



B掺杂SrTiO₃电子结构的第一性原理计算

刘晨吉^{1,2}, 贾云龙^{1,2}, 刘红^{1,2}, 吴一^{1,2}, 刘磊^{1,2}, 郑树凯^{1,2,3}

(1. 河北大学 电子信息工程学院, 保定 071002;

2. 河北大学 计算材料与器件模拟研究中心, 保定 071002;

3. 河北省数字医疗工程重点实验室, 保定 071002)

摘要: 利用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理平面波超软赝势法, 对未掺杂、B替位Sr、B替位Ti、B替位O和B间隙掺杂SrTiO₃的晶格参数、Mulliken电荷布居、能带结构、态密度和光吸收系数进行计算。结果表明: B替位Sr和B替位Ti掺杂对SrTiO₃电子结构和光学性质的影响不显著; B替位O掺杂则在SrTiO₃的禁带中引入3条杂质能级, 杂质能级上的电子可以吸收能量较小的光子跃迁至导带, 光吸收强度从可见光长波段550 nm开始逐渐增加, 光谱吸收边红移; B以间隙原子的形式掺杂时, SrTiO₃的禁带宽度大幅增大, 电子跃迁能增加, 光谱吸收边蓝移。

关键词: SrTiO₃; B掺杂; 第一性原理; 电子结构

中图分类号: O471; O472

文献标志码: A

利用太阳能光催化降解有机污染物、将太阳能转化为化学能成为解决环境污染和能源问题的有效途径之一。太阳能的利用依赖于光催化转换材料, 因此开发寻找高效的光催化剂成为科研工作者的重要研究课题。自从1972年FUJISHIMA等^[1]发现光照条件下, 水在TiO₂电极上分解生成H₂和O₂, TiO₂便以其优良的光催化活性和制备简单、无毒、成本低等优点被广泛研究^[2-5]。但其禁带宽度较大, 很难利用太阳光中的可见光部分, 并且TiO₂中光催化活性较高的锐钛矿相结构在温度较高时很容易转化为光催化活性较低的金红石相。因此, 开发新型非TiO₂光催化剂成为近年来的研究热点, 如铋系光催化剂^[6-7]、卤氧化物光催化剂^[8-10]、钨酸盐光催化剂^[11-13]、铬副族复合氧化剂光催化剂^[14]等。在众多光催化剂中, SrTiO₃由于具有介电常数高、介电损耗低、热稳定性好等优点, 且其单晶具有独特的电磁性质和氧化还原活性, 在光催化分解水制氢、光催化降解有机污染物和光化学电池等领域具有广阔的应用前景, 从而成为新型光催化剂的一个重要研究领域。

SrTiO₃晶体属于典型的钙钛矿金属氧化物, 其带隙较宽(3.20 eV), 只能吸收波长小于或等于387 nm的紫外光, 在可见光范围内得不到响应, 不能有效利用

太阳光, 且其量子效率较低, 产生的电子-空穴对容易复合。为了提高其光催化活性, 通常用NiO、Ni、Cu、Ag、Pb、Pt等金属或金属氧化物对SrTiO₃表面进行修饰^[15-16]。WAGER等^[17]发现在碱性电解质溶液中, SrTiO₃单晶表面镀有Pt时, 产生更多的H₂; 经NiO修饰过的SrTiO₃表面, 光照条件下也可更好的分解水制备氢。IWASHINA等^[18]用Rh-SrTiO₃粉末涂抹铟锡氧化物电极, 在可见光照射下发现光电流, Rh-SrTiO₃体系呈现P型半导体特性。CHEN等^[19]对Rh-SrTiO₃和Ru-SrTiO₃进行对比研究, 实验发现相同条件下Rh-SrTiO₃产氢速率更快, 光催化活性较高。KAWASAKI等^[20]对Ir-SrTiO₃的电子结构和光学性质进行了研究, 结果表明Ir以+3价和+4价两种离子形式存在, 其中+4价Ir离子导致光谱吸收边红移。此外, 还可对SrTiO₃进行非金属元素N掺杂以提高其光催化活性。例如, WANG等^[21]对N-SrTiO₃体系进行了研究, 发现掺杂体系的光催化活性提高3.5倍, 光谱吸收边红移。吕露等^[22]以尿素为氮源, 利用溶胶-凝胶法制备了N-SrTiO₃光催化剂, 结果表明, N元素的掺入增强了SrTiO₃在可见光区的吸收强度。

