

共掺杂金红石  $\text{TiO}_2$  的电子结构和红外光谱研究\*章正杰<sup>1)</sup> 孟大维<sup>1)†</sup> 吴秀玲<sup>1)2)</sup> 何开华<sup>3)</sup> 樊孝玉<sup>1)</sup>  
刘卫平<sup>1)</sup> 黄利武<sup>1)</sup> 郑建平<sup>2)</sup>

1) (中国地质大学材料科学与化学工程学院, 教育部纳米矿物材料及应用工程研究中心, 武汉 430074)

2) (中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074)

3) (中国地质大学数学与物理学院, 武汉 430074)

(2010年4月8日收到; 2010年6月21日收到修改稿)

本文对大别山双河、碧溪岭地区硬玉石英岩中的金红石进行了 Fourier 变换红外光谱 (FTIR) 分析, 结果显示所有金红石颗粒分别在  $3280\text{ cm}^{-1}$  和  $3295\text{ cm}^{-1}$  出现强的吸收峰. 基于前人提出 H 在金红石结构中以孔道中心 (CC) 和八面体共边 (BOE) 方式存在的两种模型, 本文采用第一性原理计算方法研究了掺杂 (Al, H) 和 (Fe, H) 时金红石相  $\text{TiO}_2$  的晶体结构和电子结构. 根据 O—H 键的振动频率和 O—H...O 键中 O—O 之间距离的经验关系, 结合 FTIR 和计算结果发现修正后的孔道模型 (MCC) 较为合理. 电子结构的计算表明: 金红石相  $\text{TiO}_2$  中掺杂 (Fe, H) 后, Fe 的  $t_{2g}$  能级和 O 的 2p 电子态发生重叠,  $e_g$  能级参与到导带底部的组成, 禁带变窄, 从而导致吸收光谱红移.

关键词: 金红石相  $\text{TiO}_2$ , 孔道中心, 电子结构, 第一性原理

PACS: 78.30.-j, 71.55.-I, 71.15.Mb, 71.20.Nr

## 1. 引言

近年来金红石相和锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  作为一种无毒、价廉、高效的光催化材料受到研究者的重视, 已经成为国际研究的热点<sup>[1-4]</sup>. 纯净的  $\text{TiO}_2$  属于宽禁带半导体 (金红石相 3.0 eV, 锐钛矿相 3.2 eV), 只有在紫外光的照射下才显示活性. 但是紫外光在可见光中大约占 5% 左右, 大大限制了  $\text{TiO}_2$  的应用. 改善  $\text{TiO}_2$  的光学性能, 使其在可见光照射下具有良好的光学性能就具有十分重要的意义. 研究人员通过溶胶-凝胶法、沉淀法、水热法、固相法和离子注入等方法制备出掺杂的  $\text{TiO}_2$ , 使禁带宽度减小, 从而改善其光学性能. 同时在  $\text{TiO}_2$  中添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可以有效抑制光催化过程中  $\text{Ti}^{4+}$  转变为  $\text{Ti}^{3+}$ , 掺杂 Al 还能够减少  $\text{TiO}_2$  颗粒的团聚现象, 增加氯化过程中锐钛矿相向金红石相转变的可能性<sup>[5]</sup>. 此外当向金红石中掺入 Fe 或 Mn 后, 室温下有着良好的铁磁性, 在自旋电子学上具有广阔的应用前景<sup>[6-8]</sup>. 实验研究

发现  $\text{TiO}_2$  中掺杂 Fe 时会出现明显的红移现象<sup>[9,10]</sup>, 张勇等<sup>[11]</sup> 利用第一性原理计算方法计算了锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  中掺杂 Fe 时的电子结构, 发现 Fe 的  $t_{2g}$  态在红移现象中起着重要的作用. 尹霞等<sup>[12]</sup> 利用溶胶-凝胶法和微波等离子体沉膜技术在载玻片上负载 (Fe, H) 共掺杂的  $\text{TiO}_2$  膜, 经焙烧后得到光催化效果较好的光催化剂. 通过光催化实验发现, (Fe, H) 共掺杂的  $\text{TiO}_2$  较 Fe 掺杂的  $\text{TiO}_2$  的光催化性能好, 可见光的利用率明显增强; UV-Vis 检测表明, 紫外吸收峰较其他  $\text{TiO}_2$  光催化剂增多且明显红移.

