

锐钛矿相和金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 的光电性能研究*

章瑞铄 刘涌 滕繁 宋晨路† 韩高荣

(硅材料国家重点实验室, 浙江大学材料科学与工程学系, 杭州 310027)

(2010 年 11 月 25 日收到; 2011 年 4 月 11 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算了锐钛矿相和金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 的晶体结构、电子结构和光学性质. 结果表明, 在相等的摩尔掺杂浓度下 (6.25%), 锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 的导带底电子有效质量小于金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$, 且前者室温载流子浓度是后者的两倍左右, 即具有更大的施主杂质电离率, 从而解释了锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 比金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 具有更优异电学性能的实验现象. 光学计算也表明锐钛矿相在可见光区有更大的透过率, 从而在理论上解释了锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 比金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 更适于做透明导电材料的原因. 计算结果与实验数据能较好符合.

关键词: $\text{TiO}_2\text{:Nb}$, 第一性原理, 电子结构, 光学性能

PACS: 71.15.-m, 71.15.Mb, 81.05.-t

1 引言

透明导电氧化物 (transparent conductive oxide, 简记为 TCO) 材料已被广泛应用于平板显示、太阳能电池、发光二极管 (light emitting diode, 简记为 LED) 等领域^[1]. 目前应用比较广泛的 TCO 材料主要有 $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ (ITO), ZnO:Al (AZO) 和 $\text{SnO}_2\text{:F}$ (FTO) 三种^[2]. 2005 年, Furubayashi 等^[3] 研究发现, 用脉冲激光沉积 (pulsed laser deposition, 简记为 PLD) 方法在 SrTiO_3 基板上外延生长的 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 薄膜的电阻率为 $(2-3) \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, 可见光透过率在 97% 左右, 是一种很好的潜在 TCO 材料. 从此人们对以 TiO_2 为基体的 TCO 材料产生了广泛的兴趣. 但是 Wan 和 Wang^[4] 研究发现, 在相同的实验条件下将 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 薄膜沉积在蓝宝石衬底上时, 其电阻率高达 $0.5 \Omega\text{cm}$. 随后 Furubayashi 等^[5] 经进一步研究发现沉积在蓝宝石衬底上的 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 薄膜是金红石相, 而沉积在 SrTiO_3 基板上的 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 薄膜是锐钛矿相, 因此认为只有锐钛矿相的 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 薄膜才是高电导的. 2007 年, Zhang 等^[6] 通过系统的实验研究, 也证明了 Furubayashi 等的观点的正确性.

虽然目前对 TiO_2 光电性能理论的研究较多, 如赵宗彦等^[7,8], 张学军等^[9], 侯玉清等^[10] 曾分别

研究过 3d 过渡金属掺杂, N/Fe 共掺以及氧空位等对锐钛矿相 TiO_2 光电性能的影响. Casarin 等^[11], Liu 等^[12] 也对锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 具有高导电性进行了一定的理论研究. 但目前尚未见锐钛矿相和金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 光电性能差异的理论解释. 本文构造了恰当的模型, 采用密度泛函理论研究锐钛矿相及金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 的晶体结构、电学性能以及光学性质, 从理论上探明了锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 比金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 更适于做 TCO 材料的原因.

2 模型与计算方法

本文将空间群为 $I41/AMD$ 的锐钛矿相 TiO_2 单胞和空间群为 $P42/MNM$ 的金红石相 TiO_2 单胞分别构造为 $2 \times 2 \times 1$ 和 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞结构, 并分别将其中一个 Ti 原子用 Nb 原子替代, 见图 1. 这样使其掺杂浓度为 6.25%, 与实验上观察到的具有最佳电导性的 6.4%Nb 掺杂 TiO_2 的情况最接近^[13]. 本文采用 material studio 4.1 中的 CASTEP 模块^[14] 进行计算, 计算过程分为两步: 首先是结构的优化, 其次是能带、态密度 (density of states, DOS)、投影态密度 (projected density of states, PDOS)、吸收谱和反射谱等电学和光学性能的计算. 在结构优化中, 交换关联泛函为广域梯度近似 (generalized

* 国家自然科学基金 (批准号: 51002135, 51172200) 资助的课题.

