

TiO<sub>2</sub> 纳米管电子结构和光学性质的第一性原理研究

谢知 程文旦

First-principles study of electronic structure and optical properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes

Xie Zhi Cheng Wen-Dan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **63**, 243102 (2014) DOI: 10.7498/aps.63.243102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.243102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2014/V63/I24>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[B<sub>n</sub>Y\(n=1--11\) 团簇的结构和电子性质](#)

[Structural and electronic properties of the B<sub>n</sub>Y \(n=1-11\) clusters](#)

物理学报.2014, 63(24): 243101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.243101>

[IrB 和 IrB<sub>2</sub> 力学性质的第一性原理计算](#)

[First-principles calculations of the mechanical properties of IrB and IrB<sub>2</sub>](#)

物理学报.2014, 63(15): 153101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.153101>

[Pd<sub>n</sub>Al<sup>±</sup> \(n = 1--8\) 二元团簇的密度泛函理论研究](#)

[A density functional theory study of small bimetallic Pd<sub>n</sub>Al<sup>±</sup> \(n=1--8\) clusters](#)

物理学报.2014, 63(11): 113101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.113101>

[Pt<sub>n</sub>Al \(n=1--8\) 小团簇的密度泛函理论研究](#)

[A density functional theory study of small bimetallic Pt<sub>n</sub>Al \(n=1--8\) clusters](#)

物理学报.2014, 63(2): 023103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.023103>

[碘化铟晶体本征缺陷的第一性原理研究](#)

[First-principles study of the native defects in InI crystal](#)

物理学报.2013, 62(24): 243101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.243101>

# TiO<sub>2</sub> 纳米管电子结构和光学性质的 第一性原理研究\*

谢知<sup>1)†</sup> 程文旦<sup>2)</sup>

1) (福建农林大学机电工程学院, 福州 350002)

2) (中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002)

(2014年7月20日收到; 2014年8月19日收到修改稿)

运用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 系统研究了小尺寸锐钛矿相 ( $n, 0$ ) 型 TiO<sub>2</sub> 纳米管 ( $D < 16 \text{ \AA}$ ) 的几何构型、电子结构和光学性质. 结果表明: 随着管径增大, 体系单位 TiO<sub>2</sub> 分子的形成能降低, 体系趋于稳定; 在管径  $14 \text{ \AA}$  左右, ( $n, 0$ ) 型 TiO<sub>2</sub> 纳米管会发生一次构型的转变. 能带分析显示, TiO<sub>2</sub> 纳米管的电子态比较局域化, 小管径下 ( $D < 14 \text{ \AA}$ ) 其导电性更好; 随着构型的转变, TiO<sub>2</sub> 纳米管由直接带隙转变为间接带隙, 并且带隙值随着管径的增大而增大, 这是由于  $\pi$  轨道重叠效应的影响大于量子限域效应所导致的结果. 两种效应的竞争, 使得 TiO<sub>2</sub> 纳米管的介电函数虚部  $\epsilon_2(\omega)$  谱的峰值位置随管径增大既可能红移也可能蓝移, 管径大于  $9 \text{ \AA}$  (即 (8, 0) 管) 之后, TiO<sub>2</sub> 纳米管的光吸收会出现明显的增强.

**关键词:** TiO<sub>2</sub> 纳米管, 第一性原理, 电子结构, 光学性质

**PACS:** 31.15.es, 73.22.-f, 81.07.De

**DOI:** 10.7498/aps.63.243102

## 1 引言

TiO<sub>2</sub> 是一种重要的金属氧化物, 具有宽禁带半导体特性、良好的耐腐蚀性等特点. 其纳米结构, 尤其是 TiO<sub>2</sub> 纳米管具有很大的比表面积、更强的吸附能力以及准一维结构的独特光电性质, 在光催化降解、太阳能电池、生物学覆层和传感器等领域具有广泛的应用前景<sup>[1-10]</sup>, 近年来一直是研究关注的热点. 目前, 制备合成 TiO<sub>2</sub> 纳米管的方法主要包括水热法、模板法和阳极氧化法. 大量的实验观测表明, 其管壁的构型主要有: 锐钛矿相、金红石相、类纤铁矿相的 TiO<sub>2</sub><sup>[11,12]</sup>, 以及 H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 和 TiO<sub>2</sub>(B) 片层结构<sup>[13-15]</sup>. 由于制备手段及实验环境等因素的影响, 不同的实验方法得到的 TiO<sub>2</sub> 纳米管结构各不相同, 管径变化也很大, 有些 TiO<sub>2</sub> 纳米管甚至不同部分具有不同的晶型. 因此实验上要

准确地找出 TiO<sub>2</sub> 纳米管结构与性质的对应关系难度比较大. 为了进一步深入研究 TiO<sub>2</sub> 纳米管的性质, 需要知道各种 TiO<sub>2</sub> 纳米管的原子结构以及微观结构与宏观性质之间的对应关系, 第一性原理计算在这方面能起到很大的作用.

Enyashin 等<sup>[16,17]</sup> 和 Wang 等<sup>[18]</sup> 分别使用紧束缚 (TB), 紧束缚密度泛函理论 (DFTB) 方法研究了纤铁矿和锐钛矿结构的 TiO<sub>2</sub> 锐钛矿 (110) 六边形点阵纳米管. 结果表明, 锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 纳米管的稳定性要高于纤铁矿 TiO<sub>2</sub> 纳米管, 它们的稳定性随管径增大而增强, 而且发现锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 纳米管是直接带隙半导体. Liu 等<sup>[19]</sup> 用分子动力学方法对基于锐钛矿 (101) 面的纳米管进行了结构优化, 发现 A 型管 (以  $[-1 \ 0 \ 1]$  为管轴方向进行卷曲, 即 ( $n, 0$ ) 型管) 与 B 型管 (以  $[0 \ 1 \ 0]$  为管轴方向进行卷曲, 即 ( $0, m$ ) 型管) 的稳定性也是随着管径的增大而增强, 其中 A 型管在能量上更加稳定. 运用密度

\* 福建省自然科学基金 (批准号: 2011J05121) 和福建农林大学青年教师基金 (批准号: 2010025) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xzfjau@126.com

泛函理论 (DFT) 与局域密度近似 (LDA) 方法的能带计算表明, A 型管为直接带隙半导体, B 型管为间接带隙半导体, 它们的带隙值均随着管径的增大而增大. Lin 等<sup>[9]</sup> 采用投影缀加波方法, 研究了纤铁矿和锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  纳米管的几何结构、稳定性以及电子能带结构. 结果显示, 管径较小时, 锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  纳米管的稳定性要好于纤铁矿型纳米管; 锐钛矿型纳米管的带隙性质及其随管径的变化趋势与 Liu 等<sup>[19]</sup> 的结论相同.

