

非掺杂锐钛矿相 TiO₂ 铁磁性的第一性原理研究

潘凤春 徐佳楠 杨花 林雪玲 陈焕铭

Ferromagnetism of undoped anatase TiO₂ based on the first-principles calculations

Pan Feng-Chun Xu Jia-Nan Yang Hua Lin Xue-Ling Chen Huan-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 056101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.056101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.056101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I5>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Al 和 O 间隙原子对 α -Al₂O₃ 热力学性质影响的第一性原理计算

Effects of the doping of Al and O interstitial atoms on thermodynamic properties of α -Al₂O₃:first-principles calculations

物理学报.2017, 66(1): 016103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.016103>

Cu 离子注入单晶 TiO₂ 微结构及光学性质的模拟研究

A simulation study of structural and optical properties in Cu ions implantation single-crystal rutile

物理学报.2016, 65(20): 206102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.206102>

阳离子空位磁矩起因探讨

Study on magnetic moment of cation-vacancy

物理学报.2015, 64(17): 176101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.176101>

温度和应变速率耦合作用下纳米晶 Ni 压缩行为研究

Compressive behavior of nanocrystalline nickel at various temperatures and strain rates

物理学报.2015, 64(13): 137103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.137103>

SiC 纳米纤维/C/SiC 复合材料拉伸行为的分子动力学研究

Molecular dynamics study on tensile behavior of SiC nanofiber/C/SiC nanocomposites

物理学报.2015, 64(11): 117101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.117101>

非掺杂锐钛矿相 TiO₂ 铁磁性的第一性原理研究*

潘凤春 徐佳楠 杨花 林雪玲† 陈焕铭

(宁夏大学物理与电子电气工程学院, 银川 750021)

(2016年9月18日收到; 2016年12月1日收到修改稿)

运用第一性原理的方法研究了锐钛矿相 TiO₂ 中 O 空位 (V_O) 和 Ti 空位 (V_{Ti}) 的电子结构和磁学性质. 计算结果表明, 单独的 V_O 并不会诱发局域磁矩, V_{Ti} 可以产生大小为 4 μ_B (1 μ_B = 9.274 × 10⁻²¹ emu, CGS) 的局域磁矩, 主要分布在其周围的 O 原子上. 这两种缺陷产生局域磁矩的原因在文中做了详细的介绍. 此外, 由两个 V_{Ti} 诱发的局域磁矩之间的磁耦合相互作用为铁磁耦合, 其交换耦合系数 J₀ 为 88.7 meV, 意味着 V_{Ti} 间的铁磁耦合可以持续到室温. 虽然 V_O 并不会产生局域磁矩, 但是引入 V_O 可以进一步提升两个 V_{Ti} 之间的耦合强度, 这可以对非掺杂锐钛矿结构的 TiO₂ 体系中铁磁性的来源作出解释: V_{Ti} 产生了局域磁矩, 而 V_O 增强了 V_{Ti} 间长程的铁磁耦合相互作用. 此外, 还提出了局域磁矩之间耦合的第二类直接交换作用模型.

关键词: 第一性原理, TiO₂, 非掺杂, 铁磁性

PACS: 61.72.-y, 71.15.Pd, 71.20.-b, 71.22.+i

DOI: 10.7498/aps.66.056101

1 引言

自 2004 年 Venkatesan 等^[1]在非掺杂的 HfO₂ 薄膜中观测到不依赖于过渡金属掺杂的室温铁磁性 (d⁰ 铁磁性) 以来, 国内外许多研究小组开展了对 d⁰ 铁磁性的研究. 近年来, 在非掺杂的氧化物体系如 In₂O₃^[2,3], ZnO^[3,4], SnO₂^[3,5] 和 TiO₂^[6-8] 中都观测到了出乎意料的室温铁磁性, 这些实验证据显示氧化物中的铁磁性来源于体系中的 O 空位 (V_O). 而理论研究却表明, 在非掺杂的 CaO^[9], HfO₂^[10], SnO₂^[11], TiO₂^[12], ZnO^[13,14] 和 In₂O₃^[15] 体系中, 磁矩起源于其中的阳离子空位, V_O 并不会产生局域磁矩. Hong 等^[2]于 2006 年在非掺杂的 TiO₂ 薄膜中观测到了室温铁磁性, 并且发现在氧氛围下退火会明显地减小磁矩; 2009 年 Kim 等^[6]和 Zhou 等^[16]分别在非掺杂的 TiO₂ 薄膜和 TiO₂ 单晶体系中也观测到了室温铁磁性; Singhal 等^[7]于 2011 年在 TiO₂ 体材料中、Santara 等^[8]

