

Er³⁺掺杂 TiO₂ 的局域结构及电子性质的第一性原理研究*

陈光平^{1)2)†} 杨金妮³⁾ 乔昌兵¹⁾²⁾ 黄陆君¹⁾²⁾ 虞静¹⁾²⁾

1) (四川文理学院智能制造学院, 达州 635000)

2) (四川文理学院, 智能制造产业技术研究院, 达州 635000)

3) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2022 年 9 月 22 日收到; 2022 年 11 月 14 日收到修改稿)

三价稀土铒离子 (Er³⁺) 掺杂二氧化钛 (TiO₂) 因其优异的光电性能, 在众多稀土掺杂发光晶体材料中脱颖而出, 具有非常广泛的应用前景. 利用 CALYPSO (Crystal structure AnaLYsis by Particle Swarm Optimization) 结构搜索方法和第一性原理计算, 成功地预测和探究了三价铒离子掺杂二氧化钛 (Er³⁺:TiO₂) 晶体的基态结构. 首次报道 Er³⁺掺杂 TiO₂ 的最低能量结构具有 $P\bar{4}m2$ 空间对称性. 当 Er³⁺离子掺杂基质晶体时, Er³⁺离子占据 Ti⁴⁺离子的位置, 并造成结构畸变, 最终使得 Er³⁺离子的局域对称性由 D_{2d} 降低为 C_{2v} . 通过电子结构计算发现 Er³⁺掺杂 TiO₂ 的能带隙值约为 2.27 eV, 这表明 Er³⁺离子的掺杂会导致体系的带隙值降低, 但没有改变其半导体性质, 从而在光伏电池和半导体激光器等领域具有更广泛的应用. 这些发现不仅为进一步探索 Er³⁺:TiO₂ 晶体的性质和应用提供了数据参考, 也为探究其他稀土掺杂晶体材料提供了最新的方法.

关键词: CALYPSO, Er³⁺掺杂 TiO₂, 局域结构, 第一性原理计算**PACS:** 61.50.Ah, 31.15.es**DOI:** 10.7498/aps.71.20221847

1 引言

稀土掺杂材料一直是研究的热点, 在 X 射线成像、激光显示器、闪烁体、荧光粉和生物传感器等方面都存在潜在的应用^[1-4]. 近年来, 二氧化钛 (TiO₂) 掺杂稀土元素受到长期关注. 二氧化钛具有半导体性质、化学稳定性高、生物相容性好、毒性低、生产简单经济等特点. 它在光致发光、生物医学、光催化等领域有着广泛的应用^[5-8]. 特别是在可见光和红外领域, TiO₂ 晶体被认为是一个出色的发光材料: 具有较大的折射率 (2.4—2.9)^[9], 透光范围广, 带隙宽 (锐钛矿为 3.2 eV, 金红石为

3.0 eV)^[10]. 此外, 相对较低的声子能量 (<700 cm⁻¹) 可以增加辐射跃迁的机会, 使其特别适合加入一些具有光学活性的稀土离子, 如 Er³⁺离子等^[11].

铒是镧系稀土元素中的一种, 其基态电子构型为 [Xe]4f¹²6s², 因此铒在失去两个 6s 电子和一个 4f 电子后成为 [Xe]4f¹¹ 的电子构型^[12]. 由于 Er³⁺离子能发出 1540 nm 的激光, 使得 Er³⁺:TiO₂ 体系在平面光波导、激光器和电信光纤放大器中都能成功地应用^[13,14]. 此外, 在众多稀土离子中, 只有 Er³⁺和 Tm³⁺等少数离子是可以获得上转换发光^[15], 当 Er³⁺离子加入到主晶体材料后, 两个近红外光子被转化为一个可见光子, 并发生上转换过程^[12,16]. 稀土 Er³⁺离子所产生的绿色和红色上转换发光获得持续

* 国家自然科学基金 (批准号: 12075163, 12175129, 11775253, 12175027, 11875010) 和四川文理学院科学基金 (批准号: 2018SCL008Y) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chengp205@126.com

关注,也诞生了诸多全新的应用,如固态激光器、医疗诊断、显示技术和光伏电池等^[17,18].

