

V⁺ 注入锐钛矿 TiO₂ 第一性原理研究*

侯兴刚 刘安东†

(北京师范大学低能核物理研究所, 射线束技术与材料改性教育部重点实验室,
北京市辐射中心, 北京 100875)
(2006 年 12 月 14 日收到, 2007 年 1 月 31 日收到修改稿)

用金属离子注入方法在锐钛矿 TiO₂ 薄膜中掺杂了 V⁺, 采用全势线性缀加平面波方法计算了锐钛矿 TiO₂ 及 V⁺ 掺杂 TiO₂ 超原胞的电子结构. 通过紫外-可见吸收光谱测试方法检测了注入不同剂量的 V⁺ 对 TiO₂ 薄膜吸收光谱的影响. 理论计算和实验结果表明, 锐钛矿 TiO₂ 薄膜注入 V⁺ 后, 带隙宽度变小, 吸收光谱发生红移, 并且 TiO₂ 的带隙宽度随着注入 V⁺ 剂量的增加而减小.

关键词: V⁺ 注入, TiO₂, 全势线性缀加平面波方法, 能带结构

PACC: 7115B, 7155G, 6170T

1. 引 言

锐钛矿 TiO₂ 具有良好的光电特性, 在光催化方面拥有广阔的应用前景, 因此成为当前研究的热点之一^[1,2]. 但是由于锐钛矿 TiO₂ 禁带宽度较宽(体材料的禁带宽度 $E_g = 3.2$ eV), 只有在紫外光作用下才能表现出明显的光催化活性, 因此如何减小锐钛矿 TiO₂ 的带隙宽度成为 TiO₂ 研究的主要方向之一. 过渡金属离子注入是一种对 TiO₂ 改性的有效方法^[3-6]. 使用这种方法能够避免化学掺杂方法中带入其他离子产生干扰的缺点, 并且具有选择掺杂金属方便、掺杂量精确可控和注入深度可根据需要作出调整等优点. Yamashita 等^[4-6]对 TiO₂ 进行了 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 等元素的离子注入, 实验结果表明过渡金属离子注入可以显著改善 TiO₂ 的紫外-可见光谱, 使紫外-可见光谱的吸收边向可见光方向发生较大的红移. 在过渡金属中, V⁺ 注入对 TiO₂ 光谱红移改进最为显著, 文献[3, 4, 6]对 V⁺ 注入改进 TiO₂ 电子结构和在可见光作用下光催化降解有机物进行了详细的研究. 同时, 在许多工作中已经对锐钛矿 TiO₂^[7]及不同元素掺杂锐钛矿 TiO₂ 做了理论计算^[8-10], 研究掺杂对 TiO₂ 带隙宽度的影响. 例

如张勇等^[8]用第一性原理赝势方法计算了 Fe 掺杂对 TiO₂ 能带结构的影响; Wang 等^[9]用全势线性缀加平面波(FP-LAPW)方法计算了 Nd 掺杂对 TiO₂ 能带结构的影响. 在这些研究中, 理论计算值与实验值符合较好, 但作者尚未见用 FP-LAPW 方法计算 V⁺ 掺杂锐钛矿 TiO₂ 的报道. 本文采用 V⁺ 注入技术对锐钛矿 TiO₂ 实现掺杂, 用 FP-LAPW 方法^[11-13]计算注入不同剂量 V⁺ 对锐钛矿 TiO₂ 电子结构的影响, 并用紫外-可见吸收光谱测试方法验证 FP-LAPW 方法的计算结果.

2. 实验与计算方法

2.1. V⁺ 注入锐钛矿 TiO₂ 薄膜的制备与测试

TiO₂ 薄膜以石英玻璃为衬底, 通过匀胶机由溶胶凝胶法制备^[3].

离子注入采用本所自行研制的 10 型金属蒸汽真空弧源离子注入机^[3, 14]. V⁺ 注入剂量分别为 1×10^{16} 和 6×10^{16} /cm². 将注入过 V⁺ 的 TiO₂ 薄膜置于马弗炉中在 450 °C 的温度下退火 240 min, 使 V⁺ 充分扩散来消除注入产生的缺陷, 并使更多的 V⁺ 替代 Ti⁴⁺^[6]. 注入后的 TiO₂ 薄膜的紫外-可见吸收光谱在岛津 UV-160 型分光光度计上测得.