† E-mail: songcl@zju.edu.cn

gradient approximation, 简记为 GGA), 采用 Perdew Burke 和 Ernserhof (PBE) 函数构造超软 (ultrasoft pseudopotential, 简记为 USP) 赝势; 在能量计算中, 交换关联泛函为局域密度近似 (local density approximation, 简记为 LDA), 采用 Ceperley-Alder and Perdew-Zunger (CA-PZ) 函数构造 USP 赝势. 不同方法的选取是充分考虑了 LDA 和 GGA 的优劣和运算效率的关系, 可以同时保证计算精度和运算速度 [7,15,16]. 在计算过程中平面波函数截止能设为 380 eV, 自洽场收敛性标准设为每原子 5×10^{-6} eV, 原子受力不超过每原子 0.01 eV, 最大应变为 0.02 GPa, 最大位移为 5.0×10^{-4} Å, 对锐钛矿相和金红石相的 Brillouin 区 k 点分别采用 $3 \times 3 \times 3$ 和 $3 \times 3 \times 4$ 的网格划分. 在结构优化中这些参数已经过测试具有足够的收敛性, 可以保证在结构优化后体系总能量达最小值, 各原子处于最稳定位置处.

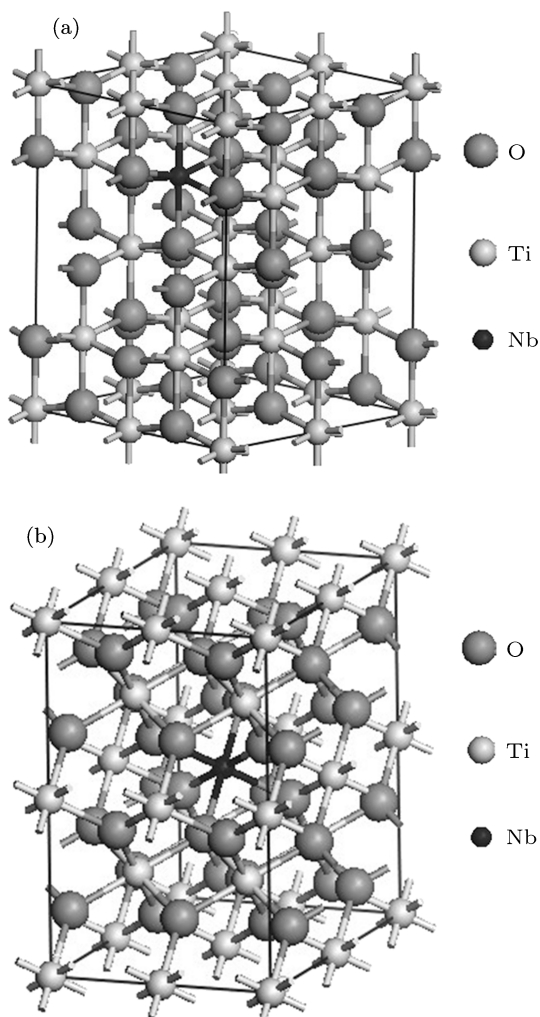


图1 锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ (a) 和金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$; (b) 的结构模型 其中 Nb 取代 Ti 位置

3 结果与讨论

3.1 几何结构优化结果

对模型进行几何优化后的锐钛矿相和金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 的晶格参数见表 1. Gojković 等 [17] 在实验中测量得 5% Nb 掺杂的锐钛矿相 TiO_2 的晶格参数为 $a = b = 3.7854$ Å, $c = 9.4835$ Å. 可见本文的计算结果与实验值非常接近, a , b 及 c 值在理论和实验中相差分别只有 0.80% 和 2.51%, 表明理论计算精度高, 结果非常可靠.

