

# Magnéli 相亚氧化钛的莫特相变和磁电性能的模拟计算\*

侯清玉<sup>1)†</sup> 乌云<sup>2)</sup> 赵春旺<sup>1)</sup>

1) (内蒙古工业大学理学院物理系, 呼和浩特 010051)

2) (内蒙古化工职业学院化学工程系, 呼和浩特 010071)

(2013年7月11日收到; 2013年9月4日收到修改稿)

基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法, 构建纯的单胞与金红石型和锐钛矿型  $\text{TiO}_{1.9375}$  超胞模型, 并对模型进行了几何结构优化、能带结构分布和态密度分布的计算. 结果表明, 与纯的单胞相比, 金红石型和锐钛矿 Magnéli 相  $\text{TiO}_{1.9375}$  体系体积均变大, 稳定性略下降, 而且都发生了莫特相变. 其中锐钛矿 Magnéli 相亚氧化钛表现没有磁性, 金红石 Magnéli 相亚氧化钛有磁性. 锐钛矿 Magnéli 相亚氧化钛的导电性能比金红石 Magnéli 相亚氧化钛强. 计算结果与实验结果相一致.

**关键词:** Magnéli 相亚氧化钛, 莫特相变, 磁电性能, 第一性原理

**PACS:** 71.15.Mb, 71.15.-m, 75.30.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.62.237102

## 1 引言

Magnéli 相亚氧化钛物质是一系列缺氧氧化物的统称, 其通式为  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $4 \leq n \leq 36$ )<sup>[1]</sup>. Magnéli 相亚氧化钛具有独特的物理<sup>[2]</sup>、化学及电学性能, 包括优异的导电性<sup>[3]</sup>、极强的化学稳定性<sup>[4]</sup>和较宽的电化学稳定电位窗口, 这使其在铅蓄电池、液流电池和燃料电池等各种化学电源上表现出较好的应用前景. 1959年, Magnéli 等首先用锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  为基础进行了研究<sup>[5]</sup>. 后来, 人们将这类物质统称为 Magnéli 相, 简称亚氧化钛. 目前 Magnéli 相亚氧化钛公认的有三种晶型, 一是锐钛矿型 Magnéli 相亚氧化钛, 二是金红石型 Magnéli 相亚氧化钛, 三是板钛矿型 Magnéli 相亚氧化钛, 板钛矿型 Magnéli 相亚氧化钛因结构不稳定很少研究.

迄今为止, 在实验上制备金红石型和锐钛矿型 Magnéli 相亚氧化钛的研究比较广泛. Woydt 等<sup>[6]</sup> 实验研究了 Magnéli 相亚氧化钛的摩擦磨

损特性, 结果表明, 亚氧化钛的 Magnéli 相剪切面 (121) 表现出更多的抗磨损特性, 即润滑 (低摩擦) 属性. Gardos 等<sup>[1]</sup> 把金红石型 Magnéli 相亚氧化钛作为润滑氧化物进行实验研究, 结果表明, 金红石型 Magnéli 相亚氧化钛在极端环境条件下热氧化不稳定. Smith 等<sup>[7]</sup> 实验研究了 Magnéli 相亚氧化钛作为电极材料的性质, 结果表明, 在高温还原的条件下, Magnéli 相亚氧化钛可作为陶瓷电极材料使用. 在理论计算上, Magnéli 相亚氧化钛的研究也比较广泛. Liborio 等<sup>[8]</sup> 用第一性原理研究了金红石型 Magnéli 相亚氧化钛的热力学性能, 结果表明, 金红石型 Magnéli 相亚氧化钛除了氧空位外, 还存在钛的间隙. Halley 等<sup>[9]</sup> 理论计算研究氧空位对金红石型  $\text{TiO}_2$  电子结构的影响, 结果表明, 氧空位浓度越高, 导带越向低能方向移动. 侯清玉等<sup>[10]</sup> 理论计算氧空位对锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  导电性能影响的研究. 结果表明, 在高氧空位的条件下, 氧空位浓度越高, 导电性能越弱.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61366008, 51261017)、教育部“春晖计划”资助项目和内蒙古自治区高等学校科学研究项目 (批准号: NJZZ13099) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: by0501119@126.com

