

金红石相和锐钛矿相 TiO_2 本征缺陷的第一性原理计算

彭丽萍^{1)2)†} 夏正才³⁾ 尹建武²⁾

1) (华中科技大学物理学院, 武汉 430074)

2) (湖北黄冈师范学院物理科学与技术学院, 黄冈 438000)

3) (华中科技大学国家脉冲强磁场中心, 武汉 430074)

(2011年3月6日收到; 2011年5月30日收到修改稿)

采用第一性原理的计算方法, 分别研究了金红石相和锐钛矿相 TiO_2 各种缺陷态形成的类型, 以及几何结构、生长气氛和 Fermi 能级位置对缺陷形成能的影响, 从理论上预测产生点缺陷的实验条件. 重点是讨论带电点缺陷的形成能, 并对结果进行适当修正. 研究发现, 本征缺陷的类型和浓度对 TiO_2 的性能有一定的影响: 在富 O 条件下, TiO_2 容易形成 V_{Ti} (Ti 空位) 缺陷; 在富 Ti 条件下, TiO_2 的 Ti_i^{4+} 和 V_{O} (O 空位) 缺陷将大量出现, 形成 Schottky 缺陷.

关键词: TiO_2 , 本征缺陷, 能带结构, 缺陷形成能

PACS: 71.55.-i, 71.55.2i, 71.15.Mb, 71.20.-b

1 引言

在制备金红石相和锐钛矿相 TiO_2 过程中, 不同的溅射和退火温度以及氧氛压会产生不同的本征点缺陷, 这些缺陷的产生很大程度会影响材料的物理和化学性能^[1]. 例如, 完美的锐钛矿相 TiO_2 材料在自然界中为绝缘性质的材料, 并不能直接分解水, 但在 O 不足的情况下容易形成 n 型半导体材料, 能够在缺陷活性位置吸附水分解的离子. 这些缺陷一方面成为吸附和电离水分子的活化中心, 另一方面, 产生的缺陷对电子-空穴的复合有重要的影响^[2]. 为此, 材料的缺陷引起了世界各国研究人员的重视.

近几年来, 已有许多实验和理论研究了 TiO_2 本征缺陷的情况. Koudriachova^[3] 研究了 TiO_{2-x} 中点缺陷结构; Cho 等^[4] 分析了点缺陷周围原子的弛豫和点缺陷对电子结构的影响. Mattioli 等^[5] 研究了金红石相和锐钛矿相 TiO_2 结构中 O 空位导致的电子态在带隙中的位置. 最近研究人员又对 TiO_2 本征缺陷导致的铁磁性进行了研究, Zuo 等^[6] 基于

第一性原理采用 VASP 软件研究了锐钛矿相 TiO_2 中 Ti 间隙和 O 空位模型, 运用双交换理论解释了锐钛矿相 TiO_2 中 Ti_3F^+ 团簇的铁磁性产生的原因; Han 等^[7] 采用 ESPRESSO 软件包, 运用 LDA+U 的方法研究了金红石相 TiO_2 中 O 空位导致的半金属铁磁性.

然而在 O 不足的情况下, 哪种缺陷起支配作用的问题一直存在着争论. Gai 等^[8] 和 Lee 等^[9] 认为该条件下主要出现 Ti_i 缺陷. Nakano 等^[10] 的热动力学数据证实 O 空位是主要的点缺陷. Baumard 等^[11] 认为 Ti 空位也出现在 TiO_2 材料中. Yagi 等^[12] 报道了在低 O 氛压下, TiO_2 主要的缺陷是 Ti 间隙缺陷, 并且出现 Ti 间隙缺陷的施主能级; 而 Nowotny 等^[13] 认为该条件下 O 空位是主要的被电子补偿的本征缺陷. Na-Phattalung 等^[14] 采用第一性原理研究了不同电荷态下的锐钛矿相 TiO_2 本征点缺陷, 发现反位缺陷形成能很高且不稳定; 进一步研究发现, 在富 Ti 条件下, Ti 间隙缺陷有低形成能; 而在富 O 条件下, Ti 空位缺陷有低的形成能. 这些研究虽然很具体, 但是, 他们仅仅只考虑了

† E-mail: xdl780929@sohu.com

点缺陷的电中性情况,对带电荷点缺陷的结构并没有深入研究,也没有考虑生长气氛和 Fermi 能级位置对缺陷形成能的影响,这些在实验过程中是很重要的.因此,本文采用第一性原理的计算方法,研究了 TiO₂ 各种本征点缺陷的几何结构、生长气氛对缺陷形成能的影响以及缺陷态类型,从理论上预测产生点缺陷的实验制备条件.