于 2013 年在 TiO₂ 纳米带中也分别观测到了类似的室温铁磁性. 在这些实验研究中, 非掺杂的 TiO₂ 单晶和体材料中局域磁矩被认为是由 Ti³⁺-V_O 复合缺陷所致, 而 TiO₂ 薄膜和 TiO₂ 纳米带的铁磁性却归功于体系中的 V_O. 一些理论研究结果表明, 无论是金红石相 TiO₂ 还是锐钛矿相 TiO₂, V_O 都不会产生净磁矩, 其中的磁矩来源于体系中的 Ti 空位 (V_{Ti}) 或者双 Ti 空位^[12,17]. 另外一些计算结果显示, 金红石相 TiO₂ 和锐钛矿相 TiO₂ 中的铁磁性来源于体系中的 V_O^[6,18-21]. 无论是实验分析还是理论研究都揭示了非掺杂氧化物体系中的铁磁性来源于体系的本征缺陷, 然而到底是阳离子空位还是阴离子空位导致了体系的室温铁磁性却仍有分歧. 这些相互矛盾的结果使我们提出一种假设, 非掺杂 TiO₂ 体系中的铁磁性可能是由 V_O 和 V_{Ti} 共同作用的结果, 某种缺陷产生了局域磁矩而另一种缺陷激发了局域磁矩之间耦合的长程性, 也就是说 TiO₂ 体系中的铁磁性是由 V_O 和 V_{Ti} 构成的复合缺陷所致. 本文研究了非掺杂锐钛矿 TiO₂ 体系中

* 宁夏高等学校科学研究项目 (批准号: NGY2016004) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: nxuxl@163.com

V_O 和 V_{Ti} 对体系电子结构和磁特性的影响, 并探讨了 V_O - V_{Ti} 复合缺陷在非掺杂 TiO_2 体系中对铁磁性起因所产生的作用.

TiO_2 主要存在两种不同的晶相形式, 即金红石和锐钛矿. 锐钛矿相 TiO_2 和金红石相 TiO_2 两种晶体结构的基本结构单元形同, 但基本结构单元的连接形式略有不同. 每个 Ti^{4+} 位于由六个 O^{2-} 构成的八面体之中. TiO_6^{8-} 八面体共点共边连接构成金红石相 TiO_2 , 而锐钛矿相 TiO_2 中 TiO_6^{8-} 八面体仅共边连接. 锐钛矿相 TiO_2 的空间群为 $I4_1/amd$, 晶格常数为 $a = b = 0.3785$ nm, $c = 0.9512$ nm. 与金红石相 TiO_2 相比, 锐钛矿相 TiO_2 的八面体结构畸变更明显, 因此其对称性也低于金红石相结构. Wang 等^[22] 对金红石相 TiO_2 中铁磁性的起源已做了比较详细的研究, 因此本文选取锐钛矿相 TiO_2 作为研究体系, 探索锐钛矿相 TiO_2 中铁磁性的起因.

2 研究方法 with 模型构建

采用基于密度泛函理论的 CASTEP 软件进行研究^[23].

采用 LDA+ U (局域密度近似, local-density approximation, LDA) 的方法计算本征锐钛矿相 TiO_2 一个晶胞的禁带宽度和晶格常数. 交换关联泛函采用 Dudarev 等^[24] 建议的 $U_{eff} = U - J = 5.8$ eV 来修正 Ti-3d 电子的库仑作用项. 计算采用 Monkhorst-Pack 方案选取 K 空间网格点^[25,26], 电子体系用平面波函数展开, 平面波截断能 (E_{cut}) 为 340 eV, 基态能量计算采用 Pulay 密度混合法^[27], 对电荷密度和系统总能量在布里渊区进行积分计算. 布里渊区 K 网格选取 $3 \times 3 \times 3$, 自洽精度为 1.0×10^{-6} eV/atom. 计算得到的禁带宽度为 2.97 eV (实验值 3.20 eV), 晶格常数 $a = b = 0.3822$ nm, $c = 0.9801$ nm, 与实验值相比, 误差分别为 1% 和 3%^[28]. 因此, 参数的取值合理, 能够满足计算的需要.

对于含有空位缺陷体系的计算, 首先将晶胞进行 $2 \times 2 \times 1$ 扩展构成含有 48 个原子的超晶胞, 然后去掉其中的一个 Ti 原子或 O 原子, 构成 $Ti_{15}O_{32}$ 和 $Ti_{16}O_{31}$ 结构体系, 交换关联泛函同样采用 LDA+ U ($U_{Ti-3d} = 5.8$ eV) 的方式来修正 Ti-3d 电子的库仑作用项. 利用相同的参数, 将含有

V_{Ti} 的 $Ti_{15}O_{32}$ 结构 ($4 \times 2 \times 1$) 扩展为 $Ti_{30}O_{64}$ 结构来计算由两个 V_{Ti} 产生的磁矩之间的耦合, 并在 $Ti_{30}O_{64}$ 结构中引入一个 V_O ($Ti_{30}O_{63}$) 来探究 V_O 对体系磁性和电子结构的影响.

3 计算结果和分析

3.1 $Ti_{16}O_{31}$ 体系的电子结构和磁特性分析

$Ti_{16}O_{31}$ 是包含一个 V_O 缺陷的结构体系. 图 1 为 $Ti_{16}O_{31}$ 体系的能带结构图. 计算结果表明 V_O 不会产生局域磁矩. 结构优化后, V_O 和邻近两个等价的 Ti 原子之间的距离 (标识为 V_O -Ti 键, 0.1886 nm) 小于第三条 V_O -Ti 键 (0.2087 nm), 且 V_O 为浅 n 型掺杂, 杂质能级靠近费米能级且在零点费米能级以下.

