

N 掺杂锐钛矿 TiO_2 光学性能的第一性原理研究

彭丽萍¹⁾ 徐 凌^{2)†} 尹建武¹⁾

1) 湖北黄冈师范学院物理科学与技术学院, 黄州 438000)

2) 华中科技大学物理系, 武汉 430074)

(2006 年 6 月 19 日收到, 2006 年 8 月 31 日收到修改稿)

用平面波赝势方法(PWP)计算了 N 掺杂锐钛矿型 TiO_2 前后的光学特性, 即介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$, 光学吸收系数 $\chi(\omega)$ 和反射率 $R(\omega)$. 并从能带结构上解释了为什么掺 N 后锐钛矿型 TiO_2 的光学谱在 2.93, 3.56 和 3.97 eV 处相对掺杂前会出现 3 个峰值的原因. 从光谱图上分析得出, 掺杂后 TiO_2 要发生红移现象, 实验现象证实了这一结果.

关键词: N 掺杂, 锐钛矿型 TiO_2 , 光学性能, 第一性原理

PACC: 7115A, 7115H, 7820D, 7120

1. 引 言

锐钛矿 TiO_2 在 TiO_2 的三种晶相中其光催化活性最好^[1], 多应用于光催化方面. 但是由于锐钛矿型 TiO_2 带隙较宽(3.2 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. Asahi 等人^[2]报道了 N 掺杂锐钛矿 TiO_2 能使 TiO_2 的禁带宽度变小, 并从实验上验证了掺 N 引起红移效应后, N 掺杂 TiO_2 又成为了研究的热点. Bruda 等人^[3]报道一种在室温下合成 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 的新方法已经做出了掺 N 后的 TiO_2 能被波长为 600 nm 的光所激发, 这就具有很大应用价值和实际意义. 研究 N 掺杂锐钛矿型 TiO_2 的光学性质, 可为锐钛矿型 TiO_2 的可见光化提高 TiO_2 在污水处理中的光催化效能, 提供更多的理论依据和实验指导.

本工作尝试用平面波赝势方法(PWP)对 N 掺杂锐钛矿型 TiO_2 进行了超原胞处理, 研究了锐钛矿型 TiO_2 在掺杂前后的光学性质.

2. 计算方法和模型

本工作的计算基于平面波基组的赝势(PWP)从头算方法. 对未掺杂和掺杂后的锐钛矿型 TiO_2 超

原胞($2 \times 1 \times 1$)进行了几何优化, 交换-关联能用广义梯度近似(GGA)^[4]来描述, 为确保计算速度并能满足足够的精度, 在计算掺杂前后 TiO_2 的平面波截断能时均选取为 $E_{\text{cut}} = 450$ eV, 使平面波的能量收敛至 2×10^{-5} eV/atom 以内, 原子受力不超过 0.5 eV/nm, 第一布里渊区按 $3 \times 5 \times 2$ 进行分格, 参与计算的价态电子: O 为 $2s^2 2p^4$, N 为 $2s^2 2p^3$, Ti 为 $3p^4 3d^2 4s^2$.

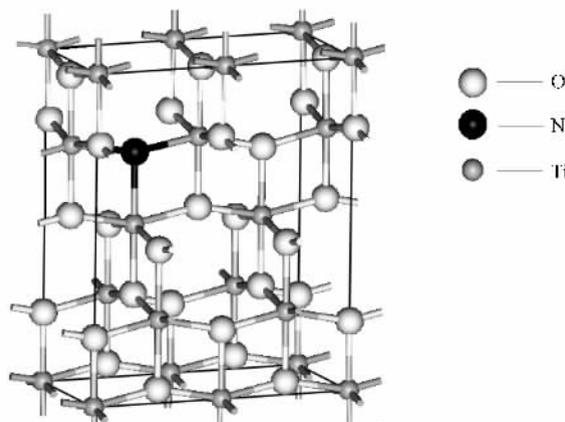


图 1 1 个 O 原子被 N 原子取代后超晶胞的模型图

TiO_2 的空间群为 $141/AMD$, 属正方晶系结构. 在 TiO_2 晶体中, Ti^{4+} 离子位于相邻的六个 O^{2-} 离子所形成的八面体中心, 氧原子周围相邻三个钛原子, 这三个钛原子位于三个不同的八面体中心, 每个晶胞内含有 4 个 Ti 原子和 8 个 O 原子, 晶格常数为 $a = b = 0.3785$ nm, $c = 0.9514$ nm^[5]. 如图 1 所示为 1

† E-mail: xu_ling@smail.hust.edu.cn

个 O 原子被 N 原子取代后超晶胞的模型图,其中 N 原子直接取代位于 [0.250 0.500 0.710] 的 O 原子.

