

第一性原理研究钨掺杂对锐钛矿物性的影响

侯清玉 赵春旺

A first-principle study of the effect of W-doping on physical properties of anatase TiO<sub>2</sub>

Hou Qing-Yu Zhao Chun-Wang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 247201 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.247201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.247201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I24>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Heusler 合金 Co<sub>2</sub>MnAl(100) 表面电子结构、磁性和自旋极化的第一性原理研究

First-principles study of the electronic structure magnetism and spin-polarization in Heusler alloy Co<sub>2</sub>MnAl(100) surface

物理学报.2015, 64(14): 147301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147301>

不同 N 掺杂构型石墨烯的量子电容研究

Quantum capacitance performance of different nitrogen doping configurations of graphene

物理学报.2015, 64(12): 127301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.127301>

单轴压力下 Ge<sub>2</sub>X<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>(X=Sb Bi) 薄膜拓扑相变的第一性原理研究

First-principles study on the uniaxial pressure induced topological quantum phase transitions of Ge<sub>2</sub>X<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> (X =Sb Bi) thin films

物理学报.2015, 64(10): 107301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107301>

共轭聚合物中链内无序效应对极化子运输的影响

Effects of intrachain disorder on polaron transport in conjugated polymer

物理学报.2013, 62(16): 167202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.167202>

准一维纳米线电子运输的梯度无序效应

Effects of gradient disorder on electronic transport in quasi-one-dimensional nanowires

物理学报.2011, 60(11): 117201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.117201>

## 第一性原理研究钨掺杂对锐钛矿物性的影响\*

侯清玉<sup>1)†</sup> 赵春旺<sup>1)2)</sup>

1)(内蒙古工业大学理学院, 呼和浩特 010051)

2)(上海海事大学文理学院, 上海 201306)

(2015年7月14日收到; 2015年9月7日收到修改稿)

在实验上, W 掺杂量在 0.02083—0.04167 的范围内时, 有关掺杂体系的电导率影响的研究有两种相悖的结论. 为了解决这个问题, 本文采用第一性原理平面波模守恒赝势方法, 首先构建了两种  $\text{Ti}_{0.97917}\text{W}_{0.02083}\text{O}_2$  和  $\text{Ti}_{0.95833}\text{W}_{0.04167}\text{O}_2$  超胞模型, 分别对这两种模型进行了几何结构优化、能带结构分布和态密度分布计算. 同时还计算了掺杂体系的电子浓度、有效质量、迁移率和电导率. 计算结果表明, 在电子自旋极化或电子非自旋极化的条件下, W 掺杂浓度越大、掺杂体系的电子浓度越大、有效质量越小、迁移率越小、电导率越大、导电性能越强. 由电离能和 Bohr 半径分析进一步证实了  $\text{Ti}_{0.95833}\text{W}_{0.04167}\text{O}_2$  超胞的导电性能优于  $\text{Ti}_{0.97917}\text{W}_{0.02083}\text{O}_2$  超胞. 为了研究掺杂体系的结构稳定性和形成能, 又分别构建了  $\text{Ti}_{0.96875}\text{W}_{0.03125}\text{O}_2$ ,  $\text{Ti}_{0.9375}\text{W}_{0.0625}\text{O}_2$  两种超胞模型, 几何结构优化后进行了计算, 结果表明, 在电子自旋极化或电子非自旋极化的条件下, 在 W 掺杂量为 0.02083—0.04167 的范围内, W 掺杂浓度越大、掺杂体系的总能量越高、稳定性越差、形成能越大、掺杂越困难. 将掺杂体系的晶格常数与纯的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  相比较, 发现沿  $a$  轴方向的晶格常数变大、沿  $c$  轴方向的晶格常数变小、掺杂体系的体积变大, 计算结果与实验结果相符合. 在电子自旋极化的条件下, 掺杂体系形成了半金属化的室温铁磁性稀磁半导体.

关键词: W 掺杂, 锐钛矿  $\text{TiO}_2$ , 物性, 第一性原理

PACS: 72.10.Bg, 72.10.Fk, 73.20.At

DOI: 10.7498/aps.64.247201

## 1 引言

锐钛矿  $\text{TiO}_2$  是一种公认的光催化剂, 具有活性高、稳定性好、成本低、低毒性等特点, 迄今为止, 在光催化研究方面仍然受到研究者的广泛关注<sup>[1-6]</sup>.

在实验上, 为实现锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的可见光响应, 研究人员进行了大量的改性实验<sup>[1-6]</sup>. 研究发现, 掺杂个别过渡金属是改进锐钛矿  $\text{TiO}_2$  活性的有效途径之一. Choi 等<sup>[7]</sup> 采用光反应和复合动力学方法实验研究了 21 种过渡金属分别单掺对锐钛矿  $\text{TiO}_2$  光催化的影响, 结果表明,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Os}^{3+}$ ,  $\text{Re}^{5+}$ ,  $\text{V}^{4+}$  和  $\text{Rh}^{3+}$  分别单掺对锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的可见光效应显著. Yang 等<sup>[8]</sup> 采用溶胶-凝胶法

实验研究 W 掺杂对锐钛矿和金红石混晶相  $\text{TiO}_2$  的可见光效应的影响, 结果表明, 当 W 掺杂质量百分比分数为 1.5 wt%—10 wt% 的范围内, 混晶相  $\text{TiO}_2$  的吸收光谱红移, 且 W 掺杂质量百分比分数为 3 wt% 时, 带隙最窄, 红移最显著. Neville 等<sup>[9]</sup> 采用溶胶-凝胶法实验研究了分别单掺 W 和 C 以及 W 和 C 双掺对混晶相  $\text{TiO}_2$  光催化的影响, 结果表明, 可见光响应双掺优于单掺. 在实验上  $\text{TiO}_2$  磁性的研究也有报道. Qin 等<sup>[10]</sup> 利用量子干涉仪、X 射线光电子能谱以及正电子湮没分析法研究 N 掺杂和点缺陷对金红石型  $\text{TiO}_2$  的室温磁性的影响, 结果表明, N 掺杂和氧空位共存时掺杂体系无磁性; N 掺杂和钛空位共存时掺杂体系有磁性, 并且 N 掺杂量越增加, 掺杂体系磁性越增强.

\* 国家自然科学基金(批准号: 61366008, 11272142)、教育部“春晖计划”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.

