

萤石结构 TiO_2 的电子结构和光学性质*

关 丽† 刘保亭 李 旭 赵庆勋 王英龙 郭建新 王书彪

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2007 年 5 月 16 日收到, 2007 年 5 月 25 日收到修改稿)

利用第一性原理计算了立方相萤石 TiO_2 的晶胞参数、能带结构和电子态密度. 结果显示萤石 TiO_2 属于间接带隙半导体材料, 其间接禁带宽度 ($\Gamma \rightarrow X$) E_g 为 2.07 eV, 比常见的金红石和锐钛矿 TiO_2 的禁带宽度窄. 为了更清楚地了解萤石的光学性质, 利用 Kramers-Kronig 色散关系, 分别对萤石和金红石 TiO_2 的复介电常数、吸收率等参数进行了计算, 并将二者结果做了比较. 其中萤石 TiO_2 的静介电常数为 8.31, 金红石 TiO_2 的静介电常数表现为各向异性 $\epsilon_{1xy}(0) = 6.01$ 和 $\epsilon_{1z}(0) = 7.07$, 该计算结果与实验值一致. 吸收光谱的对比结果显示萤石结构在 51 nm 和 153 nm 处增加了新的吸收峰, 并且吸收光谱范围已扩大到了可见光区.

关键词: 萤石结构 TiO_2 , 密度泛函理论, 能带结构, 光学性质

PACC: 7280J, 7115J, 7125R, 7865M

1. 引 言

二氧化钛 (TiO_2) 材料因具有较宽的禁带宽度、催化活性高、化学稳定性好等优势, 在光催化、光电转换、复合涂料等领域有广泛的应用, 成为近年来国内外许多高校和研究结构关注的焦点^[1-5]. 一般的, 人们认为 TiO_2 存在三种异构体: 金红石 (rutile), 锐钛矿 (anatase) 和板钛矿 (brookite), 分别如图 1(a) — (c) 所示. 金红石和锐钛矿两种结构的 TiO_2 性能稳定, 目前国内对 TiO_2 的研究主要针对这两种结构展开^[6-9]. 前者广泛用做白色颜料、遮光剂、栅极材料等; 后者主要用在光催化剂和纳米结构太阳能电池等领域. 而板钛矿结构由于稳定性差且结构相对复杂, 很少用于商用, 因此研究和实际应用均较少.

最近 Swamy 和 Kim 等人分别报道了对 TiO_2 材料的最新研究成果^[1,3]. 在 48 GPa 的高压和 1900—2100 K 的高温条件下, TiO_2 会从金红石结构转变为立方相的萤石结构^[10]. 他们发现这种立方相萤石 (fluorite) 结构 TiO_2 材料在高压条件下可稳定存在, 且其体积弹性模量等力学性质不同于常见的金红石或锐钛矿结构 TiO_2 , 并预言该种结构的材料势必成为发展前景广阔的新的超硬材料^[1]. 关于萤石 TiO_2

的研究工作刚刚起步, 还缺乏对萤石 TiO_2 电子结构及其光学性能的研究, 例如关于萤石结构 TiO_2 的禁带宽度、复介电函数、吸收谱等问题都未见报道. 本文通过第一性原理方法计算了萤石 TiO_2 的能带结构和电子态密度, 利用 Kramers-Kronig 色散关系, 得到其复介电函数等光学性质, 并与金红石结构 TiO_2 的相关性质进行了对比分析.

2. 模型建构和计算方法

本文的计算是基于密度泛函理论的第一性原理方法, 利用了美国 Accelrys 公司 Material Studios 4.1 软件中的量子力学模块 Castep 程序包^[11]. 萤石 TiO_2 结构为立方晶系 $Fm\bar{3}m$ 空间群, 与 CaF_2 的结构相同. 在萤石型结构中每个立方原始单胞中 Ti^{4+} 离子位于 (0 0 0) 位置, O^{2-} 离子位于 $\pm \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right)$ 位置. 每个 Ti^{4+} 离子的配位数是 8, 每个 O^{2-} 离子位于 Ti^{4+} 离子组成的四面体中心, 其结构如图 1(d) 所示. 计算过程选用超软赝势 (ultrasoft pseudopotential) 描述价电子与芯态的关系, 交换关联能分别选用广义梯度近似 (GGA) 和局域密度近似 (LDA), 平面波截断能 $E_{\text{cut}} = 600$ eV, 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 的特殊 k -

* 国家自然科学基金 (批准号: 50572021), 河北省自然科学基金 (批准号: E2005000130) 和河北大学自然科学研究计划项目 (批准号: y2006080) 资助的课题.

