

# 3d 过渡金属掺杂锐钛矿相 $\text{TiO}_2$ 的第一性原理研究\*

赵宗彦 柳清菊† 张 瑾 朱忠其

(云南省高校纳米材料与技术重点实验室, 云南大学, 昆明 650091)

(2006 年 12 月 26 日收到, 2007 年 4 月 13 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法研究了纯锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  及掺杂 3d 过渡金属  $\text{TiO}_2$  的几何、电子结构及光学性质. 计算结果表明掺杂能级的形成主要是掺杂过渡金属 3d 轨道的贡献, 掺杂能级在禁带中的位置是决定  $\text{TiO}_2$  吸收带边能否出现红移的重要因素. Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu 掺杂使  $\text{TiO}_2$  的吸收带边产生红移, 并在可见光区有一定的吸收系数; Se, Zn 掺杂使  $\text{TiO}_2$  的吸收带边产生蓝移, 但在可见光区有较大的吸收系数. 掺 V 不但使  $\text{TiO}_2$  的吸收带边产生红移, 增强了在紫外光区的光吸收, 而且在可见光区有非常大的吸收系数.

关键词: 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$ , 3d 过渡金属掺杂, 第一性原理, 光学性质

PACC: 7115M, 7115H, 7115A

## 1. 引 言

自 Fujishima 等<sup>[1]</sup>发现受紫外光照的  $\text{TiO}_2$  具有光催化效应以来, 以  $\text{TiO}_2$  为代表的光催化材料得到了广泛地研究. 但是由于锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度为 3.23 eV, 只有在紫外光 ( $\lambda < 384 \text{ nm}$ ) 的激发下才能显示出催化活性, 而太阳光中紫外光能量仅占 4% (可见光能量占 43%), 这严重限制了  $\text{TiO}_2$  应用的范围和规模. 因此, 如何有效地利用可见光是决定  $\text{TiO}_2$  光催化材料能否实现应用的关键.

近年来, 对  $\text{TiO}_2$  进行改性, 实现可见光响应, 以充分发挥其光催化性能的研究十分活跃. 目前研究得比较多的实现  $\text{TiO}_2$  可见光响应的改性方法有过渡金属元素或非金属元素掺杂、半导体复合、有机染料光敏化等, 其中过渡金属掺杂是较为有效的方法之一. 通过掺杂, 把金属离子引入到  $\text{TiO}_2$  晶格中, 可在其禁带中产生杂质能级, 使价带中的电子能够吸收波长较长的光子, 首先跃迁到能量相对较低的杂质能级, 通过再次吸收入射光子的能量, 而由杂质能级跃迁至导带, 由此可降低受激所需的入射光子能量, 从而实现  $\text{TiO}_2$  光催化剂的光谱响应范围向可

见光区拓展的目的. Zhu 等<sup>[2]</sup>对锐钛矿相的  $\text{TiO}_2$  进行铁离子掺杂, 结果表明, 掺杂 Fe 不仅有利于光生电子和空穴的分离, 而且可使其光谱吸收带边拓展至 435 nm. Chang 等<sup>[3]</sup>使用少量 Cr 离子掺入  $\text{TiO}_2$  后, 可在  $\text{TiO}_2$  禁带中产生掺杂能级, 使吸收带向长波方向移动. 谷秀梅等<sup>[4]</sup>在锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  中掺入镍离子, 可使  $\text{TiO}_2$  薄膜的起始吸收边移到 400—680 nm. Zhang 等<sup>[5]</sup>制备了铜离子掺杂的  $\text{TiO}_2$  薄膜, 结果表明薄膜的吸收阈值波长明显向长波方向移动. 吴树新等<sup>[6]</sup>的研究表明, 经 3d 过渡金属离子掺杂后, 光催化性能均有不同程度的改善, 改善程度按 Cr, Co, Ni, Fe, Mn, Cu 递增. Choi 等<sup>[7]</sup>系统地研究了元素周期表中大部分过渡金属元素的掺杂, 并运用能带结构对掺杂的作用机理进行了分析, 发现 V, W, Fe 可提高光生载流子的分离效率, 掺杂物的能级和 d 电子的形态是影响  $\text{TiO}_2$  的光催化活性的重要因素.

虽然 3d 过渡金属掺杂对  $\text{TiO}_2$  光催化活性的影响在近几年得到了广泛的研究, 但是由于样品制备及实验过程中采用的工艺条件各不相同, 而影响  $\text{TiO}_2$  光催化活性的因素又极其复杂, 同时由于缺少杂质元素对  $\text{TiO}_2$  电子结构影响的详细研究, 从而导

\* 教育部新世纪优秀人才支持计划 (批准号 NCET-04-0915) 教育部科学技术研究重点项目 (批准号 205147) 云南省自然科学基金 (批准号 2005E0007M) 资助的课题.