† 通信作者. E-mail: by0501119@126.com

在理论计算上, 吸附和掺杂对锐钛矿  $\text{TiO}_2$  物性的影响有广泛报道. Feng 等<sup>[11]</sup> 采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法, 研究了锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  表面吸附 NO 的影响, 结果表明, 锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  表面氧空位的形成有利于吸附 NO、体系结构稳定、NO 与衬底表面相互作用更强. 仅有氧空位有利于体系可见光效应, 氧空位和 NO 共存体系可见光效应减弱. Wang 等<sup>[12]</sup> 采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法, 研究了 La-N 共掺杂对锐钛矿  $\text{TiO}_2$  光学性质的影响, 结果表明, 共掺体系比单掺体系可见光效应更理想. Song 等<sup>[13]</sup> 采用第一性原理 GGA+ $U$  的方法, 研究了 Nb 掺杂和氧空位对锐钛矿  $\text{TiO}_2$  导电性能的影响, 结果表明, Nb 掺杂和氧空位共存更有利于掺杂体系导电性能的提高. Li 等<sup>[14]</sup> 采用自旋极化密度泛函理论框架下的第一性原理平面波模守恒赝势方法, 分别研究 W 和 2N 单掺或共掺对锐钛矿  $\text{TiO}_2$  电子结构和光学性质的影响, 结果表明, 当电子自旋极化的条件下, W 和 2N 分别单掺或共掺对锐钛矿  $\text{TiO}_2$  带隙宽度均变窄, 吸收光谱均红移, 并且, 共掺优于单掺. 廖斌等<sup>[15]</sup> 利用基于密度泛函理论的线性缀加平面波 (LAPW) 法, 计算纯的和分别单掺 W 和钒的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的能带结构分布和态密度分布, 结果表明, 分别单掺 W 和钒能够使锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的带隙明显变窄. 虽然 W 掺杂对锐钛矿  $\text{TiO}_2$  物性影响的研究在国内外取得了可喜的成果, 但迄今为止, 在实验上 W 不同高掺杂量对锐钛矿  $\text{TiO}_2$  导电性能影响的结果说法不一. 文献<sup>[16]</sup> 实验指出, W 掺杂摩尔分数为 2.27%—3.93% 的范围内, W 掺杂量越大、掺杂体系的电导率越小、导电性能越差. 这与文献<sup>[17]</sup> 的实验结果相悖. 追根溯源, 本文构建掺杂体系与文献<sup>[16, 17]</sup> 的 W 掺杂量相近的范围内, W 高掺杂量限定在锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的条件下 (限定无相变浓度后面有解释), 在电子自旋极化或电子非自旋极化的条件下, 用第一性原理研究了 W 掺杂对锐钛矿  $\text{TiO}_2$  稳定性、磁电性能的影响, 计算得出了有意义的结果, 与实验结果相符合<sup>[17]</sup>. 在电子自旋极化的条件下, 研究的掺杂体系形成了半金属化的室温以上铁磁性稀磁半导体. 计算结果与实验结果<sup>[18]</sup> 相符合.

## 2 模型构建与计算方法

本文首先分别构建锐钛矿  $\text{TiO}_2$  单胞、一个 W 原子取代一个 Ti 原子的  $\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$  ( $x = 0,$

0.02083, 0.03125, 0.04167, 0.0625) 五种模型, 对应的原子百分比分别为 0 at%, 0.69 at%, 1.04 at%, 1.39 at%, 2.08 at%; 对应的质量百分比分别为 0 wt%, 4.58 wt%, 6.79 wt%, 8.75 wt%, 12.58 wt%. 在此基础上, 为了判断 W 双掺锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的铁磁性或反铁磁性以及居里温度的影响, 又构建了  $\text{Ti}_{0.875}\text{W}_{0.125}\text{O}_2$  超胞模型, 原子百分比为 1.39 at%、质量百分比分别为 22.38 wt%. 判断 W 双掺锐钛矿  $\text{TiO}_2$  体系是否具有铁磁性 (FM) 时, 所有原子自旋向上; 判断 W 双掺锐钛矿  $\text{TiO}_2$  体系是否具有反铁磁性 (AFM) 时, 一半原子自旋向上, 另一半原子自旋向下. 构建模型如图 1 (a)—1 (f) 所示.

本文用第一性原理平面波模守恒赝势方法, 采用 CASTEP<sup>[19]</sup> (MS6.0) 软件包进行计算, 电子间交换关联能用广义梯度近似 (GGA) 的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)<sup>[20]</sup> 泛函描述. 计算中研究掺杂体系的稳定性、导电和磁性能, 采用电子非自旋极化或电子自旋极化两种处理方式. 平面波截断能量都取 750 eV. 系统总能量在布里渊区的积分计算使用 Monkhorst-Pack 方案来选择  $k$  空间网格点, 对应的布里渊区  $k$  点选取纯的单胞为  $7 \times 7 \times 3$ ; 掺杂体系  $\text{Ti}_{0.97917}\text{W}_{0.02083}\text{O}_2$  超胞为  $2 \times 3 \times 1$ ;  $\text{Ti}_{0.96875}\text{W}_{0.03125}\text{O}_2$  超胞为  $3 \times 3 \times 1$ ;  $\text{Ti}_{0.95833}\text{W}_{0.04167}\text{O}_2$  超胞为  $2 \times 3 \times 3$ ;  $\text{Ti}_{0.9375}\text{W}_{0.0625}\text{O}_2$  超胞为  $3 \times 3 \times 3$ . 平面波的能量收敛至  $\leq 1 \times 10^{-5}$  eV/atom 以内, 原子受力  $\leq 0.3$  eV/nm, 内应力  $\leq 0.05$  GPa, 原子最大位移收敛  $\leq 0.0001$  nm 以内, 价态电子分别设置为 O 为  $2s^2 2p^4$ , W 为  $5s^2 5p^6 5d^4 6s^2$ , Ti 为  $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ . 由于传统的密度泛函理论计算 (局域密度近似 (LDA) 或 GGA) 不能精确地用来描述掺杂 3d 电子的过渡族元素的氧化物. 在一些情况下可以通过引入能够描述原子间的强相关作用项来替换 LDA 或 GGA 的计算, 即在模型中通过 Hubbard 参数  $U$  (排斥能) 来描述这种强相关作用, 称为 (LDA+ $U$  或 GGA+ $U$ ) 方法. GGA+ $U$  能够精确地描述掺杂过渡族金属的氧化物的电子结构和磁性能参数, 该方法包含了两个部分, 即对于强局域化的 d 电子, 采用平均场 Hubbard 模型, 然而对于一些非局域化 s 电子和 p 电子, 仍然按照标准的 GGA 方法来处理. 采用 GGA+ $U$  方法调准了带隙, Ti-3d 态  $U$  (位库仑作用能) 值取 6 eV, W 5d 态  $U$  值取 4 eV, 这与文献<sup>[21]</sup> 报道的相一致.

