

金红石 TiO₂ 中本征缺陷扩散性质的第一性原理计算

刘汝霖 方粮 郝跃 池雅庆

Density functional theory calculation of diffusion mechanism of intrinsic defects in rutile TiO₂

Liu Ru-Lin Fang Liang Hao Yue Chi Ya-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 176101 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180818

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180818>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

第一性原理研究 Zr 的掺杂对 Xe 在 UO₂ 中溶解能力的影响

Influence of Zr doping on solubility of Xe in UO₂: A first-principle study

物理学报.2018, 67(4): 046101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20171863>

点缺陷浓度对非化学计量比 L1₂ 型结构的 A1₃Sc 弹性性能的影响

Effects of point defect concentrations on elastic properties of off-stoichiometric L1₂-type A1₃Sc

物理学报.2016, 65(7): 076101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.076101>

Ni-X-In(X=Mn,Fe 和 Co) 合金的缺陷稳定性和磁性能的第一性原理研究

Defect stabilities and magnetic properties of Ni-X-In (X= Mn, Fe and Co) alloys: a first-principle study

物理学报.2016, 65(9): 096103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.096103>

多元半导体光伏材料中晶格缺陷的计算预测

Computational prediction of lattice defects in multinary compound semiconductors as photovoltaic materials

物理学报.2015, 64(18): 186102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.186102>

金红石 TiO_2 中本征缺陷扩散性质的第一性原理计算*

刘汝霖¹⁾²⁾ 方粮^{1)2)†} 郝跃³⁾ 池雅庆²⁾

1) (国防科技大学, 高性能计算国家重点实验室, 长沙 410073)

2) (国防科技大学计算机学院, 长沙 410073)

3) (西安电子科技大学微电子学院, 宽禁带半导体材料与器件教育部重点实验室, 西安 710071)

(2018年4月26日收到; 2018年5月26日收到修改稿)

基于密度泛函理论的爬坡弹性带方法, 对金红石相二氧化钛晶体中钛间隙、钛空位、氧间隙、氧空位4种本征缺陷的扩散特征进行了研究. 对比4种本征缺陷在晶格内部沿不同扩散路径的过渡态势垒后发现, 缺陷扩散过程呈现出明显的各向异性. 其中, 钛间隙和氧间隙沿 [001] 方向具有最小的扩散势垒路径, 激活能分别为 0.505 eV 和 0.859 eV; 氧空位和钛空位的势垒最小的扩散路径分别沿 [110] 方向和 [111] 方向, 激活能分别为 0.735 eV 和 2.375 eV.

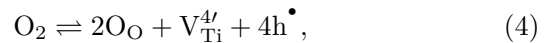
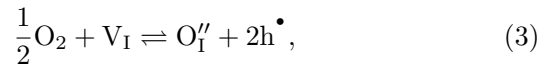
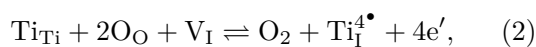
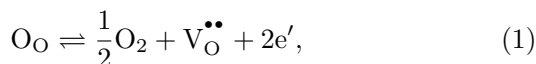
关键词: 金红石, 本征缺陷, 扩散, 第一性原理

PACS: 61.72.J-, 66.30.Ny, 71.15.-m

DOI: 10.7498/aps.67.20180818

1 引言

二氧化钛作为一种常见的半导体材料, 在高- k 介质^[1]、阻变器件^[2-6]、自旋电子器件等新型存储器件研究领域备受关注. 研究发现, 各类缺陷的存在对材料的电子结构^[7,8]、磁学^[9]等性质产生重要影响. 在不同的缺陷类型中, 本征点缺陷源于热涨落过程中晶格振动, 是一类普遍存在的缺陷类型. 理论上, 二氧化钛晶体中存在6种本征点缺陷, 采用 Kröger Vink 缺陷符号可以表示为: 钛间隙 Ti_I 、钛空位 V_Ti 、氧间隙 O_I 、氧空位 V_O 、钛的反位缺陷 Ti_O 、氧的反位缺陷 O_Ti . 由于钛离子和氧离子的电性差异及离子半径差异, 反位缺陷形成的难度较大^[10], 本文仅对其他4种缺陷进行研究, 其生成的反应方程如下^[11]:



反应方程中, O_O 和 Ti_Ti 分别表示格点氧原子和钛原子, V_I 表示空的晶格间隙, e 和 h 分别表示电子和空穴. 符号上标中的“ \bullet ”和“ $'$ ”分别表示相对带电量为 +1 和 -1, 下标表示当前粒子出现的位置. 自然形成的二氧化钛晶体表现还原性, 如 (1) 或 (2) 式所示, 分别表示晶格格点出现 V_O 以及晶格间隙出现 Ti_I . 相应地, 根据晶格中原子数目的化学计量比和缺陷类型, 文献中常将此还原态的二氧化钛表示为 TiO_{2-x} 或 $\text{Ti}_{1+y}\text{O}_2$ (x, y 均为正数).