目前, 实验上发现B掺杂TiO₂的光谱吸收边有一个0.25 eV的红移^[23], 这可能是由于B在替位TiO₂中

的 O 原子时, TiO₂ 导带底附近出现杂质能级, 使得电子跃迁能减小造成的^[5]。同时, 实验上还发现 B 间隙掺杂 TiO₂ 时, 其光谱吸收边蓝移^[24]。作为非 TiO₂ 新型光催化剂的 SrTiO₃, 如果 B 以不同形式掺入其中时对其造成的影响还鲜见报道。因此, 本文作者利用基于密度泛函理论的第一性原理对不同形式 B 掺杂 SrTiO₃ 的电子结构进行了计算, 并对计算结果进行了分析, 以期对相关研究提供一定的理论支撑。

1 计算模型

SrTiO₃ 是典型的立方钙钛矿结构, 空间群为 $Pm\bar{3}m(Oh1)$ 。其中 Ti⁴⁺ 位于体心, 配位数为 6; Sr²⁺ 位于 8 个顶点, 配位数为 12; O²⁻ 则位于 6 个面心之处, 配位数为 2。每个 SrTiO₃ 单晶胞含有 5 个原子。对 2×2×2 的 SrTiO₃ 超晶胞进行计算, 分别考虑 B 替位 Sr 的 Sr₇Ti₈BO₂₄(B@Sr)、B 替位 Ti 的 Sr₈Ti₇BO₂₄(B@Ti)、B 替位 O 的 Sr₈Ti₈BO₂₃(B@O) 和 B 间隙 Sr₈Ti₈BO₂₄(B@in) 4 种掺杂形式模型, 被替换原子 Sr、Ti、O 和间隙 B 位置如图 1 所示。B 原子均处于超晶胞内部, 尽量减小边界效应的影响。

本文作者使用 CASTEP 软件包, 利用广义梯度近似(GGA)下的 PBE 描述电子与电子之间的交换关联能, 利用平面波超软赝势描述价电子与离子实之间的相互作用。平面波截止能设为 340 eV, 能量收敛标准为 1.0×10^{-5} eV/atom, 第一布里渊区按 3×3×3 进行分格, 最大位移为 0.001 Å, 原子间相互作用力收敛标准为 0.3 eV/nm, 晶体应力收敛标准为 0.05 GPa, 经测试这些参数总能保证收敛。参与计算的价电子为

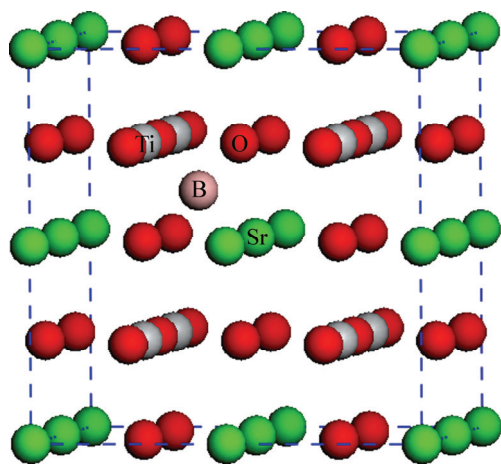


图 1 不同形式 B 掺杂 SrTiO₃ 超胞结构

Fig. 1 Supercell structure of B-doped SrTiO₃ in different forms

Sr 4s²4p⁶5s²、Ti 3s²3p⁶3d²4s²、O 2s²2p⁴、B 2s²2p¹, 所有计算均在倒易空间中进行。

2 计算结果与讨论

2.1 结构优化

B 以不同形式掺杂 SrTiO₃ 晶格结构的几何优化结果如表 1 所列。由表 1 可知, 未掺杂 SrTiO₃ 的晶格参数为 3.945 Å, 与实验值 3.905 Å 相比略有增大, 但相对误差仅为 1.01%, 说明本实验所建模型合理, 结果可靠。B@Sr 掺杂时, SrTiO₃ 的晶格参数和晶胞体积几乎不变, 这是由于在 SrTiO₃ 体系中 Ti—O 键是主要的, Sr 的原子轨道占据能量很低的位置(见态密度分析), B 原子取代 Sr 原子之后对体系的影响不大。B@Ti 掺杂时, B 原子处于立方体的体心位置, 与面心处的 O 原子形成化学键, 由于 B 原子的电负性强于 Ti 原子的, B 与 O 之间的原子轨道交叠程度增强, 晶胞体积减小。B@O 掺杂时, 由于 B 原子的相对原子半径大于 O 原子的, 且 B 原子的电负性弱于 O 原子的, B 与 Ti 之间的原子轨道交叠程度减弱, 晶胞体积增大。B 间隙掺杂时(B@in), 由于体系中多了一个额外原子, 晶格膨胀, 晶胞体积最大。此外, 4 种情况中 B@Sr 和 B@Ti 的总能量较小, 说明在实验中 B 易替代 Sr 或 Ti。

