

C 掺杂锐钛矿相 TiO_2 吸收光谱的第一性原理研究*

徐 凌¹⁾ 唐超群^{1)†} 钱 俊²⁾

1) (华中科技大学物理学院, 武汉 430074)

2) (武汉大学印刷与包装系, 武汉 430072)

(2009 年 5 月 31 日收到; 2009 年 8 月 10 日收到修改稿)

运用第一性原理, 对 C 掺杂锐钛矿相 TiO_2 的电子结构进行了研究, 从能带结构理论解释了 C 掺杂 TiO_2 吸收光谱的一些实验现象. 发现在 C 掺杂后的锐钛矿相 TiO_2 的禁带宽度增大, 并且在带隙中出现了杂质能级, 这些杂质能级主要是由 C 2p 轨道上的电子构成的, 它们之间是独立的, 正是这些独立的杂质能级使 TiO_2 掺杂后可以发生可见光响应. 价带上的电子可以吸收一定能量的光子跃迁到杂质能级, 而杂质能级上的电子也可以吸收一定能量的光子跃迁到导带, 所以从理论上可以计算出掺杂后的 TiO_2 在可见光范围内存在两个吸收边, 与实验中所得到的现象相一致.

关键词: C 掺杂, 锐钛矿 TiO_2 , 能带结构, 吸收光谱

PACC: 7115A, 7115H, 7210, 7120

1. 引 言

TiO_2 由于具有良好的电^[1,2]、磁^[3]、光催化^[4]和电化学性质^[5], 在过去的几十年里被广泛研究; 同时, TiO_2 在实际应用中也得到了广泛的开发, 例如, 用作催化剂、传感器、颜料^[6]等. 特别是自从 1971 年, Fujishima 和 Honda 报道了有关 TiO_2 的光电化学性质后^[7], TiO_2 的光催化性质的研究越来越多. 从此, TiO_2 持续在光催化领域占据统治地位.

TiO_2 存在三种晶相, 分别是金红石相、锐钛矿相和板钛矿相, 其中金红石相和锐钛矿相化学性质稳定. 一般认为, 锐钛矿相 TiO_2 催化剂光催化活性好, 而金红石相 TiO_2 无催化活性或者催化性能差, 原因是金红石相 TiO_2 禁带宽度为 3.0 eV (相当于 410 nm 波具有的能量), 导带电位为 -0.3 V (vs. NHE), 而 O_2/O^{2-} 的标准氧化还原电位为 -0.33 V (vs. NHE), 因此导带电子不可能被 TiO_2 表面的 O_2 捕获, 从而加速导带电子与价带空穴及 $\cdot\text{OH}$ 自由基的复合以至于降低催化活性. 而锐钛矿相 TiO_2 禁带宽度为 3.2 eV, 导带电位 -0.5 V (vs. NHE), O_2 很容易得到导带电子使导带电子和价带空穴有效

分离, 从而提高锐钛矿相 TiO_2 催化活性.

由于锐钛矿相 TiO_2 是一种宽禁带半导体, 仅对紫外波段的光响应, 所以研究者希望通过掺杂对 TiO_2 进行改性, 以提高 TiO_2 的光响应范围. 相对于金属元素来说, 非金属元素的掺杂研究开展得比较晚, 掺杂难度也较高, 但报道表明, B, N, F, S 和 C 等非金属元素掺杂都能使 TiO_2 光学吸收带红移, 可见光响应高且能提高光催化效率, 掺杂时一般以阴离子的形式替换 O 阴离子进入晶格.

