



论文

第一性原理和热力学计算预测 α - Al_2O_3 中缺陷的稳定性

常秋香, 刘廷禹*, 马昌敏

上海理工大学理学院, 上海 200093

*通讯作者, E-mail: liutyxj@163.com

收稿日期: 2015-08-11; 接受日期: 2015-09-02; 网络发表日期: 2016-03-04

沪江基金(编号: B14004)资助项目

摘要 基于第一性原理中的密度泛函理论(DFT)和热力学计算方法, 利用 VASP 软件包和 GULP 程序, 计算了 α - Al_2O_3 晶体的能带结构, 并考虑振动熵对晶体中本征点缺陷的形成能的贡献, 预测了不同温度和氧分压条件下 α - Al_2O_3 晶体中点缺陷的稳定性. 缺陷热力学跃迁能级的计算表明, Al_i 是浅施主能级, V_{Al} (除 2-/3- 之外) 都是浅受主能级, 这些浅热力学跃迁能级在价态的转换上比较容易. 通过分析振动熵随温度变化情况, 考虑振动熵对缺陷形成能的贡献是必要的, 它使铝填隙和氧填隙的缺陷形成能增大, 氧空位和铝空位的缺陷形成能减小 (尤其在高温条件下). 本文讨论了以费米(Fermi)能级、温度和氧分压为函数变化的最稳定点缺陷三维分布图, 以便更清晰、直观地掌握晶体中稳定点缺陷随 Fermi 能级、温度和氧分压变化的分布关系.

关键词 α - Al_2O_3 晶体, 第一性原理, 点缺陷, 热力学计算

1 引言

氧化铝有许多异构晶体, 主要有 α - Al_2O_3 、 β - Al_2O_3 、 γ - Al_2O_3 3 种晶体构型, 自然界中存在的 α - Al_2O_3 晶体称为刚玉, 它是一种宽禁带的氧化物晶体, 其实验测定的禁带宽度约为 8.7 eV^[1]. 因其具有低电导率、高硬度、高熔点等良好的物理性质和稳定的化学性质, 在高温陶瓷、耐火材料、高温发热元件、绝缘体与光学器件、催化剂等材料领域方面有着广泛的应用. 但晶体中点缺陷的存在对光学、电学等性质有重要的影响, 使其应用收到限制. 因此, 对该晶体的点缺陷问

题给予关注十分必要. 本文研究的主要对象是 α - Al_2O_3 晶体中本征点缺陷.

第一性原理方法已经广泛应用于金属氧化物中点缺陷的理论研究^[2-5]. 例如, He 等^[3]利用第一性原理和热力学方法计算了金红石 TiO_2 中点缺陷的形成能, 得到了比较满意的计算结果. 关于 α - Al_2O_3 的理论计算已经有很多^[6-12]. 例如, 冯晶等^[6]基于第一性原理的局域密度近似(LDA)方法, 利用 CASTEP 软件包计算了 α - Al_2O_3 晶体的能带结构和电子态密度, 得到禁带的能隙为 8.4 eV, 并证实了 α - Al_2O_3 离子晶体的特点; Dienes 等^[9]利用单经验参数的壳模型计算了

引用格式: 常秋香, 刘廷禹, 马昌敏. 第一性原理和热力学计算预测 α - Al_2O_3 中缺陷的稳定性. 中国科学: 化学, 2016, 46: 394-400

Chang QX, Liu TY, Ma CM. Prediction of the stability of point defects in α - Al_2O_3 from first-principles and thermodynamic calculations. *Sci Sin Chem*, 2016, 46: 394-400, doi: 10.1360/N032015-00170

氧空位和氧填隙的形成能, 得到氧空位是晶体中最容易生成的缺陷, 并预测肖特基缺陷形成能大于弗伦克尔缺陷形成能, 但是没有考虑振动熵对形成能的影响, 也没有计算金属空位及填隙的形成能; Hine 等^[10]利用密度泛函理论(density function theory, DFT)的平面波赝势方法, 计算了 α - Al_2O_3 晶体中氧空位、氧填隙、铝空位和铝填隙各种带电缺陷的形成能, 但其只给出富氧和缺氧两种极端条件下的点缺陷分布情况, 也没有考虑振动熵对缺陷形成能的影响. 关于不同温度和氧分压条件下 α - Al_2O_3 晶体中缺陷的稳定性及振动熵对点缺陷形成能贡献的研究未见报道. 本文的模拟计算表明, 在高温条件下, 振动熵的贡献是不能忽略的. 因此, 本文利用热力学计算和第一性原理方法计算 α - Al_2O_3 晶体的能带结构, 同时考虑 $2\times 2\times 1$ 的超晶胞缺陷模型中, 振动熵对缺陷形成能的影响, 预测 α - Al_2O_3 晶体中本征点缺陷的稳定性.

