

文章编号: 0253-2239(2008)07-1347-06

含氧空位锐钛矿 TiO_2 光学性质的第一性原理研究

侯清玉 张 跃 张 涛

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要 为了研究锐钛矿 TiO_2 晶体中氧空位对光学性质的影响,利用基于局域密度泛函理论框架下的广义梯度近似平面波超软赝势方法,用第一性原理对含氧空位锐钛矿 TiO_2 晶体进行了结构优化处理,计算了完整的和含氧空位锐钛矿 TiO_2 晶体的电子态密度、复数折射率、介电函数及吸收光谱的偏振特性。二者比较发现,引入氧空位后,锐钛矿 TiO_2 的电子结构发生了变化,电子总态密度的费米面进入了导带,引起了莫特相变;含氧空位的锐钛矿 TiO_2 晶体的 Ti 3d 态大约在 -6.097 eV 处出现了新的劈裂峰值。两种模型的介电函数虚部、吸收光谱以及复折射率的实部,它们的峰值位置一一对应,说明它们之间存在着内在的联系,这些都与电子态密度分布直接相关。理论分析和计算发现二者的介电函数虚部和吸收光谱峰值位置移动是弛豫效应影响的结果,同时,峰值大小变化是电子跃迁的几率来决定的。晶体的各向异性是由晶体结构的对称性决定的。

关键词 光学材料; 氧空位; 锐钛矿 TiO_2 晶体; 电子结构; 第一性原理

中图分类号 TN304.2 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20082807.1347

Study on First Principle of Optical Property of Oxygen Vacancy-Doped Anatase TiO_2

Hou Qingyu Zhang Yue Zhang Tao

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

Abstract The effect of oxygen vacancy in anatase TiO_2 crystal on the optical property was studied by using the plane waves ultrasoft pseudopotential technique, which was based on density functional theory. The crystal structure of anatase with oxygen vacancies was optimized by using the first principle. Then electronic-state density, complex refractive index, dielectric functions and absorption spectra in pure and oxygen doped anatase TiO_2 crystal were calculated. By comparing the results, we find there are some changes in electronic structure, which lead to a change of the interaction between electrons. The Fermi surface of the total density of states (TDOS) extends into the conducting band, and causes Mott phase transformation, and the Ti 3d state of the anatase crystal of TiO_2 at -6.097 eV shows new split peaks. Positions of imaginary part of dielectric functions and real part of the absorption spectrum and complex refractive index are identified, showing there are inner relations between them, which are related to the state density of the electrons. By theoretical analysis and calculation, we find that the imaginary part of dielectric functions and the peak position of absorption spectrum are caused by the relaxation effect, meanwhile the height of the peaks is related to the transition probability of the electrons, and anisotropism of the crystal is determined by its symmetry structure of crystal.

Key words optical materials; oxygen vacancy; anatase TiO_2 crystal; electronic structure; first principle

1 引 言

TiO_2 由于具有良好的物理、化学特性:如较好的稳定性、制备简单、无毒价廉、良好的光学特性、有效的光催化性能等在实验上受到越来越多的重视^[1~4],有望在光电和其他领域得到应用。虽然在

实验中也有报道有关氧空位影响可见光效应,但是大部分都是对氧空位浓度的估算和猜测。实验中很难控制氧空位浓度的大小,而且研究的是低氧空位浓度的条件下实验报道的比较多^[5]。况且主要研究氧空位影响金红石型 TiO_2 的可见光效应相对较

收稿日期: 2007-11-22; 收到修改稿日期: 2007-12-17

基金项目: 国家自然科学基金(50436040)资助课题。

作者简介: 侯清玉(1961—),男,博士,副教授,主要从事功能陶瓷材料方面的研究。E-mail: by0501119 @126.com

多。Asahi 等^[6]采用全势线性缀加平面波法计算了锐钛矿相 TiO₂ 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^[7]则采用正交线性原子轨道法计算了 TiO₂ 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。但是对其详细的电子结构和光学性质的认识仍存在着分歧,尤其是光学各向异性缺乏深入的理论解释。第一性原理研究的低温条件下,由于锐钛矿 TiO₂ 半导体氧空位很容易形成^[8]。因此,本文重点通过比较含氧空位锐钛矿 TiO₂ 晶体与完整锐钛矿 TiO₂ 晶体的光学性质,来阐明锐钛矿 TiO₂ 晶体中氧空位对锐钛矿 TiO₂ 晶体光学性质的影响。即,用第一性原理计算完整和含适量高氧空位浓度对锐钛矿 TiO₂ 的电子

