

氧空穴导致二氧化钒低温相带隙变窄

顾艳妮 吴小山

Oxygen vacancy induced band gap narrowing of the low-temperature vanadium dioxide phase

Gu Yan-Ni Wu Xiao-Shan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 163102 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.163102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.163102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I16>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

硼原(离)子内壳激发高自旋态能级和辐射跃迁

Energy levels and radiative transitions of the core-excited high-spin states in boron atom (ion)

物理学报.2017, 66(12): 123101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.123101>

O₂ 分子 B³Σ_g⁻-态势能曲线的从头计算

Ab initio calculation of the potential curve of B³Σ_g⁻ state of O₂

物理学报.2017, 66(10): 103101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.103101>

基于 ab initio 计算的 CF-离子低激发态光谱性质研究

Spectroscopic properties of low-lying excited electronic states for CF anion based on ab initio calculation

物理学报.2017, 66(2): 023101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.023101>

基于 ab initio 计算的 CF-离子低激发态光谱性质研究

Spectroscopic properties of low-lying excited electronic states for CF anion based on ab initio calculation

物理学报.0, (): 23100-023100 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.023100>

SO 分子最低两个电子态振-转谱的显关联多参考组态相互作用计算

Calculations on rovibrational spectra of two lowest electronic states in sulfur monoxide molecule by explicitly correlated approach

物理学报.2016, 65(16): 163101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.163101>

氧空穴导致二氧化钒低温相带隙变窄*

顾艳妮¹⁾²⁾ 吴小山^{2)†}

1)(江苏科技大学张家港校区, 张家港 215600)

2)(南京大学物理学院, 固体微结构国家实验室, 南京 210093)

(2017年1月16日收到; 2017年6月11日收到修改稿)

具有一定能量的光照导致低温绝缘二氧化钒(VO_2)发生绝缘体金属转变. 本文通过密度泛函理论的 Heyd-Scuseria-Ernzerhof 杂化泛函方法对含氧空穴的低温绝缘 VO_2 非磁 M1 相进行第一性原理研究. 研究发现, 含氧空穴的 M1 的晶格参数几乎不变, 但氧空穴附近的长的 V—V 键长却变短了. 进一步研究发现, 尽管纯的非磁 M1 的带隙是 0.68 eV, 但含 O1 和 O2 位的氧空穴非磁 M1 带隙分别为 0.23 eV 和 0.20 eV, 同时含有 O1 和 O2 位氧空穴非磁 M1 带隙为 0.15 eV, 这很好地解释了实验结果.

关键词: 氧空穴, 二氧化钒, 密度泛函理论

PACS: 31.15.Ew, 31.15.Ar, 31.10.+z

DOI: 10.7498/aps.66.163102

1 引言

当温度在 68°C 时, 二氧化钒(VO_2)展现出从四方结构金属 R 相到单斜结构绝缘 M1 相的金属绝缘体转变^[1]. 常温下 M1 是非磁性的绝缘体^[2], 带隙为 0.67 eV^[3], 而 R 是金属^[4]. 除了 M1 相和 R 相, VO_2 还有单斜绝缘的 M2 相^[5–8]. 特别是最近实验发现了室温附近单斜结构的金属相^[9,10], 这个相和超快实验中发现的单斜金属相可能相关^[11,12]; 理论上也发现了单斜铁磁金属相^[13]. 理论上, VO_2 可以作为理解绝缘体金属转变的模型系统^[14–18]. 由于 VO_2 在室温附近的超快转变属性, 使得 VO_2 有着广泛的应用, 比如在记忆材料、光电材料和记忆窗^[19–27] 等方面的应用. 这也是从发现至今半个世纪以来 VO_2 仍然是材料学科中研究热点的一个重要原因.

