

Mn, N 共掺杂对锐钛矿相 TiO₂ 微观结构和性能的影响*

张学军¹⁾²⁾ 柳清菊^{2)†} 邓曙光¹⁾ 陈娟³⁾ 高攀²⁾

1) (湖南城市学院物理与电信工程系, 益阳 413000)

2) (云南大学物理科学与技术学院, 云南省纳米材料与技术重点实验室, 昆明 650091)

3) (湖南工程职业技术学院信息工程系, 长沙 410151)

(2010年10月12日收到; 2011年3月18日收到修改稿)

采用第一性原理平面波超软赝势方法, 系统研究了 Mn, N 共掺杂对锐钛矿相 TiO₂ 的晶体结构、缺陷形成能、电子结构、光学性质以及氧化还原能力的影响. 研究表明: Mn, N 共掺杂锐钛矿相 TiO₂ 后, TiO₂ 晶格发生了畸变, 导致晶体八面体偶极矩增加, 有利于光生电子-空穴对的有效分离; 在 TiO₂ 带隙中出现了杂质能级, 使锐钛矿相 TiO₂ 的光学吸收带边红移, 可见光区的吸收系数明显增大, 有利于光催化效率的提高; 在不考虑杂质能级的情况下, 与纯 TiO₂ 相比, Mn, N 共掺杂锐钛矿相 TiO₂ 带边的氧化还原势只有微小的变化. 这些结果很好地解释了 Mn, N 共掺杂 TiO₂ 在可见光下具有优良的光催化性能的内在原因.

关键词: 锐钛矿相 TiO₂, 第一性原理, Mn 和 N 共掺杂, 光催化性能

PACS: 71.15.Mb, 71.55.-i, 78.20.-e

1. 引言

锐钛矿相 TiO₂ 作为一种较理想的半导体光催化材料, 在环境污染物的光催化降解^[1,2] 和太阳能的光电转换^[3,4] 等方面极具应用潜力. 然而, 纯锐钛矿相 TiO₂ 在光催化应用方面存在如下两个不足: 其一, 光谱响应范围窄, 禁带宽度约为 3.23 eV, 只能响应波长小于 384 nm 的紫外光 (占太阳光总能量不足 5%)^[5], 而占太阳光总能量约为 43% 的可见光未能被有效利用; 其二, 光生电子-空穴对的复合率高, 量子效率很低. 因此, 提高 TiO₂ 对可见光的利用率和降低光生电子-空穴对的复合率是 TiO₂ 光催化剂实用化所必须克服的瓶颈问题^[6-9].

已有研究表明, 适量的某些非金属离子^[10,11] 与金属离子^[12,13] 对 TiO₂ 掺杂能提高其对可见光的吸收及光催化性能. 大部分非金属 (如 B, N, F, S 和 C 等) 离子掺杂可使 TiO₂ 光学吸收带红移且能提高其光催化效率, 其中 N 离子掺杂 TiO₂ 无论是在理论还

是在实验上都得到了重点研究^[14-16]. 但是非金属离子掺杂 TiO₂ 在可见光区光吸收系数很小, 对太阳能的利用仍然十分有限. 而在 TiO₂ 中掺入少量的某些金属离子, 可以使其成为光生电子-空穴对的浅势俘获陷阱, 延长光生电子-空穴对的寿命能提高 TiO₂ 的光催化性能, 况且一些金属离子掺杂还可以减小 TiO₂ 的禁带宽度, 拓宽光响应范围^[13,17,18]. 实验研究表明, 某些金属离子和 N 离子共掺杂能提高 TiO₂ 的光催化活性及其对可见光的吸收. 如 Hu 等^[19] 制备并研究了纳米 Mn, N 共掺杂 TiO₂ 光催化剂, 与 N, Mn 单掺杂 TiO₂ 相比, Mn, N 共掺杂 TiO₂ 对可见光有更强的吸收, 并且在可见光照射下对罗丹明 B 降解效率更高. 但是, 对该现象在理论上缺乏相应的解释.

本文采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理平面波超软赝势结合超晶胞模型的方法计算并分析比较 Mn, N 共掺杂 TiO₂ 与 N 掺杂 TiO₂, Mn 掺杂 TiO₂ 及未掺杂 TiO₂ 在晶体结构、缺陷形成能、电子结构、光学性质、氧化还原势等方面的差异, 从理

* 国家自然科学基金 (批准号: 50862009, 51062017) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: qjliu@yun.edu.cn

论上研究 Mn, N 共掺杂影响 TiO₂ 光催化活性的机理.