† E-mail: lguan@hbu.edu.cn

点方案,选择 $(6 \times 6 \times 6)$ 个 k -网格点.在这些条件下进行赝势和电荷密度的自洽循环迭代.迭代过程中的收

敛精度为 5×10^{-7} eV,作用在每个原子上的力不大于 0.01 eV/nm,内应力不大于 0.02 GPa.

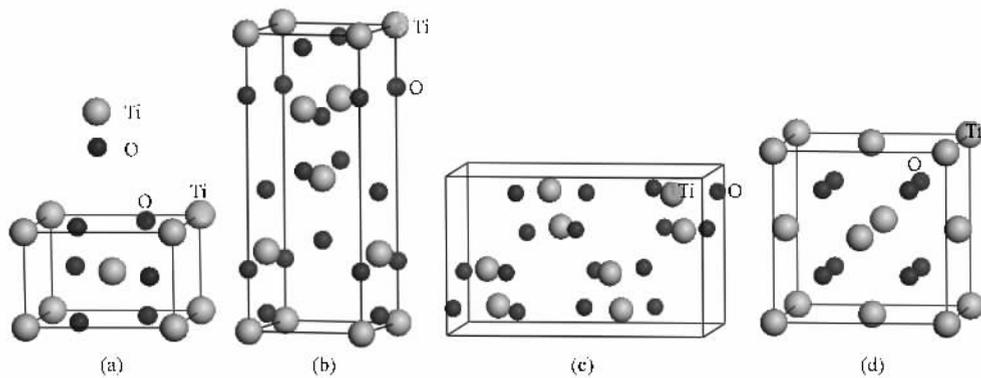


图 1 (a)–(d)分别为金红石、锐钛矿、板钛矿与萤石 TiO_2 结构示意图

3. 计算结果与讨论

3.1. 能带结构和态密度

我们分别采用 GGA 和 LDA 交换关联能对萤石 TiO_2 进行几何优化.晶格常数、Ti—O 键长以及单胞体积的计算结果如表 1 所示.目前,萤石 TiO_2 尚缺乏足够的实验数据,因此在对萤石 TiO_2 结构进行理论计算的同时,对金红石结构也进行了对比研究.表 1 的结果显示,两种结构采用 GGA 交换关联能进行几何优化的晶格常数、Ti—O 键长、晶胞体积等结果均大于采用 LDA 的结果.从金红石结构的计算结果

来看,采用 GGA 的计算要优于 LDA.然而,对于萤石结构而言情况却不同.实验上,在 48 GPa 高压和 1900 K— 2100 K 的高温条件下对金红石结构进行再处理获得了立方相萤石结构^[10].但是采用第一性原理计算的是晶体结构的基态性质^[11],是基于 T 为 0 K、外部压力为 0 GPa 的条件.因此,尽管 GGA 是针对 LDA 做了二级梯度校正,但是 GGA 的结果并不会总优于 LDA^[12].根据萤石 TiO_2 几何优化后的晶胞参数与实验值的对比,发现采用 LDA 计算的结果与实验值更接近,因此本文在对萤石 TiO_2 的能带结构、态密度以及复介电函数等的计算中也采用 LDA 交换关联能.

表 1 萤石 TiO_2 、金红石 TiO_2 几何优化后的晶格常数 a 、Ti—O 键长 d 和晶胞体积 V

	晶格常数		Ti—O 键长 d/nm	晶胞体积 V/nm^3	
	a/nm	c/nm			
萤石 TiO_2	0.4813		0.2086	0.11238	(GGA) 本文
	0.4743		0.2054	0.10642	(LDA) 本文
	0.48		0.209	0.11275	(GGA) ^[1]
	0.4516		0.206	0.11550	(实验) ^[10]
金红石 TiO_2	0.46309	0.29589	0.199(2)	0.031718	(GGA) 本文
			0.195(4)		
	0.45533	0.29223	0.195(2)	0.030294	(LDA) 本文
			0.193(4)		
	0.4653	0.2965		0.03242	(LDA) ^[13]
	0.45936	0.29587	0.198(2)	0.031216	(实验) ^[14]
			0.194(4)		
	0.45587	0.2954	0.198(2)		(实验) ^[15]
		0.195(4)			