长期以来,掺杂 Er^{3+} 的 TiO_2 晶体的结构和应用一直是热门话题.早在 2007 年, Jia 等^[19] 通过静电纺丝法在 528.1, 566.6 和 669.3 nm 处发现了 Er^{3+} 掺杂 TiO_2 的 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的可见光谱,发光强度随退火温度的升高而增大. Fu 等^[20] 和 Luo 等^[21] 分别于 2008 年和 2011 年报道了在 TiO_2 晶体中 Er^{3+} 离子成功取代具有 D_{2d} 局部对称性的 Ti^{4+} 离子.由于 Ti^{4+} 和 Er^{3+} 的离子半径和电荷数存在差异,晶体中的 Er^{3+} 离子局部对称性比 D_{2d} 更低^[20,21].此外, Luo 等^[21] 也证实了 Er^{3+} 离子的 C_{2v} 点群对称是锐钛矿材料中最合理的局部对称性.2018 年, Talane 等^[15] 通过溶胶-凝胶法发现,随着掺杂浓度的增大, Er^{3+} 掺杂 TiO_2 材料的晶粒尺寸发生了明显变化,这可能是由于掺杂离子的加入产生了内部应变.在 980 nm 近红外光的激发下,当 Er^{3+} 离子掺杂浓度为 8% (摩尔百分比) 时,上转换发光强度最高.同年, Ren 等^[22] 在 $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$ 混合晶体相中发现了一个相结,可以实现电荷分离,形成电子传输层,从而制备出高效钙钛矿太阳能电池.由此可见, $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$ 晶体是一种应用广泛的材料,对其特性的研究仍在持续开展.2020 年, Mazierski 等^[23] 认为观察光催化 Vis 响应的关键可能是在带隙区域内有 Er^{3+} 离子产生的新的 4f 态.虽然对 Er^{3+} 掺杂 TiO_2 体系的研究已经很长段时间了,但对杂质引起的微观局域结构及电子性质的变化还没有发现相关的报道.因此,本工作通过第一性原理计算研究了掺杂 $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$ 晶体的局域结构和电子性质.

本文首先采用 CALYPSO (crystal structure analysis by particle swarm optimization) 方法结合 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 软件包进行结构搜索与优化^[24–29].成功获得了掺杂 $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$ 的基态结构.随后,报道了掺杂 $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$ 体系的能带结构、态密度 (DOS) 和电子局域函数 (ELF).这些结果为 $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$ 晶体的后续研究和应用提供了支持.

2 理论方法

前期研究中本课题组成功地用 CALYPSO 方法预测了 $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$ 晶体的结构^[24–26]. CALYPSO

是一种预测结构的方法,之前的学者已经成功地应用该方法预测了许多体系中的新结构^[27–29]. CALYPSO 主要是通过粒子群优化 (particle swarm optimization, PSO) 算法进行结构搜索^[24–26],该方法主要思想是通过个体与群体之间信息共享,从而快速地搜索整个势能空间,最终找到全局能量最小值. CALYPSO 结构搜索开始时,晶体结构的对称性会从 230 个晶体空间群中随机选取,然后根据选取的这个空间群所属的布拉菲晶格以及体积来确定其晶格参数.在本文的研究过程中,首先预测了常温常压下每个模拟晶胞为 48 个原子的演化单元结构,并分别预测了纯 TiO_2 和 $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$ 的 40 代结构,每代产生 30 个结构.然后,筛选出能量较低的结构,使用 VASP 软件包^[30–32] 以确保找到最稳定的结构.使用 500 eV 作为该体系的截断能,并通过适当的 k 点将能量聚集到每个原子小于 1 meV.对于 Ti, O 和 Er 原子,分别采用 $3s^23p^63d^24s^2$, $2s^22p^4$ 和 $4f^{12}5s^25p^66s^2$ 的电子模型进行计算.由于 Er^{3+} 掺杂 TiO_2 属于强关联体系,特别是 Ti 离子的 d 电子和 Er 离子的 f 电子使得电子之间的库仑相互作用不可忽略,所以在结构优化及结构稳定性判断等过程中都采用了 LDA+ U 的方法,在计算过程中分别将 Ti^{4+} 离子和 Er^{3+} 离子的 U 值取为 3.5 eV^[23] 和 7.6 eV^[33,34].与此同时,还利用 PHONOPY 软件计算了最低能量结构的声子谱^[35] 来确定其稳定性.

3 结果与讨论

3.1 局域结构

本文首先采用 CALYPSO 结构搜索方法,当 Ti 与 O 的化学配比为 16:32 时,在常温常压下预测 TiO_2 的晶体结构.结果表明, TiO_2 晶体的最低能量结构具有 $I4_1/amd$ 空间群,这与实验结果一致^[20,21],验证了 CALYPSO 方法的正确性.然后根据 Ti, O, Er 化学配比为 15:32:1 预测了 Er^{3+} 掺杂 TiO_2 的基态晶体结构.如图 1 所示,基态 $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$ 晶体具有 $P\bar{4}m2$ 空间群.在掺杂过程中, Er^{3+} 离子成功取代 Ti^{4+} 离子,并形成了 $[\text{ErO}_6]^{9-}$ 的局域多面体结构^[36].在 Er^{3+} 掺杂后,局部对称性由 C_{2v} 降低到 D_{2d} ^[21].我们推测有两个原因: 1) Er^{3+} 离子和 Ti^{4+} 离子之间的电荷差异导致了电荷补偿; 2) Er^{3+} 离子和 Ti^{4+} 离子电子半径差异明显,分别为 0.0881 和 0.0605 nm^[15].使用的杂质 Er^{3+} 的原子百分比

