

Cu 离子注入单晶 TiO₂ 微结构及光学性质的模拟研究

刘欢 李公平 许楠楠 林俏露 杨磊 王苍龙

A simulation study of structural and optical properties in Cu ions implantation single-crystal rutile

Liu Huan Li Gong-Ping Xu Nan-Nan Lin Qiao-Lu Yang Lei Wang Cang-Long

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 206102 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.206102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.206102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I20>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

阳离子空位磁矩起因探讨

[Study on magnetic moment of cation-vacancy](#)

物理学报.2015, 64(17): 176101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.176101>

He 离子辐照 6H-SiC 引入缺陷的光谱研究

[Spectra study of He-irradiation induced defects in 6H-SiC](#)

物理学报.2014, 63(21): 216101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.216101>

沉淀剂对 ZnO 压敏陶瓷缺陷结构和电气性能的影响

[The effects of precipitant on the defect structures and properties of ZnO varistor ceramics](#)

物理学报.2013, 62(22): 226103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.226103>

Er³⁺ 在 KPb₂Br₅ 晶体中的选择替位对上转换发光光谱的影响

[Influence of site-selective doping of Er³⁺ on the upconversion spectra in KPb₂Br₅](#)

物理学报.2013, 62(21): 216101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.216101>

氮掺杂的金刚石磁性研究

[The magnetism study of N-doped diamond](#)

物理学报.2013, 62(16): 166102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.166102>

Cu离子注入单晶TiO₂微结构及光学性质的模拟研究*

刘欢¹⁾ 李公平^{1)†} 许楠楠¹⁾ 林俏露¹⁾ 杨磊²⁾ 王苍龙²⁾

1) (兰州大学核科学与技术学院, 兰州 730000)

2) (中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

(2016年4月27日收到; 2016年7月5日收到修改稿)

TiO₂是一种新型的第三代半导体材料,具有重要的应用价值. Cu离子掺杂单晶金红石TiO₂,可以改善TiO₂对光谱的响应范围,提高转化效率. 本文利用第一性原理分别研究了Cu离子填隙、Cu替代Ti、氧空位、钛空位以及含有复合缺陷时金红石TiO₂结构及其相应光学性质的变化. 结果表明,金红石的价带顶主要由O 2p轨道贡献,导带底主要由Ti 3d轨道贡献;掺杂Cu离子后会在能隙中产生两条新的杂质能级;Ti空位使得晶体费米能量降低,在价带顶产生新能级;O空位使得费米能量升高,在导带底产生新能级,表现出n型半导体性质. 通过对含有复合缺陷的晶体电子结构的分析,得到同时含有O空位和Cu填隙时对晶体在可见光范围的吸收影响最大.

关键词: 金红石, 能带结构, 光学性质, 铜**PACS:** 61.72.-y, 61.72.J-, 42.70.-a, 73.20.Hb**DOI:** 10.7498/aps.65.206102

1 引言

TiO₂具有优异的光电特性,其物理化学性质稳定,并且经济、无毒、抗氧化能力强. 在太阳能电池、光水解制氢、光催化等方面具有非常重要的应用价值,而这些应用都与TiO₂的光学性质有密切的关系^[1-4]. 单晶金红石TiO₂的能带间隙为3.02 eV,它的本征吸收位于紫外波段,只占太阳光能量的4%,对太阳光的吸收与转化效率较低,极大地限制了对太阳光的利用率. 为了拓宽TiO₂的光吸收范围,提高光转化效率,常用的方法有复合半导体、贵金属沉积、金属离子掺杂、燃料敏化、过渡金属掺杂等方法^[5-9],其中过渡金属掺杂是实现半导体材料改性的主要方法.

本文采用Cu离子注入的方式对单晶金红石TiO₂进行掺杂,研究Cu离子注入后单晶金红石

TiO₂微结构及光学性能的变化. 我们采用基于密度泛函理论的CASTEP程序包对Cu离子掺杂的金红石TiO₂进行了计算机模拟,从理论上计算出了Cu离子填隙、Cu替代Ti、氧空位、钛空位以及含有复合缺陷时金红石TiO₂结构及相应光学性质的变化,研究不同缺陷对单晶金红石光学性质的影响,帮助理解实验小组前期工作的结果,并为后续实验工作奠定理论基础.

2 计算模型和方法

2.1 计算模型

单晶金红石属于四方晶系结构,空间群 $P4_2/mnm$,晶格中心为Ti原子,每个八面体与周围10个八面体相连,八面体棱角上为6个O原子,两个TiO₂分子组成一个晶胞^[10].

* 国家自然科学基金(批准号: 11575074)和中央高校基本科研业务费(批准号: lzujbky-2015-240)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ligp@lzu.edu.cn

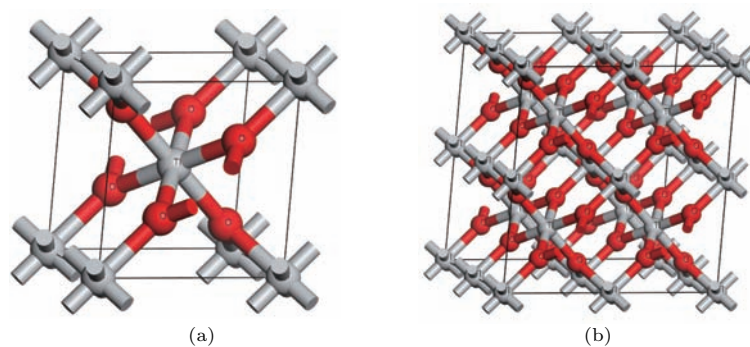

 图1 (网刊彩色) 金红石的晶胞结构 (a) 原胞结构; (b) $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞结构

 Fig. 1. (color online) The cell structure of rutile: (a) The primitive cell structure; (b) the $2 \times 2 \times 2$ supercell structure.