在优化后的晶胞结构的基础上,计算萤石 TiO_2 的能带结构、总态密度和分波态密度. O 原子核外价电子 ($2s2p4$) 和 Ti 原子核外价电子 ($3s2p63d24s2$) 为主要研究对象. 沿布里渊区高对称点方向的能带结构如图 2 所示. 费米能被选为能量零点. 分析计算结果,发现萤石 TiO_2 的间接禁带宽度(价带顶 $X \rightarrow$ 导带底 Γ) E_g 为 1.06 eV,直接禁带宽度(价带顶 $X \rightarrow$ 导带底 X) E_g 为 1.82 eV. 从能带结构图可以推断立方萤石结构的 TiO_2 为间接带隙半导体材料. 遗憾的是,至今还没有可用的萤石结构 TiO_2 禁带宽度的实验值. 因此需要对比金红石和锐钛矿两种异构体的计算结果,预测萤石结构 TiO_2 的禁带宽度低估的误差范围. 为此,我们分别对金红石和锐钛矿 TiO_2 的晶胞进行几何优化并计算其禁带宽度. 结果显示金红石和锐钛矿 TiO_2 的禁带宽度分别为 1.98 eV 和 2.2 eV,而实验值为 3.0 eV^[16]和 3.2 eV^[17]. 一般地,利用第一性原理采用 LDA 或者 GGA 交换关联能计算材料的禁带宽度或磁耦合的理论结果均会偏低于实验测定值^[7,18-22],需要剪刀算符(scissor operator)修正. 这里,我们假设对萤石 TiO_2 计算低估的误差与金红石和锐钛矿 TiO_2 的相似,剪刀算符修正值选为 1.01 eV,修正后萤石结构 TiO_2 的间接禁带宽度为 2.07 eV. 显然,萤石 TiO_2 的禁带宽度要比金红石或锐钛矿 TiO_2 的禁带宽度小,这意味着其光学性质会有所不同.

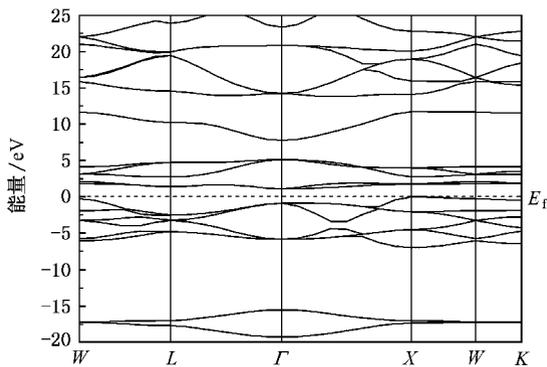


图 2 萤石 TiO_2 能带结构图(费米能级 $E_f = 0$ eV)

接着,我们分析了 O 原子和 Ti 原子各轨道及 TiO_2 总的态密度,分别如图 3(a)–(c)所示. 萤石 TiO_2 能量较高的价带顶部主要由 O 原子的 p 轨道与 Ti 原子的 d 轨道杂化组成,宽度约为 7.55 eV. 由晶体场理论已知,萤石 TiO_2 属于 O_h ($m3m$) 对称性,

因此 Ti 原子 3d 轨道分裂为 e_g 和 t_{2g} 态^[23]. 从图 3(b) 可以清楚地看出, TiO_2 的导带底靠近费米能级部分的 3d 轨道确实分裂成两部分的情况,这与晶体场理论是一致的. 从 0 eV 到 2 eV,主要是由 Ti 原子 3d 轨道的 e_g 态和 O2p 轨道组成,能量更高处宽度约为 3 eV 的部分主要由 Ti 3d t_{2g} 态和 O2p 态组成. 从 7 eV 到 25 eV,主要由 Ti 原子和 O 原子的 s 轨道和 p 轨道杂化而成.

