

S 掺杂对锐钛矿相 TiO_2 电子结构与 光催化性能的影响^{*}

赵宗彦 柳清菊[†] 朱忠其 张 瑾

(云南大学, 云南省高校纳米材料与技术重点实验室, 昆明 650091)

(2007 年 10 月 29 日收到, 2007 年 12 月 3 日收到修改稿)

采用基于第一性原理的平面波超软赝势方法研究了掺杂不同价态 S 的锐钛矿相 TiO_2 的晶体结构、杂质形成能、电子结构及光学性质. 计算结果表明硫在掺杂体系中的存在形态与实验中的制备条件有关, 掺杂后晶格发生畸变、原子间的键长及原子的电荷量也发生了变化, 导致晶体中的八面体偶极矩增大; S 3p 态与 O 2p 态、Ti 3d 态杂化而使导带位置下移、价带位置上移及价带宽化, 从而导致 TiO_2 的禁带宽度变窄、光吸收曲线红移到可见光区. 这些结果很好地解释了 S 掺杂锐钛矿相 TiO_2 在可见光下具有优良的光催化性能的内在原因. 根据计算结果分析比较了硫以不同离子价态掺杂对锐钛矿相 TiO_2 电子结构和光催化性能影响的差别.

关键词: 锐钛矿相 TiO_2 , S 掺杂, 第一性原理, 光催化性能

PACC: 7115M, 7115H, 7115A

1. 引 言

自从 Fujishima 等人^[1]发现受紫外光照射的 TiO_2 具有光催化效应以来, 以 TiO_2 为代表的光催化材料得到了广泛的研究. TiO_2 本身具有良好的化学稳定性、抗磨损性、低成本和无毒等特性, 因而广泛被应用于太阳能电池、污水及空气净化、自清洁涂层、抗菌、光解水制氢等领域^[2-4]. 但是由于锐钛矿相 TiO_2 是一种宽禁带半导体, 其禁带宽度为 3.23 eV, 只有在紫外光 ($\lambda < 383.8 \text{ nm}$) 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 5% (可见光能量占 45%), 这严重限制了 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 TiO_2 光催化材料能否得到大规模应用的关键. 近年来, 为了提高纳米 TiO_2 的光催化性能、实现 TiO_2 的可见光响应, 研究者发现用非金属离子掺杂来改性 TiO_2 的新方法, 如 N^[5], C^[6], F^[7] 等. 非金属元素的掺杂一般是用非金属元素取代 TiO_2 中的部分氧, 形成 $\text{TiO}_{2-x}\text{A}_x$ (A 代表非金属元素) 晶体, 由于 O 的 2p 轨道和非金属中能级与其能量接近的 p 轨道杂化后使价带宽

化, 禁带宽度会相应减小, 从而拓宽了 TiO_2 的光响应范围.

Asahi 等人^[5]采用第一性原理计算了 F, N, C, S, P 取代锐钛矿相 TiO_2 中的 O 的掺杂, 结果表明 N 取代掺杂最有效, 同时他们认为 S 原子的掺杂可以使 TiO_2 带隙变窄, 但由于 S 离子 (S^{2-}) 半径太大, 不可能在 Ti—O 间隙或者取代 TiO_2 中的 O 产生掺杂. 但随后的研究却表明 S 是可以掺入到 TiO_2 中的, 其焦点问题是 S 取代了 O 还是取代了 Ti. Umebayashi 等人^[8]采用氧化退火 TiS_2 的方法制备了 S 掺杂的锐钛矿相 TiO_2 , 通过实验推断认为微量的 S 以阴离子 S^{2-} 进入到 TiO_2 晶格中取代 O^{2-} 而形成 $\text{TiO}_{2-x}\text{S}_x$ 晶体, 使 TiO_2 的带隙变窄, 从而在可见光激发下具有光催化活性. 周武艺等人^[9]采用酸催化溶胶-凝胶法制备了 S 掺杂 TiO_2 粉末, 发现在热处理过程中 S 由 S^{2-} 被氧化为 S^{4+} 并进入 TiO_2 晶格中取代了部分 Ti^{4+} 位, 导致了晶格畸变, 带隙变窄, 从而导致对光的吸收发生了向可见光区移动. 而 Ohno 等人^[10]用硫脲与异丙醇钛反应制备了掺硫 TiO_2 , 通过 XPS 测试发现 S 以 S^{4+} 的价态形式掺入锐钛矿相 TiO_2 中, 在波长大于 500 nm 的可见光区表现出更强的光吸

^{*} 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) 和云南省自然科学基金 (批准号: 2005E0007M) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: qjliu@ynu.edu.cn

收能力和更高的光催化活性。

由于样品制备采用的工艺流程和实验条件各不相同,而且影响 TiO_2 光催化性能的因素又极其复杂,同时由于缺少 S 元素对 TiO_2 电子结构影响的详细研究,从而导致对 S 掺杂改性的机理说法不一。与实验研究相比,利用计算机模拟计算可以克服实验研究中各种不利因素的影响,突出主要矛盾,更有利于研究掺杂元素对体系电子结构和光学性质的影响。近年来一些研究者已开始了这方面的研究工作^[11,12]。为了进一步深入分析 S 掺杂锐钛矿相 TiO_2 的微观机理,澄清不同离子价态的 S 掺杂锐钛矿相 TiO_2 光催化性能影响的差别,本文采用基于第一性原理的超软赝势方法计算了 S 以不同离子价态掺杂锐钛矿相 TiO_2 的超晶胞模型的晶体结构,然后在结