$$J_i = -a^2 v_i e^{\frac{E_a}{kT}} \left(\frac{dc_i}{dx} \right). \quad (5)$$

沿 x 方向一维缺陷的扩散流密度^[11]如 (5) 式所示, 式中 J_i 表示扩散流密度, a 为扩散平均距离, v_i 为晶格振动频率, E_a 为缺陷扩散激活能, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度, c_i 为缺陷密度, $\frac{dc_i}{dx}$ 表示缺陷浓度梯度. 在当前 TiO_2 扩散性质的研究中, 对

* 国家自然科学基金 (批准号: 61332003) 和湖南省自然科学基金 (批准号: 2015JJ3024) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lfang@nudt.edu.cn

主导缺陷粒子的种类和扩散方式还存在较大分歧. 其中, 单就激活能大小及扩散路径这一问题而言, 尚未形成一致性结论. Hunting 和 Sullivan^[12] 根据实验数据认为 Ti_I 为主导缺陷, 且间隙空间较大的 [001] 方向比 [100] 方向 (与 [010] 方向等价) 具有更小的迁移势垒, 缺陷扩散表现出各向异性. Iddir 等^[13] 采用密度泛函理论方法计算了两类缺陷的在晶格中的扩散势垒, 结果发现 Ti_I 沿 [100] 方向的替位扩散 (又称 interstitialcy 或 kick-out 方式) 具有最低的能量势垒.

针对缺陷研究中的争议问题, 本文选取二氧化钛同质异构体相中最稳定的金红石相 (rutile) 为例, 对钛间隙 Ti_I 、钛空位 V_{Ti} 、氧间隙 O_I 、氧空位 V_O 4 种本征缺陷的扩散过程进行建模, 采用 CI-NEB 方法计算扩散势垒, 并针对计算结果对扩散路径进行了讨论.

2 计算方法

计算基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的 QE (quantum-ESPRESSO) 软件包^[14,15], 交换关联能的处理采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 中的 Perdew-Burke-Ernzerhof for solid (PBEsol) 泛函^[16], 赝势文件由 Standard Solid State Pseudopotentials (SSSP) 提供^[17,18]. 所有参与计算的结构均基于 $3 \times 3 \times 4$ 超晶胞 (含 216 个原子), 通过增加或移除相应单一原子并进行结构弛豫而来. 计算中波函数截断能设定为 650 eV, 布里渊区 k 点网格设置为 gamma 点. 晶格弛豫几何收敛阈值为原子间作用力 3.0×10^{-2} eV/Å, 内应力 5.0×10^{-2} GPa, 自洽循环迭代收敛阈值为 1.0×10^{-6} eV/atom. 过渡态搜索采用 CI-NEB 方法^[19], 误差阈值设定为 0.05 eV/Å.

文中使用的原子结构图由 VESTA^[20] 软件绘制, NEB 过渡态势垒图曲线由 Python Matplotlib 绘图库采用双线性插值方式绘制, 电荷布局分析采用 Bader 分析方法^[21-24].

3 计算结果与讨论

3.1 本征缺陷建模

如表 1 所列, 采用 SSSP 赝势对金红石 $3 \times 3 \times 4$ 超晶胞进行几何优化并折算为单胞的晶格常数数

值, 实验值与计算值的差异均远小于 1%, 计算结果与实验数据高度一致.

表 1 几何弛豫优化后的晶胞参数与实验值的对比
Table 1. Comparison of structural parameters calculated by DFT with experimental result.

	晶格常数 $a = b$	晶格常数 c
实验值 ^[25]	4.5937 Å	2.9587 Å
计算值	4.5841 Å	2.9429 Å
差值	-0.21%	-0.53%

在金红石中, 半径较大的氧离子密堆积排列构成晶格主体, 其中一半的间隙位置被半径较小的钛离子以填隙方式占据, 形成稍微变形的 TiO_6 八面体基本单元^[26], 如图 1 所示. 原子结构图中原子相对大小采用实际离子半径表示^[27], 其中较大的红色球体表示正常晶格格点的氧原子 O_O ; 天蓝色球体表示正常晶格格点的钛原子 Ti_{Ti} . 在单个 TiO_6 八面体单元中形成了 6 条 $Ti-O$ 键, 其中 4 条较短为 1.941 Å, 两条稍长为 1.976 Å, 习惯将 4 条较短键所在平面成为赤道面, 面上结构在 [100] 和 [010] 两个方向等价. 不同的八面体单元通过共用赤道面的两条棱边连接成链, 不同链间则通过共顶点的方式形成三维结构的稳定晶体. 共棱棱长为 2.531 Å, 非共棱棱长为 2.943 Å, 在本文中也称为赤道面短边和长边.

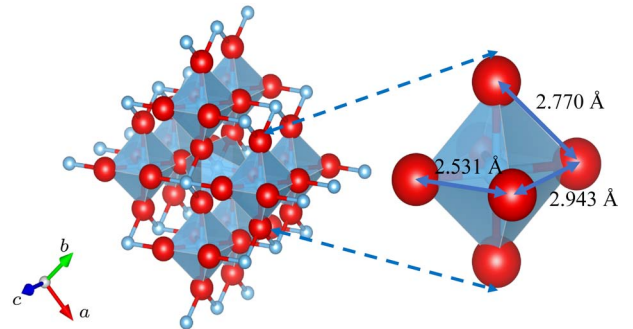


图 1 金红石 TiO_2 的原子结构示意图, 其基本构成单元为 TiO_6 八面体结构

Fig. 1. Schematic diagram of atomic structure of rutile TiO_2 with basic unit of TiO_6 octahedral symmetry.

