

锐钛矿型 TiO₂空位缺陷性质的第一性原理研究*

冯庆

(重庆师范大学 物理学与信息技术学院, 重庆 400047)

摘要 近年来运用减小 TiO₂ 禁带宽度的方法来提高 TiO₂ 的活性在实验上被广泛研究。本文运用基于局域密度泛函和赝势的第一性原理方法研究了锐钛矿相 TiO₂ 点空位缺陷性质和在具有点空位缺陷情况下的晶体结构、能带结构与态密度状况。分析发现缺陷使晶体结构发生畸变, 近邻缺陷氧原子有靠近氧空位而远离钛空位的趋势, 而近邻缺陷钛原子有靠近钛空位而远离氧空位的趋势, 氧空位缺陷使费米能级升高大约 2.6 eV 而钛空位缺陷使费米能级降低, 并在价带顶部产生一个与价带顶能量相差约 0.25 eV 的杂质能级。结果表明, 氧空位使导带变宽是 n 型杂质而钛空位使导带变窄是 p 型杂质, 氧空位附近多余电子的主要贡献在价带, 引起电荷布居数变化并改变了晶体中电子局域化运动的性质。

关键词 锐钛矿; TiO₂; 点缺陷; 第一性原理

中图分类号: O469

文献标识码: A

文章编号: 1672-6693(2009)01-0078-04

TiO₂ 是一种 n 型宽禁带金属氧化物半导体, 是一种具有良好物理化学性质的多功能材料, 其有效的光催化和气敏传感特性在实验上受到越来越多的重视。TiO₂(晶格参数见表 1)通过溶胶-凝胶^[1]、溅射^[2]、化学气相沉积^[3,4]等制备方法在气敏传感器^[5]、太阳能电池、光催化涂层、电容器、介电材料、表面涂层及亲水材料等方面有着广泛应用, 并且应用前景非常广阔。在理论分析方面, 也通过不同的近似方法对 TiO₂ 的表面结构性质^[6-7]、杂质^[8]、缺陷以及晶体-气体表面反应机理有不同的模拟计算。由于半导体的诸多性质取决于价带顶和导带底的电子状态以及其中的载流子分布, 因此带隙的大小、能带极值的对称性和电子密度分布便成为半导体材料最关注的问题之一。TiO₂ 点缺陷, 特别是空位点缺陷是三维周期性晶体最常见的一种缺陷形式, 这种存在的不饱和氧或钛元素对材料的宏观特性起着重要的作用。在通常的生长条件下, TiO₂ 的氧是不足的, 以 TiO_{2-x} 的形式存在, X 的典型数值是小于 0.008, TiO₂ 的相变图表明有 Magneli 相存在, Magneli 相即是指组成为 Ti_nO_{2n-1} (n = 4, 5, 6, 7, ...) 的非化学计量系数比的锐钛矿相或金红石相。材料中的缺陷结构决定了这种非化学计量比的 TiO₂ 的光学、电学性质。氧空位和钛空位缺陷将引起对分子吸附的

结合能量改变, 因此对点缺陷中电子结构的研究, 将对理解 TiO₂ 材料特性起重要的作用。锐钛矿型 TiO₂ 晶体(图 1)能隙大小达到 3.2 eV, 使得它在紫外光照射下才显示出活性, 而通过改善晶体内载流子性质, 使其在可见光下发挥出良好的性能就具有特别的意义。因此, 本文将利用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 对锐钛矿型 TiO₂ 的空位点缺陷进行研究, 探讨空位点缺陷对电子状态密度分布、能带结构、布居数分布的影响, 为实验研究提供理论依据。

表 1 TiO₂ 的晶体结构

TiO ₂	晶系	空间群	晶胞参数/nm	密度/(g · cm ⁻³)
锐钛矿	四方	C _{4h} ¹⁰ —I4 ₁ /amd	a = 0.379 , c = 0.951	3.89
金红石	四方	D _{4h} ¹⁴ —P4 ₂ /mmm	a = 0.495 , c = 0.296	4.25
板钛矿	斜方	D _{2h} ¹⁵ —pbca	a = 0.915 , b = 0.545 , c = 0.514	4.13

1 计算方法

本文中采用 MS 中的 CASTEP 软件包进行计算, 其计算步骤概括为 3 步: 首先是建立周期性的目标物质的晶体; 其次, 对建立的结构进行优化, 包括体系电子能量的最小化和几何结构稳定化; 最后是

* 收稿日期 2008-10-16 修回日期 2008-11-13

资助项目: 重庆师范大学科研基金(No. 05XSY003)