2. 模型构建与计算方法

本文采用的 TiO₂ 2 × 2 × 1 超晶胞模型是将空间群为 $I4_1/amd$, 点群为 D_{4h}^{19} 的锐钛矿相 TiO₂ 单晶胞沿基矢量 \mathbf{a}, \mathbf{b} 方向分别扩展两个单位得到, 如图 1 所示. 在 Mn, N 共掺杂 TiO₂ 超晶胞中, 一个 Mn 原子替代一个 Ti 原子位, 一个 N 原子替代一个 O 原子位, 因此一个超晶胞共含有 48 个原子, 其中 15 个 Ti 原子, 31 个 O 原子, 1 个 Mn 原子和 1 个 N 原子, 掺杂原子的浓度为 2.08%. 其他模型有 N 掺杂 TiO₂ 超晶胞、Mn 掺杂 TiO₂ 超晶胞以及纯 TiO₂ 超晶胞, 按照同样的方法进行构建. 在此基础上, 首先采用 DFT 的平面波超软赝势计算方法对超晶胞结构进行优化, 然后采用局域密度近似对优化后的超晶胞进行单电子能量计算, 最后根据单电子能量计算结果进行电子结构、光学性质及光催化性能的计算. 在分析中采用如下局域轨道作为价轨道: O 2s2p, N 2s2p, Ti 3s3p3d 4s, Mn 3s3p3d4s 等. 选取平面波截断能 $E_{\text{cut}} = 380$ eV (文献[20]研究表明, 当 $E_{\text{cut}} = 380$ eV 时, 掺杂 TiO₂ 体系各项参数趋于定值而达到收敛), 交换关联能采用 Ceperley 等提出的 CA-PZ 方案^[21,22], 所有计算都在倒易空间中进行. 体系总能量和电荷密度在第一 Brillouin 区积分计算采用 Monkhorst-Pack 方案^[23], 选择 k 网格点为 3 × 7 × 3, 快速 Fourier 变换的网格设置为 45 × 45 × 54, 迭代过程中的收敛标准设置如下: 原子位移不大于 5×10^{-4} nm, 原子间作用力不大于 0.01 eV/nm, 晶体内

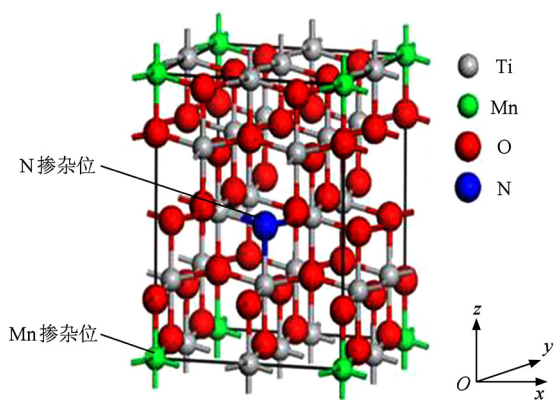


图1 Mn, N 共掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的 2 × 2 × 1 超晶胞模型及掺杂原子的位置

应力不大于 0.02 GPa, 体系总能量变化每个原子不大于 5×10^{-6} eV. 这种计算方法被本课题组^[20,24,25]成功地应用于金属与非金属共掺杂 TiO₂ 电子结构和光学性质的理论研究中. Gai 等^[26]研究表明, 标准的 DFT 计算方法确实适合于非金属与过渡金属共掺杂 TiO₂ 体系的理论研究. 本文所有计算工作均采用基于 DFT 的从头算量子力学程序 CASTEP^[27]完成.

