

# 锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 面本征点缺陷的理论研究\*

马新国 江建军† 梁 培

(华中科技大学电子科学与技术系, 武汉 430074)

(2007 年 6 月 13 日收到, 2007 年 9 月 13 日收到修改稿)

采用平面波超软赝势方法计算了锐钛矿型  $\text{TiO}_2(101)$  面存在本征空位和间隙点缺陷的几何结构以及缺陷形成能. 首先分析了点缺陷对表面结构的影响, 发现不同类型缺陷导致缺陷周围原子有不同的位移趋势:  $\text{O}$  空位的产生导致空位周围的  $\text{Ti}$  原子向空位外移动,  $\text{Ti}_1$  和  $\text{Ti}_2$  空位的产生均使  $\text{O}_1$  自发地与周围的  $\text{O}$  原子团聚,  $\text{O}_i$  原子易被周围的氧原子吸附而成键, 而  $\text{Ti}_{12}$  缺陷几乎对晶格结构没有产生影响. 对  $\text{TiO}_2(101)$  面上可能出现的几种点缺陷的形成能进行了计算, 结果表明: 在还原性气氛下, 虽然  $\text{Ti}_{12}$  和  $V_{\text{O}1}$  缺陷均容易出现, 但  $\text{Ti}_{12}$  缺陷的形成能比  $V_{\text{O}1}$  缺陷更低, 而在氧化性气氛下, 表面的  $\text{O}_i$  和  $V_{\text{Ti}}$  缺陷较容易出现. 最后, 为了比较各种缺陷结构的稳定性, 还计算了几种典型表面缺陷的形成焓.

关键词: 第一性原理,  $\text{TiO}_2$ , 点缺陷, 表面结构

PACC: 6820, 6170B

## 1. 引 言

$\text{TiO}_2$  是一种重要的宽禁带半导体材料, 因具有独特的物理化学性质而在光催化和染敏太阳能电池、稀磁半导体等领域有广泛应用. 由于  $\text{TiO}_2$  的锐钛矿型比金红石型活性高, 因此在许多实际应用方面, 锐钛矿型可能比金红石型更有效<sup>[1,2]</sup>. 暴露在外的锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  晶体的低指数表面主要有  $(101)$ ,  $(001)$ , 其中  $(101)$  面占该晶体总表面积的 94% 以上, 具有表面能低、结构稳定等特点, 而倍受重视<sup>[3]</sup>. 在我们前期的工作中<sup>[4,5]</sup>, 讨论了无缺陷锐钛矿型  $\text{TiO}_2(101)$  面的原子弛豫及弛豫对电子结构的影响等问题. 然而实际的材料表面往往在溅射和退火后存在各种本征点缺陷(如空位、间隙原子), 它们对材料的输运性质影响甚大<sup>[6]</sup>, 并且它们还会改变  $\text{TiO}_2(101)$  面对小分子(如  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  等)的吸附能力以及结构的稳定性<sup>[7-9]</sup>.

目前对于  $\text{TiO}_2$  表面的点缺陷研究主要集中在金红石型  $\text{TiO}_2(110)$  面<sup>[10-14]</sup>. 运用扫描隧道显微镜 (STM) 等检测手段已经发现在 900 K 的退火温度下

该表面存在比率为 7%—10% 的空位, 这些点缺陷会显著改变了材料表面的物理化学性质<sup>[13,14]</sup>. 与金红石  $\text{TiO}_2(110)$  面比较, 可以期待的是在超高真空的环境下退火处理, 锐钛矿型  $\text{TiO}_2(101)$  面表面低配位的氧原子容易离开晶格位置而形成点缺陷. 但实验已经发现低配位的氧原子形成的空位并不是唯一类型的点缺陷, 并且这些点缺陷的浓度可能小于金红石  $\text{TiO}_2(110)$  面<sup>[15]</sup>. 由于获得符合实验要求的锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  清洁表面十分困难, 以及实验技术本身的限制很难指出缺陷的类型<sup>[16]</sup>, 导致目前对锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  表面的点缺陷研究很少见报道. 运用可靠的理论计算研究晶体表面, 可以提供实验分析技术所不能提供的数据. 平面波超软赝势方法已经被我们成功地用于研究材料的表面的原子结构及电子结构<sup>[4,5]</sup>, 本文将采用同样的计算方法研究锐钛矿型  $\text{TiO}_2(101)$  面点缺陷的形成能以及几何结构.

