

C 掺杂 TiO 薄膜的制备及其第一性原理研究*

谢东^{1)2)†} 冷永祥^{2)‡} 黄楠²⁾

1) (西南交通大学, 物理科学与技术学院, 成都 610031)

2) (西南交通大学, 材料先进技术教育部重点实验室, 材料科学与工程学院, 成都 610031)

(2013年5月12日收到; 2013年6月23日收到修改稿)

TiO 在微电子结构器件中有重要的应用前景. 本文以 CO₂ 作反应气体, 采用直流反应磁控溅射方法成功制备出 C 掺杂 TiO 薄膜. 采用 XRD, XPS 和四探针电阻计对薄膜结构、成分和电阻率进行表征. 在实验结果的基础之上建立起 TiO 和 C 掺杂 TiO 的计算模型并采用第一性原理方法计算其能带结构和电子态密度. 实验结果表明薄膜相结构为面心立方的岩盐结构, C 取代 O 的阴离子掺杂为主要掺杂方式, 薄膜电阻率为 52.2 μΩ·cm. 第一性原理计算结果表明, 费米能级穿过 TiO 的导带, TiO 具有金属性导电的能带结构特征; C 掺杂 TiO 后, 其金属性导电的能带结构没有改变, 只是在费米面附近出现 C 2p 态提供的杂质能级, 杂质能级扩展了 TiO 的导带宽度并提高了费米面附近的电子能态密度, 从而导至 TiO 电导增加, 电阻率降低. 第一性原理计算结果与实验结果一致.

关键词: C 掺杂 TiO, 直流反应磁控溅射, 第一性原理, 电子结构

PACS: 81.15.-z, 68.55.-a, 71.15.-m, 71.15.-mb **DOI:** 10.7498/aps.62.198103

1 引言

钛与氧反应能生成一系列具有稳定相结构的钛氧化合物, 如 TiO, TiO₂, Ti₂O₃, Ti₃O₅ 等. 其中钛的高值氧化物 TiO₂ 具有独特的电、磁、光和电化性能、以及良好的生物相容性, 在过去几十年受到广泛的关注^[1-4]. 近年来在光催化领域, TiO₂ 掺杂改性又成为一个研究热点. 研究人员发现通过 C、N、S 等元素掺杂可以降低 TiO₂ 的带隙宽度, 从而提高其光催化效率^[5-7]. 有关 TiO₂ 掺杂改性的研究已有大量的文献报道, 其中既包括实验研究又包括基于密度泛函理论的第一性原理研究^[8-10]. 相对于 TiO₂ 受到的广泛关注, 钛的低值氧化物 TiO 就没有那么幸运. 实际上 TiO 是一种导电氧化物, 不仅具有较低的电阻率^[11], 还具有高效的阻隔 Al, Si 等元素扩散的能力, 其功能与贵金属氧化物 RuO₂ 类似^[12,13], 在分层式微电子结构器件、压电结构器件中有重要的应用前景. 此外 TiO 还在电极材料^[14]、仿金属材料等领域有应用研究^[15]. 但

总的说来, TiO 受到的关注还远不如 TiO₂ 那么广泛与深入, 特别是有关 TiO 掺杂改性及其基于第一性原理的研究还少见报道.

在我们前期的研究中已经发现, 以 CO₂ 为反应气体, 通过磁控溅射的方法可以制备 C 掺杂的 Ti-O 薄膜, 并对其光学性能和光催化性能进行了报道^[16], 但是对其电学性能、电子结构及其导电机理没有关注. 鉴于 TiO 在电极材料及微电子结构器件中的应用, 本文对 TiO 和碳掺杂 TiO (C-TiO) 的电子结构开展第一性原理研究. 本文首先从实验上制备出 C-TiO 薄膜, 并对其成分、结构及电阻率进行表征; 然后在实验结果的基础之上建立起 TiO 和 C-TiO 的计算模型, 最后采用第一性原理方法计算其能带结构和电子态密度, 进而对 TiO 导电机理及 C 掺杂对其导电性能的影响进行研究.

