

锐钛矿相和金红石相Nb:TiO₂电学性质的 GGA(+U)法研究*

杨振辉 王菊 刘涌 王慷慨 苏婷 郭春林 宋晨路† 韩高荣

(硅材料国家重点实验室和浙江大学材料科学与工程学系, 杭州 310027)

(2014年3月6日收到; 2014年4月22日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论第一性原理GGA和GGA+U相结合的方法研究了不同掺杂浓度下锐钛矿相和金红石相Nb:TiO₂的晶体结构、电子结构以及稳定性. 结果表明: 锐钛矿相Nb:TiO₂能带结构与简并半导体类似, 呈类金属导电机理. 金红石相Nb:TiO₂呈半导体导电机理. Nb原子比Ti原子电离产生出更多的电子. 锐钛矿相Nb:TiO₂中Nb原子的电离率比金红石相Nb:TiO₂的大. 以上结果说明锐钛矿相Nb:TiO₂比金红石相Nb:TiO₂更适宜用作TCO材料; 掺杂浓度对其杂质能级, 费米能级和有效质量都有影响. Nb原子掺杂浓度越高, 材料电离率呈降低趋势; 形成能计算结果显示: 在富钛条件下不利于Nb原子的掺杂, 而在富氧条件下有利于Nb原子的掺杂. 对于金红石相和锐钛矿相Nb:TiO₂, 不论是在贫氧或富氧条件下, 随着Nb原子掺杂浓度的提高, 形成能均增大.

关键词: 第一性原理研究, 电子结构, 稳定性, Nb:TiO₂

PACS: 71.15.-m, 71.15.Mb, 81.05.-t

DOI: 10.7498/aps.63.157101

1 引言

2005年Furubayashi等^[1]采用激光脉冲沉积法(PLD)在SrTiO₃(001)衬底上外延生长了锐钛矿型Ti_{1-x}Nb_xO₂(Nb:TiO₂)薄膜, 并对其光电学性质进行了表征. 结果发现室温下薄膜电阻率可达到(2—3) × 10⁻⁴ Ω·cm, 薄膜可见光区的透过率达到97%. 材料的输运性质和光学参数都能够和传统TCOs材料如ITO和AZO相比. 自从首次发现Nb:TiO₂薄膜以来, 后续科研人员对这种新型TCO材料进行了很多研究^[2-5]. Zhang等^[3]发现外延生长的锐钛矿相Nb:TiO₂显示出本征透明金属性质. 与之相反的是, 金红石相Nb:TiO₂薄膜显示出本征绝缘的性质, 室温下电阻率约是锐钛矿相Nb:TiO₂薄膜的10²—10³数量级倍, 迁移率降低到1/30. 即晶型对Nb:TiO₂的导电性质有较大的影响. 为此研究人员进行了相关的理论研究. 章瑞烁

等^[6]采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法研究了锐钛矿相和金红石相Nb:TiO₂的晶体结构、电子结构和光学性质. 结果表明, 在相等掺杂浓度下(6.25%), 锐钛矿相和金红石相Nb:TiO₂均为简并半导体型能带结构. 锐钛矿相Nb:TiO₂具有比金红石相更小的有效质量和更高的简并度, 因而其导电性更好. 这在一定程度上解释了二者导电性的差异, 但章瑞烁等在结构优化和能量计算过程中采用标准DFT泛函, 意味着没有对体系中强的局域态价带轨道电子(Ti 3d)进行修正, 因此可能使电子结构的自洽运算结果出现错误(self-interaction error, SIE)^[7]. 后来, Morgan等^[8]进行了修正, 他们采用GGA+U方法对金红石相和锐钛矿相Nb:TiO₂进行了研究. 提出Nb:TiO₂薄膜的金属导电特性是由一些其他因素导致的, 例如缺陷, 样品形貌, 合成热历史等, 而不是锐钛矿相Nb:TiO₂的本征性质. 显然其研究结果不能解

* 国家自然科学基金(批准号: 51002135, 51172200)和中央高校基础科研基金(批准号: 2013QNA4011)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: songcl@zju.edu.cn

释两种晶相导电性质差异的内在原因,而且采用GGA+ U 方法进行晶格优化的结果与实验值存在较大的差异,这种差异势必对其后续的电子结构计算有影响.

由此可见,关于晶相对Nb:TiO₂导电性的影响的理论研究仍不够完善.本文在计算过程中尝试将GGA和GGA+ U 方法结合起来.即在结构优化中采用GGA方法,以保证晶格参数计算与实验值更为接近.而在电子结构计算中采用GGA+ U 方法,GGA+ U 可以对体系(Ti 3d电子间)强相互作用进行校正^[9-14].本文构建了含原子数大小不同的两种晶相的(Nb:TiO₂)超晶胞模型:2×1×1-24,2×2×1-48,2×2×2-96,3×2×2-144,4×2×4-192原子锐钛矿相超胞,和2×2×1-24,2×2×2-48,4×2×2-96,4×3×2-144,4×2×4-192原子金红石相超胞.在这些超晶胞中均含有一个Nb取代Ti晶格位(Nb_{Ti})缺陷,对应的掺杂原子Nb与晶格Ti原子的比值(Nb/Ti)分别为12.5%,6.25%,3.13%,2.08%,1.56%,与实验的掺杂浓度范围较为符合^[1],说明了模型构建的合理性.

2 研究方法

本文使用VASP (Vienna Ab-initio simulation Package) 软件包^[15-18]进行自旋极化的DFT计算,并采用投影放大波方法(PAW)描述价电子和

离子芯的相互作用^[19],采用广义梯度泛函PBE (Perdew-Burke-Eruzerhof) 处理交换相关项^[20].截断能为500 eV,自洽迭代的能量收敛阈值为10⁻⁴ eV,几何优化收敛标准是10⁻² eV/Å.计算采用Monkhorst-Pack形式产生 k 点.对于24,48和96个原子模型晶胞优化时,采用网格设置为5×5×5.而在能量计算过程中,选取9×9×9网格,因为更为密集的网格可以使能量计算结果更准确.对于144和192个原子晶胞,在结构优化和能量计算过程中均采用3×3×3的网格设置.

