

重氧空位对金红石型和锐钛矿型 TiO_2 导电性能影响的模拟计算*

侯清玉¹⁾† 乌云²⁾ 赵春旺¹⁾

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)

(2013年6月28日收到; 2013年8月31日收到修改稿)

基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法, 构建了未掺杂与相同重氧空位金红石型和锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞模型, 分别对模型进行了几何结构优化、能带结构分布和态密度分布的计算。结果表明, 氧空位后金红石型和锐钛矿型 TiO_2 体系体积均变大, 同时, 锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的稳定性、迁移率以及电导率均高于金红石型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞。计算结果和实验结果相一致。

关键词: 重氧空位, 金红石型和锐钛矿型 TiO_2 , 导电性能, 第一性原理

PACS: 71.15.-m, 75.15.Mb, 72.15.-v

DOI: 10.7498/aps.62.237101

1 引言

从 1972 年 Fujishima 和 Honda^[1] 首先发现二氧化钛电极光催化分解水至今, 人们在二氧化钛的制备工艺和性能研究方面取得了一定成果^[2-5]。二氧化钛 (TiO_2) 有三种晶型: 锐钛矿型 (anatase)、金红石型 (rutile) 和板钛矿型 (brookite)。金红石型和锐钛矿型 TiO_2 由于具有稳定的物理、化学特性, 特别是具有光催化性能的特点, 在光催化领域受到越来越多的重视^[6-12]。板钛矿型由于结构不稳定很少研究。

迄今为止, 在实验研究方面, Liu 等^[13] 实验研究在氢气的气氛中煅烧 TiO_2 , 产生了氧空位, 且活性增强。Nakamura 等^[14] 实验研究用氢等离子体处理 TiO_2 中发现有氧空位。Justicia 等^[15] 实验研究用 MOCVD 法制备 TiO_2 发现有氧空位, 并且具有可见光效应。在理论计算研究方面, 氧空位对 TiO_2 光电性能影响的研究也比较广泛。Justicia 等^[15] 理

论计算研究氧空位对锐钛矿 TiO_2 可见光效应的影响。结果表明, 氧空位可以使锐钛矿 TiO_2 的导带边缘扩展, 产生带尾效应, 从而使带隙变窄, 吸收光谱红移。Halley 等^[16] 理论计算研究氧空位对金红石型 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^[17] 用第一性原理研究重氧空位浓度对锐钛矿型 TiO_2 导电性能的影响。计算结果表明, 氧空位浓度越高, 导电性能越弱。虽然 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^[2-12]。但是, 目前, 在重氧空位的条件下, 用第一性原理比较研究氧空位对金红石型和锐钛矿型 TiO_2 导电性能优劣影响鲜见报道。因此, 笔者采用相同摩尔数氧空位和电子自旋极化的条件下, 分别构建氧空位体系金红石型和锐钛矿型 TiO_2 超胞模型, 用第一性原理研究了氧空位对金红石型和锐钛矿型 TiO_2 导电性能优劣的影响。结果得到了氧空位后锐钛矿型 TiO_2 比氧空位后金红石型 TiO_2 导电性能更强更稳定。这与实验结果^[18] 相符合。这对设计和制备重氧空位

* 国家自然科学基金(批准号: 61366008, 51261017)、教育部“春晖计划”资助项目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

金红石型或锐钛矿型 TiO_2 体系的导电性能影响的研究具有一定的理论参考价值.

2 构建模型和计算方法

2.1 理论模型

首先, 构建纯的空间群为 $P42/MNM$ 的金红石型单胞和纯的空间群为 $I41/AMD$ 锐钛矿型 TiO_2 单胞, 其次, 分别构建相同摩尔数氧空位金红石型 ($2 \times 2 \times 2$) 和锐钛矿型 ($2 \times 2 \times 1$) TiO_{2-x} ($x = 0, 0.0625$) 超胞模型.