2 计算方法及参数设置

计算采用了基于密度泛函理论 (DFT) 的平面波超软赝势方法 [15]. 在描述离子实与价电子之间的相互作用时,选取的价电子组态分别 O 2s²2p⁴, Ti 3s²3p⁶3d²4s², 其他轨道电子视为芯电子进行计算. 对锐钛矿相 TiO₂ 计算过程中,交换关联能采用广义梯度近似 (GGA) 中 PW91 方法 [16]. 该方法计算出的 TiO₂ 几何结构参数比 PBE 和 RPBE 方案更接近实验值 [17]. 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 2.0×10⁻⁶ eV,原子受力不超过 0.1 eV/nm. 在对模型结构优化中,采用了 BFGS 算法,每个原子能量收敛至 2.0×10⁻⁵ eV 以内. 第一 Brillouin 区按 5×5×3 进行分格,截断能选取为 380 eV. 在对金红石相 TiO₂ 计算过程中采用了 PBE 方法计算,截断能选取为 380 eV. 在对 TiO₂ 晶体结构的弹性模量计算过程中,忽略温度对体系总能的影响,体系总能 E 是体积 V 和应变 ε 的函数,在应变很小的情况下,弹性常数可以通过对应变后体系总能函数的泰勒级数展开得到 (忽略 ε_i 的更高次项):

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0, 0) + V_0 \sum_i \sigma_i \varepsilon_i + \frac{V_0}{2} \sum_{ij} c_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j, \quad (1)$$

其中, V_0 是晶格未形变时的体积, $E(V_0, 0)$ 是应变前体系总能. 由于对称性的差异,不同类型的晶体结构存在特定的弹性常数. TiO₂ 属四方晶系结构,存在 6 个独立的弹性常数: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} 和 C_{66} . 多晶材料的弹性模量可利用 Voight 近似得到较大的弹性模量值 [18].

Voight 近似有:

$$B_v = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{11} + C_{12} + C_{23}), \quad (2)$$

$$G_v = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{1}{15}(C_{12} + C_{13} + C_{23})$$

$$+ \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}), \quad (3)$$

式中 B_v , G_v 分别是体积弹性模量和剪切模量,将 GGA 近似方法得到的弹性系数矩阵代入到 (2) 式中,即可得到 TiO₂ 晶体的弹性模量值 (见表 1). 采用 GGA 近似计算的晶体结构常数比实验值稍大,其误差不超过 2%. 从表 1 中可以看出,对于金红石相结构体系,采用 PBE 泛函计算方法比其他泛函计算的结果要准确. 在金属掺杂 TiO₂ 的结构中,由于建立的超胞结构较大,金属杂质之间距离较大,其交换作用很小,可以忽略 [14]. 为此计算中均不考虑自旋效应,以便节约计算时间,提高效率.

实际上在半导体材料研究中,材料的缺陷形成能 E_f 是一个非常重要的概念,它的数值可以直接反映晶体缺陷形成的难易程度,材料合成环境对缺陷形成的影响,以及对复合缺陷体系稳定性等影响因素 [19,20]. 因此,如何准确地确定缺陷形成能 E_f , 对于半导体材料研究而言是非常核心的任务之一. 本文在研究 TiO₂ 的本征缺陷以及各种杂质缺陷形成能等问题时,考虑了对缺陷形成能大小的修正,使计算结果更符合实验值.

3 计算结果和分析

3.1 物理模型

金红石相 TiO₂ (空间群 $P4_2/mnm$) 和锐钛矿相 ($I4_1/amd$)TiO₂ 属四方晶系结构,每个晶胞包含四个 TiO₂ 单元. 采用实验晶格参数建立晶胞,并优化金红石相和锐钛矿相 TiO₂ 的几何结构. 对于金红石相 TiO₂ 的结构参数已经列于表 1. 对锐钛矿相 TiO₂ 的晶胞进行优化,其晶胞参数分别为 $a = b = 0.3784$ nm; $c = 0.9712$ nm, $V = 0.1391$ nm³,与 Burdett 等用中子衍射实验在 15 K 的低温下获得的结果相比,误差分别仅为 +0.057%, +2.214%, +2.324%.

