

高氧空位简并锐钛矿 TiO_2 半导体电子寿命的第一性原理研究*

侯清玉[†] 张跃[‡] 张涛

(北京航空航天大学材料科学与工程学院 北京 100083)

(2007 年 12 月 21 日收到 2008 年 2 月 21 日收到修改稿)

为了研究锐钛矿 TiO_2 晶体中高氧空位浓度对电子寿命的影响,利用基于局域密度泛函理论框架下的广义梯度近似平面波超软赝势方法,用第一性原理对含高氧空位浓度的锐钛矿 TiO_2 晶体进行了结构优化处理、能带分布和态密度分布计算,表明在温度一定和高氧空位浓度的条件下,锐钛矿 TiO_2 的电子寿命随氧空位浓度的增大而减小,电子浓度的大小对电子寿命无影响.同时,锐钛矿 TiO_2 晶体中高氧空位浓度时,发现有莫特相变的现象.

关键词:高氧空位,锐钛矿 TiO_2 半导体,电子寿命,第一性原理

PACC:7115A,7115H,7220J

1. 引言

1972 年 Fujishima 和 Honda^[1]报道了 TiO_2 光催化活性之后, TiO_2 由于具有良好的物理、化学特性,如其较好的稳定性和制备简单,无毒廉价,良好的光学特性,有效的光催化性能等在实验上受到越来越多的重视^[2-5]. 这些特性有望在光电和其他领域得到应用. 虽然在实验中也有报道有关氧空位影响可见光效应,但是大部分都是对氧空位浓度的估算和猜测,实验中很难控制氧空位浓度的大小,而且研究的是低氧空位浓度的条件下实验报道的比较多^[6,7]. 况且主要研究氧空位影响金红石型 TiO_2 的可见光效应相对较多. 实际上锐钛矿半导体氧空位很容易形成^[8]. 我们已经研究过用第一性原理在适量控制高氧空位浓度的条件下,对锐钛矿 TiO_2 的可见光效应有利可行的结论,这里不再重复光催化可见光效应的问题. 但是,目前,高氧空位浓度对锐钛矿 TiO_2 半导体材料的许多特性还没有完全被人们所认识,至今尚无完善的理论. 因此,本文用第一性原理计算了高氧空位浓度锐钛矿 TiO_2 的几何结构优化、能带分布和态密度分布来研究锐钛矿 TiO_2 在高氧空位浓度的条件下,电子寿命随高氧空位浓度的变化

规律,即电子寿命随氧空位浓度大小变化的规律. 另外,电子浓度的大小对电子寿命无影响以及莫特相变的规律. 由于电子在有限的生命周期内,在可见光诱导下跃迁输送到锐钛矿表面上进行光催化反应. 所以,锐钛矿 TiO_2 在高氧空位浓度的条件下,研究电子寿命是当前的难点和热点问题之一.

2. 理论模型和计算方法

2.1. 理论模型

锐钛矿 TiO_2 是由 TiO_6 八面体共边组成,锐钛矿具有更高的对称性 ($I4_1/amd$). 计算分别采用模型为 $1 \times 1 \times 1$ 单胞,氧空位浓度为 $1/12$,百分率浓度约为 8.33% 的模型(含 4 个 Ti 原子和 7 个 O 原子,1 个氧空位);采用模型为 $2 \times 1 \times 1$ 超胞,氧空位浓度为 $1/24$,百分率浓度约为 4.17%(含 8 个 Ti 原子和 15 个 O 原子,1 个氧空位);采用 $2 \times 2 \times 1$ 超胞,氧空位浓度为 $1/48$,百分率浓度约为 2.08%.(含 16 个 Ti 原子和 31 个 O 原子,1 个氧空位).

2.2. 计算方法

本文采用密度泛函理论(DFT)的广义梯度近似

* 国家自然科学基金(批准号 50436040)资助的课题.

