

N/Cu 共掺杂锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  第一性原理研究

杨军 苗仁德 章曦

First-principles study of N/Cu co-doped anatase  $\text{TiO}_2$

Yang Jun Miao Ren-De Zhang Xi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 047101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.047101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.047101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I4>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

MoSi<sub>2</sub> 薄膜电子性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic properties of MoSi<sub>2</sub> thin films

物理学报.2015, 64(4): 047102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.047102>

金属 Fe 与间隙 H 原子相互作用的密度泛函研究

First principles investigation of interaction between interstitial hydrogen atom and Fe metal

物理学报.2014, 63(22): 227101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.227101>

应力对硅烯上锂吸附的影响

Effect of strain on Li adsorption on silicene

物理学报.2014, 63(21): 217101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.217101>

Ti 掺杂 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 纳米线的电子结构与 NO<sub>2</sub> 敏感性能的第一性原理研究

First-principles study of the electronic structure and NO<sub>2</sub>-sensing properties of Ti-doped W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> nanowire

物理学报.2014, 63(20): 207101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207101>

杂质 S 对 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面结合影响的第一性原理研究

First-principles study of the effect of S impurity on the adhesion of Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface

物理学报.2014, 63(18): 187101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.187101>

N/Cu共掺杂锐钛矿型TiO<sub>2</sub>第一性原理研究\*

杨军† 苗仁德 章曦

(解放军理工大学理学院, 南京 211101)

(2014年8月15日收到; 2014年9月14日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势法, 采用局域自旋密度近似加Hubbard  $U$  值方法研究了纯锐钛矿型TiO<sub>2</sub>, N, Cu单掺杂TiO<sub>2</sub>及N/Cu共掺杂TiO<sub>2</sub>的晶体结构、电子结构和光学性质. 研究表明, 掺杂后晶格发生相应畸变, 晶格常数变大. N和Cu的掺杂在TiO<sub>2</sub>禁带中引入杂质能级, 禁带宽度发生相应改变. 对于N掺杂TiO<sub>2</sub>禁带宽度减小较弱, 而Cu掺杂和N/Cu共掺TiO<sub>2</sub>禁带宽度显著降低, 导致吸收光谱明显红移, 光学催化性增强, 有利于实际应用.

**关键词:** 密度泛函理论, N/Cu共掺杂, 杂质能级, 光学催化性

**PACS:** 71.15.Mb, 31.15.A-, 71.15.Dx

**DOI:** 10.7498/aps.64.047101

## 1 引言

自然界中纯TiO<sub>2</sub>有三种晶相, 分别是金红石相、锐钛矿相和板钛矿相. 锐钛矿相TiO<sub>2</sub>由于在光学催化、电子器件和传感器等方面的广泛应用越来越受到人们的关注<sup>[1-5]</sup>. 作为一种性能优异的半导体光催化剂, 锐钛矿相TiO<sub>2</sub>具有良好的化学稳定性, 而且低成本、制备简单和无毒害性, 从而引起了广大科研工作者的兴趣. 由于锐钛矿相TiO<sub>2</sub>禁带宽度大约为3.2 eV, 所以只能在紫外波段实现强吸收, 而紫外波段能量大约只占太阳光总能量的4%, 从而限制了其利用效率. 因此, 如何提高其在更宽的光谱范围内吸收是锐钛矿相TiO<sub>2</sub>走向实际应用需要解决的迫切问题. 研究表明, 对锐钛矿相TiO<sub>2</sub>进行掺杂改性是一种有效的方法<sup>[6-10]</sup>. 2001年, 日本科学家Asahi等报道了N掺杂的TiO<sub>2</sub>具有可见光活性, 随即引起了人们的广泛兴趣. 实验已证明S掺杂可以使禁带宽度减小<sup>[11]</sup>, 除此之外, 还可以掺杂其他非金属原子B, C, F等, 除了掺杂非金属, 也可以掺杂金属原子, 如Fe, Co, Au, Nd等. 但单一原子掺杂后排斥作用较强, 实验中很难掺入