虽然 Magnéli 相亚氧化钛的物性研究在国内外取得了一定的成果. 但是, 对金红石型 Magnéli 相亚氧化钛是否有磁性的问题缺乏足够的认识. 文献 [11] 中指出, Magnéli 相亚氧化钛无磁性的结论. 该结论与文献 [12] 的实验结果相矛盾. 笔者研究发现, 原因可能是文献 [11] 的计算研究仅仅考虑了锐钛矿型 Magnéli 相亚氧化钛, 而疏忽了金红石型 Magnéli 相亚氧化钛的存在. 因此, 为了解决该问题, 笔者用第一性原理研究了锐钛矿型和金红石型 Magnéli 相亚氧化钛的莫特相变和磁电性能, 得到了与实验结果 [12] 相符合的结果. 这对设计和制备金红石 Magnéli 相亚氧化钛的新型稀磁半导体 (DMS) 以及锐钛矿型 Magnéli 相亚氧化钛的导电性能功能材料具有一定的理论指导作用.

## 2 构建模型和计算方法

### 2.1 理论模型

构建纯的空间群  $P42_1/MNM$  的金红石型单胞和纯的空间群  $I41/AMD$  锐钛矿型  $TiO_2$  单胞; 构建相同摩尔数 0.0625 的氧空位金红石型 ( $2 \times 2 \times 2$ ) 和锐钛矿型 ( $2 \times 2 \times 1$ )  $TiO_{1.9375}$  超胞模型, 即, 16 个钛原子和 31 个氧原子、空位一个氧原子的超胞模型.

### 2.2 计算方法

采用第一性原理局域密度近似 (LDA+ $U$ ) 平面波超软赝势方法, 采用 CASTEP (5.0) 软件进行计算, 交换-相关能选取 PBE 泛函进行校正. 计算中价电子分布分别是  $Ti:3p^4 3d^2 4s^2$ ,  $O:2s^2 2p^4$ . 几何结构优化时, 计算纯的金红石型单胞采用自旋极化处理, 金红石型  $TiO_{1.9375}$  超胞采用非自旋极化和自旋极化两种方式处理 [13], 自旋极化时, 在验证金红石型  $TiO_{1.9375}$  超胞是否有铁磁性存在时, 取定 16 个 Ti 的  $3d^2$  态电子共 32 个自旋电子, 设置自旋取向全部向上, 计算结果总能量为  $-39248.3964$  eV; 在验证金红石型  $TiO_{1.9375}$  超胞是否具有反铁磁性时, 设置取定 8 个 Ti 的  $3d^2$  态自旋电子向上, 取定对称的 8 个 Ti 的  $3d^2$  态自旋电子向下, 即 16 个自旋电子向上, 16 个自旋电子向下, 计算结果总能量为  $-39248.3838$  eV. 采用非自旋极化处理, 验证金红石型  $TiO_{1.9375}$  超胞是否有顺磁性存在, 计算结果总能量为  $-39248.3911$  eV. 纯的锐钛矿型单胞和锐钛矿型  $TiO_{1.9375}$  超胞的电子状态设置类同. 经

过计算发现, 金红石型  $TiO_{1.9375}$  超胞存在铁磁性, 由于总能量最低. 纯的没有磁性. 因此, 在几何优化的基础上, 计算金红石型  $TiO_{1.9375}$  超胞电子结构时进行了铁磁性设置. 纯的锐钛矿型单胞和锐钛矿型  $TiO_{1.9375}$  超胞均没有磁性. 价电子平面波函数的截断能设置为 380 eV. 对不可约布里渊区的积分计算, 金红石型  $TiO_{1.9375}$  超胞采用  $3 \times 3 \times 4$ ; 锐钛矿型  $TiO_{1.9375}$  超胞采用  $3 \times 3 \times 3$  的 Monkhorst-park 特殊  $k$  点进行取样求和, 快速傅里叶变换的网格金红石型  $TiO_{1.9375}$  超胞设置为  $64 \times 64 \times 40$ ; 锐钛矿型  $TiO_{1.9375}$  超胞设置为  $50 \times 50 \times 64$ . 迭代过程中的收敛标准设置为: 原子位移不大于  $5 \times 10^{-5}$  nm, 原子间作用力不大于 0.1 eV/nm, 原子间内应力不大于 0.02 GPa, 体系总能量的变化不大于  $5.0 \times 10^{-6}$  eV/atom.

