对锐钛矿相 TiO_2 的第一原理计算

曹红红 黄海波

(北京航空航天大学 理学院, 北京 100083) (天津理工学院 物理系, 天津 300400)

陈 强

(北京航空航天大学 理学院, 北京 100083)

摘 要: 用 TiO_2 作为阳极的光电化学电池的工作以来,对 TiO_2 的光催化机理的研究已发展成为一个热门研究领域. 从第一原理计算的角度,用基于密度泛函理论的全电势线性缀加平面波法,对锐钛矿相 TiO_2 的晶格结构和电子结构作了比较系统的计算. 通过使总能量和原子受力达到最低,得到晶格的优化结构,结果与实验符合得很好. 由晶格优化结构得到电子结构,包括能带结构、X 射线吸收谱等. 其中能带结构间接跃迁能隙为 2.12 eV,价带的较高态宽度与 X 射线衍射谱(XPS)实验值完全一致.

关 键 词: 电子结构; 锐钛矿; 第一原理计算; 密度泛函理论; 优化结构

中图分类号: O 469

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2005)02-0251-04

Ab initio calculations of anatase TiO_2

Cao Honghong

(School of Science, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Huang Haibo

(Department of Physics, Tianjin Institute of Science and Technology, Tianjin 300400, China)

Chen Qiang

(School of Science, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: When photoelectrochemical cell possessing an anode of TiO_2 was reported, photocatalysis has developed into a major area of intensive investigation. The results of the self-consistent calculations on the anatase phase of TiO_2 was presented. The calculations were performed using the full potential-linearized augmented plane wave method (FPLAPW) in the framework of the density functional theory (DFT). The fully optimized structure, obtained by minimizing the total energy and atomic forces, is in good agreement with experiment. Electronic structures were calculated such as band structure and X-ray spectra, etc.

Key words: electronic structure; anatase; *ab initio*; density functional theory; optimized structure

二氧化钛(TiO_2)在自然界存在于多种矿物中. 纯净的二氧化钛通常是一种白色粉末,俗称钛白粉或钛白. 在过去几十年里,由于其独特的电学、磁学、催化、电化学等性质,人们对二氧化钛进行了广泛深入的研究,并开发出各种各样的应用,如催化、电镀着色、传感器、染色剂和聚合体等. 尤其自 1971 年,Fujishima 和 Honda 报道了以 TiO_2 作为阳极的光电化学电池的工作[1,2] 以来,对 TiO_2 的光催化机理的研究已发展成为一个热门研究领域.

1 TiO_2 的晶体结构

TiO_2 有 3 种晶型:锐钛矿型(anatase)、金红

收稿日期: 2004-06-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50201002)

作者简介: 曹红红(1980-),女,河北宁晋人,博士生, buaachh@sohu.com.

石型(rutile)和板钛型(brookite). 前两者为四方晶型,后者为正交晶型. 锐钛矿型和金红石型 TiO_2 的晶体结构均可又相互联结的 TiO_6 八面体表示. 两者的差别在于八面体的畸变程度和八面体间相互联结的方式不同. 如图 1 所示为 2 种晶型的单胞结构. 每个 Ti^{4+} 离子被一个八面体的 6 个 O^{2-} 离子包围. 金红石型的八面体是不规则的,有轻度的八面体畸变,微显斜方晶;锐钛矿型的八面体有明显的斜方晶畸变,其对称性低于前者. 金红石型中的每个八面体与 10 个邻近八面体相联(其中,2 个共用一对氧原子边,8 个共用氧原子角). 结构上的差异导致了 2 种晶型有不同的质量密度及电子能带结构[3]. TiO_2 的导带主要由 Ti_{3d} 电子态组成,价带由 O_{2p} 电子态组成. TiO_2 是一种宽带隙的半导体:金红石的能隙为 3.00 eV,锐钛矿相的能隙为 3.23 eV[4]. 对于 TiO_2 的电子和结构性质,在理论和实验方面已有很多研究. 其中对金红石相的研究较多,主要原因:

1) 大多数晶体生长技术基本上生成金红石相的 TiO_2;

2) 金红石相具有最简单和最为熟知的结构.

