

## 过渡金属(Cr, Mn, Fe, Co)掺杂对TiO<sub>2</sub>磁性影响的第一性原理研究

王少霞 赵旭才 潘多桥 庞国旺 刘晨曦 史蕾倩 刘桂安 雷博程 黄以能 张丽丽

## First principle study of influence of transition metal (Cr, Mn, Fe, Co) doping on magnetism of TiO<sub>2</sub>

Wang Shao-Xia Zhao Xu-Cai Pan Duo-Qiao Pang Guo-Wang Liu Chen-Xi Shi Lei-Qian Liu Gui-An  
Lei Bo-Cheng Huang Yi-Neng Zhang Li-Li

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 197101 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200644

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200644>

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

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

过渡金属掺杂锐钛矿TiO<sub>2</sub>(101)表面的改性

Modification of the photocatalytic properties of anatase TiO<sub>2</sub> (101) surface by doping transition metals

物理学报. 2017, 66(6): 067101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.067101>

Ag-Cr共掺LiZnP新型稀磁半导体的光电性质

Photoelectric properties of Ag and Cr co-doped LiZnP new diluted magnetic semiconductors

物理学报. 2018, 67(18): 187101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180450>

一种新型二维TiO<sub>2</sub>的电子结构与光催化性质

Study on the electronic structure and photocatalytic properties of a novel monolayer TiO<sub>2</sub>

物理学报. 2020, 69(16): 166301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200631>

Ce和O空位共掺杂TiO<sub>2</sub>的电子结构与光学性质

Electronic structures and optical properties of Ce-doped anatase TiO<sub>2</sub> with oxygen vacancy

物理学报. 2019, 68(3): 037101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181946>

(Cu,N)共掺杂TiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>异质结的电子和光学性能:杂化泛函HSE06

Electronic and optical performances of (Cu, N) codoped TiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> heterostructure photocatalyst: Hybrid DFT (HSE06) study

物理学报. 2018, 67(23): 233101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181520>

第一性原理方法研究N-Pr共掺杂ZnO的电子结构和光学性质

Electronic and optical properties of n-pr co-doped anatase TiO<sub>2</sub> from first-principles

物理学报. 2019, 68(1): 017401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181531>

# 过渡金属 (Cr, Mn, Fe, Co) 掺杂对 TiO<sub>2</sub> 磁性影响的第一性原理研究\*

王少霞<sup>1)</sup> 赵旭才<sup>1)</sup> 潘多桥<sup>1)</sup> 庞国旺<sup>1)</sup> 刘晨曦<sup>1)</sup> 史蕾倩<sup>1)</sup>  
刘桂安<sup>1)</sup> 雷博程<sup>1)</sup> 黄以能<sup>1)2)</sup> 张丽丽<sup>1)2)†</sup>

1) (伊犁师范大学物理科学与技术分院, 新疆凝聚态相变与微结构实验室, 伊宁 835000)

2) (南京大学物理学院, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(2020 年 5 月 1 日收到; 2020 年 5 月 29 日收到修改稿)

关于过渡金属掺杂 TiO<sub>2</sub> 是否会产生室温铁磁性及其磁性的来源存在争议, 为了解决此问题, 本文采用基于密度泛函理论下的 GGA+U 方法对体系 Ti<sub>0.875</sub>X<sub>0.125</sub>O<sub>2</sub> ( $X = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$ ) 的磁学性质及光学性质进行了第一性原理的研究. 首先计算了铁磁和反铁磁的基态能量, 比较后推测出铁磁态为它们的基态; 分析能带结构发现 Ti<sub>0.875</sub>Cr<sub>0.125</sub>O<sub>2</sub> 和 Ti<sub>0.875</sub>Mn<sub>0.125</sub>O<sub>2</sub> 两种体系保持半导体性质, Ti<sub>0.875</sub>Fe<sub>0.125</sub>O<sub>2</sub> 和 Ti<sub>0.875</sub>Co<sub>0.125</sub>O<sub>2</sub> 两种体系表现金属特性; 掺杂体系都产生了室温铁磁性, 磁性来源主要是过渡金属元素 (Cr, Mn, Fe, Co) 3d 电子轨道诱导极化了周围的 O-2p 态自旋电子, 导致体系产生净磁矩而呈现铁磁性; 掺杂体系的吸收光谱均发生了红移, 有效扩展了对可见光的吸收范围.

**关键词:** TiO<sub>2</sub>, 电子结构, 磁性, 光学性质

**PACS:** 71.15.Dx, 74.25.Gz, 96.12.Hg, 74.25.Jb

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200644

## 1 引言

TiO<sub>2</sub> 作为一种宽禁带半导体, 具有稳定的物理化学性质, 无毒且成本低<sup>[1,2]</sup>, 通过掺杂过渡金属元素或稀土元素可将其制为稀磁半导体 (dilute magnetic semiconductor, DMS)<sup>[3]</sup>, DMS 可以同时利用电子的电荷运动和电子自旋从而产生磁矩, 因此在自旋电子器件和稀磁二极管<sup>[4]</sup> 等方面具有潜在的应用价值. TiO<sub>2</sub> 包括三种晶相, 分别是锐钛矿相、金红石相及板钛矿相, 其中锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的研究最为广泛<sup>[5]</sup>. 2001 年, Matsumoto 等<sup>[6]</sup> 首次在实验上运用脉冲激光沉积技术将 Co 掺入锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 获得了  $T_c$  高于 400 K 的 DMS 材料,

从而在国际上掀起了过渡金属元素掺杂 TiO<sub>2</sub> 研究热潮, 引起了人们的广泛关注. 近几年来, 许多研究组关于 TiO<sub>2</sub> 的磁性进行了大量研究, 然而所得结论大相径庭, 简单总结可归为以下三种情况: 1) 磁性是本征体自身具有, 如: 实验上采用溶剂加热法将 Ni 掺入 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子<sup>[7]</sup> 和利用湿化学法将 Co 掺入 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子中<sup>[8]</sup>, 结果显示未掺杂体系的磁化强度值更高, 这说明磁性来源于本征体自身; 2) 磁性来源于掺杂元素, 如: Mn 掺杂 TiO<sub>2</sub><sup>[9]</sup>、N 掺杂 TiO<sub>2</sub><sup>[10]</sup>、Cr 掺杂 TiO<sub>2</sub><sup>[11]</sup> 结果表明: Ti<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 薄膜在室温下表现出铁磁有序性, N-TiO<sub>2</sub> 体系的磁性来源于 N-2p 态, Cr-TiO<sub>2</sub> 体系中 Cr<sup>3+</sup> 为 Curie-Weiss-type (居里-维斯型) 磁响应的主要来源; 3) 本征体和掺杂体系均未观察到铁磁性, 如 Xu

