

# Pr高掺杂浓度对锐钛矿TiO<sub>2</sub>的带隙和吸收光谱影响的研究\*

毛斐 侯清玉<sup>†</sup> 赵春旺 郭少强

(内蒙古工业大学理学院, 呼和浩特 010051)

(2013年10月22日收到; 2013年11月23日收到修改稿)

目前, Pr掺杂对锐钛矿TiO<sub>2</sub>带隙和吸收光谱研究结果存在相反的结论, 红移和蓝移两种实验结果都有文献报道. 为解决这个矛盾, 本文基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法, 对纯的和不同浓度Pr高掺杂锐钛矿TiO<sub>2</sub>的电子结构和吸收光谱进行了计算. 计算结果表明, 与纯锐钛矿TiO<sub>2</sub>相比较, Pr掺杂后, 掺杂量越增加, 掺杂体系各原子电荷量越减小, 掺杂体系总能量越高, 形成能越大, 稳定性越下降, 带隙越窄, 吸收光谱红移现象越显著, 吸收强度越强. 计算结果与实验结果相一致.

**关键词:** Pr高掺杂TiO<sub>2</sub>, 第一性原理, 电子结构, 吸收光谱

**PACS:** 71.15.Mb, 72.20.Ee

**DOI:** 10.7498/aps.63.057103

## 1 引言

1972年Fujishima和Honda发现利用TiO<sub>2</sub>电极可光解水制氢以来, TiO<sub>2</sub>在光催化领域得到了广泛的研究, 相对于其他半导体催化剂, TiO<sub>2</sub>具有光催化活性高、化学稳定性高、降解有机物彻底、不产生二次污染等优点, 越来越受到人们的关注<sup>[1-6]</sup>. TiO<sub>2</sub>具有无毒、低成本、稳定性高. TiO<sub>2</sub>在自然界中存在三种晶相: 锐钛矿(anatase)、板钛矿(brookite)、金红石(rutile)<sup>[7]</sup>, 其中, 研究发现锐钛矿相TiO<sub>2</sub>光催化效果最好. 但是, 由于纯的锐钛矿相TiO<sub>2</sub>是一种宽带隙半导体, 带隙宽度约为3.23 eV, 吸收波长约为384 nm, 主要吸收紫外光, 而紫外光只占太阳光总能量的5%左右, 而可见光能量占45%, 这严重限制了应用的范围和规模. 因此如何有效的利用可见光是解决光催化材料能否得到大规模应用的关键. 而掺杂可以克服这个缺点, 对其有效的原子掺杂后可以使带隙变窄, 发生红移现象.

稀土元素因其拥有特殊的电子层结构 $4f^N 6s^2$ 或 $4f^{N-1} 5d^1 6s^2$ , 且具有多电子组态, 丰富的能级等特点而吸引众多学者的研究, 稀土作为掺杂剂在使吸收光谱红移改善TiO<sub>2</sub>的光催化作用方面具有巨大的潜能. 有关稀土元素掺杂对TiO<sub>2</sub>的光催化活性研究的相关报道较多. 在实验方面, Xu等<sup>[8]</sup>利用溶胶-凝胶法制备七种稀土离子(La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>)掺杂纳米TiO<sub>2</sub>薄膜, 实验结果显示掺杂后催化活性提高, 产生红移现象. Shamshi等<sup>[9]</sup>采用溶胶-凝胶法制备稀土离子Ln<sup>3+</sup>(Ln=La, Ce和Nd)掺杂TiO<sub>2</sub>, 得出结论: 稀土元素掺杂TiO<sub>2</sub>使其光催化活性提高, 带隙变窄发生红移现象, 并且加快光生电子-空穴对分离. Shi等<sup>[10]</sup>利用稀土元素与杂多酸共同掺杂TiO<sub>2</sub>, 不但可以抑制晶体生长而且避免了锐钛矿向金红石的过渡, 同时, 光催化剂活性提高, 抑制光生电子-空穴对复合. 目前, 关于稀土掺杂TiO<sub>2</sub>的理论计算的报道也很多, 如侯清玉等<sup>[11]</sup>报道了利用第一性原理计算N掺杂锐钛矿TiO<sub>2</sub>能使其带隙变窄

\* 国家自然科学基金(批准号: 61366008, 51261017)、教育部“春晖计划”项目和内蒙古自治区高等学校科学研究项目(批准号: NJZZ13099)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: [by0501119@126.com](mailto:by0501119@126.com)

并产生红移现象. Bian等<sup>[12]</sup>研究了17种稀土掺杂金红石TiO<sub>2</sub>的带隙和光催化活性,结果表明,除了Lu, Y, Yb和Sc外其他稀土掺杂都使带隙明显减小,光催化活性提高. Gao等<sup>[13]</sup>对Pr-N共掺杂锐钛矿TiO<sub>2</sub>的第一性原理进行了研究,发现共掺后的TiO<sub>2</sub>体系电子和空穴复合率降低,从而使得光催化活性更高.