近年来的一些实验结果表明,在纳米尺度的 TiO_2 薄膜和颗粒中锐钛矿结构占优. 在催化和光电化学的应用方面,锐钛矿相比金红石相更有效. 对锐钛矿相的理论研究较少,且在电子能带结构方面的一些计算结果模棱两可. 因此从第一原理角度对锐钛矿 TiO_2 的晶格结构和电子结构做了计算.

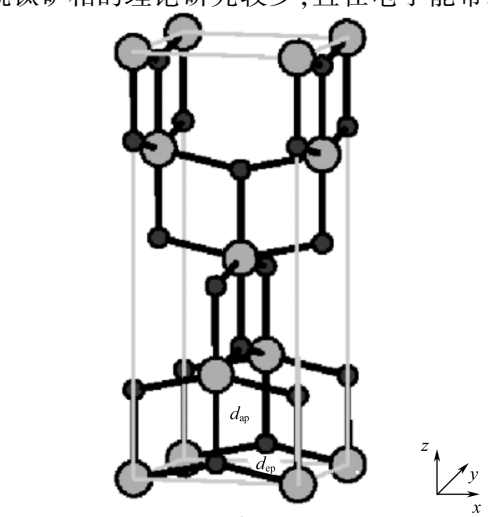


图 1 锐钛矿型和金红石型 TiO_2 的晶体结构

2 计算模型和方法

钛(Ti)的原子结构为[Ar]$3d^2$, $4s^2$,氧(O)的原子结构为[He]$2s^2$, $2p^4$. 一般将电子态分为 3 种,即:芯态,半芯和价态. 本文采用密度泛函理论下的全电势线性缀加平面波法(FPLAPW)最为精确的计算程序之一,交换关联函数的处理采用广义梯度近似(GGA). FPLAPW 方法处理所有的电子而且对势和电荷密度没有形状近似[5],其执行过程包括总能量[6]和原子力[7]的计算,因而可以实现结构优化[8]. 当总能量最小以及作用在每一个原子上的力小于 0.257 eV/nm 时,就可以由一系列 V 和 c/a 确定优化结构. FPLAPW 方法将晶格分为 2 个区域:半径为 R_{mt} 的原子球和间隙区域. 在倒空间用四面体方法对不可约布里渊区中(IBZ)的 99 个 k 点积分. 自洽计算的收敛标准为原子受力偏差小于 0.257 eV/nm.

3 计算结果与讨论

3.1 优化结构

在表 1 中列出计算得到的优化结构以及与其他实验和理论结果的比较. 总的来说,计算得到的结构与实验结果符合得很好. 尤其是本文的 d_{ep}, c/a, u 和 2θ 与实验的符合程度比其他计算结果要好. 其中,$u=d_{ap}/c$,d_{ap} 为顶点的 Ti-O 键长.

3.2 能带结构

由所得的优化结构,可以用 GGA-96 来研究锐钛矿 TiO_2 的能带结构. 由图 2 所示为沿布里渊区高对称方向的能带结构. 将能量的原点选在费米能级 E_F.

锐钛矿相 TiO_2 的能带结构与金红石相的能带结构相似,与预期的大多数离子化合物的能带结构一样平坦. 本论文的结果与 B3LYP 的工作相似,但在 Z 至 Γ 范围内与 TM 的计算结果不符. 值得注意的是以前发表的理论计算在跃迁方面得出了不同的结论.

表 1 锐钛矿相 TiO_2 的优化结构以及与实验和其理论结果的比较

类别	a/nm	c/nm	d_{ap}/nm	d_{eq}/nm	c/a	u	2θ/(°)
本工作	0.382 3	0.961 2	0.199 7	0.195 4	2.514	0.208	155.99
LDA[9]	0.369 2	0.947 1	0.194 8	0.189 3	2.566	0.206	154.40
PHF[10]	0.376 3	0.985 1	0.199 5	0.193 9	2.618	0.202	152.10
B3LYP[11]	0.379 23	0.982 40	0.199 72	0.195 09	2.590	0.203 3	152.80
TM[12]	0.374 4	0.949 7	0.196 7	0.191 6	2.536	0.207 1	155.44

Exp. 1a[13]	0.378 479 3	0.951 237 12	0.197 995	0.193 381	2.513 32	0.208 1	156.233
Exp. 1b[13]	0.378 216 3	0.950 226 12	0.197 884	0.193 221	2.512 39	0.208 2	156.302
Exp. 2[14]	0.378 421 3	0.951 461 5	0.197 972 3	0.193 385	2.514 3	0.208 1	156.24

注:Exp. 1a[13] 为 295 K 得到的结果,Exp. 1b[13] 为 15 K 下的结果.