缺陷形成能计算的精确性,直接决定了预测材料物理化学性质的可靠性. 为了满足计算的需要,分别建立了金红石相 2×2×2 和锐钛矿相 TiO₂ 的 2×2×1 超胞结构,各有 48 个原子. 分别考虑了 O 空位 (V_O) 和 O 间隙 (O_i), Ti 空位 (V_{Ti}) 和 Ti 间隙 (Ti_i) 四种缺陷类型. 通过分别移去 TiO₂ 晶格中 Ti 原子和 O 原子,产生相应空位缺陷,而在 TiO₆ 八面体之间的间隙位置放上 Ti 原子和 O 原子,产生相应间的隙缺陷,如图 1 和 2 所示. 由于 TiO₂ 材

料具有较强的离子性以及 Ti 和 O 离子半径的差异, 反位缺陷结构并不可能出现^[23]. 而且根据前期的研究发现^[14], 本征反位缺陷(如 Ti_O 和 O_{Ti}) 有较高的形成能, 因此这里并没有考虑该缺陷模型. 这里对几何结构和电子结构的计算结果都是在结构优化后得到的.

3.2 几何结构分析

首先对电中性态下本征点缺陷的金红石相 TiO₂ 几何结构进行分析. 对于独立的 O 空位结构, 优化后总能量降低 0.6 eV, 离 O 空位最近的 Ti 原子优化后远移了 0.01—0.015 nm. 这主要是

因为 O 空位的有效正电荷与邻近的阳离子的排斥作用. 当一个 Ti 原子从晶格位置移去后, 周围的 O 离子向外弛豫, 垂直方向 Ti—O 距离, 从 0.1998 减少到 0.1840 nm, 面内 Ti—O 键长从 0.1955 nm 减少到 0.1799 nm, 这导致了 Coulomb 束缚作用增加. 对 Ti 间隙缺陷模型, 发现掺杂并没有对原晶格有很大的影响. 而 O 间隙缺陷模型, 其间隙 O 原子易与周围原晶格中的 O 原子链接, 在 O 位上出现 O₂ 分子构型. 电中性状态下的锐钛矿相 TiO₂ 的点缺陷几何结构与金红石相 TiO₂ 类似. 这里的结果与文献 [13] 比较相似, 但是在结果的解释上明显不同. 在定量的计算上, 文献 [13] 并没有考虑带电点缺陷的情况.

表 1 计算的金红石相 TiO₂ 的晶体结构参数与实验结果和其他理论结构的比较

	<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>d_{ap}</i> /nm	<i>d_{eq}</i> /nm	<i>B₀</i> /GPa
本文工作	0.4634(+1.0%)	0.2959(+0.2%)	0.1998 (+1.1%)	0.1955(+0.5%)	203±2.0
实验结果	0.4587	0.2954	0.1976	0.1946	216
其他工作	0.4546(-0.9%)	0.2925(-1.0%)	0.1952 (-1.2%)		249
	0.4679(+2.0%)	0.2985(+1.0%)	0.2021(+2.3%)		200

括号中百分比表示计算结果相对实验结果的误差, 其中实验结果来自文献 [21], 其他工作来自文献 [22]

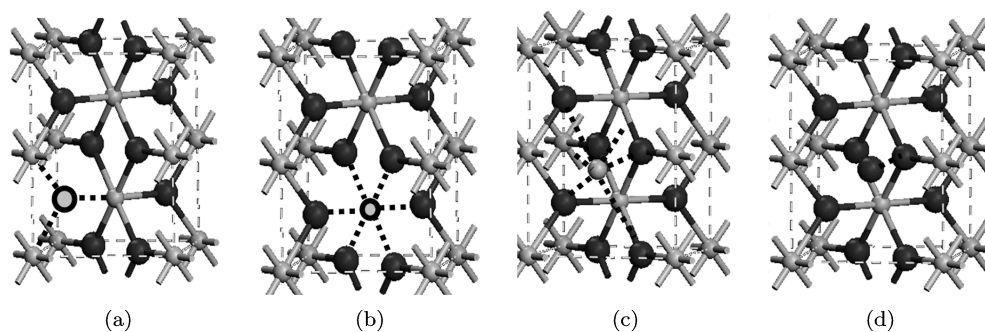


图 1 金红石相 TiO₂ 的缺陷结构模型, 在实际计算中采用 2×2×2 超胞结构 (a) O 空位; (b) Ti 空位; (c) Ti 间隙; (d) O 间隙

