

# 锐钛矿相 $\text{TiO}_2$ 光学性质的计算

陈 华

(内蒙古科技大学 数理与生物工程学院, 内蒙古 包头 014010)

**摘要:**  $\text{TiO}_2$  具有良好的光学、电学和化学性质, 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  具有更突出的光催化特性, 是一种有广泛用途的宽禁带氧化物半导体。利用基于密度泛函理论的第一原理全电势线性缀加平面波方法计算锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  介电函数的实部、虚部和光学吸收系数, 其中能隙值利用剪刀算符修正为 3.2 eV。计算结果与实验符合得很好, 同时说明广义梯度近似与局域密度近似相比对锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  光学性质的计算没有明显的改善。

**关键词:** 第一原理计算; 锐钛矿;  $\text{TiO}_2$ ; 光学性质; 介电函数

中图分类号: O469

PACS: 71.15.Mb; 78.20.Ci

PACC: 7115A; 7820D

文献标识码: A

## 1 引 言

从晶体学角度讲,  $\text{TiO}_2$  是一种同质多晶体, 主要有三种晶型<sup>[1]</sup>: 金红石相 (rutile) ( $P4_2/mnm$ ,  $D_{4h}^{14}$ )、锐钛矿相 (anatase) ( $I4_1/amd$ ,  $D_{4h}^{19}$ )、板钛矿相 (brookite) ( $Pbca$ ,  $D_{2h}^{15}$ )。与金红石相  $\text{TiO}_2$  相比, 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的理论和实验研究报道较少, 主要原因是(1)自然界中锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  没有金红石相  $\text{TiO}_2$  多, 也不如其稳定, 所以高质量的纯锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  单晶不容易得到;(2)锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  晶胞内有较多的原子, 从而使得实验和计算均增加了难度。但近年来, 由于发现锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  具有更突出的光催化特性, 并且在电学、磁学和电化学方面具有独特的性质, 所以日益受到人们的重视。在针对锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  光学性质的计算中, 文献[2]中对能隙选取的剪刀算符修正值与其他算法和最新实验值不符, 故本文利用与文献[2]相同的算法[交换关联函数选取局域密度近似(local density approximation, LDA)处理的线性缀加平面波方法]重新计算了锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的光学性质, 其中剪刀算符的修正值对应于最新的实验结果。此外, 本文采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 的交换关联函数对锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的光学性质进行了对比计算。

## 2 计算方法和参数选取

本文利用基于密度泛函理论的第一原理全电

势线性缀加平面波方法计算了锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的结构和能带, 其中交换关联函数采用 LDA 和 GGA 处理。进行结构优化时, 在倒格矢空间采用线性四面体方法对不可约布里渊区中 (IBZ) 99 个 k 点进行积分, 自洽计算收敛标准为原子受力偏差小于 1 mRy/au。图 1 为锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的晶格结构, 用 LDA 处理时, 我们计算得到的优化结构参数为  $a = 0.3823 \text{ nm}$ ,  $c = 0.9612 \text{ nm}$ ,  $d_{\text{ap}} = 0.1982 \text{ nm}$ ,  $d_{\text{eq}} = 0.1957 \text{ nm}$ ,  $u = 0.206$ ,  $2\theta = 155.24^\circ$ , 用 GGA 处理时, 计算中的晶格常数选用我们前面工作得到的优化结构参数 ( $a = 0.3823 \text{ nm}$ ,  $c = 0.9612 \text{ nm}$ ,  $d_{\text{ap}} = 0.1997 \text{ nm}$ ,  $d_{\text{eq}} = 0.1954 \text{ nm}$ ,  $u = 0.208$ ,  $2\theta = 155.99^\circ$ )<sup>[3]</sup>。

计算光学性质时, 在不可约布里渊区中我们将 k 点数增加到 1470 个。光学性质的计算利用了电偶极子近似 (electric-dipole approximation),

