

# Nd 高掺杂锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 电子结构和吸收光谱的第一原理研究\*

张振铎 侯清玉<sup>†</sup> 李聪 赵春旺

(内蒙古工业大学理学院物理系, 呼和浩特 010051)

(2011年9月8日收到; 2011年11月1日收到修改稿)

基于密度泛函理论平面波超软赝势方法, 采用第一原理研究未掺杂和不同浓度 Nd 高掺杂锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的电子结构和吸收光谱. 计算结果表明, 在本文限定的 Nd 高掺杂浓度范围内, Nd 高掺杂浓度越小, 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度越窄, 吸收光谱发生红移越显著. 计算结果与实验结果变化趋势相一致.

**关键词:** Nd 高掺杂, 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub>, 红移, 第一原理

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

## 1 引言

自从 1972 年 Fujishima 等<sup>[1]</sup>证实 TiO<sub>2</sub> 具有光催化活性以来, TiO<sub>2</sub> 作为新型的半导体光催化剂备受关注<sup>[2-4]</sup>. 由于 TiO<sub>2</sub> 自身具有廉价、无毒、稳定性、光催化活性等优点而被广泛应用于太阳能电池、污水处理等领域<sup>[5,6]</sup>. TiO<sub>2</sub> 在常温下存在三种晶相即锐钛矿相、板钛矿相和金红石相<sup>[7]</sup>. 目前公认的看法是锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 可见光光催化活性在三种晶相中效果最好. 同时, 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度约为 3.23 eV, 吸收波长约为 384 nm 小于 400 nm, 主要吸收紫外光. 而紫外光的能量仅占太阳光总能量的 4%, 太阳能利用率很低, 这严重限制了 TiO<sub>2</sub> 的使用范围. 目前, 对 TiO<sub>2</sub> 进行掺杂改性是提高其可见光效应的有效方法之一. 由于稀土元素具有特殊的电子层结构 4f<sup>N</sup>6s<sup>2</sup> 或 4f<sup>N-1</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup> 和丰富的能级而备受关注. Xu 等<sup>[8]</sup>利用溶胶-凝胶法制备了稀土离子 (RE = 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, 发现掺杂后光催化活性有所提高, 产生红移现象. Wang 等<sup>[9]</sup>研究 Nd 掺杂 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性, 发

现 Nd 掺杂 TiO<sub>2</sub> 会提高其光催化活性, 同时吸收光向长波可见光方向移动, 产生红移现象.

目前, 关于 TiO<sub>2</sub> 的理论计算也有大量报道. 如 Yang 等<sup>[10]</sup>用极化自旋密度泛函理论合理的解释了实验中 B 掺杂 TiO<sub>2</sub> 吸收光谱的红移和蓝移现象, 指出当 B 替位掺杂时吸收边红移; 当 B 为间隙掺杂时, 由于 Moss-Burstein 效应, 吸收边蓝移. Brik 等<sup>[11]</sup>采用第一原理计算了 Sm<sup>3+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 的电子结构和光学性质, 结果表明, Sm<sup>3+</sup> 掺杂锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 和 Sm<sup>3+</sup> 掺杂金红石相 TiO<sub>2</sub> 的带隙变窄, 吸收光谱均出现红移现象. 杨可松等<sup>[12]</sup>采用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算了 C 阴离子和 C 阳离子掺杂 TiO<sub>2</sub> 的电子结构和吸收光谱, 计算结果表明, C 阳离子掺杂锐钛矿相和金红石相 TiO<sub>2</sub> 的光学带隙与未掺杂时相比分别减少了 0.18 和 0.30 eV, 说明 C 阴离子掺杂 TiO<sub>2</sub> 具有不同的光谱吸收阈值, 并且 C 阳离子掺杂样品具有较低的光谱吸收能力. 但是目前用 Nd 原子取代 Ti 原子高掺杂锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 吸收光谱的实验研究仍存在分歧. 文献 [13] 实验指出, 当 Nd 掺杂 TiO<sub>2</sub> 原子分数为 1.5—2.5 at% 时, 吸收光谱发生蓝移, 此研究结论与实验研究文献 [14] 相悖. 由于晶体有周期

\* 内蒙古自治区自然科学基金 (批准号: 2010MS0801)、国家自然科学基金 (批准号: 11062008) 和内蒙古自治区高等学校科学技术研究项目 (批准号: NJ10073) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: by0501119@126.com

性, 本文采用与文献 [13, 14] 相近的  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂量, 用第一原理计算 Nd 高掺杂条件下, 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的电子结构和吸收光谱进行研究. 本文计算的吸收光谱与文献 [14] 的实验结果变化趋势相符合, 与文献 [13] 的实验结果相反.

