

# First-Principle Study of the Electronic Structure and Spontaneous Electric Polarization in Double Perovskite $Zn_2FeTaO_6$

Shichen Liu\*, Tianyi Cai, Sheng Ju

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

Email: \*20134208031@stu.suda.edu.cn

Received: Mar. 10<sup>th</sup>, 2016; accepted: Mar. 26<sup>th</sup>, 2016; published: Mar. 29<sup>th</sup>, 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 density-functional theory, we have studied the crystal structure, electronic structure, and ferroelectric properties of double perovskite  $Zn_2FeTaO_6$ . It was revealed that  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , and  $Ta^{5+}$  ions in  $Zn_2FeTaO_6$  displaced away from the center of their oxygen octahedrons. With born effective charge from linear response theory, a large spontaneous electric polarization of  $79.6 \mu C/cm^2$  was found. Further calculations based hybrid functional show a band gap of around 2.6 eV, which is similar to  $BiFeO_3$  and shows its potential application in ferroelectric photovoltaics.

## Keywords

First Principles,  $Zn_2FeTaO_6$ , Multiferroics, Ferroelectric Photovoltaics

# 双钙钛矿 $Zn_2FeTaO_6$ 电子结构和自发电极化的第一性原理研究

刘仕晨\*, 蔡田怡, 睢 胜

苏州大学物理与光电·能源学部, 江苏 苏州

\*通讯作者。

Email: 20134208031@stu.suda.edu.cn

收稿日期: 2016年3月10日; 录用日期: 2016年3月26日; 发布日期: 2016年3月29日

## 摘要

基于第一性原理方法, 我们研究了双钙钛矿 $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$ 的晶体结构、电子结构、以及铁电性质。计算结果表明 $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$ 中的 $\text{Zn}^{2+}$ 离子,  $\text{Fe}^{3+}$ 离子和 $\text{Ta}^{5+}$ 离子均偏离氧八面体的中心。同时, 基于线性响应理论Born有效电荷计算显示其自发电极化强度为 $79.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。我们还利用杂化泛函理论进一步研究了 $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$ 的能带结构, 发现带隙宽度约为 $2.6 \text{ eV}$ , 与多铁材料 $\text{BiFeO}_3$ 接近, 显示 $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$ 在铁电光伏领域的潜在应用。

## 关键词

第一性原理,  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$ , 多铁性, 铁电光伏

## 1. 引言

近年来过渡金属氧化物材料因为其多功能性引起人们的广泛兴趣。例如, 多铁性材料由于同时具有磁有序和电有序引起了研究者的密切关注。这是因为, 这两种序参量间的强烈耦合可能导致丰富的磁电效应, 以及新奇的磁电现象。最简单而且直观的即是利用外加电场来控制材料的磁性, 反之也可以用磁场来调控材料的电性质。这一磁电耦合现象使得多铁性材料在信息存储, 自旋电子学和多功能传感器上都有着广阔的应用前景[1] [2]。另一方面, 随着社会的不断发展, 能源消耗和环境保护的矛盾也日益突出, 部分研究者开始致力于清洁能源的开发和应用。在这一背景下, 潜在光伏材料的寻找和新型光伏器件的设计吸引众多不同领域研究者的研究热情。早期理论研究指出反常光生伏打效应可以输出不受能隙限制的光生电压, 这无疑向研究者暗示铁电材料也有可能表现出光伏效应, 从而成为一种潜在的光伏材料。综合以上两方面的考虑, 我们试图寻找一种具有合适能隙值的多铁性材料, 设想在这一材料中, 可以同时实现光、电场和磁场等多种手段对电性质和磁性质的调控, 从而实现单一材料中多种功能性的集成。