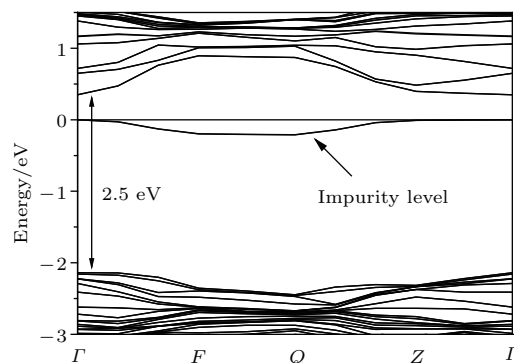


图 1 $Ti_{16}O_{31}$ 体系的能带结构图

Fig. 1. The band structure of $Ti_{16}O_{31}$.

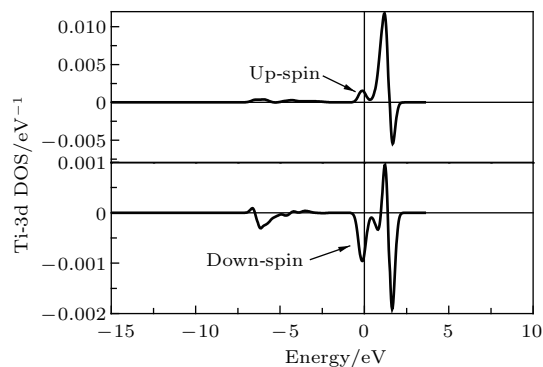


图 2 $Ti_{16}O_{31}$ 体系 Ti-3d 电子的自旋态密度分布

Fig. 2. The Ti-3d spin DOS of $Ti_{16}O_{31}$. The vertical line denotes the Fermi level.

由 V_O 引入的两个电子占据了这条单态杂质能级, 这两个电子被邻近两个等价的 Ti^{4+} 离子俘获并被还原成具有 $1 \mu_B$ ($1 \mu_B = 9.274 \times 10^{-21}$ emu, CGS) 自旋磁矩的 Ti^{3+} 离子, 且自旋方向相反, 因

此 V_O 贡献的磁矩为零. 图2为 V_O 近邻两个等价 Ti^{4+} 离子的3d电子的自旋(d-spin)态密度(density of states, DOS)分布. 从图2可以看出, 这两个等价 Ti^{4+} 离子的d-spin在费米能级处的自旋方向相反, 这说明具有 $1 \mu_B$ 自旋磁矩的 Ti^{3+} 离子产生的局域磁矩方向相反, 因此, 一个 V_O 产生的总磁矩为零. 两个等价 Ti^{4+} 离子的d-spin分布在费米能级处, 说明体系的杂质能级主要由Ti-3d电子所贡献.

3.2 $Ti_{15}O_{32}$ 体系的电子结构和磁特性分析

$Ti_{15}O_{32}$ 是包含一个 V_{Ti} 缺陷的结构, 与ZnO [14]和MgO等 [29]氧化物体系类似, 阳离子空位的存在会导致价带出现明显的自旋劈裂并产生局域磁矩. 图3为 $Ti_{15}O_{32}$ 体系的能带结构图. 计算结果显示, V_{Ti} 为浅p型掺杂, 杂质能级位于零点费米能级附近. V_{Ti} 周围的6个O原子构成一个八面体, 缺陷能级在晶场的作用下 [30]分裂成一个单态A, 一个双重态E和一个三重态T, 由6个O原子提供的4个未配对电子占据的组态为 $a_+^1 t_+^3 t_-^0 e^0$ (下标“+”与“-”分别表示自旋向上与自旋向下), 产生 $4 \mu_B$ 的磁矩, 与我们的计算结果相符.

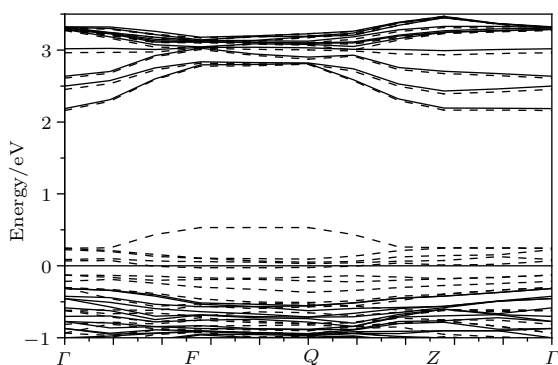


图3 $Ti_{15}O_{32}$ 体系的能带结构图(虚线表示自旋向下, 实线表示自旋向上)
Fig. 3. The band structure of $Ti_{15}O_{32}$. The dotted line and solid line denote spin-down and spin-up, respectively.