3. 结果与讨论

3.1. 几何结构优化结果

优化计算后, TiO₂ 多粒子系统的最低能量为 -19726.028 eV, 此时其晶胞处于最稳态, 与最稳态对应的晶胞体积 V₀ 等于 272.599 Å³. 表 1 为优化 TiO₂ 结构参数所得到的结果与实验结果^[6]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 TiO₂ 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 TiO₂ 几何结构参数所得到的结果与实验值的比较

	Exp. ^[6]	本工作
a/10 ⁻¹ nm	3.785	3.784
c/10 ⁻¹ nm	9.514	9.518
c/a	2.513	2.500

3.2. N 掺杂锐钛矿 TiO₂ 的光学性质

我们知道, 对于半导体材料, 其吸收带边和吸收系数之间有以下关系:

$$h\nu\alpha = B(h\nu - E_g)^m, \quad (1)$$

式中 α 为吸收系数, $h\nu$ 为光子能量, B 为材料的特征长度, E_g 为禁带宽度, 即光学吸收带隙. 对于间接带隙 $m = 2$, 而对于直接带隙, $m = 1/2$ ^[7]. 并且介电函数的实部 $\epsilon_1(x)$ 要遵从 Kramer-Kronig 关系, 所有的光学常数都是由此式导出的. 如果假定晶面的方向平行于光轴, 那么反射率 $R(\omega)$ 将服从费米分布, 可表示为

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (2)$$

吸收系数 $\kappa(\omega)$ 此时可以表示为

$$\kappa(\omega) = \sqrt{\chi(\omega)} \left(\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega) \right)^{1/2}. \quad (3)$$

由此可见, 如果理论上计算出晶体的禁带宽度, 那么根据以上关系表达式就可以得到晶体一系列的光学参数.

图 2(a) 和 (b) 分别给出了计算后纯的 TiO₂ 和掺 N 后 TiO₂ 的介电函数的虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 图. 在图 2(a) 中, $\epsilon_2(\omega)$ 分别在 2.48, 3.65, 4.67 和 35.61 eV 处出现峰值(指主峰), 且其在 3.65 eV 处的峰值比较高而尖. 我们的计算结果跟实验数据符合得较好^[8], $\epsilon_2(\omega)$ 的实验光谱有三个主要的峰值, 分别在 2, 3 和 6 eV 处. 与实验数据相比, 我们发现在第一和第二个峰值处, 其能量出现一个微小的偏移约为 0.5 eV, 而在第三峰值处, 能量偏移为 1.33 eV. 我们认为这是由广义梯度近似所产生的较小的带隙引起的(理论上的带间隙距为 2.1 eV, 实验值为 3.2 eV)^[9]. 在图 2(b) 掺 N 的 TiO₂ 中, $\epsilon_2(\omega)$ 分别在 2.63, 2.93,

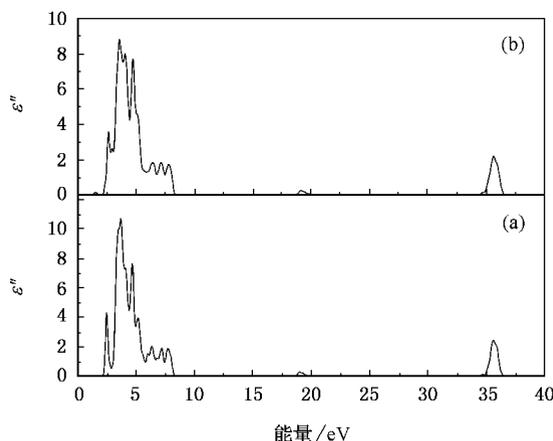


图 2 纯的 TiO₂(a) 和掺 N 后 TiO₂(b) 的介电函数的虚部 $\epsilon_2(\omega)$

3.56, 3.97, 4.71 和 35.63 eV 处出现峰值, 相对掺杂前在 2.93 和 3.97 eV 处出现两个新的峰, 在 3.56 eV 处出现的较高而尖的峰与纯的 TiO₂ 在 3.65 eV 处的峰值相比, 其能量值低 1.81 eV. 这一差异是由于 TiO₂ 掺杂后不同的带隙造成的, 因为 $\epsilon_2(\omega)$ 的第一峰值主要是由最高的价带到最底的导带间的电子跃迁产生的, 我们计算所得的纯的 TiO₂ 和掺 N 后 TiO₂ 的间接带隙分别为 2.04 和 1.63 eV.

