



(TiO₂)₁₂ 量子环及过渡金属化合物掺杂对其电子性质影响的密度泛函理论研究

杨振清 白晓慧 邵长金

Density functional theory studies of (TiO₂)₁₂ quantum ring and its electronic properties when doped with transition metal compounds

Yang Zhen-Qing Bai Xiao-Hui Shao Chang-Jin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 077102 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.077102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

V 高掺杂量对 ZnO(GGA+U) 导电性能和吸收光谱影响的研究

Effects of V-heavy-doped ZnO on electric conductivity performance and absorption spectrum

物理学报.2014, 63(19): 197102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.197102>

Cr,Mo,Ni 在 α -Fe(C) 中占位、键合性质及合金化效应的第一性原理研究

First principles calculation of occupancy, bonding characteristics and alloying effect of Cr, Mo, Ni in bulk α -Fe?

物理学报.2014, 63(19): 197101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.197101>

锐钛矿相和金红石相 Nb: TiO₂ 电学性质的 GGA(+U) 法研究

Investigation on the electrical properties of anatase and rutile Nb-doped TiO₂ by GGA(+U)

物理学报.2014, 63(15): 157101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.157101>

Ga 掺杂对纤锌矿 TM_{0.125}Zn_{0.875}O(TM=Be, Mg) 电子结构和光学能隙的影响

Effect on the electronic structures and optical bandgaps of Ga-doped wurtzite TM_{0.125}Zn_{0.875}O(TM=Be, Mg)

物理学报.2014, 63(8): 087101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.087101>

(Al, Ga, In) 和 2N 择优位向重共掺对 ZnO 导电性能影响的研究

Impact of (Al, Ga, In) and 2N preferred orientation heavy co-doping on conducting property of ZnO

物理学报.2014, 63(5): 057101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.057101>

(TiO₂)₁₂量子环及过渡金属化合物掺杂对其电子性质影响的密度泛函理论研究*

杨振清[#] 白晓慧[#] 邵长金[†]

(中国石油大学(北京)理学院表面物理实验室, 北京 102249)

(2014年9月24日收到; 2014年11月19日收到修改稿)

本文采用第一性原理中基于密度泛函理论(DFT)的广义梯度近似(GGA)方法,设计了一种新的(TiO₂)₁₂量子环结构,研究了它的几何结构、平均结合能及电子云分布等属性.在此新型结构的基础上,分别采用过渡金属化合物MoS₂, MoSe₂, MoTe₂, WS₂, WSe₂和WTe₂进行掺杂,并分析了掺杂后体系的几何结构及电子属性(如平均结合能、能级结构、HOMO-LUMO轨道电子云密度分布和电子态密度等).计算结果表明:(TiO₂)₁₂量子环直径为1.059 nm,呈中心对称分布,且所有原子组成一个二维平面结构,使其几何结构比较稳定,另外该量子环HOMO-LUMO轨道电子云分布均匀,且能隙为3.17 eV,与半导体材料TiO₂晶体的能隙的实验值(3.2 eV)非常接近.掺杂后量子环的能隙均大幅减小,其中WTe₂的掺杂结果能隙最小,仅为0.61 eV,MoTe₂的掺杂结果能隙最大,为1.16 eV,也比掺杂前减小约2.0 eV.其他掺杂结果的能隙都在1 eV左右,变化不大.这个能隙的TiO₂可以利用大部分的太阳光能,使TiO₂具有更为广泛的应用.