为了便于对结构进行描述, 本文采用原子结构示意图描述缺陷, 并辅以相对晶格常数坐标定位. 通过在未被占据的八面体中心引入单个钛间隙 Ti_I 、氧间隙 O_I , 或在晶格格点位置引入钛空位 V_{Ti} 、氧空位 V_O , 并进行晶格弛豫计算获得稳定结构并作为扩散初态. 同理, 通过对初态中缺陷进行平移可获得扩散末态. 鉴于超晶胞中同种原子是等

价的, 初、末态中单个缺陷的位置可以任意选取, 仅需保持平移向量不变即可. 模型中等效缺陷比例为 0.5%, 由于金红石介电常数较大, 缺陷间相互作用可以忽略.

Bader 电荷分析表明, 完美晶格中 O 离子名义电荷为 -1.1 , Ti 离子名义电荷为 $+2.2$, Ti_I 缺陷名义电荷为 $+1.9$, O_I 缺陷名义电荷为 -0.6 . 由此可见, 缺陷的引入会对于离子电荷分布造成较大影响, 如果体系存在外场作用时应当引起注意.

3.2 扩散路径与势垒分析

3.2.1 Ti_I 钛间隙扩散

在未占据的 TiO_6 中心引入 Ti 原子并进行原子弛豫计算, 结果显示 Ti_I 与周围的 O 离子形成了新的 TiO_6 八面体结构. 该 Ti_I 钛间隙不等价的扩散路径有 3 种可能: 沿 $[001]$ 方向 (平行 c 轴方向) 的填隙扩散; 沿 $[110]$ 方向 (垂直于 c 轴方向) 的填隙扩

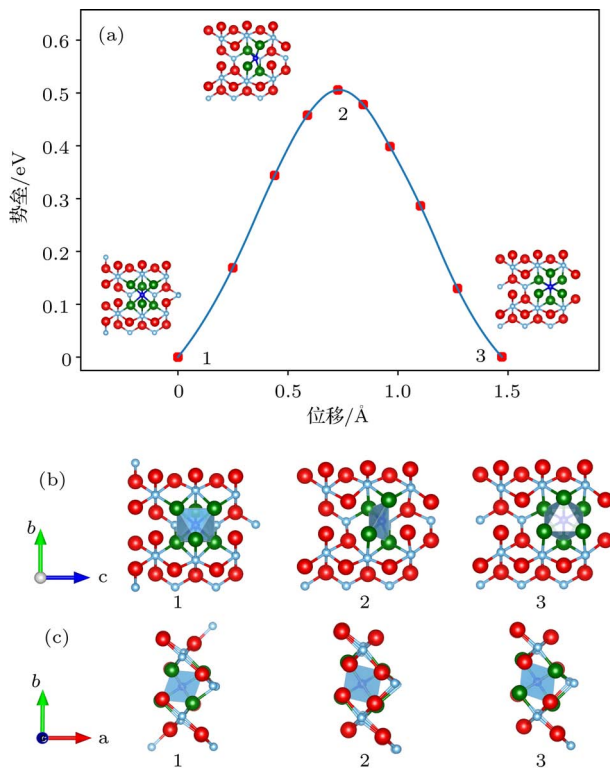


图2 Ti_I 沿 $[001]$ 方向的填隙扩散过程示意图, 图中蓝色标注为 Ti_I , 绿色标注为临近格点上的 O 原子 (a) 扩散势垒示意图; (b), (c) 分别为沿 $[100]$ 和 $[001]$ 方向投影的多面体视图

Fig. 2. Schematic diagram of interstitial diffusion of Ti_I along $[001]$, of which Ti_I is colored blue and the adjacent O atoms are colored green: (a) Diffusion barrier. (b), (c) polyhedral view of $[100]$ and $[001]$ direction, respectively.

散; 沿 $[100]$ 方向 (与 $[010]$ 方向等价, 垂直于 c 轴方向) 的替位扩散.

图2为 Ti_I 沿 $[001]$ 方向的填隙扩散示意图, 图中原子结构截取自 $3 \times 3 \times 4$ 超晶胞. 如图2(a)所示, 路径中3个像点 Ti_I 缺陷的坐标可近似表示为 $(0, 0, 0)$, $(0, 0, 0.25c)$, $(0, 0, 0.5c)$, 初、末态等价结构之间的位移为 1.46 \AA , 扩散激活能为 $E_a = 0.5057 \text{ eV}$, 该值与扩散实验值 $0.4\text{--}0.68 \text{ eV}$ 一致^[28,29]. 从图2(b), 图2(c)的多面体结构图可以看出, Ti_I 初、末稳态均为 TiO_6 的八面体结构, 而势垒最高点位置则为 TiO_3 四面体结构.