结构和光学性质影响的态密度、复介电函数、吸收光谱、复数折射率的比较。

2 计算模型和方法

2.1 晶体结构

TiO₂ 的空间群为 I4₁/amd,属正方晶系结构。在 TiO₂ 晶体中,Ti⁴⁺ 离子位于相邻的六个 O²⁻ 离子所形成的八面体中心,O 原子周围相邻三个 Ti 原子。这三个 Ti 原子位于三个不同的八面体中心,每个晶胞内含有 4 个 Ti 原子和 8 个 O 原子, $a=b=0.3785\text{ nm},c=0.9514\text{ nm}$ 为晶格常数。图 1(a)为完整的锐钛矿相 TiO₂ 超原胞(2×2×1)的模型,(含 16 个 Ti 原子和 32 个 O 原子);图 1(b)为含一个氧空位的 2×2×1 的超胞,氧空位浓度为 1/48,百分率浓度约为 2.08%(含 16 个 Ti 原子和 31 个 O 原子,1 个氧空位)。

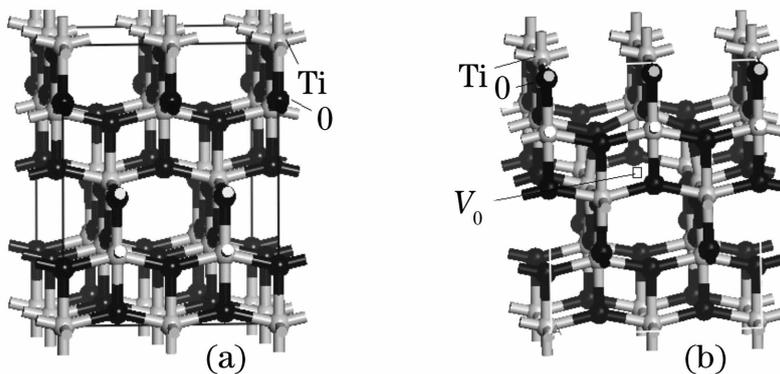


图 1 完整(a),含氧空位(b)的锐钛矿 TiO₂ 晶体结构示意图

Fig.1 Structure of pure (a), oxygen vacancy-doped (b) anatase TiO₂ crystal

2.2 结构优化

对计算模型都分别进行了对称化和几何优化,使平面波的能量收敛至 2×10^{-5} eV/atom 以内,原子受力不超过 0.5 eV/nm,原子的最大位移不超过 0.02 nm。第一布里渊区按 $3 \times 3 \times 2$ 进行分格,参与计算的价态电子:O 为 $2s^2 2p^4$,C 为 $2s^2 2p^2$,Ti 为 $3p^4 3d^2 4s^2$ 。对原胞进行了等价分析,计算后发现锐钛矿中的 O 原子都是等价的,任取一个氧空位,不影响计算结果。

2.3 计算方法

计算基于局域密度泛函理论框架下的广义梯度近似平面波超软赝势方法,交换-关联能用广义梯度近似(GGA)^[9]描述。为确保计算速度并能满足足够的精度,在计算氧空位前后 TiO₂ 的平面波截断能时均选取为 340 eV。计算得到晶体 TiO₂ 的电子态密

度,利用以下关系计算晶体的介电函数的虚部^[10]:

$$\epsilon_i(\omega) = \frac{e^2 \pi^2}{\epsilon_0 m^2 (\omega - \Delta c/h)^2} \times \sum_{V,C} \left\{ \int_{BZ} \frac{2dk}{(2\pi)^3} |a \cdot M_{V,C}|^2 \times \delta \left[E_C(\mathbf{k}) + \frac{\Delta c}{h} - E_V(\mathbf{k}) - \hbar\omega \right] \right\}, \quad (1)$$

式中 \mathbf{a} 为矢量势 \mathbf{A} 的单位方向矢量。 $M_{V,C}$ 为偶极跃迁矩阵,下标 C 为导带,V 为价带,BZ 为布里渊区。 Δc 为剪刀算子值的偏移量,e 为电子电量, ϵ_0 为真空中的介电常数, m 为自由电子的质量, ω 为入射光子的频率, h 为普朗克常数, \mathbf{k} 为波矢。由于用密度泛函理论计算得到的固体能带的禁带宽度偏小,采用剪刀算子进行修正。根据完整的 TiO₂ 晶体的计算结果(禁带宽度 2.26 eV)与实验值(禁带