较高浓度的原子, 而且单掺杂情况下掺杂原子容易形成电子-空穴的复合中心<sup>[12]</sup>. 所以可以考虑利用金属离子和非金属离子进行共掺. 对于单极性宽禁带半导体材料, 有理论工作预测通过多元素共掺杂可进一步提高材料的光电性质<sup>[13,14]</sup>, 如Zr和C共掺<sup>[15]</sup>, Mo和N共掺TiO<sub>2</sub><sup>[16]</sup>都能很明显地降低体系带隙, 提高可见光的吸收系数. 对于Cu掺杂TiO<sub>2</sub>, 已有实验研究其光催化降解<sup>[17]</sup>, 发现采用吸附-煅烧法的单纯Cu掺杂可使TiO<sub>2</sub>吸收带边红移. 目前实验上对N/Cu共掺杂TiO<sub>2</sub>研究较少, 实验也有一定困难. 因此, 通过计算给出相关结果并预测该体系的相关性能具有明显的优势. 因此, 本文采用第一性原理进行计算, 方法是利用基于密度泛函理论下平面波超软赝势方法计算纯锐钛矿相TiO<sub>2</sub>, N和Cu单掺杂和N/Cu共掺杂TiO<sub>2</sub>的电子结构和光学性质, 以为实验和实际应用提供一定的理论基础.

## 2 理论模型和计算方法

锐钛矿相TiO<sub>2</sub>的空间点群为 $I41/amd$ , 属于正方晶系结构. 在锐钛矿相TiO<sub>2</sub>的结构中,

\* 总参谋部信息化部通信指挥装备军内科研基金(批准号: KYLYZXJK140002)和解放军理工大学预研基金(批准号: 20110502)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hfeiau@163.com

每个Ti<sup>4+</sup>离子位于6个O<sup>2-</sup>形成的八面体中心,配位数为6, O<sup>2-</sup>的配位数为3, 每个晶胞包含4个Ti原子和8个O原子. 4个TiO<sub>2</sub>单元构成一个晶胞. 实验测得的晶格常数为 $a = b = 0.3782$  nm,  $c = 0.9502$  nm<sup>[18]</sup>, 如图1所示. 计算采用 $2 \times 2 \times 2$ 的TiO<sub>2</sub>超晶胞, 结构中利用Cu取代Ti建立Ti<sub>31</sub>CuO<sub>64</sub>超胞, 利用N取代O建立Ti<sub>32</sub>O<sub>63</sub>N超胞, 利用N和Cu同时取代Ti和O建立Ti<sub>31</sub>CuO<sub>63</sub>N超晶胞, 原子个数为96. 这样做的目的是为了减小边界效应的影响. 掺杂后形成TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>, Ti<sub>1-y</sub>Cu<sub>y</sub>O<sub>2</sub>和Ti<sub>1-y</sub>Cu<sub>y</sub>O<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>, 其中 $x = 0.015625$ ,  $y = 0.03125$ , 实验上也有相似成分的掺杂浓度<sup>[16,19]</sup>.

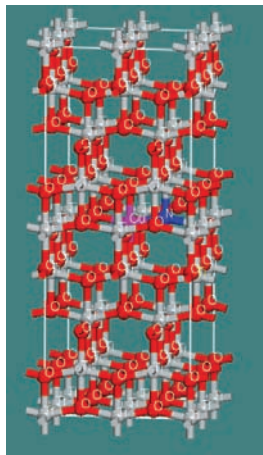


图1 (网刊彩色) 锐钛矿相TiO<sub>2</sub>的超晶胞 $2 \times 2 \times 2$ 结构示意图, 中间所示位置Ti离子和O离子分别被Cu离子和N离子取代

本文计算采用基于密度泛函理论的CASTEP软件包, 交换关联能采用局域自旋密度近似(LSDA), 电子和离子的相互作用采用超软赝势, 能量收敛标准设为 $1.6 \times 10^{-6}$  eV/atom, 平面波截止能设为400 eV, *K*点在第一布里渊区Monkhorst-Pack积分网格采用 $4 \times 4 \times 2$ , 作用在每个原子上的力不超过0.03 eV/nm, 内应力不大于0.05 GPa. 在模型的结构优化中, 计算时先对超晶胞进行结构优化, 采用Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shann (BFGS)算法. 计算采用的价电子为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>, N 2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>, Cu 3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup>.

