

锐钛矿(TiO_2)半导体的氧空位浓度对 导电性能影响的第一性原理计算*

侯清玉[†] 张 跃[‡] 陈 粤 尚家香 谷景华

(北京航空航天大学材料科学与工程学院 北京 100083)

(2007 年 3 月 11 日收到 2007 年 5 月 11 日收到修改稿)

基于低温重氧空位锐钛矿半导体的态密度计算,在同等条件下研究取不同大小模型的锐钛矿做适量浓度的氧空位存在,分别对进入导带的相对平均电子数和氧空位类杂质的散射迁移率进行计算,之后对电导率进行类比,发现锐钛矿半导体的导电性能对适量浓度低的氧空位有利可行得到了证明.同时,低温重氧空位的条件下,锐钛矿半导体的电导率不仅与氧空位浓度有关,而且和进入导带的平均电子数有关,和氧空位散射的电子迁移率有关,的正确结论.

关键词:锐钛矿半导体,氧空位浓度,电导率,第一性原理计算

PACC: 7115A, 7115H, 7120F, 7210F

1. 引 言

目前, TiO_2 锐钛矿的氧空位研究都通过掺杂或还原处理来增大光催化的改进作用(可见光效应)^[1-3].而 TiO_2 锐钛矿的导电性能的研究非常少,虽然锐钛矿的电子有效质量($m^* \sim 1m_0$)小于金红石的电子有效质量($m^* \sim 20m_0$)的特点为依据,研究得出可靠的锐钛矿的迁移率大于金红石的迁移率的报道^[4,5].还有引自文献[6]的报道:关于 TiO_2 的氧敏机理,公认的看法是:作为施主中心的氧空位随外界氧分压的变化而变化,温度一定时,氧敏元件的电导仅依赖于气氛中氧浓度(分压);高温时,材料体内的氧空位又会随氧分压的变化而变化;依据氧在气相和材料固相间的分配平衡状态所引起的电导变化,即可实现对气体的检测^[6].追根溯源,该结论欠妥,温度一定时,氧敏元件的电导仅依赖于气氛中氧浓度(分压),说明氧空位越多产生氧气越多,氧气给的压力也越大,电导率也越高^[7,8].似乎氧空位浓度越高,电导率越高.实际上,这只是在温度较高轻氧空位时才成立,低温重氧空位的简并锐钛矿半导体时不成立.因此,为了澄清问题,引起了笔者的极大兴趣,从低温重氧空位的范围内进行了探究,得出锐

钛矿半导体的电导率不仅跟氧空位浓度有关,而且跟进入导带的平均电子数和电离杂质散射的电子迁移率有关.同时发现了低温重氧空位的锐钛矿 TiO_2 中适量浓度的氧空位控制对导电性能提高的结论.我们通过实验发现,对真空退火的 TiO_2 的测量,热处理温度低于 780 K 时,荷电氧空位开始形成.因此,以氧空位浓度决定于主缺陷浓度的条件下,为制备优良的半导体导电材料提供了可靠的计算数据,本文通过第一性原理态密度计算,在不同大小氧空位浓度的各种锐钛矿导电模型,电子进入导带的平均电子数和电子迁移率的计算,最后归结到电导率的计算类比,发现低温重氧空位的范围内,适量控制氧空位浓度越低越能提高锐钛矿的导电性能,是制备氧空位半导体的行之有效的方法之一.

2. 理论模型和计算方法

2.1. 理论模型

锐钛矿 TiO_2 是由 TiO_6 八面体共边组成,锐钛矿具有更高的对称性($I4_1/amd$).计算首先采用原胞模型与 $1 \times 1 \times 1$ 单胞,氧空位的浓度为 $1/12$,百分率浓度约为 8.33% 的模型(含 4 个 Ti 原子和 7 个 O 原

* 国家自然科学基金(批准号 50436040)资助的课题.

[†] E-mail: by0501119@126.com

[‡] 通讯联系人, E-mail: zhangy@buaa.edu.cn

子, 1 个氧空位); 其次采用模型为 $2 \times 1 \times 1$ 超胞, 氧空位的浓度为 $1/24$, 百分率浓度约为 4.17% (含 8 个 Ti 原子和 15 个 O 原子, 1 个氧空位); 再次采用 $2 \times 2 \times 1$ 超胞, 氧空位的浓度为 $1/48$, 百分率浓度约为 2.08% (含 16 个 Ti 原子和 31 个 O 原子, 1 个氧空位)。

2.2. 计算方法

本文采用密度泛函理论(DFT)的广义梯度近似(GGA)下的平面波赝势方法^[9-12], 分别对不同重氧空位浓度的锐钛矿 TiO_2 模型的电子进入导带的平均数为突破口进行研究. 电子采用非自旋极化处理, 能量截断半径设为 300 eV .