我们注意到, 在对光谱进行解释时, 不能简单地认为晶体反射光谱是由某一单一的跃迁造成的. 这是因为, 在晶体的能带结构中, 会发现有许多能级跃迁(直接的或间接的)对同一峰值有能量贡献^[10]. 这就是为什么在图 2(a) 上 3.65 eV 处只出现一个主峰, 而掺 N 后图 2(b) 上在 2.93, 3.56 和 3.97 eV 出现了三个峰. 从能带结构图上我们可以解释这个现象, 从图 3 和图 4 能带结构图上得到, 纯的 TiO₂ 在 3.65 eV 附近的主峰主要是由 -1.3 eV 附近的价带

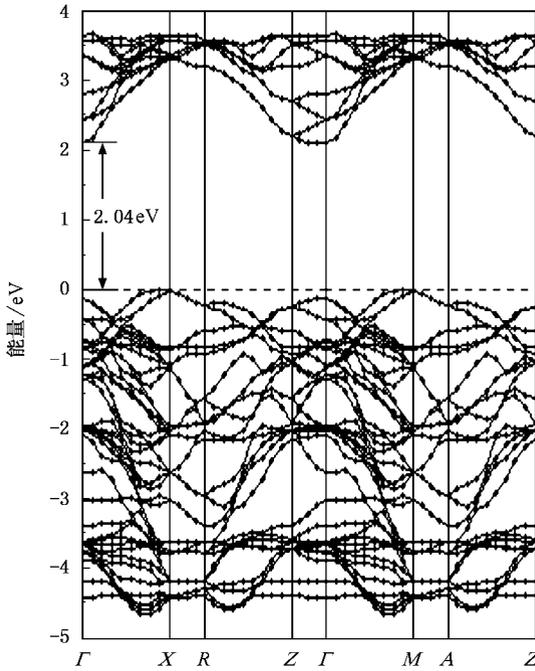


图3 纯的锐钛矿型 TiO₂ 的能带结构图

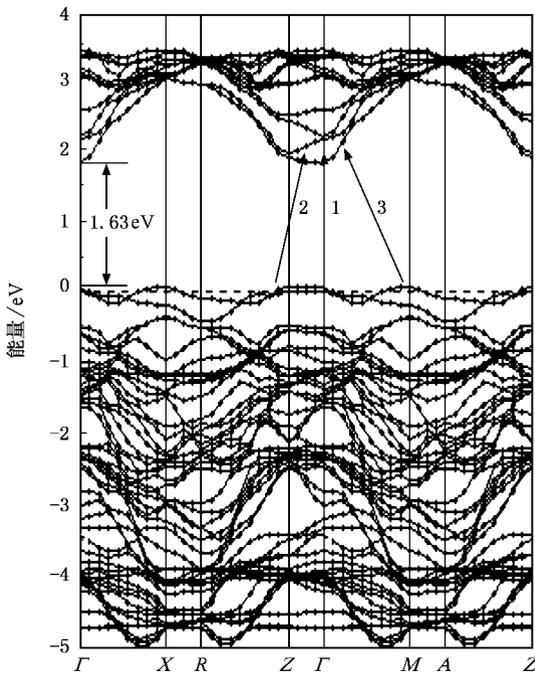


图4 掺氮 N 后锐钛矿型 TiO₂ 的能带结构图

(图3)与 2.3 eV 附近的导带之间电子跃迁产生的,电子发生的是直接跃迁,即从价带的 Γ 处跃迁到导带的 Γ 处. 掺 N 后我们发现在价带的顶部出现了几条能级,这些能级上的电子都可以从价带跃迁到导带上. 3.56 eV 附近的主峰值就是由电子直接从价