表 1 掺杂前后 SrTiO₃ 的晶格常数和晶胞体积

Table 1 Lattices constant and cell volumes of SrTiO₃ before and after doping

Doping situation	a/Å	b/Å	c/Å	Cell volume/Å ³
Pure	3.945	3.945	3.945	61.396
B@Sr	3.940	3.940	3.940	61.163
B@Ti	3.910	3.910	3.905	59.700
B@O	4.005	3.920	4.060	63.740
B@in	4.130	3.875	4.080	65.295

2.2 电荷布居

计算了不同掺杂体系中 B 原子的电荷布居, 得到的 B 原子各个原子轨道上的电子分布情况如表 2 所列。其中, B 替位 Sr 和 B 替位 Ti 掺杂时, B 原子失去电子被氧化。B 替位 O 掺杂时, B 原子得电子被还原, B 2p 轨道得电子起主要作用。B 间隙掺杂时, B 原子得少量电子。将该部分计算结果与态密度分析相结合, 以便具体分析 B 原子各个原子轨道的成键情况。

表 2 不同掺杂形式时 B 原子的电荷布居

Table 2 Mulliken charge population of B atom in different doping forms

Doping situation	s	p	Total	Charge/e
B@Sr	2.03	0.65	2.68	0.32
B@Ti	0.80	1.54	2.34	0.66
B@O	1.48	2.01	3.49	-0.49
B@in	1.24	1.85	3.09	-0.09

2.3 能带结构和分态密度

为了便于分析不同形式 B 掺杂对 SrTiO₃ 电子结构的影响, 计算了不同掺杂体系的能带结构和态密度, 并与未掺杂体系相比较, 如图 2 和 3 所示。图 2 和 3 中始终以费米能级作为能量零点。由于影响半导体物理性质的电子主要位于费米能级附近, 能带图中的能

量选取范围为-10~6 eV。计算分态密度时选取的原子均为与 B 原子最邻近的原子, 因为这些原子所受影响较大, 便于分析掺杂引起的变化。

由图 2(a)可看出, 未掺杂 SrTiO₃ 的禁带宽度为 1.829 eV, 小于实验值 3.20 eV, 这是由于 GGA 泛函本身的计算特征造成的^[25], 由于本研究讨论的是不同掺杂体系之间禁带宽度的相对变化, 所以这种对带隙的低估并不会影响对问题的定性讨论。由分态密度可以看出,(见图 3(a)), 未掺杂 SrTiO₃ 的导带主要由 Ti 3d 态组成, 并且从图 3(a)中可清楚地看到 Ti 3d 态的劈裂现象: 1.4~2.9 eV 的 Ti 3d 轨道构成 t₂ 轨道能带, 与导带中下面 3 条能带相对应(G 点处三重简并); 2.9~4.3 eV 的 Ti 3d 轨道构成 e 轨道能带, 与导带中上面两条能带相对应(G 点处二重简并)。价带主要由 O 2p 态和 Ti 3d 态共同组成。另外, -15.6~-13.7 eV 存在定域性