构优化的基础上计算杂质形成能、电子结构和光学性质,基于这些结果比较并解释了 S 的不同离子价态掺杂对锐钛矿相 TiO_2 光催化活性改变的差别及原因。

2. 计算模型与方法

本文中所考虑的锐钛矿相 TiO_2 的正格矢晶胞及掺杂的超晶胞模型如图 1 所示。锐钛矿相 TiO_2 属四方晶系($I4_1/amd, D_{4h}^{19}$),一个晶胞中含有两个 Ti 原子和四个 O 原子, S^{2-} (S^{4+})掺杂的 $2 \times 1 \times 1$ 超晶胞模型中分别有一个 O 原子被 S^{2-} 所取代或一个 Ti 原子被 S^{4+} 所取代(分别标记为 S^{2-} 掺杂、 S^{4+} 掺杂),而 S^{2-} 、 S^{4+} 共掺杂的 $2 \times 1 \times 2$ 超晶胞模型中各有一

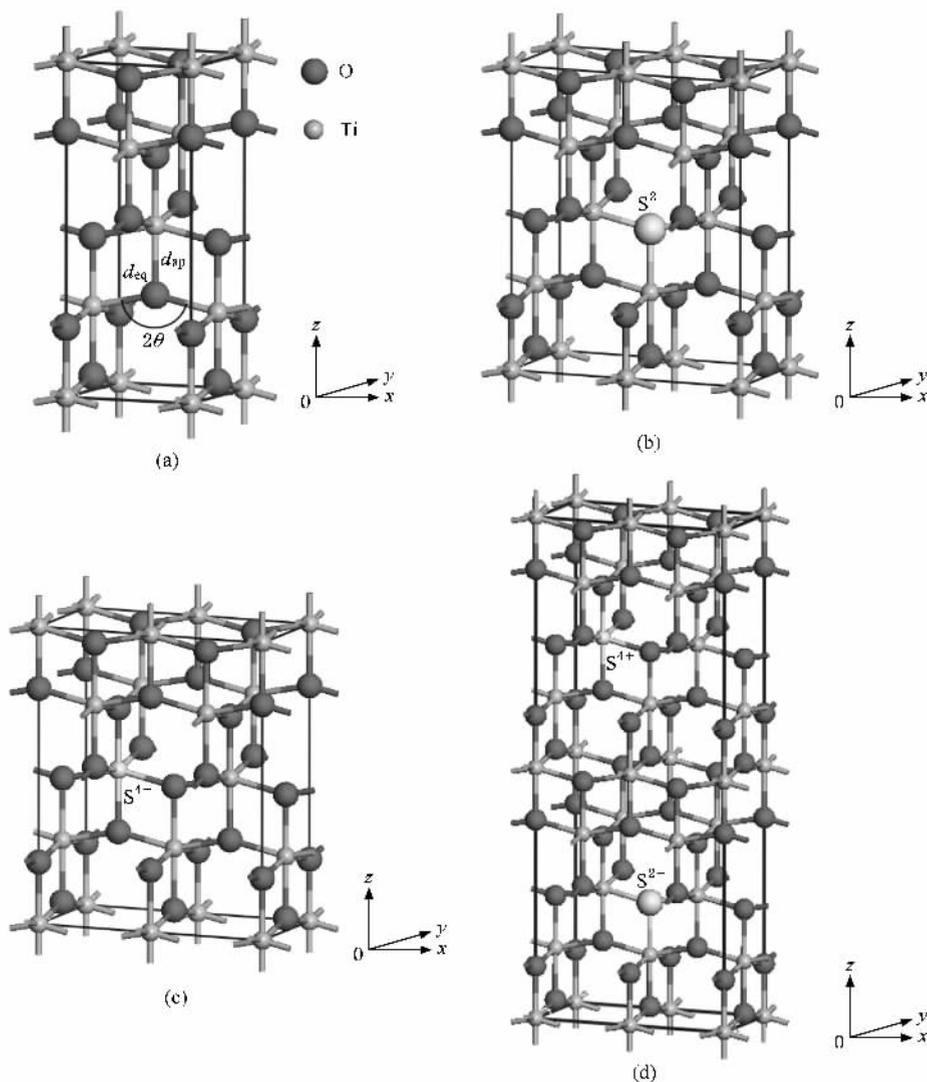


图 1 S 以不同离子价态掺杂的超晶胞模型示意图 (a)锐钛矿相 TiO_2 正格矢晶胞模型;(b) S^{2-} 掺杂;(c) S^{4+} 掺杂;(d) $\text{S}^{2-} + \text{S}^{4+}$ 掺杂

个 O 原子和 Ti 原子分别被 S^{2-} 、 S^{4+} 所取代 (标记为 $S^{2-} + S^{4+}$ 掺杂), 离子掺杂的原子数分数大约为 4.17%.

