

过渡金属掺杂钛酸纳米管的电子结构和光学性质研究^{*}

乐伶俐 马新国[†] 唐 豪 王 扬 李 翔 江建军

(华中科技大学电子科学与技术系, 武汉 430074)

(2009 年 4 月 29 日收到; 2009 年 6 月 24 日收到修改稿)

采用平面波超软赝势方法计算了过渡金属(TM) (Fe, Co 或者 Ru) 掺杂钛酸纳米管的电子结构及光学性质. 对 TM 取代钛酸纳米管层间间隙位 H^+ 的几何结构进行优化, 发现掺杂对几何结构的影响较大, 其中 Co 或者 Ru 掺杂的形成能均较低. 此外, 掺杂的 TM 与周围的 O 原子成键, 有形成固熔体的趋势. 掺杂后的能带结构分析表明: Fe, Co 或者 Ru 掺杂导致钛酸纳米管禁带宽度减小并且于禁带中引入了新的能级, 这主要归因于 $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ 及 $a_{1g}(d_z)$ 态的出现; 部分杂质能级处于半填充状态, 成为空穴的俘获中心, 减少电子和空穴的复合; 掺杂后, 价带顶向低能方向移动, 使价带中形成的空穴氧化性更强. 最后, 掺杂的钛酸盐纳米管的吸收光谱显示, Ru 掺杂的钛酸纳米管导致其在可见光范围内有更强的吸收.

关键词: 钛酸盐纳米管, 掺杂, 光学性质, 第一性原理

PACC: 7840, 7155, 7115A, 7125

1. 引言

TiO_2 是一种重要的宽禁带半导体材料, 具有优异的光电和光催化性能, 使其在光催化技术^[1,2]和染料敏化太阳能电池^[3,4]等领域被广泛研究和应用. 由于 TiO_2 基纳米管比纳米粉和纳米膜具有更大的比表面积和更高的表面能, 可望在这些应用领域具有更优良的性质. TiO_2 基纳米管的种类很多, 如由极小的晶粒或沿锐钛矿型 (001) 纳米片卷曲组成 TiO_2 纳米管、钇铁矿型纳米管和钛酸纳米管 (titanate nanotubes, 简称 TNTs) 等. 由于 TNTs 采用水热法和溶胶-凝胶法^[5-9]等方法制备简单、成本低廉, 而且 TNTs 属于层状结构, 易于掺杂金属离子而形成钛酸盐纳米管, 因此受到人们的广泛关注.

实验表明, TNTs 的带隙宽度约为 3.3 eV, 只能吸收紫外光, 因此需要通过各种改性方法来拓宽其光谱的响应范围, 如敏化^[6]、掺杂^[7-9]等. Sun 等^[8]成功制备了过渡金属(TM)掺杂的 TNTs, 但掺杂并没有改变其晶格结构, 然而 Co^{2+} , Cu^{2+} 及 Ni^{2+} 掺杂

导致在可见光区显示出强的吸收带. Song 等^[9]也制备了不同 TM 掺杂的 TNTs, 发现它们降解亚甲基蓝的光催化活性很不相同. 文献 [7—9] 中的实验结果均显示 TM 取代了 TNTs 层间的 Na^+ 或 H^+ , 而并非取代钛酸晶格中的 Ti^{4+} 离子, 这与以往研究的 TM 掺杂 TiO_2 中金属离子取代 Ti^{4+} 进入 TiO_2 晶格的情形完全不同.

尽管实验研究发现 TM 掺杂对 TNTs 的吸收光谱都有一定的影响, 但是由于样品制备采用的工艺流程和实验条件各不相同, 影响 TNTs 光催化性能的因素又极其复杂, 从而导致人们目前对掺杂机理仍然不是很清楚. 采用第一性原理的平面波超软赝势方法可以克服实验中的各种不利因素, 有利于研究掺杂对电子结构和光学性质的影响. 近年来一些研究者已经开展了这方面的研究工作^[10,11]. Xu 等^[12,13]采用相同的方法研究了 Fe 元素掺杂 TNTs 导致的吸收光谱红移现象, 可是对其结果并未给出具体解释. Wu 等^[14]将 Co 元素掺入 TNTs, 证实了其在室温下具有铁磁性, 但对其光学性质并没有研究. 可见, 前期人们对 TM 掺杂 TNTs 体系的理论研

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 50371029) 和国家大学生创新性实验计划 (批准号: 0109185010) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: maxg2008@yahoo.cn

究还不充分.为了说明 TM 掺杂对 INTs在光催化性能方面的影响以及改性机理,本文采用同样的方法研究了 Fe, Co和 Ru元素掺杂 INTs的电子结构和光学性质.