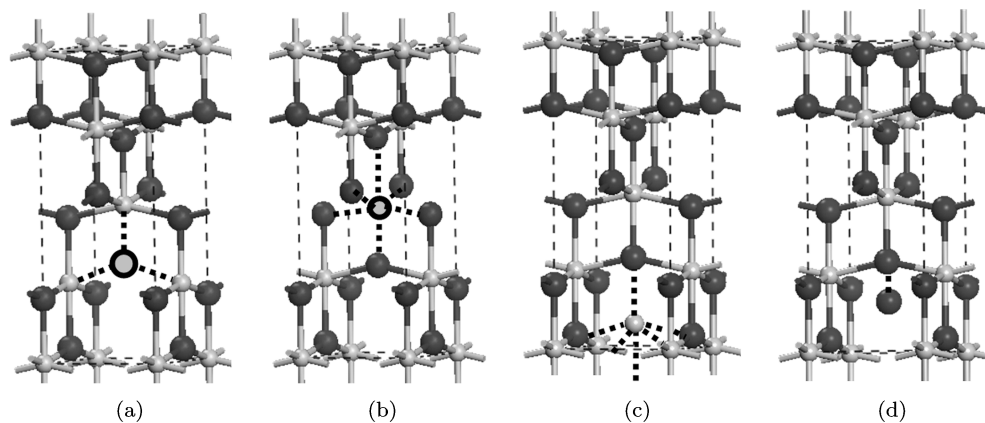


图 2 锐钛矿相 TiO₂ 的缺陷结构模型, 在实际计算中采用 2×2×1 超胞结构 (a) O 空位; (b) Ti 空位; (c) Ti 间隙; (d) O 间隙

带不同电荷的点缺陷对材料缺陷构型的影响是不同的. 事实上, 这些带电点缺陷的几何结构是与带电缺陷周围离子间的 Coulomb 静电作用有关的. 对于带正电荷的 O 空位缺陷模型, 周围的三个 Ti 离子向外移动约 0.02—0.04 nm, 而次近邻的 O 原子向空位方向移动, 大于电中性缺陷态中相应原子移动的距离. 对于带正电荷态 Ti_i 缺陷模型, 周围的原子向间隙原子靠近, 而周围的 Ti 原子向远离缺陷位置的方向移动. +4 电荷态 Ti_i 缺陷模型中, 间隙 Ti 原子与周围 O 原子的距离在 0.18898—0.2332 nm 之间, 形成了新的 TiO_6 八面体. 对于带负电荷的 Ti 空位缺陷模型, 周围的 O 原子远离空位中心移动, 而 Ti 离子向空位中心移动.

3.3 本征缺陷能的计算

为了得到一个 $O_2(g)$ 的总能量, 将两个 O 原子置入一个 1 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 , 该结果比其他理论计算的结果小 0.2%^[24]. 计算出 Ti 单晶中原子的单点能为 -1606.6 eV . 根据公式

$$\Delta H_f[TiO_2] = (\mu_{Ti} - \mu_{Ti[bulk]}) + 2(\mu_O - \mu_{O[O_2]}) \quad (4)$$

可知, 在计算各种缺陷态下点缺陷形成焓时, 要考虑极端富 O 条件 ($\mu_O = \mu_{O[O_2]}$) 和富 Ti 条件 ($\mu_{Ti} = \mu_{Ti[bulk]}$) 两种情况. 对于金红石相 TiO_2 , 在富 O 条件下 O 的相对化学势 $\mu_O = 0\text{ eV}$; 在富 Ti 条件下 O 的相对化学势 $\mu_O = -4.814\text{ eV}$. 对于锐钛矿相 TiO_2 , 富 O 条件下 O 的相对化学势 $\mu_O = 0\text{ eV}$; 富 Ti 条件下 O 的相对化学势 $\mu_O = -5.150\text{ eV}$. 计算出金红石相 TiO_2 的形成焓 $\Delta H_f[TiO_2]$ 为 -9.63 eV/TiO_2 , 这与实验结果 $-9.6\text{ eV} \pm 0.8\text{ eV/TiO}_2$ 相当接近^[25]. 锐钛矿相 TiO_2 分子的形成焓为 $\mu_{TiO_2} = -10.30\text{ eV}$, 比金红石相 TiO_2 的形成焓小 0.67 eV. 由于理论计算的带隙比实验值小 ΔE_g , 因此要对缺陷形成能进行修正. 根据公式:

$$E_f = E_T(\text{defect}, q) - \{E_T(\text{perfect}) + n_{Ti}\mu_{Ti} + n_O\mu_O\} + q(E_F + E_{VBM}^q), \quad (5)$$

其中 $E_T(\text{defect}, q)$ 是带缺陷体系的总能量, $E_T(\text{perfect})$ 是化学计量比的体系总能量, μ_{Ti} , μ_O 分别为 Ti, O 原子的化学势, n 为移去或增加原子产生空位和间隙缺陷的数目. 为了获得有意义的结果, 对 $E_T(\text{defect}, q)$ 和 $E_T(\text{perfect})$ 的计算均采用了相

同的计算参数. 计算得到金红石相 TiO_2 中的缺陷形成能增加 $1.14m$, 相应锐钛矿相 TiO_2 缺陷形成能增加 $1.08m$ (m 为施主能级上电子缺陷填充数). 修正后的金红石相和锐钛矿相 TiO_2 缺陷形成能的结果列于表 2 中.

