴浓度的增大而逐渐增强。值得一提的是, 在高空穴浓度下层间最近邻 J_1 由负值变为正值 (0.25 e/f.u. 时为 1.6 meV), 这似乎与 A 类反铁磁基态不相符合, 但我们注意到层间次近邻 J_3 在高空穴掺杂浓度下由正值变为负值, 并且由于 J_3 的数目要比 J_1 的数目多, 它们相互竞争使体系的磁基态在高空穴掺杂浓度下表现为 A 类反铁磁序是可以理解的。

为了弄清背后的物理机制, 我们在图 3 中给出了掺杂后体系的总态密度。与块材相比, 掺入电子后, 电子态密度形状并几乎没有发生改变, 只是整体向能量更低的位置偏移。而对于空穴掺杂, 当空穴掺杂浓度小于临界浓度时 (图中黑色实心线), 体系未发生磁相变。相比于块材, 总态密度基本特征几乎没有改变, 只是整体稍微向右平移。当空穴浓度高于临界浓度时, 体系发生磁相变, 可以看到在费米能级附近, 态密度明显展宽。

进一步, 我们给出了 SrFeO_2 高掺杂浓度下 Fe 中各 $3d$ 轨道和 O $2p$ 轨道分波态密度。图 4(a) 可以看到电子掺杂下引入的额外电子主要占据在 Fe d_{z^2} 及与之强烈杂化的 $4s$ 轨道上, 也有一部分电子占据在简并的 d_{xz} 、 d_{yz} 自旋向下轨道上。随着电子掺杂浓度逐渐升高, d_{z^2} 轨道逐渐被电子完全占据, 从而导致 d_{z^2} 轨道上额外电子的占据对磁性影响较小。而 d_{xz} 、 d_{yz} 简并轨道对磁性交换的影响较大, 随着电子掺杂浓度的增加, 层间原有的反铁磁交换作用减弱, 对应图 2 中层间最近邻交换作用 J_2 的值减小, 暗示了体系的磁性逐渐由三维变为二维。

对于空穴掺杂, 见图 4(b), 我们发现引入的空穴主要占据在 Fe $d_{x^2-y^2}$ 轨道以及与之强烈杂化的 O $2p$ 轨道。我们认为当相邻两个 $d_{x^2-y^2}$ 轨道以铁磁方式耦合, 电子 (也可以说是空穴) 可以在 Fe-O-Fe 键中自由跃迁, 从而使体系动能降低。因此, 随着空穴掺杂浓度的增大, 层内变为铁磁耦合。

最后, 我们用 La 或 K 元素取代 Sr 来考察电子掺杂和空穴掺杂对体系的影响。优化后的晶格常数如表 2 所示。考虑不同磁构型时, 计算得到的能量相对值如表 3 所示。可以发现 La 掺杂下体系依然保持 G 类反铁磁序, 然而 K 掺杂后体系的磁基态变为 A 类反铁磁序。

图 5(a) 给出了 $(\text{Sr}_{0.75}\text{La}_{0.25})\text{FeO}_2$ 的总态密度。可以看到 La 掺杂后体系的总态密度与电子掺杂浓度 0.25 e/f.u. 时相比, 除了导带的形状有一定的改变以外 (La 的贡献), 在费米能级附近态密度特征基本一致。与

