

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

过渡金属掺杂 SnO₂ 的电子结构与磁性

喻力 郑广* 何开华 曾中良 陈琦丽 王清波

(中国地质大学数学与物理学院, 材料模拟与计算物理研究所, 武汉 430074)

摘要: 采用密度泛函理论及赝势平面波方法, 对未掺杂 SnO₂ 以及过渡金属 V、Cr、Mn 掺杂 SnO₂ 的超原胞体系进行了几何优化, 计算了晶格常数、电子结构与磁学性质. 结果表明, 6.25% 与 12.5% 两种掺杂浓度时, 体系的电子自旋和磁学性质没有发生很大的变化; 相对于未掺杂 SnO₂, 过渡金属掺杂后 SnO₂ 中 O 原子有向过渡金属移动的趋势, 并使得 O 与掺杂金属之间键长变短; 在 V 和 Cr 掺杂后, SnO₂ 具有半金属性质, 而 Mn 掺杂 SnO₂ 没有发现上述性质. 6.25% 与 12.5% 的杂质浓度对自旋和磁矩影响不大, 掺杂产生的磁矩主要来自于过渡金属 3d 电子态, 且磁矩的大小与过渡金属的电子排布有关. V、Cr、Mn 掺杂 SnO₂ 后的总磁矩分别为 0.94 μ_B 、2.02 μ_B 、3.00 μ_B . 磁矩主要来源于过渡金属 3d 轨道的自旋极化, 当 O 原子出现负磁矩的时候, 还有很小一部分磁矩来源于临近过渡金属的 Sn 原子.

关键词: 密度泛函理论; SnO₂; 过渡金属; 掺杂; 磁性

中图分类号: O641; O649

Electronic Structure and Magnetism of Transition Metal Doped SnO₂

YU Li ZHENG Guang* HE Kai-Hua ZENG Zhong-Liang CHEN Qi-Li WANG Qing-Bo

(Institute of Material Modelling and Computational Physics, School of Mathematics and Physics,
China University of Geosciences, Wuhan 430074, P. R. China)

Abstract: Based on density functional theory, the geometric structures of SnO₂ and transition metal (M) V-, Cr-, and Mn-doped SnO₂ were studied by an ultrasoft pseudopotential implemented in the plane wave method. The geometrical parameters, density of states, and magnetic properties were calculated. By comparing two kinds of dopants with concentrations of 6.25% or 12.5%, no significant changes were observed for the electronic and magnetic properties of these systems. The O atom tended to be attracted by the M and the bond distance between O and the metal was shortened. After doping with M, spin polarization appeared near the Fermi surface and the SnO₂ doped with V and Cr had a half-metal nature, but the system containing Mn did not show such behavior. The impurity concentration had little effect on the spin and magnetic moment. The magnetic moment of the M doped SnO₂ mainly originated from the 3d spin polarization and was also related to the electron configuration. The total magnetic moments of the SnO₂ doped with V, Cr, and Mn were 0.94 μ_B , 2.02 μ_B , and 3.00 μ_B , respectively. These magnetic moments mainly originate from the 3d spin polarization as some negative moments exist for O and the Sn atom contributes little to the magnetic moment.

Key Words: Density functional theory; SnO₂; Transitional metal; doping; Magnetism

最近过渡金属掺杂金属氧化物半导体的研究引起了广泛关注^[1-2], 而 SnO₂ 因为其在自旋电子学器

件方面潜在的广泛应用价值而成为最受关注的金属氧化物半导体之一^[3-7]. 利用电子的电荷属性和自旋

Received: September 15, 2009; Revised: December 25, 2009; Published on Web: January 19, 2010.

*Corresponding author. Email: mzheng88@gmail.com; Tel: +86-27-63442635.

The project was supported by the "Chu Tian Scholar" Research Fund of Hubei Province, China (005-14001318), Excellent Youth Foundation of Hubei Province, China (2006ABB031), and Returning Overseas Chinese Research Foundation (2006:331).