[†] E-mail: hy0501119@126.com

[‡] 通讯联系人. E-mail: zhangy@buaa.edu.cn

(GGA)下的平面波赝势方法^[9-12]分别对不同高氧空位浓度锐钛矿 TiO_2 模型的莫特(Mott)相变、电子寿命随氧空位浓度的大小变化以及电子浓度的大小对电子寿命是否有影响为突破口进行研究. 电子采用非自旋极化处理, 能量截断半径设为 340 eV.

3. 计算结果与讨论

3.1. 电子寿命和电离杂质浓度

用第一性原理研究锐钛矿 TiO_2 半导体是低温高氧空位浓度(是高氧空位浓度在后面论证莫特(Mott)相变时给出)的条件下, 主要以电离杂质(氧空位)散射为主. 根据半导体理论知道, 氧离子空位相当于一个带正电荷的中心, 是施主杂质离子, 氧离子空位的周围形成一个库仑势场, 这一库仑势场局部地破坏了杂质附近的周围性势场, 它就是使电子散射的附加势场. 当电子运动到氧离子空位处附近时, 由于库仑势场的作用, 就使电子运动的方向发生改变, 类似 α 粒子在原子核附近的散射. 经理论推导得出^[13]非平衡电子的弛豫时间, 简称寿命 τ_n :

$$\frac{1}{\tau_n} = \frac{N_1 Z^2 e^4}{8\pi(\epsilon_0 \epsilon_r)(m^*)^2 v^3} \times \ln \left[1 + \frac{4\pi^2(\epsilon_0 \epsilon_r)(m^*)^2 v^4}{Z^2 e^4 N_1^{2/3}} \right], \quad (1)$$

式中(Ze)为电离杂质的电荷, N_1 为电离杂质浓度, v 为电子速度, ϵ_0 真空介电常数, ϵ_r 相对介电常数, 对数函数变化的比较慢, 近似地可以当作常数来看待, 和其他不变的常数我们统一用 A 来表示. 因此, 有

$$\frac{1}{\tau_n} = A \frac{N_1}{v^3}. \quad (2)$$

由于电子热运动速度与 $T^{1/2}$ 成正比, 所以电离杂质的散射概率与 $T^{3/2}$ 成反比, 即

$$\frac{1}{\tau_n} = A \frac{N_1}{T^{3/2}}, \quad (3)$$

$$\tau_n = BN_1^{-1} T^{3/2}, \quad (4)$$

式中 B 为 A 的倒数是常数, 显然电子寿命和电离杂质浓度成反比, 上述三种模型我们假设在同一种环境中, 温度是一定的, 那么, $\tau_n = CN_1^{-1}$ (其中 $C = BT^{3/2}$ 为常数), 比较发现氧空位浓度为 1/48 的 $2 \times 2 \times 1$ 超胞的电子寿命大于氧空位浓度为 1/24 的 $2 \times 1 \times 1$ 超胞的电子寿命, 最短的电子寿命是氧空位浓

度为 1/12 的 $1 \times 1 \times 1$ 的单胞. 即 $48BT^{3/2} > 24BT^{3/2} > 12BT^{3/2}$. 电子寿命随氧空位浓度的变化如图 1 所示. 在温度一定的条件下, 发现高氧空位浓度的范围内锐钛矿 TiO_2 氧空位浓度越高电子寿命越短.

另一方面, 对于高氧空位浓度的范围内锐钛矿 TiO_2 氧空位浓度越高电子寿命越短, 我们从锐钛矿 TiO_2 氧空位浓度为 1/48 的 $2 \times 2 \times 1$ 超胞和锐钛矿 TiO_2 氧空位浓度为 1/12 的 $1 \times 1 \times 1$ 的单胞的能带分布二者比较也可以获得证明. 如图 2 和如图 3 所示. 从图 2 也可以很容易看出, 单胞的氧空位杂质能带的底部最低能级和本征半导体的费米能级趋于重叠, 说明单胞的氧空位杂质能级是深能级, 是电子的复合中心, 电子在可见光诱导下进行跃迁很容易被陷阱复合, 寿命短, 很难跃迁输送到锐钛矿表面上进行光催化反应. 而超胞 $2 \times 2 \times 1$ 从图 3 也可以很容易看出, 超胞 $2 \times 2 \times 1$ 的氧空位杂质能带的底部最低能级是浅能级, 电子在可见光诱导下进行跃迁不容易复合, 电子寿命长, 电子在可见光诱导下容易满足电子在有限的生命周期内输送到锐钛矿表面上进行光催化反应. 同样得出结论高氧空位浓度的范围内锐钛矿 TiO_2 氧空位浓度越高电子寿命越短.