本文应用 Accelrys 公司开发的 Materials Studio 3.2 中的 CASTEP 模块进行计算. CASTEP 是一个基于密度泛函理论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或广义梯度近似进行校正, 它是目前较为准确的电子结构计算的理论计算方法^[13]. 计算中所考虑的价电子分布分别是 Ti: $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$, O: $2s^2 2p^4$, S: $3s^2 3p^4$. 价电子平面波函数的截断能设置为 380 eV. 交换关联能应用局域密度近似中的 CA-PZ 函数^[14,15]. 所有的计算均在倒易空间中进行表示, 这样可以同时提高计算的效率和精度. 对不可约布里渊区的积分计算采用 $3 \times 7 \times 3$ 的 Monkhorst-park 特殊 k 点进行取样求和, 快速傅里叶变换的网格设置为 $45 \times 24 \times 54$, 迭代过程中的收敛标准设置为: 原子位移不大于 5×10^{-5} nm, 原子间作用力不大于 0.1 eV/nm, 原子间的内应力不大于 0.02 GPa, 体系总能量的变化不大于 5×10^{-6} eV/atom. 为了得到稳定精确的计算结果, 先根据能量最小化原理得到合适的晶格常数, 并优化其内坐标, 然后在此基础上进行电子结构和光学性质的计算. 在光学性质的计算中采用非极化多晶模型, 并使“剪刀算符”对结果进行修正, 以便于与实验数据进行比较.

3. 结果与讨论

3.1. 晶体结构

纯锐钛矿相 TiO_2 经过结构优化后, 得到的晶格常数为 $a = b = 0.37436$ nm, $c = 0.94779$ nm, $d_{ap} = 0.19695$ nm, $d_{eq} = 0.19138$ nm, $2\theta = 155.917^\circ$. 这与实验测量的结果^[16]: $a = b = 0.37848$ nm, $c = 0.95124$ nm, $d_{ap} = 0.19799$ nm, $d_{eq} = 0.19338$ nm, $2\theta = 156.230^\circ$ 非常接近, 说明采用的计算方法是合理的.

杂质形成能通常被用作分析比较不同掺杂方式的相对难易程度, 杂质形成能 E_f 的定义^[17]为

$$E_f = E_{TiO_2 S} - E_{TiO_2} - \frac{k}{8} E_{S_8}$$

$$+ \frac{m}{2} E_{Ti_2} + \frac{n}{2} E_{O_2}, \quad (1)$$

其中 $E_{TiO_2 S}$ 是掺 S 后的体系总能量, E_{TiO_2} 是与掺杂体系相同大小的纯 TiO_2 的超晶胞体系总能量, E_{S_8} , E_{Ti_2} , E_{O_2} 分别是单质硫分子、钛分子及氧分子的能量, k , m , n 分别是掺杂体系中掺入的硫原子数及被取代的钛原子或氧原子数, 得到结果如表 1 所示. 从表 1 中可以看出, 当硫以 S^{2-} 价态取代 O^{2-} 进行掺杂时 E_f 最小, 说明在制备 S 掺杂锐钛矿相 TiO_2 的实验中, 硫在体系中以 S^{2-} 价态存在的概率最大, S^{2-} 与 S^{4+} 共同存在时的 E_f 稍大, 而当 S^{4+} 单独存在时的 E_f 最大, 说明在制备过程中, 随着热处理温度的升高, 体系中的硫元素逐渐由 S^{2-} 价态氧化为 S^{4+} 价态, 而在这一过程中, 两种价态离子在体系应当是同时存在的. 文献 [9] 根据 XPS 检测得到的结果, 认为在常温下硫是以 S^{2-} 离子存在, 没有被氧化, 当样品经 $500^\circ C$ 热处理后, S^{2-} 离子被氧化而以 S^{4+} 价态取代了 Ti^{4+} , 本文的计算结果验证了这一实验结果.

光催化反应是一个非常复杂的现象, 包括光的吸收、载流子的激发和迁移、表面的氧化还原反应等过程. 其中有三个关键因素: 表面结构、对太阳光的吸收能力和光生载流子的量子产生效率. 表面结构决定了光催化剂的吸附能力与分解速度. 半导体的光学性质主要决定于其电子结构, 因此研究 S 掺杂体系的电子结构与光学性质的关系可以发现其对 TiO_2 光吸收能力的影响, 下面将重点讨论这方面的内容. 光生载流子产生后, 在从内部向表面的迁移过程中, 将会发生电子-空穴对的复合, 复合概率的大小一方面与杂质能级有关, 另一方面与晶体结构密切相关: Sato 等人^[18]曾报道, 由偶极矩产生的局域内电场有利于光生电子-空穴对的分离, 从而可提高光催化剂的光催化活性. 表 1 中同时列出了结构优化后掺杂体系的晶格畸变、平均键长、由 Mulliken 布居分析得到的平均净电荷以及八面体偶极矩. 由表中的晶格体积变化可知, 当硫以 S^{2-} 价态存在时, 晶格发生膨胀, 而以 S^{4+} 价态存在时, 晶格发生收缩, 这一变化与文献 [9] 报道的实验结果是一致的. 导致这一变化的原因主要有: 一是离子半径差异所导致, S^{2-} 离子半径 (0.184 nm) 大于 O^{2-} 的离子半径 (0.132 nm), 而 S^{4+} 离子半径 (0.037 nm) 小于 Ti^{4+} 离子半径 (0.068 nm); 二是掺入 S 后, 由于原子间的相互作用力发生了变化而使原子间的键长也随之变化, 在计算中我们发现 Ti—O 键的平均键长都趋于增大, 而