2 实验部分

2.1 薄膜的制备与表征

薄膜制备采用非平衡直流反应磁控溅射方

* 国家自然科学基金(批准号: 81171462)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: SWJTU11CX078, SWJTU12ZT08)资助的项目.

† 通讯作者. E-mail: xie_dong_@163.com

‡ 通讯作者. E-mail: yxleng@263.net

法, 实验装置在我们先前发表的文章中已有详细报道^[17]. 实验以纯度为 99.9% 的钛靶 (尺寸 160 mm × 135 mm) 为阴极, 以 (100) 单晶硅片为衬底材料, 真空室的基底真空为 2.0×10^{-3} Pa. 薄膜沉积前, 在靶材与衬底间用一档板隔开, 通入氩气分别对靶材和衬底材料进行溅射清洗. 清洗完毕, 去掉档板, 再通入二氧化碳气体, 通过质量流量计控制氩气与二氧化碳气体的流量比为 60:18(sccm). 待二氧化碳气体与氩气充分混合后, 打开靶电源开关 (电流设为 3A), 开始薄膜沉积, 沉积时间为 15 min. 采用荷兰 PHILIPS X'Pert Pro MPDX 衍射仪分析薄膜的晶体结构 (铜靶 $K\alpha 1\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, 掠射角 0.5°); 采用英国 Escalab250 X 射线光电子能谱分析薄膜的成分 (氩离子刻蚀 30 s 后采集数据); 采用 SZ-82 型四探针电阻仪测量薄膜的电阻率.

2.2 实验结果与分析

图 1 为薄膜的 XRD 图谱, 通过与 PDF 标准卡片对照, 可知薄膜相结构主要为面心立方结构的 TiO. 按照下式

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)} / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (1)$$

并通过外推法计算得到 TiO 晶格参数为 $d = 0.419 \text{ nm}$, 其结果与文献报道 0.418 nm 一致^[18].

图 2 为硅片上沉积薄膜的 XPS 图谱, 其中图 2(a) 为全谱, 图 2(b)—(d) 分别为碳、钛、氧的高分辨谱. 采用灵敏度因子法^[19], 计算得到薄膜中碳的原子浓度 5.8%. 对 C 1s 的高分辨谱进行洛伦兹拟合, 得到峰值位于 285 eV 和 282 eV 两个主峰, 其中 285 eV 对应 C-C 键的结合能^[20], 282 eV 对应 C-Ti 键的结合能^[21]. 由此看出, 在本文所制备 TiO 薄膜中, 既有 C 取代 O 形成的阴离子掺杂 (形成 C-Ti 键), 也可能有无定型碳的间隙掺杂 (形成 C-C 键). 定量计算表明 C-Ti 峰的积分面积是 C-C 峰的 5 倍, 因而 C 取代 O 形成的阴离子掺杂是最主要的掺杂方式.

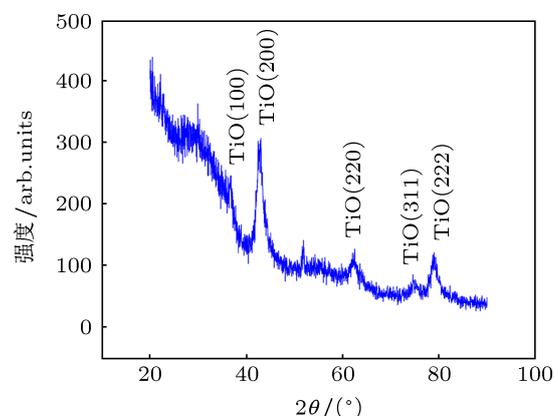


图 1 C-TiO 薄膜 XRD 图谱 (掠射角 $\theta = 0.5^\circ$)

