

Nb 高掺杂量对锐钛矿 TiO_2 导电和光学性能影响

侯清玉 吕致远 赵春旺

Effects of Nb doping concentration on TiO_2 electrical conductivity and optical performance

Hou Qing-Yu Lü Zhi-Yuan Zhao Chun-Wang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 017201 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.017201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

自旋场效应晶体管中隧道磁阻的势垒相关反转效应

Barrier-dependent tunneling magnetoresistance reversal effect in spin field effect transistors

物理学报.2014, 63(21): 217202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.217202>

In-2N 高共掺位向对 $\text{ZnO}(\text{GGA}+\text{U})$ 导电性能影响的研究

Study on the effect of In-2N co-doping at preferential locality on the photoelectric function of $\text{ZnO}(\text{GGA}+\text{U})$

物理学报.2014, 63(13): 137201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.137201>

高氧空位浓度对金红石 TiO_2 导电性能影响的第一性原理研究

Effects of the concentration of heavily oxygen vacancy of rutile TiO_2 on electric conductivity performance from first principles study

物理学报.2013, 62(16): 167201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.167201>

二维自旋轨道耦合电子气中持续自旋螺旋态的稳定性的研究

Study of stability of persistent spin helix in two-dimensional electron gases with spin-orbit coupling

物理学报.2012, 61(17): 177203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.177203>

改进型异质栅对深亚微米栅长碳化硅 MESFET 特性影响

Effects of the improved hetero-material-gate approach on sub-micron silicon carbide metal-semiconductor field-effect transistor

物理学报.2012, 61(17): 177201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.177201>

Nb高掺杂量对锐钛矿 TiO_2 导电和光学性能影响*

侯清玉† 吕致远‡ 赵春旺

(内蒙古工业大学理学院物理系, 呼和浩特 010051)

(2014年6月9日收到; 2014年9月5日收到修改稿)

目前, 在Nb高掺杂量摩尔数分别为0.050和0.0625的条件下, 对掺杂体系锐钛矿 TiO_2 电阻最低存在相反的两种实验结果都有文献报道. 为解决这个矛盾, 本文采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法, 计算了纯的单胞和三种不同Nb高掺杂量对锐钛矿 $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ ($x = 0.03125, 0.050, 0.0625$) 超胞的能带结构分布、态密度分布和光学性质. 结果表明, 在本文限定掺杂量的条件下, Nb掺杂量越增加, 掺杂体系的体积越增加, 总能量越高, 稳定性越下降, 形成能越高, 掺杂越难, 相对自由电子浓度越增加, 电子有效质量越增加, 电子迁移率越减小, 电子电导率越减小, 最小光学带隙越变宽, 吸收光谱和反射率向低能方向移动越显著, 透射率越增加. 计算结果与实验结果相吻合.

关键词: Nb高掺杂量锐钛矿 TiO_2 , 电子结构, 光电性能, 第一性原理

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

DOI: 10.7498/aps.64.017201

1 引言

1972年, Fujishima和Honda^[1]发现 TiO_2 在紫外光照射下持续发生水的氧化还原反应, 并产生氢气, 揭开了 TiO_2 作为光催化材料发展的序幕. 1976年, 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^[2-5]. 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, 张彭义等实验上研究发现经过紫外光照射的 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 TiO_2 作为光催化产品又一全新的应用领域.

研究者们除了研究 TiO_2 光催化性能以外, 目前, 实验上Nb掺杂在锐钛矿 TiO_2 中光电性能的研究也很广泛, Zhang等^[6]采用脉冲激光沉积技术研究了Nb分别掺杂在锐钛矿和金红石 TiO_2 导电特性的影响, 结果表明, 在Nb掺杂量为0.05的条

件下, Nb掺杂在锐钛矿 TiO_2 中比Nb掺杂在金红石 TiO_2 中导电性能更强. Sato等^[7]实验上用真空退火的条件下, 研究Nb掺杂在锐钛矿 TiO_2 光电特性的影响, 结果表明, Nb掺杂在锐钛矿 TiO_2 中也能获得低阻高透光的光电功能材料. Furubayashi等^[8]采用外延膜沉积技术研究了Nb掺杂在锐钛矿 TiO_2 导电特性的影响, 结果表明, 在Nb掺杂量摩尔数为0.01的条件下, 掺杂体系的电子有效质量为 $0.4m_0$ (m_0 为自由电子质量), 电子浓度为 10^{21} cm^{-3} 的数量级.