* 国家高技术研究发展计划(批准号: 2001AA338020)资助的课题.

† E-mail: andong_liu@163.com

2.2. 计算方法

具有 $I4_1/amd$ 空间群结构的锐钛矿 TiO_2 属于四方晶系, 每个晶胞含有 4 个 Ti 原子, 8 个 O 原子. 本工作从第一性原理出发, 用 FP-LAPW 方法计算 V^{+} 注入锐钛矿 TiO_2 的能带结构, 交换-关联能采用广义梯度近似(GGA)下的 PBE9d^[15]. 采用 $2 \times 2 \times 2$ 超原胞分别计算了不同量的 V^{+} 取代 Ti^{4+} 时锐钛矿 TiO_2 的能带结构, V^{+} 取代 Ti^{4+} 后的锐钛矿 TiO_2 晶胞结构如图 1 所示. 计算中将 Ti 的 1s, 2s, 2p 态, V 的 1s, 2s, 2p 态及 O 的 1s 态作为芯态; Ti 的 3s, 3p 态, V 的 3s, 3p 态及 O 的 2s 态作为半芯态; Ti 的 3d, 4s 态, V 的 3d, 4s 态及 O 的 2p 态作为价态. Ti, V, O 原子的糕模球半径分别取为 2.0, 2.0, 1.8 a. u., 糕模球内基函数球谐函数中角量子数的最大值 l_{max} 取为 8, 控制基函数集大小的收敛参数 $R_{MT} K_{max}$ 的值设为 7, 其中 R_{MT} 是糕模球的最小半径, K_{max} 是平面波展开式中最大的倒格子矢量. 计算时不可约布里渊区特殊 k 点取 16, 自洽运算的收敛判据是原子间相互作用力小于 0.136 eV/nm, 计算采用 WIEN2k 软件^[16].

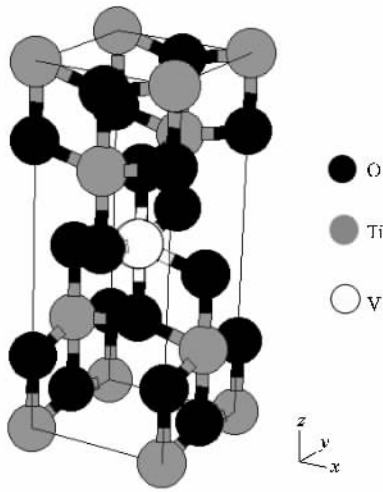


图 1 V^{+} 掺杂锐钛矿 TiO_2 的晶胞结构示意图

3. 结果及讨论

3.1. 纯 TiO_2 薄膜的电子能带结构和态密度

图 2 和图 3 分别是锐钛矿 TiO_2 沿第一布里渊区高对称点方向的能带结构以及导带、价带附近的态密度, 费米能 E_F 选作能量零点. 由图 2 和图 3 可以计算出最小带隙为 2.3 eV, 小于锐钛矿 TiO_2 体材

料的带隙宽度 3.2 eV, 这是由于 GGA 引起的^[17]. 最小带隙为价带顶的 N 点到导带底的 Γ 点, 因此锐钛矿 TiO_2 为间接跃迁半导体, 但由于能量上与 N 点到导带底的 Γ 点的带隙宽度很接近, 也可产生由 H 点到 H 点的直接跃迁和 N 点到 H 点的间接跃迁. 由图 3 可以看出, 费米能级附近的价带主要由 O 原子的 2p 轨道组成, 宽度为 4.554 eV; 导带主要由 Ti 原子 3d 轨道组成, 宽度为 5.31 eV, 并分裂为 t_{2g} 和 e_g 态两部分^[8].