湖北省"楚天学者"特聘教授研究基金(005-14001318)、湖北省杰出青年基金(2006ABB031)和教育部回国留学人员科研启动基金(2006:331)资助项目

属性, 过渡金属掺杂 SnO_2 形成的稀磁半导体(DMS)具有优异的磁、磁光、磁电性能, 使其在磁感应器、高密度非易失性存储器、光隔离器、半导体集成电路、半导体激光器和自旋量子计算机等领域有广阔的应用前景, 已成为材料领域中新的研究热点.

近年来, 不同金属掺杂 SnO_2 的报道较多. 如 Ogale 等^[8]研究 Co 掺杂的 SnO_2 在蓝宝石界面生长时, 发现当居里温度接近 650 K 时出现铁磁性, 并且每个 Co 原子出现很大的磁矩. 2004 年, Coey 等^[9]对 Fe 掺杂 SnO_2 体系进行研究, 发现了所有铁离子都以高自旋的 Fe^{3+} 存在. 在化学工艺方面, 贾锐军等^[10]制备的掺 Ni^{3+} 金红石的 SnO_2 纳米粒子中具有良好的电性能和气敏性能. 理论研究方面, Wang 等^[11]应用原子轨道线性展开(LCAO)的 Norm-conserving 赝势方法, 对过渡金属掺杂 SnO_2 的性质进行研究: 顺磁态是体系基态, 且 Fe 和 Co 掺杂 SnO_2 预期有较高的居里温度; Deng 等^[12]采用第一性原理平面波赝势方法, 对 Sb 掺杂透明导电膜的 SnO_2 进行研究, 发现其具有高的导电率, 并随着掺杂浓度的增加, 能带简并加剧, 浅施主杂质能级向远离导带底方向移动; Van Komen 等^[13]发现过渡金属掺杂 SnO_2 中杂质原子的磁矩与掺杂浓度存在很紧密的关系, 但对于过渡金属系列元素掺杂 SnO_2 及其掺杂浓度不同所引起的电子结构, 半金属性质以及磁矩变化和其产生原因的报道还不多见.

本文基于密度泛函理论(DFT)^[14-15], 对未掺杂 SnO_2 与 V、Cr、Mn 掺杂 SnO_2 进行几何优化, 计算了未掺杂 SnO_2 与 V、Cr、Mn 掺杂 SnO_2 晶格常数、结合能、能态密度和自旋磁矩, 并进行了详细的分析与比较.

1 计算方法与模型

计算采用密度泛函理论(DFT)的平面波展开的超软赝势算法^[16], 此方法我们已成功运用在各类材料的计算研究中^[17-22]. 在本工作中选取 SnO_2 超晶胞 ($1 \times 2 \times 2$) 和 ($2 \times 2 \times 2$) 来构造原子模型, 超晶胞中的每个 Sn 原子分别被 M (M 为过渡金属 V, Cr, Mn) 取代, 所以得到分子式分别为 $\text{Sn}_7\text{MO}_{16}$ 和 $\text{Sn}_{15}\text{MO}_{32}$, 构造的未掺杂 SnO_2 ($1 \times 2 \times 2$) 的超晶胞结构以及掺杂后的超晶胞如图 1 ($2 \times 2 \times 2$ 的超晶胞结构即在 Z 轴方向扩大一倍). 本文的计算利用 CASTEP 软件^[23], 对理想和掺杂后的 SnO_2 的超晶胞 ($1 \times 2 \times 2$) 和 ($2 \times 2 \times 2$) 进行几何优化. 交换-关联能采用广义梯度近似(GGA)^[24]来描述. 为确保计算速度并保证足够的精度, 在计算时各种结构的平面波截断能都为 340 eV, Monkhorst-Pack^[25]网格点 K 分别为 $8 \times 8 \times 8$ 和 $8 \times 8 \times 4$, 保证体系能量和构型在准完备平面波基水平上的收敛.

2 结果与讨论

2.1 几何结构

在该研究中, 取未掺杂的 SnO_2 (图 1 中 model A) 进行几何优化并考虑其自旋. 在此优化后的基础上, 用 V、Cr、Mn 掺杂 SnO_2 (图 1 中 model B) 并且在考虑自旋情况下, 分别进行几何优化. 在分析掺杂后过渡金属对 SnO_2 电子结构及性质的影响时, 取 Sn (V、Cr、Mn) 周围最近邻的三个不同地方的 O 原子作为研究对象, 因为其 Sn—O 键长不同, 分别标记为 O1, O2, O3, 如图 1 所示.