图1(a)所示的是金红石 TiO_2 的原胞结构, Ti 原子在中心位置, 周围有6个O原子. 由于原胞中含有原子数目较少, 掺杂原子或空位在晶体中的相对浓度较大, 对晶体的结构及性质影响很大, 因此本文的模拟采用如图1(b)所示的 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞结构进行计算.

2.2 计算方法

本文的缺陷模拟是在 CASTEP 模块中完成的, 该模块能够精确计算出晶体的结构、能带结构、电子态密度等, 计算中采用广义梯度近似(GGA)中的质子平衡方程(PBE)泛函计算, 采用平面波超软赝势方法. 结构优化遵循最小化原则, 模拟的主要参数为: 能量的收敛度为 2.0×10^{-5} eV/atom, 每个原子受力小于0.05 eV/atom, 离子位移收敛度设为0.002 Å, 压力值为0.1 GPa, 截止动能为340 eV, 布里渊区的 k 点选取为 $2 \times 2 \times 3$.

我们分别模拟了点缺陷: 完美金红石 TiO_2 、含Cu填隙的金红石 TiO_2 、含Cu替代Ti的金红石 TiO_2 、含Ti空位的金红石 TiO_2 、含O空位的金红石 TiO_2 ; 以及复合缺陷: 同时含有Ti空位和Cu填隙、同时含有O空位和Cu填隙、同时含有O空位和Cu替代、同时含有Ti空位和Cu填隙的金红石 TiO_2 , 这些晶体的能带结构和光学性质等.

模拟中采用去掉一个O原子或Ti原子的方法来产生O空位或Ti空位, 用Cu原子直接替代Ti原子来产生替代缺陷. 构建模型后先对模型进行几何优化使其能量最低, 然后再进行能量计算, 得到晶体的能带结构和光学性质等.

在半导体的线性响应范围内, 材料宏观光学性质可以由复介电函数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 来表示, 半导体的光吸收性质与介电函数虚部的变化呈

正相关关系^[11,12]. 其中, $\varepsilon(\omega)$ 表示介电函数, $\varepsilon_1(\omega)$ 表示介电函数实部, $\varepsilon_2(\omega)$ 表示介电函数虚部.

3 结果与讨论

3.1 纯金红石 TiO_2 的能带结构

从图2中我们可以得到, 金红石型 TiO_2 是直接间隙半导体, 纯金红石的能隙是1.862 eV, 比实际测量的3.02 eV小很多, 这是由于GGA在处理一些体系时, 所考虑的交换关联能只计入某处附近的电荷密度的影响, 并不能完全描述真实的多电子相互作用能, 一般比实验值低30%—50%. 在金红石中, 过高地估计了Ti 3d态的能量, 造成Ti 3d与O 2p轨道相互作用的增大, 使价带带宽增大, 带隙降低^[13,14]. 但总体变化趋势一致, 并不影响理论计算结果的分析, 可以通过软件对该数值进行一定的剪刀算符修正, 本文关于能带结构、介电函数和吸收系数的结果是经过剪刀算符修正得到的. 计算中电子的最高被占据态设置为0, 即为费米能所在位置.

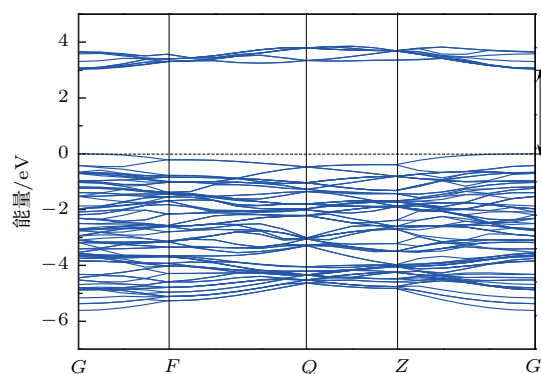


图2 完美金红石的能带结构

Fig. 2. The band structure of perfect rutile.

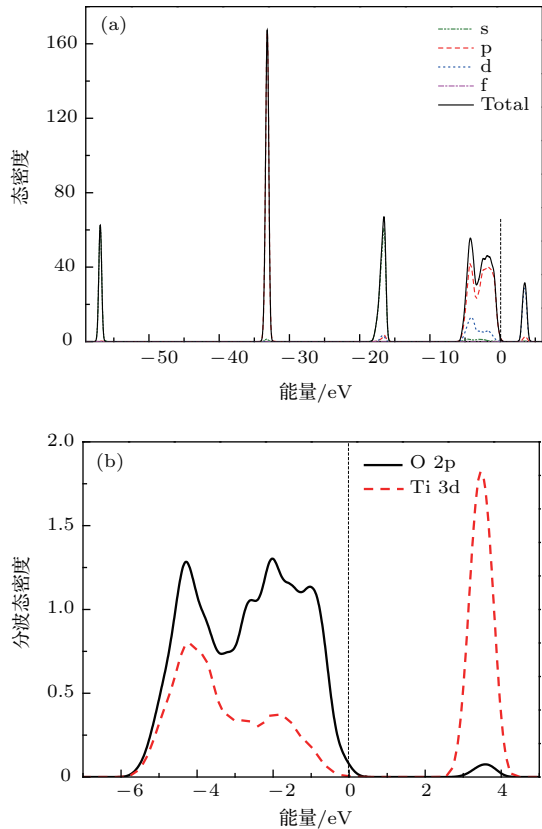


图3 (网刊彩色) 完美金红石的态密度: (a) 总态密度; (b) Ti 3d 和 O 2p 的分波态密度
 Fig. 3. (color online) The density of states of perfect rutile: (a) Total density of states; (b) partial density of states of Ti 3d and O 2p.

