

氮铁共掺锐钛矿相 TiO_2 电子结构和 光学性质的第一性原理研究*

张学军^{1)2)†} 高攀¹⁾ 柳清菊¹⁾

1) (云南大学物理科学技术学院, 云南省高校纳米材料与技术重点实验室, 昆明 650091)

2) (湖南城市学院物理与电信工程系, 益阳 413000)

(2009 年 10 月 13 日收到; 2009 年 11 月 15 日收到修改稿)

本文采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法研究了 N, Fe 共掺杂 TiO_2 的晶体结构、电子结构和光学性质. 研究表明, N, Fe 共掺杂 TiO_2 的晶格体积、原子间的键长及原子的电荷量发生变化, 导致晶体中产生八面体偶极矩, 并因此光生电子-空穴对有效分离, 提高 TiO_2 的光催化活性; N, Fe 共掺杂同时在导带底和价带顶形成了杂质能级, 使 TiO_2 的禁带宽度变窄, 光吸收带边红移到可见光区, 这些杂质能级可以降低光生载流子的复合概率, 提高 TiO_2 的光催化效率; 与 Fe 掺杂 TiO_2 的态密度相比, 共掺杂位于价带顶的杂质能级的态密度峰明显增大, 导致电子从杂质能级跃迁到导带的概率增加, 使其对太阳能的利用率提高; 在不考虑杂质能级的情况下, 与纯 TiO_2 相比, N, Fe 共掺杂 TiO_2 的带边位置只有微小变化, 因此 N, Fe 共掺杂 TiO_2 的强氧化还原能力得以保持.

关键词: 第一性原理计算, 氮铁共掺杂锐钛矿相 TiO_2 , 电子结构, 光学性质

PACC: 7115M, 7115H, 7115A

1. 引 言

近年来, 锐钛矿相 TiO_2 由于具有良好的光催化性能而得到了广泛的研究及初步应用^[1-15]. 然而, 纯的锐钛矿相 TiO_2 具有较宽的禁带宽度 (约 3.23 eV), 只能在占太阳光能量不足 5% 的紫外光照射下才显示出光催化活性, 对太阳能利用率很低; 同时由于其被光激发产生的电子-空穴对的复合概率较高, 导致其光量子效率低. 上述因素限制了 TiO_2 在光催化领域的应用, 必须对其进行改性.

实验研究发现, 过渡金属离子与 N 离子掺杂能有效改变其光吸收特性和减少光生电子和空穴的复合. Choi 等^[16] 研究了 21 种金属离子掺杂 TiO_2 的光催化效果, 以 CHCl_3 氧化和 CCl_4 还原为模型反应. 其结果表明, 掺杂 0.1%—0.5% 金属离子的 TiO_2 以 Fe^{3+} 的效果最好. 普遍认为, Fe^{3+} 掺杂改性 TiO_2 的机理是通过 Fe^{3+} 取代 TiO_2 晶格中的 Ti^{4+} , 在晶格中形成了浅电荷俘获陷阱, 减少了电子-空穴

对的复合, 从而提高光催化效率^[17-19]. Asahi 等^[20] 报道了非金属元素 C, N, F, P, S 等取代 TiO_2 晶体中少量的晶格 O, 能使 TiO_2 的禁带窄化, 扩大 TiO_2 的光响应范围.

最近研究^[21-28] 表明, 对 TiO_2 有选择性地不同离子的共掺杂, 可以利用离子间的协同作用进一步提高 TiO_2 光催化剂的光吸收范围和光催化活性, 得到的光催化剂具有比单一元素掺杂更高的光催化性能. 黄东升等^[29] 认为 N, Fe^{3+} 共掺杂的 TiO_2 中存在 N 和 Fe^{3+} 的协同作用: N 掺杂减小了 TiO_2 的带隙宽度, 增强了其对可见光的响应, 而 Fe^{3+} 掺杂抑制了光生载流子的复合, 提高了反应效率. Yang 等^[30] 制备的 C, S, N, Fe^{3+} 共掺杂 TiO_2 光催化剂在可见光区有很大的光吸收系数, 其光催化性能优于 C, S, N 和 Fe^{3+} 分别单掺杂 TiO_2 , 认为 Fe^{3+} 掺杂作为浅俘获载流子 (光生电子或者空穴) 的陷阱, 分开了光生电子和空穴到达晶体表面的时间, 从而提高了光催化效率; C, S, N 和 Fe^{3+} 掺杂在 TiO_2 的带隙中引入了新的杂质能级, 这些杂质

* 国家自然科学基金 (批准号: 50862009) 资助的课题.

† E-mail: zxj4624@163.com

能级使 TiO₂ 的带隙宽度变窄, 能提高可见光区的吸收.

过渡金属与 N 离子掺杂改性 TiO₂ 在实验研究方面已经取得了一定的进展, 但同时也存在不少问题, 其中缺乏对实验结果的机理分析, 离子间的协同作用机理还不明确. 与实验研究相比, 在计算机模拟基础上进行的理论计算分析可克服实验因素的影响, 能够突出离子掺杂效应中的主要因素, 并且可以分析离子掺杂引起的 TiO₂ 微观结构的变化, 因此更有利于研究掺杂对 TiO₂ 光催化性能的影响机理. 为此, 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法计算并分析比较了 N, Fe 共掺杂 TiO₂ 与 N 掺杂 TiO₂, Fe 掺杂 TiO₂ 及纯 TiO₂ 在晶体结构、电子结构、光学性质等方面的差异, 从理论上解释了 N, Fe 共掺杂对 TiO₂ 光催化性能影响的机理.