表 1 中给出了各种过渡金属元素的电子排布, 以及 SnO_2 掺杂后几何优化得到的平衡晶格常数、掺

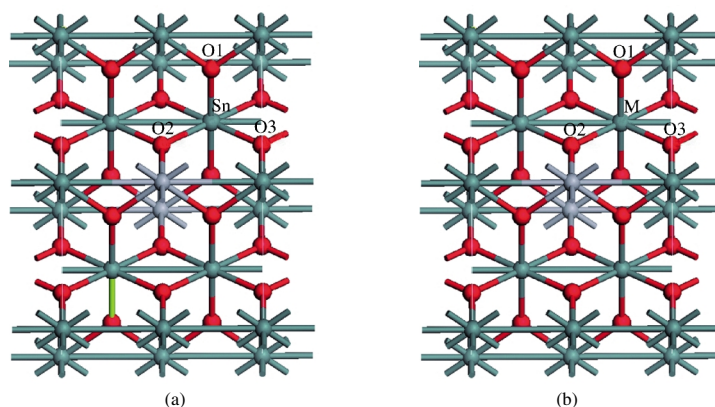


图 1 未掺杂(a)和 M 掺杂(b)的 SnO_2 超晶胞 ($1 \times 2 \times 2$) 的优化结构

Fig.1 Optimized supercell structure ($1 \times 2 \times 2$) of undoped SnO_2 (a) and M-doped SnO_2 (b)

M=V, Cr, Mn; (a) model A, (b) model B

杂过渡金属元素与不同 O 原子对应的键长、结合能. 从表中可以看出, 掺杂 Mn 后的 SnO₂ 即 Sn₇MnO₁₆ 的晶格常数和 M—O 键长(M 为过渡金属元素 V、Cr、Mn)都大于 Sn₇VO₁₆ 和 Sn₇CrO₁₆ 的. 我们知道 V、Cr、Mn 的原子半径呈逐渐减小的趋势, 随着原子序数的增大, 原子核对外层电子的引力越来越大, 从而外层电子的运动范围就被限制了, 所以 Sn₇MnO₁₆ 中 Mn 离子更难与近邻的 O 离子发生相互作用; 另一方面, Mn 原子的半径与所取代的 Sn 的原子半径相当, 相比 V 和 Cr 而言, 一定程度上减缓了 M—O 键的变化趋势. 比较 Sn—O 键长与 M—O 键长, 可以看出, 掺杂后的 M—O 键长全部小于掺杂前 Sn—O 键长, 说明掺杂后 O 原子有向过渡金属元素移动的趋势. 另外我们也分别计算了掺杂后各体系的结合能(E_b), 公式如下:

$$E_b = E_A + E_B - E_{AB}$$

式中, E_A 、 E_B 和 E_{AB} 分别代表体系 A、B 和 AB 的能量. 计算结果显示: 在(1×2×2)和(2×2×2)的超晶胞中均是 Mn 掺杂后得到的结构最稳定, 而 V 是三者中稳定性最差的, 这也说明 Mn 离子半径与 Sn 相近且 Mn 原子核对外层电子引力较大, 从而使得 Mn 不易与邻近离子发生作用, 掺 Mn 后结构保持相对稳定. 比较(1×2×2)和(2×2×2)的结合能, 后者的结合能数值更大, 显得更稳定. 所以在选取计算模型时, 选取(2×2×2)的模型结构会更好些.