2. 计算方法与物理模型

本文计算采用了基于密度泛函理论 (DFT)^[15] 的平面波超软赝势方法^[16],该方法已被广泛用于研究体相和表面原子几何结构及电子结构体系^[10, 11, 17, 18].在描述离子实与价电子之间的相互作用时,选取的价电子组态分别为 O: $2s^2 2p^4$, Ti: $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$, Fe: $3d^6 4s^2$, Co: $3d^7 4s^2$, Ru: $4s^2 4p^6 4d^7 5s^1$,其他轨道电子视为芯电子进行计算.交换关联能采用广义梯度近似 (GGA) 中 PBE 方案^[19],平面波截断能均取 300 eV.自洽场运算中,应用了 Pulay 密度混合法,自洽精度设为每个原子能量收敛至 2.0×10^{-6} eV.结构优化采用了 BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) 算法^[20],每个原子能量收敛至 1.0×10^{-5} eV,原子受力不超过 0.5 eV/nm.本文所有的计算工作采用 CASTEP 软件^[21] 完成.

钛酸纳米管 ($H_2 Ti_3 O_7$) 属单斜晶系,空间群为 $P2_1/M$,每个晶胞中包含 2 个 $H_2 Ti_3 O_7$ 分子.对于 TM 掺杂 TiO_2 晶体,实验发现金属离子容易取代 Ti^{4+} 原子^[22],然而实验发现,在具有层状结构的 INTs 中, TM 离子更容易掺杂至 $Ti_3 O_7$ 层间,取代部分的 H^+ ^[7-9].为此,本文中的掺杂模型主要考虑了 TM 取代 H^+ 的情况,其分子式分别为 $FeHTi_3 O_{14}$, $CoHTi_3 O_{14}$ 和 $RuHTi_3 O_{14}$.钛酸盐纳米管的直径较大,不可能对包含数千个原子的体系整体进行计算.为了节省计算资源且不影响对计算结果的判断,选取钛酸盐层状几何结构晶胞 (如图 1 所示) 来近似考虑它们的性质.

3. 结果与分析

3.1. 几何结构

首先对 INTs($H_2 Ti_3 O_7$) 的层状结构进行几何优化,获得的晶胞参数为 $a = 0.8998$ nm, $b = 0.3764$ nm, $c = 0.9545$ nm, $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 102.654^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; $V = 0.3154$ nm³,与 Zhang 等^[23] 的研究结果相