关键词: (TiO₂)₁₂量子环, 密度泛函理论, 过渡金属化合物掺杂, 能隙

PACS: 71.15.-m, 71.15.Mb, 61.46.Bc

DOI: 10.7498/aps.64.077102

1 引言

在自然界中,二氧化钛(TiO₂)主要以锐钛矿、金红石和板钛矿三种形式存在,三种晶型具有相同的八面体结构单元^[1],但连接和排列方式不同,其中锐钛矿的空间群为 $I4_1/amd$,也是我们建立模型的基础^[2].TiO₂晶体是一种宽能隙的过渡金属氧化物半导体^[3],因其具有活性高、稳定性好、对人体无毒害及成本低等特点,被深入研究并广泛应用于太阳能电池、光催化、光化学、电化学等领域^[4-9].但是,过宽的能隙($E_g = 3.20$ eV)^[10]也使得它只能利用太阳光中波长小于或等于387 nm的紫外光部分,这一部分只占太阳光谱的5%左右,而占太阳光谱约43%的可见光部分得不到充分利用,这大大的限制了它对太阳光的利用率,使其各项优良性能

得不到充分发挥,这还使得它很难在工业生产中大规模的使用.为了匹配太阳能光谱,以便将其应用于染料敏化太阳能电池、光解水等途径,我们必须降低它的能隙^[11,12].

在此之前,科研工作者为了降低TiO₂晶体能隙进行了大量的研究工作,Gai等采用钝化共掺杂的方法提高了TiO₂的光电化学活性,设计了一种窄能隙的TiO₂^[13].Jin等在报道中指出在TiO₂中掺杂金属离子(Pd, Cu和Pt)有利于提高光催化降解有机物,但是不同的金属对不同的有机物的影响效果也不同^[14].彭丽萍等采用C/TM和N/TM共掺杂锐钛矿相TiO₂的方法,发现若想获得光催化性能较好的掺杂结果,就要符合金属非金属共掺杂的协同机理,即掺杂后在导带下方和价带顶上方分别出现由金属3d和非金属2p态提供的杂质能级^[15].另外,非金属离子掺杂^[16-19]、金属离

* 中国石油大学(北京)基本科研基金资助(批准号: KYJJ2012-06-26)和教育部科学技术重点项目(批准号: 108023)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: surfacephysicslab@163.com

本文共同第一作者.

子掺杂^[20,21]、贵金属修饰^[22,23]、半导体复合^[24,25]和染料敏化^[26,27]等其他方法,也被科研人员们广泛利用,以增强TiO₂对可见光的吸收,抑制光生电子和空穴的复合,从而提高其光催化活性.另一方面,大量科研工作者设计并合成了很多具有纳米结构的TiO₂,如纳米线、纳米管、纳米棒、纳米笼等.这些纳米材料展示出了晶体材料所不具备的众多优点,如张念星等采用溶胶-电泳沉积技术在多孔氧化铝模板上合成了La³⁺/Fe³⁺/TiO₂纳米线阵列,该纳米线排列整齐并且呈周期性的凹凸,展示了更大的比表面积和表面缺陷,因此具有更高的光催化性能^[28].很多研究小组从理论研究方面研究了具有纳米结构的各种TiO₂模型,如Zhang等模拟出了一种新型的无缺陷类富勒烯型TiO₂纳米结构材料,并计算了它的光谱、结合能、能隙等参数^[29].在这方面我们课题组早期也进行了一些研究:设计了新的纳米团簇(TiO₂)_{3n}(n=1—4)和(TiO₂)_n(n=3—8),研究了模型的稳定性及电子性质^[30,31].在以上研究的基础上,本文设计了一种新型的(TiO₂)₁₂量子环结构,利用MoS₂等过渡金属化合物对该结构的量子环进行了改性,计算并分析了掺杂后量子环的几何结构、平均结合能、能级结构和电子云密度分布等.

2 计算方法

本文的计算方法是基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算,采用广义梯度近似(GGA)中的PBE交换关联能函数对掺杂前后的纳米团簇进行结构优化^[32].由于模型中含有过渡金属元素,受相对论效应影响,我们采用了DFT的半导体核赝势处理,用smearing值为0.005 Ha (1 Ha=27.21 eV)的拖尾效应加速自洽场(SCF)收敛,收敛标准为 1.0×10^{-5} Ha,每个原子上的最大力是0.02 Ha/nm^[33].对所有的原子采用含有p轨道极化函数的双数值轨道(DNP)基组,电子的对称与自旋不受限制.本文所有的计算都是利用Materials Studio软件中的Dmol³模块进行的.