$\text{TiO}_2$  除了在材料方面的应用外, 在地学领域也是研究的重点. 金红石是高压-超高压岩石中广泛存在的副矿物, 前人 FTIR 光谱观察显示金红石可能是 H 含量最高的名义上无水矿物 (NAMs) 之一<sup>[13-15]</sup>. 它的研究是认识超高压变质作用过程中流体活动规律的重要手段, 并对板块汇聚边缘大陆动力学及水的深部地球循环有重要意义<sup>[16-18]</sup>. 对名义上无水矿物中固有氢的某些低浓度定量测定

\* 国家自然科学基金 (批准号: 40872039, 90714002 和 40572114) 和高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20060491504) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: dwmeng@cug.edu.cn

的方法中,红外光谱是最常用的方法. 在红外光谱中,OH 偶极子的振动模式对应着红外光谱的吸收振动谱带,而这些谱带的位置依赖于 O—H 键的强度、键的几何性质及周围环境. 实验上 H 的掺入可以通过在  $H_2O$  和  $H_2$  气氛中退火来实现<sup>[19]</sup>,当在金红石中大量地掺入 H 时发现它可能是一种比较理想的储氢材料.

关于 H 在金红石中存在方式的研究,前人进行了大量的工作. 分子光谱是把由分子发射出来的光或被分子所吸收的光进行分光得到的光谱,是测定和鉴别分子结构的重要实验手段,通过 O—H 的振动光谱可以推测 H 在金红石中的存在方式<sup>[20–22]</sup>. 由此提出了 H 存在于金红石的两种模型:孔道中心模型(channel center, CC)和八面体共边模型(basal octahedron edge, BOE)<sup>[19,23]</sup>,如图 1 所示. 金红石中的八面体以上下共棱的方式沿  $c$  轴连结成链,链间的八面体共角顶相连,形成了空的八面体孔道. 前者认为 H 存在于这些八面体孔道中心,O 与 O 之间的距离为 0.333 nm. 后者则认为 H 存在于八面体的公共边上,O 与 O 之间的距离为 0.252 nm. 在初始的 CC 模型中,认为 H 存在于两个 O 之间且和 O 之间的距离相等,经过修正后的孔道模型(modified channel center, MCC)则认为 O—H…O 键中的 H 是在平衡位置附近振动,与 O 之间的最小距离是 0.098 nm<sup>[22]</sup>.

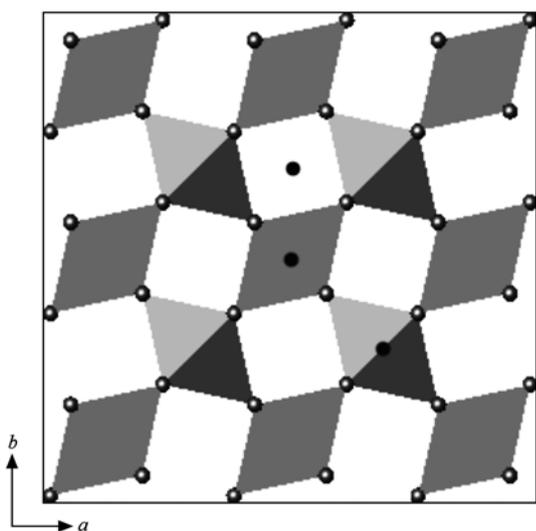


图1 金红石中氢的两种存在模型:CC 模型和 BOE 模型,黑点表示 H

本文首先采用 Fourier 变换红外光谱 (FTIR) 测试技术,对产自大别山双河、碧溪岭地区硬玉石英

岩中的金红石进行测定并探讨 H 的赋存方式,进一步利用密度泛函理论的第一性原理分别计算了 (Al, H) 和 (Fe, H) 共掺杂时  $TiO_2$  超晶胞的晶体结构和电子结构特征.

## 2. 实验过程和计算方法

### 2.1. 实验过程

红外光谱实验在中国科学院中国科学技术大学壳幔物质与环境重点实验室进行. 使用 Continuum 红外显微镜 + Nicolet 5700 型 Fourier 变换红外光谱仪, KBr 分束器,探测器为 MCT-A. 将分析的岩石样品磨制成双面抛光、平行的薄片,使样品厚度应尽量小. 加热使样品脱离载玻片,然后放在无水乙醇中浸泡数小时后取出,用蒸馏水清洗并重复前述步骤,以期完全溶解掉样品表面的热熔胶. 将样品置于烘箱中在 100 °C 下,干燥 5 h,确保样品表面和裂隙中无自由水.