根据图3中能带结构和态密度图可以得到: 能带越平, 态密度峰越尖锐; 能带越宽, 态密度峰越扁平, 离域性越强; 同时带宽越大, 说明成键越强. 由图3(b)可以得到: 完美金红石的价带主要是由O 2p轨道贡献, 同时也有一部分Ti 3d的贡献以及两者成键的影响; 导带主要是由Ti 3d轨道贡献, O 2p也有一小部分贡献.

3.2 点缺陷情况下Cu掺杂金红石TiO₂的能带结构及光学性质

3.2.1 能带结构

图4为含有点缺陷的金红石的能带结构, 都是在 $2 \times 2 \times 2$ 的超晶胞结构中获得的, 图中虚线表示Cu 3d产生的杂质能级, 其禁带宽度分别为2.248, 2.115, 1.880, 2.391 eV. 通过对图4的分析可以得到, 图4(a)和图4(b)中在费米能级附近出现了两条新的能级, 处于价带上方, 通过对其态密度的分析, 我们得到这两条新能级是Cu 3d态电子产生的杂质能级, 其能量处于Ti 3d和O 2p之间, 电子可以通过杂质能级跃迁至导带, 达到减小能隙的目的. 如图4(a)中电子通过杂质能级跃迁到导带所需能量的最小值为1.544 eV, 图4(b)为0.703 eV, 由此可以大幅度减小禁带的影响. 两图中杂质能级

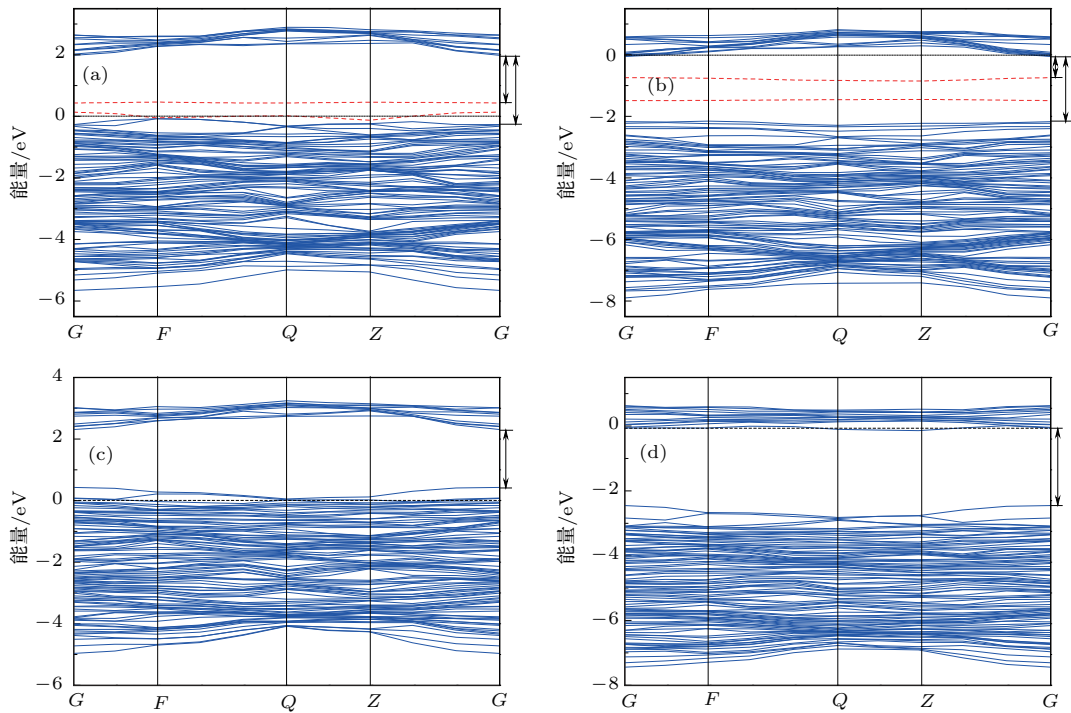


图4 含有点缺陷的金红石的能带结构 (a) Cu 替位 Ti; (b) 含 Cu 填隙; (c) 含 Ti 空位; (d) 含 O 空位
 Fig. 4. The band structure of rutile with point defects: (a) Cu instead Ti; (b) Cu interstitial; (c) Ti vacancy; (d) O vacancy.

的位置有所差别,这是由于Cu替位时,晶体中有未成键的O 2p轨道电子与Cu 3d轨道电子相互作用,使得杂质能级有所降低;而Cu填隙时,晶体中的O 2p轨道与Ti 3d轨道成键并未遭到破坏,其与Cu 3d轨道成键作用就比较弱,杂质能级就是Cu 3d轨道产生的.图4(c)和图4(d)分别是含有Ti空位和O空位的能带结构,Ti空位和O空位在晶体中分别呈负电性和正电性,会吸引(或排斥)周围的Ti,排斥(或吸引)周围的O.Ti空位会在价带上方产生新的能级,通过态密度分析可以得到这个能级会产生很高的载流子浓度,是由未成键的O 2p轨道杂化形成,同时费米能级降低进入价带,在一定程度上减小了能隙.O空位在导带底出现新能级,这条新能级非常接近费米能级,使得费米能级升高进入导带,此时晶体可以看做n型半导体.由此可知,点缺陷会在一定程度上影响金红石的禁带宽度,从而影响其光学性质,达到改善光吸收范围的目的.

