

# TiO<sub>2</sub> 电子结构与其双折射性、各向异性 关联的理论研究\*

张永伟 殷春浩<sup>†</sup> 赵强 李富强 朱姗姗 刘海顺

(中国矿业大学理学院, 徐州 221008)

(2010年11月7日收到; 2011年5月16日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法对锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的晶体结构、能带结构、态密度等电子结构进行了理论分析, 在此基础上对介电函数、能量损失函数、光电导率等光学性质进行系统的理论计算, 分析了 TiO<sub>2</sub> 双折射现象、各向异性与电子结构之间的关联, 其结果与文献报道的相关实验结果相符合, 从理论上探讨了 TiO<sub>2</sub> 电子结构和其双折射现象、各向异性的特征.

**关键词:** 电子结构, 各向异性, 双折射

**PACS:** 78.20.Fm

## 1 引言

近几十年来, 由于环境污染和能源危机日趋严重, 人们为探索新型实用的环保处理技术和寻求新的能源进行了大量的研究. TiO<sub>2</sub> 作为一种宽禁带半导体, 由于性质稳定、无毒、以及高效的光催化活性, 在光催化<sup>[1,2]</sup>、处理各种污染物<sup>[3-5]</sup>、杀菌<sup>[6,7]</sup>、太阳能电池<sup>[8-10]</sup>、医学<sup>[11]</sup>、传感器<sup>[12]</sup>、光学<sup>[13]</sup>、亲水材料<sup>[14]</sup>、自清洁材料的制备<sup>[15]</sup>等领域有广泛的应用. 然而, 如何解决由于光生载流子的复合所造成的光催化效率低以及光响应范围窄的问题在当今光催化领域仍然面临巨大挑战. 虽然大量的掺杂改性研究已经实现了 TiO<sub>2</sub> 光催化活性的提高与吸收光的可见光拓展<sup>[16,17]</sup>, 但由于缺乏对光学性质及其与电子结构之间关系的深入研究, 而影响 TiO<sub>2</sub> 光催化活性的因素异常的复杂, 导致对掺杂改性的机理说法不一.

本文对纯锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 能带结构、态密度等电子结构和双折射现象、各向异性进行系统的理论研究与计算, 分析了二者之间的关联, 并与文献报道的结果进行对比, 从理论上全面探讨了 TiO<sub>2</sub>

的双折射现象、各向异性以及与其电子结构之间的关联, 从而对掺杂改性的研究具有一定的推动作用.

## 2 理论方法

锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 属于四方晶系, 空间群为  $C_{4h}^{19} = C4/amc$ , 正格矢晶体结构和超胞计算模型如图 1 所示, 其中超胞模型是由两个正格矢晶胞沿  $a$  轴排列而成. 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的一个原胞中含有两个 Ti 原子和四个 O 原子, 其坐标分别为 Ti(0, 0, 0) 和 O(0, 0,  $u$ ), 其中 O 的位置只与一个内坐标  $u$  有关. 锐钛矿中存在  $d_{eq}$  和  $d_{ap}$  两种不同的 Ti—O 键,  $d_{eq}$  和  $d_{ap}$  之间的夹角如图 1(b) 所示. 本文所有的计算工作均采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法进行, 借助于 Accelrys 公司开发的 Materials Studio 4.4 软件中的 CASTEP 模块进行计算. 为获得稳定的晶体结构, 计算前进行了结构优化, 即通过调整原子坐标和晶胞参数使结构的总能量最小化. 结构优化时, 交换-关联能采用局域密度近似

\* 国家自然科学基金面上项目 (批准号: CE041004) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: chunhaoyin@sohu.com

中的 CA-PZ 方案, 能带结构和光学性质的计算中采用广义梯度近似中的 RPBE 方案, 对光学性质的计算用剪刀算符进行了修正, 以便于和实验数据进行

比较. 平面波截断能设为 340 eV,  $k$  点设为  $3 \times 7 \times 3$ , 自洽场的收敛标准设为  $5 \times 10^{-6}$  eV/atom, 所有计算均在倒易空间进行.