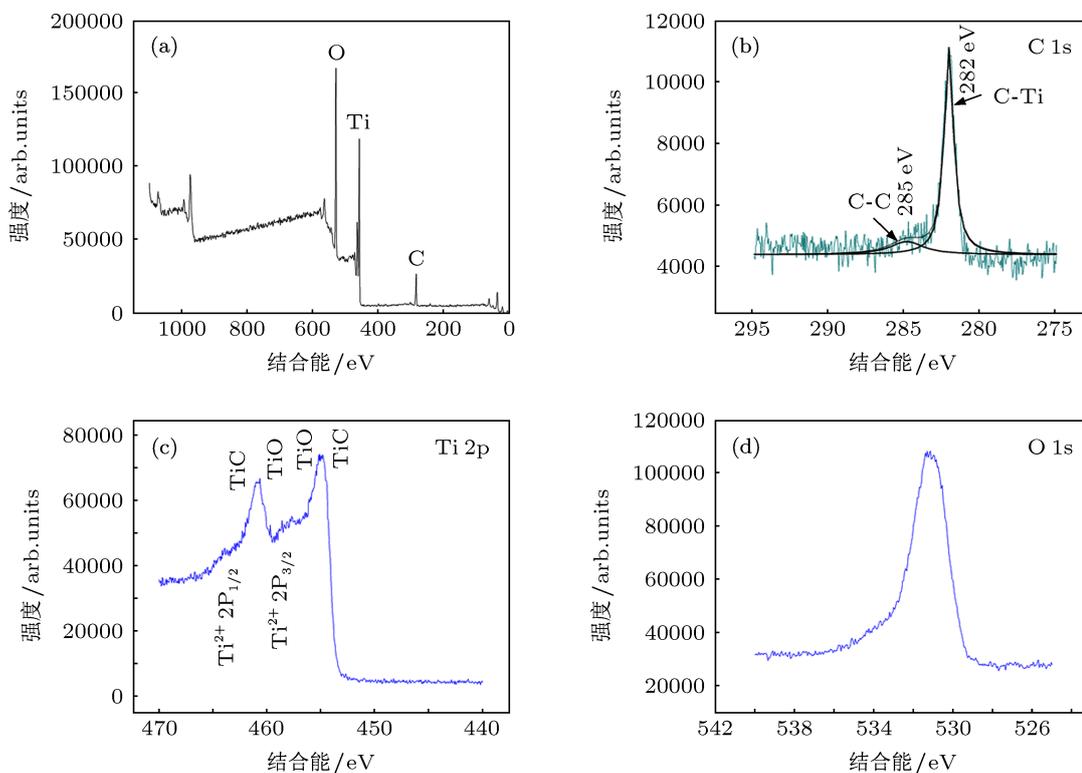


图 2 C-TiO 的 XPS 图谱 (Ar+ 刻蚀: 180 s) (a) C-TiO 的全谱; (b) C 1s 高分辨谱; (c) Ti 2p 高分辨谱; (d) O 1s 高分辨谱

采用四探针电阻计测得 C-TiO 薄膜的电阻率为 $52.2 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, 此结果远低于文献报道的未掺杂 TiO 的电阻率 ($400 \mu\Omega\cdot\text{cm}^{[11]}$, $170 \mu\Omega\cdot\text{cm}^{[22]}$). 相应地 C-TiO 的电导率将远高于未掺杂的 TiO.

3 第一性原理研究

3.1 计算模型与方法

TiO 典型的结构有两种, 一种是面心立方的岩盐结构, 另一种是单斜结构^[23]. 从图 1 所示的 XRD 图谱中, 本文所得到的 TiO 的相结构主要为面心立方的岩盐结构, 因此本文的计算模型基于面心立方岩盐结构建立. 有学者在研究 C 掺杂 TiO 改性时, 分别讨论了 C 取代 O 的阴离子掺杂、C 取代 Ti 的阳离子掺杂以及 C 的间隙掺杂等多种情况^[8,24]. 从 XPS 实验结果来看, 本文制备的 C-TiO 薄膜中, 占据绝对主导的是 C 取代 O 的阴离子掺杂. 基于这一实验结果, 本文在构建计算模型时将只考虑 C 取代 O 的阴离子掺杂这一种情况.

计算采用的原始体系是 $2 \times 2 \times 2$ 的超原胞, 包括个 8 氧原子和 8 个钛原子, 如图 3(a) 所示. 用一个 C 原子取代 3(a) 中心的一个氧原子, 则得到 C 掺杂 TiO 的晶体结构, 如图 3(b) 所示. C 原子浓度为 6.25%, 与本文实验结果中的 5.8% 接近.

