

# Magnéli 相亚氧化钛 $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$ 的电子结构和光学性能的第一性原理研究

管东波 毛健<sup>†</sup>

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

(2011 年 7 月 11 日收到; 2011 年 8 月 23 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势法研究了 Magnéli 相亚氧化钛  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  的电子结构和光学性能. 计算出的能带结构显示  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  相比锐钛型  $\text{TiO}_2$  禁带宽度大幅度降低. 态密度分析表明, 其原因在于  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  的 O 原子的 2p 轨道以及 Ti 原子的 3p, 3d 轨道相对于  $\text{TiO}_2$  的相应轨道向左产生了偏移, 同时由于 O 原子的缺失使得 Ti 原子的 3d, 3p 轨道多余电子在 Fermi 能级附近聚集形成新的电子能级. 态密度分析结果还显示, 相对于  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  Fermi 能级附近电子格局发生了如下变化: O 原子的 2p 轨道电子贡献减少, Ti 原子的 3d 轨道的电子对 Fermi 能级贡献增大. 光吸收计算图谱表明,  $\text{TiO}_2$  仅在紫外光区有较高的光吸收能力, 而  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  由于禁带宽度变窄引起光吸收范围红移到可见光区, 从而在紫外光区和可见光区都有较高的光吸收能力, 计算结果与实验得到的紫外-可见漫反射吸收光谱结果一致.

**关键词:** 第一性原理, Magnéli 相亚氧化钛  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$ , 电子结构, 光学性能

**PACS:** 71.15.Mb, 71.15.-m, 71.20.-b

## 1 引言

Magnéli 相亚氧化钛是一系列缺氧钛氧化物的统称, 常被写作  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $4 \leq n \leq 10$ )<sup>[1]</sup>. Magnéli 相亚氧化钛表现为深色甚至是黑色. Siracusano 等<sup>[2]</sup> 及 Mohammad 等<sup>[3]</sup> 研究了 Magnéli 相亚氧化钛的制备方法. 文献指出 Magnéli 相亚氧化钛一方面具有  $\text{TiO}_2$  的一些优良特性, 比如优异的抗氧化性<sup>[4]</sup>、良好的抗电化学腐蚀性<sup>[5]</sup>、生物相容性好、易于表面改性<sup>[6]</sup> 等特点, 另一方面还具有无磁性、高电导率<sup>[7-9]</sup>、光学性能独特<sup>[10]</sup> 等优点. Chen 等认为  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  可作为理想的一体化可循环燃料电池的电极材料<sup>[11]</sup>. Ioroi 等将 Magnéli 相亚氧化钛  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  与 Pt 复合作为质子交换膜燃料电池的阴极材料, 相比传统的 Pt/XC72 阴极材料, 稳定性有较大提升, 并且 Pt/ $\text{Ti}_4\text{O}_7$  阴极材料对电池的电势控制影响较小<sup>[12]</sup>.  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  所表现出的优异性能逐渐引起了人们的关注.  $\text{TiO}_2$  的第一性原理方面的研究<sup>[13-17]</sup> 较多, 然而针对 Magnéli 相亚氧化钛的第一性原理的研究却较少, 仅见 Liborio

和 Harrison<sup>[18]</sup> 等运用第一性原理研究了 Magnéli 相亚氧化钛的不同分子形式的热力学性能之间的差异. 基于此, 本文拟从理论上对 Magnéli 相亚氧化钛的电子结构和光学性能进行研究. 以  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  为代表, 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来分析 Magnéli 相亚氧化钛与锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的电子结构与光学性能的差异, 为其应用提供更深层次的理论支撑和依据.

## 2 计算模型和计算方法

### 2.1 计算模型

常见的 Magnéli 相亚氧化钛包括  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  和  $\text{Ti}_9\text{O}_{17}$  等. 选用  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  的结构形式来建立晶胞. 锐钛型  $\text{TiO}_2$  一个正格矢晶胞含有 4 个 Ti 原子和 8 个 O 原子, 而本文将 4 个空间群为 141/AMD 的  $\text{TiO}_2$  的正格矢晶胞合并为  $2 \times 2 \times 1$  的超晶胞, 超晶胞中含有 16 个 Ti 原子、32 个 O 原子. 然后按同样的方法再建立一个相同的超晶胞并从中去除 2 个 O 原子, 超晶胞中含有 16 个 Ti 原子和 30 个 O

<sup>†</sup> E-mail: maojian@scu.edu.cn

原子, 然后对去除 O 原子后的超晶胞进行结构优化, 优化后的晶胞就是 Magnéli 相亚氧化钛  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$ .

