

氧空位对 Co 掺杂 TiO_2 稀磁半导体中杂质分布和磁交换的影响*

孙运斌 张向群 李国科 杨海涛 成昭华†

(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100190)

(2011 年 3 月 21 日收到; 2011 年 5 月 17 日收到修改稿)

本文使用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了 Co 掺杂 TiO_2 稀磁半导体中氧空位对体系能量和磁性的影响. 通过对总能量的计算发现当引入氧空位后近邻杂质体系能量高于均匀掺杂体系, 同时氧空位易在 Co 近邻位置富集. 进而发现氧空位的存在及其占位可以影响 Co 离子间的磁交换, 近邻 Co 离子体系下氧空位的引入使 Co 离子间的铁磁耦合减弱; 非近邻 Co 离子体系下, 底面氧空位使 Co 离子间呈反铁磁耦合而顶点氧空位使 Co 离子间呈铁磁耦合. 总之, 氧空位的存在对 Co 掺杂 TiO_2 材料的能量及磁性都有较大影响.

关键词: 稀磁半导体, 氧空位, 双交换

PACS: 75.50.Pp, 75.30.Hx, 61.72.jd

1 引言

稀磁半导体 (DMS) 材料因其在自旋电子学器件中具有极大的潜在应用价值而受到广泛的关注, [1] 最初被广泛研究的是过渡金属掺杂的 Si, Ge 等单质半导体或 II-VI 族及 III-V 族等化合物半导体材料, 这类材料在掺入 Mn 等过渡金属杂质后会在低温下表现出磁性, 因而得到理论和实验的广泛关注 [1–3]. 然而这类材料居里温度均低于室温, 而获得室温铁磁性是 DMS 材料能得以广泛应用的关键之一 [4]. 2001 年, Matsumoto 等人在 Co 掺杂的锐钛矿 TiO_2 材料中发现了居里温度高达 400 K 的铁磁性 [5], 而后通过实验手段在多种过渡金属掺杂的 TiO_2 材料中都观察到了室温铁磁性 [6–8]. 但对这类材料中室温铁磁性的起源一直未能有很好的解释. 实验表明氧空位 (V_O) 对与室温铁磁性的形成具有重要作用. 通过改变生长或退火过程中的氧分压, 可以调节样品中 V_O 的浓度, 有实验指出 Co 掺杂 TiO_2 薄膜仅在缺氧环境下退火后具有室温铁磁性 [9]. 对于这一类材料中存在的室温铁

磁性是否属于 Co 掺杂而导致的本征磁性这一问题也存在争议. 部分研究发现 Co 掺杂 TiO_2 DMS 材料具有与金属 Co 相近的磁行为, 或在材料中观测到的 Co 团簇的形成, 表明室温铁磁性可能源于材料中形成的 Co 团簇 [10,11]; 另一些研究则认为在具有室温铁磁性的 Co 掺杂 TiO_2 DMS 材料中不存在金属态 Co [12,13]. 除薄膜样品外, 本组还通过光学浮区方法生长了 Fe, Co 掺杂的 TiO_2 单晶样品, 除具有室温铁磁性外在低温下还发现具有磁晶各向异性 [14]. 通过基于密度泛函理论的第一性原理计算手段, 可以研究此类材料中杂质间交换作用机理以及 V_O 对磁性的影响. Chen 等人发现在 Fe 掺杂的 TiO_2 体系中 V_O 的存在能够使体系的铁磁交换得到增强 [15]. 同样, Co 掺杂 TiO_2 材料的磁性也受到 V_O 的极大影响 [16,17]. V_O 的引入使 Co^{4+} 被还原为 Co^{2+} 或 Co^{3+} , 同时 V_O 的位置会对 Co 离子的电子态产生影响, 进而导致其磁性的改变. 由于大多数实验表明 Co 掺杂 TiO_2 样品中的 Co 离子处于 +2 价或处于 0 价和 +2 价混合状态 [12,18,19], 使得对 1:1 浓度 Co- V_O 共掺杂体系下杂质间的磁交

* 国家重点基础研究发展计划 (973 项目)(批准号: 2010CB934202) 和国家自然科学基金资助的为课题.

† E-mail: zhcheng@aphy.iphy.ac.cn

换机理进行研究格外重要,而以往对 Co 离子间磁耦合的研究均针对不含 V_O 或 V_O 浓度较低体系进行,无法准确描述 +2 价 Co 离子间的磁耦合情况.在本文中,我们对 V_O 的引入导致的 Co 离子间磁交换作用的改变进行了深入的研究.

2 计算方法

我们计算所采用的软件是基于平面波赝势方法的第一性原理计算软件 VASP^[20]. 计算中采用了投影扩充波 (PAW) 赝势和局域自旋密度近似 (LSDA)^[21]. 计算所采用的平面波截断能量为 500 eV, 电子态计算收敛的判定标准为两次自洽循环间的能量差小于 1×10^{-6} eV. 初始结构为包含 32 个 Ti 离子和 64 个 O 离子的 $2 \times 2 \times 4$ 金红石型 TiO_2 超晶格, 倒易空间采用 $3 \times 3 \times 3$ 的 Gamma-Center k 点. 对未掺杂的初始结构以及每个掺杂结构, 我们都使用共轭梯度算法进行了结构优化, 使每个离子受力小于 0.01 eV/Å.

