

高氧空位浓度对锐钛矿 TiO_2 莫特相变和光谱红移 及电子寿命影响的第一性原理研究*

侯清玉[†] 张跃[‡] 张涛

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

(2007 年 10 月 6 日收到, 2007 年 11 月 19 日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理研究, 通过对锐钛矿 TiO_2 高氧空位浓度、态密度图及吸收光谱图的分析, 发现锐钛矿 TiO_2 高氧空位浓度的条件下, 高氧空位浓度对禁带变窄、吸收光谱红移和电子寿命都有很大的影响, 从理论上进一步解释了高氧空位浓度对禁带变窄的原因. 同时, 锐钛矿半导体在高氧空位浓度时发生莫特相变和锐钛矿氧空位在等离子体中吸收光谱红移实验进行比较, 发现锐钛矿 TiO_2 应适量控制高氧空位浓度对吸收光谱红移好于前者. 适量控制高氧空位浓度的锐钛矿 TiO_2 对制备高氧空位浓度的可见光光催化剂提供了可靠的数据.

关键词: 锐钛矿, 高氧空位浓度, 吸收光谱红移, 第一性原理

PACC: 7115A, 7115H, 7125, 7850

1. 引 言

1972 年 Fujishima 和 Honda^[1]报道了 TiO_2 光催化活性之后, TiO_2 由于具有良好的物理、化学特性, 如其较好的稳定性和制备简单, 无毒廉价, 良好的光学特性, 有效的光催化性能等在实验上受到越来越多的重视^[2-5]. 这些特性有望在光电和其他领域得到应用. 但是, 由于锐钛矿相 TiO_2 属于宽禁带($E_g = 3.23 \text{ eV}$)半导体, 这使得它只能在紫外光($\lambda < 387.5 \text{ nm}$)照射下才显示出活性, 太阳光谱中不足 5%, 而波长为 400—750nm 的可见光占到了 43%. 因此, 改善 TiO_2 活性, 使其良好的性能可以在可见光照射下发挥出来就有特别的意义. 近年来, 为实现 TiO_2 的可见光响应, 研究人员进行了大量的 TiO_2 改性实验, 其中外部掺杂被认为是改进 TiO_2 活性的有效途径. Sakata 等研究了 TiO_2 中掺杂 Cu^{2+} 后对可见光的响应^[6]; Choi 等进行了 TiO_2 掺杂 21 种金属离子的实验, 指出 Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Re^{5+} , V^{4+} 和 Rh^{3+} 掺杂可以加强 TiO_2 的光吸收活性^[7]; 然而, 从已有的文献分析, 不管是金属还是非金属, 只要是阳

离子性的掺杂就可能引起 UV 光活性的降低. 氧空位在 TiO_2 中相当于一个正电荷的中心起施主能级的作用, 适量控制氧空位浓度对光催化性能的提高有很大的影响, 而不能引起 UV 光活性的降低. 目前, 氧空位 TiO_2 的可见光光催化性能的改进也有实验报道^[8,9], 但是, 高氧空位 TiO_2 光催化可见光效应和电子寿命影响的第一性原理研究未见报道, 只在锐钛矿理想模型条件下, 通过掺杂用第一性原理研究光谱红移, 对禁带变窄的机理没有具体限定条件和范围, 模棱两可, 解释欠妥^[10]. 第一性原理在低温条件下研究锐钛矿半导体, 实际上锐钛矿半导体氧空位很容易形成^[11]. 同时, 轻氧空位到高氧空位使 TiO_2 特性发生根本转化, 二者的氧空位浓度对光催化性能影响规律不同, 应区别研究对待, 不能混淆处理. 因此, 本文用第一性原理计算了 TiO_2 的能带、态密度和光吸收系数来讨论高氧空位浓度对莫特 (Mott) 相变、禁带变窄效应、光谱红移和电子寿命影响的有关问题. 可见光光催化性能的改进是当前的热点问题之一.