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法计算 TiO 和 C-TiO 的电子结构. 利用平面波赝势方法, 将离子势用赝势替代, 电子波函数用平面波基矢组展开^[25], 计算中电子-电子相互作用的交换和关联势采用广义梯度近似 GGA 中的 PW91. 计算时首先采用 TiO 的实验值晶格参数 (0.419 nm) 来建模, 得到新的晶格平衡常数后, 再进行单点能和所有性质的计算; 而掺杂则是在纯的 TiO 的优化后的基础上替换掺杂, 再优化结构, 最后再计算. 计算时基本参数设置为平面波截断能 E_{cut} 取为 340 eV; 自洽精度设为每个原子能量收敛至 1.0×10^{-5} eV, 作用在每个原子上的力不超过 0.03 eV/nm, 内应力不大于 0.05 GPa; 在模型的结构优化中, 采用了 BFGS 算法.

3.2 计算结果与讨论

经过结构优化后 TiO 晶格参数由初始输入的 0.419 nm 变为 0.428 nm; 用 C 取代超晶胞中心的 O, 再经结构优化, 其晶格参数增至 0.431 nm. C 掺杂

后晶格参数的增大一是因为 C 比 O 的原子半径大, 二是因为 C 比 O 的电负性弱^[24].

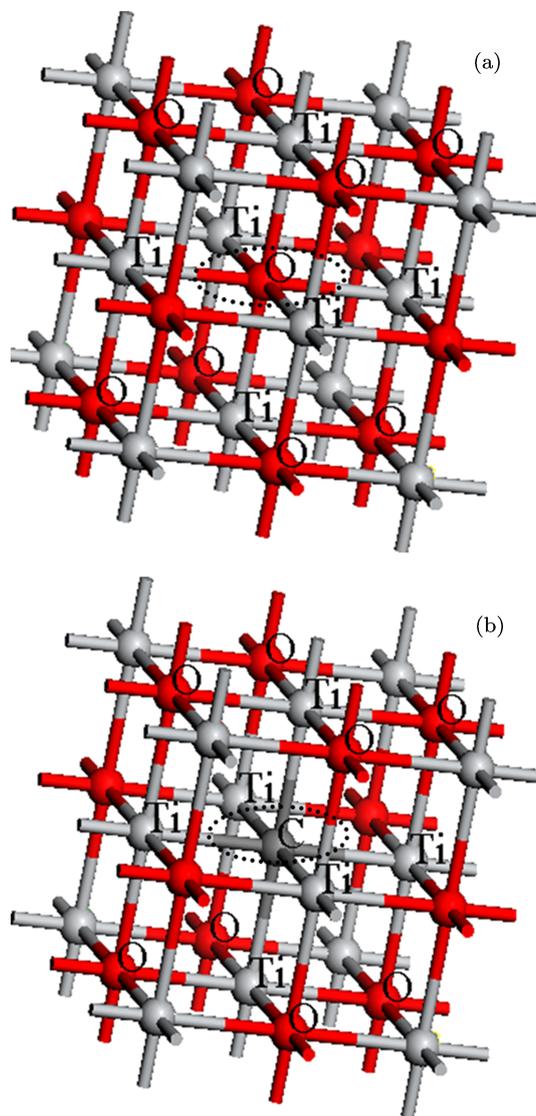


图 3 计算模型 (a) TiO; (b) C-TiO

图 4 分别是 TiO 和 C-TiO 的能带结构图. 从图中可以看出费米能级穿过 TiO 的导带, 因而 TiO 会有较高的电子浓度, 将表现出类金属的性质, 如高的电导性或较低的电导率等^[23]. C 掺杂 TiO 后, 其金属性导电的能带结构没有改变, 只是在费米能级附近的价带和导带都有相对变宽, 同时还有新的碳杂质能级出现, 如图 4(b) 所示.

通常说来, 掺入异类原子会不同程度的影响电子的散射率和迁移率^[26]. 在能带理论中, 电子的迁移率与电子有效质量相关, 有效质量越大, 迁移率越低. 而有效质量与能级曲率成反比, 即能级变化幅度越大, 电子的有效质量将越小; 反之能级变化幅度越小, 电子的有效质量将越大. 从费米面附近能带结构的放大图来看, TiO 和 C-TiO 的能级变化

幅度并没有明显的差别,也就是说 C 取代 O 的阴离子掺杂后, TiO 对电子的散射率和迁移率不会造成明显的影响.