宽度 3.2 eV) 的偏差, 剪刀算子值取 0.94 eV。介电函数的实部根据克拉默-克勒尼希变换关系 计算得到。利用折射率、吸收系数、吸收光谱等与介电函数的关系以及克拉默-克勒尼希变换关系, 可以求出各自的函数。入射光偏振方向由矢量势 \mathbf{A} 的单位矢量 \mathbf{a} 决定, 用(100), (010) 和(001) 分别表示入射光偏振方向沿 a 轴、 b 轴和 c 轴。

3 计算结果及讨论

3.1 电子态密度分布

完整的锐钛矿 TiO₂ 晶体与含氧空位的锐钛矿 TiO₂ 晶体经过几何结构优化和对称化, 在此基础上再计算物理性质^[11,12] 可得到晶体的电子态密度分布。因为影响固体的物理性质主要是费米能级附近的电子结构, 所以计算电子态密度的能量范围为从 -25 ~ 10 eV。计算得到的电子态密度分布如图 2 所示。虚线表示完整锐钛矿 TiO₂ 晶体的电子态密度(TDOS), 实线表示含氧空位锐钛矿 TiO₂ 晶体的电子态密度。完整的锐钛矿 TiO₂ 晶体的禁带宽度约为 2.26 eV, 价带宽度约为 5.48 eV(主要由 O 2*p* 态, 含有少量的 Ti 3*d* 态混合组成), 在价带中出现 3 个态密度峰, 其峰值位置分别处于 -0.536 eV, -1.507 eV, -3.728 eV; 在 -15.821 eV 处出现 1 个态密度分布峰值(由 O 2*s* 态组成)。导带出现 1 个峰值(主要由 Ti 3*d* 态组成)。可以看出, 含氧空位的锐钛矿 TiO₂ 晶体的电子态密度分布, 在价带以及以下区域与完整的锐钛矿 TiO₂ 晶体的电子态密度分布图十分接近。这说明氧空位的存在对价带电子及内层电子影响很小。由于研究的 2×2×1 超胞是高氧空位浓度的, 计算得到 2×2×1 超胞的氧空位浓度为 1.756×10²¹ cm⁻³ 大于轻掺杂的浓度界

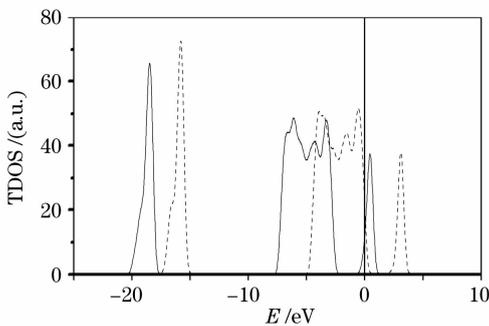


图 2 完整(虚线)和含氧空位(实线)锐钛矿 TiO₂ 晶体电子态密度

Fig. 2 TDOS of pure(dashed line) and oxygen vacancy-doped (real line) anatase TiO₂ crystal

限 10¹⁸ cm⁻³ 的数量级。含一个氧空位的锐钛矿 TiO₂ 晶体 2×2×1 超胞是高氧空位浓度的半导体。从图 2 含氧空位的锐钛矿 TiO₂ 晶体的总电子态密度分布也很容易看出, 超胞的费米面进入了导带, 电子是费米分布, 含氧空位锐钛矿 TiO₂ 半导体是简并半导体。含氧空位锐钛矿 TiO₂ 半导体发生了莫特(Mott)相变(锐钛矿半导体-金属相变)。锐钛矿^[13] 施主玻尔半径 $a^* \approx 1.5$ nm, 莫特相变发生的氧空位浓度经由公式 $N_i^{1/3} \cdot a^* = 0.25$ 估算, 结果估算得到氧空位浓度约为 $N_i = 4.6 \times 10^{18}$ cm⁻³, 而氧空位浓度约为 1.756×10²¹ cm⁻³ 的数值远远大于发生莫特相变的浓度界限 4.6×10¹⁸ cm⁻³ 的条件。因此, 同样发现发生莫特相变。从态密度分布和氧空位浓度都发现莫特相变, 说明计算数据是可靠的。含氧空位的锐钛矿 TiO₂ 晶体的禁带宽度减少了大约为 0.176 eV 左右。禁带宽度减小将对晶体的光学性质产生重要的影响, 引起光催化可见光效应。