† E-mail: qjliu@ynu.edu.cn

致对过渡金属掺杂改性的机理说法不一,掺杂改性效果也出现了一些矛盾的结果<sup>[7]</sup>. 与实验研究相比,由计算机模拟而进行的理论计算分析可克服实验因素的影响,更有利于研究过渡金属掺杂对光催化性的影响机理. 近年来,一些研究者已开始了这方面的研究:Asahi 等<sup>[8]</sup>采用全势线性缀加平面波法(full-potential linearized augmented plane-wave, F-LAPW)计算了锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的电子结构及光学特性;Umebayashi 等<sup>[9]</sup>采用相同的方法计算了 3d 过渡金属掺杂金红石相  $\text{TiO}_2$  的电子结构,认为掺杂物的  $t_{2g}$  态在  $\text{TiO}_2$  的可见光响应中扮演非常重要的作用;Karvinen 等<sup>[10]</sup>运用第一性原理 Hartree-Fock 方法,用原子团簇模型计算了金属离子掺杂  $\text{TiO}_2$  的电子结构;张勇等<sup>[11]</sup>利用平面波超软赝势方法(ultrasoft pseudopotential, USP)研究了锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  及 Fe 掺杂  $\text{TiO}_2$  的晶体结构和能带结构,计算表明 Fe 掺杂导致电子局域能级的出现及禁带变窄,从而导致吸收光谱红移. 徐凌等<sup>[12]</sup>采用相同的方法研究 N 掺杂对锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  电子结构的影响,发现 N 掺杂后 N 原子与 Ti 原子在导带区发生了强烈的相互关联作用,导致 Ti 原子 3d 轨道上的电子向 N 原子 2p 轨道发生移动,使得导带降低,从而使  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度变小. 彭丽萍等<sup>[13]</sup>则用平面波赝势方法计算了 N 掺杂锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  前后的光学特性,并从能带结构上解释了掺 N 后锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的光学谱在 2.93 eV, 3.56 eV 和 3.97 eV 处相对掺杂前会出现 3 个峰值的原因,从光谱图中分析得出掺杂后  $\text{TiO}_2$  要发生红移现象.

基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法已经被研究者成功地用于研究材料的晶体结构、电子结构及光学性质<sup>[14-19]</sup>. 为了进一步系统地研究 3d 过渡金属掺杂对锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  光催化性能的影响机理,本文采用平面波超软赝势结合超晶胞模型的方法,计算纯锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  及掺杂 3d 过渡金属  $\text{TiO}_2$  的基态几何、电子结构及光学性质,并与文献报道的实验结果进行对比,解释了 3d 过渡金属掺杂对锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  光催化性能的影响.

## 2. 计算模型与方法

锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的正格矢晶胞及所要研究的超晶胞模型如图 1(a)(b)所示. 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的晶

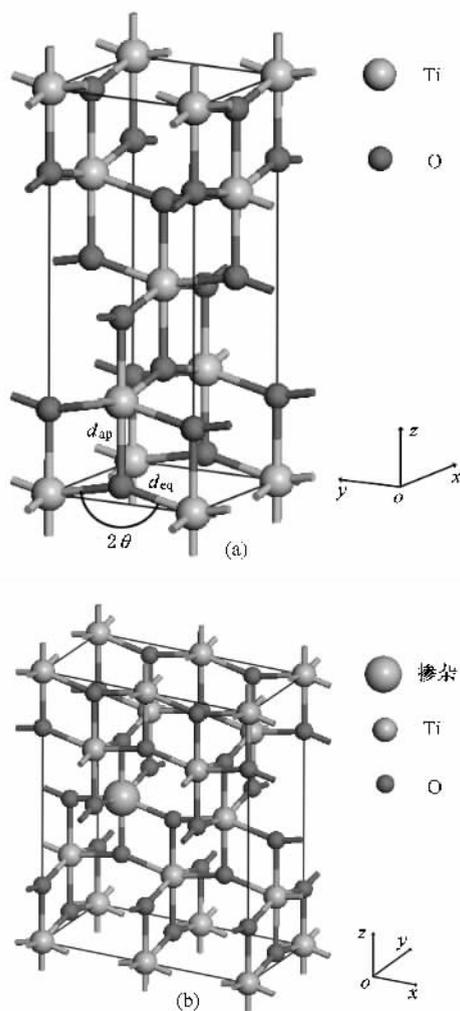


图 1 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  模型示意图 (a)正格矢晶胞 (b)超晶胞模型

体结构属四方晶系,空间群为  $I4_1/amd$ ,超晶胞模型由两个正格矢晶胞沿  $a$  轴排列而成,其中一个 Ti 原子被掺杂原子所取代,掺杂的原子浓度为 4.17% (摩尔比).

本文计算工作采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法进行,应用 Accelrys 公司开发的 Materials Studio 中的 CASTEP 模块进行计算. CASTEP 是一个基于密度泛函方法的从头算量子力学程序,利用总能量平面波赝势方法,将离子势用赝势代替,电子波函数通过平面波基组展开,电子-电子相互作用的交换关联能由局域密度近似(local density approximation, LDA)或广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)进行校正,它是目前较为准确的电子结构计算的理论方法<sup>[20]</sup>. 考虑到掺杂原子对晶格参数的影响,Ti 原子被取代后仍进行了结构优化计算. 在结构优化时,交换-关

联能采用局域密度近似中的 CA-PZ 方案,而在能带结构计算时则采用广义梯度近似中的 RPBE 方案.平面截断能设为 340 eV,  $k$ -points 设置为  $3 \times 7 \times 3$ ,自洽场的收敛标准设置为  $5 \times 10^{-7}$  eV/atom,所有计算均在倒易空间中进行.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 结构优化

锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的一个原胞中含有两个 Ti 原子和四个 O 原子,其中 O 的位置只与一个内部坐标  $u$  有关,两种原子的坐标分别为  $\text{Ti}(0, 0, 0)$  和  $\text{O}(0, 0, u)$ . 为了获得  $\text{TiO}_2$  的基态晶格参量,确定晶格常数  $a$  和  $c$ ,先计算晶胞总能量,按照能量最小原理得到  $a, c$ ,然后采用同样方法得到  $u$ . 锐钛矿  $\text{TiO}_2$  中存在两种不同的 Ti—O 键长:  $d_{\text{eq}}$  和  $d_{\text{ap}}$ ,两个短键之间(Ti—O—Ti)的角度  $2\theta$ ,如图 1(a). 结构优化得到的晶格参数及与文献报道的实验值<sup>[21]</sup>、计算值<sup>[8]</sup>的比较如表 1 所示.

表 1 结构优化后锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的几何结构参数与文献报道的实验值及计算值的比较

Exp. <sup>[20]</sup>	本工作		文献 [8]		
	结果	偏差/%	结果	偏差/%	
$a/\text{\AA}$	3.785	3.744	-1.08	3.692	-2.46
$c/\text{\AA}$	9.514	9.525	+0.12	9.471	-0.45
$d_{\text{eq}}/\text{\AA}$	1.934	1.916	-0.93	1.893	-2.12
$d_{\text{ap}}/\text{\AA}$	1.978	1.973	-0.25	1.948	-1.52
$c/a$	2.513	2.544	+1.23	2.566	+2.11
$u$	0.208	0.207	-0.48	0.206	-0.96
$2\theta(^{\circ})$	156.16	155.42	-0.47	154.4	-1.13
$V(\text{\AA}^3/\text{TiO}_2)$	34.075	33.38	-2.04	32.27	-5.30

从表 1 中可以看出两种方法所得的结果均与实验值符合得很好,但本文的计算结果精度更高.尤其是  $c/a, u$  及键角  $2\theta$  值,偏差都小于 1.5%. 计算得到的两种键长  $d_{\text{eq}}, d_{\text{ap}}$  略低于实验值,这是由局域密度近似方法对键长的计算偏低所导致的<sup>[22]</sup>. 表中晶格参量计算值的偏差都很小,所以可以认为本文所采用的计算方法是可行的,得到的结果是合理的,比其他方法优化计算更接近于真实晶体的情况.

#### 3.2. 纯锐钛矿相 $\text{TiO}_2$ 的能带结构与态密度

纯锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  晶体沿布里渊区高对称方向

的能带结构如图 2 所示,费米能级被选在能量零点. 计算得到的最小带隙为 2.54 eV,小于实验值 3.23 eV,但与 Lee 等<sup>[23]</sup>报道的计算结果(2.37 eV)及 Asahi 等<sup>[8]</sup>的计算结果(2.0 eV)相比,更接近于实验值. 目前半导体带隙的模拟计算结果与实验结果存在较大的偏差,这是计算方法本身的原因所造成的,对此研究者已有讨论<sup>[22, 24]</sup>:在局域密度泛函理论中,求解 Kohn-Sham 方程没有考虑体系的激发态,使得价带及其以上的能级位置偏低,而价带及以下的能级与实验一致,这就导致基本带隙宽度比实验值一般小 30%—50%. 但是作为一种有效的近似方法,计算结果的相对值还是非常准确的,不影响对能带和电子结构的分析. 从图 2 中可以看出,最小的带隙为从价带顶的  $M$  点到导带底的  $G$  点(即  $\Gamma$  点),即锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  属间接带隙半导体.

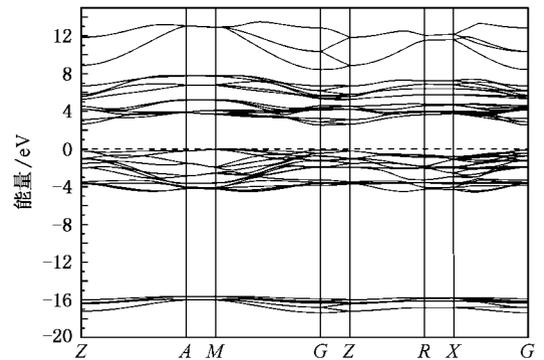


图 2 计算得到纯锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的能带结构图

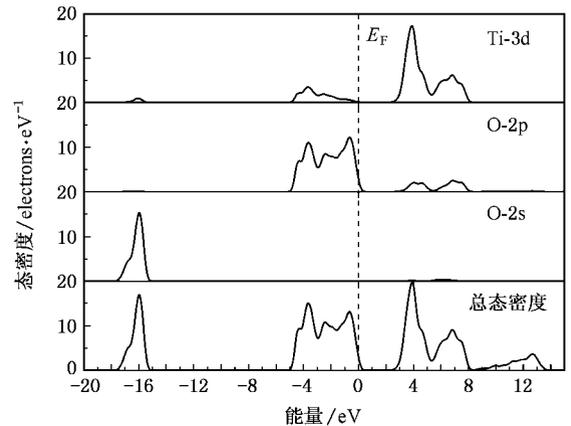


图 3 纯锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的总态密度和分态密度

图 3 为纯锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的总态密度和分态密度图,从图中可以看出,费米能级附近的价带(VB)主要由 O 原子 2p 轨道组成,其宽度为 4.546 eV;导带(CB)主要由 Ti 原子 3d 轨道组成,其宽度为 5.269