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11664042) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [suyi2046@sina.com](mailto:suyi2046@sina.com)

等<sup>[12]</sup>在实验上采用溶胶凝胶法将  $\text{Fe}^{3+}$  注入到  $\text{TiO}_2$  晶格中, 通过 x 射线衍射测量并未观察到与铁磁性有关的二磁相和磁性纳米粒子. 因此关于铁磁性的来源还存在很大的分歧, 但是大部分研究者仍然认为过渡金属掺杂  $\text{TiO}_2$  会出现室温铁磁性<sup>[13–15]</sup>, 故本文将过渡金属元素 (Cr, Mn, Fe, Co) 掺入  $\text{TiO}_2$  来研究其磁性的来源. 此外  $\text{TiO}_2$  作为光催化剂在环境领域贡献巨大, 自从 1972 年 Fujishima 和 Honda<sup>[16]</sup> 利用  $\text{TiO}_2$  进行了光解水的反应, 拉开了光催化降解污染物的序幕. 另外, 当  $\text{TiO}_2$  具有铁磁性时, 在局域磁场的作用下, 其晶格内的自旋电子会出现自旋能级的分裂现象, 从而改变  $\text{TiO}_2$  电子结构并影响其光催化性能<sup>[17]</sup>, 由此可见, 磁性也会影响到光催化活性. 所以, 若想真正实现 DMS 的实践应用, 就必须要了解其铁磁性的来源及产生机理.

因此, 本文尝试采用过渡金属元素  $X$  ( $X = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$ ) 掺杂锐钛矿相  $\text{TiO}_2$ , 并对其电子结构及其磁学和光学性质进行研究与讨论, 以望能改善其光催化活性, 并进一步了解铁磁性的产生规律, 为实验提供可靠的理论依据, 并真正地将其 DMS 运用到实际生活中去.

## 2 计算方法与理论模型

以  $\text{TiO}_2$  作为本征体, 其空间群为  $I41/amd$ , 每个锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  单胞包含 4 个 Ti 原子和 8 个 O 原子, 晶格常数为  $a = b = 0.3776 \text{ nm}$ ,  $c = 0.9486 \text{ nm}$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ <sup>[18]</sup>. 以  $2 \times 2 \times 1$  的  $\text{TiO}_2$  超胞作为计算不同元素掺杂对电子结构影响的模型, 具体一个过渡金属元素  $X$  ( $X = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$ ) 原子都替代  $\text{TiO}_2$  晶胞内一个 Ti 原子, 掺杂浓度均为 12.5%, 形成  $\text{Ti}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{O}_2$  超胞模型, 掺杂前后晶体模型如图 1 所示;  $X$  ( $X = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$ ) 原子都选取替换  $\text{TiO}_2$  晶胞中心位置的 Ti 原子, 以减小掺杂原子受晶胞边界效应的影响; 所涉及的 6 种原子的电子组态分别为:  $\text{Ti}(3d^24s^2)$ ,  $\text{O}(2s^22p^4)$ ,  $\text{Cr}(3d^54s^1)$ ,  $\text{Mn}(3d^54s^2)$ ,  $\text{Fe}(3d^64s^2)$ ,  $\text{Co}(3d^74s^2)$ . 所有计算均基于密度泛函理论<sup>[19]</sup> Materials Studio 2017 的 CASTEP<sup>[20,21]</sup> 模块完成. 在搭建模型初期采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 中的 PW91 交换关联函数进行几何优化, 平面波截断能  $E_{\text{cut}}$  为 380 eV, 自洽

精度 (SCF) 为  $1.0 \times 10^{-7} \text{ eV/atom}$ , 布里渊区  $K$  格点取值为  $3 \times 3 \times 7$ , 单原子受力小于 0.05 GPa, 公差偏移量为 0.0001 nm, 所有计算都在倒格矢空间中进行. 由于采用传统的 GGA 方法计算能带结构时会低估金属氧化物的带隙宽度, 计算结果往往比实验值 3.2 eV<sup>[22]</sup> 偏小, 因此采用 GGA+U<sup>[23,24]</sup> 法来弥补传统方法的不足, 过渡金属元素  $U$  值设为 6 eV 不变, 参考文献<sup>[25]</sup> 中 Ti, O 原子的  $U$  值参数,  $U_{\text{Ti-3d}} = 4.0 \text{ eV}$ ,  $U_{\text{O-2p}} = 5.0 \text{ eV}$ , 由此计算所得的带隙为 3.201 eV, 与实验值吻合得很好.

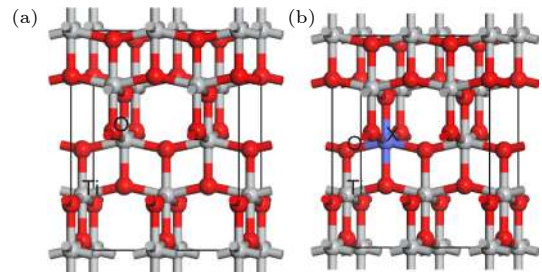


图 1 结构模型 (a) 本征  $\text{TiO}_2$ ; (b)  $\text{Ti}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{O}_2$  ( $X = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$ )

Fig. 1. Structural models: (a) Pure  $\text{TiO}_2$ ; (b)  $\text{Ti}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{O}_2$  ( $X = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$ ).

## 3 计算结果及讨论

### 3.1 掺杂体系的晶体结构

表 1 为掺杂前后体系的结构参数, 当一块晶体处于稳定状态时, 晶体的总能量低于原子在自由状态下的总能量, 两者之差定义为晶体的结合能, 即原子结合成晶体后释放的能量, 其公式为:  $E_b = E - E_0$ <sup>[26]</sup>, 其中  $E_b$  为结合能,  $E$  为原子在自由状态下的总能量,  $E_0$  为晶体总能量; 根据结合能定义可知: 结合能的值越小, 表示晶体的结合能强度越强, 结构越稳定; 结合图 2(a) 可知  $\text{Ti}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_2$  体系的稳定性优于本征  $\text{TiO}_2$ , 并且在所有掺杂体系中  $\text{Ti}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_2$  稳定性最好.