2. 计算模型和计算方法

2.1. 计算模型

锐钛矿相 TiO₂ 的晶体结构属四方晶系, 空间群为 $I4_1/amd$, 点群为 D_{4h}^{19} , 一个正格矢晶胞中含有 4 个 Ti 原子、8 个 O 原子, 如图 1(a) 所示. 本文采用的 N, Fe 共掺杂超晶胞模型是由两个正格矢晶胞分别沿 a 轴和 b 轴排列而成, 如图 1(b) 所示, 其中一个 Ti 原子被一个 Fe 原子所取代, 一个 O 原子被一个 N 原子所取代, 因此一个超晶胞中就含有 48 个原子: 15 个 Ti 原子、31 个 O 原子、1 个 Fe 原子和 1 个 N 原子, 掺杂原子的摩尔浓度为 2.08%. 其他的对比模型: N 掺杂 TiO₂ 超晶胞、Fe 掺杂 TiO₂ 超晶胞以及纯 TiO₂ 超晶胞按照同样的方法进行构建.

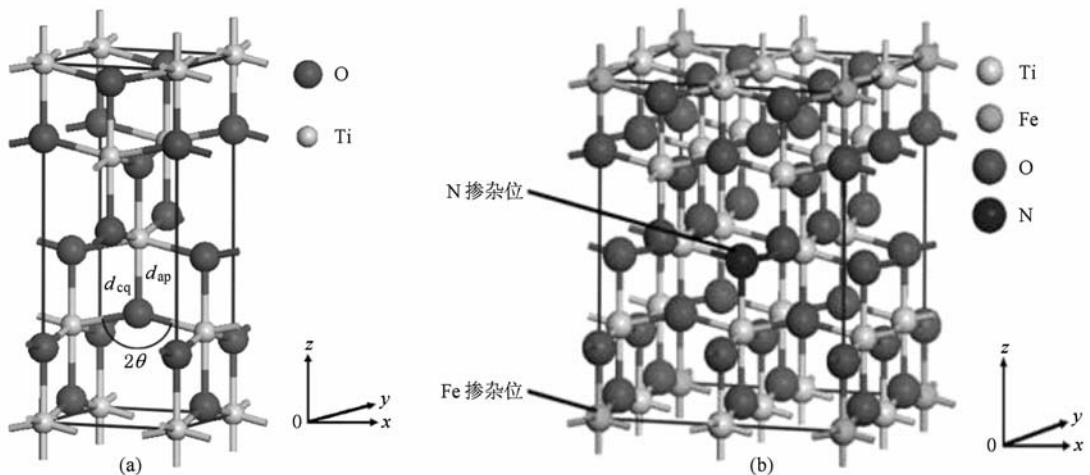


图1 锐钛矿相 TiO₂ 的正格矢晶胞和 N, Fe 共掺杂超晶胞模型 (a) 锐钛矿相 TiO₂ 的正格矢晶胞, (b) N, Fe 共掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的 $2 \times 2 \times 1$ 超晶胞及掺杂原子的位置

2.2. 计算方法

本文所有计算工作采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法进行, 应用 Accelrys 公司开发的 Materials Studio 4.1 中的 CASTEP 模块进行计算. CASTEP 是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 (local density approximation, 简记为 LDA) 或广义梯度近似 (generalized gradient approximation, 简记为 GGA) 进行校正, 是目前较为准确的电子结构计算的理论方

法^[31,32]. 价电子平面波函数的截断能设置为 380 eV, 交换关联能应用 LDA 中的 CA-PZ 函数^[33,34], 所有的计算均在倒易空间中进行, 这样可以同时提高计算的效率和精度. 对不可约 Brillouin 区的积分计算采用 $3 \times 7 \times 3$ 的 Monkhorst-pack 特殊 k 点进行取样求和, 快速 Fourier 变换的网格设置为 $45 \times 45 \times 54$, 迭代过程中的收敛标准设置为: 原子位移不大于 5×10^{-4} nm, 原子间作用力不大于 0.01 eV/nm, 原子间的内应力不大于 0.02 GPa, 体系总能量的变化每原子不大于 5×10^{-6} eV. 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, 并使用“剪刀算符”对结果进行修正, 以便于与实验数据进行比较^[35,36].

3. 计算结果与讨论

3.1. 杂质形成能及晶体结构

杂质形成能 (E_f) 通常被用作分析比较不同离子掺杂的相对难易程度. 本文 E_f 定义为^[37]

$$E_f = E_{\text{TiO}_2:\text{D}} - E_{\text{TiO}_2} - \frac{1}{2}E_{\text{N}_2} - E_{\text{Fe}} + \frac{1}{2}E_{\text{O}_2} + E_{\text{Ti}}, \quad (1)$$

其中 $E_{\text{TiO}_2:\text{D}}$ 是掺杂后的体系总能量, 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_{N_2} , E_{O_2} , E_{Fe} , E_{Ti} 分别是 N_2 分子、 O_2 分子、单质 Fe、单质 Ti 的能量. 所得到的结果如表 1 所示. 从表 1 中可以看出, N, Fe 共掺杂 TiO_2 的杂质形成能比 N 掺杂 TiO_2 , Fe 掺杂 TiO_2 的大, 表明合成 N, Fe 共掺杂 TiO_2 需要较大的能量.

Sato 等^[38] 报道了由晶体内的八面体偶极矩产生的内部局域电场有利于光生电子-空穴对的分离, 从而改善光催化剂的光催化活性. 表 1 中同时列出了掺杂体系结构优化后的晶格畸变、平均键长、由 Mulliken 布居分析得到的平均净电荷以及八面体的平均偶极矩. 从表 1 中可以看出, 掺杂后 Ti—O 键长的变化很小. 在 Fe 掺杂 TiO_2 体系中 Fe—O 键长明显小于 Ti—O 键长, 同时由于掺入晶体的 Fe^{3+} 半径 64 pm 略小于 Ti^{4+} 半径 68 pm, 使其晶格体积大幅减小; 而 N 掺杂 TiO_2 后, 晶体中的 Ti—O 键长和 Ti—N 键长都比纯 TiO_2 的键长长, 同时由于掺入晶体的 N^{3-} 半径 171 pm 略大于 O^{2-} 半径 140 pm, 使其晶格体积趋于增大; 当 N, Fe 共掺杂 TiO_2 后, 晶体中的 Ti—O 键长和 Ti—N 键长以及 Fe—O 键长都比纯 TiO_2 的键长短, 故晶格体积仍减小较多. 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, 这意味着掺杂后 TiO_6 八面体和以 Fe 离子为中心的 FeO_6 八面体中负电荷的中心不再与正电荷的中心重合, 从而产生内部偶极矩^[35,36]. 而 N, Fe 共掺杂的偶极矩变化尤其明显, 这说明 N, Fe 共掺杂能使 TiO_2 的光生电子-空穴对更有效分离, 降低其复合概率, 将会更有效地提高 TiO_2 的光催化活性.