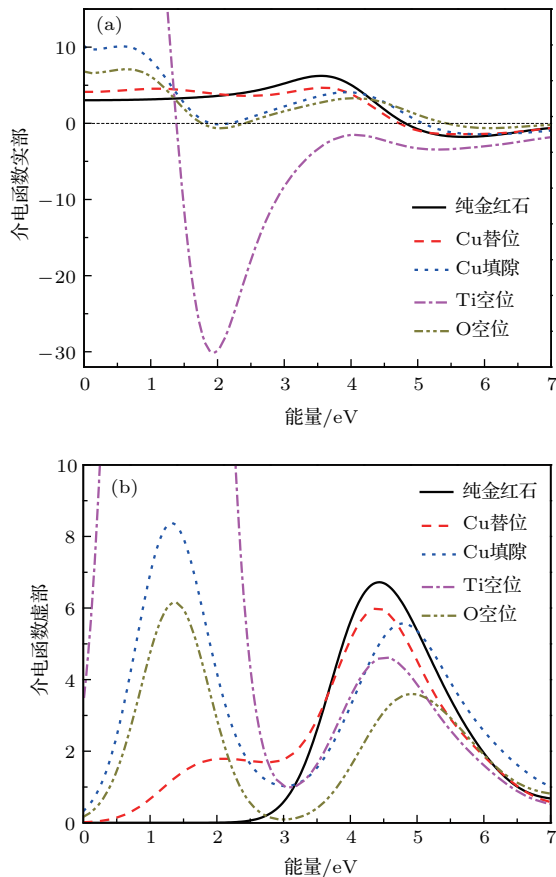


图5 (网刊彩色) 含有点缺陷的金红石的介电函数 (a) 介电函数实部; (b) 介电函数虚部

Fig. 5. (color online) Dielectric function of rutile with point defects: (a) The real part of dielectric function; (b) the imaginary part of dielectric function.

3.2.2 光学性质

介电函数的实部由正转负是一个临界值,光子能量大于这一临界值时反映材料的金属性质,小于这一临界值时反映介电性.图5(a)表示含有点缺陷时材料的介电性质会发生变化,保持介电性质所承受的极限比纯金红石有所减小.同时从图5(b)可以得到,含有点缺陷的金红石介电函数虚部在3 eV以下产生了新的峰,对应于吸收函数会在3 eV下方产生新的吸收峰.

金红石的光学吸收范围主要集中在150—450 nm,对可见光的吸收非常少,由图6可以看出,完美金红石的吸收带主要位于紫外区.含有点缺陷的金红石晶体在1.5—3.0 eV范围内产生了一个新的吸收峰,这个能量范围处于可见光范围,表现为吸收峰红移,增大在可见光范围内的吸收.

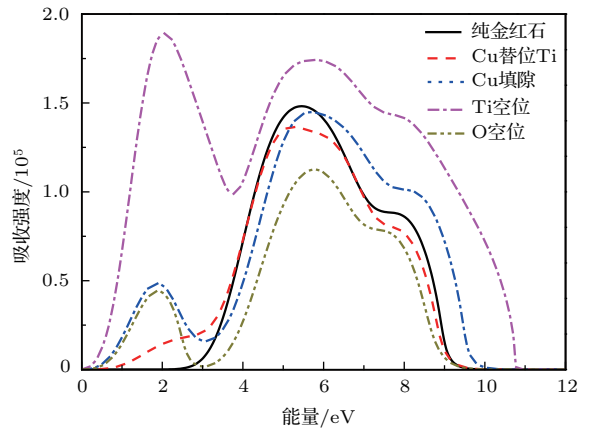


图6 (网刊彩色) 含有点缺陷的金红石的吸收系数

Fig. 6. (color online) The absorption coefficient of rutile with point defects.

3.3 不同浓度Cu替位掺杂金红石TiO₂的能带结构及光学性质

3.3.1 能带结构

图7中所示晶胞的原子结构分别为CuTi₃O₈、CuTi₇O₁₆、CuTi₁₅O₃₂,对应于Ti_{1-x}Cu_xO₂中Cu的替位浓度x分别为0.25, 0.125, 0.0625.晶胞越大,能级越密,这是由于晶胞越大其电子数目也越多,产生能级也就越多.图中虚线表示Cu 3d产生的杂质能级,三种晶胞的禁带宽度分别为: 2.248, 2.526, 2.863 eV,电子由杂质能级跃迁至导带所需能量的最小值分别为: 1.544, 1.788, 2.081 eV.随着掺杂浓度的增加而增大.分析认为,随着掺杂浓度

的增大, Ti 3d 与 Cu 3d 轨道相互作用增强, 导带向高能方向移动, 导致能隙变大.

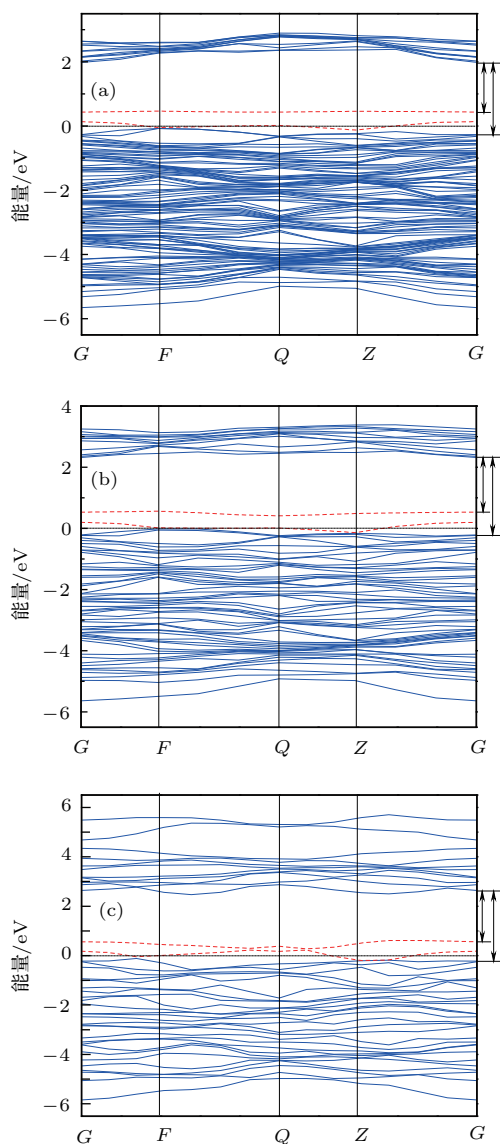


图7 不同浓度Cu替位Ti的金红石的能带结构 (a) $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞中Cu替位Ti的能带结构; (b) $1 \times 2 \times 2$ 超晶胞中Cu替位Ti的能带结构; (c) $1 \times 1 \times 2$ 超晶胞中Cu替位Ti的能带结构