在理论计算上Nb掺杂在锐钛矿 TiO_2 中的研究也很广泛, Zhang等^[9]采用第一性原理分别研究了F, Nb单掺对锐钛矿 TiO_2 电子结构和光学性质的影响, 结果表明, 与F单掺锐钛矿 TiO_2 中相比, Nb单掺锐钛矿 TiO_2 中导电性能和透光性能更强. Lee等^[10]用第一性原理Nb掺杂对金红石型和锐钛矿型 TiO_2 补偿作用的影响, 结果表明, Nb掺杂对金红石型 TiO_2 产生深施主能级, Nb掺杂对锐钛矿

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

† 通信作者. E-mail: by501119@126.com

‡ 通信作者. E-mail: zyuanlv@163.com

TiO₂ 产生带尾效应. 虽然过渡金属Nb掺杂在锐钛矿TiO₂中光电特性影响的研究取得了一定的成果. 但是, Nb掺杂在锐钛矿TiO₂中导电性能影响的实验研究仍存在着分歧. 文献[11]实验指出, 在Nb掺杂摩尔数为0.0625的条件下, 掺杂体系的电阻最低的结果. 该结论与文献[12]的实验结果相矛盾. 为了解决这个问题, 本文建立了与文献[11, 12]分别相同的Nb高掺杂量的锐钛矿TiO₂超胞模型, 用第一性原理研究了Nb高掺杂量分别为($x = 0.0500, 0.0625$)对锐钛矿TiO₂导电性能的优劣. 计算结果与实验结果[12]相符合. 同时, 用第一性原理研究了不同Nb高掺杂量对锐钛矿TiO₂光学性质的影响. 计算结果与实验结果[13]相符合.

2 构建模型和计算方法

2.1 理论模型

纯的锐钛矿TiO₂是由TiO₆八面体共边组成, 即Ti⁴⁺离子位于相邻的六个O²⁻离子所形成的八面体中心, O原子周围相邻三个Ti原子, 每个单胞内含有4个Ti原子和8个O原子, 锐钛矿具有高对称性($I4_1/amd$). 本文构建了纯的锐钛矿TiO₂单胞、构建了不同的三种浓度的(Nb:TiO₂)超晶胞模型: $2 \times 2 \times 2$ -96, $1 \times 5 \times 1$ -60, $2 \times 2 \times 1$ -48原子锐钛矿超胞. 在掺杂超晶胞中均含有一个Nb原子取代一个Ti原子的锐钛矿Ti_{1-x}Nb_xO₂ ($x = 0.03125, 0.0500, 0.0625$)三种超晶胞模型. 掺杂Nb与晶格Ti原子的比值, 与实验的掺杂浓度范围较为符合[11], 说明了模型构建的合理性.

2.2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论广义梯度(GGA)近似下的平面波超软赝势方法, 用CASTEP计算软件(6.0)和PBE泛函进行计算. 构建赝势的电子组态分别是, Ti:3p3d²4s², O:2s²2p⁴, Nb:4s²4p⁶4d5s. 计算中几何结构优化、能量、自洽

场和能带的收敛精度皆设为 2.0×10^{-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. 计算采用电子非自旋极化处理, 平面波截断能设置为340 eV. 首先对纯的和不同Nb高掺杂量锐钛矿Ti_{1-x}Nb_xO₂ ($x = 0.03125, 0.0500, 0.0625$)模型进行几何结构优化, 在此基础上进行能带结构分布、态密度分布和光学性质的计算, 然后对结果进行分析和讨论.

3 结果和讨论

3.1 晶体结构、稳定性和形成能分析

几何结构优化后, 掺杂前后锐钛矿TiO₂折合的单胞参数和总能量见表1. 从表1中看出, 纯的锐钛矿TiO₂的晶格常数 $a = 0.3801$ nm和 $c = 0.9771$ nm, 与实验测量的 $a = 0.3785$ nm和 $c = 0.9514$ nm[14]非常接近, 最大偏差小于2%. 在本文限定掺杂量的条件下, 与纯的锐钛矿TiO₂的晶格常数相比, Nb⁵⁺离子的掺杂量越增加, 掺杂体系锐钛矿TiO₂的晶格常数在 a 和 c 轴方向变大, 体积变大. 这是由于离子半径Nb⁵⁺ (0.062 nm)较Ti⁴⁺ (0.056 nm)[15]的离子半径大, 其次, 由于Nb⁵⁺离子的掺杂量越增加, 替位掺杂使得Nb⁵⁺离子多余的正电荷之间相互排斥作用越增大. 这两种因素的影响下, 掺杂后比掺杂前晶格常数和体积以及总能量变大, 稳定性下降, 并且, Nb掺杂量越增加, 掺杂体系总能量越升高, 稳定性越下降. 计算结果与实验结果相符合[16].

文献[17]实验指出, 当Nb掺杂量摩尔数为0.2时, 仍保持锐钛矿TiO₂的晶体结构. 本文选取的Nb掺杂摩尔数分别为0.03125, 0.0500和0.0625远远低于掺杂体系相变的Nb掺杂量的临界值0.2, 保持掺杂体系锐钛矿TiO₂的晶体结构, 并且, 满足存在分歧的文献[11, 12]的实验中的Nb掺杂量.