表 1 掺杂体系结构优化后的物理参数

		纯 TiO_2	N 掺杂	Fe 掺杂	N, Fe 共掺杂
E_f/eV			2.062	4.479	6.334
键长/ \AA	Ti—O	1.933	1.935	1.931	1.925
	N—O		2.678		2.692
	Ti—N		1.950		1.897
	Fe—O			1.868	1.854
体积变化 $\Delta V/\text{\AA}^3$			1.033	-4.623	-3.390
净电荷/e	Ti	1.290	1.256	1.270	1.257
	O	-0.630	-0.629	-0.623	-0.620
	N		-0.580		-0.650
	Fe			0.950	0.970
	八面体偶	TiO_6	0.0000	0.0300	0.0719
极矩/Debye	FeO_6			0.0000	0.1727

注: 1 Debye = 3.34×10^{-30} C·m.

3.2. 电子结构的计算结果

计算得到的各体系的能带结构如图 2 所示. 可以看到, 由于掺杂后晶体对称性的下降, 从而使能级的简并度降低、发生分裂. 在不考虑杂质能级的情况下, N, Fe 分别单掺杂及两者共掺杂后 TiO_2 的禁带宽度都变宽, 分别由纯 TiO_2 的 2.54 eV 变为 2.56, 2.76 和 2.60 eV. 对于 N 掺杂 TiO_2 , 在价带上方形成了三条杂质能级, 这些杂质能级与价带顶 (VBM) 充分交叠. 而对于 Fe 掺杂 TiO_2 , 则在导带下方形成了两条杂质能级, 它们与导带底 (CBM) 充分交叠, 同时还在 Fermi 能级附近形成了 3 条杂质能级 (张勇等^[39] 定义这些能级为局域能级). 对于 N, Fe 共同掺杂 TiO_2 , 则同时在价带上方与导带下方形成了杂质能级, 由于晶体的对称性进一步下降, 在价带上方与导带下方的杂质能级相对相应的单质掺杂而言有较明显的分离; 在 Fermi 能级附近形成的 3 条局域能级与价带上方的杂质能级充分交叠, 而且这 3 条局域能级更集中. 可见, 金属离子与非金属离子掺入 TiO_2 都会改变 TiO_2 的电子结构, 即形成新的杂质能级, 这些杂质能级对实现可见光响应型掺杂 TiO_2 具有重要作用.

为了进一步比较不同离子掺杂对电子结构的影响, 图 3 给出了计算得到的总态密度图和禁带附近的分波态密度图. 从图 3(a) 中可以看到, 相对纯 TiO_2 而言, N, Fe 单掺杂以及两者共掺杂后 TiO_2 的价带带边能级和导带带边能级及带隙宽度都发生

了不同程度的变化.

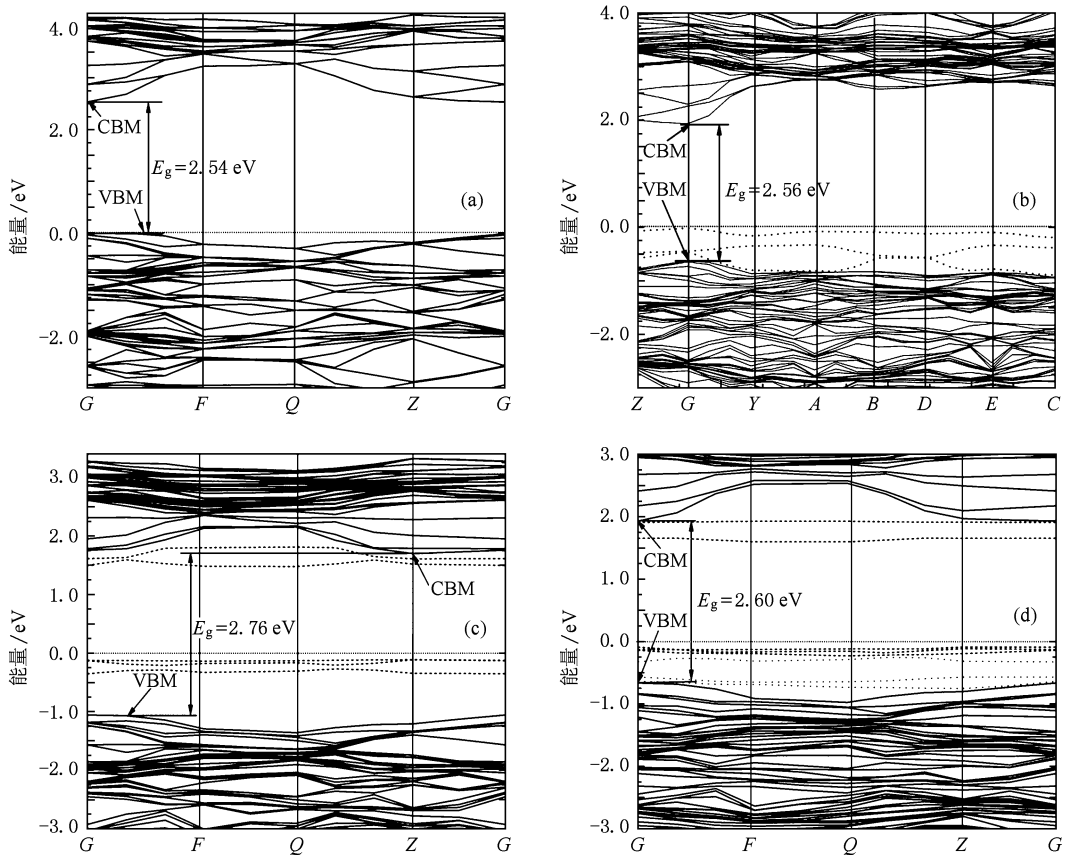


图2 计算得到的能带结构图 E_g 为带隙. (a) 纯 TiO_2 , (b) N 掺杂 TiO_2 , (c) Fe 掺杂 TiO_2 , (d) N, Fe 共掺杂 TiO_2