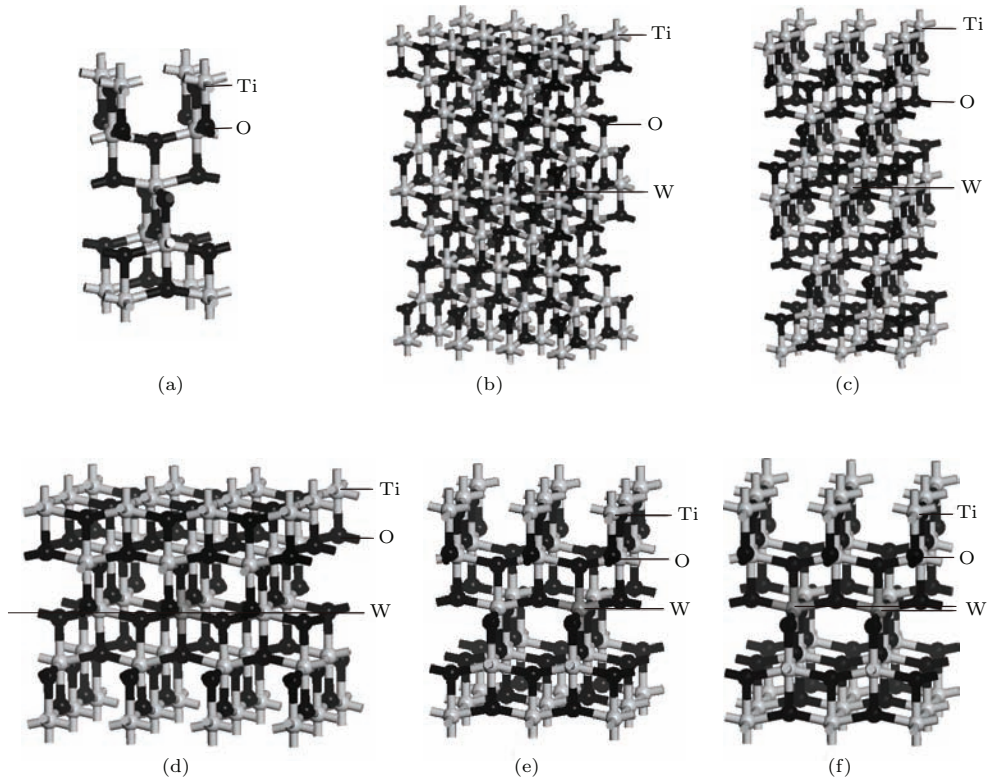


图1 模型 (a)单胞; (b)  $Ti_{0.97917}W_{0.02083}O_2$  超胞; (c)  $Ti_{0.96875}W_{0.03125}O_2$  超胞; (d)  $Ti_{0.95833}W_{0.04167}O_2$  超胞; (e)  $Ti_{0.9375}W_{0.0625}O_2$  超胞; (f)  $Ti_{0.875}W_{0.125}O_2$  超胞  
 Fig. 1. Models for (a) pure anatase  $TiO_2$ , (b)  $Ti_{0.97917}W_{0.02083}O_2$  supercell, (c)  $Ti_{0.96875}W_{0.03125}O_2$  supercell, (d)  $Ti_{0.95833}W_{0.04167}O_2$  supercell, (e)  $Ti_{0.9375}W_{0.0625}O_2$  supercell, (f)  $Ti_{0.875}W_{0.125}O_2$  supercell.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 体系结构和稳定性分析

对掺杂前后的锐钛矿  $TiO_2$  进行几何结构优化计算, 优化后的折合晶格常数、形成能和总能量见表 1. 从表 1 可见, 纯的锐钛矿  $TiO_2$  的晶格常数计算值与实验值<sup>[22]</sup> 相符合, 表明参数设置是合理的. 根据能量最低原理, 结合表 1 可知, 在电子自旋极化或电子非自旋极化的条件下, W 掺杂量越大、掺杂体系的总能量越大、稳定性越差; 并且电子自旋

极化的掺杂体系相对稳定性较高. 掺杂体系与纯的锐钛矿  $TiO_2$  的晶格常数相比较, 沿  $a$  轴方向的晶格常数越大; 沿  $c$  轴方向的晶格常数越小、锐钛矿  $TiO_2$  的体积越大, 计算结果与实验结果<sup>[22]</sup> 相符合.

根据实验结果可知<sup>[23]</sup>, W 原子取代 Ti 原子掺杂后的锐钛矿  $TiO_2$  结构发生相变的最大临界掺杂量为 50 wt%. 如果超过此掺杂量体系生成新相为金红石. 本文的 W 掺杂量为 4.58 wt%—22.38 wt% 的范围内, 满足掺杂体系锐钛矿型结构无相变的要求.

表 1 掺杂前后锐钛矿  $TiO_2$  折合晶格常数和体系总能量以及形成能

Table 1. Lattice constants, total energies, and formation energies of pure and doped anatase  $TiO_2$  systems.

$Ti_{1-x}W_xO$	Spin $E/eV$	Spin $E_f/eV$	Non-Spin $E/eV$	Non-Spin $E_f/eV$	$a/nm$	$c/nm$	$V/nm^3$
$TiO_2$ (单胞)	—	—	-9762.61	—	0.3779	0.9657	—
$Ti_{0.97917}W_{0.02083}O_2$	-115786.52	3.97	-115785.73	4.76	0.3789	0.9638	0.0967 <sup>[22]</sup>
$Ti_{0.96875}W_{0.03125}O_2$	-76736.04	4.01	-76735.25	4.80	0.3791	0.9640	0.1385 <sup>[22]</sup>
$Ti_{0.95833}W_{0.04167}O_2$	-57210.75	4.08	-57209.96	4.87	0.3797	0.9625	0.1387 <sup>[22]</sup>
$Ti_{0.9375}W_{0.0625}O_2$	-37685.44	4.17	-37684.65	4.96	0.3803	0.9624	0.1392 <sup>[22]</sup>

形成能是分析掺杂体系稳定性和掺杂容易与否的物理量, 计算形成能  $E_f$  的公式<sup>[24]</sup> 为

$$E_f = E_{\text{TiO}_2:\text{W}} - E_{\text{TiO}_2} - \mu_{\text{W}} + \mu_{\text{Ti}}, \quad (1)$$

其中,  $E_{\text{TiO}_2:\text{W}}$  是掺杂体系的总能量,  $E_{\text{TiO}_2}$  是等大的纯的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的超胞体系总能量,  $\mu_{\text{W}}$  和  $\mu_{\text{Ti}}$  分别是 W 和 Ti 原子的化学势, 即计算体结构 W ( $Im\bar{3}m$ ) 和 Ti ( $P6/mmm$ ) 中放入一个原子的总能量分别替代 W 和 Ti 原子的化学势. 计算结果见表 1. 结果表明, 在电子自旋极化或电子非自旋极化的条件下, W 掺杂量越大、形成能越大、掺杂越不容易、稳定性变差. 并且, 电子自旋的掺杂体系相对形成能较小, 掺杂较容易、稳定性较高. 这与总能量分析结果相符合.

### 3.2 体系杂质浓度分析

分别计算得出  $\text{Ti}_{0.97917}\text{W}_{0.02083}\text{O}_2$  超胞、 $\text{Ti}_{0.96875}\text{W}_{0.03125}\text{O}_2$  超胞和  $\text{Ti}_{0.95833}\text{W}_{0.04167}\text{O}_2$  超胞的电离杂质浓度依次约为  $6.02 \times 10^{20}$ ,  $8.71 \times 10^{20}$  和  $1.20 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , 所有掺杂体系的电离杂质浓度

均大于轻掺杂的临界杂质浓度 ( $10^{16} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). 结果表明, 所有掺杂体系都是高掺杂的简并化半导体. 这在电子结构分析中进一步得到证明.