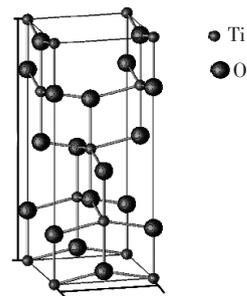


图 1 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的晶格结构

Fig. 1 The conventional unit cell of anatase  $\text{TiO}_2$

根据费米黄金定律,介电函数的虚部与带间光电导率有关, $\varepsilon_2(\omega) = (4\pi/\omega)\sigma_1(\omega)$ ,从而可以得到:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8\pi^2 e^2}{\omega^2 m^2 V} \sum_{c,v} \sum_{\mathbf{k}} |\langle c, \mathbf{k} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | v, \mathbf{k} \rangle|^2 \times \delta[E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega] \quad (1)$$

其中  $c$  和  $v$  表示导带和价带,  $|c, \mathbf{k}\rangle$  和  $|v, \mathbf{k}\rangle$  分别是导带和价带中的本征矢,  $\mathbf{p}$  是动量算符,  $\hat{\mathbf{e}}$  是外场矢量。介电函数的实部  $\varepsilon_1(\omega)$  可从其虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  通过克喇默斯-克龙尼克关系式得到。

众所周知,计算能带时 LDA 和 GGA 均存在计算的能隙值比实验值偏小的缺点,为了计算光学性质,本文采用通常的剪刀算符方法修正低估的能隙值。锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  能隙的实验值为 3.2 eV<sup>[4]</sup>,本文在 LDA 下计算的能隙为 2.02 eV,在 GGA 下计算的能隙为 2.07 eV,所以选取 LDA 和 GGA 计算光学性质时剪刀算符的修正值分别为 1.18 eV 和 1.13 eV。

### 3 结果与讨论

锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  属于四方晶系,所以光学性质需要用两个相互独立的分量来表述,即:  $z$  分量 ( $\mathbf{E} \parallel c$  轴)  $\varepsilon_{2z}$ 、 $\varepsilon_{1z}$ 、 $\alpha_z$  和  $xy$  分量 ( $\mathbf{E} \perp c$  轴)  $\varepsilon_{2xy}$ 、 $\varepsilon_{1xy}$ 、 $\alpha_{xy}$ , 其中  $xy$  表示  $x$  分量和  $y$  分量的平均值<sup>[5]</sup>。

#### 3.1 介电函数的实部

图 2 给出本文选取 LDA 和 GGA 计算锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  介电函数实部  $\varepsilon_1(\omega)$  的  $xy$  和  $z$  分量与光子能量在 0 ~ 15 eV 的关系图。

当  $\varepsilon_1(\omega)$  中的  $\omega \rightarrow 0$  时,可以得到介电常数  $\varepsilon_1(0)$ ,计算得到的  $\varepsilon_1(0)$  与实验和其他理论值的比较列于表 1,表 1 中理论 2 对能隙的修正值为 3.14 eV,本文和理论 1 对能隙的修正值为 3.2 eV。从表中可以看出本文采用 LDA 计算的介电常数  $\varepsilon_1(0)$  对理论 2 有了一定的修正,说明计算时选取的计算精度和得到的优化结构参数均可靠,但计算结果并不是非常理想,不过与理论 2 相比本文是根据最新实验值修正的能隙值,选取的计算精度更高,所以本文的计算可信度更高。采用 GGA 计算的  $\varepsilon_1(0)$  要比实验值和其他理论值偏小,说明 GGA 对这一问题没有改善。另外为了验证这个结论不是由于计算误差引起的,我们选取不同  $k$  点数计算  $\varepsilon_1(0)$ ,结果表明,增加  $k$  点数

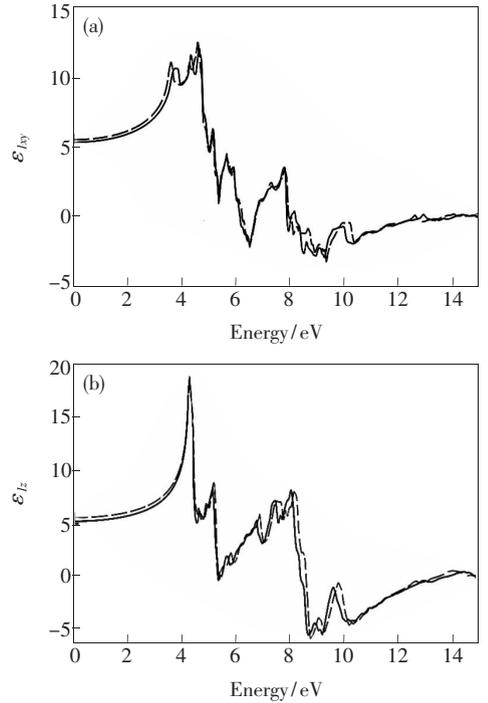


图 2 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  介电函数实部的垂直分量  $\varepsilon_{1xy}$  (a) 和平行分量  $\varepsilon_{1z}$  (b),虚线是 LDA,实线是 GGA 近似的结果

Fig. 2 Perpendicular (a) and parallel (b) components of the real part of the dielectric functions for anatase, dashed lines and full lines are the LDA and GGA theoretical results, respectively.

