

氧化镁纳米多晶的微结构和磁性*

范巍[†] 曾雉

(中国科学院合肥物质科学研究院, 中国科学院固体物理研究所, 中国科学院材料物理重点实验室, 合肥 230031)

(2013年9月21日收到; 2013年11月8日收到修改稿)

实验发现, 宏观晶体是非磁性的氧化镁时, 其多晶样品有弱铁磁性. 本文用第一性原理电子结构方法研究了氧化镁表面、纳米颗粒和晶界的磁性. 计算结果表明: 绝缘的氧化镁表面可以是导电的, 并且有与之相关的铁磁性; 磁性表面的共同特征是在表面上有氧原子富集, 包括 (111) 表面的纯氧原子层, (114) 表面的氧原子链; 其他高晶面指数表面也会有氧原子富集区域; 氧化镁纳米颗粒的磁性出现在高晶面指数表面以及不同晶面交界的棱及其顶角等有氧原子富集的区域, 这种由氧原子富集而形成的磁性有巡游特征. 氧化镁 $\Sigma 7[111]$ 和 $\Sigma 5[001]$ 晶界的计算结果表明: 在没有氧原子富集的情况下, 多晶样品中晶界的磁性很弱, 而在有氧原子富集的情况下, 晶界磁性比较强. 因此可以推断多晶样品的磁性主要出现在多晶表面、晶粒包围孔隙、微裂纹界面、晶界和其他晶体缺陷等有氧原子富集的区域. 这种残余磁性可以通过热处理等结构优化过程而削弱甚至消除.

关键词: 氧化镁, 纳米颗粒, 表面磁性, 第一性原理电子结构计算

PACS: 75.70.Rf, 75.75.Lf, 61.46.Df, 61.46.Bc

DOI: 10.7498/aps.63.047503

1 引言

在纳米尺度下, 量子限域效应使得纳米材料的物理性质与晶体材料很不相同. 大量实验证据表明, 一些非磁性氧化物晶体的纳米颗粒有弱的铁磁性, 其居里温度可以超过室温^[1]. 这些非磁性氧化物包括 CuO^[2], HfO₂^[3], ZnO, CeO₂, Al₂O₃ 和 MgO^[1,4-6], 尤其是 Al₂O₃ 和 MgO 中 d 和 f 电子的效应很弱. 在 MgO, ZnO, SrTiO₃, LaAlO₃ 以及 LSAT 等抗磁氧化物单晶^[7]、MgO 透明薄膜^[8] 和纳米薄片^[9] 也发现弱铁磁性信号. 起初这种铁磁性被认为是由氧空位和阳离子空位等点缺陷引起的^[1,4]. 第一性原理计算表明, 晶体内部和表面的阳离子空位均有明显磁性, 但只有表面上的阳离子空位可以在室温下稳定存在^[10-12]. 除了化学成分简单的非磁性绝缘氧化物外, 实验上在具有金属性质的铜氧化物超导体 YBCO 也发现了类似的铁磁

性^[13-16], 并且这种铁磁性随着 YBCO 颗粒增大而减弱. 对实验样品进行适当的热处理然后再退火过程, 这种弱铁磁性会减弱甚至消失. 在非平衡态条件下生长的氧化物多晶样品中包括很多孔隙和裂纹等结构缺陷, 在热处理和外加压力情况下, 样品会变得更加致密以及孔隙率会降低, 这意味着这种铁磁性材料与材料纳米颗粒的表面相关. 通过第一性原理计算表明, YBCO 表面在没有阳离子空位的情况下也有比较显著的磁性, 其强度依赖于表面的取向和化学成分^[17]. 如果晶界化学成分与晶体相近而且分布均匀, 那么 YBCO 的对称大角晶界和其他的内界面均没有磁性^[18], 说明这种铁磁性与 YBCO 等陶瓷材料的外表面和内部的孔隙直接相关.

由于氧化镁有比较低的介电常数和介电损耗, 被广泛地应用在高温超导微波器件中作为衬底材料. 在小尺度下氧化镁可以形成多种新颖的纳米结构, 比如纳米棒和纳米管束. 这些纳米结构嵌入到

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2012CB933702)、国家自然科学基金 (批准号: 11174284) 和国家自然科学基金联合基金重点项目 (批准号: U1230202) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: fan@theory.issp.ac.cn

高温超导体内形成对磁通的钉扎中心而提高临界电流^[19]. 实验上发现氧化镁纳米结构可以有非常高的低频(小于 10 kHz)介电常数和反常的介电损耗(1—10 MHz)^[20], 这意味着这些纳米结构对高温超导器件在微波(频率为 GHz 量级, 带宽 100 MHz)等高频段应用有一定影响. 第一性原理电子结构方法用来计算和研究氧化镁纳米棒和纳米管等纳米团簇的物理性质, 包括氧化镁纳米团簇基本结构和对氢原子的吸附效应^[21,22]. 实际上氧化镁纳米颗粒不是孤立存在的, 而是不同纳米颗粒挤压在一起形成的多晶体, 其中不同晶粒间形成晶界. 因为晶界的性质对纳米材料有着重要影响, 所以对其微结构、基本电子结构和磁性的研究十分重要. 本文应用第一性原理方法计算氧化镁表面、纳米颗粒和晶界的电子结构和磁性. 由于在氧化镁中容易形成磁性的 d, f 电子成分很少, 对其进行深入研究可以更加清楚地展示一般氧化物绝缘体铁磁性的起源. 计算结果表明: 氧化镁多晶样品的磁性主要出现在有氧原子富集的(111)表面、高晶面指数表面、晶界等晶体缺陷以及小尺度纳米颗粒的表面上, 特别在纳米颗粒不同表面交界的棱和顶角上有比较强的磁性. 由于在表面及其纳米颗粒的对应区域有氧原子富集, 其磁性本质是具有磁性的氧原子富集在表面而产生的磁性, 根据 Stoner 标准判断其具有巡游特征. 本文计算结果表明氧化镁纳米颗粒铁磁性与其表面的金属性直接相关, 而且这种普通绝缘体表面的导电机制与拓扑绝缘体表面的导电机制是不同的.