### 3 计算结果与讨论

#### 3.1 结构优化

表1为采用LSDA+BFGS方法进行几何优化得到的晶胞几何参数, 为便于比较, 超胞的结果已经换算成单胞. 从表1可以看出, 计算结果与实验和其他计算结果符合得很好, 与实验误差在1%左右, 说明计算方法是可靠的, 可以进行其他性质的计算. 可以看出, 掺杂后的晶胞体积相比纯的锐钛矿相TiO<sub>2</sub>稍有增大, 原因是掺杂原子一定程度上破坏晶格周期性, 造成晶格畸变, 导致键长变长, 例如Ti—O键长从1.963 Å增加到掺杂后Ti—N键的2.023 Å.

表1 几何优化纯锐钛矿相TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>, Ti<sub>1-y</sub>Cu<sub>y</sub>O<sub>2</sub>和Ti<sub>1-y</sub>Cu<sub>y</sub>O<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>结构参数

结构参数	TiO <sub>2</sub>			TiO <sub>2-x</sub> N <sub>x</sub>		Ti <sub>1-y</sub> Cu <sub>y</sub> O <sub>2</sub>	Ti <sub>1-y</sub> Cu <sub>y</sub> O <sub>2-x</sub> N <sub>x</sub>
	计算值	实验值	其他理论 <sup>[20]</sup>	计算值	其他理论 <sup>[21]</sup>	计算值	计算值
<i>a</i> /nm	0.3743	0.3782 <sup>[18]</sup>	0.3763	0.3741	0.3834	0.3796	0.3739
<i>b</i> /nm	0.3744	—	—	0.3751	—	0.3794	0.3742
<i>c</i> /nm	0.9464	0.9502 <sup>[18]</sup>	0.9851	0.9472	0.9631	0.9731	0.9477
<i>c/a</i>	2.5284	2.5124 <sup>[18]</sup>	2.6179	2.5319	2.5122	2.5634	2.5346
<i>V</i> /nm <sup>3</sup>	0.1326	0.1359 <sup>[18]</sup>	0.1395	0.1329	0.1416	0.1364	0.1326

#### 3.2 能带结构分析

采用密度泛函理论计算TiO<sub>2</sub>的能隙时, 由于3d轨道电子的强关联性, 给第一性原理计算带来了一定的困难. 传统密度泛函理论是采用局域密度近似(LDA)<sup>[22]</sup>或广义梯度近似(GGA)<sup>[23]</sup>来处理交换关联能, 但给出正确的含强关联化合物的

电子结构较困难, 从而导致其他性质的研究难以开展. 采用LSDA加Hubbard *U*值的方法(LSDA + *U*)则可以较好地含有强关联体系的性质研究<sup>[24]</sup>, *U*值的作用是可以有效打开带隙. *U*值的设置使得3d电子能够克服电子之间的库仑排斥作用, 实际上是使轨道电子进行了重新排布, 使化合物电子结构组成重新达到新的基态. 研究发现,