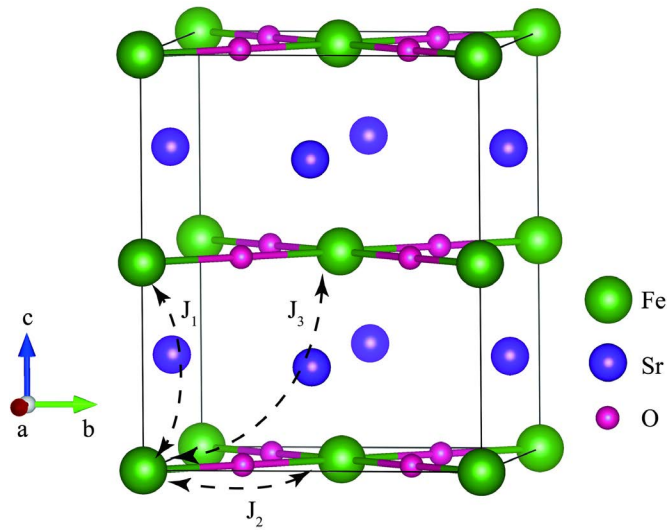


Figure 1. Crystal structure of the SrFeO₂ and magnetic exchange couplings

图 1. SrFeO₂ 的晶体结构图及磁性交换作用

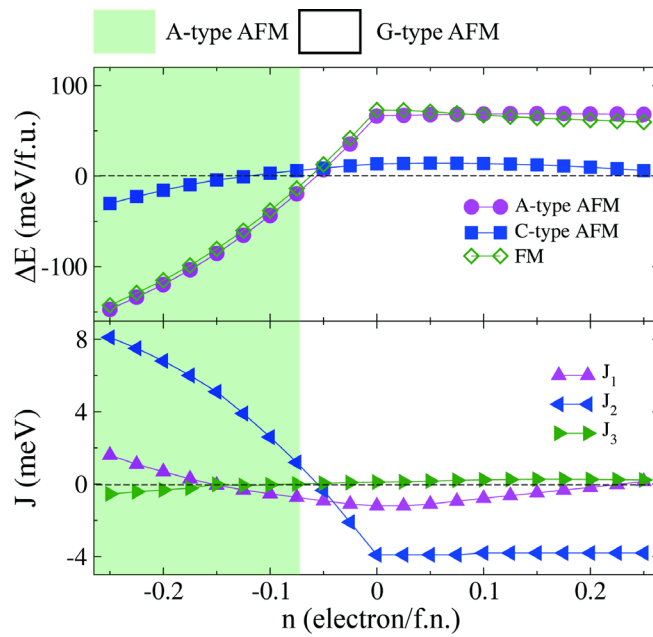


Figure 2. The magnetic phase diagram and corresponding total energies and magnetic exchange coupling constants of SrFeO₂ with carrier doping

图 2. 载流子掺杂下 SrFeO₂ 磁相图和相应的总能及磁交换作用系数

Table 1. The calculated and experimental crystal structure parameters of SrFeO₂
表 1. SrFeO₂ 块材晶格常数计算值和实验值对比

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
GGA + U	4.064	4.064	3.480	57.476
Expt. [1]	3.991	3.991	3.474	55.334

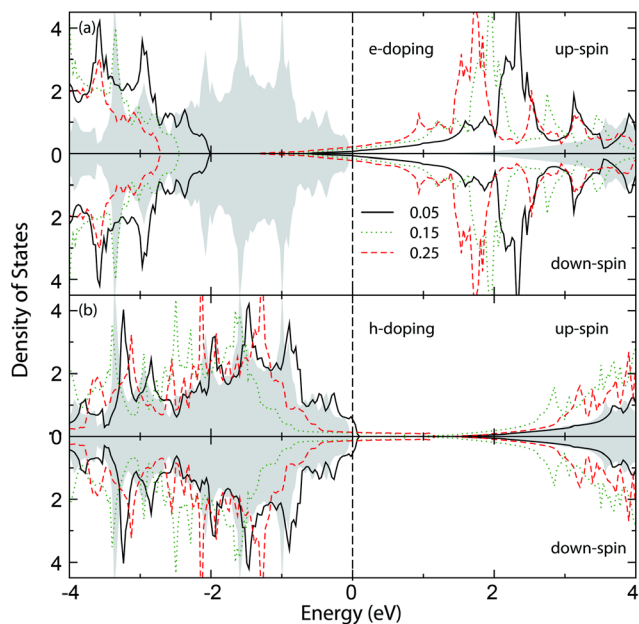


Figure 3. Total density of states of SrFeO₂ under different (a) electron and (b) hole doping concentration for both spin up and spin down channels. The shaded area is for pristine SrFeO₂

