

**Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>弹性、电子和光学性质的第一性原理研究**

付现凯 陈万骐 姜钟生 杨波 赵骧 左良

**First-principles investigation on elastic, electronic, and optical properties of Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>**

Fu Xian-Kai Chen Wan-Qi Jiang Zhong-Sheng Yang Bo Zhao Xiang Zuo Liang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 207301 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190664

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190664>

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

---

**您可能感兴趣的其他文章**

**Articles you may be interested in**

Ti<sub>3</sub>AC<sub>2</sub>相 (A = Si, Sn, Al, Ge) 电子结构、弹性性质的第一性原理研究

First principles study of electronic and elastic properties of Ti<sub>3</sub>AC<sub>2</sub> (A = Si, Sn, Al, Ge) phases

物理学报. 2017, 66(5): 057102 <https://doi.org/10.7498/aps.66.057102>

第一性原理研究Mn和Cu掺杂六钛酸钾(K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>)的电子结构和光学性质

First-principles study of electronic structures and optical properties of Mn and Cu doped potassium hexatitanate (K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>)

物理学报. 2018, 67(6): 067101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172356>

第一性原理研究O和S掺杂的石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点电子结构和光吸收性质

First principle study of electronic structures and optical absorption properties of O and S doped graphite phase carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub> quantum dots

物理学报. 2017, 66(18): 187102 <https://doi.org/10.7498/aps.66.187102>

Al和O间隙原子对-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>热力学性质影响的第一性原理计算

Effects of the doping of Al and O interstitial atoms on thermodynamic properties of -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:first-principles calculations

物理学报. 2017, 66(1): 016103 <https://doi.org/10.7498/aps.66.016103>

不同价态Mn掺杂InN电子结构、磁学和光学性质的第一性原理研究

First-principle study on electronic structures, magnetic, and optical properties of different valence Mn ions doped InN

物理学报. 2018, 67(8): 087501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172504>

BixBa<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>电子及能带结构的第一性原理研究

First principle study of electron and band structure of BixBa<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>

物理学报. 2018, 67(11): 117101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172644>

# Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 弹性、电子和光学性质的第一性原理研究

付现凯 陈万骐 姜钟生 杨波 赵骧 左良†

(东北大学, 材料各向异性与织构实验室, 沈阳 110819)

(2019年5月4日收到; 2019年7月30日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法计算了 $\lambda$ 和 $\beta$ 相Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>的电子结构、弹性性质和光学性质. 这两相间的相变可以被光、热、压力、电流等多种方式驱动, 在光学存储以及热能存储领域都有广泛的应用前景. 本文报道了这两相一系列的弹性常数. 计算发现, 两相间的光吸收及光反射性质具有很大差异. 同时提出了两相间的光致相变机制是由受激辐射效应决定的构想.

**关键词:** Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, 第一性原理, 弹性性质, 电子结构**PACS:** 73.20.At, 71.30.+h, 78.20.-e**DOI:** 10.7498/aps.68.20190664

## 1 引言

信息技术是 21 世纪的重要技术, 而信息的存储与处理则是信息技术的核心. 随着当今信息的多媒体化和网络通讯的发展, 人们对数据存储的要求越来越高, 信息技术的发展将在信息存储领域兴起. 因此, 对信息存储材料的研究成为了新世纪的研究重点. 光存储是自磁存储和半导体存储后兴起的一种重要的信息存储技术, 其原理是将具有高度相干性和单色性的激光束照射在光衍射极限的斑点上, 使这个斑点区域内的记录介质发生物理或化学变化, 导致该斑点区域的某种光学性质与周围介质出现较大的反衬度, 从而实现信息的存储和读出. 如果按照工作原理划分的话, 光存储无机材料可以分为三类: 热分解存储材料, 如 AgO<sub>x</sub>, NiO<sub>x</sub>, CrO<sub>x</sub><sup>[1]</sup> 等; 化学反应存储材料, 如 WO<sub>x</sub>, ZnO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[2]</sup> 等; 相变存储型材料, 主要以 BiFeO<sub>3</sub><sup>[3]</sup>, Ge-Sb-Te<sup>[4]</sup> 系和 Ag-In-Sb-Te<sup>[5]</sup> 系相变材料为主. 其中, 热分解与化学反应存储材料存在可控性差以及使用寿命较短等缺点, 而相变存储材料具有非易失性、低功耗、低成本、循环寿命长、高速读取、多级

存储和元器件可纳米化等诸多优点, 是极有潜力的一类光存储材料. Ge-Sb-Te 系合金是目前研究得最多和应用最成熟的光相变存储材料, 如我们常用的 DVD 和蓝光光盘, 通常便是以 Ge-Sb-Te 合金为原料生产的, 但是其具有成本高和存储容量较小的缺点, 因此人们便将目光投向了新的光存储相变材料的研发.