本质上, 磁有序和电有序是自然互斥的, 因此能同时保持磁有序和电有序的单相多铁性材料非常稀少[3] [4]。作为一种典型的多铁性材料  $\text{BiFeO}_3$  [5]-[7] 目前已得到实验和理论工作者的广泛研究。 $\text{BiFeO}_3$  是一种具有  $R3c$  结构的钙钛矿结构材料。 $\text{Bi}$  离子和  $\text{Fe}$  离子分别占据钙钛矿结构的 A 位和 B 位, 并分别被周围氧离子形成的氧八面体包围, 在  $c$  轴方向上  $\text{Bi}$  氧八面体和  $\text{Fe}$  氧八面体交替排列, 相邻的氧八面体间发生反方向的等量旋转。实验发现它具有较高的铁电居里温度( $T_C = 1100 \text{ K}$ )和反铁磁尼尔温度( $T_N = 643 \text{ K}$ ) [1], 计算表明  $\text{BiFeO}_3$  的铁电极化强度较高( $P = 90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), 理论分析揭示其铁电性的起源与 A 位  $\text{Bi}$  离子的  $6s^2$  孤对电子对密切相关, 这与传统铁电体材料的铁电性起源截然不同。在传统铁电体中, 以  $\text{BaTiO}_3$  为例, 铁电性的起源大多归结为  $\text{Ti}$  (电子构型为  $3d^0$ ) 的  $3d$  空带和氧离子的  $2p$  带间强烈的共价作用。这一强烈的杂化驱动  $\text{Ti}$  离子偏离氧八面体的中心位置, 导致正负电中心变得不再重合, 从而产生较高的自发电极化强度[8]。因此, 是否可以利用另一种思路寻找和设计钙钛矿结构的多铁性氧化物, 即 B 位可由两种不同的过渡金属离子占据(B 和 B' 离子), 其中 B 离子提供磁性, 而 B' 离子贡献铁电性。虽然采用这种方式构建的多铁性氧化物的磁电耦合并不会很强, 但却可能在这种体系中同时找到较高的自发

电极化强度和较强的磁性。同时,从材料制备的角度来说,这种类型氧化物的化学制备还是较为容易的。

事实上,在高压条件下双钙钛矿结构的  $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$  已经被成功合成,其铁电转变温度达到 485 K [9]。实验上还在高温高压条件下(1573 K, 7 GPa)成功合成了双钙钛矿结构材料  $\text{Mn}_2\text{FeMO}_6$  ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ), 但其反铁磁转变温度较低,大约仅为 80 K [10]。最近,实验上通过高温高压条件合成出另一种具有  $\text{LiNbO}_3$  结构的双钙钛矿材料  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  [11], 尽管实验利用高分辨率同步加速器粉末 X 射线衍射确定其晶体结构为极性结构, 但铁电极化强度的测量结果表明其铁电极化强度很小。本文中我们将利用基于密度泛函的第一性原理的方法对  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  的晶体结构、电子结构及多铁性质进行详细研究。我们的计算结果预测  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  具有反铁磁性, 较高的自发极化强度, 和与可见光能量较为接近的能隙宽度, 这表明  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  可能是一种新型铁电光伏材料。

## 2. 计算方法

我们的计算利用基于投影缀加平面波的方法(PAW) [12]的第一性原理软件包 VASP [13]-[15], 采用 GGA-PBE [16]的交换关联势。计算中平面波截断能为 600 eV,  $10 \times 10 \times 4$  的 Monkhorst-Pack [17]的 K 点网格。晶体结构和电子结构优化收敛标准为  $10^{-5}$  eV。为了更加精确地计算带隙的大小, 我们采用基于屏蔽库伦势的杂化泛函(Heyd-Scuseria-Ernzerhof, HSE) [18]。在 HSE 的计算中, 我们选择的 Fock 交换参数是 0.15。在此 Fock 交换参数下  $\text{BiFeO}_3$  带隙为 2.6 eV, 这与实验值相符。