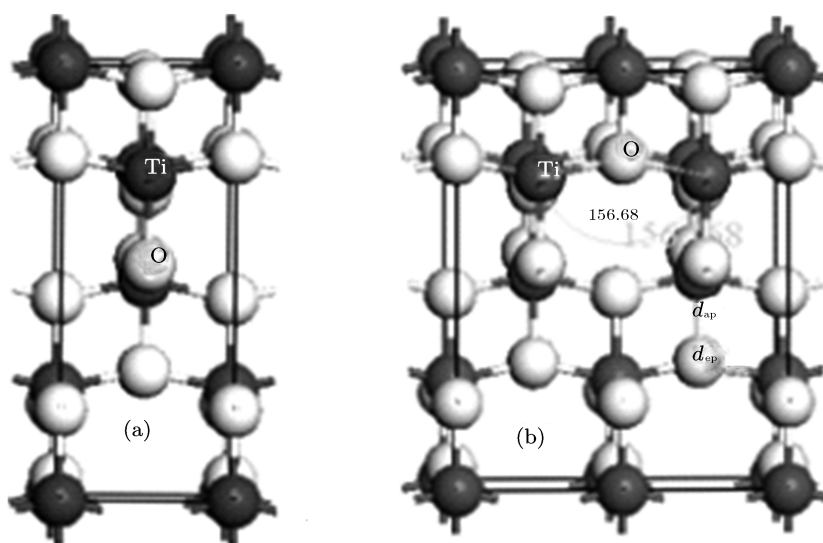


图 1 正格矢晶体结构和超晶胞计算模型示意图 (a) TiO<sub>2</sub> 正格矢晶胞; (b) TiO<sub>2</sub> 超胞计算模型

### 3 计算结果及讨论

#### 3.1 晶体及电子结构

结构优化得到的晶格参数及文献报道的实验值<sup>[18]</sup> 如表 1 所示.

表 1 纯锐钛矿晶格参数与已报道值的对比 (误差相对于实验结果<sup>[18]</sup> 而言)

参量	晶格常数 /Å		Ti-O 键长 /Å		V/(Å <sup>3</sup> /TiO <sub>2</sub> )	2θ/(°)
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>d<sub>eq</sub></i>	<i>d<sub>ap</sub></i>		
计算结果	3.776	9.486	1.930	1.973	33.81	156.17
实验结果 <sup>[18]</sup>	3.782	9.502	1.932	1.979	33.98	156.30
误差/%	0.158	0.168	0.104	0.303	0.50	0.08

表中结果证明本文所采用的方法是正确的. 计算得到的  $d_{eq}$  和  $d_{ap}$  两种键长略低于实验值, 这是局域密度近似方法本身在计算键长方面的缺陷<sup>[19]</sup>. 表中各种参量之间的几何关系为

$$u = \frac{d_{ap}}{c}, \quad d_{ap} = cu, \quad (1)$$

$$d_{eq} = \left[ \frac{a^2}{4} + c^2 \left( a - \frac{1}{4} \right) \right]^{1/2},$$

$$2\theta = 2 \arcsin \left( \frac{a}{2d_{eq}} \right). \quad (2)$$

纯锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 沿布里渊区高对称方向的能带结构如图 2 所示, 费米能级选在能量零点. 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 最小的带隙为从价带顶的  $X$  点到导带

底的  $G$  点 (即  $\Gamma$  点), 属于间接带隙半导体. 计算结果表明, 价带顶  $X$  点值 (-0.114 eV) 仅比  $G$  点值 (-0.043 eV) 低 0.071 eV, 所以也有文献将锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 视为直接带隙半导体. 计算得到的最小带隙为 2.25 eV, 远小于实验值 3.23 eV, 但并不影响对能带和电子结构的正确分析, 这主要是因为求解 Kohn-Sham 方程没有考虑体系的激发态, 导致价带及其以上的能级位置偏低, 而价带以下的位置与实验一致, Stampfl 等<sup>[19]</sup> 的研究证实了这一观点.

为进一步了解 TiO<sub>2</sub> 晶体结构中原子短程相互作用力以及原子间的成键特征, 计算了与能带结构相对应的态密度和分波态密度, 如图 3 所示, 图中

的虚线代表费米能级.  $\text{TiO}_2$  是由  $\text{TiO}_6$  八面体基本单元构成的 (一个  $\text{Ti}^{4+}$  被六个  $\text{O}^{2-}$  包围), 根据晶体场理论, Ti 原子 3d 轨道分裂为  $t_{2g}$  ( $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ ) 态和  $e_g$  ( $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ ) 态两部分, 使得费米能级附近的导带被分成上下两部分, 能量较低的部分由 O2p 轨道和 Ti  $t_{2g}$  轨道构成, 能量较高的部分由 O2p 轨道和 Ti  $e_g$  轨道构成. 从图中可以看出, 费米能级附近的导带主要由 Ti 原子 3d 轨道构成, 其宽度是 5.15 eV, 且分裂为两部分, 其中能量较高的部分宽度为 2.63 eV, 能量较低的部分宽度为 2.52 eV; 价带主要由 O 原子 2p 轨道构成, 其宽度为 4.76 eV, 与 Asahi 等 [20] 根据分子轨道理论提出的  $\text{TiO}_2$  电子态成键图相符合.