其中 U 值的确定有较多方法^[21,22],本研究是参考带隙宽度实验值,通过多次迭代优化计算法得到 $U_{Ti} = 7.2$ eV,据此计算得到纯锐钛矿相TiO₂的带隙宽度值为3.20 eV.与实验值符合较好.故采用这个值进行后续+ U 计算.

3 晶格优化

如表1和表2所示,对于纯锐钛矿相TiO₂、纯金红石相TiO₂及掺杂浓度为6.25%的锐钛矿相Nb:TiO₂晶胞,采用GGA方法结构优化结果与文献^[1, 23, 24]值极为接近,表明了计算结果的可靠性.锐钛矿相Nb:TiO₂中Nb—O键长($r[\text{Nb—O}]$)均比Ti—O键长($r[\text{Ti—O}]_{a(b)} = 1.9498$ Å, $r[\text{Ti—O}]_c = 2.0087$ Å)大,这是由于Nb⁵⁺的原子半径为0.78 Å,

表1 不同掺杂浓度锐钛矿相Nb:TiO₂优化后的晶胞参数值,部分键长值以及晶胞参数实验值^[1,23]

	Pure-Exp	Nb:TiO ₂ (6 %)-Exp	未掺杂	Nb:TiO ₂ (1.56 %)	Nb:TiO ₂ (2.08 %)	Nb:TiO ₂ (3.13 %)	Nb:TiO ₂ (6.25 %)	Nb:TiO ₂ (12.5 %)
$a/\text{Å}$	3.782	3.796	3.8070	3.8125	3.8131	3.8170	3.8272	3.8431
$b/\text{Å}$	3.782	3.796	3.8070	3.8121	3.8127	3.8170	3.8272	3.8446
$c/\text{Å}$	9.544	9.560	9.7166	9.7078	9.7042	9.6990	9.7057	9.7078
$r[\text{Nb—O}]_{a(b)}/\text{Å}$				1.9758	1.9757	1.9772	1.9814	1.9889
$r[\text{Nb—O}]_c/\text{Å}$				2.0472	2.0464	2.0458	2.0449	2.0776

表2 不同掺杂浓度金红石相Nb:TiO₂优化后的晶胞参数值,部分键长值以及晶胞参数实验值^[24]

	Pure-Exp	未掺杂	Nb:TiO ₂ (1.56 %)	Nb:TiO ₂ (2.08 %)	Nb:TiO ₂ (3.13 %)	Nb:TiO ₂ (6.25 %)	Nb:TiO ₂ (12.5 %)
$a/\text{Å}$	4.5937	4.6501	4.6523	4.6559	4.6585	4.6674	4.6842
$b/\text{Å}$	4.5937	4.6501	4.6523	4.6529	4.6584	4.6674	4.6842
$c/\text{Å}$	2.9587	2.9692	2.9711	2.9723	2.9734	2.9771	2.9813
$r[\text{Nb—O}]_1/\text{Å}$			2.0010	2.0023	2.0023	2.0037	2.0256
$r[\text{Nb—O}]_2/\text{Å}$			2.0205	2.0219	2.0245	2.0255	2.0294

比 Ti^{4+} (0.75 \AA) 大^[25]. 对比不同掺杂浓度下锐钛矿相 $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ 的晶格参数值发现, 随着掺杂浓度的增大, $a(b)$ 增大, c 先减小后增大. 这与 $\text{Nb}-\text{O}$ 键长 ($r[\text{Nb}-\text{O}]$) 的变化趋势大致符合. 表 2 所示即为不同掺杂浓度金红石相 $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ 超晶胞晶格优化结果. 结果表明, 金红石相 $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ 中 a, b, c 与纯金红石相对比均增大了. 且随着掺杂浓度的增大, a, b, c 均变大, $r[\text{Nb}-\text{O}]$ 随掺杂浓度的变化也呈现类似的变化规律. 金红石相 $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ 与锐钛矿相 $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ 不同, 在晶格参数变化上会呈现出各向同性, 可能是由于金红石相具有比锐钛矿相更高的对称型导致的.

4 能带与态密度分析

4.1 锐钛矿相 $\text{Nb}:\text{TiO}_2$

图 1 和图 2 为不同 Nb 掺杂浓度下锐钛矿相 $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ 的态密度图和能带图. 由图 2 可知, 与纯锐钛矿相相比, 锐钛矿相 $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ 价带顶部结构几乎没有变化, 但导带中均出现了杂质能级: 其中掺杂浓度为 2.08% 时, 杂质能级由一条孤立的能带构成 (图 2 (c)), 且以带隙中央能级 (图 1 (c)) 形式出现于费米能级下方; 掺杂浓度为 1.56%, 3.13%,

6.25%, 12.5% 时, 杂质能级均处于导带底部, 以连续的带尾态形式出现, 费米能级穿过连续的带尾态, 形成简并半导体状的能带结构, 在导带底部有大量可自由移动的电子, 表明锐钛矿相 $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ 呈类金属导电机理. 浓度为 2.08% 时的能带结构反常有待于进一步研究. 掺杂浓度越高 (浓度为 2.08% 时除外), 带尾态相比价带顶下降的越多, 费米能级与杂质能级底部的差值越大, 即材料的简并程度越高 (图 1 和图 2 所示). 材料的导电率与载流子的迁移率呈正比关系. 载流子的迁移率与载流子的有效质量是反比关系. 通过对能带图中导带底曲线的拟合可分别计算出 $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ 载流子的有效质量^[6,24]. 表 3 中结果表明锐钛矿相 $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ 中 $a(b), c$ 方向的载流子有效质量的各向异性比纯锐钛矿相更显著: 锐钛矿相 $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ 中 $a(b)$ 方向的载流子有效质量与纯锐钛矿相 TiO_2 相比相差不大, 但 c 轴方向的有效质量显著增大, 趋于无穷大, 这也可以由锐钛矿相 $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ 导带底部的能带曲线曲率半径的变化放映出来. 且随 Nb 掺杂浓度变化, 锐钛矿相 $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ 的有效质量变化不大. 说明可以通过在薄膜制备过程中控制晶粒在 (001) 晶向的取向生长来增强材料的导电性, 且浓度的增大可能对材料中载流子的迁移性质影响不大.