* 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

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 ($I4_1/amd$) 计算分别采用纯原胞锐钛矿 TiO_2 模型,氧空位浓度为零,采用模型为 $1 \times 1 \times 1$ 单胞,氧空位浓度为 $1/12$,百分率浓度约为 8.33% 的模型(含 4 个 Ti 原子和 7 个 O 原子,1 个氧空位);采用 $2 \times 2 \times 1$ 超胞,氧空位浓度为 $1/48$,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^[12-15],分别对不同高氧空位浓度的锐钛矿 TiO_2 模型的莫特相变,禁带变窄效应,光谱红移和电子寿命为突破口进行研究。电子采用非自旋极化处理,能量截断半径设为 340 eV。

3. 计算结果与讨论

3.1. 莫特相变

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。

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,现在我们研究的 $1 \times 1 \times 1$ 单胞和 $2 \times 2 \times 1$ 超胞是高氧空位浓度,计算分别得到单胞为 $7.11 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$; $2 \times 2 \times 1$ 超胞为 $1.756 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 。二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半导体。锐钛矿其^[16]施主玻尔半径 $a^* \approx 15 \text{ \AA}$,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)。

其次,根据我们研究的 $1 \times 1 \times 1$ 单胞和 $2 \times 2 \times 1$ 超胞模型的另一角度出发,从图 1 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,导带和高氧空位类杂质能带重叠,

变成了简并半导体,发生了莫特相变,两方面比较一致,证明我们计算数据是精确可靠的。

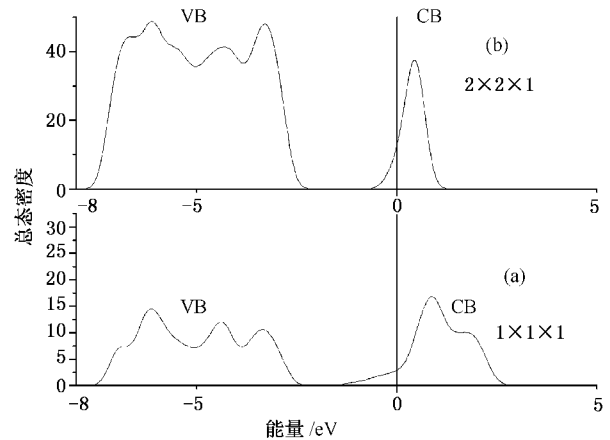


图 1 锐钛矿氧空位浓度分别为(a)1/12 (b)1/48 的态密度图

3.2. 禁带变窄效应

计算发现从图 2—4 能带分布图中,分别得到纯锐钛矿 TiO_2 原胞的最小带隙约为 2.55 eV,超胞 $2 \times 2 \times 1$ 的最小带隙约为 2.24 eV,单胞 $1 \times 1 \times 1$ 的最小带隙约为 1.33 eV。根据上述数据和能带图发现锐钛矿 TiO_2 单胞 $1 \times 1 \times 1$ 和超胞 $2 \times 2 \times 1$ 的简并能带的尾部深入到禁带中导致禁带变窄。三者的最小带隙 ΔE_g 和氧空位浓度 n_i 的变化关系,如图 5 所示。从图 5 明显看出,随氧空位浓度增大最小带隙逐渐变小。单胞 $1 \times 1 \times 1$ 和超胞 $2 \times 2 \times 1$ 的最小带隙都减小远小于实验值 3.23 eV,这里考虑了氧空位浓度。根据文献报道:“这主要是由于广义梯度近似所产生的较小带隙引起的^[10]。这种只在理想模型的条件才成立的结论,在这里无法解释随氧空位浓度增大最小带隙逐渐变小的变化规律。从图 5 中发现广义梯度近似所产生的较小带隙引起的只是一个方面的因素,虽然纯锐钛矿 TiO_2 原胞的最小带隙 2.55 eV 小于实验值 3.23 eV,这只在特殊条件下没有氧空位理想模型中广义梯度近似带来的误差,但是欠缺限定的条件和范围,带隙的增减在高氧空位浓度的大小有很大的影响,从图 5 的数据已经获得证明。下面我们再从理论上进一步阐明高氧空位浓度的条件下带隙变化的原因,澄清主要由于广义梯度近似所产生较小带隙的欠妥的认识。

根据重掺杂半导体缺陷引起的 Burstein-Moss(B-M)漂移和带隙收缩效应的理论知道,如果施主氧空位浓度较小,则禁带中的缺陷能级是分立的。由于导带底的态密度较小,由氧空位缺陷产生的载流子