自  $\lambda$ -Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 和  $\beta$ -Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 之间存在光致可逆相变被发现以来<sup>[6]</sup>, 其在光学存储领域的应用前景就引起了广泛的关注<sup>[7-17]</sup>. 这种材料存在超快速的光致相变现象, Ould-Hamouda 等<sup>[11]</sup> 发现  $\lambda$  向  $\beta$  的转变只需 900 ns, 而在 20 ns 内就观察到了  $\beta$  向  $\lambda$  的转变, Asahara 等<sup>[12]</sup> 在几百飞秒内就观察到了  $\beta$  向  $\lambda$  的转变.  $\lambda$  为金属相, 而  $\beta$  为半导体相, 两相间存在较大的光学和电学差异性, 有望成为新一代光相变存储器记录材料. 当制备得到的  $\lambda$  纳米结晶颗粒粒径达到 20 nm 时, 如果将其应用于光盘存储, 其存储密度就可达到 1 Tbit/inch<sup>2</sup>, 是 DVD 光盘的 200 倍<sup>[6]</sup>; 而当前的研究报道中已成功制备了粒径尺寸小于 8 nm 的  $\lambda$ -Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, 预计其存储密度将达到 10 Tbit/inch<sup>2</sup><sup>[10]</sup>, 其存储量将远大于目前光存储中应用的蓝光光盘, 而作为廉价的

† 通信作者. E-mail: lzuo@mail.neu.edu.cn

钛氧化物其成本将远低于目前常用的 Ge-Sb-Te 材料.

除此之外, Tokoro 等<sup>[18]</sup>发现  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  在一定的温度范围内可以长期存储潜热,而在室温下施加一定的压力时迅速释放热能并转变为  $\beta$  相. 因此,  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  作为热存储材料具有随取随用所存储热能的优点. 考虑到这两相之间存在如此多种驱动方式的相变, 对这两相的研究能够使我们更对相变现象产生更深的理解.

一些研究<sup>[6,18,19]</sup>已经报道了这两种结构的晶体构成以及制备方式. 然而, 对这两相的电子、弹性以及光学性质的研究还不充分, 本文采用密度泛函理论<sup>[20,21]</sup>对  $\lambda$  和  $\beta$  相进行了系统的研究. 首先采用多种方法计算了这两相的晶体结构. 用最精确的方法进一步进行了计算, 比较了两相的晶体结构、电子和光学特性.

## 2 计算方法

我们采用 vasp 软件对两相进行计算. 交换关联势采用 LDA, GGA, PW91, RP, PS 等多种泛函. 为描述 Ti 的 3d 电子间的强相互作用, 在 LDA 和 GGA 泛函计算中加入了 Hubbard 参数  $U$ . 布里渊区的  $K$  点网格划分采用 Monkhorst-Pack<sup>[22]</sup>方法.  $K$  点选取为  $3 \times 7 \times 3$ , 截断能为 800 eV. 计算采用的超胞如图 1 所示,  $\lambda$  和  $\beta$  分别包含 12 个 Ti 原子和 20 个 O 原子. 灰色圆球表示 Ti 原子, 红色圆球表示 O 原子.  $\lambda$  和  $\beta$  相是单斜晶体, 其空间群为  $C2/m$ .

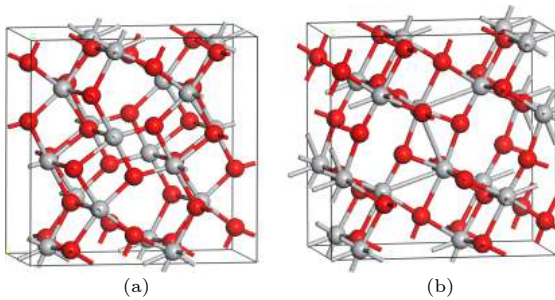


图 1 (a)  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  和 (b)  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的晶体结构

Fig. 1. Crystal structures of (a)  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  and (b)  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ .

## 3 结果与讨论

### 3.1 $U$ 值和晶格参数测试

采用禁带宽度来表现  $\beta$  的半导体性质,  $U = 5$  eV

时, GGA +  $U$  方法所得到的禁带宽度为 0.14 eV, 与实验报道一致<sup>[6]</sup>. 然而当采用 LSDA +  $U$  方法时, 本文使用 Liu 等<sup>[23]</sup>建议的  $U = 5$  eV 和 Olguin 等<sup>[24]</sup>建议的  $U = 7$  eV 时均未能得到符合实验值的禁带宽度. 因此, 我们采用了一系列的  $U$  值来计算  $\beta$  相的禁带宽度, 如图 2 所示. 当  $U = 6.5$  eV 时, 采用 LSDA +  $U$  方法计算得到的禁带宽度与实验值相符. 计算得到的两相晶格参数列于表 1. 由于  $U$  值的影响所得到的晶格参数有所增加. LSDA +  $U$  计算得到的晶格参数与实验值符合最好. 因此, 采用 LSDA +  $U$  方法进行后续计算.