Fig. 7. The band structure of rutile with different Cu concentration: (a) $2 \times 2 \times 2$; (b) $1 \times 2 \times 2$; (c) $1 \times 1 \times 2$.

3.3.2 光学性质

由图8(a)可以看出, Cu替位浓度越大, 其保持介电性质所承受的极限也越大. 通过图8(b)可以得到, 随着Cu替位浓度增大, 介电函数虚部在1.5—3.0 eV产生的峰越高, 对应吸收系数中的吸收也就越强. 由图9可以得到与图8(b)相似的结果: 含有Cu替位的金红石晶体在1.5—3.0 eV范围内产生了一个新的吸收峰, 增大在可见光范围内的吸收.

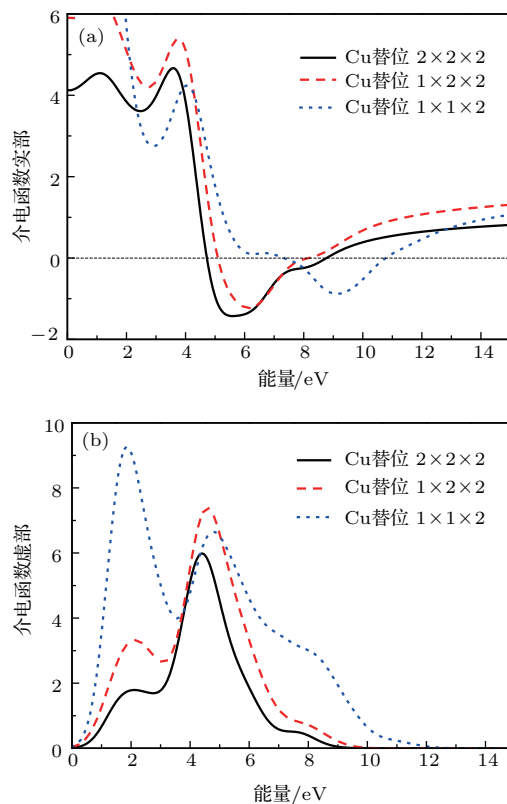


图8 (网刊彩色) 不同浓度Cu替位Ti的金红石的介电函数 (a) 介电函数实部; (b) 介电函数虚部

Fig. 8. (color online) Dielectric function of rutile with different Cu concentration: (a) The real part of dielectric function; (b) the imaginary part of dielectric function.

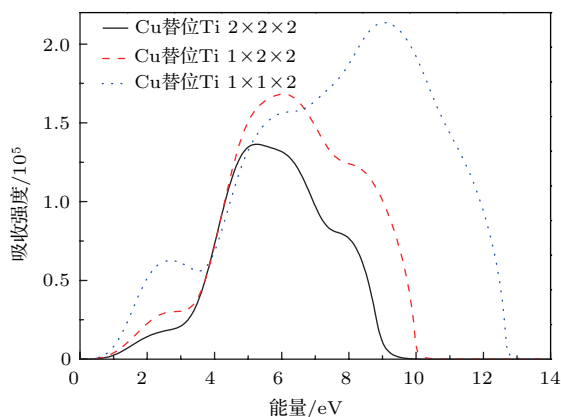


图9 (网刊彩色) 不同Cu替位浓度的金红石的吸收系数

Fig. 9. (color online) The absorption coefficient of rutile with different Cu concentration.

3.4 含复合缺陷的Cu掺杂金红石TiO₂的能带结构及光学性质

3.4.1 能带结构

对于含有复合缺陷的金红石: 含有Ti空位和Cu填隙、含有O空位和Cu填隙、含有O空位和

Cu 替位、含有 Ti 空位和 Cu 填隙的金红石 TiO₂, 图 10 给出了他们的能带结构, 图中虚线表示 Cu 3d 产生的杂质能级, 其禁带宽度分别为 2.163, 2.134, 2.058, 2.220 eV. 其中电子由杂质能级跃迁至导带所需能量的最小值分别为 1.232, 0.963, 1.080, 2.220 eV. 不同点缺陷组合对禁带宽度的影响不同, Cu 替位(填隙)并含有 O(Ti) 空位都会在禁带中产生新的杂质能级, 从而减小禁带宽度. 这是由于 Cu 3d 轨道劈裂产生的杂质能级处于 Ti 3d 和 O 2p 之

间, 电子可以先跃迁到杂质能级再跃迁到导带, 从而减小带隙. 同时, Cu 替位(填隙)和空位相互有影响, 在含 Ti 空位的晶胞中, Cu 3d 与 O 2p 未成键的轨道杂化, 形成新的能级, Cu 替位的晶胞中 O 2p 未成键的电子相对较多, 在能带结构中表现为新能级的位置相对 Cu 填隙有所下降; 在含 O 空位的晶体中, Cu 3d 未成键的轨道杂化形成新的能级. 因此会造成含有不同复合缺陷时其能带结构变化不同.