没有带来有意义的修正。

表 1 锐钛矿  $\text{TiO}_2$  介电常数,与实验和其他理论值的比较

Table 1 The dielectric constants  $\varepsilon_1(0)$  for anatase in this work compared to experiments and other theoretical results

方法	$\varepsilon_{1xy}(0)$ $\text{C}^2/\text{N} \cdot \text{m}^2$	$\varepsilon_{1z}(0)$ $\text{C}^2/\text{N} \cdot \text{m}^2$	标量 $\text{C}^2/\text{N} \cdot \text{m}^2$
本文 GGA	5.42	5.26	
本文 LDA	5.52	5.43	
理论 1 <sup>[1]</sup>	6.00	5.39	
理论 2 <sup>[2]</sup>	5.97	5.57	
实验 1 <sup>[6]</sup>	5.82	5.41	
实验 2 <sup>[7]</sup>			5.62

#### 3.2 介电函数的虚部

图 3 是本文选取 LDA 和 GGA 计算介电函数虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  的  $xy$  和  $z$  分量与实验值<sup>[8]</sup> 比较的关系图。从图 3(a) 和 3(b) 中可以看出在吸收边附近锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  具有很好的光学各向异性,与实

验符合得很好。计算的  $\epsilon_2(\omega)$  分量  $\epsilon_{2xy}$ 、 $\epsilon_{2z}$  的图形走势与实验结果吻合得很好, 总体来看图形有两个主要的峰区, 一个在 4 ~ 6 eV, 另一个在 8 ~ 9 eV 附近。可以认为, 这两个峰值主要是由于从价带顶的  $\pi$  态到导带底 Ti-3d 的  $\pi^*$ - $d_{xy}$  态和  $\sigma^*$  态的跃迁引起。具体的  $\epsilon_{2xy}$  曲线有五个峰值,  $xy1$ 、 $xy2$ 、 $xy3$ 、 $xy4$ 、 $xy5$ ,  $\epsilon_{2z}$  曲线有四个主要的峰值,  $z1$ 、 $z2$ 、 $z3$ 、 $z4$ , 在低能量区域峰值位置和实验值的比较总结于表 2, (由于实验难度的原因, 实验 3 只测得了吸收边附近峰值的位置)。从表 2 中可以

看到计算的峰值位置与实验吻合得很好, 在光子能量 > 7 eV 时本文计算的结果要比文献[2]更接近于实验值。但从图 3(b) 可以看出,  $\epsilon_{2z}$  分量的  $z2$ 、 $z3$  峰值位置要比实验值高, 相同的情况对金红石相 TiO<sub>2</sub> 也有报道<sup>[9]</sup>, 说明需要一种比剪刀算符更完善的方法来修正计算 TiO<sub>2</sub> 光学性质时低估的能带宽度值。

### 3.3 光学吸收谱

图 4 为选取 GGA 和 LDA 计算得到的光学吸收系数  $\alpha$  与光子能量的谱图, 谱图的横坐标选在吸收边附近的 3 ~ 5 eV, 我们定义吸收边为当吸收系数  $\alpha = 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  时光子的能量, 表 3 列出计