Moon 等^[8]采用 2,4-戊烷和乙醇钛为先驱体, 在 H_2 气环境中, 用溶胶-凝胶法制备了 B 掺杂的 TiO_2 . Asahi 等^[9]采用 RF 磁控溅射法制备了掺氮的二氧化钛 (TiO_{2-x}N) 薄膜. Yamaki 等^[10]用离子注入的方法制备了氟掺杂的 TiO_2 . Li 等^[11]用 H_2TiF_6 作为先驱体, 通过热喷雾分解法 (spraypyrolysis, 简记为 SP) 也制备了氟掺杂的 TiO_2 . Umabayashi 等^[12,13]用 TiS_2 氧化和 S 离子注入法^[14]制备了掺硫的 TiO_2 , Ohno 等^[15]用硫脲与异丙醇钛反应也制备了掺硫的 TiO_2 . 以上这些在实验上使用 B, N, F, S 掺杂 TiO_2 都使得锐钛矿相 TiO_2 的光吸收边发生红移, 产生可见光响应, 并且有一些结论获得了理论计算的支持.

当前, 人们对 C 替代 O 掺杂锐钛矿相 TiO_2 存

* 国家自然科学基金 (批准号: 70471020) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: cqtang@public.wh.hb.cn

在很多争论. Asahi 等^[9]对 C, N, F, P, S 等元素取代掺杂锐钛矿相 TiO₂ 晶体中的 O 原子所具有的态密度 (DOS) 进行了理论计算, 根据电子密度函数理论预测碳掺杂不可能产生可见光光催化活性, 原因是掺杂的新态带隙不匹配. 然而 Khan 等^[16]通过控制 Ti 金属在天然气火焰上燃烧热解等方法实现了锐钛矿相 TiO₂ 的碳掺杂, 发现带隙能减小, 使光化学转化效率有了很大的提高, 并且具有稳定的可见光相应光催化性能. Irie 等^[17]通过加热氧化 TiC 粉末的方法制备了碳掺杂的锐钛矿相 TiO₂ 粉末, 在可见光下显示出了光催化活性. Sakthivel 等^[18]以 TiCl₄ 和氢氧化四丁基铵为原料, 通过水解、陈化、在 550 °C 下焙烧处理得到掺杂碳的 TiO₂, 在可见光光催化反应中同样显示了良好的光催化活性. 这些实验事实都说明了 Asahi 理论分析的不合理性. 分析其原因, 我们发现: Asahi 等在采用密度函数法计算掺碳锐钛相 TiO₂ 的电子结构时, 得出 TiO₂ 带隙中出现的 C 2p 态与 O 2p 态混合程度非常弱, 以至于认为掺杂的新态带隙不匹配, 难以产生显著的能带窄化. 而我们通过分析认为: 掺 C 后在 TiO₂ 晶体中存在几种离子, 如: C²⁻, C⁴⁺ 以及 Ti³⁺ 的存在 (关于掺碳引起的离子化合价的变化在下文中也有说明), 这将导致 O 空位态的产生, Asahi 等忽略了 O 空位的存在, 正是 O 空位态导致了可见光区的吸收和可见光催化活性, 这点和 Li 等人的结论相一致^[19].

尽管实验已经证实碳掺杂 TiO₂ 后能够提高 TiO₂ 的可见光催化性能. 但是, 目前对碳掺杂 TiO₂ 引起可见光吸收的原理还存在着不同的观点, 归纳有 3 种: 1) 认为碳取代部分晶格氧, C 的 2p 与 O 的 2p 轨道进行杂化后, 价带宽化上移, 使 TiO₂ 的带隙变窄; 2) 认为 C 的价带位于 O 价带的上方, 所以光子激发可以从 C 价带到 Ti 导带, 使带隙能量减小; 3) 认为 C 的掺杂引入了杂质能级, 杂质能级作为复合中心会降低 TiO₂ 的光催化效率等. 基于以上问题, 本文从第一性原理出发, 采用超原胞模型计算了 C 阴离子掺杂 TiO₂ 的电子结构, 详细地对 C 掺杂 TiO₂ 进行理论分析; 并且从 C 掺杂 TiO₂ 的吸收光谱实验上得到了很好的验证.