3 结果与讨论

3.1 几何结构

本文设计的新结构(TiO₂)₁₂如图1所示,其直径仅约为1.059 nm,从理论上应该具有明显的

量子效应,故定义此结构为量子环(本文中的掺杂都是建立在该量子环的基础上的).从图1量子环的几何结构我们可以看出,该环呈中心对称分布,12个钛原子位于一个平面内,且都是4配位的,氧原子都是2配位的,整个团簇没有悬挂原子.相邻钛原子通过两个桥氧基连接.所有原子组成一个二维平面结构,使得该结构更加稳定.在形成的O—Ti—O键角方面,外侧的键角要略大于内侧.(TiO₂)₁₂团簇的HOMO-LUMO轨道电子云的对称性也非常好,尤其是HOMO轨道,电子云多数均匀分布于内层氧原子上,少数分布于外层氧原子上;而LUMO轨道的电子云均分布在钛原子上.经过计算,量子环的能隙为3.17 eV,与TiO₂晶体的实验值3.2 eV非常接近.

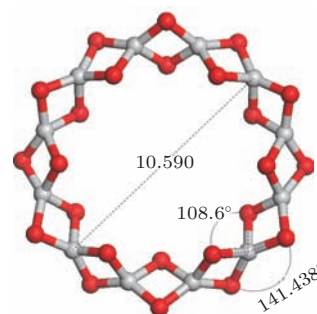


图1 (网刊彩色)优化后的(TiO₂)₁₂量子环结构

考虑到量子环的高度对称性,所有钛原子位置均相同,所以只有一个掺杂替换位置.如图2分别为用MoS₂, MoSe₂, MoTe₂, WS₂, WSe₂和WTe₂掺杂后量子环的几何结构图(为了简便,此处使用M₁—M₆来分别代表这六种过渡金属化合物的掺杂结果, M₀代表未掺杂的量子环,下文均采用这一代号). M₁的几何结构如图2(a)所示,其掺杂质量分数为15.4%(其中,掺杂质量分数=掺杂物质量分数/掺杂后总质量分数,下同).图中钼原子是四配位的,一侧连接两个氧原子,另一侧连接两个硫原子.硫原子是二配位的,一侧连接钼原子,一侧连接钛原子.优化后的Ti—键键长基本未发生变化,仍在1.84 Å左右,而Mo—S键长度为2.3 Å,略长于Ti—O键.这与钼原子、硫原子的原子半径分别大于钛原子和氧原子有一定关联.且图2(a)中量子环结构未发生较大变化,可见该原子结构仍较为稳定.与M₁类似, M₂, M₄—M₆分别为采用MoSe₂, WS₂, WSe₂和WTe₂掺杂后的量子环几何结构图,其掺杂质量分数分别为22.4%、22%、28%和33.3%.它们的掺杂方式与M₁相同,优化后

Ti—O 键长度未发生明显变化, Mo—Se, W—S 等键的长度见表 1, 由于其结构均没有较大变形, 我们可以预估它们的结构都比较稳定. M_3 掺杂后的量子环几何结构图如图 2(c), 其掺杂质量分数为

28.5%, Mo—Te 键键长为 2.85 Å, 比 Ti—O 键长了 50% 以上. 另外从图 2(c) 可以看出, 该量子环的几何结构变形较为严重, 且键长最大, 是这六个掺杂结果中结构最不稳定的.