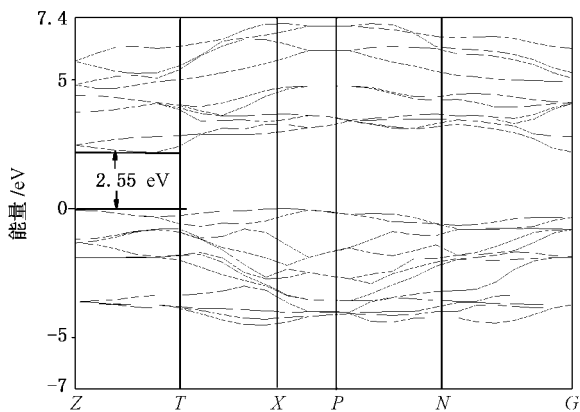


图2 原胞锐钛矿的能带分布图

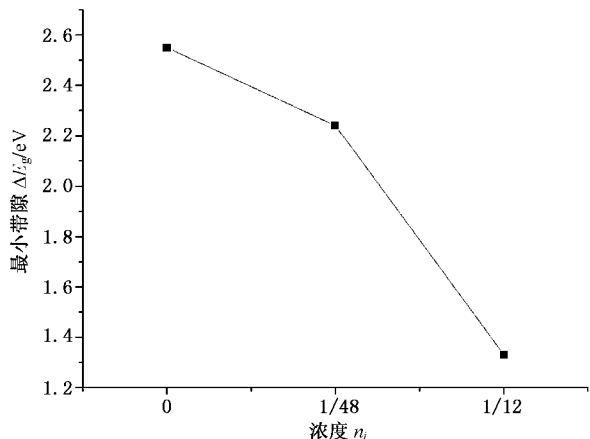


图5 锐钛矿氧空位浓度和最小带隙的关系

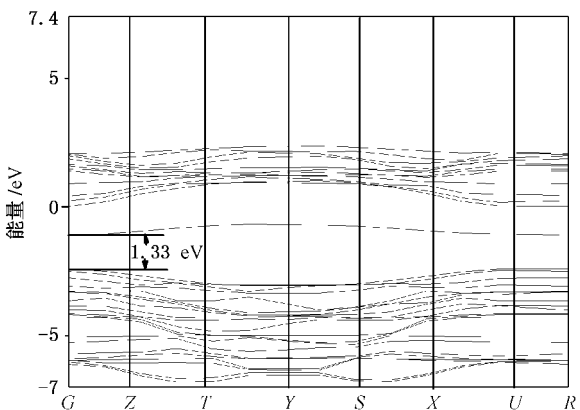


图3 锐钛矿氧空位浓度 1/12 的能带分布图

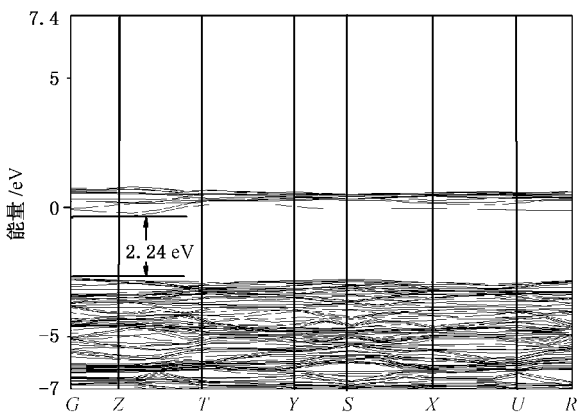


图4 锐钛矿氧空位浓度 1/48 的能带分布图

下移.同理,价带顶的少数空穴也与电子气和屏蔽过的施主杂质离子发生作用形成价带带尾使价带上移^[17].这时带隙由两部分决定,1)电子气简并引起B-M漂移使带隙加宽.2)多体效应引起 Urbach 带尾使带隙收缩.但是,在这里我们研究的高氧空位浓度的条件下,前者的作用小于后者,总的效果是光学带隙随氧空位浓度增加而变小,即

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g^{BM} - \Delta E_g^W,$$

式中 E_{g0} 为理想条件下的带隙, ΔE_g^{BM} 为 Burstein-Moss 移动, ΔE_g^W 为电子之间多体效应引起的导带的下移.在高氧空位浓度的条件, $\Delta E_g^{BM} < \Delta E_g^W$, 所以禁带变窄.图5的变化规律和理论是一致的,表明我们的计算数据是可靠的.