用结合 HF/KS(PBE0) 交换相关泛函的原子轨道线性组合 (LCAO) 方法, Bandura 和 Evarestov 等研究了基于锐钛矿 (101) 面的  $(n, 0)$  型管和  $(0, m)$  型管<sup>[20,21]</sup>, 两类纳米管的带隙性质以及随管径的变化趋势也与 Liu 等<sup>[19]</sup> 的结论一致. 研究还发现 6 层管壁结构比三层管壁结构更加稳定. Hossain 等<sup>[22]</sup> 对锐钛矿型的 (6, 0) 管和 (12, 0) 管用分子动力学方法进行结构参数优化, 用广义梯度近似 (GGA) 及 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换相关泛函结合超软赝势的平面波方法计算分析了体系的电子性质以及光学各向异性. Ferrari 等<sup>[23]</sup> 使用 PBE0 方法研究了多种  $\text{TiO}_2$  纳米管, 计算了所有纳米管的应变能, 发现当管径小于 50 Å 时, 锐钛矿 (101) 面卷曲的纳米管显示了较高的稳定性. 带隙值随着半径的增大不断增长, 并趋近于相对应的薄膜的禁带宽度. Liu 等<sup>[24]</sup> 用 DFTB 方法计算并比较了不同管径和手性的  $\text{TiO}_2$  纳米管在几何结构、电子性质等方面的差别. 发现除了 (6, 0) 管外, 其他纳米管随着管径的增大, 能隙减小, 这与前人的研究结果<sup>[19,20,23]</sup> 不太一致. 而 Zhang 和 Dong<sup>[25]</sup> 用 DFTB 方法研究了管径  $D = 7\text{--}10$  Å 的锐钛矿相  $(n, 0)$  型管 ( $n = 6, 7, 8$ ), 发现它们的能隙均随着管径的增大而增大, 这又与前人的研究结果相符合. 最近, Meng 等<sup>[26]</sup> 使用结合 GGA-PBE 交换相关泛函的平面波赝势方法, 系统地研究了锐钛矿相  $(0, m)$  型管的稳定性、电子结构和光吸收性质, 结果表明,  $(0, m)$  型管分为  $D_{nd}$ ,  $S_{2n}$  两类对称性, 两类对称性下  $(0, m)$  型管的应变能和能隙变化趋势有所不同. 它们在光吸收性质上表现出了明显的各向异性.

从以上不难看出, 小尺寸的  $\text{TiO}_2$  纳米管中, 沿锐钛矿相 (101) 面卷曲的 6 层壁结构纳米管具有较高的稳定性, 而且锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的光催化活性也比较好, 因此得到的关注也较多. 但目前为止, 对

基于锐钛矿相的  $(n, 0)$  型管, 系统深入的研究还不够. 比如, Hossain 等<sup>[22]</sup> 计算的 (6, 0) 管和 (12, 0) 管优化后具有不同的构型, 但随着管径增大, 何时发生此种构型转变, 以上所有的研究都没有进行探讨. 随着管径变化, 对能带结构和光学性质变化的深入探究也比较缺乏. 另外, 以上大部分的模拟方法都相对比较粗糙<sup>[16-19,22,24,25]</sup>, 光学性质计算也未选用更具优势的 Norm-conserving 赝势, 所以进一步运用更精确的计算方法对该体系进行全面系统的研究很有必要. 因此, 本文采用基于 DFT 的第一性原理平面波赝势方法, 运用 CASTEP 软件包模拟计算了一系列 ( $n = 5\text{--}13$ ) 锐钛矿相  $(n, 0)$  型  $\text{TiO}_2$  纳米管, 对其几何结构、电子结构和光学性质等进行了分析, 研究结果为  $\text{TiO}_2$  纳米管在光电器件方面的实验研究与应用提供了理论基础.

## 2 模型构造与计算方法

### 2.1 模型构造

首先, 从  $\text{TiO}_2$  锐钛矿晶体结构沿着 (101) 面截取 6 层的 O-Ti-O-O-Ti-O 结构, 如图 1(a) 和 (b) 所示; 然后沿着  $V$  方向  $[0\ 1\ 0]$  进行周期性扩展, 再把扩展后得到的二维面以  $U$  方向  $[-1\ 0\ 1]$  为管轴方向进行卷曲, 从而得到  $\text{TiO}_2$  纳米管 (如图 1(c) 和 (d) 所示, 重复单元数为  $n$ , 得到的纳米管为  $(n, 0)$  型管).