3. 计算结果及讨论

3.1. 掺杂对 TiO₂ 晶体结构的影响

为了揭示 Mn, N 分别单掺杂及共掺杂 TiO₂ 体系的相对稳定性, 本文计算了各掺杂体系的缺陷形成能 E_{form} . E_{form} 被定义为^[28,29]

$$E_{\text{form}} = E_{\text{TiO}_2, \text{D}} - E_{\text{TiO}_2} - n_{\text{N}}\mu_{\text{N}} - n_{\text{Mn}}\mu_{\text{Mn}} + n_{\text{O}}\mu_{\text{O}} + n_{\text{Ti}}\mu_{\text{Ti}}, \quad (1)$$

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 TiO₂ 超晶胞体系总能量, n_{O} 和 n_{Ti} 分别是掺杂体系中 O 和 Ti 被替代的原子数, n_{N} 和 n_{Mn} 分别是 N 和 Mn 掺入体系的原子数, $\mu_{\text{N}}, \mu_{\text{Mn}}, \mu_{\text{O}}$ 和 μ_{Ti} 分别是 N, Mn, O 和 Ti 原子的化学势. E_{form} 依赖于晶体生长环境^[30,31], 可能是富 Ti 或者富 O 或者介于两者之间. 对于纯 TiO₂, μ_{O} 和 μ_{Ti} , 满足关系式

$$2\mu_{\text{O}} + \mu_{\text{Ti}} = \mu(\text{TiO}_2), \quad (2)$$

在富 Ti 的还原性气氛下, μ_{Ti} 等于单质 Ti 的能量 (即 $\mu_{\text{Ti}} = \mu_{\text{Ti}[\text{metal}]}$), 而 μ_{O} 由 (2) 式确定; 同样, 在富 O 的氧化性气氛下, $\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{O}[\text{O}_2]}$ 等于一个 O₂ 分子的总能量的一半 (即 $\mu_{\text{O}[\text{O}_2]} = \mu(\text{O}_2)/2$), 而 μ_{Ti} 由 (2) 式确定; 对于掺杂物, μ_{N} 和 μ_{Ti} 分别由 $\mu_{\text{N}} = \mu(\text{N}_2)/2$ 和 $\mu_{\text{Mn}} = \mu_{\text{Mn}[\text{metal}]}$ 确定. TiO₂ 的形成焓 $\Delta H_{\text{form}}(\text{TiO}_2)$ 的定义式^[32]为

$$\Delta H_{\text{form}}(\text{TiO}_2) = E_{\text{tot}}(\text{TiO}_2) - E_{\text{Ti}} - 2E_{\text{O}}. \quad (3)$$

(2), (3) 式中 $\mu(\text{TiO}_2)$, $E_{\text{tot}}(\text{TiO}_2)$ 等于单个 TiO₂ 分子的总能量, E_{Ti} 为单质 Ti 的能量, E_{O} 为一个 O 原子在 O₂ 分子中的能量, 本文数值计算得出单个 TiO₂ 分子的 $\Delta H_{\text{form}}(\text{TiO}_2)$ 为 -10.2 eV, 与文献[33]报道的实验结果 (-9.6 ± 0.8 eV) 接近. 又因为 $\Delta H_{\text{form}}(\text{TiO}_2)$ 可以按下式^[28,29]计算:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{form}}(\text{TiO}_2) &= \Delta\mu_{\text{Ti}} + 2\Delta\mu_{\text{O}} \\ &= (\mu_{\text{Ti}} - \mu_{\text{Ti}[\text{metal}]}) \\ &\quad + 2(\mu_{\text{O}} - \mu_{\text{O}[\text{O}_2]}), \end{aligned} \quad (4)$$

所以 μ_{O} 和 μ_{Ti} 变化范围分别为

$$\frac{1}{2}\Delta H_{\text{form}}(\text{TiO}_2) + \mu_{\text{O}[\text{O}_2]} \leq \mu_{\text{O}} \leq \mu_{\text{O}[\text{O}_2]}, \quad (5)$$

$$\Delta H_{\text{form}}(\text{TiO}_2) + \mu_{\text{Ti}[\text{metal}]} \leq \mu_{\text{Ti}} \leq \mu_{\text{Ti}[\text{metal}]}.$$

根据(2)—(4)式及以上设置,本文计算了在几种晶体生长环境下各掺杂体系的 E_{form} , 计算结果列于表 1.