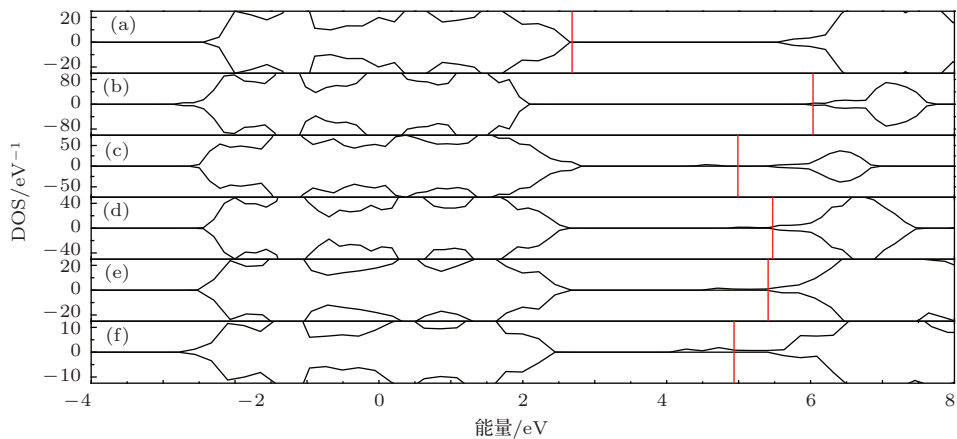


图 1 (网刊彩色) (a), (b), (c), (d), (e), (f) 掺杂 (Nb) 浓度分别为 0%, 1.56%, 2.08%, 3.13%, 6.25%, 12.5% 的锐钛矿相 $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ 的态密度图 (红色虚线代表费米能级)

表 3 不同掺杂浓度锐钛矿相 $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ 的有效质量

	未掺杂	$\text{Nb}:\text{TiO}_2$ (1.56 %)	$\text{Nb}:\text{TiO}_2$ (2.08 %)	$\text{Nb}:\text{TiO}_2$ (3.13 %)	$\text{Nb}:\text{TiO}_2$ (6.25 %)	$\text{Nb}:\text{TiO}_2$ (12.5 %)
m_{xx}^*/m_0	0.58	1.19	0.61	0.57	0.55	0.55
m_{yy}^*/m_0	0.58	0.86	0.59	0.56	0.55	0.49
m_{zz}^*/m_0	3.32	∞	∞	∞	∞	∞

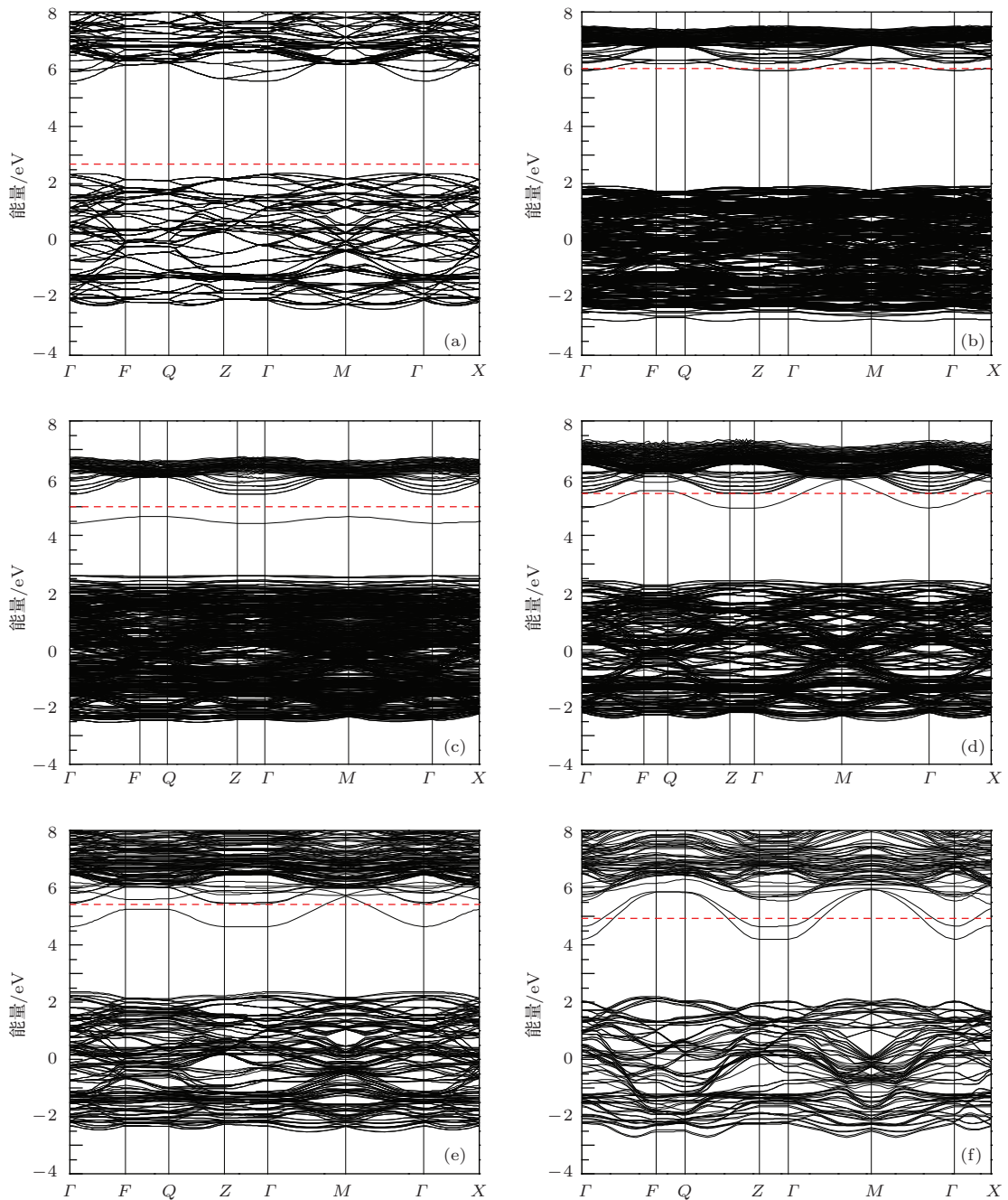


图2 (网刊彩色) (a), (b), (c), (d), (e), (f) 掺杂(Nb)浓度分别为0%, 1.56%, 2.08%, 3.13%, 6.25%, 12.5%的锐钛矿相 Nb:TiO₂ 的能带结构图 (红色虚线代表费米能级)