2 计算模型与方法

2.1 能带结构计算模型

α - Al_2O_3 属于三方晶系, 空间群为 $R\bar{3}C$ (NO.167), 用六方晶胞表示, 其中氧离子为六方紧密堆积, 铝离子对称地分布在氧离子围成的八面体配位中心. 计算中采用无机晶体结构数据库(ICSD)中的晶格参数建立晶体结构^[12], 晶格参数见表 1.

本文基于密度泛函理论的第一性原理, 采用 GGA 中的 PBE 泛函形式来确定交换和相关势, 使用平面波基组赝势的方法, 利用 VASP (vienna *ab-initio* simulation package)软件包, 研究了 α - Al_2O_3 晶体中点缺陷的形成能及缺陷的稳定性, 对晶体的性质进行了模拟计算, 主要计算参数都经过收敛测试确定. 在计算 α - Al_2O_3 晶体的能带结构时, 选用包含 30 个原子的晶胞, 在晶体倒易空间进行计算, 布里渊区域使用特殊 k 点路径方法, 平面波的截断能量为 500.00 eV, 基态能量用 Pulay 密度混合算法, 各原子价轨道赝势基组分别为 $2s^22p^4(\text{O})$ 和 $3s^23p^1(\text{Al})$. 结构优化后, 晶格常

数变为 $a=b=0.4806$ nm, $c=1.3116$ nm. 由于密度泛函理论 GGA 方法计算得到的固体能带的禁带宽度总是偏小, 为了使 DFT 计算的缺陷形成能与实验值一致, 根据经验, 使用杂化泛函的方法可以对局域电子态密度及带隙进行校正, 但是其计算量过大难以实现, 因而在计算能带带隙时引入“剪刀算子”进行修正^[13]. 此外, 在计算完整的和含不同孤立点缺陷晶体的振动熵时, 选用包含 120 个原子的晶胞模拟完整的晶体, 即用 $2\times 2\times 1$ 的超原胞, 在 GLUP (general utility lattice program)程序中计算完整晶体的振动熵随温度的变化情况; 而氧空位或铝空位的计算模型则选用包含 119 个原子的超原胞, 即在完整晶体的超晶胞中去掉一个相应的原子; 氧填隙或铝填隙的计算模型则选用包含 121 个原子的超原胞, 即在完整晶体的超原胞中增加一个相应的原子.

2.2 振动熵与缺陷形成能的计算

晶体中缺陷并非固定不变, 易受外界影响, 处于不断产生和消失过程, 在温度比较低的情况下, 振动熵对缺陷形成贡献通常可以不考虑; 但在高温条件下, 其贡献需要考虑. 本文采用 GULP 软件中的电子壳模型, 使用 Buckingham 势计算晶体中离子间的相互作用, 其表达式为^[14]:

$$U_{ij} = \frac{Z_i Z_j e^2}{r} + A \exp\left(\frac{-r}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6} \quad (1)$$

式中, $\frac{Z_i Z_j e^2}{r}$ 为长程库仑相互作用势, 它包含了晶体中 90% 以上的能量, 其中 Z_i 为第 i 个原子的有效电荷, r 为原子 i 和 j 之间的距离; $A \exp\left(\frac{-r}{\rho}\right)$ 和 $\frac{C}{r^6}$ 为两体的短程 Buckingham 势, 它是 Born-Mayer 方程和范德瓦尔斯能的线性组合, 分别表示排斥项和吸引项, 其中 A 、 ρ 和 C 代表原子间的势参数, 具体数值见表 2^[15].

为了验证所拟合参数的可靠性, 表 3 中列出了 α - Al_2O_3 晶体的体积晶格常数的计算结果和实验值. 计算结果与实验值间的最大误差小于 3%, 说明使用 Buckingham 势的参数用于计算晶体中点缺陷是可行的, 得到的结果是可靠的.

利用 GULP 程序计算完整的和含不同孤立点缺陷晶体的振动熵时, 振动熵的计算公式如下:

表 1 计算中 α - Al_2O_3 原胞结构参数和所用原子坐标位置

晶格参数	原子分数坐标			
	原子	x (nm)	y (nm)	z (nm)
$a=b=0.4759$ nm $c=1.2991$ nm	Al	0	0	0.0352
$\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$	O	0.0306	0	0.025

表2 GULP 输入文件的势参数

Buckingha 势	A (eV)	ρ (Å)	C (eV Å ⁶)
Al _{shell} -O _{shell}	2409.505	0.2649	0.00
O _{shell} -O _{shell}	25.410	0.6937	32.32
		Charge	Spring
Al	Core Shell	0.043 2.957	403.98
O	Core Shell	0.513 -2.513	20.53