## 2 计算模型和方法

### 2.1 计算模型

锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  属于四方晶系, 其空间群为  $I4_1/amd$ , 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  单胞共有 12 个原子, 包括 4 个 Ti 原子和 8 个 O 原子. 构建未掺杂单胞, 同时为了计算形成能构建等大未掺杂锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  超胞; 建立三种不同浓度  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_2$  超胞模型, 即 1 个 Nd 原子取代 1 个 Ti 原子  $\text{TiO}_2$  ( $1 \times 2 \times 1$ ) 超胞模型, 1 个 Nd 原子取代 1 个 Ti 原子  $\text{TiO}_2$  ( $2 \times 2 \times 1$ ) 超胞模型, 1 个 Nd 原子取代 1 个 Ti 原子  $\text{TiO}_2$  ( $1 \times 5 \times 1$ ) 超胞模型, 如图 1 所示. 与不同超胞模型对应的  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂量为  $x = 0, 0.125, 0.0625, 0.05$ ; 对应原子分数分别为 0, 4.17 at%, 2.08

at%和 1.67 at%; 对应质量分数分别为 0, 14.52 wt%, 10.47 wt%和 8.49 wt%.

### 2.2 计算方法

本文采用基于 DFT 的平面波超软赝势方法 (ultrasoft pseudopotentials, USP)<sup>[15]</sup>, 应用 CASTEP<sup>[16]</sup> 软件包对建立的模型进行几何优化和能量计算. 用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 的 PBE<sup>[17]</sup> 泛函描述电子和电子间相互作用的交换相关能. 用 USP 方法<sup>[18]</sup> 来描述电子之间的相互作用势, 选取 Ti, O, Nd 各原子的价电子组态分别为  $\text{Ti-}3s^23p^63d^24s^2$ ,  $\text{O-}2s^22p^4$ ,  $\text{Nd-}4f^45s^25p^66s^2$ . 在倒格矢空间中, 与  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_2$  超胞 ( $x = 0, 0.125, 0.0625, 0.05$ ) 分别对应的第一布里渊区  $k$  点为  $1 \times 4 \times 2, 4 \times 2 \times 2, 2 \times 2 \times 2, 1 \times 4 \times 2$ . 平面波截断能半径设置为  $E_{\text{cut}} = 400$  eV, 能量、自洽场的收敛精度都设置为每个原子  $2 \times 10^{-5}$  eV, 晶体应力收敛标准设置为 0.05 GPa, 每个原子受力不超过 0.5 eV/nm, 公差偏移为  $5.0 \times 10^{-5}$  nm.