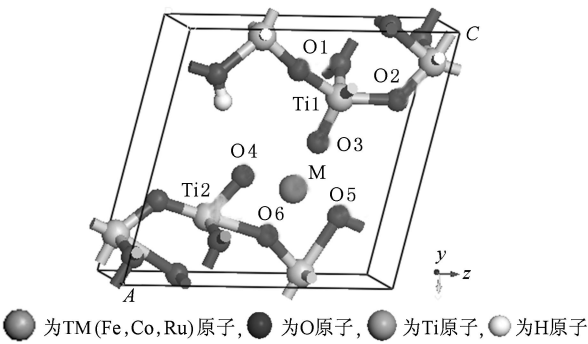


图 1 具有层状几何结构的钛酸盐纳米管 (TMHTi₃O₁₄) 晶胞

近. TM 掺杂 INTs对体系的稳定性有相当大的影响.为了比较三种 TM 掺杂 INTs后的结构稳定性,计算了杂质形成能.形成能定义为

$$E_f = E_{T,d} - E_{T,u} - \mu_M + 3\mu_H, \tag{1}$$

其中 $E_{T,d}$ 为掺杂体系总能, $E_{T,u}$ 为未掺杂体系总能, μ_M, μ_H 分别为掺杂金属化学势和 H 原子的化学势.为了获得有意义的结果,对 $E_{T,d}$ 和 $E_{T,u}$ 的计算均采用了相同计算参数. TM 离子取代 INTs 中的 H^+ ,发生的化学反应为: $TM^{n+} + 2H_2 Ti_3 O_7 \rightarrow TMH_{4-n} Ti_3 O_7 + nH^+$,属于还原性气氛.因 μ_M 不能高于 TM 原子的化学势 $\mu_{M[bulk]}$,在还原性气氛下生长的钛酸盐纳米管满足上限 $\mu_M^{max} = \mu_{M[bulk]}$.为此,在计算 μ_M 时,选取 Fe, Co 和 Ru 的体相结构,其空间群分别为 $M-3M, P6_3/MMC, P6_3/MMC$.将两个氢原子置入一个 1 nm³ 的立方真空晶胞中,优化后键长为 0.075 nm,其单点能为 -31.391 eV,该结果与其他理论计算的结果误差小于 2%^[24].根据 (1) 式和极端生长条件下的化学势,获得的 Co 和 Ru 掺杂 INTs 体系的形成能较低,分别为 -4.872 和 -5.213 eV,且二者形成能相差仅为 0.341 eV,因此可以认为 $CoHTi_3 O_{14}$ 与 $RuHTi_3 O_{14}$ 的稳定性相当.而 Fe 掺杂体系的形成能远高于其他两种情况,说明了 Fe 掺杂 INTs 体系较其他两种体系并不十分稳定.

TM 掺杂后,掺杂原子附近的几何结构发生了较大变化. TM 的引入使 TM 附近的 O 原子有向掺杂原子方向移动的趋势,这对于电子从 O 原子迁移到掺杂的 TM 原子上是有利的,这一点将在后面进行讨论.对比掺杂 TM 原子与周围 O 原子的键布居数,我们可以发现, TM 原子与周围 O 原子键布居数大致按 Fe, Co, Ru 的顺序逐渐减小.由于 Ru 的金属性最强,与周围 O 原子成键作用,其离子键成分较大,

因此键布居数较小. 而 Fe 金属性略大于 Co, 但由于其半径大于 Co, 因此与周围 O 原子成键时共价键成分较大, 即键布居数较大. TM 掺杂 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 后, 周围原子核外电子分布发生了较大改变. 三种 TM 分别掺杂后, 与 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 相比, O1, O2, O6 以及 Ti1, Ti2 的原子布居数发生相对较大的变化. 以 Ru 元素掺杂为例, O1, O2, O6 核外电量分别减少了 0.18, 0.11, 0.16, 而 Ti1 和 Ti2 核外电量则增加了 0.09 和 0.05, 且 Ru 原子核外电量比其他掺杂体系中掺杂原子的小 0.2—0.3 e 但总体表现出 TM 附近的 O 原子上多余的核外电荷向 Ti 原子及 TM 转移, 且以后者为主. 另外, 由于 Ru 的掺入, 使得 O3, O4 及 O3, O5 的距离分别缩短了 0.0848 和 0.0671 nm, 即组成 TiO_6 八面体的 O 原子位置发生较大改变. 这可以解释为由于 Ru 原子的引入, 使得附近的 TiO_6 八面体发生畸变, 导致其重心偏离 Ti^{4+} 离子, 因而产生磁偶极矩. Sato 等^[25]的研究表明, 由磁偶极矩产生的局域内建场有利于电子-空穴对的分离, 即抑制电子-空穴对的复合, 因此能显示出更好的光催化性能.

3.2. 电子结构

为了研究掺杂对 TNTs 电学性质的影响, 计算了掺杂前后 TNTs 的能带结构. 由于交换关联能采用 GGA, 使计算的禁带宽度小于实验值. 这里计算的 TNTs 禁带宽度理论值为 3.0 eV, 而实验测值为 3.3 eV, 为此采用“剪刀算符”修正其能带结构, 即导带向上平移 0.3 eV, 结果如图 2 所示. 图 2(a) 显示 TNTs 为间接带隙半导体, 导带底的 G 点到价带顶的 E 点的最小带隙为 3.3 eV. 图 2(b) 显示掺杂 Fe 原子的钛酸盐纳米管仍为间接带隙结构, 带隙为 G 点至 F 点的 2.9 eV. Co 或者 Ru 原子掺杂后的能带与之类似, 分别为 G 点至 F 点的 2.88 和 2.94 eV.