具备一定能量的光照能够使得超快转变材料 VO_2 发生相转变^[28]. 在低温 M1 相 (小于 68°C) 中, VO_2 具有单斜结构, V—V 键曲折变化有长短键之分, 并形成二聚态. 但在高温 R 相 (大于 68°C),

VO_2 具有正方结构^[28], V—V 键都是笔直的, 键长都是一致的. 伴随着结构相变, V 3d 态的电荷密度局域进入 V—V 二聚物的自旋单态, 于是发生了金属绝缘体转变. 但当光照 VO_2 时, 穿过带隙的光电激发减少了价带中的局域态, 促使电子空间扩展到导带态. 由于光电激发, 从晶格扭曲获得的能量丢失后, 原子向对称高的金红石 (rutile) 结构移动, 金属态就开始形成.

Rini 等^[28] 研究了不同光激发谱长光照绝缘的 VO_2 发生金属转变. 研究发现, 对单晶而言, 当光照光子能量低于 0.67 eV (M1 的带隙), 没有金属绝缘体发生. 这是由于低温 M1 相的带隙是 0.67 eV 导致的^[29]. 然而, 对多晶薄膜而言, 当光子能最低达到 0.18 eV 仍然有绝缘体金属转变发生, 这和 M1 相的带隙 0.67 eV 是矛盾的. 为了更好地解决这个问题, 本文采用密度泛函理论 (DFT) 的 Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) 杂化泛函方法^[30,31] 计算了非磁性 M1 含氧空穴后的带隙变化情况.

众所周知^[32], 多晶薄膜中的晶界作为一个储存库能够为氧空穴提供足够的空间. 最近, Moser 等^[33] 研究发现, 光照 TiO_2 的过程中氧空穴能提供

* 国家自然科学基金批准号 (批准号: U1332205, 11274153, 10974081, 10979017) 和江苏科技大学博士科研启动项目 (批准号: JKD120114001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xswu@nju.edu.cn

一个有效的电子掺杂并导致将近两个数量级的导电电荷密度. 光照实验中低能光电子激发VO₂发生绝缘体金属转变可能和多晶薄膜样品中存在较多的氧空穴有关. 针对这个疑问, 我们采用杂化泛函的方法计算了含氧空穴的非磁M1的带隙. 计算结果表明, O1位和O2位的氧空穴都会导致M1相的带隙变为0.2 eV左右, O1和O2位同时氧空穴会导致M1的带隙变为0.15 eV. 这个计算结果能够很好地解释Rini等实验中的现象, 即由于氧空穴导致M1带隙变窄, 低于非磁性M1相的带隙0.67 eV的光子能量光照多晶薄膜, 依然会有金属绝缘体发生.

2 计算方法

所有计算都采用密度泛函理论的HSE杂化泛函方法, 通过vasp程序包(Vienna *ab initio* simulation package)实现^[34]. 局域函数的贡献采用Perdaw-Burke-Ernzerhof函数实现. 我们使用实验中^[35]的12个原子的非磁M1结构, 在充分优化的基础上, 再建立2×2×2的96个原子超晶胞用于非

自旋极化计算, 对没有氧空穴的超胞、分别含氧空穴O1, O2和两种空穴同时存在的结构都进行了充分优化, 优化结构见图1. 所有优化结构均通过原子和晶格参数充分优化弛豫得到. 平面波截止能设为400 eV, 交换关联混合参数设置为0.18, 屏蔽参数设置为0.2. 我们选用了常用的赝势: p⁶s⁴d¹电子用于V原子, s²p⁴电子用于O原子. 0.12个原子的晶胞优化采用Γ点为中心的3 3 3 K点. 在超胞优化过程取法Γ点为中心1 1 1 K点, 优化后用2 2 2 Γ点中心的k点获得态密度. 收敛精度: 电子步自洽计算收敛于两个连续的电子步为10⁻⁴ eV, 结构弛豫收敛于两个连续离子步的总能量差为10⁻³ eV.