然而,关于Pr原子掺杂锐钛矿相TiO<sub>2</sub>的带隙宽度和吸收光谱仍存在分歧,如文献<sup>[14]</sup>采用实验研究不同稀土(La, Ce, Pr, Nd, Sm)掺杂TiO<sub>2</sub>的纳米颗粒,实验结果表明,在Pr掺杂原子分数为1.5 at%和2.5 at%的条件下,Pr掺杂后的锐钛矿相TiO<sub>2</sub>带隙变宽,光谱吸收带边发生蓝移,这与文献<sup>[15]</sup>所得到的研究结果恰好矛盾,为解决这个矛盾.本文选取与文献<sup>[14, 15]</sup>相近Pr掺杂量的条件下,Pr掺杂浓度对锐钛矿TiO<sub>2</sub>的带隙和吸收光谱

用第一性原理进行了探究,计算结果与实验结果相符合<sup>[15]</sup>,并对上述存在的问题做出了合理的理论分析和解释.

## 2 理论模型与计算方法

### 2.1 理论模型

锐钛矿TiO<sub>2</sub>的晶体结构是四方晶系,其空间群为 $I4_1/amd$ ,锐钛矿相TiO<sub>2</sub>单胞中共有12个原子,包括4个Ti原子和8个O原子.本文建立了纯的(1×1×1)单胞以及两种不同浓度Ti<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>超胞模型为(2×2×1)Ti<sub>0.9375</sub>Pr<sub>0.0625</sub>O<sub>2</sub>超胞,Pr掺杂原子分数为2.08 at%;(2×1×1)Ti<sub>0.875</sub>Pr<sub>0.125</sub>O<sub>2</sub>超胞,Pr掺杂原子分数为4.17 at%.纯的以及两种不同浓度Ti<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>超胞模型如图1(a), (b), (c)所示.

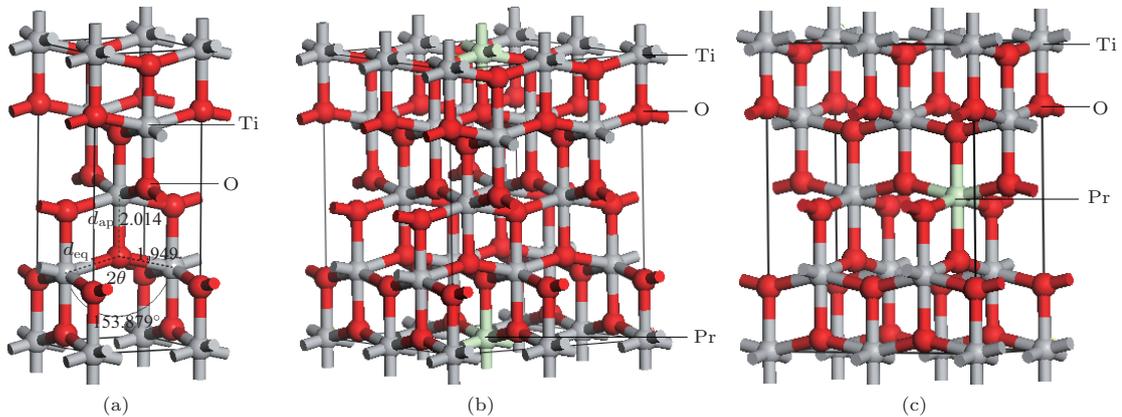


图1 模型 (a) 纯的TiO<sub>2</sub>单胞; (b) Ti<sub>0.9375</sub>Pr<sub>0.0625</sub>O<sub>2</sub>超胞模型; (c) Ti<sub>0.875</sub>Pr<sub>0.125</sub>O<sub>2</sub>超胞模型

### 2.2 计算方法

本文使用CASTEP(MS 5.5)软件中的密度泛函理论(density functional theory, DFT)广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)下的平面波超软赝势方法(ultrasoft pseudopotentials, USP)<sup>[16-19]</sup>.电子采用非自旋极化处理,能量截断半径设为370 eV.超胞在布里渊区选取的 $k$ 点分别是7×7×3(1×1×1单胞),7×3×3(2×1×1超胞),3×3×3(2×2×1超胞).公差偏移量0.0001 nm,内应力小于0.5 GPa,平面波能量收敛于 $1 \times 10^{-5}$  eV/atom,原子受力小于0.3 eV/nm. Ti, O, Pr原子的价电子组态分别为Ti-3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>, O-2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>, Pr-4f<sup>3</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup>.对所有模型进行几何结构优化计算,在此基础上,然后进行能带分布、总态密度、

分波态密度以及吸收光谱计算.