由图 3(b) 可以看出, 在纯 TiO_2 中价带和导带由 O 原子的 2p 轨道和 Ti 原子的 3d 轨道组成, 其中价带主要是 O 原子的 2p 轨道的贡献, 导带主要是 Ti 原子的 3d 轨道的贡献. 在纯 TiO_2 晶胞中一个 Ti^{4+} 被 6 个 O^{2-} 包围, 构成 TiO_6 八面体, 根据晶体场理论, Ti 原子的 3d 轨道分裂为两组: 能量较高的 e_g ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$) 轨道和能量较低的 t_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) 轨道, 这就使 TiO_2 的导带分为两部分, 其中导带上部分由 O 原子的 2p 轨道和 Ti 原子的 e_g 轨道构成, 导带下部分由 O 原子的 2p 轨道和 Ti 原子的 t_{2g} 轨道构成. 图 3(c) — (e) 分别显示出 N, Fe 单掺杂及两者共掺杂后在 TiO_2 的导带与价带之间的不同位置形成了新的杂质能级, 分别由 N 原子的 2p 轨道或者 Fe 原子的 3d 轨道与 O 原子的 2p 轨道、Ti 原子的 3d 轨道杂化形成, 这种杂化效果有利于光生电子和空穴的迁移, 也有利于光催化反应的进行^[40]. 由于在禁带中形成了杂质能级, 使价带中的电子只需吸收能量较小的光子就可以跃迁到杂质能级中, 然后再次吸收光子而跃迁到导带中, 从而能使 TiO_2 的光

吸收范围拓展到可见光区.

比较图 3(c) — (e) 可以看出, N, Fe 单掺及两者共掺三种方式在细节上有一定差别: 1) N 掺杂进入 TiO_2 晶格中, 在晶体中形成 O—Ti—N 键, 导致能带结构发生变化: 价带由 O 原子的 2p 轨道、Ti 原子的 3d 轨道和 N 原子的 2p 轨道组成, 在价带上位于 N 原子的 2p 轨道上态密度有两个波峰, N 原子的 2p 轨道与 O 原子的 2p 轨道、Ti 原子的 3d 轨道杂化形成了 3 条杂质能级, 主要是 N 原子的 2p 轨道的贡献. 这些杂质能级位于 Fermi 能级以下, 被电子占据, 且与 TiO_2 的价带顶充分交叠, 可以成为光生空穴的有效俘获陷阱^[41], 同时引起 TiO_2 的价带宽度增加. N 掺杂 TiO_2 的导带由 O 原子的 2p 轨道、Ti 原子的 3d 轨道和 N 原子的 2p 轨道组成, 由于在导带区位于 N 原子的 2p 轨道上的态密度极小, 因此导带主要是 Ti 原子的 3d 轨道、O 原子的 2p 轨道的贡献, N 原子掺杂对导带只有很小的影响, 导带带边能级略微下移. 从而使 TiO_2 的禁带宽度变窄, 考虑杂质能级其带隙宽度减小为 1.95 eV. 2) Fe 掺杂