图 3. (a) 电子和(b) 空穴掺杂浓度下体系的总态密度。阴影区域为未掺杂的 SrFeO₂

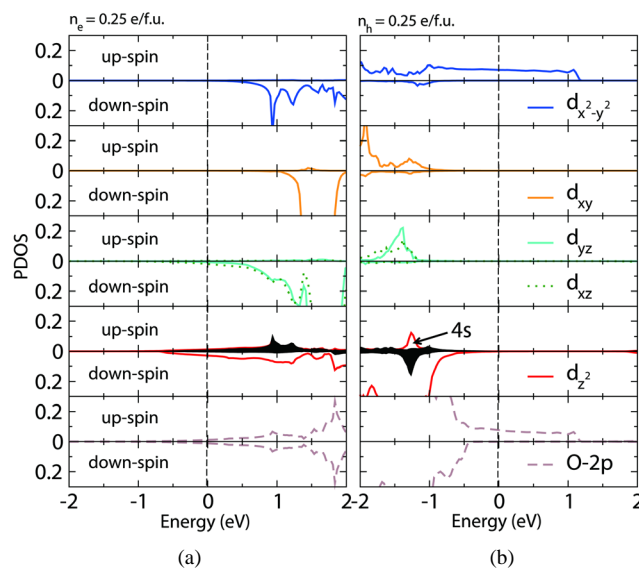


Figure 4. Orbital resolved density of states at the (a) electron and (b) hole doping concentration of 0.25 e/f.u.

图 4. 0.25 e/f.u. (a) 电子掺杂浓度和(b) 空穴掺杂浓度下 Fe 的 3d 轨道和 O 的 2p 轨道分波态密度

Table 2. Optimized structure parameters of (Sr_{0.75}La_{0.25})FeO₂ and (Sr_{0.75}K_{0.25})FeO₂

表 2. (Sr_{0.75}La_{0.25})FeO₂ 和(Sr_{0.75}K_{0.25})FeO₂ 的优化晶格常数

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
La-doping	4.063	4.063	3.499	57.761
K-doping	4.014	4.014	3.587	57.794

Table 3. The relative total energies of $(\text{Sr}_{0.75}\text{La}_{0.25})\text{FeO}_2$ and $(\text{Sr}_{0.75}\text{K}_{0.25})\text{FeO}_2$ with different magnetic ordering

表 3. $(\text{Sr}_{0.75}\text{La}_{0.25})\text{FeO}_2$ 和 $(\text{Sr}_{0.75}\text{K}_{0.25})\text{FeO}_2$ 不同磁构型下的相对总能量值

Magnetic ordering	$(\text{Sr}_{0.75}\text{La}_{0.25})\text{FeO}_2$ (meV/f.u.)	$(\text{Sr}_{0.75}\text{K}_{0.25})\text{FeO}_2$ (meV/f.u.)
FM	56.8	3.5
A-type AFM	65.7	0
C-type AFM	7.5	144.7
G-type AFM	0	141.5