表1 掺杂前后锐钛矿TiO₂折合晶格常数和总能量以及形成能

类型	E/eV	E _f /eV	a/nm	c/nm	V ₀ /nm ⁻³
实验值[12]			0.3785	0.9514	0.1363
TiO ₂ (单胞)	-9923.97	—	0.3800	0.9771	0.1412
Ti _{0.96875} Nb _{0.03125} O ₂	-79339.44	0.82	0.3801	0.9945	0.1420
Ti _{0.9500} Nb _{0.0500} O ₂	-49567.00	1.35	0.3802	0.9947	0.1436
Ti _{0.9375} Nb _{0.0625} O ₂	-39642.08	2.30	0.3803	0.9966	0.1442

杂质形成能是用来判断原子掺入的难易程度, 对纯的和Nb掺杂都采用相同体系的超胞模型, 杂质形成能 E_f 的表达式^[18,19] 为

$$E_f = E_{\text{TiO}_2:\text{Nb}} - E_{\text{TiO}_2} - E_{\text{Nb}} + E_{\text{Ti}}, \quad (1)$$

其中, $E_{\text{TiO}_2:\text{Nb}}$ 是掺Nb后的体系总能量, E_{TiO_2} 是与掺杂体系相同大小的纯的锐钛矿 TiO_2 超胞体系总能量, E_{Nb} , E_{Ti} 分别是Nb和Ti最稳定(基态)金属相的每个分子的能量, 形成能计算结果见表1所示. 从表1可以看出, 掺杂量越增加, 形成能越大, 掺杂越难.

3.2 高掺杂电离杂质浓度分析

根据文献[20]可知, 半导体莫特相变的公式

$$n_c^{1/3} a_H \approx 0.25, \quad (2)$$

其中, n_c 为莫特相变的临界Nb高掺杂电离杂质浓度, a_H 为玻尔半径, 根据文献[20]可知, 锐钛矿 TiO_2 的施主玻尔半径为 $a_H \approx 1.5 \text{ nm}$, 把锐钛矿 TiO_2 的施主玻尔半径代入(2)式中, 计算得出锐钛矿 TiO_2 莫特相变的临界浓度约为 $4.63 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. 几何结构优化后, $\text{Ti}_{0.96875}\text{Nb}_{0.03125}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.9500}\text{Nb}_{0.0500}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$ 超胞体浓度分别约为 8.70×10^{20} , 1.41×10^{21} 和 $1.75 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. 结果与上述莫特相变的临界浓度相比较, 发现均超过莫特相变的临界浓度, 均是高掺杂的n型简并半导体. 这在后面的能带结构分布和态密度分布中由于费米能级进入导带, 同样验证都是高掺杂的n型简并半导体.

3.3 纯的锐钛矿 TiO_2 的能带结构分析

计算得出, 纯的锐钛矿 TiO_2 的能带分布如图1所示. 从图1中很容易看出, 纯的锐钛矿 TiO_2

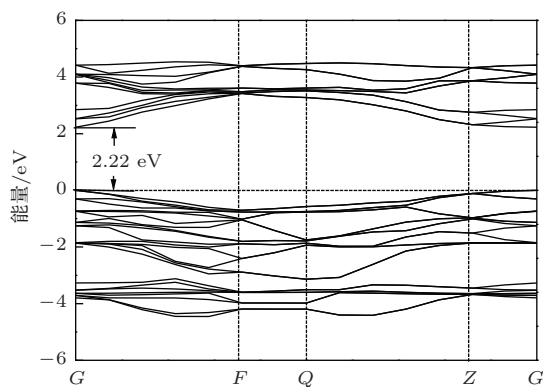


图1 纯的锐钛矿 TiO_2 的能带分布图

的最小带隙宽度约为 2.22 eV, 计算结果与文献[21]报道的计算结果相符合. 但是仍小于实验测量值 3.2 eV, 这是GGA近似带来的影响^[22]. 由于本文比较相对值的变化, 计算带来的误差不影响计算结果的讨论.

3.4 电子有效质量分析

计算得出, $\text{Ti}_{0.9500}\text{Nb}_{0.0500}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$ 超胞的能带结构分布如图2(a)和(b)所示. 从图2(a)和(b)很容易看出, $\text{Ti}_{0.9500}\text{Nb}_{0.0500}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$ 超胞的费米能级均深入导带变为n型简并半导体, 与上述高掺杂电离杂质浓度分析结果相符合.

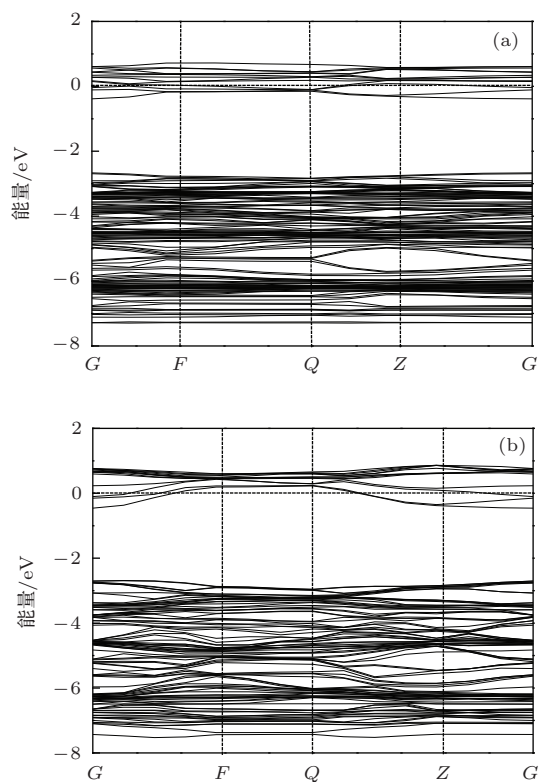


图2 能带结构分布图 (a) $\text{Ti}_{0.9500}\text{Nb}_{0.0500}\text{O}_2$; (b) $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$