## 3. 计算结果与讨论

### 3.1. $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$ 的晶体结构

Li M. R.实验测量结果发现  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  的晶体结构具有  $R3c$  对称性, 这是一种极性结构。在本文的计算中, 我们利用实验测量的晶体结构作为计算初始结构, 并不断进行结构优化, 直到找到能量最低的稳定晶体结构为止。由于 B 位  $\text{Fe}^{3+}$  离子是磁性金属离子, 在计算中我们还进一步考虑  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  中 B 位  $\text{Fe}^{3+}$  离子间的不同磁性耦合方式。我们的计算结果表明,  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  中的  $\text{Fe}^{3+}$  离子间更加倾向于反铁磁交换作用, 与 B 位  $\text{Fe}^{3+}$  离子间铁磁耦合的构型相比, 反铁磁耦合时总能量的值约低 49.39 meV/f.u.。由于 B 位的由  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Ta}^{5+}$  两种元素交替占据, 相对于  $\text{LiNbO}_3$  结构, 体系的对称性进一步降低。

图 1 显示的是  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  在  $\text{Fe}^{3+}$  离子间反铁磁耦合构型时的优化晶体结构。如图所示, 无论是 A 位  $\text{Zn}^{2+}$  离子, 还是 B 位  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Ta}^{5+}$  离子均位于周围的氧离子所形成的氧八面体中。其中,  $ab$  平面内的 A 位  $\text{Zn-O}$  八面体与 B 位  $\text{Fe-O}$  八面体和  $\text{Ta-O}$  八面体间通过边共享氧离子的方式连接, 而  $ab$  平面间的 A 位  $\text{Zn-O}$  八面体与 B 位  $\text{Fe-O}$  八面体和  $\text{Ta-O}$  八面体间通过面共享和角共享氧离子的方式连接。容易从图中看出, 在最终得到的稳定晶体结构中, 垂直于  $c$  轴方向的镜面对称破缺,  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Ta}^{5+}$  离子均偏离各自氧八面体的中心位置, 导致正电荷中心和负电荷中心并不重合, 图 2 中给出了  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Ta}^{5+}$  离子偏离各自氧八面体中心位置的位移大小。显而易见, 仅从离子位移极化对电极化强度的贡献角度,  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  可能具有较高的自发极化强度。

### 3.2. $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$ 的电子结构

我们进一步对  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  的电子结构进行详细讨论。如图 3 所示  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  表现出绝缘体特征, 在 GGA 框架下, 其带隙宽度约为 1 eV。同时, 自旋向上和自旋向下的  $\text{Ta}^{5+}$  离子  $5d$  轨道均具有较高能量, 位于费米能级以上的位置, 几乎没有电子占据, 因此,  $\text{Ta}^{5+}$  离子几乎不提供净磁矩。另一方面, 图 3 显示费米能级以下的态密度主要来自于  $\text{Fe}^{3+}$  离子的  $3d$  态和氧离子  $2p$  态的贡献。在晶体场的作用下, 位于氧八面体中的  $\text{Fe}^{3+}3d$  电子的五重简并将部分消除。如图 1 所示, 由于  $\text{Fe}^{3+}$  离子和  $\text{Ta}^{5+}$  离子沿着极化方