2.2 电子结构

图 2 为 SnO₂ 以及 V、Cr、Mn 掺杂 SnO₂ 的态密度图(DOS). 从图中可以清楚地看出, SnO₂ 在掺杂前后费米能级附近态密度的变化. 未掺杂前 SnO₂ 在费

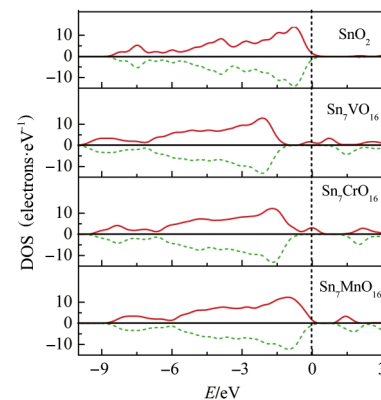


图 2 SnO₂ 以及 V、Cr、Mn 掺杂 SnO₂ 结构的态密度 (DOS)图

Fig.2 Density of states (DOS) for undoped and M-doped SnO₂

The solid line (in the positive direction) refers to spin-up electron, whereas the dotted line (in the negative direction) corresponds to the spin-down electron.

米能级附近, 自旋向上的电子刚好与自旋向下的电子对称, 没有发生自旋极化现象, 呈现半导体性质. 掺杂后的 Sn₇VO₁₆ 和 Sn₇CrO₁₆ 中, 费米能级附近自旋电子出现不对称分布, 即费米面上自旋向下电子态密度为零, 而自旋向上的电子态密度不为零, 显示出半金属磁性性质, 其自旋极化率为 100%^[26-29]. V 掺杂与 Cr 掺杂 SnO₂ 结构中, 费米能级附近, 自旋向下的电子态密度都为零. Sn₇CrO₁₆ 自旋向上的电子态密度明显多于 Sn₇VO₁₆, 这主要因为 V 的电子排布为 3d³4s², 而 Cr 的电子排布为 3d⁵4s¹, 相比而言 Cr 的最外层更容易失去电子, 并且 Cr 原子半径小于 V 原子, 使得 Cr—O 键长也小于 V—O 键长(表 1), 所以 Cr 原子更容易与周围的 O 原子发生相互作用,

表 1 过渡金属元素原子半径、电子排布以及 SnO₂ 与掺杂 SnO₂ 几何优化后体系晶格常数、键长和结合能
Table 1 The atomic radii, electronic configurations, and lattice parameters, bond lengths and binding energies in the related optimized structures of SnO₂ and doped SnO₂

| System | Atom | Atom radius (nm) | Electronic configuration | Lattice constant | | | Bond | Bond length (nm) | E_b/eV |
|-----------------------------------|------|------------------|--|------------------|--------|--------|-------|------------------|-------------------------|
| | | | | a/nm | b/nm | c/nm | | | |
| SnO ₂ | Sn | 0.1721 | 4d ¹⁰ 5s ² 5p ² | 0.4739 | 0.9478 | 0.6298 | Sn—O1 | 0.2052 | — |
| | | | | | | | Sn—O2 | 0.2039 | |
| | | | | | | | Sn—O3 | 0.2039 | |
| Sn ₇ VO ₁₆ | V | 0.1924 | 3d ³ 4s ² | 0.4705 | 0.9427 | 0.6269 | V—O1 | 0.1953 | -88.3051 (-97.3254) |
| | | | | | | | V—O2 | 0.1959 | |
| | | | | | | | V—O3 | 0.1959 | |
| Sn ₇ CrO ₁₆ | Cr | 0.1852 | 3d ⁵ 4s ¹ | 0.4701 | 0.9419 | 0.6258 | Cr—O1 | 0.1941 | -88.3490 (-98.6842) |
| | | | | | | | Cr—O2 | 0.1951 | |
| | | | | | | | Cr—O3 | 0.1959 | |
| Sn ₇ MnO ₁₆ | Mn | 0.1793 | 3d ⁵ 4s ² | 0.4716 | 0.9432 | 0.6262 | Mn—O1 | 0.1980 | -90.5253 (-100.8925) |
| | | | | | | | Mn—O2 | 0.1971 | |
| | | | | | | | Mn—O3 | 0.1971 | |

Binding energy data without parentheses refer to (1×2×2) model; and the relevant values corresponding to (2×2×2) model are given in parentheses.