Ti—S 键的平均键长大于 Ti—O 键的平均键长、S—O 键的平均键长则小于 Ti—O 键的平均键长. 由于掺杂后晶格发生了畸变、原子间的键长及原子的电荷量都发生了变化, 这就意味着掺杂后八面体中负电荷的中心不再与 Ti⁴⁺ 离子重合, 从而偶极矩不再为零. 从表 1 中可以看到掺杂后体系中 TiO₆ 八面体的偶极矩发生一定程度的变化, 其中当有两种形式的掺杂共存时的变化尤为明显; 其他类型的八面体 (TiO₅S, SO₆) 由于离子形态与电荷变化突出, 从而使

偶极矩的变化更为明显, 同样也是当有两种形式的掺杂共存时的变化尤为明显. 由于 S 掺杂后体系的偶极矩发生的变化, 使 TiO₂ 的光生电子—空穴对分离更有效, 降低了其复合概率, 导致 S 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的光催化性能有了明显的提高, 这与近期文献 [8—10] 报道的实验结果是基本一致的. 如果在实验能够实现硫以两种离子形态分别取代 O 及 Ti 的共掺杂, 将会极大地提高锐钛矿相 TiO₂ 的光催化性能.

表 1 结构优化后得到的杂质形成能、平均键长、晶格畸变、平均净电荷和平均偶极矩

	E_f/eV	平均键长/nm			$\Delta V/nm^3$	平均净电荷/ e			平均偶极矩/ $3.33564 \times 10^{-30} C \cdot m$		
		Ti—O	Ti—S	S—O		Ti	O	S	TiO ₆	TiO ₅ S	SO ₆
TiO ₂		0.1936				1.280	-0.640		0.000		
S ²⁻ 掺杂	-2.647	0.1954	0.2245		0.0113	1.226	-0.635	-0.310	0.100	3.531	
S ⁴⁺ 掺杂	0.535	0.1943		0.1904	-0.00126	1.299	-0.655	1.400	0.030		0.223
S ²⁻ + S ⁴⁺ 掺杂	-2.393	0.1954	0.2249	0.1938	0.00677	1.259	-0.645	-0.320 1.450	0.359	5.683	0.339

3.2. 电子结构

为了分析 S 掺杂对 TiO₂ 电子结构的影响, 我们在结构优化的基础上计算了掺 S 的 TiO₂ 的能带结构和态密度. 为了进行对比, 我们将纯 TiO₂ 的第一布里渊区沿对称方向的 K 点取样设置为与掺杂后的体系是一致的. 在计算中所考虑的禁带宽度是从价带最高点 (valence band maximum, 简称 VBM) 到导带最低点 (conduction band minimum, 简称 CBM) 之间的距离, 计算得到的纯锐钛矿相 TiO₂ 的禁带宽度为 2.68 eV, 小于实验测量值 3.23 eV, 这是由密度泛函理论本身的缺陷造成的, 即在其理论框架中没有考虑交换-关联势的不连续性, 从而使半导体和绝缘体的带隙的理论计算值一般要小于实验值^[19]. 图 2 是纯锐钛矿相 TiO₂ S²⁻ 掺杂, S⁴⁺ 掺杂体系 2 × 1 × 1 超晶胞第一布里渊区带隙附近的能带结构图, 掺杂后由于晶体对称性的降低, 导致能级简并度下降, 从而使能级产生了分裂. 当硫以 S²⁻ 价态存在时, 在价带顶上方产生两个杂质能级, 禁带宽度减小到 2.37 eV, 由于与价带顶的距离较小而使其成为浅受主能级, 这种形式的杂质能级可以成为电子的俘获中心, 对光生电子-空穴对的分离是非常有利的. 当硫以 S⁴⁺ 价态存在时, 在价带顶上方产生一个分布范围很大的杂质能级, 禁带宽度减小到 2.54 eV. 为了更清楚地理解 S 掺杂对 TiO₂ 电子结构的影响, 在图 3 中我们给出了带隙附近未经平滑处理的体系态

密度图以及各原子的分波态密度图. 当硫以 S²⁻ 价态存在时, 杂质能级是由 O 2p 态、Ti 3d 态与 S 2p 态杂化形成, 而且杂质能级的峰强很大, 即电子在其上的存在概率很大, 这样杂质能级中的电子不但只需较小的光子能量便可跃迁到导带中, 而且可以作为中间能级使价带中的电子先跃迁到杂质能级中, 再吸收能量较小的光子便可再次跃迁到导带, 这样就可以吸收波长较长的光子, 使 TiO₂ 能够充分吸收可见光, 这对于实现锐钛矿相 TiO₂ 的可见光化是非常有效的. 而当硫以 S⁴⁺ 价态存在时, 杂质能级主要是由 O 2p 态与 Ti 3d 态杂化形成, S 2p 态对其基本没有贡献, 因此可以认为杂质能级是由于晶体的对称性改变而由原来的能级分裂形成的. 由于杂质能级处于禁带中间, 这种形式的杂质能级在掺杂浓度较大时, 极易成为电子—空穴对的复合中心, 因此在实验中应当控制掺杂浓度以避免形成复合中心. 当体系中两种离子同时存在时, 虽然禁带宽度减小为 2.25 eV, 但由于在导带底只有几个很小的峰, 电子占据这些能量范围的概率很小, 而只有到了能量大于 0.75 eV 时, 电子才有较大的占据概率, 这时到价带顶的距离为 2.51 eV.