表 1 Mn 和 N 单掺杂及共掺杂 TiO_2 体系的形成能 E_{form} 计算值(单位为 eV)

	富 Ti	富 O
N 掺杂	0.04	5.14
Mn 掺杂	4.29	-5.91
Mn, N 共掺杂	0.75	-4.35

从表 1 可以看出,在富 O 的条件下 Mn, N 共掺杂 TiO_2 体系和 Mn 掺杂 TiO_2 体系的形成能 E_{form} 都为负值,而 N 掺杂 TiO_2 体系的 E_{form} 为正值,说明实验合成的 N 掺杂 TiO_2 体系的化学稳定性不好. Yang 等^[34]研究表明,对于 N 替代式掺杂锐钛矿相 TiO_2 , 随着 N 离子掺杂浓度的提高,掺杂 TiO_2 的光吸收能力增加,但是晶体生长更加困难. 而体系的 E_{form} 越低,该体系越容易形成^[32]. 比较各掺杂 TiO_2 体系的形成能 E_{form} 就可以发现:在富 Ti 的条件下, N 优先占据 O 位;在富 O 的条件下, Mn 优先替代 Ti;在富 O 的条件下, Mn, N 共掺杂 TiO_2 体系的 E_{form} 远小于 N 单掺杂 TiO_2 体系的 E_{form} . 因此适量 Mn 注入到 N 掺杂 TiO_2 体系中,有利于 N 原子在 TiO_2 晶格中的有效掺入,这个计算结果与文献[19]报道的实验结果相符. 由此可见, Mn, N 共掺杂 TiO_2 可以吸收更多的可见光. 产生这种现象的主要原因是由于 Mn, N 共掺入 TiO_2 中,掺杂阴阳离子(n-p 型掺杂对)之间静电相互作用使得掺杂离子在 TiO_2 替代式掺杂中的热力学和动力学溶解度大大增加,而阴阳离子单掺杂(尤其是阴离子在 TiO_2 替代式掺杂)中掺杂物种的热力学溶解度极低^[35].

掺杂体系结构优化后的晶格畸变 ΔV 、平均键长 L 、由 Mulliken 布居分析得到的平均净电荷 q 以及八面体的平均偶极矩 D 如表 2 所列. 从表 2 可知,掺杂后 Ti—O 键长的变化很小. 在 Mn 掺杂 TiO_2 体系中 Mn—O 键长明显小于 Ti—O 键长,同时由于掺入晶体的 Mn 离子半径(Mn^{3+} , Mn^{4+} 的半径分别为 $64 \times 10^{-3} \text{ nm}$, $54 \times 10^{-3} \text{ nm}$, Mn^{5+} 的半径更小)小于 Ti 离子半径(Ti^{4+} 的半径为 $68 \times 10^{-3} \text{ nm}$),使其晶格体

积减小了 $2.394 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ (相对纯 TiO_2),说明 Mn 掺杂抑制了 TiO_2 晶粒的生长. 这与文献[17]报道的实验结果一致,也与上述关于 E_{form} 分析结果相同. N 掺杂 TiO_2 后,由于掺入晶体的 N 离子半径(N^{3-} 的半径为 $171 \times 10^{-3} \text{ nm}$, N^{2-} 的半径更大)大于 O 离子半径(O^{2-} 的半径为 $140 \times 10^{-3} \text{ nm}$),同时晶体中的 Ti—O 键长和 Ti—N 键长都比纯 TiO_2 中 Ti—O 键长长,使体积增大了 $1.033 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$. 当 Mn, N 共掺杂后, TiO_2 晶体中的 Ti—O 键长和 Ti—N 键长以及 Mn—O 键长都比纯 TiO_2 的键长短,故体积仍减小了 $1.125 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$,但是比 Mn 掺杂引起体系的体积变化小. 正因为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,导致掺杂后以 Ti 为中心的 TiO_6 八面体或者以 Mn 为中心的 MnO_6 八面体中负电荷的中心都不再与正电荷的中心重合,从而产生内部偶极矩. Mn 单掺杂 TiO_2 以后,以 Ti 为中心的 TiO_6 八面体的平均偶极矩不再为零,而以 Mn 为中心的 MnO_6 八面体的偶极矩为零,即以 Mn 为中心的 MnO_6 八面体中负电荷的中心与正电荷的中心仍然重合. 这是由于 Mn 离子半径比 Ti 离子半径小,而且按照 Mulliken^[36]电负性的定义式计算得到 Mn 的电负性(约为 3.717 eV)大于 Ti 的电负性(约为 3.454 eV), Mn 掺入 TiO_2 后形成的 Mn—O 键的离子性比 Ti—O 键的离子性强, Mn^{4+} 对于邻近 O^{2-} 的吸引使得邻近的 TiO_6 八面体发生畸变. N 单掺杂 TiO_2 以后,以 Ti 为中心的 TiO_6 八面体的平均偶极矩不再为零,一方面是因为 N 离子半径略大于 O 离子半径,另一方面是因为 N 的电负性(约为 7.267 eV)小于 O 的电负性(约为 7.540 eV), N 掺入 TiO_2 晶格以后形成了 Ti—N 键的共价性比 Ti—O 键的共价性强.

