

# 高氧空位浓度对金红石 $\text{TiO}_2$ 导电性能影响的 第一性原理研究\*

侯清玉<sup>1)†</sup> 乌云格日乐<sup>2)</sup> 赵春旺<sup>1)</sup>

1) (内蒙古工业大学理学院物理系, 呼和浩特 010051)

2) (内蒙古化工职业学院化学工程系, 呼和浩特 010071)

(2012年10月15日收到; 2013年5月10日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法研究了纯的和不同高氧空位浓度金红石型  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $x = 0, 0.083, 0.125, 0.167, 0.25$ ) 超胞的能带结构分布、态密度分布. 同时, 采用局域密度近似 + $U$  方法调准了带隙. 结果表明, 高氧空位浓度越高, 金红石型  $\text{TiO}_2$  的最小带隙越变窄、电子有效质量越减小, 自由电子浓度越高, 电子迁移率越低、电导率越低. 计算结果与实验结果的变化趋势相符合.

**关键词:** 高氧空位, 金红石型  $\text{TiO}_2$ , 电导率, 第一性原理

**PACS:** 72.10.-d, 72.15.-v, 73.20.At

**DOI:** 10.7498/aps.62.167201

## 1 引言

1972年, Fujishima 和 Honda<sup>[1]</sup> 发现  $\text{TiO}_2$  在紫外光照射下能持续发生水的氧化还原反应, 并产生氢气, 揭开了  $\text{TiO}_2$  作为光催化材料发展的序幕. 1976年,  $\text{TiO}_2$  的光催化氧化作用被应用到水和空气的清洁净化领域<sup>[2,3]</sup>.  $\text{TiO}_2$  由于其无毒、价廉、资源充足和性能优越等特点, 依然占据着光催化领域的主导地位. 1997年, 张彭义等研究发现经过紫外光照射的  $\text{TiO}_2$  表面具有超亲水性和自清洁功能. 利用这一功能可以实现玻璃、陶瓷等的自清洁免擦拭功能. 这一发现开辟了  $\text{TiO}_2$  作为光催化产品的又一全新的应用领域.

除了  $\text{TiO}_2$  光催化性能以外, 不同氧空位浓度对金红石型  $\text{TiO}_2$  光电特性影响的研究也比较广泛. 在低氧空位的条件下, Aono 和 Hasiguti<sup>[4]</sup> 实验研究了金红石型  $\text{TiO}_2$  的磁学性能的影响, 结果表明, 低氧空位浓度越高, 自旋角动量越高. Banakh 等<sup>[5]</sup> 实验研究了金红石型  $\text{TiO}_2$  光电特性的影响, 结果表

明, 氧空位浓度越高, 可见光区反射率越高, 光电导率越低. 在理论计算上, 氧空位对  $\text{TiO}_2$  光电性能影响的研究也比较广泛. 管东波和毛健<sup>[6]</sup> 理论计算研究了氧空位对锐钛矿型  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  电子结构和光学性质的影响, 结果表明, 与纯的锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  相比, 带隙宽度明显变窄, 吸收光谱明显红移. Halley 等<sup>[7]</sup> 理论计算研究氧空位对金红石型  $\text{TiO}_2$  电子结构的影响, 结果表明, 氧空位浓度越高, 导带越向低能方向移动. 侯清玉等<sup>[8]</sup> 理论计算氧空位对锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  导电性能的影响, 结果表明, 在高氧空位的条件下, 氧空位浓度越高, 导电性能越弱. 虽然  $\text{TiO}_2$  光催化性能、光电特性影响的研究在国内外取得了一定的成果, 但是, 高氧空位对金红石型  $\text{TiO}_2$  导电性能影响的实验研究仍存在着分歧. 文献 [9] 指出, 高氧空位浓度越高, 金红石型  $\text{TiO}_2$  电导率越高. 该结论与文献 [10] 的实验结果相矛盾. 为了解决这个问题, 我们建立了与文献 [9, 10] 相同的高氧空位浓度范围内的金红石型  $\text{TiO}_2$  超胞模型, 采用第一性原理研究了高氧空位对金红石型  $\text{TiO}_2$  导电性能的影响, 得到了与实验结果<sup>[10]</sup> 相符合的有意义的

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51261017)、教育部“春晖计划”和内蒙古自治区高等学校科学研究项目 (批准号: NJZZ13099) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: by0501119@126.com

结果.