设置参数使之处于铁磁态或反铁磁态下计算出每种体系相应的基态能量, 通过比较两组基态能量发现铁磁态 (ferromagnetic, FM) 的能量都低于反铁磁态 (antiferromagnetic, AFM) 能量, 这说明在所有体系中铁磁态是最稳定的, 也可推测出铁磁态为它们的基态. 由计算结果可知, 过渡金属元素掺杂  $\text{TiO}_2$  体系都出现了净磁矩, 结合图 2(b) 可知其数值都小于电子自旋密度的模 (3.316, 3.668,

表 1 掺杂前后体系结构参数计算结果

Table 1. Calculation results of system parameters before and after doping.

模型	$E_b$	$E_{FM}/\text{eV}$	$E_{AFM}/\text{eV}$	$\Delta E/\text{meV}$	2*Integrated spin density/ $\mu_B$	2*Integrated spin density / $\mu_B$
$\text{TiO}_2(2 \times 1 \times 1)$	-7457.281					
$\text{Ti}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_2$	-7727.549	-20572.796	-20572.767	29	3	3.316
$\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$	-7063.942	-18797.713	-18797.674	39	3	3.668
$\text{Ti}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$	-7158.347	-19034.057	-19034.017	40	4	4.296
$\text{Ti}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2$	-7253.848	-19269.779	-19269.689	90	1.667	2.056

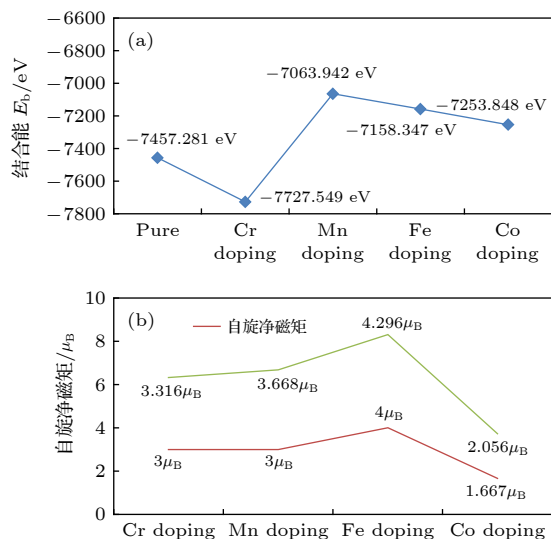

 图 2 (a)  $\text{TiO}_2$  掺杂前后体系的结合能; (b) 各掺杂  $\text{TiO}_2$  体系自旋净磁矩与自旋密度模

 Fig. 2. (a) Binding energy of  $\text{TiO}_2$  system before and after doping; (b) spin net magnetic moment and spin density mode of the doped  $\text{TiO}_2$  system.

4.296, 2.056  $\mu_B$ ), 表明过渡金属元素 (Cr, Mn, Fe, Co) 掺杂  $\text{TiO}_2$  体系都是亚铁磁体, 相比而言, 其中 Cr, Mn, Fe 掺杂  $\text{TiO}_2$  后产生的净磁矩比较可观, 也就表明这三种体系具有良好的铁磁性质。

### 3.2 掺杂体系居里温度分析

由于磁性材料的铁磁转变温度一直是材料实现实际应用的重要问题, 故采用与 Wang 等 [27]、Cheng 等 [28]、Sasioglu 等 [29] 和 Fukushima 等 [30] 相同的平均场方法估算了四种掺杂体系的居里温度:  $T_C = \frac{2\Delta E}{3K_B}$ , 其中  $K_B$  为玻尔兹曼常数,  $T_C$  为铁磁转变温度即居里温度,  $\Delta E$  为体系铁磁态和反铁磁态的能量差, 由此计算可得 Cr, Mn, Fe 和 Co 掺杂  $\text{TiO}_2$  四种体系的居里温度依次为: 224, 301, 309 和 695 K, 均大于室温居里温度, 其中 Cr 掺杂  $\text{TiO}_2$  体系的居里温度实验值约为 230 K 左右, 计算结果与实验值误差仅为 0.02%, Co 掺杂  $\text{TiO}_2$  体

系的居里温度实验值大于 600 K, 即计算结果与 Fukumura 等 [31] 和 Salmani 等 [32] 的实验值基本一致, 因此掺杂体系实现了铁磁转变温度高于室温。

### 3.3 掺杂前后体系的能带结构与能态密度

图 3(a) 为本征  $\text{TiO}_2$  能带图, 其中 CBM (conduction band minimum, CBM) 表示导带底, VBM (valence band maximum, VBM) 表示价带顶; 导带部分主要处于 3—8 eV 能量区间内, 价带部分主要处于 -6—0 eV 能量区间内, 作为典型的半导体材料, 费米能级位于价带顶端。通过 GGA+U 修正, 本征  $\text{TiO}_2$  的带隙约为 3.201 eV, 与实验值基本一致。图 3(b) 为本征  $\text{TiO}_2$  态密度图, VBM 与 CBM 均由 Ti-3d 与 O-2p 态杂化构成, 其中 Ti-3d 态对 CBM 起主要作用, O-2p 态对 VBM 起主要作用, CBM 底距离 Fermi 面约为 3.2 eV, 与能带结构中带隙宽度对应。态密度自旋向上和向下态明显对称, 无自旋极化现象, 因此本征  $\text{TiO}_2$  为非铁磁性材料。

图 4(a) 是 Cr 掺杂  $\text{TiO}_2$  体系的能带结构图, 对比于本征  $\text{TiO}_2$  体系可以发现, spin up (自旋向上) 的轨道带隙宽度由 3.201 eV 降为 2.344 eV, 同时还出现了多条杂质能级, 显示出金属性质, 这使电子跃迁几率增大, 并且电子可以从价带跃迁至杂质能级, 再由杂质能级跃迁至导带, 此时禁带宽度为 0.692 eV; 再观察 spin down (自旋向下) 能带图可发现: 并未产生杂质能级, 说明其仍保持着半导体的性质; 自旋向上和向下能带结构图明显不对称, 说明该掺杂体系产生了磁性, 且一种显示出金属性质, 一种显示出半导体性质, 这是典型的半金属的特性; 综上所述可知其半金属带隙为 0.692 eV, 当光子能量大于 0.692 eV 时, 材料中就会产生电子-空穴对, 这些电子-空穴对会与具有氧化还原电势的吸附物发生电子转移反应, 从而来消除环境中的污染物, 或者从特定溶液中光催化还原



