

# N 掺杂锐钛矿 $\text{TiO}_2$ 电子结构的第一性原理研究

徐 凌<sup>†</sup> 唐超群<sup>‡</sup> 戴 磊 唐代海 马新国

( 华中科技大学物理系, 武汉 430074 )

( 2006 年 5 月 19 日收到, 2006 年 6 月 13 日收到修改稿 )

为了研究 N 掺杂对锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  电子结构的影响, 进而揭示 N 掺杂导致锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度变小的机理, 对 N 掺杂  $\text{TiO}_2$  进行了基于密度泛函理论的第一性原理研究. 通过对能带、态密度及电子分布密度图的分析, 发现在 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, 致使 Ti 原子 3d 轨道上的电子向 N 原子 2p 轨道发生移动, 使得导带降低了, 从而使得  $\text{TiO}_2$  导带的禁带宽度变小. 理论预测可以发生红移现象, 与实验结果对比分析, 理论与实验基本相符.

关键词: N 掺杂, 锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ , 电子结构

PACC: 7115A, 7115H, 7210, 7120

## 1. 引 言

1972 年 Fujishima 和 Honda<sup>[1]</sup>报道了  $\text{TiO}_2$  的光催化活性之后,  $\text{TiO}_2$  由于其较好的稳定性和制备简单、无毒价廉、光催化活性较高等特点得到了广泛的关注.  $\text{TiO}_2$  存在三种晶型<sup>[2]</sup>: 金红石型( Rutile ), 锐钛矿型( Anatase )和板钛矿型( Brookite ), 其中以锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  在三者中光催化活性最好, 多应用于光催化方面, 尤其是在污水降解方面更是体现了它的巨大潜力<sup>[3-7]</sup>. 但是由于锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  带隙较宽 ( 3.23 eV ), 只能被波长小于或等于 387.5 nm 的紫外光激发, 故利用太阳光的比例低. 掺杂可以克服这个缺点, 掺杂后可以导致  $\text{TiO}_2$  禁带宽度变小, 使  $\text{TiO}_2$  内部电子能被波长较长的光所激发, 在向可见光的利用上有很大应用价值和实际意义.

自从 2001 年 Asahi 等人<sup>[8]</sup>报道了 N 掺杂锐钛矿  $\text{TiO}_2$  能使  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度变小, 引起红移效应后, N 掺杂  $\text{TiO}_2$  就引起了广泛的关注. 但是, 在它的理论研究方面目前还存在着众多的分歧, 关于掺 N  $\text{TiO}_2$  的可见光化原理目前主要有三种观点: ( 1 ) N 的掺杂在  $\text{TiO}_2$  的带隙中引入了杂质能级<sup>[8]</sup>; ( 2 ) N 的掺杂使  $\text{TiO}_2$  的带隙变小, 从而使  $\text{TiO}_2$  具有可见光活

性<sup>[9]</sup>. ( 3 ) 认为  $\text{TiO}_2$  在含 N 的还原性气氛中煅烧产生了氧空位, 氧空位是可见光活性源, 而 N 的掺杂可以保持  $\text{TiO}_2$  的稳定性<sup>[10]</sup>. 本文从第一性原理角度出发, 采用超原胞模型计算了  $\text{N}^{3-}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  的电子结构.

## 2. 模型构建与计算方法

我们将空间群为 141/AMD 的  $\text{TiO}_2$  单胞合并为一个  $2 \times 1 \times 1$  的超晶胞, 将其中的一个氧原子用氮原子替代, 使其掺杂浓度为 6.25%. 图 1 所示为 1 个 O 原子被 N 原子取代后超晶胞的模型图. 采用第一性原理的密度泛函理论( DFT )进行计算, 首先对晶体模型进行结构优化, 对不同元素均采用平面波超软赝势; 接下来用广义梯度近似法( GGA )对优化后的理论模型进行单电子能量计算; 最后对单电子能量计算的结果进行能带、态密度( DOS ), 以及部分态密度( PDOS )和电子分布密度( EDPs )的分析. 在分析中采用了如下的局域轨道基作为价轨道: O( 2s, 2p ), N( 2s, 2p ), Ti( 3p, 3d, 4s ), 取平面波的截断能为  $E_{\text{cut}} = 450$  eV, 使能量收敛至  $2 \times 10^{-5}$  eV/atom 以内, 原子受力不超过 0.5 eV/nm, 第一布里渊区按  $3 \times 5 \times 3$  进行分格.