含氧空位的锐钛矿 TiO₂ 晶体和完整锐钛矿 TiO₂ 晶体的 Ti 3*d* 态(如图 3) 的分态密度分布(PDOS)比较发现, 含氧空位的锐钛矿 TiO₂ 晶体的 Ti 3*d* 态大约在 -6.097 eV 处出现了新的劈裂峰值。这是由于氧空位的存在, 多粒子相互作用改变引起了电子结构的变化, 出现了劈裂现象。含氧空位锐钛矿 TiO₂ 晶体的总态密度向低能处偏移。由于氧空位的存在, 使锐钛矿 TiO₂ 晶体的相对电子数明显发生了变化, 费米面进入了导带, 发生了莫特相变。同样, 从氧空位浓度大小关系论证了莫特相变。经软件积分运算得到含氧空位锐钛矿 TiO₂ 晶体的导带中进入电子的相对数为 0.16769, 而完整锐钛矿 TiO₂ 晶体的导带中相对电子数为零。因此, 氧空位的存在, 引起了莫特相变, 使锐钛矿 TiO₂

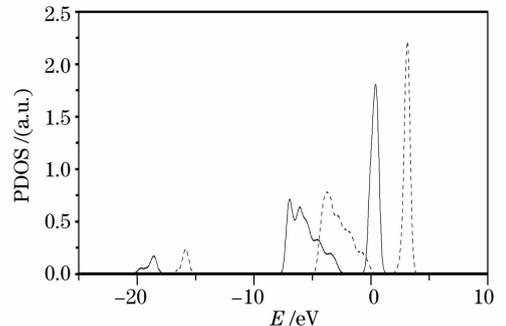


图 3 完整的(虚线)和含氧空位(实线)锐钛矿 TiO₂ 晶体 Ti 3*d* 态的分布密度分布

Fig. 3 Ti 3*d* state PDOS of pure (dashed line) and oxygen vacancy-doped (solid line) anatase TiO₂ crystal

晶体的电子数明显增加。因此,含氧空位锐钛矿 TiO_2 晶体的总态密度相对于完整的锐钛矿 TiO_2 晶体的总态密度比较向低能处偏移。

3.2 介电函数的虚部

利用介电函数与能带之间的关系,计算得到介电函数的虚部色散关系,如图 4(a)所示。从图 4(a)、图 4(b)可见,完整的锐钛矿 TiO_2 晶体沿 a 轴方向和 b 轴方向其介电函数的虚部是完全一样的,这是由它们的对称性决定的。在 $0\sim 25$ eV 之间,沿 a 轴方向和 b 轴方向分别出现 4 个峰值,沿 c 轴方向峰值虽然也出现 4 个峰值,但是峰值的大小和位置和沿 a 轴方向和 b 轴方向相比都不同,说明完整的锐钛矿 TiO_2 晶体是各向异性的。而含氧空位的锐钛矿 TiO_2 晶体沿 a 轴方向和 b 轴方向其介电函数的虚部存在微小的差别,这是由于氧空位的存在局部地破坏了晶体的对称性所造成的。完整的锐钛矿 TiO_2 晶体沿 c 轴方向的低能区最高峰值大约 4.93 a. u. 和文献报道^[14]的 4.66 a. u. 比较接近,说明数据是可靠的。

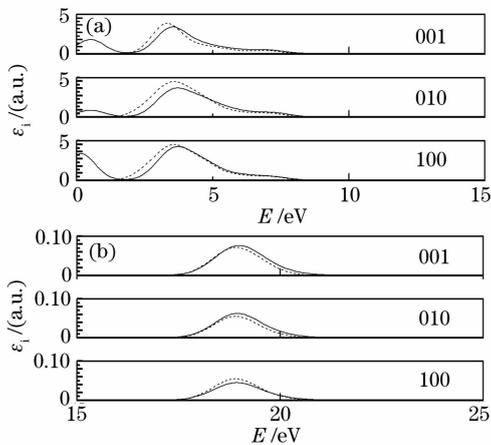


图 4 完整(虚线)和含氧空位(实线)锐钛矿晶体偏振光的介电函数虚部(a), 15~25 eV 放大图(b)