TM 掺杂后, 钛酸盐纳米管的禁带中出现新的杂质能级, 这使电子在带间更容易发生跃迁, 导致钛酸盐纳米管的光吸收范围由紫外区域扩展到可见光区域. 图 2(b)—(d) 的带隙内的费米能级附近存在几条范围很大的能级, 部分能级处于半填充状态, 成为空穴的捕获中心, 减少电子和空穴的复合. 在导带下方出现由掺杂离子导致的扩散态, 这使电子的有效质量减少, 有助于电子-空穴对迁移到半导体表面. 图 2 显示了掺杂 TM 体系的价带较未掺杂

体系有向低能方向移动的现象, 其中掺杂 Ru 体系最为明显, 这意味着掺杂 TM 体系比未掺杂体系有更强的氧化能力^[26]. Long 等^[27]研究发现在锐钛矿型 TiO_2 体系中掺杂碘原子同样会引起价带向低能方向移动的现象, 并指出这是由于非金属元素的阳离子掺杂要比阴离子掺杂具有更高的光催化活性.

图 3 给出了各体系的分态密度 (PDOS) 图. 从图 3(a) 中可以看出, 在 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 中, 费米能级附近的价带 (VB) 主要由 O 原子 2p 轨道组成, 导带 (CB) 主要由 Ti 原子 3d 轨道组成. 导带和价带中分别存在部分的 O 2p 和 Ti 3d 态, 这说明在 Ti—O 间存在部分的共价键作用. 从图 3(b) 可以看出, 对于 $\text{FeHTi}_3\text{O}_{14}$ 体系, -6.5—-1 eV 的电子态主要由 O 2p 态组成, 而 -1 eV 以上的电子态主要归因于 Ti 3d 和 Fe 3d 态. 根据晶体场理论^[28], Ti 原子与周围 6 个 O 原子相互作用, 形成近似正八面体场. 由于配位 O 的静电作用, 使中心 Ti 离子的 d 轨道分裂成两组, 一组能量较高, 用 $e_g (d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ 不可约表示, 另一组能量较低, 用 $t_g (d_{xy}, d_x, d_y)$ 不可约表示. 同样, 对于 Fe 与周围的 4 个 O 构成的近似平面正方形场, 由于配位 O 的静电作用, 使得 Fe 的 d 轨道发生分裂, 形成能量依次降低的 $b_{1g} (d_{x^2-y^2})$, $b_{2g} (d_{xy})$, $a_{1g} (d_{z^2})$, $e_g (d_{xz}, d_{yz})$ 等轨道. 由于 Fe 的 3d $b_{1g} (d_{x^2-y^2})$ 轨道与 Ti 3d $e_g (d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ 杂化, 使得组成导带底的 Ti 3d $e_g (d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ 态向低能方向移动. 同时, 由于 Fe 3d 与 O 2p 杂化, 使得价带中的 O 2p 峰 A 发生分裂, 一部分向低能方向移动, 与 Fe 3d $e_g (d_{xz}, d_{yz})$ 以及 Ti 3d $t_g (d_{xy}, d_x, d_y)$ 共同组成价带; 一部分向高能方向移动, 在费米能级处与 Fe 3d $b_{2g} (d_{xy})$ 共同组成杂质能级峰 B, 对应图 2(d) 中费米能级附近的杂质能级. 由于 Ti 3d $e_g (d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ 态向低能方向的移动程度大于部分 O 2p 态向低能方向的移动程度, 因此总体表现为禁带宽度减小. Fe 掺杂 TNTs 后, 各原子间轨道杂化可用图 4 来描述.

从图 3(c) 可以看出, 对于 $\text{CoHTi}_3\text{O}_{14}$ 体系, -6—-0.5 eV 的电子态主要由 O 2p 态组成, -0.5 eV 以上部分主要由 Ti 3d 和 Co 3d 态组成. 从图 3(d) 可以看出, 对于 $\text{RuHTi}_3\text{O}_{14}$, -7—-1.5 eV 的电子态主要由 O 2p 态组成, 而 -1.5 eV 以上部分主要由 Ti 3d 和 Ru 4d 态组成. 对比图 2 和 3 可以看出, 图 2(d) 中费米能级附近的能级由 Ru 原子的 4d 轨道能级提供, 其扩展范围约为 1.22 eV, 这远大于图 2(b), (c) 中的 Fe 3d 和 Co 3d 能级的扩展范