作者简介: 冯庆, 男, 博士研究生, 讲师, 研究方向为半导体功能材料。

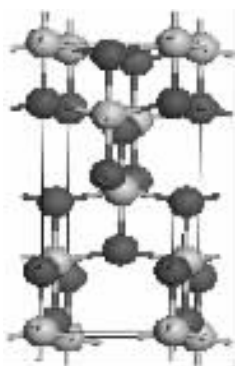


图1 锐钛矿相 TiO_2 的晶体结构

计算性质,包括体系能量、电子密度分布、能带结构和电子布居分析等。CASTEP 是基于局域密度泛函理论(DFT),离子实与价电子之间相互作用采用赝势表示,超级晶胞采用周期性的边界条件,用平面波基组描述体系电子的波函数;采用FFT对体系的哈密顿量进行数值化计算;体系电子自洽能量最小化采用迭带计算的方式。依据Bloch定理,周期性结构中的每个电子波函数可以表示为一个波函数与晶体周期部分乘积的形式,可以用晶体倒易点阵矢量为波矢的一系列分离平面波函数来展开。这样每个电子波函数就是平面波和极大简化Kohn-Sham方程。这样动能是对角化的,与各种势函数可以表示为相应得Fourier形式,同时也可以方便地计算出原子位移引起的整体能量的变化。但是,在人为建立缺陷时必须使缺陷之间的距离足够远,这样才可以避免由于周期性结构的复制,缺陷之间的具有相互作用而影响计算结果。

本文中运用第一性原理,计算 TiO_2 的氧空位和钛空位,从而解释在点缺陷周围原子的位置变化及电子结构的特征,且通过从超级原胞中取出一个氧原子的办法来构造该杂质形式。因为周期性边界条件的影响,使缺陷将在晶格结构中复制,所以必须确定超级原胞的尺度是否会影响计算结果,如果直接在一个 $1 \times 1 \times 1$ 的原胞中引入空位杂质缺陷,那么相当于 TiO_{2-x} 中 x 等于0.5,这样的计算结果无太大实际研究和应用意义,原因是首先杂质与杂质之间的距离不能忽略,杂质之间的相互关联影响将会使计算结果超过误差极限,其次这种办法引入杂质使掺杂浓度过高,无实际指导意义。

2 模型建立与计算结果

在锐钛矿相 TiO_2 晶体 $2 \times 2 \times 1$ 超级原胞中,构建一个氧空位或钛空位,相应的空位浓度为

0.020 8。图2a和2b中所示即为在锐钛矿相 TiO_2 晶体 $2 \times 2 \times 1$ 超级原胞中,构建一个浓度为0.020 8的氧空位或钛空位的超晶胞模型图。

计算采用CASTEP程序,参数设置如下:选择局域密度近似(LDA)下的CA-PZ局域泛函来描述交换关联能,这是Perdew和Zunger将Ceperley和Alder数值化结果进行了参数拟合,交换-相关泛函的定域表示形式是目前较为准确的一种表述。使用超软赝势方法来描述电子-离子相互作用,平面波截止能均取为400 eV,使能量收敛至 2×10^{-5} eV/原子以内,原子受力不超过0.5 eV/nm,第一布里渊区按 $3 \times 7 \times 3$ 进行分格,最大迭代循环次数为100次,所有的电子结构等都是在相应的晶体结构优化基础上计算得到的。

对存在氧空位缺陷的 TiO_2 优化弛豫后,原子位置变化趋势如图2a所示,圆圈代表氧空位,箭头表明近邻原子的移动变化趋势,可以看出,近邻氧原子有靠近氧空位的趋势,而近邻钛原子则是远离氧空位的趋势。由于晶格中的氧原子带负电,氧空位的引入相当于引入一个带正电的点缺陷,从而吸引周围带负电的氧原子而排斥带正电的钛原子。对存在钛空位缺陷的 TiO_2 优化弛豫后,原子位置变化趋势如图2b所示,圆圈代表钛空位,箭头表明近邻原子的移动变化趋势,可以看出,钛空位周围的氧原子都有远离钛空位的趋势。这种情况刚好与氧空位相反,钛空位带负电,排斥周围带负电的氧原子。

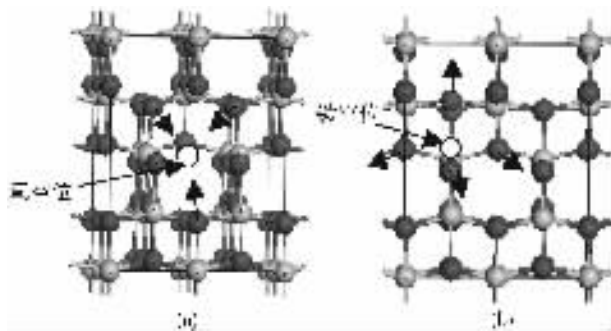


图2 含有一个氧空位或钛空位的 TiO_2 锐钛矿相 $2 \times 2 \times 1$ 超级原胞几何优化后结构示意图

为了进一步理解 TiO_2 及其存在空位情况下电子的导电机理,笔者重点将超级原胞为 $2 \times 2 \times 1$ 的 TiO_2 存在空位前后的能带与态密度图进行对比分析。能带结构如图3a、3b和3c所示。通过对比掺杂前后的能带结构,可以发现图3b中导带底出现了一条新能级,分析得出这是因为氧空位缺陷的引入,由于氧空位的出现,使得费米能级由价带顶部移动