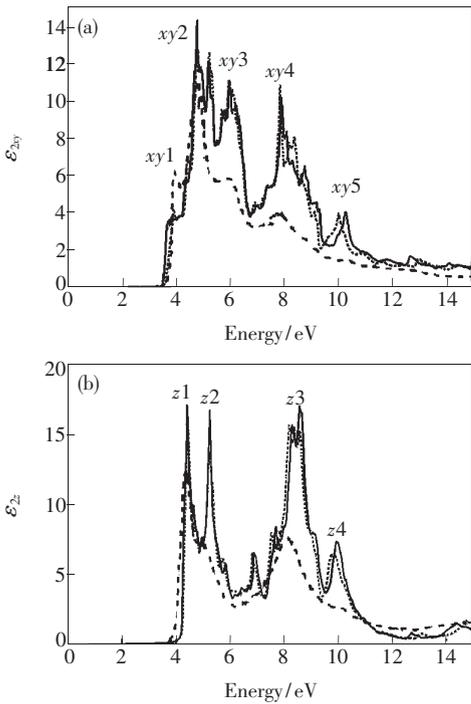


图 3 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 介电函数虚部垂直分量  $\epsilon_{2xy}$  (a) 和平行分量  $\epsilon_{2z}$  (b), 虚线是实验值, 实线是 LDA, 点线是 GGA 近似的结果

Fig. 3 Perpendicular (a) and parallel (b) components of the imaginary part of the dielectric functions for anatase, dashed lines are the experimental results, full and spot lines are the LDA and GGA theoretical results in this work.

表 2 介电函数虚部峰值位置和实验值的比较

Table 2 The peak positions of the imaginary part of the dielectric functions for anatase in this work compared to experimental values eV

方法	xy1	xy2	z1	z2
本文 LDA	3.85	4.75	4.42	5.24
本文 GGA	3.88	4.75	4.39	5.21
实验 3 <sup>[10]</sup>	3.8	4.8	4.3	5.05

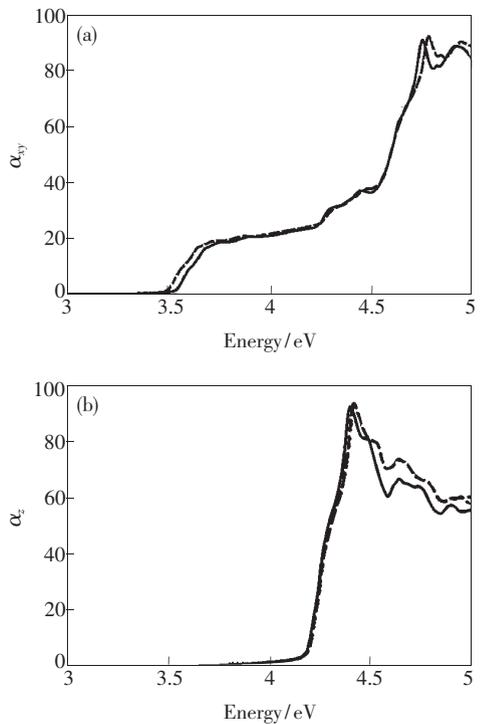


图 4 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 光学吸收系数与光子能量的关系, 虚线是 LDA, 实线是 GGA 近似的结果

Fig. 4 Dependence of optical absorption coefficient on photon energy for anatase, dashed lines and full lines are the LDA and GGA theoretical results in this work.

表 3 光学吸收边和实验值的比较

Table 3 The optical band edge obtained in this work compared to experimental values eV

方法	$E_{xy}$	$E_z$
本文 GGA	3.57	3.96
本文 LDA	3.52	3.93
实验 3 <sup>[10]</sup>	3.57	3.67

算得到的光学吸收边与实验值的比较,从表中可以看出  $xy$  分量  $E_{xy}$  与实验符合的很好,  $z$  分量  $E_z$  计算结果要比实验值大一点。

## 4 结 论

采用 LDA 和 GGA 处理的全电势线性缀加平面波方法,对锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的光学性质作了精确的计算:

1) 计算的介电函数实部、虚部和光学吸收系数总体上与其他理论值相比更与实验相符,并从计算精度来看,更具有可信度。

2) 与 LDA 近似相比较, GGA 近似对  $\text{TiO}_2$  光学性质的计算并没有明显的改善作用。

3) 在高能量区域,介电函数峰值位置的计算值与实验值有偏差,说明需要一种更好的对能带宽度修正的方法。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Mikami M, Nakamura S, Kitao O, *et al.* Lattice dynamics and dielectric properties of  $\text{TiO}_2$  anatase: A first-principles study [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, **66**(15):155213-1-6.
- [ 2 ] Asahi R, Taga Y, Mannstadt W, *et al.* Electronic and optical properties of anatase  $\text{TiO}_2$  [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **61**(11):7459-7465.
- [ 3 ] Chen Qiang, Cao Hong hong. Ab initio calculations of electronic structure of  $\text{TiO}_2$  anatase [J]. *Chinese Physics*, 2004, **13**(12):2121-2125.
- [ 4 ] Tang H, Berger H, Schmid P E, *et al.* Photoluminescence in  $\text{TiO}_2$  anatase single crystals [J]. *Solid State Communication*, 1993, **87**(9):847-850.
- [ 5 ] Mo S D, Ching W Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase, and brookite [J]. *Phys. Rev. B*, 1995, **51**(19):13023-13032.
- [ 6 ] Gonzalez R J, Zallen R. Infrared reflectivity and lattice fundamentals in anatase  $\text{TiO}_2$  [J]. *Phys. Rev. B*, 1997, **55**(11):7014-7017.
- [ 7 ] Wemple S H. Optical oscillator strengths and excitation energies in solids, liquids, and molecules [J]. *J. Chem. Phys.*, 1977, **67**(5):2151-2168.
- [ 8 ] Hosaka N, Sekiya K, Satoko C, *et al.* Optical properties of single-crystal anatase  $\text{TiO}_2$  [J]. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1997, **66**(3):877-880.
- [ 9 ] Cangiani G. *Ab-initio Study of the Properties of  $\text{TiO}_2$  Rutile and Anatase Polytypes* [D]. Switzerland: Institut de théories des phénomènes physiques, Ecole polytechnique fédérale de lausanne, 2003.
- [ 10 ] Jellison G E, Jr. Boatner L A, Budai J D, *et al.* Spectroscopic ellipsometry of thin film and bulk anatase ( $\text{TiO}_2$ ) [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(12):9537-9541.

## Calculations of Optical Properties in Anatase $\text{TiO}_2$

CHEN Hua

(School of Mathematics, Physics and Biological Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

**Abstract:**  $\text{TiO}_2$  is a wide-bandgap semiconductor with wide applications range, the anatase phase  $\text{TiO}_2$  has the better photocatalysis properties. In this paper, the optical properties of  $\text{TiO}_2$  with the anatase structure were investigated using the full-potential linearized augmented plane-wave method (FPLAPW) in the framework of the density functional theory (DFT). We amended band gaps by using a scissor operator, so that the minimum band gap shift becomes 3.2 eV in agreement with the experiment. Optical property calculation showed that a strong optical anisotropy near the absorption edge is observed. The calculated dielectric constants at  $\omega \rightarrow 0$  are

$\varepsilon_{1xy}(0)$  (LDA) = 5.52,  $\varepsilon_{1z}(0)$  (LDA) = 5.43 and  $\varepsilon_{1xy}(0)$  (GGA) = 5.42,  $\varepsilon_{1z}(0)$  (GGA) = 5.26. The dielectric functions have two main peaks. One is located between 4 and 6 eV, and the other is found at 8 ~ 9 eV. As one can imagine, the two peaks are due to transition from states in the upper part of the valence bands (states) to states in the two lower Ti-3d conduction bands ( $\pi^*$ - $d_{xy}$ , and  $\sigma^*$  states). In a higher energy region (>7 eV), the imaginary part of the calculated dielectric function peak positions are located at higher energies compared with experiment. Similar results were reported in calculations for the rutile structure. The disagreement of the peak positions of the dielectric functions in a higher energy region suggests that a more sophisticated method going beyond the scissors operator to describe the quasiparticle spectrum of TiO<sub>2</sub> is required. If we define the optical band edge as the photon energy where the value of  $\alpha = 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , then the band edge  $E_{xy}$  (LDA) = 3.52 eV,  $E_z$  (LDA) = 3.93 eV and  $E_{xy}$  (GGA) = 3.57 eV,  $E_z$  (GGA) = 3.96 eV, the results are in agreement with experiment, and the generalized gradient approximation (GGA) gives no improvement in comparison with the local density approximation (LDA) by investigating the optical properties.

**Key words:** ab initio; anatase; TiO<sub>2</sub>; optical properties; dielectric function

**CLC number:** O469

**PACS:** 71.15.Mb; 78.20.Ci

**PACC:** 7115A; 7820D

**Document code:** A