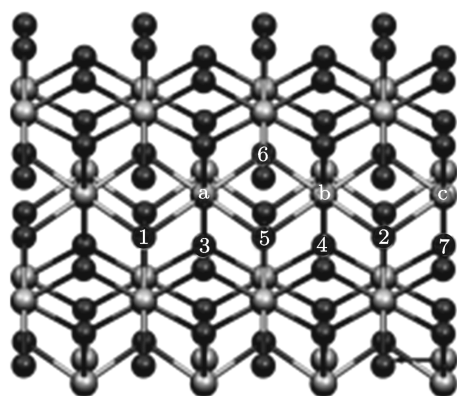


图 1 金红石型 TiO_2 结构, 黑球代表氧离子, 灰球代表钛离子. 字母 a, b 和 c 代表 Co 离子掺杂的位置, 数字 1—7 代表氧缺陷形成的位置

金红石型 TiO_2 材料的晶格是具有 $P4_2/mnm$ 结构的四方晶格. 晶格中包含位于 $(0, 0, 0)$ 和 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 两个位置的 Ti 离子和位于 $(1 \pm u, 1 \pm u, 0)$ 和 $(1/2 \pm u, 1/2 \pm u, 1/2)$ 的四个 O 离子. 每个 Ti 离子位于六个 O 离子所构成的八面体中心位置. 其中两个 O 离子与 Ti 离子间的键长略大于其他四个 Ti 离子, 分别称为顶点 O 离子和底面 O 离子. 通过优化, 我们得到的晶格结构为 $a = 4.59$ Å, $b = 4.59$ Å, $c = 2.92$ Å, $u = 0.304$, 这与实验测得的数据基本符合^[22]. 顶点 O 离子和底面 O 离子到 Ti 离子的

距离分别为 1.973 Å 和 1.938 Å. 通过将超晶格结构中特定位置的 Ti 离子替换为 Co 离子以及移去特定位置处的 O 离子, 可以在超晶格中引入 Co 离子和 V_O . 在计算中被替代的 Ti 离子和去掉的 O 离子在图 1 中分别用字母 a, b, c 和数字 1—7 进行了标识. 为研究 Co 离子间的交换相互作用, 我们在体系中同时引入两个替代位 Co 离子; 由于在这一体系中可能存在的 Co 离子和 V_O 位置过多, 很难一一进行计算, 因此我们只考虑了在 z 方向上 Co 杂质分别替代相隔一个和两个原胞距离的 Ti 离子这样两个典型结构, 记为 (Co^a, Co^b) 和 (Co^a, Co^c) , 并在这两个结构的基础上在 Co 离子近邻位置引入 V_O 形成 $Co^2V_O^2$ 结构 $((Co^a, Co^b, V_O)$ 和 $(Co^a, Co^c, V_O))$. 通过比较 Co^2 体系与相应的 $Co^2V_O^2$ 体系的能量、电子态、磁矩分布来研究 V_O 对于 Co 离子电子态以及两个 Co 离子间交换作用的影响.

3 结果和讨论

3.1 总能量和交换积分

对这些体系总能量的计算结果如表 1 所示. 在不含 V_O 时, (Co^a, Co^b) 体系的总能量较 (Co^a, Co^c) 体系低 0.5 eV; 引入 V_O 后, $(Co^a, Co^b, V_O^1, V_O^2)$ 和 $(Co^a, Co^b, V_O^3, V_O^4)$ 体系的能量都较高, 但 $(Co^a, Co^b, V_O^5, V_O^6)$ 体系具有较低的能量. (Co^a, Co^c, V_O) 体系都具有远低于 $(Co^a, Co^b, V_O^1, V_O^2)$ 和 $(Co^a, Co^b, V_O^3, V_O^4)$ 体系的能量, 能量差在 0.35 eV 以上. 这表明在不含 V_O 时, Co 离子间能够通过形成杂质对降低能量, 而在引入 V_O 后形成杂质对不会带来能量的降低; $(Co^a, Co^b, V_O^5, V_O^6)$ 体系具有较低的能量显示 V_O 易于在 Co 离子近邻位置处富集. 通过对比铁磁态和反铁磁态的能量, 我们发现在不含氧缺陷时, (Co^a, Co^b) 体系具有较大的交换积分 $J = E_{AFM} - E_{FM} = 107$ meV; 而当引入非共有底面 V_O 或顶点 V_O 后 $((Co^a, Co^b, V_O^1, V_O^2)$ 和 $(Co^a, Co^b, V_O^3, V_O^4))$, J 降低到 43 meV 和 42 meV, 引入两个共有底面 V_O 后 $((Co^a, Co^b, V_O^5, V_O^6))$ J 降低到 7 meV. 对于两个 Co 离子不为最近邻的 (Co^a, Co^c) 体系, 当不存在 V_O 时 $J = 10$ meV; 引入不同位置的 V_O 可以导致 Co 杂质间处于反铁磁或铁磁耦合, $(Co^a, Co^c, V_O^5, V_O^2)$, $(Co^a, Co^c, V_O^1, V_O^2)$ 和 $(Co^a, Co^c, V_O^3, V_O^7)$ 体系对应的 J 分别

为 -11 meV, -2 meV 和 7 meV. 这些能量的变化与引入 V_O 所导致的电子态改变有关, 因此在下文中我们将结合各个体系的电子态对这一现象的成因作更详细的讨论.