根据 $\text{Ti}_{0.9500}\text{Nb}_{0.0500}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$ 超胞的能带结构分布图2(a)和(b)以及电子有效质量计算(3)式, 可计算导带底沿[1, 0, 0]和[0, 0, 1]电子的有效质量:

$$\frac{1}{m_n^*} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{d^2 E(\kappa)}{d\kappa^2}, \quad (3)$$

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. 为讨论方便, 设沿[1, 0, 0]和沿[0, 0, 1]

$\text{Ti}_{0.9500}\text{Nb}_{0.0500}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$ 超胞的电子有效质量分别为 m_{a1}^* , m_{c1}^* ; m_{a2}^* , m_{c2}^* . 经分别计算得出沿 $[1, 0, 0]$ 和沿 $[0, 0, 1]$ $\text{Ti}_{0.9500}\text{Nb}_{0.0500}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$ 超胞的电子有效质量见表 2. 从表 2 看出, $\text{Ti}_{0.9500}\text{Nb}_{0.0500}\text{O}_2$ 超胞沿 $[1, 0, 0]$ 和沿 $[0, 0, 1]$ 的电子有效质量均小于 $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$ 超胞的电子有效质量. 计算结果与实验结果变化趋势^[23,24] 相符合.

表 2 锐钛矿 $\text{Ti}_{0.9500}\text{Nb}_{0.0500}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$ 超胞的电子有效质量

模型	导带底方向	电子有效质量	值/ m_0
$\text{Ti}_{0.9500}\text{Nb}_{0.0500}\text{O}_2$	$[0, 0, 1]$	m_{a1}^*	0.28
	$[1, 0, 0]$	m_{c1}^*	1.13
$\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$	$[0, 0, 1]$	m_{a2}^*	0.51
	$[1, 0, 0]$	m_{c2}^*	2.07

根据平均电子有效质量(4)式, 分别计算沿 $[1, 0, 0]$ 和沿 $[0, 0, 1]$ $\text{Ti}_{0.9500}\text{Nb}_{0.0500}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$ 超胞的导带底平均电子有效质量:

$$\frac{1}{m_n^*} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_{[0,0,1]}^*} + \frac{2}{m_{[1,0,0]}^*} \right). \quad (4)$$

把表 2 的已知数据分别代入(4)式中, 计算得出, $\text{Ti}_{0.9500}\text{Nb}_{0.0500}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$ 超胞的导带底平均电子有效质量分别约为 $0.37m_0$ 和 $0.68m_0$. 结果表明, 在本文限定的掺杂量条件下, Nb 掺杂量越增加, 掺杂体系的平均电子有效质量越增加 ($m_{n1}^* < m_{n2}^*$). 计算结果与实验结果变化趋势^[25] 相符合.

3.5 最小光学带隙和电子浓度分析

计算得出, $\text{Ti}_{0.96875}\text{Nb}_{0.03125}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.9500}\text{Nb}_{0.0500}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$ 超胞的总态密度分布如图 3(a)–(c) 所示. 在图中相对能量零点为费米能级. VB 表示价带, CB 表示导带.

根据图 3(a) 和 (c) 看出, $\text{Ti}_{0.96875}\text{Nb}_{0.03125}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$ 超胞的最小光学带隙宽度(最小光学带隙宽度是指价带顶到费米能级的宽度)分别约为 2.58 和 2.71 eV. 结果表明, Nb 掺杂量越增加, 掺杂体系的最小光学带隙越变宽. 计算结果和实验结果^[13] 相符合.

根据图 3(b) 和 (c) 看出, $\text{Ti}_{0.9500}\text{Nb}_{0.0500}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$ 超胞的费米能级进入导带(这与上述高掺杂电离杂质浓度分析结果相符合)的深

浅程度不同. 根据图 3(b) 和 (c) 导带内占据自由电子的部分用作图 OriginPro8.0 软件积分运算, 得到电子进入导带的相对自由电子浓度. 设图 3(b) 和 (c) 导带内相对自由电子浓度分别设为 n_1 , n_2 . 计算结果分别约为 $2.27 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 和 $2.74 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. 计算结果与实验结果变化趋势^[26] 相符合. $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$ 超胞的相对自由电子浓度大于 $\text{Ti}_{0.9500}\text{Nb}_{0.0500}\text{O}_2$ 超胞中的相对自由电子浓度, 即 $n_2 > n_1$. 结果表明, 在本文限定的掺杂量条件下, Nb 掺杂量越增加, 掺杂体系的相对自由电子浓度越增加.