3. 计算结果与讨论

我们对计算模型都分别进行了对称化和几何优化, 对原胞进行了等价分析, 计算后发现锐钛矿中的氧原子都是等价的, 所以任取一个氧空位, 不影响计算结果. 经计算分别得出原胞、 $1 \times 1 \times 1$ 单胞、 $2 \times 1 \times 1$ 超胞和 $2 \times 2 \times 1$ 超胞中的总的态密度 TDOS 如图 1—4 所示.

我们首先分别从总的态密度图中明显的发现不存在氧空位原胞的费米面在价带顶附近, 表现为绝缘体^[13], 所以和其他三种氧空位存在的情况很容易区别, 图 1 没有必要讨论. 重点讨论氧空位浓度不同的单胞和超胞的导电能力进行深入研究.

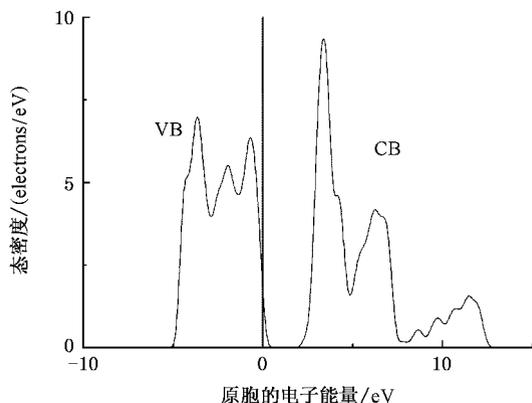


图 1 原胞的电子能量态密度分布

从图 2、图 3 和图 4 比较可以看出, 氧空位的单胞和超胞它们的费米面也有不同程度的差别, 说明进入导带的电子数不同, 即电子进入导带的平均占据面积的相对值不同. 经图 2、图 3 和图 4 的部分态

密度经软件积分运算得电子进入导带的平均占据面积的相对值, 分别设 n_1 , n_2 和 n_3 为对应的电子数, 则单胞 n_1 为 0.48685 , $2 \times 1 \times 1$ 超胞 n_2 为 0.30130 , $2 \times 2 \times 1$ 超胞 n_3 为 0.16769 .