## 3 结果和讨论

### 3.1 晶体结构和稳定性分析

几何结构优化后, 氧空位前后金红石型和锐钛矿型  $TiO_2$  模型折合的晶胞参数和总能量见表 1. 从表 1 中看出, 纯的金红石型  $TiO_2$  晶格常数与文献 [14] 的实验结果非常接近, 偏差小于 1%; 纯的锐钛矿型  $TiO_2$  晶格常数与文献 [15] 的实验结果也非常接近, 偏差小于 3%. 氧空位后金红石型和锐钛矿型  $TiO_2$  体系分别与纯的金红石型和锐钛矿型  $TiO_2$  体系进行比较, 结果发现, 由于空位一个氧原子放出两个电子, 即  $O_o^\times = \frac{1}{2}O_2 + V_o^\cdot + 2e'$ , 体系放出的电子之间有相互库仑排斥力作用, 引起折合后的晶胞体积均变大 [16], 能量升高, 稳定性下降. 而且, 相同摩尔数 0.0625 的氧空位后锐钛矿型  $TiO_2$  体系总能量比金红石型  $TiO_2$  体系总能量低, 稳定性高.

### 3.2 金红石型和锐钛矿型 $TiO_{1.9375}$ 莫特相变分析

根据文献 [17] 可知, 半导体莫特相变的公式

$$n_c^{1/3} a_H \approx 0.25, \quad (1)$$

其中,  $n_c$  为莫特相变的最小临界氧空位浓度,  $a_H$  为玻尔半径, 金红石型和锐钛矿型的施主玻尔半径分别为  $a_H \approx 0.26$  nm 和  $a_H \approx 1.5$  nm, 把金红石型和锐钛矿型的施主玻尔半径分别代入 (1) 式中, 计算得出金红石型和锐钛矿型莫特相变的最

小临界氧空位浓度分别约为  $8.89 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  和  $4.63 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . 金红石型和锐钛矿型  $\text{TiO}_{1.9375}$  超胞经几何优化后, 金红石型  $\text{TiO}_{1.9375}$  超胞和锐钛矿型  $\text{TiO}_{1.9375}$  超胞的氧空位浓度分别约为  $1.79 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  和  $1.75 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . 与上述莫特相变的最小临界氧空位浓度相比较, 发现均超过莫特相变的最小临界氧空位浓度. 结果表明, 金红石型  $\text{TiO}_{1.9375}$  和锐钛矿型  $\text{TiO}_{1.9375}$  超胞均发生莫特相变, 均是高氧空位的体系. 这个结果在后面研究能带分布和总态密度分布中再次获得验证.

### 3.3 纯的金红石型和锐钛矿型 $\text{TiO}_2$ 最小带隙分析

计算得出纯的金红石型和锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的能带结构如图 1(a) 和 (b) 所示. 该软件选取的能量零点为费米能级, 以下类同. 从图 1(a) 和 (b) 中看出, 采用 LDA+ $U$  方法计算调节纯的金红石型和锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的最小带隙宽度分别约为 3.0 eV 和 3.1 eV, 这与纯的金红石型  $\text{TiO}_2$  实验测量值 3.0 eV<sup>[18]</sup> 相一致; 与纯的锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  实验测量值 3.2 eV<sup>[19]</sup> 非常接近.