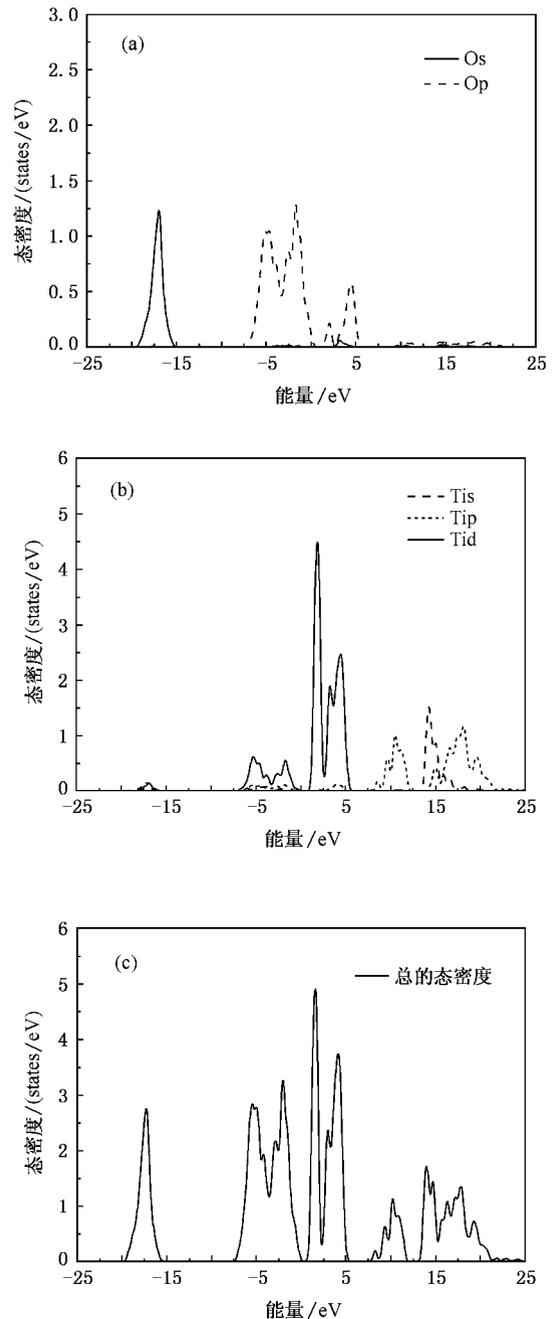


图 3 (a)–(c) 分别表示萤石 TiO_2 的 O 原子和 Ti 原子的分波态密度以及总的态密度图

众所周知, 金红石和锐钛矿均是宽带隙半导体, 只能吸收太阳光谱中很少的一部分紫外光, 利用率低. 因此需要通过贵金属表面沉积, 金属如稀土元素、非金属离子如氮原子或者双元素的共掺杂等手段, 来降低禁带宽度, 扩展 TiO_2 的光谱响应范围, 提高其光催化性能^[4, 24-28]. 本文理论预测萤石 TiO_2 的间接禁带宽度为 2.07 eV, 根据吸收波长阈值公式^[29] $\lambda_g(\text{nm}) = 1240/E_g(\text{eV})$, 得到萤石、金红石和锐钛矿 TiO_2 可吸收最大波长依次约为 590 nm, 410 nm 和 380 nm. 因此可以预见萤石 TiO_2 光谱的吸收范围扩大, 光催化性能会相应有所提高. 为验证萤石结构 TiO_2 的光学特性, 下面我们进一步对萤石和金红石 TiO_2 的光学性质进行对比分析.

3.2. 萤石 TiO_2 的光学性质

利用 Kramers-Kronig 色散关系, 可得到材料的复介电函数表示为 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, 具体推导过程详见文献[30]. 关于萤石 TiO_2 的实验研究尚少, 缺乏可用的数据. 因此, 本文将实验数据相对丰富的金红石与萤石 TiO_2 的光学参数均进行了计算, 通过比较以预测萤石结构的光学特性. 光学性质的理论计算基于剪刀算符修正后的晶体的能带结构.