4.2 金红石相 Nb:TiO₂

图3和图4为不同Nb掺杂浓度下金红石相 Nb:TiO₂ 的态密度图和能带图. 结果表明金红石相 Nb:TiO₂ 的价带顶能带结构与纯金红石相 TiO₂ 相比未发生明显变化, 但在带隙中会出现杂质能级: 掺杂浓度为2.08%时, 杂质能级在导带底部形成连续的带尾态, 费米能级穿过带尾态; 其他浓度下, 杂质能级位于带隙中央费米能级以下, 呈半导体型能带结构, 即主要依靠价带或者杂质能级与导

带间的能级跃迁产生的自由电子来实现导电. 同样, 掺杂浓度为2.08%时能带结构的反常现象还有待于进一步的研究. 且随着掺杂浓度的升高(浓度为2.08%时除外), 杂质能级不断上升, 逐渐靠近导带底部. 表4所示有效质量计算结果表明相比锐钛矿相 Nb:TiO₂, 金红石相 Nb:TiO₂ 中 *a*(*b*) 方向的载流子有效质量与 *c* 轴方向有效质量相差不大, 即有效质量的各向同性增强. 与锐钛矿相 Nb:TiO₂ 相似, 可以近似认为金红石相 Nb:TiO₂ 中载流子有效质量随掺杂浓度变化变化不大.

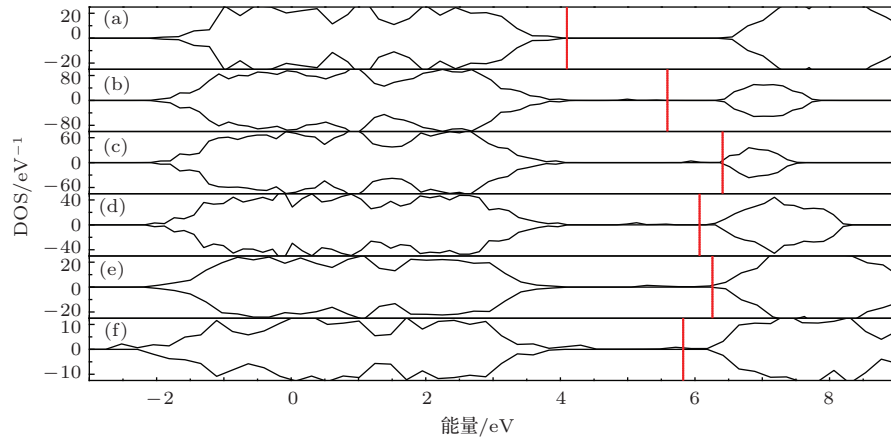


图3 (网刊彩色) (a), (b), (c), (d), (e), (f) 掺杂 (Nb) 浓度分别为 0%, 1.56%, 2.08%, 3.13%, 6.25%, 12.5% 的金红石相 Nb:TiO₂ 的态密度图 (红色虚线代表费米能级)