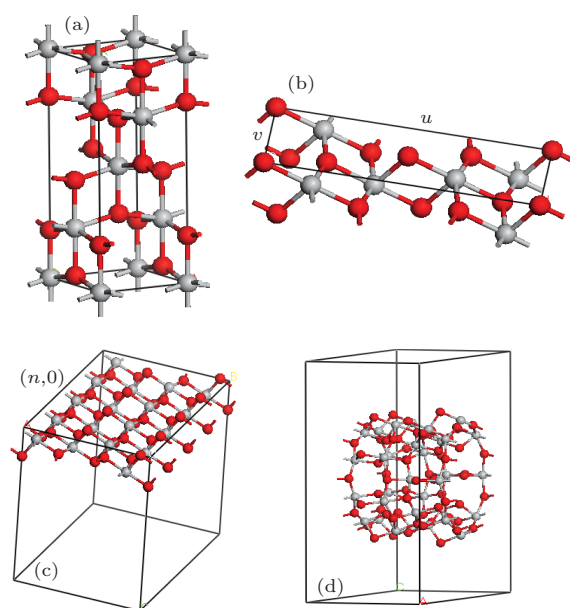


图1 (网刊彩色) (a)  $\text{TiO}_2$  锐钛矿晶体结构; (b)  $\text{TiO}_2$  锐钛矿晶体 (101) 面; (c) 沿着  $V$  方向扩展的 (101) 面,  $n = 4$ ; (d) (8, 0) 型  $\text{TiO}_2$  纳米管

## 2.2 计算方法

先用Dmol3程序的数值原子轨道基组结合LDA方法对 $(n, 0)$ 型管进行初步结构优化<sup>[27,28]</sup>, 然后采用CASTEP程序中基于GGA-PBE泛函<sup>[29]</sup>和Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)算法<sup>[30]</sup>的平面波超软赝势方法<sup>[31]</sup>做进一步的优化. 优化时, 所有的原子坐标都放开, 未设对称性限制. 能量和性质计算中, 交换相关泛函仍然选取GGA-PBE泛函, 并选用non-conserving赝势, 因为在光学性质计算方面它比超软(ultrasoft)赝势更为精确<sup>[32]</sup>.  $\text{TiO}_2$ 纳米管的轴向沿着 $c$ 方向, 并且在 $c$ 方向根据重复单元无限延伸. 对于不同管径的 $\text{TiO}_2$ 纳米管, 相邻 $\text{TiO}_2$ 纳米管的最小原子间距离设置为 $10 \text{ \AA}$ , 这样 $\text{TiO}_2$ 纳米管之间的相互作用就可以忽略不计. 平面波函数展开的截止能量取为 $450 \text{ eV}$ , Monkhorst-Pack  $k$ 点采用 $(1 \times 1 \times 2)$ 网格<sup>[33]</sup>.

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构优化

图2给出了优化前和优化后的结构比较. 可以发现, 优化得到的 $(n, 0)$ 型 $\text{TiO}_2$ 纳米管的结构分为两类: 一种是管径小于 $14 \text{ \AA}$ 的, 记为 $\text{TiO}_2\text{NT1}$ , 如图2(a), (b)所示; 另一种是管径大于 $14 \text{ \AA}$ 的, 记

为 $\text{TiO}_2\text{NT2}$ , 如图2(c), (d)所示. 这两种构型分别对应于Hossain等<sup>[22]</sup>提到的P型管和Q型管. 对于 $\text{TiO}_2\text{NT1}$ , 从图中可以看出, 经过优化, 其锯齿状的管壁中间的四层Ti原子和O原子层被基本拉平到同一个环面上, 最外层和最内层的O原子也构成了两个环面. 这一过程中, 体系中的Ti—O键都发生了较为明显的畸变. 对于 $\text{TiO}_2\text{NT2}$ , 优化前和优化后的结构变化不明显, 优化后的 $\text{TiO}_2$ 管壁还是由6层的原子环面组成. 这里, 我们主要关注尺寸较小( $D < 14 \text{ \AA}$ )且变形较大的 $\text{TiO}_2\text{NT1}$  ( $n = 5-11$ )的价键变化, 其优化得到的结构中共有四种Ti—O键(图2(b), Ti—O<sub>a</sub>, Ti—O<sub>b</sub>, Ti—O<sub>c</sub>, Ti—O<sub>d</sub>). 表1给出了具体参数, 它们的变化范围是 $1.80-2.08 \text{ \AA}$ , 与块材的键长( $1.95 \text{ \AA}$ ,  $2.01 \text{ \AA}$ )相比变化不是很大(8%以内).

从表1可以看到, 随着管径的增大, Ti—O<sub>a</sub>和Ti—O<sub>d</sub>的长度逐渐减小, Ti—O<sub>b</sub>和Ti—O<sub>c</sub>的长度逐渐增大, 不过变化幅度都不大. 另外, 随着管径的增大,  $\text{TiO}_2$ 纳米管的轴向长度( $L$ )也有变大的趋势.

图3给出了 $(n, 0)$ 型 $\text{TiO}_2$ 纳米管单位 $\text{TiO}_2$ 分子形成能随管径变化的曲线, 基本上随着管径的增大,  $\text{TiO}_2$ 纳米管的单位分子形成能减小. 说明管径越大, 结构越稳定. 可以发现, 从 $(11, 0)$ 管到 $(12, 0)$ 管, 曲线有个转折, 这正对应于 $\text{TiO}_2\text{NT1}$ 结构向 $\text{TiO}_2\text{NT2}$ 结构的转变.