## 2.2 计算方法

采用 Accelrys 公司的 Materials Studio 中的 Castep<sup>[19]</sup> 模块进行计算. 具体实施方案是采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, 简记为 GGA) 及平面波超软赝势 (Ultrasoft) 对晶体结构进行优化<sup>[20]</sup>, 然后在优化的基础上对超晶胞进行电子能量和光学性质计算, 分析其能带结构、态密度分布和光吸收谱. 价电子平面函数的截断能设置为  $E = 380 \text{ eV}$ , 自洽收敛精度为  $5 \times 10^{-7} \text{ eV}$ , 交换关联能应用 GGA 中的 PW91 函数, 所有计算都在倒易空间中进行. Brillouin 区的积分采取  $3 \times 3 \times 3$  的特殊  $K$  点对全 Brillouin 区进行取样求和, 快速 Fourier 变换的网格设置为  $50 \times 50 \times 64$ , 迭代过程中的收敛标准设置为: 单个原子能量收敛标准为每原子  $5 \times 10^{-6} \text{ eV}$ , 原子间相互作用力收敛标准为  $0.01 \text{ eV/nm}$ , 原子间的内应力不大于  $0.02 \text{ GPa}$ , 原子位移不大于  $5 \times 10^{-4} \text{ nm}$ . 为了提高计算速度, 采用单个循环周期结构的方法进行计算.

## 3 计算结果和分析

### 3.1 电子结构的计算结果

计算得到的锐钛型  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  的能带结构见图 1 所示. 从图中可以看出, 去除 O 原子后氧的缺失使得晶体的对称性下降, 从而使晶体能级的简并度降低. 计算出的纯  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度为  $2.159 \text{ eV}$ , 小于实际测量值  $3.2 \text{ eV}$ ,  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  的禁带宽度为  $0.014 \text{ eV}$ . 这是由于 MS 软件采用的 Castep 模块在进行计算时没有考虑体系的激发态, 使得价带本身及其以上的能级位置偏低所致.

从图 1(a), (b) 可以看出  $\text{TiO}_2$  晶胞在扣除 O 原子后导带相对 Fermi 能级发生了明显的下移, 而价带却变化不大. Magnéli 相亚氧化钛的禁带宽度相比  $\text{TiO}_2$  大幅度降低, 说明其从价带到导带激发电子跃迁变得容易, 电导率将大大升高. Walsh 等指出 Magnéli 相亚氧化钛  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  的电导率  $\sigma = 25 \text{ S/cm}$ <sup>[21]</sup>, 而  $\text{TiO}_2$  的电导率  $\sigma = 10^{-10} \text{ S/cm}$ , 我们的理论计算结果所推导出的材料电导率特性正好与之相符合.

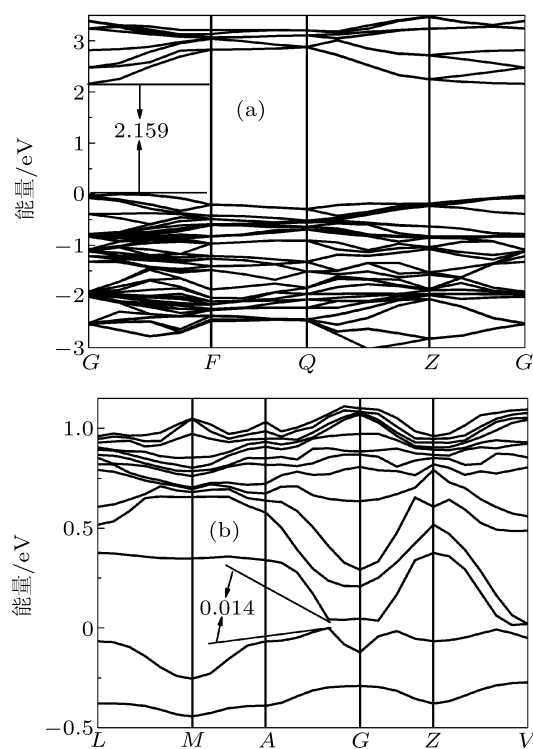


图 1 (a)  $\text{TiO}_2$  的能带结构; (b)  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  的能带结构

