

锐钛矿相 TiO_2 电子结构和光学性质的 第一性原理计算*

赵宗彦 柳清菊[†] 朱忠其 张 瑾

(云南大学云南省高校纳米材料与技术重点实验室, 昆明 650091)

摘要: 采用第一性原理平面波超软赝势方法计算了锐钛矿相 TiO_2 的电子结构和光学性质, 并从理论上分析了它们之间的关系. 利用精确计算的能带结构和态密度分析了电子带间跃迁占主导地位的锐钛矿相 TiO_2 的介电函数、复折射率、反射率和吸收系数, 理论计算得到的结果与实验测量结果基本一致. 结果表明锐钛矿相 TiO_2 在 $E // c$ 和 $E \perp c$ 两个极化方向上具有明显的光学各向异性, 为锐钛矿相 TiO_2 的应用提供了理论依据.

关键词: 锐钛矿相 TiO_2 ; 电子结构; 光学性质; 第一性原理

PACC: 7115H; 7125R; 7820D

中图分类号: O472+.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)10-1555-07

1 引言

TiO_2 是一种宽禁带氧化物半导体, 具有良好的光学、电学和化学性质, 可以广泛用于太阳能电池、污水及空气净化、防雾及自清洁涂层、抗菌、光解水制氢等领域^[1]. TiO_2 具有许多优异的性能, 如光催化性、超亲水性、抗菌性、光电特性和电致变色性等, 其中大多数性能与光学性质有着密切的关系, 因此对其光学性质的研究, 将对探讨 TiO_2 各种优异性能的产生机理及实际应用具有重要意义. 从晶体学角度看, TiO_2 是一种同质多晶体, 有三种晶相: 锐钛矿相 (anatase) ($I4_1/amd, D_{4h}^{19}$)、金红石相 (rutile) ($P4_2/mnm, D_{4h}^{14}$)、板钛矿相 (brookite) ($Pbac, D_{2h}^{15}$), 其中锐钛矿相 TiO_2 具有更好的稳定性和更优异的光催化性能, 在环境污染治理及光解水制氢等领域有着巨大应用潜力. 目前, 尽管对锐钛矿相 TiO_2 制备、性能及结构等方面进行了大量的研究, 但是对其详细的电子结构、光学性质的认识仍存在着分歧. 因此对锐钛矿相 TiO_2 的电子结构、光学性质及其相互关系的分析必将对更好地开展 TiO_2 的实验及应用研究具有十分重要的指导意义.

近年来, 一些研究者已经开始从事锐钛矿相 TiO_2 电子结构及光学性质方面的理论计算研究. Asahi 等人^[2] 采用全势线性缀加平面波法 (full-potential linearized augmented plane-wave, F-

LAPW) 计算了锐钛矿相 TiO_2 的电子结构及光学特性, 利用分子轨道法分析了其中的成键情况, 认为由于导带底存在非成键的 d_{xy} 轨道而导致吸收边附近明显的光学各向异性. Shang 等人^[3] 则采用正交线性原子轨道法 (orthogonalized linear combinations of atomic orbital, OLCAO) 计算了 TiO_2 三种晶相的电子结构和光学性质, 认为由于电子的带间跃迁是产生其光学性质的主要原因, 而三种晶相的介电函数均表现出一定的各向异性. 这些计算结果都与实验数据基本一致. 此外, 对于其他一些半导体材料的电子结构及光学性质, 采用第一性原理计算也取得了一些很重要的结果^[4~7]. 但是目前对锐钛矿相 TiO_2 的理论计算主要集中在对其掺杂后能带结构的变化上, 将计算结果作为对实验结果的简单理论解释, 只有很少文献对能带结构、态密度和电子密度等电子结构进行分析, 同时在此基础上对光学性质进行系统的理论计算并分析二者之间关系的文献报道则更少, 而这对于深入理解 TiO_2 光学性质产生的微观机理是十分必要的. 为此本文采用基于第一性原理平面波超软赝势方法计算锐钛矿相 TiO_2 的电子结构和光学性质, 分析了它们之间的关系, 并与相关文献报道的实验结果进行比较.

2 计算模型与方法

锐钛矿相 TiO_2 的正格矢晶胞模型如图 1 所示.