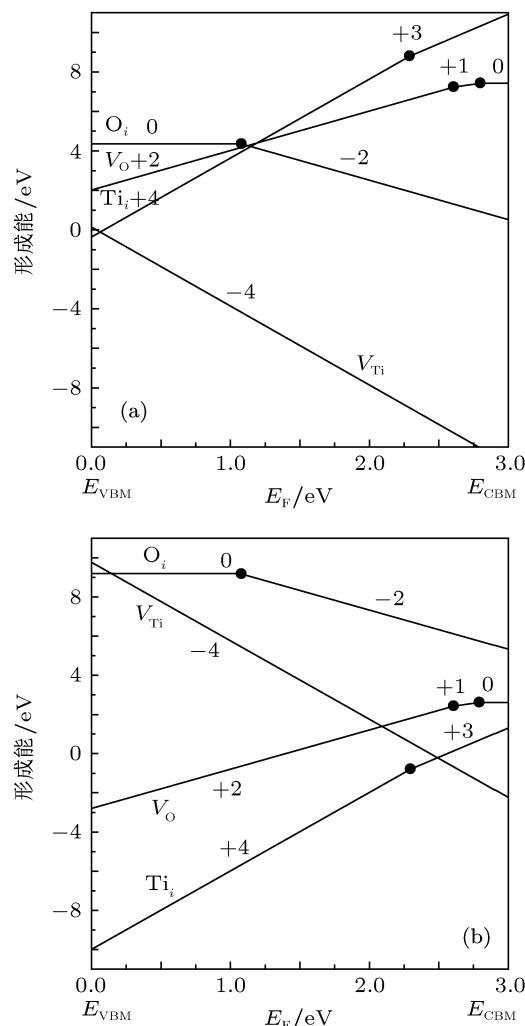


图3 金红石相 TiO_2 各种点缺陷的形成能与 Fermi 能级的函数关系 (a) 富 O 条件; (b) 富 Ti 条件. 实心点表示热力学转变能级 $\epsilon(q_1/q_2)$ 的位置

从表 2 中可以看出, 与富 Ti 条件相比, 在富 O 条件下金红石相和锐钛矿相 TiO_2 中的 V_{Ti} 和 O_i 的缺陷形成能明显要低许多, 说明了富 O 条件有利于 V_{Ti} 和 O_i 的形成. 在富 Ti 条件下 V_O 和 Ti_i 缺陷的形成能比富 O 条件要低, 说明了富 Ti 条件有利于 V_{Ti} 和 O_i 的形成. 值得注意的是: 不管是在什么生长条件下, 锐钛矿相 TiO_2 的各种带电点缺陷形成能总体上要比金红石相 TiO_2 相应的点缺陷形成能低, 说明了在生长过程中锐钛矿相 TiO_2 的各种点缺陷浓度均比金红石相 TiO_2 高, 这些缺陷的产

生直接影响了材料的电学特性.

根据 (5) 式可以推导出 q_1 和 q_2 两个电荷态的缺陷形成能相等时的 Fermi 能级位置, 即是两个电荷态热力学转变能级 $\varepsilon(q_1/q_2)$ 的位置. 它反映了电子脱离点缺陷中心的束缚成为导电电子所需要的能量, 这个能量也叫缺陷电子电离能. 热力学转变能级 $\varepsilon(q_1/q_2)$ 可以表示为

$$\varepsilon(q_1/q_2) = \frac{E_f(q_1) - E_f(q_2)}{q_2 - q_1}, \quad (6)$$

表 2 金红石相和锐钛矿相 TiO_2 本征点缺陷形成能 (对于金红石相, 富 O 条件下 $\mu_{\text{O}} = 0 \text{ eV}$, 富 Ti 条件下 $\mu_{\text{O}} = -4.814 \text{ eV}$. 对于锐钛矿相 TiO_2 , 富 O 条件下 $\mu_{\text{O}} = 0 \text{ eV}$, 富 Ti 条件下 $\mu_{\text{O}} = -5.150 \text{ eV}$)