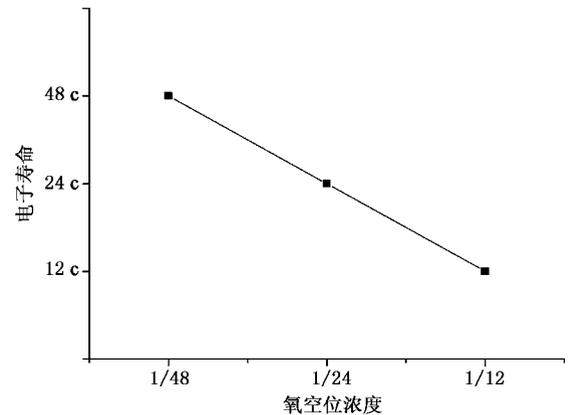


图 1 电子寿命随氧空位浓度的变化

值得一提的是, 在我们研究的高氧空位浓度的锐钛矿 TiO_2 中, 电子-电子散射是否对电子寿命也有影响呢? 回答该问题, 只有计算出电子浓度的结果, 才能应刃而解.

3.2. 电子寿命与电子-电子散射

我们对计算模型都分别进行了对称化和几何优化, 对原胞进行了等价分析, 计算发现锐钛矿中的氧原子都是等价的, 所以任取一个氧空位, 不影响计算结果.