表 1 过渡金属化合物掺杂前后同一位置的键长

键	Ti—O	Mo—S	Mo—Se	Mo—Te	W—S	W—Se	W—Te
键长/Å	1.84	2.30	2.43	2.85	2.27	2.42	2.63

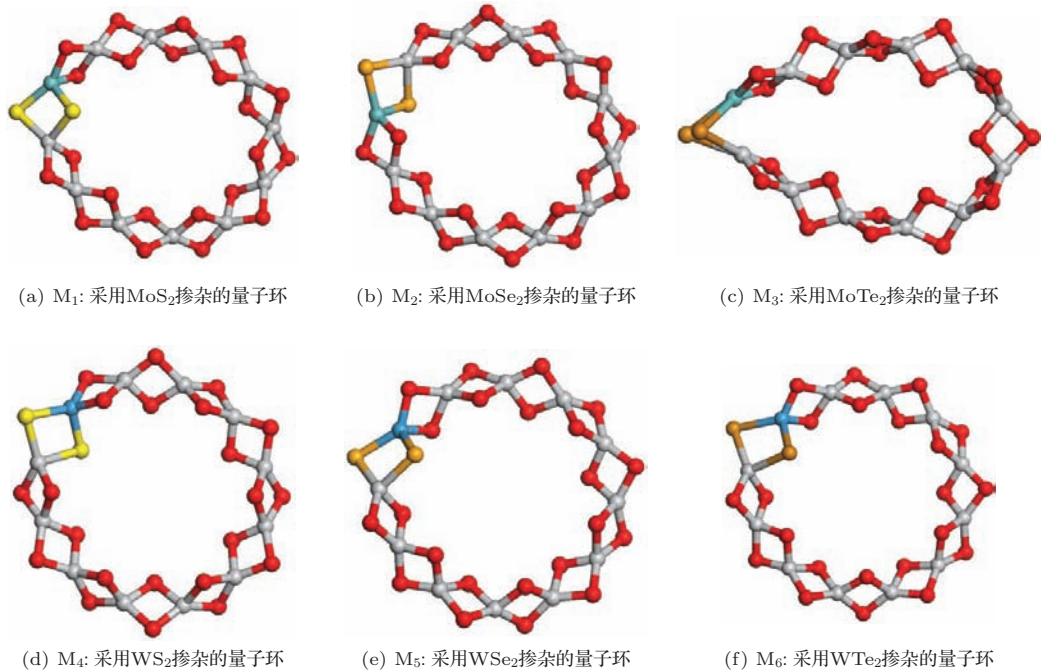


图 2 (网刊彩色) 掺杂后 M_1 — M_6 的几何结构图 (其中红色球为氧原子, 灰色球为钛原子, 浅黄色球为硫原子, 橘黄色球为硒原子, 褐色球为碲原子, 浅蓝色为钼原子, 深蓝色为钨原子) (a) MoS_2 掺杂的量子环; (b) $MoSe_2$ 掺杂的量子环; (c) $MoTe_2$ 掺杂的量子环; (d) WS_2 掺杂的量子环; (e) WSe_2 掺杂的量子环; (f) WTe_2 掺杂的量子环

3.2 平均结合能

平均结合能定义为原子核结合能与该核子数之比, 又称为比结合能. 它是核子结合成原子核时, 每个核子平均放出的能量, 也就是把原子核分解为单个核子时, 每个核子平均吸收的能量^[34]. 因此, 对于包含原子数相同的团簇, 通常都是平均结合能越高, 该团簇的稳定性越好. 为确定我们研究的几种结构的相对稳定性, 我们从平均结合能入手进行研究. 对于团簇结构而言, 以掺杂了 MoS_2 的量子环为例, 它的计算公式为

$$E_b (MoS_2 - (TiO_2)_{11}) = [E_r(Mo) + 2E_r(S) + 11E_r(Ti) + 22E_r(O) - E_r(MoS_2 - (TiO_2)_{11})]/36,$$

其中 E_b 为掺杂后稳定团簇的平均结合能, E_r 为自由的 Mo, S, Ti, O 原子的能量或掺杂后稳定团簇的总结合能^[35]. 如图 3 为掺杂后各量子环的平均结合能数值变化条形图, 按平均结合能从大到小的排序为