3 结果与讨论

VO₂的非磁性M1相有简单的单斜晶格, 空间群是P2₁/c (C_{2h}⁵ No.14). 根据Anderson的实验结果, M1的晶格参数分别是: a = 5.743 Å, b = 4.517 Å, c = 5.375 Å, α = γ = 90°, β = 121.8°^[35]. 在此实验晶格参数的基础上先进行

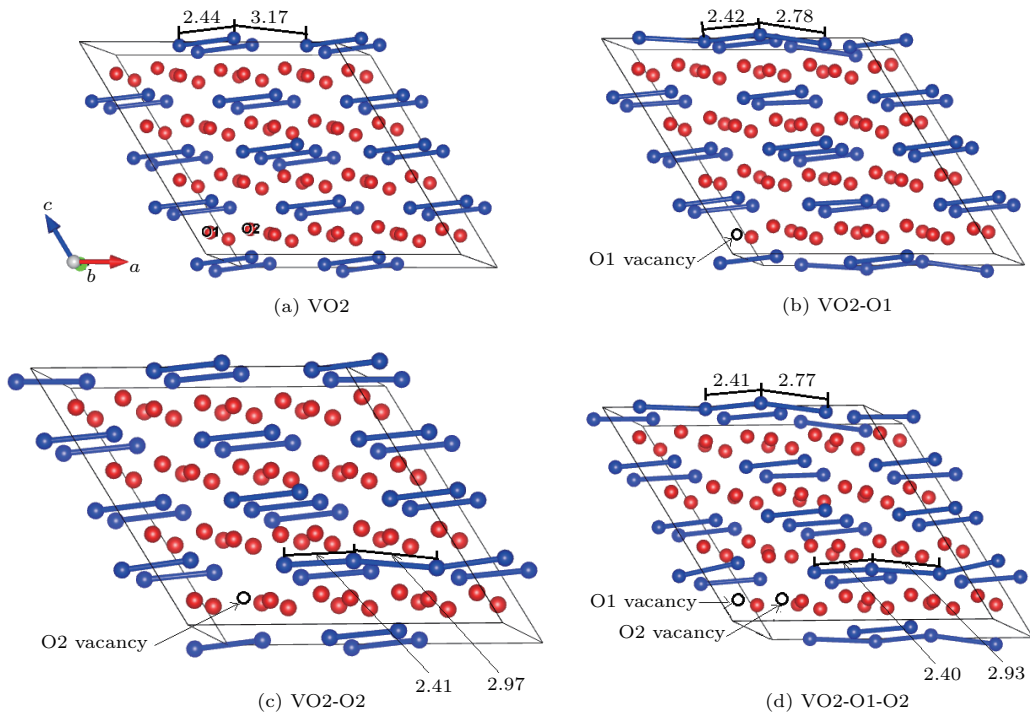


图1 (网刊彩色) VO₂优化结构图 (a) 96个原子超胞; (b) 含O1空穴的95个原子超胞; (c) 含O2空穴的95个原子超胞; (d) 同时含O1和O2空穴的94个原子超胞; 红色球为O原子, 蓝色原子为V原子; 根据结构对称性, 图中标的O1和O2是两类不同的氧原子. 图中V—V键长的单位为Å

Fig. 1. (color online) Optimized structure of VO₂: (a) 96-atom supercell; (b) 95-atom supercell with O1 vacancy; (c) 95-atom supercell with O2 vacancy; (d) 94-atom supercell with O1 and O2 vacancies. Red balls represent oxygen atoms and blue represent vanadium atoms. According to symmetry of structure, O1 and O2 are different oxygens. Units of the V—V bond lengths in each figure are Å.

12个原子晶胞的充分弛豫优化,然后在优化好的12个原子晶胞结构的基础上建立 $2 \times 2 \times 2$ 的96个原子的超胞,再进行充分弛豫优化,最后得到96个原子超胞的优化结构,详见图1(a).图中蓝色的原子代表钒原子,红色的原子代表氧原子.由于结构对称性,O1和O2分别代表两类不同的氧原子.本文中96个原子M1超胞优化理论结构参数为 $2a = 11.110 \text{ \AA}$, $2b = 9.086 \text{ \AA}$, $2c = 10.711 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 121.8^\circ$, V—V短键和长键分别为 2.44 \AA 和 3.17 \AA (见图1),与实验结果^[35]符合得很好.本文还分别计算了O1空穴和O2空穴的95个原子和O1与O2同时空穴的94个原子VO₂超胞.图1(b)—(d)分别绘出了O1位空穴、O2空穴、O1位和O2位同时空穴的超胞优化结构图.含氧空穴的晶格参数和未含氧空穴相比较变化非常小,但氧空穴周围的V—V长键变化非常明显(见图1).不含氧空穴、O1位空穴、O2位空穴、O1与O2同时空穴附近长键长分别为 $3.17, 2.78, 2.97,$