Fermi 面附近的电子态对  $U$  值的变化比较敏感, 所以要获得合理带隙,  $U$  值必须大于一定值. 故本研究中, 为了探讨掺杂  $\text{TiO}_2$  形成的原子-电子层次的微观机理, 采用了 LSDA +  $U$  来计算掺杂体系的电子结构、化学键合和相关性质, 计算结果与实验结果符合较好. 图 2 是采用 LSDA+ $U$  方法计算得到的  $\text{TiO}_2$  带隙  $E_{\text{gap}}$  与  $U$  值的关系. 图 2 显示, 如果不考虑  $U$  值则带隙大约为 2.25 eV, 与实验得到带隙 (约 3.23 eV) 差距比较大. 但当采用 LSDA+ $U$  方法且取  $U = 9.0$  eV 时, 计算得到的带隙为 3.254 eV, 与实际带隙非常接近, 说明采用 LSDA +  $U$  方法计算该掺杂体系的电子结构是合理的. 本文的计算都采用  $U = 9.0$  eV. 徐金荣等<sup>[21]</sup> 采用 GGA +  $U$  方法计算得到  $\text{TiO}_2$  带隙为 3.256 eV 时的  $U = 7.0$  eV, 这主要是 LDA 和 GGA 计算方法的差异造成的. 但相同的是这两种方法如果不加  $U$  都在不同程度上低估了带隙, 这是电子的强关联性造成的. 其实第一性原理计算无论采用 LDA 和 GGA 都是一种近似方法, 因为量子力学能严格求解的只有氢原子, 其他体系都需要近似处理, 所以不同方法得到的结果有所差异, 一般情况下, 将计算结果与实验进行对比来验证其准确性.

表 2 是采用 LSDA+ $U$  方法计算得到的  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ ,  $\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$  和  $\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{2-x}\text{N}_x$  能带带隙大小. 从表 2 可以看出, 对于纯锐钛矿相  $\text{TiO}_2$ , 采用 LSDA+ $U$  方法计算得到的结果与实验非常接近, 误差低于 2%. 并且对于 N 掺杂的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  计算结果也与实验值比较接近, 这与先前的一些类似掺杂体系的计算结果大幅降低不同<sup>[25]</sup>. 原因是采用加 Hubbard  $U$  值能有效打开带隙, 可更

好地处理 d 轨道的电子强关联性. 由表 2 可以看出, 掺杂 N 元素后, 带隙稍微变小, 但对于掺 Cu 和 N/Cu 共掺杂的  $\text{TiO}_2$ , 其带隙从 3.282 eV 分别降低到 2.633 eV 和 2.901 eV, 降低程度非常明显. 主要原因是掺 Cu 和 N/Cu 共掺后禁带中出现与价带顶端十分接近的杂质能级, 杂质能级为浅受主杂质能级, 使得电子可以经过杂质能级跃迁至导带, 减少了电子跃迁所需能量, 导致禁带宽度减小, 在文献<sup>[25]</sup>中也发现了此现象. 从表 2 还可以看出, 对于单掺 Cu 的  $\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ , 直接采用 LDA 计算时得到的带隙是 0.124 eV, 对于 N/Cu 共掺杂的  $\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{2-x}\text{N}_x$ , 直接采用 LDA 方法计算时得到的带隙是 0.07 eV, 这显然与实验不符合. 这是 LDA 计算方法的限制, 而采用 LSDA+ $U$  方法可以克服这个问题. 例如对于 N/Cu 共掺杂的  $\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{2-x}\text{N}_x$ , 当  $U = 9.0$  eV 时得到的  $\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{2-x}\text{N}_x$  带隙是 2.901 eV, 与实验符合得比较好, 说明采用 Hubbard  $U$  值的方法确实能够正确描述该体系.