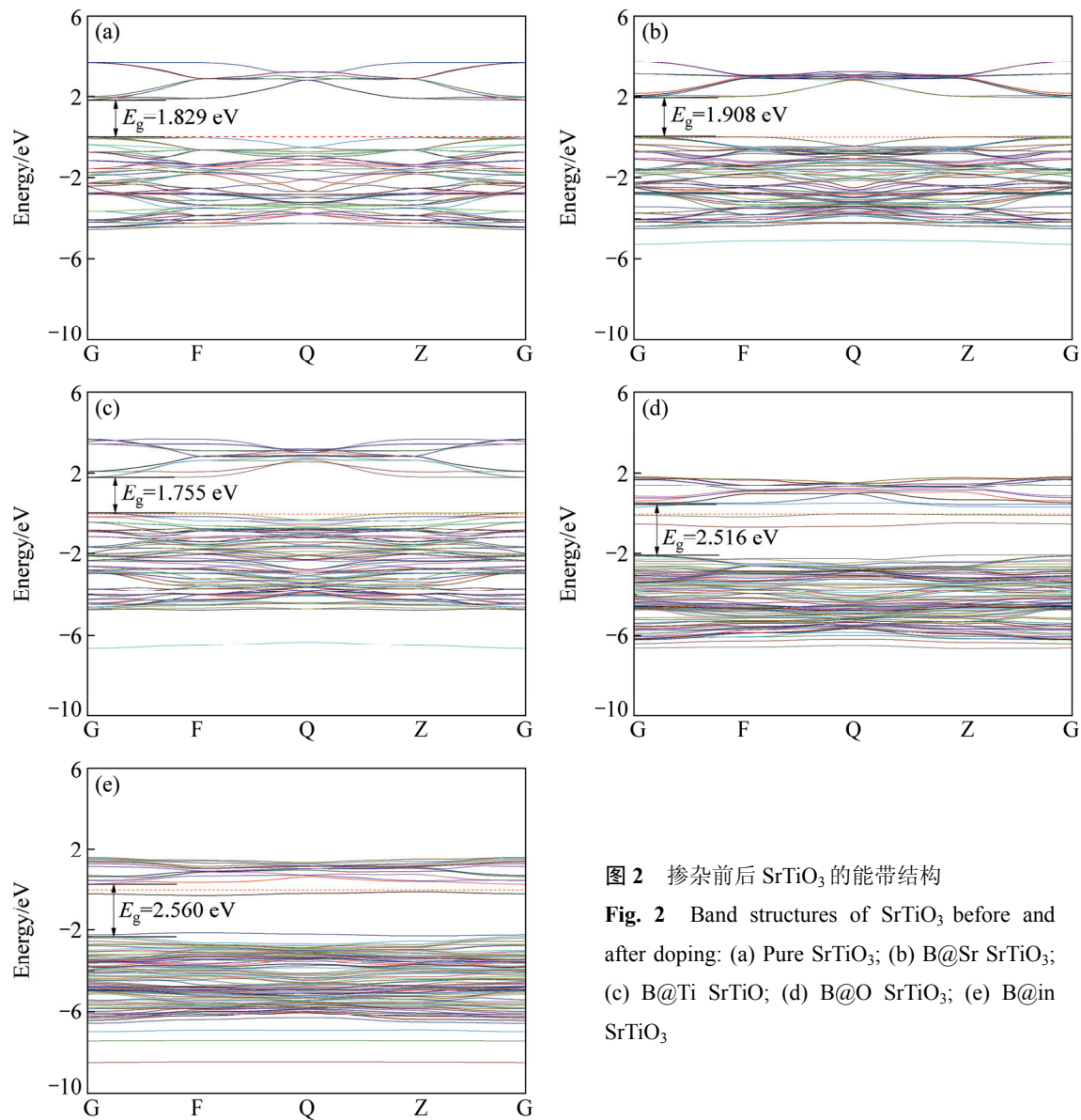


图 2 掺杂前后 SrTiO₃ 的能带结构
Fig. 2 Band structures of SrTiO₃ before and after doping: (a) Pure SrTiO₃; (b) B@Sr SrTiO₃; (c) B@Ti SrTiO₃; (d) B@O SrTiO₃; (e) B@in SrTiO₃