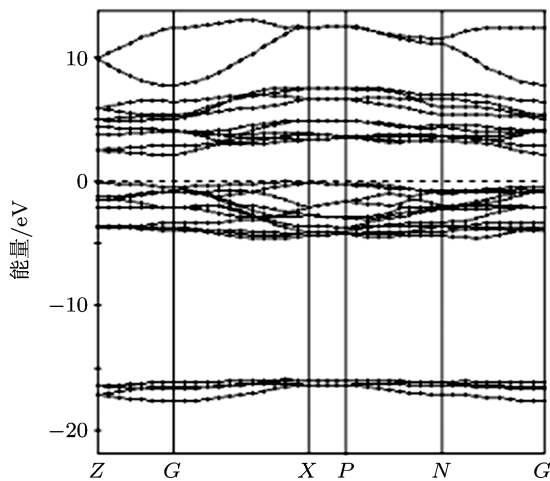


图2 计算得到的锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  能带结构

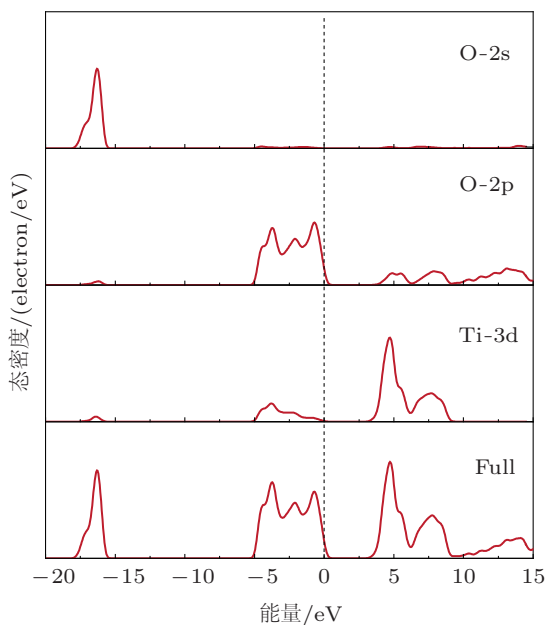


图3 纯锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  总态密度和分波态密度

### 3.2 $\text{TiO}_2$ 的光学性质

锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  属于四方晶系, 晶体结构决定其可能具有各向异性的光学性质, 因此本文在计算光学性质时考虑了不同的极化方向. 另外, 为使计算结果更符合实验测量值, 计算时使用了剪刀算符进行修正. 剪刀算符的值设为 0.98 eV, 经修正后  $\text{TiO}_2$  的带隙为 3.23 eV, 与公认的实验测量值相同.

#### 3.2.1 介电函数

固体材料的光学性质通常可以通过复介电函数  $\epsilon(\omega)$  来描述, 从介电函数的虚部出发可以推导出吸收率、反射率、复折射率等光学常数, 这些关系是分析晶体能带结构和光学性质的理论依据, 反映了能级间电子跃迁所产生光谱的机理, 因此介电函数是沟通带间跃迁微观物理过程和固体电子结构的桥梁.

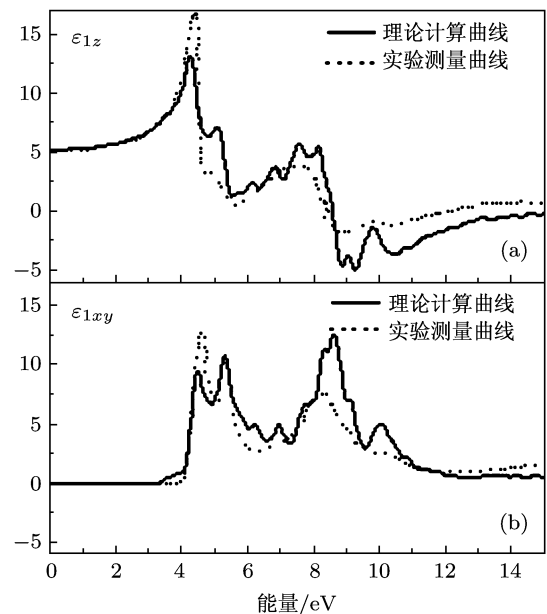


图4 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  介电函数实部  $\epsilon_1$  曲线 (a)  $E//C$  极化方向; (b)  $E \perp C$  极化方向

理论计算与实验测量 [21] 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的介电实部  $\epsilon_1$  与虚部  $\epsilon_2$  曲线如图 4 和图 5 所示. 图 4 中  $E//C$  和  $E \perp C$  两个极化方向上理论图谱和实验图谱基本相符.  $\omega \rightarrow 0$  时, 介电常数分别为  $\epsilon_{1z}(0) = 5.54$ ,  $\epsilon_{1xy}(0) = 5.70$ , 与实验测量数值  $\epsilon(0) = 5.62$  相符合 [22], 表明我们的计算方法是合理的. 从图中还可以看出, 低能区所有峰的位置和强度都与实验值相同; 当光子能量位

于 8.1—8.8 eV 时,  $\epsilon_{1z}$  随光子能量增大急剧减小, 在较低能量区域 ( $< 8.6$  eV)  $\epsilon_{1z}$  是大于零的, 高于这个能量  $\epsilon_{1z}$  则小于零. 理论计算的峰值比实验测量值高 0.8—1.0 eV. 在低能区, 介电函数实部随光子能量的增加而增加, 在两个极化方向上计算得到的介电函数实部的分别是  $\epsilon_{1z}(4.27) = 13.40$ ,  $\epsilon_{1xy}(4.16) = 14.20$ .