### 2.2. 计算方法

本文的计算工作是基于密度泛函理论 (DFT) 的从头计算量子力学程序 CASTEP 完成的. 计算采用超晶胞模型 ( $2 \times 2 \times 2$ ),模型由 8 个单胞组成,每个单胞包含 2 个 Ti 原子和 4 个 O 原子,一共 48 个原子. 模型中的一个 Ti 原子被一个 Al 原子或 Fe 原子取代,H 原子与被取代的 Ti 原子相邻的 O 原子结合形成 OH 键. 计算时采用模守恒赝势,交换-关联能采用广义梯度近似 (GGA) 的 PBE 泛函处理,取平面波截断能量  $E_{cut} = 380$  eV,迭代过程中的收敛精度为  $5 \times 10^{-6}$  eV,作用在每个原子上的力不大于 0.1 eV/nm,内应力不大于 0.02 GPa,能量计算是在倒易空间中进行.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. FTIR 实验

对产自大别山双河、碧溪岭地区硬玉石英岩中的金红石进行了 FTIR 观察,从图 2 可以看出金红石颗粒分别在  $3280 \text{ cm}^{-1}$  和  $3295 \text{ cm}^{-1}$  出现强的吸收峰,而且该吸收峰的峰型尖锐,与已有研究结果一致<sup>[24–26]</sup>,谱的尖锐特征反映结构中存在大量

OH<sup>-</sup>. 前人通过高温高压合成实验研究发现, 3279 cm<sup>-1</sup>峰与杂质离子无关, 可能是由 Ti<sup>3+</sup> + H<sup>+</sup> ↔ Ti<sup>4+</sup> 所引起的, 而 3295 cm<sup>-1</sup>峰是由 Fe<sup>3+</sup> + H<sup>+</sup> ↔ Ti<sup>4+</sup> 的取代造成的, 约 3349 cm<sup>-1</sup>峰则与 Mg<sup>2+</sup> + 2H<sup>+</sup> ↔ Ti<sup>4+</sup> 有关, 含 Al, Cr, Ga 杂质组分的金红石 OH 吸收峰则分别以 3308 cm<sup>-1</sup>, 3257 cm<sup>-1</sup>, 3314 cm<sup>-1</sup>为主<sup>[23,24]</sup>.

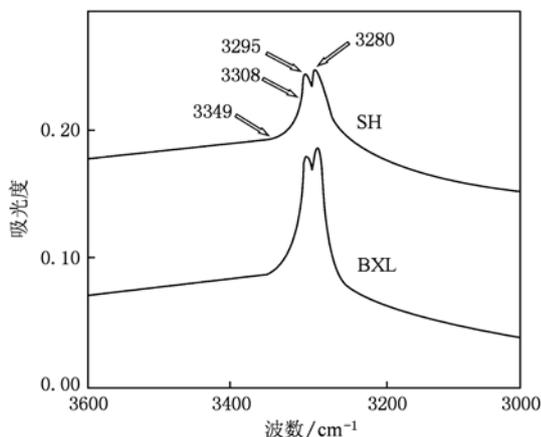


图2 超高压硬石英岩中金红石的代表性红外光谱图(图中 SH 表示双河地区; BXL 表示碧溪岭地区)

### 3.2. 结构优化

金红石相 TiO<sub>2</sub> 结构属四方晶系, 空间群为 P4<sub>2</sub>/mnm, 晶体结构中 Ti<sup>4+</sup> 位于单位晶胞的角顶和体心, O<sup>2-</sup> 呈近似于六方最紧密堆积, Ti<sup>4+</sup> 位于八面

体空隙中. 本文首先优化了未掺杂 TiO<sub>2</sub> 单胞的晶体结构, 计算得到的晶格常数为 a = 0.468 nm, b = 0.468 nm, c = 0.301 nm, 禁带宽度为 2.08 eV, 小于实验值 3.0 eV, 这主要是由于广义梯度近似所产生的较小带隙引起的<sup>[27]</sup>. 掺杂的超晶胞优化后晶体结构如图 3 所示, 从图中可以观察到掺杂后的晶胞发生了形变. 掺入 (Al, H) 和 (Fe, H) 时, MCC 模型中 O 与 O 之间的距离分别是 0.3164 nm 和 0.2943 nm, 而 BOE 模型中 O 与 O 之间的距离分别为 0.2294 nm 和 0.2309 nm. 结果表明: 掺杂后 MCC 模型中 O 与 O 之间的距离要比 BOE 模型中的长.