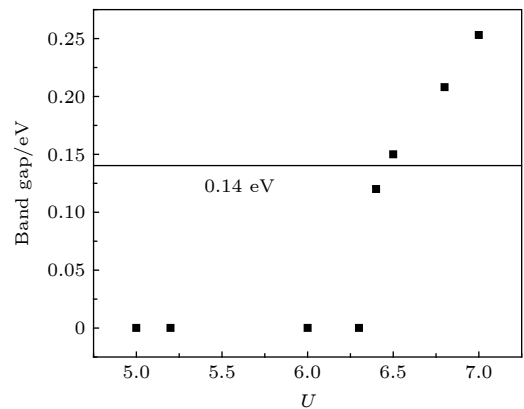


图 2 LSDA 泛函计算得到的  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的禁带宽度随  $U$  值的变化

Fig. 2. The band gap of  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  calculated by LSDA as a function of  $U$  values.

表 1 计算得到的晶格常数  
Table 1. Calculated lattice parameters.

	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	Ref.	
$\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$	9.84	3.79	9.99	[6]	
	exp.	9.84	3.79	9.97	[6]
		9.83	3.79	9.97	[18]
	LSDA + $U$	10.02	3.90	10.15	
	GGA-PBE + $U$	10.23	3.96	10.39	
	GGA-91 + $U$	10.22	3.95	10.38	
	GGA-PS + $U$	10.22	3.96	10.38	
	GGA-RP + $U$	10.32	3.98	10.49	
$\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$	9.75	3.80	9.44	[19]	
	exp.	9.75	3.80	9.44	[18]
	LSDA + $U$	9.92	3.94	9.67	
	GGA-PBE + $U$	10.37	4.03	9.79	
	GGA-91 + $U$	10.35	4.03	9.79	
	GGA-PS + $U$	10.25	4.00	9.66	
	GGA-RP + $U$	10.45	4.06	9.90	

### 3.2 弹性性质

Wu 等 [25] 采用公式  $d = d_0 + k_d \times P$  描述  $\beta$  的轴压缩性,  $d_0$  为 0 GPa 下的晶格常数,  $k_d$  为轴压缩系数,  $P$  为压力. 其得到的轴压缩系数为:  $k_a = -0.022 \text{ \AA/GPa}$ ,  $k_b = -0.0006 \text{ \AA/GPa}$ ,  $k_c = -0.0171 \text{ \AA/GPa}$ , 说明  $b$  轴最难压缩而  $a$  轴最易压缩. 本文计算得到的弹性常数  $C_{11} = 207.4 \text{ GPa}$ ,  $C_{22} = 428.1 \text{ GPa}$ ,  $C_{33} = 334.5 \text{ GPa}$ , 如表 2 所列.

$$C_{ii} > 0 (i = 1-6), (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0, (C_{33}C_{55} - C_{35}^2) > 0, (C_{44}C_{66} - C_{46}^2) > 0,$$

$$(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}) > 0, [C_{22}(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) + 2C_{23}C_{25}C_{35} - C_{23}^2C_{55} - C_{25}^2C_{33}] > 0,$$

$$2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) + C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})] - [C_{15}^2(C_{22}C_{33} - C_{23}^2)$$

$$+ C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)] + C_{55}(C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 + 2C_{12}C_{13}C_{23}) > 0. \quad (1)$$

表 2 计算得到的弹性常数 (单位为 GPa)  
Table 2. Calculated elastic constants ( $C_{ij}$  in GPa).

	$C_{11}$	$C_{22}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{15}$	$C_{25}$	$C_{35}$	$C_{46}$	$C_{23}$
$\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$	262.7	342.5	283.2	56.3	87.7	25.5	142.8	109.2	-20.4	-9.4	0.3	-2.0	113.9
$\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$	207.4	428.1	334.5	50.0	93.0	10.6	114.8	101.6	-4.5	4.6	30.8	-8.7	94.6

计算得到的弹性常数满足 (1) 式, 说明  $\lambda$  相和  $\beta$  相是结构稳定的. 本文中, 我们使用 Voigt-Reuss-Hill 方法 [28] 计算了体积模量  $B_H$ , 剪切模量  $G_H$ , 杨氏模量  $Y_H$  以及泊松比  $\nu$ , 如表 3 所列. Asbrink 等 [29] 采用 Murnaghan 公式拟合得到了  $\beta$  相的体积模量  $B_M = (173 \pm 10) \text{ GPa}$ . Wu 等 [25] 采用三阶 Birch-Murnaghan 公式得到了  $\beta$  相随压力变化的体积模量  $B_{BM} = (216 \pm 9) \text{ GPa}$ . 本文中, 第一性原理计算得到的体积模量为  $B_H = 187.4 \text{ GPa}$ , 这个数值基本上为 Asbrink 等和 Wu 等结果的平均值. 计算得到的体积模量  $B_H$  比杨氏模量  $Y_H$  和剪切模量  $G_H$  大得多, 说明这两相相对于形状改变更倾向于抵抗体积变化.  $B_H/G_H$  值可以说明固体

表 3 计算得到的体积模量 ( $B_H$ , GPa), 剪切模量 ( $G_H$ , GPa), 杨氏模量 ( $Y_H$ , GPa) 和泊松比 ( $\nu$ )  
Table 3. Calculated bulk modulus ( $B_H$ , in GPa), shear modulus ( $G_H$ , in GPa), Young's modulus ( $Y_H$ , in GPa) and Poisson's ratio ( $\nu$ ).