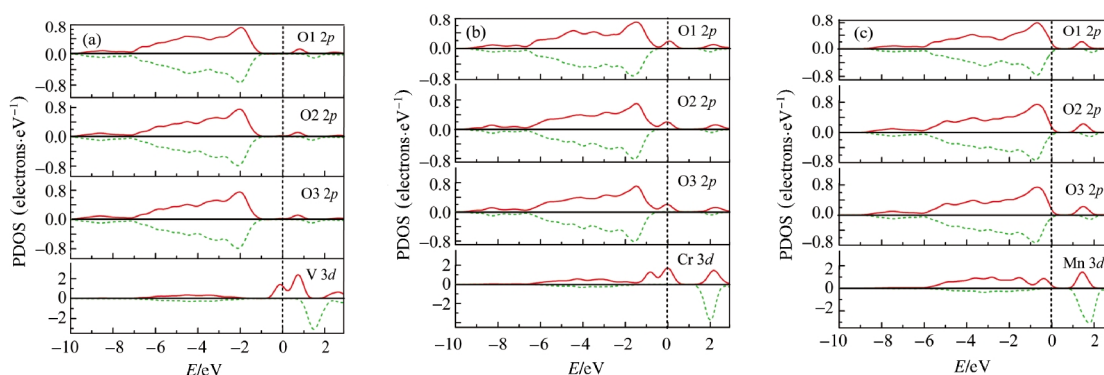


图3 V (a)、Cr (b)和 Mn (c)掺杂 SnO_2 结构的局部态密度(PDOS)图

Fig.3 Partial density of states (PDOS) of V-doped (a), Cr-doped (b), and Mn-doped (c) SnO_2

The solid line (in the positive direction) refers to spin-up electron, whereas the dotted line (in the negative direction) corresponds to the spin-down electron.

极化现象增强. 而对于Mn, 其电子排布 $3d^5 4s^2$, d 电子层处于半满态, 属于一种相对较稳定的态, 而且最外层 s 电子处于全满态, 不易失去或得到电子, 很难与周围的 O 原子发生作用, 而且 Mn 原子半径接近 Sn 原子半径, 不易对 SnO_2 产生大的影响, 而 Mn—O 键长比 V—O 键长和 Cr—O 键长都大, 相比较而言, Mn 较难与周围的 O 原子发生相互作用, 故掺 Mn 后对 SnO_2 结构产生的影响是很小的, 基本不改变 SnO_2 的半导体性质, 所以在 $\text{Sn}_7\text{MnO}_{16}$ 中费米面上没有出现自旋极化的情况, Mn 掺杂后体系不具有半金属性质.

为了更进一步了解 V、Cr、Mn 掺杂后对电子结构的影响, 图 3 给出了掺杂后分态密度图(PDOS). 比较图 3(a)、(b)、(c)可以看出过渡金属 V、Cr、Mn 掺杂后费米能级附近的自旋主要来源于 M 的 $3d$ 态, O 的 $2p$ 态也贡献很小一部分自旋. 比较与 V、Cr、Mn 最近邻的 O1、O2、O3, 发现掺杂后的 Cr—O 键长明显比相对应的 V—O 键长要短(表 1), 与 Cr 近邻的 O1、O2、O3 在费米面的自旋极化也明显强于 V 近邻的 O1、O2、O3(图 3), 由此可见表 1 的数据与图 3 的数据是相吻合的. 实际上, 由于键长的缩短, 有利于电子转移, 相互作用增强, 使得 Cr 周围 O 原子自旋极化要强于 V 周围的. 这说明在 Cr 掺杂过程中, 对近邻各 O 原子产生较大影响. 对于 Mn 元素掺杂 SnO_2 , 虽然 V、Cr、Mn 中 Mn 的原子半径最小, 但与之最近邻的 O 所成 Mn—O 键却是三者中最长的, 使得 Mn 周围最近邻的 O1、O2、O3 在费米面都没有发生自旋极化现象, 图 3(c)中 Mn 原子费米面的 $3d$ 态虽然出现自旋极化, 当相对于 V、Cr 而言要小得多, 而且临近的 O 原子几乎不发生相互作用,

所以在 $\text{Sn}_7\text{MnO}_{16}$ 的态密度图(图 2)看不见费米面的自旋极化现象. 这与表 1 中掺 Mn 体系结合能最小, 结构最稳定是相符的.