2. 模型构建与计算方法

我们将空间群为 $I4_1/amd$ 的 TiO₂ 两个晶胞合

并为一个 $2 \times 2 \times 1$ 的超晶胞, 将其中一个 O 原子用 C 原子替代, 使其掺杂浓度为 3.125%. 首先采用平面波超软赝势对晶体结构进行优化, 接下来用广义梯度近似 (GGA) 对优化后的超晶胞进行单电子能量计算, 最后从单电子能量计算结果进行能带、态密度 (DOS)、部分态密度 (PDOS) 和电子分布密度 (EDPS) 的分析. 在分析中采用如下局域轨道基作为价轨道: O(2s, 2p), C(2s, 2p), Ti(3s, 3p, 3d, 4s), 选取了平面波的截断能为 $E_{\text{cut}} = 380$ eV 使能量收敛至每原子 2×10^{-5} eV 以内, 原子受力不超过 0.05 eV/nm, 第一 Brillouin 区按 $3 \times 5 \times 2$ 进行分格.

3. 计算结果和分析

3.1. 几何结构优化结果

对 C 掺杂的 TiO₂ 超晶胞进行优化计算后, TiO₂ 多粒子系统的最低能量为 -19620.829 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 262.586 Å³. 表 1 为优化 TiO₂ 结构参数所得到的结果与实验结果^[20,21] 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 C 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.

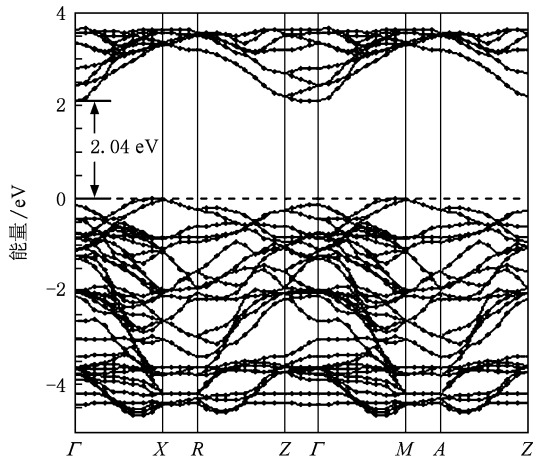
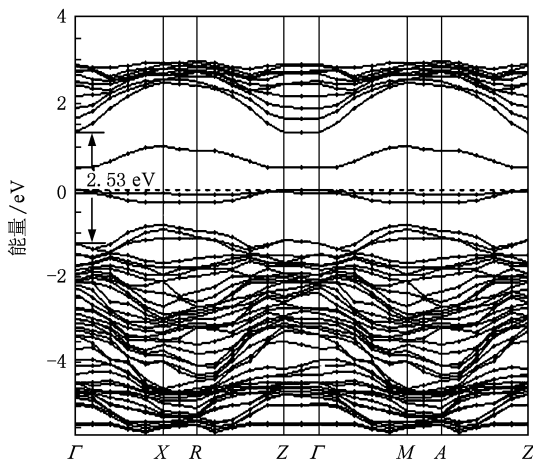
表 1 优化后未掺杂 TiO₂ 几何结构参数与实验值的比较

	实验值 ^[20]	实验值 ^[21]	本文
$a/\text{Å}$	3.785	3.782	3.776
$c/\text{Å}$	9.514	9.502	9.486
c/a	2.513	2.512	2.512

