

Cr掺杂BaTiO₃中的高自旋极化半金属态

郭沛音^{1†}, 杨亚²

1. 信阳师范学院分析测试中心,河南 信阳 464000;
2. 信阳师范学院物理电子工程学院,河南 信阳 464000

收稿日期:2019-11-01;接收日期:2020-11-07

【摘要】 具有高自旋极化率的半金属材料是一类极具应用前景的自旋电子材料。立方 BaCrO₃ 具有非常稳定的半金属性,而四方 BaTiO₃ 则是一种多功能绝缘体。因此,本研究采用基于密度泛函的第一性原理方法,探究 Ba-Ti_{1-x}Cr_xO₃ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 体系中 Cr、Ti 互掺导致的晶体结构和电子结构的变化。研究表明, Cr 离子的掺杂会使体系发生四方相到立方相结构相变;同时,受 Cr-Ti 轨道杂化的影响,体系存在绝缘态-半金属态转变。此外,Cr 掺杂调控了体系的磁性,掺入的 Cr 离子表现为 +4 价态,提供 $2 \mu_B$ 的局域磁矩。最后,本文构建了 $d-p$ 杂化分子轨道模型,基本解释了体系半金属性的产生机制。本研究预测了 BaTi_{1-x}Cr_xO₃ 体系中丰富的物理性质,为其在自旋电子器件方面的应用提供了理论指导。

关键词: 第一性原理;半金属;磁性;分子轨道;自旋电子

PACS: 7115A

DOI: 10.13380/j.ltpl.2020.02.003

The High Spin Polarized Half-Metal States In Cr Doped BATIO₃

GUO Peiyin¹, YANG Ya²

1. Center of analysis & test, Xinyang Normal University, Henan 464000, China;
2. College of Physics and Electronic Engineering, Xinyang Normal University, Henan 464000, China

Received date: 2019-11-01; accepted date: 2020-11-07

【Abstract】 Half-metallic materials with high spin polarizability are promising spintronic materials. Cubic BaCrO₃ has robust half-metallic properties, while tetragonal BaTiO₃ is a multi-functional insulator. Therefore, the first-principle calculations based on density functional theory is used to analyze the changes of crystal structure and electronic structure caused by the co-doping of Cr and Ti in BaTi_{1-x}Cr_xO₃ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) system. The results show that the tetragonal-cubic phase transition occurs in the system due to the doping of Cr ions, and the insulator-half-metal transition occurs due to the influence of Cr-Ti orbital hybridization. At the same time, the magnetism of the system is modulated by Cr doping. The doped Cr ions exhibit a +4 valence state and have a local magnetic moment of $2 \mu_B$. Finally, we constructed a $d-p$ hybridization molecular orbital model to explain the mechanism of half-metallicity. This study predicts the abundant physical properties of BaTi_{1-x}Cr_xO₃ system and provides theoretical guidance for its application in spintronic devices.

Keywords: First principle calculations; Half-metal; Magnetism; Molecular orbital; Spintronic

PACS: 7115A

[†] 3281927237@qq.com

DOI: 10.13380/j.ltpl.2020.02.003

Reference method: GUO Peiyin, YANG Ya, Low. Temp. Phys. Lett. **41**, 0074 (2020)

1 引言

“半金属性”是指材料的一条自旋通道表现出导体性质,而另一条自旋通道表现出绝缘体性质。^[1]半金属材料中,不同自旋方向的电子具有不同的输运特性,因而半金属材料天然具有自旋输运特性。相较于传统金属材料和半导体材料,半金属材料具有额外的信息自由度,通过人工调控不同自旋通道的输运特性,半金属体系可以拥有更高的信息密度。相关研究发现哈斯勒合金和金属氧化物可以具有本征的半金属性,长久以来一直受到了研究者的广泛关注。^[2-5]因此,探索具有高自旋极化率的磁性半金属材料对研发具有高信息存储密度的下一代自旋电子器件具有重要的意义。