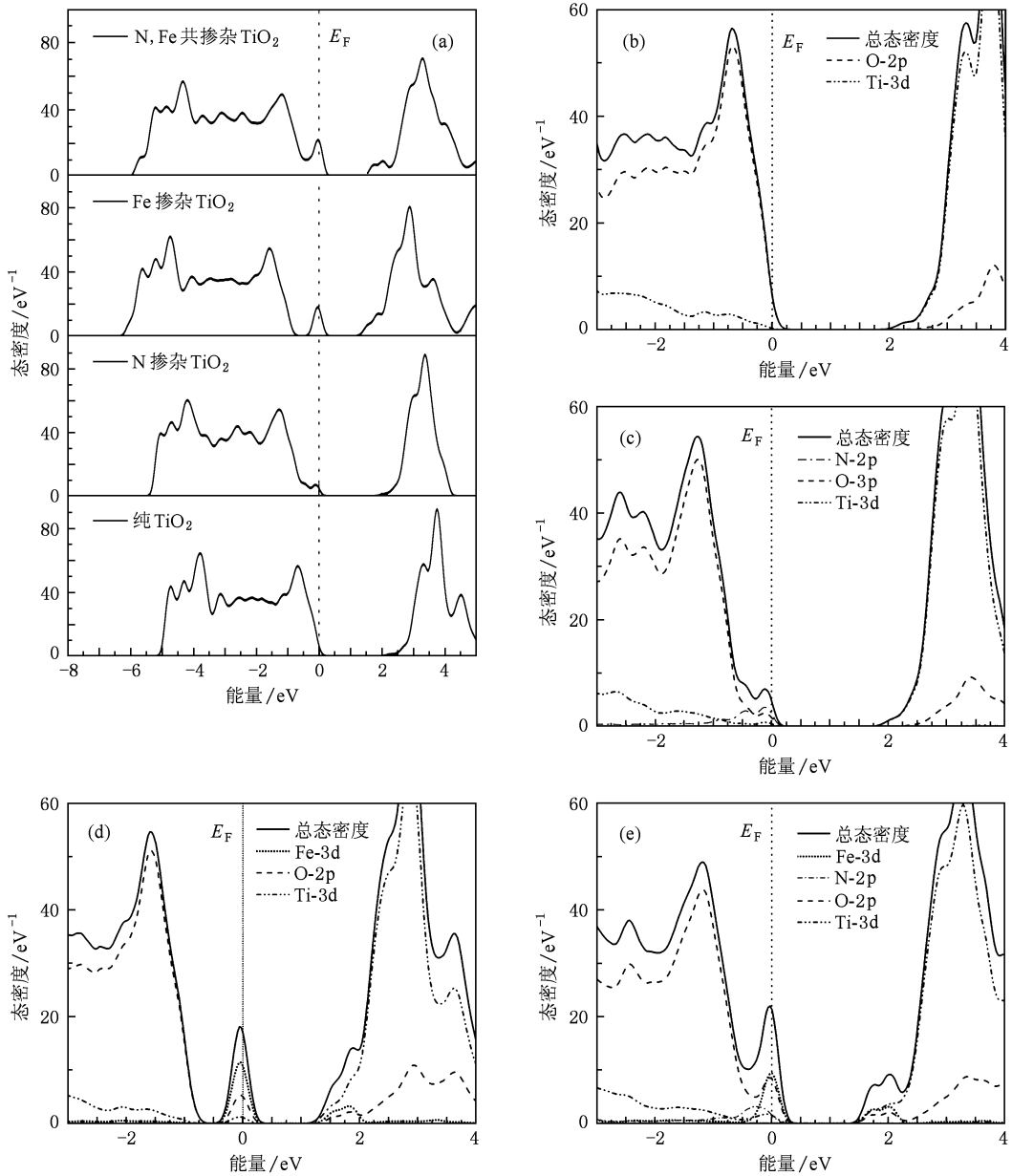


图3 数值计算得到的各种离子掺杂的态密度 E_F 为 Fermi 能级. (a) 总态密度的比较, (b)–(e) 为各种离子掺杂在禁带附近的分波态密度图, (b) 纯 TiO_2 , (c) N 掺杂 TiO_2 , (d) Fe 掺杂 TiO_2 , (e) N, Fe 共掺杂 TiO_2

TiO_2 的价带主要由 O 原子的 2p 轨道组成, 导带由 Ti 原子的 3d 轨道、O 原子的 2p 轨道和 Fe 原子的 3d 轨道组成. Fe 原子的 3d 轨道在晶体场中也分裂为 e_g 轨道和 t_{2g} 轨道. 在导带底附近位于 Fe 原子的 e_g 轨道上态密度有一个波峰, 峰形平滑, 峰值较小, Fe 原子的 e_g 轨道与 Ti 原子的 t_{2g} 轨道、O 原子的 2p 轨道杂化在 TiO_2 的导带下方形成了两条杂质能级, 主要是 Fe 原子的 e_g 轨道的贡献, 这些杂质能级位于 Fermi 能级之上, 并没有被电子占据, 且与 TiO_2 的导带底充分交叠, 这些杂质能级可以成为光生电

子的有效俘获陷阱^[17–19]. 在 Fermi 能级附近位于 Fe 原子的 t_{2g} 轨道上态密度有一个波峰, 峰形尖, 峰值大, Fe 原子的 t_{2g} 轨道与 O 原子的 2p 轨道、Ti 原子的 3d 轨道杂化形成了 3 条局域能级, 主要是 Fe 原子的 t_{2g} 轨道的贡献, Fermi 能级穿过这些杂质能级, 意味着在 Fermi 能级以下的杂质能级也能被电子所占据, 这些电子只需吸收较小的能量就能跃迁到导带上, 能极大地影响光吸收特性, 使其对可见光的利用率提高. 但是这些杂质能级属于深掺杂能级, 如果 Fe 掺杂浓度过高, 会成为光生电子-空穴的复

合中心, 反而降低光量子产率, 从而使 TiO_2 的光催化性能大大减弱^[17,18]. 在 Fermi 能级附近主要由 Fe 原子的 t_{2g} 轨道形成的局域能级在 TiO_2 的光谱响应中扮演了重要角色^[39], 考虑杂质能级其带隙宽度减小为 2.52 eV. 3) N, Fe 共掺杂 TiO_2 同时在导带下方与价带上方形成了新的杂质能级, 由于晶体对称性进一步下降, 各杂质能级相对单掺杂而言有较明显的分离, 考虑杂质能级其带隙宽度减小为 1.68 eV, 导致共掺杂 TiO_2 的光吸收带边红移到可见光区, 并且这些杂质能级可以成为俘获光生载流子(电子或者空穴)的陷阱, 有利于光生电子-空穴对的进一步分离, 从而有效地提高了 TiO_2 的光催化性能. 在导带下方, 由于 Fe 原子的 e_g 轨道与 Ti 原子的 t_{2g} 轨道、O 原子的 2p 轨道杂化, 位于 Fe 原子的 e_g 轨道上态密度有两个波峰, 说明 Fe 原子的 e_g 轨道更加离散, 也就是说在导带下方主要由 Fe 原子的 e_g 轨道形成的两条杂质能级更加分裂; 在 Fermi 能级附近形成了 3 条杂质能级, 主要是 Fe 原子的 t_{2g} 轨道的贡献, 这三条杂质能级与价带上方主要由 N 原子的 2p 轨道形成的杂质能级充分交叠, 主要原因是: N, Fe 共掺 TiO_2 以后, 在 Fermi 能级附近 N 原子的 2p 轨道上的电子与 Fe 原子的 t_{2g} 轨道上的电子发生强烈关联相互作用^[42,43], 致使 Fe 原子的 t_{2g} 轨道上的电子向 N 原子的 2p 轨道发生了移动, 从而 Fermi 能级附近杂质能级的态密度的峰值增大, 峰形变尖, Fermi 能级附近的局域能级与价带上方主要由 N 原子的 2p 轨道形成的杂质能级发生交叠, 而且更加集中. 这些局域能级可以成为光生空穴的有效俘获陷阱, 促进了光生载流子在晶体内的扩散过程, 延长了光生载流子的寿命, 抑制了光生电子-空穴对的复合, 提高了反应效率^[29]. 由于 N 原子的 2p 轨道、Fe 原子的 3d 轨道与 Ti 原子的 3d 轨道、O 原子的 2p 轨道杂化, 与 Fe 单掺杂 TiO_2 的态密度相比, N, Fe 共掺杂位于价带顶的杂质能级的态密度峰明显增大, 导致电子从杂质能级跃迁到导带的概率增加, 从而使其对可见光的吸收率提高^[30]. 也就是说 N, Fe 共掺杂 TiO_2 产生的协同作用将共同提高 TiO_2 在可见光区的光催化活性.