首先分析金红石结构. 金红石属四方晶系, 应具有各向异性, 其光学性质与极化方向有关. 因此我们将金红石结构复介电函数的实部和虚部均按沿 xy 轴 (ϵ_{1xy} 和 ϵ_{2xy}) 和沿 z 轴 (ϵ_{1z} 和 ϵ_{2z}) 两个方向进行分析, 分别如图 4(a) 和 (b) 所示. 从图 4(a) 的结果可以分析出, 在 $\omega \rightarrow 0$ 时, $\epsilon_1(0)$ 对应的是材料的静态介电常数. 本文计算的结果为 $\epsilon_{1xy}(0) = 6.01$ 和 $\epsilon_{1z}(0) = 7.07$. Glassford^[13] 和 Shang^[31] 等人计算的 $\epsilon_{1xy}(0)$ 分别为 6.46 和 6.4, $\epsilon_{1z}(0)$ 分别为 6.95, 7.3. 实验测定值 $\epsilon_{1xy}(0) = 5.80$ 和 $\epsilon_{1z}(0) = 7.07$ ^[32]. 可见, 我们的结果与实验结果符合得更好. 图 4(b) 可以看出 $\epsilon_2(\omega)$ 的吸收边位于 3 eV 附近, 这是由金红石 TiO_2 的价带顶到导带底的带间跃迁引起的, 对应 $\Gamma \rightarrow \Gamma$ 的直接禁带宽度. 复介电函数的实部与虚部在 xy 轴和 z 轴向上的 ϵ_{xy} 和 ϵ_z 都有明显的区别, 验证了金红石结构的光学性质对极化方向的依赖性.

下面, 基于金红石 TiO_2 的理论经验, 我们计算并分析了萤石 TiO_2 的复介电函数图. 萤石结构属立方晶系, 为各向同性, 其光学性质应与极化方向无关. 萤石结构复介电函数的实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 如图 5

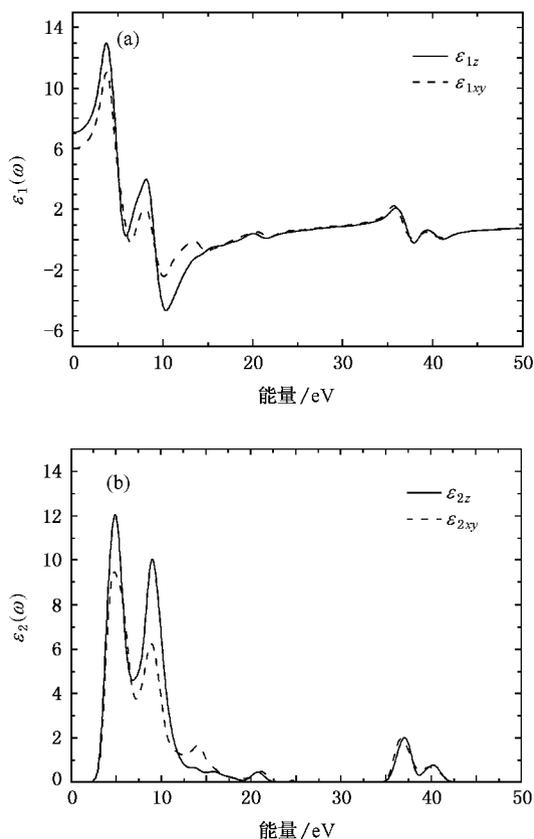


图 4 金红石 TiO_2 复介电函数的实部 (a) 和虚部 (b) 在不同极化方向的分量图

所示. 从图 5 的结果可以看出, 萤石结构 TiO_2 的静态介电常数为 $\epsilon(0) = 8.31$, 比金红石的静态介电常数大. 萤石 TiO_2 是间接带隙材料, 因此 ϵ_2 的吸收边与间接禁带宽度 2.07 eV 对应. 为了进一步说明萤石 TiO_2 对光的吸收特性, 本文将金红石与萤石结构的吸收系数随光波波长的变化进行了比较, 结果如图 6 所示. 从图 6 中可以看到, 金红石结构对光的吸