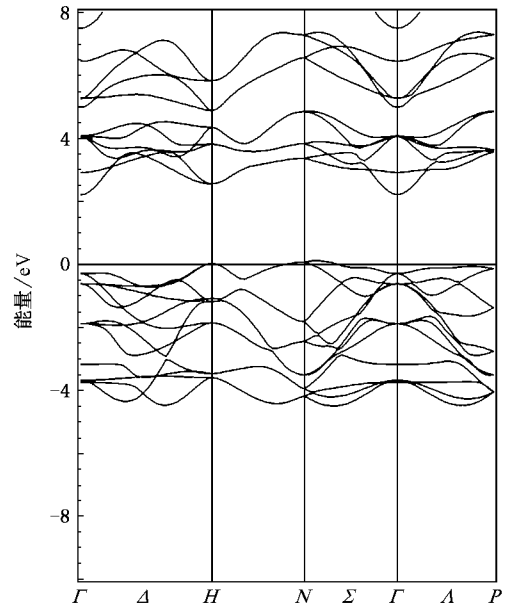


图 2 锐钛矿 TiO_2 的能带结构

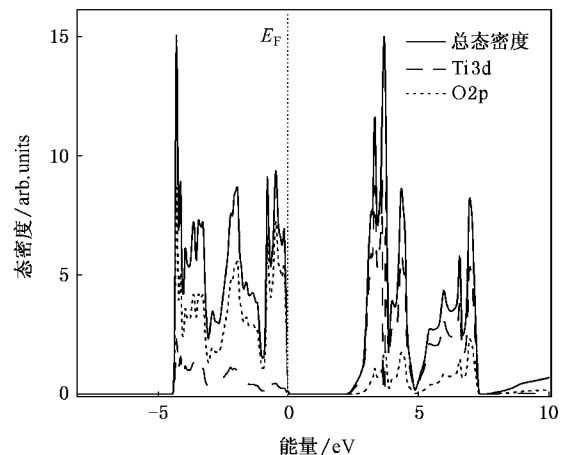


图 3 锐钛矿 TiO_2 的总态密度和分态密度

3.2. V^{+} 注入掺杂 TiO_2 薄膜的能带结构和电子态密度

图 4 给出了 V^{+} 掺杂后锐钛矿 TiO_2 的总电子态

密度以及各原子的分电子态密度,费米能选作能量零点.从图4可以看出,价带仍主要由O原子的2p轨道组成.将图4(a)与图3比较后发现,掺入 V^+ 后,在 $-0.1-0.35$ eV之间出现了一个尖峰.由图4(b)(c)可知,这个尖峰是由掺杂的 V^+ 的3d态电子引起的,经与Ti的3d态电子综合作用后使导带变宽,并且使

TiO_2 的带隙宽度由未注入时的2.3 eV减小到1.98 eV.通过对各分电子态密度分析发现, TiO_2 中掺杂 V^+ 后引起了能带的偏移,Ti和O的分电子态密度的峰值向左发生了约2.27 eV的微小位移.位于0 eV的费米能级将V的3d态分为两部分,这表明 V^+ 掺杂后锐钛矿 TiO_2 是一种半金属基态^[9].