表1 几何优化后的锐钛矿相及金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 的晶格参数

	锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$	金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$
$a = b/\text{Å}$	3.8161	4.6627
$c/\text{Å}$	9.7284	2.9740
$\alpha/(\circ)$	90.0000	90.0000
$\beta/(\circ)$	90.0217	90.0000
$\gamma/(\circ)$	90.0000	90.1401

3.2 电学性质

图 2 为本文基于晶格优化后的模型计算得到的锐钛矿相和金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 能带图. 其禁带宽度分别为 2.16 和 1.80 eV, 低于 Zhang 等 [6] 通过实验测得的 3.37 和 3.18 eV. 这是因为在局域密度泛函理论中, 求解 Kohn-Sham 方程没有考虑体系的激发态, 使得价带及其以上的能级位置偏低, 导致基本带隙宽度比实验值小, 但价带及以下的能级却与实验一致. 不过这并不影响结果的相对准确性 [18–20]. 从能带图中可见, 锐钛矿相和金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 的 Fermi 能级均已进入导带, 表明两者都具有一定的金属性. 由 Fermi 能级物理意义可知, 此时导带底已经被一部分电子占据, 在这种情况下本征光吸收就会向短波方向移动, 以使电子跃迁到更高的能级上去. 这能很好地解释 Emeline 等 [21] 在锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 外延薄膜中观测到 Burstein-Moss 效应的现象.

从锐钛矿相和金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 的 DOS 和 PDOS 对比图 (见图 3) 中可以看出两相的导带均主要由 Ti 的 3d, Nb 的 4d 以及极少量 O 的 2p 轨道构成, 并且相应峰的峰型、峰位都基本一致. 虽然金红石相的带边较锐钛矿相的略有宽化, 但从并不能发现两者电学性能明显的差异.

尽管如此, 由能带图, 根据电子有效质量的定

义,可计算出导带底电子的有效质量:

$$\frac{1}{m_n^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}^2}, \quad (1)$$

其中 m_n^* 是导带底电子有效质量, $\mathbf{k}$ 为波矢, $E(\mathbf{k})$ 为波矢 $\mathbf{k}$ 处所对应的电子能量, $\hbar$ 为约化 Planck 常量. 经计算锐钛矿相和金红石相的导带底电子有效质量分别为 $0.98m_e$ 和 $2.04m_e$, 其中 m_e 为自由电子质量. 值得一提的是, 本文锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 导带底电子有效质量的理论计算结果与 Liu 等^[12] 的计算结果以及 Kurita 等^[22] 的实验结果 (约 $1 m_e$) 符合得很好. 锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 比金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 具有相对较小的载流子有效质量说明在相同外界条件下锐钛矿相中载流子的迁移率更大, 将使锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 具有更大的电导率.

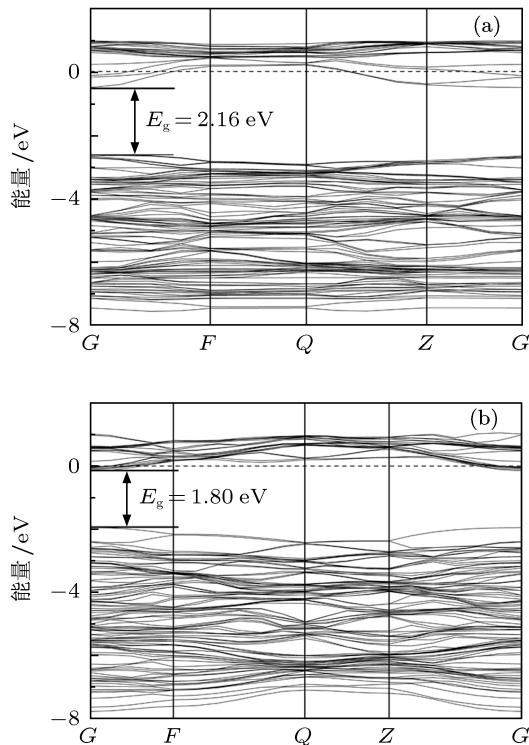


图2 锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ (a) 及金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$; (b) 的能带图 水平虚线表示 Fermi 能级

进一步利用简并态载流子浓度计算公式^[23], 可计算出导带底的电子浓度:

$$n_0 = \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \int_{E_C}^{\infty} \frac{(E - E_C)^{1/2}}{1 + \exp(\frac{E - E_F}{k_0 T})} dE, \quad (2)$$

其中 n_0 为体系中电子浓度, k_0 为 Boltzmann 常数, m_n^* 为电子有效质量, E_F 为 Fermi 能级, E_C 为导带底能级. 由能带图可得锐钛矿相和金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 的 E_F 均在 0 eV 处, 而 E_C 分别为 -0.48271 eV 和 -0.15249 eV. 利用 (2) 式可得

室温条件下 ($T = 300$ K) 锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 的载流子浓度为 $1.47 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 而金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 的载流子浓度只有 $7.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. 其中锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 的计算结果与 Gillispie 等^[24] 在实验中观察到的锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 具有 $2.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 的载流子浓度的结果非常接近. 较大的载流子浓度同样会使锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 比金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 具有更好的导电性.