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 晶体结构与稳定性分析

几何结构优化后,掺杂前后锐钛矿TiO<sub>2</sub>的几何参数、体积和总能量如表1所示.从表1看出,计算得出纯的锐钛矿TiO<sub>2</sub>折合的晶格参数为 $a = b = 3.7969 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.8164 \text{ \AA}$ ,键长为 $d_{ap} = 2.014 \text{ \AA}$ ,  $d_{eq} = 1.949 \text{ \AA}$ ,键角为 $2\theta = 153.879^\circ$ ,这与文献<sup>[20]</sup>报道的实验结果 $a = b = 3.7848 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.5124 \text{ \AA}$ ,  $d_{ap} = 1.980 \text{ \AA}$ ,  $d_{eq} = 1.934 \text{ \AA}$ ,  $2\theta = 156.233^\circ$ 相符合.表明本文的计算精度是可靠的.

从表1看出,掺杂后比掺杂前晶格常数和体积以及总能量变大,这是由于Pr的原子半径(0.185

nm) 大于 Ti(0.145 nm) 的原子半径, 其次是由于 Pr<sup>3+</sup> 取代了晶体中的 Ti<sup>4+</sup>, 使得晶体中缺少一个负电荷而多余的正电荷之间排斥力增大. 这两种因素的影响下, 掺杂后比掺杂前晶格常数和体积以及总能量变大, 稳定性下降, 并且稀土 Pr 元素掺杂量越增加, 体系总能量越高, 稳定性越下降.

杂质形成能是用来分析原子掺杂难易程度的物理量, 对纯的和 Pr 掺杂都采用相同体系的锐钛

矿 TiO<sub>2</sub> 超胞模型, 杂质形成能  $E_f$  的表达式<sup>[21]</sup> 为

$$E_f = E_{\text{TiO}_2:\text{Pr}} - E_{\text{TiO}_2} - \frac{m}{2} E_{\text{Pr}_2} + \frac{n}{2} E_{\text{Ti}_2}, \quad (1)$$

其中,  $E_{\text{TiO}_2:\text{Pr}}$  是掺 Pr 后的体系总能量,  $E_{\text{TiO}_2}$  是与掺杂体系相同大小的纯的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的超胞体系总能量,  $E_{\text{Pr}}$ ,  $E_{\text{Ti}}$  分别是 Pr 分子和 Ti 分子的能量,  $m$ ,  $n$  分别是掺入 Pr 原子的个数和被替换的 Ti 原子的个数. 计算掺杂体系形成能如表 1 所示, 从表 1 看出, Pr 掺杂量越大, 形成能越大, 掺杂越难.

表 1 几何优化掺杂前后锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 折合几何参数和总能量以及形成能

类型	$a, b, c/\text{\AA}$	$d_{\text{ap}}/\text{\AA}$	$d_{\text{eq}}/\text{\AA}$	$2\theta/(\circ)$	$V_0/\text{\AA}^3$	$E/\text{eV}$	$E_f/\text{eV}$
TiO <sub>2</sub>	$a = b = 3.7969, c = 9.8164$	2.014	1.949	153.879	141.445	-39703	
TiO <sub>2</sub> 实验值	$a = b = 3.7848^{[20]}, c = 9.5124^{[20]}$	1.980 <sup>[20]</sup>	1.934 <sup>[20]</sup>	156.233 <sup>[20]</sup>			
Ti <sub>0.9375</sub> Pr <sub>0.0625</sub> O <sub>2</sub>	$a = b = 3.8292, c = 9.8657$	2.033	1.952		144.66	-39396	0.27
Ti <sub>0.875</sub> Pr <sub>0.125</sub> O <sub>2</sub>	$a = b = 3.8704, c = 10.2574$	2.118	1.954		150.52	-39087	2.54

### 3.2 布居值与键长分析

为了能够直观地分析 Pr 掺杂 TiO<sub>2</sub> 的掺杂机理, 计算了掺杂前后 TiO<sub>2</sub> 的布居值和键长, 如表 2 所示. 从表 2 看出, 与纯的 TiO<sub>2</sub> 的 Ti-O 键长和布居值相比, 当 Pr 掺入后, 不论平行于  $c$  轴还是垂直于  $c$  轴方向的 Pr-O 键长均大于 Ti-O 的键长. 布居值作为键强度判断, 反应了原子周围电子布居的分配<sup>[22]</sup>. 布居值越大, 共价键越强, 相反, 则离子键越强. 从表 2 看出, Pr 掺杂后不论平行于  $c$  轴还是垂直于  $c$  轴方向的 Pr-O 间布居值减小, 共价键明显减弱、离子键增强, 稳定性减弱, 这与前边的稳定性分析结果相符合.