图3为 Ti_I 沿 $[100]$ 方向的替位扩散示意图, 图中原子结构截取自 $3 \times 3 \times 4$ 超晶胞. 如图3(a)所示, Ti_I 的替位扩散过程是通过间隙原子取代晶格格点原子, 后者进入下一个间隙位置. 体系能量变化呈现为“M”形, 其激活能为 $E_a = 1.0024 \text{ eV}$ (图中像点1, 2结构的能量差), 最终等效于 Ti_I 沿 $[100]$ 方向位移 4.57 \AA , 约为晶格常数 a . 结合图3(b)的原子结构图可以看出, Ti_I 在扩散过程中会形成 $2Ti_I + V_{Ti}$ 的过渡结构 (图中像点3位置), 其激活能为 $E_a = 0.2208 \text{ eV}$.

图4为 Ti_I 沿 $[110]$ 方向的填隙扩散示意图. 如图4(a)所示, 路径中标注的3个像点 Ti_I 缺陷的

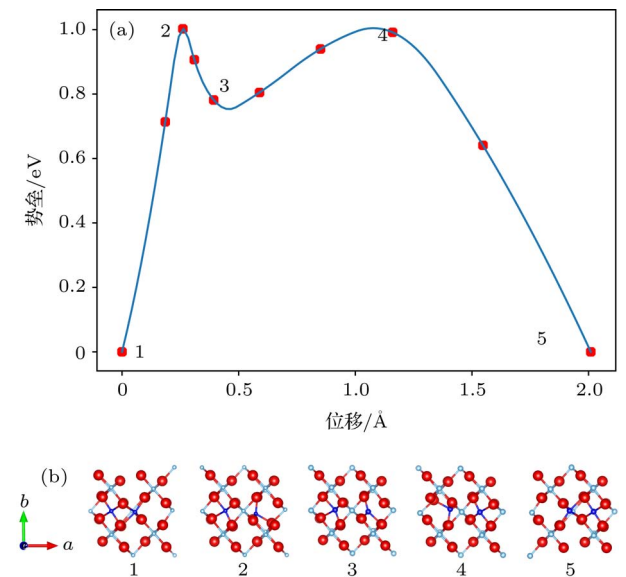


图3 Ti_I 沿 $[100]$ 方向的替位扩散过程示意图 (a) 扩散势垒示意图; (b) 沿 $[001]$ 方向投影原子视图, 蓝色表示参与扩散过程的 Ti 原子

Fig. 3. Schematic diagram of interstitialcy diffusion of Ti_I along $[100]$: (a) Diffusion barrier; (b) atomic view of $[001]$ direction, blue represents the Ti atom that participates in the diffusion process.

坐标可近似表示为(0, 0, 0), (0.3a, 0.18a, 0), (0.5a, 0.5a, 0), 初、末态等价结构之间的位移为 $3.24 = \sqrt{2}a/2$, 扩散激活能为 $E_a = 2.7758$ eV. 相比于 Ti_I 间隙的前两种扩散路径, 沿 [110] 方向扩散所需激活能较大, 这是由于扩散过程晶格局部原子排布发生了较大改变. 如图 4(a) 中像点 2 所示, 路径中的 Ti 格点原子发生位移并形成 $2Ti_I + V_{Ti}$ 的过渡结构(像点 2). 结合图 4(b) 的多面体结构示意图, 在像点 2 过渡结构的稳定状态中, 所有 Ti 原子都形成了 TiO_6 八面体构型, 这与 [100] 方向扩散过程类似.

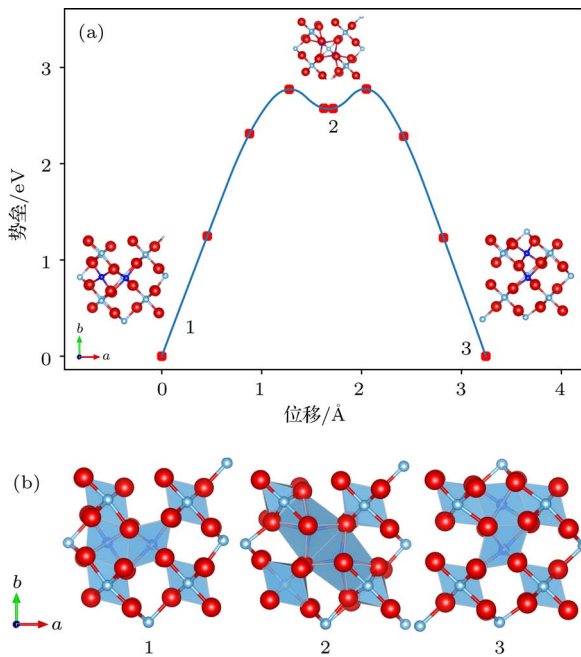


图 4 Ti_I 沿 [110] 方向的间隙扩散过程示意图, 蓝色表示参与扩散过程的 Ti 原子 (a) 扩散势垒示意图; (b) 沿 [001] 方向的多面体原子视图

Fig. 4. Schematic diagram of interstitial diffusion of Ti_I along [110], blue represents the Ti atom that participates in the diffusion process: (a) Diffusion barrier; (b) atomic view of polyhedron along [001] direction.

3.2.2 O_I 氧间隙扩散

由于离子半径较大, O_I 无法进入到间隙中, 如图 5(b) 和图 5(c) 原子结构图中初、末态(像点 1, 3)所示, 晶格弛豫后 O_I 的稳态位置靠近周围正常的 O 格点. 综合各子图, O_I 沿 [001] 方向的扩散过程中, 实际上是沿着共棱 TiO_6 链在顶点与赤道面之间运动, 扩散激活能 $E_a = 0.859$ eV.