## 2 构建模型与计算方法

### 2.1 理论模型

单胞金红石属四方晶系, 氧离子  $O^{2-}$  近似作为六方密堆积结构, 钛离子  $Ti^{4+}$  填充在由氧离子构成的八面体空隙中. 本文建立纯的单胞和不同高氧空位浓度金红石型  $TiO_{2-x}$  ( $x = 0, 0.083, 0.125, 0.167, 0.25$ ) 超胞模型.

### 2.2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论广义梯度近似下的平面波超软赝势方法, 用 CASTEP 计算软件 (5.0) 和 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函进行计算, 同时, 采用局域密度近似  $+U$  (LDA+ $U$ ) 方法调准了带隙, 经尝试后发现, 所有模型的 Ti-3d 态  $U$  (位库仑作用能) 值均取 4 eV 修正较理想. 构建赝势的电子组态分别是: Ti 的价电子取为  $3p^4 3d^2 4s^2$ , O 的取为  $2s^2 2p^4$ . 计算中几何优化、能量、自洽场和能带的收敛精度皆设为  $2.0 \times 10^{-5}$  eV/atom; 作用在每个原子上的力不超过 0.5 eV/nm, 内应力不超过 0.1 GPa, 公差偏移为 0.0002 nm. 计算采用电子自旋极化处理, 平面波截断能设置为 340 eV. 首先对纯的和不同高氧空位金红石型  $TiO_{2-x}$  ( $x = 0, 0.083, 0.125, 0.167, 0.25$ ) 模型进行几何结构优化, 在此基础上进行能带结构分布、态密度分布计算, 然后对结果进行分析讨论.

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体结构和稳定性分析

对金红石型  $TiO_{2-x}$  ( $x = 0, 0.083, 0.167, 0.25$ ) 模型进行几何结构优化后折合的晶胞参数和总能量见表 1. 从表 1 中看出, 纯的金红石型  $TiO_2$  晶格常数与文献 [11] 的实验结果较接近, 偏差小于 1%. 对氧空位系统而言, 氧空位浓度越大, 折合后的晶胞体积越大. 这时由于空位一个氧原子放出两个电子, 即,  $O_o^\times = \frac{1}{2}O_2 + V_o^\cdot + 2e'$ . 氧空位浓度越大, 系统放出的电子越多, 电子之间相互库仑排斥力越大, 使其系统体积越增大 [12]. 并且随掺杂浓度越增加,

系统能量越升高, 稳定性下降.

表 1 金红石型  $TiO_{2-x}$  ( $x = 0, 0.083, 0.167, 0.25$ ) 结构优化后的折合晶胞参数和总能量

类型	$a, b, c/\text{nm}$	$V/\text{nm}^3$	$E/\text{eV}$
$TiO_2$	$a = b = 0.4657, c = 0.2969$ $a = b = 0.4594$ [11], $c = 0.2958$ [11]	0.0500	-4962
$TiO_{1.917}$	$a = b = 0.4716, c = 0.2983$	0.066	-4888
$TiO_{1.833}$	$a = b = 0.4887, c = 0.2998$	0.072	-4815
$TiO_{1.75}$	$a = b = 0.5000, c = 0.2982$	0.073	-4742

### 3.2 金红石型 $TiO_{1.917}$ 和 $TiO_{1.875}$ 超胞的高氧空位 (电离杂质浓度) 分析

半导体物理中明确指出: “当缺陷浓度数量级小于  $10^{18} \text{cm}^{-3}$  时被认为是低缺陷的, 当缺陷浓度的数量级超过或等于  $10^{18} \text{cm}^{-3}$  时被认为是高缺陷的半导体.” 几何结构优化后金红石型  $TiO_{1.917}$  和  $TiO_{1.875}$  超胞的体浓度分别约为  $2.51 \times 10^{21}$  和  $3.13 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ , 结果均为高氧空位的半导体. 后面计算能带分布和总态密度分布中金红石型  $TiO_{1.917}$  和  $TiO_{1.875}$  超胞的高氧空位施主缺陷能带与导带相连, 产生带尾效应, 费米能级均深入导带, 同样验证金红石型  $TiO_{1.917}$  和  $TiO_{1.875}$  超胞均为高缺陷的 n 型简并半导体的结果.

### 3.3 氧空位前后金红石型 $TiO_2$ 的最小带隙分析

计算得出纯的金红石型  $TiO_2$  的能带结构如图 1 所示. 该软件选取的能量零点为费米能级, 以下类同. 从图 1 中容易看出, 采用 LDA + $U$  方法调准带隙, 纯的金红石型  $TiO_2$  的最小带隙宽度约为 3.0 eV, 与实验测量值 3.0 eV [13] 相符合.