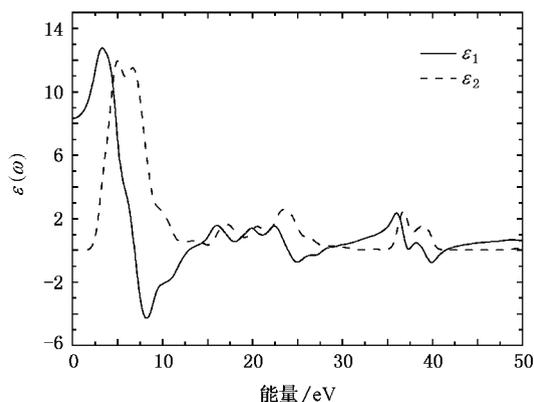


图 5 萤石 TiO_2 的复介电函数图

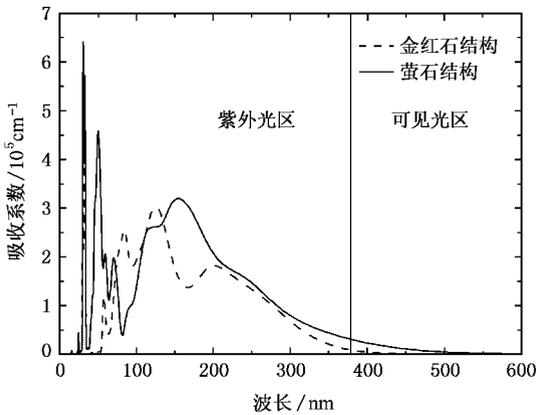


图 6 萤石与金红石 TiO_2 的吸收系数随光波波长的变化图

收限于紫外光区,而萤石结构在可见光区的吸收系数仍在 10^4 cm^{-1} 数量级,与金红石相比已经有了较明显的优势.萤石的吸收峰大致分布在 31 nm, 33 nm, 51 nm, 60 nm, 71 nm, 113 nm, 153 nm, 246 nm 等波长处.其中 51 nm 和 153 nm 处的吸收峰是金红石结构没有的、新出现的强吸收峰,而金红石原来在 84 nm 处的强吸收峰,在萤石结构中基本不明显.其他的峰值位置大致相同,但萤石结构的峰值吸收系数

普遍高于金红石结构.相对于金红石 TiO_2 的能带而言,萤石 TiO_2 的导带和价带具有较大的弥散性,使得萤石 TiO_2 在低能区具有宽的吸收峰.目前尚没有对萤石 TiO_2 介电常数、吸收系数等光学性质的实验研究,希望本文对其实验工作有一定的指导作用.

4. 结 论

本文利用第一性原理研究了萤石 TiO_2 基态的几何结构及能带结构,得到了晶格常数、禁带宽度、光学系数等重要参数.结果显示萤石 TiO_2 为间接带隙半导体,修正后其禁带宽度为 2.07 eV.本文也研究了萤石 TiO_2 的光学特性,其静态介电常数为 8.31,吸收系数在可见光范围内仍为 10^4 cm^{-1} 的数量级.从金红石和萤石两种 TiO_2 材料的能带结构和光学参数的对比结果发现,由于萤石 TiO_2 的价带和导带比较弥散,禁带宽度窄,因此在 100—300 nm 波长区具有宽的吸收峰,且吸收谱扩展到可见光范围.希望本文的理论结果对萤石 TiO_2 在光催化、栅极材料、太阳能电池等领域的开发研究有所帮助.