与 Ti_I 的替位扩散类似, O_I 也存在替位扩散, 图 6 为 O_I 沿 [110] 方向的替位扩散过程, 激活能 $E_a = 0.902$ eV. 对比发现, O_I 沿 [110] 方向替位扩散

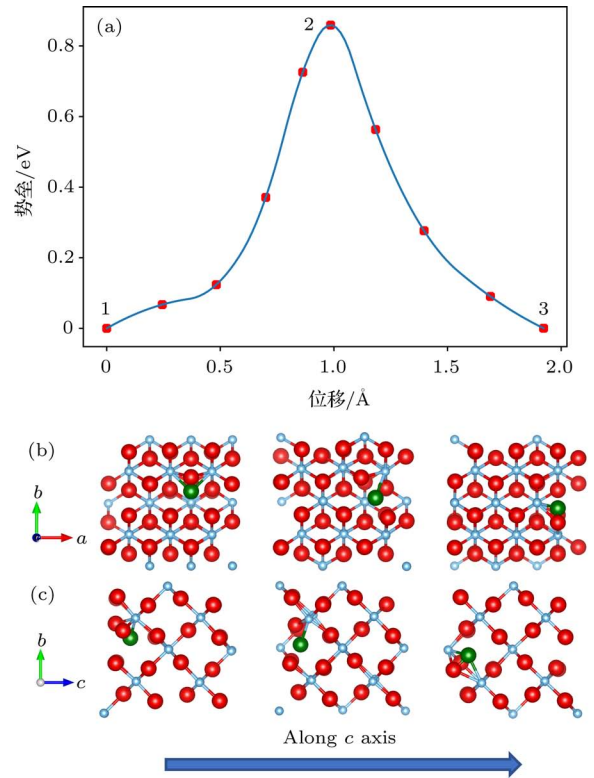


图 5 O_I 沿 [001] 方向扩散过程示意图 (a) 扩散势垒示意图; (b), (c) 沿 [001] 和 [100] 方向投影的原子结构视图, 图中绿色原子标识为 O_I

Fig. 5. Schematic diagram of diffusion process of O_I along [001]: (a) Diffusion barrier; (b), (c) atomic structure view projected along [001] and [100] direction, in which O_I is colored green.

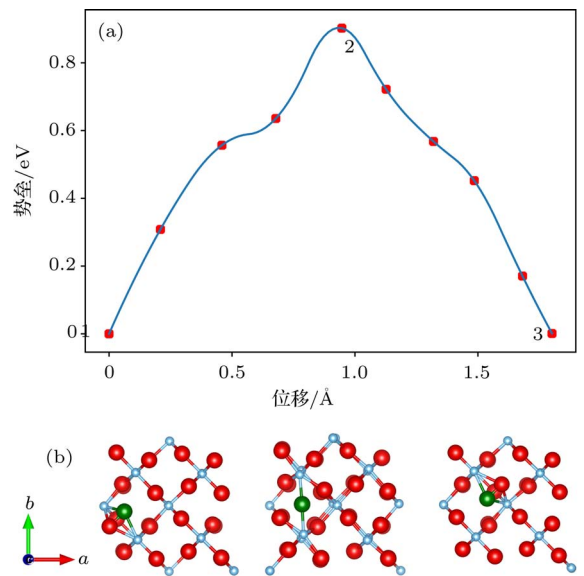


图 6 O_I 沿 [110] 方向进行替位扩散示意图 (a) 扩散势垒示意图; (b) 沿 [001] 方向投影的原子结构视图, 图中绿色原子标识为 O_I

Fig. 6. Schematic diagram of interstitialcy diffusion of O_I along [110]: (a) Diffusion barrier; (b) atomic structure view projected along [001] direction, in which O_I is colored green.