* 教育部新世纪优秀人才支持计划 (批准号: NCET-04-0915), 教育部科学技术研究重点项目 (批准号: 205147) 和云南省自然科学基金 (批准号: 2005E0007M) 资助项目

[†] 通信作者. Email: qjliu@ynu.edu.cn

2007-03-19 收到, 2007-06-05 定稿

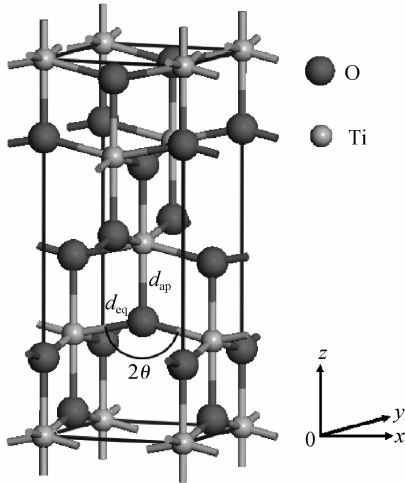


图1 锐钛矿相 TiO_2 的正格矢晶胞模型示意图
Fig.1 Primitive unit cell of anatase TiO_2

锐钛矿相 TiO_2 的晶体结构属四方晶系,空间群为 $I4_1/amd$. 锐钛矿相 TiO_2 的一个原胞中含有两个 Ti 原子和四个 O 原子,其中 O 的位置只与一个内部坐标 u 有关,两种原子的坐标分别为: $\text{Ti}(0,0,0)$ 和 $\text{O}(0,0,u)$. 锐钛矿相 TiO_2 中存在两种不同的 Ti—O 键长: d_{eq} 和 d_{ap} ,两个短键之间(Ti—O—Ti)的角度为 2θ ,如图 1 所示.

本文计算工作采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法进行,应用 Accelrys 公司开发的 Materials Studio 中的 CASTEP 模块进行计算. CASTEP 是一个基于密度泛函方法的从头算量子力学程序,利用总能量平面波赝势方法,将离子势用赝势代替,电子波函数通过平面波基组展开,电子-电子相互作用的交换关联能由局域密度近似(local density approximation, LDA)或广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)进行校正,它是目前较为准确的电子结构计算的理论方法^[8]. 光学性质的计算利用电偶极子近似(electric dipole approximation)进行,从量子力学的观点看,带间跃迁光吸收过程是电子在辐射电磁场微扰的作用下从低能占据态到高能未占据态之间的跃迁过程. 因此根据费米黄金定律,可以从直接跃迁几率的定义推导出介电函数的虚部 ϵ_2 :

$$\epsilon_2(q \rightarrow O_u, \hbar\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \times \sum_{K,V,C} |\langle \Psi_K^C | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \Psi_K^V \rangle|^2 \delta(E_K^C - E_K^V - E) \quad (1)$$

式中 \mathbf{u} 是入射电场的极化方向量; C, V 分别表示导带和价带; K 为倒格矢; $\langle \Psi_K^C | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \Psi_K^V \rangle$ 为动量跃迁矩阵; E_K^C, E_K^V 分别为导带和价带上的本征能级.

由于电子结构中无论是带间跃迁还是带内跃迁的频率都远超过声子频率,在计算中仅考虑电子激发,故介电函数可以表述为线性响应函数,实部与虚部之间可以通过 Kramers-Kronig 变换相联系. 同时从介电函数的虚部出发可以推导出复折射率、吸收率、反射率等光学常数. 这些关系是分析晶体能带结构和光学性质的理论依据,它反映了能级间电子跃迁所产生的光谱机理,因此从某种意义上说,介电响应函数比宏观光学常数更能表征材料的物理特性,更易于与物理过程的微观模型及固体的微观电子结构联系起来.

在结构优化时,交换-关联能采用局域密度近似中的 CA-PZ 方案,而在能带结构及光学性质的计算时则采用广义梯度近似中的 RPBE 方案. 平面波截断能设为 380eV , k -points 设置为 $3 \times 7 \times 3$,自洽场的收敛标准设为 $5 \times 10^{-6} \text{eV/atom}$,所有计算均在倒易空间中进行. 为了得到稳定精确的计算结果,采用先固定晶胞参量计算体系总能量,根据能量最小化原理得到合适的晶胞参量后,再优化其内坐标的方法进行晶格常数的计算,然后在此基础上进行相关的性质计算. 对于光学性质的计算还采用了“剪刀算符”进行修正,以便于与实验数据进行比较.

3 计算结果与讨论

3.1 晶体结构与电子结构

为了获得 TiO_2 的基态晶格参量,确定晶格常数 a 和 c ,先计算晶胞总能量 E 以确定晶格参数 a 和 c . 这可通过晶胞总能量最小化得到. 改变 TiO_2 的晶胞体积 V ,计算每个体积 V 对应的晶胞总能量,然后对得到的数据通过 Murnaghan 状态方程进行拟合,最终得到最小总能量对应晶格的体积 V 和晶格参数 a 和 c . 计算得到的优化晶格参数及部分键长列于表 1,同时表中还列出了文献报道的实验测量及采用 F-LAPW, PHF (Pseudopotential Hartree-Fock) 两种计算方法所得到的结果. 从表 1 中可以看出三种方法所得的理论计算结果均与实验值吻合很好,但与文献报道的计算结果相比,本文的计算结果精度更高,除体积外,偏差均小于 0.65%. 且晶格参量计算值的偏差都非常小. 以上结果说明本文所采用的计算方法是可行的,得到的结果是可信的.