3.3. 吸收光谱红移和电子寿命

高氧空位浓度的条件下,束缚在施主杂质能级上的电子可以引起光的吸收.电子可以吸收光子跃迁到导带能级.由于束缚状态并没有一定的准动量,在这样的跃迁过程中,电子跃迁后的状态的波矢并不受到限制.这说明,电子可以跃迁到任意的导带能级,因而应当引起连续的吸收光谱.如图6所示,单胞 $1 \times 1 \times 1$ 和超胞 $2 \times 2 \times 1$ 的可见光诱导下波长和吸收系数的变化关系.比较二者的光催化效果的性能看,超胞 $2 \times 2 \times 1$ 的效果最佳.一是,从图6中发现可见光诱导下光能量吸收在高氧空位浓度的条件下相对比其他方法都好.在高氧空位浓度的条件下,二者光谱红移都很显著,氧空位浓度越高可见光诱导下光能量吸收越好,人们发现吸收系数和氧空位浓度的二分之三次方成正比^[18] ($\alpha \propto n_i^{3/2}$ 其中, α 是吸收系数, n_i 是氧空位浓度),计算数据和理论一致.但是,现在我们研究的高氧空位浓度的条件下,

进入导带引起 B-M 漂移.如果施主氧空位浓度数量大幅度增加使载流子浓度超过莫特转变临界浓度时,施主波函数开始重叠并出现多体效应.这时,电子与电子之间存在库仑相互作用和交换能,以及电子与施主杂质离子(这时电子载流子的屏蔽效应不能忽略)的相互作用.这就使原位于禁带中分立的施主能级扩展成杂质带并与导带交叠使费米能级深入导带形成简并电子气,同时形成 Urbach 带尾使导带

吸收光谱红移在这里不是光催解决的主要矛盾,而是在有限的电子生命周期内,把电子输送到锐钛矿表面上进行有效的光催化反应.在高氧空位浓度的条件下,在这里对光催化要解决的根本问题是电子寿命.二是,我们现在研究的第一性原理是低温和高氧空位浓度的条件下,因此,散射以电离杂质为主,那么,散射弛豫时间长,说明电子寿命就长不容易复合.单胞 $1 \times 1 \times 1$ 和超胞 $2 \times 2 \times 1$ 两种模型设在同一温度条件下,那么,二者中氧空位浓度 $1/48 < 1/12$ 来看,由电离杂质散射弛豫时间的公式很容易看出: $\tau_i \propto n_i^{-1} T^{3/2}$ 其中, τ_i 和 n_i 以及 T 分别表示散射弛豫时间、氧空位浓度和温度,发现散射弛豫时间和电离杂质氧空位浓度成反比.因此,比较发现超胞 $2 \times 2 \times 1$ 的氧空位浓度 $1/48$ 相对较小,它的散射弛豫时间相对最长,即电子寿命在二者中也最长,有利于电子在有限的生命周期内,在可见光诱导下跃迁输送到锐钛矿表面上进行光催化反应.另一方面,从图 3 也可以很容易看出,单胞的氧空位杂质能带的底部最低能级和本征半导体的费米能级趋于重叠,说明单胞的氧空位杂质能级是深能级,是电子的复合中心,电子在可见光诱导下进行跃迁很容易被陷阱复合寿命短,很难跃迁输送到锐钛矿表面上进行光催化反应.而超胞 $2 \times 2 \times 1$ 的氧空位锐钛矿半导体,从图 4 也可以很容易看出,超胞 $2 \times 2 \times 1$ 的氧空位杂质能带的底部最低能级是浅能级,电子在可见光诱导下进行跃迁不容易复合,电子寿命长,电子在可见光诱导下容易满足电子在有限的生命周期内输送到锐钛矿表面上进行光催化反应.三是,和 Isao 等^[8]在等离子体条件下,制备得出的氧空位 TiO_2 最佳可见光光催化吸收光谱的波长范围(420—600 nm)进行比较发现,超胞 $2 \times 2 \times 1$ 的锐钛矿半

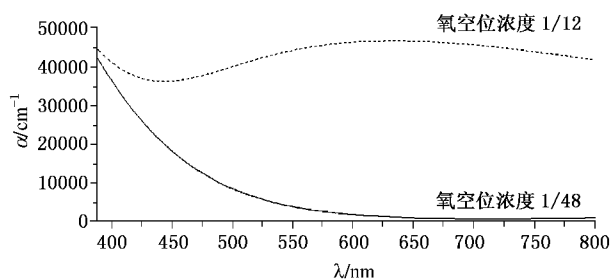


图 6 锐钛矿氧空位浓度和吸收系数的关系

导体,在可见光诱导下波长和吸收系数的变化关系,超胞 $2 \times 2 \times 1$ 的波长从 387.5 nm 到 600 nm 以上时仍然有可见光能量吸收优于前者.因此,光能量吸收和电子寿命二者同时兼顾,才能较好地在高氧空位浓度的条件下,锐钛矿半导体起到可见光光催化剂的作用.表明高氧空位浓度和低温条件下,只要适量控制高氧空位浓度对制备锐钛矿 TiO_2 光催化剂是行之有效的途径.