图4为 $Ti_{15}O_{32}$ 结构体系的总态密度和 V_{Ti} 周围邻近O原子和Ti原子的投影态密度(projected density of states, PDOS). 从图4(a)可以看出, 费米能级处态密度上下自旋不对称, 发生了自旋劈裂, 是磁矩产生的根本原因; 图4(b)说明 $Ti_{15}O_{32}$ 体系的磁矩主要由 V_{Ti} 周围O-2p轨道上的电子所

贡献; 图4(c)则显示 V_{Ti} 周围Ti-3d轨道上的电子对体系的磁矩也有贡献, 但比O-2p轨道电子的贡献小得多, 因此图3禁带中的杂质能级主要是O-2p轨道上的电子所贡献. 计算结果显示, V_{Ti} 周围6个O原子产生的总磁矩($3.28 \mu_B$)占体系总磁矩($4 \mu_B$)的82%, 而其他O原子和Ti原子的磁矩随着与 V_{Ti} 距离增加而逐渐减小, 体系磁矩具有既局域又扩展的特性.

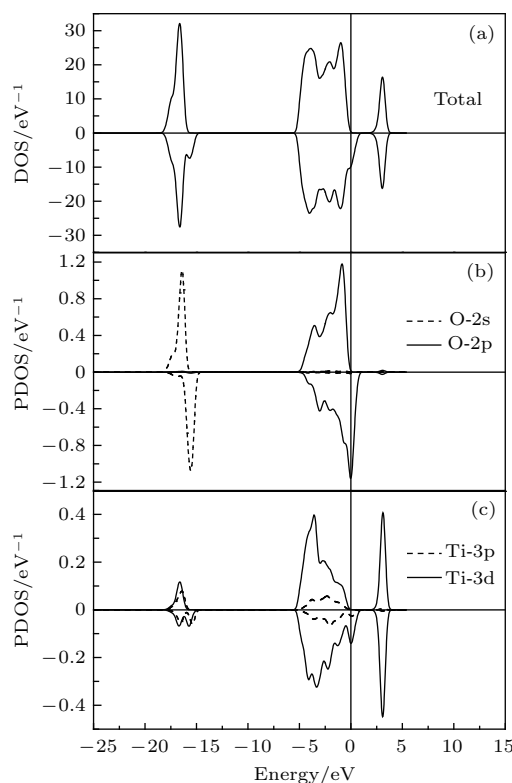


图4 $Ti_{15}O_{32}$ 体系的态密度图 (a) 总态密度图; (b) O原子的投影态密度; (c) Ti原子的投影态密度
Fig. 4. DOS of $Ti_{15}O_{32}$: (a) Total DOS; (b) PDOS of O; (c) PDOS of Ti.

3.3 $Ti_{30}O_{64-n}$ ($n = 0, 1$)结构体系的磁耦合特性

从以上分析可知, 锐钛矿 TiO_2 体系中单独的 V_O 并不会产生局域磁矩, 而一个 V_{Ti} 可以产生 $4 \mu_B$ 的局域磁矩, 因此推测锐钛矿 TiO_2 体系中的铁磁性来源于 V_{Ti} 所产生的局域磁矩之间的耦合. 为了探讨两个 V_{Ti} 产生局域磁矩之间的耦合特性, 在 $4 \times 2 \times 1$ 体系(96个原子)中去掉两个Ti原子构成了包含两个 V_{Ti} 的结构体系, 设定初始自旋即可计算出反铁磁(antiferromagnetic, AFM)耦合和铁磁(ferromagnetic, FM)耦合的总能量, 根据交换耦合系数 J_0 来判断磁矩耦合之间的强度及其稳定

性^[31]. 根据海森伯模型, 交换耦合系数计算公式为 $\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}} = 4J_0S^2$, 其中 S 为单个缺陷的净自旋值, ΔE 为铁磁和反铁磁状态下的能量差. 同时为了考察 V_{Ti} 之间的距离以及 V_{O} 对磁矩之间耦合的影响, 设计了6种不同的结构进行计算, 为了描述的方便, 用阿拉伯数字来表示体系 V_{Ti} 和 V_{O} 的不同位置(图5). 这6种结构分别为: I(12), II(23), III(124), IV(125), V(234) 和 VI(235), 其中结构 I(12) 是体系 $\text{Ti}_{15}\text{O}_{32}$ 直接扩展的情形.

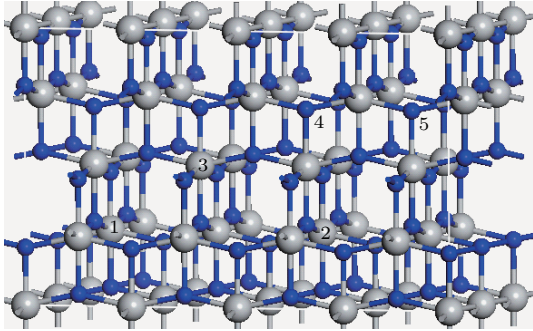


图5 (网刊彩色) $\text{Ti}_{32}\text{O}_{64}$ 体系中空位不同位置的结构示意图, 灰球和蓝球分别代表 Ti 原子和 O 原子

Fig. 5. (color online) Structures of different vacancy sites in $\text{Ti}_{32}\text{O}_{64}$. The gray and blue balls denote Ti and O atoms, respectively.