纯锐钛矿相 TiO_2 晶体沿布里渊区高对称方向的能带结构如图 2 所示,费米能级被选在能量零点. 计算得到的最小带隙为 2.67eV ,小于实验值 3.23eV ,但与 Lee 等人^[10]最近报道的计算结果 (2.37eV)及 Asahi 等人^[2]的计算结果 (2.0eV)相比,

表 1 结构优化后锐钛矿相 TiO₂ 的几何结构参数与文献报道的实验值^[9]及计算值^[2,3]的比较

Table 1 Optimized structural parameters for anatase TiO₂ compared to experiment^[9] and the results of FLAPW, PHF^[2,3] calculations

	This work		F-LAPW ^[2]		PHF ^[3]		Exp. ^[9]
	Result	Deviation/%	Result	Deviation/%	Result	Deviation/%	
<i>a</i> /nm	0.380315	+0.485	0.3692	-2.452	0.3763	-0.576	0.378479 ^[3]
<i>c</i> /nm	0.955847	+0.485	0.9471	-0.435	0.9851	+3.560	0.951237 ^[12]
<i>d</i> _{ap} /nm	0.197691	-0.151	0.1948	-1.611	0.1995	+0.763	0.19799 ^[5]
<i>d</i> _{eq} /nm	0.194584	+0.623	0.1893	-2.110	0.1939	+0.269	0.19338 ^[1]
<i>c/a</i>	2.5133	0	2.566	+2.096	2.618	+4.165	2.51332
<i>u</i>	0.2068	-0.625	0.206	-1.009	0.202	-2.931	0.2081
2θ/(°)	155.510	-0.461	154.4	-1.171	152.1	-2.644	156.23 ^[3]
<i>V</i> (nm ³ /TiO ₂)	0.0345633	+1.461	0.03227	-5.271	0.03487	+2.361	0.0340656

更接近于实验值. 目前半导体带隙的模拟计算结果与实验结果存在较大的偏差, 这是计算方法本身的原因所造成的. 在局域密度泛函理论中, 求解 Kohn-Sham 方程没有考虑体系的激发态, 使得价带及其以上的能级位置偏低, 而价带及以下的能级与实验一致, 这就导致基本带隙宽度比实验值一般小 30%~50%. 但是作为一种有效的近似方法, 计算结果的相对值还是非常准确的, 不影响对能带结构和电子结构的分析^[11,12]. 从图 2 中可以看出, 最小的带隙为从价带顶的 *M* 点到导带底的 Γ 点(即 *G* 点), 即锐钛矿相 TiO₂ 属间接带隙半导体, 但由于价带顶的 Γ 点值仅比 *M* 点低 0.066eV, 所以也有文献把锐钛矿相 TiO₂ 当作是直接带隙半导体^[13].

图 3 为纯锐钛矿相 TiO₂ 的总态密度和分态密度图, 从图中可以看出, 费米能级附近的价带(VB)主要由 O 原子 2p 轨道组成, 其宽度为 4.394eV; 导带(CB)主要由 Ti 原子 3d 轨道组成, 其宽度为 4.753eV, 其中能量较高部分的宽度为 2.351eV, 能量较低部分的宽度为 2.364eV. Asahi 等人^[2]根据分子轨道理论研究了纯锐钛矿相 TiO₂ 晶体的电子状态: 价带顶的 O p_x 轨道和导带底的 Ti d_{xy} 轨道是非成键的, 价带可以分为三个部分: 在低能区由 O p_z 轨道和 Ti e_g 轨道构成 σ 键, 在中能区由 O p_y 轨

道和 Ti t_{2g} 轨道构成 π 键, 高能区是 O p_x 轨道的非键态. 与此类似, 导带也分为三个部分: 低能区是 Ti d_{xy} 轨道的非键态, 中能区是由 Ti t_{2g} 轨道与 O p_x 轨道构成 π 反键, 高能区是由 O p_x 轨道和 Ti e_g 轨道构成的 σ 反键. 本文的 DOS 图很好地符合了上述结论.

3.2 光学性质

锐钛矿相 TiO₂ 属于四方晶系, 其晶体结构的特性决定了在光学性质必将表现出各向异性, 因此需要用两个相互独立的分量来表述, 本文分别计算了 *E*//*c*、*E*⊥*c* 两个极化方向的光学性质.