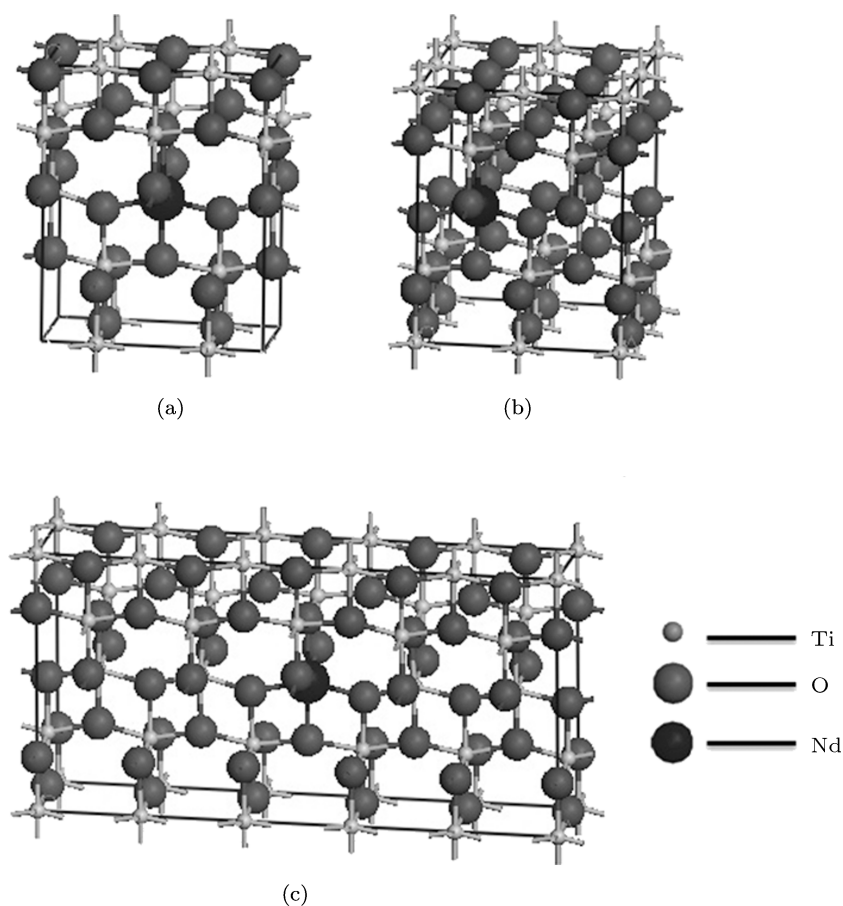


图 1 不同浓度  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_2$  超胞模型 (a)  $\text{Ti}_{0.875}\text{Nd}_{0.125}\text{O}_2$ ; (b)  $\text{Ti}_{0.9375}\text{Nd}_{0.0625}\text{O}_2$ ; (c)  $\text{Ti}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{O}_2$

### 3 结果和讨论

#### 3.1 结构与稳定性分析

对未掺杂  $\text{TiO}_2$  单胞进行几何优化, 其结果如表 1 所示. 优化后的晶格参数为  $a = b = 3.776 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.486 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 2.512$ ,  $V_0 = 135.253 \text{ \AA}^3$ , 与文献 [19] 的实验结果  $a = b = 3.785 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.514 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 2.513$ ,  $V_0 = 136.299 \text{ \AA}^3$  相符合, 晶胞体积  $V_0$  的相对误差为 0.7%,  $c/a$  的相对误差为 0.039%, 表明计算的晶体结构参数合理. 并且从表 1 很容易看出, 与掺杂前相比, 掺杂后晶格常数和体积都增大, 这是由于 Nd 的原子半径 (0.185 nm) 比 Ti 原子半径 (0.145 nm) 大, 当原子半径大的 Nd 取代原子半径小的 Ti 时, 根据量子化学理论, 随着 Nd 的引入晶体体积应该增大. 另外从表 1 中可知, 掺杂稀土 Nd 元素越多, 系统能量越高, 晶体体积越大.

表 1 几何优化后  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.05, 0.0625, 0.125$ ) 折合的晶胞参数

	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V_0/\text{\AA}^3$	掺杂形成能/eV
未掺杂 $\text{TiO}_2$	3.776	3.776	9.486	135.253	—
$\text{Ti}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{O}_2$	3.819	3.815	9.865	143.812	1.603
$\text{Ti}_{0.9375}\text{Nd}_{0.0625}\text{O}_2$	3.831	3.831	9.865	144.793	1.722
$\text{Ti}_{0.875}\text{Nd}_{0.125}\text{O}_2$	3.884	3.843	9.944	148.431	1.999

#### 3.2 差分电荷密度分析

为了直观比较掺杂前后锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  键型变化的趋势, 对其进行差分电荷密度分析. 未掺杂锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的差分电荷密度如图 2 所示, 掺杂后锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的差分电荷密度如图 3 所示. 从图 2 可以看出, 未掺杂锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  主要以离子键为主, 这在后面研究未掺杂锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的态密度分布 (导带主要由 Ti-3d 态决定, 价带主要由 O-2p 态决定) 时得到进一步验证. 从图 3 可知, 掺杂后锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的电子云重叠减弱. 计算结果表明, 掺杂后锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  离子键进一步增强.