表 2 掺杂前后 TiO<sub>2</sub> 的键长与布居值

	键	布居值	键长/nm
TiO <sub>2</sub>	Ti-O ( $\parallel c$ )	0.30	0.2014
	Ti-O ( $\perp c$ )	0.70	0.1949
Ti <sub>1.9375</sub> Pr <sub>0.0625</sub> O <sub>2</sub>	Pr-O ( $\parallel c$ )	0.03	0.2033
	Pr-O ( $\perp c$ )	0.16	0.1952
Ti <sub>1.875</sub> Pr <sub>0.125</sub> O <sub>2</sub>	Pr-O ( $\parallel c$ )	0.05	0.2118
	Pr-O ( $\perp c$ )	0.13	0.1954

### 3.3 轨道电荷分析

为了支撑后面分析 Pr 掺杂前后 TiO<sub>2</sub> 的分波态密度分布和差分电荷密度分布的机理, 计算得出掺杂前后体系中 O 原子的 2p 轨道, Ti 原子的 3d 轨道, Pr 原子的 4f 轨道的电荷分布, 如表 3 所示. 从

表 3 看出, 与纯的 TiO<sub>2</sub> 的电荷分布相比, 掺杂体系 O 原子的 2p 轨道电荷和 Ti 原子的 3d 轨道电荷明显减小. 并且, Pr 掺杂量越增加, 掺杂体系 O 原子的 2p 轨道电荷和 Ti 原子的 3d 轨道以及 Pr 原子的 4f 轨道电荷越减小. 这在后面分析分波态密度分布和差分电荷密度分析中进一步获得验证.

表 3 掺杂前后 TiO<sub>2</sub> 的轨道电荷分布

类型	O 2p/e	Ti 3d/e	Pr 4f/e
TiO <sub>2</sub>	-0.67	1.34	
Ti <sub>1.9375</sub> Pr <sub>0.0625</sub> O <sub>2</sub>	-0.58	1.31	1.77
Ti <sub>1.875</sub> Pr <sub>0.125</sub> O <sub>2</sub>	-0.51	1.30	1.60

### 3.4 高浓度分析

几何结构优化后, Ti<sub>0.9375</sub>Pr<sub>0.0625</sub>O<sub>2</sub> 和 Ti<sub>0.875</sub>Pr<sub>0.125</sub>O<sub>2</sub> 超胞体浓度分别约为  $1.85 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  和  $3.69 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , 结果均超过半导体轻掺杂的临界浓度  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  的数量级, 均是高掺杂的 n 型简并半导体. 这在后面的能带结构分布和态密度分布中由于费米能级进入导带, 同样验证均是高掺杂的 n 型简并半导体.

### 3.5 能带结构分析

图 2(a)–(c) 为掺杂前后各个模型计算得到的能带结构分布, 费米能级的位置为能量零点, 以下类同. 从图 2(a) 中看出, 纯的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的带隙宽度为 2.20 eV, 小于实验值 3.2 eV, 这是

GGA 近似带来的影响<sup>[23]</sup>. 由于本文是对相对值的比较, 因此GGA近似带来的误差不影响计算结果的讨论. 图2(b), (c)为 $\text{Ti}_{0.9375}\text{Pr}_{0.0625}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti}_{0.875}\text{Pr}_{0.125}\text{O}_2$ 超胞的能带结构图, 从图2(b), (c)中看出, 与纯的锐钛矿 $\text{TiO}_2$ 相比, 掺杂后费米能级进入了导带, 导带和价带下移, 使其带隙变窄, 由图2(b)和(c)比较看出, Pr原子掺杂量越增加, 锐钛矿 $\text{TiO}_2$ 的带隙越窄. 同时, Pr掺杂锐钛矿 $\text{TiO}_2$ , 使其Pr-4f在导带底部产生杂质能带与导带相连, 产生带尾效应<sup>[24]</sup>. 计算结果表明, 掺杂前后体系的