在图 4 中, 我们给出了各体系总态密度和禁带宽度的变化情况. 从图 4 中可以看出各体系的导带与价带主要由 O 2p 态与 Ti 3d 态组成, 而 S 2p 态主要与 O 2p 态杂化形成杂质能级. 从图中可以看出掺杂后, 导带及价带位置有明显的改变, 而且价带宽度

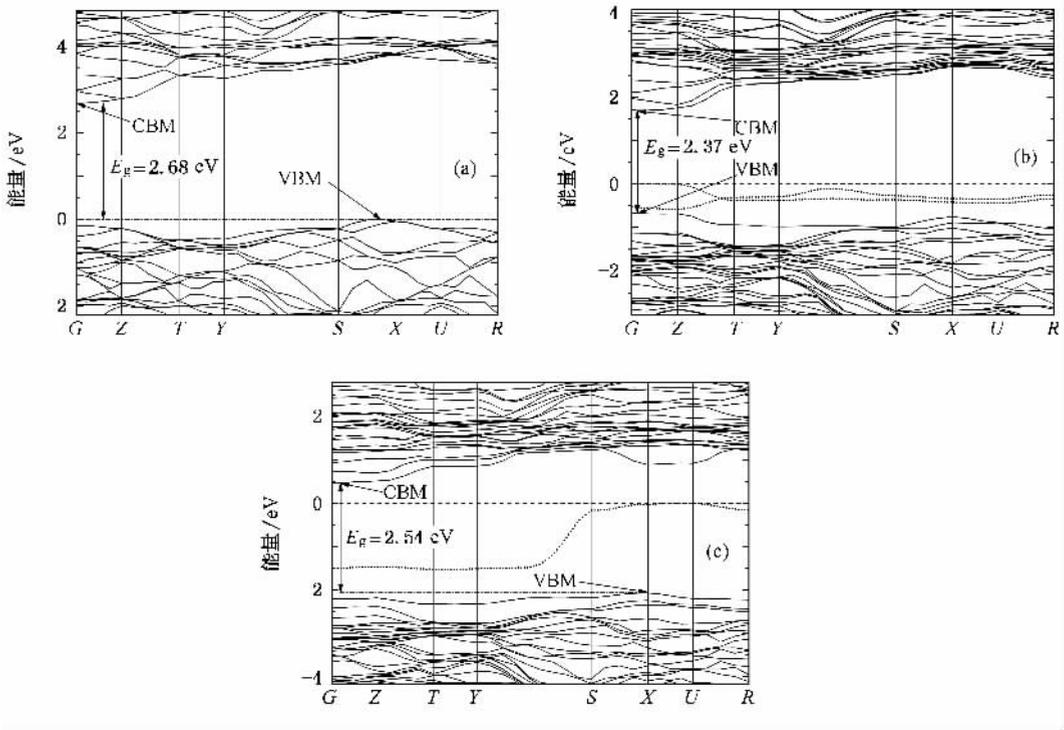


图 2 计算得到 $2 \times 1 \times 1$ 超晶胞第一布里渊区带隙附近的能带结构图 (a) 纯锐钛矿相 TiO_2 (b) S^{2-} 掺杂 (c) S^{4+} 掺杂