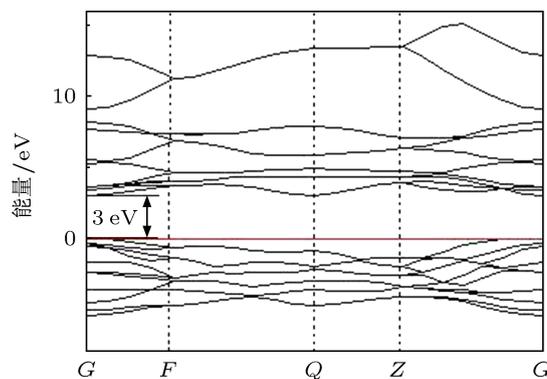


图 1 纯金红石型  $TiO_2$  的能带结构分布

采用 LDA +  $U$  方法调准带隙, 计算得出氧空位后金红石型  $\text{TiO}_{1.917}$  和  $\text{TiO}_{1.875}$  超胞的能带结构如图 2 和图 3 所示. 从图 2 和图 3 可以看出, 费米能级均深入导带, 金红石型  $\text{TiO}_{1.917}$  和  $\text{TiO}_{1.875}$  超胞均为高缺陷的简并半导体, 与上述金红石型  $\text{TiO}_{1.917}$  和  $\text{TiO}_{1.875}$  超胞的高氧空位分析结果相符合, 并且  $\text{TiO}_{1.917}$  和  $\text{TiO}_{1.875}$  超胞的最小带隙宽度分别约为 2.26 和 2.20 eV.

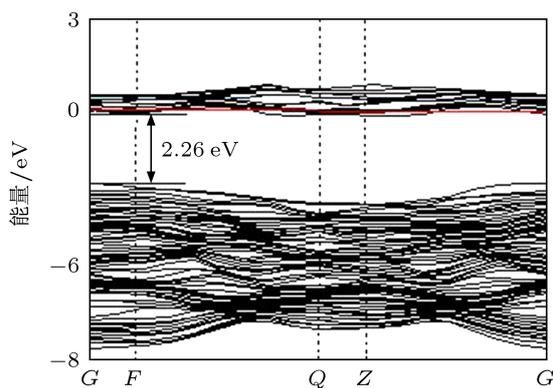


图 2 金红石型  $\text{TiO}_{1.917}$  超胞的能带结构分布

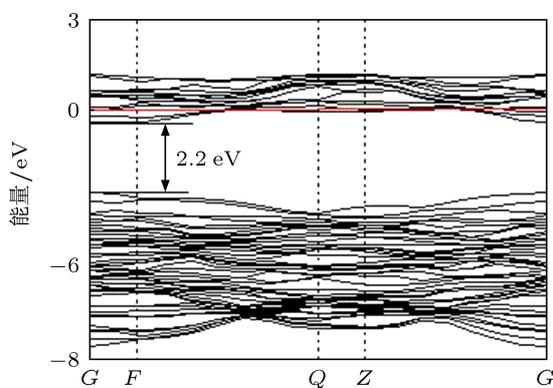


图 3 金红石型  $\text{TiO}_{1.875}$  超胞的能带结构分布

从图 2 和图 3 中可见, 氧空位量越高, 金红石型  $\text{TiO}_2$  的最小带隙越变窄. 这一计算结果与实验结果<sup>[14]</sup>相符合. 根据半导体理论知道, 电子有效质量与带隙宽度成正比<sup>[15]</sup>. 结果表明, 氧空位浓度越高, 最小带隙越变窄, 金红石型  $\text{TiO}_2$  的电子有效质量越减小. 这一定性分析结果与下面的定量计算金红石型  $\text{TiO}_{1.917}$  和  $\text{TiO}_{1.875}$  超胞的电子有效质量分析结果相符合, 可以互相验证计算结果.