图 5 中  $\epsilon_2$  在吸收边附近表现出强烈的各向异性, 相比之下, 实验测量介电函数在吸收边附近的各向异性表现的并不明显.  $E \perp C$  极化方向上跃迁振荡强度比  $E // C$  方向的大, 理论计算相应的主要峰位置在图中也有标注. 结合能带结构和态密度可知  $\epsilon_2$  在较低和较高能量区域的峰分别相应于价带向导带中  $t_{2g}$  和  $e_g$  轨道的吸收跃迁,  $E \perp C$  和  $E // C$  极化方向的吸收带边分别对应直接和间接跃迁. 由于整个介电函数的虚部图谱是能带体系的最直接表现形式, 图谱中的各个峰归属于不同的带间直接跃迁, 因此, 可以根据上述能带结构与态密度的理论计算结果, 对理论计算的主要介电峰进行指认,

跃迁情况的结果列于表 2 中. 从表中可以看出, 对于  $E // C$  极化方向,  $P_\pi \rightarrow d_{xy}$  跃迁是偶极禁止的, 而对于  $E \perp C$  极化方向却是允许的.

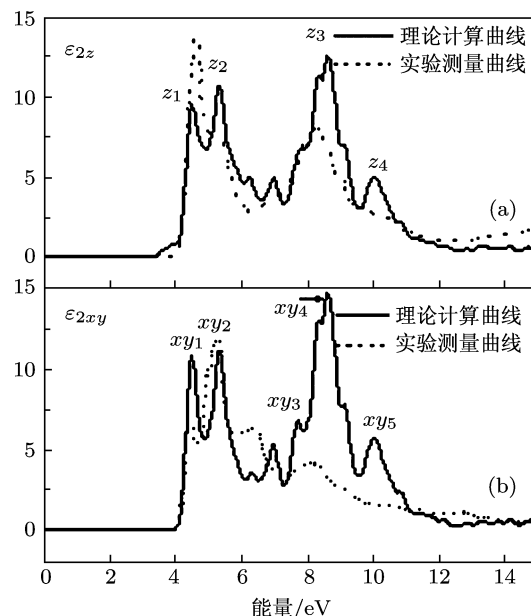


图 5 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 介电函数虚部  $\epsilon_2$  曲线 (a)  $E // C$  极化方向; (b)  $E \perp C$  极化方向

表 2 介电函数虚部  $\epsilon_2$  峰的分布及跃迁情况

$\epsilon_{2z}$ 介电峰	位置/eV	跃迁情况	$\epsilon_{2xy}$ 介电峰	峰位置/eV	跃迁情况
$Z_1$	4.56	$P_\pi \rightarrow d_{xy}$	$xy_1$	4.48	
$Z_2$	5.34	$P_\pi \rightarrow d_{xy}$	$xy_2$	5.32	
$Z_3$	8.65	$P_\pi \rightarrow \sigma^*$	$xy_3$	7.72	
$Z_4$	10.06	$\pi \rightarrow \pi^*$	$xy_4$	8.61	$\sigma \rightarrow \pi^*$
			$xy_5$	10.01	$\sigma \rightarrow \sigma^*$

### 3.2.2 复折射率

在吸收介质中折射率  $n$  应被复数  $n + ik$  所代替, 用  $N$  表示. 介电函数与复折射率之间的关系为

$$[n(\omega) + ik(\omega)]^2 = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega), \quad (3)$$

介电函数可由 (3) 式推出:

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\omega) &= n(\omega)^2 - k(\omega)^2, \\ \epsilon_2(\omega) &= 2n(\omega)k(\omega), \end{aligned} \quad (4)$$

沿  $E // C$  与  $E \perp C$  两个极化方向的计算结果如图 6 所示, 图中  $n$  指折射率,  $k$  指消光率. 折射率的实验测量值为  $n(0) = 2.40$ <sup>[22]</sup>, 而本文计算结果为  $n_z(0) = 2.28$ ,  $n_{xy}(0) = 2.32$ , 与实验结果相吻合. 两个不同的极化方向上计算得到的折射率最大峰值分别为  $n_z(4.31) = 3.74$ ,  $n_{xy}(4.25) = 3.62$ , 也与文献的结果相符<sup>[23]</sup>. 图 6 表明, 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的

折射率在整个能量范围都表现出明显的双折射性, 同时, 消光系数在吸收边附近显示出强烈的各向异性, 这是由锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 本身晶体结构特点所决定的.

### 3.2.3 吸收光谱

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c} = \frac{\epsilon_2(\omega)\omega}{n(\omega)c}. \quad (5)$$

利用吸收系数  $\alpha(\omega)$  与消光系数  $k(\omega)$  之间的关系式 (5) 可以得到吸收光谱, 其中  $c$  为真空中的光速. 图 7 是  $E // C$  和  $E \perp C$  两个不同极化方向上的吸收系数与光子能量的图谱 (实线为理论计算的吸收光谱图, 虚线为实验测量得到的吸收光谱图<sup>[23]</sup>). 从图中可以看出理论曲线峰的位置及变化趋势与实验曲线相符合, 但峰的强度由一定的差

别,造成这一现象可能的原因有: 1) 理论计算中只考虑了本征吸收的影响,而忽略了间接跃迁、声子吸收、激子吸收、自由载流子吸收及杂质、缺陷态、晶格吸收等对光学性质的影响; 2) 计算机模拟计算所用的材料是理想晶体,而实验测量中会不可避免地引入杂质,杂质的吸收影响了吸收峰的强度; 3) 实验测量中样品的晶面结构对测量结果有一定的影响,如样品表面氧化物会影响反射光谱的强度,表面粗糙不平会使入射光发生散射. 上述因素综合的结果导致了低能量区实验测量峰的强度大于理论计算值.