	$B_H$	$G_H$	$Y_H$	$\nu$	$B_H/G_H$
$\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$	210.8	63.4	173.0	0.36	3.32
$\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$	187.4	52.8	144.8	0.37	3.54

$C_{22}$  即晶体  $b$  轴方向的弹性常数要大于  $C_{11}$  和  $C_{33}$ , 与 Wu 等的结论一致.

弹性常数可以提供关于两相结构各向异性的信息.  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  和  $C_{33}$  比其他弹性常数大得多, 说明两相是弹性各向异性的. 对于  $\beta$  相,  $C_{33}$  比  $C_{11}$  大得多, 而  $\lambda$  相中  $C_{11}$  和  $C_{33}$  很接近, 说明在 (010) 晶面上,  $\lambda$  相的弹性各向异性要比  $\beta$  相弱.  $\lambda$  相和  $\beta$  相晶体结构的稳定性需要它们的弹性常数满足 Born 稳定性判据 [26,27]:

的脆韧性特征 [30], 计算得到的两相  $B_H/G_H$  值都大于标准判据值 (1.75), 表现为韧性材料.  $\lambda$  相的杨氏模量  $Y_H$  大于  $\beta$  相, 而泊松比  $\nu$  小于  $\beta$  相, 说明  $\lambda$  相的硬度比  $\beta$  相高.

### 3.3 电子结构

图 3 所示为  $\lambda$  和  $\beta$  相的能带结构和态密度. 在 -2 eV 到费米能级之间  $\lambda$  相有一个自旋向上的峰, 而  $\beta$  相有两个自旋向上峰. 该区域内  $\beta$  相的能带表现较为分散而  $\lambda$  相的能带较为聚集. 因此, 该区域内  $\lambda$  相的电子比  $\beta$  相要更容易发生带间转移. 除此外,  $\beta$  相在 -1.5 eV 处有一个又大又窄的局域峰, 说明  $\beta$  相是一个电荷局域系统, 这与其表现半导体性质相符. 相比之下,  $\lambda$  相对比  $\beta$  相表现为电荷非局域系统, 因此表现为金属相特征.

图 4 为两相的分态密度图. 对于  $\beta$  相, 在 -1.5 eV 处同时出现了一个 Ti-3d 态窄峰和一个 O-2p 态窄峰. 它们共同构成了  $\beta$  相中又大又窄的局域峰 (见图 3(d)). 这个杂化峰说明  $\beta$  相具有比  $\lambda$  相更强的共价键特征. 因此,  $\lambda$  相的金属相特征更明显而  $\beta$  相的半导体特征更明显. 如图 4(b) 所示, 费米能

级附近的 Ti-3d 态可以分为两部分: 在 1 eV 处对称的自旋向上和自旋向下态, 以及 2.5 eV 处单独的自旋向下态. 而在图 4(a) 中, 对称的自旋态下降到了费米能级处, 而单独的自旋向下态上移到了能量更高的区域. 这个现象可以用 Jahn-Teller 效应<sup>[31]</sup>

来解释. 随着  $\beta$  相转变为  $\lambda$  相, 系统中的晶体场结构扭曲, Ti-3d 态发生退简并, 因此其 3d 轨道劈裂为了一个高能量部分和一个低能量部分.