eV, 其中能量较高部分的宽度为 2.607 eV, 能量较低部分的宽度为 2.662 eV. 由于一个 Ti<sup>4+</sup> 被六个 O<sup>2-</sup> 包围, 构成 TiO<sub>6</sub> 八面体结构. 根据晶体场理论, Ti 的 3d 轨道分裂为两组: 能量较高的 e<sub>g</sub> (d<sub>z<sup>2</sup></sub>, d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>) 轨道和能量较低的 t<sub>2g</sub> (d<sub>xy</sub>, d<sub>yz</sub>, d<sub>xz</sub>) 轨道, 这就使 TiO<sub>2</sub> 导带分为两部分: 能量较高的部分由 O 2p 轨道和 Ti e<sub>g</sub> 轨道构成, 能量较低的部分由 O 2p 轨道和 Ti t<sub>2g</sub> 轨道构成. Asahi 等<sup>[8]</sup> 根据分子轨道理论研究了纯 TiO<sub>2</sub> 晶体的电子态, 并提出了如图 4 所示的成键图: 价带顶的 O p<sub>π</sub> 轨道和导带底的 Ti d<sub>xy</sub> 轨道是非成键的, 价带可以分为三个部分: 在低能区由 O p<sub>σ</sub> 轨道和 Ti e<sub>g</sub> 轨道构成 σ 键, 在中能区由 O p<sub>σ</sub> 轨道和 Ti t<sub>2g</sub> 轨道构成 π 键, 高能区是 O p<sub>π</sub> 轨道的非键态. 与此类似, 导带也分为三个部分: 低能区是 Ti d<sub>xy</sub> 轨道的非键态, 中能区是由 Ti t<sub>2g</sub> 轨道与 O p<sub>π</sub> 轨道构成 π 反键, 高能区是由 O p<sub>π</sub> 轨道和 Ti e<sub>g</sub> 轨道构成的 σ 反键. 本文的 DOS 图很好地符合了上述结论.

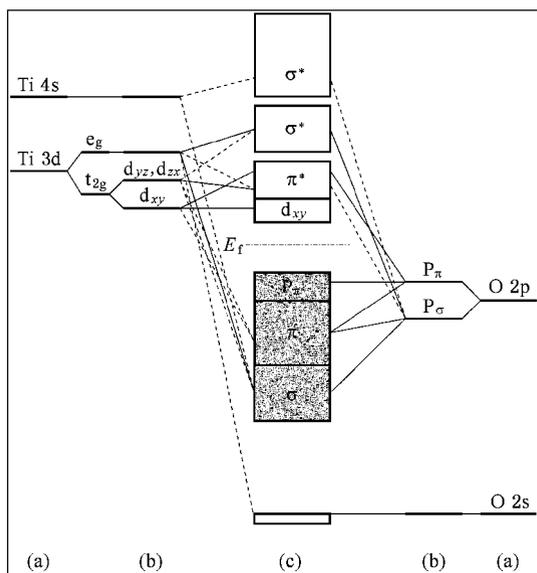


图 4 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的分子轨道成键示意图<sup>[8]</sup> (a) 原子能级; (b) 晶体场中能级的分裂 (c) 最终形成的价态 (图中的细线及虚线分别表示贡献的大小)

纯锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 电子密度图 (EDPs) 如图 5 所示. 电子的密度分布能够表征原子间键合的情况, Kuroiwa 等<sup>[25]</sup> 认为当成键的两个原子间最低电子密度与背景电子密度相等时, 原子间主要是离子键作用, 而当两个原子间最低电子密度高于背景电子密度时, 则主要是共价键作用. 从图 5 可以看到, 成键的 Ti 原子与 O 原子间的电子密度最小值高于背景

电子密度, 由此可以判断, Ti—O 之间是通过共价键相连接, 整个网络结构是一个由共价键构成的 TiO<sub>6</sub> 八面体顶角相连的空间网络.

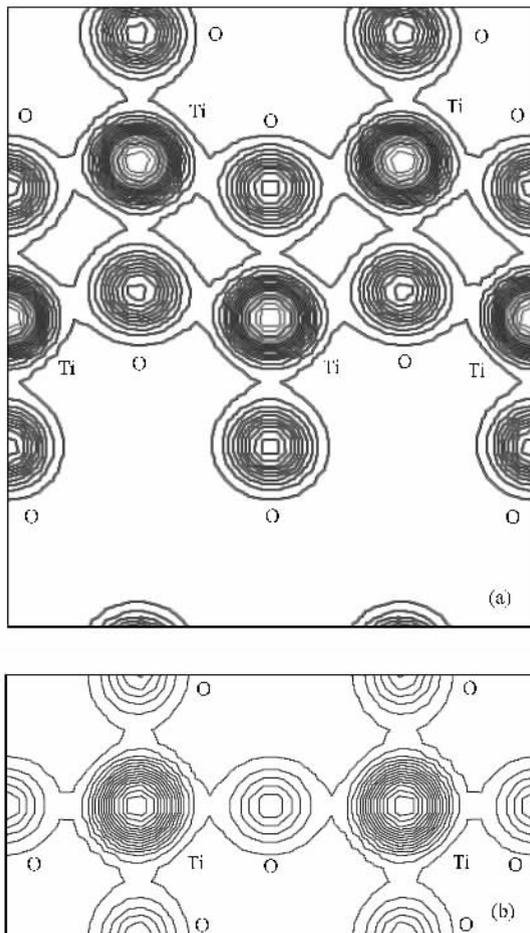


图 5 纯锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的电子密度图 (a) (010) 面 (b) (001) 面