## 2. 计算方法与物理模型

本文计算采用了基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法, 该方法已被广泛用来研究体相和表面

\* 教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-04-0702), 国家自然科学基金(批准号: 50771047)资助的课题.

† E-mail: jiangjj@mail.hust.edu.cn

原子几何结构及电子结构<sup>[4,5,17-19]</sup>. 交换关联能采用广义梯度近似(GGA)中 PW-91 方案<sup>[20]</sup>. 从表 1 中可以看出, 该方案计算出的  $\text{TiO}_2$  几何结构参数比 PBE<sup>[21]</sup>和 RPBE<sup>[22]</sup>方案更接近实验值<sup>[23]</sup>. 计算中平面波截断能  $E_{\text{cut}}$  取为 380 eV. 自洽场运算中, 应用了 Pulay 密度混合法, 自洽精度设为每个原子能量收敛至  $2.0 \times 10^{-6}$  eV, 原子受力不超过 0.5 eV/nm. 在对模型的结构优化中, 采用了 BFGS 算法, 每个原子能量收敛至  $2.0 \times 10^{-5}$  eV 以内. 第一布里渊区按  $5 \times 5 \times 3$  进行分格. 后面的所有的计算均采用了相同的设置. 本文所有的计算工作采用 CASTEP<sup>[24]</sup> 软件完成.

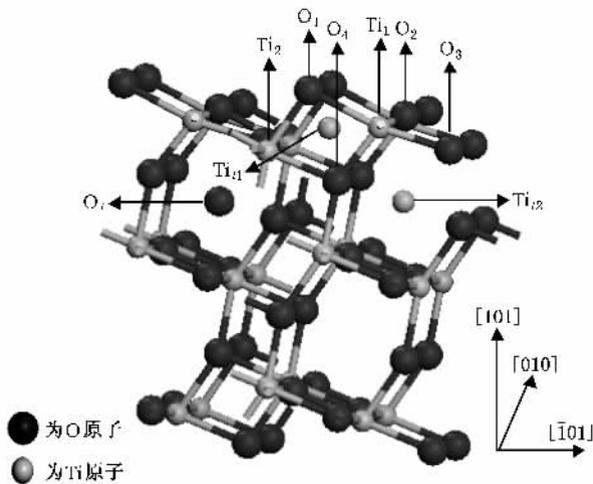


图 1 锐钛矿型  $\text{TiO}_2(101)$  面 18 层原子模型图(其中  $\text{Ti}_{11}$  和  $\text{Ti}_{12}$  为 Ti 间隙原子,  $\text{O}_i$  为 O 间隙原子)

本文工作是在文献 [4,5] 中锐钛矿型  $\text{TiO}_2(101)$  表面模型的基础上考虑表面点缺陷, 即采用 slab 模型模拟半无穷大晶体(表面). 选取真空厚度为 0.8 nm, 以保证上下两层表面之间的作用可以忽略, 表面厚度选取 18 层原子, 其完整表面能收敛度小于  $0.02 \text{ J/m}^2$ <sup>[4]</sup>. 锐钛矿型  $\text{TiO}_2(101)$  面最表层应终止于两配位的 O 原子, 次层为五配位的 Ti 原子. 考虑到实际  $\text{TiO}_2$  表面存在的空位和间隙原子的浓度可能比较低, 为此沿 [010] 方向建立  $2 \times 2$  表面超胞, 降低点缺陷的浓度, 以减小相邻点缺陷间的相互作用. 用该表面超胞模拟有缺陷的表面是足够的<sup>[25]</sup>. 本文模型中的点缺陷是通过在表面上移去或增加原子(Ti 或 O)的方式获得, 分别考虑了 O 空位( $V_{\text{O}}$ ), Ti 空位( $V_{\text{Ti}}$ ), O 间隙( $\text{O}_i$ ), Ti 间隙( $\text{Ti}_i$ )以及不同位置的缺陷结构, 如图 1 所示. 为了节约计算时间, 采用了固

定超胞常数的方法, 仅仅让表面上的 12 层原子层进行弛豫优化.