2.2 计算方法

本文采用 CASTEP (5.0) 计算软件, 用第一性原理广义梯度近似 (GGA) 平面波超软赝势方法进行了计算^[19], 交换 - 相关能选取 PBE 泛函进行校正, 它是目前较为准确的电子结构计算的理论计算方法^[20]之一. 计算中所考虑价电子分布分别是, $\text{Ti}:3\text{p}^43\text{d}^24\text{s}^2$, $\text{O}:2\text{s}^22\text{p}^4$. 计算采用电子自旋极化处理, 价电子平面波函数的截断能设置为 380 eV. 所有的计算均在倒易空间中进行表示, 这样可以同时提高计算的效率和精度. 对不可约布里渊区的积分计算, 金红石型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞采用 $3 \times 3 \times 4$; 锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞采用 $3 \times 3 \times 3$ 的 Monkhorst-park 特殊 k 点进行取样求和, 快速傅里叶变换的网格金红石型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞设置为 $64 \times 64 \times 40$;

锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞设置为 $50 \times 50 \times 64$. 迭代过程中的收敛标准设置为: 原子位移不大于 5×10^{-5} nm, 原子间作用力不大于 0.1 eV/nm, 原子间内应力不大于 0.02 GPa, 体系总能量的变化不大于 5.0×10^{-6} eV/atom. 为了得到稳定精确的计算结果, 先根据能量最小化原理得到合适的晶格常数, 并优化其内坐标, 然后在此基础上进行电子结构的计算. 最后对计算结果进行分析和讨论.

3 结果和讨论

3.1 晶体结构和稳定性分析

几何结构优化后, 氧空位前后金红石型和锐钛矿型 TiO_2 模型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 [21] 的实验结果非常接近, 偏差小于 1%; 纯的锐钛矿型 TiO_2 晶格常数与文献 [22] 的实验结果也非常接近, 偏差小于 2.5%. 氧空位后金红石型和锐钛矿型 TiO_2 体系, 分别与纯的金红石型和锐钛矿型 TiO_2 体系进行比较, 发现氧空位后折合后的晶胞体积均变大. 这时由于空位一个氧原子放出两个电子, 即, $\text{O}_0^\times = \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{V}_0^\circ + 2\text{e}^-$. 氧空位后体系放出的电子之间有相互库仑排斥力作用, 引起了体系体积变大^[23], 能量升高, 稳定性下降, 并且, 相同摩尔数氧空位后锐钛矿型 TiO_2 体系总能量比金红石型 TiO_2 体系总能量低, 稳定性高.

表 1 TiO_{2-x} ($x = 0, 0.0625$) 结构优化后的折合晶胞参数和总能量

类型	$a, b, c/\text{nm}$		V/nm^3	E/eV
	本文工作	文献		
纯的金红石型 TiO_2	$a = b = 0.4657, c = 0.2969$	$a = b = 0.4594^{[21]}, c = 0.2958^{[21]}$	0.050	-4962
金红石型 $\text{TiO}_{1.9375}$	$a = b = 0.4865, c = 0.2969$		0.069	-4907
纯的锐钛矿型 TiO_2	$a = b = 0.3804, c = 0.9761$	$a = b = 0.3785^{[22]}, c = 0.9512^{[22]}$	0.142	-9912
锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$	$a = b = 0.3790, c = 0.9910$		0.143	-9816

3.2 金红石型和锐钛矿型 TiO_2 重氧空位 (电离杂质浓度) 分析

根据半导体理论可知, 当氧空位浓度的数量级小于 10^{18} cm^{-3} 时被认为是轻氧空位的, 当氧空位浓度的数量级大于或等于 10^{18} cm^{-3} 时被认为是

重氧空位的半导体. 为了前后研究讨论方便, 设金红石型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞氧空位浓度为 N_1 ; 锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞氧空位浓度为 N_2 , 几何结构优化后, 金红石型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞和锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的氧空位浓度 N_1 和 N_2 分别约为 $1.789 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1.745 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. 计算结果表明, 金红石型

$\text{TiO}_{1.9375}$ 和锐钛矿 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞均为重氧空位的半导体。这在下面研究能带分布和总态密度分布中同样获得验证。

3.3 氧空位后金红石型和锐钛矿型 TiO_2 电子有效质量分析

在电子自旋的条件下, 计算了氧空位后金红石型和锐钛矿型 TiO_2 的能带结构, 结果得出氧空位后金红石型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 和锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的能带结构分布如图 1(a), (b), (c) 和 (d) 所示。从图 1(a) 和 (b) 可以看出, 氧空位后金红石型 TiO_2 费米能级的位置均不同, 氧空位后金红石型 TiO_2 的上旋电子数和下旋电子数分布不对称, 表明氧空位后金红石型 TiO_2 具有磁性, 这与实验结果相一致^[24]。