3.2. 能带结构和分态密度

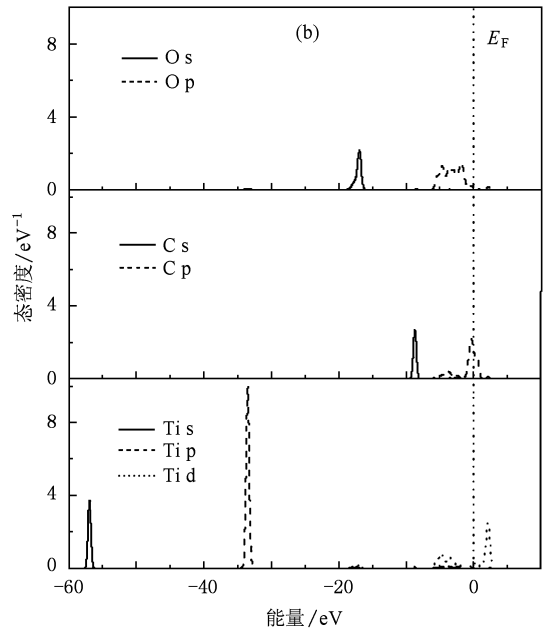
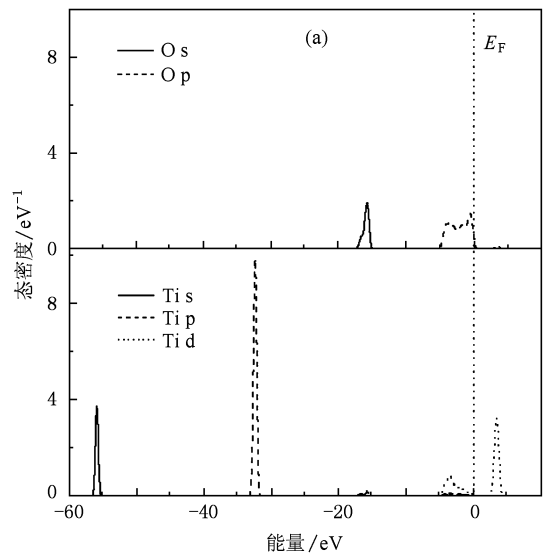
采用上面结构优化所得到的几何参数, 利用平面波超软赝势广义梯度近似计算得到了锐钛矿 TiO₂ 掺杂前后的沿 Brillouin 区高对称点方向能带结构图, 如图 1 和图 2 所示 (取 Fermi 能级为能量零点, 下同).

从图 1 和图 2 可看出: 未掺杂时, 锐钛矿相 TiO₂ 的带隙为 2.04 eV, 此值小于实验测量值 3.23 eV, 是由局域密度近似 (local density approximation, LDA) 带来的影响^[22]. 掺杂 C 后导带和价带相对

图1 未掺杂 C 时锐钛矿型 TiO_2 的能带结构图图2 掺杂 C 时锐钛矿型 TiO_2 的能带结构图

Fermi 能级都发生了明显的下移, 禁带宽度增大到 2.53 eV, 从这点讲掺杂后的 TiO_2 对可见光不会发生红移效应. 但是在掺杂后的能带结构图中, 我们发现在禁带中形成三个杂质能级, 并且 Fermi 能级位于杂质能级处, 表明杂质能级中有一部分电子, 这就可能发生电子从价带到杂质能级或者电子从杂质能级到导带的跃迁, 从而使得掺杂后的 TiO_2 发生可见光化. 为了研究这些杂质能级的构成, 我们必须研究掺杂前后 TiO_2 的分态密度图.

图 3(a) 和 (b) 是掺杂前后 TiO_2 的分态密度图. 从图上我们发现, 在 TiO_2 未掺杂时, Fermi 能级附近的价带主要由 O 原子 2p 轨道上的电子和 Ti 原子 3d 轨道上的电子构成; 掺 C 后, TiO_2 Fermi 能级附近的价带就主要由 O 原子 2p 轨道、Ti 原子 3d 轨道和 C 原子部分 2p 轨道的电子共同构成, 其中 O 原子

图3 掺杂前后锐钛矿相 TiO_2 的分态密度图 (a) 未掺杂 C 时的分态密度图, (b) 掺杂 C 后的分态密度图

2p 轨道上的电子所占的比例数较大, 价带上它所提供的电子数要远多于 C 原子 2p 轨道上提供的电子数. 从图 3(b) 上不难发现, 掺 C 后虽然在价带中 (从 -6.15 到 -1.68 eV) 处出现一些电子态, 它们是由 C 原子 2p 轨道上的部分电子引起的, 但是它所提供的电子相对于 O 的 2p 轨道所提供的电子来说很小, 态密度最大值仅为 0.40 eV^{-1} , 表明了虽然 C 原子与 O 的 2p 轨道发生了关联作用, 但是这种作用比较弱, 从而使价带的宽度变化不大.