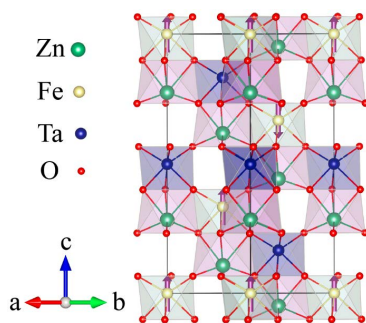


Figure 1. Crystal structure of the  $Zn_2FeTaO_6$

图 1.  $Zn_2FeTaO_6$  的晶体结构图

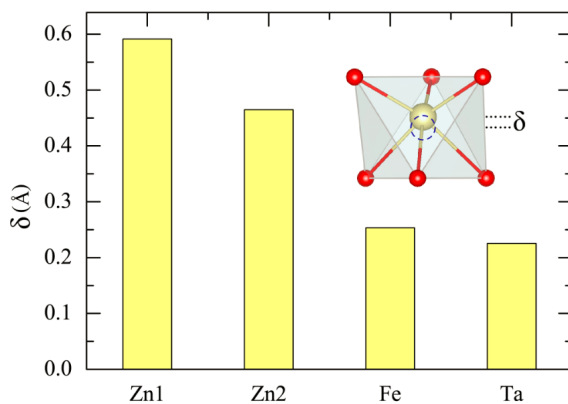


Figure 2. Atomic displacements of anions away from the oxygen octahedral center

图 2.  $Zn_2FeTaO_6$  中阳离子偏离氧八面体中心的位移

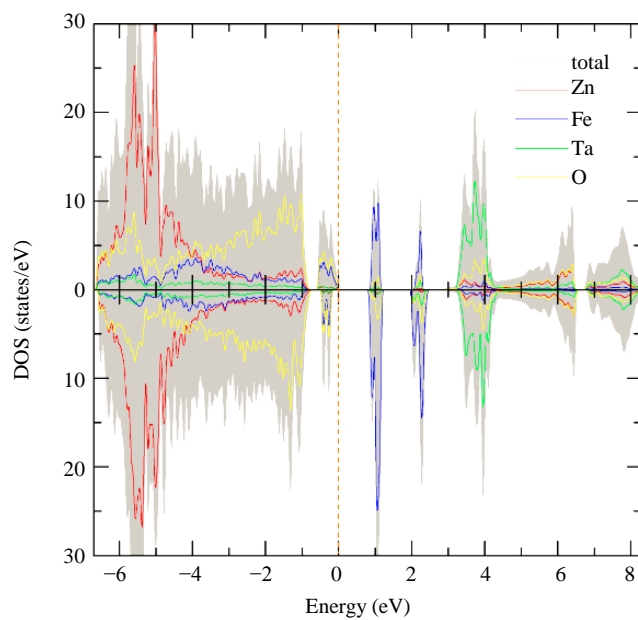


Figure 3. Total (light gray, shadow) and site-decomposed density of states of  $Zn_2FeTaO_6$  for both spin up and spin down channels

图 3. 计算得到的  $Zn_2FeTaO_6$  的总态密度图(淡灰色阴影部分)和分波态密度图

向( $c$ 轴)交替排列, 显而易见, 具有 30 颗原子的  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  晶胞的磁极化强度由 3 个反铁磁耦合的  $\text{Fe}^{3+}$  离子贡献。

图 3 的计算结果还显示出在  $-6$  eV 至  $-1$  eV 的能量区间,  $\text{Fe}^{3+}$  离子  $3d$  态和  $\text{O}^{2-}$  离子  $2p$  态间较强的杂化作用。然而, 我们可以在高能量区间( $3$  eV 至  $7$  eV)内观察到  $\text{Ta}^{5+}$  离子  $5d$  态和  $\text{O}^{2-}$  离子  $2p$  态之间的强烈杂化作用。具有  $5d^0$  电子构型的 Ta 离子与氧离子间的这种杂化作用, 与传统铁电体  $\text{BaTiO}_3$  中  $3d^0$  电子构型的 Ti 离子与氧离子间的共价作用非常相似, 基于这一计算结果和分析, 我们对  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  的铁电性质做进一步的计算。

### 3.3. $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$ 的电极化性质及其微观起源

我们利用波恩有效电荷(Born Effective Charge, BEC)方法计算  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  自发电极化强度, 即  $\mathbf{P} = 1/\Omega \sum_{\kappa, \beta} Z_{\kappa, \beta}^* \Delta \mathbf{u}_{\kappa, \beta}$ 。其中,  $\Delta \mathbf{u}_{\kappa, \beta}$  是指  $\kappa$  原子从中心对称的顺电相结构转变至铁电相结构沿着  $\beta$  方向的位移,  $Z_{\kappa, \beta}^*$  是指的  $\kappa$  原子的波恩有效电荷张量。在我们的第一性原理计算中, 波恩有效电荷是通过线性响应的方法计算得到的, 如表 1 所示。最后, 我们预测具有规则结构的  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  电极化强度约为  $79.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 略小于  $\text{BiFeO}_3$  的电极化强度( $90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )。