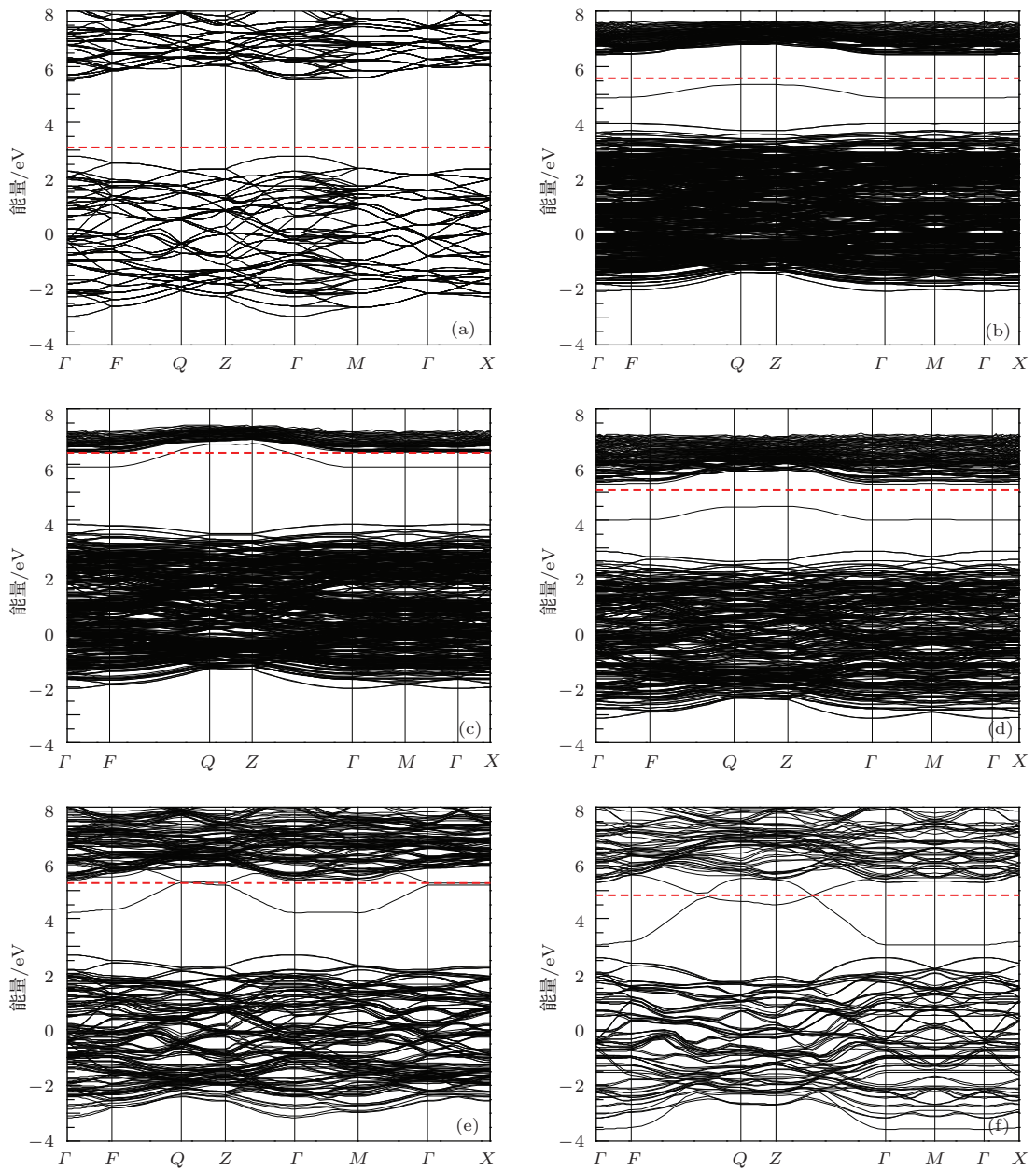


图4 (网刊彩色) (a), (b), (c), (d), (e), (f) 掺杂 (Nb) 浓度分别为 0%, 1.56%, 2.08%, 3.13%, 6.25%, 12.5% 的金红石相 Nb:TiO₂ 的能带结构图 (红色虚线代表费米能级)

表4 不同掺杂浓度金红石相Nb:TiO₂的有效质量

	未掺杂	Nb:TiO ₂ (1.56 %)	Nb:TiO ₂ (2.08 %)	Nb:TiO ₂ (3.13 %)	Nb:TiO ₂ (6.25 %)	Nb:TiO ₂ (12.5 %)
m_{xx}^*/m_0	0.91	1.42	∞	4.82	1.54	0.98
m_{yy}^*/m_0	0.91	1.57	∞	3.85	1.54	0.98
m_{zz}^*/m_0	0.86	0.87	0.59	∞	0.50	0.84

5 Bader 电荷

表5和表6分别为Bader电荷分析结果. Bader布居电荷^[26-28]绝对值大小表示元素的化合价, 尽管本身的绝对值大小没有太大的实际意义, 但其相对大小却能在一定程度上反应原子的电荷得失数目情况. 由表5可知, 纯锐钛矿相TiO₂中Ti原子和O原子的化合价分别为+2.43 e和-1.22 e, 均比两元素正常的离子价态+4 e, -2 e的绝对值小, 这是因为TiO₂中的Ti—O键既有一部分共价键成分也有一部分离子键成分. Nb:TiO₂相比TiO₂, Ti原子和O原子的平均价态几乎不变, 但Nb原子的价态均比Ti高, 说明Nb:TiO₂中, Nb原子比Ti原子多失去电子, 这是由于Nb(4d⁴5s¹)比Ti(3d²4s²)原子价电子总数多, 因而Nb原子能够在电离时产生比Ti原子更多的电子. 对比不同掺

杂浓度的锐钛矿相Nb:TiO₂中Nb原子的价态可知, 随着掺杂浓度的提高Nb原子的价态总体上降低, 这是由于杂质浓度的提高抑制了杂质原子的电离. 掺Nb浓度为2.08%的锐钛矿相Nb:TiO₂反常, 此浓度下的Nb原子电荷绝对值比浓度为1.56%时大, 这与图2中的能带图的反常是对应的. 表6即为金红石相Nb:TiO₂的Bader布居电荷计算结果, 金红石相Nb:TiO₂中Ti原子和O原子价态与锐钛矿相Nb:TiO₂计算值相差不大, 但其中的Nb原子的化合价总体比锐钛矿相中的略小, 这说明在锐钛矿相中Nb原子的电离率总体上比金红石相Nb:TiO₂的大. Nb原子价态随掺杂浓度的变化规律也与锐钛矿相的类似, 掺Nb浓度为2.08%时Bader电荷出现反常, 此浓度下的Nb原子电荷绝对值比浓度为3.13%时小, 与金红石相Nb:TiO₂能带图结果是对应的.

表5 锐钛矿相Nb:TiO₂ Bader 电荷计算结果

	未掺杂	Nb:TiO ₂ (1.56 %)	Nb:TiO ₂ (2.08 %)	Nb:TiO ₂ (3.13 %)	Nb:TiO ₂ (6.25 %)	Nb:TiO ₂ (12.5 %)
O/e	-1.22	-1.22	-1.21	-1.21	-1.22	-1.22
Ti/e	2.43	2.43	2.42	2.41	2.41	2.40
Nb/e		2.81	2.86	2.78	2.74	2.72

表6 金红石相Nb:TiO₂ Bader 电荷计算结果

	未掺杂	Nb:TiO ₂ (1.56 %)	Nb:TiO ₂ (2.08 %)	Nb:TiO ₂ (3.13 %)	Nb:TiO ₂ (6.25 %)	Nb:TiO ₂ (12.5 %)
O/e	-1.21	-1.22	-1.22	-1.22	-1.22	-1.22
Ti/e	2.43	2.42	2.43	2.42	2.42	2.41
Nb/e		2.84	2.67	2.83	2.67	2.62

6 电荷密度图与ELF分析

图5和图6所示分别为金红石相和锐钛矿相Nb:TiO₂的电荷密度图和电子局域函数图(ELF). 电荷密度图中原子周围的曲线即为电荷密度等高

线, 原子周围的曲线越密集则电荷密度越高; 电子局域函数图则能反应原子周围的电荷局域程度^[29], 红色表示电荷处于完全局域状态, 蓝色表示电子处于完全离域化状态或者没有电子分布. 绿色处于两者之间, 代表此处分布有自由电子气. 由

图5(a)—(f)可知, Nb原子周围的电荷分布与Ti原子几乎相同, 这也解释了为什么Nb易在TiO₂中达到较高的掺杂浓度^[25]. 由图5(g)—(l)可知, 在锐钛矿相Nb:TiO₂中, Nb附近电子电子气主要分布在Nb原子周围(Nb原子掺杂为2.08%时除外), 随着掺杂浓度的升高, Nb周围的电荷局域化程度呈增大趋势, 即随Nb掺杂浓度的增大, Nb周围电子的离域化程度减弱. Nb原子掺杂为2.08%时反常, 此时电子气主要分布在Nb原子*a(b)*方向最近邻的Ti原子上, 因而Nb原子周围的电荷的离域化程度更大, 比Nb原子掺杂浓度为1.56%时要大. Nb原子周围的电荷离域化程度与Bader电荷分析结果符合. 由图6(a)—(f)可得, 在金红石相Nb:TiO₂中Nb原子周围的电荷密度分布和也Ti原子几乎相同. 结合图6(g)—(l)结果可知, 在金红石相Nb:TiO₂中Nb原子周围都分布有电子, 随着Nb掺杂浓度的升高, 电子的局域化程度大致呈增大的趋势. 掺杂浓度为2.08%时, Nb原子周围电荷局域化程度比掺杂浓度为3.13%时大, 这和Bader计算结果也是符合的.