我们将形成能定义为

$$E^S(\text{Co}, V_O) = E(\text{Co}_n \text{Ti}_{32-n} \text{O}_{64-m}) + n\mu^b(\text{Ti}) - n\mu^b(\text{Co}) - m\mu^m(\text{O}) - E(\text{Ti}_{32}\text{O}_{64}),$$

其中 $E(\text{Co}_n \text{Ti}_{32-n} \text{O}_{64-m})$ 掺杂体系计算所得的基

态总能量, 而 $\mu^b(\text{Ti})$, $\mu^b(\text{Co})$ 与 $\mu^m(\text{O})$ 分别为 Ti, Co 与 O 的化学势, 三种材料的化学势分别定义为 hcp 结构 Ti 与 Co 块体及 O_2 分子化学环境中单个 Ti, Co 及 O 原子的能量, $E(\text{Ti}_{32}\text{O}_{64})$ 为未掺杂体系计算所得的基态总能量. 计算结果如表 1 所示, 由于 Co 离子及 V_O 位置对体系总能量有较大影响, Co 离子及 V_O 相对位置不同的体系的形成能也有较大差别. 所有这些体系均具有较高的形成能, 表明在 TiO_2 材料中掺杂 Co 离子及形成 V_O 从能量上来看并不是稳定的.

表 1 不同位置 Co 杂质与氧缺陷掺杂 TiO_2 体系的铁磁态能量、反铁磁态能量、总磁矩、Co 原子磁矩和对磁性贡献最大的 O 和 Ti 的磁矩

Co 位置	V_O 位置	E_{FM}/eV	E_{AFM}/eV	形成能/eV	总磁矩 (μ_B)	Co ^a 磁矩 (μ_B)	Co ^b 磁矩 (μ_B)	O 磁矩 (μ_B)	Ti 磁矩 (μ_B)
a, b	—	-914.662	-914.555	14.896	1.96	0.61	0.61	0.22	0.00
	1, 2	-897.565	-897.522	21.517	2.32	0.84	0.84	0.18	0.10
	3, 4	-897.293	-897.251	21.789	2.29	0.91	0.91	0.05	0.06
	5, 6	-898.129	-898.122	20.953	6.00	2.30	2.30	0.10	0.02
a, c	—	-914.166	-914.156	15.392	1.93	0.64	0.64	0.04	0.01
	5, 2	-898.042	-898.053	21.029	2.20	0.87	0.87	0.07	0.03
	1, 2	-897.990	-897.992	21.090	2.06	0.82	0.82	0.06	0.01
	3, 7	-898.029	-898.022	21.053	2.12	0.86	0.86	0.04	0.03

3.2 V_O 对近邻杂质体系电子态及电荷分布的影响

图 2 为 $(\text{Co}^a, \text{Co}^b)$ 体系及 $((\text{Co}^a, \text{Co}^b, V_O))$ 体系的总态密度与 Co 离子态密度. 由于该体系下总态密度与 Co 离子态密度间相差较大, 我们将 Co 离子态密度放大了十倍以便于观察. 图 2(a) 为 $(\text{Co}^a, \text{Co}^b)$ 体系的总态密度与 Co 离子态密度, 从图中可以看出, 在不包含 V_O 时, Co 离子呈 $+4$ 价, 电子填充状态为 $3d^5$, t_{2g} 态发生了分裂, 磁矩主要源自 t_{2g} 少数态未被占据的空穴. 由于 Co 离子的 t_{2g} 态具有和 O 离子的 p 态相近的能量, Co 与 Co 之间可以通过 O 离子作为媒介形成双交换作用, 使这一体系中 Co 杂质间呈铁磁耦合且具有较大的交换积分. 图 2(b) 和 (c) 分别是两个 Co 离子同时具有非共有的底面和顶点 V_O 两个体系 $((\text{Co}^a, \text{Co}^b, V_O^1, V_O^2))$ 和 $((\text{Co}^a, \text{Co}^b, V_O^3, V_O^4))$ 的态密度. 两个体系具有相似的电子态: 费米面位于导带底位置, Co^{4+} 被还原为 Co^{2+} , t_{2g} 态与 e_g 低能态的自旋多数组分被完全占据, 自旋少数组分在费米面位置存在半满态. 由于 Co 离子半满态与 O 离子电子态能量差距的增