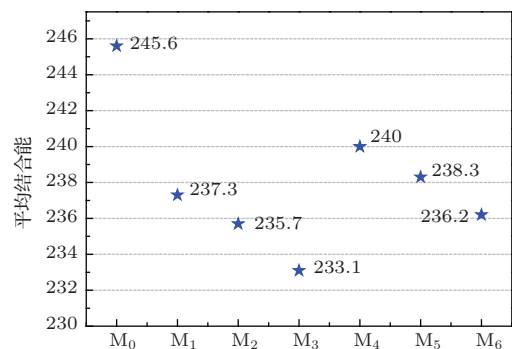


图 3 化合物掺杂量子环的平均结合能示意图, 单位: eV

$WS_2 > WSe_2 > MoS_2 > WTe_2 > MoSe_2 > MoTe_2$.

从图3中可以看出, 掺杂后团簇的结合能下降了5—12 eV不等, 其中采用 WS_2 掺杂的团簇下降幅度最小, 说明该结构较之其他结构更为稳定. 采用 $MoTe_2$ 掺杂的团簇下降幅度最大, 同时我们注意到它也是优化后结构扭曲情况最严重的, 键长最长的, 可见该掺杂结构很不稳定.

3.3 能级结构

掺杂后量子环的能级结构如图4所示. 通常来说, 能隙越大的团簇化学性质越不活泼, 这是由于向过高的LUMO轨道上添加电子十分困难或大部分电子都没有足够高的能量从过低的HOMO轨道跃迁至LUMO轨道^[21]. 从图4中我们可以看出, 掺杂后的量子环HOMO-LUMO能隙都有很大程度地减小, 其中能隙最小的是 WTe_2 掺杂的量子环, 仅为0.61 eV, 能隙最大的是 $MoTe_2$ 掺杂的量子环, 为1.16 eV, 其大小也仅为未掺杂量子环的三分之一. 从 M_1 到 M_6 的LUMO轨道和LUMO+1轨道都相差不大, 且略低于 M_0 , 只有 M_3 的LUMO轨道略高于 M_0 . 与此情况不同的是, 所有掺杂模型的HOMO轨道均有大幅度的提高, 且HOMO轨道与HOMO+1轨道相距较远, 可见 M_1 — M_6 的能隙减小的主要原因是掺杂导致了量子环的HOMO电子轨道大幅升高.

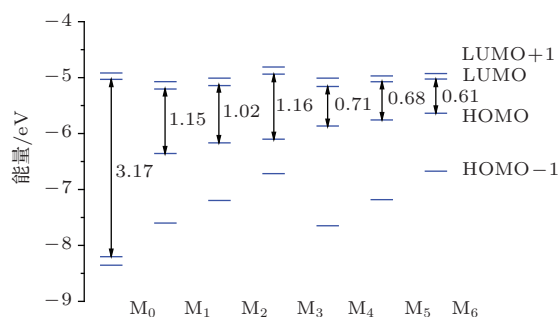


图4 掺杂前后各个量子环的能级图

3.4 电子云密度

掺杂后量子环的电子云密度如图5所示. 对于未掺杂的量子环 M_0 , HOMO轨道电子云全分布在氧原子上, 且大部分处于内侧氧原子的2p轨道, 而另一部分处于外侧氧原子的2s轨道上, LUMO轨道电子云则均匀的分布于钛原子的3d轨道上. 而在掺杂后的电子云密度图 M_1 — M_6 中, 电子云则多

分布在掺杂元素的周围, 说明此处反应中的活性更高一些, 或者说在反应中起主要作用. 另外, 我们注意到 M_4 — M_6 的HOMO轨道电子云分布与LUMO轨道电子云分布位置非常不一致, 它们的HOMO轨道集中在掺杂元素周围, 而LUMO轨道则放弃了S, Se, Te原子, 主要集中在钨原子所在的半环上, 同一量子环中的HOMO轨道和LUMO轨道电子云分布的不一致, 说明在发生反应时从HOMO轨道到LUMO轨道有明显的电荷转移.