Fig. 4 Imaginary part of polarized dielectric functions of pure (dashed) and oxygen vacancy-doped (real) (a), 15~25 eV the amplified curve

含氧空位晶体的介电函数虚部与完整晶体的介电函数虚部相比较有以下特点:在低频区沿 a 轴, b 轴和 c 轴方向分别都出现了一个新的峰值,对应峰值位置大约分别为 0.13 eV, 0.44 eV 和 0.53 eV。峰值大小大约分别为 3.67 a. u., 0.93 a. u. 和 1.96 a. u. 新的峰值的出现与氧空位的存在直接相关。其它峰值与完整的锐钛矿 TiO_2 晶体相比位置移动和大小略有差别。峰值位置和大小沿 a 轴, b 轴和 c 轴方向也有差别,表明含氧空位的锐钛矿 TiO_2

晶体是各向异性的。为观察方便重新画了上面三种偏振方向(8.7~25 eV)的放大图[图 4(b)]。两种模型比较发现,峰值位置变化是弛豫效应影响的结果。原因是固体中氧空位束缚电子所形成的局域电子态和自由原子束缚的电子有一个重要区别,即固体中局域态的波函数总是在一定程度上扩展到四周晶体原子之中而与晶格原子密切相互作用。由于这种相互作用,局域态中的电子使四周的晶格原子的平衡位置发生或多或少的移动。当电子处于不同的电子态时(如处于基态或激发态),原子的平衡位置将有所不同,这种依赖于电子态的晶格畸变现象常称为晶格弛豫。晶格弛豫将会使电子在发生跃迁的过程中,发射或吸收若干声子,称为多声子跃迁。由于多声子发射导致光谱质心(光谱的质心实际上代表了光谱峰值的位置)的移动。发射光谱峰值位置向低能量方向移动,大小等于晶格弛豫能,吸收光谱峰值位置向高能量方向移动,大小也等于晶格弛豫能。峰值大小变化产生的内因是电子跃迁几率决定的。

3.3 吸收光谱

利用介电函数与吸收系数之间的关系,得到吸收系数为

$$\alpha = \frac{\omega}{nc} \epsilon_i, \quad (2)$$

计算所得结果如图 5 所示。

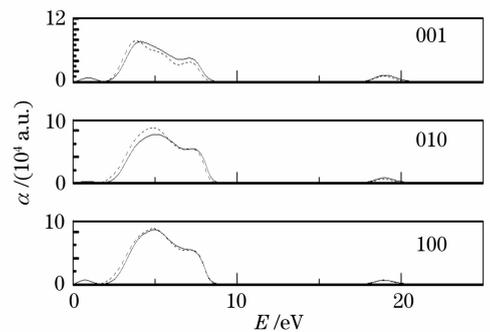


图 5 完整(虚线)和含氧空位(实线)锐钛矿晶体的偏振吸收光谱

Fig. 5 Polarized absorption spectrum of pure (dashed) and oxygen vacancy-doped (solid)

从吸收光谱图中容易看出,吸收光谱沿 a 轴和 b 轴方向是相同的,而沿 c 轴方向则有明显的区别。比较电子态密度分布图和入射光偏振方向分别沿 a 轴方向吸收光谱的峰值位置可以发现:1) 电子从价带中分别处于 3 个峰值位置跃迁到导带中的峰值位置,即 $\text{O } 2p \rightarrow \text{Ti } 3d$, 对应的跃迁能量(峰值位置能量的差)大约分别为 3.74 eV, 4.92 eV 和 6.86 eV。其结果与吸收光谱的 3 个峰值位置(大约分别为

4.88 eV, 6.73 eV 和 7.58 eV) 比较接近, 但存在 5) 定的偏差。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差。理由是弛豫效应对电子跃迁也有一定的影响。由于晶格弛豫使电子跃迁前后的晶格坐标发生相对的移动, 破坏了原来量子数不同的振动波函数之间的严格正交关系, 使跃迁前后晶格振动的量子数(即声子的数目)可以不同, 而跃迁矩阵元并不为零。这就意味着, 在电子跃迁过程中, 原则上可以伴随着任何声子数目的变化, 说明晶格的电子跃迁过程中发生弛豫效应。因此, 应该考虑电子跃迁过程中弛豫效应的影响。2) 从 O 2s 到 Ti 3d 跃迁对应的能量为 -19.37 eV, 对应吸收光谱峰值位于 18.93 eV 的小吸收峰。3) 1~10 eV 之间, 晶体沿 a 轴和 b 轴方向吸收谱的强度大于沿 c 轴方向吸收谱的强度。这表明完整的锐钛矿 TiO₂ 晶体沿 a 轴和 b 轴方向与沿 c 轴方向明显表现出各向异性。沿 c 轴方向低能区的峰值位置 4.12 eV, 和文献报道^[14]的沿 c 轴方向低能区的峰值位置 4.22 eV 比较接近, 说明计算的结果是可靠的。