现已知, 纯 TiO_2 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_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) 和 e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) 两部分^[23], 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_g 态组成, 而下导带主要由 O 原子 2p 态和 Ti 原子 t_{2g} 态构成. 从图 3 的分态密度图上进一步发现, 未掺杂时, TiO_2 的 O 原子 2p 轨道上的电子在导带区域占据的宽度是 2.50—4.12 eV, 最大态密度为 0.14 eV^{-1} ; 掺 C 后, O 原子 2p 在导带区域占据的宽度变化不大, 是 1.36 eV—2.89 eV, 最大态密度变化也不大, 为 0.11 eV^{-1} . Ti 原子 3d 轨道占据宽度和最大态密度相对掺杂前后也没有发生较大的变化, 从掺杂前的区域宽度 1.83—4.34 eV 变化到掺杂后的区域宽度 -1.07—3.08 eV, 最大态密度从 2.99 eV^{-1} 变化到 2.49 eV^{-1} . 所以系统掺杂前后导带的宽度和电子组成都没有发生大的变化, 只是向低能级处发生了移动, 可以认为价带和导带位置向低能级方向移动的原因是 Fermi 能级的升高. 这就表明在导带区 C 原子 2p 轨道上的电子与 Ti 原子 3d 轨道上的电子关联作用较弱, 键能之间依旧表现较强的共价性. Fermi 能级升高的原因是由于带隙中掺杂能级的出现, 从图 3(b) 掺杂 C 后的分态密度图上可以看出, 带隙中的杂质能级主要是由 C 原子的 2p 轨道上的电子提供的. C 原子提供的杂质能级宽度很小, 从 -1.64—1.36 eV, 最大态密度为 2.19 eV^{-1} . 这也说明掺杂的 C 原子没有和 O 或 Ti 发生很强的关联作用, 是相对独立的.

通过图 3 的分态密度可以认为在带隙中的三个杂质能级分别为 C 的 2p 轨道上的电子构成的, 而且三个杂质是相对独立的. 当掺杂 C 的 TiO_2 受到可见光照射时, 杂质能级上的电子具有了能量便可以跃迁到导带, 而价带上的电子也可能跃迁到杂质能级, 形成导带和价带上的光生电子和空穴对, 从而具有可见光响应. 所以, 掺杂 C 的 TiO_2 在可见光下具有可见光响应的原因为不是由于禁带宽度减小了, 而是由于杂质能级的出现, 这点也印证了前面的能带结构分析.

3.3. C 掺杂 TiO_2 的杂质能级分析

通过分态密度的分析, 我们知道杂质能级是由 C 原子 2p 轨道上的电子构成的, 而且三条杂质能级的特点是: 其中两条靠近价带的顶部, 一条靠近导带的底部; 根据电子能带结构理论, 我们知道, 靠近

价带顶部的杂质能级掺杂属于 p 型掺杂, 靠近导带底部的杂质能级掺杂属于 n 型掺杂. p 型掺杂的施主者是空穴, n 型掺杂的施主者是电子. 这就说明: C 在掺杂 TiO_2 时既有正价电子引入又有负价电子引入, 即 C 是以不同的化合价掺杂 TiO_2 的, 这也符合 C 元素多化合价的特性. 既然 C 是以不同的正负化合价 (-2 价, +4 价) 掺杂 TiO_2 的, 那就说明在掺杂 TiO_2 时引进的杂质能级是相互独立的, 它们不会重新进行复合, 容易致使价带上的电子跃迁到杂质能级上, 杂质能级上的电子跃迁到导带上, 扩大了 TiO_2 的光吸收边.

表 2 掺杂前后相应原子间的键长及键布居数

	未掺杂		掺杂后	
	键长/Å	布居数/eV	键长/Å	布居数/eV
O1(C1)—Ti1	1.98116	0.23	2.17909	0.19
O1(C1)—Ti2	1.92866	0.35	1.96086	0.34
O1(C1)—Ti3	1.92703	0.35	1.95784	0.34

表 2 所示为掺杂前后原子间的键长及键布居数. 从表中可以看出, 掺杂后 C—Ti 键比掺杂前 O—Ti 键的键长都有着一定的增加, 相应的布居数有变小的趋势, 这表明了 C 与 Ti 原子之间的作用比 O 与 Ti 原子之间的作用要弱, C—Ti 化学键的共价性比 O—Ti 键的共价性增强, 因此进一步可以证实, C 原子的电子与相邻的其他原子没有较强的关联作用, 所以 C 原子的 2p 轨道的电子在带隙中形成的能级即独立的能级.