3.3. 光学性质的计算结果

在电子结构的计算基础上, 本文采用非极化多晶模型, 并由“剪刀算符”进行修正, 计算了各种离子掺杂的光吸收谱图, 结果如图 4 所示. 在计算中,

根据带隙的理论计算值 2.54 eV 与实验值 3.23 eV 之间的差值, 剪刀算符设置为 0.69 eV^[35,36,41]. 从图 4 中可以看出, 经过 N, Fe 分别单掺及两者共掺杂后, TiO_2 表现出不同程度的吸收阈值波长的红移, 并具有以下特点: 1) 纯 TiO_2 的吸收带边位于 380 nm 附近, 而且吸收带边并不是垂直变化的, 有一定的弯曲, 这些计算结果与实验结果^[44] 符合得很好, 因此在计算光学性质时使用剪刀算符修正是必要的; 2) N 掺杂后, 吸收带边大约位于 470 nm, 这与 Asahi 等^[20] 的实验结果基本一致; 3) Fe 掺杂后, 吸收带边大约位于 390 nm, 这与文献^[45,46] 报道的实验结果基本相符; 4) N, Fe 共掺后, 吸收带边大约位于 520 nm, 这与文献^[29] 报道的实验结果基本一致. 可见共掺后 TiO_2 的红移最大.

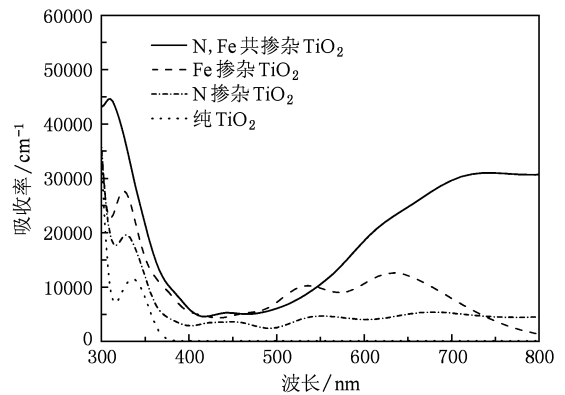


图 4 计算得到的各种离子掺杂 TiO_2 的光吸收谱图

图 4 还表明, 不同离子掺杂以后, TiO_2 在可见光区的吸收系数均增大, 而 N, Fe 共掺杂 TiO_2 的增加最明显, 而且在紫外光区的光吸收系数也有明显地提高. 也就是说, N, Fe 共掺杂使 TiO_2 在紫外光区和可见光区有了更强的光吸收特性, 产生这一现象的原因可能是: 1) 由于 N 原子的 2p 轨道、Fe 原子的 3d 轨道与 Ti 原子的 3d 轨道、O 原子的 2p 轨道杂化, 在 TiO_2 的导带与价带之间形成了新的杂质能级, 电子可以从价带上方的杂质能级跃迁到 TiO_2 的导带, 电子也可以从价带上方的杂质能级跃迁到导带附近的杂质能级, 电子还可以从价带跃迁到导带附近的杂质能级^[30], 还有可能价带中的电子只需吸收能量较小的光子跃迁到杂质能级中, 然后再吸收光子而跃迁到导带中, 从而提高了 TiO_2 在可见光区的吸收系数; 2) 位于价带顶的杂质能级的态密度峰值明显变大, 即电子占据概率增大, 从而电子从价带或者价带上方杂质能级跃迁到导带下方的杂质能级或者导带的概率增加, 使其对紫外光和可见

光的吸收率明显提高.

3.4. 带边位置的计算结果

对于光生电子-空穴来说,电荷迁移的速率和概率及其光催化反应的能力,取决于半导体的导带和价带带边的位置及吸附物种的氧化还原电位^[47].热力学允许的光催化氧化-还原反应,要求受体电势比半导体导带带边电势低(更正),给体电势比半导体价带带边电势高(更负),这样半导体被激发产生的光生电子或者空穴才能传给基态的吸附分子.为了进一步研究离子掺杂后 TiO₂ 光催化性能的改变,本文采用如下公式来计算体系的带边位置(即相对于标准氢电极的氧化还原电势)^[40,48]:

$$E_{CB} = X - E^{\circ} - 0.5E_g,$$

$$E_{VB} = E_g + E_{CB}, \quad (2)$$

式中 E_{CB} , E_{VB} 分别是导带带边的还原电势和价带带边的氧化电势(相对标准 H 电极), X 是组成半导体体系各原子电负性的几何平均值, E° 是自由电子以 H 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的带隙值.按照(2)式计算纯 TiO₂ 的导带带边位置为 -0.303 eV, TiO₂ 的价带带边位置为 2.927 eV,这个结果与文献^[47]报道的实验数据非常接近.根据(2)式计算得到了不同离子掺杂 TiO₂ 的带边位置及其光波吸收阈值,如图 5 所示.图 5 中竖直轴指示半导体体系氧化还原势大小, E_{NHE}/eV 是指半导体体系的带边相对标准 H 电极(normal hydrogen electrode, 简记为 NHE)的电势,图中粗短实线代表在不考虑杂质能级的情况下 N, Fe 单掺杂及两者共掺杂 TiO₂ 光催化剂的带边位置;在考虑杂质能级的情况下, N 掺杂 TiO₂ 光催化剂的导带带边位置及 Fe 掺杂 TiO₂ 光催化剂的价带带边位置也用粗短实线表示;粗短点划线代表在考虑杂质能级的情况下 N 掺杂及 N, Fe 共掺杂 TiO₂ 光催化剂的价带带边位置,粗短虚线代表在考虑杂质能级的情况下 Fe 掺杂及 N, Fe 共掺杂 TiO₂ 光催化剂的导带带边位置.从图 5 可以看出,在不考虑杂质能级的情况下, N, Fe 单掺杂及两者共掺杂 TiO₂ 光催化剂与纯 TiO₂ 相比较,掺杂后的导带带边位置稍微向上移(即还原电势更负),而价带带边位置则稍微向下移(即氧化电势更正),只是带边位置的改变是极其微小的.众所周知, H₂O₂ 及 O₃ 是很强的氧化剂,它们的氧化电势(相对标准 H 电极)分别是 1.77 eV, 2.07 eV.这意味着 N, Fe 单掺杂及两者共