2 理论方法及其数值计算

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法来模拟和计算氧化镁表面、纳米颗粒和晶界的基本电子结构和磁性. 计算使用 VASP 第一性原理软件包, 它是采用平面波赝势方法求解 Kohn-Sham 方程^[23], 投影缀加波方法^[23,24]用来构造赝势. 交换关联势采用推广梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerhof 交换关联泛函^[25]. 其他基本计算参数包括: 镁原子和氧原子的价电子构形分别为 $3s^2$ 和 $2s^2 2p^4$, 平面波动能截断为 420 eV. 氧化镁晶体结构与氯化钠结构相同, 具有石盐结构, 空间群为 $Fm-3m(O_h-5)$, 晶格常数为 4.211 Å. 在表面计算中, 平行于表面方向采用周期性边界条件, 垂直于表面方向有比较厚的真空层以减弱由于表面周期

镜像对表面自身的作用. 由于表面模型有真空层, 如果不做约束的话, 在优化过程中真空层的厚度会逐渐减小, 使得计算结果变得不可靠. 因此在对表面结构进行优化时, 模拟原胞形状与原子位置同时优化但保持体积不变. 虽然自旋极化对氧化镁晶体材料的结构优化影响很小, 但对表面、晶界和纳米颗粒的结构进行优化时, 自旋极化不可忽略.

氧化镁晶界模型采用的是重位点阵(CSL)模型^[26,27], 其中晶界面两边晶体不同的取向是由于两个重合晶体做相对转动而形成的. 如果两个晶体开始是重合的, 那么绕一个轴旋转一定角度之后, 只有部分阵点是重合的, 甚至没有重合阵点. 如果有一部分阵点重合, 那么这部分阵点一般也形成一个周期点阵或者说形成一个超点阵. 这个超点阵晶胞的体积是原始点阵的一个整数倍, 用 Σ 来表示. 根据晶界面与旋转轴的相对取向, CSL 晶界又可分为倾侧(tilt)晶界和扭转(twist)晶界. 倾侧晶界的旋转轴位于晶界面内, 而扭转晶界的旋转轴垂直于晶界面. 不同的转轴和转角可以有相同的 Σ 值, 对于立方晶系 Σ 为奇数, 而对于六方密集结构的晶体 Σ 可以为偶数. 本文模拟的晶界有两种, 其中之一可以看作由绕 [111] 轴旋转而得, 其 Σ 值为 7, 旋转角度为 38.21° , 其晶界面标记为 (-514) . 由于旋转轴位于晶界面内, 本文构造的晶界模型可以称作 $\Sigma 7[111]$ 倾侧晶界. 另外一种研究比较多的 $\Sigma 5[001]$ 倾侧晶界, 转轴为 [001] 而转角为 36.87° .

由于本文的模拟原胞沿着空间三个方向的尺度都比较大, 同时原子数目也比较多, 这使得第一布里渊区的体积比较小, 所以在结构优化过程中只采用一个倒空间点(Γ 点)进行第一布里渊区内积分. 在对优化后的结构进行电子结构计算时, 根据具体情况采用更多倒空间点进行第一布里渊区内积分.

3 氧化镁表面的微结构和磁性

首先进行 MgO 晶体及其点缺陷的计算. 单个氧空位的计算表明, 不管是否有晶格弛豫, 单个氧空位是无磁性的. 对只有一个镁空位的计算表明, 镁原子空位是否有磁性依赖于所使用的超原胞的大小. 如果没有结构弛豫, 则 $(1 \times 1 \times 1)$, $(2 \times 2 \times 2)$ 和 $(3 \times 3 \times 3)$ 的超原胞均有磁性, 而磁矩为 $2 \mu_B$. 如果原子位置、晶胞大小和形状均都弛豫则 $(2 \times 2 \times 2)$ 和 $(3 \times 3 \times 3)$ 超原胞的磁性消失. 文献^[28]的计算

也表明, 经过充分结构弛豫后, 在 $(2 \times 2 \times 2)$ 的超胞中单个镁原子空位的磁矩由 $2 \mu_B$ 减小为 $1.51 \mu_B$. 因此单个镁原子空位的磁性通过充分结构弛豫会

大大减弱甚至消失. 由于超原胞大小反映了缺陷浓度, 因此只有高浓度的镁原子空位聚积 (或存在富氧区域) 才会有磁性.