由于含氧空位锐钛矿 TiO₂ 晶体中局域弛豫效应(氧空位存在局域的弛豫效应现象在讨论介电函数虚部时已经解释过类同)的影响, 沿 a 轴、b 轴和 c 轴方向分别大约在 0.7 eV, 0.9 eV 和 0.9 eV 处产生了一个新的峰值外, 三个偏振方向的吸收光谱峰值位置和大小与完整的锐钛矿 TiO₂ 晶体的吸收光谱略有差别。介电函数虚部峰的大小变化产生和吸收峰的大小变化产生的内因, 由电子跃迁的量子理论来解释。根据量子力学理论知道, 电子跃迁的几率公式:

$$\omega_{k'k} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} |\mathbf{D}_{k'k}|^2 \rho(\omega_{k'k}) = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar^2} |\mathbf{r}_{k'k}|^2 \rho(\omega_{k'k}), \quad (3)$$

跃迁快慢与入射光中频率为 $\omega_{k'k}$ 有关, 与光强度 $\rho(\omega_{k'k})$ 成比例外, 跃迁几率很重要的还与偶极子电荷之间的位置矢量 $|\mathbf{r}_{k'k}|^2$ 成比例。因此当矩阵元 $|\mathbf{r}_{k'k}| = 0$ 时, 电子跃迁就不能实现, 吸收峰就不存在而消失。这种不能实现的电子跃迁为禁戒跃迁。要实现电子跃迁, 必须满足 $|\mathbf{r}_{k'k}| \neq 0$ 的条件。吸收峰大小变化和产生由(3)式决定。前面有关介电函数虚部峰的大小变化和产生原因类同。

3.4 复数折射率

根据关系

$$n^2 - k^2 = \epsilon_r, \quad (4)$$

$$2nk = \epsilon_i,$$

可导出折射率 n 和消光系数 κ , 计算结果如图 6 所示。完整的锐钛矿晶体的入射光偏振方向沿 a 轴和 b 轴方向折射率有以下特点: 折射率在低频区趋向 2.0 左右, 在高频区趋向 0.96 左右。折射率大约在 2.737 eV, 6.769 eV 和 18.188 eV 处出现峰值, 位置与介电函数的虚部的峰值位置相关联。由于入射光偏振方向沿 a 轴和 b 轴的对称性, 两者的峰值位置相一致。入射光偏振方向沿 c 轴的折射率峰值位置大约在 2.723 eV, 6.762 eV 和 18.602 eV 处峰值大小也有差别。从折射率表明完整的锐钛矿晶体是各向异性的。在静态处沿 a 轴、b 轴和 c 轴方向, 完整的锐钛矿晶体的折射率分别约为 2.737 和 2.723, 和文献报道^[15]的实验结果 2.40 比较接近, 说明计算的结果是可靠的。

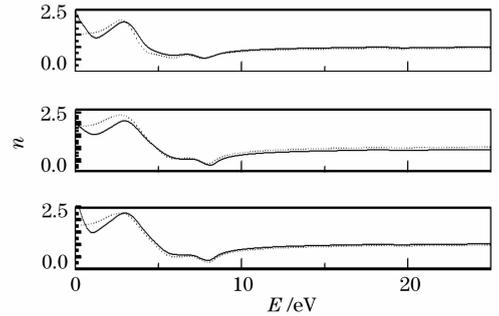


图 6 完整(虚线)和含氧空位(实线)锐钛矿晶体沿 3 个不同入射光偏振方向折射率的色散关系
Fig. 6 Refractive index dispersion of polarized light on pure (dashed) and oxygen vacancy-doped anatase crystal through 3 different polarization directions