#### 3.3 高掺杂分析

计算  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.05, 0.0625, 0.125$ ) 超胞的体浓度分别为  $1.5 \times 10^{21}$ ,  $1.8 \times 10^{21}$  和  $3.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . 文献 [22] 指出, 杂质体浓度的数量级在  $10^{16}$ — $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  范围内被认为是低掺杂半导体, 当杂质体浓度的数量级大于或等于  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$

这是由于正 3 价的稀土 Nd 元素掺杂  $\text{TiO}_2$  取代晶体中的  $\text{Ti}^{4+}$ , 晶体中缺少 1 个电子, 使得多余正电荷之间相互排斥作用增大, 系统能量升高, 体积增大 [20].

用杂质形成能来分析掺杂对结构稳定性的影响, 对未掺杂和 Nd 掺杂都采用相同体系的超胞模型, 杂质形成能  $E_f$  [21] 的表达式为

$$E_f = E_{\text{TiO}_2:\text{Nd}} - E_{\text{TiO}_2} - \frac{m}{4}E_{\text{Nd}_4} + \frac{n}{2}E_{\text{Ti}_2}, \quad (1)$$

式中  $E_{\text{TiO}_2:\text{Nd}}$  为替位掺杂 Nd 后体系的总能量,  $E_{\text{TiO}_2}$  为未掺杂  $\text{TiO}_2$  超胞体系的总能量,  $E_{\text{Nd}_4}$  和  $E_{\text{Ti}_2}$  分别为 4 个 Nd 原子、2 个 Ti 原子能量,  $m$  和  $n$  分别为掺入 Nd 原子个数和取代 Ti 原子个数.  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.05, 0.0625, 0.125$ ) 超胞的形成能分别为 1.603 eV, 1.722 eV 和 1.999 eV. 计算结果表明, 掺杂浓度越小, 形成能越减小, 形成的结构越稳定.

时被认为是高掺杂半导体. 所以本文采用的模型均为高浓度掺杂. 理论与实验表明 [23], 当掺杂浓度大于  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  时, 载流子冻析效应不再明显, 杂质的电离能为零, 电离率迅速上升到 1. 这是因为杂质能带进入了导带, 并与导带相连, 形成了新的简并能带, 使能带的状态密度发生了变化, 简并能带的尾部伸入到禁带中, 称为带尾, 即禁带变窄效应 [22]. 这在后面禁带变窄分析时获得验证.

#### 3.4 能带结构分析

图 4 为未掺杂锐钛矿相 ( $1 \times 1 \times 1$ ) 超胞能带分布图. 从图 4 可以看出, 未掺杂晶胞  $\text{TiO}_2$  的费米能在价带顶附近, 按一般的定义, 费米能级在禁带的中部附近, 而该软件定义的费米能级在价带顶部, 即图 4 中零点为费米能级 [24], 以下类同. 未掺杂锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  单胞带隙宽度为 2.190 eV, 与张勇等 [25] 的计算结果相符合. 禁带宽度低于实验值 3.230 eV, 这是由于 DFT 用第一性原理计算中没有考虑交换 - 关联势的不连续性, 所以带隙宽度

的值要比实验测量值偏低 [26], 但是这种偏差不会影响本文计算结果相对值的讨论. 从图 4 可知, 最小的带隙为从价带顶的  $F$  点到导带底  $Q$  点, 属间接半导体, 但由于位于价带顶的  $Q$  点 ( $-0.102$  eV) 仅比  $F$  点 ( $-0.044$  eV) 低  $0.058$  eV, 所以, 也有文献将锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  近似视为直接带隙半导体 [25].