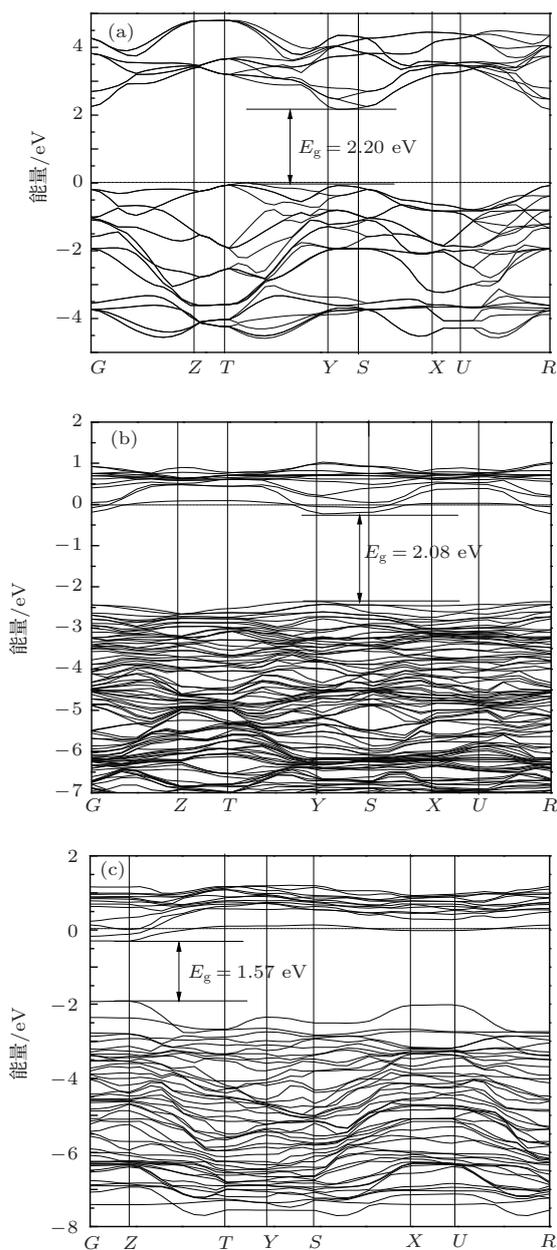


图2 能带结构分布 (a)  $\text{TiO}_2$ ; (b)  $\text{Ti}_{0.9375}\text{Pr}_{0.0625}\text{O}_2$ ; (c)  $\text{Ti}_{0.875}\text{Pr}_{0.125}\text{O}_2$

带隙分别为2.20 eV, 2.08 eV和1.57 eV. 在本文限

定的高掺杂Pr原子浓度范围内, 随着Pr原子掺杂量越增加, 锐钛矿 $\text{TiO}_2$ 的带隙越窄. 这一计算结果和实验结果<sup>[15]</sup>的变化趋势相一致. 而文献<sup>[14]</sup>的实验结果值得商榷, 为了解决该分歧, 下面很有必要从重整化理论和分波态密度角度细致分析随高掺杂Pr原子浓度越增加, 带隙越窄的机理.

### 3.6 重整化理论分析

从重整化理论分析知道, 锐钛矿 $\text{TiO}_2$ 高掺杂Pr原子浓度越增加, 带隙越窄的原因: 一方面是高浓度掺杂而产生所谓Burstein-Moss移动, 使光学吸收边向低能方向移动而使带隙加宽; 二是电荷之间相互作用产生多体效应或杂质及缺陷带之间的重叠使带隙变宽<sup>[25,26]</sup>. 本文计算结果表明, 前者的作用小于后者, 所以总的效果Pr掺杂后浓度越增加, 引起锐钛矿 $\text{TiO}_2$ 带隙越窄, 这与下面的分波态密度分析结果相一致.

### 3.7 分波态密度分析

为了进一步分析Pr掺杂后 $\text{TiO}_2$ 导带和价带下移的原因, 我们计算了纯的 $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_{1.9375}\text{Pr}_{0.0625}\text{O}_2$ 超胞和 $\text{Ti}_{0.875}\text{Pr}_{0.125}\text{O}_2$ 超胞的总态密度以及分波态密度, 如图3(a)—(c)所示. 从图3(a)可以看出, 纯的锐钛矿相 $\text{TiO}_2$ 的导带和价带主要是由Ti原子的3d轨道和O原子的2p轨道共同组成, 其中导带主要是Ti原子的3d轨道贡献, 价带主要是O原子的2p轨道贡献. 从图3(b), (c)看出, Pr掺杂后, 导带底由Pr原子的4f态决定, Pr掺杂使其O-2p态, Ti-3d态和Pr-4f态杂化耦合, 电子态均向低能方向移动, 并且从图3(b)和(c)比较看出, Pr掺杂浓度越增加, 使其导带底下移越多. 同时, 费米能级进入导带, 杂质能级与导带发生简并化, 这与前面的高浓度分析和能带结构分析相符合.