O—H 键的振动频率和 O—H...O 键中 O—O 之间的距离有一个经验关系, 实验得到的 3280—3285 cm<sup>-1</sup> 所对应的 O—H...O 键中 O—O 距离为 0.275—0.285 nm 之间<sup>[28]</sup>. Beran 等人<sup>[29]</sup> 根据此经验关系并结合红外实验测得的结果认为 H 在金红石中是以 CC 模型存在的. 分析计算结果发现: 无论掺杂何种元素, MCC 模型要比 BOE 模型与实验结果更加符合. 尤其是 (Fe, H) 共掺杂时, O—O 距离为 0.2943 nm, 与结果较为接近. 此外, 计算得到 MCC 模型下 (Al, H) 共掺杂时 O—H 键的键长是 0.0972 nm, (Fe, H) 掺杂时键长为 0.0978 nm, 与 MCC 模型中所描述的 O—H 之间最小距离为 0.098 nm 相符. 此外, (Al, H) 共掺杂时 O—H 键更加稳定, 这可能是由于 Al 的电负性比 Fe 要大, 使得相邻 O 原子的吸引电子能力也大, 所形成的键更加稳定.

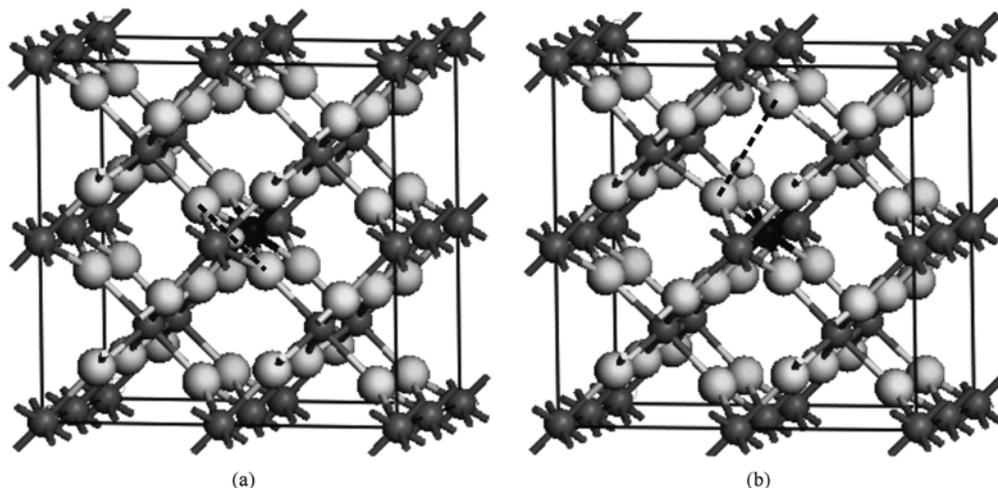


图3 (a) 掺入元素时 BOE 模型; (b) 掺入元素时的 CC 模型 (图中白色大球代表 O 原子, 灰色的小球代表 Ti 原子, 白色的小球代表 H 原子, 黑色的小球代表 Al 或 Fe 原子)

表 1 对比了掺杂不同元素时计算得到的总能量, 从表中可以看到 MCC 模型计算出的总能量要比

BOE 模型下的总能量小, MCC 模型更加稳定, 与此前的结论一致. 此外, 比较 MCC 模型下掺杂时能量的大小, 可以发现在不考虑周围地质环境的条件下, (Al, H) 共掺杂更加稳定. 但是与高温实验结果比较发现,  $Ti^{3+} + H^+ \leftrightarrow Ti^{4+}$  和  $Fe^{3+} + H^+ \leftrightarrow Ti^{4+}$  取代是 H 作为电荷补偿进入矿物结构的主要原因 (如图 2 所示), 这可能是因为是在高压条件下, Fe 的原子半径和核外电子结构与 Ti 更相近, 使 Fe 更加容易取代 Ti. 当掺入 (Fe, H) 或 (Al, H) 时, 从周围的  $Ti^{4+}$  (尤其是距取代离子最近的  $Ti^{4+}$ ) 与掺入离子的距离可以比较得出哪种模型更稳定. 表 2 列出了不同取代情况下阳离子之间的最小距离, 可以看出在 MCC 模型下离子之间的距离更大, 这表明阳离子之间的排斥作用更小, 结构更稳定.