根据半导体莫特相变的公式<sup>[25]</sup>

$$n_c^{1/3} a_H \approx 0.25, \quad (2)$$

其中,  $n_c$  为莫特相变的临界浓度;  $a_H$  为玻尔半径, 锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的施主玻尔半径为  $a_H \approx 1.5 \text{ nm}$ <sup>[25]</sup>. 从 (2) 式中计算得出  $n_c$  为  $4.63 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . 结果表明, 掺杂体系都是高掺杂的简并化半导体.

### 3.3 电子浓度分析

在电子自旋极化或电子非自旋极化的条件下, 计算得出掺杂体系  $\text{Ti}_{0.97917}\text{W}_{0.02083}\text{O}_2$  和  $\text{Ti}_{0.95833}\text{W}_{0.04167}\text{O}_2$  超胞总态密度分布, 如图 2(a)–(d) 所示. 令 VB 为价带, CB 为导带, 费米能级为能量零点, 从图 2(a)–(d) 发现费米能级均深入导带, 掺杂体系  $\text{Ti}_{0.97917}\text{W}_{0.02083}\text{O}_2$  和  $\text{Ti}_{0.95833}\text{W}_{0.04167}\text{O}_2$  超胞均为高掺杂的 n 型简并半导体, 这与高掺杂分析结果相符合.

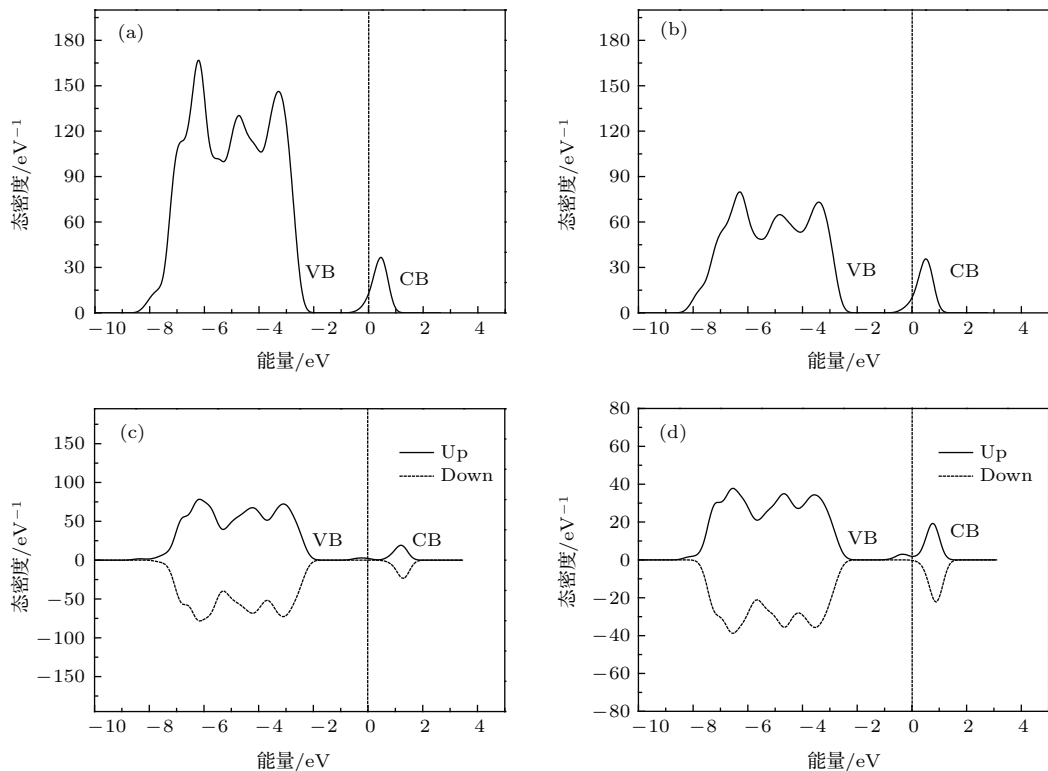


图 2 总态密度分布 (a) 电子非自旋极化  $\text{Ti}_{0.97917}\text{W}_{0.02083}\text{O}_2$ ; (b) 电子非自旋极化  $\text{Ti}_{0.95833}\text{W}_{0.04167}\text{O}_2$ ; (c) 电子自旋极化  $\text{Ti}_{0.97917}\text{W}_{0.02083}\text{O}_2$ ; (d) 电子自旋极化  $\text{Ti}_{0.95833}\text{W}_{0.04167}\text{O}_2$

Fig. 2. Total density of states: (a)  $\text{Ti}_{0.97917}\text{W}_{0.02083}\text{O}_2$  under the conditions of electron non-spin; (b)  $\text{Ti}_{0.95833}\text{W}_{0.04167}\text{O}_2$  under the conditions of electron non-spin; (c)  $\text{Ti}_{0.97917}\text{W}_{0.02083}\text{O}_2$  under the conditions of electron spin; (d)  $\text{Ti}_{0.95833}\text{W}_{0.04167}\text{O}_2$  under the conditions of electron spin.

由于掺杂体系  $\text{Ti}_{0.97917}\text{W}_{0.02083}\text{O}_2$  和  $\text{Ti}_{0.95833}\text{W}_{0.04167}\text{O}_2$  超胞是n型简并半导体, 所以, 电子系统服从Fermi分布函数,

$$f(E) = 1 / \{1 + \exp[(E - E_F)/(kT)]\}. \quad (3)$$

由简并半导体的载流子浓度计算公式有

$$n = \frac{1}{V} \int_{E_c}^{\infty} f(E) g_c dE, \quad (4)$$

$n$  为自由电子浓度,  $V$  为超胞体积,  $g_c(E)$  为状态密度. 用OriginPro 8.0作图软件分别对图2(a)—(d)进行积分运算, 积分下限为导带底能量, 依次分别约为  $-0.631$ ,  $-0.605$ ,  $-0.807$  和  $-0.842$  eV, 积分上限均为Fermi能级值, 均为零. 结果得出, 在电子非自旋极化的条件下, 电子浓度依次约为  $1.64 \times 10^{21}$  和  $2.99 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ; 在电子自旋极化的条件下, 电子浓度依次约为  $0.94 \times 10^{21}$  和  $2.09 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . 计算结果表明, W掺杂量越大, 掺杂体系的电子浓度越大. 并且, 在电子自旋极化的条件下, 相对掺杂体系的电子浓度越小.

### 3.4 电子有效质量分析

在电子非自旋极化或电子自旋极化的条件下, 计算得出  $\text{Ti}_{0.97917}\text{W}_{0.02083}\text{O}_2$

和  $\text{Ti}_{0.95833}\text{W}_{0.04167}\text{O}_2$  超胞的能带结构分布见图3(a)—(d). 从图中很容易看出,  $\text{Ti}_{0.97917}\text{W}_{0.02083}\text{O}_2$  和  $\text{Ti}_{0.95833}\text{W}_{0.04167}\text{O}_2$  超胞的费米能级都进入了导带, 这与3.2节和3.3节的分析结果相符合.