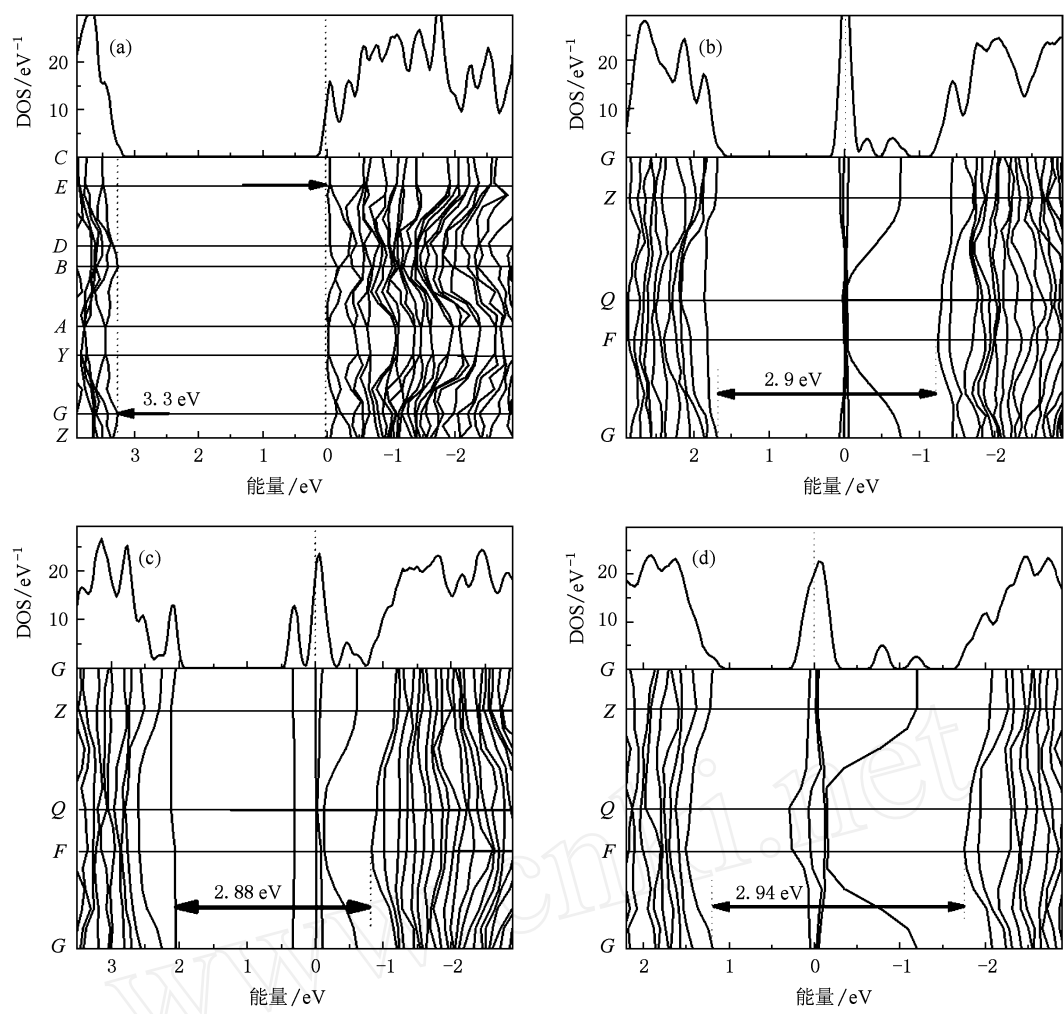


图 2 TM 掺杂 TNTs 的能带结构图和总态密度 DOS 图 (a) $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_7$, (b) $\text{FeHTi}_6\text{O}_{14}$, (c) $\text{CoHTi}_6\text{O}_{14}$, (d) $\text{RuHTi}_6\text{O}_{14}$