<sup>†</sup> E-mail: xdl780929@sohu.com

<sup>‡</sup> 通讯联系人. E-mail: cqqtang@public.wh.hb.cn

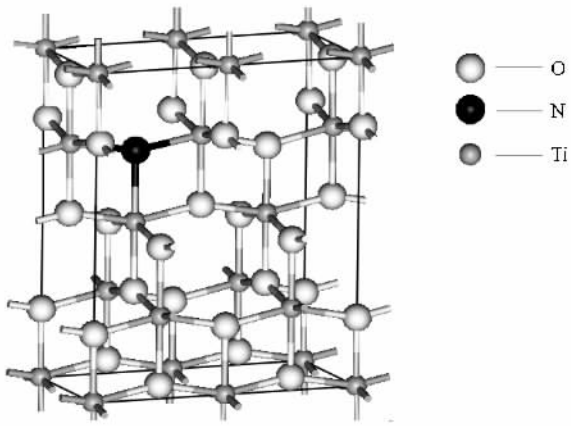


图1 1个O原子被N原子取代后超晶胞的模型图

### 3. 结果和讨论

#### 3.1. 几何结构优化结果

优化计算后,  $\text{TiO}_2$  多粒子系统的最低能量为  $-19726.028 \text{ eV}$ , 此时其晶胞处于最稳态, 与最稳态对应的晶胞体积  $V_0$  等于  $0.272599 \text{ nm}^3$ . 表1为优化后  $\text{TiO}_2$  超晶胞中各原子的坐标, 表2为优化  $\text{TiO}_2$  结构参数所得到的结果与实验结果<sup>[11]</sup>的比较. 几何优化得到的理论晶胞参数与实验数值非常接近, 误差小于1%. 理论计算得到的表征材料层状属性的  $c/a$  比值在N掺杂后分别从  $\text{TiO}_2$  的2.500增加到2.504, 与实验得到的晶胞参数的变化趋势相一致, 表明理论计算精确度高, 结果非常可靠.

表1 优化后  $\text{TiO}_2$  超晶胞中各原子的坐标

Ti	O	N
(0.000 0.000 0.001)	(0.000 0.000 0.208)(0.750 0.000 0.541)	(0.250 0.500 0.710)
(0.500 0.000 0.001)	(0.500 0.000 0.208)(-0.001 0.500 0.041)	
(0.250 0.500 0.501)	(0.750 0.500 0.709)(0.501 0.500 0.041)	
(0.750 0.500 0.499)	(0.000 0.500 0.458)(0.250 0.500 0.288)	
(0.000 0.500 0.250)	(0.500 0.500 0.458)(0.750 0.500 0.291)	
(0.499 0.500 0.250)	(0.250 0.000 0.967)(-0.001 0.000 0.791)	
(0.250 0.000 0.752)	(0.750 0.000 0.959)(0.501 0.000 0.791)	
(0.750 0.000 0.750)	(0.250 0.000 0.538)	

表2 优化  $\text{TiO}_2$  几何结构参数所得到的结果与实验值的比较

	实验值 <sup>[11]</sup>	本文工作
$a/\text{nm}$	0.3785	0.3784
$c/\text{nm}$	0.9514	0.9518
$c/a$	2.513	2.500

#### 3.2. 能带结构和态密度

采用上面结构优化所得到的几何参数, 利用平面波超软赝势计算得到了锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  掺杂前后的沿布里渊区高对称点方向能带结构和价带(VB)、导带(CB)的态密度图, 如图2和图3所示(取费米能级为能量零点, 下同). 从图2和图3看出: 未掺杂时, 锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的最小带隙为  $2.04 \text{ eV}$ , 远小于实验测量值  $3.23 \text{ eV}$ , 这是由众所周知的GGA近似带影响<sup>[12]</sup>; 掺杂N后, 锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的带隙为