由电子有效质量计算式可得出导带底电子的有效质量:

$$\frac{1}{m_n^*} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{d^2 E(\kappa)}{d\kappa^2}, \quad (5)$$

其中,  $m_n^*$  是电子有效质量,  $\kappa$  为波矢量,  $E(\kappa)$  为电子能量,  $h$  为普朗克常数. 设沿  $[0, 1, 0]$   $F$  高对称点和沿  $[0, 0, 1]$   $Z$  高对称点的  $\text{Ti}_{0.97917}\text{W}_{0.02083}\text{O}_2$  和  $\text{Ti}_{0.95833}\text{W}_{0.04167}\text{O}_2$  超胞的电子有效质量分别为  $m_{b1}^*$ ,  $m_{c1}^*$ ;  $m_{b2}^*$ ,  $m_{c2}^*$ . 经分别计算得出, 在电子非自旋极化或电子自旋极化的条件下, 沿  $[0, 1, 0]$   $F$  高对称点和沿  $[0, 0, 1]$   $Z$  高对称点的  $\text{Ti}_{0.97917}\text{W}_{0.02083}\text{O}_2$  和  $\text{Ti}_{0.95833}\text{W}_{0.04167}\text{O}_2$  超胞的电子有效质量见表2. 从表2看出,  $\text{Ti}_{0.97917}\text{W}_{0.02083}\text{O}_2$  超胞沿  $[0, 1, 0]$   $F$  高对称点和沿  $[0, 0, 1]$   $Z$  高对称点的电子有效质量均大于  $\text{Ti}_{0.95833}\text{W}_{0.04167}\text{O}_2$  超胞的电子有效质量.

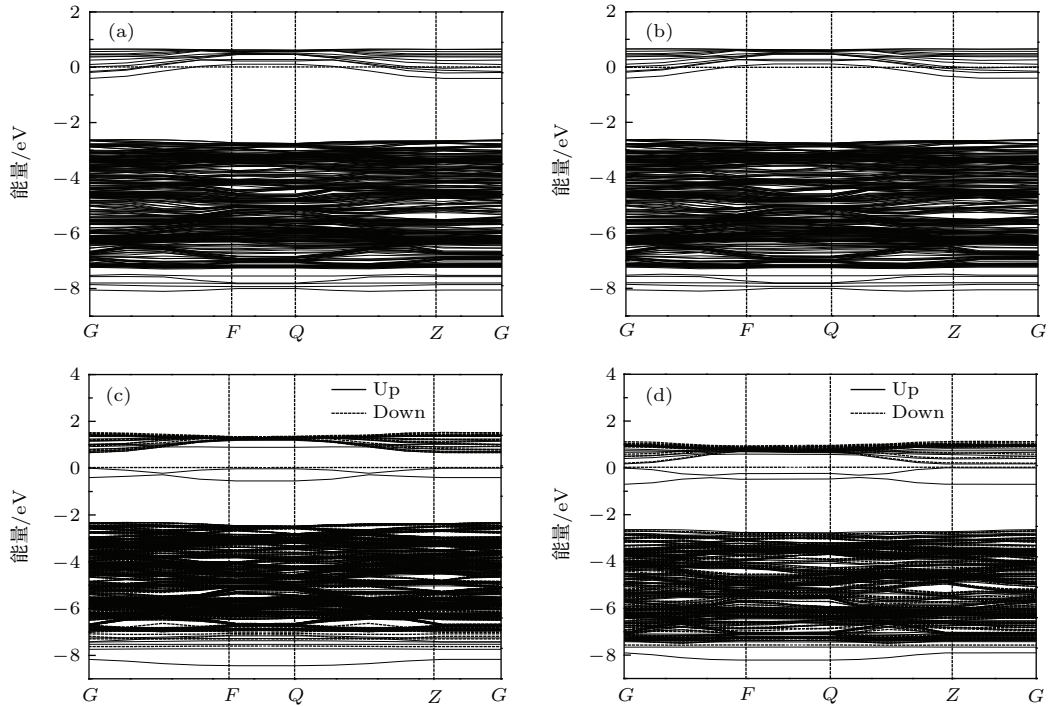


图3 能带结构分布 (a) 电子非自旋  $\text{Ti}_{0.97917}\text{W}_{0.02083}\text{O}_2$ ; (b) 电子非自旋  $\text{Ti}_{0.95833}\text{W}_{0.04167}\text{O}_2$ ; (c) 电子自旋  $\text{Ti}_{0.97917}\text{W}_{0.02083}\text{O}_2$ ; (d) 电子自旋  $\text{Ti}_{0.95833}\text{W}_{0.04167}\text{O}_2$

Fig. 3. Band structure: (a)  $\text{Ti}_{0.97917}\text{W}_{0.02083}\text{O}_2$  under the conditions of electron non-spin; (b)  $\text{Ti}_{0.95833}\text{W}_{0.04167}\text{O}_2$  under the conditions of electron non-spin; (c)  $\text{Ti}_{0.97917}\text{W}_{0.02083}\text{O}_2$  under the conditions of electron spin; (d)  $\text{Ti}_{0.95833}\text{W}_{0.04167}\text{O}_2$  under the conditions of electron spin.

表2 Ti<sub>0.97917</sub>W<sub>0.02083</sub>O<sub>2</sub> 和 Ti<sub>0.95833</sub>W<sub>0.04167</sub>O<sub>2</sub> 超胞的电子有效质量  
Table 2. Electron effective mass for Ti<sub>0.97917</sub>W<sub>0.02083</sub>O<sub>2</sub> and Ti<sub>0.95833</sub>W<sub>0.04167</sub>O<sub>2</sub> supercells.

模型	导带底方向	电子有效质量	非自旋值/ <i>m</i> <sub>0</sub>	自旋值/ <i>m</i> <sub>0</sub>
Ti <sub>0.97917</sub> W <sub>0.02083</sub> O <sub>2</sub>	[0, 0, 1] [0, 1, 0]	<i>m</i> <sub>c1</sub> <sup>*</sup> <i>m</i> <sub>b1</sub> <sup>*</sup>	0.866 0.909	1.143 1.243
Ti <sub>0.95833</sub> W <sub>0.04167</sub> O <sub>2</sub>	[0, 0, 1] [0, 1, 0]	<i>m</i> <sub>c2</sub> <sup>*</sup> <i>m</i> <sub>b2</sub> <sup>*</sup>	0.809 0.823	0.831 0.956

在电子非自旋极化或电子自旋极化的条件下, 平均电子有效质量(6)式, 分别计算得出 Ti<sub>0.97917</sub>W<sub>0.02083</sub>O<sub>2</sub> 和 Ti<sub>0.95833</sub>W<sub>0.04167</sub>O<sub>2</sub> 超胞的导带底平均电子有效质量

$$1/m_n^* = (1/3)(1/m_c^* + 2/m_b^*). \quad (6)$$

将表2的已知数据代入(6)式, 分别计算得出在电子非自旋极化的条件下, Ti<sub>0.97917</sub>W<sub>0.02083</sub>O<sub>2</sub> 和 Ti<sub>0.95833</sub>W<sub>0.04167</sub>O<sub>2</sub> 超胞的有效质量依次约为  $0.89 \times 10^{-31}$  和  $0.81 \times 10^{-31}$  kg; 在电子自旋极化的条件下, Ti<sub>0.97917</sub>W<sub>0.02083</sub>O<sub>2</sub> 和 Ti<sub>0.95833</sub>W<sub>0.04167</sub>O<sub>2</sub> 超胞的有效质量依次约为  $1.21 \times 10^{-31}$  和  $0.91 \times 10^{-31}$  kg. 结果表明, 在电子自旋极化或电子非自旋极化的条件下, W 掺杂量越大, 掺杂体系的平均电子有效质量越小. 并且, 在电子自旋极化的条件下, 相对掺杂体系的平均电子有效质量越大.