2.77 和 2.93 \AA .氧空穴附近的长键长比无空穴的短 $0.20\text{--}0.40 \text{ \AA}$,这可能是带隙变窄的一个重要原因.

图2(a)—(d)给出了各种情况下的总态密度和分波态密度.从所有的分波态密度图可以看出,V 3d带和O 2p带之间有部分的杂化,价带顶和导带底主要由V 3d带构成,带隙的打开都是在V 3d态间进行.图2(a)是纯96个原子VO₂ M1相的态密度.当前计算获得非磁性M1的带隙是 0.68 eV ,与实验中 0.67 eV 的带隙符合得很好^[3],也和实验上光照使得单晶发生绝缘体金属转变的最低光子能量 0.67 eV 一致^[28](见表1),和之前的HSE理论计算结果也一样^[36].非磁性M1的价带主要由V原子的 $d_{||}$ 轨道而导带由 Π^* 轨道组成.本文还分别计算了这两类不同的氧原子空穴95个原子的VO₂ M1相以及O1和O2同时空穴的94个原子的M1相.研究结果发现,当O1位空位时,非磁性M1的带隙由原来的 0.67 eV 变为 0.23 eV ,O2空位时则变为 0.20 eV ,O1和O2同时空穴时变为 0.15 eV ,

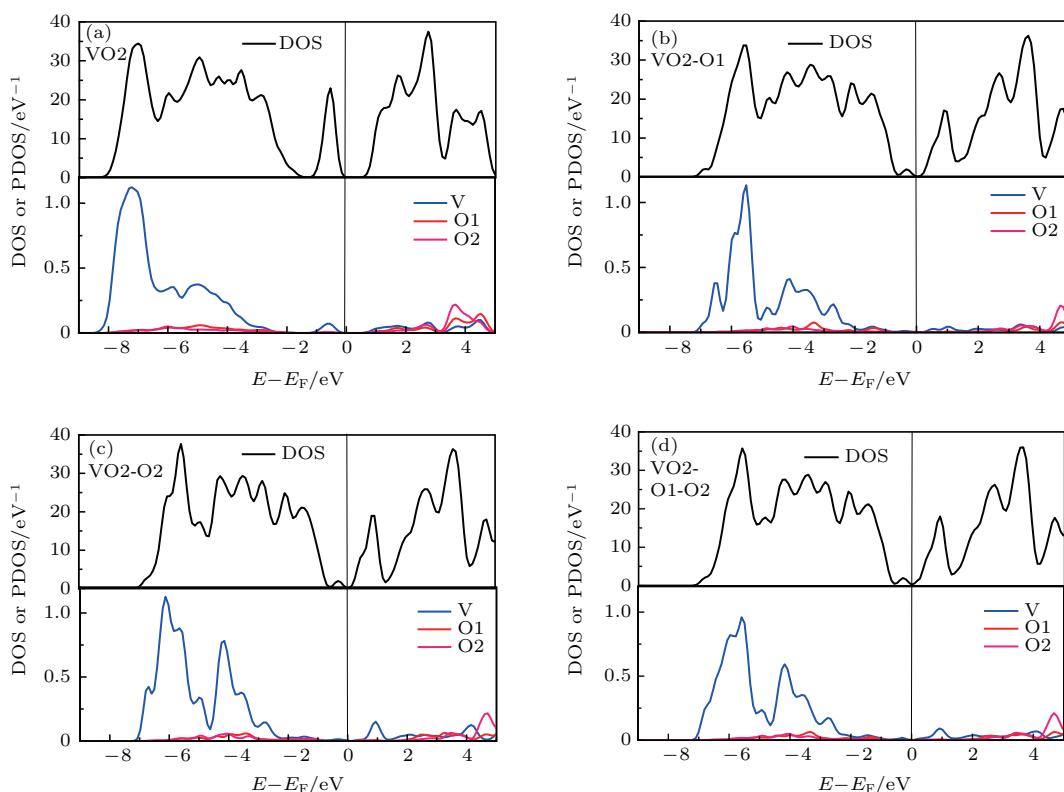


图2 (网刊彩色)总态密度和分波态密度 (a) 96个原子的VO₂超胞;(b)含O1位空穴的95个原子VO₂超胞;(c)含O2位空穴的95个原子VO₂超胞;(d)同时含有O1位和O2位的94个原子VO₂超胞;每个图中上半部分为总态密度,下半部分为分波态密度

Fig. 2. (color online) Total and partial density of states (DOS and PDOS) : (a) 96-atom VO₂ supercell; (b) 95-atom VO₂ supercell with O1 vacancy; (c) 95-atom VO₂ supercell with O2 vacancy; (d) 94-atom VO₂ supercell with O1 and O2 vacancies. The bottom in each figure is DOS and the lower is PDOS.

表1 本文理论计算的带隙和实验中 VO₂ 发生绝缘体金属转变的光子最低能量比较

Table 1. Band gaps of the present calculations are compared with the minimum energy of phonon which induced insulator-metal transition in VO₂.