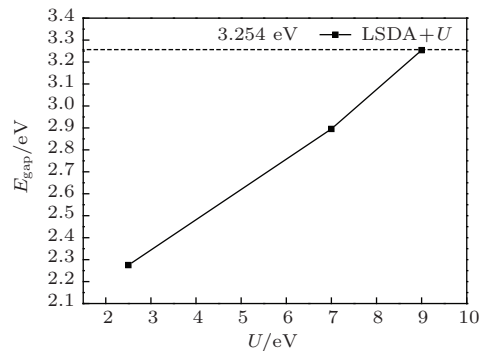


图 2 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  带隙  $E_{\text{gap}}$  与  $U$  值的关系

表 2 采用不同计算方法得到的锐钛矿相  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ ,  $\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$  和  $\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{2-x}\text{N}_x$  能带带隙

	$E_{\text{gap}}/\text{eV}$			
	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$	$\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$	$\text{Ti}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{2-x}\text{N}_x$
实验值	3.230 <sup>[25]</sup>	—	—	—
LDA	2.104	—	0.124	0.07
LSDA+ $U$ ( $U = 9.0$ eV)	3.282	3.263	2.633	2.901

### 3.3 态密度分析

图 3 给出了用 LSDA+ $U$  方法计算得到的  $\text{TiO}_2$  自旋分波态密度, 图中给出的是总分波态密度, 没有区分何种原子的贡献. 可以看出, 无论是自旋向上电子还是自旋向下电子, s 轨道对导带和价带都

没有明显贡献, 价带主要由 p 轨道和 d 轨道贡献, 其中 d 轨道贡献尤为明显, 而导带则基本上由 d 轨道形成. 对材料中的各元素的态密度分析发现, 对于纯  $\text{TiO}_2$  (见图 4 和图 5), 价带主要由 O 离子的 p 轨道和 Ti 离子的 d 轨道构成, 而导带则基本由 Ti 离子 d 轨道构成, O 离子的 s 轨道贡献很小.

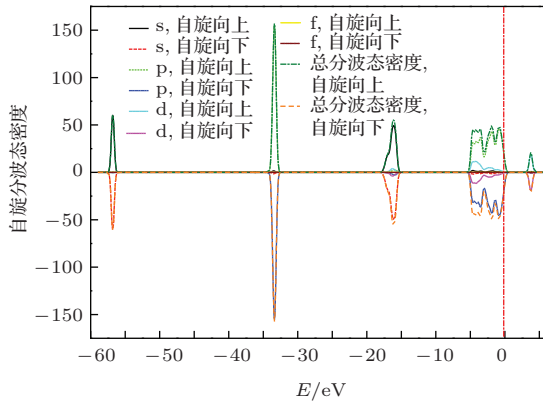


图3 (网刊彩色) 采用 LSDA 方法计算得到的锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 自旋分波态密度

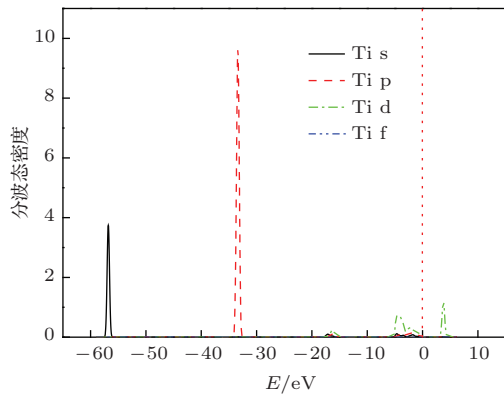


图4 (网刊彩色) 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 中 Ti 原子分波态密度

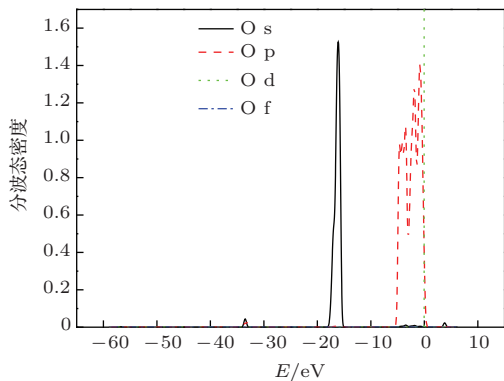


图5 (网刊彩色) 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 中 O 原子分波态密度

对于 N/Cu 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 体系, 从图 6 和图 7 可以看出, 价带主要由 N 离子和 Cu 离子的 p 轨道和 d 轨道贡献, 其中主要是由 p 轨道贡献的. 但是它们对导带没有贡献, 在掺杂体系中导带仍然由 Ti 离子的 d 轨道贡献. 从图 6 可以看出, 对于掺杂的 Cu 离子, 其 p 轨道在 -5 eV 和 f 轨道在 -13 eV 附近有高占据态, 对于掺杂的 N 离子, 其 s 轨道在 -13 eV 附近有高占据态, 而 p 轨道在 Fermi 附近有高占据态.