表 1  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $x = 0, 0.0625$ ) 结构优化后的折合晶胞参数和总能量

| 类型                         | $a, b, c/\text{nm}$          |  | $V/\text{nm}^3$ | $E/\text{eV}$ |
|----------------------------|------------------------------|--|-----------------|---------------|
|                            | 本文工作                         | 文献   | 本文工作            | 本文工作          |
| 纯的金红石型 $\text{TiO}_2$      | $a = b = 0.4657, c = 0.2969$ | $a = b = 0.4594^{[14]}, c = 0.2958^{[14]}$ | 0.050           | -4962         |
| 金红石型 $\text{TiO}_{1.9375}$ | $a = b = 0.4865, c = 0.2969$ |  | 0.069           | -4907         |
| 纯的锐钛矿型 $\text{TiO}_2$      | $a = b = 0.3804, c = 0.9761$ | $a = b = 0.3785^{[15]}, c = 0.9512^{[15]}$ | 0.142           | -9912         |
| 锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ | $a = b = 0.3790, c = 0.9910$ |  | 0.143           | -9816         |

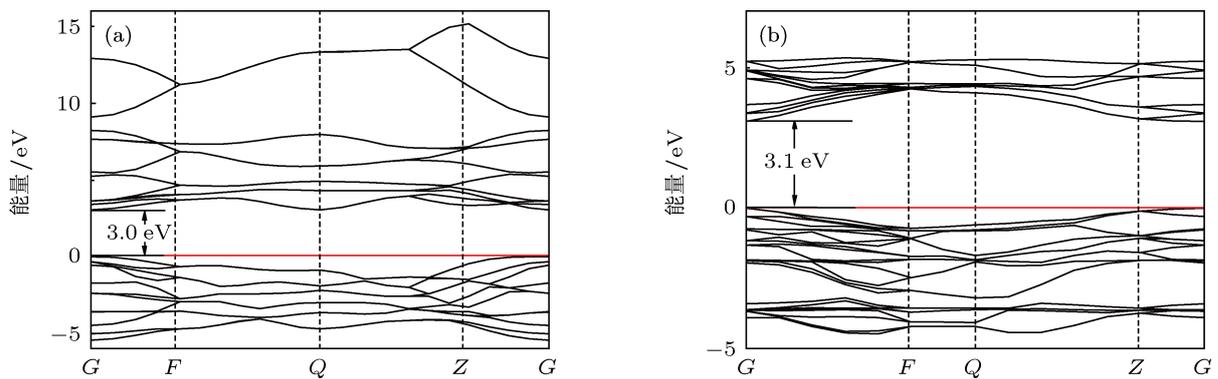


图 1  $\text{TiO}_2$  能带结构分布 (a) 纯的金红石型; (b) 纯的锐钛矿型

### 3.4 金红石型和锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 的能带结构与布居值分析

在电子自旋的条件下, 金红石型和锐钛矿型  $\text{TiO}_{1.9375}$  的能带结构如文献 [20] 的图 1(a), (b), (c) 和 (d) 所示 (文献 [20] 即本期 237101). 从图 1(a) 和 (b) 可以看出, 无论是自旋向上和自旋向下的金红石型  $\text{TiO}_{1.9375}$  的能带结构分布中均存在带隙宽度, 这表明氧空位后并没有破坏金红石型  $\text{TiO}_2$  的半导体性质. 从图文献 [20] 的 1(a) 看出, 自旋向上的金红石型  $\text{TiO}_{1.9375}$  的费米能级处在导带中, 从而表现出一定的金属性, 使其发生了莫特相变. 并且, 金红石氧空位体系具有明显的自旋极化现象, 这是由于

金红石氧空位体系发生电子交换相互作用, 占据在相近能级上的电子发生能级分裂, 就是所谓的自旋劈裂. 表现为金红石氧空位体系具有磁性, 计算结果与实验结果相一致<sup>[12]</sup>. 从文献 [20] 的图 1(b) 看出, 自旋向下的能带中费米能级位于能隙中距导带底向下偏离 0.15 eV, 仍表现为半导体特性, 因而整体上金红石型  $\text{TiO}_{1.9375}$  超胞呈现半金属铁磁性. 同时, 我们还从电荷的布居分析中得到了该金红石型  $\text{TiO}_{1.9375}$  超胞的总自旋磁矩为整数  $1 \mu_B$  ( $\mu_B$  称为玻尔磁子), 根据文献 [20] 报道可知, 这也是半金属铁磁性的显著特征. 能带结构分析和布居值分析相符合. 这同传统的稀磁半导体 (DMS) 相比, 氧空位不会带来沉淀物的问题, 因为氧空位本身不具有