表 1 几种计算方案分别进行  $\text{TiO}_2$  几何结构参数优化所得到的结果与实验值的比较

方案	$a/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$c/a$
PBE	0.3788	0.9770	2.579
RPBE	0.3802	0.9910	2.607
PW91	0.3784	0.9712	2.566
实验值 <sup>[23]</sup>	0.3782	0.9502	2.512

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 表面原子几何

不同类型的表面点缺陷对周围原子间的作用是不同的, 这些缺陷会影响周围原子位置及周围电子的分布. 表 2 列出了表面空位缺陷导致周围原子的弛豫结果. 对于  $V_{\text{O}1}$  空位缺陷, 弛豫后的总能比未弛豫时要低 0.57 eV; 空位周围的  $\text{Ti}_1$  和  $\text{Ti}_2$  原子向空位外移动的位移较大, 向表面里分别弛豫了 0.0142 和 0.0255 nm, 这主要源于空位上有效的正电荷与邻近的阳离子之间的静电排斥作用, 或者说  $\text{O}_1$  空位的产生使两个 Ti 原子之间失去了屏蔽它们之间排斥作用的原子. 根据原子球内总电荷数和有效离子半径, 即所谓的 Shannon Prewitt 半径,  $\text{Ti}^{4+}$  离子和  $\text{O}^{2-}$  离子的半径分别取为 0.061 和 0.140 nm, 计算了缺陷周围原子的 Mulliken 净电荷布居数. 从表 2 可以看到围绕着  $\text{O}_1$  空位的两个 Ti 原子净布居数分别为 1.23 和 1.15  $e$ , 与产生缺陷前的布居数相比较, 均增加了 0.14  $e$  的电荷, 其他 Ti 原子的电荷改变小于 0.02  $e$ , 这说明空位的产生导致了 Ti 离子周围局部电子密度的增加, Ti 与 O 的键连作用有所增强.

与  $V_{\text{O}1}$  空位缺陷周围的 Ti 原子移动情况相似,  $V_{\text{Ti}}$  空位缺陷上有效的负电荷与周围 O 原子间的静电排斥作用导致周围 O 原子向空位外移动, 其中  $\text{O}_2, \text{O}_3$  原子分别向 [010] 方向移动了 0.042 和 0.026 nm, 而  $\text{O}_1$  原子由于失去  $\text{Ti}_1$  的键连作用, 使  $\text{Ti}_2-\text{O}_4$  达到 0.2979 nm, 而  $\text{O}_1$  向表面里弛豫了近 0.1 nm,  $\text{O}_1$  有填补 Ti 空位的趋势. 此时  $\text{O}_1$  与  $\text{O}_4$  的距离缩短至 0.1334 nm(氧气分子的键长 0.1214 nm), 这说明了还原气氛下失去  $\text{Ti}_1$  原子, 导致表面 O 原子有自发地团聚成氧气分子的趋势. 考

察这些原子的 Mulliken 电荷布居数可以发现,为了达到静电平衡,原子之间的电荷重新分布.  $O_1, O_4$  原子周围的电子显著减少,  $O_1-O_4$  之间的共价特征明显,而  $Ti_2$  原子周围的电子减少,显然与它形成低配位的几何构形有关. 而对  $V_{Ti_2}$  空位结构进行优化,发

现其结构同  $V_{Ti_1}$  空位结构相似. 其中  $O_1$  原子向表面里有较大的弛豫,致使  $O_1$  与  $O_3$  的距离仅仅有 0.1273 nm. 这些说明表面 Ti 原子空位缺陷的出现也会导致表面 O 原子团聚成氧气分子.

表 2 表面空位缺陷导致的周围原子的弛豫(沿 [101] 方向的位移,向上弛豫为正,向下弛豫为负,单位: nm)及空位周围各原子 Mulliken 净电荷布居数(单位: 电量)

表面类型	$O_1$		$O_2$		$O_3$		$O_4$		$Ti_1$		$Ti_2$	
Perfect	0	(-0.59)	0	(-0.73)	0	(-0.70)	0	(-0.64)	0	(1.37)	0	(1.29)
$V_{O1}$	—	—	-0.0009	(-0.74)	0.0227	(-0.69)	0.0140	(-0.68)	-0.0142	(1.23)	-0.0255	(1.15)
$V_{Ti_1}$	-0.1330	(-0.08)	0.0021	(-0.65)	0.0080	(-0.63)	-0.0021	(-0.32)	—	—	-0.0170	(1.41)