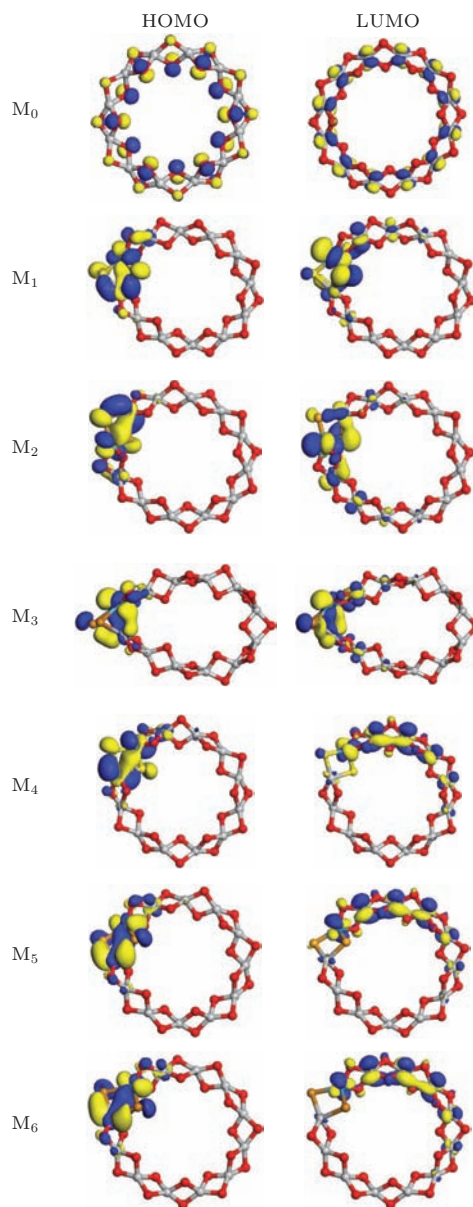


图5 (网刊彩色) 掺杂前后各个量子环的电子云密度分布图

为了明确HOMO轨道和LUMO轨道的电子贡献情况, 我们以 M_5 为例, 分析一下掺杂前后量子环的态密度图和部分态密度图. 图6为 M_0 的态密

度图和掺杂后 M_5 各轨道的部分态密度图(横坐标 0 eV 处设定为费米能级, 由于电子多集中在费米能级附近, 因此我们只截取了费米能级附近的局部放大图^[36]). 从掺杂后的部分态密度图中我们可以看出, M_5 的 HOMO 主要是掺杂的 Se 原子的 $4p^4$ 轨道在做贡献, 而 LUMO 是由掺杂的 W 原子的 $5d^4$ 轨道和 Ti 原子的 $3d^2$ 轨道共同在做贡献. 其他的掺杂结果与 M_5 具有类似的情况.

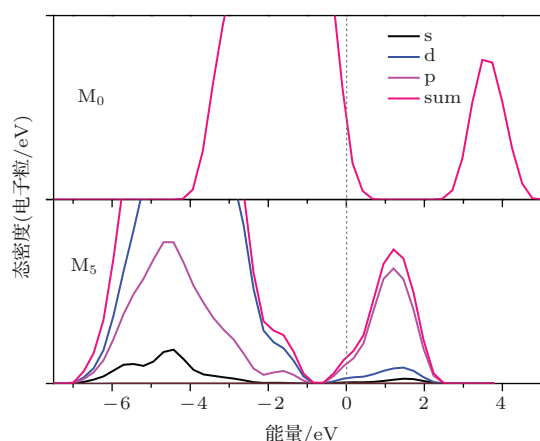


图6 (网刊彩色) $(TiO_2)_{12}$ 量子环的总态密度图(上), 和掺杂后 M_5 环的部分态密度图(下)(其中粉红色线为总态密度, 黑色线为 s 轨道态密度, 蓝色线为 p 轨道态密度, 品红色线为 d 轨道态密度)