含氧空位的锐钛矿晶体其折射率与完整的锐钛矿晶体相比, 其折射率变化基本相符。含氧空位的锐钛矿晶体的折射率整体移动不明显, 由于氧空位的数量有限, 弛豫效应(理由在讨论介电函数时已经讨论过)是有限的。在 0~2.841 eV 的低能区含氧空位锐钛矿晶体的折射率的大小变化明显, 说明弛豫效应是局域的。含氧空位的锐钛矿晶体折射率也表现为各向异性, 入射光的偏振方向沿 a 轴、b 轴和 c 轴方向在静态处锐钛矿晶体的折射率分别约为 2.934 eV, 2.160 eV 和 2.595 eV。其他位置峰值分布相对比较也有不同的折射率大小关系, 表明含氧空位锐钛矿晶体是各向异性的。

4 结 论

利用局域密度泛函理论框架下的广义梯度近似平面波超软赝势方法, 用第一性原理对锐钛矿晶体

中氧空位周围进行结构优化的基础上,计算了完整的和含氧空位的锐钛矿晶体的电子结构和光学常数的色散关系。计算结果显示,介电函数虚部,吸收光谱以及复折射率的实部的峰值位置大小变化都与电子态密度分布直接相关,与电子从价带到导带的跃迁和弛豫效应相关联。高氧空位的锐钛矿晶体发生了莫特相变。氧空位的存在使 Ti 的 3d 态分态密度发生了劈裂现象。锐钛矿晶体光学性质明显地表现出各向异性,这是锐钛矿晶体结构对称性决定的。光谱峰值位置移动是弛豫效应影响的结果,光谱峰值大小变化是电子跃迁几率决定的。

参 考 文 献

- 1 R. Sanjinès, H. Tang, H. Berger *et al.*. Electronic structure of anatase TiO₂ oxide[J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**(6): 2945~2951
- 2 H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès *et al.*. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films[J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**(4): 2042~2047
- 3 L. Forro, O. Chauvet, D. Emin *et al.*. High mobility *n*-type charge carriers in large single crystals[J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**(1): 633~635
- 4 Keith M. Glassford, James R. Chelikowsky. Structural and electronic properties of titanium dioxide[J]. *Phys. Rev. B*, 1992, **46**(3): 1284~1298
- 5 Isao Nakamura, Nobuaki Negishi, Shuzo Kutsuna *et al.*. Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal[J]. *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, **161**: 205~212
- 6 R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt *et al.*. Electrical and optical properties of anatase TiO₂[J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **61**(11): 7459~7465
- 7 A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi *et al.*. Electrical and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase, and brookite[J]. *Phys. Rev. B*, 1995, **51**(19): 13023~13032
- 8 Min Sik Park, S. K. Kwon, B. I. Min. Electronic structures of doped anatase TiO₂: Ti_{1-x}M_xO₂ (M = Co, Mn, Fe, Ni)[J]. *Phys. Rev. B*, 2002, **65**(16): 161201-1~161201-4
- 9 John P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**(18): 3865~3868
- 10 F. Goubin, Y. Montardi, P. Deniard *et al.*. Optical properties of CeBO₃ and CeB₃O₆ compounds: first-principles calculations and experimental results[J]. *J. Solid State Chem.*, 2004, **177**(1): 89~100
- 11 Zhang Fuchun, Deng Zhouhu, Yan Junfeng *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of ZnO[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(8): 1203~1207
张富春,邓周虎,阎军峰等. ZnO 电子结构与光学性质的第一性原理计算[J]. *光学学报*, 2006, **26**(8): 1203~1207
- 12 Xiao Qi, Qiu Guanzhou, Tan Wenqing *et al.*. Density functional calculation of electronic structure and optical properties of FeS₂ (pyrite)[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(12): 1501~1506
肖奇,邱冠周,覃文庆等. FeS₂ (pyrite) 电子结构与光学性质的密度泛函计算[J]. *光学学报*, 2002, **22**(12): 1501~1506
- 13 H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès *et al.*. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films[J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**(4): 2042~2047
- 14 Zhao Zongyan, Liu Qingju, Zhu Zhongqi *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of anatase TiO₂[J]. *Chin. J. Semiconductors*, 2007, **28**(10): 1556~1561
赵宗彦,柳清菊,朱忠其等. 锐钛矿相 TiO₂ 电子结构和光学性质的第一性原理计算[J]. *半导体学报*, 2007, **28**(10): 1556~1561
- 15 G. E. Jellison, L. A. Boatner, J. D. Budai *et al.*. Spectroscopic ellipsometry of thin film and bulk anatase TiO₂ [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(12): 9537~9541