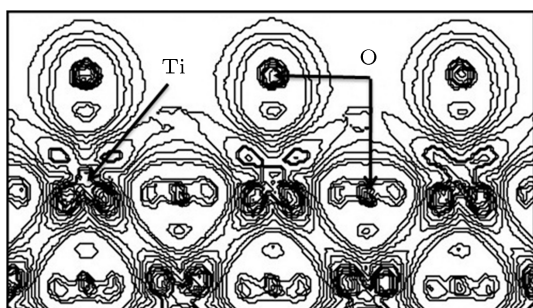


图 2 未掺杂  $\text{TiO}_2$ (100) 面的差分电荷密度图

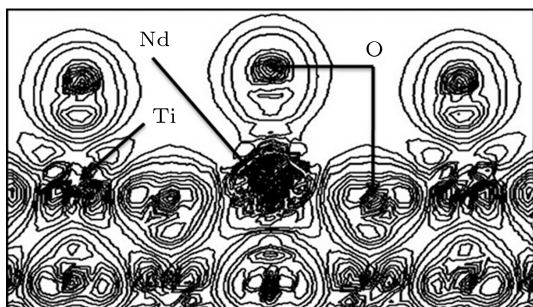


图 3  $\text{Ti}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{O}_2$  (100) 面的差分电荷密度图

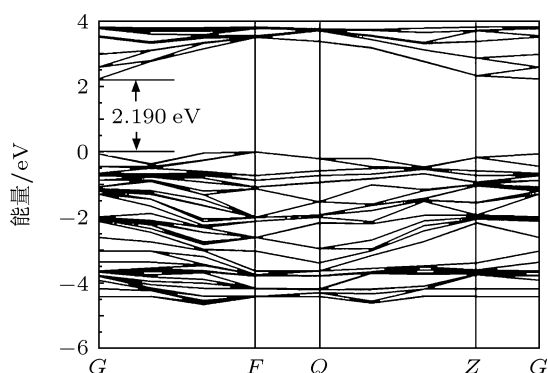


图 4 未掺杂锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  ( $1 \times 1 \times 1$ ) 超胞能带分布图

本文只讨论掺杂后  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.05$ ) 超胞的能带结构分布, 如图 5 所示. 由图 4 和图 5 比较可知, 禁带宽度由  $2.190$  eV 变为  $1.727$  eV, 导带和价带都明显下移. 导带下移要比价带下移得多, 计算结果使其带隙宽度变窄. 由于前面的高掺杂分析

可知, 掺杂后形成杂质能带,  $\text{Nd-4f}$  控制出现在导带底, 产生带尾效应. 这与高掺杂分析相一致.

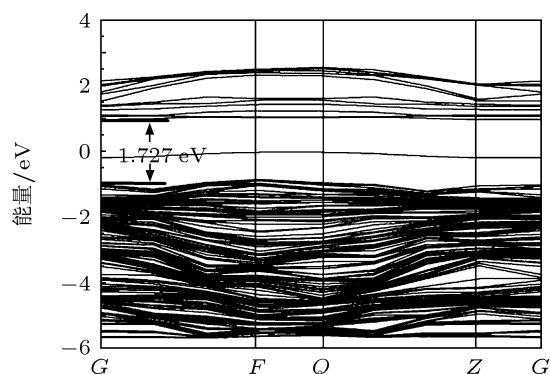


图 5  $\text{Ti}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{O}_2$  超晶胞的能带分布图

### 3.5 掺杂后 $\text{Ti}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_2$ ( $x = 0.05$ ) 超胞的态密度分析

如图 6 所示, 未掺杂锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的导带和价带主要由 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. 图 7 为 Nd 掺杂后锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  分波态密度分布图. 从图 7 中发现,  $\text{Ti}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{O}_2$  超胞的导带主要是 Ti 原子  $3d$  轨道和 Nd 原子  $4f$  轨道的共同贡献, 价带主要是 O 原子  $2p$  轨道、Ti 原子  $3d$  轨道和 Nd 原子轨道  $4f$  轨道的共同贡献, 其中价带顶仍然由 O 原子  $2p$  轨道决定.