2.3 铁磁性

表 2 给出了掺杂后 V、Cr、Mn 的 $3d$ 态的电子布居数 Q , 并分别给出 $(1 \times 2 \times 2)$ 与 $(2 \times 2 \times 2)$ 两种超晶胞结构在掺杂情况下单个原子和晶胞的自旋以及总磁矩.

从表 2 可以看出, 每种结构的磁矩主要来源于掺杂元素 $3d$ 轨道电子的自旋极化, 只有一小部分来源于 O 原子 $2p$ 轨道. 表中计算数据表明, d 轨道电子布居数 Q 大的, 其对应结构的磁矩就比较大, 因此 d 轨道电子布居数决定了磁矩的大小, 而且过渡金属电子都有向 d 层电子转移的趋势. 金属半导体 SnO_2 未掺杂前是没有自旋产生的, 就是因为掺杂过渡金属破坏了价电子间的平衡, 从而使电子转移导致了自旋的形成. 在 $(1 \times 2 \times 2)$ 的掺杂结构(M 离子的摩尔浓度 12.5%)中每个临近 V、Cr、Mn 的 Sn 原子能提供的自旋为 $0.01\hbar$ 或 $0.02\hbar$, 临近 V、Cr、Mn 的 O 原子提供的自旋为 $-0.02\hbar$ 、 $-0.03\hbar$ 或 $-0.04\hbar$. V、Cr、Mn 掺杂 SnO_2 的总自旋分别为 0.47 、 1.01 和 $1.50\hbar$. $\text{Sn}_7\text{VO}_{16}$ 、 $\text{Sn}_7\text{CrO}_{16}$ 和 $\text{Sn}_7\text{MnO}_{16}$ 总磁矩分别是 $0.94\mu_B$ 、 $2.02\mu_B$ 和 $3.00\mu_B$. 其中每个 M(V、Cr、Mn) 离子贡献的磁矩分别是 $1.14\mu_B$ 、 $2.30\mu_B$ 、 $2.98\mu_B$, 在浓度为 12.5%时, M 离子掺杂 SnO_2 体系中, 本文上述结果和文献[11]中实验值符合较好. 从 V、Cr、Mn 掺杂 SnO_2 的总自旋以及总磁矩可以看出随着原子序数的增大, 其对应的自旋与磁矩也相应增大. 这主要是因为 d 层电子数的不断增加引起的, 并且随着原子半径的减小, 原子核对外层电子的作用力增大, 使得

表 2 掺杂结构 Sn₇MO₁₆(1×2×2)以及结构 Sn₁₅MO₃₂(2×2×2)的 3d 轨道电子布居数(Q)、自旋与总磁矩(μ)

Table 2 Electron population (Q) of the 3d orbitals, the spin and magnetic moments (μ) for the doped structures Sn₇MO₁₆ (1×2×2) and Sn₁₅MO₃₂ (2×2×2)

| | Q | Spin (ħ) | | μ/μ _B |
|--|----|---------------|---------|------------------|
| | | single atom | total | |
| Sn ₇ VO ₁₆ (Sn ₁₅ VO ₃₂) | Sn | 0.02 | 0.02 | 0.04 |
| | | (0.02) | (0.02) | (0.04) |
| | O | -0.02 | -0.12 | -0.24 |
| | | (-0.02) | (-0.12) | (-0.24) |
| | V | 3.20 | 0.57 | 0.57 |
| (3.19) | | (0.57) | (0.57) | (1.14) |
| total | | 0.47 | 0.94 | 1.12 |
| | | (0.47) | (0.94) | (0.94) |
| Sn ₇ CrO ₁₆ (Sn ₁₅ CrO ₃₂) | Sn | 0.01/0.02 | 0.06 | 0.12 |
| | | (0.03) | (0.03) | (0.06) |
| | O | -0.03/-0.04 | -0.20 | -0.40 |
| | | (-0.03/-0.04) | (-0.20) | (-0.40) |
| | Cr | 4.26 | 1.15 | 1.15 |
| (4.25) | | (1.15) | (1.15) | (2.30) |
| total | | 1.01 | 2.02 | 3.00 |
| | | (0.98) | (1.96) | (3.00) |
| Sn ₇ MnO ₁₆ (Sn ₁₅ MnO ₃₂) | Sn | 0.01 | 0.01 | 0.02 |
| | | (0.01) | (0.01) | (-0.02) |
| | O | 0 | 0 | 0 |
| | | (-0.02) | (-0.04) | (0.08) |
| | Mn | 5.28 | 1.49 | 1.49 |
| (5.23) | | (1.53) | (1.53) | (3.06) |
| total | | 1.50 | 3.00 | 3.12 |
| | | (1.50) | (3.00) | (3.00) |