表 1 不同结构优化后的总能量

	$E_{MCC}/eV$	$E_{BOE}/eV$
(Al, H)	-15280.94	-15278.75
(Fe, H)	-15719.71	-15717.67

表 2 不同阳离子之间的最小距离

	$d(Ti^{4+}-Al^{3+})/nm$	$d(Ti^{4+}-Fe^{3+})/nm$
BOE	0.2814	0.2455
MCC	0.2902	0.2855

此外, H 在金红石相  $TiO_2$  中存在的模式取决于它对晶体中电荷平衡所起的作用大小, 表 3 列出 H 在不同结构模型下掺杂不同元素时的轨道布居, 可以发现 MCC 模型下 H 提供的电荷量要比 BOE 中的大. 由于 Al 和 Fe 的电负性要比 Ti 大, 即提供电子的能力会更小, 而 H 的掺入就可以很大程度地弥补电荷的不足. 不管掺入何种离子, 由于 MCC 模型下 H 所提供的电荷量较多, 较大程度地参与成键作用, 可以推断出 MCC 模型较 BOE 模型稳定.

表 3 H 的轨道布居 (e)

掺入元素	模型	s	p	d	Total	电荷量
Al	BOE	1.00	0.00	0.00	1.00	0.00
	MCC	0.68	0.00	0.00	0.68	0.32
Fe	BOE	0.98	0.00	0.00	0.98	0.02
	MCC	0.68	0.00	0.00	0.68	0.32

### 3.3. 电子结构

计算得到 (Al, H) 共掺杂金红石相  $TiO_2$  在 MCC 模型和 BOE 模型下的禁带宽度分别为 2.11

eV 和 2.00 eV, 与纯  $TiO_2$  相比, 带隙变化不大. 图 4 是计算得到的总态密度图, 从图中可以看出两种模型在导带的电子分布几乎是一样的. 但是在价带底部, MCC 模型下的态密度分布是连续的, 而 BOE 模型下则出现一个不连续的区域. 图 5 (a), (b) 分别是计算得到的 (Al, H) 共掺杂的分态密度图. 图 5 (a) 中两种模型下 Al 原子 3p 轨道上的电子在价带区域占据的宽度是 -8—-4 eV, 这与 Mazharul 等人<sup>[30]</sup>的计算结果一致. 图 5 (b) 中 MCC 模型下 H 原子 1s 轨道上的电子在价带区域占据的宽度是 -7.12—-6.20 eV, 而 BOE 模型下占据的宽度是 -8.13—-7.23 eV, 这造成总态密度价带底部的差异, 但是两种模型下 H 原子 1s 轨道的定域性都较强, 对带隙的影响不大.