表3 α - Al_2O_3 晶体结构参数的计算值和实验值比较

Parameters	Cal.	Exp. [12]	Relative error (%)
a (nm)	0.4820	0.4759	1.28
c (nm)	1.3011	1.2991	0.16
Volume (nm ³)	0.2618	0.2548	2.75

$$S_{\text{vib}}(T) = R \ln Z_{\text{vib}} + RT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{vib}}}{\partial T} \right) \quad (2)$$

$$Z_{\text{vib}} = \sum_k \omega_k \sum_{\text{all}} \left(1 - \exp \left(-\frac{h\nu}{kT} \right) \right)^{-1} \quad (3)$$

式中, Z_{vib} 为振动熵的配分函数。

缺陷形成能的数值可以直接反映特定缺陷形成的难易程度、材料合成环境对缺陷形成的影响, 以及缺陷体系的稳定性等, 是非常重要的参数。考虑振动熵后, 利用第一性原理方法计算缺陷形成能 ΔG_f 时, 可以表示为关于缺陷种类 i 、缺陷所带电荷量 q 、温度 T 和氧分压 p 的函数, 其具体表达式如下^[16]:

$$\Delta G_f(i, q, T, p) \equiv E^{\text{total}}(i, q) - E^{\text{total}}(\text{perfect}) + n_i \mu_i(T, p) + q(E_{\text{VBM}} + E_F + \Delta V) - T \Delta S_{\text{vib}}^q(T) \quad (4)$$

式中, n_i 为含缺陷晶体相对于完整晶体移除或者添加 i 原子的数量(增加时, $n_i < 0$; 减少时, $n_i > 0$), $\mu_i(T, p)$ 为原子 i 随温度和氧分压变化的化学势, E_{VBM} 为价带最大值, E_F 为电子相对价带顶的费米(Fermi)能级, ΔV 为含缺陷的超晶胞与完整超晶胞间的平均静电势之差, $\Delta S_{\text{vib}}^q(T)$ 为孤立点缺陷的超晶胞的振动熵-完整的超晶胞的振动熵。

在一定温度和氧分压下, 热力学计算氧原子的化学势表达式为^[10]:

$$\mu_{(1/2)\text{O}_2(\text{g})}(p_{\text{O}_2}, T) = \frac{1}{3} \left(\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 2\mu_{\text{Al}(\text{s})} - \Delta G_f^{\text{Al}_2\text{O}_3} \right) + \Delta \mu_{\text{O}}(T) + \frac{1}{2} k_B T \log \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^0} \right) \quad (5)$$

式中 $\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 和 $\mu_{\text{Al}(\text{s})}$ 分别为通过 VASP 计算得到的氧化铝和单质铝的化学势, $\Delta G_f^{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 为标准条件下每摩尔氧化铝的吉布斯自由形成能, 其值为 17.37 eV^[10], k_B 为玻尔兹曼常数, $\Delta \mu_{\text{O}}(T)$ 为温度 T 时氧的化学势与参考温度下氧的化学势的差值, 可以从热力学数据库中获取。

2.3 缺陷热力跃迁能级的计算

本文对带电缺陷的热力学跃迁能级 $\varepsilon(q_1/q_2)$ 进行了研究, 它是指带电量分别为 q_1 和 q_2 的同一种类型点缺陷具有相同的缺陷形成能时所对应的 Fermi 能级的位置, 其表达式如下^[17]:

$$\varepsilon(q_1/q_2) = \frac{\Delta G_f(i, q_1, E_F = 0) - \Delta G_f(i, q_2, E_F = 0)}{q_2 - q_1} \quad (6)$$

式中 $\Delta G_f(\alpha, q_1, E_F = 0)$ 和 $\Delta G_f(\alpha, q_2, E_F = 0)$ 为在 $E_F = 0$ 处, 带电量分别为 q_1 和 q_2 的同一类型点缺陷的形成能。对于本征带电点缺陷的热力学跃迁能级, 其值也可以从同一种类型的点缺陷不同价态的缺陷形成能的交叉点获得。

3 结果与讨论

3.1 能带结构与缺陷热力学跃迁能级

本文计算得到的完整 α - Al_2O_3 晶体的能带结构如图 1(a)所示。由图 1(a)可知, α - Al_2O_3 晶体的能带结构有直接带隙的结构特征, 且直接带隙在 Γ 点为 $E_{\text{gap}} = 5.86$ eV, 与文献结果^[11]较为符合, 但是比实验测定的带隙值(8.7 eV)小。为了使计算得到的带隙值与实验值相一致, 可以用“剪刀算子”进行校正, 即相对于价带而言, 导带产生了一个刚性上移的变化。根据完整的 α - Al_2O_3 晶体计算的禁带宽度为 5.86 eV, 实验测定的禁带宽度为 8.7 eV, 故剪刀算子的取值为 2.84 eV。此外, 能带结构划分为 3 个部分, Fermi 能级以上的导带位于 5.8~12.2 eV, 价带能量区间分为 -16~-20 和 -6.8~0 eV。