### 3.5 电子迁移率分析

第一性原理研究体系散射是在低温的条件下, 掺杂体系主要是电离杂质散射, 那么, 掺杂量越大, 电子散射越显著. 令 *N<sub>i</sub>* 为电离杂质的浓度, *P<sub>i</sub>* 为散射概率, *T* 为环境温度, 则

$$P_i \propto N_i T^{-3/2}. \quad (7)$$

令  $\tau$  为平均自由时间, 与 *P<sub>i</sub>* 散射概率成反比, 那么

$$\tau_i \propto N_i^{-1} T^{3/2}. \quad (8)$$

根据半导体理论, 电子迁移率表达式为

$$\mu_i = \frac{q\tau_i}{m_n^*}, \quad (9)$$

其中,  $\mu_i$  是迁移率, *q* 是电子的电荷量, 把已知杂质浓度和有效质量分别代入表达式(9)中, 在电子非自旋极化的条件下, 设 Ti<sub>0.97917</sub>W<sub>0.02083</sub>O<sub>2</sub> 超胞的迁移率为  $\mu_1$ , Ti<sub>0.95833</sub>W<sub>0.04167</sub>O<sub>2</sub> 超胞迁移率为  $\mu_2$ ; 在电子自旋极化的条件下, 设 Ti<sub>0.97917</sub>W<sub>0.02083</sub>O<sub>2</sub> 超胞的迁移率为  $\mu_3$ ; Ti<sub>0.95833</sub>W<sub>0.04167</sub>O<sub>2</sub> 超胞迁移率为  $\mu_4$ . 计算得出  $\mu_1/\mu_2 \approx 1.77$ ,  $\mu_3/\mu_4 \approx 1.50$ . 计

算表明, W 掺杂量越大, 电子迁移率越小. 这与半导体理论[26]相一致. 并且, 在电子自旋极化的条件下, 相对掺杂体系的电子迁移率越变小.

### 3.6 电导率分析

电导率表达式为

$$\sigma_i = \frac{n_i q^2 \tau_i}{m_n^*}, \quad (10)$$

其中, *n<sub>i</sub>* 是电子浓度, *m<sub>n</sub><sup>\*</sup>* 是平均电子有效质量. 在电子非自旋极化的条件下, 设 Ti<sub>0.97917</sub>W<sub>0.02083</sub>O<sub>2</sub> 超胞的电导率为  $\sigma_1$ , Ti<sub>0.95833</sub>W<sub>0.04167</sub>O<sub>2</sub> 超胞电导率为  $\sigma_2$ ; 在电子自旋极化的条件下, 设 Ti<sub>0.97917</sub>W<sub>0.02083</sub>O<sub>2</sub> 超胞的电导率为  $\sigma_3$ ; Ti<sub>0.95833</sub>W<sub>0.04167</sub>O<sub>2</sub> 超胞电导率为  $\sigma_4$ . 那么

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{n_2 q \mu_2}{n_1 q \mu_1}; \quad \frac{\sigma_4}{\sigma_3} = \frac{n_4 q \mu_4}{n_3 q \mu_3}. \quad (11)$$

在电子非自旋极化的条件下, 把上面已知迁移率和电子浓度数值分别代入(11)式中得  $\sigma_2/\sigma_1 \approx 1.03$ ; 在电子自旋极化的条件下, 同理得出,  $\sigma_4/\sigma_3 \approx 1.48$ . 计算结果表明, 在掺杂量为0.02083—0.04167范围内, W 掺杂量越大, 掺杂体系电导率越大. 并且, 在电子自旋极化的条件下, 相对掺杂体系的电子电导率越大. 这与实验结果[17,27]相符合. 然而, 文献[16]的实验结果值得商榷.

由于 W 掺杂量越大, 电子迁移率越小, 反而电导率越变大. 这是由于根据(11)式可以看出, 电导率不仅与迁移率有关, 而且与自由电子浓度有关, 电导率的变化是由自由电子浓度和迁移率的变化综合引起的. 计算结果表明, W 掺杂量越大, 掺杂体系的电子浓度的变化比迁移率变化得快. 所以, 总的效果是 W 掺杂量越大, 电导率越大.

### 3.7 电离能和 Bohr 半径分析

根据电离能和 Bohr 半径分析, 进一步验证 Ti<sub>0.97917</sub>W<sub>0.02083</sub>O<sub>2</sub> 和 Ti<sub>0.95833</sub>W<sub>0.04167</sub>O<sub>2</sub> 超胞的电导率大小关系. 由文献[28]可知电子电离能和

Bohr 半径的表达式为

$$E_i = \frac{m_n^* E_0}{m_0 \varepsilon_r^2}, \quad (12)$$

$$a = \frac{\varepsilon_r m_0 a_0}{m_n^*}. \quad (13)$$

其中,  $m_0$  为自由电子的质量,  $E_0$  为电离能 13.6 eV,  $\varepsilon_r$  是锐钛矿二氧化钛的介电常数 31 [29,30]. 根据  $m_{n1}^* > m_{n2}^*$ , 所以, 由 (12) 和 (13) 式很容易看出, 有效质量越大电离能越大, Bohr 半径越小. 即  $\text{Ti}_{0.97917}\text{W}_{0.02083}\text{O}_2$  超胞的电离能比  $\text{Ti}_{0.95833}\text{W}_{0.04167}\text{O}_2$  超胞的电离能大, Bohr 半径相反. 结果表明, W 掺杂量越变大, 掺杂体系导电性能越显著. 这与 3.6 节的分析结果相符合, 也与实验结果 [17,27] 相符合.