从图 1(c) 和 (d) 可以看出, 氧空位后锐钛矿型 TiO_2 的上旋电子数和下旋电子数分布对称, 表明氧空位后锐钛矿型 TiO_2 没有磁性。结果表明, 金红石型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 和锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞均为重氧空位的简并半导体, 均具有一定的金属性, 这与上述金红石型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 和锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的重氧空位浓度分析结果相符合。由于氧空位体系是同素异构体, 同素异构体是指构成物质的化学元素相同。虽然, 金红石型和锐钛矿型 TiO_2 是同素异构体, 但是, 由于构成物质的分子结构因为排列次序和空间结构形式上的变化, 必然引起不同的导电性能。

为了比较氧空位后金红石型和锐钛矿型 TiO_2 的导电性能的优劣, 我们统一选择氧空位后金红石型和锐钛矿型 TiO_2 的自旋向上的能带结构分布为研究对象。由自旋向上的能带结构分布图 1(a) 和 (c)

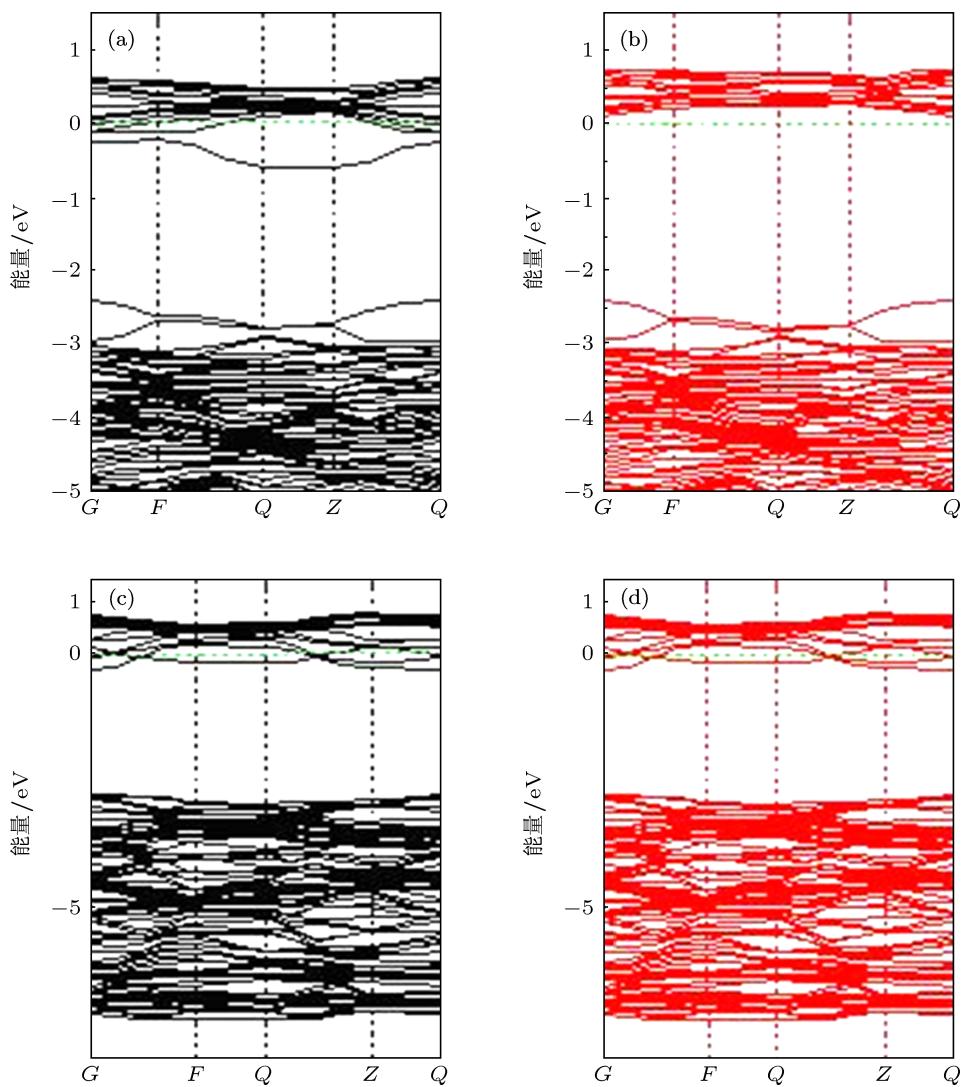


图 1 $\text{TiO}_{1.9375}$ 能带结构分布 (a) 金红石型自旋向上; (b) 金红石型自旋向下; (c) 锐钛矿型自旋向上; (d) 锐钛矿型自旋向下