实验结果 [28]	光照激发绝缘体金属转变 发生最低光子能量 (单位: eV)	0.67 (VO ₂ 单晶)
		0.18 (VO ₂ 多晶薄膜)
本文理论结果	带隙 (单位: eV)	0.68 (96 个原子 VO ₂ 超胞)
		0.23 (含一个 O1 空穴的 VO ₂ 超胞)
		0.20 (含一个 O2 空穴的 VO ₂ 超胞)
		0.15 (含一个 O1 和 O2 空穴的 VO ₂ 超胞)

详见表 1. 我们发现这些带隙的大小和实验上使得多晶薄膜发生绝缘体金属转变的最低光子能量非常接近. 多晶薄膜的晶界作为一个存储库能为氧空穴提供一个足够的空间, 容易导致氧空穴产生.

Rini 等 [28] 通过实验研究了不同光子能量的光照都可能使得单晶和薄膜 VO₂ 发生绝缘体金属转变. 研究表明, 对于单晶而言, 光照光子能低于 0.67 eV, 金属绝缘体不会发生, 这是由于单晶由纯的非磁 M1 相组成. 从本工作的计算结果可知, 非磁 M1 的带隙是 0.68 eV, 如果光子能量低于这个值, M1 价带顶的 d 电子就不能吸收光子的能量跃迁进入导带低, 金属绝缘体转变就不可能发生. 当光电子能量达到或大于 0.68 eV 时, 价带顶的电子就可以吸收光子能跃迁入导带顶, 这时金属绝缘体就会发生. 然而, 对于多晶薄膜, Rini 等的实验研究表明, 光子能量甚至低至 0.18 eV 依然有金属绝缘体发生. 对于单晶来说, VO₂ 材料只有外表面一层和空气接触, 所以在制备过程中 VO₂ 和氧气接触不够充分, 氧空穴含量非常少. 但生长多晶薄膜过程中, 由于多晶薄膜有很多晶界, 晶界表面和空气充分接触, 为氧空穴提供了足够的存储空间 [32]. 在生长过程中, 多晶薄膜和空气接触比较充分, 当多晶薄膜生长成以后就会含有一定比例的氧空穴. 本文的计算结果进一步证实了这一点. 当有 O1 位或 O2 位空穴时, 非磁性 M1 的带隙变为 0.20 eV 左右; O1 和 O2 位同时空穴时, 非磁 M1 的带隙变为 0.15 eV, 这和 0.18 eV 非常接近. 也即对于多晶薄膜, 由于薄膜中存在比较多的晶界, 多晶薄膜在生长过程中会产生一定含量的氧空穴, 由于这些氧空穴导致非磁性绝缘相 M1 的带隙变为 0.18 eV 左右, 所以就会出现 Rini 等的实验中, 当光子能量低至 0.18 eV 多晶薄膜 VO₂ 仍有绝缘体金属

发生. 我们的计算结果能够很好地解释 Rini 等的实验结果.