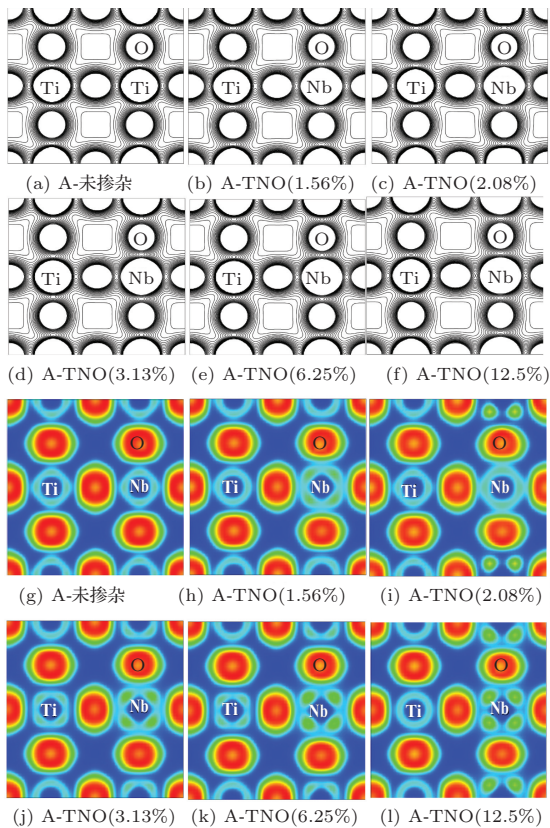


图5 (网刊彩色) (a)—(f)和(g)—(l)掺杂(Nb)浓度分别为0%, 1.56%, 2.08%, 3.13%, 6.25%, 12.5%的锐钛矿相Nb:TiO₂的电荷密度图和电子局域函数图(等高线间距为0.05 e/Å³)

两相的电荷密度分布和电子局域密度函数结果说明Nb原子易在TiO₂中达到较高掺杂浓度, 随着掺杂浓度的提高, Nb原子周围的电子气的局域化大致呈增强的趋势, 说明Nb原子掺杂浓度越高, 电子离化率降低. 在锐钛矿相Nb:TiO₂中, 掺杂浓度为2.08%时电荷的离域化程度最大, 对应的Nb原子的Bader电荷最大. 同样在金红石相Nb:TiO₂中, 掺Nb浓度为2.08%时, Nb原子周围的电荷局域化呈反常, 其电荷局域化程度比掺杂浓度为3.13%时大, 对应的Bader电荷也比掺杂浓度为3.13%时小. 对比两相的ELF图结果可以看到, 在金红石相的Nb原子周围的电荷的局域化程度更大, 即电离率更低. 以上分析都和Bader分析结果是一致的.

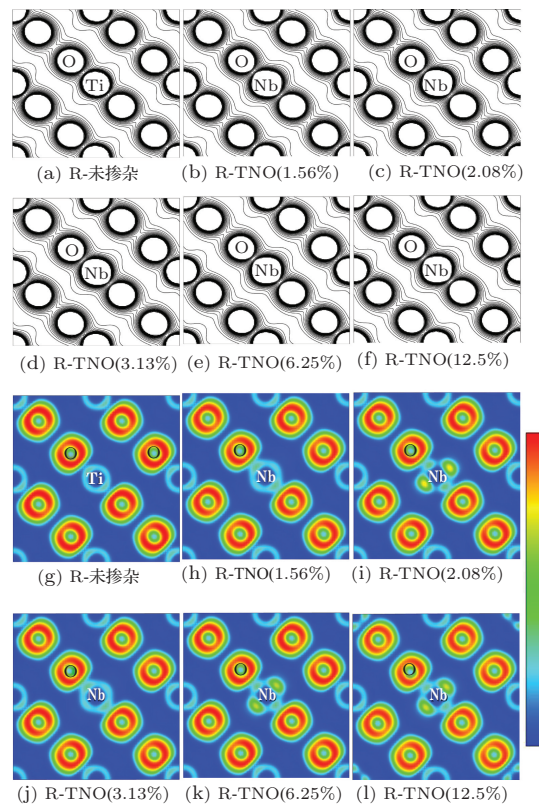


图6 (网刊彩色) (a)—(f)和(g)—(l)掺杂(Nb)浓度分别为0%, 1.56%, 2.08%, 3.13%, 6.25%, 12.5%的金红石相Nb:TiO₂的电荷密度图和电子局域函数图(电荷密度图等等高线间距为0.05 e/Å³)

7 形成能计算

为考察锐钛矿相和金红石相Nb:TiO₂的稳定性随掺杂浓度的变化, 本文依据如下原子化学势计算公式得出了不同掺杂浓度下Nb:TiO₂的形成能

$$E_f = E_{\text{tot}}(\text{Nb-doped})$$

$$- [E_{\text{tot}}(\text{pure}) + \mu_{\text{Nb}} - \mu_{\text{Ti}}], \quad (1)$$