围 (分别为 0.74 和 0.60 eV). 这种大范围的 4d 能级可有效减小该能级上电子空穴对的有效质量, 使电子空穴对更有利于迁移至半导体表面. Ru 壳层的主量子数比 Fe, Co 的主量子数大是造成这种现象的主要原因. 随着金属离子主量子数的增大, 其半径也增大. 当配位 O 靠近中央离子时, 中央离子的半径愈大导致配位 O 对其的静电作用也愈强, 从而对其 d 轨道产生更大影响, 使得 d 轨道的分裂程度更加明显. 从图 3(d) 中可以看出, 在 -0.87 eV 处存在图 3(b), (c) 中没有的较为平坦的尖峰 C, 这主要是由 a_{1g} (d_{z^2}) 组成, 而其费米能级处的尖峰主要由 b_{2g} (d_{xy}) 组成. 从图 3(b), (c) 中可以看出, 由于过渡金属 d 轨道分裂程度较小, 使得 b_{2g} (d_{xy}) 与 a_{1g} (d_{z^2}) 并未明显分开, 而只存在费米能级处的尖峰. 这些差异可能导致 Ru 掺杂 TNTs 对可见光的吸收能力比 Fe 或 Co 掺杂 TNTs 更强. 为了证实这些观

点, 本文还分析了它们的光学性质.

3.3. 光学性质

杂质能级的出现和禁带宽度的改变对 TNTs 光吸收有重要影响. 为了进一步分析 TM 掺杂对 TNTs 可见光吸收的影响, 计算了 TNTs 及掺杂后的光学性质. 计算采用了多晶模型, 获得如图 5 所示的吸收光谱. 从图 5(a) 可以看出, TNTs 的吸收带边大约在 380 nm 附近, 而且吸收带边不是垂直变化的, 而是有一定的缓冲区, 这正是间接带隙半导体吸收边的线性特征. 对于 $\text{FeHTi}_6\text{O}_{14}$ 体系, 其吸收带边红移至 710 nm 附近 (如图 5(b) 所示), 且在可见光区域内, 即波长 400—780 nm 范围内存在明显的较强的光吸收现象, 这与文献 [12] 报道的结果一致. 对于 $\text{CoHTi}_6\text{O}_{14}$ 体系, 吸收带边相对于纯 TNTs 有明显红移, 但对于可见光的吸收强度却明显小于另外两种

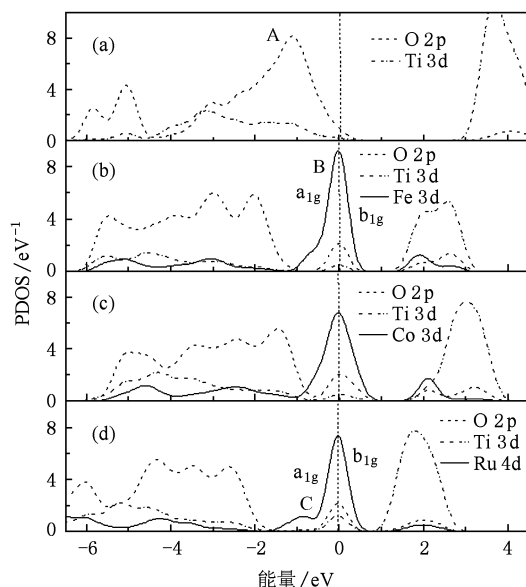


图 3 TM掺杂 TiNTs的分态密度 (PDOS)图 (a)未掺杂, (b) Fe掺杂, (c) Co掺杂, (d) Ru掺杂

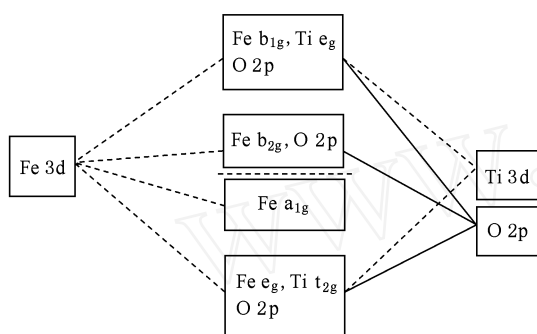


图 4 FeHTiO₁₄中各原子轨道杂化图

掺杂体系. 对于 RuHTiO₁₄体系, 其吸收带边延伸至 730 nm 附近, 尤其值得注意的是, 在波长 430—560 nm 范围对可见光具有最强的吸收能力, 这主要是因为 Ru 过渡金属离子的 $b_{2g}(d_{xy})$ 轨道及 $a_{1g}(d_{z^2})$ 轨道上的电子至导带的跃迁, 这与前面的电子态密度分析一致.