The data without parentheses refer to (1×2×2) model; and the relevant values corresponding to (2×2×2) model are given in parentheses, The italic data are the experimental values from Ref.[11], corresponding to doping concentration of 6.25%.

d 电子活动性减弱, 而使得 Mn 上的 d 电子最多, 而 V 上的 d 电子最少, 相应的自旋也较少。

为考察 M 杂质浓度的影响, 本文用更大的 M 掺杂超原胞(2×2×2)(浓度 6.25%)进行计算, 相应计算数据列在表 2 对应括号内。计算结果表明: 晶胞结构扩大一倍后, 即杂质浓度由 12.5%变为 6.25%, 基本没有对其自旋和磁矩产生大的影响, 相对应的掺杂 M 离子磁矩贡献分别是 1.14μ_B、2.30μ_B、3.06μ_B, 可以看出掺杂浓度由 12.5%变为 6.25%后, M 离子 V 和 Cr 的磁矩保持不变, Mn 的磁矩由 2.98μ_B 变为 3.06μ_B。在掺杂浓度为 6.25%, 本文结果和文献[11]中的结果符合较好, 也和 M 离子掺杂金红石相 TiO₂ 的结果相近^[30]。当掺杂浓度由 12.5%变为 6.25%, M 离子磁矩变化不大, 说明两种结构还是相对稳定的。此外从表 2 中可以看出, 掺杂后的磁矩主要来自于

V、Cr、Mn 的 3d 轨道的电子极化, 当 O 原子的 2p 轨道贡献负磁矩的时候, 还有一小部分磁矩来自次近邻的 Sn 原子。值得注意的是, 在不同的条件下如不同的温度、衬底等, 其观测结果会相差很大^[10,27], 因此在比较时应特别小心。

3 结论

本文基于密度泛函第一性原理, 采用 GGA 近似方法, 对过渡金属(V, Cr, Mn)掺杂 SnO₂ 的电子结构及磁矩性质进行了研究。优化结果显示, O 原子有向过渡金属原子移动趋势, 从而使得过渡金属与 O 元素之间键长变短。过渡金属(V, Cr)掺杂后, 在费米能级附近产生明显的自旋极化现象: 自旋向上电子态出现峰值, 而自旋向下电子态出现带隙, 这表明 V, Cr 掺杂 SnO₂ 显示出半金属性质, 而 Mn 掺杂后没有显示出半金属性质。V、Cr、Mn 掺杂 SnO₂ 的(1×2×2), (2×2×2)结构后的总磁矩分别为 0.94μ_B、2.02μ_B、3.00μ_B 和 0.94μ_B、1.96μ_B、3.00μ_B。磁矩主要来源于过渡金属 3d 轨道的自旋极化, 当 O 原子出现负磁矩的时候, 还有很小一部分磁矩来源于临近过渡金属的 Sn 原子。