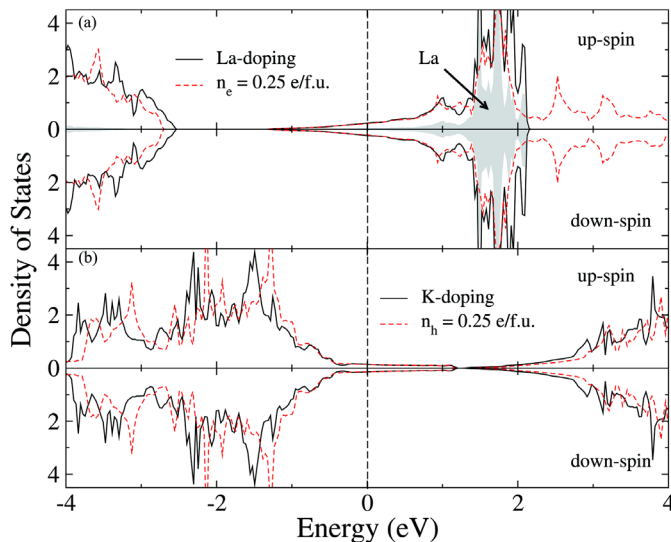


Figure 5. The total density of states of (a) $(\text{Sr}_{0.75}\text{La}_{0.25})\text{FeO}_2$, (b) $(\text{Sr}_{0.75}\text{K}_{0.25})\text{FeO}_2$

图 5. (a) $(\text{Sr}_{0.75}\text{La}_{0.25})\text{FeO}_2$ 的总态密度和 (b) $(\text{Sr}_{0.75}\text{K}_{0.25})\text{FeO}_2$ 的总态密度

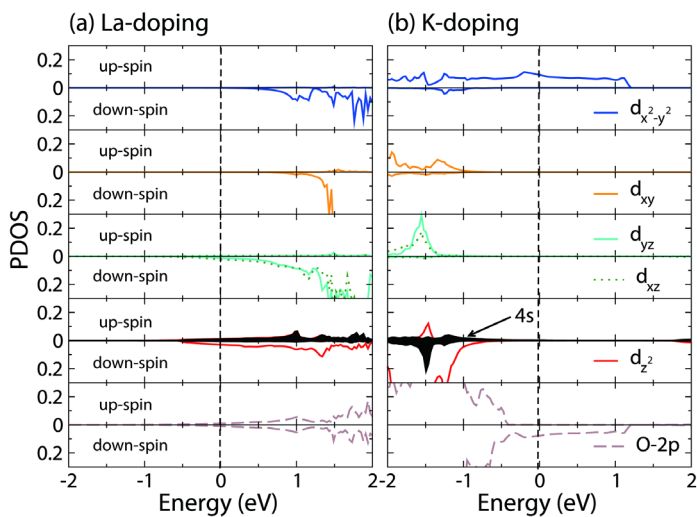


Figure 6. The partial density of states for Fe 3d/4s orbitals and O 2p orbitals of (a) $(\text{Sr}_{0.75}\text{La}_{0.25})\text{FeO}_2$ and (b) $(\text{Sr}_{0.75}\text{K}_{0.25})\text{FeO}_2$

图 6. (a) $(\text{Sr}_{0.75}\text{La}_{0.25})\text{FeO}_2$ 和 (b) $(\text{Sr}_{0.75}\text{K}_{0.25})\text{FeO}_2$ 中 Fe 3d/4s 轨道与 O 2p 轨道态密度

之类似, 图 5(b)中($\text{Sr}_{0.75}\text{K}_{0.25}$) FeO_2 费米能级附近态密度形状也与空穴掺杂-0.25 e/f.u.时的态密度基本一致。从图 6 可以明显看出 K 元素掺杂时 Fe $d_{x^2-y^2}$ 轨道被部分占据。

4. 总结

利用第一性原理计算方法, 我们探究了载流子掺杂对 SrFeO_2 电子结构和磁性质的影响。我们发现电子掺杂后体系的磁基态依然保持 G 类反铁磁序, 而对于空穴掺杂, 当达到临界浓度(0.075 e/f.u.)后, 体系的磁基态转变为 A 类反铁磁序。我们发现这是由于 Fe 离子的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道部分占据驱动了层内 Fe 离子之间的铁磁耦合。最后, 我们分别用 La 和 K 对 Sr 位进行替换, 也得到了同样的结论。

参考文献 (References)