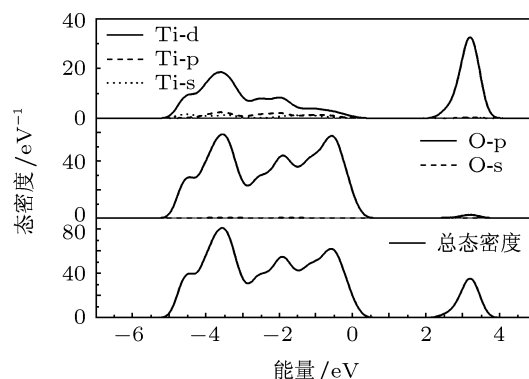


图 6 未掺杂的锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  ( $1 \times 5 \times 1$ ) 总态密度和分波态密度分布图

随 Nd 掺杂量的减小,  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_2$  的导带和价带都发生下移. 为了分析导带下移的原因, 本文给出了不同 Nd 掺杂浓度的锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的分波态密度, 如图 8 所示. 从图 8 可以看出, 随着 Nd 掺杂量的变化,  $\text{Ti-3d}$  和  $\text{Nd-4f}$  轨道电子共同向低能级方向移动. 导带下移是由于掺杂 Nd 以后  $\text{Nd-4f}$  轨

道电子控制导带, 这与前面的高掺杂分析一致<sup>[23]</sup>. 在未掺杂 TiO<sub>2</sub> 中, Ti-3d 轨道电子与 O-2p 轨道电子相互作用形成类 d 的反键和类 p 的成键, 形成带隙. 掺入 Nd 以后, Nd-4f 轨道电子具有比 Ti-3d 轨道电子更低的能量. Nd-4f 轨道电子与 O-2p 轨道电子形成的类 d 的反键, 具有比未掺杂 TiO<sub>2</sub> 中的类 d 的反键更低的能量, 构成导带随掺杂量的减小, Nd-4f 轨道向更低能方向移动, 从而导致了导带下降更显著.

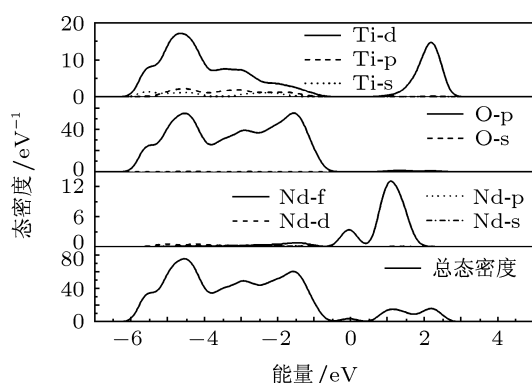


图 7 Ti<sub>0.95</sub>Nd<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> 超晶胞的总态密度和分波态密度图

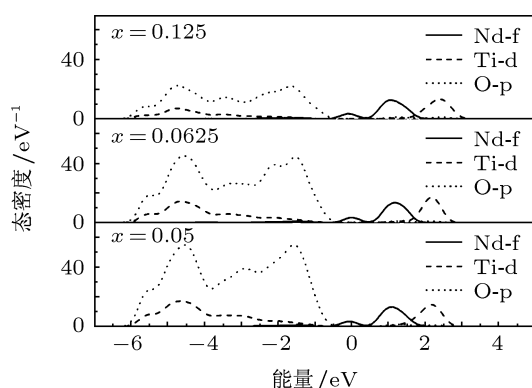


图 8 Ti<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x = 0.05, 0.0625, 0.125$ ) 超晶胞的分波态密度图

随着掺杂浓度的减小, 价带下降, 这是 TiO<sub>2</sub> 中 p-d 排斥效应增强的结果. 掺杂后, 在锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 中存在 p-f 相互作用和 p-d 排斥效应, 其中 p-f 相互作用使价带向低能方向移动, p-d 排斥效应使价带向高能方向移动, p-d 排斥效应的 Ti-3d 轨道电子增多, p-d 排斥效应增强, 这就导致了 p-f 相互作用弱于 p-d 相互作用, 价带向低能方向移动减弱.

综上所述, 掺 Nd 的 TiO<sub>2</sub> 中, 导带和价带同时下降, 禁带宽度变窄是由于导带比价带下降得多所致. 并且掺杂后, 随掺杂浓度越小, 导带比价带下移

越多.