掺 TiO₂ 光催化剂具有很强的氧化还原能力.又由于 N, Fe 共掺杂在 TiO₂ 的价带上方和导带下方都形成了新的杂质能级,带隙宽度变窄,使 N, Fe 共掺杂 TiO₂ 光催化剂可以吸收更多可见光,并且使光生电子-空穴得到了更有效的分离,从而实现了共掺杂 TiO₂ 在可见光激发下具有很强的光催化活性.

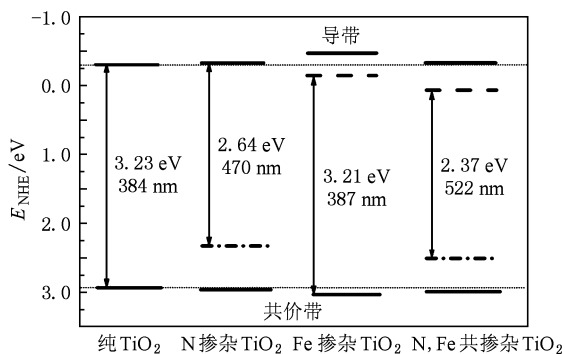


图 5 计算得到的不同离子掺杂 TiO₂ 的带边位置及其光谱吸收阈值 能级之间的距离是被剪刀算符修正过的

4. 结 论

本文采用第一性原理计算了 N, Fe 共掺对于 TiO₂ 的晶体结构、电子结构和光学性质的影响,研究了 N, Fe 共掺杂 TiO₂ 对其光催化活性的影响机理.计算结果表明:掺杂后 TiO₂ 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,将能有效提高 TiO₂ 的光催化活性;N, Fe 共掺杂后,由于 N 原子的 2p 轨道、Fe 原子的 3d 轨道与 Ti 原子的 3d 轨道、O 原子的 2p 轨道杂化,在 TiO₂ 的导带与价带之间形成了新的杂质能级,这些杂质能级一方面减小了 TiO₂ 的带隙宽度,使光吸收曲线红移到可见光区,另一方面有利于光生电子-空穴对的分离,提高了 TiO₂ 的光催化效率;Fermi 能级附近的杂质能级主要是 Fe 的 t_{2g} 轨道的贡献, Fermi 能级穿过杂质能级能极大地影响光吸收特性,使其对可见光的利用率提高,但是如果 Fe 掺杂浓度过高,则会成为光生电子-空穴的复合中心,反而降低光量子产率;N, Fe 共掺杂使位于 TiO₂ 价带顶的杂质能级的态密度峰明显增大,导致电子从杂质能级跃迁到导带的概率增加,使其对太阳能的利用率提高;另外, TiO₂ 的带边位置经共掺杂以后只有微小的变化, N, Fe 共掺杂 TiO₂ 仍然具有强氧化

还原能力,因此既可实现 TiO₂ 对可见光的响应,同时又保持了原有的紫外光下的强的催化活性.综合分析比较计算结果,N,Fe 共掺杂 TiO₂ 的光催化活性将比 N,Fe 单掺杂 TiO₂ 的更好,本文计算预测的结果与相

应文献^[29]的实验结果一致.

感谢云南大学高性能计算中心在数值计算方面提供的技术支持与帮助.