表1给出了我们的计算结果, 可以看出这6种结构都倾向于铁磁耦合, 能量差的最小值为 95.9 meV, 达到了室温铁磁性. 结构 I(12) 中的两个 V_{Ti} 的间距为 0.7644 nm, 交换耦合系数为 6.0 meV, 结构 II(23) 中的两个 V_{Ti} 之间的距离为 0.4842 nm, 其交换耦合系数达到了 14.6 meV, 说明局域磁矩之间的耦合强度和局域磁矩之间的距离有关, 距离越小耦合强度越大. 结构 III(124) 是在结构 I(12) 的基础上构造一个 V_{O} 所得到的结构体系, 从结构 III(124) 的交换耦合系数 (53.3 meV) 可以看出, 在两个局域磁矩间距相等的条件下, V_{O} 的引入可以有效地提高铁磁耦合的强度, 这一结论也可以从结构 II(23) 和结构 V(234) 的数据得出. 结构 III(124) 和结构 IV(125) 的数据则表明 V_{O} 在体系的不同位置对体系交换耦合系数的影响不大, 从结构 V(234) 和结构 VI(235) 的数据中可以得出相同的结论. 从以上分析得知, 锐钛矿 TiO_2 体系中的铁磁性来源于由 V_{Ti} 诱发的局域磁矩之间的耦合, 虽然 V_{O} 不会产生局域磁矩, 但是 V_{O} 可以提高体系铁磁耦合强度.

表1 铁磁和反铁磁状态下的能量差 ΔE 、交换耦合系数 J_0 和两种状态下体系的总磁矩

Table 1. Energy difference between AFM and FM states ΔE , exchange coupling coefficient J_0 and total magnetic moments for FM (M_{FM}) and AFM (M_{AFM}) states.

Structure	I(12)	II(23)	III(124)	IV(125)	V(234)	VI(235)
$\Delta E/\text{meV}$	95.9	233.1	479.6	468.5	789.3	773.9
J_0/meV	6.0	14.6	53.3	52.1	87.7	86.0
$M_{\text{FM}}/\mu_{\text{B}}$	8	8	6	6	6	6
$M_{\text{AFM}}/\mu_{\text{B}}$	0	0	0	0	0	0

所有数据是用只能计算周期性结构的 CASTEP 模块计算完成的, 原因在于依据 Bloch 定理, 周期性结构中每个电子波函数可以表示为一个波函数与晶体周期部分乘积的形式, 用平面波函数来展开可极大简化 Kohn-Sham 方程. 但是采用超晶胞结构计算的一个缺点是对于某些由单点缺陷结构建立的模型, 体系中的单个缺陷将以无限缺陷阵列形式出现, 镜像缺陷之间不合理的相互作用往往会对计算结果产生影响.

$4 \times 2 \times 1$ 体系的结构 I(12) 中, 两个 V_{Ti} 之间的距离为 0.7644 nm, 排列在 x 方向, 单点缺陷及其

镜像缺陷之间的距离在 x, y 和 z 方向分别为 $D_x = 1.5288$ nm, $D_y = 0.7644$ nm, $D_z = 0.9801$ nm. 在保持沿 x 方位排列的两个 V_{Ti} 间距不变的情况下, 构造了包含 144 个原子的 $4 \times 3 \times 1$ 体系. 在 $4 \times 3 \times 1$ 体系中, 单点缺陷及其镜像之间的距离在 x, y 和 z 方向分别为 $D'_x = 1.5288$ nm, $D'_y = 1.1466$ nm, $D'_z = 0.9801$ nm. 可以看出单点缺陷及其镜像之间的最小距离由 $D_y = 0.7644$ nm 增加为 $D'_z = 0.9801$ nm. 计算结果显示, 在 $4 \times 3 \times 1$ 体系中两个 V_{Ti} 之间的反铁磁耦合和铁磁耦合之间的能量差 $\Delta E = 108.6$ meV, 而在 $4 \times 2 \times 1$ 体系

中这一数值为 $\Delta E = 95.9 \text{ meV}$, 可以看出镜像缺陷之间的最小距离增大可以减弱缺陷及其镜像之间的相互作用, 且两者都证实由两个 V_{Ti} 产生局域磁矩之间的耦合倾向于铁磁耦合, 也说明在包含 96 个原子的 $4 \times 2 \times 1$ 体系中计算结果的可靠性.

3.4 $\text{Ti}_{30}\text{O}_{64-n}$ ($n = 0, 1$) 体系中铁磁耦合机理分析

直接交换作用模型和间接交换作用模型常用来解释稀磁半导体中磁性离子之间的耦合特性. 间接交换作用需要阴离子或载流子作为传递交换作用的媒介, 而直接交换作用是价电子轨道之间的直接交叠. 由 V_{Ti} 产生的局域磁矩之间的耦合属于直接交换作用. V_{Ti} 缺陷的电子结构为 $a_{+}^1 t_{+}^3 t_{-}^0 e^0$, 各个缺陷能级电子是半满的, 按照直接交换作用模型, 电子跃迁后的自旋应该反向, 其局域磁矩之间的耦合应该为反铁磁耦合状态, 而计算结果却显示铁磁耦合状态下系统的能量更低. 结构 III(124) 是包含一个 V_{O} 的结构体系, V_{O} 属于 n 型掺杂, 由 V_{O} 引入的两个电子分别被两个 V_{Ti} 所俘获, 因此结构 III(124) 每个 V_{Ti} 缺陷的电子结构为 $a_{+}^1 a_{-}^1 t_{+}^3 t_{-}^0 e^0$, 三重态 T 是电子半占据的, 按照直接交换作用模型, 电子跃迁后的自旋同样应该反向, 即局域磁矩之间倾向于反铁磁耦合, 而计算结果仍然显示在铁磁耦合状态下系统能量更低. 因此传统的直接交换作用模型不能解释锐钛矿 TiO_2 中局域磁矩之间为铁磁耦合的事实, 为此我们提出了第二类直接交换作用模型来解释系统中的铁磁性.