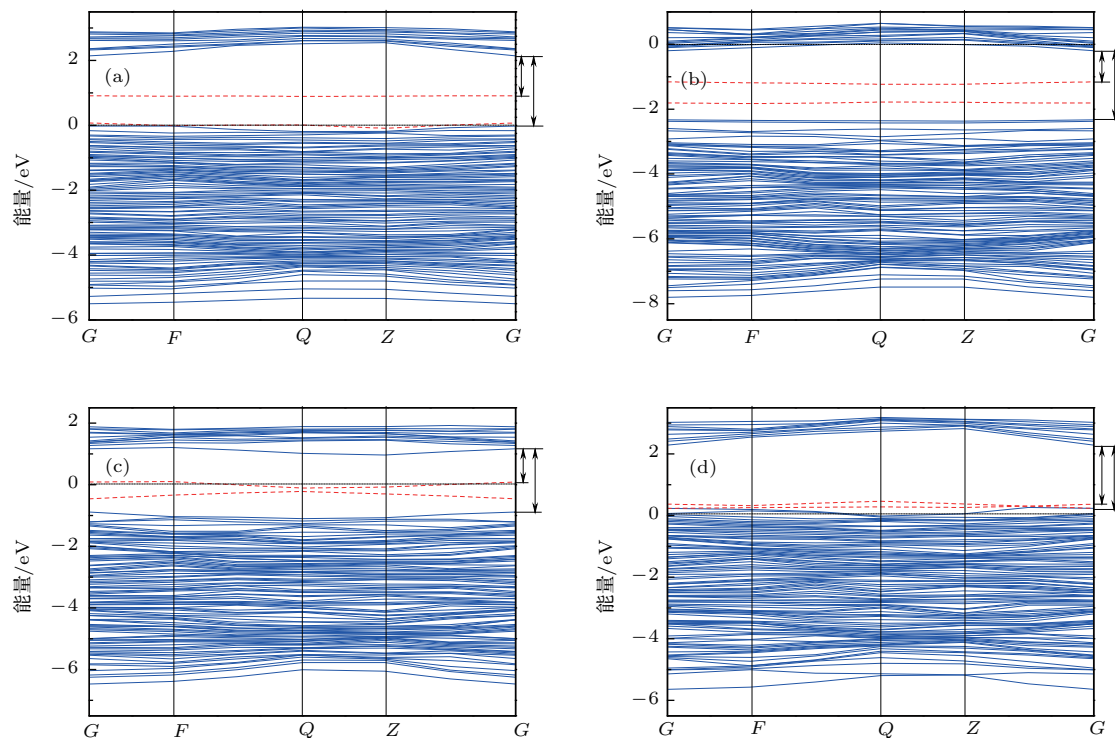


图 10 含有复合缺陷的金红石的能带结构 (a) 同时含 Ti 空位和 Cu 填隙; (b) 同时含 O 空位和 Cu 填隙; (c) 同时含 O 空位和 Cu 替位; (d) 同时含 Ti 空位和 Cu 替位

Fig. 10. The band structure of rutile with different Cu concentration: (a) Contain both Ti vacancy and Cu interstitial; (b) contain both O vacancy and Cu interstitial; (c) contain both O vacancy and Cu instead; (d) contain both Ti vacancy and Cu instead.

3.4.2 光学性质

从图 11 可以得到, 随着缺陷的不同介电承受能力也不同, 晶体的介电性质会发生变化. 从介电函数虚部的图像可以看出, 含有复合缺陷的晶体在可见光范围内产生新的峰. 图 12 表示含有复合缺陷的晶体会在 1.5—3.0 eV 范围内产生吸收峰, 这个能量范围处于可见光范围, 可以增大在可见光范围内的吸收, 与图 11 (b) 中的结果一致. 从图 12 中也可以得到, 同时含有 O 空位和 Cu 填隙时, 晶体在可见光范围内的吸收最大.

3.5 晶胞参数变化

表 1 所示为晶胞几何优化后得到的晶胞结构参数. 晶胞的 3 组棱长(即晶体的轴长) a, b, c 和 3 组棱相互间的夹角 α, β, γ . 从表 1 中数据可以看到, 缺陷让金红石的晶胞结构产生微小的晶格畸变. 由于 Cu 离子半径比 Ti 离子半径略大, 会导致 Cu 替位 Ti 时晶格发生微小膨胀. Cu 填隙时由于 Cu 嵌入到 Ti 的八面体间隙位置会引起晶格畸变. 氧空位和钛空位会在晶体中形成负电(正电)俘获中心, 使得晶格发生微小畸变. 这些畸变会改变金

金红石的电子结构以及光学性质, 但并不会改变金红石的晶相, 因此这些缺陷可以达到改变金红石的结构及光学性质而不影响其晶相的目的.

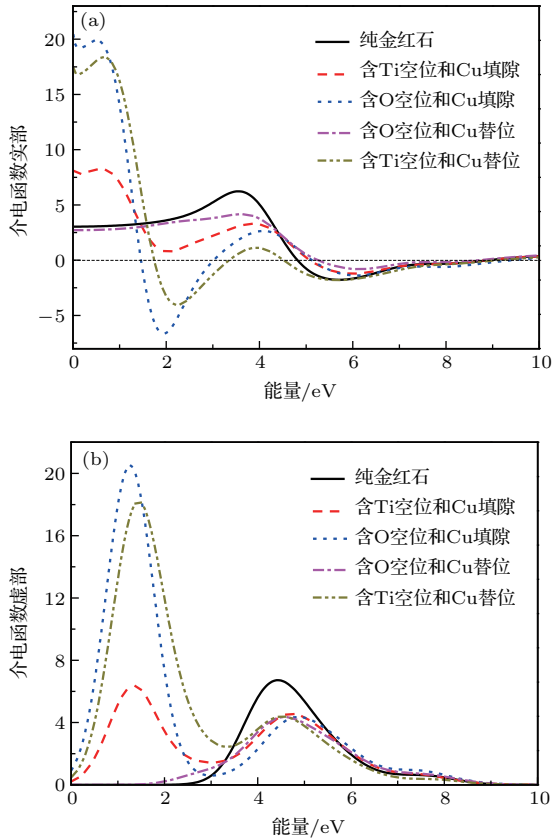


图 11 (网刊彩色) 含有复合缺陷的金红石的介电函数 (a) 介电函数实部; (b) 介电函数虚部

Fig. 11. (color online) Dielectric function of rutile with compound defects: (a) The real part of dielectric function; (b) the imaginary part of dielectric function.