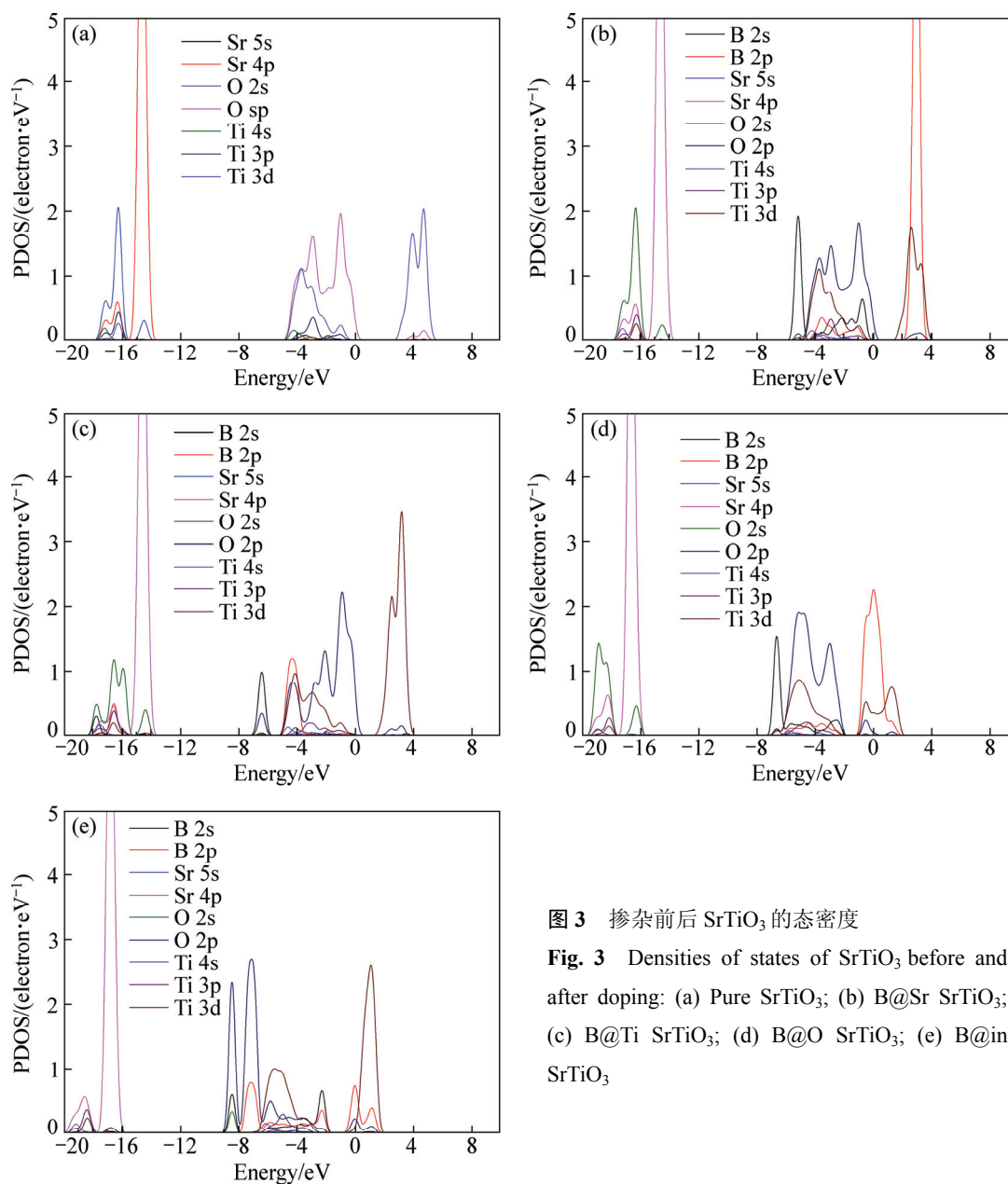


图 3 掺杂前后 SrTiO₃ 的态密度

Fig. 3 Densities of states of SrTiO₃ before and after doping: (a) Pure SrTiO₃; (b) B@Sr SrTiO₃; (c) B@Ti SrTiO₃; (d) B@O SrTiO₃; (e) B@in SrTiO₃

很强的 Sr 4p 态电子。

由图 2(b)的能带图可得, B@Sr 掺杂时, SrTiO₃ 的禁带宽度几乎不变, 导带和价带变密集, 在-5.2 eV 附近出现一条独立的新能带。结合图 3(b)的态密度分析可知, 此时体系的导带主要由 B 2p 态和 Ti 3d 态共同组成, 且 B 2p 态在 2.2~3.9 eV 范围内的态密度峰值很高, 与之相对应, 该能量范围内的能带分布密集且平缓。价带仍主要由 O 2p 态和 Ti 3d 态共同组成, 但在-5.8~-4.6 eV 范围内存在定域性较强的 B 2s 态电子, 说明-5.2 eV 附近出现的新能带是由 B 2s 轨道扩展形成的。另外, 在-15.6~-13.7 eV 能量范围内存在相互作用的 B 2p 态和 O 2s 态电子, 结合电荷布局分

析可知, 此时 B 2p 轨道失去电子被氧化。

图 2(c)和 3(c)所示为 B@Ti 掺杂时 SrTiO₃ 的能带结构和分态密度, 此时体系的禁带宽度变化不明显, 只是在-6.5 eV 处出现了一条新能带, 该能带具有一定的带宽, 说明其参与成键。由分态密度可知, 此时体系的价带变化明显, 价带下方-5.3~-3.3 eV 处由 B 2p 态、Ti 3d 态和 O 2p 态共同组成。另外, B 2s 态主要作用于-7.0~-5.8 eV, 与 O 2p 态电子相互作用失电子 (见电荷布局), 该轨道扩展形成-6.5 eV 处的新能带。B@Ti 掺杂对 SrTiO₃ 的导带影响较小。

B@O 掺杂时, SrTiO₃ 的能带结构和态密度发生明显的变化, 如图 2(d)和 3(d)所示。此时价带和导带均

向低能方向移动,但价带的下移程度大于导带,禁带宽度增大。同时禁带中出现3条杂质能级。另外,在 -6.6 eV 处出现一条独立的新能带。结合态密度分析,导带下移主要是由于此时的导带底受B 2p态电子控制^[26]。掺入B原子之后,由于B 2p态具有比Ti 3d态更低的能量,O 2p态电子可与B 2p态电子形成能量更低的反键,从而构成导带底。由于B 2p态电子能量低,所以导带下移。价带下移主要是由于p-d排斥效应减弱^[26]。当B替位O时,体系中O原子数量减少,参与p-d排斥效应的O 2p态电子减少,而掺入的B 2s态电子与Ti 3d态电子能级相差较大,几乎不参与排斥反应。p-d排斥效应减弱,价带下移。禁带中的3条杂质态由3条B 2p轨道扩展形成,其中 $-0.64\sim-0.43\text{ eV}$ 附近的杂质态由B 2p态、Ti 3d态和O 2p态共同组成; $-0.14\sim 0.02\text{ eV}$ 和 $0.35\sim 0.53\text{ eV}$ 处的杂质态由B 2p和Ti 3d态组成。此时,B 2p轨道得电子,充当受主杂质能级。杂质能级的出现使得价带上的电子可以吸收能量较小的光子间接跃迁至导带,有利于提高电子在可见光区的吸收强度。另外, -6.6 eV 附近的独立能带由B 2s态扩展形成。