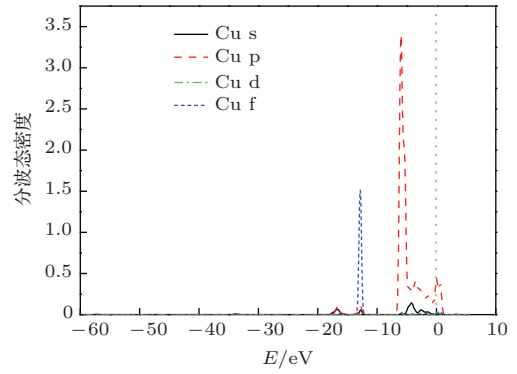


图6 (网刊彩色) Ti<sub>1-y</sub>Cu<sub>y</sub>O<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> 中 Cu 的分波态密度

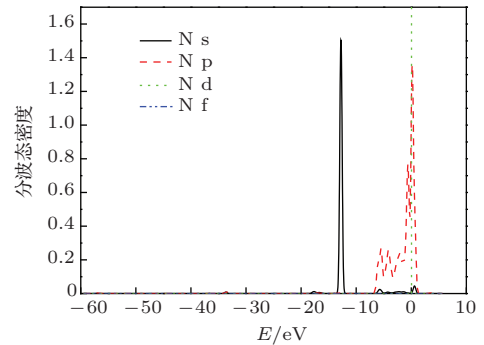


图7 (网刊彩色) Ti<sub>1-y</sub>Cu<sub>y</sub>O<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> 中 N 的分波态密度

### 3.4 光学吸收率和反射率分析

图 8 给出了锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 及其他掺杂成分的光学吸收率. 从图 8 可以看出, 对于未掺杂的 TiO<sub>2</sub>, 其吸收主要分布在 100—400 nm 之间, 且分双峰吸收, 波峰吸收波长分别在 150 和 250 nm 左右, 可见纯 TiO<sub>2</sub> 可见光范围内很难获得高吸收率, 这给 TiO<sub>2</sub> 的光催化的实际应用带来困难. 所以, 需要通过掺杂的方法进行改性, 调整带宽, 改变吸收峰的位置, 使之能在可见光范围内实现高吸收率. 从图 8 还可以看出, 掺杂 N, Cu 和 N/Cu 共掺后, 双峰吸收过度为近似单峰吸收, 且峰值都有较大幅度的向右移动, 这说明掺杂后带隙变小, 吸收波长变大, 靠近可见光, 有利于实际应用. N/Cu 共掺可以有效改变材料在 Fermi 面附近的电子结构, 表现为其吸收率在红外甚至更长波长处不再为零, 这有利于 TiO<sub>2</sub> 在可见光波段进行光催化等应用. 对于金属和非金属双掺系统, 有研究发现, 掺杂后材料表现出显著的半导体特性, 有利于成为电子或空穴的俘获中心, 减少电子和空穴的复合, 提高量子产量, 表现出明显的协同效应.

图 9 给出了 TiO<sub>2</sub> 及其掺杂成分的光学反射率. 从图 9 可以看出, 纯锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 同样呈现双峰

反射, 掺杂后的体系反射率的峰值明显右移. 在紫外波段, 掺杂后的体系反射率比纯TiO<sub>2</sub>要低, 这更有利于其光催化效应. 对于N, Cu单独掺杂及N/Cu共掺体系, 其反射率在红外等长波段要高于纯锐钛矿相TiO<sub>2</sub>. 其原因可能来自于以下两个方面: 一是掺杂导致晶体无序度增加, 而材料对红外光的吸收对于晶体结构是敏感的, 无序导致反射增强; 二是掺杂导致键合发生改变, 影响反射率.