因此, 在 TiNTs 中掺入 Fe, Co 或者 Ru 可以减小其禁带宽度, 并且在禁带中引入新的能级, 使得电子跃迁所需的能量大大减小, 从而可以有效吸收可见光. 另外, 带隙窄化还可以使吸收边出现红移现象. 通过能带图及态密度图可以说明, 由于 TM 的 $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ 态与 Ti 3d $e_g(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ 态杂化使 Ti 3d

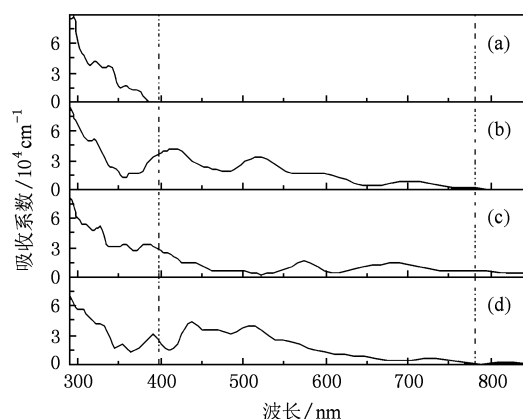


图 5 TM掺杂 TiNTs的光吸收谱 (a)未掺杂, (b) Fe掺杂, (c) Co掺杂, (d) Ru掺杂

态向低能方向移动, 且 Fe, Co 或者 Ru 价电子中的 $b_{2g}(d_{xy})$ 态与价带中的 O 2p 态杂化, 导致杂质能级的出现. 另外, $a_{1g}(d_{z^2})$ 态在费米能级附近下方引入的扩展能级提高了可见光的吸收范围和强度. 结果显示掺杂 Ru 体系比掺 Fe 或者 Co 体系对可见光具有更好的吸收效果.

4. 结 论

本文利用第一性原理计算了过渡金属 Fe, Co 和 Ru 掺杂 H_2TiO_7 的电子结构和光学性质. 对掺杂后的几何结构进行优化, 发现 Fe, Co 及 Ru 取代层间间隙位的 H 离子后, 对周围其他原子的几何结构影响较大. 负的形成能说明了掺杂的 TM 与周围的 O 成键, 源于成键作用减少的体系能量高于因几何畸变带来的应力能. 掺杂 TM 会减小 H_2TiO_7 禁带宽度且在禁带中引入新的杂质能级, 这主要是由 TM 价电子中的 $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ 态与导带的 Ti 3d $e_g(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ 态杂化以及 $b_{2g}(d_{xy})$ 态与价带的 O 2p 态杂化引起的. 同时还发现 $a_{1g}(d_{z^2})$ 态还将在费米能级附近下方引入较宽的杂质能级, 减小了电子的有效质量, 有利于电子空穴对迁移到半导体表面. 部分杂质能级处于半填充状态, 成为空穴的俘获中心, 减少电子和空穴的复合. 掺杂后, 价带顶向低能方向移动, 使价带中形成的空穴氧化性更强. 最后, 掺杂的钛酸盐纳米管的吸收光谱显示, Ru 掺杂 TiNTs 导致其在可见光范围内有更强的吸收.

[1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **37** 238

[2] Zhou F, Liang KM, Wang GL 2005 *Acta Phys Sin* **54** 2863 (in Chinese) [周 锋、梁开明、王国梁 2005 物理学报 **54** 2863]

[3] Huang S Y, Schlichthorl G, Nozik A J, Gratzel M, Frank A J 1997 *J. Phys Chem. B* **101** 2576

[4] Wang P, Zakeeruddin S M, Moser J E, Nazeeruddin M K, Sekiguchi T, Grätzel M 2003 *Nat Mater* **2** 402

[5] Wei M D, Konishi Y, Zhou H S, Sugihara H, Arakawa H 2006 *J. Electrochem. Soc* **153** 1232

[6] Bavykin D V, Lapkin A A, Plucinski P K, Murcianob L T, Friedricha J M, Walsh F C 2006 *Top Catal* **39** 3