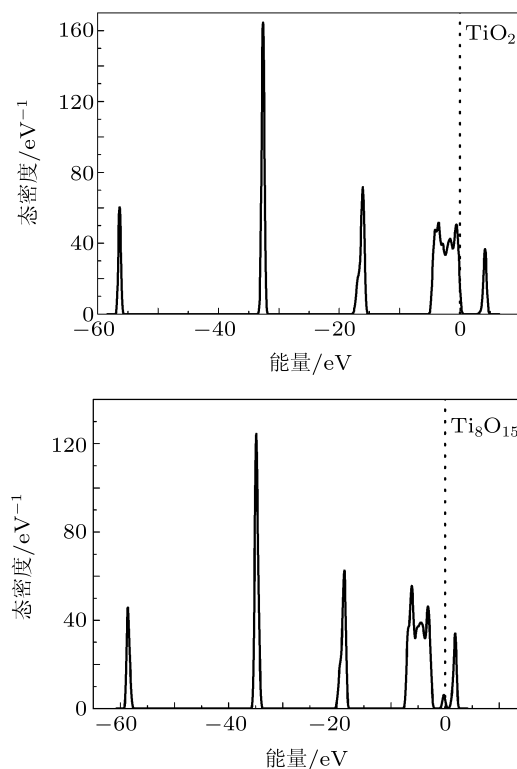


图 2  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  的总态密度对比图

考虑到能带结构分析中带隙比实际值小, 引入剪刀算符对态密度计算结果进行修正, 修正因子为  $1.041 \text{ eV}$ , 图 2 是修正后计算的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  电子总态密度图谱. 从中可以分析出  $\text{TiO}_2$  的禁带

宽度约为 3.2 eV, 与实际值一致, 说明修正合理, 修正后  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  的禁带宽度为 1.055 eV. 另外从图 2 中可以看出,  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  的导带和价带相比  $\text{TiO}_2$  的导带和价带均向下移, 且在导带和价带之间又产生了新的电子能级, 正是这个新的电子能级的产生以及导带的下移才导致了禁带宽度的大大降低.

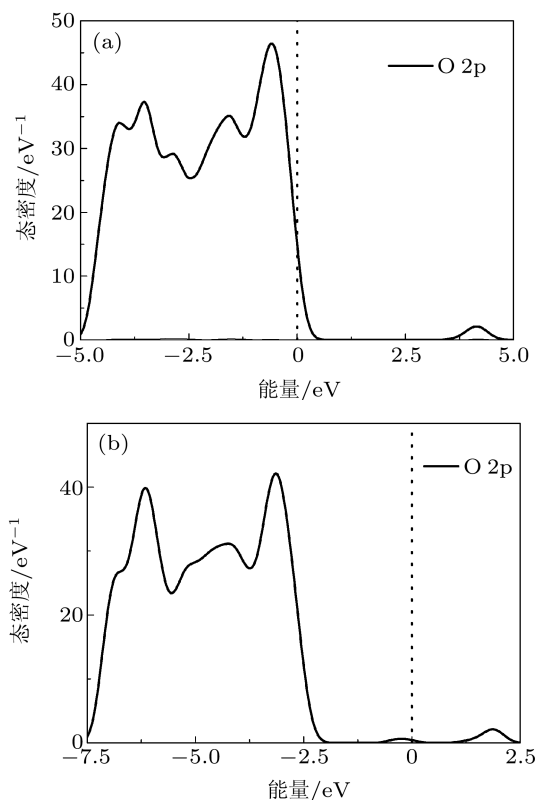


图 3 (a)  $\text{TiO}_2$  的 O 原子的态密度; (b)  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  的 O 原子的态密度