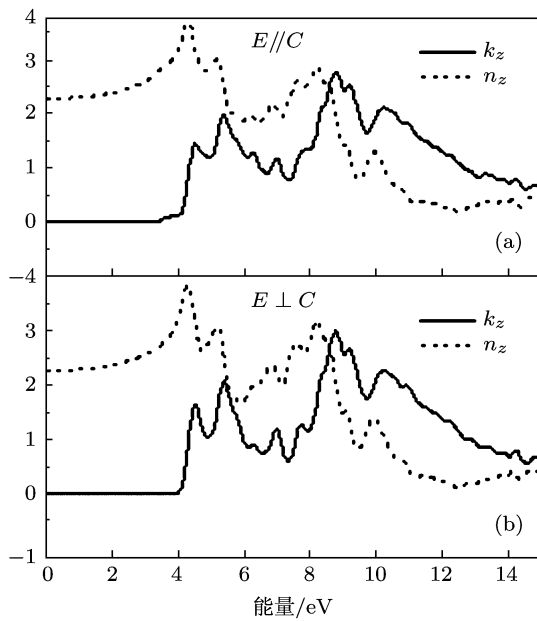


图6 纯锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 复折射率的理论计算值(其中  $n$  与  $k$  分别指折射率和消光率) (a)  $E//C$  方向; (b)  $E\perp C$  方向

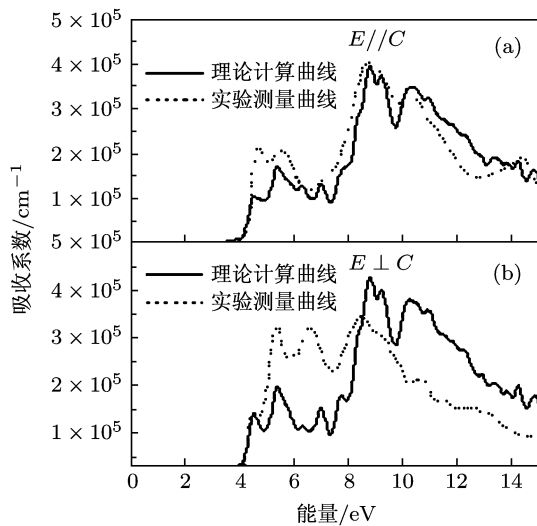


图7 纯锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的吸收光谱曲线 (a)  $E//C$  极化方向; (b)  $E\perp C$  极化方向

为更直观的给出本征吸收长波限,图8给出了  $E\perp C$  和  $E//C$  两个极化方向上吸收系数与波长的关系. 图中  $E\perp C$  和  $E//C$  两个极化方向的本征吸收限分别为 413.78 nm 和 346.24 nm, 说明锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 在吸收边附近具有明显的光学各向异性. 若采用多晶非极化模型计算(即取各极化方向的平均值), 则本征吸收限为 380.01 nm, 与实验结果相符合.

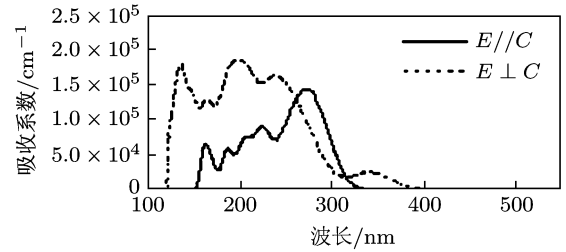


图8 理论计算锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 光吸收系数与波长的关系图

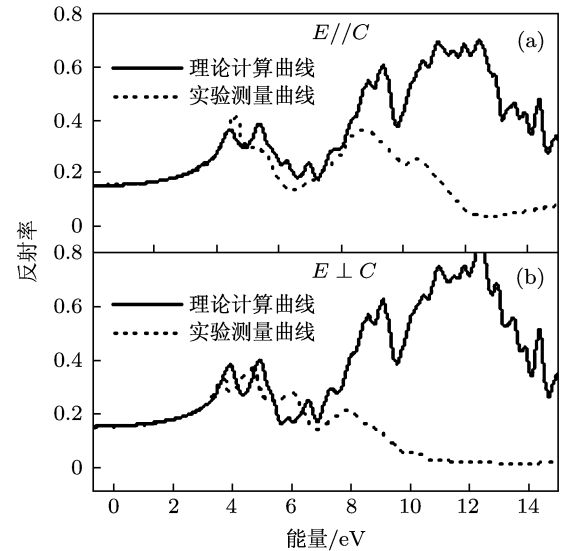


图9 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 反射光谱的理论计算与实验测量结果<sup>[23]</sup> (a)  $E//C$  极化方向; (b)  $E\perp C$  极化方向