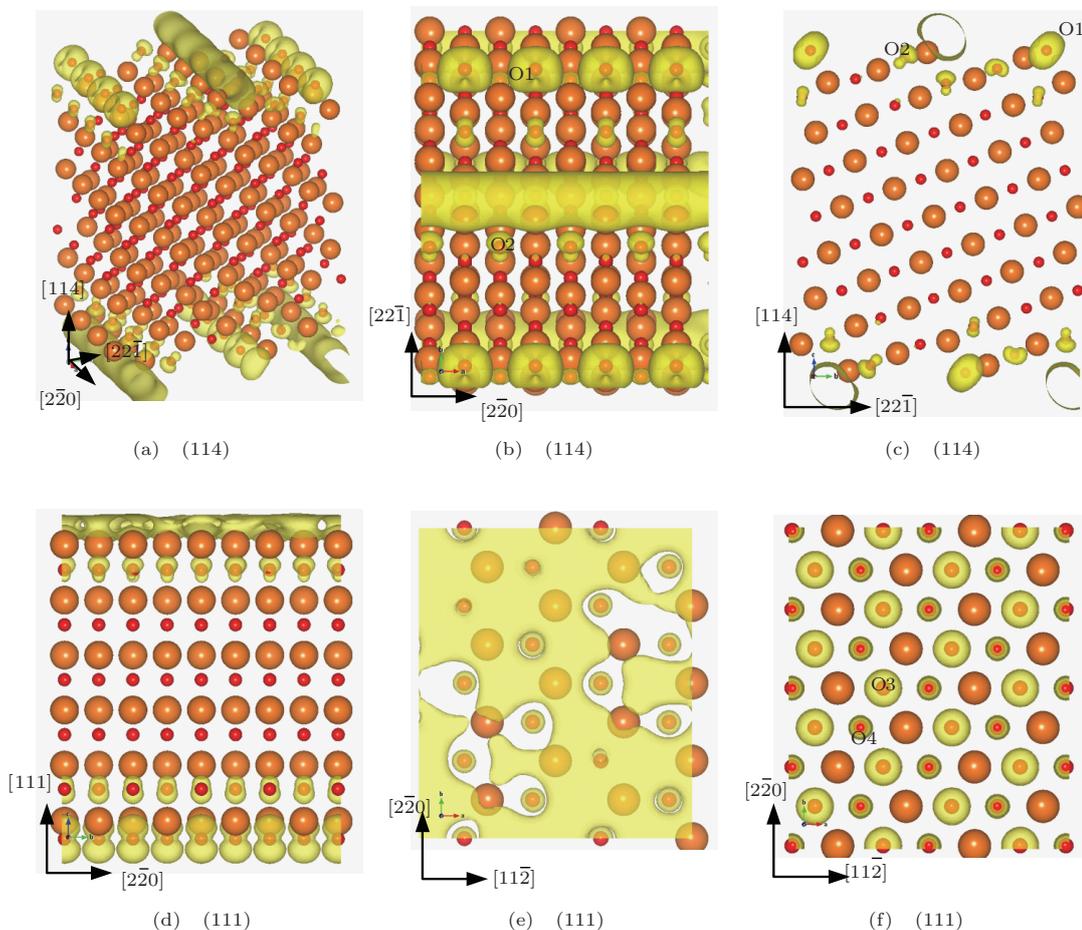


图1 (网刊彩色) (a), (b), (c) 沿着不同方向所看到的氧化镁 (114) 表面结构及其磁密度; (d), (e), (f) 沿着不同方向看到的氧化镁 (111) 表面结构及其磁密度; 小圆球是氧原子, 大圆球是镁原子, 其中 O1, O2, O3 和 O4 是几个典型的氧原子; 磁密度用等值面 ($\pm 0.001 \mu_B/\text{\AA}^3$) 表示

然后计算不同表面的电子结构, 其中包括 (001), (110), (112), (114) 和 (111) 表面. 通过对优化的结构进一步进行更精确的电子结构计算, 发现只有 (114) 和 (111) 表面是有磁性的, 它们的结构及其磁密度如图 1. 这两个表面与其他表面不同之处在于, 它们有氧原子富集的结构, 比如 (114) 表面沿着 $(1\bar{1}0)$ 方向的氧链和 (111) 完全由氧原子覆盖的表面. 单个氧原子有两个玻尔磁子磁矩, 形成的氧分子中每个氧原子有一个玻尔磁子磁矩. 在氧原子富集区域, 镁原子相对少, 氧原子得不到足够的电子填满其 2p 轨道, 从而富氧表面具有一定的磁性. 我们前面的计算和已有的其他计算表明, 如果在氧化镁晶体中去掉一些镁原子而产生一个局部富氧区域, 那么这个区域可以有一个可观的磁矩. 实验观测到氧化镁 (111) 表面的氧原子不是均

匀分布的, 几个氧原子趋向于聚集在一起形成新的原子集团, 使得表面成为具有一定对称性的超结构^[29]. 根据图 1 (d) 和 (e), 一个完全由镁原子组成的 (111) 表面有磁密度分布在镁原子层上部的真空中, 在我们以前研究的 YBCO 的由钇原子组成的表面上也有同样的磁密度分布^[14], 其主要原因是没有足够的氧原子吸收这些电子, 同时这些电子形成电子气并满足顺磁态的不稳定性的 Stoner 判据. 在晶体里镁原子的两个价电子正好付给氧原子, 使得氧原子和镁原子都没有磁矩. 在氧化镁 (114) 表面上, 也存在着镁富集区域, 其上部有显著的磁密度 (图 1 (b) 中部, 图 1 (c) 上表面中部). 尽管是在同一个平面上, 但富氧原子附近的磁密度与富镁原子附近的磁密度空间上是分离的, 而且磁密度具有相同符号.

图2是氧化镁晶体及其表面的态密度. 从图2(c)—(h)可以看到, 尽管从占据态角度看, (001), (110) 以及(112)表面是非磁性的, 但是其非占据态的态密度的自旋向上和向下的态密度已经出现不对称性, 说明已经有产生自旋极化的趋势. 在(114)和(111)表面, 自旋极化和表面磁性成为现实. 我们以前的有关YBCO计算结果表明, 其表面铁磁性与氧原子的p电子有关, 而且具有巡游特性. 对氧化镁表面进行相同计算, 其结果如表1所示. 对(114)和(111)表面进行了非自旋极化计算, 也就是计算它们的非磁态的电子结构, 并求得非自旋极化的态密度. 进一步在(114)和(111)表面分别选择两个原子, 并对其进行Stoner标准的

估算. 根据O1原子的参数可知(114)表面已经满足(Pauli)顺磁态的不稳定性或电子气非磁性状态的不稳定性. 而O2原子的参数不满足Stoner标准, 说明O2原子的小磁矩不是巡游的而是小局域磁矩. 从O3, O4原子参数可知, 氧原子覆盖的(111)表面具有很强的接近铁磁金属的巡游磁性. (111)表面的顺磁态(非磁态)不稳定性可以从图3直观地反映出来. 非磁表面态的态密度在费米能附近有很尖锐的峰, 这是由于表面的原子配位数目少于晶体内部, 使得能带变窄而产生的. 费米面上态密度非常大, Stoner标准得到满足而直接导致了表面态的自旋劈裂.