为 6.25%, 接近目前实验中最高效的浓度^[15]. Er—O 键之间两种不同的键长分别为 2.1307 和 2.2605 Å. 计算了掺杂 Er^{3+} 离子的 TiO_2 晶体结构的晶格常数为 $a = b = 7.682$ Å, $c = 9.798$ Å, 所有原子的坐标汇总如表 1 所列, 为进一步的研究提供数据参考.

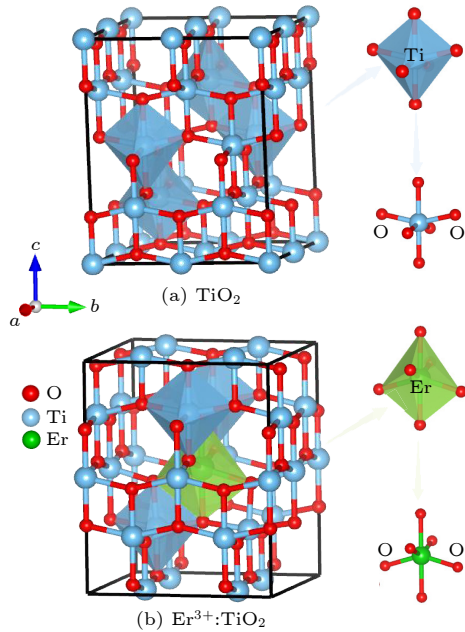


图 1 通过 CALYPSO 结构搜索法确定纯 TiO_2 (a) 和 Er^{3+} 掺杂 TiO_2 (b) 的晶体结构

Fig. 1. Crystal structures of the pure TiO_2 (a) and Er^{3+} -doped TiO_2 (b) by the CALYPSO structure search method.

表 1 $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$ 能量最低结构中所有原子的坐标
Table 1. Coordinates of all atoms for the low-energy structure of $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$.

Atom	x	y	z	Wyckoff site symmetry
O(1)	0.247	0.249	0.204	4j
O(2)	0.753	0.751	0.204	4k
O(3)	0.249	0.753	0.796	2g
O(4)	0.751	0.247	0.796	8l
O(6)	0.753	0.249	0.204	2g
O(7)	0.250	0.247	0.796	4k
O(8)	0.751	0.753	0.796	4j
O(11)	0.250	0.000	0.545	2f
O(19)	0.500	0.753	0.036	2e
Ti(1)	0.000	0.250	0.251	4j
Ti(2)	0.000	0.750	0.251	4k
Ti(3)	0.250	0.000	0.749	2g
Ti(4)	0.750	0.000	0.749	4h
Ti(10)	0.500	0.000	0.495	1d
Er(1)	0.500	0.500	0.500	1c

此外, 在结构搜索过程中, 还发现了许多可能存在于特定温度或压力下的亚稳态结构, 这些亚稳态结构在基态结构演化的研究中发挥了重要作用. 图 2 所示为 3 种 Er^{3+} 掺杂 TiO_2 亚稳态结构. 在表 2 中按照能量由低到高的顺序整理了 3 个亚稳态结构相对应的空间群、晶格常数和原胞体积等. 可以发现, 这些亚稳态结构中仍然是 Ti^{4+} 离子被 Er^{3+} 离子所取代, 但是具体的掺杂位置却发生了变化. 有趣的是, 亚稳态结构 (a) 具有与基态结构相同的空间群即 $P4m2$, 但亚稳态结构 (b) 和 (c) 具有 $Cmmm$ 对称性.

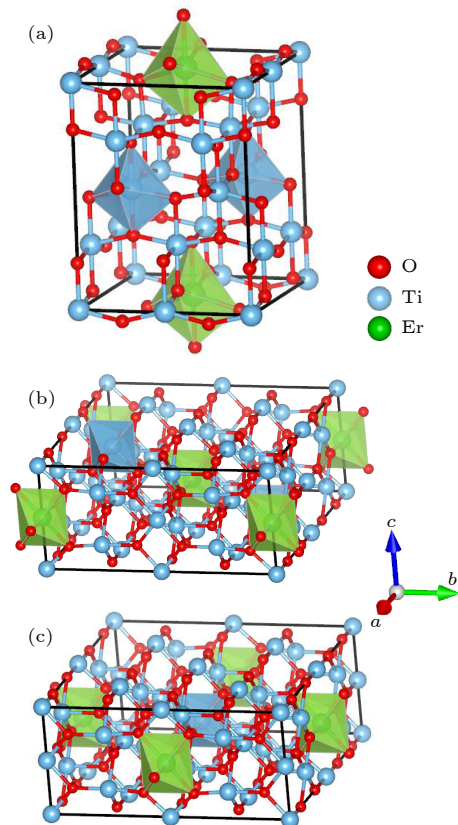


图 2 $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$ 晶体的亚稳态结构

Fig. 2. Coordination structures of the metastable for $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$.