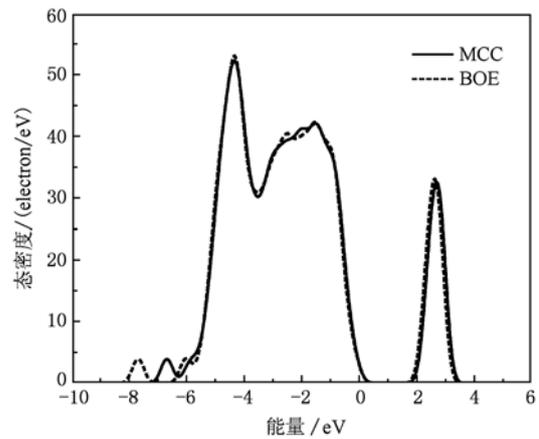


图 4 (Al, H) 共掺杂时的总态密度图

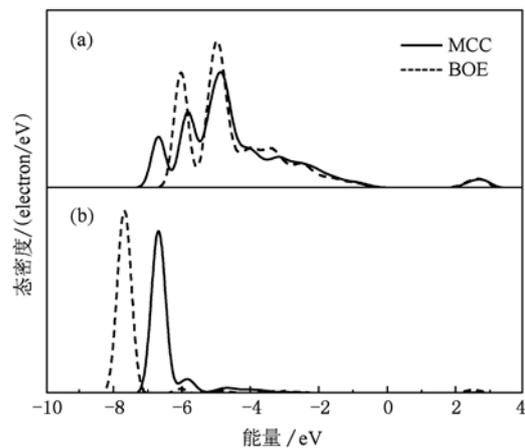


图 5 (Al, H) 共掺杂的分态密度图 (a) Al 的态密度图; (b) H 的态密度图

图 6 是 (Fe, H) 共掺杂时的总态密度图, 比较两种模型可以发现, (Fe, H) 共掺杂时的结果与

(Al, H) 共掺时的结果类似, MCC 模型中的态密度分布是连续的, 而 BOE 模型在  $-8 \sim -6$  eV 则是断开的, 也是由于两种模型中 H 原子电子分布的不同而引起总态密度的不同. MCC 模型下, (Fe, H) 共掺杂后  $\text{TiO}_2$  费米能级附近的价带 ( $-7.92 \sim -0.53$  eV) 的宽度为 8.45 eV, 而纯  $\text{TiO}_2$  的价带 ( $-5.58 \sim -0.27$  eV) 的宽度为 5.85 eV. 由此可见, 价带不仅变宽了, 而且价带顶部上移 0.26 eV 能量. BOE 模型下, 共掺杂后  $\text{TiO}_2$  费米能级附近的价带 ( $-6.65 \sim -0.59$  eV) 的宽度为 7.24 eV, 价带变宽, 顶部上移 0.32 eV. 虽然 (Fe, H) 共掺杂时价带顶部上移, 但是这并非禁带宽度变小的主要原因, MCC 模型下价带顶部只向上移了 0.26 eV 能量; 相反, 掺杂后导带的下移才是导致禁带宽度变小的主要原因. MCC 模型下, (Fe, H) 共掺杂后  $\text{TiO}_2$  费米能级附近的导带底部位于 0.82 eV 附近, 而纯  $\text{TiO}_2$  的导带底部则位于 1.63 eV 附近, 导带下移 0.81 eV.

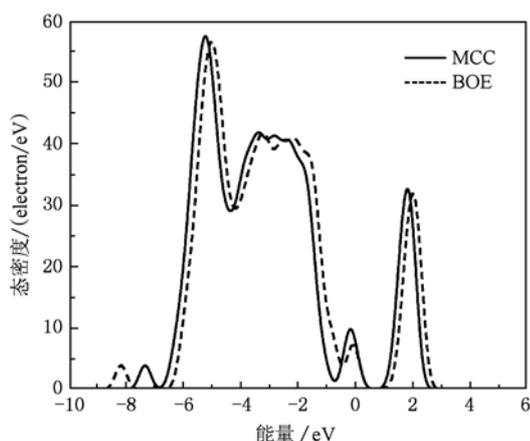


图6 两种模型下 (Fe, H) 共掺杂时总态密度图

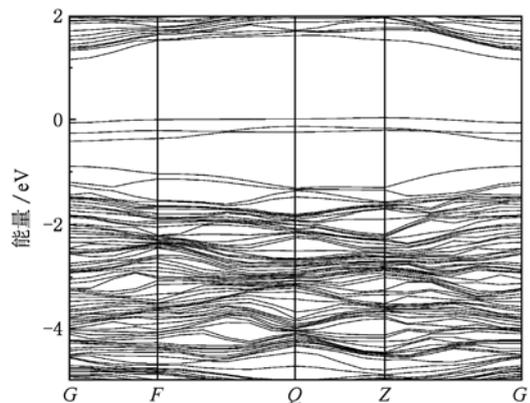


图7 MCC 模型下 (Fe, H) 共掺杂时的能带结构图

计算得到 MCC 模型下 (Fe, H) 共掺杂时的能

带结构如图 7 所示. 可以看到在费米能带附近出现三条能带, 结合分态密度图可以知道这三条能带是 Fe 原子的 3d 轨道作用产生的. 从图中还可以观察到掺入 (Fe, H) 时带隙变小, 计算得到的 MCC 模型和 BOE 模型下的禁带宽度分别为 1.11 eV 和 1.29 eV, 表明天然金红石中 (Fe, H) 的掺入能使禁带宽度变小. 禁带宽度变小就会使得价带上的电子被激发到导带上去所需的激发能量也相应地减少, 可以引起红移现象的发生. 图 8 是 MCC 模型下 (Fe, H) 共掺杂时的分态密度图, 从图中可以进一步分析禁带宽度变小的原因. 掺杂前  $\text{TiO}_2$  的价带主要由 O 原子 2p 轨道上的电子和 Ti 原子 3d 轨道上的电子共同构成; 而 (Fe, H) 共掺杂后, Fe 原子 3d 轨道上的电子也参与到了价带的组成, Fe 的  $t_{2g}$  能级靠近价带, 容易和 O 的 p 电子态发生重叠, 且 Fe 原子 3d 轨道上的电子所占的比例系数要大, 与 Chen 等人的结果一致<sup>[31]</sup>. 同时, Fe 的  $e_g$  态也参与到导带底部的组成, 导带底部下移 0.81 eV. 由于价带上部的上移和导带底部的下移, 电子就有可能从杂质态顶部直接跃迁至导带, 从而使金红石相  $\text{TiO}_2$  的吸收带红移成为可能, 这与锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  掺杂 Fe 的计算结果一致<sup>[11]</sup>.