BaTiO_3 是一种十分重要的陶瓷材料,具有优良的铁电、压电、介电和光电性能,因而被广泛应用于铁电、介电、微电子和光电子等领域。^[6-11]在常温常压下, BaTiO_3 的晶体结构为高度对称的四方钙钛矿结构,其中 Ba^{2+} 离子和 O^{2-} 离子共同形成面心立方晶格,半径较小的 Ti^{4+} 离子分布在八面体间隙位置与 O^{2-} 离子形成 TiO_6 结构。 BaTiO_3 中的 Ti 离子为 +4 价阳离子,电子组态为 $3d^0$,因此体系总体不显示磁性。唐春红等^[12] 使用 Fe 元素掺杂成功在 BaTiO_3 母体中诱导出磁性成分。Dan Cao 等^[13] 使用 Co 元素掺杂也得到了类似的结果。也有报道称使用 Mn 元素掺杂能使 BaTiO_3 变为磁性半导体^[14]。此外,元素掺杂能调控 BaTiO_3 的电学,光学性能^[15-20]。也有研究报道使用 Cr 元素掺杂 BaTiO_3 诱导磁性,该研究同时在 Cr 掺杂的 BaTiO_3 体系中观察到了半金属性^[21],但未讨论其半金属性的产生机制。

类似的,钙钛矿结构的 BaCrO_3 室温时也表现为四方相,其中 Cr 离子稳定在较高的 +4 价态,电子组态为 $3d^2$,Cr 离子的局域磁矩使得体系具有磁性^[22-25]。X. H. Yan 等预测立方相的 BaCrO_3 具有十分特殊的半金属性^[16]。然而,立方相的 BaCrO_3 的合成十分困难。因此, BaCrO_3 中的半金属性受 Cr 离子局域环境的影响还不清楚,而半金属性受离子周围环境的强烈影响。本研究考虑在 BaTiO_3 中掺杂 Cr 元素,用以取代非磁性的 Ti 离子,这可能使体系的几何结构逐渐演变,从而调控 Cr 离子周围的局域对称性,使体系变为半金属性。这对加深三元金属

氧化物中的半金属性的认识以及拓展相关自旋电子器件的应用具有重要意义。

本文采用基于密度泛函理论的投影缀加平面波第一性原理计算方法,系统研究了 $\text{BaTi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 的几何结构和电子结构,意图说明 Cr 掺杂对体系几何结构和电子结构的影响,探究 Cr 掺杂方法能否有效引入磁性成分。

2 理论模型和计算方法

本文的所有计算模拟采用了基于密度泛函理论的 VASP 软件包。^[26-29]同时考虑了体系过渡金属 Ti 和 Cr 的 3d 电子的库伦作用能,采用广义梯度近似 +U (GGA+U) 方法($U=4$ eV),计算了 Cr 离子的掺入对非磁性 BaTiO_3 体系的影响。原子势选择基于平面波方法 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 质量。^[30,31]对平面波的截断能限制为 400 eV,布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 方案构造的 $6 \times 6 \times 6$ 的 K 点网格。结构优化和电子结构计算的收敛精度为 0.01 eV/Å 和 10^{-5} eV。计算中各元素所考虑的价电子为: Ba-5s²5p⁶6s², Ti-3d³4s¹, Cr-3d⁵4s¹, O-2s²2p⁴。

3 计算结果和讨论

3.1 几何结构和能带结构

如图 1(a)所示, BaTiO_3 具有典型的正交钙钛矿结构, Ti^{4+} 离子被 6 个氧离子包围,形成 TiO_6 八面体构型,Ba 离子位于面心结构的八个顶角上。为了进行掺杂研究,如图 1(b)所示,我们构造了 2×2

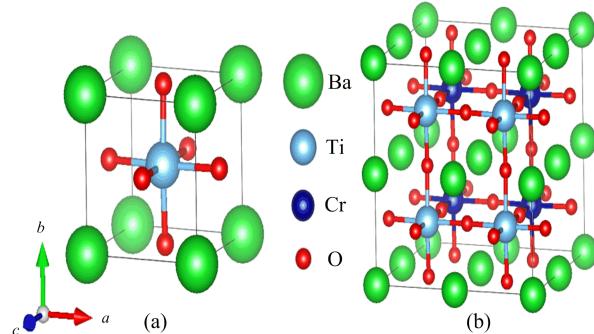


图 1 (a) BaTiO_3 和(b) $\text{BaTi}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ 晶体结构($2 \times 2 \times 2$ 超胞)示意图

Fig. 1 The crystal structures of (a) BaTiO_3 and (b) $\text{BaTi}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (a supercell of $2 \times 2 \times 2$ size)