接下来, 将实验结果与计算结果进行比较, 以验证本工作预测晶体结构的正确性. 首先通过使用 Reflex 工具模拟了纯晶体和掺杂 Er^{3+} 晶体的 X 射线衍射 (XRD) 图, 并在图 3 中绘制出了 20° — 80° 范围内衍射图案. 可以看出, X 射线衍射谱中峰的位置和相对强度与 Talane 等^[15] 和 Fu 等^[20] 报道的实验结果符合良好. 为了进一步验证预测结构的动力学稳定性, 分别对纯的以及掺杂的体系进行了声子谱计算, 如图 4 所示, 在整个布里渊区没有出现虚频, 说明本文预测的结构稳态.

表 2 $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$ 的基态结构以及亚稳态结构的晶格参数 a , b , c , 原胞体积 V , 相对能量 ΔE

Table 2. Structural parameters a , b and c , unit-cell volume, relative energies for the optimized TiO_2 and metastable $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$.

	Space group	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	$\Delta E/\text{eV}$
TiO_2	$I4_1/amd$	7.568	7.568	9.515	545.003	—
$\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$	$P\bar{4}m2$	7.682	7.682	9.798	578.193	0
Isomer (a)	$P\bar{4}m2$	7.681	7.681	9.799	578.213	0.051
Isomer (b)	$Cmmm$	13.258	13.258	6.013	1051.764	0.853
Isomer (c)	$Cmmm$	13.261	13.261	6.009	1051.988	0.975

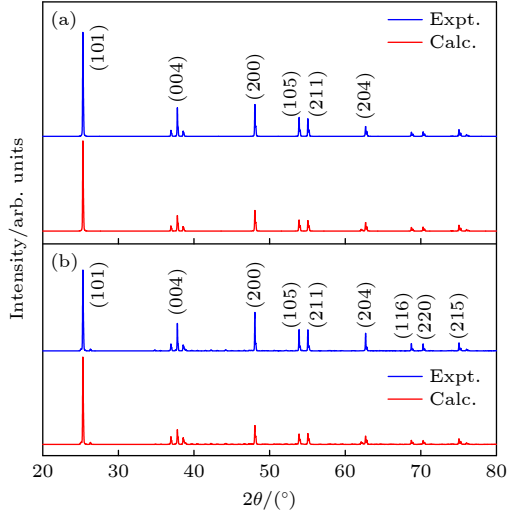


图 3 模拟的 (a) TiO_2 和 (b) Er^{3+} 掺杂 TiO_2 的 XRD 图, 并与实验值进行对比

Fig. 3. Simulated X-ray diffraction patterns of (a) TiO_2 and (b) Er^{3+} -doped TiO_2 compared with experimental data.

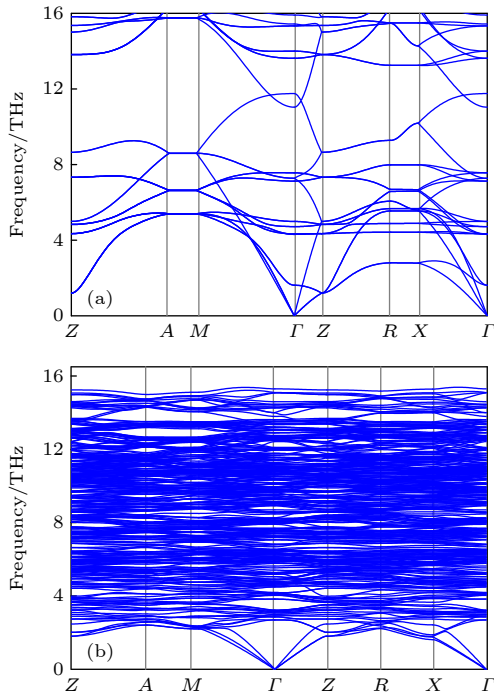


图 4 计算的 (a) TiO_2 和 (b) Er^{3+} 掺杂 TiO_2 的声子谱

Fig. 4. Calculated phonon spectra of the (a) TiO_2 and (b) Er^{3+} -doped TiO_2 .