其中 $E_{\text{tot}}(\text{Nb-doped})$ 为包含 Nb_{Ti} 的超晶胞的总能, $E_{\text{tot}}(\text{pure})$ 为理想超晶胞的总能, μ_{Nb} 、 μ_{O} 和 μ_{Ti} 分别为 Nb, O 和 Ti 原子的化学势. 应当注意的是形成能并非固定数值而是依据于生长条件区分为富钛 (Ti-rich)、富氧 (O-rich) 或者介于其中. 在富钛条件下, Ti 和 O 原子易形成 Ti_2O_3 相, 因而在计算锐钛矿相 (金红石相) 中 μ_{Ti} 和 μ_{O} 时需要考虑锐钛矿相 (金红石相) 和 Ti_2O_3 两相的生成 [30]. 即

$$\mu_{\text{Ti}} + 2\mu_{\text{O}} = \mu(\text{TiO}_2), \quad (2)$$

$$2\mu_{\text{Ti}} + 3\mu_{\text{O}} = \mu(\text{Ti}_2\text{O}_3). \quad (3)$$

图 7(a) 为锐钛矿相 TiO_2 和 Ti_2O_3 分别处于平衡条件下 μ_{Ti} 随 μ_{O} 变化的曲线: 纯锐钛矿相与 Ti_2O_3 交点为 M(-8.74, -9.35), 易知只有当 $\mu_{\text{Ti}} \leq -9.35$ eV 时, 锐钛矿相才能稳定存在, 故在富钛条件下取 $\mu_{\text{Ti}} = -9.35$ eV, $\mu_{\text{O}} = -8.74$ eV. 在富氧条件下, μ_{O} 取自基态氧分子的能量, $\mu_{\text{O}} = 1/2\mu(\text{O}_2) = -4.36$ eV, μ_{Ti} 由 (2) 式得到,

$\mu_{\text{Ti}} = -18.10$ eV. 同理对于金红石相在富钛条件下取 $\mu_{\text{Ti}} = -9.62$ eV, $\mu_{\text{O}} = -8.55$ eV, 在富氧条件下, $\mu_{\text{Ti}} = -18.01$ eV, $\mu_{\text{O}} = -4.36$ eV. μ_{Nb} 取自金属 Nb 原子, $\mu_{\text{Nb}} = -11.16$ eV. 在不同气氛下, 不同掺杂浓度锐钛矿相和金红石相 Nb:TiO₂ 的形成能结果分别如表 7 和表 8 所示. 在富钛条件下, 锐钛矿相 Nb:TiO₂ 的形成能在 0.9—1.27 eV 范围内, 在富氧条件下在 -7.85—-7.48 eV 范围内. 富钛条件下金红石相 Nb:TiO₂ 的形成能在 0.84—0.98 eV 范围内, 富氧条件下在 -7.55—-7.40 eV 范围内变化, 由上述结果可知金红石相 Nb:TiO₂ 形成能数值大小与锐钛矿相 Nb:TiO₂ 差不多. 同时可以看出, 从热力学角度上讲, 在富氧条件下, Nb 原子掺杂的 TiO₂ 在热力学上是稳定的, 即富氧条件有利于 Nb 原子的引入, 而在富钛条件下不利于 Nb 原子的掺杂. 对于金红石相和锐钛矿相 Nb:TiO₂ 不管是在贫氧条件还是在富氧条件下, 随着 Nb 原子掺杂浓度的提高, 形成能均增大, Nb 原子越不容易引入.

表 7 不同掺杂浓度下锐钛矿相 Nb:TiO₂ 的形成能结果

	未掺杂	Nb:TiO ₂ (1.56 %)	Nb:TiO ₂ (2.08 %)	Nb:TiO ₂ (3.13 %)	Nb:TiO ₂ (6.25 %)	Nb:TiO ₂ (12.5 %)
Ti-rich/eV	0	0.90	0.95	1.07	1.14	1.27
O-rich /eV	0	-7.85	-7.80	-7.68	-7.62	-7.48

表 8 不同掺杂浓度下金红石相 Nb:TiO₂ 的形成能结果

	未掺杂	Nb:TiO ₂ (1.56 %)	Nb:TiO ₂ (2.08 %)	Nb:TiO ₂ (3.13 %)	Nb:TiO ₂ (6.25 %)	Nb:TiO ₂ (12.5 %)
Ti-rich/eV	0	0.84	0.83	0.89	0.94	0.98
O-rich/eV	0	-7.55	-7.55	-7.50	-7.44	-7.40

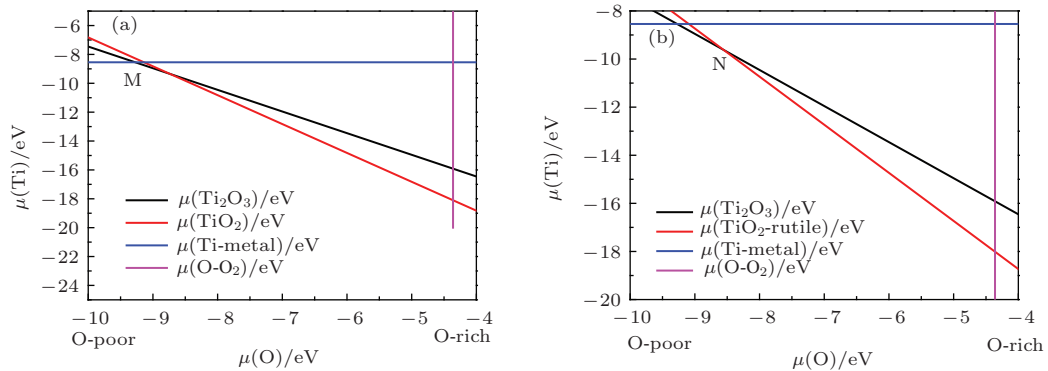


图 7 (a) 为纯锐钛矿相 TiO_2 和 Ti_2O_3 在平衡状态下生长时, Ti 原子化学势 (μ_{Ti}) 随 O 原子化学势 (μ_{O}) 变化的曲线; (b) 为纯金红石相 TiO_2 和 Ti_2O_3 在平衡状态下生长时, μ_{Ti} 随 μ_{O} 变化的曲线

8 结 论

采用GGA和GGA+ U 相结合的方法研究了不同晶相和掺杂浓度Nb:TiO₂晶体结构、电子结构和稳定性,解释了一些实验现象并对其导电机理作了一定解释.