### 3.4 金红石型 $\text{TiO}_{1.917}$ 和 $\text{TiO}_{1.875}$ 超胞的电子有效质量的定量分析

根据  $\text{TiO}_{1.917}$  和  $\text{TiO}_{1.875}$  超胞的能带结构分布图 2 和图 3 以及电子有效质量计算公式 (1), 可得出导带底电子的有效质量:

$$\frac{1}{m_n^*} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{d^2 E(\kappa)}{d\kappa^2}, \quad (1)$$

其中  $m_n^*$  是导带底电子有效质量,  $\kappa$  为波矢,  $E(\kappa)$  为波矢  $\kappa$  处所对应的电子能量,  $h$  为 Planck 常数. 分别计算得出沿  $c$  轴方向和垂直于  $c$  轴方向  $\text{TiO}_{1.917}$  和  $\text{TiO}_{1.875}$  超胞的电子有效质量, 见表 2. 从表 2 可见,  $\text{TiO}_{1.917}$  和  $\text{TiO}_{1.875}$  超胞的电子有效质量沿  $c$  轴方向的小于垂直于  $c$  轴方向的结果, 同时发现, 沿  $c$  轴方向和垂直于  $c$  轴方向, 氧空位越增加, 金红石型  $\text{TiO}_2$  的电子有效质量越减小, 这与上述间隙带变窄相符合. 上述结果与文献<sup>[16]</sup>的电子有效质量的范围相符合 ( $m_n^* \sim 20m_0$ , 其中  $m_0$  是自由电子有效质量).

表 2 金红石型  $\text{TiO}_{1.917}$  和  $\text{TiO}_{1.875}$  超胞的电子有效质量

模型	沿轴方向	电子有效质量值/ $\times 10^{-29}$ kg
$\text{TiO}_{1.917}$	$m_{c1}^*(\parallel c)$	0.06
	$m_{v1}^*(\perp c)$	0.21
$\text{TiO}_{1.875}$	$m_{c2}^*(\parallel c)$	0.05
	$m_{v2}^*(\perp c)$	0.20

根据平均电子有效质量 (2) 式, 分别计算得出  $\text{TiO}_{1.917}$  和  $\text{TiO}_{1.875}$  超胞的导带底平均电子有效质量:

$$1/m_n^* = (1/3)(1/m_c^* + 2/m_v^*). \quad (2)$$

由表 2 的已知数据, 代入 (2) 式, 可计算得出  $\text{TiO}_{1.917}$  和  $\text{TiO}_{1.875}$  超胞的导带底平均电子有效质量分别为  $0.11 \times 10^{-29}$  和  $0.10 \times 10^{-29}$  kg. 结果表明, 氧空位浓度越增加, 金红石型  $\text{TiO}_2$  的平均电子有效质量越减小.

### 3.5 金红石型 $\text{TiO}_{1.917}$ 和 $\text{TiO}_{1.875}$ 超胞的自由电子浓度分析

计算得出金红石型  $\text{TiO}_{1.917}$  和  $\text{TiO}_{1.875}$  超胞的总态密度分布如图 4(a), (b) 所示. 从图 4(a), (b) 可见,

费米能级均深入导带, 金红石型  $\text{TiO}_{1.917}$  和  $\text{TiO}_{1.875}$  超胞均为高缺陷的 n 型简并半导体, 与上述金红石型  $\text{TiO}_{1.917}$  和  $\text{TiO}_{1.875}$  超胞的高氧空位分析以及能带分布分析结果相符合.

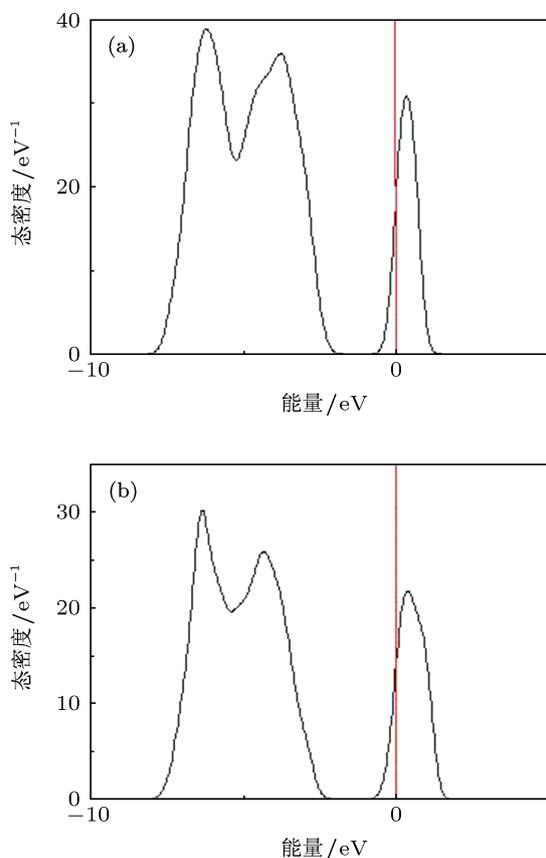


图4 氧空位后金红石型总态密度分布 (a)  $\text{TiO}_{1.917}$ ; (b)  $\text{TiO}_{1.875}$

由于金红石型  $\text{TiO}_{1.917}$  和  $\text{TiO}_{1.875}$  超胞是 n 型简并半导体, 所以电子系统服从费米分布函数:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}. \quad (3)$$