缺陷热力学跃迁能级 $\varepsilon(q_1/q_2)$ 被定义为同一种点缺陷不同带电态 q_1 和 q_2 具有相同缺陷形成能时, 两者对应的 Fermi 能级, 可通过式(6)计算得到, 结果如图 1(b)所示。由图 1(b)可知, Al_i 是浅施主能级, V_{Al} (除 2-/3- 之外)都是浅受主能级, 这些浅的热力学跃

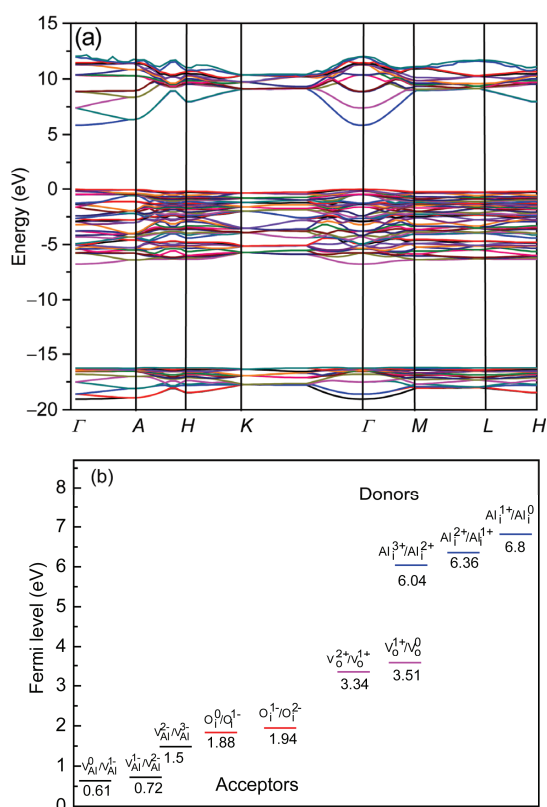


图 1 (a) 完整 α - Al_2O_3 晶体的能带结构; (b) 缺陷热力学跃迁能级(网络版彩图)

迁能级非常活跃, 价态间的转换容易发生, 因而只分析缺陷跃迁能级很难确定 α - Al_2O_3 为 n 型或 p 型氧化物. 此外, V_o 和 O_i 处于深能级, 更多的时候会以中性即 0 价态存在于晶体中.

3.2 振动熵与缺陷形成能

讨论了振动熵对 α - Al_2O_3 晶体中 4 种点缺陷(氧空位、铝空位、氧填隙和铝填隙)形成能的影响, 计算了完整晶体和含不同孤立点缺陷晶体的振动熵, 得到各种点缺陷的振动熵随温度的变化情况, 如图 2 所示. 从图 2 中可以清晰地看到, 当温度在 0~300 K 之间时, 振动熵对各孤立点缺陷的贡献不明显, 可以不考虑; 当温度大于 300 K 时, 随温度的升高, 振动熵对各孤立点缺陷形成能的贡献越大, 不可忽略, 且温度在 2000 K 以上时, 振动熵对铝填隙的贡献最大. 根据式 (4) 可知, 随温度的升高, 考虑振动熵后, 铝填隙和氧填隙的缺陷形成能增大, 且铝填隙的缺陷形成能比氧填隙的缺陷形成能增加得多; 而氧空位和铝空位的缺陷形成能却减小, 且氧空位的缺陷形成能比铝

空位的缺陷形成能减小得快. 所以在研究不同温度与氧分压条件下晶体中缺陷的稳定性时, 考虑振动熵对晶体中缺陷形成能的贡献是必要的, 尤其是在高温条件下.