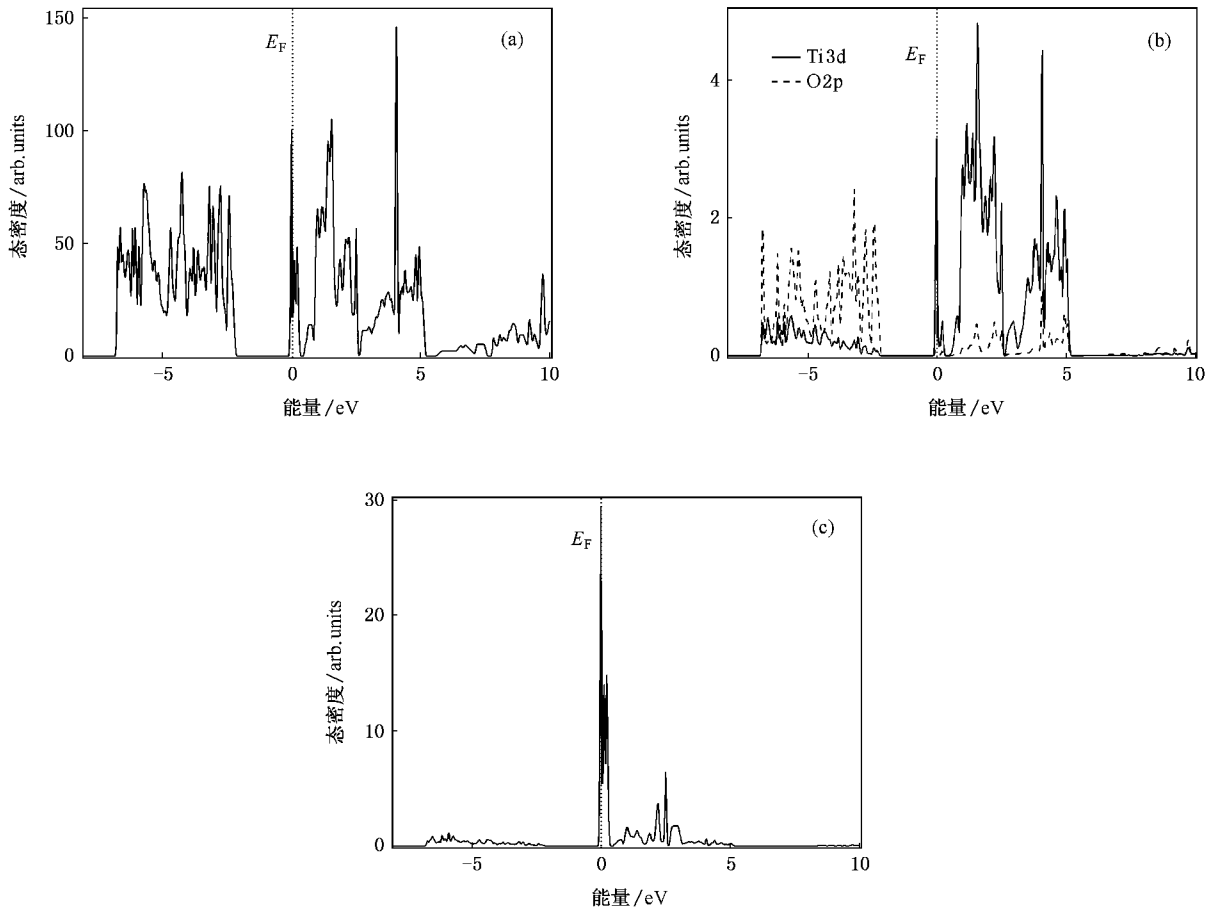


图4 V^+ 掺杂锐钛矿 $V_xTi_{1-x}O_2$ ($x=0.0625$)的总电子态密度(a)、Ti和O的电子态密度(b)及V的电子态密度(c)

图5给出了 V^+ 掺杂后锐钛矿 TiO_2 的能带结构.将图5与图4比较后可知,费米能附近能级是由V的3d和Ti的3d轨道共同作用而产生.与纯 TiO_2 不同, V^+ 注入后 TiO_2 的带隙跃迁方式将变为从H点到H点、从 Γ 点到 Γ 点的两种直接跃迁方式.由图4、图5可以看出, V^+ 注入掺杂的 TiO_2 与纯 TiO_2 相比,禁带宽度变窄,这将导致 TiO_2 的吸收光谱发生红移.

图6给出了 V^+ 掺杂量进一步增加时 TiO_2 的总电子态密度.将图6与图3和图4比较后可知,随 V^+ 掺杂量增加,电子态密度的峰值向左发生偏移的量也随着增加,与纯 TiO_2 相比约有2.54 eV的微小

位移.此外,随 V^+ 掺杂量的增加禁带宽度进一步变窄.与纯 TiO_2 相比,带隙宽度由2.3 eV减小到1.96 eV.通过与其他研究^[5,9]比较可知,在锐钛矿 TiO_2 中掺杂V、Fe等过渡金属元素后,掺杂离子的3d电子态对 TiO_2 带隙宽度减小起到了主要作用,并且带隙宽度随掺杂量的增加而减小.