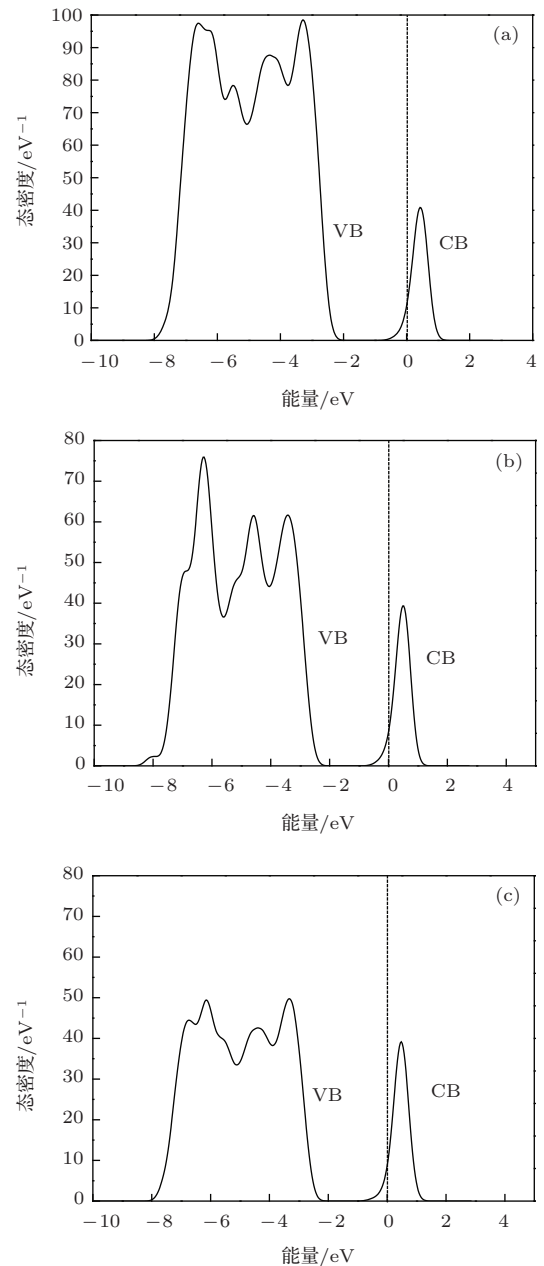


图 3 总态密度分布 (a) $\text{Ti}_{0.96875}\text{Nb}_{0.03125}\text{O}_2$; (b) $\text{Ti}_{0.9500}\text{Nb}_{0.0500}\text{O}_2$; (c) $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$

3.6 电子迁移率分析

由于第一性原理研究半导体的散射, 以电离杂质散射为主, 那么, 电离杂质散射的影响与掺杂浓度有关. 由于掺杂量越增加, 电子和电离杂质相遇而被散射的机会越增加. 设电离杂质浓度为 N_i , 电离杂质对载流子的散射概率为 P_i , 温度为 T , 三者的关系为

$$P_i \propto N_i T^{-3/2}, \quad (5)$$

由于平均自由时间 τ 和散射概率成反比关系, 则

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

根据电子迁移率公式为

$$\mu_i = \frac{q\tau_i}{m_n^*}, \quad (7)$$

其中 μ_i 是电子迁移率, q 是基本电荷量, 那么, 有机结合 (6) 和 (7) 式, 把上述已知电离杂质浓度和电子平均有效质量代入 (7) 式中, 计算得出 $\mu_1/\mu_2 \approx 2.28$. 结果表明, Nb 掺杂量越增加, 掺杂体系电子迁移率越减小. 计算结果与实验结果 [24] 相符合. 与半导体常规理论 [27] 相符合.

3.7 电子电导率分析

根据半导体物理学知道, 电子电导率公式为

$$\sigma_i = \frac{n_i q^2 \tau_i}{m_n^*}, \quad (8)$$

其中, n_i 是进入导带的相对自由电子浓度, m_n^* 是电子的有效质量. 令 $\text{Ti}_{0.9500}\text{Nb}_{0.0500}\text{O}_2$ 超胞的电子电导率为 σ_1 ; $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$ 超胞的电子电导率为 σ_2 , 那么

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\frac{n_1 q^2 \tau_1}{m_{n1}^*}}{\frac{n_2 q^2 \tau_2}{m_{n2}^*}}, \quad (9)$$

把上面已知电子迁移率和相对自由电子浓度数据代入 (9) 式中得 $\sigma_1/\sigma_2 \approx 1.89$. $\text{Ti}_{0.9500}\text{Nb}_{0.0500}\text{O}_2$ 超胞的电子电导率大于 $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$ 超胞的电子电导率. 计算结果与实验结果 [12] 相符合. 结果表明, Nb 掺杂量越增加, 掺杂体系电子电导率越减小. 然而文献 [11] 的实验结果值得商榷.

3.8 电离能和 Bohr 半径分析

为了比较锐钛矿 $\text{Ti}_{0.9500}\text{Nb}_{0.0500}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$ 超胞体系中电导率的大小, 从

电离能和 Bohr 半径分析同样获得验证. 根据文献 [28] 可知电子电离能和 Bohr 半径的表达式为

$$E_i = \frac{m_n^* E_o}{m_0 \varepsilon_r^2}, \quad (10)$$

$$a = \frac{\varepsilon_r m_0 a_o}{m_n^*}, \quad (11)$$

其中, m_0 是自由电子的质量, E_o 是类氢原子基态电子的电离能 13.6 eV, ε_r 是 TiO_2 的相对介电常数为 31 [29,30]. 从 (10) 和 (11) 式看出, 由于其他参数是常数, 电离能与电子有效质量成正比, Bohr 半径与电子有效质量成反比. 电子有效质量越小, 电离能越小, Bohr 半径越大, 形成锐钛矿 TiO_2 的 n 型导电越容易. 根据 (10) 和 (11) 式以及有机结合 $m_{1n}^* < m_{2n}^*$ 可知, 锐钛矿 $\text{Ti}_{0.9500}\text{Nb}_{0.0500}\text{O}_2$ 体系电离能小于锐钛矿 $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$ 体系的电离能, Bohr 半径恰好相反. 表明, 锐钛矿 $\text{Ti}_{0.9500}\text{Nb}_{0.0500}\text{O}_2$ 体系更有利于获得锐钛矿 TiO_2 的 n 型导电. 这对设计和制备 Nb 高掺杂量锐钛矿 TiO_2 体系的导电功能材料有一定的理论参考价值.