### 3.8 掺杂体系 $\text{Ti}_{0.96875}\text{W}_{0.03125}\text{O}_2$ 磁性机理分析

在电子自旋极化的条件下, 计算得出  $\text{Ti}_{0.96875}\text{W}_{0.03125}\text{O}_2$  超胞的总态密度分布和分波

态密度分布如图 4(a) 和图 4(b) 所示. 可以看出, 电子自旋向上和电子自旋向下的电子数明显不相同, 掺杂体系表现出磁性; 费米面进入了上旋导带中, 没有进入下旋导带中, 掺杂体系形成了半金属化稀磁半导体. 这同传统的稀磁半导体 (DMS) 相比, W 掺杂不会带来沉淀物的问题, 因为 W 本身不具有磁性. 因而, 发现 W 高掺杂量对锐钛矿  $\text{TiO}_2$  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 DMS. 从图 4(b) 可见, 一个 W 原子取代一个 Ti 原子后, 掺杂体系锐钛矿  $\text{TiO}_2$  中发生电子交换相互作用, 即  $\text{TiO}_2(e_{cb}^-) + \text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{5+} + \text{W}^{5+} + \text{O}_2 \rightarrow \text{W}^{6+} + \text{O}_2^-$  [31]. 由于掺杂体系的磁性来源主要表现在费米面附近. 从图 4(b) 可见, 产生磁性由 O 2p 态和 W 5d 态重叠杂化耦合、电子交换相互作用引起的. 这与 Gong 等 [18] 的理论解释相符合. 计算结果总磁矩为  $1.99 \mu_B$ ,  $\mu_B$  为玻尔磁子. 计算结果与文献 [32] 报道的计算结果相符合, 也与实验结果 [18] 相符合.

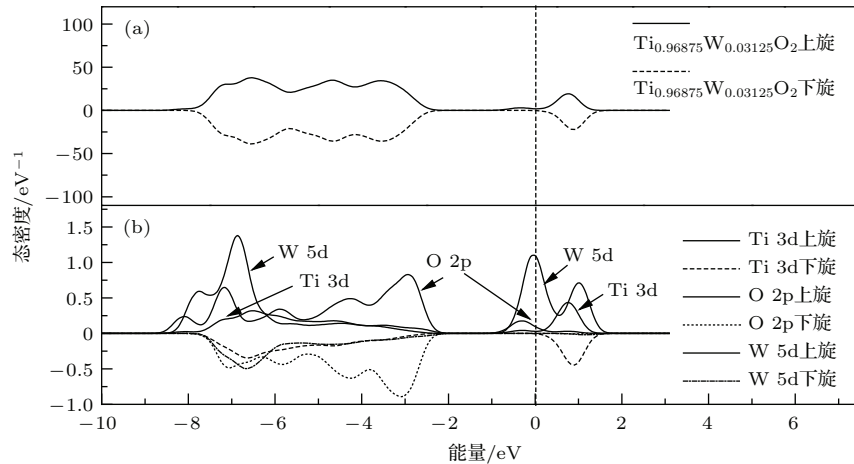


图 4 掺杂后电子自旋极化体系的总态密度和分波态密度分布 (a)  $\text{Ti}_{0.96875}\text{W}_{0.03125}\text{O}_2$  超胞总态密度分布; (b)  $\text{Ti}_{0.96875}\text{W}_{0.03125}\text{O}_2$  超胞的分波态密度分布

Fig. 4. Density of states for doped anatase  $\text{TiO}_2$  under the condition of electron spin: (a) Total density of state for  $\text{Ti}_{0.96875}\text{W}_{0.03125}\text{O}_2$  supercell; (b) partial density of state for  $\text{Ti}_{0.96875}\text{W}_{0.03125}\text{O}_2$  supercell.

### 3.9 掺杂体系 $\text{Ti}_{0.875}\text{W}_{0.125}\text{O}_2$ 铁磁性、反铁磁性和居里温度分析

根据海森伯模型, 由 AFM 能量和 FM 能量之差  $\Delta E$  可以估算 DMS 的居里温度 [33,34]. 海森伯模型为

$$H_{ij} = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \cdot \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (14)$$

式中,  $J_{ij}$  是  $i$  位置和  $j$  位置之间的交换作用系数;  $\mathbf{S}_i$  是  $i$  位置磁矩矢量. 由海森伯模型计算可得

$$\Delta E^H = S^2 C^2 \sum_{n \neq 0} J_{n0}, \quad (15)$$

式中  $C$  是磁性离子的浓度;  $n$  是对所有阳离子求和;  $\Delta E^H$  可近似地认为是根据第一性原理计算的 AFM 态与 FM 态之间的能量差  $\Delta E$ . 另一方面, 由分子场理论的 Brillouin 公式



$$k_{\text{B}}T_{\text{C}} = \frac{2}{3}S^2C \sum_{n \neq 0} J_{n0}, \quad (16)$$

式中,  $k_{\text{B}}$  为玻尔兹曼常数. 由 (15), (16) 两式可推得

$$k_{\text{B}}T_{\text{C}} = \frac{2\Delta E}{3C}, \quad (17)$$

其中,  $T_{\text{C}}$  是估算 DMS 的居里温度, 而  $\Delta E$  是反铁磁态和铁磁态之间的能量差. 从 (17) 式知道,  $\Delta E$  越大,  $T_{\text{C}}$  越大. 计算得出,  $\text{Ti}_{0.875}\text{W}_{0.125}\text{O}_2$  超胞设置的铁磁性总能量约为  $-36319.4756$  eV; 而  $\text{Ti}_{0.875}\text{W}_{0.125}\text{O}_2$  超胞设置的反铁磁性总能量约为  $-36319.4340$  eV. 结果表明,  $\text{Ti}_{0.875}\text{W}_{0.125}\text{O}_2$  超胞模型, 其反铁磁排列与铁磁排列相应的总能量之差为 ( $\Delta E = 42$  meV). 掺杂体系表明为铁磁性, 这与实验结果<sup>[18]</sup>相符合. 众所周知, 与热电子波动相应的能量大约是  $k_{\text{B}}T$  量级, 在  $T = 300$  K 时, 大约等于  $30$  meV<sup>[35]</sup>. 由于  $\Delta E$  为  $42$  meV, 所以计算得出  $\text{Ti}_{0.875}\text{W}_{0.125}\text{O}_2$  超胞的居里温度约为  $420$  K. 从实际应用的角度分析, 对 W 双掺杂锐钛矿  $\text{TiO}_2$  体系而言, 室温铁磁性应该能够达到. 实验上已经观测到 W 掺杂锐钛矿  $\text{TiO}_2$  中, 在室温以上的环境条件下, 实现了掺杂体系为铁磁性<sup>[18]</sup>.

## 4 结 论

本文采用电子非自旋极化或电子自旋极化的条件下, 采用第一性原理分别对 W 掺杂锐钛矿  $\text{TiO}_2$  稳定性和导电性能以及磁性的影响进行了研究. 结论如下:

1) 在电子非自旋极化或电子自旋极化的条件下, 在掺杂量为  $0.02083$ — $0.0625$  的范围内, W 高掺杂量越大, 掺杂体系与纯的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的晶格常数相比较, 沿  $a$  轴方向的晶格常数越增大、沿  $c$  轴方向的晶格常数越减小、锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的体积越大、掺杂体系锐钛矿  $\text{TiO}_2$  形成能越大、掺杂越难, 并且, 电子自旋极化掺杂体系相对形成能较小、掺杂较容易、稳定性较高;

2) 在电子非自旋极化或电子自旋极化的条件下, 在掺杂量为  $0.02083$ — $0.04167$  范围内, W 掺杂量越大、电子浓度越大、有效质量越小、迁移率越小、电导率越大、导电性能越显著; 并且, 在电子自旋极化的条件下, 相对掺杂体系的电子电导率越大; 计算结果与实验结果相符合, 由电离能和 Bohr 半径分析进一步获得了验证;

3) 在电子自旋极化的条件下, 掺杂体系形成了半金属化的铁磁性稀磁半导体, 而且掺杂体系能够达到室温铁磁性的要求, 计算结果与实验结果相符合.