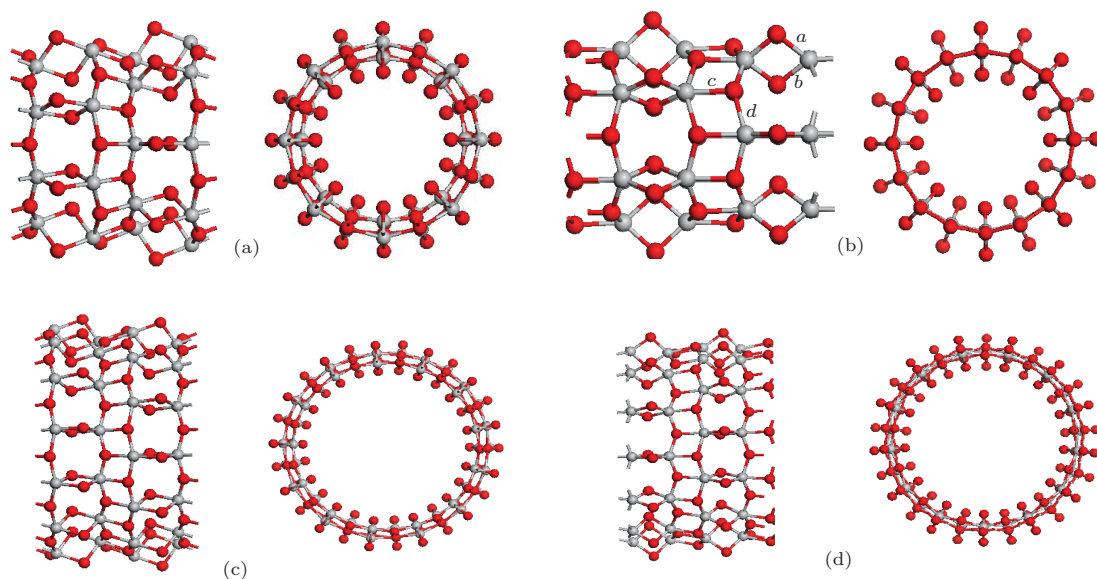


图2 (网刊彩色) (a) 优化前的 $\text{TiO}_2\text{NT1}$ 型 $(8, 0)$ 管; (b) 优化后的 $\text{TiO}_2\text{NT1}$ 型 $(8, 0)$ 管; (c) 优化前的 $\text{TiO}_2\text{NT2}$ 型 $(13, 0)$ 管; (d) 优化后的 $\text{TiO}_2\text{NT2}$ 型 $(13, 0)$ 管

表1 优化后 TiO<sub>2</sub> 纳米管 (TiO<sub>2</sub>NT1) 的结构参数 (Ti—O 键长 *a*, *b*, *c*, *d*, 管径 *D* 及管轴向晶格长度 *L*)

TiO <sub>2</sub> 纳米管	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å	<i>d</i> /Å	直径 <i>D</i> /Å	<i>L</i> /Å
(5, 0)	1.866	1.802	2.045	1.999	6.01	10.51
(6, 0)	1.854	1.817	2.054	1.978	7.21	10.51
(7, 0)	1.848	1.824	2.059	1.967	8.41	10.52
(8, 0)	1.846	1.828	2.063	1.960	9.61	10.53
(9, 0)	1.844	1.831	2.066	1.956	10.82	10.54
(10, 0)	1.843	1.832	2.068	1.955	12.02	10.56
(11, 0)	1.842	1.833	2.071	1.953	13.22	10.57

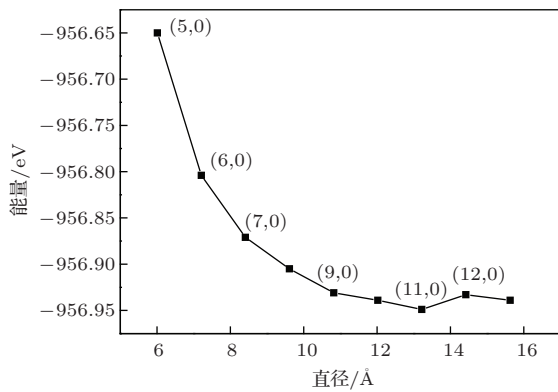


图3 单位 TiO<sub>2</sub> 分子形成能与管径的关系

### 3.2 能带结构与态密度

在讨论光学性质之前,有必要先分析一下 TiO<sub>2</sub> 纳米管的电子结构性质. 图4给出了 TiO<sub>2</sub> 体相和 TiO<sub>2</sub> 纳米管的能带结构. 可以看到,维度的变化对体系的能带结构的影响很大, TiO<sub>2</sub> 体相的能带比 TiO<sub>2</sub> 纳米管的离域性强,而 TiO<sub>2</sub> 纳米管的电子态相对比较局域化,而且 (13, 0) 管价带顶的局域性又强于 (8, 0) 管. 如表2所示, TiO<sub>2</sub> 体相能隙的计算值为 2.15 eV, 比实验值 (3.2 eV) 要小. 对于理论计算来说这一结果是可以接受的, 因为采用 GGA 进行电子结构计算得到的能隙值一般偏小 [34–36]. 计算得到的所有 TiO<sub>2</sub> 纳米管的能隙均大于体相, 这是量子限域效应所导致的结果 [37,38]. 我们还发现 TiO<sub>2</sub>NT1 为直接带隙的半导体, TiO<sub>2</sub>NT2 为间接带隙半导体. 表2列出了不同管径 TiO<sub>2</sub> 纳米管的能隙值, 根据半导体理论知识, 电子有效质量 *m\** 与带隙宽度 *E<sub>g</sub>* 成正比, 与价带顶曲率成反比 [39], 很明显 TiO<sub>2</sub>NT1 的电子有效质量 *m\** 要小于 TiO<sub>2</sub>NT2 的, 而 *m\** 又与体系的

电导率成反比; 所以 TiO<sub>2</sub>NT1 的电导率应该高于 TiO<sub>2</sub>NT2.

从表2和表1可以看出, 对于 TiO<sub>2</sub>NT1 (*n* = 5–11), 其能隙值随着管径的增大而增大, 而且增幅逐渐减小, 这与前人的研究结果相一致 [19–21,23]. 但到 (12, 0) 管 (*D* > 14 Å) 是跃变点, 这是因为此时发生了构型的转变 (从 TiO<sub>2</sub>NT1 结构转变为 TiO<sub>2</sub>NT2 结构). 可见随着管径的增大, TiO<sub>2</sub> 纳米管的能隙值会增大并逐渐趋于饱和, 除非发生构型转变. 随着管径增大, TiO<sub>2</sub> 纳米管的能隙值本应随着量子限域效应影响的减小而减小. 而之所以出现相反的变化趋势, 我们把它归因于电子叠加效应: 随着管径增大, 较小的曲率导致较小的  $\pi$ – $\sigma$  杂化及  $\pi$  和  $\pi^*$  态之间较大的排斥, 从而增大了能隙. SiC 纳米管也有类似情况 [40]. 可见对于小管径 TiO<sub>2</sub> 纳米管 (*D* < 16 Å), 电子叠加效应的对体系能带结构的影响明显强于量子限域效应.