3.3 介电函数

介电函数作为沟通带间跃迁微观物理过程与固体电子结构的桥梁, 反映了固体能带结构及其他各种光谱信息. 锐钛矿相 TiO₂ 作为间接宽带隙半导体材料, 其光谱是由带间电子跃迁所产生的, 各个介电峰可以通过能带结构、态密度等电子结构得到解释. 图 4 为理论计算的锐钛矿相 TiO₂ 复介电函数随光子能量变化的曲线图. 通过对比可知, 理论图谱和实验图谱基本符合, 曲线的变化趋势及主要的跃迁

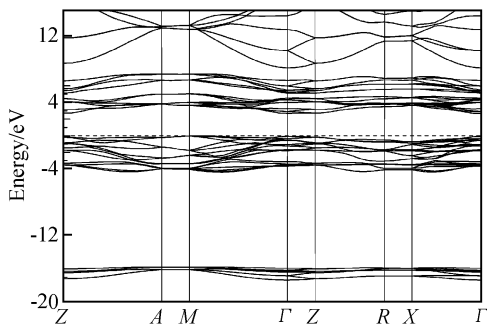


图 2 计算得到的锐钛矿相 TiO₂ 的能带结构图

Fig.2 Calculated band structure of anatase TiO₂

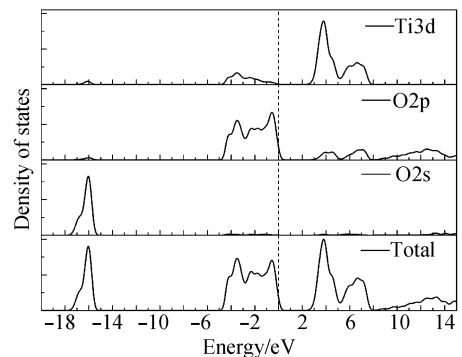


图 3 锐钛矿相 TiO₂ 的总态密度和分态密度

Fig.3 Total and partial DOS of anatase TiO₂

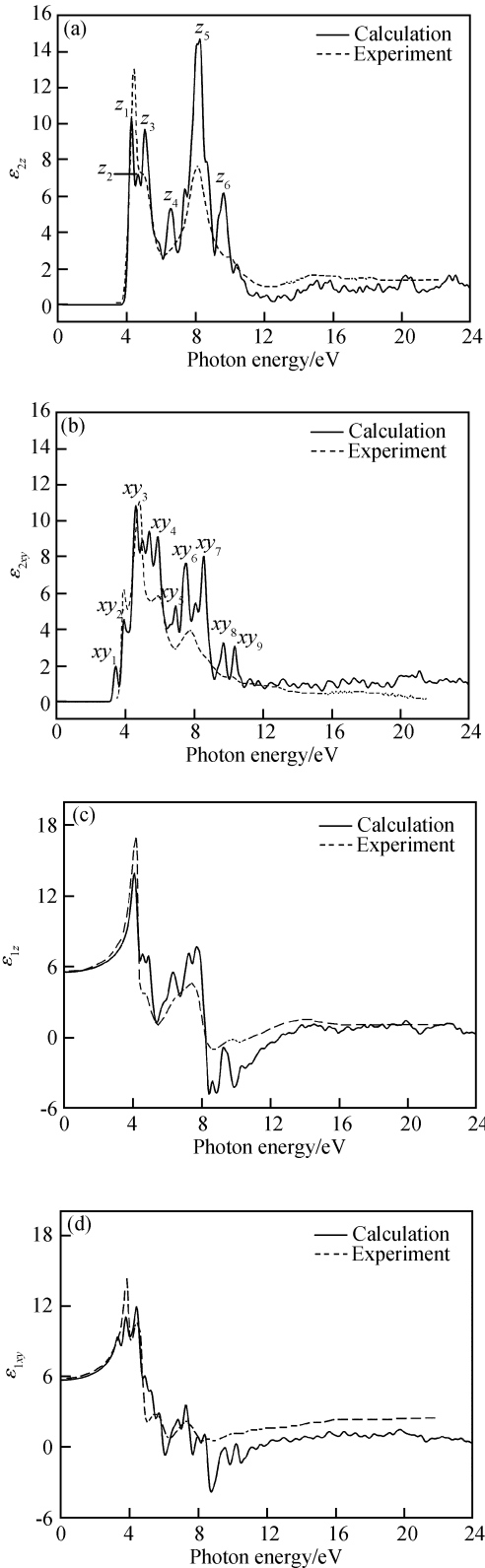


图 4 计算得到的锐钛矿相 TiO₂ 介电函数与实验值^[15]的比较 (a) ϵ_{2z} ; (b) ϵ_{2xy} ; (c) ϵ_{1z} ; (d) ϵ_{1xy}