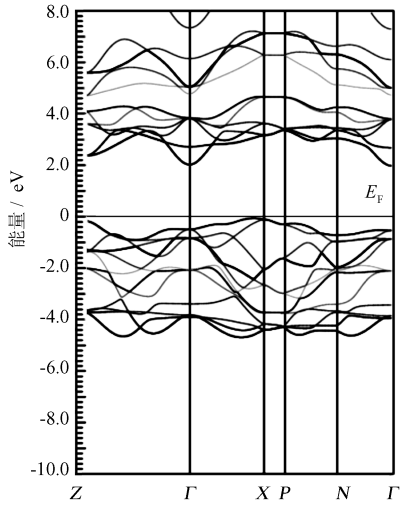


图 2　用 GGA-96 算得的结构优化的锐钛矿 TiO_2 的能带结构(将价带顶作为能量的零点)

总的来说,B3LYP[11] 的带隙为间接跃迁,而 LDA[9] 的结果为直接跃迁. 在 LDA 的工作中,当以优化的结构作为输入时得到直接跃迁,而对于试验的晶格参数则得到间接跃迁的带隙. 因此,Asahi R. 等人认为带隙是直接跃迁还是间接跃迁对于晶体结构是很敏感的. 在 OLCAO[15] 的工作中,锐钛矿的能隙为间接跃迁,值为 2.04 eV,但 Γ 点的能量值比价带顶(VB)低 0.18 eV. 所以,Mo S D 等认为是一种直接跃迁能带的绝缘体. 与以上的结论相比较,在本论文的计算中,无论用实验的晶格参数还是优化的结构均得到间接跃迁的能带结构. 用优化结构得到从价带顶的 X 点附近到导带的 Γ 点间接跃迁能隙为 2.12 eV. 锐钛矿相 TiO_2 的能带结构以及与实验和其他理论计算结果的比较总结于表 2. 从表中可看出,用 GGA 得到的结果比用 LDA[9] 的结果有所改进,但由于众所周知的 LDA[16] 和 GGA[17] 的缺点,改进并不明显.

表 2　锐钛矿相 TiO_2 的带隙和带宽的比较　eV

类别	本工作	实验值	LDA[9]	OLCAO[15]	B3LYP[11]
能隙	2.12(ID)	3.2[18]	2.0(D)	2.04(ID)	3.7(ID)
				2.22(D)	4.0(D)
较高价带宽度	4.70	4.7±0.05[19]	5.05	5.17	5.15
O2s 带宽	1.80			1.76	
O2s 与导带最低点间隙	17.80			17.88	

注:D 为直接跃迁;ID 为间接跃迁.

3.3　X 射线谱

程序按照偶极选择定则,构建跃迁矩阵,并与径向跃迁几率和部分态密度相乘,计算得到原子的 X 射线吸收或发射谱的近边结构[5]. 如图 3 所示为锐钛矿相 TiO_2 中 Ti 原子的 X 射线 K 边吸收谱. 主峰为 1s→4p 的跃迁,这种跃迁完全符合选择定则,4p 轨道也是未占据的,所以出现强吸收. 在主吸收峰的低能侧,出现 2 个弱吸收特征,相应于一般禁阻的 1s→3d,1s→4s 的跃迁. 选择定则的放松主要是由于如前所述,锐钛矿型的八面体有明显的斜方晶畸变,其对称性较低;另一原因在于 4s 轨道与 4p 轨道混合,因而带有了 p 特性,故产生 1s→4s 跃迁.

4　结 束 语

本文从第一原理角度,用 FPLAPW 和 GGA,对锐钛矿相 TiO_2 的晶格结构和电子结构作了计算:

1) 由原子受力和系统总能量得到晶格的优化结构,与其他理论结果相比与实验值符合得更好.

2) 由晶格的优化结构计算得到锐钛矿相 TiO_2 的能带结构,其间接跃迁能隙为 2.12 eV,价带的较高态宽度与 XPS 实验值完全一致.