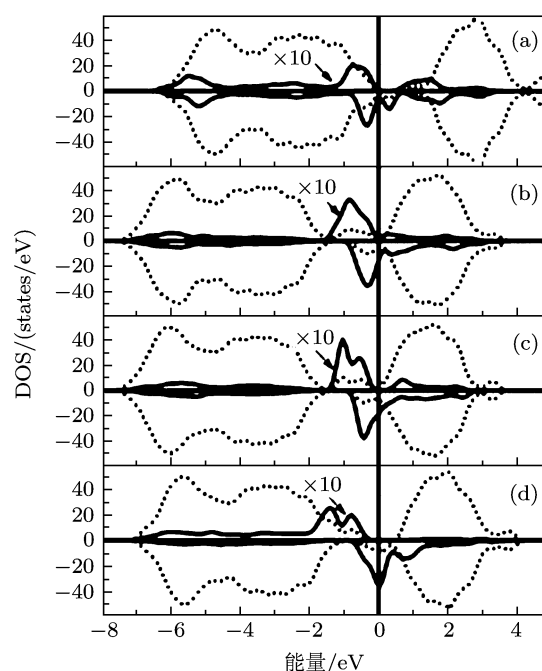


图 2 (a) $(\text{Co}^a, \text{Co}^b)$ 体系和 (b) $(\text{Co}^a, \text{Co}^b, V_O^1, V_O^2)$, (c) $(\text{Co}^a, \text{Co}^b, V_O^3, V_O^4)$, (d) $(\text{Co}^a, \text{Co}^b, V_O^5, V_O^6)$ 体系的总态密度 (虚线) 以及 Co 离子分态密度 (实线)

大, 导致 Co 与 O 间电荷传递变的困难, 因此 Co 离子间交换耦合能相对不含 V_O 时有所降低. 由

图 2(d) 所示的 ($\text{Co}^a, \text{Co}^b, V_O^5, V_O^6$) 体系态密度可以发现, 由于 Co 离子间两个共同的近邻 O 离子的缺失, 导致晶场被严重破坏, 晶场能低于交换作用能使 Co 离子由低自旋态转变为高自旋态. ($\text{Co}^a, \text{Co}^b, V_O^5, V_O^6$) 体系中 Co 离子的电子态具有较 ($\text{Co}^a, \text{Co}^b, V_O^1, V_O^2$) 和 ($\text{Co}^a, \text{Co}^b, V_O^3, V_O^4$) 体系更低的能量, 即 Co 电子态与 O 电子态间的能量差降低, 但由于两个 Co 离子间缺少 O 离子作为电荷传递的媒介, 导致两个 Co 离子间的磁耦合强度大大降低.

为研究电荷的空间分布对体系磁交换的影响, 我们计算了 (Co^a, Co^b) 和 ($\text{Co}^a, \text{Co}^b, V_O$) 体系中能量范围在费米面以下 0.5 eV 到费米面这一区间内的空间电荷密度. 图 3 为 (110) 面上这一能量区间内的电荷分布. 由图 3(a) 所示 (Co^a, Co^b) 体系电荷密度分布中可以看出, 当不存在 V_O 时, Co 离子的近邻 O 离子所处的位置处电荷密度较大, 位于两个 Co 离子中间的 O 离子位置处电荷密度明显高于其他四个近邻 O 离子位置, 显示出 Co 离子电子态与 O 离子电子态间有较强的杂化, Co 离子间可以通过 O 离子作为媒介形成双交换相互作用, 从而

具有较强的铁磁耦合. 图 3(b) 所示 ($\text{Co}^a, \text{Co}^c, V_O^1, V_O^2$) 体系电荷密度分布中, 由于 V_O 的影响, Co 离子和 V_O 连线方向的电荷密度明显高于与其垂直的方向, 而 V_O 对侧位置的 O 离子电子态与 Co 形成较强的杂化, 电荷密度较大, 而另两个底面 O 离子位置处电荷密度分布较小, 显示出电荷空间分布对氧缺陷位置的敏感性. 在图 3(c) 所示 ($\text{Co}^a, \text{Co}^b, V_O^3, V_O^4$) 体系电荷密度分布中, 由于 V_O 的引入导致 Co 离子电子态能量与 O 离子电子态能量差距增大, O 位置处的电荷密度明显降低, 表明 Co 与 O 之间的杂化降低, 这将导致 Co 与 Co 间交换作用降低. 而在图 3(d) 所对应的 ($\text{Co}^a, \text{Co}^b, V_O^5, V_O^6$) 体系中, 可以看出引入 V_O 的位置即位于两个 Co 离子之间的空间位置处电荷的分布比较高, 电子态有交叠的趋势, 这使得两个 Co 离子可以通过直接交换形成铁磁耦合, 但由于过大的离子间距, 这一交换作用十分微弱. 由此可见, 近邻 Co 离子情况下, Co 离子电子态与 O 离子电子态杂化, 并通过 O 离子作为媒介在两个 Co 离子间形成双交换作用是两个 Co 离子间具有较强铁磁耦合的关键.