对 O 间隙缺陷结构进行研究,发现 O 间隙原子与周围的 O 原子形成了双键(键长为 0.1423 nm),即 O 间隙原子容易吸附在晶格上的 O 位上,并与 Ti 成键,形成  $Ti-O=O$  二聚物,这与文献 [26] 中计算的结果十分相近. 特别值得关注的是  $Ti_{i2}$  间隙原子的出现对结构的影响比较小. 结果显示了  $Ti_{i2}$  间隙原子与周围的最近邻的五个 O 原子之间的距离在 0.1953—0.2138 nm 之间,主晶格结构没有显著变化,因而该缺陷形成能很低. 然而  $Ti_{i1}$  间隙原子存在晶格间隙中,由于其周围最近邻原子均是 Ti,其排斥作用相当大,导致了表面结构显著的扭曲,其总能量比  $Ti_{i2}$  缺陷结构高 1.35 eV,因此该位置的 Ti 间隙缺陷结构是不稳定的.

### 3.2. 点缺陷形成能

与体相结构中点缺陷不同的是研究表面点缺陷不仅要考虑点缺陷类型,还要考虑点缺陷在表面上出现的位置. 为此,分别计算了表面上各种可能出现的点缺陷类型和不同位置点缺陷的形成能. 缺陷形成能定义为<sup>[27]</sup>

$$E_f = E_f(\text{defect}) - E_f(\text{perfect}) + n_O \mu_O + n_{Ti} \mu_{Ti} \quad (1)$$

表 3  $TiO_2(101)$  面各种缺陷形成能(eV)采用克勒格尔-温克的点缺陷符号)

缺陷类型	$V_{O1}$	$V_{O2}$	$V_{O3}$	$V_{O'}$	$V_{O1} - V_{O2}$	$V_{O1} - V_{O3}$	$V_{O1} - V_{O4}$	$V_{Ti_1}$	$V_{Ti_2}$	$Ti_{i1}$	$Ti_{i2}$	$O_i$
氧化性气氛	5.61	6.08	5.82	5.78	12.41	10.90	11.65	2.80	3.58	10.33	8.98	1.70
还原性气氛	0.86	1.33	1.07	1.02	2.91	1.40	2.14	12.30	13.08	0.83	-0.52	6.45

从表 3 可以看出在不同生长气氛下,各种表面缺陷的形成能是明显不同的. 由于表面的存在以及  $TiO_6$  八面体中 Ti—O 键在方向上的差异,导致表面

其中  $E_f(\text{defect})$  为有缺陷的表面总能量,  $E_f(\text{perfect})$  为化学计量比的表面总能量,  $\mu_O, \mu_{Ti}$  分别为 O 和 Ti 原子的化学势,  $n_O, n_{Ti}$  分别为移去或增加原子产生空位和间隙缺陷的数目. 例如  $n_{Ti} = -1, n_O = 0$  表示一个 Ti 原子间隙缺陷;  $n_{Ti} = 1, n_O = 0$  表示一个 Ti 空位缺陷. 为了获得有意义的结果,对  $E_f(\text{defect})$  和  $E_f(\text{perfect})$  的计算均采用了相同的计算参数.

晶体生长时原子的化学势与生长环境中的气氛有关. 因  $\mu_{Ti}$  不能高于 Ti 金属原子的化学势  $\mu_{Ti(\text{bulk})}$ ; 在还原性气氛下生长的  $TiO_2$  满足上限  $\mu_{Ti}^{\text{max}} = \mu_{Ti(\text{bulk})}$ . 同样因  $\mu_O$  不能高于氧气分子中原子的化学势  $\mu_{(O_2)}$ ; 在氧化性气氛下生长的  $TiO_2$  满足上限  $\mu_{O_2}^{\text{max}} = \mu_{(O_2)}$ . 由  $2\mu_O + \mu_{Ti} = E_f(TiO_2)$  可知,  $\mu_{Ti}$  的上限对应  $\mu_O$  的下限,  $\mu_O$  的上限对应  $\mu_{Ti}$  的下限. 为了得到一个  $O_2(g)$  的总能量,将两个氧原子置入一个  $1 \text{ nm}^3$  的立方真空晶胞中,优化后键长为 0.1214 nm,其单点能为 -872.04 eV,该结果与其他理论计算的结果误差小于 0.2%<sup>[25]</sup>. 本文中计算的 Ti 单晶中原子的单点能为 -1606.6 eV. 根据方程 (1) 和极端生长条件下的化学势,表 3 列出了计算出的各种点缺陷形成能.