4 结 论

本文通过密度泛函理论的杂化泛方法 (HSE) 研究发现 O1 或 O2 分别和同时空穴都可能使得 M1 的带隙变为 0.18 eV 左右, 这个理论结果很好地解释了 Rini 等的实验结果.

参考文献

- [1] Morin F J 1959 *Phys. Rev. Lett.* **3** 34
- [2] Atkin J M, Berweger S, Chavez E K, Raschke M B, Cao J, Fan W, Wu J 2012 *Phys. Rev. B* **85** 020101(R)
- [3] Cavalleri A, Rini M, Chong H H W, Fourmaux S, Glover T E, Heimann P A, Kieffer J C, Schoenlein R W 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 067405
- [4] Liu L, Cao F, Yao T, Xu Y, Zhou M, Qu B, Pan B, Wu C, Wei S, Xie Y 2012 *New J. Chem.* **36** 619
- [5] Yang H W, Sohn J I, Yang J H, Jang J E 2015 *Eur. Lett.* **109** 27004
- [6] Asayesh-ardakani H, Yao W, Nie A, Marley P M, Braham E, Klie R F, Banerjee R, Shahbazian-Yassar S 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 053107
- [7] Kim H, Slusar T V, Wulferding D, Yang I, Cho J, Lee M, Choi H C, Jeong Y H, Kim H T, Kim J 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 233104
- [8] Huffman T J, Hendriks C, Walter E J, Yoon J, Ju H, Smith R, Carr G L, Krakauer H, Qazilbash M M 2017 *Phys. Rev. B* **95** 075125
- [9] Chen Y, Zhang S, Ke F, Ko C, Lee S, Liu K, Chen B, Ager J W, Jeanloz R, Eyert V, Wu J 2017 *Nano Lett.* **17** 2512
- [10] Laverock J, Kittiwatanakul S, Zakharov A, Niu Y, Chen B, Wolf S A, Lu J W, Smith K E 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 216401
- [11] Morrison V R, Chatelain R P, Tiwari K L, Hendaoui A, Bruhacs A, Chaker M, Siwick B J 2014 *Science* **346** 445