表2 TiO<sub>2</sub> 纳米管的能隙值与静态介电函数值 (*d* 和 *ind* 分别表示直接和间接带隙)

TiO <sub>2</sub> 纳米管	<i>E<sub>g</sub></i> /eV	$\epsilon_x(0)$	$\epsilon_z(0)$
(5, 0)	2.63(d)	3.836283	6.663484
(6, 0)	2.76(d)	3.711828	6.083632
(7, 0)	2.85(d)	3.592737	6.025104
(8, 0)	2.95(d)	3.468935	5.745599
(9, 0)	2.97(d)	3.358378	5.517879
(10, 0)	2.98(d)	3.266671	5.313320
(11, 0)	3.01(d)	3.159909	5.089013
(12, 0)	3.38(ind)	—	—
(13, 0)	3.41(ind)	—	—
体相	2.15	—	—

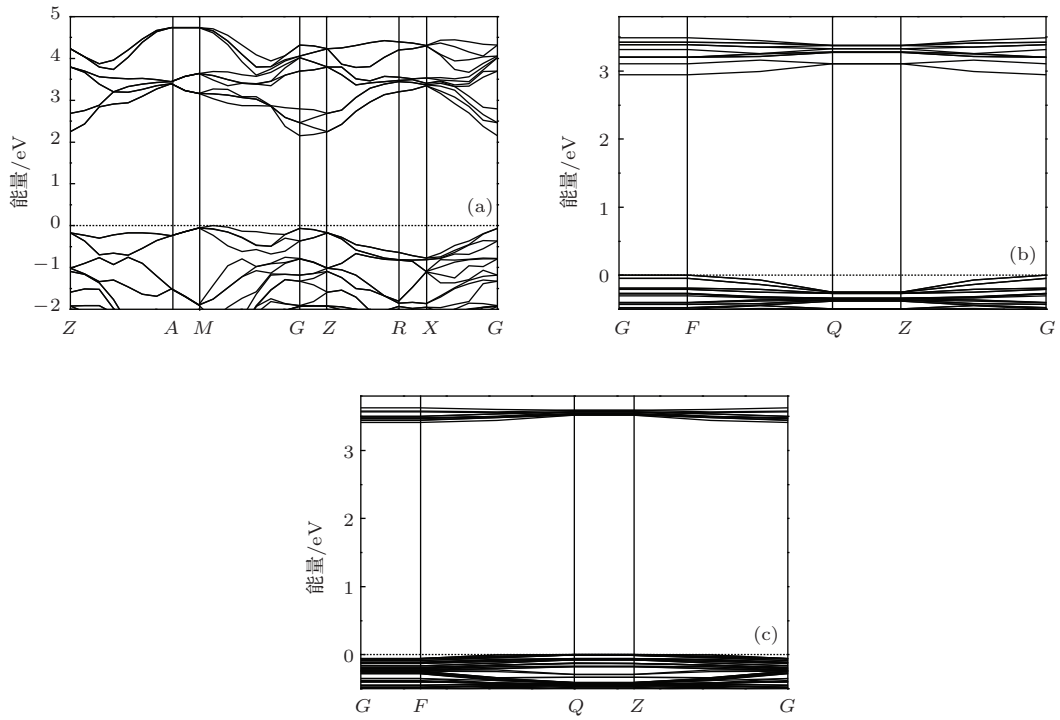


图4 (a) TiO<sub>2</sub> 锐钛矿体相的能带结构; (b) TiO<sub>2</sub>NT1 型 (8, 0) 管的能带结构; (c) TiO<sub>2</sub>NT2 型 (13, 0) 管的能带结构

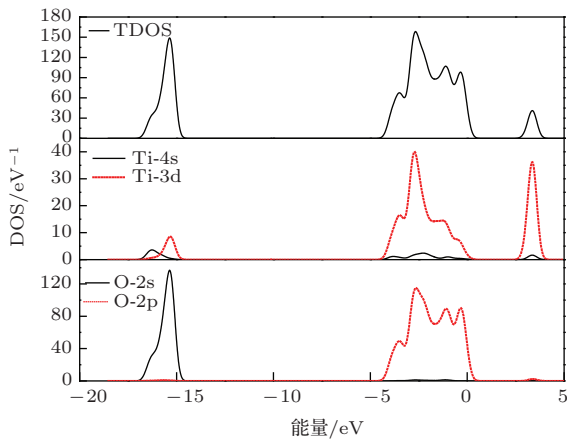


图5 (网刊彩色) TiO<sub>2</sub>NT1 型 (8, 0) 管的 TDOS 与 PDOS

图5 给出 TiO<sub>2</sub>NT1 型 (8, 0) 管的总态密度 (TDOS) 和部分态密度 (PDOS). 对于我们所主要关注的系列 TiO<sub>2</sub>NT1 纳米管, 它们的态密度图都很相似. 费米能级以下的区域可以分成两个部分: -17—-15 eV 是价带的最底部, 有一个峰, 主要由 O-2s 态混合少量 Ti-4s 和 Ti-3d 态组成; 而 -4—0 eV 是价带的中部和顶部, 共有四个峰, 价带的中部主要来源于 O-2p 态和 Ti-3d 态, 再混合有一小部分 Ti-4s 态. 价带的顶部主要是 O-2p 态的贡献. 费米能级以上的导带主要由 Ti-3d 态组成. 另外, 我们还分析了 TiO<sub>2</sub> 的能带轨道, 图6 给出了 TiO<sub>2</sub>NT1 在 G 点的最高占据价带 (HOVB) 轨道和

最低未占据导带 (LUCB) 的轨道. 从图中可以看出, HOVB 主要由内层环面的 O 原子的 2p 态组成, 而 LUCB 主要是来源于中间层的 Ti 原子的 3d 态.