References

- Ohno, H. *Science*, **2008**, **281**: 951
- Wolf, S. A.; Awschalom, D. D.; Buhrman, R. A.; Daughton, J. M.; vonMolnar, S.; Roukes, M. L.; Chtchelkanova, A. Y.; Treger, D. M. *Science*, **2001**, **294**: 1488
- Prins, M. W. J.; Welters, W. J. J.; Weekamp, J. W. *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, **68**: 3650
- Tadeev, A. V.; Delabouglise, G.; Labeau, M. *Thin Solid Films*, **1999**, **337**: 163
- Comini, E.; Faglia, G.; Ferroni, M.; Ponzoni, A.; Vomiero, A.; Sberveglieri, G. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, **81**: 1869
- Kim, J. Y.; Park, J. H.; Park, B. G.; Noh, H. J.; Oh, S. J.; Yang, J. S.; Kim, D. H.; Bu, S. D.; Noh, T. W.; Lin, H. J.; Hsieh, H. H.; Chen, C. T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2002**, **41**: 237
- Chopra, L. S.; Major, K.; Pandya, D. K. *Thin Solid Films*, **1983**, **102**: 1
- Ogale, S. B.; Choudhary, R. J.; Buban, J. P.; Lofland, S. E.; Shinde, S. R.; Kale, S. N.; Kulkarni, V. N.; Higgins, J.; Lanci, C.; Simpson, J. R.; Browning, N. D.; Das Sarma, S.; Drew, H. D.; Greene, R. L.; Venkatesan, T. *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, **91**: 77205
- Coey, J. M. D.; Douvalis, A. P.; Fitzgerald, C. B.; Venkatesan, M. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, **84**: 1332
- Jia, R. J.; Peng, T. J.; Sun, H. J.; Liu, H. F. *Fine Chemicals*, **2008**, **25**: 1 [贾锐军, 彭同江, 孙红娟, 刘海峰. *精细化工*, **2008**, **25**: 1]

- 11 Wang, X. L.; Dai, Z. X.; Zeng, Z. *J. Phys. -Condes. Matter*, **2008**, **20**: 045214
- 12 Deng, Z. H.; Yan, J. F.; Zhang, F. C.; Wang, X. W.; Xu, J. P.; Zhang, Z. Y. *Acta Photonica Sinica*, **2007**, **36**: 110
- 13 Van Komen, C.; Thurber, A.; Reddy, K. M.; Hays, J.; Punnoose, A. *J. Appl. Phys.*, **2008**, **103**: 07D141
- 14 Hohenberg, P. C.; Kohn, W. *Phys. Rev. B*, **1964**, **136**: 864
- 15 Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A*, **1965**, **140**: 1133
- 16 Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B*, **1990**, **41**: 7892
- 17 Zheng, G.; Clark, S. J.; Brand, S.; Abram, R. A. *J. Phys. -Condes. Matter*, **2004**, **16**: 8609
- 18 Zheng, G.; Clark, S. J.; Tulip, P.; Brand, S.; Abram, R. A. *J. Chem. Phys.*, **2005**, **123**: 024904
- 19 Zheng, G.; Clark, S. J.; Brand, S.; Abram, R. A. *Phys. Rev. B*, **2006**, **74**: 165210
- 20 Guo, J. Y.; Zheng, G.; He, K. H.; Chen, J. Z. *Acta Phys. Sin.*, **2008**, **57**: 3740 [郭建云, 郑广, 何开华, 陈敬中. *物理学报*, **2008**, **57**: 3740]
- 21 He, K. H.; Zheng, G.; Chen, G.; Lü, T.; Ji, G. F. *Chin. J. High Pressure Phys.*, **2007**, **21**: 299 [何开华, 郑广, 陈刚, 吕涛, 姬广富. *高压物理学报*, **2007**, **21**: 299]
- 22 He, K. H.; Zheng, G.; Chen, G.; Wan, M.; Ji, G. F. *Solid State Communications*, **2007**, **144**: 54
- 23 Segall, M. D.; Lindan, P. L. D.; Probert, M. J.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Clark, S. J.; Payne, M. C. *J. Phys. -Condes. Matter*, **2002**, **14**: 2717
- 24 Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, **77**: 3865
- 25 Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B*, **1976**, **13**: 5188
- 26 Zainullina, V. M. *Physica B*, **2008**, **403**: 4020
- 27 Zhang, J.; Skomski, R.; Yue, L. P.; Lu, Y. F.; Sellmye, D. J. *J. Phys. -Condes. Matter*, **2007**, **19**: 256204
- 28 Hong, N. H.; Sakai, J.; Prellier, W.; Hassini, A. *J. Phys. -Condes. Matter*, **2005**, **17**: 1697
- 29 Kimura, H.; Fukumura, T.; Kawasaki, M.; Inaba, K.; Hasegawa, T.; Koinuma, H. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, **80**: 94
- 30 Errico, L. A.; Renteria, M.; Weissmann, M. *Phys. Rev. B*, **2005**, **72**: 184425