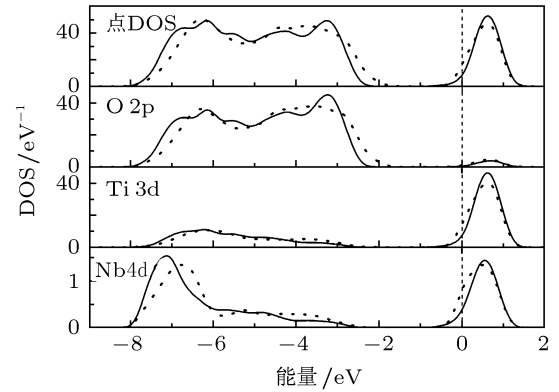


图3 锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ (黑实线) 及金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ (黑点线) 的态密度图 垂直虚线表示 Fermi 能级

由于 Nb 原子比 Ti 原子的价电子数多一个, 结合表 1 给出的晶体结构参数, 计算出本文中锐钛矿相和金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 的施主杂质浓度分别为 1.76×10^{21} 和 $1.93 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. 通过载流子浓度与施主杂质浓度的比值, 可得室温下金红石相施主杂质电离率只有 40.41%, 而锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 的施主电离率却高达 83.52%. 并且 Furubayashi 等^[25] 也曾报道过锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 在室温下会有超过 90% 的施主电子进入 TiO_2 晶格. 这也能很好地解释在相同掺杂浓度下, 锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 会具有更大载流子浓度.

3.3 光学性质

图 4 为计算得到的锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 和金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 的绝对吸收值和反射系数. 从图中可见, 在可见光范围内, 不管是吸收值还是反射系数, 锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 都比金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 的小. 由 $T\% = 1 - R\% - A\%$ 可大致预测锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 的透过率将高于金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$. 这一结果与 Zhang 等^[6] 得出的不同基板上锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 的平均可见光透过率均在 80% 以上, 高于金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 约 70% 左右的透过率的实验现象相符.

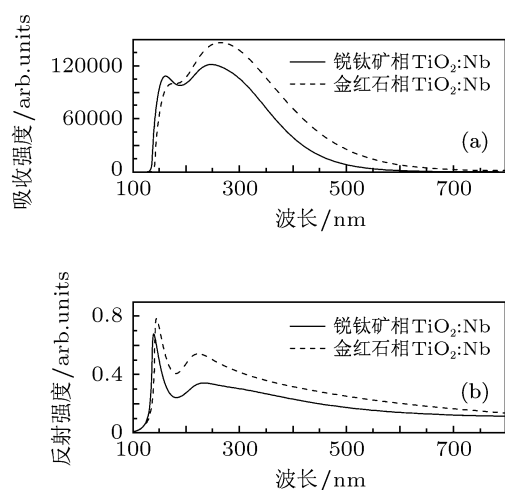


图4 锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ (a) 和金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$; (b) 吸收和反射系数的计算值

4 结论

构造了恰当的模型, 使用密度泛函理论方法研究了锐钛矿相及金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 的晶体结构、电子结构以及相应的光学性能. 研究表明, 在相同掺杂浓度下, 与金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 相比, 锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 具有更小的导带底电子有效质量、更大的载流子浓度. 室温下锐钛矿相中施主杂质电离率高达 83.52%, 远远高于金红石相的 40.41%, 从而解释了锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 比金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 具有更高电导率的原因. 同时也从理论上预测出锐钛矿相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 比金红石相 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 有更大的可见光透过率, 更适于做 TCO 材料.