磁性. 因而, 金红石型 Magnéli 相亚氧化钛是一种具有高达近 100% 的传导电子极化率, 非常有前途的新型稀磁半导体 (DMS). 再从文献 [20] 的图 1(c) 和 (d) 看, 无论是自旋向上和自旋向下的锐钛矿型  $\text{TiO}_{1.9375}$  的能带结构分布中均存在带隙宽度, 这表明氧空位后并没有破坏锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的半导体性质. 并且, 自旋向上和自旋向下锐钛矿型  $\text{TiO}_{1.9375}$  的能带中费米能级均处在导带中, 表现出一定的金属性, 并发生了莫特相变. 锐钛矿型 Magnéli 相亚氧化钛表现没有自旋极化现象, 没有磁性. 上述现象均在进一步研究态密度分布中获得验证.

为便于电导率的讨论, 参照金红石型和锐钛矿型  $\text{TiO}_{1.9375}$  的能带结构文献 [20] 的图 1(a) 和 (c), 采用文献 [22] 给出的计算公式

$$\frac{1}{m_n^*} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{d^2 E(\kappa)}{d\kappa^2}, \quad (2)$$

其中  $m_n^*$  是导带底电子有效质量,  $\kappa$  为波矢,  $E(\kappa)$  为波矢  $\kappa$  处所对应的电子能量,  $h$  为 Planck 常数, 求出能带结构高对称点  $G$  处的导带底的电子有效质量, 结果分别得出, 金红石型和锐钛矿型  $\text{TiO}_{1.9375}$  的电子有效质量  $m_{1n}^*$  和  $m_{2n}^*$  分别为  $2.00 m_e$  和  $0.73 m_e$ ,  $m_e$  为自由电子的质量. 计算结果表明, 金红石型  $\text{TiO}_{1.9375}$  超胞的电子有效质量远大于锐钛矿型  $\text{TiO}_{1.9375}$  超胞的电子有效质量, 氧空位后锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  更有利于导电性能的提高.

### 3.5 金红石型和锐钛矿型 Magnéli 相 $\text{TiO}_{1.9375}$ 的态密度分析

计算得出纯的金红石型和锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  总态密度和分波态密度分布, 以及金红石型和锐钛矿型 Magnéli 相  $\text{TiO}_{1.9375}$  的总态密度和分波态密度分布, 如图 2(a), (b), (c) 和 (d) 所示. 由于费米面附近的态密度分布决定着物质的磁性质, 在此主要讨论费米面附近的态密度分布. 从图 2(a) 和 (b) 看, 纯的金红石型和锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  自旋向上的电子态密度分布和自旋向下的态密度分布具有对称性, 表现为无磁性, 导带主要由  $\text{Ti}3d$  态贡献, 有微弱的  $\text{O}2p$  态贡献; 价带主要由  $\text{O}2p$  态贡献, 有微弱的  $\text{Ti}3d$  态贡献. 从图 2(c) 看, 金红石型 Magnéli 相  $\text{TiO}_{1.9375}$  自旋向上和自旋向下电子态密度有一偏移, 电子自旋向上和自旋向下的总态密度分布存在着差别, 具有不对称性, 经对态密度进行积分计算知, 自旋向上的电子数多于自旋向下的电子数, 表现出具有磁性.

从图 2(c) 的分波态密度分析发现, 氧空位后金红石体系的  $\text{Ti}3d$  态与氧空位提供的电子有强烈的杂化效应 [23], 这是引起金红石型 Magnéli 相  $\text{TiO}_{1.9375}$  自旋向上和自旋向下电子态密度有偏移, 具有不对称性, 是产生磁性的主要来源. 这与 Ihm 等 [23] 采用第一性原理赝势平面波展开近似方法对  $\text{ZnCoO}$  体系氧空位后的电子结构计算结果的理论解释相符合.