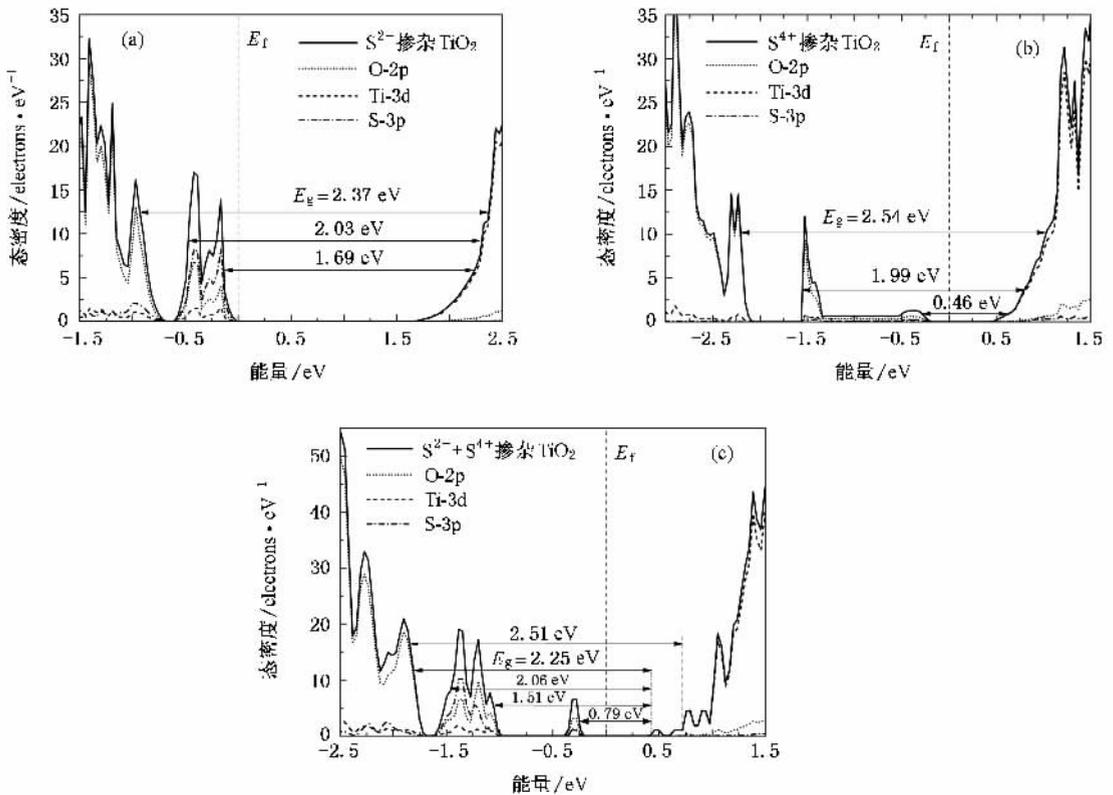


图 3 计算得到 S 掺杂锐钛矿相 TiO_2 带隙附近的分波态密度图 (a) S^{2-} 掺杂 (b) S^{4+} 掺杂 (c) $\text{S}^{2-} + \text{S}^{4+}$ 掺杂

有一定的增大, 这些原因使掺杂体系的禁带宽度有了一定的减小. 在含有 S⁴⁺ 的体系中, S 2p 态参与形成的杂质能级位于价带下方, 这对于 TiO₂ 光催化性的改变没有很大的影响. 与纯锐钛矿相 TiO₂ 的态密度图相比, 掺杂体系中价带与导带中的峰形明显平滑变宽而形成连续体, 这说明掺杂后电子的非局域性更明显, 这是由晶体对称性的降低所导致的. 从图 4 中可以看到当体系中同时含有硫的两种价态离子时, 禁带宽度减小到 2.25 eV, 其掺杂的效果相当于两者单独掺杂效果的总和, 同时具有两者的优点.

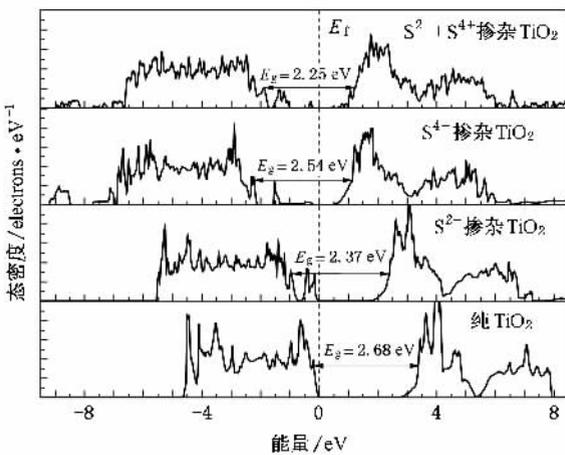


图 4 计算得到 S 以不同价态掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的总态密度图

对光生电子-空穴对来说, 电荷迁移的速率和概率及其光催化反应的能力, 取决于各个导带和价带边的位置及吸附物种的氧化还原电势. 热力学允许的光催化氧化-还原反应, 要求受体电势比 TiO₂ 导带电势低(更正), 给体电势比 TiO₂ 价带电势高(更负). 这样半导体被激发产生的光生电子或光生空穴才能给基态的吸附分子^[20]. 为了进一步分析 S 掺杂对 TiO₂ 光催化性能的影响, 我们采用如下的公式来计算体系的带边位置(相对于标准电极电位的氧化还原势)^[21]:

$$E_{CB} = X - E^e - 0.5E_g, \quad (2)$$

其中, E_{CB} 是导带边的氧化还原电势, X 是组成半导体体系各原子电负性的几何平均值, E^e 是自由电子以氢为标准时的电势(~ 4.5 eV), E_g 采用的是经过剪刀算符修正的体系带隙值. 利用这一表达式, 我们得了纯 TiO₂ 导带带边的氧化还原电势为 -0.303 eV, 由此可以得到其价带带边的氧化还原电势为 2.927 eV. 这一计算结果与文献[20]中所示

的带边位置是一致的. 采用这一表达式, 表 2 中给出了 S 掺杂后 TiO₂ 的带边位置的变化情况, 众所周知, H₂O₂ 和 O₃ 是很强的氧化剂, 它们的氧化电势分别是 1.77, 2.07 eV. 因此相对而言, S 掺杂的 TiO₂ 具有很强的氧化还原性. 由于带隙的减小, 掺杂后体系的导带带边位置有轻微的下移, 而价带带边位置则有一定的上移, 即光生电子-空穴对还原氧化能力稍有降低, 其中在含有 S⁴⁺ 的体系, 其价带带边位置有轻微的下移, 也就是说 S⁴⁺ 有利于增强 TiO₂ 的氧化能力.

表 2 S 掺杂后 TiO₂ 的带边位置的变化情况

	E_g (计算值)/eV	E_g (修正值)/eV	E_{CB}/eV	E_{VB}/eV
TiO ₂	2.68	3.23	-0.303	2.927
S ²⁻ 掺杂	2.37	2.92	-0.195	2.725
S ⁴⁺ 掺杂	2.54	3.09	-0.089	3.001
S ²⁻ + S ⁴⁺ 掺杂	2.25	2.80	-0.040	2.760

3.3. 光学性质

CASTEP 中光学性质的计算是利用电偶极子近似(electric dipole approximation)进行的, 从量子力学的观点看, 带间跃迁光吸收过程是电子在辐射电磁场微扰作用下从低能占据态到高能未占据态之间的跃迁过程. 根据费米黄金定律, 可以从直接跃迁概率的定义推导出介电函数的虚部 ϵ_2 , 即

$$\epsilon_2(q \rightarrow 0, \hbar\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{K,N,C} |\Psi_K^C | u \cdot r | \Psi_K^V |^2 \times \delta(E_K^C - E_K^V - E), \quad (3)$$