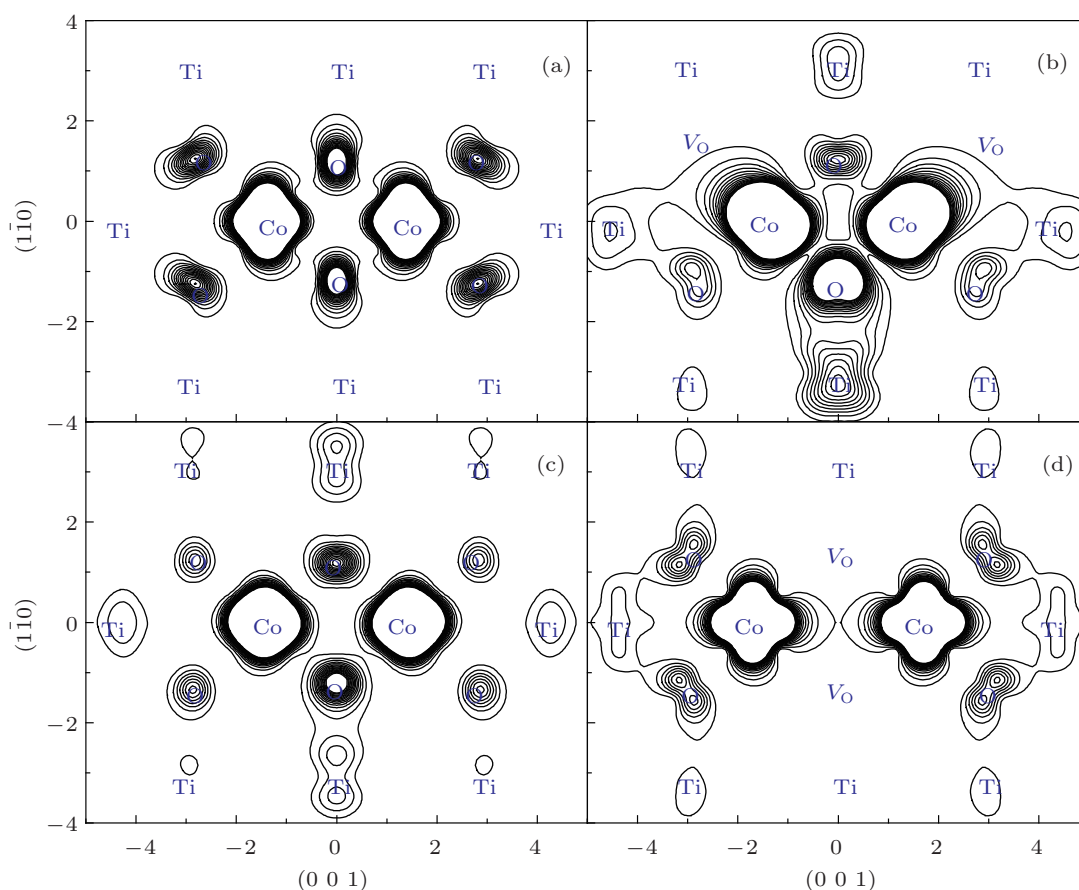


图 3 (a) (Co^a, Co^b) 体系和 (b) ($\text{Co}^a, \text{Co}^b, V_O^1, V_O^2$), (c) ($\text{Co}^a, \text{Co}^b, V_O^3, V_O^4$), (d) ($\text{Co}^a, \text{Co}^b, V_O^5, V_O^6$) 体系费米面以下 0.5 eV 到费米面能量范围内电子在 (110) 面上的分布 ((c) 中 V_O 位于 (110) 面外 Co 离子正上方位置)

3.3 V_O 对非近邻杂质体系电子态及电荷分布的影响

对于 (Co^a, Co^c) 及 (Co^a, Co^c, V_O) 体系而言, V_O 位置对体系磁交换的影响较为复杂. 当引入不同位置的 V_O 后, Co 离子间可能转变为反铁磁耦合或保持铁磁耦合. 对照图 1 发现当 V_O 位于 Co 离子所在氧八面体底面位置时 $((Co^a, Co^c, V_O^5, V_O^2), (Co^a, Co^c, V_O^1, V_O^2))$ Co 离子间呈反铁磁耦合; 而当 V_O 位于 Co 离子所在氧八面体顶点位置时 $((Co^a, Co^c, V_O^3, V_O^7))$ Co 离子间呈铁磁耦合. 图 4 为 (Co^a, Co^c) 和 (Co^a, Co^c, V_O) 体系的总态密度和 Co 离子态密度. 当存在 V_O 时, (Co^a, Co^c, V_O) 体系中的 Co 离子的价态同样由 +4 价还原为 +2 价. 由图 4(b) 和 (c) 中可以看出, 在 $(Co^a, Co^c, V_O^5, V_O^2)$ 和 $(Co^a, Co^c, V_O^1, V_O^2)$ 体系中, 当 V_O 位于 Co 所在氧八面体底面时, 自旋少数态中 e_g 低能态能量高于 t_{2g} 态, 形成 $t_{2g}^6 e_g^1$ 状态, 自旋多数态与自旋少数态中均不存在半满态, 因此难以形成双交换作用^[23], 超交换使 Co 与 Co 之间呈反铁磁耦合. 而由图 4(d) 中可以看出当 V_O 位于顶点时, 由于顶点位置的 O 与 Co 之间具有更大的距离, 自旋少数态中 e_g 低能态与 t_{2g} 态能量相当, 因此 e_g 低能态被部分占据, 同时 t_{2g} 态也产生部分空穴, 形成 $t_{2g}^{6-\delta} e_g^{1+\delta}$ 状态. 自旋少数态在费米面附近存在半满态使得 Co 离子间可以通过 O-Ti-O 进行电荷传递从而形成铁磁双交换耦合. 以往的工作倾向于认为在这类过渡金属掺杂 TiO_2 材料中 V_O 的引入导致磁性离子间铁磁耦合增强^[15-17]; 但我们进一步考虑到近邻 V_O 在磁性离子所处氧八面体中所处位置的变化后发现在特定情况下 V_O 的引入也能够导致磁性离子间铁磁耦合的减弱或使磁性离子间变为反铁磁耦合.