4 结 论

通过对新设计的 $(TiO_2)_{12}$ 量子环结构及过渡金属化合物掺杂的几何结构、电子属性等性质研究. 我们发现 $(TiO_2)_{12}$ 量子环从理论上是一种新的稳定的结构. 对其掺杂后发现, 除了 $MoTe_2$ 掺杂的结构变形较为严重之外, 其余的结构稳定性好, 平均结合能也比较高. 掺杂使得量子环的能隙大幅减小, 最小的值仅为 0.61 eV. 如果这些结构在实验上得以实现, 它们将满足量子结构对光谱的响应要求, 提高光谱范围到整个可见光区域并延伸到近红外区.

参考文献

- [1] Yin W J, Wei S H, Al-Jassim M M, Yan Y F 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 066801
- [2] Xu L, Tang C Q, Huang Z B 2010 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **26** 1401 (in Chinese) [徐凌, 唐超群, 黄宗斌 2010 物理化学学报 **26** 1401]
- [3] Zheng W W, Yang Z Q, Shao C J, Lu G W 2013 *J. Synth. Cryst.* **42** 119 (in Chinese) [郑文文, 杨振清, 邵长金, 卢贵武 2013 人工晶体学报 **42** 119]
- [4] 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]
- [5] Zhu J, Yu J X, Wang Y J, Chen X R, Jing F Q 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2216
- [6] Sun H W, Zhang X J, Zhang Z Y, Chen Y S, Crittenden J C 2009 *Environ. Pollut.* **157** 1165
- [7] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B 2002 *Science* **297** 2243
- [8] Yu J X, Fu M, Ji G F, Chen X R 2009 *Chin. Phys. B* **18** 269
- [9] Chen F, Zou W W, Qu W W, Zhang J L 2009 *Catal. Commun.* **10** 1510
- [10] Zhai H J, Wang L S 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 3022
- [11] Yang K S 2010 *Ph. D. Dissertation* (Shandong: Shandong University) (in Chinese) [杨可松 2010 博士学位论文(山东: 山东大学)]
- [12] Chen J, Yan F N, Liang L P, Liu T Y, Geng T 2011 *J. Synth. Cryst.* **40** 758 (in Chinese) [陈俊, 严非男, 梁丽萍, 刘廷禹, 耿滔 2011 人工晶体学报 **40** 758]
- [13] Zhang D, Sun H, Liu J, Liu C 2008 *J. Phys. Chem. C* **113** 21
- [14] Jin S, Shireaishi F 2004 *J. Chem. Engineering* **97** 203
- [15] 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]
- [16] Lu N, Quan X, Li J Y, Chen S, Yu H T, Chen G H 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 11836
- [17] Park J H, Kim S, Bard A J 2005 *Nano Lett.* **6** 24
- [18] Tang X H, Li D Y 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 5405
- [19] Vitiello R P, Macak J M, Ghicov A, Tsuchiya H, Dick L F P, Schmuki P 2006 *Electrochem. Commun.* **8** 544
- [20] Liu H J, Liu G G, Zhou Q X 2009 *J. Solid. State. Chem.* **182** 3238
- [21] Sun L, Li J, Wang C L, Li S F, Chen H B, Lin C J 2009 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** 1875
- [22] Xie K P, Sun L, Wang C L, Lai Y K, Wang M Y, Chen H B, Lin C J 2010 *Electrochim. Acta* **55** 7211
- [23] Mohapatra S K, Kondamudi N, Banerjee S, Misra M 2008 *Langmuir* **24** 11276
- [24] Wang C L, Sun L, Yun H, Li J, Lai Y K, Lin C J 2009 *Nanotechnology* **20** 295601
- [25] Hou Y, Li X Y, Zhao Q D, Quan X, Chen G H 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 2165
- [26] Zhu K, Neale N R, Miedaner A, Frank A J 2006 *Nano Lett.* **7** 69
- [27] Wang J, Lin Z Q 2009 *Chem. Mater.* **22** 579
- [28] Ye M D, Xin X K, Lin C J, Lin Z Q 2011 *Nano Lett.* **11** 3214
- [29] Zhang N X, Xu M X, Li X L, Liu Z X, Li S 2008 *J. Chin. Ceram. Soc.* **36** 25 (in Chinese) [张念星, 徐明霞, 李晓雷, 刘祥志, 李顺 2008 硅酸盐学报 **36** 25]
- [30] Yang Z Q, Zheng W W, Shao C J 2014 *J. Synth. Cryst.* **43** 375 (in Chinese) [杨振清, 郑文文, 邵长金 2014 人工晶体学报 **43** 375]
- [31] Zheng W W, Yang Z Q, Shao C J, Lu G W 2013 *J. Synth. Cryst.* **42** 119 (in Chinese) [郑文文, 杨振清, 邵长金, 卢贵武 2013 人工晶体学报 **42** 119]