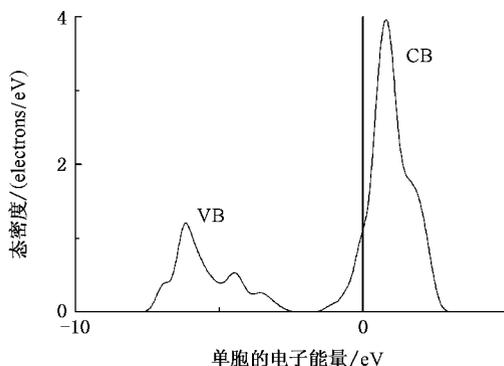


图 2 单胞的电子能量态密度分布

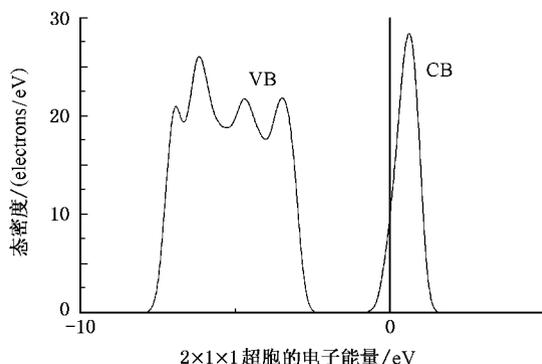


图 3 $2 \times 1 \times 1$ 超胞的电子能量态密度分布

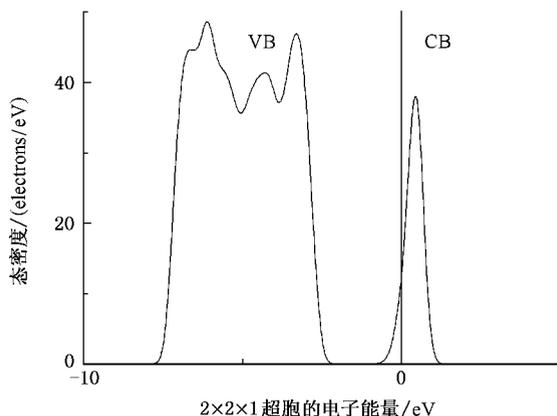


图 4 $2 \times 2 \times 1$ 超胞的电子能量态密度分布

我们得出, 氧空位浓度与进入导带的电子数之间的关系如图 5 所示, n_i 表示电子进入导带的平均

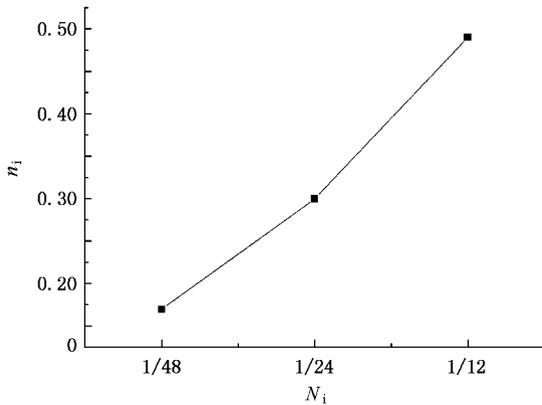


图5 进入导带的电子平均数与氧空位浓度的关系

电子数 n_i 表示氧空位的浓度.从图5中看出,似乎氧空位浓度越高电子进入导带越多,得出氧空位浓度越高导电性能越好,但是,低温重氧空位的条件下,实际上并不如此,还要结合考虑迁移率对导电性能的影响这一重要因素,才能得出全面正确的结论.

我们研究的第一性原理是低温的条件下,半导体锐钛矿散射是电离杂质为主,氧空位类杂质作为正电中心相当于电离施主杂质,使它形成一个库仑势场,这一库仑势场局部地破坏杂质附近的周期性势场,它就是使电子散射的附加势场.当电子运动到电离氧空位附近时,由于库仑势场的作用,就使电子发生类杂质散射,根据半导体理论知道:浓度为 N_i 的电离杂质对载流子的散射概率 P_i 与温度的关系为

$$P_i \propto N_i T^{-3/2}. \quad (1)$$

因为平均自由时间 τ 是散射概率的倒数,则电离杂质的平均自由时间为

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

根据电子迁移率公式 μ_i 为

$$\mu_i = \frac{q\tau_i}{m_n^*}. \quad (3)$$

半导体物理中指出:“当杂质浓度 $10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时被认为轻掺杂,迁移率随杂质的变化不大,可以认为是常数”.现在我们研究的 $1 \times 1 \times 1$ 单胞、 $2 \times 1 \times 1$ 超胞和 $2 \times 2 \times 1$ 超胞的杂质浓度,计算分别得到单胞为 $1.422 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $2 \times 1 \times 1$ 超胞为 $3.46 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $2 \times 2 \times 1$ 的超胞为 $1.756 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.三者的杂质浓度都远超过轻掺杂的杂质浓度,锐钛矿氧空位相当于属于重掺杂的低温半导体,锐钛矿其施主玻尔半径 $a^* \approx 1.5 \text{ nm}^{[5]}$,莫特相变发生的掺杂

浓度经由公式 $N_i^{1/3} \cdot a^* = 0.25$ 估算,这样,可以估计当 $N_i \geq 4.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时施主电子波函数发生交叠,这就是莫特相变(锐钛矿半导体-金属相变).同时,我们讨论的模型,由于氧空位类杂质锐钛矿相当于属于重掺杂的半导体,预测迁移率随氧空位浓度的增加也应将显著下降.

由于锐钛矿半导体是 n 型半导体,则电子电导率公式为

$$\sigma_i = \frac{n_i q^2 \tau_i}{m_n^*}; \quad (4)$$

由于同等条件,所以温度一定,同时我们只要比较密度最大的和密度最小的电导率的比值,就能阐明氧空位浓度低的和高的对导电性能提高哪个最有利.由于 $2 \times 2 \times 1$ 超胞的氧空位浓度最低,令 σ_3 为电导率, $1 \times 1 \times 1$ 单胞的氧空位浓度最高,令 σ_1 为电导率, $2 \times 1 \times 1$ 超胞,令 σ_2 为电导率,则

$$\frac{\sigma_3}{\sigma_1} = \frac{\frac{n_3 q^2 \tau}{m_n^*}}{\frac{n_1 q^2 \tau}{m_n^*}} = \frac{0.16769 \times 48}{0.48685 \times 12} \approx 1.3778 \quad (5)$$

发现氧空位浓度低的 $2 \times 2 \times 1$ 超胞比氧空位浓度高的 $1 \times 1 \times 1$ 单胞电导率的约为 1.3778 倍.因此,我们得出结论: $\sigma_3 > \sigma_2 > \sigma_1$,氧空位类杂质浓度在重掺杂的低温范围内,浓度越低越能容易导电,电导率越高.显然文献 [6] 中没有涵盖这一范围,结论欠妥.即低温重氧空位的简并半导体,和温度较高轻氧空位的机理完全不一样的物理过程,不要混淆,区别处理.