间隙B掺杂时,SrTiO₃的价带和导带均下移,而且禁带宽度明显增大。禁带中出现两条杂质能级,一条距离价带顶很近,在其上方 0.073 eV 处;一条靠近导带底(见图2(e))。结合态密度分析(见图3(e))可知,此时导带的下移同样是由于导带底受B 2p态电子控制,并且此时Ti 3d态的5个3d轨道均分裂,G点处简并度消失。价带下移主要是由于B间隙掺杂之后,O 2p态电子与B 2s、B 2p态电子在低能量处形成化学键,价带顶主要受B 2p态和B 2s态电子控制造成的。禁带中靠近价带顶的杂质能级主要由B 2s态和B 2p态共同组成;导带底附近的杂质能级由B 2p和O 2p态组成。由于此时禁带宽度很大,且两杂质能级相距较远,电子跃迁能增加,可造成光吸收边的蓝移。

2.4 光学性质

B以不同形式掺入SrTiO₃后,体系的电子结构发生变化,主要体现在禁带宽度和杂质能级等方面,这些变化又会影响到体系的光吸收强度,因此本文作者对不同体系的光谱吸收边进行了计算,计算结果如图4所示。B替位Sr掺杂时,SrTiO₃的光吸收强度在紫外光及可见光短波范围内有所增加,当波长大于 450 nm 时,与未掺杂的SrTiO₃接近,并且光谱吸收边发生一定程度的红移,对扩展光谱响应范围有利。B替位Ti时,光谱吸收边略有蓝移。而B替位O掺杂时,光谱吸收边出现蓝移,主要是由于体系的禁带宽度增

加、电子跃迁能增大所致,但这种情况下从图4中可以看到:当波长大于 550 nm 时,体系的光吸收强度开始逐渐增加,后保持相对稳定,始终在 $1.5\times 10^3\text{ cm}^{-1}$ 左右,这部分光吸收主要为杂质吸收。B替位O掺杂在禁带中引入了3条杂质能级,这些杂质能级上的电子跃迁至导带时可以吸收能量较小、波长较长的光子。B以间隙原子形式存在时,体系的光谱吸收边发生显著蓝移,这是由于禁带宽度的大幅增大所致,虽然禁带中也有杂质能级的引入,但两杂质能级相距很远,电子跃迁能增加。吕露等^[22]通过实验发现N-SrTiO₃体系在可见光区的光吸收强度增加,但对于N原子的存在形式并不清楚,通过对不同形式B掺杂SrTiO₃的光谱吸收边的计算,可以认为掺入的N原子很有可能是以替位O的形式存在的。

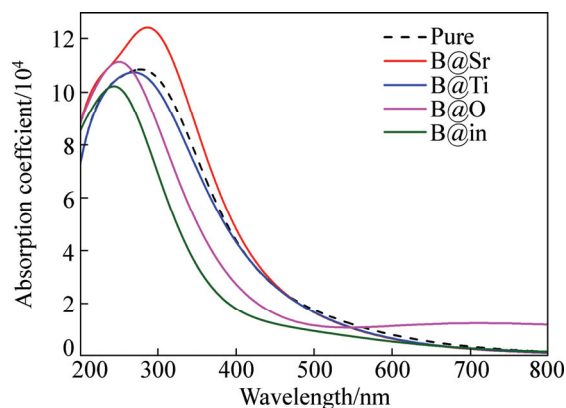


图4 掺杂前后SrTiO₃的吸收系数

Fig. 4 Absorption coefficient of SrTiO₃ before and after doping

3 结论

1) B替位O掺杂在SrTiO₃禁带中引入了3条杂质能级,杂质能级上的电子能够吸收能量较小的光子跃迁至导带,这部分杂质吸收使得体系的光吸收强度从可见光长波段 550 nm 开始逐渐增加,后保持相对稳定。

2) B以间隙原子形式存在时,虽然禁带中也出现了杂质原子引起的杂质能级,但禁带宽度的大幅增大起主导作用,电子跃迁能增加,光谱吸收边蓝移。

3) B替位O和B间隙掺杂时,体系的导带和价带均大幅度下移,导带下移主要是由于此时的导带底受B 2p态电子控制,B 2p态电子能量较低,导带下移;价带下移的原因有所区别:B替位O掺杂主要是由于