我们实验小组前期做过的 Cu 离子注入单晶金红石实验^[15]表明, Cu 离子注入使金红石 TiO₂ 的光吸收有很大的增强, 光学带隙减小, 并在样品中检测到 CuO 的峰, 加强了对可见光的吸收. 这个结果与本文理论模拟 Cu 离子注入所得结果一致.

陈琦丽和唐超群^[16]利用第一性原理的方法模拟了 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn 几种过渡金属掺杂对金红石的影响. 结果表明, Zn 掺杂对 TiO₂ 的带隙宽度影响不明显, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 的掺杂都会使 TiO₂ 吸收带出现红移现象. 对于 Cu 掺杂, Cu t_{2g} 态出现在禁带中靠近价带顶的位置, 电子有可能由杂质态顶部直接跃迁至导带, 使 TiO₂ 在可见光区的光激发成为可能. 该结果也与本文一致.

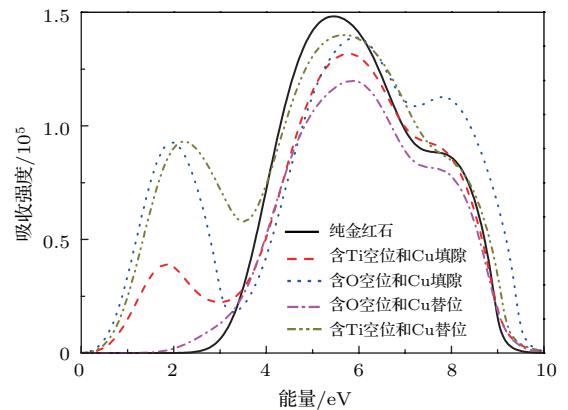


图 12 (网刊彩色) 含有复合缺陷的金红石的吸收系数
Fig. 12. (color online) The absorption coefficient of rutile with compound defects.

表 1 含有不同缺陷的金红石的晶胞参数

Table 1. Structural parameters of rutile with different defects.

参数	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å	α /(°)	β /(°)	γ /(°)	<i>c/a</i>
纯金红石	9.316	9.316	5.938	90.000	90.000	90.000	0.637
Cu 替位 Ti	9.371	9.371	5.923	90.002	89.998	89.601	0.632
Cu 填隙	9.188	9.188	5.918	90.000	90.000	90.000	0.644
Ti 空位	9.453	9.453	5.966	89.999	90.001	90.251	0.631
O 空位	9.729	9.729	5.939	90.000	90.000	84.567	0.610
Ti 空位、Cu 填隙	9.523	9.493	5.937	89.427	90.048	89.618	0.623
O 空位、Cu 填隙	9.493	9.503	5.963	90.000	90.000	89.186	0.628
O 空位、Cu 替位	9.431	9.419	5.937	90.000	90.000	88.083	0.629
Ti 空位、Cu 替位	9.342	9.342	5.933	90.002	90.001	89.915	0.635

4 结 论

金红石 TiO₂ 的价带顶主要是由 O 2p 轨道贡献, 导带底主要由 Ti 3d 轨道贡献. Cu 3d 轨道会

在价带顶产生两条新的能级, 这是由 Cu 离子未成键的两条轨道杂化形成; Ti 空位会使晶体的费米能量降低, 并且在价带顶产生杂质能级, 导致样品的禁带宽度降低; O 空位使得在导带底出现了杂质能级, 费米能量升高, 这条能级非常靠近费米面, 使晶

体表现出n型半导体的性质.

Cu的替位浓度越大禁带宽度也越大,这是由于Ti 3d与Cu 3d相互作用增强,导带向高能方向移动,导致能隙变大.不同点缺陷组合对禁带宽度的影响不同,Cu填隙并含有O(Ti)空位都会在禁带中产生新的杂质能级,从而减小禁带宽度.这是由于Cu的3d轨道劈裂造成新的能级,处于Ti 3d和O 2p之间,产生新的杂质能级.同时,Cu填隙和空位相互有影响,在含Ti空位的晶体中,Cu 3d与O 2p未成键的轨道杂化,形成新的能级;在含O空位的晶体中,Cu 3d未成键的轨道杂化形成新的能级.同时含有O空位和Cu填隙时对晶体的结构及在可见光范围内的吸收影响最大.

Cu替位、Cu填隙、Ti空位、O空位以及复合缺陷时其光学带隙变小,在可见光范围内产生了新的吸收峰,增大在可见光范围内的吸收,可以达到改善单晶金红石光吸收范围的目的.