表 2 不同离子掺杂体系结构优化后的物理参数

	纯 TiO_2 ^[24]	N 掺杂 ^[24]	Mn 掺杂	Mn, N 共掺杂	
$L / 10^{-1} \text{ nm}$	Ti—O	1.933	1.935	1.932	1.938
	N—O		2.678		2.697
	Ti—N		1.950		1.881
	Mn—O			1.903	1.881
$\Delta V / 10^{-3} \text{ nm}^3$		1.033	-2.394		-1.125
	Ti	1.290	1.256	1.265	1.256
q/e	O	-0.630	-0.629	-0.619	-0.614
	N		-0.580		-0.660
	Mn			0.870	0.870
	$D / 10^{-30} \text{ Cm}$	TiO_6	0.0000	0.1002	0.3113
	MnO_6		0.0000		1.2201

关于共掺杂后 Mn—O 键和 Ti—N 键的特性可

以从表 3 中的 Mulliken 布居分析作进一步的说明. 作为键强度判据的键布居数反映了原子周围电子布居的分配^[37]. 布居数高的键以共价键为主, 相反, 则以离子键为主^[38]. 随着键布居数增加, 键的共价性增强, 离子性减弱. 对于 Mn 掺杂 TiO₂, 当一个 Mn 原子替代一个 Ti 原子, 形成了 6 个 Mn—O 键, Mn—O 键的布居数 (0.3300) 小于 Ti—O 键的布居数 (0.3455), 表明 Mn 原子和 O 原子间键的重叠布居比 Ti 原子与 O 原子之间小, 即 Mn—O 键的共价性弱而离子性强. 对于 Mn, N 共掺杂 TiO₂, Mn—O 键的布居数 (0.3250) 小于 Mn 单掺杂时 Mn—O 键的布居数, 而 Ti—N 键的布居数 (0.4633) 大于 N 单掺杂时 Ti—N 键的布居数 (0.3933)、Ti—O 键的布居数 (0.3434). 这些数据表明, 共掺后晶格中 Ti—N 键的共价性增强; Mn—O 键的共价性减弱, 离子性增强; Ti—O 键的共价性进一步减弱, 但是 Ti—O 键的

共价性仍然高于 Mn—O 键. 另外, 从表 2 中 Mn—O 和 Ti—N 键键长的变化规律 (共掺比单掺更短) 也可以得到印证.

由以上所述可知, Mn, N 共同掺入 TiO₂ 晶格以后, 由于 Ti—N 键和 Mn—O 键共同作用使掺杂体系晶体的对称性进一步下降, 从而使偶极矩进一步增加, 并使掺杂 TiO₂ 的能级简并度降低、发生分裂, 这种变化趋势与 N, Fe 共掺杂 TiO₂ 的情况^[24] 类似. Sato 等^[39] 的研究表明, 由晶体内的八面体偶极矩产生的局域内电场有利于光生电子-空穴对的分离, 即抑制光生电子和空穴的复合. 正是由于 Ti—N 键和 Mn—O 键共同作用, Mn—O 键离子性增强, 而 N—Ti 键共价性增强, Mn 变化为 +5 价, N 变为 -3 价, 这样就维持了掺杂体系的电荷平衡, 确保了掺杂体系的化学稳定性. 因此, Mn, N 共掺杂 TiO₂ 能显示出更好的光催化性能.

表 3 纯 TiO₂, Mn 和 N 单掺杂及共掺杂 TiO₂ 的 Mulliken 布居分析

	纯 TiO ₂		N 掺杂			Mn 掺杂			Mn, N 共掺杂			
	Ti	O	Ti	O	N	Ti	O	Mn	Ti	O	N	Mn
电荷布居	1.29	-0.63	1.26	-0.63	-0.58	1.27	-0.62	0.87	1.26	-0.61	-0.66	0.87
Ti—O 键布居	0.3467		0.3468			0.3455			0.3434			
Ti—N 键布居			0.3933						0.4633			
Mn—O 键布居						0.3300			0.3250			