$\times 2$ 的超胞结构,按照一定的掺杂比例将其中的 Ti 原子替换为 Cr 原子。作为例子,图中给出了 50% 掺杂的 $\text{BaTi}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ 晶格结构示意图,其它掺杂比例的超胞结构按相同方法构造,每种掺杂比例的结构在本研究中只考虑一种取代构型。

实验测得的四方相 BaTiO_3 的晶格参数为 $a = b = 3.999 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ ^[10];立方相 BaCrO_3 的晶格参数为 $a = b = c = 3.854 \text{ \AA}$ ^[16],结构优化后的结果与实验值接近(如表 1 所示)。

表 1 $\text{BaTi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.5,$

$0.75, 1$) 的晶格常数、晶胞体积和 c/a 值

Tab. 1 Lattice parameters, cell volumes and c/a of $\text{BaTi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

x	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	c/a
0	3.994	3.994	4.036	64.38	1.010
0.125	3.792	3.790	3.800	54.61	1.003
0.25	3.787	3.787	3.798	54.46	1.003
0.5	3.775	3.775	3.784	53.92	1.002
0.75	3.765	3.765	3.764	53.35	1.000
1	3.751	3.751	3.751	52.77	1.000

Cr 离子的掺入会导致掺杂体系晶格参数偏离母体 BaTiO_3 的晶格参数。可以清晰地看到,当 $x = 0.125$ 时,Cr 离子的掺入使得 a, b 和 c 同时减小约 $0.1 \sim 0.2 \text{ \AA}$;随后,随着 Cr 浓度的继续增加,掺杂体系的晶格参数缓慢减小过渡至 BaCrO_3 立方相。如图 2 所示,+4 价 Cr 离子的离子半径为 0.055 nm ,小于+4 价 Ti 的离子半径(0.0605 nm),导致体系晶格常数和晶胞体积都有所减小。同时,当 Cr 的掺杂浓度 $x \leq 50\%$ 时,由 c/a 值可以看出体系的结构比较接近四方相;而当 $x = 75\%$ 时,体系结构已经逐渐变为立方相。可见,较低浓度的掺杂可以使 Cr 离子处于四方对称性的环境中,较高浓度的掺杂可使 Cr 离子稳定于立方对称性的环境中。

基于优化后的晶体结构,图 3 给出了各个组分晶格原胞的能带结构。如图 3 所示,对于纯净的未掺杂的母体 BaTiO_3 ,能带结构正确的反映出其非磁性绝缘体的特征; BaCrO_3 则表现出明显的半金属性。

结合图 4 的态密度数据,可以发现 BaTiO_3 的价带主要由 O 的 $2p$ 态构成,导带由 Ti 的 $3d$ 态构成;而 BaCrO_3 中 Cr 的 $3d$ 态贡献了主要的半金属

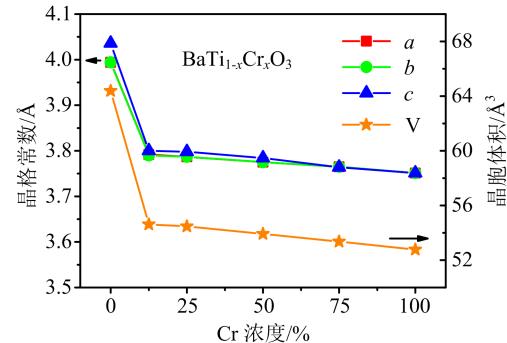


图 2 晶格参数和晶胞体积随 Cr 掺杂浓度的变化,Cr 掺杂浓度升高使体系从四方相变为立方相

Fig. 2 The curve of Lattice parameters and cell volumes depending on the Cr concentrations. Cr contents increasing induce the lattice undergoing tetragonal-cubic transition

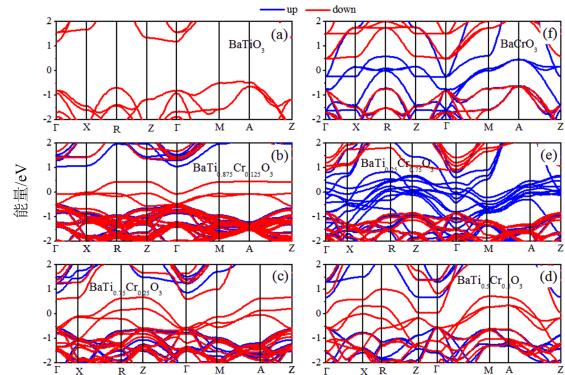


图 3 (a~f) $\text{BaTi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 电子能带结构