### 3.6 掺杂后 Ti<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x = 0.05$ ) 超胞的最小带隙分析

由于锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 可以近似为直接带隙, 所以最小带隙的宽度是从导带最低点  $G$  (CBM) 到价带最高点  $G$  (VBM) 之间的宽度. 从不同掺杂量 Ti<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x = 0, 0.05, 0.0625, 0.125$ ) 超胞计算出能带分布最小带隙值分别为 2.190, 1.727, 1.884 和 1.953 eV. 最小带隙和掺杂量的变化关系如图 9 所示. 从图 9 可以看出, 在本文限定的高掺杂浓度范围内, 随掺杂量减小, 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的最小带隙变窄. 这是由于此时带隙由两部分决定<sup>[27]</sup>: 电子气简并引起的 Burstein-Moss (B-M) 漂移使带隙加宽; 多体效应引起乌尔巴赫 (Urbach) 带尾, 使带隙收缩. 由于 Nd 掺杂浓度越小, 多体效应引起 Urbach 带尾作用强于电子气简并引起的 B-M 漂移的作用, 所以掺杂浓度越小带隙越窄. 计算结果与文献的实验结果变化趋势一致, 与前面的态密度分析相一致

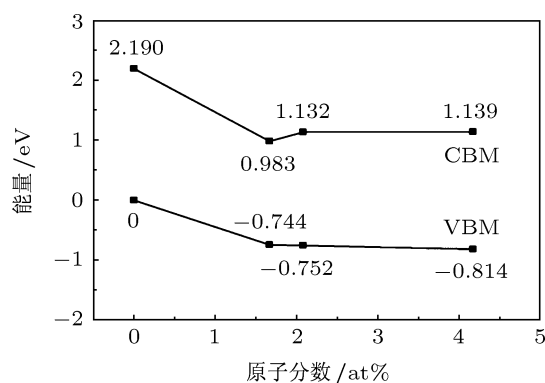


图 9 Ti<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x = 0, 0.05, 0.0625, 0.125$ ) 最小带隙分布图

### 3.7 掺杂后 Ti<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x = 0.05$ ) 超胞的吸收光谱分析

本文采用非自旋极化模型, 用剪刀算符对掺杂后 Ti<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x = 0.05$ ) 超胞吸收光谱的计算结果进行修正, 剪刀算符设置为 1.040 eV<sup>[28]</sup>. 计算 Ti<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x = 0, 0.05, 0.0625, 0.125$ ) 的吸收光谱如图 10 所示. Nd 高掺杂原子分数在本文限定的浓度范围内, 随掺杂浓度越小, 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 吸收光谱红移越显著. 本文计算结果与文献 [14] 中的 (TiNd<sub>2</sub>) 8.72 wt%, (TiNd<sub>3</sub>) 14.98 wt% 浓度范围内吸收光谱红移的变化趋势相一致. 由于晶体有周

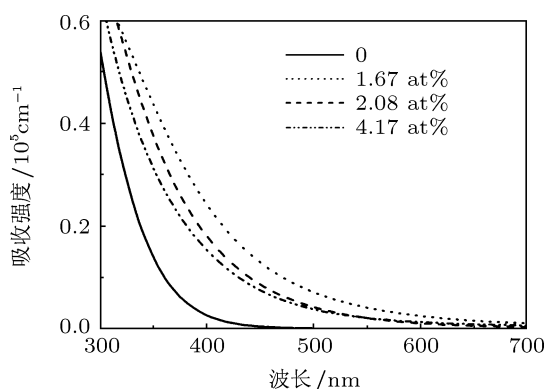


图10  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.05, 0.0625, 0.125$ ) 吸收光谱图

期性, 所以无法得出与实验文献 [14] 中全部浓度范围内吸收光谱红移的变化规律. 本文主要针对文

献 [13] 报道的吸收光谱实验结果的不足进行了修正, 同时对 Nd 高掺杂后锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  光催化剂的制备有一定的理论指导作用.

## 4 结论

本文用第一性原理计算了  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.05, 0.0625, 0.125$ ) 的电子结构和吸收光谱. 计算结果表明, 掺杂后, Nd 原子 4f 轨道和 Ti 原子 3d 轨道在导带底发生杂化耦合作用, 使导带下移; O 原子 2p 轨道、Nd 原子 4f 轨道和 Ti 原子 3d 轨道在价带中相互杂化耦合, 使其价带下移. 在本文限定的浓度范围内, 与价带相比, 掺杂浓度越小, 导带下移得越多, 禁带宽度越窄, 吸收光谱红移越显著. 本文计算结果与文献 [14] 实验的变化趋势相符合.