3.4. 杂质能级对光吸收作用的分析

Khan 等^[16] 制备了碳掺杂 TiO_2 薄膜, 通过测量薄膜的吸收光谱, 得出 $TiO_{2-x}C_x$ 薄膜在 535 和 440 nm 处各有一吸收边 (如图 4 所示), 而纯的 TiO_2 薄膜只在 414 nm 处有一吸收边. 535 和 440 nm 的光吸收对应的光子能量应该是 2.32 和 2.82 eV, 但是由于 LDA 近似带来的误差^[22] 我们通过 CASTEP 软件计算, 结果分别是 1.59 和 1.93 eV, 为了便于和实验进行比较, 我们采用广义梯度近似加修正 (generalized gradient approximately with Hubbard, GGA+U) 的方法, 当 U 值取到 8 时, 可以得到与实验相符的结果. 此时, 价带上 A 点到杂质能级 (如图 5, 杂质能级 1) 之间的禁带宽度为 2.32 eV, 杂质能级 (如图 5, 杂质能级 2) 到导带 D 点之间的禁带宽度为 2.82 eV. 可以推测出两条吸收边对应的能级

位置如图 5 所示,即价带上方 Fermi 能级处的两条杂质能级. C 掺杂后引入的杂质能级有三条,其中位于 Fermi 能级附近的有两条能级,位于 Fermi 能级上方的有一条. 两条能级位于 Fermi 能级附近,表明未激发时, Fermi 能级上有少量电子存在,电子可以吸收光子跃迁到导带,价带上的电子也可以跃迁到杂质能级,这两次跃迁分别对应于两个吸收边正好就是 535 和 440 nm 的光子能量. 但是,通过计算我们得出,电子从价带跃迁到杂质能级和从杂质能级跃迁到导带的最小能量应该是 1.38 和 1.71 eV (如图 5 所示, B 点和 C 点跃迁),与实验值 2.32 和 2.82 eV 存在 0.94 和 1.11 eV 的误差,这是为什么呢? 分析原因,我们认为可能有两个:首先我们计算的最小能量是根据价带顶和导带底的能量计算的,而价带顶和导带底的位置是能带弯曲至价带最高点和导带最低点的地方,但是跃迁时电子不一定全部处于这些能级的最高点和最低点,根据概率计算,如果取这些能级波动范围内的中间值 60% 左右,那么理论值与实验值就很接近,如:2.82 eV 的 60% 大约为 1.692 eV, 2.32 eV 的 60% 大约为 1.39 eV;另外,价带顶和导带底的态密度很小,能够提供或容纳跃迁电子的数量很小,这也导致了实际所需的能量较大. 这点我们也可以从 C 掺杂 TiO_2 的透射谱线看出,在 440 和 535 nm 处透射光线占总光线的 40%,即吸收了 60%,和上面的结论很好地相符合.

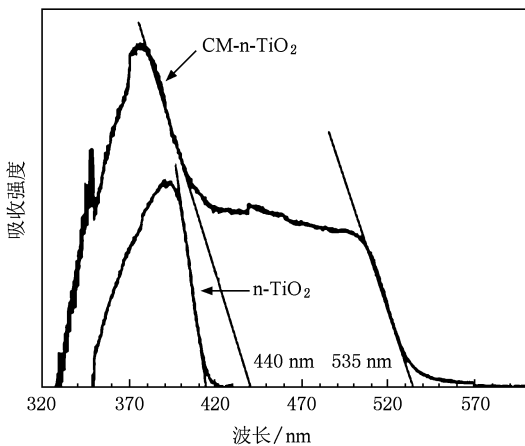


图 4 Khan 制备的 C 掺杂 TiO_2 吸收光谱^[16]