### 3.3. 3d 过渡金属掺杂 TiO<sub>2</sub> 的电子态密度

在图 6 中, 将 3d 过渡金属掺杂 TiO<sub>2</sub> 的态密度 (DOS) 按掺杂金属的原子序数的递增由下至上排列. 从图中可以看出, 与纯 TiO<sub>2</sub> 相比掺杂后体系的导带和价带的位置均不同程度的向低能方向移动, 这将使掺杂后的 TiO<sub>2</sub> 具有更强的氧化还原能力. 掺杂能级的形成主要是掺杂过渡金属离子 3d 轨道的贡献, 掺杂能级的位置随原子序数的增加而向低能方向移动. Sc, V, Fe, Co, Ni, Zn 掺杂使 TiO<sub>2</sub> 的带隙有所增大, 而 Cr, Mn, Cu 掺杂会使 TiO<sub>2</sub> 的带隙有所减小, 但掺杂对禁带宽度的影响不是很明显. 根据掺杂能级在态密度图中的位置不同, 大致可以将 3d 过渡金属掺杂对 TiO<sub>2</sub> 的影响分为以下五类.

1) 掺杂能级位于禁带上部接近导带底的位置, 与 Ti 3d 轨道复合形成导带底, 从而改变禁带的结构, 如 V 掺杂, 可使从价带顶到杂质能级的宽度减小至 2.07 eV. 此类掺杂由于没有引入中间能级, 不会形成新的电子俘获中心, 因而可以有效地提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性.

2) 掺杂能级位于禁带上部、与导带有较小距离的位置, 此类也可以减小禁带宽度, 使吸收带边红移, 如 Cr 掺杂, 可使直接禁带宽度减小至 2.51 eV. 但由于与导带距离较小, 如果掺杂浓度过高, 杂质能级容易成为电子俘获中心, 不利于光催化性能的提高.

3) 掺杂能级位于禁带中间位置, 成为中间能级, 可以吸收较小的光子能量而实现间接跃迁, 如 Mn, Fe, Ni 掺杂, 从而使 TiO<sub>2</sub> 的光吸收延伸到可见区. 但是这类掺杂的杂质浓度较高时, 可能会成为电子-空穴对的复合中心, 对提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性反而不利.

4) 掺杂能级位于禁带下部接近价带顶的位置, 与 O 2p 轨道复合形成价带顶, 如 Co, Cu 掺杂, 分别使禁带宽度变为 2.65 eV, 2.50 eV, 同样此类掺杂也没有引入中间能级, 不会形成新的空穴俘获中心, 因而可以有效地提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性.

5) 掺杂能级位于导带之上或价带之下, 对禁带的影响不是很明显, 如 Sc, Zn 掺杂, 禁带宽度分别为 2.56 eV, 2.63 eV. 此类掺杂对 TiO<sub>2</sub> 光吸收改变得很小, 因此不会使 TiO<sub>2</sub> 的阈值波长发生红移.

禁带宽度的改变并不是改变 TiO<sub>2</sub> 光吸收过程的唯一因素, 为了进一步分析 3d 过渡金属掺杂对 TiO<sub>2</sub> 可见光化的影响, 本文在电子结构分析基础上计算了纯 TiO<sub>2</sub> 及掺杂后的光学性质.

### 3.4. 光吸收系数的计算及比较

为了使计算结果更符合实际情况, 在计算光学性质时使用了“剪刀算符”修正 (0.69 eV (带隙的测量值与计算结果之差)). 同时为了与文献报道的实验数据进行对比, 本文计算的是多晶模型的光吸收系数, 并使用光子波长作为横轴. 计算得到的光吸收系数谱如图 7(a)–(g) 所示, 总体来看, 经过 3d 过渡金属掺杂的 TiO<sub>2</sub> 表现出不同程度的阈值波长红移, 并在可见光区有新的吸收性质:

1) 从图中可以看出, 纯 TiO<sub>2</sub> 的吸收带边大约在 380 nm 附近, 而且吸收带边并不是垂直变化的, 有一

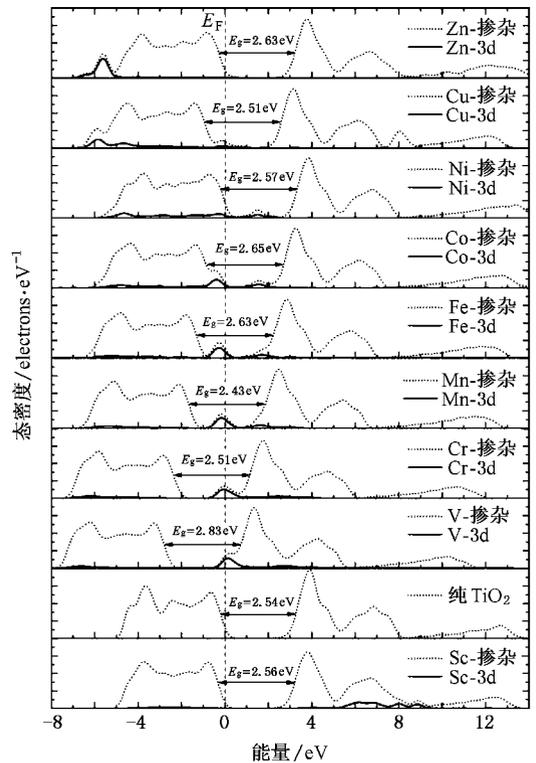


图 6 3d 过渡金属掺杂锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的态密度图

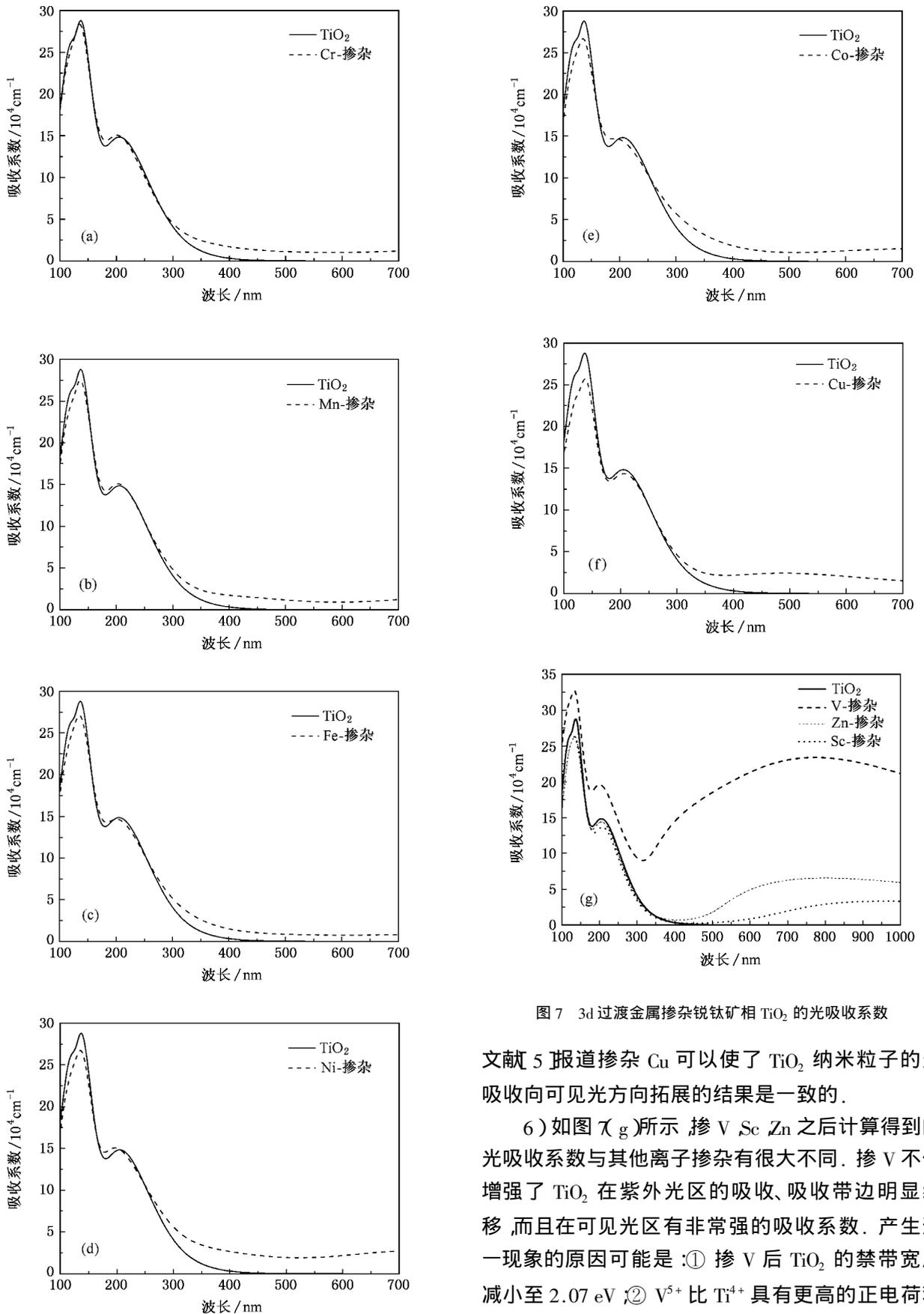
定的弯曲, 这正是间接禁带半导体的吸收边线形特征. 这些计算结果与实验符合得很好, 因此在计算光学性质时进行“剪刀算符”修正是必要的.

2) 如图 7(a) 所示, 掺 Cr 的 TiO<sub>2</sub> 吸收带边红移至 410 nm 附近, 而且在可见光区有一定的吸收系数. 这与文献 [3] 报道的结果是一致的. 吸收带边随 Cr 掺杂量增加向可见光区扩展, Cr 掺杂可以提高 TiO<sub>2</sub> 的可见光吸收能力.