针对考虑振动熵与不考虑振动熵的这两种情况, 计算了在 2371 K 和氧分压为 0.2 atm (1 atm=101325 Pa) 时, α - Al_2O_3 晶体中 4 种类型的点缺陷形成能, 并对各种带电点缺陷的形成能 (DFE) 进行了比较, 其结果如图 3

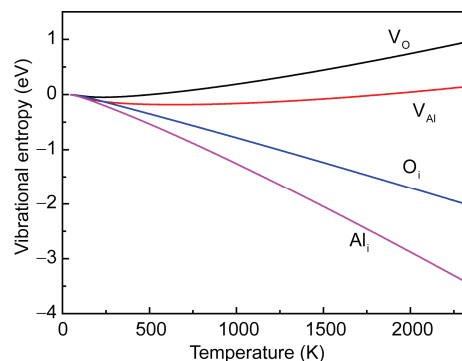


图 2 各种缺陷的振动熵与温度的变化关系

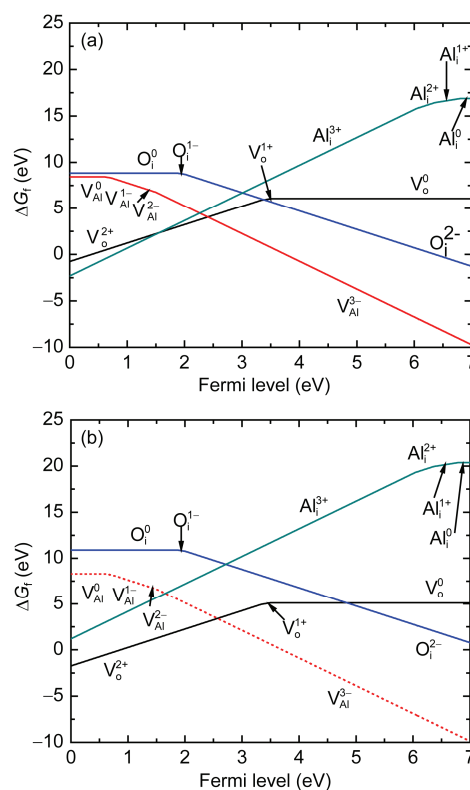


图 3 在 $T=2371$ K 和 $p_{\text{O}_2}=0.2$ atm 时, 缺陷形成能与 Fermi 能级的关系. (a) 不考虑振动熵的情况; (b) 考虑振动熵的情况

所示, 其中图 3(a)为不考虑振动熵对各种点缺陷形成能贡献的结果, 其与参考文献中的计算结果相符合^[10], 图 3(b)为考虑振动熵对各种点缺陷形成能的贡献。

由图 3(a)可知, 当 Fermi 能级在 0~7 eV 范围内变化, 不考虑振动熵对缺陷形成能的贡献时, α - Al_2O_3 晶体中稳定的点缺陷的类型为 Al_i^{3+} 、 V_O^{2+} 和 V_Al^{3-} ; 图 3(b)考虑振动熵对缺陷形成能的贡献, 此时 α - Al_2O_3 晶体中稳定的点缺陷的类型只有 V_O^{2+} 和 V_Al^{3-} 。此外, 相对于不考虑振动熵的情况, 考虑振动熵对缺陷形成能的贡献后, O_i 和 Al_i 的 DFE 值分别增大 2.05 和 3.51 eV, 而 V_O 和 V_Al 的 DFE 值分别减小 0.98 和 0.15 eV。因此, 本文在分析缺陷形成能时, 考虑振动熵对它的贡献, 研究在不同温度与氧分压条件下 DFE 与 Fermi 能级的关系, 及缺陷状态的稳定性(图 4)。

缺陷形成能是随温度 T 、氧分压 p_{O_2} 和 Fermi 能级变化的函数。图 4(a~c)为各种缺陷形成能在不同温度(300、1300 和 2100 K)及缺氧条件($p_{\text{O}_2}=10^{-14}$ atm)下, DFE 与 Fermi 能级的关系; 图 4(d~f)为各种缺陷形成能在不同温度(300、1300 和 2100 K)及一般条件

($p_{\text{O}_2}=10^{-2}$ atm)下, 缺陷形成能与 Fermi 能级的关系。

由图 4 可知: (1) 在没有掺杂的 α - Al_2O_3 晶体中本征点缺陷的形成能随 Fermi 能级位置的变化而不同(图 4(a)), 当 Fermi 能级在 0 eV 时, 最容易形成的点缺陷状态为 Al_i^{3+} , 而当 Fermi 能级在 $E_{\text{gap}}/2$ 时, 最容易形成的点缺陷状态为 V_Al^{3-} ; (2) 在 Fermi 能级和氧分压一定时, 缺陷形成能对温度的变化表现得非常敏感(图 4(a~c)), 即随温度升高, 氧填隙 O_i 和铝空位 V_Al 的形成能变大, 铝填隙 Al_i 和氧空位 V_O 的形成能变小; (3) 在 Fermi 能级和温度一定时, 特别是较高温度下, 缺陷形成能对氧分压的变化也表现得比较敏感(图 4(b, e)), 即随氧分压的降低, 氧填隙 O_i 和铝空位 V_Al 的形成能变小, 铝填隙 Al_i 和氧空位 V_O 的形成能变大; (4) 当 Fermi 能级在导带(CBM)附近时, 受主能级 V_Al^{3-} 有最低形成能, 而当 Fermi 能级在价带(VBM)附近, 温度为 300 K 时, 施主能级 Al_i^{3+} 有最低形成能, 且温度为 1300 和 2100 K 时, 施主能级 V_O^{2+} 有最低形成能; (5) 在温度为 300 K、氧分压为 $p_{\text{O}_2}=10^{-14}$ atm 条件下, 振动熵对各点缺陷形成能的贡献可以忽略(图 3(a)),