4. 结 论

锐钛矿 TiO_2 是非化学计量的半导体化合物,高氧空位浓度的条件下,电子载流子浓度超过莫特转变临界浓度时,发现产生莫特相变(锐钛矿半导体-金属相变).在高氧空位浓度的条件下,发现高氧空位浓度对锐钛矿 TiO_2 禁带变窄吸收光谱红移和电子寿命都有很大的影响.和锐钛矿氧空位在等离子体中吸收光谱红移实验进行比较,发现适量控制高氧空位浓度对锐钛矿 TiO_2 的吸收光谱红移好于前者.论证发现对适量控制锐钛矿 TiO_2 的高氧空位浓度,对制备可见光光催化剂是有效的途径,很有发展前途.对制备高氧空位浓度的锐钛矿 TiO_2 的可见光光催化剂,本文的可靠数据能起到理论指导作用.

[1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37

[2] Serpone N, Elizzetti E 1989 *Photocatalysis, Fundamentals and Applications* (New York: Wiley) p603

[3] Gratzel M 1992 *Comments Inorg. Chem.* **31** 567

[4] Gleiter H 1989 *Prog. Mater. Sci.* **33** 223

[5] Tang H, Prasad K, Sajines R, Schmid P, Levy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2042

[6] Sakata Y, Yamamoto T, Okazaki T et al 1998 *Chem. Lett.* **12** 1253

[7] Choi W, Termin A, Hoffmann M R 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 13669

[8] Nakamura I, Negishi N, Kutsuna S, Ihara T, Sugihara S, Takeuchi K 2000 *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **161** 205

[9] Qian L, Jin Z S, Zhang J W, Huang Y B, Zhang Z J, Du Z L 2005 *J. Appl. Phys.* **80** 1801

[10] ZHANG Y, Tang C Q, Dai J 2005 *Acta Phy. Sin.* **54** 323 (in Chinese)[张勇、唐超群、戴君 2005 物理学报 **54** 323]

[11] Park M S, Kwon S K, Min B I 2002 *Phys. Rev. B* **65** 161201

[12] Ska K Z 2001 *J. Thin Solid Films.* **391** 229

- [13] Segall M D ,Lindan P J D ,Probert M J *et al* 2002 *J. Phys. Cond. Matt.* **14** 2717
- [14] Marlo M 2000 *J. Phys. Rev. B* **62** 2899
- [15] Yanfa Y ,AL-Jassim M M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 85204 :1-5
- [16] Tang H ,Prasad K ,Sanjinès R ,Schmid P E ,Lévy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2042
- [17] Mahan G D 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 2634
- [18] Pankove J I 1965 *Progress in Semiconductors.* **9** 48

First-principles research on the effect of high oxygen vacancy concentration in anatase TiO₂ on Mott phase transition , absorption spectrum Einstein shift and life-time of electrons *

Hou Qing-Yu[†] Zhang Yue[‡] Zhang Tao

(School of Material Science & Engineering ,Beijing University of Aeronautics and Astronautics ,Beijing 100083 ,China)

(Received 6 October 2007 ; revised manuscript received 19 November 2007)

Abstract

Based on the study of density function using first-principles theory ,by studying the concentration of oxygen vacancies ,the DOS and the absorption spectrum of anatase ,we discovered that the high concentration of oxygen vacancies has great influence on the forbidden band gap ,absorption spectrum Einstein shift and life-time of electrons ,and explained the reason why the concentration of oxygen vacancy makes the forbidden band gap to narrow . At the same time ,the anatase semiconductor has Mott transition when there is a high concentration of oxygen vacancies . The conclusion that suitably controlling the concentration of oxygen vacancy leads to Einstein shift is deduced by comparing the Einstein shift experiment of oxygen vacancies in anatase with that in the plasma . It offered credible data for preparation visible light activator suitably by controlling the concentration of oxygen vacancies in anatase .

Keywords : anatase , high concentration oxygen vacancies , absorption spectrum Einstein shift , first-principles

PACC : 7115A , 7115H , 7125 , 7850

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

[†] E-mail :by0501119@126.com

[‡] E-mail :zhangy@buaa.edu.cn