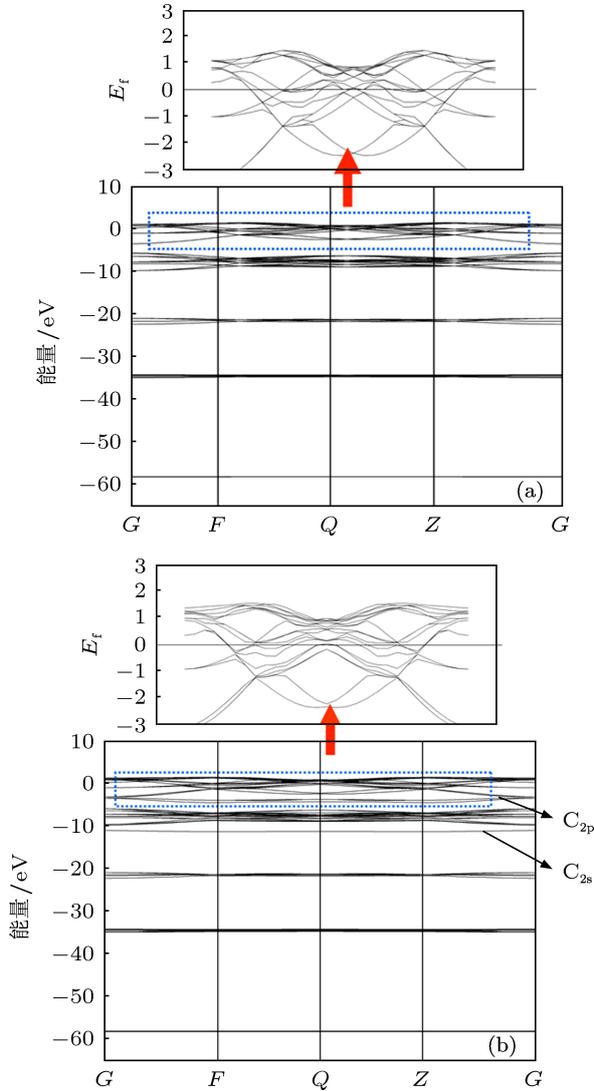


图4 能带结构图 (a) TiO; (b) C-TiO

图5为 TiO 和 C-TiO 的总态和分态密度图. 从图中可以看出在费米面附近, TiO 的导带主要由 Ti3d 轨道上的电子构成, 而价带主要由 O2p 轨道上电子构成. 远离费米面由 O2s, Ti3p, Ti3s 等轨道电子组成的价带对 TiO 性质的影响很小, 可以不用考虑.

C 掺杂 TiO 后, 在 Ti3d 和 O2p 能带之间出现由 C2p 轨道电子组成的能带, 并且 C2p 与 Ti3d 能带部分重叠, 形成一个更宽的导带, 如图 5(b) 所示. 导带的宽化, 有利于电子的迁移和导带中电子浓度的增加. 费米能级处 C-TiO 的态密度为 10.1 electrons/eV, 高于 TiO 的态密度 9.4 electrons/eV, 这也表明 C-TiO 中载流子浓度(电

子) 高于纯的 TiO 中的电子浓度.

根据半导体理论, 半导体材料的电导率主要取决于材料中载流子浓度及其迁移率 [27]. 根据本文第一原理计算结果, C 掺杂对 TiO 电子迁移率不会产生明显的影响, 但是增加了导带宽度及费米面附近电子能态密度, 因而将提高 TiO 的电导率. 理论计算结果与我们实验结果一致.