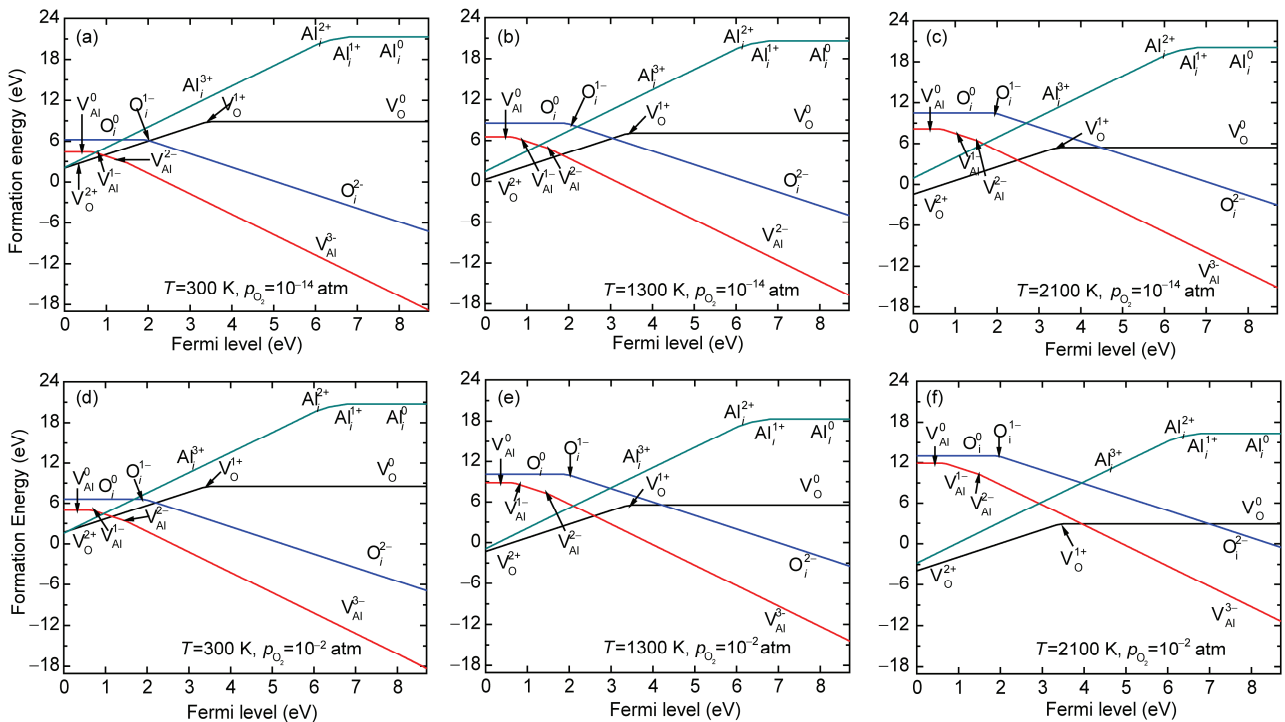


图 4 (a~c) $p_{\text{O}_2}=10^{-14}$ atm, $T=300$ 、1300、2100 K 时点缺陷形成能与 Fermi 能量的函数关系; (d~f) $p_{\text{O}_2}=10^{-2}$ atm, $T=300$ 、1300、2100 K 时点缺陷形成能与 Fermi 能量的函数关系