Fig. 3 (a~f) The energy band of $\text{BaTi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

性,同时在导带与 O 的 $2p$ 态有一定的杂化。而对于掺杂体系,12.5% 的 Cr 掺入在 BaTiO_3 使带隙中出现由 Cr 离子 $3d$ 态构成的杂质能级,使体系从绝缘体变为半金属。随着掺杂量的继续升高,带隙中的 Cr 离子引入的杂质能级增多,体系继续保持半金属性。同时,能带的半金属性,意味着体系具有了一定的自旋极化度,表明 Cr 离子的掺杂成功引入了磁性成分。

3.2 态密度和磁性

为了进一步分析 Cr 掺杂对体系电子结构的影响,我们分析了各个组分结构的元素分辨态密度图(DOS)。从图 4(a)和(f)中可以看出 BaTiO_3 具有较宽的带隙(约为 2 eV),是绝缘体; BaCrO_3 在费米

面处只有上自旋通道具有电子密度表现出金属性,下自旋通道具有约为 1 eV 的带隙,表现出绝缘行为,具有典型的半金属性。随着 Cr 离子的逐渐掺入,在 BaTiO₃ 的带隙中出现了主要由 Cr 离子态构成的杂质能级。并且随着掺杂量的提高,杂质能级逐渐扩大演化为半金属态。从图 4(e)可以看到,当 Cr-75% 掺杂时,体系的基态已经变为半金属态。这些结果和能带计算相符,并且充分反映了体系的电子结构随 Cr 离子的掺杂表现出一种规律性的过渡演化行为。有意思的是,根据自旋极化率的计算公式:

$$P = (d_{\uparrow} - d_{\downarrow}) / (d_{\uparrow} + d_{\downarrow}) \quad (1)$$

式(1)中 d_{\uparrow} 和 d_{\downarrow} 分别代表费米能级处自旋上通道和自旋下通道的态密度值。从图 4 可以看出, Cr 掺杂浓度仅为 50% 时,体系的自旋极化率为 100%。随着 Cr 离子的增多,这种具有 100% 高自旋极化率的半金属态始终存在。分析各个元素的能级分布情况可知,Ba 元素的态密度主要分布在 -3 eV ~ -4 eV 的深能级区域,对费米面附近的态影响很小。费米能级附近的态主要由 Cr 的 3d 态和 O 的 2p 态构成,这也暗示了体系的磁性以及半金属性主要由 $d-p$ 杂化作用主导。

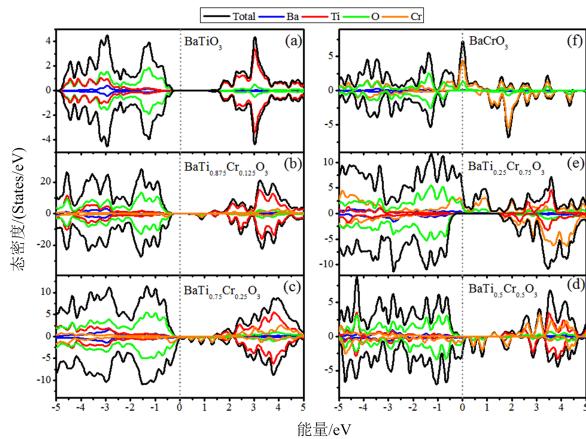


图 4 (a~f) $\text{BaTi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 态密度图

Fig. 4 (a~f) The DOS of $\text{BaTi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

从能带和态密度计算结果的分析,可以明显的看到 Cr 掺杂使体系具有一定的自旋极化度。根据计算结果,图 5 给出了 $\text{BaTi}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_3$ 的自旋电荷密度图作为代表。可以清晰的看到在 Cr 离子周围存在局部的自旋电荷密度,而 Ti 离子和 O 离子上几乎没有。综合所有掺杂样品的计算结果,Cr 离子的

磁矩都约等于 $2 \mu_B$,表明在所有掺杂结构中,Cr 离子的电子组态均为 $3d^2$,化合价为 +4 价。甚至在高掺杂量($x=75\%$)的情况下,Cr 的磁矩依然为 $2 \mu_B$ 。这说明,体系的整体化学环境会使 Cr 离子稳定在较高的 +4 价高自旋态,同时也就在体系中引入了磁性成分。