- [1] Ginley D S, Bright C 2000 *MRS Bull.* **25** 15
- [2] Hoel C A, Mason T O, Caillard J F, Poepfelmeier K R 2010 *Chem. Mater.* **22** 3569
- [3] Furubayashi Y, Hitosugi T, Yamamoto Y, Inaba K, Kinoda G, Hirose Y, Shimada T, Hasegawa T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 252101
- [4] Wan Q, Wang T H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 226102
- [5] Furubayashi Y, Hitosugi T, Hasegawa T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 226103
- [6] Zhang S X, Kundaliya D C, Yu W, Dhar S, Young S Y, Salamanca-Riba L G, Ogale S B, Vispute R D, Venkatesan T 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 013701
- [7] 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]
- [8] Zhao Z Y, Liu Q J, Zhu Z Q, Zhang J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3760 (in Chinese) [赵宗彦, 柳清菊, 朱忠其, 张瑾 2008 物理学报 **57** 3760]
- [9] Zhang X J, Gao P, Liu Q J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4930 (in Chinese) [张学军, 高攀, 柳清菊 2010 物理学报 **59** 4930]
- [10] Hou Y Q, Zhang Y, Chen Y, Shang J X, Gu J H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 0438 (in Chinese) [侯玉清, 张跃, 陈粤, 尚家香, 谷景华 2008 物理学报 **57** 0438]
- [11] Casarin M, Maccato C, Vittadini A 1999 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** 3793
- [12] Liu X D, Jiang E Y, Li Z Q, Song Q G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 252104
- [13] Sato Y, Akizuki H, Kamiyama T, Shigesato Y 2008 *Thin Solid Films* **516** 5758
- [14] Segall M D, Lindan J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [15] Xu T H, Song C L, Liu Y, Hang G R 2006 *J. Zhejiang Univ. Sci. B* **7** 299
- [16] Koch W, Holthausen M C 2001 *A Chemist's Guide for Density Functional Theory* (2nd Ed.) (Weinheim: Wiley-VCH) p90
- [17] Gojković S L, Babić B M, Radmilović V R, Krstajić N V 2010 *J. Electroanal. Chem.* **639** 161
- [18] Perdew J P, Levy M 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1884
- [19] Zuo C Y, Wen J, Bai Y L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 047101
- [20] Wu Y X, Hu Z X, Gu S L, Qu L C, Li T, Zhang H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 017101 (in Chinese) [吴玉喜, 胡智向, 顾书林, 渠立成, 李腾, 张昊 2011 物理学报 **60** 017101]
- [21] Emeline A V, Furubayashi Y, Zhang X T, Jin M, Murakami T, Fujishima A 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 24441
- [22] Kurita D, Ohta S, Sugiura K, Ohta H, Koumoto K 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 096105
- [23] Liu S Q, Sun J, Fu T S, Gao Y F 2006 *J. Daqing Petrol. Instit.* **30** 136 (in Chinese) [刘世清, 孙鉴, 付天舒, 高宇飞 2006 大庆石油学院学报 **30** 136]
- [24] Gillispie M A, Hest M F A M V, Dabney M S, Perkins J D, Ginley D S 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 033125
- [25] Furubayashi Y, Hitosugi T, Yamamoto Y, Hirose Y, Kinoda G, Inaba K, Shimada T, Hasegawa T 2006 *Thin Solid Films* **496** 157

Electronic and optical properties of anatase and rutile $\text{TiO}_2\text{:Nb}^*$

Zhang Rui-Shuo Liu Yong Teng Fan Song Chen-Lu[†] Han Gao-Rong

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 25 November 2011; revised manuscript received 11 April 2011)

Abstract

First-principles calculations based on the density functional theory are used to study the crystal structure, electronic and optical properties of Nb doped anatase and rutile TiO_2 . The calculated results reveal that anatase $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ has a smaller effective mass and carriers nearly twice larger than those of rutile $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ under the same doping concentration. And anatase $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ also exhibits a greater room-temperature ionization of donors. Besides, the calculated optical properties indicate that anatase $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ has a more excellent transparency than rutile $\text{TiO}_2\text{:Nb}$. All the results suggest that anatase $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ is more applicable to transparent conductive oxides. The calculated results consist well with the available experimental results.

Keywords: $\text{TiO}_2\text{:Nb}$, first-principles, electronic structure, optical properties

PACS: 71.15.-m, 71.15.Mb, 81.05.-t

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51002135, 51172200).

[†] E-mail: songcl@zju.edu.cn