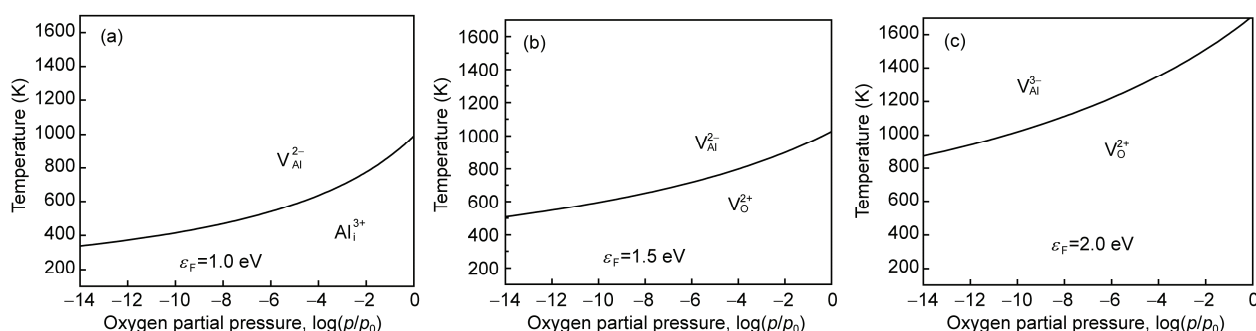


图5 以温度与氧分压为函数的最稳定本征点缺陷的二维分布图

Fermi 能级从 0 eV 到 8.7 eV 变大的过程中, 最稳定的点缺陷状态分别为 Al_i^{3+} 、 V_O^{2+} 、 $\text{V}_{\text{Al}}^{2-}$ 和 $\text{V}_{\text{Al}}^{3-}$, 这与文献[11]中的结果相符合; (6) 随着温度升高、氧分压降低, 晶体中最稳定的点缺陷是 V_O^{2+} 和 $\text{V}_{\text{Al}}^{3-}$, 这与 Tanaka 等^[11]的热力学计算结果相一致。

缺陷形成能关于氧分压与温度的函数, 也可以确定晶体中最稳定的本征点缺陷, 其结果如图 5 所示, 当 Fermi 能级为 1.0 eV 时, 随温度的升高与氧分压的降低, 晶体中稳定的点缺陷顺序为 $\text{Al}_i^{3+} \rightarrow \text{V}_{\text{Al}}^{2-}$; 当 Fermi 能级在 1.5 eV 时, 随温度的升高与氧分压的降低, 晶体中稳定的点缺陷顺序为 $\text{V}_O^{2+} \rightarrow \text{V}_{\text{Al}}^{2-}$; 当 Fermi 能级增加到 2.0 eV 时, 随温度的升高与氧分压的降低, 晶体中稳定的点缺陷顺序为 $\text{V}_O^{2+} \rightarrow \text{V}_{\text{Al}}^{3-}$. 这说明本征点缺陷的分布对 Fermi 能级的变化非常敏感, 而 Fermi 能级的变化可能是由微小变化的杂质和缺陷浓度引起的。

为了更清楚、直观地了解 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体中本征点缺陷的类型, 本文在三维空间计算了缺陷形成能随温度、氧分压与 Fermi 能级变化的三维图(图 6), 图中曲面是两种最稳定点缺陷转化的分界面(即在这个分界面上两种点缺陷的形成能相等)。

从图 6 可知, 最稳定点缺陷的三维分布图被分为 3 个区域, 当 Fermi 能级在 0~0.14 eV 变化的区域①范围时, 最稳定的点缺陷都是 Al_i^{3+} ; 当 Fermi 能级分别在 1.04~3.31、3.31~3.5 和 3.5~4.7 eV 变化的区域②范围时, 最稳定的点缺陷分别为+2、+1 和 0 价的氧空位; 当 Fermi 能级分别在 1.04~1.5 和 1.5~4.62 eV 变化的区域③范围时, 最稳定的点缺陷分别为-2 和-3 价的铝空位。此外, V_O^{2+} 和 $\text{V}_{\text{Al}}^{3-}$ 占据了三维空间较大区域, 即 V_O^{2+} 和 $\text{V}_{\text{Al}}^{3-}$ 是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的主要本征点缺陷。

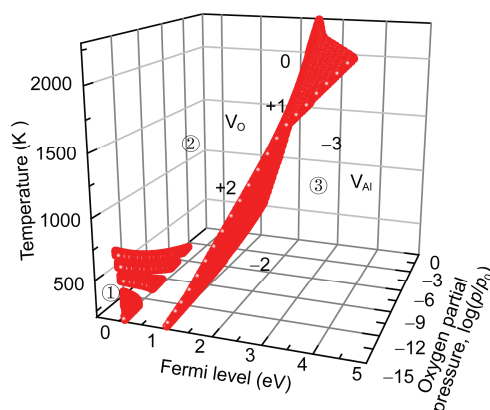


图6 随 Fermi 能级、氧分压和温度变化的最稳定点缺陷的三维分布图(网络版彩图)