上的几种氧空位缺陷形成能有所不同. 在 Ti 富的还原性气氛中,暴露在最外面的二配位  $O_1$  原子的空位缺陷形成能较低(0.86 eV). 根据点缺陷形成能越

低,点缺陷越容易出现的规律,可以判断二配位  $\text{O}_i$  原子空位缺陷较容易出现,这与金红石型  $\text{TiO}_2(110)$  面上桥氧原子易形成空位缺陷的情况类似,可能与二配位  $\text{O}_i$  原子形成表面空位时增加的断键较少有关.为什么在实验上锐钛矿型  $\text{TiO}_2(101)$  面的点缺陷浓度低于金红石  $\text{TiO}_2(110)$  面呢?一方面锐钛矿型  $\text{TiO}_2(101)$  面的表面能较低,表面结构比金红石型  $(110)$  面更稳定;另一方面,锐钛矿型  $\text{TiO}_2(101)$  面二配位  $\text{O}_i$  原子的失去导致了一个四配位 Ti 原子的形成,而金红石  $\text{TiO}_2(110)$  面二配位的桥氧原子的失去导致了一个五配位的 Ti 原子的形成<sup>[28]</sup>.因锐钛矿型  $\text{TiO}_2(101)$  面二配位  $\text{O}_i$  原子的失去导致了更多的悬挂键产生,这些更低配位 Ti 阳离子使其结构不及金红石  $\text{TiO}_2(110)$  面稳定<sup>[8]</sup>.  $\text{O}_i$  原子移去后,哪个原子可能成为下一个空位?为此  $\text{O}_i$  原子移去的基础上分别继续移去  $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$  或者  $\text{O}_4$  原子,即形成表面的双空位缺陷.计算结果显示  $V_{\text{O}1} - V_{\text{O}3}$  空位形成能为 1.40 eV,比  $V_{\text{O}1} - V_{\text{O}2}$ 、 $V_{\text{O}1} - V_{\text{O}4}$  的形成能分别低 1.51 和 0.74 eV.很明显  $V_{\text{O}1}$  与  $V_{\text{O}3}$  之间的距离最小,其次是  $V_{\text{O}1}$  与  $V_{\text{O}4}$  距离.可以认为双空位缺陷形成能的大小与空位之间的距离有关.从表 3 中可以看到表面深处的体相中的  $V_{\text{O}}$  缺陷形成能比  $V_{\text{O}2}$ 、 $V_{\text{O}3}$  缺陷形成能要低,表明了表面的 O 空位缺陷容易向体相扩散,这与 Hengerer 等<sup>[29]</sup>用二次电子谱和低能电子衍射实验分析的结果一致.

特别值得关注的是 Ti 间隙缺陷形成能比表面上二配位的  $\text{O}_i$  原子的缺陷形成能更低,说明了 Ti 间隙缺陷更容易出现,这与 Na-Phattalung 等<sup>[26]</sup>研究锐钛矿型体相结构本征缺陷时出现的情况相同.主要源于  $\text{TiO}_6$  八面体之间存在很大的  $V_i$  间隙空间.与金红石型  $\text{TiO}_2$  比较,它的锐钛矿型密度更低,结构中  $V_i$  间隙空间更大,导致有较小离子半径的 Ti 原子因热动力学非平衡很容易进入晶格间隙位置成为间隙原子.然而晶格上的 Ti 原子离开晶格平衡位置形成  $V_{\text{Ti}}$  空位的缺陷形成能相当高,即晶格上 Ti 原子迁移到晶格间隙位置形成 Frenkel 缺陷的过程十分困难.可以猜测间隙中的 Ti 原子主要由表面外扩散而来,Henderson<sup>[30]</sup>在研究金红石  $\text{TiO}_2$  表面也出现类似情况.