3.9 重整化理论分析

为了证明 Nb 原子量越增加, 掺杂体系锐钛矿 TiO_2 最小光学带隙越变宽的机理. 从重整化理论分析知道, 锐钛矿 TiO_2 中高掺杂 Nb 原子量越增加, 最小光学带隙越变宽的原因: 一方面是高浓度掺杂而产生所谓 Burstein-Moss 移动, 使光学吸收边向低能方向移动而使光学带隙加宽; 二是电荷之间相互作用产生多体效应或杂质及缺陷带之间的重叠使带隙变宽 [31]. 本文计算结果表明, 前者的作用大于后者, 所以总的效果是, Nb 掺杂量越增加, 掺杂体系的最小光学带隙越变宽. 这与下面的费米能级分析结果相一致.

3.10 轨道和费米能级分析

计算得出, 纯的锐钛矿 TiO_2 单胞, 以及 $\text{Ti}_{0.96875}\text{Nb}_{0.03125}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$ 超胞的分波态密度分布图 4(a), (b) 和 (c) 所示. 从图 4(b) 和 (c) 中可以看出, Nb-4d 轨道电子具有比 Ti-3d 轨道电子更高的能量, Nb-4d 轨道电子与 O-2p 轨道电子形成的类 p 的反键, 具有比纯的锐钛矿 TiO_2 图 4(a) 中的类 d 的反键更低的能量. Nb-4d 轨道杂质能带与导带相连形成新的杂质能带, 从而使导带的状态发生变化, 导带的尾部伸入到带隙中产生带

尾效应. 费米能级均跨过导带, 形成n型简并半导体, 这时电子吸收光能量从价带跃迁到费米能级实现所需的最低能量. 对于Nb掺杂不同量后, 掺杂体系锐钛矿 TiO_2 导带的最小光学带隙宽度由费米能级和价带顶的位置来决定的. 那么, 掺杂量越增加, 掺杂体系的最小光学带隙宽度越变宽, 从掺杂前后体系费米能级的大小变化规律很容易获得证明. 由于计算得出纯的锐钛矿 TiO_2 费米能级约为4.30 eV, 而掺杂体系 $\text{Ti}_{0.96875}\text{Nb}_{0.03125}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$ 超胞的费米能级分别约为6.39和6.63 eV. 计算结果表明, 与纯的锐钛矿 TiO_2 的费米能级相比, 掺杂后体系费米能级增加, 并且, Nb掺杂量越增加, 掺杂体系费米能级越增加. 根据常规半导体理论^[32]可知, 由于费米能级越增加, 载流子的充填效应越显著, Burstein-Moss(B-M)效应越显著. 因此, Nb掺杂量越增加, 掺杂体系最小光学带隙越变宽. 这与实验结果^[13]和重整化理论分析相符合.

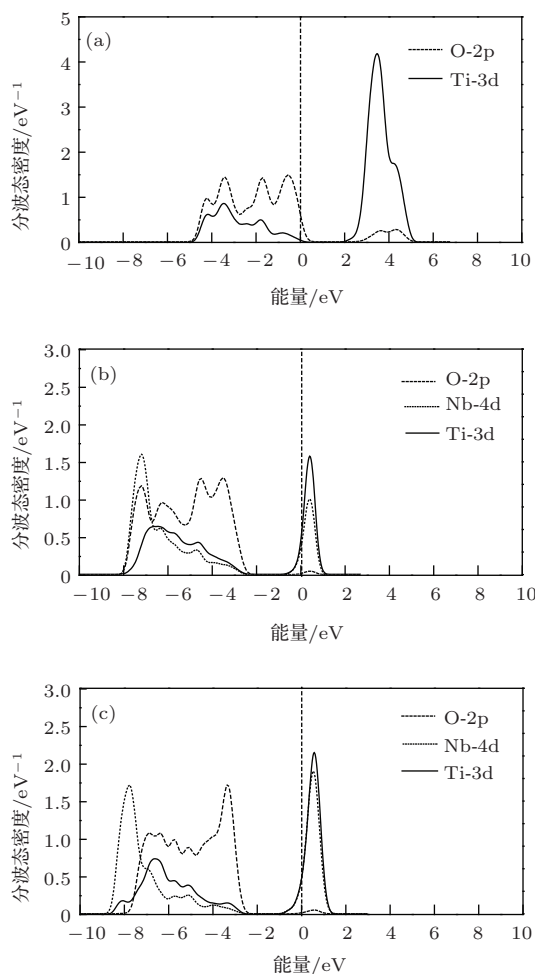


图4 分波态密度分布图 (a) 纯的 TiO_2 ; (b) $\text{Ti}_{0.96875}\text{Nb}_{0.03125}\text{O}_2$; (c) $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$