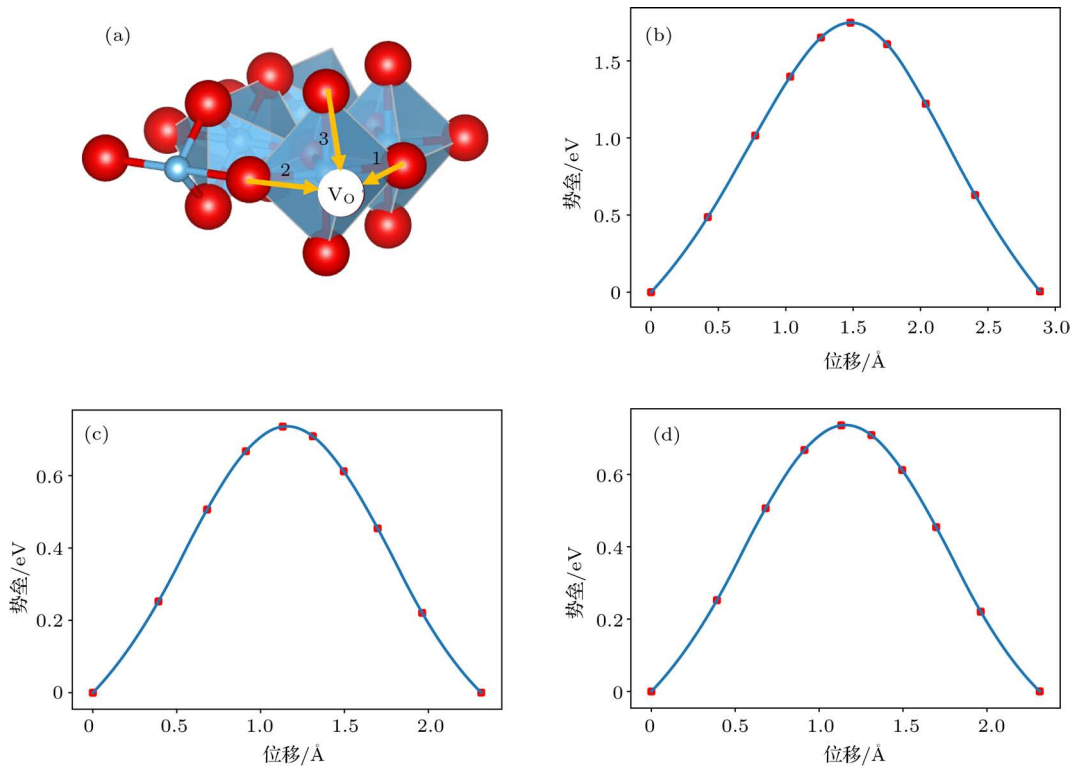


图7 V_O 空位扩散示意图 (a) 扩散路径的原子结构示意图, 数字表示不同的扩散路径; (b)–(d) 图(a) 中路径 1, 2, 3 的扩散势垒

Fig. 7. Schematic diagram of diffusion profile of V_O : (a) Schematic diagram of atomic structure of diffusion paths, numbers represent different diffusion paths; (b)–(d) diffusion barrier of path 1 to 3 in fig.(a).

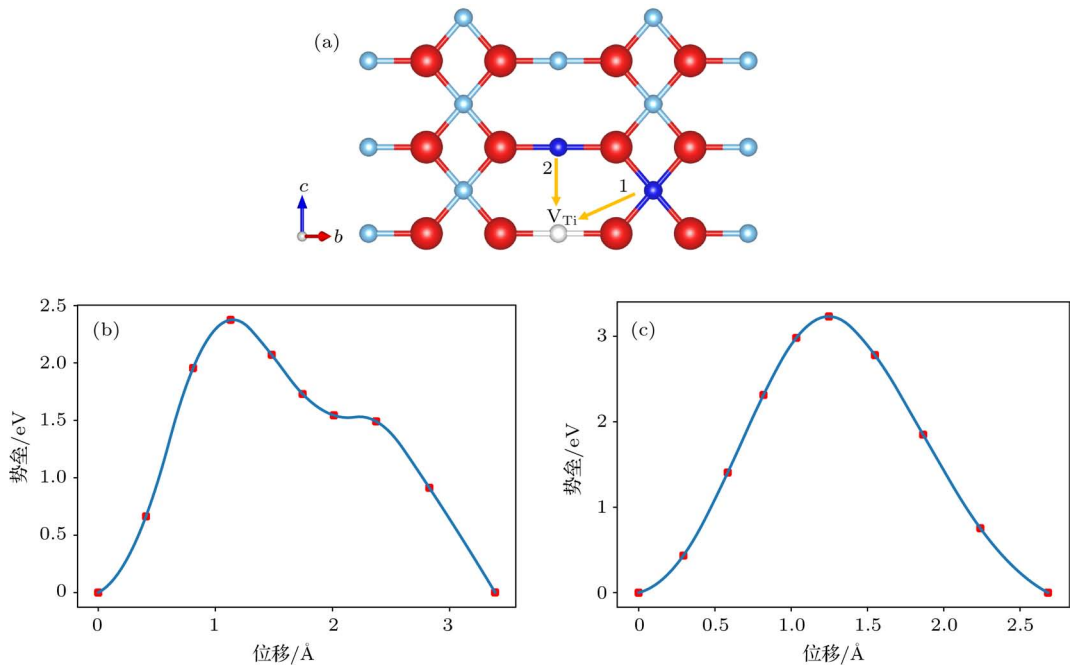


图8 V_{Ti} 空位扩散示意图 (a) 扩散路径的原子结构示意图, 其中白色原子表示 V_{Ti} , 蓝色原子表示扩散路径上晶格格点 Ti 原子, 数字标记 1 和 2 表示扩散的两种可能路径; (b)–(c) 路径 1 和路径 2 的跃迁势垒示意图

Fig. 8. Schematic diagram of diffusion profile of V_{Ti} : (a) Schematic diagram of atomic structure of V_{Ti} diffusion path, the white and blue ball represent V_{Ti} and Ti on diffusion path, respectively, digital markers 1 and 2 represent the two possible paths for diffusion; (b)–(c) diagram of transition energy barrier of path 1 and 2, respectively.

激活能高于沿[001]方向的扩散,与 Ti_I 的替位扩散势垒接近.