参考文献

- [1] Thelakkat M, Schmitz C, Schmidt H W 2002 *Adv. Mater.* **14** 577
- [2] Dou J F, Zou Z Y, Zheng Z G 2000 *Mater. Rev.* **14** 35 (in Chinese) [豆俊峰, 邹振扬, 郑泽根 2000 材料导报 **14** 35]
- [3] Fujishima A, Zhang X 2006 *C. R. Chim.* **9** 750
- [4] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Zhang J, Yu H, Anpo M, Detlef W B 2014 *Chem. Rev.* **114** 9919
- [5] Li T J, Li G P, Ma J P, Gao X X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 116101 (in Chinese) [李天晶, 李公平, 马俊平, 高行新 2011 物理学报 **60** 116101]
- [6] Li Y J, Chen W, Li Z P, Li L Y, Ma M Y, Ouyang Y Z 2010 *Sci. Sin.: Chim.* **2010** 1814 (in Chinese) [李佑稷, 陈伟, 李志平, 李雷勇, 马明远, 欧阳玉祝 2010 中国科学: 化学 **2010** 1814]
- [7] Nakata K, Ochiai T, Murakami T, Fujishima A 2012 *Electrochim. Acta* **84** 103
- [8] Lu Y, Wang P J, Zhang C W, Feng X Y, Jiang L, Zhang G L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 023101 (in Chinese) [逮瑶, 王培吉, 张昌文, 冯现祥, 蒋雷, 张国莲 2011 物理学报 **60** 023101]
- [9] Xu N N, Li G P, Pan X D, Wang Y B, Chen J S, Bao L M 2014 *Chin. Phys. B* **23** 106101
- [10] Glassford K M, Chelikowsky J R 1992 *Phys. Rev. B* **46** 1284
- [11] Sheng X C 1992 *The Spectrum and Optical Property of Semiconductor* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [沈学础 1992 半导体光谱和光学性质(第2版)(北京: 科学出版社)]
- [12] Zhang J H, Feng Q, Zhu H Q, Yang Y 2015 *Laser Optoelectronic Progress* **2015** 192 (in Chinese) [张菊花, 冯庆, 周晴, 杨英 2015 激光与光电子学进展 **2015** 192]
- [13] Liu J, Liu T Y, Li H X, Liu F M 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 193101 (in Chinese) [刘检, 刘廷禹, 李海心, 刘凤明 2015 物理学报 **64** 193101]
- [14] Huang G Y, Abduljabbar N M, Wirth B D 2013 *J. Phys. Condens. Matter* **25** 2775
- [15] Ma J P 2010 *M. S. Thesis* (Lanzhou: Lanzhou University) (in Chinese) [马俊平 2010 硕士学位论文(兰州: 兰州大学)]
- [16] Chen Q L, Tang C Q 2006 *J. Mater. Sci. Eng.* **24** 514 (in Chinese) [陈琦丽, 唐超群 2006 材料科学与工程学报 **24** 514]

A simulation study of structural and optical properties in Cu ions implantation single-crystal rutile*

Liu Huan¹⁾ Li Gong-Ping^{1)†} Xu Nan-Nan¹⁾ Lin Qiao-Lu¹⁾ Yang Lei²⁾
Wang Cang-Long²⁾

1) (School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

2) (Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

(Received 27 April 2016; revised manuscript received 5 July 2016)

Abstract

TiO₂ is a versatile functional material in consumer products, such as fabrication of solar cells, light hydrolysis of hydrogen production and optical coating. Technologically, the absorption edge of TiO₂ is in the ultraviolet (UV) region, which restricts its applications. Cu doping can solve the crucial problem and extend the absorption edge from the UV to the visible region. The first-principle calculation based on density functional theory with generalized gradient approximation and ultra-soft pseudo-potentials is carried out to investigate the defective rutile TiO₂ through using the constructed 2×2×2 supercells in which all atoms are allowed to relax. The plane-wave cutoff energy is 340 eV by selecting 2×2×3 of *k*-point in Brillouin zone. O vacancy, Ti vacancy, Cu interstitial, Cu substitutional for Ti and compound defects are all considered. After the structural relaxation, the lattice host is slightly distorted with a little change of the lattice parameters, with out affecting the crystalline phase of rutile. The results show that the valence bands are mostly O 2p states while the conduction bands have mainly Ti 3d properties. The defect of Cu interstitial can bring about two new impurity levels in the energy gap because of Cu 3d states, and the defect of Cu substituted for Ti can also induce two new impurity levels while they are next to the valence band due to the interaction between Cu 3d and nonbonding orbits of O 2p. Ti vacancy can cause the Fermi level energy to lower and produce a new impurity level at the top of the valence band, which will narrow the energy gap. O vacancy can enhance the Fermi level energy and produce a new level at the bottom of the conduction bands, which shows the n-type semiconductor properties. The higher the concentration of Cu substituted for Ti, the larger the band gap is. It is due to the strong interaction between Ti 3d and Cu 3d, which makes the conduction band move to higher energy. Different compound defects have different influences. Cu interstitial and O or Ti vacancies induce new impurity levels within the band gap, which narrows the gap. Meanwhile, interstitial Cu and vacancies can also interact with each other. The hybridization between Cu 3d and nonbonding orbits of O 2p will induce new levels in the rutile with Ti vacancy structure, while nonbonding orbits of Cu 3d develop new levels by itself in the rutile with O vacancy and Cu interstitial. The Analysis the band structure of rutile with compound defects, shows that the rutile with O vacancy and Cu interstitial effectively affects influenced the absorption edge in visible light range. Cu interstitial, Cu substituted for Ti, O vacancy, Ti vacancy and compound defects can all narrow the band gap and produce a new absorption peak in the visible spectral range. It indicates that rutile with defects will improve the absorption in the visible range and achieve the goal of expanding the absorption range of single-crystal rutile.

Keywords: rutile, band structure, optical properties, Cu

PACS: 61.72.-y, 61.72.J-, 42.70.-a, 73.20.Hb

DOI: 10.7498/aps.65.206102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11575074) and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. lzujbky-2015-240).

† Corresponding author. E-mail: ligp@lzu.edu.cn