第二类直接交换作用模型中, 价电子的跃迁分三步进行. 对于结构 I(12) 或者结构 II(23), V_{Ti} 的电子结构为 $a_{+}^1 a_{-}^0 t_{+}^3 t_{-}^0 e^0$, 其中 a_{-} 能级和 t_{+} 能级的能量差仅为 0.017 eV , t_{+} 能级上的电子首先跃迁到能量稍高的 a_{-} 能级, 此时每个 V_{Ti} 能级的电子结构变为 $a_{+}^1 a_{-}^1 t_{+}^2 t_{-}^0 e^0$, 在这种情况下, 根据传统的直接交换作用模型, 两个 V_{Ti} 缺陷能级 t_{+}^2 上的电子跃迁后不会出现自旋反向的情况, 如图 6(a) 所示, 因此体系表现为铁磁耦合, 之后 a_{-} 能级上的电子会自发跃迁到能量稍低的 t_{+} 上, 每个局域磁矩的大小仍为 $4 \mu_{\text{B}}$, 结构 I(12) 和 II(23) 体系产生的总磁矩为 $8 \mu_{\text{B}}$, 见表 1. 对于结构 III(124)、结构 IV(125)、结构 V(234) 和结构 VI(235) 体系, 引入 V_{O} 后, V_{Ti} 的电子结构为 $a_{+}^1 a_{-}^1 t_{+}^3 t_{-}^0 e^0$, 此时 t_{+} 能级和 e_{+} 能级的能量差约为 0.028 eV , t_{+} 能级上的

电子首先跃迁到能量较高的 e_{+} 能级, 每个 V_{Ti} 缺陷能级的电子结构变为 $a_{+}^1 a_{-}^1 t_{+}^2 t_{-}^0 e_{+}^1 e_{-}^0$, 由于 e_{+} 能级电子的占据未达到半满 (两个电子才为半满), 因此两个 V_{Ti} 缺陷能级 e_{+}^1 上的电子跃迁后自旋不会反向 (图 6(b)), 体系表现为铁磁耦合, 之后 e_{+}^1 能级上的电子自发跃迁到能量较低的 t_{+} 能级上, 每个由 V_{Ti} 产生局域磁矩的大小为 $3 \mu_{\text{B}}$, 结构 III(124)、结构 IV(125)、结构 V(234) 和结构 VI(235) 体系产生的总磁矩大小为 $6 \mu_{\text{B}}$, 见表 1. 值得一提的是, 结构 III(124)、结构 IV(125)、结构 V(234) 和结构 VI(235) 是包含一个 V_{O} 的结构体系, 价电子既可以通过 $e_{+}^1 \rightarrow e_{-}^1$ 的方式跃迁, 也可以以 $e_{+}^1 \rightarrow t_{+}^2$ 的方式跃迁, 而对于结构 I(12) 和 II(23) 来说, 价电子只能以 $t_{+}^2 \rightarrow t_{+}^2$ 这一种方式跃迁, 因此, 与不含有 V_{O} 的结构体系相比, 包含一个 V_{O} 的结构体系在局域磁矩耦合时价电子的直接交换变得更为容易, 这也是引入 V_{O} 可以有效提高局域磁矩之间耦合强度的原因.

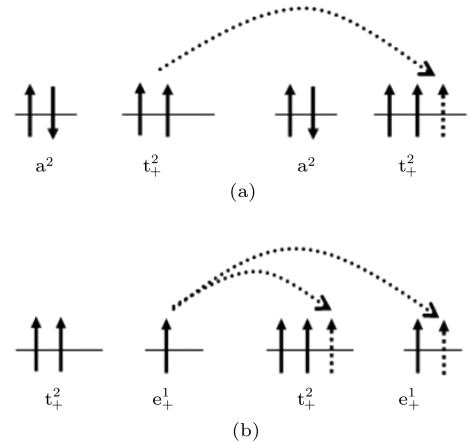


图 6 $\text{Ti}_{30}\text{O}_{64-n}$ ($n = 0, 1$) 体系中的磁耦合机理
Fig. 6. Schematic of magnetic coupling mechanism in $\text{Ti}_{30}\text{O}_{64-n}$ ($n = 0, 1$).

从以上分析可以看出, 利用我们提出的电子跃迁分三步进行的第二类直接交换作用模型, 可以很好地解释 $\text{Ti}_{30}\text{O}_{64-n}$ ($n = 0, 1$) 体系中 V_{Ti} 之间铁磁耦合的作用机理. 虽然 Wang 等^[22] 对金红石相 TiO_2 中的铁磁性起源也作了研究, 但对于局域磁矩之间耦合的微观机理并没有给出合理解释, 因此第二类直接交换作用模型可以作为金红石相 TiO_2 中磁矩之间耦合微观机理的有益补充. 最后为了形象地描述锐钛矿 TiO_2 中磁矩的分布情况, 我们给出了 $\text{Ti}_{15}\text{O}_{32}$ 体系和结构 II(23) 体系的自旋密度分布, 如图 7 所示.