3.2. 掺杂对 TiO₂ 电子结构的影响

为了研究掺杂对 TiO₂ 电学性质的影响, 本文采用上述结构优化后所得到的晶格参数计算了掺杂前后锐钛矿相 TiO₂ 晶体沿第一 Brillouin 区的能带结构、掺杂前后 TiO₂ 的总态密度 (TDOS) 及掺杂离子的分波态密度 (PDOS), 计算中选择 Fermi 能级 E_F 作为能量零点, 如图 2—图 4 所示. 纯 TiO₂ 的禁带宽度 E_g 的计算值为 2.54 eV (实验值为 3.23 eV), 这是 DFT 本身没有考虑交换-关联势的连续性造成的, 可以采用“剪刀算符”修正^[24–26]. 比较图 2 (a)—(d) 可以看出, 掺杂后 TiO₂ 的价带顶 (VBM) 和导带底 (CBM) 都向低能方向发生了移动, 移动程度因掺杂离子的不同而不同, 并且掺杂后杂质原子轨道上的电子在 TiO₂ 的带隙中形成了杂质能级. 从图 2(b) 可以看出, N 掺杂 TiO₂ 后, N 2p 态在 TiO₂ 的价带上方形成了三条新杂质能级, 其中一条与价带交叠, 使 TiO₂ 本身的禁带宽度变宽 ($E_g = 2.56$ eV), 而 N 掺杂 TiO₂ 体系的禁带宽度变窄 ($E_g =$

1.95 eV). 从图 2(c) 可以看出: Mn 掺杂 TiO₂ 后, Mn 3d 态在 TiO₂ 的导带下方形成了两条杂质能级, 其中一条与 CBM 交叠; 另外在 Fermi 能级附近形成了三条杂质能级, 组成中间能带, 它们位于 Fermi 能级以下, 这些能级能被电子填充; 掺杂 TiO₂ 本身的禁带宽度变宽 ($E_g = 3.06$ eV), 而 Mn 掺杂 TiO₂ 后, 在带隙中形成的中间能带属于深掺杂能级. TiO₂ 的 VBM 到 CBM 附近的杂质能级底之间的距离为 2.59 eV, 可以作为 Mn 掺杂 TiO₂ 体系的禁带宽度. 这说明 Mn 掺杂 TiO₂ 不会发生光吸收波长的红移, 但是在 TiO₂ 的带隙中形成的杂质能级被电子填充, 可使 TiO₂ 价带上的电子容易吸收较小的能量跃迁到这些杂质能级, 或使这些杂质能级上的电子吸收较小的能量跃迁到导带, 从而使 Mn 掺杂 TiO₂ 吸收可见光. 从图 2(d) 可以看出, Mn, N 共掺杂 TiO₂ 后, N 2p 态在 TiO₂ 的价带上方形成了三条杂质能级, Mn 3d 态还在 Fermi 能级附近形成了三条杂质能级且跨越 Fermi 能级, 使 TiO₂ 本身的禁带宽度变宽为 2.80 eV, 而 Mn, N 共掺杂 TiO₂ 体系的禁带宽度变窄为

1.61 eV. 这些现象都归因于 Mn, N 共掺杂 TiO₂ 后, 晶体的对称性进一步下降, 从而使能级的简并度进一步降低, 并使能级发生了更大分裂. 由此可知, Mn, N 共掺杂改变了 TiO₂ 的电子结构, 在 TiO₂ 的带

隙中形成了以上三部分杂质能级, 这些杂质能级一方面大大减小了禁带宽度, 另一方面有利于光生电子-空穴对的分离, 对提高 TiO₂ 的光催化活性及其对可见光的吸收具有十分重要作用.