到了导带底部,使晶体由 p 型导电变成了 n 型导电,改变了导带类型,费米能级上移了约 2.6 eV;图 3c 中在价带顶出现了 3 条新能级。这些新的、比较窄的能级是由于钛空位缺陷的引入所产生的缺陷能级,并且费米能级向下移动,已进入价带,这是明显的 p 型杂质形式。与能带结构相对应的态密度如图 4a、4b 和 4c 所示。

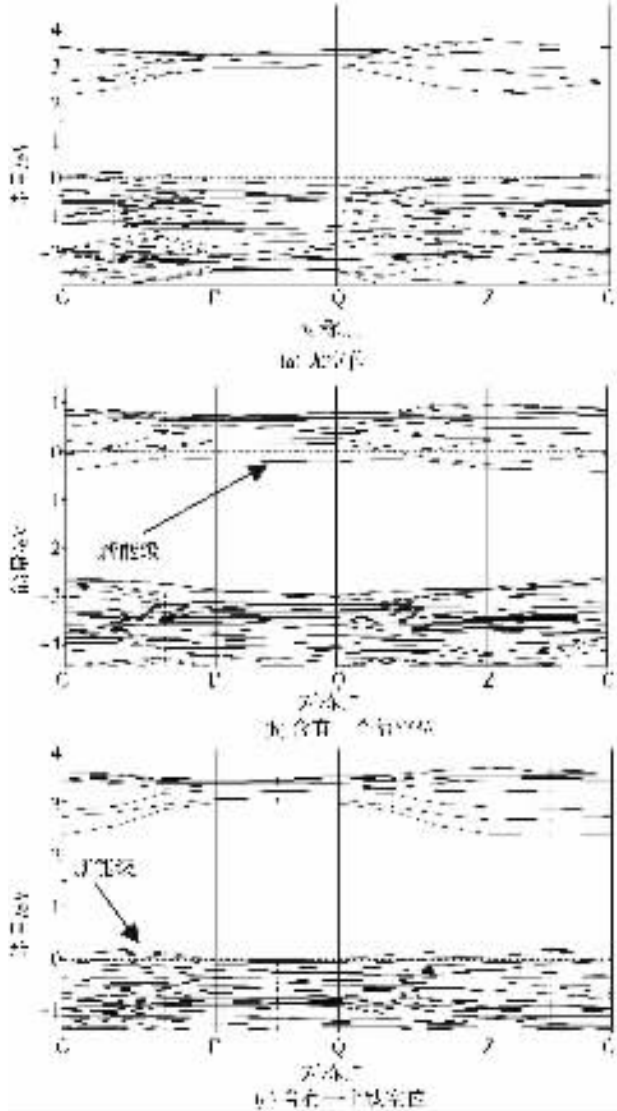


图 3 锐钛矿相 TiO₂ 无空位、含有一个氧空位以及含有一个钛空位时 2×2×1 超级原胞的能带结构

3 结论

本文中利用基于密度泛函理论的第一性原理方法,采用 CASTEP 程序,在局域密度近似下,计算了锐钛矿相 TiO₂ 掺杂前后的电子结构,对比分析了产生空位缺陷前后的能带结构的变化、费米能级的移