- [1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **37** 238
- [2] Yang K S, Dai Y, Huang B B 2009 *Chem. Phys. Chem.* **10** 2327
- [3] Choi W, Termin A, Hoffmann M R 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 13669
- [4] Mao L Q, Li Q L, Zhang Z J 2007 *Sol. Energy* **81** 1280
- [5] Ashai R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki O K, Taga Y 2001 *Science* **293** 269
- [6] Jing L Q, Sun X J, Shang J 2003 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **79** 133
- [7] Banfield J F, Veblen D R 1999 *Am. Mineral.* **77** 545
- [8] Xu A W, Gao Y, Liu H Q 2002 *J. Catal.* **207** 151
- [9] Wang C, Ao Y H, Wang P F, Hou J, Qian J 2010 *Appl. Surf. Sci.* **257** 227
- [10] Yang K S, Dai Y, Huang B B 2007 *Phys. Rev. B* **76** 195201
- [11] Brik M G, Sildos I, Kiiisk V 2010 *Physica B* **405** 2450
- [12] Yang K S, Dai Y, Huang B B, Whangbo M H 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 2624
- [13] Hou T H 2006 *Ph. D. Dissertation* (Chengdu: Sichuan University) pp51–52 (in Chinese) [侯廷红 2006 博士学位论文 (成都: 四川大学) 第 51—52 页]
- [14] Václav Š, Snezana B, Nataliya M 2009 *Mater. Chem. Phys.* **114** 217
- [15] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [16] Segal M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [17] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [18] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [19] Sato K, Akai H, Maruyama Y, Minamisono T, Matsuta K, Fukuda M, Mihara M 1999 *Hyperfine Interact.* **56** 145
- [20] Sorescu M, Diamandescu L, Tarabasanu M D, Teodorescu V S 2004 *J. Mat. Sci.* **39** 675
- [21] Cui X Y, Medvedeva J E, Delley B, Freeman A J, Newman N, Stampfl C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 25604
- [22] 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 (西安: 西安交通大学出版社) 第 98 和 123 页]
- [23] Pires R G, Dickstein R M, Titcomb S L 1990 *Cryogenics* **30** 1064
- [24] Zhao H F, Cao Q X, Li J T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5828 (in Chinese) [赵慧芳, 曹全喜, 李建涛 2008 物理学报 **57** 5828]
- [25] 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]
- [26] John P P, Mel L 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1884
- [27] Zhang F C, Deng Z H, Yan J F, Yun J N, Zhang Z Y 2005 *Electron Components Mater.* **24** 4 (in Chinese) [张富春, 邓周虎, 阎军锋, 允江妮, 张志勇 2005 电子元件与材料 **24** 4]
- [28] Hossain F M, Sheppard L, Nowotny J, Murch G E 2008 *J. Phys. Chem. Solids* **69** 182

# First-principles study of the electronic structure and absorption spectrum of heavily Nd-doped anatase $\text{TiO}_2$ \*

Zhang Zhen-Duo Hou Qing-Yu<sup>†</sup> Li Cong Zhao Chun-Wang

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

(Received 8 September 2011; revised manuscript received 1 November 2011)

## Abstract

According to the plane wave ultra-soft pseudo potential technique of density function theory, we perform the first-principles study of the electronic structure and absorption spectrum of heavily Nd-doped anatase  $\text{TiO}_2$  with different Nd concentrations, along with those of pure anatase  $\text{TiO}_2$ . The calculation results show that, within the concentration range of Nd set by this article, with the doping concentration decreasing, the band gap becomes narrow, and the absorption spectrum is red shifted more considerably. The experimental results are in accordance with the calculation results.

**Keywords:** heavily Nd-doped, anatase  $\text{TiO}_2$ , red shift, first principle

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

---

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant No. 2010MS0801), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11062008), and the Science and Technology Research Project of College of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant No. NJ10073).

<sup>†</sup> E-mail: by0501119@126.com