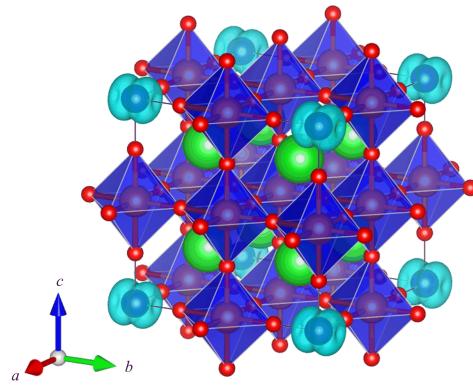


图 5 $\text{BaTi}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_3$ 自旋电荷密度图
(等值面为 $0.018 \text{ eV}/\text{\AA}^3$)。

Fig. 5 Spin charge density of $\text{BaTi}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_3$
(isosurfaces equals $0.018 \text{ eV}/\text{\AA}^3$)

3.3 半金属性

通过对 $\text{BaTi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 体系电子结构的分析,我们可以看出体系的半金属性主要源自 Cr 元素,Ti 元素的电子态在费米能级附近分布很少基本对半金属态无贡献。为了解释 Cr 原子诱导的稳定半金属态,我们构造了基于 $d-p$ 轨道杂化模型的 Cr-O 分子轨道模型。

如图 6(a)所示,首先,在 CrO_6 八面体构型中 O 原子的外层 s 轨道和 p 轨道在对称性限制下混合成 6 个 σ 轨道; σ 轨道随后与 Cr 原子的外层 d 轨道和 s 轨道杂化形成分子轨道,其中,s 轨道和 σ 轨道混合形成 $1a_{1g}$ 成键轨道和 $2a_{1g}$ 反键轨道,位于距费米能级较远的深能级区域。Cr 的 d 轨道与 σ 轨道发生 $d-p$ 杂化,这种杂化在深能级区形成供 O 的 2p 电子占据的 $1e_g$ 轨道,同时,由于八面体晶场作用,在费米能级附近,Cr 原子的 d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{zx} 轨道与 σ 轨道形成 $1t_{2g}$ 轨道, d_{z2} 和 d_{x2-z2} 轨道与 σ 轨道形成 $2e_g$ 轨道。更进一步地,由于 Cr 离子和 O 离子之间的磁性交换作用,导致 $2e_g$ 轨道单电子占据,其中的空轨道能量抬升至费米能级之上,从而形成半金属态。

这在图 6(b)电子态密度示意图中可以更清楚地看到,由于费米能级穿过体系的 e_g 态, t_{2g} 的上自旋通道为全占据态(对应分子轨道中 3 个电子占据 $1t_{2g}$ 轨道), e_g 的上自旋通道呈半占据态(对应分子轨道中的单电子占据 $2e_g$ 态),而 Cr 原子为 +4 价仅能给出 4 个价电子,所以 e_g 一半的上自旋通道以及 e_g 和 t_{2g} 全部的下自旋通道均为未占据的空态(占据态用阴影面积标示). Cr 原子给出价电子后,剩余 2 个 d 电子局域在 $3d$ 原子轨道上提供了 $2\mu_B$ 的磁矩. 最终,体系的上自旋通道为金属态,下自旋通道为绝缘态,带隙位于 $2p$ 态和 t_{2g} 态之间,这也导致了体系的自旋极化率始终为 100%. 图 6 所示的分子轨道模型和态密度示意图与图 4 计算得到的态密度图也对应的很好.

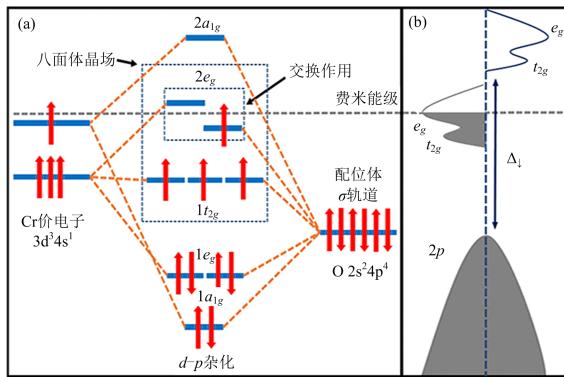


图 6 (a)Cr-O 杂化分子轨道示意图. (b) 半金属态电子态密度示意图. (与分子轨道对应)图中用灰色虚线给出了费米能级的位置. 红色箭头的方向代表电子处于上自旋通道或下自旋通道中. 阴影部分代表电子占据态.