缺陷类型	电荷态	金红石型		锐钛矿型	
		富 O 条件	富 Ti 条件	富 O 条件	富 Ti 条件
V_{O}	0	7.427	2.613	5.258	0.108
	+1	4.626	-0.184	3.806	-1.344
	+2	2.018	-2.796	2.147	-3.003
	0	5.811	15.437	5.463	15.763
V_{Ti}	-1	4.126	13.752	4.221	14.521
	-2	2.582	12.208	3.347	13.647
	-3	1.204	10.830	2.006	12.306
	-4	0.143	9.771	0.198	10.498
	0	4.355	9.169	1.130	6.280
O_i	-1	5.480	10.294	3.547	8.697
	-2	6.520	11.333	5.947	11.097
	0	13.641	4.015	9.188	-1.111
Ti_i	+1	9.387	-0.241	7.171	-3.129
	+2	5.344	-4.336	4.916	-5.384
	+3	1.934	-7.692	2.390	-7.910
	+4	-0.357	-9.993	-0.307	-10.607

从图 3 和图 4 可以看到, O_i 缺陷在金红石相和锐钛矿相 TiO_2 的带隙内存在缺陷转变能级 $\varepsilon_{O_i}(0/-2) = E_{\text{CBM}} - 1.083 \text{ eV}$ 和 $\varepsilon_{O_i}(0/-2) = E_{\text{CBM}} - 2.389 \text{ eV}$. 但是在富 O 条件和富 Ti 条件下 O_i 缺陷的形成能非常高, O_i 缺陷的浓度非常低, 对材料性质的影响可以忽略不计. 金红石相和锐钛矿相 TiO_2 中 V_{Ti} 本征点缺陷的转变能级均位于价带内, 在 Fermi 能级中仅仅有稳定的 -4 电荷态. 对于金红石相 TiO_2 中 V_{O} 缺陷存在两个缺陷转变能级, 分别在导带下方 0.39 eV 和 0.20 eV 位置. 而在锐钛矿富 TiO_2 中 V_{O} 缺陷存在一个缺陷转变能级 $\varepsilon_{V_{\text{O}}}(+2/0) = E_{\text{CBM}} - 1.64 \text{ eV}$, 这是一个二重态. 金红石和锐钛矿富 TiO_2 中 Ti_i 的转变能级 $\varepsilon_{Ti_i}(+4/+3)$ 分别位于导带下方 0.709 和 0.533 eV 处.

其中 $E_f(q_1)$ 和 $E_f(q_2)$ 分别为电荷态 q_1 和 q_2 的形成能. 图 3 和图 4 分别显示了金红石相和锐钛矿相 TiO_2 在富 O 条件和富 Ti 条件下各种点缺陷的形成能与 Fermi 能级的函数关系. 实心点表示热力学转变能级 $\varepsilon(q_1/q_2)$ 的位置. 该位置表示电荷态 q_1 和 q_2 有相同形成能时 Fermi 能级的位置. 这意味着从理论上可以计算出带电体系从 q_1 电荷态转变成 q_2 电荷态情况的转变位置.

图 3(a) 和图 4(a) 显示, 在富 O 气氛下, 当 Fermi 能级 E_F 位于价带顶附近时, 带电缺陷 Ti_i 和 V_{Ti}^{4-} 有最低的缺陷形成能, 且为负, 表明 Ti_i 和 V_{Ti} 的 Frenkel 缺陷对将自发形成; 电子的注入使 Fermi 能级升高, Ti_i 形成能增大, 而 V_{Ti} 缺陷的形成能降低, 此时 V_{Ti} 缺陷的浓度很高. 图 3(b) 和图 4(b) 显示, 在富 Ti 条件下, 当 Fermi 能级 E_F 位于价带顶附近时, 带电点缺陷 Ti_i^{4+} 和 V_{O}^{2+} 形成能均为负, 表明这两种点缺陷大量出现, 形成 Schottky 缺陷. 而且 Ti_i 缺陷有很低形成能, 表明了它为最高浓度的缺陷类型. 当电子注入 TiO_2 , 电子填充导带, Ti 间隙缺陷的形成能增加, 而 Ti 空位缺陷形成能减少. 对于金红石相 TiO_2 , 当 $E_F > 2.291 \text{ eV}$ 时, +4 价的电荷态转变为 +3 价. 当 Fermi 能级高于 2.51 eV 时, V_{Ti} 缺陷形成能要低于 Ti_i 缺陷, 这

时容易出现 Ti_i 和 V_{Ti} 的 Frenkel 缺陷对. 对于锐钛矿相 TiO_2 , 当 $E_F > 2.617$ eV 时, +4 价的电荷态转变为 +3 价. 当 Fermi 能级高于 2.93 eV 时, 也容易出现 Ti_i 和 V_{Ti} 的 Frenkel 缺陷对.