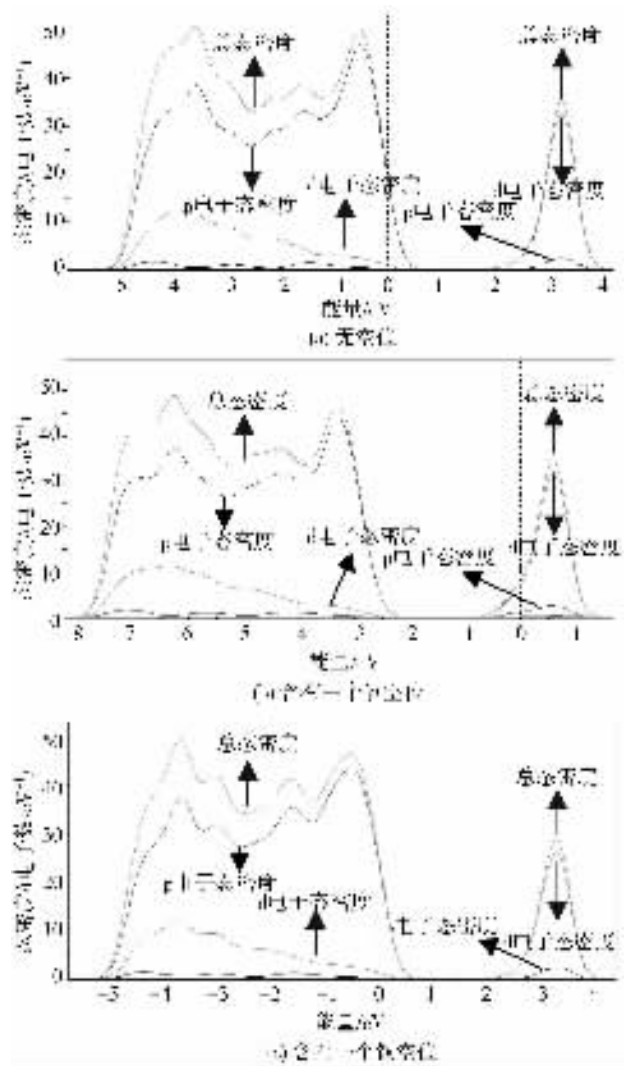


图 4 锐钛矿相 TiO₂ 超级原胞无空位、含有一个氧空位以及含有一个钛空位时的态密度

动和轨道上电子的占据数情况。结果表明,在锐钛矿相 TiO₂ 晶体中构建氧空位后,费米能级明显向上移动到导带底部,上移了 2.6 eV,从而使 TiO₂ 呈现 n 型导电性质,结构变化及电荷布居数分析都表明,氧空位周围的氧原子负电性增强。而构建钛空位时,费米能级移动很小,但在价带顶部产生了一个新的杂质能级,其位置约在费米能级上方 0.25 eV,该情况下呈现 p 型导电性质,结构变化及电荷布居数分析都表明,钛空位使其周围的钛原子正电性增强。

参考文献:

[1] Garzella C , Comini E , Tempesti E , et al. TiO₂ thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor application[J]. Sens Actuators B , 2000 , 68 : 189-196.
 [2] Chow L L W , Yuen M M F , Chan P C H. Reactive sputtered TiO₂ thin films humidity sensors with negative sub-

- strate bias[J]. *Sens Actuators B* ,2001 ,76 :310-315.
- [3] Kang B C , Lee S B , Boo J H. Growth of TiO₂ thin films on Si(100) substrates using single molecular precursors by metal organic chemical vapor deposition[J]. *Surf Coat Technol* ,2000 ,131 :88-92.
- [4] Wu R J , Sun Y L , Lin C C , et al. Composite of TiO₂ nanowires and nafion as humidity sensor material[J]. *Sens Actuators B* ,2006 ,115 :198-204.
- [5] Skubal L R , Meshkov N K , Vogt M C. Detection and identification of gaseous organics using a TiO₂ sensor[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A* ,2002 ,148 :103-108.
- [6] Cho E , Han S , Ahn H S , et al. First-Principles study of point defects in rutile TiO_{2-x}[J]. *Phys Rev B* ,2006 ,73 :193-202.
- [7] Murugan P , Belosludov R V , Mizuseki H , et al. Electronic and magnetic properties of double-impurities-doped TiO₂ (rutile) : First-principles calculations[J]. *J Appl Phys* ,2006 ,99 :08M105.1-08M105.3.
- [8] Weng H , Dong J , Fukumura T , et al. First principles investigation of the magnetic circular dichroism spectra of Co-doped anatase and rutile TiO₂[J]. *Phy Rev B* ,2006 ,73 :121201.

First-principles Study of Point Defects in Anatase TiO₂

FENG Qing

(College of Physics and Information Technology , Chongqing Normal University , Chongqing 400047 , China)

Abstract : Recently the way of reducing the TiO₂ band gap to enhance the activity of TiO₂ has widely been investigated. In this paper the property of point defects in anatase TiO₂ is investigated and the character of band structure and density of states is analyzed by using first-principle pseudopotential calculations based on density-functional theory(DFT). It is discovered that the crystal structure was changed due to pulling into vacancy ; the nearby oxygen atom has the trend of closing to the oxygen vacancy and keeping off the titanium vacancy , whereas the nearby titanium atom has the trend of closing to the titanium vacancy and keeping off the oxygen vacancy. Oxygen vacancy makes Fermi energy rise about 2.6 eV and titanium vacancy makes Fermi energy go down. A defect level appears in the gap about 0.25 eV above the top of valence band due to titanium vacancy. Theoretical results show that oxygen vacancy causing conduction band wider is n-type impurity and titanium vacancy causing conduction band narrower is p-type impurity ; the redundant electrons near-by oxygen vacancy contributed to valence band , which causes the change of the electric populations and alters the local motional property of electrons.

Key words : anatase ; TiO₂ ; point defects ; first-principle theory

(责任编辑 方 兴)