另外我们从实验图 4 上还可以发现,在 440—535 nm 的波段内的吸收率比较平稳,并且徘徊在最大吸收率的 60% 左右. 从理论计算结果图 5 能带结构图中可以分析得出,这段吸收光对应着电子从价

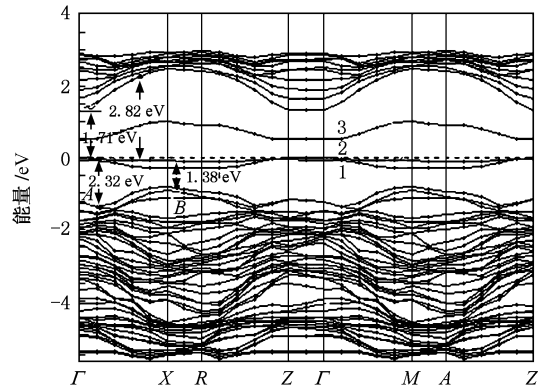


图 5 本文理论计算对应的电子跃迁图

带到杂质能级的跃迁,而杂质能级的密度较小,能够容纳的电子的能力有限,所以当杂质能级接受的跃迁电子达到能够容纳电子的最大值后,便会停止接收电子,所以当光强比较大时,光的吸收率为有限值. 这就是实验测量吸收光谱时为什么存在台阶的原因.

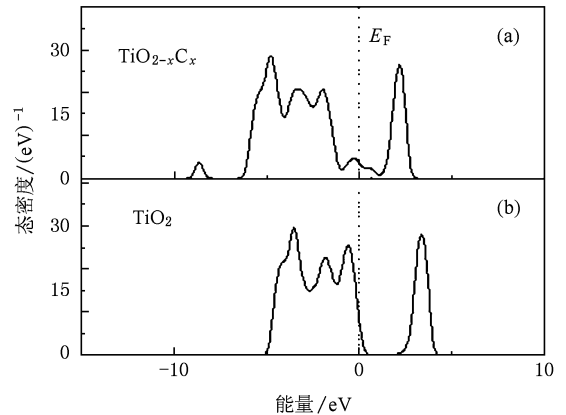


图 6 掺杂前后的 Fermi 能级附近的态密度图 (a) 掺杂后, (b) 掺杂前

我们还可以从图 6 的 Fermi 能级附近的态密度图得到证实. 掺 C 后锐钛矿相 TiO_2 Fermi 能级附近的价带的最低处位于 -6.62 eV, 而纯的 TiO_2 Fermi 能级附近的价带的最低处位于 -5.31 eV, 掺杂后 TiO_2 Fermi 能级附近的价带的最低点下移了 1.31 eV; 纯的 TiO_2 Fermi 能级附近导带的最高处位于 4.44 eV, 而掺杂 C 后, TiO_2 Fermi 能级附近导带最高处位于 3.24 eV, 导带下降了约 1.20 eV, 而且掺杂前后价带和导带的宽度都没有发生大的变化, 所以价带比导带更多的向低能级方向移动从而引起了禁带宽度的增大. 区别在于, 掺杂前 Fermi 能级处态

密度为零,而掺杂后 Fermi 能级附近态密度有一个很小的值,我们看出掺杂使得价带和导带下降,并在带隙中形成杂质能级,使得价带和导带之间形成“台阶”,而这个台阶上还存在若干电子,价带上的电子可以吸收较小能量的光子跃迁到杂质能级,杂质能级上的电子也可以吸收较小能量的光子跃迁到导带,也就是说杂质能级可以同时作为电子的供体和受体,使激发所需的能量相应减少,因而可以引起可见光吸收现象.