价带的 p-d 排斥效应减弱; 而 B 间隙掺杂主要是由于 B 2p 态电子与 O 2p 态电子在低能量处形成化学键, 价带顶受 B 2p 态电子控制所致。

致谢: 感谢河北大学刘保亭教授为本文提供 CASTEP 软件并参与计算结果的讨论; 本文得到《河北大学中西部高校提升综合实力工程》专项经费支持。

REFERENCES

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37–38.
- [2] 吴国浩, 郑树凯, 刘磊. Fe-S 共掺杂锐钛矿 TiO₂ 的第一性原理研究[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(3): 852–858.
WU Guo-hao, ZHENG Shu-kai, LIU Lei. First-principles study on Fe-S co-doped anatase TiO₂[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(3): 852–858.
- [3] 唐建军, 范小江, 邹原, 刘淑君, 周康根. TiO₂ 可见光催化 H₂O₂ 降解水中的有机污染物[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(8): 2017–2022.
TANG Jian-jun, FAN Xiao-jiang, ZOU Yuan, LIU Shu-jun, ZHOU Kang-gen. Degradation of organic pollutants with H₂O₂ photocatalyzed by TiO₂ under visible irradiation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(8): 2017–2022.
- [4] 吴晶, 高攀, 朱忠其, 柳清菊. 锆和氮共掺杂纳米 TiO₂ 光催化剂的制备与性能[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(6): 1480–1484.
WU Jing, GAO Pan, ZHU Zhong-qi, LIU Qing-ju. Preparation and properties of praseodymium and nitrogen co-doped nano-titanium dioxide photocatalyst[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(6): 1480–1484.
- [5] YANG Ke-song, DAI Ying, HUANG Bai-biao. Origin of the photoactivity in B-doped anatase and rutile TiO₂ from first principles[J]. *Phys Rev B*, 2007, 76(19): 195201.
- [6] ZHANG Li-sha, WANG Wen-zhong, YANG Jiong, CHEN Zhi-gang, ZHANG Wen-qing, ZHOU Lin, LIU Sheng-wei. Sonochemical synthesis of nanocrystallite Bi₂O₃ as a visible-light-driven photocatalyst[J]. *Applied Catalysis A, General*, 2006, 308(7): 105–110.
- [7] SHANG Meng, WANG Wen-zhong, ZHANG Ling. Preparation of BiOBr lamellar structure with high photocatalyst activity by CTAB as Br source and template[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/3): 803–809.
- [8] ZHANG Ke-lei, LIU Cun-ming, HUANG Fu-qiang, ZHENG Chong, WANG Wen-deng. Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst[J]. *Applied Catalysis B, Environmental*, 2006, 68(3): 125–129.
- [9] CHANG Xiao-feng, HUANG Jun, CHENG Cheng, SUI Qian, SHA Wei, JI Guang-bin, DENG Shu-bo, YU Gang. BiOX (X=Cl, Br, I) photocatalysts prepared using NaBiO₃ as the Bi source: Characterization and catalytic performance[J]. *Catalysis Communications*, 2010, 11(5): 460–464.
- [10] ZHANG Lei, CAO Xiao-feng, CHEN Xue-tai, XUE Zi-ling. BiOBr hierarchical microspheres: Microwave-assisted solvothermal synthesis, strong adsorption and excellent photocatalytic properties[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 354(2): 630–636.
- [11] ZHANG Chuan, ZHU Yong-fa. Synthesis of square Bi₂WO₆ nano plates with high activity visible-light-driven photocatalysts[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(13): 3537–3545.
- [12] FU Hong-bo, PAN Cheng-shi, YAO Wen-qing, ZHU Yong-fa. Visible-light-induced degradation of rhodamine B by nanosized Bi₂WO₆[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(47): 22432–22439.
- [13] YU Jia-guo, XIONG Jian-feng, CHENG Bei, YU Ying, WANG Jian-bo. Hydrothermal preparation and visible-light photoeatalytic activity of Bi₂WO₆ powders[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178(6): 1968–1972.
- [14] CHENG Liang, SHAO Qi, SHAO Ming-wang, WEI Xian-wen, WU Zheng-cui. Photoswitches of one-dimensional Ag₂MO₄ (M=Cr, Mo, and W)[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2009, 113(5): 1764–1768.
- [15] WAGNER F T, SOMORJAI G A. Photocatalytic and photoelectrochemical hydrogen production on strontium titanate single crystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1980, 102(17): 5494–5502.
- [16] COPEL M, DUNCOMBE P R. Metallization induced band bending of SrTiO₃(100) and Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃[J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 70(24): 3227–3229.
- [17] WAGNER F T, SOMORJAI G A. Photocatalytic hydrogen production from water on Pt-free SrTiO₃ in alkali hydroxide solutions[J]. *Nature*, 1980, 5766: 559–560.
- [18] IWASHINA K, KUDO A. Rh-doped SrTiO₃ photocatalyst electrode showing cathodic photocurrent for water splitting under visible-light irradiation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(34): 13272–13275.
- [19] CHEN Hsin-Chieh, HUANG Chao-wei, WU J C S, LIN Shiang-tai. Theoretical investigation of the metal-doped SrTiO₃ photocatalysts for water splitting[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(14): 7897–7903.
- [20] KAWASAKI S, TAKAHASHI R, AKAGI K, YOSHINOBU J, KOMORI F, HORIBA K, KUMIGASHIRA H, IWASHINA K, KUDO A, LIPPMAA M. Electronic structure and photoelectrochemical properties of an Ir-doped SrTiO₃ photocatalyst[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(35): 20222–20228.
- [21] WANG Jin-shu, YIN Shu, KOMATSU M, ZHANG Qi-wu, SAITO F, SATO T. Photo-oxidation properties of nitrogen doped SrTiO₃ made by mechanical activation[J]. *Applied*