Fig.4 Calculated dielectric function of anatase TiO₂ and compared with experiment results from Ref. [15] (a) ϵ_{2z} ; (b) ϵ_{2xy} ; (c) ϵ_{1z} ; (d) ϵ_{1xy}

表 2 介电函数虚部 ϵ_2 的峰位及跃迁分布
Table 2 Peak position distribution of imaginary parts ϵ_2 and transition assignments

Description	Peak positions /eV	Transition assignment	Description	Peak positions /eV	Transition assignment
z_1	4.27		xy_1	3.45	
z_2	4.66	$p_\pi \rightarrow d_{xy}$	xy_2	3.93	$p_\pi \rightarrow d_{xy}$
z_3	5.05		xy_3	4.61	
z_4	6.55	$\sigma \rightarrow \pi^*$	xy_4	5.39	
z_5	8.25	$p_\pi \rightarrow \sigma^*$	xy_5	5.92	$\pi \rightarrow \pi^*$
z_6	9.65	$\pi \rightarrow \pi^*$	xy_6	7.52	
			xy_7	8.59	$\sigma \rightarrow \pi^*$
			xy_8	9.70	$\pi \rightarrow \sigma^*$
			xy_9	10.38	$\sigma \rightarrow \sigma^*$

峰值位置是一致的. 在低能区与实验数据完全吻合. 在 $\omega \rightarrow 0$ 时, 介电常数分别为 $\epsilon_{1z}(0) = 5.53, \epsilon_{1xy}(0) = 5.67$, 这与文献[14]中的实验值 $\epsilon(0) = 5.62$ 符合得相当好, 说明进行“剪刀算符”修正是必要的、合理的. 在低能区, 介电函数实部随光子能量的增加而增大, 计算得到的介电函数实部的最大值分别是: $\epsilon_{1z}(4.08\text{eV}) = 13.89, \epsilon_{1xy}(4.19\text{eV}) = 11.90$. 当光子能量位于 $7.8 \sim 8.2\text{eV}$ 时, $\epsilon_{1z} > 0$, 此后 ϵ_{1z} 随能量增加而急剧下降. 与 ϵ_{1z} 不同, ϵ_{1xy} 峰位相对较多, 向负值的过渡很缓慢, 并且有较大的波动.

由于整个介电函数的虚部图谱是能带体系的最直接的表现形式, 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, 对理论计算和实验测量的主要介电峰位进行指认, 跃迁情况指认的结果列于表 2 中, 并在如图 5 所示的能带结构中进行了标记.

3.4 复折射率

根据介电函数 ($\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$) 与复折射率 ($N = n + ik$) 之间的关系:

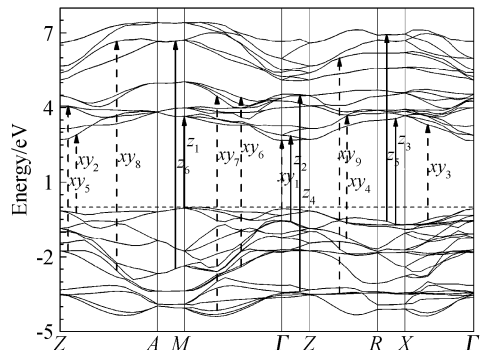


图 5 主要介电峰在能带结构中的分布
Fig.5 Main peak distribution of imaginary parts ϵ_2 in band structure

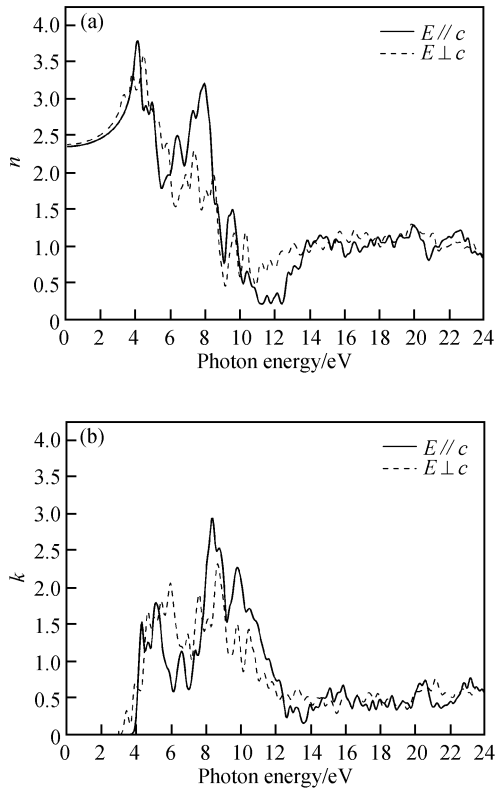


图 6 计算得到的锐钛矿相 TiO₂ 复折射率 (a) 折射率 n ; (b) 消光率 k
Fig.6 Calculated refractive index of anatase TiO₂
(a) n ; (b) k