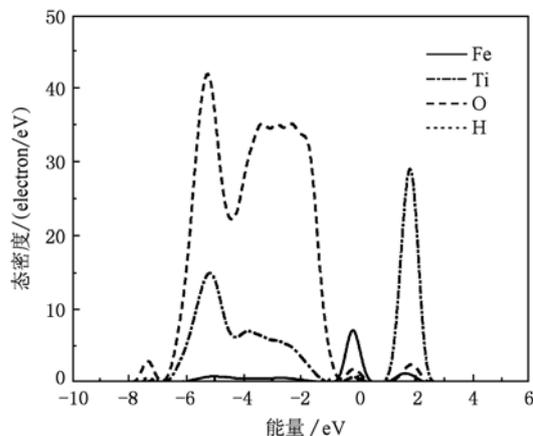


图8 MCC 模型下 (Fe, H) 共掺杂时的分态密度图

#### 4. 结 论

1) 对大别山双河和碧溪岭地区超高压硬玉石英岩中金红石的 FTIR 光谱观察结果表明金红石颗粒分别在  $3280 \text{ cm}^{-1}$  和  $3295 \text{ cm}^{-1}$  出现尖锐的吸收峰, 在  $\text{Ti}^{3+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$  和  $\text{Fe}^{3+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$  取代中, H 作为电荷补偿进入矿物结构是主要的赋存方

式,并存在于金红石晶体结构中的八面体孔道中心. 2) 采用第一性原理的方法计算 BOE 和 MCC 模型下的晶体结构和电子结构. 通过分析认为 MCC 模型更加稳定,计算得到的电子结构表明:两种模型下,H 原子存在位置的不同会引起电子在价带底部分布的不同,(Al, H) 共掺杂的金红石超晶胞价

带发生变化,但禁带宽度没有明显改变;(Fe, H) 共掺杂时,Fe 的  $t_{2g}$  能级和 O 的 p 电子态发生重叠,价带上移,且 Fe 的  $e_g$  态也参与到下部分导带的组成,导带底部下移 0.81 eV,禁带宽度变小,从而导致吸收光谱的红移.