从锐钛矿型  $\text{TiO}_{1.9375}$  总态密度和分波态密度图 2(d) 可知, 氧空位后在费米面附近, 电子自旋向上和自旋向下的总态密度分布具有对称性, 对外没有表现出磁性. 电子自旋向上和自旋向下的态密度分布表现为简并半导体的特征. 这与上述锐钛矿  $\text{TiO}_{1.9375}$  的能带分布 (文献 [20] 的图 1(c) 和 (d)) 相符合.

为方便电导率的讨论, 参照金红石型和锐钛矿型  $\text{TiO}_{1.9375}$  的自旋向上总态密度图 2(c) 和 (d), 采用 OriginPro7.5 软件进行积分运算, 分别求出进入导带的相对电子浓度, 积分下限为导带低, 积分上限为费米能级零值, 金红石型和锐钛矿型  $\text{TiO}_{1.9375}$  的相对电子浓度  $n_1$  和  $n_2$  分别为  $7.14 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ,  $4.71 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . 结果表明, 金红石型  $\text{TiO}_{1.9375}$  超胞的电子浓度大于锐钛矿型  $\text{TiO}_{1.9375}$  超胞的电子浓度.

### 3.6 金红石型和锐钛矿型 Magnéli 相 $\text{TiO}_{1.9375}$ 的电导率分析

我们知道, 高氧空位浓度条件下, 金红石型和锐钛矿型 Magnéli 相  $\text{TiO}_{1.9375}$  的电导率除了受有效质量和相对电子浓度影响外, 电子迁移率对电导率的影响也是很重要的因素之一. 根据计算专业软件 CASTEP 的特点, 采用第一性原理研究时已设置温度是  $0 \text{ K}$  [23], 属低温条件下, 这时, 只考虑量子效应, 不考虑热效应. 根据半导体理论, 这时晶体散射以电离杂质为主. 因此, 我们把进入导带内的相对电子浓度和电子迁移率以及有效质量对金红石型和锐钛矿型 Magnéli 相  $\text{TiO}_{1.9375}$  的导电性能的影响必须综合考虑, 才能得出二者的导电性能的优劣.

根据半导体电子迁移率的公式

$$\mu_i = \frac{q\tau_i}{m_n^*}, \quad (3)$$

其中  $q$  是自由电子电荷量,  $m_n^*$  电子有效质量,  $\tau_i$  为弛豫时间. 弛豫时间与氧空位浓度成反比, 即  $\tau_i \propto N_i^{-1} T^{3/2}$ , 其中  $N_i$  为氧空位浓度,  $T$  为环境温度.