[7] Ding X, Xu X G, Chen Q, Peng L M 2006 *Nanotechnology* **17** 5423

[8] Sun X M, Li Y D 2003 *Chem. Eur. J.* **9** 2229

[9] Song X C, Zheng Y F 2005 *Chin. J. Inorg. Chem.* **21** 1897

[10] Zhao Z Y, Liu Q J, Zhang J, Zhu Z Q 2007 *Acta Phys Sin* **56** 6592 (in Chinese) [赵宗彦、柳清菊、张 瑾、朱忠其 2007 物理学报 **56** 6592]

[11] Hou Q Y, Zhang Y, Zhang T 2008 *Acta Phys Sin* **57** 1862 (in Chinese) [侯清玉、张 跃、张 涛 2008 物理学报 **57** 1862]

[12] Xu X G, Ding X, Chen Q, Peng L M 2006 *Phys Rev B* **73** 165403

[13] Xu X G, Ding X, Chen Q, Peng L M 2007 *Phys Rev B* **75** 035423

[14] Wu D, Chen Y F, Liu J, Zhao X N, Li A D, Ming N B 2005 *Appl Phys Lett* **87** 112501

[15] Argaman N, Makov G 2000 *Am. J. Phys* **68** 69

[16] Vanderbilt D 1990 *Phys Rev B* **41** 7892

[17] Ni J G, Liu N, Yang G L, Zhang X 2008 *Acta Phys Sin* **57** 4434 (in Chinese) [倪建刚、刘 诺、杨果来、张 曦 2008 物理学报 **57** 4434]

[18] Zhang Y, Tang C Q, Dai J 2005 *Acta Phys Sin* **54** 323 (in Chinese) [张 勇、唐超群、戴 君 2005 物理学报 **54** 323]

[19] Perdew J, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys Rev Lett* **77** 3865

[20] Fischer T H, Almlof J 1992 *J. Phys Chem.* **96** 9768

[21] Segall M D, Lindan P, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys : Condens Matter* **14** 2717

[22] Kim D H, Hong H S, Kim S J, Song J S, Lee K S 2004 *J. Alloys Compd* **375** 259

[23] Zhang S, Chen Q, Peng L M 2005 *Phys Rev B* **71** 014104

[24] Chen J 2003 *Eng. Sci* **5** 6

[25] Sato J, Kobayashi H, Inoue Y 2003 *J. Phys Chem. B* **107** 7970

[26] Tang J W, Zou Z G, Katagiri M, Kako T, Ye J H 2004 *Catal Today* **93-95** 885

[27] Long M C, Cai W M, Wang Z P, Liu G Z 2006 *Chem. Phys Lett* **420** 71

[28] Pan D A, Zhao C D, Zheng Z X 1989 *Structure of Matter* (Beijing: Higher Education Press) p307 (in Chinese) [潘道皑、赵成大、郑载兴 1989 物质结构 (北京: 高等教育出版社) 第 307 页]

Electronic structure and optical properties of transition metal doped titanate nanotubes^{*}

Le Ling-Cong Ma Xin-Guo[†] Tang Hao Wang Yang Li Xiang Jiang Jian-Jun

(Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(Received 29 April 2009; revised manuscript received 24 June 2009)

Abstract

The electronic structure and optical properties of transition metals (TM)-doped (Fe, Co or Ru) titanate nanotubes (TNTs) have been investigated by using the plane-wave ultrasoft pseudopotential method. TM atom intercalation into the interlayer region of the layered TNTs structure has great influence on the geometry of the original structure and the formation energy of Co-doping or Ru-doping is lower after geometry optimizations. Doped atoms bond with the surrounding O atoms to form a kind of solid solution. The results show that, Fe, Co or Ru intercalation reduces the band gap of TNTs and introduces new energy levels in the band gap, extending the absorption edge of the doped TNTs well into the visible region, which is due to the appearance of the $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ and $a_{1g}(d_z)$ states; partial impurity bands are in semi-filled states, which act as the capture centers of holes to reduce the recombination of electrons and holes; the valence bands of the doped TNTs move towards low energy, making the holes more oxidative. Finally, the absorption spectrum of the doped TNTs shows that Ru-doped TNTs has a stronger absorptive capacity in the visible region.

Keywords: titanate nanotubes, doping, optical properties, first principles

PACC: 7840, 7155, 7115A, 7125

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50371029) and the National Innovation Experiment Program for University Students of China (Grant No. 0109185010).

[†] Corresponding author. E-mail: maxg2008@yahoo.cn