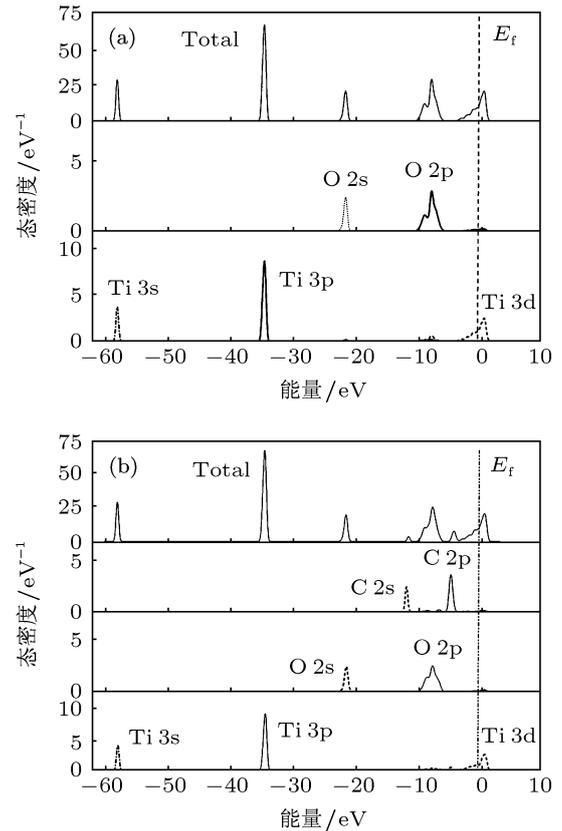


图5 总态和分态密度 (a) TiO; (b) C-TiO

需要指出的是, 某些成分结构相同的块体材料和薄膜材料, 其性能会有一些的差异. 比如块材 CoFeCrSi 合金具有半金属性, 而其薄膜(表面)却失去了半金属性 [28]. 本文理论计算的是 C 掺杂 TiO 的块材模型, 为了真正和实验对比, 还值得进一步计算 C 掺杂 TiO 薄膜模型的电子结构. 在随后的工作中我们将开展相关内容的研究.

4 结论

以 CO₂ 作反应气体, 采用直流反应磁控溅射方法成功制备出碳掺杂 TiO 薄膜 (C-TiO), 薄膜相结构主要为面心立方的岩盐结构, C 取代 O 的阴离子掺杂为主要掺杂方式, 其电阻率远低于文献报道的未掺杂的 TiO.

第一性原理计算表明, 费米能级穿过 TiO 的导带, TiO 具有金属性导电的能带结构; C 掺杂 TiO 后, 其金属性导电能带结构没有改变, 只是在费米面附近出现 C 2p 态提供的杂质能级, 杂质能级扩展了 TiO 的导带宽度并提高了费米面附近的电子能态密度, 从而导至 TiO 电导增加, 电阻率降低. 第一性原理计算结果与实验结果一致. 本文的研究结果为 TiO 及 C-TiO 在微电子结构器件、电极材料

等领域中的应用提供一定的理论参考.

在随后的工作中我们还将研究其他元素掺杂对 TiO 电子结构和导电性能的影响以及块材 TiO 与薄膜 TiO 在电子结构上的差异, 相关结果将在随后的文章进行报道.

感谢西南交通大学物理科学与技术学院刘其军博士的讨论.