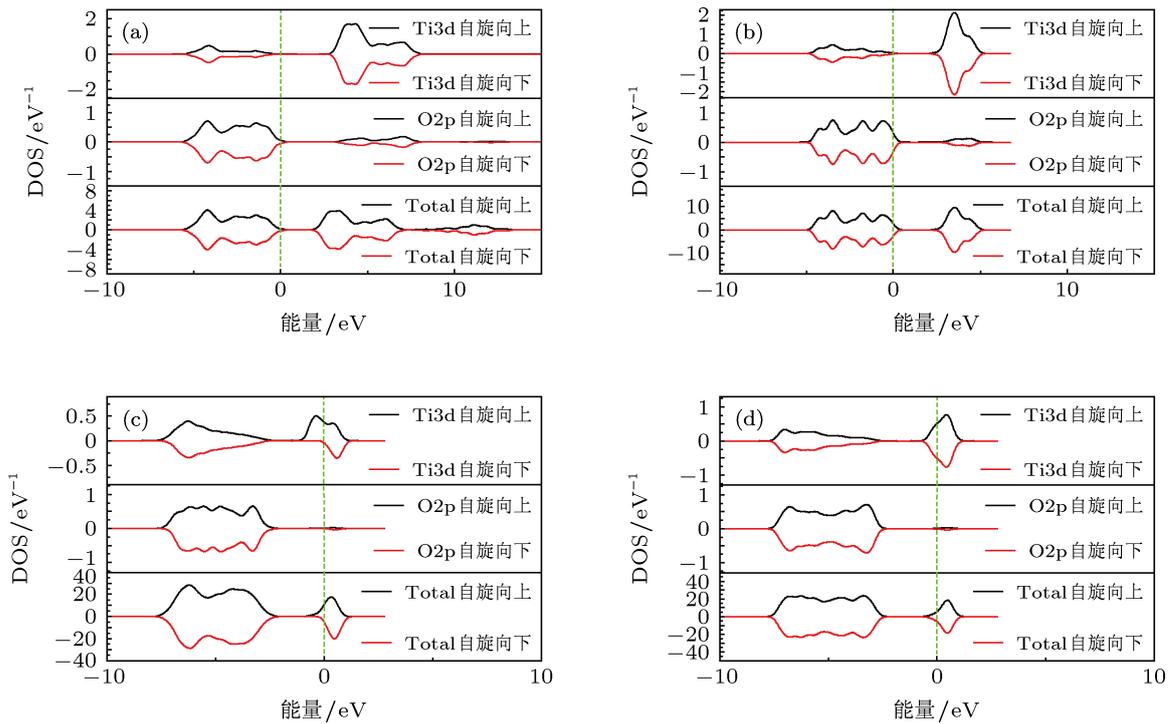


图2 态密度分布 (a) 纯的金红石  $\text{TiO}_2$ ; (b) 纯的锐钛矿  $\text{TiO}_2$ ; (c) 金红石  $\text{TiO}_{1.9375}$ ; (d) 锐钛矿  $\text{TiO}_{1.9375}$

为方便讨论, 设金红石型和锐钛矿型  $\text{TiO}_{1.9375}$  的电子电导率分别为  $\sigma_1$  和  $\sigma_2$ . 根据已知电子有效质量、相对电子浓度和电离杂质浓度的数据代入电导率公式

$$\sigma_n = nq\mu_n. \quad (4)$$

进行类比, 则

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\frac{n_1 q^2 \tau_1}{m_{1n}^*}}{\frac{n_2 q^2 \tau_2}{m_{2n}^*}} = \frac{n_1 q \mu_1}{n_2 q \mu_2} = 0.56.$$

结果表明,  $\sigma_2 > \sigma_1$ , 即, 在本文相同重氧空位摩尔数 0.0625 的条件下, 金红石型  $\text{TiO}_{1.9375}$  超胞的电导率小于锐钛矿型  $\text{TiO}_{1.9375}$  超胞的电导率. 计算结果与实验结果 [25] 相一致. 这对设计和制备氧空位体系锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  半导体的低阻稳定的功能材料有一定的理论参考价值.

## 4 结论

采用第一性原理平面波超软赝势方法, 对金红石型和锐钛矿型 Magnéli 相亚氧化物进行了几何结构优化、能带结构分布和态密度分布的计算. 得出如下结论:

1. 与纯的单元胞相比, 金红石型和锐钛矿型 Magnéli 相亚氧化物体系体积均变大, 稳定性略微下降, 二者均发生莫特相变.

2. 锐钛矿型 Magnéli 相亚氧化物没有磁性, 而金红石 Magnéli 相亚氧化物有磁性, 是一种非常有前途的新型稀磁半导体 (DMS). 对设计和制备金红石 Magnéli 相亚氧化物的稀磁半导体 (DMS) 功能材料具有一定的理论指导作用.

3. 锐钛矿 Magnéli 相亚氧化物的导电性能比金红石 Magnéli 相亚氧化物强. 这对设计和制备氧空位体系锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  半导体的低阻稳定的功能材料有一定的理论参考价值.