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= n^2 - k^2 \\ \epsilon_2 &= 2nk \end{aligned} \quad (3)$$

可以导出折射率 n 和消光率 k , 理论计算结果如图 6 所示. 从图 6 中可知: $n_z(0) = 2.35$, $n_{xy}(0) = 2.38$, 与文献[16]中的实验值 2.40 基本符合, 计算得到的折射率最大峰值分别是: $n_z(4.47\text{eV}) = 3.78$, $n_{xy}(4.13\text{eV}) = 3.58$, 这些计算结果与文献[16]中的实验值也是符合的. 从图中可看出, 锐钛矿相 TiO₂ 的折射率 n 在整个能量范围内都表现出明显的双折射性, 同时, 消光率 k 在带边处显示了强烈的各向异性, 这是由锐钛矿相 TiO₂ 晶体结构的特点所决定的.

3.5 反射光谱

利用反射率 R 与复折射率 N 之间的关系:

$$R = \left| \frac{1 - N}{1 + N} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (4)$$

可以得到反射率 R , 计算结果如图 7 所示, 图中的虚线是 Noriko 等人^[16]用同步加速轨道辐射测量的锐钛矿相 TiO₂ 单晶的反射光谱, 可以看出本文的理论计算曲线与实验测量曲线的变化趋势是相同的. 由图 9 可知, 在 $E//c$ 及 $E\perp c$ 方向出现了一系列的

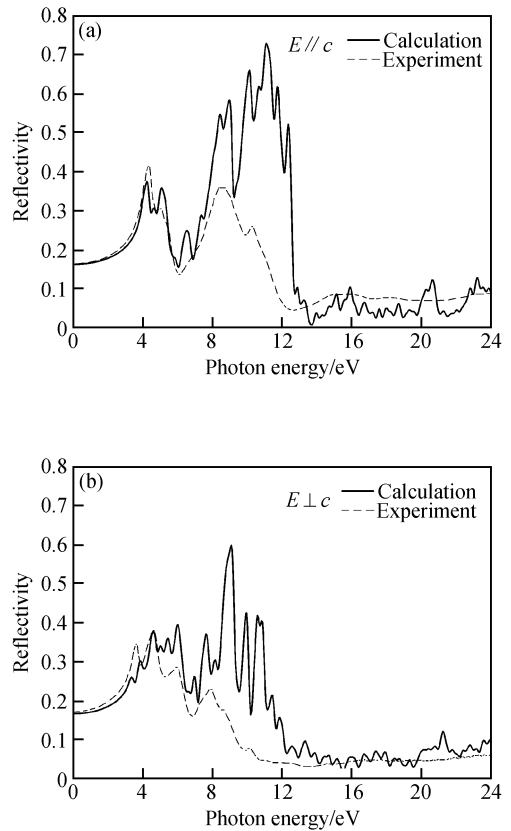


图 7 计算得到的锐钛矿相 TiO₂ 反射光谱与实验值^[16]的比较 (a) $E//c$; (b) $E\perp c$
Fig.7 Calculated reflectivity of anatase TiO₂ and compared with experiment from Ref. [16] (a) $E//c$; (b) $E\perp c$

反射峰, 这些反射峰与实验峰值的位置及变化趋势基本一致, 具体的峰位列于表 3 中. 这些反射峰与介电谱中给出的各个介电峰分别对应, 这是因为它们都是固体电子在光电磁场微扰作用下带间跃迁的宏观表现, 即反射峰跃迁机制与介电谱吸收峰跃迁机制相一致.

3.6 吸收光谱

利用吸收系数 η 与复折射率 N 虚部 k 之间的关系可以得到吸收光谱:

$$\eta = \frac{2k\omega}{c} \quad (5)$$

其中 c 为真空中的光速. 图 8 为理论计算得到的锐钛矿相 TiO₂ 的吸收光谱图, 理论曲线与实验曲线的峰值位置及变化趋势是基本一致的. 从图中可以看出: $E//c$ 方向的起始吸收边位于 3.45eV, 而 $E\perp c$ 方向的起始吸收边则位于 2.97eV, 对应的波长分别是: 359.38 和 418.09nm, 即锐钛矿相 TiO₂ 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

表 3 介电函数 ϵ 、反射率 R 和吸收系数 η 的峰位分布
Table 3 Peak position of dielectric function (ϵ), reflectivity (R), and absorption coefficient (η)