- [12] Wegkamp D, Herzog M, Xian L, Gatti M, P Cudazzo, McGahan C L, Marvel R E, Haglund R F, Rubio A, Wolf M, Stähler J 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 216401
- [13] Xu S, Shen X, Hallman K A, Haglund R F, Pantelides S T 2017 *Phys. Rev. B* **95** 125105
- [14] Luo M H, Xu M J, Huang Q W, Li P, He Y B 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 047201 (in Chinese) [罗明海, 徐马记, 黄其伟, 李派, 何云斌 2016 物理学报 **65** 047201]
- [15] Zheng H, Wagner L K 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 176401
- [16] Mazza G, Amaricci A, Capone M, Fabrizio M 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 176401
- [17] Gatti M, Panaccione G, Reining L 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 116402
- [18] Brito W H, Aguiar M C O, Haule K, Kotliar G 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 056402
- [19] Shen N, Dong B, Cao C, Chen Z, Liu J 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 28010
- [20] Lu J, Liu H, Deng S, Zheng M, Wang Y 2014 *Nanoscale* **6** 7619
- [21] Lei D Y, Appavoo K, Ligmajer F, Sonnefraud Y 2015 *ACS Photon.* **2** 1306
- [22] Fan L, Chen Y, Liu Q, Chen S, Zhu L, Meng Q, Wang B, Zhang Q, Ren H, Zou C 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 32971
- [23] Sun G, Cao X, Zhou H, Bao S, Jin P 2017 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **159** 553
- [24] Zhang D, Zhu M, Liu Y, Yang K, Liang G 2016 *J. Alloys Compd.* **659** 198
- [25] Ito K, Nishikawa K, Iizuka H 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 053507
- [26] Coy H, Cabrera R, Sepúlveda N, Fernández F E, Coy H, Cabrera R, Sepúlveda N, Fernández F E 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 113115
- [27] Wei J, Wang Z, Chen W, Cobden D H 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 420
- [28] Rini M, Hao Z, Schoenlein R W, Giannetti C, Parmigiani F, Fourmaux S, Kieffer J C, Fujimori A, Onoda M, Wall S, Cavalleri A 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 181904
- [29] Koethe T C, Hu Z, Haverkort M W, Schüßler-Langeheine C, Venturini F, Brookes N B, Tjernberg O, Reichelt W, Hsieh H H, Lin H J, Chen C T, Tjeng L H 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 116402
- [30] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207
- [31] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 219906
- [32] Yan X, Li Y, Zhao J, Li Y, Bai G, Zhu S 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 033108
- [33] Moser S, Moreschini L, Jaćimović J, Barišić O S, Berger H, Magrez A, Chang Y J, Kim K S, Bostwick A, Rotenberg E, Forró L, Grioni M 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 196403
- [34] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [35] Andersson G, Parck C, Ulfvarson U, Stenhagen E, Thorell B 1956 *Acta Chem. Scand.* **10** 623
- [36] Eyert V 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 16401

Oxygen vacancy induced band gap narrowing of the low-temperature vanadium dioxide phase*

Gu Yan-Ni¹⁾²⁾ Wu Xiao-Shan^{2)†}

1) (Zhangjiagang Campus, Jiangsu University of Science and Technology, Zhangjiagang 215600, China)

2) (Laboratory of Solid State Microstructures and School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 16 January 2017; revised manuscript received 11 June 2017)

Abstract

Switching of vanadium dioxide (VO_2) from low-temperature insulating phase to high-temperature rutile phase can be induced by photons with a certain energy. Photoinduced insulator-metal transition is found experimentally in VO_2 polycrystalline film by photos with energy even below 0.67 eV. However, insulator-metal transition in single crystal can only be induced when photo energy is above 0.67 eV. In order to understand these experimental phenomena, we make a first-principle study on low-temperature non-magnetic M1 phase of VO_2 with oxygen vacancy by density functional theory calculations based on the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional. According to symmetry, M1 phase has two kinds of different oxygen vacancies, O1 and O2 vacancies. Calculations are made on structures and electronic properties of nonmagnetic M1 phases with O1 and O2 vacancies, respectively. The present theoretical results show that neither the short vanadium-vanadium (V—V) bond length near O1 or O2 vacancy nor the lattice parameters almost change but the long V—V bond length near O1 or O2 vacancy decreases due to the oxygen vacancy. The long V—V bond lengths near O1 and O2 vacancies are about 2.80 Å and 2.95 Å, respectively, but the long V—V bond length is 3.17 Å in pure M1. The insulating band gap is opened between V 3d bands, and hybridization happens between V 3d and O 2p orbitals. Furthermore, the present theoretical results demonstrate that the band gap of pure nonmagnetic M1 is 0.68 eV while M1 with O1 vacancy, O2 vacancy, and two oxygen vacancies including O1 and O2, have band gaps of 0.23 eV, 0.20 eV, and 0.15 eV, respectively. The band gap decreases probably because oxygen vacancy results in the decrease of the long V—V bond length near it. The present results can explain the experimental results well.

Keywords: oxygen vacancy, VO_2 , density functional theory

PACS: 31.15.Ew, 31.15.Ar, 31.10.+z

DOI: 10.7498/aps.66.163102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U1332205, 11274153, 10974081, 10979017) and the Doctoral Research Project of JUST (Nos. JKD120114001).

† Corresponding author. E-mail: xswu@nju.edu.cn