以及电子有效质量的定义, 可计算出导带底高对称 G 点的电子有效质量:

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

其中 m_n^* 是导带底电子有效质量, κ 为波矢, $E(\kappa)$ 为波矢 κ 处所对应的电子能量, h 为 Planck 常数。设氧空位后金红石型 TiO_2 电子有效质量为 m_{1n}^* ; 氧空位后锐钛矿型 TiO_2 的电子有效质量为 m_{2n}^* 。由能带结构分布图 1(a) 和 (c) 经计算得出氧空位后金红石型 TiO_2 电子有效质量 m_{1n}^* 约等于 $2.08 m_e$; 氧空位后锐钛矿型 TiO_2 的电子有效质量 m_{2n}^* 约等于 $0.73 m_e$ (m_e 为自由电子质量)。这一计算结果与无氧空位体系的文献 [25] 的实验结果相比较明显减小, 即, 无氧空位金红石型 TiO_2 电子有效质量的范围 [25] 为 ($m_n^* \sim 20 m_e$)。也有的文献 [26, 27] 报道: 无氧空位金红石型 TiO_2 电子有效质量的范围为 $12\text{--}32 m_e$; 无氧空位锐钛矿型 TiO_2 电子有效质量的范围 [20] 为 ($m_n^* \sim 1 m_e$)。计算结果表明, 金红石型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的电子有效质量远大于锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的电子有效质量。另外, 两种重氧空位体系与无氧空位体系的文献 [25] 的实验结果相比较, 可以发现, 重氧空位后, 电子有效质量变小, 电子迁移率增加。这样两种重氧空位体系均有利于导电性能的提高, 重氧空位锐钛矿型 TiO_2 更有利于导电性能的提高。这在后面分析电子迁移率和电导率进一步获得证明。

3.4 氧空位后金红石型和锐钛矿型 TiO_2 相对电子浓度分析

在电子自旋的条件下, 计算得出氧空位后金红石型和锐钛矿型 TiO_2 的总态密度分布如图 2(a) 和 (b) 所示, 在图中能量零点为费米能, VB 表示价带, CB 表示导带。

金红石型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的总态密度分布图 2(a) 可以看出, 氧空位后金红石型 TiO_2 的上旋电子数和下旋电子数分布不对称, 表明氧空位后金红石型 TiO_2 具有磁性, 这与实验结果相一致 [24]。从图 2(b) 可以看出, 氧空位后锐钛矿型 TiO_2 的上旋电子数和下旋电子数分布对称, 表明氧空位后锐钛矿型 TiO_2 没有磁性。这与上述能带结构分布相一致。

为了与上述能带结构分布的研究对象相统一, 我们仍然选择氧空位后金红石型和锐钛矿型 TiO_2 的自旋向上的总态密度分布为研究对象。求出金

红石型和锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的相对电子浓度, 利用 Origin7.5 软件对电子自旋向上的总态密度分布图 2(a) 和 (b) 分别进行积分, 导带底为积分下限, Fermi 能级零值为积分上限。计算得出, 金红石型和锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的相对电子浓度分别约为 $5.06 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $4.71 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 。结果表明, 金红石型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的电子浓度大于锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的电子浓度。