		Peak position/eV									
ϵ_1	ϵ_{1z}	4.08	4.56	4.90	6.35	7.28	7.69				
	ϵ_{1xy}	3.40	3.79	4.42	6.72	6.84	7.33	8.05			
ϵ_2	ϵ_{2z}	4.27	4.66	5.05	6.55	8.25	9.65				
	ϵ_{2xy}	3.45	3.93	4.61	5.39	5.92	7.52	8.59	9.70	10.38	
Reflectivity	$E // c$	4.22	4.66	5.10	6.55	8.44	8.97	10.14	11.20	11.73	12.36
	$E \perp c$	3.35	3.89	4.61	5.43	5.97	7.62	9.07	9.89	10.57	
Absorption	$E // c$	4.32	5.19	6.65	8.39	8.78	9.85	11.59	13.96	15.13	
	$E \perp c$	3.93	4.66	5.97	7.62	8.68	9.80	10.48			

起始吸收边位于 386.52nm, 这与实验结果符合得很好。

从图 7 与图 8 中理论计算曲线与实验曲线的对比可以看出, 二者的峰位及变化趋势基本一致, 但在峰的强弱及分辨率上仍存在差别, 这可能是由以下两方面的原因造成的: (1) 在理论计算中, 只考虑了带间直接跃迁的影响, 而忽略了声子、激子以及杂质、缺陷态对光学性质的影响; (2) 在实验测量中, 仪器测量的精度、样品的晶面质量(如表面粗糙会使入射光散射、表面氧化物会影响反射光的强度)、样品的纯度等都会对实验结果有一定的影响。

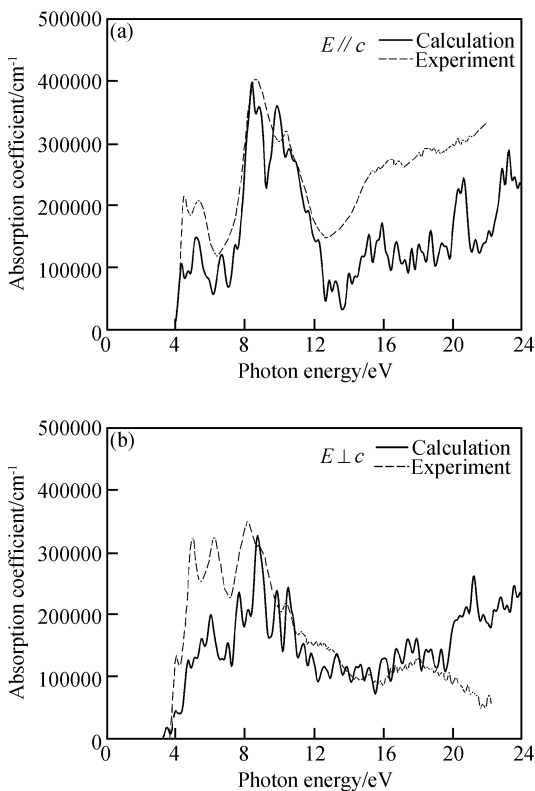


图 8 计算得到的锐钛矿相 TiO_2 吸收光谱与实验值^[16]的比较 (a) $E // c$; (b) $E \perp c$
Fig. 8 Calculated absorption coefficient of anatase TiO_2 and compared with experiment from Ref. [16]
(a) $E // c$; (b) $E \perp c$

介电函数 ϵ 、反射率 R 和吸收系数 η 峰位分布情况列于表 3. 从表 3 中可以看出, 介电函数、反射光谱及吸收光谱的峰值位置基本对应, 说明它们之间存在着内在的联系, 这与电子态密度分布直接相关, 即与电子从价带到导带的跃迁相关联. 各种峰位都比较接近, 但存在一定的偏差. 这种偏差存在的一个原因是电子跃迁吸收能量应考虑电子跃迁过程中发生的弛豫效应, 而不是简单的两个能级之差。

4 结论

本文采用密度泛函理论的平面波超软赝势方法研究了锐钛矿相 TiO_2 的基态几何、电子结构及光学性质. 在结构优化的基础上精确计算了其跃迁矩阵, 给出了能带结构、电子态密度以及介电函数、折射率、吸收系数、反射率等光学参数. 详细准确的电子结构是分析由电子带间跃迁产生各种光学性质微观机理的基础, 本文在电子结构计算的基础上对锐钛矿相 TiO_2 的光学性质进行了深入的分析, 理论计算结果表明, 锐钛矿相 TiO_2 是一种明显的光学各向异性材料. 利用半导体带间跃迁理论以及电子结构的计算结果, 对介电谱图中的峰位进行了指认和判别, 表明介电峰主要是电子由价带到导带的直接跃迁形成, 这一结果为实验图谱解析以及 TiO_2 的实际应用提供了理论依据。