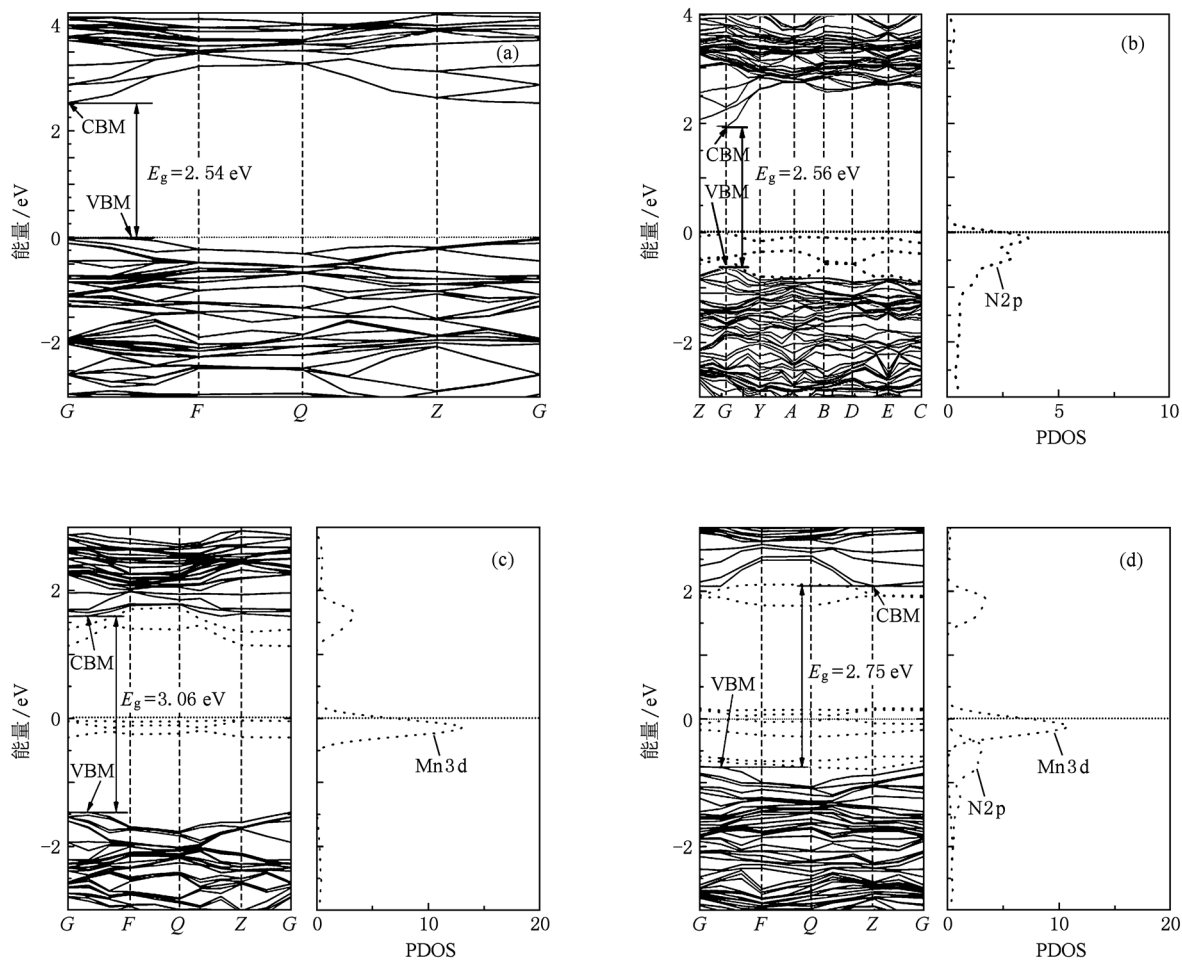


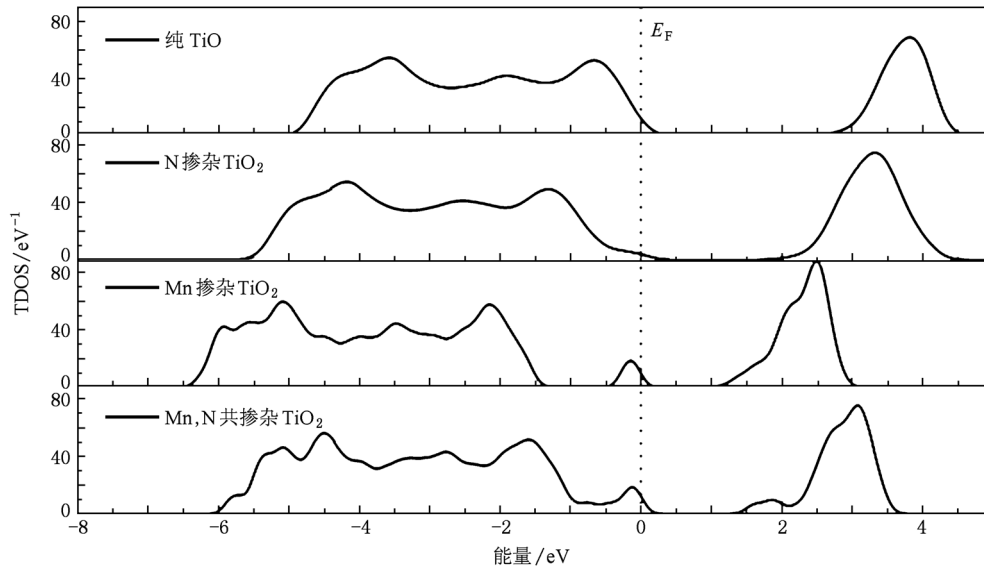
图2 计算得到的能带结构和掺杂原子的 PDOS (a) 纯 TiO₂, (b) N 掺杂 TiO₂, (c) Mn 掺杂 TiO₂, (d) Mn, N 共掺杂 TiO₂