3.3. V^+ 注入 TiO_2 薄膜紫外-可见吸收光谱

图7给出了纯 TiO_2 和 V^+ 注入 TiO_2 薄膜的紫外-可见吸收光谱.图7表明,随着 V^+ 注入剂量的增加,对应的光谱吸收边逐渐向可见光方向发生移动.这说明注入 V^+ 并且在450 °C温度下退火240 min

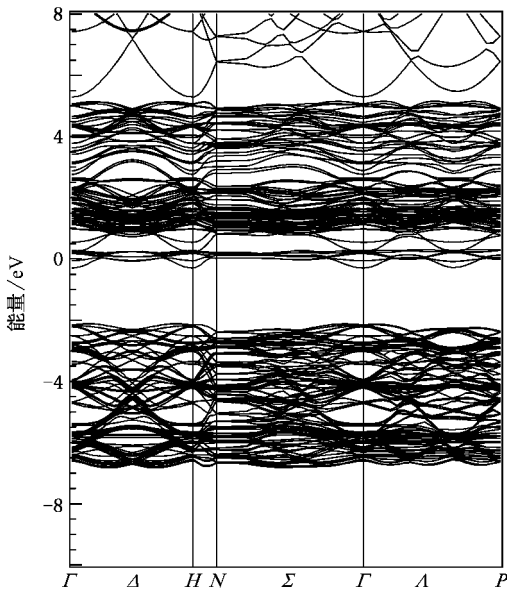


图5 V^+ 掺杂锐钛矿 $V_xTi_{1-x}O_2$ ($x=0.0625$) 的能带结构

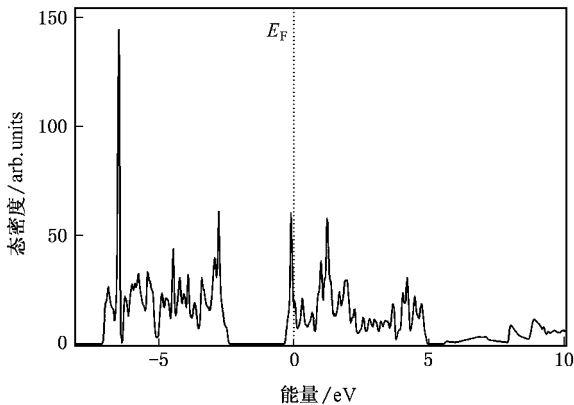


图6 V^+ 掺杂锐钛矿 $V_xTi_{1-x}O_2$ ($x=0.125$) 的总电子态密度

后 TiO_2 薄膜的禁带宽度变窄, 吸收光谱发生红移, 并且随着注入剂量的增加, 吸收光谱的红移量也随之增加, 禁带宽度进一步变窄. V^+ 注入 TiO_2 薄膜的

紫外-可见吸收光谱的红移趋势与上述 FP-LAPW 方法的计算结果一致. 此外, 在我们前面的工作^[3]中已经证实, 经 V^+ 注入后锐钛矿 TiO_2 薄膜在可见光的作用下能够降解有机物, 这从另外的角度证明了 V^+ 注入后 TiO_2 薄膜的带隙宽度变窄.