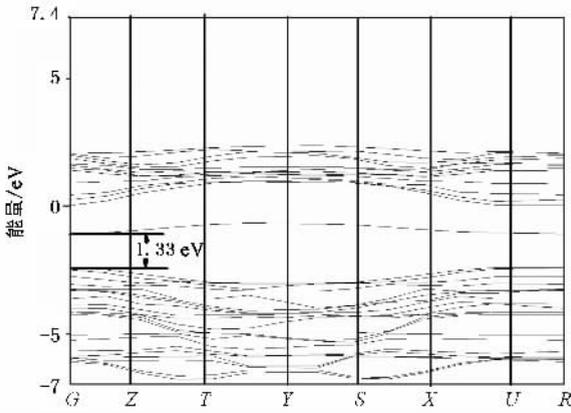


图2 锐钛矿氧空位浓度 1/12 单胞的能带分布图

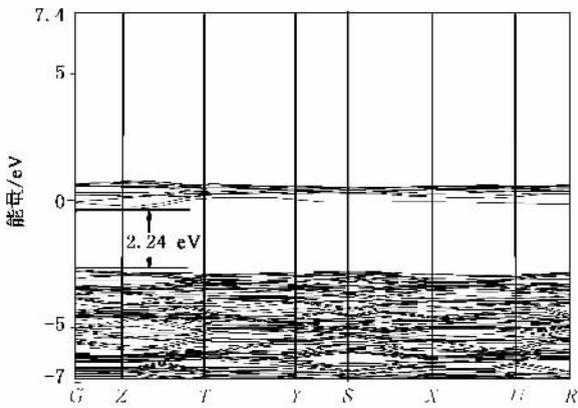


图3 锐钛矿氧空位浓度 1/48 的能带分布图

半导体物理中指出^[14]:“当电子浓度在 10^{17} cm^{-3} 以下时,电子-电子散射有明显的影响,另外,电子浓度更小,小于 10^{14} cm^{-3} 时,电子-电子散射的影响将消失”。因此,电子-电子散射对电子寿命影响是受一定范围的电子浓度的限制.我们分别计算得出锐钛矿 TiO_2 的 $1 \times 1 \times 1$ 单胞、 $2 \times 2 \times 1$ 超胞和 $2 \times 2 \times 1$ 超胞模型的总态密度分布如图 4—6 所示.单胞和超胞的费米面都进入了导带,那么导带内的电子数,即电子进入导带的平均占据面积的相对值就是导带内的电子数.经图 4、图 5 和图 6 的占用电子部分的导带态密度,经软件积分运算得电子进入导带的平均占据面积的相对值,则分别得单胞电子数约为 0.48685, $2 \times 1 \times 1$ 超胞电子数约为 0.30130, $2 \times 2 \times 1$ 超胞电子数约为 0.16769.几何优化后分别得单胞的体积约为 140.603179 \AA^3 ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$), $2 \times 1 \times 1$ 超胞的体积约为 289.249031 \AA^3 , $2 \times 2 \times 1$ 超胞的体积约为 568.509817 \AA^3 .三者的电子浓度,分别设 n_1 , n_2 和 n_3 ,那么单胞的电子浓度 n_1 约为 $3.46 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $2 \times 1 \times 1$ 超胞的电子浓度 n_2 约为 $1.04 \times$

10^{21} cm^{-3} , $2 \times 2 \times 1$ 超胞的电子浓度 n_3 约为 $2.95 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.电子浓度随氧空位浓度的变化如图 7 所示,氧空位浓度越大电子浓度越大.发现三者的电子浓度都远远大于 10^{17} cm^{-3} 数量级,因为电子浓度只有在 $10^{14} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 范围内,电子-电子散射才有明显的影响.所以锐钛矿 TiO_2 的电子-电子散射对电子寿命不影响,得出锐钛矿 TiO_2 的电子-电子散射在本课题中对电子寿命不受影响.还有和非简并的情况不同,因为,当非简并大注入的条件下,非平衡电子浓度远远大于平衡载流子浓度,即 $\Delta n \gg n_0 + p_0$ 时, $\tau_n = \frac{1}{r\Delta n}$,其中 r 是复合概率,在复合概率一定的条件下,得出电子寿命随非平衡载流子电子浓度而改变.显然和上述得出的高氧空位浓度的锐钛矿 TiO_2 半导体的电子寿命随电子浓度无关的结论不同.因为高氧空位浓度的锐钛矿 TiO_2 半导体是简并半导体,导带中的电子是费米分布,不是非简并的玻耳兹曼分布,所以二者结论不同,应分别研究处理.