在 O 富的氧化性气氛中,计算出的  $\text{O}_i$  缺陷形成能为 1.70 eV,比最低的  $V_{\text{Ti}}$  缺陷形成能 2.80 eV 要

低,说明了表面的  $\text{O}_i$  缺陷比  $V_{\text{Ti}}$  缺陷更容易出现.但是该形成能高于还原气氛中  $\text{Ti}_i$  缺陷和  $V_{\text{O}}$  缺陷形成能.根据缺陷形成能越高,缺陷浓度越低的规律,可以判断在氧化性气氛下形成  $\text{O}_i$  缺陷和  $V_{\text{Ti}}$  缺陷的浓度要比还原气氛下形成  $\text{Ti}_i$  缺陷和 O 空位缺陷的低得多.实验表明:锐钛矿型  $\text{TiO}_2(101)$  面上的点缺陷很大程度影响该表面的活性,缺陷浓度越低,表面活性越差.表面的  $V_{\text{Ti}}$  缺陷和  $\text{O}_i$  在晶体中是受主中心的作用,也是将  $\text{H}_2\text{O}$  氧化为  $\text{H}_2\text{O}_2$  过程的活性中心.因此在氧化性气氛下处理的  $\text{TiO}_2$  表面,有利于在光催化反应中增加表面上的羟基数.如果还考虑在富氧的环境下进行光催化,即可获得较高浓度的  $V_{\text{Ti}}$  和  $\text{O}_i$  缺陷的同时还可利用表面上的氧分子俘获电子,促进电子与空穴的分离,提高  $\text{TiO}_2$  光催化能力.在氧化物稀磁半导体领域,空穴调制的铁磁性机理逐步被人们认识和接受<sup>[31]</sup>.因为增加半导体材料中的空穴浓度有利于居里温度的提高.通过掺杂和高氧化性气氛下制备出高空穴浓度的 p 型  $\text{TiO}_2$  半导体材料是提高居里温度的有效方法.

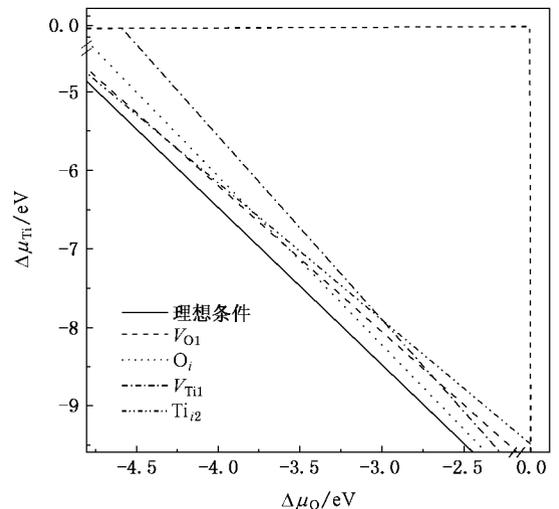


图2  $\text{TiO}_2$  晶体表面生长的  $\Delta\mu_{\text{O}}$  和  $\Delta\mu_{\text{Ti}}$  的关系(其中水平虚线对应 Ti 金属原子的化学势,竖直虚线对应  $\text{O}_2(\text{g})$  的化学势)

为了进一步研究点缺陷结构的稳定性,分别计算了上面讨论的几种点缺陷的形成焓.缺陷形成焓定义为<sup>[32]</sup>

$$H_f = E_f(\text{Ti}_n\text{O}_m) - n\mu_{\text{Ti bulk}} - m\mu_{[\text{O}_2]}, \quad (2)$$

其中  $E_f(\text{Ti}_n\text{O}_m)$  为存在点缺陷的表面结构总能,  $n$ 、 $m$  分别为表面结构中 Ti 和 O 原子个数.在还原气氛下的  $\text{Ti}_i$  缺陷形成焓为  $-9.49 \text{ eV/TiO}_2$  (或