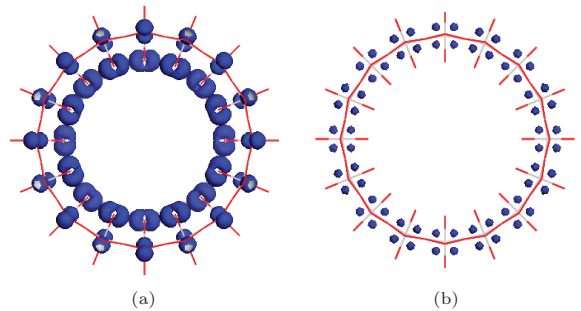


图6 (网刊彩色) TiO<sub>2</sub>NT1 型 (8, 0) 管的 (a) HOVB, (b) LUCB

### 3.3 光学性质

我们进一步研究了 TiO<sub>2</sub>NT1 的光学性质. 体系对外部电磁场的线性光学响应, 主要通过复介电常数  $\epsilon(\omega)$  来衡量, 表达式为  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ . 复介电常数反映光子和电子的相互作用, 虚部  $\epsilon_2(\omega)$  是描述占据电子态和未占据电子态之间的真实跃迁, 实部  $\epsilon_1(\omega)$  可以由 Kramer-Kronig 关系从  $\epsilon_2(\omega)$  获得, 它反映了激发态的电子释放能量向低能级的跃迁. 且有  $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ ,  $\epsilon_2 = 2nk$ . 其他光学函数如折射率  $n(\omega)$ 、吸收系数  $I(\omega)$ 、反射率  $R(\omega)$

等, 可以由  $\varepsilon_2(\omega)$  和  $\varepsilon_1(\omega)$  推导得到.

$$\begin{aligned} \varepsilon_2(\omega) &= \frac{4\pi^2}{m^2\omega^2} \cdot \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{2\pi} |e \cdot M_{CV}(\mathbf{K})|^2 \\ &\quad \times \delta[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K}) - \hbar\omega], \\ \varepsilon_1(\omega) &= 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \cdot \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{2\pi} \\ &\quad \times \frac{|e \cdot M_{CV}(\mathbf{K})|^2}{E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K})} \\ &\quad \times \frac{\hbar^3}{E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K}) - \hbar^2\omega^2}, \\ I(\omega) &= \sqrt{2}\omega \left[ \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 - \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \\ R(\omega) &= \frac{(n-1)^2 - k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \end{aligned}$$

其中 C, V 分别表示导带和价带, BZ 为第一布里渊区,  $k$  是消光系数,  $m$  是电子质量,  $\mathbf{K}$  为倒格矢,  $|e \cdot M_{CV}(\mathbf{K})|$  为动量跃迁矩阵元,  $\omega$  为角频率,  $E_C(\mathbf{K}), E_V(\mathbf{K})$  分别为导带和价带的本征能级, 上述关系式是分析能带结构和光学性质的理论依据, 尤其介电函数虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  是能带结构的重要体现形式.

表 2 列出了  $\text{TiO}_2$  纳米管的零频率介电函数  $\varepsilon_x(0)$  和  $\varepsilon_z(0)$ . 对于所计算的  $\text{TiO}_2$  纳米管的光学性质, 并未使用 scissors 算符进行校正, 因为这并不影响我们系统地研究  $\text{TiO}_2$  管的光学性质随管径变化的规律. 从表 2 可以看出, 随着管径的增大, 零频率介电函数  $\varepsilon_x(0)$  和  $\varepsilon_z(0)$  单向减小. 单壁 BN 纳米管的变化规律也是如此 [41]. 对于  $\text{TiO}_2\text{NT1}$ , 可以明显地看出光学性质各向异性,  $\varepsilon_z(0) > \varepsilon_x(0)$ ; 但随管径的增大, 光学性质的各向异性会逐渐变小. 图 7 以 (8, 0) 管为例, 给出了  $\text{TiO}_2\text{NT1}$  在不同电场极化方向下介电函数虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  的色散曲线. 平行极化 ( $E\parallel z$ ) 方向的峰比垂直极化 ( $E\perp z$ ) 方向的峰更强, 这是由于平行极化情况的光学跃迁概率比垂直极化情况下的大. 在大部分频率区域,  $\varepsilon_2^{\parallel} > \varepsilon_2^{\perp}$ . 并且平行极化方向的峰有两个 (分别位于 4.5 和 7.0 eV), 低能区的峰比高能区的峰强一些. 低能区的峰主要是 O-2p 态和 Ti-3d 态之间的电子跃迁 ( $\pi$  带间的跃迁); 高能区的峰也主要来自于 O-2p 态和 Ti-3d 态之间的电子跃迁. 而垂直极化方向只有一个峰, 位于 4.8 eV 附近, 对应于 O-2p 态和 Ti-3d

态之间的电子跃迁.

图 8 给出了系列  $\text{TiO}_2\text{NT1}$  纳米管 ( $n = 5-11$ ) 的介电函数虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  随光电场频率的变化规律. 垂直极化 ( $E\perp z$ ) 方向, 除了 (8, 0) 管外 (其峰值最强), 介电函数谱峰的强度均随管径的增大而增大. 当  $n = 5-11$  时, 该峰位置的变化如下: 4.582  $\rightarrow$  4.930  $\rightarrow$  4.218  $\rightarrow$  5.158  $\rightarrow$  4.863  $\rightarrow$  4.607  $\rightarrow$  4.513 eV. 平行极化 ( $E\parallel z$ ) 方向, 两个峰 (能量小于