### 3.2.4 反射光谱

$$R = \left| \frac{E_o}{E_i} \right|^2 = |r|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2},$$

$$\tan \theta = \frac{2k}{n^2 + k^2 - 1}, \quad (6)$$

$R$  表示反射系数,  $E_i$  和  $E_o$  分别为入射和反射能量,  $\theta$  为反射过程的相位变化, 只需测得  $R$  和  $\theta$ , 就能定出光学常数. 但实际上测量  $\theta$  是很困难的, 通常是利用  $\theta$  和  $R$  之间类似的 Kramers-Kronig 关系, 从实验测出  $R(\omega)$ , 利用

$$\theta(\omega) - \frac{\omega}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\ln R(s)}{s^2 - \omega^2} ds \quad (7)$$

算出  $\theta(\omega)$ , 就可以推出  $n(\omega)$  和  $k(\omega)$ , 即可得  $\varepsilon_1(\omega)$  和  $\varepsilon_2(\omega)$ , 从而可以和理论进行对比.

锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的反射光谱如图 9 所示, 图中的虚线是用同步加速轨道辐射测量的单晶反射光谱 [23]. 通过图的对比可知, 本文的计算结果与实验测量曲线的峰位置及变化趋势是相同的, 且反射峰的位置与介电函数图谱中给出的介电峰相对应. 这是因为介电函数与反射光谱都是固体电子在光电磁波场微扰作用下带间跃迁的宏观表现, 因此, 反射峰跃迁机理与介电函数谱吸收峰跃迁机理一致.

### 3.2.5 能量损失函数

能量损失函数描述了一个电子穿过均匀介质材料的能量损失, 其表达式为

$$-\text{Im} \frac{1}{\varepsilon(\omega)} = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}. \quad (8)$$

能量损失谱的低能区主要是由入射电子与固体中原子的价电子非弹性散射作用产生的等离子

峰和若干个带间跃迁小峰构成, 能带中状态密度的变化在电子能量损失谱低能方向明显出现精细结构、出现小峰, 这从图 10 可以看出. 图中  $E//C$  方向上能量损失函数谱的峰值分为 3 组, 第一组峰分布在 5—13 eV 区域, 峰较多, 但其峰值较小, 第二组分布在 20—24 eV 区域, 峰的个数比第一组少的多, 但有一个尖锐的峰, 其值远大于第一组的峰值; 第三组峰出现在 37—41.5 eV 区域, 主要有两个尖锐的峰, 其值比前两组都要大.  $E \perp C$  方向能量损失函数峰的位置与  $E//C$  方向相同, 但峰的形状有明显的差别, 表现出明显的光学各向异性, 与吸收光谱、复折射率等光学性质的各向异性密切相关, 其产生的主要原因是材料的晶体结构所决定的. 此外, 能量损失函数图谱中出现的主要峰位置与吸收函数图谱和消光率图中的峰位置相近, 并且在高能量区域峰形也很相似, 说明  $\text{TiO}_2$  光学性质之间存在着内在的联系, 与电子的带间跃迁相关.

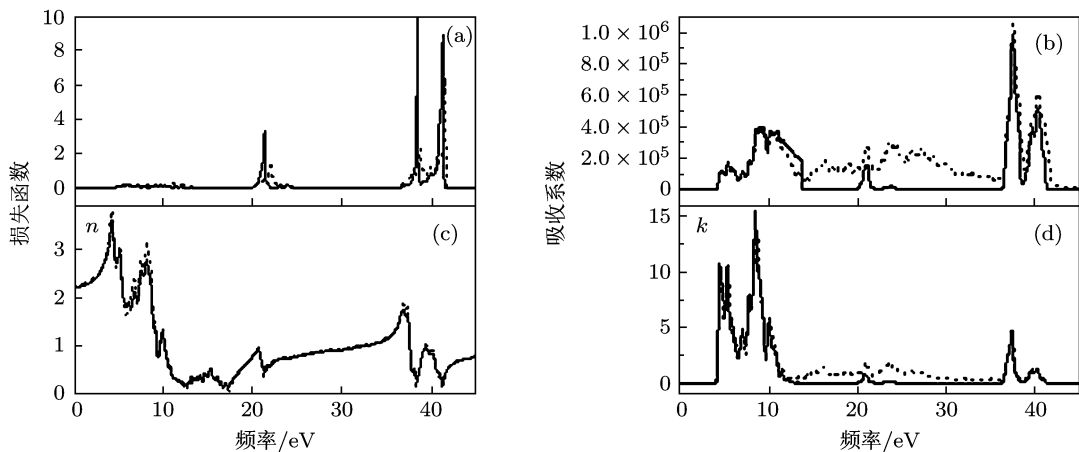


图 10 (a) 能量损失谱; (b) 吸收函数谱; (c) 折射率谱; (d) 消光率谱 (实践为  $E//C$ , 虚线为  $E \perp C$ )