为进一步描述两相的电子结构, 计算了 (010) 晶面的差分电荷密度, 如图 5 所示, 红色代表得到

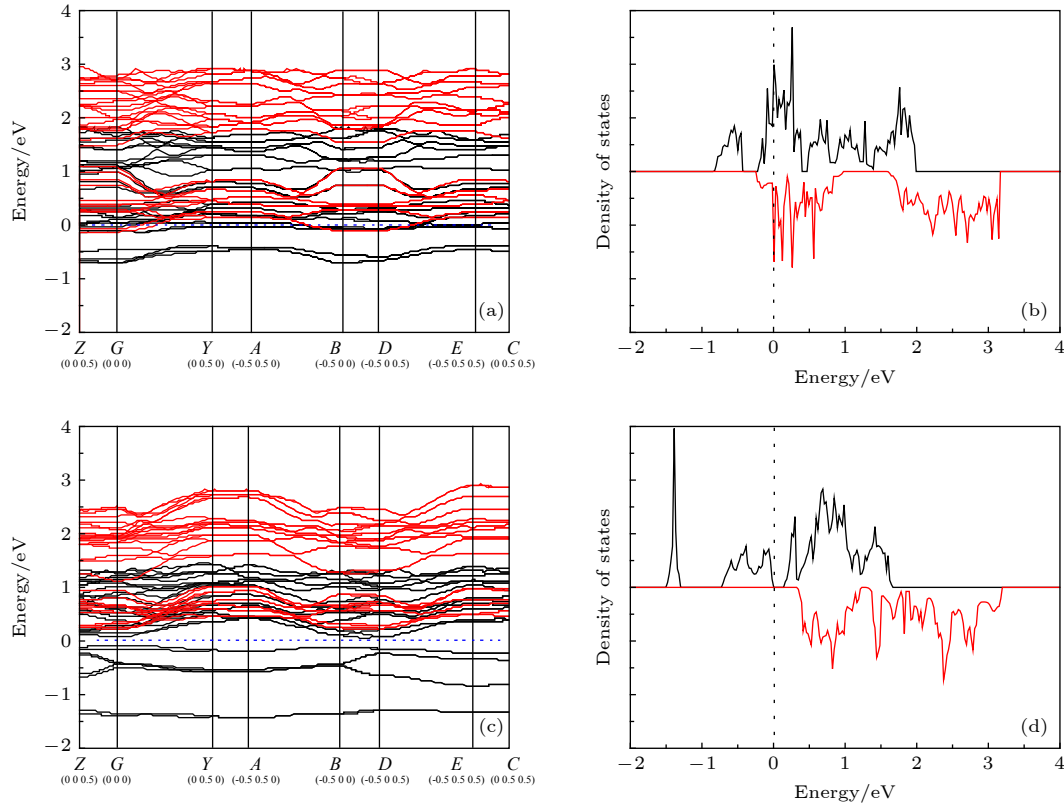


图 3  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的 (a) 能带结构和 (b) 态密度以及  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的 (c) 能带结构和 (d) 态密度

Fig. 3. The calculated (a) band structure and (b) total density of states of  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ; the calculated (c) band structure and (d) total density of states of  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ .

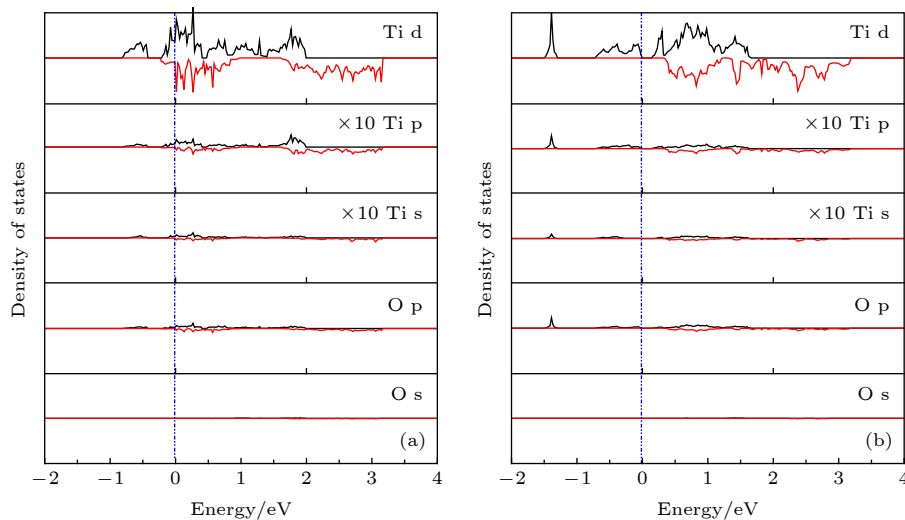


图 4 (a)  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  和 (b)  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的分态密度

Fig. 4. The partial density of states for (a)  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  and (b)  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ .

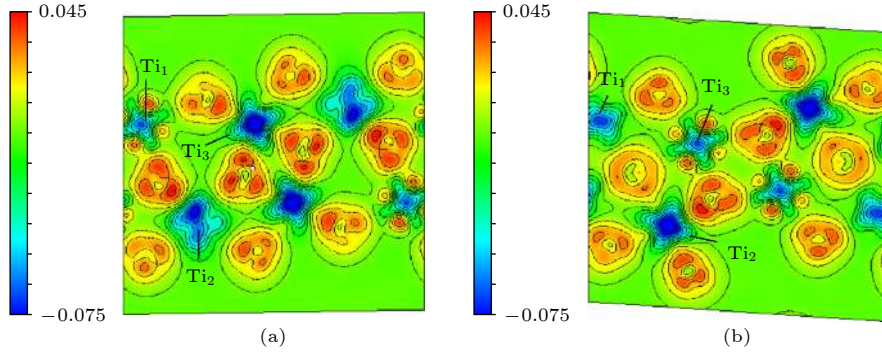


图 5 (a)  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  和 (b)  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的 (010) 晶面上的差分电荷密度  
 Fig. 5. The calculated charge density differences of (010) plane for (a)  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  and (b)  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ .

电子, 蓝色表示失去电子. 如图 5(a) 所示,  $\lambda$  相中  $\text{Ti}_3$  失去了最多电子. 如图 5(b) 所示,  $\beta$  相中  $\text{Ti}_2$  失去了最多电子. 这与 Ohkoshi 等<sup>[6]</sup> 给出的 Ti 离子价态数相符合 ( $\lambda$  相中  $\text{Ti}_1$ ,  $\text{Ti}_2$  和  $\text{Ti}_3$  的价态分别为 +3.37, +3.20 和 +3.53;  $\beta$  相中  $\text{Ti}_1$ ,  $\text{Ti}_2$  和  $\text{Ti}_3$  的价态分别为 +3.00, +3.79 和 +3.32). 实际上, 两相电子结构的差异主要是由  $\text{Ti}_1$ ,  $\text{Ti}_2$  和  $\text{Ti}_3$  的状态变化决定. 对图 5 中电荷状态的分析, 我们得到了和 Tokoro 等<sup>[18]</sup> 一样的结论:  $\text{Ti}_3$  上的局域电荷转移到了  $\text{Ti}_2$  上, 导致了半导体  $\beta$  相向金属  $\lambda$  相的转变.

### 3.4 光学性质

图 6 为两相的光吸收以及反射率谱图. 从整体上来看, 两相的光吸收能力相差不大. 在 425—570 nm 波长内,  $\beta$  相的光吸收能力要高于  $\lambda$  相, 而在更高的波长范围内却出现了相反的趋势. 在低于 250 nm 和 450—570 nm 范围内,  $\beta$  相的反射系数高于  $\lambda$  相. 而在 250—450 nm 和高于 570 nm 范围内,  $\lambda$  相的反射系数高于  $\beta$  相. 这两相间的反射系数差异

使得它们可以应用于光学存储材料领域.

为分析两相间的光致相变, 我们描绘了两相费米能级附近的能带结构, 如图 7 所示. 相变过程发生前后体系的变化可以分为原子排列方式的变化和电子结构的变化两部分, 该体系中的相变属于一级相变, 因此原子排列方式和电子结构都有所变化. 考虑到电子结构的状态变化要先于晶体结构的变化发生, 因而, 电子结构受到外界作用后将会把这种扰动作用体现在晶体结构的变化上, 而晶体结构的变化又会反过来影响电子结构的状态, 而相变正是在这样不断互相影响的过程中进行. 基于此观点, 激光诱发相变的过程中  $\beta$  相  $E_1$  价带上的电子受到光激发后将会发生跃迁, 由于  $\beta$  相  $E_2$  导带上没有电子占据, 而  $E_1$  上的电子不可能无限制的过量跃迁, 因此在光激发过程中,  $E_1$  上的电子数无法大于  $E_2$  上的电子数, 无法满足受激辐射效应的基本条件, 故而,  $\beta \rightarrow \lambda$  相的转变过程属于常见的电子结构变化引起晶体结构变化, 在电子结构和晶体结构交互影响变化的过程中, 由于  $E_1$  上的电子持续受到激发跃迁至  $E_2$ , 因此这个过程中  $E_1$  和  $E_2$  上

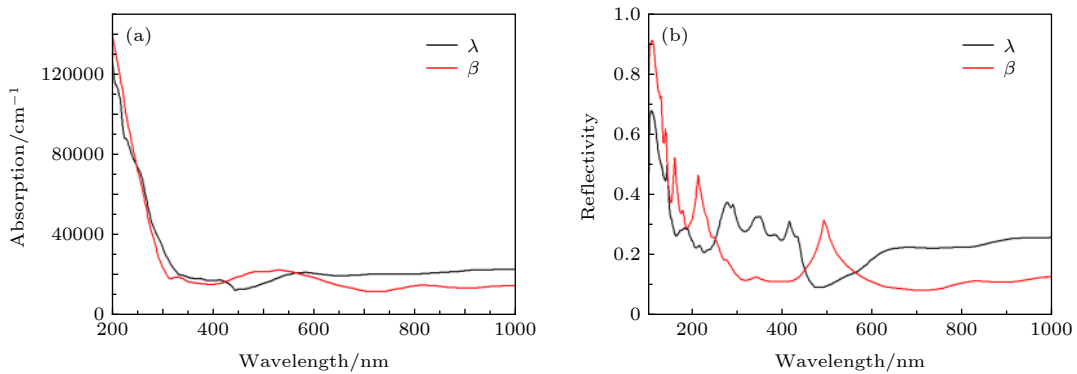
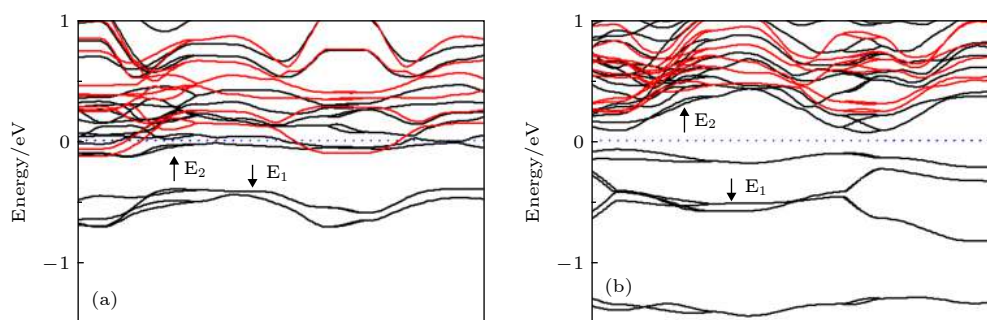


图 6  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  和  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的光吸收以及反射率谱图  
 Fig. 6. The calculated absorption spectra and reflection coefficients of  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  and  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ .

图 7 (a)  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  和 (b)  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  费米能级附近的能带结构Fig. 7. The band structures near the Fermi level of (a)  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  and (b)  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ .

都有电子存在, 此时如果单独定义某个瞬时态, 费米能级要向高能的方向移动, 这个过程中若某个瞬时态达到了能量极小值, 体系的结构将会稳定下来形成  $\lambda$  相, 故而就形成了  $\lambda$  相的这种能带结构状态. 而  $\lambda$  相的  $E_2$  能级上原本就有一定量的电子占据, 此时受到光激发后,  $E_1$  电子向  $E_2$  的跃迁会很容易造成  $E_2$  能级上的电子数多于  $E_1$  能级, 这样将会导致电子数分布反转, 满足受激辐射效应的基本条件, 若发生了受激辐射效应,  $E_2$  上的电子将会迅速向  $E_1$  上跃迁, 此时的费米能级将会向低能量方向移动, 当结构稳定下来后就会形成  $\beta$  相的这种能带结构状态. 除此之外,  $\beta$  相作为低温相具有较低的体系能量, 而  $\lambda$  相作为高温相具有较高的体系能量, 当一个光子入射到  $\beta$  相体系, 发生相变转化为  $\lambda$  相是满足能量守恒的, 而对于  $\lambda$  相体系, 若发生了受激辐射效应, 则一个光子入射后将会射出两个光子, 这样的解释也是满足能量守恒的. 故而我们提出了这样一种光相变机制: 如图 7(b) 所示, 价带  $E_1$  被电子满占据, 而导带  $E_2$  部分未被电子占据. 当  $\beta$  相受到激光照射,  $E_1$  上的电子吸收光子后跃迁至  $E_2$  后发生相变. 而  $\lambda$  相中部分  $E_2$  能带低于费米能级, 如图 7(a) 所示. 因此当  $\lambda$  相受到激光照射,  $E_1$  上的电子向  $E_2$  跃迁后, 可能会出现  $E_1$  和  $E_2$  能带上的电子数分布反转. 此时, 将会发生受激辐射效应,  $E_2$  上的电子受到激发跃迁至  $E_1$ , 同时释放出光子能量, 发生  $\lambda$  相向  $\beta$  相的转变.

## 4 结 论

对  $\lambda$  相和  $\beta$  相超胞结构进行了第一性原理计算. 选用了  $U = 6.5$  eV 的 LSDA +  $U$  方法进行模拟. 计算了  $\lambda$  和  $\beta$  两相的弹性性质, 报道了一系列的弹性常数并给出了结构稳定性判据. 结果表明,

两相结构都满足 Born 稳定性判据且倾向于表现为韧性材料. 对电子结构的计算表明随着  $\beta$  相向  $\lambda$  相的转变,  $\text{Ti}_3$  上的局域电荷转移到了  $\text{Ti}_2$  上. 两相的光吸收和反射系数表现出差异, 表明它们在光学材料领域有潜在应用价值. 本文还提出了  $\lambda$  相到  $\beta$  相的光致转变与受激辐射效应相关的构想, 为理解  $\lambda$  相和  $\beta$  相间的光致相变现象提供了一条新的思路.

## 参考文献

- [1] Tominaga J, Haratani S, Uchiyama K 1992 *J. Appl. Phys.* **31** 2757
- [2] Bussjager R, Chaiken J, Getbehead M, Grucza D, Hinkel C D, McEwen T, Osman J, Voss E 2000 *J. Appl. Phys.* **39** 789
- [3] Sasa N, Hayashi Y, Fujii T, Otaka K, Watada A, Kamezaki H, Komoda H 2004 *J. Appl. Phys.* **43** 4972
- [4] Ovshinsky S R 1968 *Phys. Rev. Lett.* **21** 1450
- [5] Li J, Hou L, Gan F 2001 *Chin. J. Lasers* **10** 3
- [6] Ohkoshi S, Tsunobuchi Y, Matsuda T, Hashimoto K, Namai A, Hakoe F, Tokoro H 2010 *Nat. Chem.* **2** 539
- [7] Hakoe F, Tokoro H, Ohkoshi S 2017 *Mater. Lett.* **188** 8
- [8] Kobayashi K, Taguchi M, Kobata M, Tanaka K, Tokoro H, Daimon H, Okane T, Yamagami H, Ikenaga E, Ohkoshi S 2017 *Phys. Rev. B* **95** 085133
- [9] Liu R, Shang J X 2012 *J. Synth. Cryst.* **41** 376
- [10] Nasu T, Tokoro H, Tanaka K, Hakoe F, Namai A, Ohkoshi S 2014 *Mat. Sci. Eng.* **54** 012008
- [11] Ould-Hamouda A, Tokoro H, Ohkoshi S, Freysz E 2014 *Chem. Phys. Lett.* **609** 106
- [12] Asahara A, Watanabe H, Tokoro H, Ohkoshi S, Suemoto T 2014 *Phys. Rev. B* **90** 014303
- [13] Liu G, Huang W X, Yi Y 2013 *J. Inorg. Mater.* **28** 425
- [14] Shi Q W, Chai G Q, Huang W X, Shi Y L, Huang B, Wei D, Qi J Q, Su F H, Xu W, Lu T C 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 10279
- [15] Chai G Q, Huang W X, Shi Q W, Zheng S P, Wei D 2015 *J. Alloy. Compd.* **621** 404
- [16] Liu R, Shang J X 2012 *Model. Simul. Mater. Sc.* **20** 035020
- [17] Wei D, Huang W X, Shi Q W, Lu T C, Huang B 2016 *J. Mater. Sci.-Mater. El.* **27** 4216
- [18] Tokoro H, Yoshikiyo M, Lmoto K, Namai A, Nasu T, Nakagawa K, Ozaki N, Hakoe F, Tanaka K, Chiba K,