$1.63 \text{ eV}$ , 这表明掺N后  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度变小了. 从能带结构图上我们明显看出, 价带的上方出现了几层较窄的电子态, 导带发生了较大的下移. 我们还可以从图3的态密度图的具体数据上进一步得以验证: 掺N后  $\text{TiO}_2$  费米能级附近的价带( $-5.36$ — $0.38 \text{ eV}$ )的宽度为  $5.74 \text{ eV}$ , 而纯的  $\text{TiO}_2$  费米能级附近的价带( $-4.96$ — $0.33 \text{ eV}$ )的宽度为  $5.29 \text{ eV}$ , 由此可见价带不仅变宽了, 而且顶端向上移了  $0.05 \text{ eV}$  能量. 同样, 纯的  $\text{TiO}_2$  费米能级附近导带的带宽是从  $2.10 \text{ eV}$  到  $4.21 \text{ eV}$ , 而掺杂N后,  $\text{TiO}_2$  费米能级附近导带带宽就从  $1.74 \text{ eV}$  变化到  $3.86 \text{ eV}$ , 导带的宽度变化虽不大, 但导带底端下降了  $0.36 \text{ eV}$  能量, 也说明  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度变小.  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度变小就会使得价带上的电子被激发到导带上去所需的激发能量也相应的减少, 因而可以引起红移现象的发生.

再从图4分态密度图上来进一步分析  $\text{TiO}_2$  禁

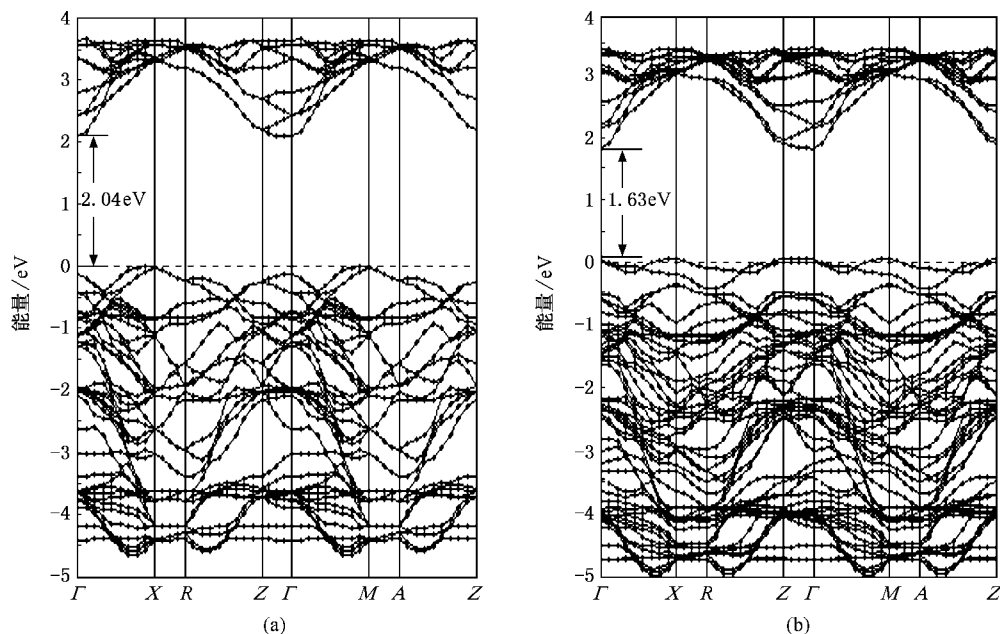


图2 未掺杂 N (a) 掺杂 N (b) 的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的能带结构图 (a) 计算得最小带隙为 2.04 eV (b) 计算得最小带隙为 1.63 eV

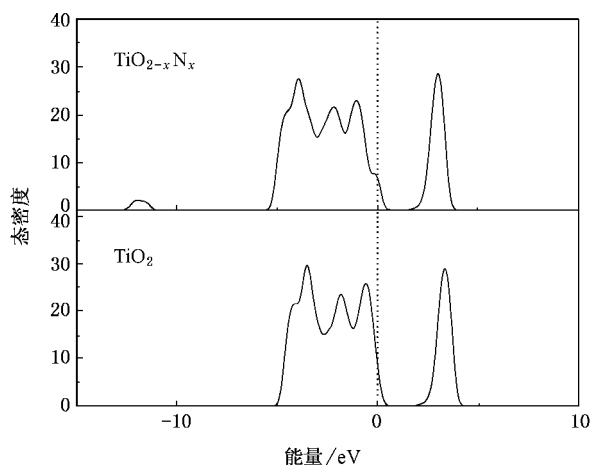


图3 掺杂前后费米能附近的态密度图

带宽度变小的原因。在 TiO<sub>2</sub> 未掺杂前,费米能附近的价带主要由 O 原子 2p 轨道上的电子构成,掺杂 N 后,TiO<sub>2</sub> 费米能级附近的价带就主要由 N 原子 2p 轨道和 O 原子 2p 轨道上的电子共同构成,其中 N 原子 2p 轨道上的电子所占的比例数较大,价带上它所提供电子数要远多于 O 原子 2p 轨道上提供的电子数。图 4(b) 上不难发现,掺 N 后虽然在价带上方 (0.33—0.38 eV) 处出现一些电子态,它们是由 N 原子 2p 轨道上的电子引起的,使得价带有所升高,但是这个影响使得 TiO<sub>2</sub> 能带宽度的变化不大;相反,