### 3.2.6 光电导率

虽然光吸收系数能够很好的表征其带边的特性, 但光电导率更适合与实验结果比较来预测能带理论. 光学电导率通常用于描述金属的性质, 但是 CASTEP 中更多的是描述绝缘体和半导体的光学性质, 二者的主要差别是, 金属中的红外光谱中起重要作用的带间跃迁在 CASTEP 中根本没有考虑.  $\text{TiO}_2$  的光电导率为

$$\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2 = -i \frac{\omega}{4\pi} (\varepsilon - 1). \quad (9)$$

由  $\varepsilon_1(\omega)$  和  $\varepsilon_2(\omega)$  可以计算出光电导率的实

部  $\sigma_1(\omega)$ , 如下式所示:

$$\begin{aligned} \sigma_1(\omega) &= \frac{\omega \varepsilon_2(\omega)}{4\pi} = \frac{e^2}{8\pi^2 m^2 \omega} \sum_{C,V} \int E_{CV}(\mathbf{k}) \\ &= \hbar \omega |e \cdot \mathbf{M}_{CV}(\mathbf{k})|^2 \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}}| E_{CV}(\mathbf{k})}. \end{aligned} \quad (10)$$

其中  $\mathbf{M}_{CV}(\mathbf{k}) = \langle \Psi_{C\mathbf{K}} | \mathbf{p} | \Psi_{V\mathbf{K}} \rangle$  为偶极跃迁矩阵元,  $p$  为动量算符,  $c$  和  $v$  分别表示导带和价带,  $E_{CV}(\mathbf{k}) = E_C(\mathbf{k}) - E_V(\mathbf{k})$  为跃迁能量,  $dS$  为等能面上的面积元. 求和对所有的导带和价带进行, 积分在第一布里渊区进行.

事实上光电导率的实部还可以由  $\sigma_1(\omega) \propto 2nk\omega$  给出, 其中  $n$  和  $k$  分别是复折射率的实部和

虚部,  $\omega$  是频率. 从 (10) 式可以看出, 光电导率的实部  $\sigma_1(\omega)$  包含能带电子跃迁的信息, 谱峰值为诸多电子从价带到导带跃迁的贡献之和. 图 11 给出了不同极化方向上光电导率实部  $\sigma_1(\omega)$  与频率

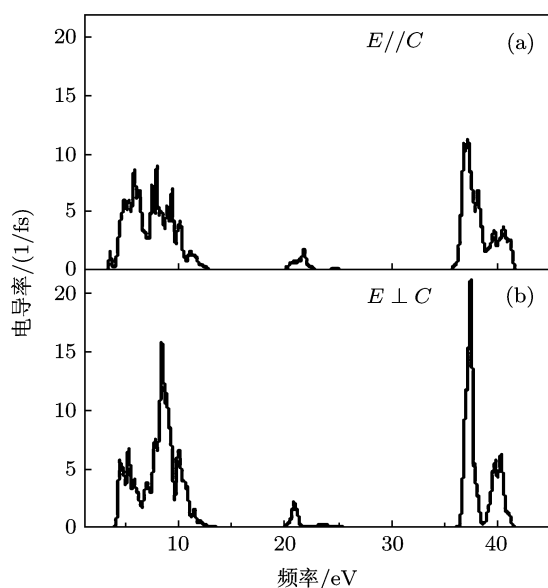


图 11 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  光电导率图谱 (a)  $E//C$  极化方向; (b)  $E\perp C$  极化方向

的关系, 从红外到可见光频率范围 (0—3.1 eV)  $\sigma_1$  基本保持为零, 与可以忽略的直流电导率 ( $\sigma_{\text{dc}} 0.1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 一致. 能量大于 3.1 eV 时,  $\sigma_1$  迅速增加, 与吸收光谱相一致, 表明  $\text{TiO}_2$  光学性质之间的本质是相同的, 对应了电子的带间跃迁. 此外, 光电导率也呈现出明显的各向异性. 遗憾的是关于光电导率对应的跃迁情况目前还没有有关文献进行报道, 但是后续研究可以通过计算电子在价带和导带各能带之间的跃迁对  $\varepsilon_2$  的贡献, 找出

光电导率实部的每个峰对应的能带间跃迁 (只考虑垂直跃迁)、发生跃迁的  $K$  点 (第一布里渊区内) 和对应于该点的波函数, 由此确定电导率实部各个峰的归属, 即跃迁涉及的能带和波函数.

## 4 结论

1. 用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了纯锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的电子结构、以及与双折射性、各向异性的关联, 正确合理的解释了  $\text{TiO}_2$  的双折射现象、各向异性现象的产生、变化机理.