致谢 感谢云南大学高性能计算中心在模拟计算方面提供的技术支持与帮助。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, 238(7): 37
- [2] Asahi R, Taga Y, Mannstadt W, et al. Electronic and optical properties of anatase TiO_2 . *Phys Rev B*, 2000, 61(11): 7459
- [3] Fahmi A, Minot C, Silvi B, et al. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase, and brookite. *Phys Rev B*, 1995, 51: 13023
- [4] You Siyu, Wang Yan. Band structures of Si nanowires with

- different surface terminations. Chinese Journal of Semiconductors, 2006, 27(11): 1927 (in Chinese) [尤思宇, 王燕. 表面纯化硅纳米线的能带结构. 半导体学报, 2006, 27(11): 1927]
- [5] Yun Jiangni, Zhang Zhiyong, Deng Zhouhu, et al. First-principle calculation of the electronic structure of Sb-doped SrTiO₃. Chinese Journal of Semiconductors, 2006, 27(9): 1537 (in Chinese) [负江妮, 张志勇, 邓周虎, 等. Sb 掺杂 SrTiO₃ 电子结构的第一性原理计算. 半导体学报, 2006, 27(9): 1537]
- [6] Liu Ying, Chen Nanxian. *ab initio* interatomic potentials and lattice dynamics of C, Si and Ge. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23(12): 1275 (in Chinese) [刘英, 陈难先. 基于第一性原理计算的 C, Si, Ge 的原子间相互作用势及晶格动力学. 半导体学报, 2002, 23(12): 1275]
- [7] Wei Shuyi, Yan Yuli, Wang Tianxing, et al. Magnetism and stability of diluted magnetic semiconductor (Ga_{1-x}Fe_x)As. Chinese Journal of Semiconductors, 2004, 25(12): 1586 (in Chinese) [危书义, 闫玉丽, 王天兴, 等. 稀磁半导体 (Ga_{1-x}Fe_x)As 的磁性及稳定性. 半导体学报, 2004, 25(12): 1586]
- [8] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. J Phys: Condens Matter, 2002, 14: 2717
- [9] Burdett J K, Hughbanks T, Miller G J, et al. Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295K. Journal of the American Chemical Society, 1987, 109: 3639
- [10] Lee J, Park J, Cho J. Electronic properties of N- and C-doped TiO₂. Appl Phys Lett, 2005, 87: 11904
- [11] Stampfl C, Van de Walle C G. Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation. Phys Rev B, 1999, 59: 5521
- [12] Perdew J P, Mel L. Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities. Phys Rev B, 1983, 51: 1884
- [13] Minoura H, Nasu M, Takahashi Y. Comparative studies of photoelectrochemical behavior of rutile and anatase electrodes prepared by OMCVD technique. Berichte der Bunsen-Gesellschaft, 1985, 89(10): 1064
- [14] Wemple S H. Optical oscillator strengths and excitation energies in solids, liquids, and molecules. The Journal of Chemical Physics, 1977, 67(5): 2151
- [15] Noriko H, Takao S, Chikatoshi S, et al. Optical properties of single-crystal anatase TiO₂. Journal of the Physical Society of Japan, 1997, 66(3): 877
- [16] Jellison G E Jr, Boatner L A, Budai J D, et al. Spectroscopic ellipsometry of thin film and bulk anatase TiO₂. J Appl Phys, 2003, 93(12): 9537

First-Principles Calculation of Electronic Structure and Optical Properties of Anatase TiO₂ *

Zhao Zongyan, Liu Qingju[†], Zhu Zhongqi, and Zhang Jin

(Yunnan Key Laboratory of Nanomaterials & Nanotechnology, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: A first-principle calculation using the plane-wave ultrasoft pseudopotential method is performed to investigate the electronic structure and optical properties of anatase TiO₂ in detail, and their relationship is theoretically analyzed. The dielectric function and complex refractive, reflectivity, and absorption coefficients of anatase TiO₂ dominated by electron interband transitions are analyzed in terms of the precisely calculated band structure and density of states. The theoretical results agree well with the experimental data and show significant optical anisotropy in the polarization direction of $E \parallel c$ and $E \perp c$, offering a theoretical basis for the application of anatase TiO₂.

Key words: anatase TiO₂; electronic structure; optical properties; first-principles

PACC: 7115H; 7125R; 7820D

Article ID: 0253-4177(2007)10-1555-07

* Project supported by the Program for the New Century Excellent Talents in University of the Ministry of Education of China (No. NCET-04-0915), the Foundation for Key Program of the Ministry of Education of China (No. 205147), and the Natural Science Foundation of Yunnan Province (No. 2005E0007M)

[†] Corresponding author. Email: qjliu@ynu.edu.cn

Received 29 March 2007, revised manuscript received 5 June 2007

©2007 Chinese Institute of Electronics