掺杂 N 后导带较大的下移,才是导致 TiO<sub>2</sub> 带隙变窄的主要原因,正是导带向着费米能附近的移动才使得 TiO<sub>2</sub> 的带隙变窄。

我们知道,纯的 TiO<sub>2</sub> 导带主要由 Ti 原子 3d 轨道上的电子构成,由于处于八面体中心的 Ti 原子因晶体场作用使得 Ti 原子 3d 轨道分裂成 t<sub>2g</sub>(d<sub>xy</sub>, d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub>) 和 e<sub>g</sub>(d<sub>z<sup>2</sup></sub>, d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>) 两部分<sup>[13]</sup>,因此导带分裂为上、下两部分。上导带主要由 O 原子 2p 态和 Ti 原子 e<sub>g</sub> 态组成,而下导带主要由 O 原子 2p 态和 Ti 原子 t<sub>2g</sub> 态构成。从图 5 掺 N 前后导带的分态密度图上发现,未掺杂前,TiO<sub>2</sub> 的 O 原子 2p 轨道上的电子在导带区域占据的宽度是 2.42—3.60 eV (图中实线表示部分),最大态密度为 0.14 eV;掺 N 后,O 原子 2p 轨道上的电子在导带区域占据的宽度变化不大,是 2.36 eV 到 3.60 eV,最大态密度变化也不大为 0.15 eV。但是,此时 N 原子 2p 轨道上的电子在导带区域占据宽度和最大态密度相对 O 原子就变化很大,它的宽度是从 1.74—3.77 eV,最大态密度是 2.69 eV,Ti 原子 3d 轨道上的电子占据宽度和最大态密度相对掺杂前后也发生了较大的变化,从掺杂前的区域宽度 2.10—4.21 eV 变化到掺杂后的区域宽度 1.98—3.86 eV,最大态密度从 3.25 eV 变化到 1.64 eV。而且,掺杂 N 后导带主要由 N 原子的 2p 轨道上的电子和 Ti 原子的 3d 轨道上的电子共同构

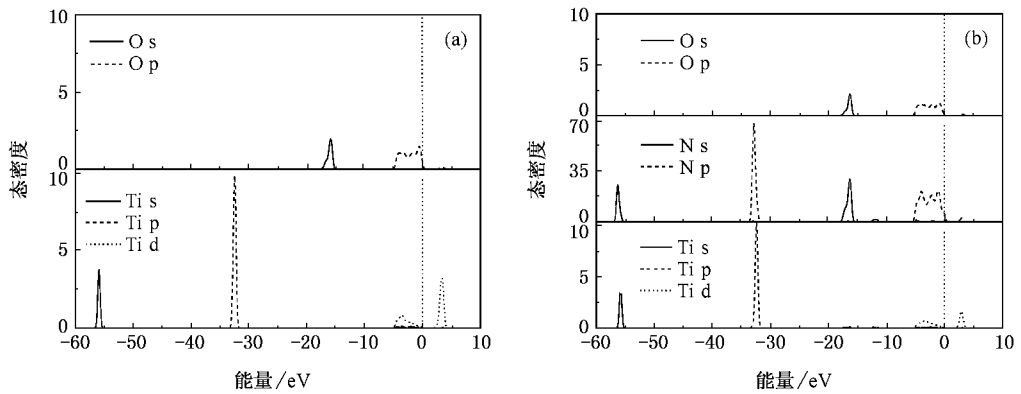


图 4 未掺杂 N 时 (a) 及掺杂 N 后 (b) 锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的分态密度图