- [1] Kanisaka H, A dachi T, Yamashita K 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 84704
- [2] Chen X, Mao S 2007 *Chem. Rev.* **107** 2891
- [3] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B 2002 *Science* **297** 2243
- [4] Yu J X, Fu M, Ji G F, Chen X R 2009 *Chin. Phys. B* **18** 269
- [5] Zhu J, Yu J X, Wang Y J, Chen X R, Jing F Q 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2216
- [6] Hou Q Y, Zhang Y, Zhang T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1862 (in Chinese) [侯清玉、张跃、张涛 2008 物理学报 **57** 1862]
- [7] Lin F, Zheng F W, Ouyang F P 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 193 (in Chinese) [林峰、郑法伟、欧阳方平 2009 物理学报 **58** 193]
- [8] Sun H W, Zhang X J, Zhang Z Y, Chen Y S, Crittenden J C 2009 *Environ. Pollut.* **157** 1165
- [9] Chen F, Zou W W, Qu W W, Zhang J L 2009 *Catal. Commun.* **10** 1510
- [10] Ananpattarachai J, Kajitvichyanukul P, Seraphin S 2009 *J. Hazard Mater.* **168** 253
- [11] Park Y, Kim W, Park H, Tachikawa T, Majima T, Choi W 2009 *Appl. Catal. B* **191** 355
- [12] Yu H Z, Peng J B, Liu J C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 669 (in Chinese) [於黄忠、彭俊彪、刘金成 2009 物理学报 **58** 669]
- [13] Hou Q Y, Zhang Y, Zhang T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3155 (in Chinese) [侯清玉、张跃、张涛 2008 物理学报 **57** 3155]
- [14] Liang L Y, Dai S Y, Fang X Q, Hu L H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1956 (in Chinese) [梁林云、戴松元、方霞琴、胡林华 2008 物理学报 **57** 1956]
- [15] Ma X G, Jiang J J, Liang P 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3120 (in Chinese) [马新国、江建军、梁培 2008 物理学报 **57** 3120]
- [16] Choi W, Termin A, Hoffmann M R 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 13669
- [17] Wang C, Bahnemmannt D, Dohrmann J 2000 *Chem. Commun.* **16** 1539
- [18] Wang C, Li Q, Wang R 2004 *J. Mater. Sci.* **39** 1899
- [19] Zhang Z, Wang C, Zakaria R, Ying J 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 10871
- [20] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki O K, Taga Y 2001 *Science* **293** 269
- [21] Luo H, Takata T, Lee Y, Zhao J, Domen K, Yan Y 2004 *Chem. Mater.* **16** 846
- [22] Shi J W, Zheng J T, Hu Y, Zhao Y C 2007 *Mater. Chem. Phys.* **106** 247
- [23] Liu H Y, Gao L 2004 *Chem. Lett.* **33** 730
- [24] Chen Q L, Tang C Q 2009 *Acta Phys. Chim. Sin.* **25** 915 (in Chinese) [陈琦丽、唐超群 2009 物理化学学报 **25** 915]
- [25] Xie Y, Li Y Z, Zhao X J 2007 *J. Mole Catal. A* **277** 119
- [26] Gu D E, Yang B C, Hu Y D 2008 *Cataly. Commun.* **9** 1472
- [27] Huang L H, Sun C, Liu Y L 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 7029
- [28] Pelaez M, Cruz A, Stathato S, Falaras P, Dionysiou D 2009 *Catal. Today* **144** 19
- [29] Huang D S, Chen C F, Li Y H, Zeng R J 2007 *Chin. J. Inorg. Chem.* **23** 728 (in Chinese) [黄东升、陈朝凤、李玉花、曾人杰 2007 无机化学学报 **23** 728]
- [30] Yang X X, Cao C D, Erickson L, Hohn K, Maghirang R, Klabunde K 2009 *Appl. Cataly. B* **91** 657
- [31] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Cond. Matt.* **14** 2717
- [32] Keiji W, Masatoshi S, Hideaki T 2001 *Electrochemistry* **69** 407
- [33] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [34] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [35] Zhao Z Y, Liu Q J, Zhu Z Q, Zhang J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3760 (in Chinese) [赵宗彦、柳清菊、朱忠其、张瑾 2008 物理学报 **57** 3760]
- [36] Zhao Z Y, Liu Q J, Zhu Z Q, Zhang J, Liu Q 2008 *J. Funct. Mater.* **39** 953 (in Chinese) [赵宗彦、柳清菊、朱忠其、张瑾、刘强 2008 功能材料 **39** 953]
- [37] Cui X Y, Medvedeva J E, Delley B, Freeman A J, Newman N, Stampfl C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 256404
- [38] Sato J, Kobayashi H, Inoue Y 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 7970
- [39] 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]
- [40] Tang J W, Ye J H 2005 *Chem. Phys. Lett.* **410** 104
- [41] Zhao Z Y, Liu Q J 2008 *J. Phys. D* **41** 025105
- [42] Xun L, Dai L, Ma X G, Tang C Q, Tang D H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1048 (in Chinese) [徐凌、戴磊、马新国、唐超群、唐代海 2007 物理学报 **56** 1048]
- [43] Peng L P, Xu L, Yin J W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1585 (in Chinese) [彭丽萍、徐凌、尹建武 2007 物理学报 **56** 1585]
- [44] Jellison G E, Boatner L A, Budai J D, Budai J D, Jeong B S, Norton D P 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 9537
- [45] Zhu J F, Chen F, Zhang J L, Chen H J, Anpo M 2006 *J. Photochem. Photobiol. A* **180** 196
- [46] Ghasemi S, Rahimnejad S, Setayesh S R, Rohani S, Gholami M R 2009 *J. Hazard Mater.* **172** 1573
- [47] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T 1995 *Chem. Rev.* **95** 735
- [48] Kim Y I, Atherton S J, Brigham E S, Mallouk T E 1993 *Phys. Chem.* **97** 11802

First-principles study on electronic structure and optical properties of anatase TiO_2 codoped with nitrogen and iron^{*}

Zhang Xue-Jun^{1)2)†} Gao Pan¹⁾ Liu Qing-Ju¹⁾

1) (*Key Laboratory of Nanomaterials & Nanotechnology of Yunnan Province, College of Physical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China*)

2) (*Department of Physics and Electric Information Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China*)

(Received 13 October 2009; revised manuscript received 15 November 2009)

Abstract

The crystal structure, electronic structure and optical properties of nitrogen and iron codoped anatase TiO_2 were studied by using the plane-wave ultrasoft pseudopotentials method based on density functional theory. The calculated results show that the octahedral dipole moments in nitrogen and iron codoped TiO_2 increase due to the changes in lattice parameters, bond length and charge of atoms, which is very effective for the separation of photoexcited electron-hole pairs and the improvement of the photocatalytic activity of TiO_2 . Some impurity energy levels of codoped TiO_2 are below the conduction band minimum, and others are above the valence band maximum. The distance between them is narrowed, which results in the redshift of the optical absorption edges to visible-light region. These impurity energy levels can reduce the recombination rate of photoexcited carriers and improve the photocatalytic efficiency of TiO_2 . Compared with that of Fe doped TiO_2 , for the codoped TiO_2 , the density of states peak of impurity energy levels above the valence band maximum increase apparently, which increases the electronic transition probability from the impurity energy levels to the conduction band, and improves the solar energy utilization. If the impurity level is not taken into account, compared with that of pure TiO_2 , the CB edge position and the VB edge position of codoped TiO_2 is only slightly changed, it means that the strong redox capacity of codoping photocatalysts is still excellent.

Keywords: first-principles calculation, anatase TiO_2 codoped with nitrogen and iron, electronic structure, optical properties

PACC: 7115M, 7115H, 7115A

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50862009).

[†] E-mail: zxj4624@163.com