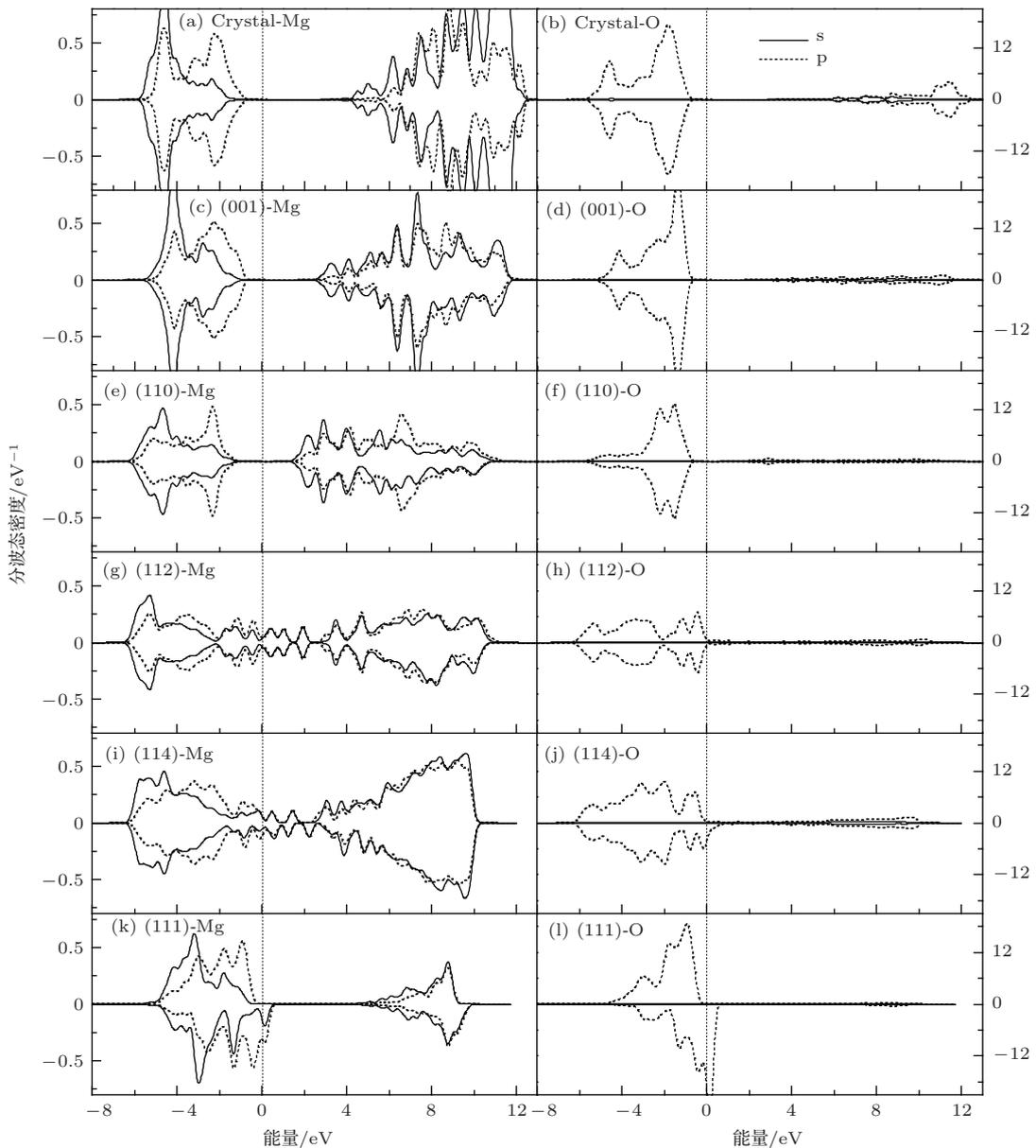


图2 氧化镁晶体和表面的投影态密度, 实线是s电子态密度, 点线是p电子态密度, 垂直虚线是费米能位置

表1 对选定的氧原子的能级自旋劈裂 Δ , 磁矩 m , 非磁性态的费米面处(单自旋)态密度 $N(0)$, Stoner 参数 I 和 $S = IN(0)$

	Δ/eV	m/μ_B	$N(0)/\text{eV}^{-1}$	I/eV	S
O1	0.287—0.635	0.323	0.808	0.889—1.966	0.718—1.588
O2	0.044—0.066	0.223	0.054	0.197—0.296	0.011—0.016
O3	0.528—2.035	0.591	1.875	0.893—3.443	1.675—6.456
O4	0.207—0.331	0.104	0.391	1.990—3.183	0.778—1.244
O5	0.247—0.287	0.108	0.417	2.287—2.657	0.953—1.023
O6	0.155—0.458	0.280	1.080	0.554—1.636	0.597—1.767
O7	0.437—2.059	0.569	0.950	0.768—3.619	0.729—3.438
O8	0.262—1.265	0.340	0.940	0.771—3.721	0.725—3.498
O9	0.052—0.156	0.023	0.483	2.260—6.782	1.092—3.276

注: Stoner 参数根据公式 $\Delta = Im$ 计算^[30], 能级劈裂范围 Δ 的估算根据 p 电子三个轨道 p_x, p_y, p_z 的劈裂值确定; O1, O2, O3, O4, O5, O6 原子位置见图 1 (b), (c), (f) 和图 4 (a); O7, O8 是在 $\Sigma 5[001]$ 晶界区域的原子, O9 是晶体中镁空位周围氧原子

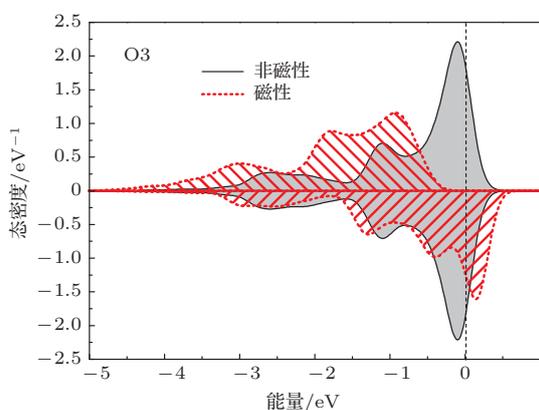


图3 氧化镁(111)表面的典型氧原子(图1(f)中O3)在非磁性态和磁性态的p电子态密度 灰色填充曲线是非磁性态, 而条纹填充的是磁性态, 垂直虚线代表费米能位置

4 氧化镁纳米颗粒的微结构和磁性

稳定的氧化镁小团簇一般不具有石盐结构^[31], 如果尺度足够大则石盐结构的晶粒占主导. 我们构造了两个氧化镁纳米颗粒模型(图4), 均是由大块晶体切割而成, 尺度接近 2 nm. 其中一个接近球形, 包括一些平整的小平面, 另外一个是由 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 表面包围的不规则形状颗粒. 图 4 (a) 是接近球形的纳米颗粒, 它有八个小尺度的 $\{001\}$ 磁性表面. 图 4 (b) 显示了其中一个小 $\{001\}$ 表面上的磁密度分布. 图 4 (c) 显示该球形颗粒经过中心截面的磁密度分布. 可以看出磁密度主要分布在表面层, 而中心区域磁性很弱. 由表 1 和图 5 (a), (b) 可知, 这种表面磁性具有巡游特征. 这种表面强而中心弱