由简并半导体的载流子浓度计算公式有:

$$n = \frac{1}{V} \int_{E_c}^{\infty} f(E) g_c(E) dE, \quad (4)$$

$n$  为自由电子浓度,  $V$  为超胞体积,  $g_c(E)$  为电子态密度. 用 Origin 计算软件对电子态密度分布图 4(a), (b) 分别进行积分, 积分下限为导带底能量, 分别约为  $-0.6644$  eV 和  $-0.7292$  eV; 积分上限均为费米能级值, 均为零. 计算得出的自由电子浓度分别为  $0.95 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  和  $1.01 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . 结果表明, 氧空位浓度越增加, 金红石型  $\text{TiO}_2$  的自由电子浓度越增加.

### 3.6 金红石型 $\text{TiO}_{1.917}$ 和 $\text{TiO}_{1.875}$ 超胞的自由电子迁移率分析

根据半导体理论知道, 温度 (实际上, 本文 CASTEP 计算软件设置温度是定值  $0 \text{ K}$  [17]) 一定的条件下, 电子迁移率  $\mu_i$  与电子散射弛豫时间成正比, 与电子有效质量成反比:

$$\mu_i = \frac{q\tau_i}{m_n^*}, \quad (5)$$

其中  $q$  是电子基本电荷量,  $\tau_i$  是电子散射弛豫时间.

根据半导体理论知道, 电子散射弛豫时间与氧空位浓度成反比:

$$\tau_i \propto N_i^{-1} T^{3/2}, \quad (6)$$

其中  $N_i$  是氧空位浓度,  $T$  是温度.

设金红石型  $\text{TiO}_{1.917}$  超胞的电子迁移率为  $\mu_1$ ;  $\text{TiO}_{1.875}$  超胞的电子迁移率为  $\mu_2$ . 将 (5) 和 (6) 式结合, 把电离杂质浓度和电子有效质量代入 (5) 式可以得出:

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{3.13 \times 10^{21} \times 0.10 \times 10^{-29}}{2.51 \times 10^{21} \times 0.11 \times 10^{-29}} \approx 1.133.$$

结果表明, 温度一定的条件下, 金红石型  $\text{TiO}_{1.917}$  超胞的电子迁移率大于  $\text{TiO}_{1.875}$  超胞的电子迁移率, 即氧空位浓度越高, 电子迁移率越低. 这与半导体常规理论相符合 [18].

### 3.7 金红石型 $\text{TiO}_{1.917}$ 和 $\text{TiO}_{1.875}$ 超胞的电导率分析

为讨论方便, 设金红石型  $\text{TiO}_{1.917}$  超胞的电子电导率为  $\sigma_1$ ;  $\text{TiO}_{1.875}$  超胞的电子电导率为  $\sigma_2$ . 由电导率公式类比得:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\frac{n_1 q^2 \tau_1}{m_{n1}^*}}{\frac{n_2 q^2 \tau_2}{m_{n2}^*}} = \frac{n_1 q \mu_1}{n_2 q \mu_2}. \quad (7)$$

把上述进入导带中的自由电子浓度和电子迁移率计算结果代入 (7) 式, 可以得出:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{0.95 \times 10^{22}}{1.01 \times 10^{22}} \times 1.133 \approx 1.066.$$

结果表明,  $\sigma_1 > \sigma_2$ , 即高氧空位浓度越低, 金红石型  $\text{TiO}_2$  的电子电导率越高. 计算结果与氧空位浓度超过  $2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , 低温  $2.5 \text{ K}$  时金红石型  $\text{TiO}_2$  的电导率的实验结果变化趋势相符合 [10]. 因此, 文献 [9] 的实验结果值得商榷.