带的 Γ 处跃迁到导带的 Γ 处产生的,由 -1.7 eV 附近价带上的电子向 1.8 eV 附近的导带之间跃迁产生的(箭头 1 所示)2.93 eV 处的峰值是由 -1.1 eV (Z 点处)附近的价带与 1.8 eV 附近的导带之间的电子跃迁产生的(箭头 2 所示),此时电子发生的是间接跃迁,从价带的 Z 处跃迁到导带的 Γ 处;3.97 eV 处的峰值是由 -2 eV (M 处)附近的价带与 2 eV 附近的导带之间的电子跃迁产生的(箭头 3 所示),此时电子发生的仍是间接跃迁,从价带的 M 处跃迁到导带的 Γ 处. 这样掺杂后的 TiO₂ 的电子跃迁既有直接跃迁又有间接跃迁,所以波峰也出现了多个.

对比掺杂前后在 5—10 eV 之间的峰值,峰的数量和峰的能量变化都不大,表明这个区域间的能带结构变化不大,它们能带间的电子跃迁也基本相同,从图 5 和图 6 上也可说明这点.

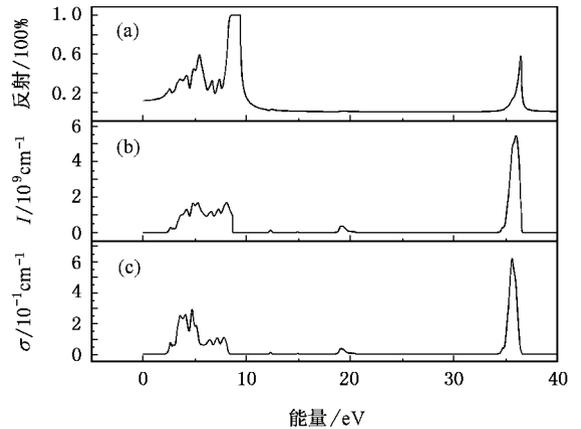


图5 纯的 TiO₂ 的反射光谱,吸收光谱和光导系数 (a)反射光谱 (b)吸收光谱 (c)光导

图 5 和图 6 分别表示了纯的 TiO₂ 和掺 N 后 TiO₂ 反射光谱 $R(\omega)$,吸收光谱 $I(\omega)$ 和光导系数 $\sigma(\omega)$ 图. 除了在峰值的高度有微小的变化外,两者的光谱很相似,这表明掺 N 后 TiO₂ 只在微观结构方面与未掺杂时有所差异,这与前面介电函数虚部图的分析,仅在 0—5 eV 间的光谱变化较大,其他的区间光谱变化不大相一致. 从图 3 和图 4 的能带结构图上进一步看出,相对于掺 N 后的 TiO₂,纯的 TiO₂ 的价带和导带具有较大的弥散性,这意味 Ti 和 O 之间的相互作用比 Ti 和 N 之间的相互作用具有更高的共价性. 而掺杂后带隙的变窄同样也可以说明, Ti 和 O 之间的共价相互作用比 Ti 和 N 之间的强. 我们认为,掺 N 后 TiO₂ 的带隙变窄,电子从价带被激发跃迁到导带上所需要的能量也就要减少,激发

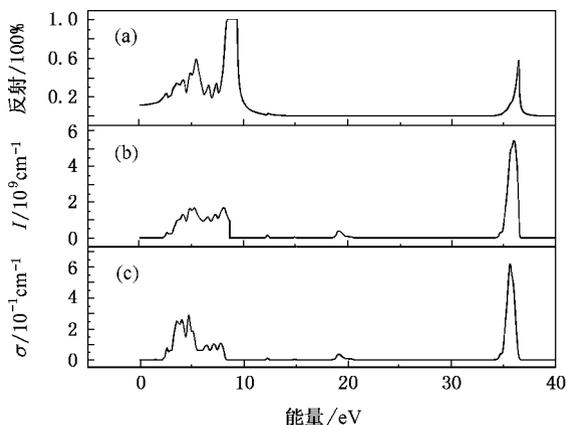


图 6 掺 N 后 TiO_2 的反射光谱、吸收光谱和光导系数 (a) 反射光谱 (b) 吸收光谱 (c) 光导

所需的光的波长也就要增大,那么掺杂后其光谱的峰值也就要向低能区移动,这正好与图 2 的介电函数虚部图掺 N 后光谱的吸收边从 2.04 eV 移动到 1.63 eV 相一致.可见,掺 N 后 TiO_2 可以发生红移效应,能被波长较长(大于 387.5 nm 的光)的光所激发.