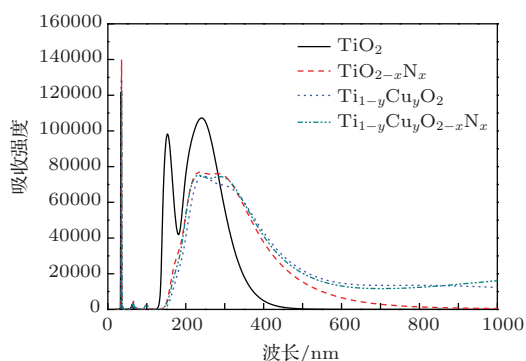


图8 (网刊彩色) 锐钛矿相TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>, Ti<sub>1-y</sub>Cu<sub>y</sub>O<sub>2</sub>和Ti<sub>1-y</sub>Cu<sub>y</sub>O<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>光学吸收率

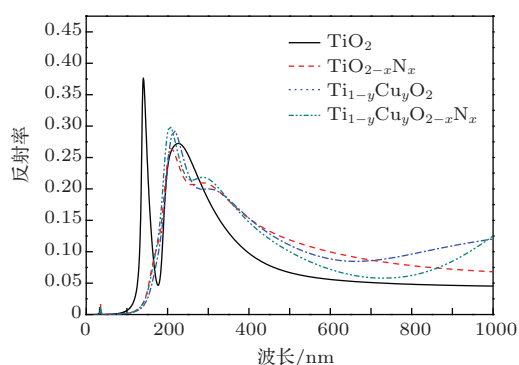


图9 (网刊彩色) 锐钛矿相TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>, Ti<sub>1-y</sub>Cu<sub>y</sub>O<sub>2</sub>和Ti<sub>1-y</sub>Cu<sub>y</sub>O<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>光学反射率

## 4 结 论

本文采用第一性原理平面波超软赝势法, 考虑到d轨道电子的强关联性, 利用LSDA加Hubbard *U*值方法研究了纯锐钛矿相TiO<sub>2</sub>, N和Cu分别单独掺杂及N/Cu共掺杂TiO<sub>2</sub>的晶体结构、电子结构和光学性质. 研究发现, 掺杂导致晶格发生相应畸变, 晶格常数变大. 通过态密度分析发现, 体系价带主要由O离子的p轨道和Ti离子的d轨道构成, 而导带则基本由Ti离子的d轨道构成, O离子的s轨道贡献很小. 对于N/Cu共掺杂的TiO<sub>2</sub>体系, N和Cu的p轨道对价带贡献较大, 导带仍然由Ti的d轨道贡献. 对于N单独掺杂的TiO<sub>2</sub>, 禁带宽度减小较弱, 而掺杂Cu或N/Cu共掺的TiO<sub>2</sub>, 禁带宽度

显著降低, 原因是N/Cu共掺杂后在TiO<sub>2</sub>禁带中引入杂质能级, 导致吸收光谱明显红移, 光学催化性增强, 有利于实际应用.