为了更加深入地理解为什么在富 Ti 条件下 Ti 间隙缺陷形成能较低, 这里对 Ti 间隙缺陷形成后的几何结构进行研究. 以金红石相 TiO_2 为例, 每个 Ti^{4+} 中心被 6 个 O^{2-} 离子包围, 构成 TiO_6 八面体, 而每个 O^{2-} 离子与三个 Ti^{4+} 离子成键, 类似于 TiO_2 晶格中 Ti 的周围环境, 间隙 Ti 原子与周围原子的配位数也为 6, 其环境相似. Ti 间隙原子

有 +3 和 +4 两个电荷态, 小的离子半径使之足够在主晶格的空隙位置形成, 并有差不多类似 TiO_6 八面体的环境. 另一个原因是 Ti 有两种稳定的 O 化态化合物, 即 +4 价 TiO_2O 化态化合物和 +2 价 TiO 氧化态化合物. Ti 离子的引入使 TiO_2 中 O 的配位数类似于 TiO 中 O 的配位数 [26]. 在 TiO 中, 每个 Ti^{4+} 被 8 个 O 包围, 因为 TiO 晶体的高对称作用, 晶格没有发生扭曲, 导致面心 fcc 晶格出现. 又由于两个 Ti 的两种 O 化物均是稳定性构型, 因此 Ti_i 缺陷的形成不会产生较大的结构扭曲而易于形成.

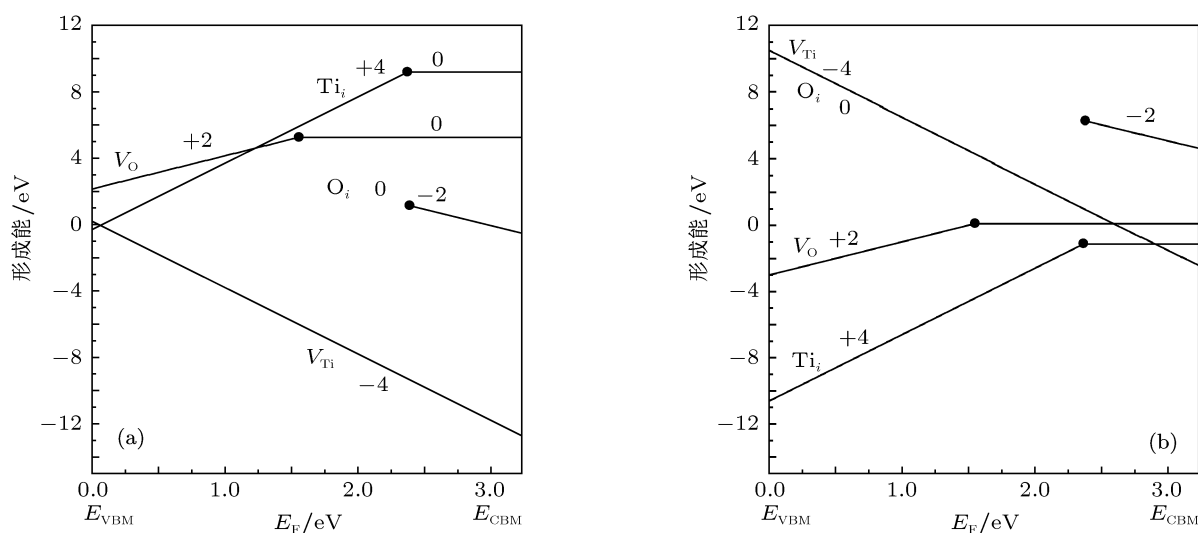


图 4 锐钛矿相 TiO_2 各种点缺陷的形成能与 Fermi 能级的函数关系 (a) 富 O 条件; (b) 富 Ti 条件. 实心点表示热力学转变能级 $\epsilon(q_1/q_2)$ 的位置

另外, TiO_2 是一个有较高离子性的 n 型半导体, 阴阳离子之间的 Coulomb 相互作用力的强弱以及 TiO_6 八面体的排列方式决定着结构的稳定性 [27]. Ti^{4+} 离子周围有 6 个 O^{2-} 离子最近邻, 有 4 个 Ti^{4+} 次近邻. 尽管锐钛矿型 TiO_2 结构中的 TiO_6 八面体与金红石型结构中的类似, 但是其排列方式不同, 以至于部分本征缺陷的形成能有明显差异.