的磁密度分布与 YBCO 纳米颗粒的十分相似^[14], 可以看作一般非磁性氧化物纳米颗粒磁性所具有的一般规律. 图 5 (b), (c) 显示了图 4 (a) 球形纳米颗粒内部及其表面的电子态密度, 反映出其表面磁性特征和内部的非磁特征. 表面氧原子态密度相对于内部氧原子态密度有一个整体向高能移动的趋势, 这说明纳米颗粒表面与内部存在由电子分布异同引起的整体的极化电场. 图 4 (d) 显示了总局域静电势能在纳米颗粒内的分布, 除了颗粒表面的高电位外, 颗粒内部紧靠表面也有明显的高电位区域. 类似于半导体 pn 结对应的由于电荷积累而产生的反向电场, 这个高电位区域一方面阻止颗粒内部电子向表面扩散, 同时也阻止表面电子向颗粒内部扩散. 由于这个高电位区的存在, 使得绝缘的氧化镁有一个相对稳定的导电层和相应的巡游磁性.

前面的计算已经表明, 氧化镁 $\{001\}$ 和 $\{110\}$ 表面是非磁的, 有限尺度效应导致的纳米颗粒的表面磁性与宏观表面磁性是不同的. 图 4 (e) 显示了由 $\{001\}$ 和 $\{110\}$ 表面围成的纳米颗粒, 其 $\{001\}$ 和 $\{110\}$ 表面内部无磁性, 但是其表面的交界处的棱和顶角处有磁性, 这是氧原子富集效应的体现.

5 氧化镁晶界在常压和高压下的微结构和磁性

纳米材料由不同的纳米颗粒堆砌而成, 研究其晶界磁性对理解纳米材料的磁性有重要意义. 氧化

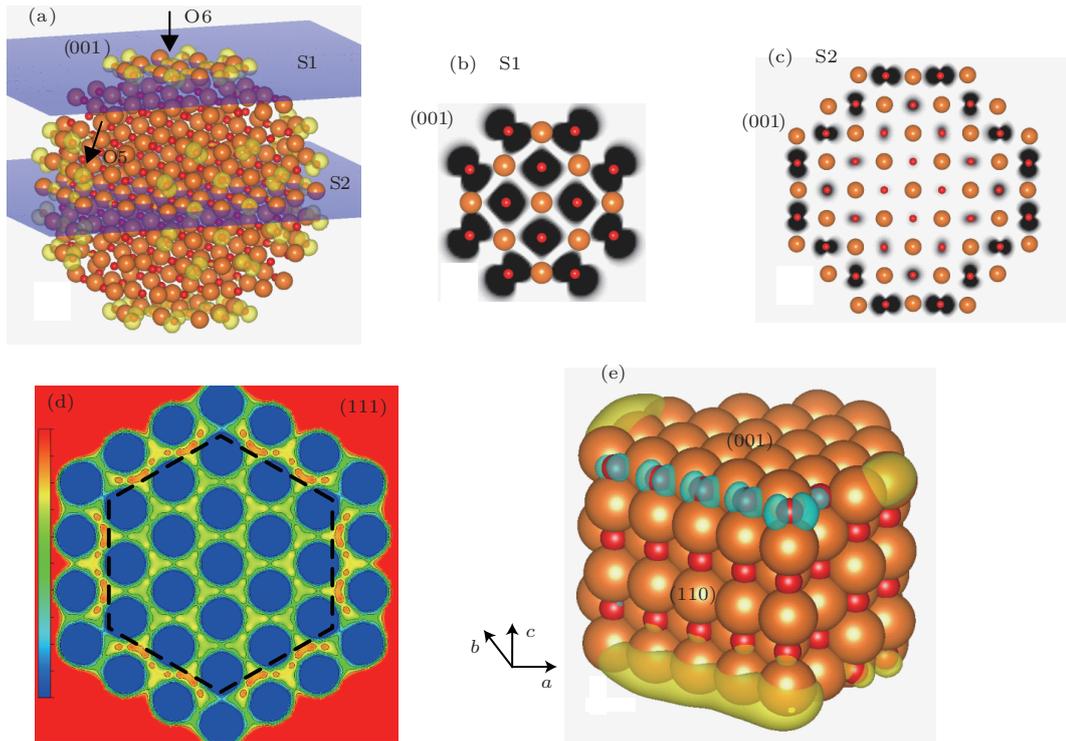


图4 (网刊彩色) (a) 接近球状的氧化镁纳米颗粒结构, 其磁密度分布也在同一张图中给出; (b), (c) 是图(a)中S1和S2两个横截面及其磁密度分布, 黑色区域是磁密度大区域; (d) 总局域势在纯氧(111)层的分布, 紧靠虚线外侧是高势垒区域; (e) 不规则形状的氧化镁颗粒, 其外表面是由{001}和{110}组成; 磁密度用等值面($\pm 0.001 \mu_B/\text{\AA}^3$)表示