与  $\text{BiFeO}_3$  显著不同的是,  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  中并不存在孤对电子对, 因此其铁电性的起源与  $\text{BiFeO}_3$  并不相同。从态密度的计算中可以看出(图 3),  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  中的铁电性很可能来源于 Ta-O 共价作用。 $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  中的  $\text{Ta}^{5+}$  离子具有  $5d^0$  的电子构型, 在较高的能量区间内,  $\text{Ta}^{5+}$  离子的  $5d$  空态和  $\text{O}^{2-}$  的  $2p$  态之间存在着强烈的杂化作用, 从而导致  $\text{Ta}^{5+}$  离子和氧离子的位置发生相对移动, 偏离于原本氧八面体的中心位置, 从而产生电极化。这与传统铁电体  $\text{BaTiO}_3$  类似, 其电极化来源于  $\text{Ti}^{4+}$   $3d$ -O  $2p$  态间的共价杂化作用。

Table 1. Born effective charges in  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$

表 1.  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  中的波恩有效电荷

	Zn1	Zn2	Fe	Ta	O1	O2
$Z^*$ (e)	2.39	2.09	4.16	6.85	-2.60	-2.57

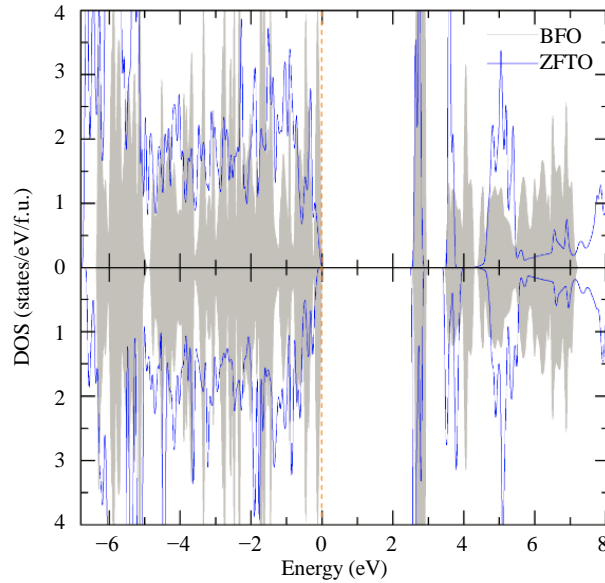


Figure 4. Density of states of  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) and  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  (ZFTO) from HSE

图 4. 利用 HSE 计算的  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) 和  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  (ZFTO) 的态密度图



### 3.4. $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$ 的带隙

众所周知, 对于绝缘体带隙的计算, 基于 GGA 的计算结果一般都小于材料的实际带隙。目前已有研究指出, 基于屏蔽库伦势的杂化泛函 HSE [18] 的方法可以有效地提高能带带隙计算的准确度。我们发现当 Fock 交换参数值为 0.15 时,  $\text{BiFeO}_3$  的带隙大小为 2.6 eV, 这和实验值 2.7 eV 最为接近[7]。如图 4 所示, 我们发现  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  块材的带隙大小约为 2.6 eV。这一数值与  $\text{BiFeO}_3$  的能隙十分接近, 这表明虽然  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  的能隙偏离于最理想的光伏材料(1.4 eV)的能隙值, 但与  $\text{BiFeO}_3$  类似, 由于其较大的自发电极化以及对紫光光谱区域的太阳光能量的吸收利用,  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  是一种潜在的新型光伏材料。

## 4. 总结

本文采用基于密度泛函的第一性原理的方法, 研究了实验上最新合成的双钙钛矿材料  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  的晶体结构、电子结构和电极化性质。我们利用波恩有效电荷的方法计算得到  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  的自发电极化强度为  $79.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 其极性来源于  $5d^0 \text{Ta}^{5+}$  离子和  $\text{O}^{2-}$  离子间较强的杂化作用。最后, 我们利用杂化泛函 HSE 方法计算  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$  的能隙。其 2.6 eV 大小的带隙与  $\text{BiFeO}_3$  较为接近, 显示了其在铁电光伏领域的潜在应用。