3) 如图 7(b) (c) (d) 所示, 掺 Mn, Fe, Ni 后吸收带带边相对于纯 TiO<sub>2</sub> 都有明显地红移, 对比 DOS 图可以看出, 当掺杂浓度较小时掺杂离子既可以作为空穴的浅势俘获陷阱, 也可以作为电子的浅势俘获陷阱, 抑制了光生电子-空穴的复合, 所以有利于 TiO<sub>2</sub> 光催化活性的提高. 这与文献所报道的结果是一致的: 掺 Mn 可使其吸收带边移至 400–600 nm<sup>[26]</sup>; 掺 Fe 可使其吸收带边移至 400–650 nm<sup>[2]</sup>; 掺 Ni 的 TiO<sub>2</sub> 薄膜吸收带边位于 400–680 nm<sup>[4]</sup>.

4) 如图 7(e) 所示, 掺 Co 后 TiO<sub>2</sub> 的吸收带边移至 500 nm 附近, 这与文献 [26] 报道掺 Co 可使其吸收带边移至 400–600 nm 的结果是一致的.

5) 如图 7(f) 所示, 掺 Cu 后 TiO<sub>2</sub> 的吸收带边移至 450 nm 附近, 并且在线形上发生明显变化. 这与

图 7 3d 过渡金属掺杂锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的光吸收系数

文献 [5] 报道掺杂 Cu 可以使  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的光吸收向可见光方向拓展的结果是一致的。

6) 如图 7(g) 所示, 掺 V、Sc、Zn 之后计算得到的光吸收系数与其他离子掺杂有很大不同。掺 V 不仅增强了  $\text{TiO}_2$  在紫外光区的吸收, 吸收带边明显红移, 而且在可见光区有非常强的吸收系数。产生这一现象的原因可能是: ① 掺 V 后  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度减小至 2.07 eV; ②  $\text{V}^{5+}$  比  $\text{Ti}^{4+}$  具有更高的正电荷和更小的半径, 取代后可能导致  $\text{Ti}^{4+}$  与  $\text{O}^{2-}$  距离变小,

有利于光生电子的跃迁,而且  $V^{5+}$  具有更大的电荷半径比,以至于 V 对 O 有较强的极化效应. 上述两种原因使得掺 V 的  $TiO_2$  光催化剂的光谱响应拓展到可见光区<sup>[27]</sup>. 掺 Sc, Zn 后,  $TiO_2$  的吸收带边发生了微小的蓝移,但是在可见光区又增强了光吸收,这可能是由于电子的带内跃迁所带来的光吸收. 由于这方面可参考的实验文献还很少,掺杂 Sc, Zn 对  $TiO_2$  光催化活性的影响,还需作进一步的理论分析及实验验证.

在以上的分析中,还有一点值得注意:由光学谱图中所得到的光波吸收阈值明显小于经“剪刀算符”修正的带隙值,这是因为杂质能级参与了  $TiO_2$  的光吸收过程. 因此在实验中如何控制实验条件以充分利用杂质能级的这一特征来实现  $TiO_2$  的可见光化,这将是一个值得研究的课题.

## 4. 结 论

本文采用密度泛函理论的平面波超软赝势方法研究了纯锐钛矿相  $TiO_2$  及掺杂 3d 过渡金属  $TiO_2$  的基态几何、电子结构,计算得到了  $TiO_2$  的晶格常数及能带结构、态密度、光吸收系数及掺杂后的相关数

据. 根据计算结果可以得出如下结论:

1. 计算得到的纯  $TiO_2$  的晶格常数与实验结果偏差很小,所以计算结果是合理的、计算所采用的方法是可行的;

2. 掺杂能级的形成主要是掺杂过渡金属 3d 轨道的贡献, Sc, V, Fe, Co, Ni, Zn 掺杂使  $TiO_2$  的带隙有所增大,而 Cr, Mn, Cu 掺杂会使  $TiO_2$  的带隙有所减小,但掺杂对禁带宽度的影响都很小. 由于杂质能级参与了  $TiO_2$  的光吸收,可使其吸收向可见光区拓展;

3. 掺杂能级在禁带中的位置是决定  $TiO_2$  吸收带边能否出现红移的重要因素,掺 Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu 后  $TiO_2$  的吸收带边产生红移,并不同程度地提高了在可见光区的光吸收;掺 Sc, Zn 后  $TiO_2$  的吸收带边产生微弱蓝移,但提高了在可见光区的光吸收;掺 V 不但使  $TiO_2$  的吸收带边产生红移,增强了在紫外光区的光吸收,而且在可见光区有很强的光吸收,因此可以预测 V 掺杂  $TiO_2$  将能有效地使  $TiO_2$  光催化剂的响应波长红移.

感谢云南大学高性能计算中心在模拟计算方面提供的技术支持与帮助.