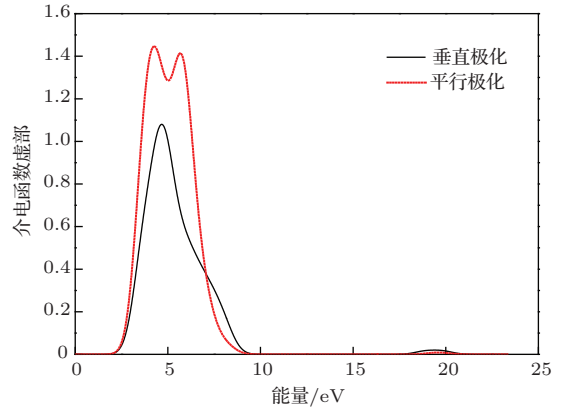


图 7 (网刊彩色)  $\text{TiO}_2\text{NT1}$  型 (8, 0) 管在不同光电场极化方向下的介电函数虚部

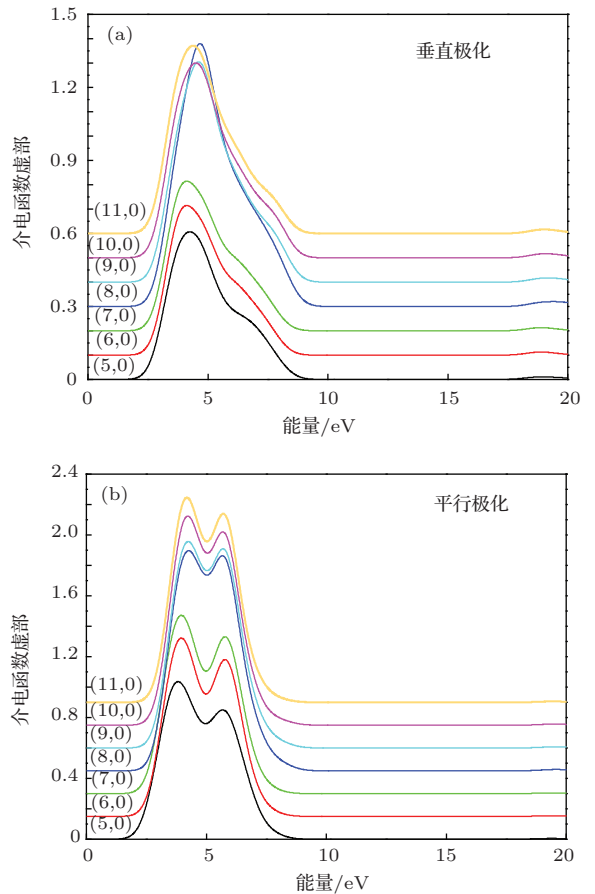


图 8 (网刊彩色)  $\text{TiO}_2\text{NT1}$  型纳米管的介电函数虚部色散关系 (a) 光电场垂直极化 ( $E\perp z$ ) 方向; (b) 光电场平行极化 ( $E\parallel z$ ) 方向

5 eV 的低能峰和能量大于 5 eV 的高能峰) 的强度都随着管径增大而增大. 当  $n = 5-11$  时, 低能峰的位置变化如下:  $4.282 \rightarrow 4.330 \rightarrow 4.518 \rightarrow 4.658 \rightarrow 4.663 \rightarrow 4.707 \rightarrow 4.613$  eV. 对于高能峰, 其位置变化如下:  $6.182 \rightarrow 6.230 \rightarrow 6.318 \rightarrow 6.358 \rightarrow 6.263 \rightarrow 6.207 \rightarrow 6.213$  eV. 从这些结果可以发现, 介电函数谱峰值的位置随管径增大既有可能出现红移也有可能出现蓝移, 该现象和单壁 BC<sub>2</sub>N 纳米管的光学性质相似<sup>[42,43]</sup>. 我们把这一现象归因于管径变化过程中量子限域效应和  $\pi$  轨道重叠效应相互竞争的结果. 另外, 图中所有峰的强度变化趋势表明, 当管径大于 9 Å (即 (8, 0) 管) 之后, TiO<sub>2</sub>NT1 型纳米管的光吸收会出现明显的增强.

## 4 结 论

运用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法, 对  $(n, 0)$  型 TiO<sub>2</sub> 纳米管 ( $n = 5-13$ ) 的几何结构、能带结构、态密度以及光学性质进行了研究.

1) 随着管径增大, 纳米管单位 TiO<sub>2</sub> 分子的形成能下降, 体系趋于稳定. 在管径 14 Å 左右,  $(n, 0)$  型 TiO<sub>2</sub> 纳米管由 TiO<sub>2</sub>NT1 构型转变为 TiO<sub>2</sub>NT2 构型, 而且 TiO<sub>2</sub>NT1 构型的 Ti—O 键变形较大.

2) 与体相相比, TiO<sub>2</sub> 纳米管的电子态局域性较强, 因为  $\pi$  轨道重叠效应的影响大于量子限域效应, TiO<sub>2</sub> 纳米管的带隙值随着管径增大而增大, TiO<sub>2</sub>NT1 的为直接带隙半导体, TiO<sub>2</sub>NT2 的为间接带隙半导体, 而且 TiO<sub>2</sub>NT1 的导电性优于 TiO<sub>2</sub>NT2.

3) TiO<sub>2</sub>NT1 的价带顶部主要是来自 O-2p 态的贡献, 导带则主要由 Ti-3d 态组成. 轨道分析显示, 最高占据价带主要由内层环面 O 原子的 2p 态组成, 而最低未占据导带主要是来源于中间层 Ti 原子的 3d 态.

4) 由于  $\pi$  轨道重叠效应与量子限域效应的竞争, TiO<sub>2</sub> 纳米管的介电函数虚部  $\epsilon_2(\omega)$  谱的峰值位置随管径增大既可能红移也可能蓝移, 此现象与单壁 BC<sub>2</sub>N 纳米管的光学性质类似. 当管径大于 9 Å (即 (8, 0) 管) 之后, TiO<sub>2</sub> 纳米管的光吸收出现明显的增强.