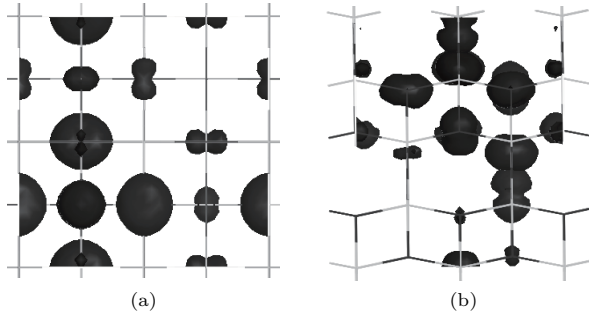


图7 等值面为 50 e/nm^3 的自旋密度图 (a) $\text{Ti}_{15}\text{O}_{32}$ 体系, (001) 面; (b) 结构 II(23), (100) 面
 Fig. 7. The spin density for (a) $\text{Ti}_{15}\text{O}_{32}$ in (001) plane and (b) structure II(23) in (100) plane, respectively. The isovalue is set to 50 e/nm^3 .

4 结 论

运用第一性原理 LDA +U ($U_{\text{Ti-3d}} = 5.8 \text{ eV}$) 方法研究了锐钛矿 TiO_2 中 V_{O} 和 V_{Ti} 缺陷的结构和电子结构, 揭示了 TiO_2 体系铁磁性的来源, 结论如下: 1) V_{O} 缺陷并不会产生局域磁矩, 由 V_{O} 引入的两个电子被 V_{O} 近邻的两个等价 Ti^{4+} 离子俘获并被还原成具有 $1 \mu_{\text{B}}$ 自旋磁矩的 Ti^{3+} 离子, 且电子自旋方向相反, 因此 V_{O} 贡献的总磁矩为零; 2) 单独的 V_{Ti} 缺陷可以诱发具有 $4 \mu_{\text{B}}$ 大小的局域磁矩, 磁矩主要是 V_{Ti} 近邻的 6 个 O 原子的 2p 轨道电子贡献, 其缺陷能级的电子结构为 $a_1^+ a_0^- t_1^+ t_0^- e^0$; 3) 由 V_{Ti} 产生的局域磁矩之间的耦合为铁磁耦合, 其耦合系数 J_0 最高可达 86.0 meV , 虽然 V_{O} 不会产生局域磁矩, 但是引入 V_{O} 可以有效提高局域磁矩之间的耦合强度, 因此我们认为锐钛矿 TiO_2 中铁磁性主要是 V_{Ti} 和 V_{O} 两种缺陷共同作用的结果; 4) 传统的直接交换作用模型不能解释 $\text{Ti}_{30}\text{O}_{64-n}$ ($n = 0, 1$) 体系中局域磁矩之间的铁磁耦合特性, 为此我们提出了价电子分三步跃迁的第二类直接交换作用模型, 利用这一模型合理地解释了体系中局域磁矩之间耦合时价电子跃迁的微观过程, 同时也解释了 V_{O} 的引入可以有效提高局域磁矩之间耦合强度的原因. 关于第二类直接交换作用模型的理论分析还需进一步研究.

参考文献

[1] Venkatesan M, Fitzgerald C B, Coey J M D 2004 *Nature* **430** 630
 [2] Hong N H, Sakai J, Poirot N, Brize V 2006 *Phys. Rev. B* **73** 132404
 [3] Sundaresan A, Bhargavi R, Rangarajan N, Siddesh U, Rao C N R 2006 *Phys. Rev. B* **74** 161306