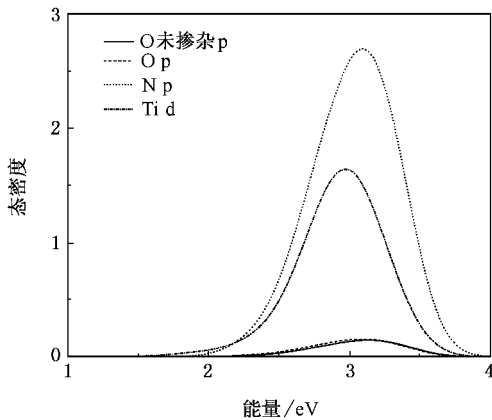


图 5 掺杂 N 前后的锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  导带上的分态密度图

成。这就表明了,在导带区 N 原子 2p 轨道上的电子几乎替代了 O 原子 2p 轨道上的电子的功能,与 Ti 原子 3d 轨道上的电子发生强烈关联作用,正是这个强烈相互交换作用,导致 Ti 原子 3d 轨道上的电子向 N 原子 2p 轨道移动,使得整个导带就向着费米能级附近发生移动,这就是导带发生下移的原因。这些特征可以在图 6 的电子密度分布图中得到进一步的证实。

图 6 (a) 是纯的  $\text{TiO}_2$  的电子密度图,由图上看 O 原子周围电子几乎呈球对称分布, Ti—O 键主要呈现共价键特征;图 6 (b) 是掺 N 后  $\text{TiO}_2$  的电子密度图,此时 N 原子周围的电子有一定的分离, Ti—N 键呈现出了一定的离子性的特征,表明了掺杂后 N 原子轨道上电子与 Ti 原子轨道上的电子发生了相互作用,这也验证了 N 原子 2p 轨道上电子与 Ti 原子 3d 轨道上的电子在导带区发生作用的结果,可见以上电子密度分布图和图 4,图 5 的分态密度的结论是一致的。

理论计算出掺 N 后锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的带隙变窄,那么  $\text{TiO}_2$  价带上的电子被激发到导带上去所需要的外界能也会相应的减小,从而使得锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  吸收的光的波长相应增大,即会发生红移现象。Okato 等人<sup>[14]</sup>实验上运用溅射法将 N 离子掺杂到纳米  $\text{TiO}_2$  膜上,并作出了在 300—900 nm 波长范围内的紫外-可见光透射光谱图。他们的结果是:与无掺杂的  $\text{TiO}_2$  膜相比,  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  的吸收边发生了明显的移动,在掺杂浓度大于 2.0% 时,能被  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  吸收的光的波长已经超过 387.5 nm,并随着掺杂浓度的增大,吸收光的波长也随着增大,并且  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  的吸收边逐渐向长波方向移动即红移。可见掺杂 N 后确实能够将  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度减小,实验的结果证实了理论计算结果。

## 4. 结 论

运用第一性原理的密度泛函理论,对 N 掺杂锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的电子结构进行了研究,结果发现,在 N 掺杂后锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的带隙变窄,而导致带隙变窄的主要原因是,由于掺 N 后导带主要由 N 原子 2p 轨道上的电子和 Ti 原子 3d 轨道上的电子共同构成,而 N 原子 2p 轨道上电子与 Ti 原子 3d 轨道上的电子在导带区又发生着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 轨道移动,致使整个导带表现出向费米能级附近移动,从而使  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度变窄,理论计算结果表明掺杂后可以导致红移现象出现,Okato 等人在实验中所得到的现象也证实了理论计算的结果。