4 结论

本文基于密度泛函理论的第一性原理, 采用 GGA 中的 PBE 泛函形式来确定交换和相关势, 电子与离子间的相互作用使用 PAW 方法, 计算了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的能带结构, 并考虑了振动熵对晶体中本征点缺陷的形成能的贡献。通过热力学计算的方法, 确定了随着温度和氧分压的变化, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体中稳定的本征点缺陷类型。通过分析计算结果可以得到如下结论: (1) 能带结构的计算表明, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体属于直接带隙晶体, Fermi 能级以上的导带分布于 5.8~12.2 eV, 价带能量区间分为-16~-20 和-6.8~0 eV 两个区域, 计算的带隙宽度为 5.86 eV, 与参考文献[11]的结果 (5.82 eV) 比较符合; (2) 各种点缺陷的热力学跃迁能级的计算表明, 铝填隙为浅施主能级, 铝空位为浅受主能级; (3) 振动熵的热力学计算表明, 温度越高, 振动熵对缺陷形成能的贡献越大, 所以本文考虑振动熵对各种孤立点缺陷形成能的贡献是必要的; (4)

没有掺杂的 α - Al_2O_3 晶体中, 点缺陷的形成能对 Fermi 能级的位置、温度、氧分压的变化表现得敏感, 且考虑振动熵对缺陷形成能的贡献后, 氧填隙 O_i 和

铝空位 V_{Al} 的缺陷形成能变大, 铝填隙 Al_i 和氧空位 V_{O} 的缺陷形成能变小. 此外, 随着温度升高、氧分压降低, 晶体中最稳定的点缺陷是 V_{O}^{2+} 和 $\text{V}_{\text{Al}}^{3-}$.

参考文献

- 1 Boltz ML, French RH. *Appl Phys Lett*, 1989, 55: 1955–1962
- 2 Carrasco J, Lopez N, Illas F. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 225502
- 3 He J, Behera RK, Finnis MW, Li X, Dickey EC, Phillpot SR, Sinnott SB. *Acta Mater*, 2007, 55: 4325–4337
- 4 Rinke P, Kioupakis E, Janotti A, Bechstedt F, Scheffler M, van de Walle CG. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 126404
- 5 应杏娟, 张兴德, 郝志武. 人工晶体学报, 2007, 36: 784–788
- 6 冯晶, 肖冰, 陈敬超, 梁娜. 昆明理工大学学报(理工版), 2006, 31: 18–22
- 7 杨春, 余毅, 李言容, 刘永华. 物理化学学报, 2004, 17: 537–542
- 8 Sasaki T, Matsunaga K, Ohta H. *Sci Tech Adv Mater*, 2003, 21: 575–584
- 9 Dienes GJ, Welch DO, Fisher CR. *Phys Rev B*, 1975, 11: 3060
- 10 Hine NDM, Frensch K, Foulkes WMC, Finnis MW. *Phys Rev B*, 2009, 79: 024112
- 11 Matsunaga K, Tanaka T, Yamamoto K, Ikuhara Y. *Phys Rev B*, 2003, 68: 085110
- 12 Ishizawa N, Miyata T, Minato I, Marumo F, Iwai S. *Acta Crystallogr Sect B*, 1980, 36: 228–230
- 13 Sole RD, Girland R. *Phys Rev B Condens Matter*, 1993, 48: 11789–11795
- 14 Senyshyn A, Kraus H, Mikhailik VB, Yakovyna V. *Phys Rev B*, 2004, 70: 214306
- 15 Bush TS, Gale JD, Catlow CRA. Database of published interatomic potential parameters. *J Mater Chem*, 1994, 4: 831–837. <http://www.ucl.ac.uk/klmc/Potentials/Library/bush.lib>, accessed on 2015-04-21
- 16 Zhang SB, Northrup JE. *Phys Rev Lett*, 1991, 67: 39–42
- 17 Janotti A, van de Walle CG. *Phys Rev B*, 2007, 76: 165202

Prediction of the stability of point defects in α - Al_2O_3 from first-principles and thermodynamic calculations

Qiuxiang Chang, Tingyu Liu*, Changmin Ma

College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

*Corresponding author (email: liutyxj@163.com)

Abstract: First-principles and thermodynamic calculations were used to study band structures, vibrational entropy, and the stability of point defects over a range of temperatures and oxygen partial pressures in α - Al_2O_3 with Vienna *Ab-initio* Simulation Package and General Utility Lattice Program. The defect transition level shows that both donors (Al_i) and acceptors (V_{Al}) have shallow defect transition levels except for high ionized defects, such as $\text{V}_{\text{Al}}^{2-} / \text{V}_{\text{Al}}^{3-}$. These shallow levels indicate that the thermodynamic transitions are easily activated. It is necessary to consider the contribution of vibrational entropy to defect formation energy, especially in high temperature. In addition, the two-dimensional figure and the three-dimensional figure were discussed in this paper in order to know the changes of the most stability defects with Fermi level, temperature and oxygen partial pressure much clearer.

Keywords: α - Al_2O_3 crystal, first-principles, point defects, thermodynamics

doi: 10.1360/N032015-00170