下面我们由各个原子的分态密度来分析新的电子能级是如何产生的. 图 3 和图 4 分别是  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  的 O 原子态密度和 Ti 原子态密度计算对比图谱. 由图 3(a) 和图 4(a) 的  $\text{TiO}_2$  的分态密度计算图谱可以看出, 锐钛型  $\text{TiO}_2$  的价带主要由 O 原子的 2p 轨道和 Ti 原子的 3p 轨道和 3d 轨道组成; 锐钛型  $\text{TiO}_2$  的导带主要由 O 原子的 2p 轨道和 Ti 原子的 3d 轨道组成. 图 3(b) 和图 4(b) 分别是  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  分态密度计算图谱, 从图中可以看出  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  的价带也主要由 O 原子的 2p 轨道和 Ti 原子的 3p 轨道和 3d 轨道组成;  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  的导带也主要由 O 原子的 2p 轨道和 Ti 原子的 3d 轨道组成. 虽然大致组成没有变, 但是  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  的 O 原子的 2p 轨道相对于  $\text{TiO}_2$  的 O 原子的 2p 轨道向下产生了偏移, 同时 Ti 原子的 3p 轨道、3d 轨道也同样发生了偏移. 并且 O 原子的 2p 轨道在原来的价带

电子层和导带电子层中间又产生了一层新的电子层, 但不明显; Ti 原子的 3d 轨道和 3p 轨道也出现了同样的情形, 并且比 O 原子的 2p 轨道产生的要明显得多. 这表明前面所分析的  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  总态密度图谱中 Fermi 能级附近新的电子能级主要由 Ti 原子的 3d, 3p 轨道电子构成, 其中 Ti 原子的 3d 轨道做主要贡献. 其原因是由于 O 原子缺失导致 Ti 原子的多余的 3d, 3p 轨道电子聚集在 Fermi 能级附近所致. 另外, 这种变化也就导致了 Fermi 能级附近电子格局的变化,  $\text{TiO}_2$  Fermi 能级附近主要是由 O 原子的 2p 轨道电子和 Ti 原子的 3d 轨道电子起作用, 其中 O 原子的 2p 轨道电子贡献较大. 而  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  由于 O 原子的 2p 轨道发生了左偏移, 使 Fermi 能级附近 O 原子的 2p 轨道电子贡献减少, 而同时 Ti 原子的 3d 轨道的电子却几乎全都分布在 Fermi 能级附近, Ti 原子的 3d 轨道的电子对  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  Fermi 能级贡献较大. 其原因可能是由于  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  晶格发生畸变导致 Ti 原子的 3d 轨道电子大量地迁移到 Fermi 能级.

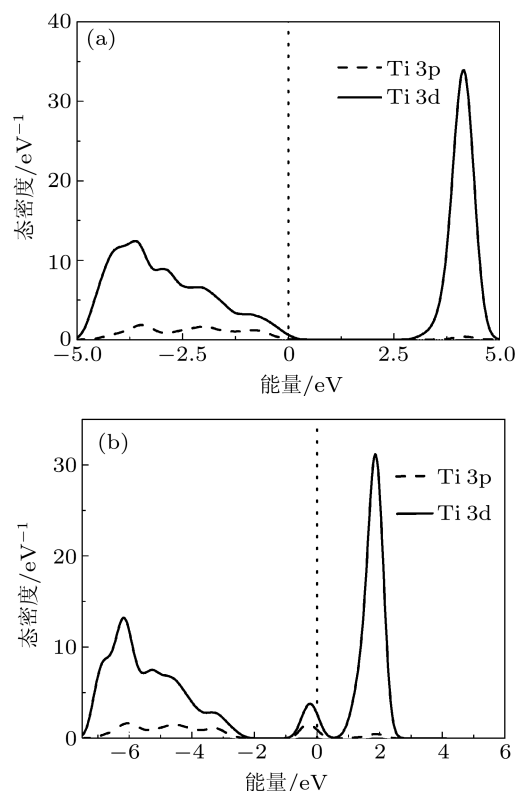


图 4 (a)  $\text{TiO}_2$  的 Ti 原子的态密度; (b)  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  的 Ti 原子的态密度

### 3.2 光学性能的计算

在电子结构计算的基础上采用非极化多晶模型来计算  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  的吸收光谱, 计算中采用