4. 结 论

我们运用第一性原理,对 C 掺杂锐钛矿 TiO_2 的

电子结构进行了研究,从能带结构理论解释了 C 掺杂 TiO_2 吸收光谱的一些实验现象. 研究中发现,在 C 掺杂后锐钛矿型 TiO_2 的禁带宽度增大,并且在带隙中出现了杂质能级,这些杂质能级主要是由 C 2p 轨道上的电子构成的,它们之间是独立的,正是这些独立的杂质能级使 TiO_2 掺杂后可以发生可见光响应. 价带上的电子可以吸收一定能量的光子跃迁到杂质能级,而杂质能级上的电子也可以吸收一定能量的光子跃迁到导带,所以从理论上可以计算出掺杂后的 TiO_2 在可见光范围内存在两个吸收边,与 Khan 等^[16] 在实验中所得到的现象较一致. 实验中吸收光谱存在台阶的原因可能是杂质能级较少,容纳电子能力有限.

-
- [1] Yan M F, Rhodes W W 1981 *In: Grain Boundaries in Semiconductors* edited by Leamy H J, Pike G E, Seager C H (New York: North-Holland)
- [2] Reintjes J, Schultz M B 1968 *J. Appl. Phys.* **39** 5254
- [3] Goodenough J B, Longo J M 1970 *In: Landolt-Bornstein Tabellen. ch3* (Berlin: Springer-Verlag)
- [4] Byrne J A, Eggins B R, Brown N M D 1998 *Appl. Cataly. B: Environ.* **17** 25
- [5] Wang P, Gratzel M 2003 *Nat. Mater.* **21** 402
- [6] Ding Y W, Fan C Z 2001 *Modern Chem. Industr.* **21** 18 (in Chinese) [丁延伟、范崇政 2001 现代化工 **21** 18]
- [7] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [8] Moon S C, Mametsuka H 2000 *Catal. Today* **58** 125
- [9] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y 2001 *Science* **69** 293
- [10] Yamaki T, Umabayashi T, Sumita T, Yamamoto S, Maekawa M, Kawasuso A, Itoh H 2003 *Phys. Rev. B* **206** 254
- [11] Li D, Haneda H, Hishita S 2005 *J. Fluor. Chem.* **126** 69
- [12] Umabayashi T, Yamaki T, Itoh H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 454
- [13] Umabayashi T, Yamaki T, Yamamoto S 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 515
- [14] Umabayashi T, Yamaki T, Tanaka S 2003 *Chem. Lett.* **32** 330
- [15] Ohno T, Mitsui T, Matsumura M 2003 *Chem. Lett.* **32** 364
- [16] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B 2002 *Science* **297** 2243
- [17] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K 2003 *Chem. Lett.* **32** 772
- [18] Sakhthivel S, Kisch H 2003 *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** 4908
- [19] Li Y Z, Huang D S, Lee N H 2005 *Chem. Phys. Lett.* **404** 25
- [20] Sato K, Akai H, Maruyama Y, Minamisono T, Matsuta K, Fukuda M, Mihara M 1999 *Hyperfine Interact.* **56** 145
- [21] Burdett J K, Hughbanks T, Miller G J, Richardson J W, Smith J V 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 3639
- [22] 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]
- [23] Xu L, Tang C Q, Ma X G, Tang D H, Dai L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1048 (in Chinese) [徐凌、唐超群、马新国、唐代海、戴磊 2007 物理学报 **56** 1048]

The first-principles study of absorption spectrum of C-doped anatase TiO₂ *

Xu Ling¹⁾ Tang Chao-Qun^{1)†} Qian Jun²⁾

1) (*School of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

2) (*School of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430072, China*)

(Received 31 May 2009; revised manuscript received 10 August 2009)

Abstract

We have performed first-principle calculations of electronic band structure of C-doped anatase TiO₂, and explained some experimental phenomena of C-doped TiO₂'s absorption spectrum. The results indicated that the band gap broadens and some new bands appears in the band gap. These new bands result from C 2p orbitals, they are separated, and their existence explains the visible light response. The electrons in the valence band can be excited to the new states and subsequently excited to the conduction band, leading to existence of two absorption edges. Theoretical result are in agreement with the experimental result.

Keywords: C-doped, anatase TiO₂, energy band structure, absorption spectrum

PACC: 7115A, 7115H, 7210, 7120

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 70471020).

† Corresponding author. E-mail: cqtang@public.wh.hb.cn