3.11 光学性质分析

计算得出, 纯的锐钛矿 TiO_2 , $\text{Ti}_{0.96875}\text{Nb}_{0.03125}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$ 超胞的吸收光谱分布如图5所示. 从图5中发现, 在波长390—700 nm的可见光范围内, 与纯的锐钛矿 TiO_2 的吸收光谱相比, 掺杂后锐钛矿 TiO_2 吸收光谱蓝移, 吸收强度变小, 并且, Nb掺杂量越增加, 掺杂体系吸收光谱蓝移越明显, 吸收强度越减小. 计算结果与掺杂体系锐钛矿 TiO_2 最小光学带隙越变宽的机理分析相符合, 与Burstein-Moss效应相符合, 与文献^[13]报道的实验结果相符合.

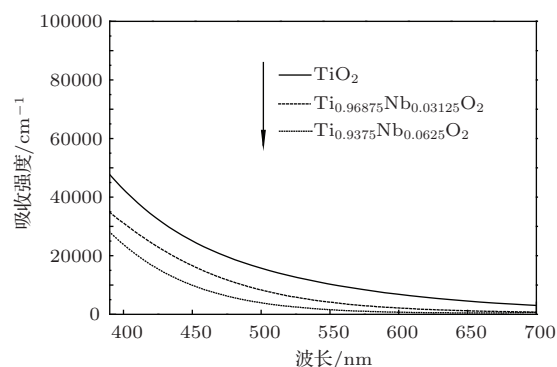


图5 纯的与Nb不同掺杂量锐钛矿 TiO_2 的吸收光谱分布图

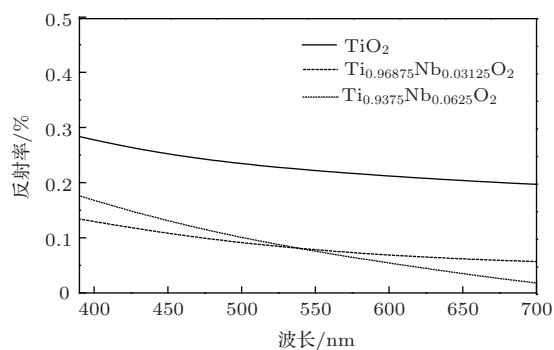


图6 纯的与Nb不同掺杂量锐钛矿 TiO_2 的反射光谱分布图

计算得出, 纯的锐钛矿 TiO_2 , $\text{Ti}_{0.96875}\text{Nb}_{0.03125}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nb}_{0.0625}\text{O}_2$ 超胞的反射光谱分布如图6所示. 从图6中发现, 在波长390—700 nm的可见光范围内, 掺杂体系与纯的锐钛矿 TiO_2 的反射光谱相比, 反射强度明显降低. 两种掺杂体系 TiO_2 的反射光谱强度差别不是很大. 由 $T\% = 1 - R\% - A\%$ (其中, $T\%$ 是透射率, $R\%$ 是反射率, $A\%$ 是吸收率) 可以推论, Nb掺杂量越增加, 可见光区透射率越增加. 计算结果与实验结

果^[13]相符合. 这对设计和制备Nb高掺杂量对锐钛矿TiO₂高透可见光光学器件有一定的理论参考价值.

4 结 论

用第一性原理研究了不同掺杂量Nb对锐钛矿TiO₂的导电和光学性能的影响. 结果得出如下结论:

1) 在本文限定的掺杂量摩尔数分别为0.03125, 0.0500和0.0625的条件下, Nb掺杂量越增加, 掺杂体系的体积越增加, 总能量越升高, 稳定性越下降, 形成能越升高, 掺杂越难.

2) 在本文限定的掺杂量摩尔数为0.0500和0.0625的条件下, Nb掺杂量越增加, 掺杂体系的相对自由电子浓度越增加.

3) 在本文限定的掺杂量摩尔数为0.0500和0.0625的条件下, Nb掺杂量越增加, 掺杂体系的电子有效质量越增加.

4) 在本文限定的掺杂量摩尔数为0.0500和0.0625的条件下, Nb掺杂量越增加, 掺杂体系的电子迁移率越减小.

5) 在本文限定的掺杂量摩尔数为0.0500和0.0625的条件下, Nb掺杂量越增加, 掺杂体系的电子电导率越减小. 此结果利用电离能和Bohr半径进一步获得了证明. 计算结果与实验结果相符合.

6) 在本文限定的掺杂量摩尔数为0.03125和0.0625的条件下, Nb掺杂量越增加, 掺杂体系的最小光学带隙越变宽, 吸收光谱和反射率向低能方向移动越显著, 透射率越增加. 计算结果与实验结果相符合.