从理论计算上知道,没有掺杂时锐钛矿型 TiO_2

能被波长小于或等于 387.5 nm 的紫外光激发,掺 N 后它的禁带宽度变为 1.63 eV,考虑计算中的误差,那么此时的 TiO_2 能被波长小于或等于 485 nm 的可见光所激发.在实验上谢晓峰等人^[11]已经通过实验使得光吸收阈值达到了 520 nm,红移现象已经得到了很好的验证.

4. 结 论

本文主要给出了利用第一性原理计算纯的 TiO_2 和掺 N 后 TiO_2 的光学特性(即介电虚部、反射谱和吸收光谱)和能带结构.我们计算纯的 TiO_2 的光学谱分别在 2.48, 3.65, 4.67 和 35.61 eV 处出现峰值和实验结果符合得比较好.对纯的 TiO_2 和掺 N 后 TiO_2 光学特性进行了比较,发现掺 N 后在 2.93 eV, 3.56 eV 和 3.97 eV 出现了三个峰,结合计算的能带结构,我们认为它们光学特性的差异是由于电子结构的不同造成的,特别是掺 N 后的带隙变窄,能带结构发生了一些变化,这种变化会造成掺杂后 TiO_2 发生红移效应,在实验上谢晓峰等人已经得到了很好证实.

- [1] Suhail M H, Mohan T G, Mohan S D C 1992 *J. Appl. Phys.* **71** 1421
- [2] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y 2001 *Science* **293** 269
- [3] Burda C, Lou Y B, Chen X B 2003 *Nano. Letters* **3** 1049
- [4] Perdew J, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [5] Sato K, Akai H, Maruyama Y, Minamisono T, Matsuta K, Fukuda M, Mihara M 1999 *Hyperfine Interact* **56** 145
- [6] Sato K, Akai H, Maruyama Y, Minamisono T, Matsuta K, Fukuda M, Mihara M 1999 *Hyperfine Interact* **56** 145
- [7] Liu E K 2003 *Semiconductor Physics* (Beijing: Electron Industry Press) p327 (in Chinese) [刘恩科 2003 半导体物理学(北京:

电子工业出版社 第 327 页)]

- [8] Chunwang Z, Helmersson U, Kall P O 2002 *Thin Solid Films* **405** 50
- [9] 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]
- [10] Wang Y X, Wang C L, Zhong W L, Zhao M L, Li J C, Xue X Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 214 (in Chinese) [王渊旭、王春雷、钟维烈、赵明磊、李吉超、薛旭艳 2004 物理学报 **53** 214]
- [11] Xie X F, Lu W L, Zhang J P 2004 *Journal of Materials Science and Engineering* **22** B 212 (in Chinese) [谢晓峰、陆文璐、张剑平 2004 材料科学与工程学报 **22**B 212]



First-principles study the optical properties of anatase TiO_2 by N-doping

Peng Li-Ping¹⁾ Xu Ling^{2)†} Yin Jian-Wu¹⁾

1) *Department of Physics Science and Technology ,Huanggang Normal College ,Huangzhou 438000 ,China)*

2) *Department of Physics ,Huazhong University of Science and Technology ,Wuhan 430074 ,China)*

(Received 19 June 2006 ; revised manuscript received 31 August 2006)

Abstract

We have calculated the optical properties of anatase TiO_2 and anatase TiO_2 by N-doping by plane-wave pseudo-potential method (PWP), namely the imaginary part of dielectric function $\epsilon_2(\omega)$, the optical absorption coefficient $I(\omega)$ and the reflectivity $R(\omega)$. We have given an explanation in terms of band structures why the optical spectrum has three main peaks around 2.93 eV, 3.56 eV and 3.97 eV after N-doping. Our studies of the optical spectra show that the Red-shift will happen after N-doping, and experimental phenomena also approve the result.

Keywords : N-doping , anatase TiO_2 , optical properties , first-principles

PACC : 7115A , 7115H , 7820D , 7120

† E-mail : xu_ling@smail.hust.edu.cn