Fig. 6 (a) The molecular orbitals of Cr-O hybridization. (b) The DOS illustration of half-metal states corresponding to molecular orbitals. The gray dotted lines represent the fermi level. The up and down spins are represented by red arrows. The shadow area means the fully occupation by electrons.

所以, $\text{BaTi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 体系中的高自旋极化半金属实质上来源于 e_g 轨道的分裂,而这种能级分裂的基础是 Cr 离子掺杂引入的磁性作用. 磁性元素掺杂对 BaTiO_3 性质的影响具有一定的相似性. 有研究表明 Fe 掺杂由于在费米能级附近引入了新的掺杂质密度,实验证实体系的光电流得到了显著提升.^[32] 类似地, Mn 的掺入也能在带隙中诱导出杂质能级,但电子顺磁共振测试显示, Mn 的掺杂同时产生了氧空位,这种氧空位对电子的俘获作用加强了

材料的绝缘特性.^[33] 此外,也有实验表明含 Co 的 BaTiO_3 具有一定的磁性响应.^[34] 由于 3 价 Ti 离子只具有一个核外 d 电子,所以 Fe, Co, Mn 和 Cr 的掺杂相当于对体系进行电子掺杂,这种掺杂引入的多余电子会在带隙中局域成中间能级,该能级在晶场的作用下具有磁性电子排布从而显示出半金属性,同时可以作为电子跃迁激发的跳板. 同周期的过渡金属掺杂效果从侧面证明了我们计算结果的可靠性. 对于 Cr 元素的掺杂效果,也有相关实验结果报导. 拉曼光谱测试显示 Cr 掺杂会引起晶格畸变^[35],这与我们对体系几何结构变化的预测相符. 磁性 Cr 离子的引入也被实验证实使非磁性的 BaTiO_3 具有室温多铁性,表现出室温铁磁性.^[36,37] Kotnala 等更准确的指出 Cr 的掺入降低了 BaTiO_3 的铁电转变温度和极化强度,但在牺牲一定铁电性能的同时使体系具有铁磁性和磁电耦合特性.^[38] 我们计算结果所预测的半金属铁磁性也与这些实验结果相符. 此外,实验表明 Cr 的引入增强了体系的吸附和催化特性,这其中 Cr 掺杂引入的中间能级起到了重要的作用,中间能级提高了 d 带中心位置,从而加强了体系的电催化活性.^[39-41] 该中间能级也出现在我们的计算结果中. 总之,我们的计算预测与相关实验结果比较,表现出一定的一致性和可靠性,同时提供了更深层次的理论解释,对相关实验的进一步开展具有指导意义.

4 结 论

通过第一性原理计算,我们系统地研究了 $\text{Ba}-\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 系列样品的几何结构和电子结构,阐明了 Cr 掺杂对 BaTiO_3 母体基态的影响. 随着 Cr 掺杂浓度的提高,体系的晶格参数和体积都有所减小,同时体系的基态由绝缘非自旋极化态逐渐过渡演化为半金属自旋极化态,表现出十分规律的掺杂调控行为. 同时,掺入的 Cr 离子表现为较高的 +4 价态,具有约为 $2\mu_B$ 的局域磁矩,从而使掺杂体系具有磁性. 分子轨道模型表明体系的高自旋极化半金属性源自 $d-p$ 杂化、晶体场效应和磁交换三者的共同作用. 本文揭示了 $\text{BaTi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 体系的半金属性产生机制,对指导相关自旋电子器件的研发具有重要意义.