参考文献

- [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 2002 *J. App. Catal. B: Environ.* **35** 281
- [4] Li J J, Li B, Peng Q M, Zhou J, Li L T 2014 *Chin. Phys. B* **23** 098104
- [5] Zhao L, Han J H, Li R P, Wang L G, Huang M J 2013 *Chin. Phys. B* **22** 124207
- [6] Zhang S X, Kundaliya D C, Yu W, Dhar S, Young S Y, Salamanca R L G, Ogale S B, Vispute R D, Venkatesan T 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 013701

- [7] Sato Y, Akizuki H, Kamiyama T, Shigesato Y 2008 *Thin. Solid. Films* **516** 5758
- [8] Furubayashi Y, Yamada N, Hirose Y, Yamamoto Y, Otani M 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 093705
- [9] Zhang R S, Liu Y, Gao Q, Teng F, Song C L, Wang W, Han G R 2011 *J. Alloy. Compd.* **509** 9178
- [10] Lee H Y, Robertson J 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 213706
- [11] Hitosugi T, Yamada N, Nakao S, Hirose Y, Hasegawa T 2010 *Phys. Status. Solidi. A* **207** 1529
- [12] Lü X J, Mou X L, Wu J J, Zhang D W, Zhang L L, Huang F Q, Xu F F, Huang S M 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 509
- [13] Kaleji B K, Mamoori R S, Fujishima A 2012 *Mater. Chem. Phys.* **132** 210
- [14] Burdett J K, Hughbanks T 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 3639
- [15] Archana P S, Jose R, Jin T M, Vijila C, Yusoff M M, Ramakrishna S 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 4096
- [16] Furubayashi Y, Yamada N, Hirose Y, Yamamoto Y, Otani M 2007 *J. Appl. Phys. t* **101** 093705
- [17] Kaleji B K, Mamoori R S, Fujishima A 2012 *Mater. Chem. Phys.* **132** 210
- [18] Li M, Zhang J Y, Zhang Y 2012 *Chem. Phys. Lett.* **527** 63
- [19] Na P S, Smith M F, Kim K, Du M H, Wei S H, Zhang S B, Limpijum ong S 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125205
- [20] Tang H, Prasad K, Sanjinès R, Schmid P E, Lévy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2042
- [21] Yang K S, Da Y, Huang B B 2008 *Chem. Phys. Lett.* **456** 71
- [22] Lu J G, Fujita S, Kawaharamura T T, Nishinaka H, Kamada Y, Ohshima T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 262107
- [23] Hirose Y, Yamada N, Nakao S, Hitosugi T, Shimada T, Hasegawa T 2009 *Phys. Rev. B* **79** 16518
- [24] Huy H A, Aradi B, Frauenheim T, Deák P 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 016103
- [25] Furubayashi Y, Yamada N, Hirose Y, Yamamoto Y, Otani M, Hitosugi T, Shimada T, Hasegawa T 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 093705
- [26] Liu J M, Zhao X R, Duan L B, Cao M M, Sun H N, Shao J F, Chen S A, Xie H Y, Chang X, Chen C L 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 10156
- [27] Lu 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]
- [28] Li P, Deng S H, Zhang L, Yu J Y, Liu G H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 117102
- [29] Eucken A, Biichner U A 1934 *Z. Phys. Chem. B* **27** 321
- [30] Roberts S 1949 *Phys. Rev.* **76** 1215
- [31] Lu J G, Fujita S, Kawaharamura T T, Nishinaka H, Kamada Y, Ohshima T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 262107
- [32] Shen X C 2002 *Semiconductor Spectroscopy and Optical Properties* (Beijing: Science press) p140–141 (in Chinese) [沈学础 2002 半导体光谱和光学性质 (第二版) (北京: 科学出版社) 第140—141页]

Effects of Nb doping concentration on TiO_2 electrical conductivity and optical performance*

Hou Qing-Yu[†] Lü Zhi-Yuan[‡] Zhao Chun-Wang

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

(Received 9 June 2014; revised manuscript received 5 September 2014)

Abstract

Nowadays, in the reports of Nb heavy-doped TiO_2 , when the doping mole of Nb is in the range of 0.050 to 0.0625, there is a current controversy between the two experimental results about the minimum resistance of the doped systems. To solve this contradiction, the models of un-doped and the three different concentrations of Nb doped $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ ($x = 0.03125, 0.050, 0.0625$) have been set up based on the first-principles plane wave ultra-soft pseudo potential method of density functional theory; then the geometry optimization of all models is carried out; and the band structures, the density of states, and optical properties are calculated. Results reveal that under the condition of limited doping amount as in this paper, when the doping moles of Nb is increased, the volume, the total energy, and the formation energy of the doped system are increased; the doped system has a lower stability and is hard to be redoped; the relative electronic concentration, and the electron effective mass are increased; the migration rate is reduced, and the conductivity is thus reduced. The wider the optical band-gap, the more obvious the shift of absorption edge to the short wavelength side, the lower the absorptivity and reflectivity; and the transmittance is increased. these are in agreement with the experimental results.

Keywords: Nb heavy-doped TiO_2 , photoelectric properties, first-principles

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

DOI: 10.7498/aps.64.017201

* Project was supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61366008 51261017) and the "Spring Sunshine" Project of Ministry of Education of China and the College Science Research Project of Inner Mongolia Autonomous Region (Grant No. NJZZ13099). All the calculations were carried out at the Network Information and Computing Center of Beijing University of Aeronautics and Astronautics University.

[†] Corresponding author. E-mail: by501119@126.com

[‡] Corresponding author. E-mail: zyuanlv@163.com