## 参考文献

- [1] Vayssieres L, Persson C, Guo J H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 183101
- [2] Peng L P, Xia Z C, Yang C Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 127104 (in Chinese) [彭丽萍, 夏正才, 杨昌权 2012 物理学报 **61** 127104]
- [3] Wu D, Long M 2011 *Surf. Coat. Technol.* **206** 1175
- [4] Farbod M, Khademalrasool M 2011 *Powder Technol.* **214** 344
- [5] Huang J H, Wong M S 2011 *Thin Solid Films* **520** 1379
- [6] Yang K S, Dai Y, Huang B B, Han S H 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 24011
- [7] Lai Y K, Huang J Y, Zhang H F, Subramaniam V P, Tang Y X, Gong D G, Sundar L, Sun L, Chen Z, Lin C J 2010 *J. Hazard. Mater.* **184** 855
- [8] Lu J B, Dai Y, Guo M, Yu L, Lai K R, Huang B B 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 102114
- [9] Yang K S, Dai Y, Huang B B, Whangbo M H 2008 *Chem. Mater.* **20** 6528
- [10] Yang K S, Dai Y, Huang B B 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 12086
- [11] Umabayashi T, Tamaki T, Ttoh H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 454
- [12] Xu L 2010 *Ph. D. Dissertation* (Wuhan: Huazhong University of Science and Technology) p66 (in Chinese) [徐凌 2010 博士学位论文 (武汉: 华中科技大学) 第66页]
- [13] Yamamoto T, Yoshida H K 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 166
- [14] Yamamoto T, Katayama Y H 2001 *Physica B* **302-303** 155
- [15] Liu G, Li D H, Zhang R 2011 *Chin. J. Struct. Chem.* **30** 1115
- [16] Liu H L, Lu Z H, Yue L, Liu J, Gan Z H, Shu C, Zhang T, Shi J, Xiong R 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 9355
- [17] Paola A D, Garcia-Lopez E, Ikeda S 2002 *Catal. Today* **75** 87
- [18] Burdett J K, Hughbandks T, Miller G J 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 3639
- [19] Ma Y F, Zhang J L, Tian B Z, Chen F, Wang L Z 2010 *J. Hazard. Mater.* **182** 386
- [20] Fuiishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [21] Xu J R, Wang Y, Zhu X F, Li P, Zhang L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 207103 (in Chinese) [徐金荣, 王影, 朱兴凤, 李平, 张莉 2012 物理学报 **61** 207103]
- [22] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [24] Georges A, Kotliar G, Krauth W 1996 *Rev. Mod. Phys.* **68** 13
- [25] Wu G H, Zheng S K, Liu L, Jia C J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 223101 (in Chinese) [吴国浩, 郑树凯, 刘磊, 贾长江 2012 物理学报 **61** 223101]

# First-principles study of N/Cu co-doped anatase TiO<sub>2</sub>\*

Yang Jun<sup>†</sup> Miao Ren-De Zhang Xi

(Institute of Sciences, PLA University of Science and Technology, Nanjing 211101, China)

( Received 15 August 2014; revised manuscript received 14 September 2014 )

## Abstract

Using the first-principles plane-wave ultra-soft pseudo-potential method based on the density functional theory, the structures, electronic-structures and optical properties of pure anatase TiO<sub>2</sub>, N (Cu) doped TiO<sub>2</sub>, and N/Cu co-doped TiO<sub>2</sub> crystal are studied by the local-spin density approximation plus Hubbard  $U$  method. It is shown that the lattice constants become larger because of the lattice distortion caused by doping. Impurity levels in the band gap of TiO<sub>2</sub> are introduced by N and Cu doping, and the forbidden band width is correspondingly changed. For N doped TiO<sub>2</sub>, the reduction of the band gap is weak, while the N/Cu co-doped TiO<sub>2</sub> band gap decreases remarkably. It leads to a red shift of visible absorption spectrum and enhances optical catalysis. The effect is useful for the practical application of photo-catalytic.

**Keywords:** density functional theory, N/Cu co-doped, impurity level, optical catalysis

**PACS:** 71.15.Mb, 31.15.A-, 71.15.Dx

**DOI:** [10.7498/aps.64.047101](https://doi.org/10.7498/aps.64.047101)

---

\* Project supported by the Military Research of Command and Communication Equipment, the Ministry of Information of General Staff Department, China (Grant No. KYLYZXJK140002) and the Pre-Research Foundation of PLA University of Science and Technology, China (Grant No. 20110502).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [hfeiau@163.com](mailto:hfeiau@163.com)