参 考 文 献

- [1] GROOT R. A. de, MUELLER F, ENGEN P, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, 50(25): 2024.
- [2] YU Weiyang, ZHU Zhili, NIU Chun-Yao, et al. *Nanoscale Res. Lett.*, 2016, 11:77.
- [3] GAO Guoying, DING Guangqian, LI Jie et al. *Nanoscale*, 2016, 8(16): 8986-8994.
- [4] JI Wei-Xiao, ZHANG Bao-Min, ZHANG Shu-Feng et al. *Nanoscale*, 2018, 10(28): 13645-13651.
- [5] ZHANG Shou-juan, ZHANG Chang-wen, ZHANG Shu-feng, et al. *Phys. Rev. B*, 2017, 96(20): 205433.
- [6] MAEDA K. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6 (3): 2167–2173.
- [7] CORNER L, RAMOS-GARCIA R, PETRIS A, et al. *Optics Communications*, 1997, 143(1-3): 165-172.
- [8] LIN Chao Hung, HUANG C Y, CHANG J Y. *Applied Surface Science*, 2003, 208(1): 340-344.
- [9] SARKAR B, CHAKRABARTI K, DAS K, et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2012, 45(50): 505304-505314.
- [10] ZHENG R K, WANG J, TANG X G, et al. *J. Appl. Phys.*, 2005, 98(8): 084108.
- [11] MORIWAKE H, FISHER C A J, KUWABARA A, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2011, 50(9S2): 90NE02.
- [12] 唐春红, 林长圣, 刘培生. 河南科技大学学报: 自然科学版, 2013, 34(4): 0095-0097.
- [13] CAO Dan, LIU Biao, YU Hailin, et al. *Eur. Phys. J. B*, 2015, 88(15): 50491.
- [14] MORIWAKE H, FISHER C A J, KUWABARA A. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2010, 49(9S): 09MC01.
- [15] ALKATHY M S, BOKINALA K K, RAJU K C J. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2016, 27(4): 3175 – 3181.
- [16] UMEDA Y, TAKANO K, KOJIMA T, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2012, 51(9S1): 09LE01.
- [17] JAYANTHI S., KUTTY T R N. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2008, 19(7): 615-626.
- [18] LEE D-K, YOO H-I, BECKER K D. *Solid State Ionics*, 2002, 154(1): 189-193.
- [19] 骆春媛, 刘敬肖, 史非等. 中国陶瓷, 2013, 49(7): 28-30.
- [20] 谭兴毅, 左安友. 人工晶体学报, 2014, 43(7): 1834-1861.
- [21] ZHU Z H, YAN X H. *J. Appl. Phys.*, 2016, 106 (2): 023713.
- [22] LIU N, YAO K L, GAO G Y, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2013, 344(5): 60-67.
- [23] GIOVANNETTI G, AICHHORN M. *Phys. Rev. B*, 2014, 90(24): 245134.
- [24] ZHU Z H, RUECKERT F J, BUDNICK J I, et al. *Phys. Rev. B*, 2013, 87(19): 195129.
- [25] JIN Hyo-Sun, AHN Kyo-Hoon, JUNG Myung-Chul, et al. *Phys. Rev. B*, 2014, 90(20): 205124.
- [26] KRESSE G, HAFNER J. *Phys. Rev. B*, 1993, 47(1): 558.
- [27] KRESSE G, HAFNER J. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1994, 6(40): 8245.
- [28] KRESSE G, FURTHMLER J. *Phys. Rev. B*, 1996, 54 (16): 11169.
- [29] DUDAREV S L, BOTTON G A, SAVRASOV S Y, et al. *Phys. Rev. B*, 1998, 57(3): 1505.
- [30] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77(18): 3865.
- [31] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, et al. *Phys. Rev. B*, 1992, 46(11): 6671.
- [32] SUMANT UPADHYAY, JAYA SHRIVASTAVA, ANJANA SOLANKI, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115 (49): 24373 – 24380.
- [33] SHUNSUKE CHIKADA, TEPPEI KUBOTA, ATSUSHI HONDA, et al. *J. Appl. Phys.*, 2016, 120(14): 142122.
- [34] K. MADHAN, A. PAUL BLESSINGTON SELVADURAI, R. MURUGARAJ. *Materials Letters*, 2019, 243: 100 – 103.
- [35] AMAECHI IC, KOLHATKAR G, YOUSSEF AH, et al. *RSC Advances*, 2019, 9 (36): 20806-20817.
- [36] COSTANZO T, MCCRACKEN J, ROTARU A. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(9):4863-4874.
- [37] VERMA KC, KOTNALA RK. *Materials Research Express*, 2016, 3(5):2053.
- [38] SHAH J, KOTNALA RK. *J. Mat. Chem. A*, 2013, 1(30): 8601-8608.
- [39] ASA M, VINAI, G, HART JL, et al. *Phy. Rev. Mat.*, 2018, 2(3):033401.
- [40] THAKRE A, KUMAR A. *AIP Advances*, 2017, 7 (12):5004232.
- [41] SRILAKSHMI C, SARAF, PRASHANTH V, et al. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(10):4795-4805.