综上所述, 通过理论计算得到 Er^{3+} 掺杂 TiO_2 晶体的基态结构是动力学稳定的, 并且模拟得到的 XRD 谱与实验值也符合良好, 从而证明了本文方法的可靠性. 通过上述体系理论计算, 本文首次成功给出了 $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$ 体系的局域结构, 为进一步探索其应用提供帮助. 由此可见, 这种研究思路为将来预测其他稀土掺杂晶体材料提供一种可靠的方法, 进而指导实验的探索和应用.

3.2 电子性质

在得到 $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$ 晶体的基态结构后, 计算了其能带结构和态密度 (DOS), 以增加对其电子性质的了解. 如图 5 所示, Er^{3+} 掺杂 TiO_2 体系的带隙值约为 2.27 eV, 低于基质晶体的带隙值 ($E_g = 2.40$ eV), 由此可见, Er^{3+} 离子的掺杂并没有改变体系的半导体特性. 通过图 5(a) 可以看出, TiO_2 晶体的导带底部主要是由 Ti^{4+} 离子的 4d 电子所占据. 当三价杂质铈 (Er^{3+}) 掺杂在 TiO_2 晶体中, 并取代四价钛 (Ti^{4+}) 的位置, 由于铈只有 3 个价电子, 它和相邻的 O 原子构成离子键时, 缺少一个价电子, 于是就形成一个空穴. 这个空穴在铈离子的作用下, 将环绕其运动. 从图 5(b) 也可以看出, Er^{3+} 离子的 f 电子占据了导带底附近的位置, 形成了新的杂质能带, 最终导致体系的带隙值降低, 这与 Mazierski 等 [23] 的结果符合良好. Er^{3+} 离子的掺杂不仅保持了半导体 TiO_2 作为光催化剂和敏化剂的特性 [37], 还提高了其可见光性能, 从而有望拓宽其从紫外光到可见光的光响应范围 [38]. 值得一提的是, 本文计算的带隙值为 2.27 eV, 大约是实验值 3.44 eV 的 2/3 [12], 这是由于第一性原理方法会普遍低估带隙值的结果 [39].

此外, 本文计算了电子局域函数 (ELF), 将 $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$ 晶体的化学键特性转化为直观图像 [40,41]. ELF 值越大, 表示电子分布越为集中 [42]. 图 6 为 $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$ 与 (010) 平面的 ELF 图, ELF 值在 0—0.85