不同掺杂量对价带顶位置的影响, 由于Pr的掺杂 $\text{TiO}_2$ 存在p-d相互作用和f-d相互作用, f-d相互作用使得价带向低能方向移动, p-d作用使价带向高能方向移动, 随着掺杂量增加价带中f-d相互作用和p-d作用均减小, 但是, 由于p-d作用强于f-d相互作用, 所以掺杂量越增加, 价带顶下移越减弱. 这与前面轨道电荷分析结果相符合. 下面差分电荷密度分布分析中进一步获得验证.

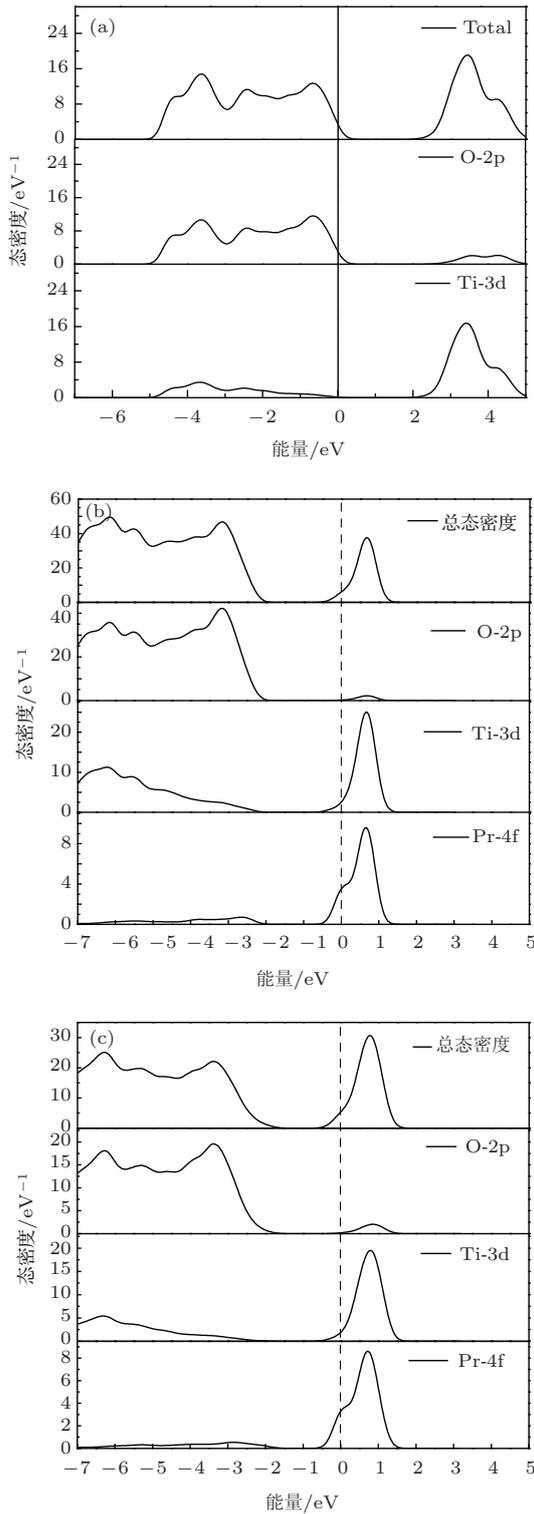


图3 总态密度和分波态密度分布 (a)  $\text{TiO}_2$ ; (b)  $\text{Ti}_{0.9375}\text{Pr}_{0.0625}\text{O}_2$ ; (c)  $\text{Ti}_{0.875}\text{Pr}_{0.125}\text{O}_2$

综上所述, Pr 掺杂后导带底与价带顶同时下移, 但是导带下移比价带下移多, 所以带隙变窄, 并且, Pr 掺杂量越增加, 价带顶下移越减弱, 使其带隙越窄. 计算结果与实验结果相一致<sup>[15]</sup>. 这与前面能带分布分析的结果相符合. 而文献<sup>[14]</sup>的实验

结果值得商榷.