(Co^a, Co^c) 和 (Co^a, Co^c, V_O) 体系磁交换也受到电荷密度空间分布的影响. 图 5 为 (110) 面上费米面以下 0.5 eV 到费米面这一能量范围内的电荷密度分布, 从图 5(a) 中可以看出, 当不存在 V_O 时, (Co^a, Co^c) 体系中 Co 离子近邻 O 离子位置处具有较大的电荷密度分布, 两个 Co 离子中间的 Ti 离子位置处具有少量的电荷占据. 而当引入 V_O 后, Co 近邻 O 位置电荷密度降低并对 V_O 位置较为敏感, 在图 5(b) 所示 $(Co^a, Co^c, V_O^5, V_O^2)$ 体系电荷密度分布中, 可以看到由于同时失去两个近邻 O 离子造

成的晶场严重破坏, 位于两个 Co 之间的 Ti 离子位置处具有较大的电荷密度. 尽管 O 离子位置处电荷密度大大降低, 但 Ti 位置处电荷占据态的出现降低占据了电子在两个 O 离子间传递的势垒, 部分抵消了 O 离子与 Co 离子间杂化减弱对交换作用带来的影响, 因此体系仍然具有较大的耦合能. 而对 $(Co^a, Co^c, V_O^1, V_O^2)$ 体系来说, Ti 离子位置处电荷密度较低, 使 Co 离子间的磁耦合很微弱 (图 5(c)). 图 5(d) 所示 $(Co^a, Co^c, V_O^3, V_O^7)$ 体系也显示了 Ti 离子位置处具有较大的电荷分布. 由此可以发现, Co 离子在费米面附近的电子态密度与位于两个 Co 离子之间的 O-Ti-O 位置处的电荷空间分布对均匀分布 Co 离子间的交换起关键作用. 另一个值得注意的现象是由于 V_O 的引入导致费米面升高, 在 (Co^a, Co^b, V_O) 和 (Co^a, Co^c, V_O) 两类体系中, 一部分在 (Co^a, Co^b) 和 (Co^a, Co^c) 体系下无法被占据的 Ti 离子所处的位置处出现了一定的电荷密度分布, 表明 V_O 的引入使部分 Ti 离子也被还原, 这可能是实验中富含氧缺陷的样品具有较低电阻率的原因^[24].

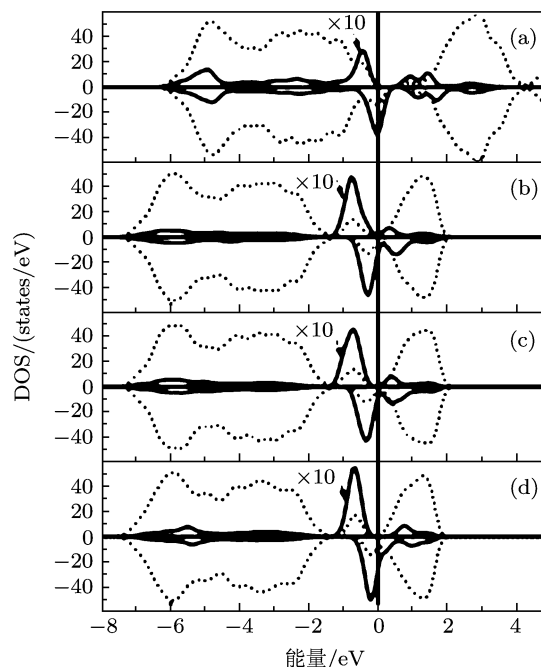


图 4 (a) (Co^a, Co^c) 体系和 (b) $(Co^a, Co^c, V_O^5, V_O^2)$, (c) $(Co^a, Co^c, V_O^1, V_O^2)$, (d) $(Co^a, Co^c, V_O^3, V_O^7)$ 体系的总态密度 (虚线) 以及 Co 离子分态密度 (实线)

3.4 V_O 对体系总能量的影响

V_O 对体系总能量所产生的影响可以通过分析引入 V_O 后体系态密度的变化来确定. 由图 2(a) 中可以看出, 对于 (Co^a, Co^b) 体系, Co 离子的 t_{2g} 态

发生劈裂, 近邻 Co 离子通过 O 离子形成杂化态导致被占据态能量降低; 而图 4(a) 则未显示出 t_{2g} 态产生明显劈裂, 即杂质间不存在较强的杂化, 因此 $(\text{Co}^a, \text{Co}^b)$ 体系的总能量低于 $(\text{Co}^a, \text{Co}^c)$ 体系. 而由图 2(b), (c) 中可以看出, 当 V_O 存在时, Co 离子与 O 电子态能量差增大, Co 离子间的电子态杂化减弱, 在 $(\text{Co}^a, \text{Co}^b, V_O)$ 体系中 Co 与 O 形成杂化态带来的能量降低有限另一方面, V_O 的引入导致 Co 离子电荷占据数提高, 更高的局域电荷密度导致 Co 与 O 间的库仑排斥势提高, 更低的电子态杂化能量收益和更高的近邻杂质库仑排斥势导致具有近邻 Co 离子结构的 $(\text{Co}^a, \text{Co}^b, V_O)$ 体系的总能量高于 $(\text{Co}^a, \text{Co}^c, V_O)$ 体系. 由图 2(d) 中可以看出, 在 $(\text{Co}^a, \text{Co}^b, V_O^1, V_O^2)$ 体系中, 由于 V_O 在 Co 附