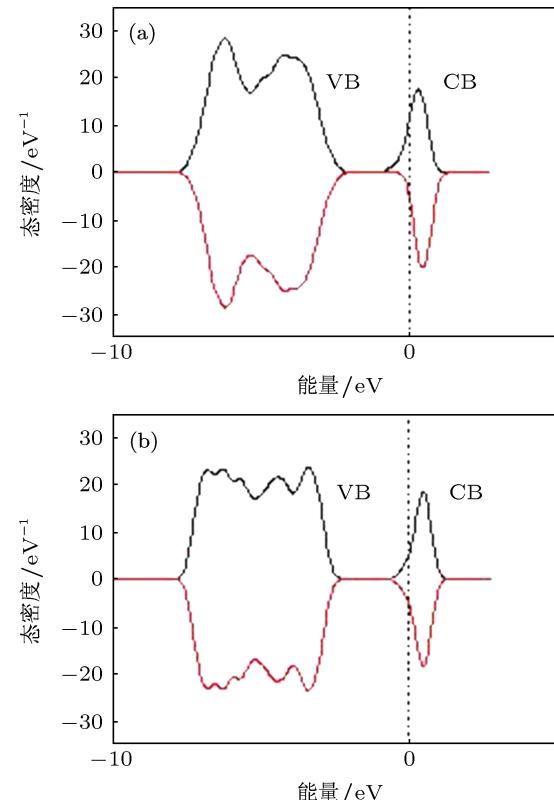


图 2 氧空位体系总态密度分布 (a) 金红石型; (b) 锐钛矿型

3.5 氧空位后金红石型和锐钛矿型 TiO_2 电子迁移率分析

根据电子迁移率为

$$\mu_n = \frac{q\tau_n}{m_n^*}, \quad (2)$$

其中, q 为基本电荷量, τ_n 是散射概率, 散射概率为 $\tau_n \propto N_i^{-1} T^{3/2}$ (N_i 是氧空位浓度, 对金红石型和锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的氧空位浓度 N_1 和 N_2 前面已给出, T 环境温度)。为了比较金红石型和锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的电子迁移率的大小关系, 设金红石型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的电子迁移率为 μ_1 ; 锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的电子迁移率为 μ_2 。有机结合散射概率, 把上述金红石型和锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的氧空位浓度、电子有效质量代入电子迁移率 (2) 式中

进行类比. 则

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{\frac{q\tau_1}{m_{1n}^*}}{\frac{q\tau_2}{m_{2n}^*}} = \frac{1.789 \times 10^{21} \times 0.73m_e}{1.745 \times 10^{21} \times 2.08m_e} \approx 0.36.$$

计算结果表明, $\mu_1 < \mu_2$, 即, 金红石型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的电子迁移率小于锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的电子迁移率为 μ_2 .

3.6 氧空位后金红石型和锐钛矿型 TiO_2 电导率分析

根据电子电导率为

$$\sigma_n = nq\mu_n, \quad (3)$$

其中, σ_n 是电子电导率, n 是电子浓度. 为讨论方便, 设金红石型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的电导率为 σ_1 ; 锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的电导率为 σ_2 . 把上面的金红石型和锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的电子浓度以及迁移率的计算结果代入电导率公式, 然后进行类比, 即, $\sigma_1/\sigma_2 \approx 0.39$. 结果表明, $\sigma_2 > \sigma_1$, 即, 在本文选取的相同重氧空位摩尔数 0.0625 和电子自旋的条件下, 金红石型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的电导率小于锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的电导率. 这一计算结果与实验结

果 [18] 相一致. 这对设计和制备氧空位体系 TiO_2 半导体的导电功能材料有一定的理论参考价值.

4 结 论

用第一性原理广义梯度 (GGA) 近似进行了几何结构优化计算, 在此基础上进行了电子结构计算, 得出如下结论:

1. 重氧空位后金红石型和锐钛矿型 TiO_2 体系体积均变大, 同时, 锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的稳定性高于金红石型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的稳定性.
2. 虽然锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的电子浓度低于金红石型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的电子浓度, 但是, 锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的电子有效质量远低于金红石型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的电子有效质量, 所以, 锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的迁移率大于金红石型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的迁移率. 同时, 锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的电导率大于金红石型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞的电导率. 综合考虑, 与金红石型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞相比较, 锐钛矿型 $\text{TiO}_{1.9375}$ 超胞更有利于获得稳定低阻半导体功能材料. 这对设计和制备重氧空位金红石型或锐钛矿型 TiO_2 体系的导电性能影响的研究具有一定的理论参考价值.