- [1] Swamy V, Muddle B C 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 035502
- [2] Mallia G, Harrison N M 2007 *Phys. Rev. B* **75** 165201
- [3] Kim D Y, Almeida J S de, Koči L, Ahuja R 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 171903
- [4] Yin J B, Xiang L Q, Zhao X P 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 113112
- [5] Wang J G, Hammer B 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 136107
- [6] Cui Y F, Yuan Z H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5172 (in Chinese) [崔永锋、袁志好 2006 物理学报 **55** 5172]
- [7] 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]
- [8] Huang H, Luo H J, Yao X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1881 (in Chinese) [黄 晖、罗宏杰、姚 熹 2002 物理学报 **51** 1881]
- [9] Hou X G, Liu A D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4896 (in Chinese) [侯兴刚、刘安东 2007 物理学报 **56** 4896]
- [10] Mattesini M, Almeida J S de, Dubrovinsky L, Dubrovinskaia N, Johansson B, Ahuja R 2004 *Phys. Rev. B* **70** 212101
- [11] Segall M D 2002 *J. Phys.: Cond. Matt.* **14** 2717
- [12] Perdew J P, Burke Kieron, Ernzerhof Matthias 1996 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3865
- [13] Glassford K M, Chelikowsky J R 1992 *Phys. Rev. B* **46** 1284
- [14] Cromer D T, Herrington K 1955 *J. Am. Chem. Soc.* **77** 4708
- [15] Burdett J K, Hughbanks T, G J, Richardson J W, Smith J V 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 5639
- [16] Pascual J, Camassel J, Mathieu H 1977 *Phys. Rev. Lett.* **39** 1490
- [17] Grant F A 1959 *Rev. Mod. Phys.* **31** 646
- [18] Mallia G, Harrison N M P 2007 *Phys. Rev. B* **75** 165201
- [19] Wilson N C, Muscat J, Mkhonto D, Ngoepe P E, Harrison N M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 075202
- [20] Muscat A W J, Harrison N M 2001 *Chem. Phys. Lett.* **342** 397
- [21] Zhang H, Dai S Y, Wang K J 2004 *Plasma Sci. Technol.* **6** 2467
- [22] Wang Y X, Wang C L, Zhong W L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 214 (in Chinese) [王渊旭、王春雷、钟维烈 2004 物理学报 **53** 214]
- [23] Liu R Z 1983 *Basics of Quantum Chemistry* (Beijing Science Press) p259 (in Chinese) [刘若庄 1983 量子化学基础(北京:科学出版社)第 259 页]
- [24] Weng H M, Yang X P, Dong J M, Mizuseki H, Kawasaki M, Kawazoe Y 2004 *Phys. Rev. B* **69** 125219
- [25] Simpson J R, Drew H D, Shinde S R, Choudhary R J, Ogale S B, Venkatesan T 2004 *Phys. Rev. B* **69** 193205
- [26] Guha S, Ghosh K, Keeth J G, Ogale S B, Shinde S R, Simpson J R, Drew H D, Venkatesan T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3296
- [27] Li W, Wang Y, Lin H, Shah Ismat S, Huang C P, Doren D J, Rykov Sergey A, Chen J G, Barteau M A 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4143
- [28] Nakano Y, Morikawa T, Ohwaki T, Taga Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 132104

- [29] Hagfeldt A , Gratzel M 1995 *Chem. Rev.* **95** 49 [光谱和光学性质(北京 科学出版社)第 76 页]
 [30] Sheng X C 1992 *The Spectrum and Optical Property of Semiconductor* [31] Shang D M , Ching W Y 1995 *Phys. Rev. B* **51** 13023
 (Beijing Science Press) p76(in Chinese)[沈学础 1992 半导体 [32] Wemple S H 1977 *J. Chem. Phys.* **67** 2151

Electronic structure and optical properties of fluorite-structure TiO_2 *

Guan Li[†] Liu Bao-Ting Li Xu Zhao Qing-Xun Wang Ying-Long Guo Jian-Xin Wang Shu-Biao

(College of Physics Science and Technology , Hebei University , Baoding 071002 , China)

(Received 16 May 2007 ; revised manuscript received 25 May 2007)

Abstract

We calculated the band structure and density of states of fluorite type TiO_2 using density functional theory. The results show that fluorite type TiO_2 is an indirect-band-gap semiconductor , and its indirect band gap $E_g = 2.07$ eV is smaller than that of rutile or anatase TiO_2 . To make optical properties clear , we calculated the complex dielectric constant of fluorite-structured TiO_2 and compared it with the rutile TiO_2 . The results illustrate that the fluorite TiO_2 has a large static dielectric constant of 8.31 , and $\epsilon_{1,xy}(0) = 6.01$ and $\epsilon_{1,z}(0) = 7.07$ for rutile TiO_2 show excellent agreement with experimental data. Also , two new absorption peaks located at 51nm and 153nm respectively were observed and the absorption range of fluorite TiO_2 extends to the visible region.

Keywords : fluorite-structure TiO_2 , density functional theory , band structure , optical properties

PACC : 7280J , 7115J , 7125R , 7865M

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 50572021) , the Natural Science Foundation of Hebei Province , China (Grant No. E2005000130) and the Natural Science Program of Hebei University(Grant No. y2006080).

[†] E-mail : lguan@hbu.edu.cn