## 参考文献

- [1] Mohamed M M, Asghar B H M, Muath H A 2012 *Catal. Commun.* **28** 58
- [2] Wang X L, He H L, Chen Y, Zhao J Q, Zhang X Y 2012 *App. Sur. Sci.* **258** 5863
- [3] Li X, Zhu J, Li H X 2012 *Catal. Commun.* **24** 20
- [4] Jiang H Q, Yan P P, Wang Q F, Zang S Y, Li J S, Wang Q Y 2013 *Chem. Eng. J.* **215–216** 348
- [5] Riley M J, Williams B, Condon G Y, Borja J, Lu T M, Gill W N, Plawsky J L 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 074904
- [6] Li N, Yao K L, Li L, Sun Z Y, Gao G Y, Zhu L 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 073513
- [7] Choi W, Termin A, Hoffmann M R 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 13669
- [8] Yang Y, Wang H Y, Li X, Wang C 2009 *Mater. Lett.* **63** 331
- [9] Neville E M, Mattle M J, Loughrey D, Rajesh B, Rahman M, MacElroy J M D, Sullivan J A, Thampi K R 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 20458
- [10] Qin X B, Li D X, Li R Q, Zhang P, Li Y X, Wang B Y 2014 *Chin. Phys. B* **23** 067502
- [11] Feng Q, Yue Y X, Wang W H, Zhu H Q 2014 *Chin. Phys. B* **23** 043101
- [12] Wang Q, Liang J F, Zhang R H, Li Q, Dai J F 2013 *Chin. Phys. B* **22** 057801
- [13] Song C L, Yang Z H, Su T, Wang K K, Wang J, Liu Y, Han G R 2014 *Chin. Phys. B* **23** 057101
- [14] Li M, Zhang J Y, Zhang Y 2012 *Chem. Phys. Lett.* **527** 63
- [15] Liao B, Tan L Z, Hou X G 2008 *Acta Chim. Sin.* **66** 281 (in Chinese) [廖斌, 覃礼钊, 侯兴刚, 刘安东 2008 化学学报 **66** 281]
- [16] Kafizas A, Parkin I P 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 20458
- [17] Chen D M, Xu G, Miao L, Chen L H, Nakao S, Jin P 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 063707
- [18] Gong C W, Jiao J R, Wang J H, Shao W 2015 *Physica B* **457** 140
- [19] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2717
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [21] Gong J Y, Yang C Z, Zhang J D, Pu W H 2014 *Appl. Catal. B: Environ.* **152–153** 73
- [22] Kafizas A, Parkin I P 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 20458
- [23] Zhang L, Li Y G, Xie H Y, Wang H Z, Zhang Q H 2015 *J. Nanosci. Nanotech.* **15** 2944
- [24] Cui X Y, Medvedeva J E, Delley B, Freeman A J, Newman N, Stampfl C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 25604

- [25] Tang H, Prasad K, Sanjinès R, Schmid P E, Lévy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2042
- [26] Lu E K, Zhu B S, Luo J S 1998 *Semiconductor Physics* (Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press) p103 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生 1998 半导体物理 (西安: 西安交通大学出版社) 第103页]
- [27] Takeuchi U, Chikamatsu A, Hitosugi T, Kumigashira H, Oshima M, Hirose Y, Shimada T, Hasegawa T 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 023705
- [28] Schleife A, Fuchs F, Furthmüller J 2006 *J. Phys. Rev. B* **73** 245212
- [29] Eucken A, Blichner U A 1934 *Z. Phys. Chem. B* **27** 321
- [30] Roberts S 1949 *Phys. Rev.* **76** 1215
- [31] Couselo N, Einschlag F S G, Candal R J, Jobbagy M 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 1094
- [32] Long R, English N J 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 13698
- [33] Sato K, Dederichs P H, Katayama Y H 2003 *Europhys. Lett.* **61** 403
- [34] 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]
- [35] Gopal P, Spaldin N A 2006 *Phys. Rev. B* **74** 094418

## A first-principle study of the effect of W-doping on physical properties of anatase TiO<sub>2</sub>\*

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

1) (School of Science, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

2) (College of Art and Sciences, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

( Received 14 July 2015; revised manuscript received 7 September 2015 )

### Abstract

The experimental studies of the effect of W-doping on conductivity of anatase TiO<sub>2</sub> have opposite conclusions when the W-doping concentration is in a range from 0.02083 to 0.04167. To solve the conflict, two supercell models for Ti<sub>0.97917</sub>W<sub>0.02083</sub>O<sub>2</sub> and Ti<sub>0.95833</sub>W<sub>0.04167</sub>O<sub>2</sub> are set up for optimizing their geometries and calculating their band structures and the densities of states based on the first-principles plane-wave norm-conserving pseudopotential of the density functional theory. The electron concentration, electron effective mass, electronic mobility, and electronic conductivity are calculated as well. The calculated results show that both electronic conductivity and conductive property of the doped system increase while the electron effective mass decreases, with the increase of W-doping concentration in the presence or absence of electron spin. The conductive property of Ti<sub>0.95833</sub>W<sub>0.04167</sub>O<sub>2</sub> system is better than that of Ti<sub>0.97917</sub>W<sub>0.02083</sub>O<sub>2</sub> system, which is further proved by the analyses of ionization energy and Bohr radius. To analyze the stability and formation energy of W-doped anatase TiO<sub>2</sub>, two more supercell models for Ti<sub>0.96875</sub>W<sub>0.03125</sub>O<sub>2</sub> and Ti<sub>0.9375</sub>W<sub>0.0625</sub>O<sub>2</sub> are set up combined with the geometry optimization. The calculated results show that the total energy and the formation energy increase while the stability of the doped system decreases, with the increase of W-doping concentration in a range from 0.02083 to 0.04167 in the presence or absence of electron spin. Meanwhile the W-doping becomes more difficult. A comparison of the doped system with the pure anatase TiO<sub>2</sub> shows that the lattice constant along the *a*-axis of the W-doped anatase TiO<sub>2</sub> increases, and its lattice constant along the *c*-axis and volume increase as well. The calculated results agree with the experimental results. The doped system becomes a half-metal diluted magnetic semiconductor with a room temperature ferromagnetism in the presence of electron spin.

**Keywords:** W-doped, anatase TiO<sub>2</sub>, physical properties, first-principle

**PACS:** 72.10.Bg, 72.10.Fk, 73.20.At

**DOI:** 10.7498/aps.64.247201

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61366008, 11272142), the "Spring Sunshine" Project of the Ministry of Education of China, and the College Science Research Project of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant No. NJZZ13099).

† Corresponding author. E-mail: [by0501119@126.com](mailto:by0501119@126.com)