剪刀算符对光学性能计算结果进行修正, 剪刀算符设置为 1.041 eV. 图 5 是计算得到的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  的紫外-可见吸收光谱. 从图 5 可见,  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  在紫外光区都具有较高的吸收值; 在可见光区,  $\text{TiO}_2$  光吸收值大大降低, 而  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  仍然具有较高的吸收值. 图 5 的计算结果表明,  $\text{TiO}_2$  仅在紫外光区有较高的光吸收能力, 而  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  无论是在紫外光区还是可见光区都具有较好的光吸收能力. 其原因是  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  形成的新能级使得价带中的电子只需要

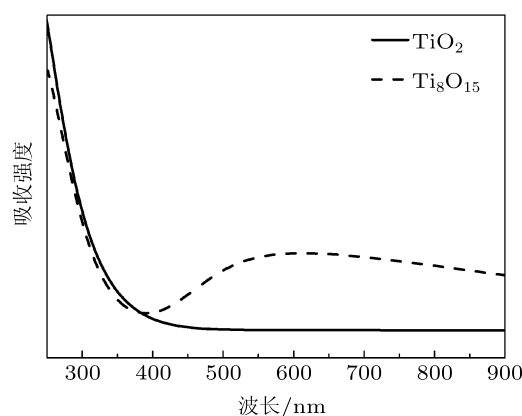


图 5  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  的吸收值模拟计算图谱

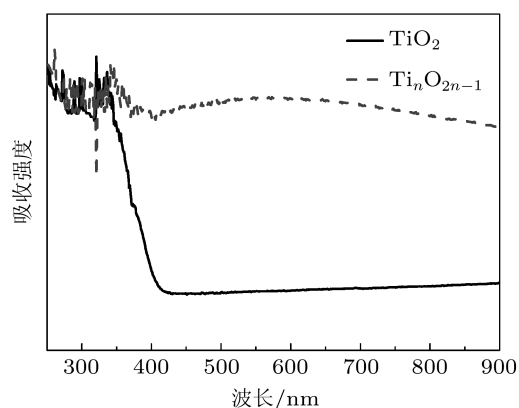


图 6  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  的紫外-可见漫反射吸收值测试图谱

吸收能量较小的光子就可以从价带跃迁到新能级, 继而再次通过吸收较小能量光子而跃迁到导带, 从而使  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  的禁带宽度变窄, 光吸收范围红移到可见光区.

图 6 是实验室以锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  为原料制备的多种分子形式混合的 Magnéli 相亚氧化钛和锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的紫外-可见漫反射吸收图谱. 从图中可以看出  $\text{TiO}_2$  仅在紫外光区有较高的吸光性能, 而 Magnéli 相亚氧化钛无论是在紫外光区还是在可见光区都具有较好的光吸收性能, 光吸收谱定性实验与理论模拟相符.

## 4 结论

1) 采用基于密度泛函理论框架下广义近似平面波超软赝势方法, 运用 GGA+PW91 函数在对  $\text{TiO}_2$  及 Magnéli 相亚氧化钛  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  的晶体结构进行了优化的基础上, 对  $\text{TiO}_2$  与  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  进行电子结构以及光学性能的计算分析. 能带结构显示  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  相比  $\text{TiO}_2$  禁带宽度大幅度降低.

2) 由态密度分析可知,  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  的导带和价带相比  $\text{TiO}_2$  的导带和价带均向下移, 同时由于 O 原子的缺失使得 Ti 原子的 3d, 3p 多余轨道电子聚集在 Fermi 能级附近形成新的电子能级. 正是由于新的电子能级的产生以及导带的下移才导致了禁带宽度的大大降低; 同时这种变化导致了  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  Fermi 能级附近电子格局相对于  $\text{TiO}_2$  发生了变化, Fermi 能级附近 O 原子的 2p 轨道电子贡献减少, Ti 原子的 3d 轨道的电子对 Fermi 能级贡献增大.

3) 光学性能计算表明锐钛型  $\text{TiO}_2$  只是在紫外光区有较强的光吸收能力, 而  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  由于形成新的能级使禁带宽度变窄, 因此无论在紫外光区还是可见光区均具有较强的光吸收能力, 光吸收谱定性实验与理论模拟相符.