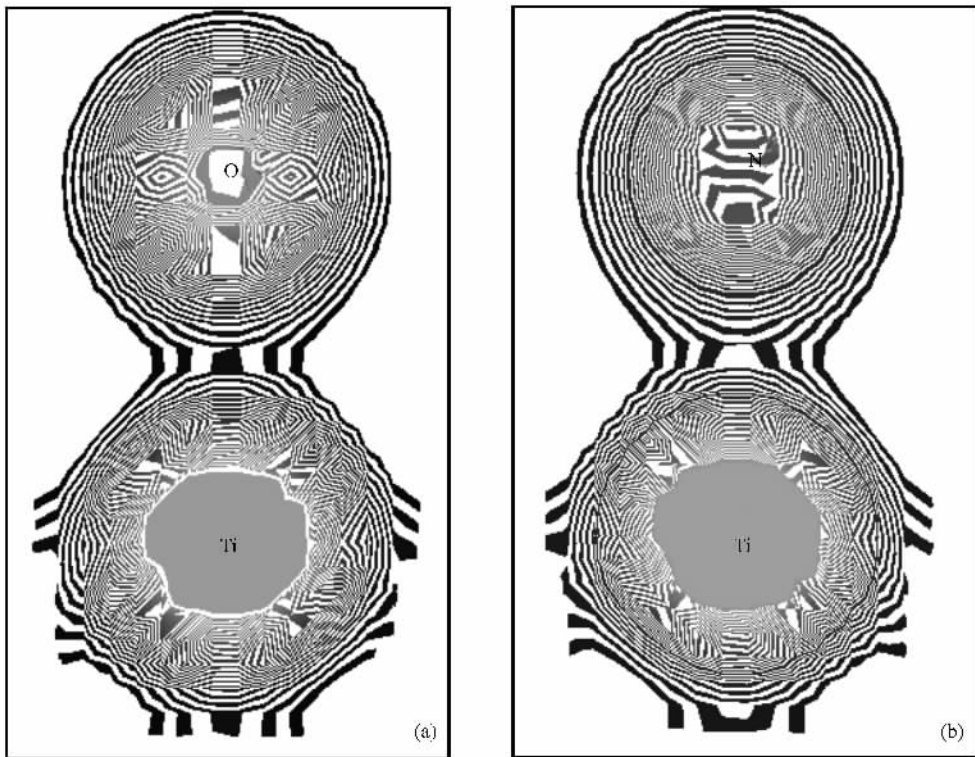


图 6  $\text{TiO}_2$  (a) 及  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  (b) (001) 面的电子分布密度图

- [ 1 ] Fujishima A , Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [ 2 ] Suhail M H , Mohan Tao G , Mohan S D C 1992 *J. Appl. Phys.* **71** 1421
- [ 3 ] Hagfeldt A , Gratzel M 1995 *Chem. Rev.* **95** 49
- [ 4 ] Mills A , Hunte S L 1997 *Journal of Photochemistry and Photobiology A* **108** 1
- [ 5 ] Anderson C , Bard A 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 9882
- [ 6 ] Goswami D Y 1997 *Journal of Solar Energy Engineering* **119** 101
- [ 7 ] Linsebigler A 1995 *Chem. Rev.* **95** 735
- [ 8 ] Asahi R , Morikawa T , Ohwaki T , Aoki K , Taga Y 2001 *Science* **293** 269
- [ 9 ] Irie H , Watanabe Y , Hashimoto K 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 5483
- [ 10 ] Ihara T , Miyoshi M , Iriyama Y 2003 *Applied Catalysis B* **42** 403
- [ 11 ] Sato K , Akai H , Maruyama Y , Minamisono T , Matsuta K , Fukuda M , Mihara M 1999 *Hyperfine Interact.* **56** 145
- [ 12 ] Zhang Y , Tang C Q , Dai J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 323 ( in Chinese ) [ 张 勇、唐超群、戴 君 2005 物理学报 **54** 323 ]
- [ 13 ] Liu R Z 1983 *Basics of Quantum Chemistry* ( Beijing Science Press ) p12 ( in Chinese ) [ 刘若庄 1983 量子化学基础(北京 科学出版社)第 12 页 ]
- [ 14 ] Okato T , Sakano T , Obara M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 115

# First-principles study of the electronic structure of N-doping anatase $\text{TiO}_2$

Xu Ling<sup>†</sup> Tang Chao-Qun<sup>‡</sup> Dai Lei Tang Dai-Hai Ma Xin-Guo

( *Department of Physics , Huangzhong University of Science and Technology , Wuhan 430074 , China* )

( Received 19 May 2006 ; revised manuscript received 13 June 2006 )

## Abstract

In order to investigate the effect of N-doping on the electronic structure of anatase  $\text{TiO}_2$  and discover the mechanism of band gap narrowing after N-doping , we have carried out first-principles calculations based on density-functional theory( DFT ) for anatase  $\text{TiO}_2$  system. Studies of band structures and densities of states and densities of electron distributing show that Ti atoms and N atoms at the conduction band( CB ) area , happens a kind of strong correlated interaction , which will lead electrons of Ti atom on the 3d orbit to move to 2p orbit of N atom , and the entire conduction band will move to the Fermi level . Band gap will narrow and the Red Shift electrophoresis will happen . Theoretical result has been compared with the experiment result .

**Keywords :** N-doping , anatase  $\text{TiO}_2$  , electronic structure

**PACC :** 7115A , 7115H , 7210 , 7120

<sup>†</sup> E-mail : xdl780929@sohu.com

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail : cqtang@public.wh.hb.cn