结果表明锐钛矿相Nb:TiO₂为简并半导体型能带结构,呈类金属导电机理,掺杂浓度越高材料的简并程度越高.在锐钛矿相Nb:TiO₂中有效质量各向异性显著,可通过在薄膜生长过程中控制晶粒(001)晶向的取向生长来增强薄膜的导电性.金红石相Nb:TiO₂呈半导体导电机理.金红石相Nb:TiO₂中有效质量各向异性不明显.掺杂浓度的变化对两相Nb:TiO₂的载流子有效质量影响不大,即掺杂浓度的增大可能对Nb:TiO₂的迁移性质影响不大.在Nb:TiO₂中Nb原子能够比Ti原子在电离时产生更多的电子.掺杂越高材料的电离率越低.总体上看金红石相Nb:TiO₂中Nb原子的电离率比锐钛矿相Nb:TiO₂低.以上结果说明锐钛矿相Nb:TiO₂适合用作TCO材料,而金红石相Nb:TiO₂则不适合.形成能计算结果显示在富钛条件下不利于Nb原子的掺杂,富氧条件有利于Nb原子的引入,掺杂浓度的越高Nb原子越不容易掺杂.

因此,本文清楚地揭示了Nb:TiO₂的晶体结构和电学性质受到掺杂浓度和晶相的影响,同时Nb原子掺杂的难易程度强烈地依赖于掺杂浓度这一结论.但两相Nb:TiO₂掺杂浓度为2.08%时的情况仍有待于进一步的研究.

参考文献

- [1] Furubayashi Y, Hitosugi T, Yamamoto Y, Inaba K, Kinoda G, Hirose Y, Shimada T, Hasegawa T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 252101
- [2] Gillispie M A, Hest M F A M, Dabney M S, Perkins J D, Ginley D S 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 033125
- [3] Zhang S X, Kundaliya D C, Yu W, Dhar S, Young S Y, Salamanca-Riba L G, Ogale S B, Vispute R D, Venkatesan T 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 013701
- [4] Song C L, Yang Z H, Su T, Wang K K, Wang J, Liu Y, Han G R 2014 *Chin. Phys. B* **23** 057101
- [5] Zhang B, Wang W L, Niu Q L, Zou X S, Dong J, Zhang Y 2014 *Acta. Phys. Sin.* **63** 068102 (in Chinese) [张彬, 王伟丽, 牛巧丽, 邹贤邵, 董军, 章勇 2014 物理学报 **63** 068102]
- [6] Zhang R S, Liu Y, Teng F, Song C L, Han G R 2012 *Acta. Phys. Sin.* **61** 017101 (in Chinese) [章瑞铄, 刘涌, 滕繁, 宋晨路, 韩高荣 2012 物理学报 **61** 017101]
- [7] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [8] Morgan B J, Scanlon D O, Watson G W 2009 *J. Mater. Chem.* **19** 5175
- [9] Yang K S, Dai Y, Huang B B 2009 *Chem. Phys. Chem.* **10** 2327
- [10] Zhou T G, Liu Z Q, Zuo X 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 047503
- [11] Zahid A, Iftikhar A, Banaras K, Imad K 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 047504
- [12] Xu G G, Wu J, Chen Z G, Lin Y B, Huang Z G 2012 *Chin. Phys. B* **21** 097401
- [13] Guo Y, Ai J J, Gao T, Ao B Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 057103
- [14] Zhang W and Tong P Q 2013 *Chin. Phys. B* **22** 066201
- [15] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [16] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [17] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mat. Sci.* **6** 15
- [18] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [19] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [21] Cococcioni M, de Gironcoli S 2005 *Phys. Rev. B* **71** 035105
- [22] Janotti A, Segev D, Van de Walle C 2006 *Phys. Rev. B* **74** 045202
- [23] Abrahams S C, Bernstein J L 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 3206
- [24] Kamisaka H, Hitosugi T, Suenaga T, Hasegawa T, Yamashita K 2009 *The J. Chem. Phys.* **131** 034702
- [25] Sheppard L, Bak T, Nowotny J, Sorrell C C, Kumar S, Gerson A R, Barnes M C, Ball C 2006 *Thin Solid Films* **510** 119
- [26] Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H 2006 *Comput. Mater. Sci.* **36** 254
- [27] Tang W, Sanville E, Henkelman G 2009 *J. Phys.-Condens. Mat* **21** 084204
- [28] Sanville E, Kenny S D, Smith R, Henkelman G 2007 *J. Comput. Chem.* **28** 899
- [29] Becke A D, Edgecombe K E 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 5397
- [30] Na P S, Smith M F, Kim K, Du M H, Wei S H, Zhang S B, Limpijumnong S 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125205

Investigation on the electrical properties of anatase and rutile Nb-doped TiO₂ by GGA(+U)*

Yang Zhen-Hui Wang Ju Liu Yong Wang Kang-Kai Su Ting Guo Chun-Lin
Song Chen-Lu[†] Han Gao-Rong

(State Key Laboratory of Silicon Materials and Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 6 March 2014; revised manuscript received 22 April 2014)

Abstract

Crystal structure, electronic properties, and stability of anatase and rutile Nb-doped TiO₂ (Nb:TiO₂) compounds with different doping concentrations are studied by the combination of GGA and GGA+*U* methods within the density functional theory based first-principle calculation. And the main research work and contents are listed as follows: The anatase Nb:TiO₂ appears as a degenerated semiconductor which behaves as an intrinsic metal. Its metallic property arises from Nb substitution into the Ti site, providing electrons to the conduction band. In contrast, the rutile Nb:TiO₂ shows insulating behaviors. Ionization efficiency of Nb in anatase Nb:TiO₂ is higher than that in rutile. We expect that anatase Nb:TiO₂ is a potential material for transparent conducting oxide (TCO) while rutile Nb:TiO₂ is not. The doped systems show different electronic characteristics, such as band structure, Fermi energy, and effective mass of carriers at different doping levels. In higher dopant concentration n_{Nb} , the ionization efficiency decreases slightly. Calculated defect-formation energy shows that Ti-rich material growth conditions are not in favor of the introduction of Nb while Nb can be easily doped in Nb:TiO₂ under O-rich growth conditions. Nb dopant is difficult to be doped at higher doping level for both anatase and rutile Nb:TiO₂.

Keywords: first principle calculation, electronic structure, stability, Nb:TiO₂

PACS: 71.15.-m, 71.15.Mb, 81.05.-t

DOI: 10.7498/aps.63.157101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51002135, 51172200), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. 2013QNA4011).

[†] Corresponding author. E-mail: songcl@zju.edu.cn