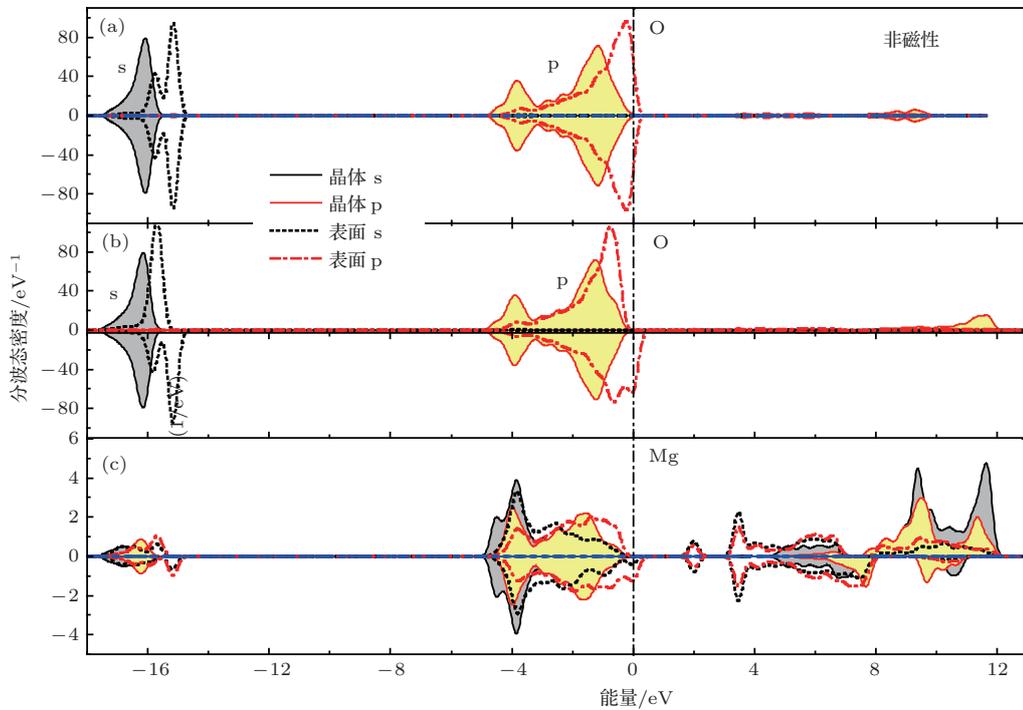


图5 (网刊彩色) 球形纳米颗粒(图4(a))的中心和边界镁原子和氧原子的态密度 (a) 非磁性的态密度; (b), (c) 磁性态密度; 其中中心原子态密度用原子数目重新标度, 使得标度以后的中心原子态密度与边界原子态密度有相同的幅度

镁 $\Sigma 7(111)$ 晶界的计算表明(图 6(a)), 如果晶界附近没有氧富集区域, 那么晶界与晶体一样是没有磁性的. 我们通过调节模拟原胞大小来调节静态压力, 并计算高压下的晶界结构. 尽管在 162 GPa 高压下晶界结构发生了很大变化, 但晶界的非磁特性没有变化(图 6(b)). 对于一般磁性材料, 在高压下磁性也是减弱的. 晶界结构变化反映在纳米颗粒平行于晶界面滑动, 同时由于压缩, 比较大的孔隙也消失了(图 6(b)). 通过优化原胞体积和形状, 对高压结构进行进一步结构优化, 得到了新的低压结构. 这个新的低压结构没有回到原始低压结构, 具有高压结构的主要特征(图 6(c)). 根据表 2, 这个低压结构是亚稳结构, 其体积比初始低压结构减小了 13%, 总能增加了 6%.

前面的计算已经证明, 氧原子富集的表面一般是有磁性的. 下面构造一个 $\Sigma 5[001]$ 倾侧晶界, 同

时通过调节晶界面附近氧原子和镁原子数目, 产生了一个氧富集的晶界面. 计算结果表明, 在晶界面附近是有磁性的(图 6(d)), 而且其磁性是具有巡游特性(表 1). 进一步计算其高压结构(163 GPa)和通过高压结构进行减压优化而得到的低压结构. 这个新低压结构与初始低压结构相比, 体积减小了 12%(表 2), 与前面 $\Sigma 7(111)$ 晶界的压缩率 13% 接近. 计算结果表明, 高压结构和经过减压而得到的低压结构均是有磁性的, 但磁性比没有优化的原始结构要弱(图 6(e) 和图 6(f)), 其磁矩的最大值由 0.5—0.7 μ_B 减小到 0.3—0.4 μ_B . 外加高压是优化材料结构、同时消除界面残余磁性的有效方法, 根据同样方法我们也构造了富集镁原子的晶界. 计算结果表明, 镁原子富集的晶界是无磁性的, 这意味着氧化镁晶界磁性与氧原子富集具有更强的关联.