- [1] Marezio M, Dernier P D 1971 *Solids State Chem.* **3** 430
- [2] Siracusano S, Baglio V, D'Urso C, Aricò A S 2009 *Electrochim. Acta* **54** 6292
- [3] Mohammad A R D, Zhang G Q, Ostrovski O 2009 *Metal. Mater. Trans.* **40** B62
- [4] Hayfield P C, Hill A 2000 *Int. J. Restorat. Build. Monuments* **6** 647
- [5] Han W Q, Wang X L 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 243104-1
- [6] Walsh F C, Wills R G A 2010 *Electrochim. Acta* **55** 6342
- [7] Banakh O, Schmid P E, Sanjinés R, Lévy F 2002 *Surf. Coat. Tech-*

*nol.* **272** 151

- [8] Yao J K, Shao J D, He H B, Fan Z X 2007 *Vacuum* **81** 1023
- [9] Gusev A A, Avvakumov E G, Vinokurova O B 2003 *Sci. Sinter.* **35** 141
- [10] Wang Y, Qin Y, Li G C, Cui Z L, Zhang Z K 2005 *Cryst. Growth* **282** 402
- [11] Chen G, Bare S, Mallouk T 2002 *Electrochem. Soc.* **49** A1092
- [12] Ioroi T, Senoh H, Yamazaki S, Siroma Z, Fujiwara N, Yasuda K 2008 *J. Electrochem. Soc.* **4** B321
- [13] Magnéli A, Anderson S, Collen B, Kuylenstierna U 1957 *Acta*

- Chem. Scand.* **11** 1641
- [14] Hou Q Y, Zhang Y, Zhang T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1862 (in Chinese) [侯清玉, 张跃, 张涛 2008 物理学报 **57** 1862]
- [15] Hou Q Y, Zhang Y, Chen Y, Shang J X, Gu J H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 438 (in Chinese) [侯清玉, 张跃, 陈粤, 尚家香, 谷景华 2008 物理学报 **57** 438]
- [16] Hou Q Y, Zhang Y, Zhang T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3155 (in Chinese) [侯清玉, 张跃, 张涛 2008 物理学报 **57** 3155]
- [17] Xu L, Tang C Q, Qian J 2009 *Acta Phys. Sin.* **59** 2721 (in Chinese)
- [18] Liborio L, Harrison N 2008 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **77** 104104
- [19] Segal M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2127
- [20] Zhang X J, Gao P, Liu Q J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4930 (in Chinese) [张学军, 高攀, 柳清菊 2010 物理学报 **59** 4930]
- [21] Walsh F C, Wills R G A 2010 *Electrochim. Acta* **55** 6342

# First principles study of the electronic structure and optical properties of Magnéli phase titanium suboxides $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$

Guan Dong-Bo Mao Jian<sup>†</sup>

(College of Material Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(Received 11 July 2011; revised manuscript received 23 August 2011)

## Abstract

The electronic structure and the optical properties of Magnéli phase titanium suboxide  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  are studied by using the plane-wave ultrasoft pseudopotential method based on the density functional theory. The band structure reveals that the energy band gap of  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  is reduced a lot compared with that of anatase  $\text{TiO}_2$ , which is due to the fact that O 2p, Ti 3p and Ti 3d of  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  shift toward the left compared with those of  $\text{TiO}_2$ , and a new electron energy level formed by the redundant electrons of Ti 3d and Ti 3p of  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  due to the lack of oxygen atom in lattice. The results from DOS analysis show that electron distribution near the Fermi level of  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  is different from that of anatase  $\text{TiO}_2$ , contribution of O 2p to Fermi level decreases and that of Ti 3d increases. Compared with anatase  $\text{TiO}_2$  which only has high ultraviolet light absorption,  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  has high light absorptivity both in ultraviolet spectrum and visible spectrum, because its narrow forbidden band width results in the red shift toward visible-light region. The light absorptivity calculated results are consistent with those from UV-vis diffuse absorption test results of anatase  $\text{TiO}_2$  and Magnéli phase titanium suboxides.

**Keywords:** first principles, Magnéli phase titanium suboxides  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$ , electronic structure, optical properties

**PACS:** 71.15.Mb, 71.15.-m, 71.20.-b

<sup>†</sup> E-mail: maojian@scu.edu.cn