### 3.8 掺杂前后 $\text{TiO}_2$ 的差分电荷密度分析

为了进一步讨论 Pr 掺杂后体系中原子间相互作用以及成键情况, 我们做出差分电荷密度分布如图 4(a)–(c) 所示. 从图 4(a)–(c) 看出, 纯的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的 Ti 原子和 O 原子间电子云与 Pr 掺杂体系锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的 Pr 原子和 O 原子间电子云重叠相比较, 发现掺杂体系 Pr-O 间电子云重叠明显低于纯的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的 Ti-O 间的电子云, 即掺杂体系离子键增强, 共价键减弱. 并且, 从图 4(b) 和 (c) 相比较发现, Pr 掺杂量越增加, Pr 和 Ti 原子周围的电子云越减弱. 计算结果与上述轨道电荷分析结果以及分波态密度分析结果相符合.

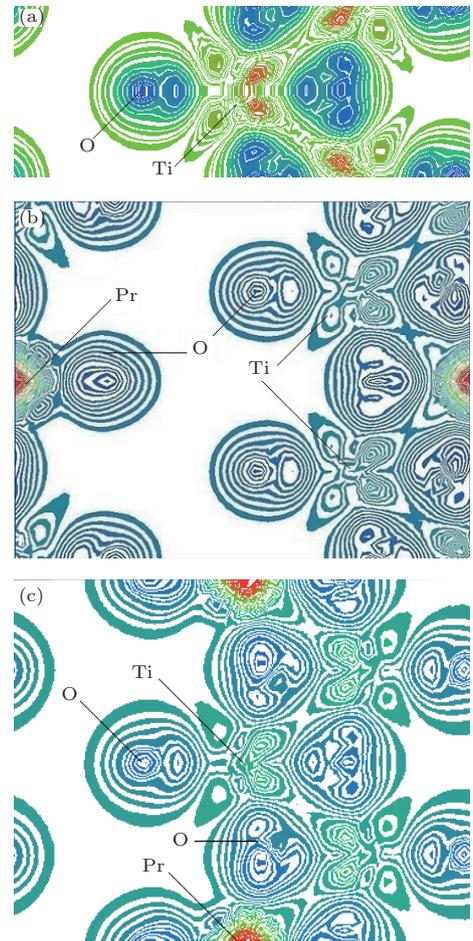


图4 (011) 面差分电荷密度分布 (a)  $\text{TiO}_2$ ; (b)  $\text{Ti}_{0.9375}\text{Pr}_{0.0625}\text{O}_2$ ; (c)  $\text{Ti}_{0.875}\text{Pr}_{0.125}\text{O}_2$

### 3.9 吸收光谱分析

计算得到掺杂前后体系的吸收光谱分布如图 5 所示. 与纯的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  相比, 掺入 Pr 使得  $\text{TiO}_2$  的带隙变小, 价带电子跃迁到导带所需的激

发能变小, 相应的激发光的吸收光波长增大, 即吸收光谱出现红移现象. 为了更好地与实验结果相比较, 在计算吸收光谱时我们利用剪刀算符对带隙宽度进行了修正(修正值为 1 eV). 从图 5 中看出, Pr 掺杂量越增加, 掺杂体系吸收光谱红移越明显, 吸收强度越强. 计算结果与实验结果<sup>[15]</sup>相一致. 而文献<sup>[14]</sup>的实验结果值得商榷. 这对设计和制备 Pr 掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的光催化剂有一定的理论指导作用.

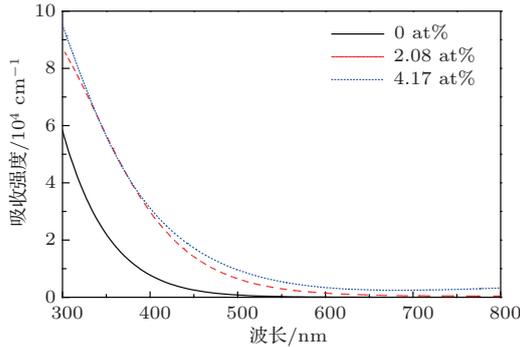


图 5 纯的和不同 Pr 掺杂量 TiO<sub>2</sub> 的吸收光谱分布

## 4 结 论

本文采用第一性原理对不同浓度的 Pr 掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的结构稳定性、能带结构、态密度以及吸收光谱进行了计算. 结果表明, 与纯的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 相比较, 随着 Pr 掺杂量的增加, 掺杂体系各原子电荷量越减小, 带隙越变窄, 吸收光谱红移现象越明显, 吸收强度更强, 光催化活性更强. 但同时掺杂体系体积变大, 形成能变大, 共价键减弱, 总能量变高, 结构稳定性减弱. 计算结果与实验结果<sup>[15]</sup>相一致. 这对设计和制备 Pr 掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的光催化剂有一定的理论指导作用.