2. 计算得到了纯锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的晶格常数, 最小带隙为 2.25 eV, 费米能级附近的导带主要由 Ti 原子 3 d 轨道构成, 其宽度是 5.15 eV, 且分裂为两部分, 其中能量较高的部分宽度为 2.63 eV, 能量较低的部分宽度为 2.52 eV; 价带主要由 O 原子 2 p 轨道构成, 其宽度为 4.76 eV, 这些都得到了实验的证实.

3. 介电函数、反射光谱及吸收光谱的峰值位置与大小在低能量范围与实验值符合得很好, 在高能量范围峰值的位置与实验值相符合. 通过光学性质的对比分析解释了电子结构与双折射性、各向异性之间内在的联系, 即双折射性、各向异性与电子态密度的分布直接相关, 也与电子从价带到导带的跃迁密切相关.

4. 正确分析了损失函数和光电导率及其与吸收光谱等光学性质之间的关系, 虽没有明确指出峰值与电子跃迁之间的直接关系, 但合理的建立了正确的理论基础和研究方法, 明确了研究方向, 对指导今后的研究工作有重要的科学意义.

- [1] Janus M, Inagaki M, Toyoda M, Morawski A W 2006 *Appl. Catal. B: Environ.* **63** 272
- [2] Woan K, Pyrgiotakis G, Sigmund W 2009 *Adv. Mater.* **21** 2233
- [3] Fujishima A, Zhang X 2006 *C. R. Chimie* **9** 750
- [4] Liu Y B, Zhou B X, Bai J, Li J H, Zhang J L, Zheng Q, Zhu X Y, Cai W M 2009 *Appl. Catal. B: Environ.* **89** 142
- [5] Gumy D, Giraldo S A, Rengifo J, Pulgarin C 2008 *Appl. Catal. B: Environ.* **78** 19
- [6] Yao K S, Wang D Y, Ho W Y, Yan J J, Tzeng K C 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 6886
- [7] Jeffery B, Pepler M, Linda R S, McDonald A 2010 *J. Thermal Spray Technol.* **19** 344
- [8] Paulose M, Shankar K, Varghese O K, Mor G K, Grimes C A 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 2498
- [9] Liang L Y, Dai S Y, Hu L H, Dai J, Liu Q W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1338 (in Chinese) [梁林云, 戴松元, 胡林华, 戴俊, 刘伟庆 2009 物理学报 **58** 1338]
- [10] Meen T H, Water W, Chen W R, Chao S M, Ji L W, Huang C J 2009 *J. Phys. Chem. Solids.* **70** 472
- [11] Belcarz A, Bienias J, Surowska B, Ginalska G 2010 *Thin Solid Films* **519** 797
- [12] Lo P H, Kumar S A, Chen S M 2008 *Collids Surf. B: Biointerfaces* **66** 266
- [13] Wang X D, Shen J, Wang S Z, Zhang Z H 2009 *Acta Phys. Sin.*

- 58 8027 (in Chinese) [王晓栋, 沈军, 王生钊, 张志华 2009 物理学报 58 8027]
- [14] Suhas R P, Urška Lavrenčič Š, Silvia G, Ulrich S 2008 *J. Adv. Oxid. Technol.* **11** 327
- [15] Wang R M, Wang B J, He Y F, Lv W H, Wang J F 2010 *Polym. Adv. Technol.* **21** 331
- [16] 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]
- [17] Zhang X J, Gao P, Liu Q J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4930 (in Chinese) [张学军, 高攀, 刘清菊 2010 物理学报 59 4930]
- [18] Burdett J K, Hughbanks T, Miller G J, Richardson J W, Smith J V, 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 3639
- [19] Stampfl C, Van Walle C G. 1999 *Phys. Rev. B* **59** 5521
- [20] Asahi R, Taga Y, Mannstadt W, Freeman A J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 7459
- [21] Noriko H, Takao S, Chikatoshi S, Susumu K 1997 *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 877
- [22] Wemple S H. 1977 *J. Chem. Phys.* **67** 2151
- [23] Jellison G E, Boatner L A, Jeong B S, Norton D P 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 9537

## Theoretical research of correlation of electronic structure with birefringence and anisotropy of $\text{TiO}_2^*$

Zhang Yong-Wei Yin Chun-Hao<sup>†</sup> Zhao Qiang Li Fu-Qiang Zhu Shan-Shan  
Liu Hai-Shun

(College of Science, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

(Received 7 November 2010; revised manuscript received 16 May 2011)

### Abstract

The crystal structure, the band structure, and the density of states of anatase  $\text{TiO}_2$  are analysed by using the plane-wave ultrasoft pseudopotential method of the first principles based on the density functional theory. Then we calculate optical properties such as dielectric function, energy loss function, photoconductivity systematically based on the results of electronic structure, and analyse the correlation of electronic structure with birefringence and anisotropy. The obtained results are consistent well with the reported results in the literature, revealing the natures of electronic structure of  $\text{TiO}_2$  and its birefringence as well as anisotropy theoretically.

**Keywords:** electronic structure, anisotropy, birefringence

**PACS:** 78.20.Fm

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.CE041004).

<sup>†</sup> E-mail: chunhaoyin@sohu.com