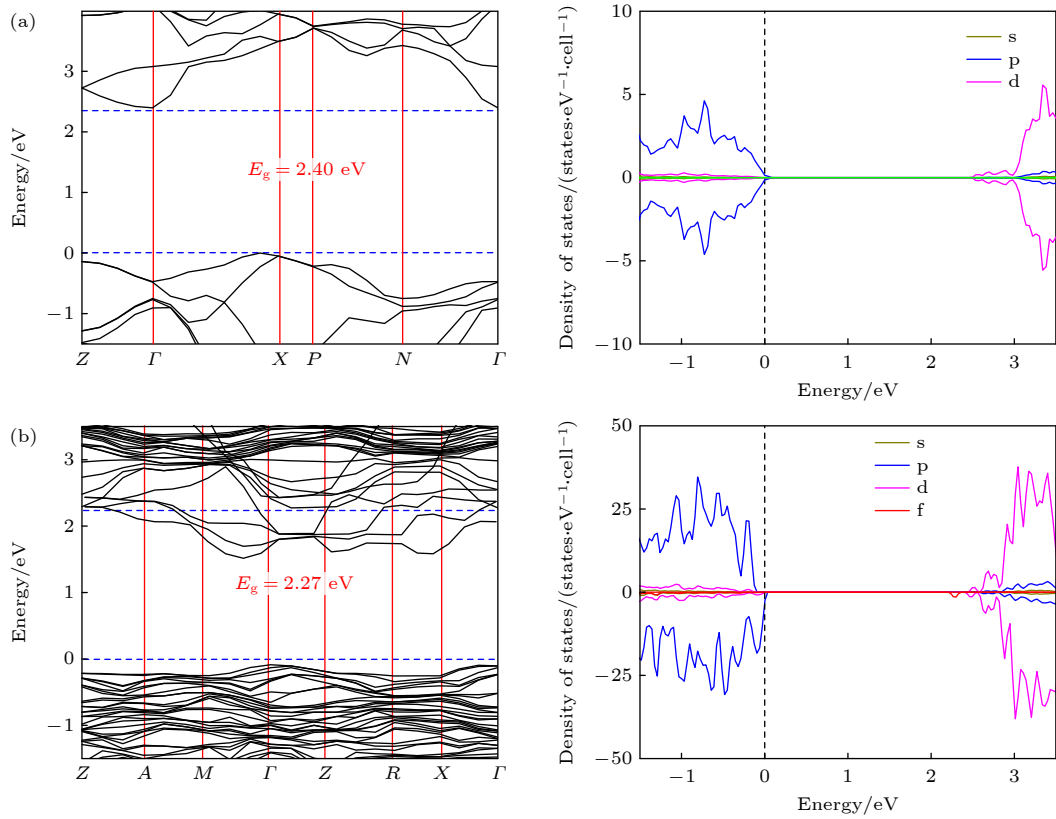


图 5 采用 LDA 方法计算的 (a) TiO_2 和 (b) Er^{3+} 掺杂 TiO_2 的能带结构和态密度

Fig. 5. Band structures and the DOS of (a) TiO_2 and (b) Er^{3+} -doped TiO_2 , all calculated by the LDA method.

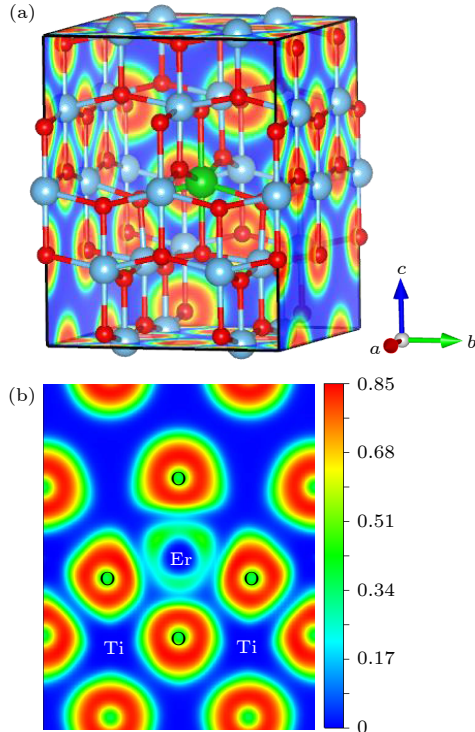


图 6 计算得到的 $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$ 电子局域函数 (a) 基态结构; (b) (010) 平面

Fig. 6. Electron localized function of the $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$: (a) Ground-state structure; (b) (010) plane.

之间. 在 O 和 Er 原子之间 ELF 的值接近 0, 表明 Er—O 之间形成的是离子键.

4 结 论

综上所述, 结合第一性原理计算, 本工作首次采用 CALYPSO 方法报道了 Er^{3+} 掺杂 TiO_2 的基态结构. 结果表明: $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$ 的基态结构具有特殊的 $P4m2$ 空间群结构, 它相对于基质晶体 TiO_2 的对称性 $I4_1/amd$ 有所降低, 但都属于四方晶系. 通过观察局部结构的演化可以看到, 杂质 Er^{3+} 离子取代了主晶体中的 Ti^{4+} 离子, 形成了 $[\text{ErO}_6]^{9-}$ 多面体局部结构. 随后, 通过 LDA + U 方法计算了 $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$ 晶体的能带结构和态密度, 并且计算得到掺杂体系的带隙值为 2.27 eV, 它仍然保持了基质晶体的半导体性质, 从而在光伏电池以及半导体激光器等领域具有广泛地应用. 我们希望通过本计算研究为后续探索 Er^{3+} 掺杂 TiO_2 的性能和应用提供帮助, 并为进一步寻找其他稀土掺杂发光晶体材料提供可靠的途径.