- Makiura R, Prassides K, Ohkoshi S 2015 *Nat. Commun.* **6** 7037
- [19] Asbrink S, Magneli A 1959 *Acta Cryst.* **12** 575
- [20] Zhang L L, Xia T, Liu G A, Lei B C, Zhao X C, Wang S X, Huang Y N 2019 *Acta Phys.* **68** 017401 (in Chinese) [张丽丽, 夏桐, 刘桂安, 雷博程, 赵旭才, 王少霞, 黄以能 2019 *物理学报* **68** 017401]
- [21] Dang J N, Zheng S W, Chen L, Zheng T 2019 *Chin. Phys. B* **28** 16301
- [22] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [23] Liu R, Shang J X, Wang F H 2014 *Comput. Mater. Sci.* **81** 158
- [24] Olguin D, Vallejo E, Ponce A R 2015 *Phys. Status Solidi B* **252** 659
- [25] Wu Y, Zhang Q, Wu X, Qin S, Liu J 2012 *J. Solid State Chem.* **192** 356
- [26] Grimvall G, Magyari-Kope B, Ozolins V, Persson K A 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 945
- [27] Wu Z J, Zhao E J, Xiang H P, Hao X F, Liu X J, M J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 054115
- [28] Hill R 2002 *P. Phys. Soc. A* **65** 349
- [29] Asbrink S, Gerward L, Olsen J S 1989 *J. Appl. Cryst.* **22** 119
- [30] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823
- [31] Jahn H A, Teller E 1937 *P. Roy. Soc. Lond. A-MAT* **161** 220



# First-principles investigation on elastic, electronic, and optical properties of $\text{Ti}_3\text{O}_5$

Fu Xian-Kai    Chen Wan-Qi    Jiang Zhong-Sheng    Yang Bo  
Zhao Xiang    Zuo Liang<sup>†</sup>

(Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

( Received 4 May 2019; revised manuscript received 30 July 2019 )

## Abstract

$\text{Ti}_3\text{O}_5$  is a highly anticipated functional material due to its intriguing physical properties and multi-incentive phase transition process. This material undergoes a reversible first-order phase transition between  $\lambda$  phase and  $\beta$  phase, accompanied by drastic changes in the electronic and atomic structure. The amazing way of changing phase such as light, heat, pressure and electric current makes this material promise to be used in future optical information storage and heat storage. In this work, structural, elastic, electronic and optical properties of  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  and  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  are calculated by using a first-principles approach, according to density functional theory (DFT). The LSDA, GGA-PBE, GGA-91, GGA-PS and GGA-RP are compared among them to obtain a suitable method of characterizing the crystal structure and electronic structure of  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  and  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . The energy gap at the Fermi level of  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  can be obtained only when the extra Coulomb correlation  $U$  effect of Ti 3d electrons is considered. A complete set of elastic parameters for both phases are first reported. The calculated elastic constant satisfies the Born stability criterion, indicating that  $\lambda$  phase and  $\beta$  phase have good mechanical structural stability. The two phases are more resistant to volume changes than to shape changes and both behave as ductile materials. On the (010) plane, the elastic anisotropy of  $\lambda$  phase is weaker than that of  $\beta$  phase. Studies on the electronic structure show that the local charge of  $\text{Ti}_3$  is transferred to  $\text{Ti}_2$ , resulting in the transformation of the semiconductor  $\beta$  phase to the metal  $\lambda$  phase. There are large differences in optical property such as absorption and reflectivity between these two structures, indicating that they can be applied to the field of optical storage materials. In this paper we also present a new insight into the photoinduced phase transition process of this material. The mechanism of photoinduced phase transition from  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  to  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  is considered as stimulated emission effect. The results are of significance particularly for practically applying  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  and understanding its phase change mechanism.

**Keywords:**  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , first principle, elastic properties, electronic properties

**PACS:** 73.20.At, 71.30.+h, 78.20.-e

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190664

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [lzuo@mail.neu.edu.cn](mailto:lzuo@mail.neu.edu.cn)