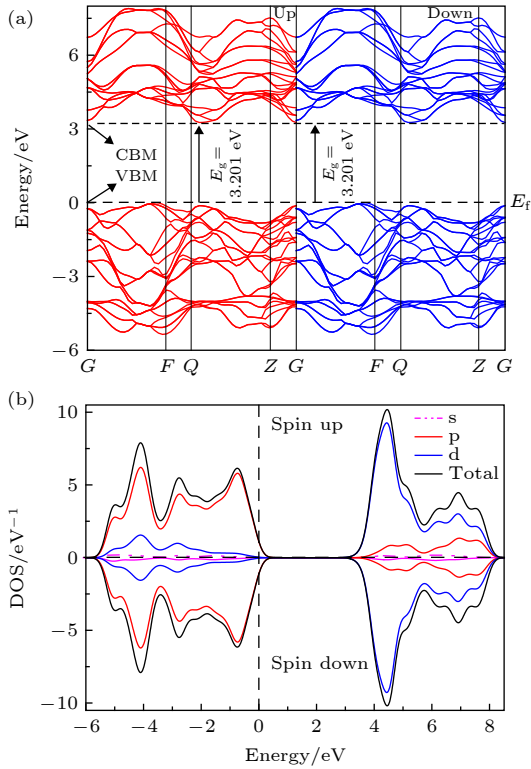

 图 3 本征  $\text{TiO}_2$  体系: (a) 能带图; (b) 态密度图

Fig. 3. Pure  $\text{TiO}_2$  system: (a) Band diagram; (b) state density diagram.

出例如 Au<sup>[33]</sup> 元素之类的贵金属离子, 这表明对该体系的光催化效率也有了一定的提升与改善.

图 4(b) 是 Cr 掺杂  $\text{TiO}_2$  的态密度图. 从图 4(b) 中可看出: VBM 与 CBM 均由 Ti-3d 与 O-2p 态杂化构成, 其中 Ti-3d 态对 CBM 起主要作用, O-2p 态对 VBM 起主要作用. Cr 掺入后, 其 3d 电子态分裂为两部分, 分别进入 CBM 与 VBM. 通过 Fermi 能级附近放大图 4(c) 观察发现: CBM 区的上自旋与下自旋电子态密度出现明显偏移, 显然, 这种电子态密度是由 CBM 区的 Cr-3d 态电子引起的, Cr-3d 电子的上自旋密度与下自旋密度不对称并诱导极化了 Fermi 能级附近 O-2p 态电子自旋, 使得 Fermi 能级附近的总态密度出现偏移, 也就表示体系将产生净磁矩而呈现铁磁性, 与能带结构中所得的铁磁性相呼应.

图 5(a) 是 Mn 掺杂  $\text{TiO}_2$  体系的能带结构图, 对比于本征  $\text{TiO}_2$  能带图可以发现, spin up 的轨道带隙宽度为 2.824 eV, 同时还出现两条杂质能级; spin down 的轨道带隙宽度为 3.818 eV, 能带并未出现杂质能级, 说明其仍然保持着半导体的性质, spin up 与 spin down 能带图明显不对称, 说明元

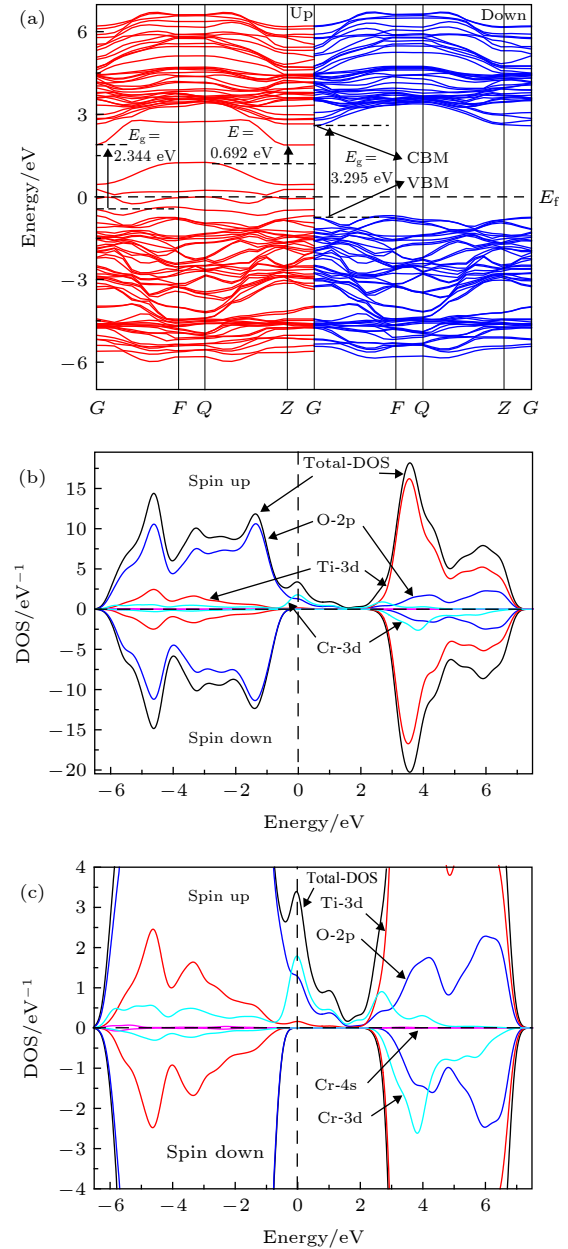

 图 4 Cr 掺杂  $\text{TiO}_2$  体系 (a) 能带图; (b) 自旋态密度图; (c) Fermi 能级附近放大图

Fig. 4. Cr-doped  $\text{TiO}_2$  system: (a) Band diagram; (b) spin state density diagram; (c) enlarged view near Fermi level.

素掺入后使其电子结构发生改变, 从而说明该体系产生了磁性. 由此可见, Mn- $\text{TiO}_2$  体系带隙与 Cr- $\text{TiO}_2$  体系相当.