参考文献

- [1] Zhong S L, Qiu J H, Luo W W, Wu M S 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 158203 (in Chinese) [钟淑琳, 仇家豪, 罗文崑, 吴木生 2021 物理学报 **70** 158203]
- [2] Meng Y J, Li H, Tang J W, Chen X W 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 027801 (in Chinese) [孟勇军, 李洪, 唐建伟, 陈学文 2022 物理学报 **71** 027801]
- [3] Wu B, Zhao L, Wang Y, Dong H, Yu H 2019 *RSC Adv.* **9** 42228
- [4] Menezes L D S, Araújo C B D 2015 *J. Braz. Chem. Soc.* **26** 2405
- [5] Stengl V, Bakardjieva S, Murafa N 2009 *Mater. Chem. Phys.* **114** 217
- [6] Hassan M S, Amna T, Yang O B, Kim H C, Khil M S 2012 *Ceram. Int.* **38** 5925
- [7] Borlaf M, Colomer M T, Moreno R, Ortiz A L 2014 *J. Eur. Ceram. Soc.* **34** 4457
- [8] Bao R, Li R, Chen C, Wu H, Xia J, Long C, Li H 2019 *J. Phys. Chem. Solid.* **126** 78
- [9] Li J G, Wang X H, Kamiyama H, Ishigaki T, Sekiguchi T 2006 *Thin Solid Films* **506** 292
- [10] Agrios A G, Pochat P 2005 *J. Appl. Electrochem.* **35** 655
- [11] Camps I, Borlaf M, Toudert J, Andres A D, Colomer M T, Moreno R, Serna R 2018 *J. Alloys Compd.* **735** 2267
- [12] Talane T E 2018 *M. S. Thesis* (Gauteng Province: University of South Africa)
- [13] Pablo L I, Laeticia P, Jonathan M, Davide J, Nadia G B, Diego P, Sonia F, Chiara N, Fabrizio G, Daniel M 2017 *J. Non-Cryst. Solids* **460** 161
- [14] Mignotte C 2004 *Appl. Surf. Sci.* **226** 355
- [15] Talane T E, Mbule P S, Noto L L, Shingange K, Mhlongo G H, Mothudi B M, Dhlamini M S 2018 *Mater. Res. Bull.* **108** 234
- [16] Wild J D, Meijerink A, Rath J K, van Sark W G J H M, Schropp R E I 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 4835
- [17] Pablo L I, Diego P, Nadia G B, Davide J, Giovanni B, Laeticia P, Daniel M 2018 *Nanomaterials* **8** 20
- [18] van den Hoven G N, Koper R J I M, Polman A, Dam C V, Uffelen J W M V, Smit M K 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1886
- [19] Jia C W, Zhao J G, Duan H G, Xie E Q 2007 *Mater. Lett.* **61** 4389
- [20] Fu C Y, Liao J S, Luo W Q, Li R F, Chen X Y 2008 *Opt. Lett.* **33** 953
- [21] Luo W Q, Fu C Y, Li R F, Liu Y S, Zhu H M, Chen X Y 2011 *Small* **7** 3046
- [22] Ren Z, Wu J, Wang N, Li X 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 15348
- [23] Mazierski P, Mikolajczyk A, Grzyb T, Caicedo P N A, Wei Z, Kowalska E, Henry P P, Adriana Z M, Nadolna J 2020 *Appl. Surf. Sci.* **527** 146815
- [24] Wang Y C, Lv J, Zhu L, Ma Y M 2012 *Comput. Phys. Commun.* **183** 2063
- [25] Wang Y C, Lv J, Zhu L, Lu S H, Yin K T, Li Q, Wang H, Zhang L J, Ma Y M 2015 *J. Phys. Condens. Matter.* **27** 203203
- [26] Wang H, Wang Y C, Lv J, Li Q, Zhang L J, Ma Y M 2016 *Comput. Mater. Sci.* **112** 406
- [27] Wang Y C, Lv J, Zhu L, Ma Y M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 094116
- [28] Gao B, Gao P, Lu S, Lv J, Wang Y, Ma Y 2019 *Sci. Bull.* **64** 301
- [29] Wang Y, Miao M, Lv J, Zhu L, Yin K, Liu H, Ma Y 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 224108
- [30] Hafner J 2008 *J. Comput. Chem.* **29** 2044
- [31] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [32] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [33] Sanna S, Schmidt W G, Frauenheim T, Gerstmann U 2009 *Phys. Rev. B* **80** 104120
- [34] Xiao Y, Ju M, Yuan H K, Yeung Y Y 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 18015
- [35] Togo A, Tanaka I 2015 *Scr. Mater.* **108** 1
- [36] Phenicie C M, Stevenson P, Welinski S, Rose B C, Asfaw A T, Cava R J, Lyon S A, de Leon N P, Thompson J D 2019 *Nano Lett.* **19** 8928
- [37] Mills A, Hunte S L 1997 *J. Photochem. Photobiol. A* **108** 1
- [38] Yang J, Hu Y, Jin C, Zhuge L, Wu X 2017 *Thin Solid Films* **637** 9
- [39] Pan L, Xiao Y, Kuang X Y, Ju M 2021 *Mater. Chem. Phys.* **257** 123824
- [40] Savin A, Nesper R, Wengert S, Fässler T F 1997 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36** 1808
- [41] Lu T, Chen F 2011 *Acta Phys. Chim. Sin.* **27** 2786
- [42] Fuentealba P, Chamorro E, Santos J C 2007 *Theoretical Aspects of Chemical Reactivity* **19** 57

First-principles calculations of local structure and electronic properties of Er³⁺-doped TiO₂*