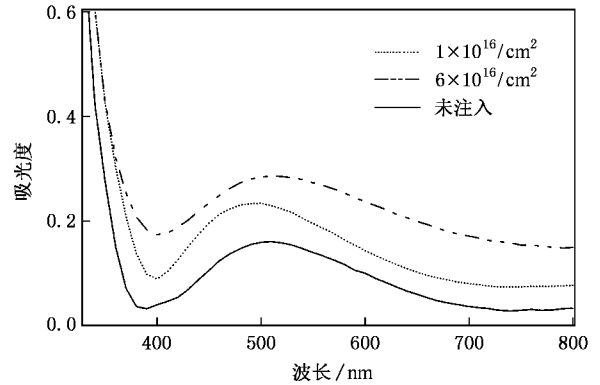


图7 纯锐钛矿 TiO_2 和 V^+ 注入锐钛矿 TiO_2 薄膜的紫外-可见吸收光谱

4. 结 论

本文计算了锐钛矿 TiO_2 的基态及 V^+ 掺杂锐钛矿 TiO_2 的电子结构. 理论计算结果表明, 正是由于掺杂的 $V3d$ 电子态与 $Ti3d$ 电子态共同作用的结果, 使锐钛矿 TiO_2 的导带变宽、禁带宽度变窄, 并且随着 V^+ 掺杂量的增加, TiO_2 的禁带宽度进一步变窄. 而实验结果表明, 经过 V^+ 注入并且在 $450^\circ C$ 温度下退火 240 min 的锐钛矿 TiO_2 薄膜吸收边向可见光方向得到了拓展, 带隙宽度减小, 并随着注入量的增加而继续减小. 理论计算与实验结果相符. 因此过渡金属离子注入是一种使 TiO_2 吸收光谱发生红移的有效方法, 这将改善锐钛矿 TiO_2 在可见光作用下的光催化性能.

[1] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A 2000 *J. Photochem. Photobiol. C* **1** 1
 [2] Carp O, Huisman C L, Reller A 2004 *Prog. Solid State Chem.* **32** 33
 [3] Hou X G, Hao F H, Fan B, Gu X N, Wu X Y, Liu A D 2006 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **243** 99
 [4] Yamashita H, Harada M, Misaka J, Takeuchi M, Ikeue K, Anpo M 2002 *J. Photochem. Photobiol. A* **148** 257

[5] Yamashita H, Harada M, Misaka J, Takeuchi M, Neppolian B, Anpo M 2003 *Catal. Today* **84** 191
 [6] Yamashita H, Harada M, Misaka J, Nakao J, Takeuchi M, Anpo M 2003 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **206** 889
 [7] Chen Q, Cao H H 2004 *Chin. Phys.* **13** 2121
 [8] Zhang Y, Tan 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]
 [9] Wang Y, Doren D J 2005 *Solid State Commun.* **136** 186

- [10] Nishikawa T, Nakajima T, Shinohara Y 2001 *J. Mol. Struct-Theochem.* **545** 67
- [11] Blaha P, Schwarz K, Luitz J 1990 *Comput. Phys. Commun.* **59** 399
- [12] Singh D J 1991 *Phys. Rev. B* **43** 6388
- [13] Duan H, Chen X S, Sun L Z, Zhou X H, Lu W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5293 (in Chinese) [段 鹤、陈效双、孙立忠、周效好、陆 卫 2005 物理学报 **54** 5293]
- [14] Liu A D, Zhang H X, Zhang T H 2005 *Surf. Coat. Technol.* **193** 65
- [15] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [16] Schwarz K, Blaha P 2003 *Comput. Mater. Commun.* **28** 259
- [17] Wang Y X, Wang C L, Zhong W L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 214 (in Chinese) [王渊旭、王春雷、钟维烈 2004 物理学报 **53** 214]

First principles calculations on anatase implanted by V^{+} *

Hou Xing-Gang Liu An-Dong[†]

(Key Laboratory of Radiation Beam Technology and Material Modification of Ministry of Education , Beijing Radiation Center ,
Institute of Low Energy Nuclear Physics , Beijing Normal University , Beijing 100875 , China)

(Received 14 December 2006 ; revised manuscript received 31 January 2007)

Abstract

V^{+} were implanted into anatase films by metal ion implantation. The electronic band structures of TiO_2 films doped with V^{+} were calculated using a self-consistent full-potential linearized augmented plane-wave method within the first principles formalism. Influence of implantation on TiO_2 films were examined by ultraviolet-visible spectrometry. The results of experiment and calculation show that the optical band gap of TiO_2 films is narrowed by ion implantation. The calculation shows that the 3d state of V^{+} plays a significant role in red shift of ultraviolet-visible absorbance spectrum. It was also found that the optical band gap of TiO_2 films decreases , with increasing amount of V^{+} .

Keywords : V^{+} implantation , TiO_2 , full-potential linearized augmented plane-wave method , band structure

PACC : 7115B , 7155G , 6170T

* Project supported by the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2001AA338020).

[†] E-mail : andong_liu@163.com