- Catalysis B, Environmental, 2004, 52(1): 11–21.
- [22] 吕露, 吴广文, 吴浩, 周耀华, 赵亮. 氮掺杂对 SrTiO_3 光催化性能的影响[J]. 工业催化, 2012, 20(11): 30–33.
- LÜ Lu, WU Guang-wen, WU Hao, ZHOU Yao-hua, ZHAO Liang. Influence of nitrogen doping on photocatalytic properties of SrTiO_3 [J]. Industrial Catalysis, 2012, 20(11): 30–33.
- [23] ZHAO Wei, MA Wan-hong, CHEN Chun-cheng, ZHAO Jin-cai, SHUAI Zhi-gang. Efficient degradation of toxic organic pollutants with $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{TiO}_{2-x}\text{B}_x$ under visible irradiation[J]. American Chemical Society, 2004, 126(15): 4782–4783.
- [24] CHEN Dei-mei, YANG Dong, WANG Qun, JIANG Zhong-yi. Effects of boron doping on photocatalytic activity and microstructure of titanium dioxide nanoparticles[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006, 45(12): 4110–4116.
- [25] STAMPFL C, van de WALLE C G. Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation[J]. Physical Review B, 1999, 59(8): 5521–5535.
- [26] 刘小村, 季燕菊, 赵俊卿, 刘立强, 孙兆鹏, 董和磊. In 掺杂 ZnO 电子结构的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2010, 59(7): 4925–4929.
- LIU Xiao-cun, JI Yan-ju, ZHAO Jun-qing, LIU Li-qiang, SUN Zhao-peng, DONG He-lei. First-principles study on In-doped ZnO [J]. Acta Physica Sinica, 2010, 59(7): 4925–4929.

First-principles calculations on electronic structures of B-doped SrTiO_3

LIU Chen-ji^{1,2}, JIA Yun-long^{1,2}, LIU Hong^{1,2}, WU Yi^{1,2}, LIU Lei^{1,2,3}, ZHENG Shu-kai^{1,2,3}

(1. College of Electronic and Information Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China;

2. Research Center for Computational Materials and Device Simulations, Hebei University, Baoding 071002, China;

3. Hebei Key Laboratory of Digital Medical Engineering, Baoding 071002, China)

Abstract: The lattice parameters, Mulliken charge populations, energy band structures, density of states and absorption coefficients of pure SrTiO_3 , B substitutes for Sr or Ti, and interstitial B doped SrTiO_3 were studied by the first-principles plane wave ultra-soft pseudo-potential method based on the density functional theory (DFT). The results show that the impacts on the electronic structures and optical properties of SrTiO_3 are not significant when the B atom substitutes for the Sr or Ti atom. When B substitutes for O atom, three impurity levels are introduced into the band gap of SrTiO_3 , the electrons on the impurity levels can transit to the conduction band by absorbing photon of less energy, the intensity of light absorption begins to increase gradually from visible light wavelength of 550 nm and the spectral absorption edge has a red shift. When B is in the form of interstitial, the width of forbidden band of SrTiO_3 enlarges significantly and the transition energy of the electrons increases, which results in the blue shift of the spectral absorption edge.

Key words: SrTiO_3 ; B-doped; electronic structure; optical property; first-principle

Foundation item: Project ([2014]-3012) supported by the China Scholarship Council

Received date: 2015-04-19; **Accepted date:** 2015-10-09

Corresponding author: ZHENG Shu-kai; Tel: +86-15932188935; E-mail: zhshk@126.com

(编辑 王超)