其次,我们研究的除原胞外,从图2、图3和图4中,单胞和超胞的总态密度图的导带内分别发现,单胞和超胞的费米面都进入了导带.根据半导体物理理论知道:费米能级与导带能级重合或在导带能级之上,就说费米能级进入了导带.进入导带的电子产生量子效应,满足费米分布,遵循泡利(Pauli)不相容原理.根据费米面的定义知道:费米面是 k 空间中占有电子与不占有电子区域的分界面.费米能级的位置比较直观地标志了电子占据量子态的情况,通常就说费米能级标志了电子填充能级的水平.费米能级位置较高,说明有较多的能量较高的量子态上有电子,导带中的电子数目已经很多, $f(E) \ll 1$ 的条件不能成立,必须考虑 Pauli 不相容原理的作用.这时不能再应用波尔兹曼分布函数,而必须用费米分布函数来分析导带中的电子的统计分布问题.这种

情况称为载流子的简并化.发生载流子简并化的半导体称为简并半导体.因此我们现在研究的存在氧空位的锐钛矿半导体是简并半导体.

4. 结 论

TiO_2 锐钛矿是非化学计量的半导体化合物,在低温重氧空位简并半导体的条件下,电导率不仅和氧空位浓度大小有关,同时,和进入导带的平均电子

数有关,和电离杂质散射的迁移率有关.如果锐钛矿半导体在低温重氧空位而不是外部有意掺杂的条件下,计算后发现氧空位浓度越低越好,也能很好地改进锐钛矿半导体的导电性能,而且导电性能提高显著,因此,低温条件下,重氧空位浓度的适量控制也能制备好锐钛矿半导体材料,也是制备中独特的方法之一很有发展前途,同时,莫特相变,即锐钛矿半导体-金属相变.用可靠数据获得了论证,对实验和制备锐钛矿半导体起到可靠的理论指导作用.

- [1] Ihara T, Miyoshi, Iriyama Y, Matsumoto O, Sugihara S 2003 *Applied Catalysis B :Environmental* **42** 403
- [2] Qian L, Jin Z S, Zhang J W, Huang Y B, Zhang Z J, Du Z L 2005 *Appl. Phys. A* **80** 1801
- [3] Nakamura I, Negishi N, Kutsuna S, Ihara T, Sugihara S, Takeuchi K 2000 *Journal of Molecular Catalysis A :Chemical* **161** 205
- [4] Forro L, Chauvet O, Emin D, Berger Z H, Lévy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 633
- [5] Tang H, Prasad K, Sanjinès R, Schmid PE, Lévy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2042
- [6] Chang J, Jiang D G, Zhan Z L, Song W H 2003 *Sensor World* **8** 1367 (in Chinese) 常 剑、将登高、詹自力、宋文会 2003 传感器世
- 界 **8** 1367]
- [7] Wu H Z, Fang F K, 1996 *Spark Plug and Special Ceramics* **3** 27 (in Chinese) 吴红忠、范福康 1996 火花塞与特种陶瓷 **3** 27]
- [8] Wang C C, Wang G Z 2001 *Rare Metal Materials and Engineering* **4** 56 (in Chinese) 汪春昌、汪国忠 2001 稀有金属材料与工程 **4** 56]
- [9] Ska K Z 2001 *Thin solid films* **391** 229
- [10] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J *et al* 2002 *J. Phys Cond Matt.* **14** 2717
- [11] Marlo M 2000 *Phys Rev B* **62** 2899
- [12] Yanfa Y, AL-Jassim M M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 085204. 1
- [13] Cronemeyer D C 1959 *Physical Review* **113** 1222

Effects of the concentration of oxygen vacancy of anatase on electric conducting performance studied by first principles calculations *

Hou Qing-Yu[†] Zhang Yue[‡] Chen Yue Shang Jia-Xiang Gu Jing-Hua

(School of Material Science & Engineering ,Beihang University ,Beijing 100083 ,China)

(Received 11 March 2007 ; revised manuscript received 11 May 2007)

Abstract

Based on the density of states calculation of the concentration of oxygen vacancy in anatase semi-conductor , the model of anatase with different sizes and proper concentrations of oxygen vacancy were studied under the same condition . It was found that the anatase with relatively low oxygen vacancy shows better electric conducting performance by comparison of the relative average number of electrons in the conduction band , mobility and conductivity . So we arrive at the conclusion that the lower the concentration of oxygen the better anatase can be prepared with heavy doping , and under the conditions of low temperature and heavy oxygen vacancy , the conductivity of anatase semi-conductor is closely related to the concentration of oxygen vacancies , average number of electrons in the conduction band and the conductivity caused by scattering of oxygen vacancies .

Keywords : anatase semi-conductor , concentration of oxygen vacancy , conductivity , first principles calculation

PACC : 7115A , 7115H , 7120F , 7210F

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant : No.50436040).

[†] E-mail : by0501119 @126.com

[‡] Corresponding author . E-mail : zhangy@buaa.edu.cn