[1] Gardos M N 2000 *Tribol. Lett.* **8** 65  
 [2] Sun Y B, Zhang X Q, Li G K, Cheng Z H 2012 *Chin. Phys. B* **21** 047503  
 [3] Gusev A, Avvakumov E G, Medvedev A, Masliy A 2007 *Sci. Sinter.* **39** 51

[4] Kao W H, Patel P, Haberichter S L 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 1907  
 [5] Andersson S, Magnéli A 1956 *Naturwiss* **43** 495  
 [6] Woydt M 2000 *Tribol. Lett.* **8** 117  
 [7] Smith J R, Walsh C 1998 *J. Appl. Electrochem.* **28** 1021  
 [8] Liborio L, Harrison N 2008 *Phys. Rev. B* **77** 104104

- [9] Halley J W, Michalewicz M T, Tit N 1990 *Phys. Rev. B* **41** 10165
- [10] Hou Q Y, Zhang Y, Chen Y, Shang J X, Gu J H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 438 (in Chinese) [侯清玉, 张跃, 陈粤, 尚家香, 谷景华 2008 物理学报 **57** 438]
- [11] Guan D B, Mao J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 017102 (in Chinese) [管东波, 毛健 2012 物理学报 **61** 017102]
- [12] Rumaiz A K, Ali B, Ceylan A, Boggs M, Beebe T, Shah S I 2007 *Solid. State. Commun.* **144** 334
- [13] Feng J, Xiao B, Zhou R, Pan W 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 143907
- [14] Tsutomu U, Tetsuya Y, Hisayoshi I, Keisuke A 2002 *J. Phys. Chem. Solids* **63** 1909
- [15] Kafizas A, Parkin I P 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 20458
- [16] Sorescu M, Diamandescu L, Tarabsanu M D, Teodorescu V S 2004 *J. Mat. Sci.* **39** 675
- [17] Tang H, Prasad K, Sanjinès R, Schmid P E, Lévy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2042
- [18] Serpone N 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 24287
- [19] Choi W, Termin A, Hoffmann M R 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 13669
- [20] Hou Q Y, Wu Y G R L, Zhao C W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 237101 (in Chinese) [侯清玉, 乌云格日乐, 赵春旺 2013 物理学报 **62** 237101]
- [21] Pickett W E, Moodera J S 2001 *Phys. Today* **54** 39
- [22] Hou Q Y, Zhao C W, Li J J, Wang G 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047104 (in Chinese) [侯清玉, 赵春旺, 李继军, 王钢 2011 物理学报 **60** 047104]
- [23] Jhm J, Zunger A, Cohen M L 1979 *J. Phys. C* **12** 4409
- [24] Xin J, Zheng Y Q, Shi E W 2007 *J. Inorg. Mater* **22** 193 (in Chinese) [析隽, 郑燕青, 施尔畏 2007 无机材料学报 **22** 193]
- [25] Pournami P V, Marykutty T, George K C 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 104308

# Simulation and calculation of the Mott phase transition and magnetoelectric performance of Magnéli phase titanium suboxides\*

Hou Qing-Yu<sup>1)†</sup> Wu Yun<sup>2)</sup> Zhao Chun-Wang<sup>1)</sup>

1) (College of Sciences, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

2) (Chemistry department, Inner Mongolia Vocational College of chemistry Engineering, Hohhot 010071, China)

(Received 11 July 2013; revised manuscript received 4 September 2013)

## Abstract

The pure and Magnéli phase titanium suboxides for both rutile and anatase supercell models of  $\text{TiO}_{1.9375}$  were structured by using first-principles plane-wave ultrasoft pseudopotential method based on the density functional theory; the geometry optimizations, the band structures, and density of states of these models were calculated. Results show that the volumes become greater for Magnéli phase titanium suboxides in both rutile and anatase; meanwhile, the stability may reduce slightly, leading to a Mott transition. The nonmagnetic property of anatase titanium suboxides, and the magnetic property of rutile titanium suboxides, as well as the conductive property of anatase titanium suboxides are higher than rutile titanium suboxides, in agreement with the experimental results.

**Keywords:** Magnéli phase titanium suboxides, Mott phase transition, magnetic, first-principles

**PACS:** 71.15.Mb, 71.15.-m, 75.30.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.62.237102

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61366008, 51261017), the "Spring Sunshine" Plan Fund of the Ministry of Education, China, and the College Science Research Project of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant No. NJZZ13099).

† Corresponding author. E-mail: by0501119@126.com