近富集, Co 离子和 O 离子之间的库仑排斥势大大降低, 因此 Co 离子电子态具有较低的能量, 总能量相对于 $(\text{Co}^a, \text{Co}^b, V_O^1, V_O^2)$ 体系降低约 0.56 eV. 值得注意的是, 由于 Ti 离子位置电荷密度较小, 在 $(\text{Co}^a, \text{Co}^c, V_O^5, V_O^2)$ 体系下, 两个 V_O 位于同一个 Ti 的近邻位置上并未带来较大的能量降低, 表明 V_O 富集于 Co 近邻位置更能有效降低体系的总能量. 通过以上分析, 我们认为当不存在氧缺陷时, Co 离子间可以通过少量杂质形成杂质对来获得更低的能量; 而在含有大量氧缺陷时, 杂质对的形成无法带来更低的能量, 而获得较低能量的途径是 V_O 在杂质位置的富集. V_O 的富集导致了杂质位置局域结构的改变, 易于使 Co 离子析出成为金属团簇.

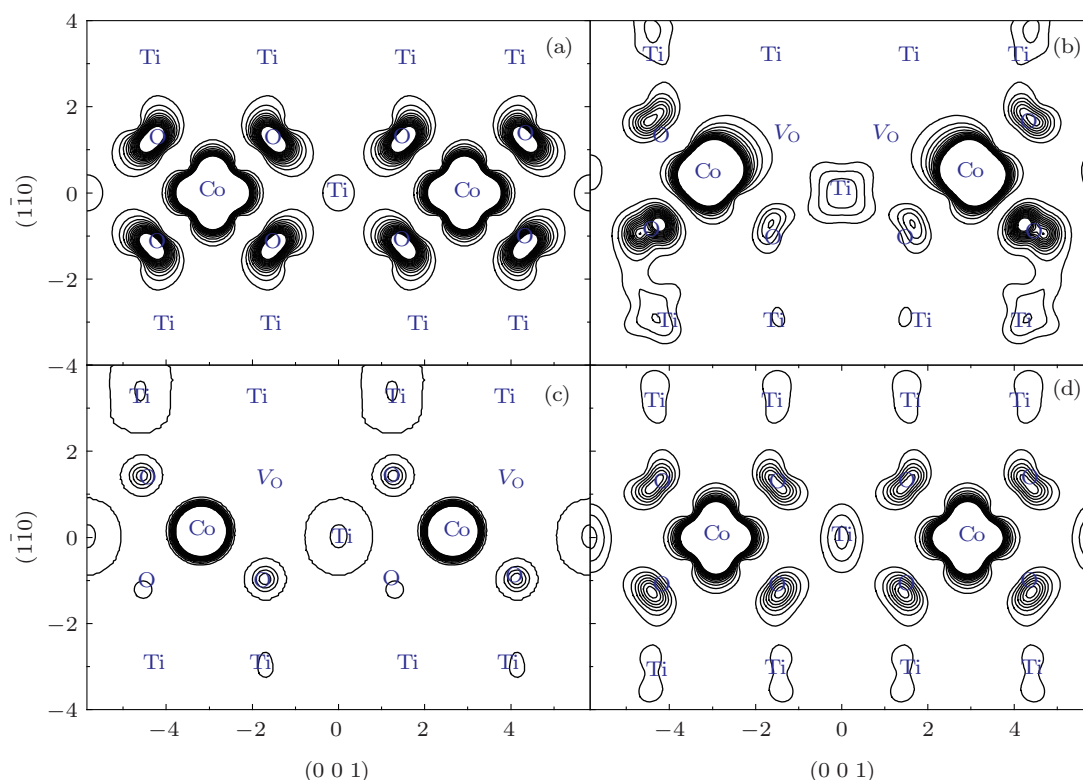


图 5 (a) $(\text{Co}^a, \text{Co}^c)$ 体系和 (b) $(\text{Co}^a, \text{Co}^c, V_O^5, V_O^2)$, (c) $(\text{Co}^a, \text{Co}^c, V_O^1, V_O^2)$, (d) $(\text{Co}^a, \text{Co}^c, V_O^3, V_O^7)$ 体系费米面以下 0.5 eV 到费米面能量范围内电子在 (110) 面上的分布, ((d) 中 V_O 位于 (110) 面外 Co 离子正上方位置)

4 结论

通过对具有互为最近邻近邻的 Co 离子和均匀分散的 Co 离子两种不同微观结构的 Co 掺杂 TiO_2DMS 进行计算, 我们发现在 Co 离子互为最近邻时能够形成较强的铁磁耦合, 引入 V_O 后 Co

离子电子态和 O 离子电子态间的能量差升高, 导致 Co 离子间磁交换的减弱. 在 Co 离子均匀分散体情况下, 各个体系内 Co 离子间的磁耦合均较弱, 在不同置 V_O 的作用下可以处于铁磁或反铁磁耦合状态, 表明均匀掺杂的 Co 离子间很难形成室温下稳定的铁磁耦合. 因此, 我们认为 Co 均匀掺杂

的 TiO_2DMS 在低温下可能具有铁磁性, 但试验中观测到的室温铁磁性更可能源自 Co 富集区域内近邻 Co 离子间的交换作用或杂质相的产生. 从能量上来看, V_{O} 的存在一方面导致体系无法通过近

邻 Co 离子形成杂质对降低能量, 另一方面 V_{O} 易于在杂质近邻位置富集, 从而改变杂质所处位置的局域结构, 导致体系中杂质团簇的出现.