4 结论

为了从理论上预测产生点缺陷的实验制备条件, 本文采用第一性原理的方法分别研究了金红石

相和锐钛矿相 TiO_2 各种本征点缺陷的类型, 以及晶体的几何结构、生长气氛和 Fermi 能级的位置对缺陷形成能的影响. 研究重点是讨论如何精确计算这些缺陷形成能的大小, 并对计算的结果进行适当的修正. 主要工作分为两部分: 首先, 从掺杂后的缺陷形成能入手, 研究掺杂浓度的大小对 TiO_2 结构的稳定性的影响; 其次研究了掺杂对能带结构以及光催化活性的影响. 研究发现, TiO_2 本征缺陷的类型和浓度对材料性能有一定的影响, 在富 O 条件下制备的 TiO_2 晶体, 容易形成 V_{Ti} 缺陷; 在富 Ti 条件下, TiO_2 点缺陷 Ti_i^{4+} 和 V_O 将大量出现, 形成 Schottky 缺陷.

- [1] Weibel A, Bouchet R, Knauth P 2006 *Solid State Ionics* **177** 229
- [2] Diebold U 2003 *Surf. Sci. Rep.* **48** 53
- [3] Koudriachova M 2007 *Phys. Stat. Sol. C* **4** 1205
- [4] Cho E, Han S, Ahn H S 2006 *Phys. Rev. B* **73** 193202
- [5] Mattioli G, Filippone F, Alippi P 2008 *Phys. Rev. B* **78** 241201
- [6] Zuo X, Yoon S D, Yang A 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07B911
- [7] Han G B, Hu S J, Yan S S 2009 *Phys. Status Solid RRL* **3** 148
- [8] Gai Y Q, Li J B, Li S S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 036402
- [9] Lee D K, Jeon J I, Kim M H 2005 *J. Solid State Chem.* **178** 185
- [10] Nakano Y, Morikawa T, Ohwaki T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 132104
- [11] Baumard J F, Tani E 1977 *J. Chem. Phys.* **67** 857
- [12] Yagi E, Hasiguti R, Aono M 1996 *Phys. Rev. B* **54** 7945
- [13] Nowotny M K, Bak T, Nowotny J 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 16283
- [14] Na-Phattalung S, Smith M F, Kim K 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125205
- [15] Connétablel D, Thomas O 2009 *Phys. Rev. B* **79** 094101
- [16] Savini G, Ferrari A C, Feliciano G 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 037002
- [17] Burdett J K, Hughbanks T, Miller G J 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 3639
- [18] Wang Y J, Chang J, Tan L 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 2642
- [19] Van De Walle C G, Neugebauer J 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3851
- [20] Matsunaga K, Tanaka T, Yamamoto T 2003 *Phys. Rev. B* **68** 085110
- [21] Liang Y C, Zhang B, Zhao J Z 2008 *Phys. Rev. B* **77** 094126
- [22] Sutassana N P, Smith M F, Kwiseon K, Du M H 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125205
- [23] Bonnet D 1998 *Mater. Rec.* **13** 2740
- [24] Maki-Jaskari M A, Rantala T T 2002 *Phys. Rev. B* **65** 245428
- [25] Knauth P, Tuller H L J 1999 *Appl. Phys.* **85** 897
- [26] Xu L, Tang C Q, Ma X G, Tang D H, Dai L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1048 (in Chinese) [徐凌, 唐超群, 马新国, 唐代海, 戴磊 2007 物理学报 **56** 1048]
- [27] 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]

First-principles calculation of rutile and anatase TiO_2 intrinsic defect

Peng Li-Ping^{1)2)†} Xia Zheng-Cai³⁾ Yin Jian-Wu²⁾

1) (School of Physics, Huazhong University Science and Technology, Wuhan 430074, China)

2) (School of Physica Science and Technology, Huanggang Normal University, Huanggang 438000, China)

3) (National High Magnetic Field Center, Huazhong University Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(Received 6 March 2011; revised manuscript received 30 May 2011)

Abstract

In the paper, we study how the geometry structure and the growing ambience and the Fermi level of several intrinsic point defects effect the defect formation energy of the rutile and anatase TiO_2 , which type of point defect will be formed, and how to predict the experimental condition of point defect from theory. The key problem is how to calculat the defect formation energy with charge, and correcte the calculation results. The results show the defect type and the defect concentration are related to the nonequilibrium growth condition. In general, under the O-rich condition, V_{Ti} will form spontaneously, and under the Ti-rich condition, Ti^{4+} and V_{O} easily appear in Schottky defects.

Keywords: titanium dioxide, intrinsic point defects, energy band structure, defect formation energy

PACS: 71.55.-i, 71.55.2i, 71.15.Mb, 71.20.-b

† E-mail: xdl780929@sohu.com