[4] Xu Q, Schmidt H, Zhou S, Potzger K, Helm M, Hochmuth H, Lorenz M, Setzer A, Esquinazi P, Meinelcke C, Grundmann M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 082508
 [5] Hong N H, Poirot N, Sakai J 2008 *Phys. Rev. B* **77** 033205
 [6] Kim D, Hong J, Park Y P, Kim K J 2009 *Phys.: Condens. Matter* **21** 195405
 [7] Singhal R K, Kumar S, Kumari P, Xing Y T, Saitovitch E 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 092510
 [8] Santara B, Giri P K, Imakita K, Fujii M 2013 *Nanoscale* **5** 5476
 [9] Eltimov I S, Yunoki S, Sawatzky A 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 216403
 [10] Pemmaraju C D, Sanvito S 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 217205
 [11] Rahman G, Garcia V M, Hong S C 2008 *Phys. Rev. B* **78** 184404
 [12] Peng H W, Li J B, Li S S, Xia J B 2009 *Phys. Rev. B* **79** 092411
 [13] Wang Q, Sun Q, Chen G, Kawazoe Y, Jena P 2008 *Phys. Rev. B* **77** 205411
 [14] Lin X L, Yan S S, Zhao M W, Hu S J, Han C, Chen Y X, Liu G L, Dai Y Y, Mei L M 2011 *Phys. Lett. A* **375** 638
 [15] Lin X L, Chen Z P, Gao H, Pan F C, Wang X M, Chen H M 2016 *J. Supercond. Nov. Magn.* **29** 1533
 [16] Zhou S, Cizmar E, Potzger K, Krause G, Talut G, Helm M, Fassbender J, Zvyagin S A, Wosnitza J, Schmidt H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 113201
 [17] Yang K, Dai Y, Huang B, Feng Y P 2010 *Phys. Rev. B* **81** 033202
 [18] Han G B, Hu S J, Yan S S, Mei L M 2009 *Phys. Status Solidi-Rapid Res. Lett.* **3** 148
 [19] Lin C W, Shin D H, Demkov A 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 225703
 [20] Zuo X, Yoon S D, Yang A, Vittoria C, Harris G 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07B911
 [21] Shao B, He Y F, Feng M, Lu Y, Zuo X 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 17A915
 [22] Wang H X, Zong Z C, Yan Y 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 233909
 [23] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
 [24] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Humphreys C J, Sutton A P 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1505
 [25] Pack J D, Monkhorst H J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
 [26] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
 [27] Zhou S, Xu Q, Potzger K, Talut G, Grtzsche R, Fassbender J, Vinnichenko M, Grenzer J, Helm M, Hochmuth H, Lorenz M, Grundmann M, Schmidt H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 232507
 [28] Burdett J K, Hughbanks T, Miller G J, Richardson J W, Smith J V 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 3639
 [29] Wang F G, Pang Z Y, Lin L, Fang S J, Dai Y, Han S H 2009 *Phys. Rev. B* **80** 144424
 [30] Pan F C, Lin X L, Chen H M 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 176101 (in Chinese) [潘凤春, 林雪玲, 陈焕铭 2015 物理学报 **64** 176101]
 [31] Dev P, Xue Y, Zhang P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 117204

Ferromagnetism of undoped anatase TiO_2 based on the first-principles calculations*

Pan Feng-Chun Xu Jia-Nan Yang Hua Lin Xue-Ling[†] Chen Huan-Ming

(School of Physics and Electronic-Electrical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

(Received 18 September 2016; revised manuscript received 1 December 2016)

Abstract

Compared with conventional semiconductors, the diluted magnetic semiconductors, in which the cations are substituted by transition metal ions, have attracted a great deal of attention due to their promising applications in spintronics. Recently, the unexpected room temperature ferromagnetism has been found in many undoped oxides. These findings challenge our understanding of magnetism in these systems, because neither cations nor anions have unpaired d or f electrons. Generally, the candidate defects responsible for the unexpected ferromagnetism must fulfill two conditions at the same time: (i) the defects should prefer a spin-polarized ground state with a nonzero local magnetic moments; (ii) the exchange interactions between local magnetic moments induced by defects should be ferromagnetic energetically. Among these oxides, TiO_2 has recently attracted much attention because of its unique properties and potential applications in spintronics, laser diodes and biomaterials. In order to explore the origin of ferromagnetism in such an undoped TiO_2 system, the electronic structures and magnetic properties of oxygen vacancy (V_{O}) and Ti vacancy (V_{Ti}) in anatase TiO_2 have been studied systematically by the first-principles calculation based on the density functional theory with the LDA+ U method ($U_{\text{Ti-3d}} = 5.8$ eV). It is found that two electrons introduced by V_{O} are captured by two neighbor Ti^{4+} ions, and thereby the Ti^{4+} ions are restored to Ti^{3+} ions with opposite spin orientation. Therefore, the single V_{O} cannot induce local magnetic moment. The defect energy level locates near the Fermi level for V_{Ti} . Six oxygen atoms neighboring V_{Ti} constitute an octahedron, and the defect energy level is split into a single state A, a double state E and a triple state T in the octahedral crystal field. The occupation of four unpaired electrons introduced by six oxygen atoms is $a_+^1 t_+^3 t_-^0 e^0$ (subscripts “+” and “-” mean up-spin and down-spin, respectively), and the V_{Ti} can induce $4 \mu_{\text{B}}$ local moments. Furthermore, the magnetic coupling interaction between local magnetic moments induced by two V_{Ti} is ferromagnetic, and the magnetic coupling constant (J_0) is 88.7 meV. It means the ferromagnetism can continue up to room-temperature. The V_{O} cannot induce local magnetic moment, but it can enhance the coupling strength between two V_{Ti} , which can explain the origin of ferromagnetism observed experimentally in undoped anatase TiO_2 , i.e., the V_{Ti} induces local magnetic moment, while V_{O} enhances the long range ferromagnetic coupling interaction between V_{Ti} . Especially, for the ferromagnetic coupling between local magnetic moments, we have proposed ‘the second type direct exchange interaction’ model, which has been recommended in detail.

Keywords: the first principles, TiO_2 , undoping, ferromagnetism

PACS: 61.72.-y, 71.15.Pd, 71.20.-b, 71.22.+i

DOI: 10.7498/aps.66.056101

* Project supported by the Higher School Science Research Project of Ningxia (Grant No. Ngy2016004).

† Corresponding author. E-mail: nxulxl@163.com