图 5(b) 是 Mn 掺杂  $\text{TiO}_2$  体系的态密度图. 从图 5(b) 中可以看出, Mn 掺入后, 使得总态密度图发生了自旋劈裂, spin up 的态密度图中在 1—3 eV 之间出现了明显的峰, 与能带结构中的杂质能级所处位置相对应. spin up 与 spin down 部分比较可知: 禁带部分峰值明显不对称. 从图 5(c) Fermi 能

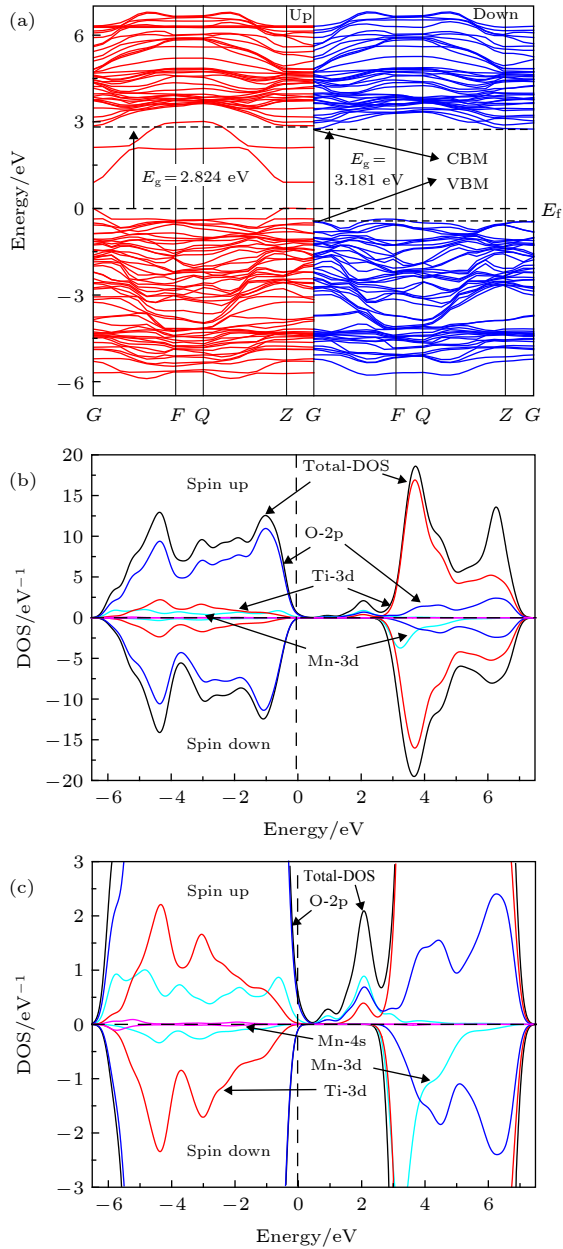


图 5 Mn 掺杂  $\text{TiO}_2$  体系 (a) 能带图; (b) 自旋态密度图; (c) Fermi 能级附近放大图

Fig. 5. Mn-doped  $\text{TiO}_2$  system: (a) Band diagram; (b) spin state density diagram; (c) enlarged view near Fermi level.

级附近的放大图中可以看出, 禁带处的这个峰主要由 Mn 的 3d 态贡献, 同时诱导极化了附近 O-2p 态自旋电子显示出金属性质: spin down 的态密度图中在禁带区域并没有新的峰出现, 仍然保持着半导体的性质, 故从态密度图也可得知 Mn 掺杂  $\text{TiO}_2$  呈典型的半金属特性, 这与能带图的结果一致. 该体系的磁性主要由 Mn-3d 态与 O-2p 态贡献, Mn-4s 态也有部分贡献.

图 6(a) 是 Fe 掺杂  $\text{TiO}_2$  体系的能带结构图,

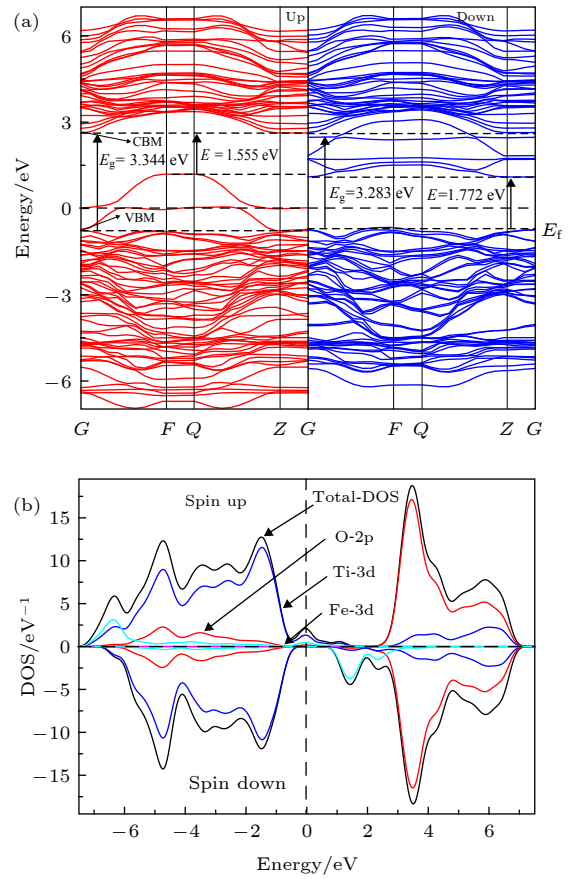


图 6 Fe 掺杂  $\text{TiO}_2$  体系 (a) 能带图; (b) 自旋态密度图

Fig. 6. Fe-doped  $\text{TiO}_2$  system: (a) Band diagram; (b) spin state density diagram.

在 Fermi 面附近, spin up 和 spin down 的轨道发生了劈裂, 能级几乎从 CBM 区一直分布至 VBM 区, 这说明掺杂体系中产生了磁性. 同时, Fe 的掺入明显改变了材料在 Fermi 面附近的电子结构, 这一现象可能引起吸收率在红外甚至更长波长处不再为零, 这在后面的吸收谱图可以证实. spin up 的带隙宽度为 3.344 eV, 并产生了两条杂质能级; 而 spin down 的能带出现了较多的杂质能级, 带隙宽度为 3.283 eV. 综合自旋向上、向下能带图可以看出, 杂质能级的出现使得带隙宽度几乎为零, 这也是导致该体系具有  $4 \mu_B$  净磁矩而呈现磁性的主要原因.