- [1] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B 2002 *Science* **297** 2243
- [2] Zhao Z Y, Liu Q J, Zhu Z Q, Zhang J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3760 (in Chinese) [赵宗彦、柳清菊、朱忠其、张 瑾 2008 物理学报 **57** 3760]
- [3] Hu L H, Dai J, Liu W Q, Wang K J, Dai S Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1115 (in Chinese) [胡林华、戴 俊、刘伟庆、王孔嘉、戴松元 2009 物理学报 **58** 1115]
- [4] Yu J X, Fu M, Ji G F, Chen X R 2009 *Chin. Phys. B* **18** 269
- [5] Braun J H, Baidins A, Marganski R E 1992 *Prog. Org. Coat* **20** 105
- [6] Errico L A, Renteria M, Weissmann M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 8
- [7] Inaba K, Hitosugi T, Hirose Y, Furubayashi Y, Kinoda G, Yamamoto Y, Kim T W, Fujioka H, Shimada T, Hasegawa T 2006 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2-Lett. Express* **45** 114
- [8] Li G K, Zhang X Q, Wu H Y, Huang W G, Jin J L, Sun Y, Cheng Z H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3551
- [9] Hung W C, Fu S H, Tseng J J, Chu H, Ko T H 2007 *Chemosphere* **66** 2142
- [10] Mardare D, Nica V, Teodorescu C M, Macovei D 2006 Paris, France, F Sep 04-08, Elsevier Science Bv.
- [11] Zhang Y, Tang C Q and D J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 323 (in Chinese) [张 勇、唐超群、戴 君 2005 物理学报 **54** 323]
- [12] Yin X, Xiang J N, Jian L X, Hu B N 2005 *Chin. J. Appl. Chem.* **22** 6 (in Chinese) [尹 霞、向剑南、翦立新、胡波年 2005 应用化学 **22** 6]
- [13] Rossman G R, Smyth J R 1990 *Am. Mineral* **75** 775
- [14] Hammer V M F, Beran A 1991 *Mineral Petrol* **45** 1
- [15] Vlassopoulos D, Rossman G R, Haggerty S E 1993 *Am. Mineral* **78** 1181
- [16] Xia Q K, Yang X Z, Hao Y T, Sheng Y M, Li P 2007 *Earth Science Frontiers* **14** 10 (in Chinese) [夏群科、杨晓志、郝艳涛、盛英明、李 佩 2007 地学前缘 **14** 10]
- [17] Yang X Z, Xia Q K, Delouie E, Dallai L G, Fan Q C, Feng M 2008 *Chemical Geology* **256** 33
- [18] Sheng Y M, Xia Q K, Dallai L G, Yang X Z, Hao Y T 2007 *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71** 2079
- [19] Johnson O W, Ohlsen W D, Kingsbury P I 1968 *Phys. Rev.* **175** 1102
- [20] Johnson O W, Paek S H, Deford J W 1975 *J. Appl. Phys.* **46** 1026
- [21] Klauer S, Wohlecke M 1992 *Euro. Phys. Lett.* **20** 439
- [22] Klauer S, Wohlecke M 1994 *Phys. Rev. B* **49** 158
- [23] Hippel A V, Kalnajas J, Westphal W B 1962 *J. Phys. Chem. Solids* **23** 779
- [24] Bromiley G D, Hilaret N, McCammon C 2004 *Geophys. Res. Lett.* **31** 1029
- [25] Bromiley G D, Hilaret N 2005 *Mineral Mag.* **69** 345
- [26] Sheng Y M, Xia Q K, Hao Y T 2007 *Acta Petrologica ET Mineralogica* **26** 269 (in Chinese) [盛英明、夏群科、郝艳涛 2007 岩石矿物学杂志 **26** 269]
- [27] Xu L, Tang C Q, Dai L, Tang D H, Ma X G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1048 (in Chinese) [徐 凌、唐超群、戴 磊、唐代海、马新国 2007 物理学报 **56** 1048]
- [28] Nakamoto K, Marghoshes M, Rundle R E 1955 *J. Am. Chem. Soc.* **77** 6480
- [29] Beran A, Zemmann J 1971 *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* **15** 71
- [30] Mazharul M I, Thomas B, Andrea G 2007 *Phys. Rev. B* **76** 045217
- [31] Chen J, Rulis P, Ouyang L Z, Satpathy S, Ching W Y 2006 *Phys. Rev. B* **74** 235207

# The electronic structure and infrared spectroscopy of Al-H and Fe-H codoped rutile-type $\text{TiO}_2$ \*

Zhang Zheng-Jie<sup>1)</sup> Meng Da-Wei<sup>1)†</sup> Wu Xiu-Ling<sup>1)2)</sup> He Kai-Hua<sup>3)</sup> Fan Xiao-Yu<sup>1)</sup>

Liu Wei-Ping<sup>1)</sup> Huang Li-Wu<sup>1)</sup> Zheng Jian-Ping<sup>2)</sup>

1) (*Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Engineering Research Center of Nano-Geomaterials of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China*)

2) (*State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China*)

3) (*Faculty of Maths and Physics, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China*)

(Received 8 April 2010; revised manuscript received 21 June 2010)

## Abstract

Rutile from Shuanghe and Bixiling area in the Dabie Orogen were investigated by Micro-Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results show that all the grains exhibit a sharp band near  $3280\text{ cm}^{-1}$  or  $3295\text{ cm}^{-1}$ . Two structures have been suggested about the position of H in rutile, namely the channel center (CC) and basal octahedron edge (BOE) models. The lattice structure and electronic band structure of Al—H and Fe—H codoped rutile  $\text{TiO}_2$  has been calculated by first-principles method. According to O—H bond vibration frequency of FTIR and O—H $\cdots$ O bond distance between O—O of computational results, we deduce that modified channel center (MCC) model is more reasonable. The calculation results indicate that the  $t_{2g}$  state of Fe overlaps with the O 2p state, which will narrow the band gap and lead to red shift in optical absorption spectra.

**Keywords:** rutile-type  $\text{TiO}_2$ , channel center, electronic structure, first-principles

**PACS:** 78.30.-j, 71.55.-I, 71.15.Mb, 71.20.Nr

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 40872039, 90714002 and 40572114) and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20060491504).

† Corresponding author. E-mail: dwmeng@cug.edu.cn