3.2.3 V_O 氧空位扩散

图7为 V_O 的3种不等价扩散路径示意图,其中路径1表示沿[001]方向的八面体非共棱侧格点间扩散,激活能为 $E_a^1 = 1.747$ eV;路径2表示沿[110]方向的八面体共棱侧格点间的扩散,激活能为 $E_a^2 = 0.735$ eV;路径3表示八面体顶点与赤道面格点间的扩散,激活能为 $E_a^3 = 1.119$ eV. Nowotny等^[30]通过实验测定激活能为1.38 eV,远高于路径2的势垒,通过对扩散路径的进一步分析可知, V_O 长程扩散至少需要以上两种路径配合,因此 V_O 扩散路径的激活能不小于 $E_a = 1.119$ eV,计算结果与实验数据相符.

3.2.4 V_{Ti} 钛空位扩散

图8为 V_{Ti} 的两种扩散路径示意图,路径1表示沿[111]方向的相邻共顶点的两个八面体中心交换 V_{Ti} 空位和格点Ti原子,激活能为 $E_a^1 = 2.375$ eV;路径2表示沿[001]方向在相邻共棱的两个八面体中心交换 V_{Ti} 空位和格点Ti原子,激活能为 $E_a^2 = 3.232$ eV. 结合图1的原子结构图,由于 TiO_6 八面体共棱的O原子间隙相对更小,这也导致了Ti原子横穿过程需要克服相对较高的势垒. Nowotny等^[30]通过实验改变氧分压浓度,当超过某一临界值后,金红石晶体的导电特性会发生n型到p型的转变,此时晶体中浓度最高的缺陷种类为 V_{Ti} ,激活能约为2.57 eV,结果与计算值符合.

4 结 论

基于DFT研究了金红石相 TiO_2 中4种本征缺陷的扩散行为,采用CI-NEB方法对不同缺陷类型的扩散过渡态进行了研究,主要结论如下.

1) 缺陷 Ti_I 由于离子半径较小,倾向于填充可以形成八面体 TiO_6 结构的位置,四面体位置填充并不稳定;而 O_I 由于离子半径相对较大,倾向于拥挤在 O_O 晶格格点位置附近.

2) 由于晶格结构的各向异性,缺陷的扩散路径和过渡态势垒高度也存在显著的各向异性. 通过对比扩散势垒大小并作为判断扩散行为的主要依据,钛间隙 Ti_I 沿[001]方向的填隙扩散过程在所有缺陷扩散类型中所需的激活能最小. 另外,在扩散路径的选择上,氧间隙 O_I 也倾向于沿[001]方向进

行扩散,这是因为虽然氧空位 V_O 在沿[110]方向共棱的八面体短边扩散势垒小于其他方向,但其长程扩散至少包含两种扩散路径的组合,所以扩散势垒高于氧间隙. 钛空位 V_{Ti} 则倾向于在沿[111]方向的共顶点的八面体之间交换Ti原子.

3) 通过对 Ti_I 和 O_I 沿[001]方向扩散势垒比较发现,较小的离子半径在[001]方向具有更小的扩散势垒高度,因此推测,跃迁势垒与离子半径大小有关. 该项结论还需更多计算结果加以证明.

感谢国防科学技术大学高性能计算国家重点实验室提供计算支持.

参考文献

- [1] Kim S, Brown S L, Rosnagel S M, Bruley J, Copel M, Hopstaken M J, Narayanan V, Frank M M 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 054102
- [2] Tang Z, Fang L, Xu N, Liu R 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 80
- [3] Tang Z, Chi Y, Fang L, Liu R, Yi X 2014 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **14** 1494
- [4] Choi B, Jeong D, Kim S, Rohde C, Choi S, Oh J, Kim H, Hwang C, Szot K, Waser R 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 033715
- [5] Magyari-Köpe B, Tendulkar M, Park S G, Lee H D, Nishi Y 2011 *Nanotechnology* **22** 254029
- [6] Ghenzi N, Sánchez M J, Rubi D, Rozenberg M J, Ur-daniz C, Weissman M, Levy P 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 1625
- [7] Zhang X C, Zhao L J, Fan C M, Liang Z H, Han P D 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 077101 (in Chinese) [张小超, 赵丽军, 樊彩梅, 梁镇海, 韩培德 2012 物理学报 **61** 077101]
- [8] Hou Q Y, Wu Y, Zhao C W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 237101 (in Chinese) [侯清玉, 乌云, 赵春旺 2013 物理学报 **62** 237101]
- [9] Lin Q L, Li G P, Xu N N, Liu H, Wang C L 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 037101 (in Chinese) [林俏露, 李公平, 许楠楠, 刘欢, 王苍龙 2017 物理学报 **66** 037101]
- [10] Peng H 2008 *Phys. Lett. A* **372** 1527
- [11] Smyth D M 2000 *The Defect Chemistry of Metal Oxide* (New York: Oxford University Press) pp95-219
- [12] Huntington H B, Sullivan G A 1965 *Phys. Rev. Lett.* **14** 932
- [13] Iddir H, Ögüt S, Zapol P, Browning N D 2007 *Phys. Rev. B* **75** 794
- [14] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Chiarotti G L, Cococcioni M, Dabo I 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 395502
- [15] Andreussi O, Brumme T, Bunau O, Buongiorno M N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Cococcioni M, Colonna N 2017 *J. Phys.: Condens. Matter* **29** 465901