## 4 结论

用第一性原理平面波超软赝势方法, 采用 LDA +  $U$  方法调准了带隙, 分别计算了纯的和不同高氧空位金红石型  $\text{TiO}_2$  的几何结构优化、能带结构分布以及总态密度分布. 计算结果表明, 高氧空位浓度越增加, 金红石型  $\text{TiO}_2$  的最小带隙越变窄、

电子有效质量越小、电子浓度越高、电子迁移率越低、电导率越低. 计算结果与氧空位浓度超过  $2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , 低温 2.5 K 时金红石型  $\text{TiO}_2$  的电导率的实验结果变化趋势相符合<sup>[10]</sup>. 这一结果对低温高氧空位对金红石型  $\text{TiO}_2$  半导体导电材料的制备有一定的理论参考价值.

- [1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [2] Gelover S, Mondragón P, Jiménez A 2004 *J. Photoch. Photobio. A* **165** 241
- [3] Herrmann J M, Guillard C, Disdier J, Lehaut C, Malato S, Blanco J 2002 *Appl. Catalysis B: Environ.* **35** 281
- [4] Aono M, Haseguti R 1993 *Phys. Rev. B* **48** 12406
- [5] Banakh O, Schmid P E, Sanjinés R, Lévy F 2002 *Surf. Coat. Tech.* **151-152** 272
- [6] Guan D B, Mao J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 017102 (in Chinese) [管东波, 毛健 2012 物理学报 **61** 017102]
- [7] Halley J W, Michalewicz M T, Tit N 1990 *Phys. Rev. B* **41** 10165
- [8] Hou Q Y, Zhang Y, Chen Y, Shang J X, Gu J H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 438 (in Chinese) [侯清玉, 张跃, 陈粤, 尚家香, 谷景华 2008 物理学报 **57** 438]
- [9] Gusev A A, Avvakumov E G, Medvedev A Z, Masliy A I 2004 *Chem. Sustain. Dev.* **12** 313
- [10] Haseguti R R, Yagi E 1994 *Phys. Rev. B* **49** 7251
- [11] Vinet P, Ferrante J, Smith J R, Rose J H 1986 *J. Phys. C* **19** L467
- [12] Sorescu M, Diamandescu L, Tarabasanu-Mihaila D, Teodorescu V S 2004 *J. Mat. Sci.* **39** 675
- [13] Serpone N 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 24287
- [14] Gao J C, Tan X W, Zou J, Xin R L, Wang Y 2008 *Function Mater.* **39** 1367 (in Chinese) [高家诚, 谭小伟, 邹建, 辛仁龙, 王勇 2008 功能材料 **39** 1367]
- [15] Zhang J K, Deng S H, Jin H, Liu R L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5371 (in Chinese) [张金奎, 邓胜华, 金慧, 刘悦林 2007 物理学报 **56** 5371]
- [16] Tang H, Prasad K, Sanjinés R, Schmid P E, Lévy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2042
- [17] Xin J, Zheng Y Q, Shi E W 2007 *J. Inorg. Mater.* **22** 193 (in Chinese) [忻隽, 郑燕青, 施尔畏 2007 无机材料学报 **22** 193]
- [18] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 1998 *Semiconductor Physics* (Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press) p103 (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 103 页]

# Effects of the concentration of heavily oxygen vacancy of rutile $\text{TiO}_2$ on electric conductivity performance from first principles study\*

Hou Qing-Yu<sup>1)†</sup> Wu Yun Ge Ri Le<sup>2)</sup> Zhao Chun-Wang<sup>1)</sup>

1) ( College of Sciences, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China )

2) ( Chemical Engineering Department, Inner Mongolia Vocational College of Chemistry Engineering, Hohhot 010071, China )

( Received 15 October 2012; revised manuscript received 10 May 2013 )

## Abstract

The band structures and the total densities of states of pure and the different concentrations of heavily oxygen vacancy of rutile  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $x = 0, 0.125, 0.25$ ) supercell are studied by using the plane-wave ultrasoft pseudopotential method based on the the density functional theory. Local density approximation  $+U$  is used to correct band gaps. The results show that the higher the concentration of heavy oxygen vacancy, the narrower the gap of rutile  $\text{TiO}_2$  is, the smaller the effective mass of electron is, the lower the electron mobility is, and the lower the electron conductivity is. The calculation results are in agreement with the experimental results.

**Keywords:** heavily oxygen vacancy, rutile  $\text{TiO}_2$ , conductivity, first-principles

**PACS:** 72.10.-d, 72.15.-v, 73.20.At

**DOI:** 10.7498/aps.62.167201

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51261017), the Ministry of Education "Spring Sunshine" Plan of the Ministry of Education, China, and the Science Research Project of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant No. NJZZ13099).

† Corresponding author. E-mail: by0501119@126.com