图 6(b) 是 Fe 掺杂  $\text{TiO}_2$  体系的态密度图. 从图 6(b) 中可以看出, Fe 掺入后体系的自旋电子态密度偏移十分明显. 这是由于 Fe-3d 态在 Fermi 能级附近出现了自旋态密度偏移, 在这种偏移的诱导极化影响下, O-2p 态电子自旋密度也出现了不同程度的偏移, 最终使得各自旋态均出现净磁矩. 然而必须指出, Fe 掺杂体系的自旋态密度有两点值

得注意: 一是 Fe-3d 态本身的自旋极化程度非常高, CBM 部分主要分布于下自旋区, VBM 部分主要分布于上自旋区; 二是 Fe-3d 态的诱导极化作用使得 Fermi 能级附近 O-2p 态上自旋电子密度的峰值及位置相比于下自旋电子密度发生显著改变。

图 7(a) 是 Co 掺杂 TiO<sub>2</sub> 能带结构图, 在 Fermi 面附近, spin up 和 spin down 的轨道发生了劈裂, 这说明掺杂体系中产生了磁性。在 spin up 结构中,

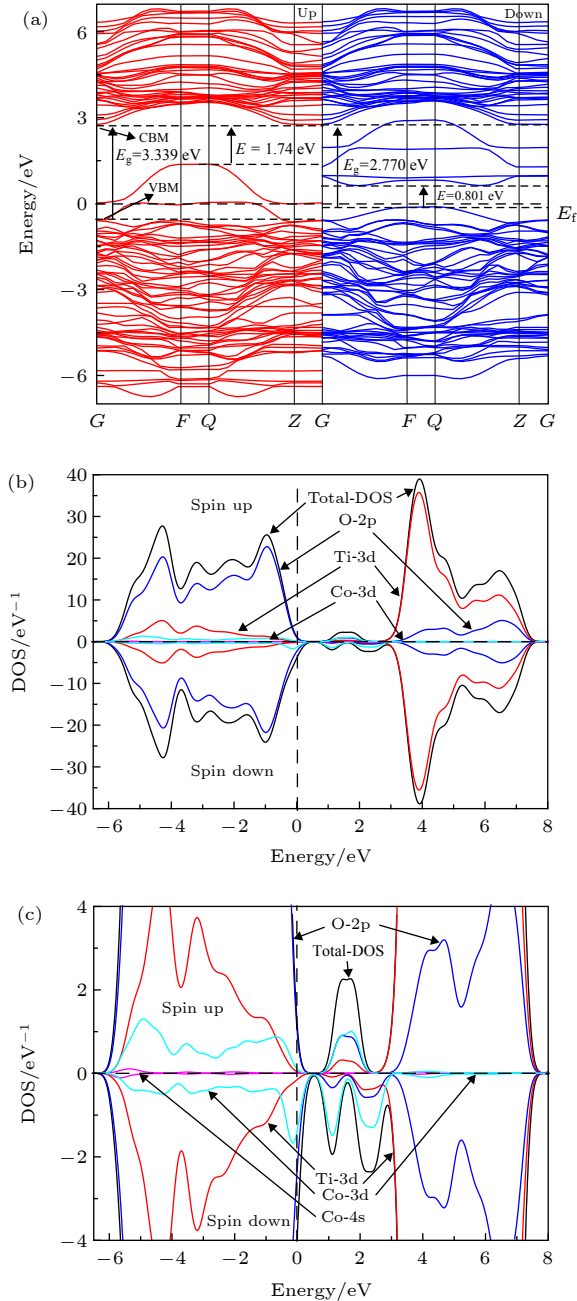


图 7 Co 掺杂 TiO<sub>2</sub> 体系 (a) 能带图; (b) 自旋态密度图; (c) Fermi 能级附近放大图

Fig. 7. Co-doped TiO<sub>2</sub> system: (a) Band diagram; (b) spin state density diagram; (c) enlarged view near Fermi level.

产生了两条杂质能级, 带隙宽度为 3.339 eV; 而 spin down 的能带出现了四条杂质能级, 带隙宽度为 2.770 eV。综合 spin up 和 spin down 结构图可以看出, 杂质带的出现使得带隙宽度变得很小, 与 Fe 掺杂 TiO<sub>2</sub> 体系的能带图极为类似, 但 Co 掺杂 TiO<sub>2</sub> 体系在 Fermi 面附近, spin up 和 spin down 的轨道部分重合, 这也是导致该体系比 Ti<sub>0.875</sub>Fe<sub>0.125</sub>O<sub>2</sub> 体系磁矩小, 仅具有 1.667  $\mu_B$  净磁矩而呈现铁磁性的主要原因。

图 7(b) 是 Co 掺杂 TiO<sub>2</sub> 体系的态密度图。从图 7(b) 中可以看出, Co 掺入 TiO<sub>2</sub> 后 Co-3d 态绝大部分进入 VBM, 少量出现在 CBM 的 0—3 eV 之间, 这种位于禁带区域的分立能级可以使 VBM 电子先吸收低能量光子跃迁至分立能级, 再吸收低能量光子跃迁至 CBM, 这种分级跃迁可以有效提升材料对长波的吸收系数, 但这些位于禁带的能级各自分立且简并度很低, 极易形成深能级俘获阱, 使得光生空穴-电子快速复合而降低材料的光催化活性。通过观察图 7(c) Fermi 能级附近的放大图发现, CBM 底附近的 Co-3d, O-2p 态和 VBM 中的 Co-3d 态的上自旋与下自旋电子密度出现偏移, 诱导极化了 CBM 区的 O-2p 态自旋电子, 使得 Fermi 能级附近的上下自旋态密度发生偏移, 也就导致体系产生净磁矩而呈现铁磁性。

### 3.4 光学性质

半导体的光学常数可以使用 Kramers-Kronig 色散关系<sup>[34]</sup>求得, 因此介电函数实部  $\varepsilon_1(\omega)$ 、虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  与复介电常数的关系为:  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ , 其中  $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ ,  $\varepsilon_2 = 2nk$ ; 另外由  $\varepsilon_1$  和  $\varepsilon_2$  可以推导出吸收系数  $\alpha(\omega)$ , 具体关系式如下<sup>[35]</sup>:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \rho_0 \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (1)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{C}{\omega^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} \frac{2}{(2\pi)^3} |M_{CV}(K)|^2 \times \delta(E_C^K - E_V^K - \hbar\omega) d^3K, \quad (2)$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

其中 BZ 表示第一布里渊区, C, V 分别为导带和价带,  $K$  是倒格矢,  $\omega$  是声子频率,  $\hbar$  是普朗克常量,  $|M_{CV}(K)|^2$  表示动量跃迁矩阵元,  $E_C^K$ ,  $E_V^K$  分别为导带底和价带顶上的能级<sup>[36,37]</sup>; 以上关系式为

研究吸收光谱的理论公式.