-
- [1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **37** 238
[2] Zhao Z Y, Liu Q J, Zhang J, Zhu Z Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6593 (in Chinese) [赵宗彦, 柳清菊, 张瑾, 朱忠其 2007 物理学报 **56** 6593]
[3] Xu L, Tang C Q, Qian J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2721 (in Chinese) [徐凌, 唐超群, 钱俊 2010 物理学报 **59** 2721]
[4] Choi W, Termin A, Hoffmann M R 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 13669
[5] Mao L Q, Li Q L, Zhang Z J 2007 *Solar Energy* **81** 1280
[6] Su W T, Song K X, Huo D X, Li B 2013 *Curr. Appl. Phys.* **13** 556
[7] Tian H Y, Zhao G H, Zhang Y N, Wang Y B, Cao T C 2013 *Electrochim. Acta* **96** 199
[8] Song K N, Han X P, Shao G S 2013 *J. Alloys Compd* **551** 118
[9] Hou Q Y, Zhang Y, Zhang T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1862 (in Chinese) [侯清玉, 张跃, 张涛 2008 物理学报 **57** 1862]
[10] Li C, Hou Q Y, Zhang Z D, Zhao C W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 167103 (in Chinese) [李聪, 侯清玉, 张振铎, 赵春旺 2012 物理学报 **61** 167103]
[11] Lin Y M Jiang Z Y, Hu X Y, Zhang X D, Fan J, Miao H, Shang Y B 2012 *Chin. Phys. B* **21** 033103
[12] Ni L H, Liu Y, Ren Z H, Song C L, Han G R 2011 *Chin. Phys. B* **20** 106102
[13] Liu H, Ma H T, Li X Z, Li W Z, Wu M, Bao X H 2003 *Chemosphere* **50** 39
[14] Nakamura I, Negishi N, Kutsuna S, Ihara T, Sugihara S, Takeuchi K 2000 *J. Mol. Catal. A* **161** 205
[15] Justicia I, Ordejón P, Canto G, Mozos J L, Fraxedas J, Battiston G A, Gerbasi R, Figueras A 2002 *Adv. Mater* **14** 1399
[16] Halley J W, Michalewicz M T, Tit N 1990 *Phys. Rev. B* **41** 10165
[17] 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]
[18] Pournami P V, Marykutty T, George K C 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 104308
[19] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M I J, Refson K, Payne M C 2005 *Z. Kristallogr* **220** 567
[20] Segall M D, Philip J D L 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
[21] Tsutomu U, Tetsuya Y, Hisayoshi I, Keisuke A 2002 *J. Phys. Chem. Solids* **63** 1909
[22] Kafizas A, Parkin I P 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 20458
[23] Sorescu M, Diamandescu L, Tarabsanu M D, Teodorescu V S 2004 *J. Mat. Sci.* **39** 675
[24] Rumaiz A K, Ali B, Ceylan A, Boggs M, Beebe T, Shah S I 2007 *Solid. State. Commun.* **144** 334
[25] Tang H, Prasad K, Sanjinés R, Schmid P E, Lévy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2042
[26] Hou Q Y, Zhang Y, Gu J H 2007 *Function Mater* **38** 642 (in Chinese) [侯清玉, 张跃, 谷景华 2007 功能材料 **38** 642]
[27] Xu M L 1991 *Oxides and compound semiconductor base* (Xi'an: Xi'an Electronic Science Technology University Press) p218—221 (in Chinese) [徐敏龙 1991 氧化物与化合物半导体基础(西安: 西安电子科技大学出版社) 第 218—221 页]

Effect of concentration of heavy oxygen vacancy in rutile and anatase (TiO_2) on electric conductivity performance studied by simulation and calculation*

Hou Qing-Yu^{1)†} Wu Yun²⁾ Zhao Chun-Wang¹⁾

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

2) (Chemistry department, Inner Mongolia Vocational College of chemistry Engineering, Hohhot 010071, China)

(Received 28 June 2013; revised manuscript received 31 August 2013)

Abstract

The pure and heavy oxygen vacancy for both rutile and anatase supercell models of $\text{TiO}_{1.9375}$ were structured by using first-principles plane-wave ultrasoft pseudopotential method based on the density functional theory, the geometry optimizations, band structures, and density of states of these models were calculated. Results show that the volumes become greater for both heavy oxygen vacancy rutile and anatase, meanwhile, all of the stability, mobility, and conductivity of anatase supercell model of $\text{TiO}_{1.9375}$ are greater than the rutile supercell model, which are in agreement with the experimental results.

Keywords: heavy oxygen vacancy, rutile and anatase TiO_2 , conductivity, first-principles

PACS: 71.15.-m, 75.15.Mb, 72.15.-v

DOI: 10.7498/aps.62.237101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61366008, 51261017), the Ministry of Education “Spring Sunshine” Plan Funding, and the CollegeScience Research Projectof Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant No. NJZZ13099).

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