3.16 eV/atom),与文献[33]中的实验值  $-9.6 \pm 0.8$  eV很接近.图2中的  $\Delta\mu_{\text{O}}$  和  $\Delta\mu_{\text{Ti}}$  关系说明了不同缺陷结构下允许的生长条件,这里定义  $\Delta\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{O}} - \mu_{\text{[O]}}$ ,  $\Delta\mu_{\text{Ti}} = \mu_{\text{Ti}} - \mu_{\text{[Ti bulk]}}$ .其中实线为化学计量比  $\text{TiO}_2$  平衡生长时  $\Delta\mu_{\text{O}}$ ,  $\Delta\mu_{\text{Ti}}$  满足的条件:  $2\Delta\mu_{\text{O}} + \Delta\mu_{\text{Ti}} = \mu_{\text{TiO}_2}$ ,在此条件下  $\text{TiO}_2$  晶体缓慢平衡生长.我们计算出化学计量比  $\text{TiO}_2$  分子的形成焓为  $-10.3$  eV/ $\text{TiO}_2$ ,它表示为保持  $\text{TiO}_2$  的热力学稳定性,要求满足  $2\Delta\mu_{\text{O}} + \Delta\mu_{\text{Ti}} = -10.3$  eV.如果  $2\Delta\mu_{\text{O}} + \Delta\mu_{\text{Ti}} < -10.3$  eV,则表面结构出现分解,晶体无法生长,对应图2中实线下方区域.如果  $2\Delta\mu_{\text{O}} + \Delta\mu_{\text{Ti}} > -10.3$  eV,则晶体快速生长,但生长不均匀,对应图2中由水平虚线和竖直虚线与实线构成的三角形区域.可以看到当表面上存在点缺陷时  $\Delta\mu_{\text{Ti}}$  和  $\Delta\mu_{\text{O}}$  关系直线全部处于这个三角形区域内,说明了在适当的生长条件下,晶体的快速生长必然伴随这些点缺陷的出现.通过表达式(2)计算出的各种点缺陷形成焓均为负,表明了  $\text{TiO}_2$  形成点缺陷结构均为放热反应,形成的缺陷结构较为稳定.在氧化性气氛下,偏离化学计量比的最稳定结构为  $\text{O}_i$  和  $V_{\text{Ti}}$  缺陷结构,在还原性气氛中,最稳定的结构却是  $\text{Ti}_i$  和  $V_{\text{O}}$  缺陷结构.

## 4. 结 论

采用平面波超软赝势方法计算了锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  (101)面上  $V_{\text{O}}$ ,  $V_{\text{Ti}}$ ,  $\text{Ti}_i$  以及  $\text{O}_i$  点缺陷形成能.在还原性气氛下,  $\text{Ti}_i$  缺陷形成能比  $V_{\text{O}}$  缺陷更低;而在氧化性气氛下,表面的  $V_{\text{Ti}}$  和  $\text{O}_i$  点缺陷较容易出现,即不同的生长气氛将产生不同类型的点缺陷.根据固体的点缺陷理论,可判断  $V_{\text{O}}$  和  $\text{Ti}_i$  点缺陷的产生使之成为 n 型半导体;  $V_{\text{Ti}}$  和  $\text{O}_i$  点缺陷的产生却使之成为 p 型半导体.在还原性气氛下形成  $\text{Ti}_i$  缺陷和 O 空位缺陷的浓度比在氧化性气氛下形成  $\text{O}_i$  缺陷和  $V_{\text{Ti}}$  缺陷要高得多,产生的载流子也相对较多,因此在两个极端生长条件下形成的  $\text{TiO}_2$  其 p 型半导体特征没有 n 型明显.表面氧的双空位缺陷形成能的大小还与空位之间的距离有关,且表面的 O 空位缺陷可能由表面向体相内扩散.不同类型的缺陷对表面几何结构产生不同的影响,发现  $V_{\text{O}}$  空位周围的 Ti 原子向空位外移动;  $V_{\text{Ti}}$  空位周围的 O 原子有团聚成分子的趋势,而  $\text{O}_i$  原子容易与其他 O 原子键连形成  $\text{Ti}-\text{O}=\text{O}$  二聚物.由于  $\text{TiO}_6$  八面体的畸变较大,  $\text{TiO}_6$  八面体之间存在很大的间隙空间, Ti 或 O 原子占据这些间隙位置,对周围晶体结构不会产生大的影响.