- [1] Huang N, Yang P, Leng Y X, Chen J Y, Sun H, Wang J, Wan G J, Ding P D, Xi T F, Leng Y 2003 *Biomaterials* **24** 2177
- [2] Han F, Kambala V, Srinivasan M, Rajarathnam D, Naidu R 2009 *Appl. Catal. A* **359** 25
- [3] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T 1995 *Chem. Rev.* **95** 735
- [4] Reintjes J, Schultz M B 1968 *J. Appl. Phys.* **39** 5234
- [5] Leary R, Westwood A 2011 *Carbon* **49** 741
- [6] Woan K, Pyrgiotakis G, Sigmund W 2009 *Adv. Mater.* **21** 2233
- [7] Yun H, Li J, Chen H B 2007 *Electrochim. Acta* **52** 6679
- [8] 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]
- [9] Hossain F M, Murch G E, Sheppard L 2007 *Solid State Ionics* **178** 319
- [10] Ma X G, Tang C Q, Yang X H 2007 *J. Theor. Comput. Chem.* **6** 23
- [11] Assim E M 2008 *J. Alloys Compd.* **465** 1
- [12] Chae G S, Soh H S, Lee W H, Lee J G 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 411
- [13] Martev I N 2000 *Vacuum* **58** 327
- [14] Liu J B, Zhong H, Dai Y Y, Zhong H Y 2007 *Chin. J. Rare Met.* **31** 70 (in Chinese) [刘继波, 钟晖, 戴艳阳, 钟海云 2007 稀有金属 **31** 70]
- [15] Vershina A K, Agtev V A, Pleskachevskii I Y 1996 *Fiz. Khim. Obrab. Mater.* **5** 45
- [16] Wen F, Zhang C, Xie D, Sun H, Leng Y X 2013 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **307** 381
- [17] Leng Y X, Chen J Y, Wang J, Wan G J, Sun H, Yang P, Huang N 2006 *Surf. Coat. Tech.* **201** 157
- [18] Chen G S, Lee C C, Niu H, Huang W, Jannd R, Chüttee T 2008 *Thin Solid Films* **516** 8473
- [19] Moulder J F, Stickle W F, Sool P E, Bomben K D 1992 *Handbook of X-ray photoelectrospectroscopy* (Perkin-Elmer, Eden Prairie)
- [20] Cao Y, Li H L 1999 *Acta. Phys. Chim. Sin.* **15** 895 (in Chinese) [曹亚, 李惠林 1999 物理化学学报 **15** 895]
- [21] Zhang L, Koka R V 1998 *Mater. Chem. Phys.* **57** 23
- [22] Grigorov K G, Grigorov G I, Drajeva L, Bouchier D, Sporken R, Caudano R 1998 *Vacuum* **51** 153
- [23] Bartkowski S, Neumann M, Kurmaev E Z, Fedorenko V V, Shamin S N, Cherkashenko V M, Nemnonov S N, Winiarski A, Rubie D C 1997 *Phys. Rev. B Condens. Matter* **56** 10656
- [24] Yang K, Dai Y, Huang B 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 2624
- [25] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [26] Hou Q Y, Zhao C W, Jin Y J 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 7136 (in Chinese) [侯清玉, 赵春旺, 金永军 2009 物理学报 **58** 7136]
- [27] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 1998 *Semiconductor Physics* (Xi'an: Xian Jiaotong University Press) p102 (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 102 页]
- [28] Gao G Y, Hu L, Yao K L, Luo B, Liu N 2013 *J. Alloys Compd.* **551** 539

Deposition and first-principles calculation of carbon-doped titanium monoxide films*

Xie Dong^{1)2)†} Leng Yong-Xiang^{2)‡} Huang Nan²⁾

1) (School of Physical Science and Technology, Southwest Jiao tong University, Chengdu 610031, China)

2) (Key Laboratory for Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiao tong University, Chengdu 610031, China)

(Received 12 May 2013; revised manuscript received 23 June 2013)

Abstract

Carbon-doped titanium monoxide films were successfully fabricated using CO₂ as reactive gas by means of DC reactive magnetron sputtering. Phase structure, composition and resistivity of the fabricated films were investigated by using X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and four point probe method. Results show that the fabricated film has a cubic phase structure, and the carbon element exists mainly as anion in the lattice of C-TiO. The resistivity of C-TiO is 52.2 μΩ·cm which is lower than that of pure TiO. Results of first principles calculation show that the Fermi levels of both TiO and C-TiO lie in their conduction bands, thus TiO and C-TiO have characteristics of metal conduction. Also the results of first principles calculation show that impurity levels of C 2p lie near the conduction band of C-TiO, which extend the width of conduction band and increase the density of states near the Fermi level of C-TiO, so the conductivity of C-TiO is larger than that of undoped TiO. The theoretical calculations are in agreement with experiment results.

Keywords: carbon-doped TiO, DC reactive magnetron sputtering, first principle, electronic structure

PACS: 81.15.-z, 68.55.-a, 71.15.-m, 71.15.-mb

DOI: 10.7498/aps.62.198103

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 81171462), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant Nos. SWJTU11CX078, SWJTU12ZT08).

† Corresponding author. E-mail: xie_dong_@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: yxleng@263.net