- [32] Gai Y, Li J, Li S S, Xia J B, Wei S H 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 036402
- [33] Zhang S, Zhang Y, Huang S, Liu H, Wang P, Tian H 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 16905
- [34] Labat F, Le Bahers T, Ciofini I, Adamo C 2012 *J. Adhes.* **45** 1268
- [35] Cao L T 1998 *Journal of Neijiang Normal University* **13** 15 (in Chinese) [曹良腾 1998 内江师专学报 **13** 15]
- [36] Zhang X J, Gao P, Liu Q J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4930 (in Chinese) [张学军, 高攀, 柳清菊 2010 物理学报 **59** 4930]

Density functional theory studies of (TiO₂)₁₂ quantum ring and its electronic properties when doped with transition metal compounds*

Yang Zhen-Qing[#] Bai Xiao-Hui[#] Shao Chang-Jin[†]

(Surface Physics Laboratory of Science College, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

(Received 24 September 2014; revised manuscript received 19 November 2014)

Abstract

In this paper, we have designed a new (TiO₂)₁₂ quantum ring structure and studied its geometry, average binding energy, and the electron density distributions using the generalized gradient approximation (GGA), which is based on the density functional theory (DFT) with the first-principles calculations. This new quantum ring structure is doped with transition metal compounds MoS₂, MoSe₂, MoTe₂, WS₂, WSe₂ and WTe₂ respectively, to modify its properties. Thus we can calculate and analyze their geometrics and electronic properties (such as average binding energies, energy levels, electronic density of states and the HOMO-LUMO electron density distributions etc). We find that the (TiO₂)₁₂ quantum ring with a diameter of 1.059 nm seems to be of a two-dimensional structure with a center symmetry which ensures it a stable structure. In addition, the HOMO-LUMO orbital electron density in the quantum ring distributes evenly, and its energy gap is 3.17 eV which is very close to the experimental value of TiO₂ semiconductor materials (3.2 eV). The energy gaps decrease substantially after introducing the transition metal compounds into the quantum ring. Among these results, the ring doped with WTe₂ has the smallest energy gap (0.61 eV), and that with MoTe₂ has the biggest energy gap (1.16 eV), but it is still smaller by about 2 eV than that of the (TiO₂)₁₂ quantum ring. Furthermore, other doping results have energy gap variation around 1 eV. The TiO₂ clusters with this energy gap could make use most of the solar energy and so expand applications of TiO₂.

Keywords: (TiO₂)₁₂ quantum ring, density functional theory, transition metal compounds doping, energy gap

PACS: 71.15.-m, 71.15.Mb, 61.46.Bc

DOI: 10.7498/aps.64.077102

* Project supported by the Basic Scientific Research Fund of China University of Petroleum (Beijing) (Grant No. KYJJ2012-06-26), and the Key Project of Science and Technology of Ministry of Education (Grant No. 108023).

† Corresponding author. E-mail: surfacephysicslab@163.com

Equal contribution for this paper.