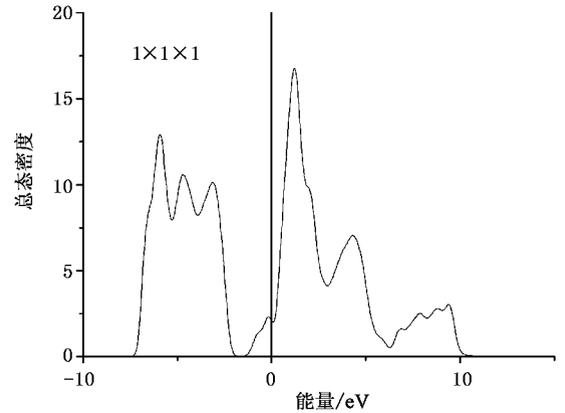


图4 锐钛矿单胞的氧空位浓度 1/12 的总态密度分布图

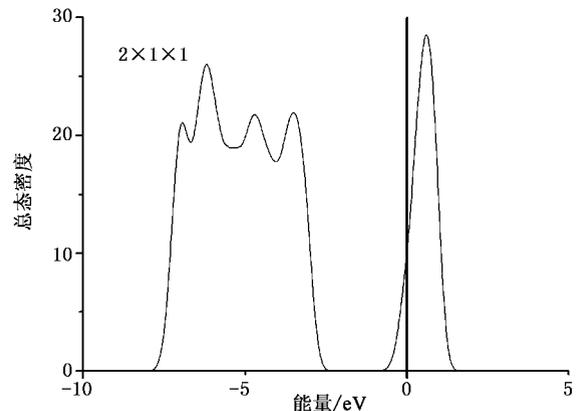


图5 锐钛矿超胞的氧空位浓度 1/24 的总态密度分布图

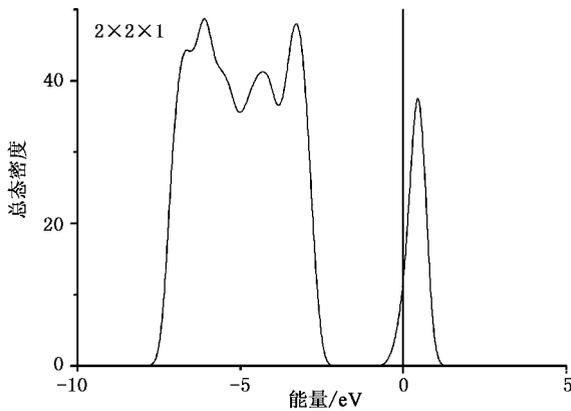


图 6 锐钛矿超胞的氧空位浓度 1/48 的总态密度分布图

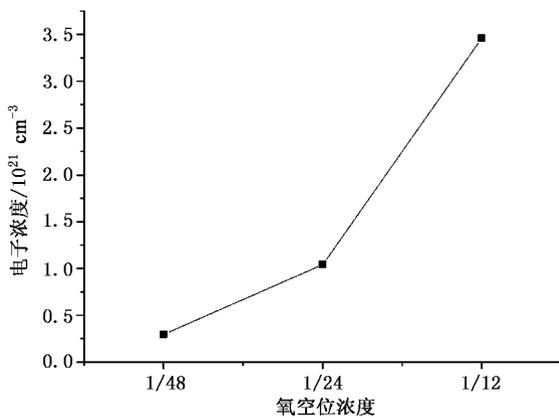


图 7 电子浓度随氧空位浓度的变化图

本文中选取的三种模型锐钛矿 TiO_2 氧空位是否都是高氧空位浓度呢?高氧空位浓度的锐钛矿 TiO_2 半导体是否是简并半导体呢?导带中的电子是否是费米分布呢?回答都是肯定的.下面讨论莫特(Mott)相变时分别给出结论.

3.3. 莫特(Mott)相变

半导体物理中指出:“当杂质浓度 10^{16} — 10^{18}cm^{-3} 时被认为轻掺杂^[15]”.现在我们研究锐钛矿 TiO_2 的 $1 \times 1 \times 1$ 单胞、 $2 \times 1 \times 1$ 超胞和 $2 \times 2 \times 1$ 超胞是高氧空位浓度,因为计算分别得到氧空位杂质浓

度单胞约为 $7.11 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ $2 \times 1 \times 1$ 超胞约为 $3.46 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ $2 \times 2 \times 1$ 超胞约为 $1.756 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$. 三者的氧空位杂质浓度都远超过轻掺杂的杂质浓度,锐钛矿氧空位相当于属于重掺杂的半导体.另外,锐钛矿其^[16]施主玻尔半径 $a^* \approx 15 \text{\AA}$,莫特相变发生的掺杂浓度经由公式 $N_1^{1/3} \cdot a^* = 0.25$ 估算,这样,估计后发现当 $N_1 \geq 4.6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 时施主电子波函数发生交叠,而三种模型的氧空位浓度都远远大于 $4.6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 的值.因此,发生莫特(Mott)相变(锐钛矿半导体-金属相变).同时,发现锐钛矿 TiO_2 的氧空位施主和导带相连接,而不再有杂质电离的问题,电离能等于零.锐钛矿 TiO_2 的氧空位施主和导带相连接使导带失去明确的边缘,而产生一个伸入到禁带中的“尾”^[16]称为禁带变窄效应.