## 参考文献

[1] Chatterjee D, Mahata A 2001 *Appl. Catal. B* **33** 119

- [2] Yu H G, Lee S C, Yu J G, Ao C H J 2006 *Mol. Catal. A: Chem* **246** 206
- [3] Sanjinès R, Tang H, Berger H, Gozzo F, Margaritondo G, Lévy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2945
- [4] Tang H, Prassid K, Sanjinès R, Schmid P E, Levy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2042
- [5] Forro L, Chauvet O, Emin D, Zuppiroli L 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 633
- [6] Keith M G, James R C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 1284
- [7] Tang H, Berger H, Schmid P E, Lévy F, Burri G 1993 *Solid. State. Commun.* **23** 161
- [8] Xu A W, Gao Y, Liu H Q 2002 *J. Catal.* **207** 15
- [9] Hassan M, Amna S T, Yang O B 2012 *Ceram. Int.* **38** 5925
- [10] Shi H X, Zhang T Y, An T C 2012 *J. Colloid Interface Sci.* **380** 121
- [11] Hou Q Y, Jin Y J, Ying C 2012 *Mod. Phys. Lett. B* **27** 126
- [12] Bian L, Song M X, Zhou T L, Zhao X Y, Dai Q 2009 *J. Rar. Ear.* **27** 461
- [13] Gao P, Wu J, Liu Q J, Zhou W F 2011 *Chin. Phys. B* **19** 7103
- [14] Hou T H 2006 *Ph. D. Dissertation* (Chengdu: Sichuan University) p51–p52 (in Chinese) [侯廷红 2006 博士学位论文(成都: 四川大学) 第51—52页]
- [15] Chiou W H, Juang R S 2007 *J. Hazard. Mater* **49** 1
- [16] Ska K Z 2001 *J. Thin Solid Films* **391** 229
- [17] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J 2002 *J. Phys. Cond. Matt.* **14** 2717
- [18] Marlo M 2000 *J. Phys. Rev. B* **62** 2899
- [19] Yanfa Y, AL-Jassim M M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 085204
- [20] Burdett J K, Hughbanks T, Miller G J, Richardson J W, Smith J V 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 3639
- [21] Cui X Y, Medvedeva J E, Delley B, Freeman A J, Newman N, Stampf C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **E 95** 25604
- [22] Mulliken R S 2013 *J. Chem. Phys.* **23** 1833
- [23] Perdew J P, Mel L 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1884
- [24] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 1998 *Semiconductor Physics* (Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press) p98, 123 (in Chinese)[刘恩科, 朱秉升, 罗晋生, 1998, 半导体物理学(西安: 西安交通大学出版社) 第98, 123页]
- [25] Lu J G, Fujita S, Kawaharamura T T, Nishinaka H, Kamada Y, Ohshima T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 262107
- [26] Gu X Q, Zhu L P, Ye Z Z, Ma Q B, He H P, Zhang Y Z, Zhao B H 2008 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92** 343

# First-principle study on the effect of high Pr doping on the optical band gap and absorption spectra of TiO<sub>2</sub>\*

Mao Fei Hou Qing-Yu<sup>†</sup> Zhao Chun-Wang Guo Shao-Qiang

(College of Sciences, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot, 010051 China)

( Received 22 October 2013; revised manuscript received 23 November 2013 )

## Abstract

Nowadays, the studies on band gap and absorption spectrum of TiO<sub>2</sub> doped with Pr lead to opposite conclusions. Two experimental results about red-shift and blue-shift are reported in the literature. We have set up models for pure TiO<sub>2</sub> and different doping concentrations of Pr-doped TiO<sub>2</sub> to calculate the electronic structure and absorption spectrum based on the first-principle plane-wave ultrasoft pseudopotential in terms of the density functional theory (DFT) to solve the above problem. Results indicate that under the condition of heavy doping Pr, compared with the pure TiO<sub>2</sub>, as the Pr concentration increases the atomic charge of the doped system reduces and the total energy of the doped system becomes higher, and its formation energy will be greater. This makes the stability decline, the band gap narrowed, the absorption spectrum red-shift, and the absorption strength more significant. The results of the calculation is in agreement with the experimental data.

**Keywords:** Pr heavy doped TiO<sub>2</sub>, first-principles, electronic structure, absorption spectrum

**PACS:** 71.15.Mb, 72.20.Ee

**DOI:** [10.7498/aps.63.057103](https://doi.org/10.7498/aps.63.057103)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61366008, 51261017), the “Spring Sunshine” Plan Funding Ministry of Education, and the College Science Research Project of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant No. NJZZ13099).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [by0501119@126.com](mailto:by0501119@126.com)