- [1] Tsujimoto, Y., Tassel, C., Hayashi, N., Watanabe, T., Kageyama, H., Yoshimura, K., Takano, M., Ceretti, M., Ritter, C. and Paulus, W. (2007) Infinite-Layer Iron Oxide with a Square-Planar Coordination. *Nature*, **450**, 1062-1065. <http://dx.doi.org/10.1038/nature06382>
- [2] Takano, M., Takeda, Y., Okada, H., Miyamoto, M. and Kusaka, T. (1989) ACuO_2 (A: Alkaline Earth) Crystallizing in a Layered Structure. *Physica C*, **159**, 375-378. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4534\(89\)80007-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4534(89)80007-3)
- [3] Xiang, H.J., Wei, S.H. and Whangbo, M.H. (2008) Origin of the Structural and Magnetic Anomalies of the Layered Compound SrFeO_2 : A Density Functional Investigation. *Physical Review Letters*, **100**, 167207. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.167207>
- [4] Pruneda, J.M., Iniguez, J., Canadell, E., et al. (2008) Structural and Electronic Properties of SrFeO_2 from First Principles. *Physical Review B*, **78**, 115101. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.115101>
- [5] Ju, S. and Cai, T.Y. (2009) Giant Optical Anisotropy in an Infinite-Layer Iron Oxide SrFeO_2 : An *ab Initio* Investigation. *Applied Physics Letters*, **94**, 061902. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3079402>
- [6] Ju, S. and Cai, T.Y. (2009) Magnetic and Optical Anomalies in Infinite-Layer Iron Oxide CaFeO_2 and BaFeO_2 : A Density-Functional Theory Investigation. *Journal of Applied Physics*, **106**, 093906. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3238271>
- [7] Tassel, C., Watanabe, T., Tsujimoto, Y., Hayashi, N., Kitada, A., Sumida, Y., Yamamoto, T., Kageyama, H., Takano, M. and Yoshimura, K. (2008) Stability of the Infinite Layer Structure with Iron Square Planar Coordination. *Journal of the American Chemistry Society*, **130**, 3764-3765. <http://dx.doi.org/10.1021/ja800415d>
- [8] Yamamoto, T., Li, Z., Tassel, C., Hayashi, N., Takano, M., Isobe, M., Ueda, Y., Ohoyama, K., Yoshimura, K., Kobayashi, Y. and Kageyama, H. (2010) Synthesis and Thermal Stability of the Solid Solution AFeO_2 (A = Ba, Sr, Ca). *Inorganic Chemistry*, **49**, 5957-5962. <http://dx.doi.org/10.1021/ic100452m>
- [9] Seinber, L., Yamamoto, T., Tassel, C., Kobayashi, Y., Hayashi, N., Kitada, A., Sumida, Y., Watanabe, T., Nishi, M., Ohoyama, K., Yoshimura, K., Takano, M., Paulus, W. and Kageyama H. (2011) Fe-Site Substitution Effect on the Structural and Magnetic Properties in SrFeO_2 . *Inorganic Chemistry*, **50**, 3988-3995. <http://dx.doi.org/10.1021/ic102467u>
- [10] Kawakami, T., Tsujimoto, Y., Kageyama, H., Chen, X. Q., Fu, C. L., Tassel, C., Kitada, A., Suto, S., Hirama, K., Sekiya, Y., Makino, Y., Okada, T., Yagi, T., Hayashi, N., Yoshimura, K., Nasu, S., Podloucky, R. and Takano, M. (2009) Spin Transition in a Four-Coordinate Iron Oxide. *Nature Chemistry*, **1**, 371-376. <http://dx.doi.org/10.1038/nchem.289>
- [11] Kresse, G. and Hafner, J. (1993) *Ab Initio* Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Physical Review B*, **47**, 558-561. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>
- [12] Kresse, G. and Hafner, J. (1994) *Ab Initio* Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal-Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Physical Review B*, **49**, 14251-14269. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251>
- [13] Kresse, G. and Furthmuller, J. (1996) Efficiency of *Ab-Initio* Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Computational Materials Science*, **6**, 15-50. [http://dx.doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](http://dx.doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
- [14] Kresse, G. and Joubert, D. (1999) From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B*, **59**, 1758-1775. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>

再次投稿您将享受以下服务：

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>