## 基金项目

国家自然科学基金(批准号: 11104193, 11374220)资助的课题。

## 参考文献 (References)

- [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. and Ramesh, R. (2003) Epitaxial  $\text{BiFeO}_3$  Multiferroic Thin Film Heterostructures. *Science*, **299**, 1719-1722. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1080615>
- [2] Dong, S., Liu, J.M., Cheong, S.W. and Ren, Z.F. (2015) Multiferroic Materials and Magnetoelectric Physics: Symmetry, Entanglement, Excitation, and Topology. *Advances in Physics*, **64**, 519-626. <http://dx.doi.org/10.1080/00018732.2015.1114338>
- [3] Hill, N.A. (2000) Why Are There So Few Magnetic Ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 6694-6709. <http://dx.doi.org/10.1021/jp000114x>
- [4] Benedek, N.A. and Fennie, C.J. (2013) Why Are There So Few Perovskite Ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 13339-13349. <http://dx.doi.org/10.1021/jp402046t>
- [5] Ju, S., Cai, T.Y. and Guo, G.Y. (2009) Electronic Structure, Linear, and Nonlinear Optical Responses in Magnetoelectric Multiferroic Material  $\text{BiFeO}_3$ . *The Journal of Chemical Physics*, **130**, 214708. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3146796>
- [6] Ju, S. and Cai, T.Y. (2009) *Ab Initio* Study of Ferroelectric and Nonlinear Optical Performance in  $\text{BiFeO}_3$  Ultrathin Films. *Applied Physics Letters*, **95**, 112506. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3232215>
- [7] Ju, S. and Cai, T.Y. (2009) First-Principles Studies of the Effect of Oxygen Vacancies on the Electronic Structure and Linear Optical Response of Multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ . *Applied Physics Letters*, **95**, 231906. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3272107>
- [8] Ederer, C. and Spaldin, N.A. (2004) Magnetoelectrics: A New Route to Magnetic Ferroelectrics. *Nature Materials*, **3**, 849-851. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1265>
- [9] Azuma, M., Takata, K., Saito, T., Ishiwata, S., Shimakawa, Y. and Takano, M. (2005) Designed Ferromagnetic, Ferroelectric  $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ . *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 8889-8892. <http://dx.doi.org/10.1021/ja0512576>
- [10] Li, M.R., Walker, D., Retuerto, M., Sarkar, T., Hadermann, J., Stephens, P.W., Croft, M., Ignatov, A., Grams, C.P., Hemberger, J., Nowik, I., Halasyamani, P.S., Tran, T.T., Mukherjee, S., Dasgupta, T.S. and Greenblatt, M. (2013) Polar and Magnetic  $\text{Mn}_2\text{FeMO}_6$  (M=Nb, Ta) with  $\text{LiNbO}_3$ -Type Structure: High-Pressure Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 8406-8410. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201302775>
- [11] Li, M.R., Stephens, P.W., Retuerto, M., Sarkar, T., Grams, C.P., Hemberger, J., Croft, M.C., Walker, D. and Greenblatt, M. (2014) Designing Polar and Magnetic Oxides:  $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$ —In Search of Multiferroics. *Journal of the American*

- 
- Chemical Society*, **136**, 8508-8511. <http://dx.doi.org/10.1021/ja502774v>
- [12] Blochl, P.E. (1994) Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B*, **50**, 17953. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- [13] Kresse, G. and Hafner, J. (1993) *Ab Initio* Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Physical Review B*, **47**, 558. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>
- [14] 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. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251>
- [15] 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)
- [16] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review B*, **77**, 3865. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
- [17] Blochl, P.E., Jepsen, O. and Andersen, O.K. (1994) Improved Tetrahedron Method for Brillouin-Zone Integrations. *Physical Review B*, **49**, 16223. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.49.16223>
- [18] Heyd, J., Scuseria, G.E. and Ernzerhof, M. (2003) Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential. *The Journal of Chemical Physics*, **118**, 8207. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1564060>