图 8 是过渡金属元素 (Cr, Mn, Fe, Co) 掺杂前后  $\text{TiO}_2$  体系的吸收光谱图, 由图 8(a) 观察可知: 掺杂体系与本征  $\text{TiO}_2$  相比, 吸收带边均发生红移, 每个体系均有两个主峰, 依次位于 8.745 和 23.447 eV 附近. 另外, 从图 8(b) 可知本征  $\text{TiO}_2$  的可见光吸收范围大约在 380 nm 左右, 与 Zhao 等 [38] 的报道一致, 证明了本计算的准确性. 四种掺杂体系与本征  $\text{TiO}_2$  相比, 其吸收光谱的范围都得到一定的扩展, 其中 Mn, Fe, Co 掺杂  $\text{TiO}_2$  后的光响应范围较为接近, 依次为: 356, 345 和 343 nm, 它们在短波范围几乎拥有相同强度的吸收能力, 但在长波处 Mn 掺杂  $\text{TiO}_2$  与 Fe, Co 掺杂  $\text{TiO}_2$  的光响应能力明显拉开了差距. 综上所述, 本文中所有掺杂体系里 Fe 和 Co 掺杂  $\text{TiO}_2$  有最好的光吸收强度, 并且 Fe 掺杂体系的磁性是最强的, 这表明当体系具有铁磁性时, 在局部磁场下, 会发生自旋向上和向下能级分裂现象, 这将改变  $\text{TiO}_2$  电子结

构, 增强其光催化性能.

## 4 结 论

1) 采用 CASTEP 模块计算研究发现  $\text{Ti}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_2$  体系的稳定性最好, 并且所有掺杂体系的居里温度均在室温以上; 其中 Cr, Mn 掺杂  $\text{TiO}_2$  这两种体系表现出半金属特性, 而 Fe, Co 掺杂  $\text{TiO}_2$  这两种体系则表现出金属特性; 磁性来源主要是由过渡金属元素 (Cr, Mn, Fe, Co) 的 3d 电子轨道诱导极化了周围 O-2p 态自旋电子, 即导致体系产生净磁矩而呈现铁磁性; 上述特点为  $\text{TiO}_2$  在 DMS 器件中的实际应用奠定了基础.

2) 与本征体  $\text{TiO}_2$  相比, 掺杂体系的吸收带边均发生了红移, 其吸收光谱的范围都得到一定的扩展, 有效扩展了对可见光的吸收, 并且磁性对于光催化活性具有一定的积极影响, 因此对于光学性质的分析是很有必要的.

## 参考文献

- [1] Yang K, Dai Y, Huang B 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 12086
- [2] Yang K, Dai Y, Huang B, Han S 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 24011
- [3] Gao Y, Hou Q Y, Liu Q L 2019 *J. Supercond. Nov. Magn.* **32** 2877
- [4] Liu Y, Wei L, Zhang W, Zhang J, Han P 2013 *Solid State. Commun.* **164** 27
- [5] Yao X, Wang X, Su L, Yan H, Yao M 2011 *J. Mol. Catal. A-Chem.* **351** 11
- [6] Matsumoto Y, Murakami M, Shono T, Hasegawa T, Fukumura T, Kawasaki M, Ahmet P, Chikyow T, Koshihara S, Koinuma H 2001 *Science* **291** 854
- [7] Hoa N T Q, Huyen D N 2013 *J. Mater. Sci.-Mater. El.* **24** 793
- [8] Chanda A, Rout K, Vasundhara M, Joshi S R, Singh J 2018 *RSC Adv.* **8** 10939
- [9] Sharma S, Chaudhary S, Kashyap S C, Sharma S K 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 951
- [10] Tao J G, Guan L X, Pan J S, Huan C H A, Wang L, Kuo J L, Zhang Z, Chai J W, Wang S J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 062505
- [11] Kim R, Cho S, Park W, Cho D, Oh S, Saint-Martin R, Berthet P, Park J, Yu J 2014 *J. Phys. Condens. Matter* **26** 146003
- [12] Xu J, Li L, Lv L, Zhang X, Chen X, Wang J, Zhang F, Zhong W, Du Y W 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 097502
- [13] Wang Y, Zhang R, Li J, Li L, Lin S 2014 *Nanoscale Res. Lett.* **9** 46
- [14] Rumaiz A K, Woicik J C, Cockayne E, Lin H Y, Jaffari G H, Shah S I 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 262111
- [15] Peng H, Li J, Li S, Xia J 2008 *J. Phys. Condens. Matter* **20** 125207
- [16] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [17] Li C, Zheng Y J, Fu S N, Jiang H W, Wang D 2016 *Acta*

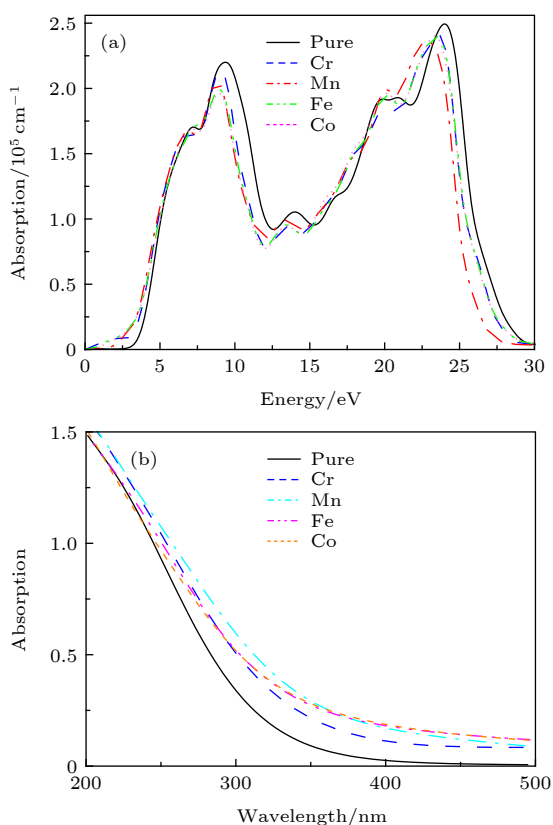


图 8 掺杂前后  $\text{TiO}_2$  体系 (a) 吸收光谱图; (b) 可见光波长范围内的吸收光谱图

Fig. 8.  $\text{TiO}_2$  system before and after doping: (a) Absorption spectra; (b) absorption spectra in the visible wavelength rang.