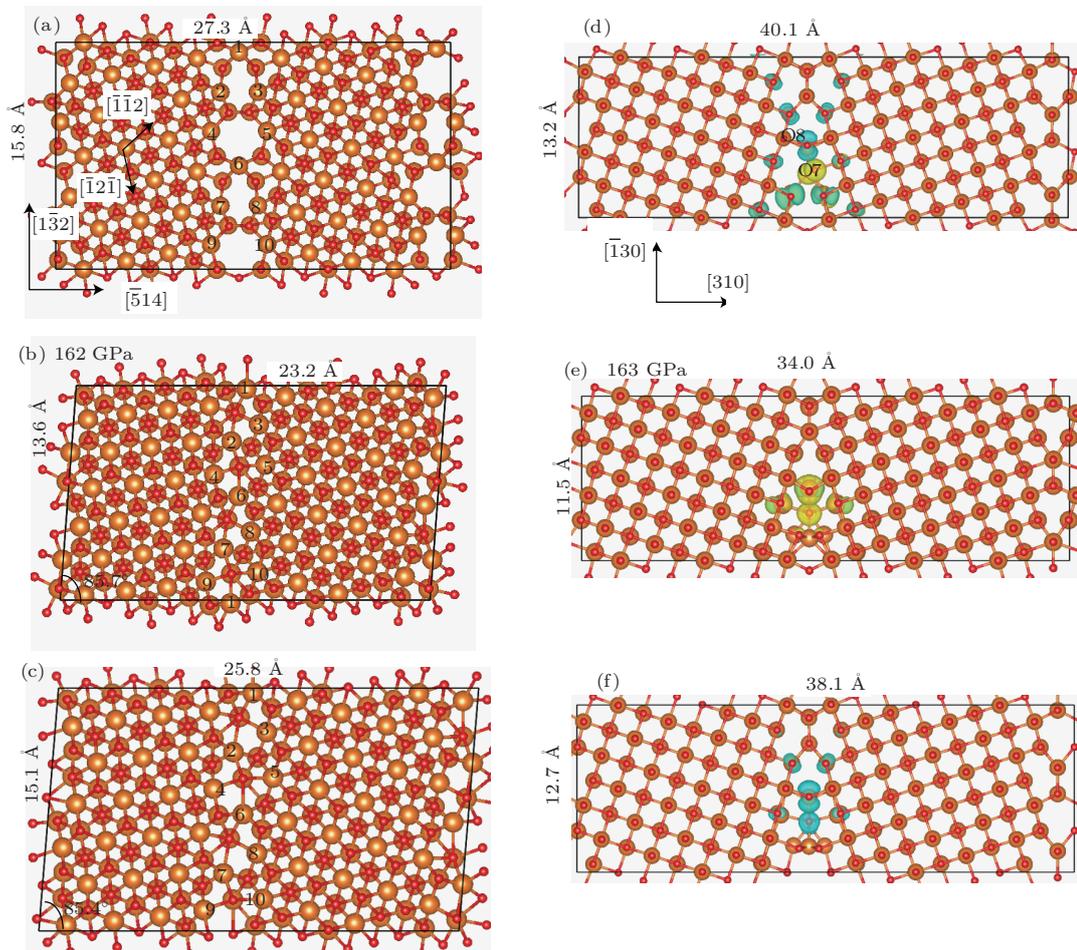


图 6 (网刊彩色) (a) 氧化镁 $\Sigma 7(111)$ 倾侧晶界在低压和 (b) 高压 (162 GPa) 时的结构, 而 (c) 是其高压结构通过结构弛豫释放压力后的低压结构, 中心晶界附近镁原子标以数字用以导视加压前后晶界结构变化; (d) 氧化镁 $\Sigma 5(001)$ 倾侧晶界 (富集氧) 在低压和 (e) 高压 (163 GPa) 时的结构; 而 (f) 是其高压结构通过结构弛豫释放压力后的低压结构; 磁密度用等值面 ($\pm 0.002 \mu_B/\text{\AA}^3$) 表示, 也在同一张图上给出

表2 氧化镁 $\Sigma 7(111)$ 和 $\Sigma 5(001)$ 倾侧晶界的初始、高压时和减压后的原胞参数 ($S_a, S_b, S_c, \alpha, \beta, \gamma$)

模型	$\Sigma 7(a)$	$\Sigma 7(b)$	$\Sigma 7(c)$	$\Sigma 5(d)$	$\Sigma 5(e)$	$\Sigma 5(f)$
总能/eV	-3750.4	-2914.3	-3523.3	-2729.7	-2134.6	-2565.3
压力/GPa	-0.179	162.0	± 0.2	± 0.025	163.0	± 0.1
压缩率	0	36	13	0	36	12
$S_a/\text{\AA}$	27.3	23.2	25.8	40.1	34.0	38.0
$S_b/\text{\AA}$	15.8	13.6	15.1	13.2	11.5	12.8
$S_c/\text{\AA}$	14.6	12.7	14.1	8.3	7.3	8.0
$\alpha/(\circ)$	90.0	89.9	89.9	90.0	90.0	90.0
$\beta/(\circ)$	90.0	90.9	90.9	90.0	90.0	90.0
$\gamma/(\circ)$	90.0	85.7	85.4	89.9	90.0	90.0

注: (a), (b), (c), (d), (e), (f) 与图 6 (a), (b), (c), (d), (e), (f) 一一对应, 压缩率定义为 $\delta V/V_0$, 其中 V_0 是初始低压结构体积, δV 是体积压缩量.

6 结 论

本文采用第一性原理电子结构方法研究了氧化镁表面、纳米颗粒和晶界的磁性. 计算结果表明: 磁性主要出现在 (111) 表面、高晶面指数表面和其纳米颗粒表面, 这些表面的一个共同特点是有氧原子富集区域; 单个氧原子有两个玻尔磁矩, 氧分子有两个玻尔磁矩以及纯氧的原子团簇包括一维团簇都是有磁性的; 表面上的富氧区域相当于纯氧团簇吸附在氧化镁表面上, 是否有磁性取决于周围是否有足够的镁原子提供足够的电子以填满氧原子的 p 轨道而成为无磁性的氧离子; 氧化镁 (111) 表面可以是由纯氧组成的表面, 而 (114) 表面是由氧原子组成的原子链.

氧化镁纳米颗粒富氧区域主要出现在高晶面指数表面及其由低指数表面相交形成的棱和顶角附近. 尽管 (001) 和 (110) 表面是无磁性的, 但它们形成的棱和顶角却是有磁性的 (图 4 (a), (e)). 如果纳米颗粒尺度足够小, 团簇表面由尺度很小的晶面组成, 那么整个颗粒表面都会表现出与晶面指数无关的磁性. 实验上 Cr_2O_3 , LaMnO_{3+d} 和 PrMnO_{3+d} 等反铁磁体的纳米颗粒也表现出弱铁磁性, 其中 PrMnO_{3+d} 的弱铁磁性与过剩的氧元素有关联 [32].

本文的计算结果表明: 只要晶界处的化学成分与晶体内部相近, 分布均匀而没有富氧区域, 那么在晶界处的磁性很弱; 在氧化镁多晶样品中, 富氧区域主要出现在与真空的界面和由晶粒围成的孔隙以及裂纹形成的界面中, 因此在这些区域容易形

成铁磁性. 在高压下与晶界结构相关的孔隙会显著减小, 同时晶界会快速迁移而相互湮没, 从而导致晶粒长大. 经过退火过程得到的优化样品中与氧化镁纳米颗粒相关的磁性会大大减弱甚至消失.

根据本文的计算结果探讨了氧化镁在自旋电子学和高温超导器件中的应用. 利用磁性隧道结 (MTJs) 的隧穿磁电阻效应 (TMR) 可以制造高速读写磁头 [33,34]. $\text{Fe}(001)/\text{MgO}(001)/\text{Fe}(001)$ 和 $\text{Co}(001)/\text{MgO}(001)/\text{Co}(001)$ MTJs 的 TMR 值分别可达到 180% 和 410%. 根据计算结果, $\text{MgO}(001)$ 表面是绝缘的, 而且无磁性, 这意味着从惰性的 $\text{MgO}(001)$ 表面转移到 $\text{Fe}(001)$ 薄膜的电子很少, 进而对 $\text{Fe}(001)$ 薄膜的磁性影响也很小. 有氧原子富集的表面, 例如 $\text{MgO}(114)$ 和 $\text{MgO}(111)$ 表面, 具有一定磁性, 这些富集的氧原子需要更多的电子来填满 2p 轨道, 同时减小磁矩. 磁性金属薄膜正好提供这些电子, 同时自身被氧化, 所形成的氧化物, 例如氧化亚铁, 破坏了 Fe 磁性薄膜的铁磁性从而使得 TMR 效应减弱. 铁基超导体可以生长在有铁缓冲层的 $\text{MgO}(001)$ 衬底上 [35]. 由于完美的 $\text{MgO}(001)$ 和 $\text{MgO}(110)$ 表面是无磁性的, 如果忽略界面结构因素, 其对铜基高温超导薄膜的超导性质影响比较小. MgO 被广泛应用在铜基高温超导器件中作为衬底材料的另一因素是化学相容好、有比较小的介电常数和介电损耗.