Chen Guang-Ping^{1)2)†} Yang Jin-Ni³⁾ Qiao Chang-Bing¹⁾²⁾Huang Lu-Jun¹⁾²⁾ Yu Jing¹⁾²⁾¹⁾ (College of Intelligent Manufacturing, Sichuan University of Arts and Science, DaZhou 635000, China)²⁾ (Industry Technology Research Institute of Intelligent Manufacturing, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou 635000, China)³⁾ (Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 22 September 2022; revised manuscript received 14 November 2022)

Abstract

Trivalent rare earth erbium ion (Er³⁺) doped titanium oxide (TiO₂) can possess a very wide range of applications due to its excellent optoelectronic properties, thus standing out among many rare-earth-doped luminescent crystals. However, the issues regarding local structure and electronic properties have not been finalized. To address these problems, the CALYPSO (Crystal structure AnaLYsis by Particle Swarm Optimization) method combined with the first-principles calculations is employed, and many converged structures of Er³⁺-doped TiO₂ are successfully obtained. Further structural optimization is performed by using the VASP (Vienna *ab initio* simulation package) software package, and we report for the first time that the lowest energy structure of Er³⁺-doped TiO₂ has the $P\bar{4}m2$ symmetry. It can be observed that the doped Er³⁺ ions enter into the host crystal and occupy the positions of Ti⁴⁺ ions, resulting in structural distortion, which eventually leads the local Er³⁺ coordination site symmetry to reduce from D_{2d} into C_{2v} . We speculate that there are two reasons: 1) the difference in charge between Er³⁺ ions and Ti⁴⁺ ions leads to charge compensation; 2) the difference between their electron radii is obvious: the radius is 0.0881 for Er³⁺ ion and 0.0881 for Ti⁴⁺ ion. In addition, during the structural search, we also find many metastable structures that may exist at a special temperature or pressure, which play an important role in the studying of structural evolution. When the electronic band structure of the Er³⁺-doped TiO₂ system is calculated, we adopt the method of local density approximation (LDA) combined with the on-site Coulomb repulsion parameter U to accurately describe the strongly correlated system. For the specific value of U , we adopt 3.5 eV and 7.6 eV to describe the strong correlation of 3d electrons of Ti⁴⁺ ions and 4f electrons of Er³⁺ ions, respectively. According to the calculation of electronic properties, the band gap value of Er³⁺ doped TiO₂ is about 2.27 eV, which is lower than that of the host crystal ($E_g = 2.40$ eV). The results show that the reduction in the band gap is mainly caused by the f state of Er³⁺ ions. The doping of Er ion does reduce the band gap value, but it does not change the conductivity of the system, which have great application prospect in diode-pumped laser. These findings not only provide the data for further exploring the properties and applications of Er³⁺:TiO₂ crystals, but also present an approach to studying other rare-earth-doped crystalline materials.

Keywords: CALYPSO, Er³⁺-doped TiO₂, local structure, first-principles calculations

PACS: 61.50.Ah, 31.15.es

DOI: 10.7498/aps.71.20221847

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12075163, 12175129, 11775253, 12175027, 11875010) and the Science Foundation of Sichuan Arts and Science University, China (Grant No. 2018SCL008Y).

† Corresponding author. E-mail: chengp205@126.com

Er³⁺掺杂TiO₂的局域结构及电子性质的第一性原理研究

陈光平 杨金妮 乔昌兵 黄陆君 虞静

First-principles calculations of local structure and electronic properties of Er³⁺-doped TiO₂

Chen Guang-Ping Yang Jin-Ni Qiao Chang-Bing Huang Lu-Jun Yu Jing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 246102 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20221847

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221847>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

稀土掺杂对LiFePO₄性能影响的第一性原理研究

First-principles study of properties of rare-earth-doped LiFePO₄

物理学报. 2021, 70(15): 158203 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210227>

锂离子电池正极材料Li₂MnO₃稀土掺杂的第一性原理研究

First-principles study of rare-earth-doped cathode materials Li₂MnO₃ in Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190509>

过渡金属(Cr, Mn, Fe, Co)掺杂对TiO₂磁性影响的第一性原理研究

First principle study of influence of transition metal (Cr, Mn, Fe, Co) doping on magnetism of TiO₂

物理学报. 2020, 69(19): 197101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200644>

W-In体系溶质晶界偏聚行为的第一性原理计算

First-principles calculations of solute-segregation of W-In alloys at grain boundaries

物理学报. 2019, 68(7): 077101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190056>

三元Nb系和Ta系硼碳化物稳定性和物理性能的第一性原理研究

First-principles calculations of stabilities and physical properties of ternary niobium borocarbides and tantalum borocarbides

物理学报. 2020, 69(11): 116201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200234>

蓝宝石冲击消光晶向效应的第一性原理

Crystal-orientation effects of the optical extinction in shocked Al₂O₃: a first-principles investigation

物理学报. 2020, 69(4): 046201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190955>