式中 u 是入射电场的极化方向矢量, C, V 分别表示导带和价带, K 为倒格矢, $\Psi_K^C | u \cdot r | \Psi_K^V$ 为动量跃迁矩阵. E_K^C, E_K^V 分别为导带和价带上的本征能级. 由于电子结构中无论是带间跃迁还是带内跃迁的频率都远超过声子频率, 在计算中仅考虑了电子跃迁, 故介电函数可以表述为线性响应函数, 而介电函数的实部与虚部之间可以通过 Kramers-Kronig 变换相联系, 即通过这一关系可以得到介电函数的实部 ϵ_1 . 同时从介电函数的虚部出发可以推导出复折射率、吸收率、反射率等光学常数. 因此介电函数的虚部 ϵ_2 反映了能级间电子跃迁所产生的光谱机理, 从某种意义上说, 介电响应函数比宏观光学常数更能表征材料的物理特性, 更易于和物理过程的微观模型及固体的微观电子结构联系起来.

图 5 是掺杂体系未经修正的介电函数虚部 ϵ_2

作为光子能量函数的谱图. 介电峰位的分布与电子结构直接相关, 即与电子从价带到导带的跃迁过程相关联, 但不能将介电峰简单的理解为两个能级之差, 因为在电子吸收光子能量而发生跃迁的过程中应考虑弛豫效应, 而且多个能级之间的跃迁会对同一介电峰同时有贡献, 故而二者是有一定的偏差. 从图中可以看到 S 掺杂后, 体系的介电虚部 ϵ_2 值均向低能方向移动, 即使体系的光波吸收阈值产生红移. 由于在光子能量大于 2.25 eV 的介电峰是由价带电子向导带跃迁产生的, 这使 TiO_2 在实现可见光吸收的同时保持了优异的光催化性能. 因此硫以 S^{2-} 价态形式掺杂时对于提高锐钛矿相 TiO_2 的可见光光催化性能是有利的. 在光子能量低于 2.25 eV 的介电峰, 主要是由杂质能级上的电子向导带中跃迁产生的. 在实现锐钛矿相 TiO_2 可见光化的实验中, 由于这些杂质能级的存在, 可以使价带电子可以先激发到这些杂质能级上, 然后再吸收光子能量跃迁到导带上, 这样也可以拓展 TiO_2 光吸收的范围. 但由于电子占据这些杂质能级的相对概率较小, 它们所提供的贡献是很有限的.

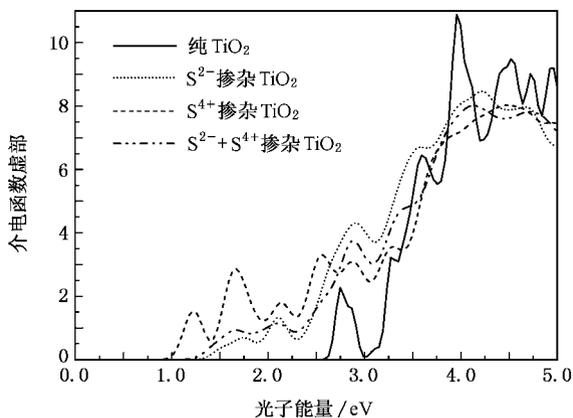


图5 计算得到 S 掺杂锐钛矿相 TiO_2 的介电函数虚部 ϵ_2 与入射光子能量的关系图

为了与文献报道的实验结果进行对比, 图 6 给出了经过“剪刀算符”修正作为光波波长函数的光吸收系数图谱. 从图中可以看出纯 TiO_2 的光吸收曲线与文献报道的实验值相当吻合, 其起始吸收带边位于 390 nm 附近. 这说明对光学性质的计算结果进行修正是有必要和合理的. 掺杂后光波吸收系数曲线有了明显红移, 在波长小于 440 nm 的基本吸收带中, S^{2-} 掺杂对 TiO_2 光吸收有较大的红移效应, 这是由于禁带宽度的减小所导致的. 而 S^{4+} 掺杂对 TiO_2

光吸收的改变主要体现在波长大于 400 nm 附近的范围内, 这是由杂质能级参与产生的. 而 S^{2-} 与 S^{4+} 共掺杂的红移效果不如 S^{4+} 掺杂明显, 这是因为电子占据导带底的概率很小所致. 对照上文所分析电子结构的变化可以看出, 掺杂后体系的光学性质的变化是与其电子结构的变化对应的.

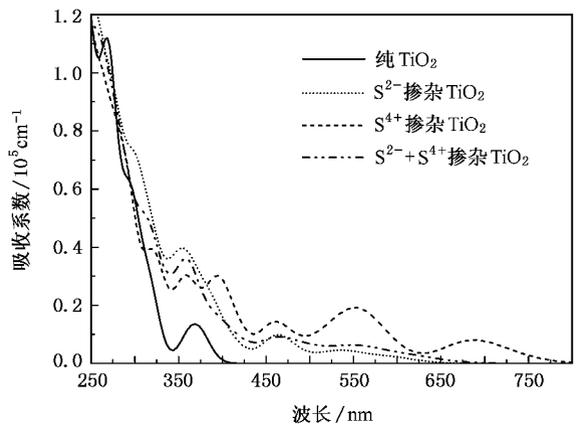


图6 计算得到 S 掺杂锐钛矿相 TiO_2 的光吸收系数与入射光波长的关系图

4. 结 论

本文采用第一性原理的平面波超软赝势方法计算了掺杂不同 S 离子价态的锐钛矿相 TiO_2 的晶体结构、电子结构、杂质形成能和光学性质, 分析了 S 掺杂对锐钛矿相 TiO_2 的晶体结构、电子结构和光学性质的影响. 在此基础上, 研究了 S 掺杂对锐钛矿相 TiO_2 在可见光下的光催化性能的影响. 基于这些结果, 我们得出如下结论:

1. 硫元素在掺杂体系中的存在形态与实验中的制备条件有关, 其中以 S^{2-} 掺杂的杂质形成能最小, 在实验中最有可能形成. 随处理温度的升高部分 S^{2-} 会被氧化为 S^{4+} . 掺杂后晶格发生畸变、原子间的键长及原子的电荷量也发生了变化, 导致体系中的八面体偶极矩增大, 从而有利于光生电子-空穴对的分离、提高 TiO_2 的光催化活性.

2. 硫以 S^{2-} 掺杂时杂质能级位于价带上方形成浅受主能级, 禁带宽度变化较大, 而以 S^{4+} 掺杂时杂质能级主要位于价带下方, 禁带宽度变化较小. 电子结构的变化导致 TiO_2 光学性质的变化, 掺杂后的介电函数虚部向低能方向移动, 而光吸收系数则红移至可见光区.

3. 综合分析比较计算结果, 可以认为当硫以 S^{2-} 掺杂更有利于 TiO_2 在可见光下光催化性能的提高, 如果在实验能实现 S^{2-} 和 S^{4+} 两种价态离子的共掺杂锐钛矿相 TiO_2 , 将会极大地提高 TiO_2 的光催化

性能.

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] Dhananjay S B , Vishwas G P , Anthony A B 2001 *J. Chem. Tech. Biot.* **77** 102
- [3] Jing L Q , Sun X J , Shang J 2003 *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* **79** 133
- [4] Juan Z , Xu D Y 2003 *Building and Environment* **38** 645
- [5] Asahi R , Morikawa T , Ohwaki T 2001 *Science* **293** 269
- [6] Irie H , Watanabe Y , Hashimoto K 2003 *Chem. Lett.* **32** 772
- [7] Hong X T , Wang Z P , Cai W M 2005 *Chem. Mater.* **17** 1548
- [8] Umabayashi T , Yamaki T , Tanaka S 2003 *Chem. Lett.* **32** 330
- [9] Zhou W Y , Cao Q Y , Tang S Q 2006 *J. Inor. Mater.* **21** 776 (in Chinese) 周武艺、曹庆云、唐绍裘 2006 *无机材料学报* **21** 776]
- [10] Ohno T , Akiyoshi M , Umabayashi T 2004 *Appl. Catal. A : General* **265** 115
- [11] Du J , Ji Z G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2388 (in Chinese) [杜娟、季振国 2007 *物理学报* **56** 2388]
- [12] Zhao Z Y , Liu Q J , Zhang J , Zhu Z Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6592 (in Chinese) [赵宗彦、柳清菊、张瑾、朱忠其 2007 *物理学报* **56** 6592]
- [13] Segall M D , Philip J D L 2002 *J. Phys. : Condens. Matter.* **14** 2717
- [14] Ceperley D M , Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [15] Perdew J P , Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [16] Burdett J K , Hughbanks T 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 3639
- [17] Cui X Y , Medvedeva J E , Delley B , Freeman A J , Newman N , Stampfl C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 25604
- [18] Sato J , Kobayashi H , Inoue Y 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 7970
- [19] John P P , Mel L 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1884
- [20] Amy L L , Guangquan L , John T Y Jr 1995 *Chem. Rev.* **95** 735
- [21] Junwan T , Jinhua Y 2005 *Chem. Phys. Lett.* **410** 104

Effects of S doping on electronic structures and photocatalytic properties of anatase TiO_2 *

Zhao Zong-Yan Liu Qing-Ju[†] Zhu Zhong-Qi Zhang Jin

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

(Received 29 October 2007 ; revised manuscript received 3 December 2007)

Abstract

The crystal structure, impurity formation energy, electronic structure and optical properties of anatase TiO_2 doped with sulfur in different valence states were studied by using the plane-wave ultrasoft pseudopotential method based on first-principles. The calculations shown that the existence form of sulfur element in anatase TiO_2 was related to the experimental conditions; the octahedral dipole moments were increased due to the changes of lattice parameters, bond length and charges on atoms; the band gap narrowed and the curves of light absorption red-shifted to visible-light region due to the position of conduction band downward shifting, the position of valence band upper shifting and the width of valence band broadening result from hybridizing S 3p states with O 2p states and Ti 3d states. All of these results can explain the better photocatalytic properties of S-doped anatase TiO_2 in visible-light region. According to these results, the effects on electronic structures and photocatalytic properties of anatase TiO_2 doping with different valence states of sulfur were compared and analyzed.

Keywords : anatase TiO_2 , S-doped, first-principles, photocatalytic properties

PACC : 7115M, 7115H, 7115A

* 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) and the Natural Science Foundation of Yunnan Province, China (Grant No. 2005E0007M).

[†] Corresponding author. E-mail : qjliu@ynu.edu.cn