其次,根据我们研究锐钛矿 TiO_2 的 $1 \times 1 \times 1$ 单胞、 $2 \times 2 \times 1$ 超胞和 $2 \times 2 \times 1$ 超胞模型的另一角度出发,从图 4—6 中单胞和超胞的总态密度图的导带内分别发现,单胞和超胞的费米面都进入了导带,导带中的电子是费米分布,导带和高氧空位杂质能带重叠,变成了简并半导体.同样判断发生莫特(Mott)相变,两方面比较结论是一致的.说明我们的计算数据是精确可靠的.

4. 结 论

本文利用局域密度泛函理论框架下的广义梯度近似平面波超软赝势方法,用第一性原理对高氧空位浓度的锐钛矿 TiO_2 晶体进行几何结构优化的基础上,计算了含高氧空位浓度的锐钛矿 TiO_2 晶体的能带分布和态密度分布.锐钛矿 TiO_2 在高氧空位浓度的条件下,得出氧空位浓度越高电子寿命越短的结果.简并锐钛矿 TiO_2 半导体在本课题的三种模型的高氧空位浓度条件下,用态密度分布分别计算发现,电子浓度的大小对电子-电子散射不明显,对电子寿命没有影响的结果.

[1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37

[2] Sanjinés R, Tang H, Berger H *et al* 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2945

[3] Tang H, Prasad K, Sanjinés R *et al* 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2042

[4] Forro L, Chauvet O, Emin D, oli L 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 633

[5] Keith M, G, James R. C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 1284

[6] Nakamura I, Negishi N, Kutsuna S *et al* 2000 *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **161** 205

[7] Qian L, Jin Z S, Zhang J W *et al* 2005 *Appl. Phys. A* **80** 1801

[8] Park M S, Kwon S K, Min B I 2002 *Phys. Rev. B* **65** 161201

- [9] Ska K Z 2001 *J. Thin Solid Films*. **391** 229
- [10] Segall M D , Lindan P J D , Probert M J *et al* 2002 *J. Phys. Cond. Matt.* **14** 2717
- [11] Marlo M 2000 *J. Phys. Rev. B* **62** 2899
- [12] Yanfa Y , AL-Jassim M M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 085204 1 - 5
- [13] Meng X Z , Kang C H 1993 *Semiconductor Physics* (Jilin : Jilin University Press) p114 (in Chinese) [孟宪章、康昌鹤 1993 半导体物理学(吉林 : 吉林大学出版社)第 114 页]
- [14] Xu L , Qian J Y , Ye L X 1980 *Semiconductor Physics* (Beijing : People 's Education Press) p260 (in Chinese) [徐 乐、钱建业、叶良修 1980 半导体物理学(北京 : 人民教育出版社)第 260 页]
- [15] Lu E K , Zhu B S , Luo J S 1998 *Semiconductor Physics* (Xi'an : Xi'an Jiaotong University Press) p96 (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 96 页和第 102 页]
- [16] Jain S C , Roulston D J 1991 *Solid-State Electron* **34** 453

First principle study on the electron life span of degenerate anatase phase TiO_2 semi-conductor with high concentration of oxygen vacancies *

Hou Qing-Yu[†] Zhang Yue[‡] Zhang Tao

(School of Material Science & Engineering , Beihang University , Beijing 100083 , China)

(Received 21 December 2007 ; revised manuscript received 21 February 2008)

Abstract

Plane wave ultrasoft pseudopotential technique based on the density functional theory was used to study the effect of high concentration of oxygen vacancies on the electron life span. Using first-principle theory , the structure of anatase TiO_2 was optimized , then the state density was calculated. The result showed that at a constant temperature and with high oxygen vacancy concentration , the life span of electrons in anatase TiO_2 declines with the increase of the O vacancy concentration , while the electron concentration has no effect on the electron life span. Meanwhile , the Mott phase transformation takes place when the concentration of oxygen vacancies in anatase TiO_2 is high.

Keywords : high concentration of oxygen vacancies , anatase TiO_2 semi-conductor , life span of electron , first principles

PACC : 7115A , 7115H , 7220J

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50436040).

[†] E-mail : by0501119@126.com

[‡] Corresponding author. E-mail : zhangy@buaa.edu.cn