3) 按照偶极选择定则得到锐钛矿相 TiO_2 中 Ti 原子的 X 射线 K 边吸收谱.

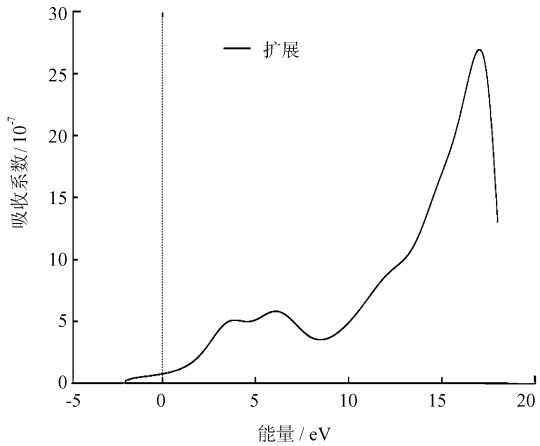


图 3　锐钛矿相 TiO_2 中 Ti 原子的 X 射线 K 边吸收谱

参考文献（**References**）

[1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972,238:37 ~ 38

[2] Brilmyer, George H, Fujishima, *et al*. Photothermal spectroscopy[J]. Analytical Chemistry, 1977, 49(13):2057 ~ 2068

[3] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results[J]. Chemical Review, 1995, 95:735 ~ 758

[4] Karvinen S, Hirva P, Pakkanen A. *Ab initio* quantum chemical studies of cluster models for doped anatase and rutile TiO_2[J]. Journal of Molecular Structure (Theochem), 2003, 626:271 ~ 277

[5] Wimmer E, Krakauer H, Weinert M, *et al*. Full-potential self-consistent linarized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O_2 molecule [J]. Physical Review B, 1981, 24:864 ~ 875

[6] Weinert M, Wimmer E, Freeman A J. Total-energy all-electron density functional method for bulk solids and surfaces[J]. Physical Review B, 1982, 26:4571 ~ 4578

[7] Yu R, Krakauer H, Singh D. Equilibrium geometry and electronic structure of the low-temperature W(001) surface[J]. Physical Review B, 1991, 45:8671 ~ 8678

[8] Mannstadt W, Freeman A J. Dynamical and geometrical aspects of NO chemisorption on transition metals: Rh, Pd, and Pt[J]. Physical Review B, 1997, 55:13298 ~ 13302

[9] Asahi R, Taga Y, Mannstadt W, *et al*. Electronic and optical properties of anatase TiO_2[J]. Physical Review B, 2000, 61: 7459 ~ 7465

[10] Fahmi A, Minot C, Silvi B, *et al*. Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals[J]. Physical Review B, 1993, 47:11717 ~ 11723

[11] Beltrán A, Sambrano J R, Calatayud M, *et al*. Static simulation of bulk and selected surfaces of anatase TiO_2[J]. Journal of Surface Sciety,2001, 490:116 ~ 124

[12] Mikami M, Nakamura S, Kitao O, *et al*. First-principles of titanium dioxide: rutile and anatase[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2000, 39:847 ~ 850

[13] 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 295 K[J]. Journal of American Chemical Society, 1987,109:3639 ~ 3646

[14] Horn M, Schwerdtfeger C F, Meagher E P. Refinement of the structure of anatase at several temperatures[J]. Z Kristalloger, 1972, 136:273 ~ 281

[15] Mo S D, Ching W Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase, and brookite[J]. Physical Review B, 1995, 51:13023 ~ 13032

[16] Perdew J P, Levy M. Physical content of the exact kohn-sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities[J]. Physical Review Letters, 1983, 51:1884 ~ 1887

[17] Stampfl C, Van de Walle C G. Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation[J]. Physical Review B, 1999, 59:5521 ~ 5535

[18] Tang H, Berger H, Schmid P E, *et al*. Photoluminescenece in TiO_2 anatase single crystals[J]. Solid State Communication, 1993, 87:847 ~ 850

[19] Sanjinés R, Tang H, Berger H, *et al*. Electronic structure of anatase TiO_2 oxide[J]. Journal of Applied Physic, 1994, 75: 2945 ~ 2951