- [1] Hadjiivanov K I, Klissurski D G 1996 *Chem. Soc. Rev.* **25** 61
- [2] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T 1995 *Chem. Rev.* **95** 735
- [3] Lazzeri M, Vittadini A, Selloni A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 155409
- [4] Ma X G, Tang C Q, Huang J Q, Hu L F, Xue X, Zhou W B 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 404 (in Chinese) [马新国、唐超群、黄金球、胡连峰、薛霞、周文斌 2006 物理学报 **55** 404]
- [5] Ma X G, Tang C Q, Yang X H 2006 *Surf. Rev. Lett.* **13** 825
- [6] Bak T, Nowotny J, Rekas M, Sorrell C C 2003 *J. Phys. Chem. Solids* **64** 1057
- [7] Tilocca A, Selloni A 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 7445
- [8] Herman G S, Dohnalek Z, Ruzycki N, Diebold U 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 2788
- [9] Vittadini A, Selloni A 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 353
- [10] Schaub R, Thosttrup P, Lopez N et al 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 266104
- [11] Valentin C D, Pacchioni G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 166803
- [12] Oviedo J, San Miguel M A, Sanz J F 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 7427
- [13] Diebold U, Lehman J, Mahmoud T et al 1998 *Surf. Sci.* **411** 137
- [14] Hebenstreit E L D, Hebenstreit W, Diebold U 2000 *Surf. Sci.* **461** 87
- [15] Henderson M A 1996 *Surf. Sci.* **355** 151
- [16] Hebenstreit W, Ruzycki N, Herman G S, Gou Y, Diebold U 2000 *Phys. Rev. B* **62** R16334
- [17] Tang C Q, Zhang Y, Dai J 2005 *Solid State Commun.* **133** 219
- [18] Zhang Y, Tang C Q, Dai J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 323 (in Chinese) [张勇、唐超群、戴君 2005 物理学报 **54** 323]
- [19] Ma X G, Tang C Q, Yang X H 2007 *J. Theor. Comput. Chem.* **6** 23
- [20] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H et al 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [21] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [22] Hammer B, Hansen L B, Norskov J K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7413
- [23] Burdett J K, Hughbanks T, Miller G J, Richardson J W, Smith J V 1987 *Chem. Soc.* **109** 3639
- [24] Segall M D, Lindan Philip J D, Probert M J et al 2002 *J. Phys.: Condens. Matter.* **14** 2717
- [25] Maki-Jaskari M A, Rantala T T 2002 *Phys. Rev. B* **65** 245428

- [ 26 ] Na-Phattalung S ,Smith M F ,Kim K *et al* 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125205
- [ 27 ] Van de Walle C G ,Neugebauer J 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3851
- [ 28 ] Diebold U ,Ruzycki N ,Herman G S ,Selloni A 2003 *Catalysis Today* **85** 93
- [ 29 ] Hengerer R ,Belliger B ,Erbaclak M ,Gratzel M 2000 *Surf. Sci.* **460** 162
- [ 30 ] Henderson M A 1999 *Surf. Sci.* **419** 174
- [ 31 ] Dietl T ,Ohno H ,Matsukura F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 195205
- [ 32 ] Matsunaga K ,Nakamura A ,Yamamoto T ,Ikuhara Y 2003 *Phys. Rev. B* **68** 214102
- [ 33 ] Knauth P ,Tuller H L 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 897

## Theoretical study of native point defects on anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface<sup>\*</sup>

Ma Xin-Guo Jiang Jian-Jun<sup>†</sup> Liang Pei

( Department of Electronic Science and Technology ,Huazhong University of Science and Technology ,Wuhan 430074 ,China )

( Received 13 June 2007 ; revised manuscript received 13 September 2007 )

### Abstract

First-principles plane-wave pseudopotential calculations were performed to study the energetics and the geometrical structures of intrinsic vacancies and interstitials on the anatase  $\text{TiO}_2(101)$  crystal surface. Firstly we analyzed the effects of point defects on the geometrical structures. For the O vacancy all the nearest-neighbor Ti atoms move away from the vacancy toward the other O neighborhood. As  $\text{Ti}_1$  or  $\text{Ti}_2$  is missing here,  $\text{O}_1$  atom spontaneously and strongly binds with nearest-neighbor O on the lattice site to form an  $\text{O}_2$  molecule. The results also show that interstitial  $\text{Ti}_{i2}$  affects little host lattice and the interstitial  $\text{O}_i$  would spontaneously bind to lattice oxygen. By investigating the calculated defect formation energies, we found that under the O-rich condition the  $V_{\text{Ti}1}$  and  $\text{O}_i$  formation are favorable however under the Ti-rich condition although the point defects of  $\text{Ti}_{i2}$  and  $V_{\text{O}1}$  easily appear, the formation energy of the  $\text{Ti}_{i2}$  is lower than that of the  $V_{\text{O}1}$ . Finally to determine the relative stability of the point defects, the formation enthalpies of several point defects were considered.

**Keywords** : first-principles ,  $\text{TiO}_2$  , point defects , surface structure

**PACC** : 6820 , 6170B

<sup>\*</sup> Project supported by the New Century Excellent Talents in University ( Grant No. NCET-04-0702 ) and the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50771047 ).

<sup>†</sup> E-mail : jiangjj@mail.hust.edu.cn