晶体结构用 VESTA 软件绘制 [36]. 本文计算工作在合肥物质科学研究院超级计算中心完成.

参考文献

- [1] Sundaresan A, Rao C N R 2009 *Nano Today* **4** 96
- [2] Rehman S, Mumtaz A, Hasanain S K 2011 *J. Nanopart. Res.* **13** 2497
- [3] Venkatesan M, Fitzgerald C B, Coey J M D 2004 *Nature* **430** 630
- [4] Sundaresan A, Rao C N R 2009 *Solid State Commun.* **149** 1197
- [5] Sundaresan A, Bhargavi R, Rangarajan N, Siddesh U, Rao C N R 2006 *Phys. Rev. B* **74** 161306(R)
- [6] Hong N H, Sakai J, Poirot N, Brizé V 2006 *Phys. Rev. B* **73** 132404
- [7] Khalid M, Setzer A, Ziese M, Esquinazi P, Spemann D, Pöpl A, Goering E 2010 *Phys. Rev. B* **81** 214414
- [8] Martínez-Boubeta C, Beltrán J I, Balcells L L, Konstantinović Z, Valencia S, Schmitz D, Arbiol J, Estrade S, Cornil J, Martínez B 2010 *Phys. Rev. B* **82** 024405
- [9] Maoz B M, Tirosh E, Sadan M B, Markovich G 2011 *Phys. Rev. B* **83** 161201(R)
- [10] Osorio-Guillén J, Lany S, Barabash S V, Zunger A 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 107203
- [11] Pemmaraju C D, Sanvito S 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 217205
- [12] Baranek P, Pinarello G, Pisani C, Dovesi R 2000 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 3893
- [13] Shipra, Gomathi A, Sundaresan A, Rao C N R 2007 *Solid State Commun.* **142** 685
- [14] Hasanain S K, Akhtar N, Mumtaz A 2011 *J. Nanopart. Res.* **13** 1953
- [15] Zhu Z H, Gao D Q, Dong C H, Yang G J, Zhang J, Zhang J L, Shi Z H, Gao H, Luo H G, Xue D S 2012 *Phys. Chem. Phys.* **14** 3859
- [16] Baqiya M A, Widodo H, Rochmawati L, Darminito, Adachi T, Koike Y 2012 *AIP Conf. Proc.* **1454** 260
- [17] Fan W, Zou L J, Zeng Z 2013 *Physica C* **492** 80
- [18] Fan W, Zeng Z 2011 *Physica C* **471** 1606
- [19] Yang P D, Lieber C M 1996 *Science* **273** 1836
- [20] Fang X S, Ye C H, Xie T, Wang Z Y, Zhao J W, Zhang L D 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 013101
- [21] Chen L, Xu C, Zhang X F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1603 [陈亮, 徐灿, 张小芳 2009 物理学报 **58** 1603]
- [22] Chen H S, Chen H J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 073601 [陈宏善, 陈华君 2011 物理学报 **60** 073601]
- [23] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [24] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [25] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [26] Sutton A P, Balluffi R W 1995 *Interface in Crystalline Materials* (Oxford: Clarendon Press)
- [27] Balluffi R W 1982 *Metall. Trans. B* **13** 527
- [28] Wang F G, Pang Z Y, Lin L, Fang S J, Dai Y, Han S H 2009 *Phys. Rev. B* **80** 144424
- [29] Plass R, Egan K, Collazo-Davila C, Grozea D, Landree E, Marks L D, Gajdardziska-Josifovska M 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 4891
- [30] Gunnarsson O 1976 *J. Phys. F: Metal. Phys.* **6** 587
- [31] Ge G X, Luo Y H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4851 (in Chinese)[葛桂贤, 罗有华 2008 物理学报 **57** 4851]
- [32] Zhang T, Fang Y Z, Dressel M, Wang X P, Fang Q F 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 113901
- [33] Han X F 2008 *Physics* **37** 398 [韩秀峰 2008 物理 **37** 398]
- [34] Li Y B, Wei F L, Yang Z 2009 *Physics* **38** 420 [李彦波, 魏福林, 杨正 2009 物理 **38** 420]
- [35] Iida K, Hänisch J, Trommler S, Haindl S, Kurth F, Hühne R, Schultz L, Holzapfel B 2011 *Supercond. Sci. Technol.* **24** 125009
- [36] Momma K, Izumi F 2008 *J. Appl. Crystallogr.* **41** 653

Magnetism of MgO nanoparticles*

Fan Wei[†] Zeng Zhi

(Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid-State Physics, Hefei Institutes of Hefei Physical Science, Chinese Academy of Science, Hefei 230031, China)

(Received 21 September 2013; revised manuscript received 8 November 2013)

Abstract

MgO polycrystal is found to be weakly magnetic experimentally, although its single crystal is non magnetic. In this work, the magnetic properties of surfaces of crystal and nano-particles of MgO are studied by the first-principles density functional theory. The obtained results show that there are the oxygen-rich regions in all the magnetic surfaces discussed in this work, especially in the (111) surface with pure oxygen layer and the (114) surface with pure oxygen chains. Other surfaces with high Miller indices generally have the oxygen-rich regions. For MgO nano-particles, the facets with high Miller indices and the edges and vertexes formed by different orientation surfaces are oxygen-rich possibly and have strong magnetism. The itinerant magnetism is indentified for the magnetism on the surfaces of MgO crystal and the surfaces of MgO nano-particles. That the special MgO $\Sigma 7$ [111] grain boundary is not magnetic means that the magnetism of MgO grain boundary is weak if the chemical composition in grain-boundary region is slightly different from that in the crystal. It can be inferred that the magnetism of MgO polycrystal is mainly contributed by the polycrystal surface, the micro-pores, micro-voids and micro-cracks.

Keywords: magnesium oxide, nanopaticles, surface magnetism, first-principles calculation of electronic structure

PACS: 75.70.Rf, 75.75.Lf, 61.46.Df, 61.46.Bc

DOI: [10.7498/aps.63.047503](https://doi.org/10.7498/aps.63.047503)

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB933702), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11174284), and the Key Program of Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U1230202).

[†] Corresponding author. E-mail: fan@theory.issp.ac.cn