-
- [1] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
 - [2] Park Y D, Hanbichi A T, Erwin S C, Hellberg C S, Sullivan J M, Mattson J E, Ambrose T F, Wilson A, Spanos G, Jonker B T 2002 *Science* **295** 651
 - [3] Lin Q B, Li R Q, Zeng Y Z, Zhu Z Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 873 (in Chinese) [林秋宝, 李仁全, 曾永志, 朱梓忠 2006 物理学报 **55** 873]
 - [4] Coey J M D 2006 *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **10** 83
 - [5] Matsumoto Y, Murakami M, Shono T, Hasegawa T, Fukumura T, Kawasaki M, Ahmet P, Chikyow T, Koshihara S, Koinuma H 2001 *Science* **291** 854
 - [6] Balcells L, Frontera C, Sandiumenge F, Roig A, Martínez B 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89**, 122501
 - [7] Wang Z J, Tang J K, Zhang H G, Golub V, Spinu L, Tung L D 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 7381
 - [8] Park W K, Ortega-Hertogs R J, Moodera J S, Punnoose A, Seehra M S 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 8093
 - [9] Manivannan A, Glaspell G, Dutta P, Seehra M S 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 10D325
 - [10] Kim D H, Yang J S, Kim Y S, Kim D W, Noh T W, Bu S D, Kim Y W, Park Y D, Pearson S J, Jo Y, Park J G 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4574
 - [11] Kang S H, Quynh H N T, Yoon S G, Kim E T, Lee Z, Radmilovic V 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 102504
 - [12] Shutthanandan V, Thevuthasan S, Heald S M, Droubay T, Engelhard M H, Kaspar T C, McCready D E, Saraf L, Chambers S A, Mun B S, Hamdan N, Nachimuthu P, Taylor B, Sears R P, Sinkovic B 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4466
 - [13] Song H Q, Chen Y X, Ren M J, Ji G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 369 (in Chinese) [宋红强, 陈延学, 任妙娟, 季刚 2003 物理学报 **54** 369]
 - [14] Li G K, Zhang X Q, Wu H Y, Huang W G, Jin J L, Sun Y, Cheng Z H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3551
 - [15] Chen J, Rulis P, Ouyang L, Satpathy S, Ching W Y 2006 *Phys. Rev. B* **74** 235207
 - [16] Weng H M, Yang X P, Dong J M, Mizuseki H, Kawasaki M, Kawazoe Y 2004 *Phys. Rev. B* **69** 125219
 - [17] Yan W S, Sun Z H, Pan Z Y, Liu Q H, Yao T, Wu Z Y, Song C, Zeng F, Xie Y N, Hu T D, Wei S Q 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 042508
 - [18] Mamiya K, Koide T, Fujimori A, Tokano H, Manaka H, Tanaka A, Toyosaki H, Fukumura T, Kawasaki M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 062506
 - [19] Murakami M, Matsumoto Y, Hasegawa T, Ahmet P, Nakajima K, Chikyow T, Ofuchi H, Nakai I, Koinuma H 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 5330
 - [20] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
 - [21] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
 - [22] Hill R J, Howard C J 1987 *J. Appl. Cryst.* **20** 467
 - [23] Sato K, Bergqvist L, Kudrnovský J, Dederichs P H, Eriksson O, Turek I, Sanyal B, Bouzerar G, Katayama-Yoshida H, Dinh V A, Fukushima T, Kizaki H, Zeller R 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1633
 - [24] Kennedy R J, Stampe P A, Hu E H, Xiong P, Molnar S V, Xin Y 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2832

Effects of oxygen vacancy on impurity distribution and exchange interaction in Co-doped TiO_2^*

Sun Yun-Bin Zhang Xiang-Qun Li Guo-Ke Yang Hai-Tao Cheng Zhao-Hua[†]

(State Key Laboratory of Magnetism and Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 21 March 2011; revised manuscript received 17 May 2011)

Abstract

Dilute magnetic semiconductors have attracted much attention because of their potential applications in spintronics. In this paper, the effects of oxygen vacancy on total energy and magnetism in Co-doped TiO_2 are investigated using the density functional theory. The energy of the system with a shorter Co-Co distance is higher than that with larger Co-Co distance after introducing oxygen vacancy. Oxygen vacancy trends to congregate around the Co cations. Moreover, the strength of exchange couple reduces in the system with a shorter Co-Co distance after introducing oxygen vacancy. For the system with a larger Co-Co distance, the exchange couple between two Co impurities is anti-ferromagnetic if oxygen vacancy is located at the basal site of octahedron containing Co, and ferromagnetic if oxygen vacancy is located at the apical site of octahedron containing Co.

Keywords: dilute magnetic semiconductor, oxygen vacancy, double-exchange

PACS: 75.50.Pp, 75.30.Hx, 61.72.jd

* Project supported by the National Basic Research Program of China(Grant No.2010CB934202), and the National Natural Science Foundation of China.

[†] E-mail: zhcheng@aphy.iphy.ac.cn