## 参考文献

- [1] Chen X, Mao S S 2007 *Chem. Rev.* **107** 2891
- [2] Ghicov A, Schmuki P 2009 *Chem. Commun.* **20** 2791
- [3] Devan R S, Patil R A, Lin J H, Ma Y R 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 3326
- [4] Zheng Q, Zhou B X, Bai J, Li L H, Jin Z J, Zhang J L, Li J H, Liu Y B, Cai W M, Zhu X Y 2008 *Adv. Mater.* **20** 1044
- [5] Wang D A, Liu Y, Wang C W, Zhou F, Liu W M 2009 *ACS Nano* **3** 1249
- [6] Shao Z F, Yang Y Q, Liu S T, Wang Q 2014 *Chin. Phys. B* **23** 096105
- [7] Shankar K, Bandara J, Paulose M, Wietasch H, Varghese O K, Mor G K, LaTempa T J, Thelakkat M, Grimes C A 2008 *Nano Lett.* **8** 1654
- [8] Varghese O K, Paulose M, LaTempa T J, Grimes C A 2009 *Nano Lett.* **9** 731
- [9] Lin F, Li Z Y, Wang S Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8544 (in Chinese) [林峰, 李缵轶, 王山鹰 2009 物理学报 **58** 8544]
- [10] Zhang Y, Zhao Y, Cai N, Xiong S Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5806 (in Chinese) [张苑, 赵颖, 蔡宁, 熊绍珍 2008 物理学报 **57** 5806]
- [11] Wang Y Q, Hu G Q, Duan X F, Sun H L, Xue Q K 2002 *Chem. Phys. Lett.* **365** 427
- [12] Akita T, Okumura M, Tanaka K, Ohkuma K, Kohyama M, Koyanagi T, Date M, Tsubota S, Haruta M 2005 *Surf. Interface Anal.* **37** 265
- [13] Zhang S, Peng L M, Chen Q, Du G H, Dawson G, Zhou W Z 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 256103
- [14] Afshar S, Hakamizadeh M 2009 *J. Exp. Nanosci.* **4** 77
- [15] Armstrong G, Armstrong A R, Canales J, Bruce P G 2005 *Chem. Commun.* **19** 2454
- [16] Ivanovskaya V V, Enyashin A N, Ivanovskii A L 2003 *Mendeleev Commun.* **13** 5
- [17] Enyashin A N, Seifert G 2005 *Phys. Status Solidi B* **242** 1361
- [18] Wang J G, Wang J, Ma L, Zhao J J, Wang B L, Wang G H 2009 *Physica E* **41** 838
- [19] Liu Z J, Zhang Q, Qin L C 2007 *Solid State Commun.* **141** 168
- [20] Bandura A V, Evarestov R A 2009 *Surf. Sci.* **603** L117
- [21] Evarestov R A, Bandura A V, Losev M V, Piskunov S, Zhukovskii Y F 2010 *Physica E* **43** 266
- [22] Hossain F M, Evtsev A V, Belova I V, Nowotny J, Murch G E 2010 *Comput. Mater. Sci.* **48** 854
- [23] Ferrari A M, Szieberth D, Noel Y 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 4568
- [24] Liu H, Lin M H, Tan K 2012 *Acta Phys. Chim. Sin.* **28** 1843 (in Chinese) [刘昊, 林梦海, 谭凯 2012 物理化学学报 **28** 1843]
- [25] Zhang H Y, Dong S L 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 043102
- [26] Meng Q Q, Guan Z Y, Huang J, Li Q X, Yang J L 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 11519
- [27] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [28] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133



- [29] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [30] Fischer T H, Almlof J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [31] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [32] Lin J S, Qteish A, Payne M C, Heine V 1993 *Phys. Rev. B* **47** 4174
- [33] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [34] Jones R O, Gunnarsson O 1989 *Rev. Mod. Phys.* **61** 689
- [35] Godby R W, Schluter M, Sham L J 1988 *Phys. Rev. B* **37** 10159
- [36] Wang C S, Klein B M 1981 *Phys. Rev. B* **24** 3417
- [37] Liu H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 057206
- [38] Bavykin D V, Gordeev S N, Moskalenko A V, Lapkin A A, Walsh F C 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 8565
- [39] Zhang J K, Deng S H, Jin H, Liu Y L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5371 (in Chinese) [张金奎, 邓胜华, 金慧, 刘悦林 2007 物理学报 **56** 5371]
- [40] Huang S P, Wu D S, Hu J M, Zhang H, Xie Z, Hu H, Cheng W D 2007 *Opt. Express* **15** 10947
- [41] Margulis V A, Gaiduk E A, Muryumin E E, Boyarkina O V, Fomina L V 2006 *Phys. Rev. B* **74** 245419
- [42] Liang W Z, Wang X J, Yokojima S, Chen G 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 11129
- [43] Pan H, Feng Y P, Lin J Y 2006 *Phys. Rev. B* **73** 035420

# First-principles study of electronic structure and optical properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes\*

Xie Zhi<sup>1)†</sup> Cheng Wen-Dan<sup>2)</sup>

1) (College of Mechanical and Electronic Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

2) (Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

( Received 20 July 2014; revised manuscript received 19 August 2014 )

## Abstract

Using first-principles calculations based on the density functional theory, we systematically study the geometry structure, electronic structure and optical properties of the small size ( $n, 0$ )-type TiO<sub>2</sub> nanotubes ( $D < 16 \text{ \AA}$ ) derived from anatase. The calculation results indicate that the formation energy of each TiO<sub>2</sub> unit decreases with the diameter increasing, and the nanotubes become more stable. At a diameter of about 14  $\text{\AA}$ , a configuration change occurs. Band structure analysis shows that electronic states of TiO<sub>2</sub> nanotubes are localized, and the conductivity is better for nanotubes with small diameters ( $D < 14 \text{ \AA}$ ). According to the configuration change, TiO<sub>2</sub> nanotubes shift from direct band gap to indirect band gap. And the band gap increases with diameter increasing, because  $\pi$  orbital overlap effect is greater than the quantum confinement effect. Owing to the competition between the two effects, the peaks of the dielectric function  $\varepsilon_2(\omega)$  will become redshifted or blueshifted. When its diameter is larger than 9  $\text{\AA}$  ((8, 0) tube), the optical absorption of TiO<sub>2</sub> nanotubes will be significantly enhanced.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> nanotubes, first-principles, electronic structure, optical properties

**PACS:** 31.15.es, 73.22.-f, 81.07.De

**DOI:** 10.7498/aps.63.243102

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (Grant No. 2011J05121) and the Foundation for Young Teachers of Fujian Agriculture and Forestry University, China (Grant No. 2010025).

† Corresponding author. E-mail: xzfjau@126.com