- Phys. Sin.* **65** 037102 (in Chinese) [李聪, 郑友进, 付斯年, 姜宏伟, 王丹 2016 *物理学报* **65** 037102]
- [18] Burdett J K, Hughbanks T, Miller G J, Richardson J W, Smith J V 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 3639
- [19] Zhang L L, Xia T, Liu G A, Lei B C, Zhao X C, Wang S X, Huang Y N 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 017401 (in Chinese) [张丽丽, 夏桐, 刘桂安, 雷博程, 赵旭才, 王少霞, 黄以能 2019 *物理学报* **68** 017401]
- [20] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M J, Refson K, Payne M C 2005 *Z. Krist.-Cryst. Mater.* **220** 567
- [21] Segall M D, Lindan P, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2717
- [22] Di Valentin C, Finazzi E, Pacchioni G, Selloni A, Livraghi S, Paganini M C, Giamello E 2007 *Chem. Phys.* **339** 44
- [23] Pickett W E, Erwin S C, Ethridge E C 1998 *Phys. Rev. B* **58** 1201
- [24] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [25] Morgan B J, Watson G W 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 2328
- [26] Cui X Y, Medvedeva J E, Delley B, Freeman A J, Newman N, Stampfl C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 256404
- [27] Wang C, Zhao Y H, Liu Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 176301 (in Chinese) [王闯, 赵永红, 刘永 2019 *物理学报* **68** 176301]
- [28] Cheng Y C, Zhu Z Y, Mi W B, Guo Z B, Schwingenschloegl U 2013 *Phys. Rev. B* **87** 100401
- [29] Sasioglu E, Sandratskii L M, Bruno P 2004 *Phys. Rev. B* **70** 024427
- [30] Fukushima T, Sato K, Katayama-Yoshida H, Dederichs P H 2004 *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** L1416
- [31] Salmani E M, Laghrissi A, Lamouri R, Dehmani M, Benchafia E M, Ez-Zahraouy H, Benyoussef A 2017 *Opt. Quantum Electron.* **49** 97
- [32] Fukumura T, Kawasaki M 2013 *Functional Metal Oxides: New Science and Novel Appl.* (Tokyo: Weinheim, Germany) pp91–131
- [33] Roy S, Luitel H, Sanyal D 2019 *Comput. Condens. Matter* **18** e00349
- [34] Sun J, Wang H T, He J L, Tian Y J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 125132
- [35] Brown G F, Wu J Q 2009 *Laser Photonics Rev.* **3** 394
- [36] Zhou S W, Peng P, Chen W Q, Yu M H, Guo H, Yuan Z 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 037101 (in Chinese) [周诗文, 彭平, 陈文钦, 庾名槐, 郭惠, 袁珍 2019 *物理学报* **68** 037101]
- [37] Hou Q Y, Qu L F, Zhao C W 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 057401 (in Chinese) [侯清玉, 曲灵丰, 赵春旺 2016 *物理学报* **65** 057401]
- [38] Zhao Z Y, Liu Q J, Zhang J, Zhu Z Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6592 (in Chinese) [赵宗彦, 柳清菊, 张瑾, 朱忠其 2007 *物理学报* **56** 6592]

# First principle study of influence of transition metal (Cr, Mn, Fe, Co) doping on magnetism of $\text{TiO}_2$ \*

Wang Shao-Xia<sup>1)</sup> Zhao Xu-Cai<sup>1)</sup> Pan Duo-Qiao<sup>1)</sup> Pang Guo-Wang<sup>1)</sup>  
 Liu Chen-Xi<sup>1)</sup> Shi Lei-Qian<sup>1)</sup> Liu Gui-An<sup>1)</sup> Lei Bo-Cheng<sup>1)</sup>  
 Huang Yi-Neng<sup>1)2)</sup> Zhang Li-Li<sup>1)2)†</sup>

1) (*Laboratory of Phase Transitions and Microstructures in Condensed Matter Physics of Xinjiang, College of Physical Science and Technology, Yili Normal University, Yining 835000, China*)

2) (*National Laboratory of Solid State Microstructures, College of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

( Received 1 May 2020; revised manuscript received 29 May 2020 )

## Abstract

It is still in controversy whether the transition metal doped  $\text{TiO}_2$  will generate room temperature ferromagnetism and where its magnetism originates from. In order to solve this problem, in this paper we use the GGA+U method based on density functional theory to conduct a first-principle study of the magnetic and optical properties for each of the systems of  $\text{Ti}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{O}_2$ ,  $\text{X} = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$ . We calculate the ground state energy of each system, on the supposition that they are ferromagnetic or antiferromagnetic. After comparison, the ferromagnetic state is speculated to be its ground state. The binding energy and magnetism calculation results show that  $\text{Ti}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_2$  has the best stability in all doped systems, that the transition metal element doped  $\text{TiO}_2$  system has a net magnetic moment, and that the doped systems are ferrimagnetic. In comparison, the net magnetic moment produced by Cr, Mn and Fe doped with  $\text{TiO}_2$  are substantial, showing that these three systems have good ferromagnetic properties. The Curie temperatures of all doped systems are above room temperature, which is of great significance for the electron spin to retain the information in dilute magnetic semiconductors (DMS), and also greatly helps with the practical application of magnetic materials. The analysis of the energy band structure reveals that intrinsic  $\text{TiO}_2$  is non ferromagnet,  $\text{Ti}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_2$  and  $\text{Ti}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}_2$  maintain semiconductor properties, and  $\text{Ti}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$  and  $\text{Ti}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2$  exhibit metal characteristics. The doped systems produce room temperature ferromagnetism, the main magnetic source is the transition metal elements (Cr, Mn, Fe, Co) 3d electron orbit induced polarization of the surrounding O-2p state spin electrons, causing the systems to produce a net magnetic moment and be ferromagnetic. The absorption spectrum of the doped system is red-shifted, which shows that the doping causes the range of its absorption spectrum to extend to the visible range. At the same time, in all the doped systems in this article, Fe and Co doped  $\text{TiO}_2$  have the best light absorption intensity, and the magnetic property of the Fe doped system is the strongest, which indicates that when the system is ferromagnetic, the spin up and spin down splitting will occur in the local magnetic field, which will change the electronic structure of  $\text{TiO}_2$  and enhance its photocatalytic performance. The calculation results in this paper are of theoretical significance for preparing  $\text{TiO}_2$  with curie temperature above room temperature by being doped with transition metal elements of Cr, Mn, Fe, and Co.

**Keywords:**  $\text{TiO}_2$ , electronic structure, magnetism, optical properties

**PACS:** 71.15.Dx, 74.25.Gz, 96.12.Hg, 74.25.Jb

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200644

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11664042).

† Corresponding author. E-mail: [suyi2046@sina.com](mailto:suyi2046@sina.com)