- [1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [2] Zhu J F, Chen F, Zhang J L, Chen H J, Anpo M 2006 *J. Photoch. A* **180** 196
- [3] Chang J T, Lai Y F, He J L 2005 *Surf. Coat.* **200** 1640
- [4] Gu X M, Wang C Y 2004 *J. Chin. Cer.* **32** 558 (in Chinese) [谷秀梅、王承遇 2004 *硅酸盐学报* **32** 558]
- [5] Zhang W J, Li Y, Zhu S L, Wang F H 2004 *Catal. Today* **93-95** 589
- [6] Wu S X, Ma Z, Qin Y N, Qi X Z, Liang Z C 2004 *Acta Phys. Chem. Sin.* **20** 138 (in Chinese) [吴树新、马智、秦永宁、齐晓周、梁珍成 2004 *物理化学学报* **20** 138]
- [7] Choi W, Termin A, Hoffmann M R 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 13669
- [8] Asahi R, Taga Y, Mannstadt W, Freeman A J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 7459
- [9] Umabayashi T, Yamaki T, Itoh H, Asai K 2002 *J. Phys. Chem. Sol.* **63** 1909
- [10] Karvinen S, Hirva P, Pakkanen T A 2003 *J. Mole. Struct. Theochem.* **626** 271
- [11] Zhang Y, Tang C Q, Dao J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 323 (in Chinese) [张勇、唐超群、戴君 2005 *物理学报* **54** 323]
- [12] Xu L, Dai L, Ma X G, Tang C Q, Tang D H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1048 (in Chinese) [徐凌、戴磊、马新国、唐超群、唐代海 2007 *物理学报* **56** 1048]
- [13] Peng L P, Xu L, Yin J W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1585 (in Chinese) [彭丽萍、徐凌、尹建武 2007 *物理学报* **56** 1585]
- [14] Pan Z J, Zhang L T, Wu J S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5308 (in Chinese) [潘志军、张澜庭、吴建生 2005 *物理学报* **54** 5308]
- [15] Jin X L, Lou S Y, Kong D G, Li Y C, Du Z L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4809 (in Chinese) [靳锡联、娄世云、孔德国、李蕴才、杜祖亮 2006 *物理学报* **55** 4809]
- [16] Zhang Y, Tang C Q, Dai J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 868 (in Chinese) [张勇、唐超群、戴君 2005 *物理学报* **54** 868]
- [17] Ma X G, Tang C Q, Huang J Q, Hu L F, Xue X, Zhou W B 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4208 (in Chinese) [马新国、唐超群、黄金球、胡连峰、薛霞、周文斌 2006 *物理学报* **55** 4208]
- [18] Zheng H P, Hao J A 2005 *Chin. Phys.* **14** 529
- [19] Xiong Z H, Lei M S 2005 *Chin. Phys.* **14** 1199
- [20] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Cond. Matt.* **14** 2717
- [21] Howard C J, Sabine T M, Dickson F 1991 *Acta Cryst. B* **47** 462
- [22] Stampfl C, Van de Walle C G 1999 *Phys. Rev. B* **59** 5521

- [ 23 ] Lee J Y , Park J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 11904
- [ 24 ] Perdew J P , Mel L 1983 *Phys. Rev. B* **51** 1184
- [ 25 ] Kuroiwa Y , Aoyagi S , Sawada A , Harada J , Nishibori E , Takata M , Sakata M 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 217601
- [ 26 ] Dvoranova D , Brezova V , Mazur M , Malati M A 2002 *Appl. Catal. B* **37** 91
- [ 27 ] Morris D , Dixon R , Jones F H , Dou Y , Egglell R G , Downes S W , Beamson G 1997 *Phys. Rev. B* **55** 16083

## First-principles study of 3d transition metal-doped anatase<sup>\*</sup>

Zhao Zong-Yan Liu Qing-Ju<sup>†</sup> Zhang Jin Zhu Zhong-Qi

( Yunnan Key Laboratory of Nanomaterials and Nanotechnology , Yunnan University , Kunming 650091 , China )

( Received 26 December 2006 ; revised manuscript received 13 April 2007 )

### Abstract

The geometry , electronic structure and optical properties of pure and 3d transition metals-doped anatase-phase TiO<sub>2</sub> were studied by using the plane-wave ultrasoft pseudopotential method based on the density functional theory. The calculations show that the formation of impurity energy level is mainly contributed by 3d orbital of the transition metal doped in TiO<sub>2</sub> , and the position of impurity energy levels in the band gap is the dominating factor that decides whether the absorption threshold wavelength has a red-shift or not. The doping of Cr , Mn , Fe , Ni , Co and Cu causes the absorption wavelength to red-shift , and the absorption coefficient in the visible light region is increased ; whereas the doping of Sc , Zn causes the absorption wavelength to blue-shift , but leads to higher absorption coefficients in the visible region. The doping of V not only causes the absorption wavelength to red-shift and strengthens the absorption in the ultraviolet light region , but also gives rise to extremely big absorption coefficient in the visible region.

**Keywords** : anatase-phase TiO<sub>2</sub> , 3d transition metals-doped , first-principles study , optical properties

**PACC** : 7115M , 7115H , 7115A

<sup>\*</sup> Project supported by the Program for the New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education , China ( Grant No. NCET-04-0915 ) , the Foundation for Key Program of Ministry of Education , China ( Grant No. 205147 ) , the Natural Science Foundation of Yunnan province , China ( Grant No. 2005E0007M ).

<sup>†</sup> E-mail : qjliu@ynu.edu.cn