- [16] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I, Vydrov O A, Scuseria G E, Constantin L A, Zhou X, Burke K 2007 *Phys. Rev. Lett.* **101** 136406
- [17] Lejaeghere K, Bihlmayer G, Björkman T, Blaha P, Blügel S, Blum V, Caliste D, Castelli I E, Clark S J, Dal C A 2016 *Science* **351** aad3000
- [18] Prandini G, Marrazzo A, Castelli I, Mounet N, Marzari N <http://materialscloud.org/sssp/> [2018-05-29]
- [19] Sheppard D, Terrell R, Henkelman G 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 134106
- [20] Momma K, Izumi F 2011 *J. Appl. Crystallogr.* **44** 1272
- [21] Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H 2006 *Comput. Mater. Sci.* **36** 354
- [22] Sanville E, Kenny S D, Smith R, Henkelman G 2007 *J. Comput. Chem.* **28** 899
- [23] Tang W, Sanville E, Henkelman G 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 084204
- [24] Yu M, Trinkle D R 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 064111
- [25] Anthony J W, Bideaux R A, Bladh K W, Nichols M C <http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/rutile.pdf> [2018-05-29]
- [26] Nowotny J 2012 *Oxide Semiconductors for Solar Energy Conversion-Titanium Dioxide* (New York: CRC Press) p150
- [27] Diebold U 2003 *Surf. Sci. Rep.* **48** 53
- [28] Baumard J F 1976 *Solid State Commun.* **20** 859
- [29] Nowotny M, Bak T, Nowotny J 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 16292
- [30] Nowotny J, Bak T, Nowotny M, Sheppard C 2005 *Phys. Status Solidi b* **242** R91

Density functional theory calculation of diffusion mechanism of intrinsic defects in rutile TiO_2 *

Liu Ru-Lin¹⁾²⁾ Fang Liang^{1)2)†} Hao Yue³⁾ Chi Ya-Qing²⁾

1) (State Key Laboratory of High Performance Computing, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

2) (College of Computer, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

3) (State Key Discipline Laboratory of Wide Bandgap Semiconductor Technologies, School of Microelectronics, Xidian University, Xi'an 710071, China)

(Received 26 April 2018; revised manuscript received 26 May 2018)

Abstract

Diffusion mechanisms of four intrinsic point defects in rutile TiO_2 , titanium interstitial (Ti_i), titanium vacancy (V_{Ti}), oxygen interstitial (O_i) and oxygen vacancy (V_{O}) are studied in the framework of density functional theory with quantum ESPRESSO suite. Diffusion processes are simulated by defect movement between two stable atomic configurations through using the climbing image nudged elastic band (CI-NEB) method.

The initial and final atomic structure in the minimum energy path (MEP) are constructed with $3 \times 3 \times 4$ perfect supercell matrix of 216 atoms. Considering that oxygen atoms build up TiO_6 octahedron and half of the octahedral centers are occupied by Ti atoms in rutile, interstitial defect is constructed by adding one Ti or O atom to the empty oxygen octahedral center, and vacancy defect is constructed by removing one atom from crystal lattice grid. Structural relaxation is performed before performing the NEB calculation with gamma k point sampling in irreducible Brillouin zone with an energy cutoff of 650 eV. As rutile TiO_2 has tetragonal symmetry ($P4_2/mnm$), the diffusion channel along the [100] direction is equivalent to the [010] direction. Then, the diffusion paths along the direction parallel to c axis ([001] direction) and perpendicular to the c axis ([100] or [110] direction) are chosen to find the minimum diffusion energy path of Ti_i and O_i . As for V_{Ti} and V_{O} , diffusion paths are established from the vacancy site to nearest lattice site of the same kind.

Calculation results exhibit significant anisotropy of energy barrier and diffusion mechanism. Of all defect species, Ti_i diffusion along the [001] direction through interstitial mechanism has the lowest activation barrier of 0.5057 eV. In addition, diffusions along the [100] and [110] direction through kick-out mechanism show higher energy barriers of 1.0024 eV and 2.7758 eV, respectively. Compared with Ti_i , O_i shows small barrier discrepancy between different diffusion directions, which is 0.859 eV along [001] and 0.902 eV along [100] direction. For vacancy defects, diffusion can occur only through the vacancy mechanism. The activation barrier energy of symmetrically inequivalent diffusion path of V_{O} is 0.735 eV along the [110] direction, 1.747 eV along the [001] direction, and 1.119 eV from the TiO_6 apex site to the equator site. On the other hand, V_{Ti} has two inequivalent paths with much larger diffusion energy barriers: 2.375 eV along the [111] direction and 3.232 eV along the [001] direction. In summary, the Ti_i interstitial diffusion along the [001] direction (parallel to the c axis) has the lowest activation barrier in rutile TiO_2 , which is in excellent agreement with former experimental and theoretical data.

Keywords: rutile, intrinsic defect, diffusion mechanism, first-principles

PACS: 61.72.J-, 66.30.Ny, 71.15.-m

DOI: 10.7498/aps.67.20180818

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61332003) and the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 2015JJ3024).

† Corresponding author. E-mail: lfang@nudt.edu.cn