从图 3 可以看出, Mn, N 单掺杂及共掺杂后, TiO₂ 的 TDOS 都发生了变化, TiO₂ 的 VBM 和 CBM 都向低能方向发生了移动, 移动程度因不同离子的掺杂而不相同, 与上述能带结构分析结果相同. N 单掺杂 TiO₂ 后, 在价带上方出现了一个新的态密度峰, 导带宽度稍微变宽. Mn 单掺杂 TiO₂ 后, 在 Fermi 能级处出现了一个孤立的态密度尖峰, 价带和导带的电子态向低能方向移动程度尤其突出. Mn, N 共掺杂 TiO₂ 后, 价带上方的态密度峰与 Fermi 能级处的态密度尖峰连接在一起, 拓展了 TiO₂ 价带的宽度, 价带上方的态密度峰变平坦, TDOS 增加, 并且在导带下方出现了一个新的态密度峰, 共掺杂 TiO₂ 体系的禁带宽度相对纯 TiO₂ 及 N 掺杂 TiO₂ 的禁带宽度明显减小.

分析比较图 4(a)–(d) 可以进一步明确不同离子掺杂对 TiO₂ 电学性质的影响及产生的原因.

对于 N 掺杂 TiO₂ 体系, 1 个 N 原子替代 TiO₂ 晶格中 1 个 O 原子位, 由于 N 原子核外电子数比 O 原子核外电子数少 1 个, 于是掺杂体系产生了空穴缺陷, 故 N 掺杂属于 p 型掺杂或者受主掺杂^[35]. N 掺杂对于 TiO₂ 电学性质的影响及产生的原因在文献[24]中已有论述, 其结论将用于与 Mn, N 共掺杂 TiO₂ 体系作比较.

对于 Mn 掺杂 TiO₂ 体系, 1 个 Mn⁴⁺ 被 6 个 O²⁻ 包围, 构成 MnO₆ 八面体, 根据晶体场理论, Mn 原子的 3d 轨道也被分裂为能量较高的 e_g(d_{z²}, d_{x²-y²}) 态和能量较低的 t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) 态两组. 从图 4(c) 可

图3 不同离子掺杂 TiO₂ 的 TDOS

可以看出,在 Fermi 能级附近 O 原子轨道上的电子态密度略小于 Mn 原子的 t_{2g} 轨道上的电子态密度,在 CBM 附近 O 原子轨道上的电子态密度接近 Mn 原子 t_{2g} 轨道上的电子态密度,意味着 Mn—O 键以离子键为主.这是由于 Mn 原子的电负性比 Ti 原子的强,同时 Mn 离子半径比 Ti 离子半径小,Mn 原子替代 Ti 原子位后,Mn 原子 t_{2g} 轨道上的电子与 O 原子 2p 轨道上的电子发生了强烈的关联作用,从而使价带和导带上的 O 2p 态发生了分裂,价带上的 O 2p 态密度峰 A 被分裂为两部分,一部分向低能方向移动,与 Ti 3d 以及 Mn 3d 态交联共同组成价带,另一部分向高能方向移动,在 Fermi 能级附近主要与 Mn 原子的 t_{2g} 态共同组成孤立的中间杂质态尖峰 C. 另外,Mn 原子的 e_g 轨道与 Ti 原子的 t_{2g} 轨道及 O 2p 轨道杂化,在 CBM 附近形成杂质能级,并使得组成 CBM 的 Ti 原子的 t_{2g} 态向低能方向移动.由于价带中 O 2p 态向低能方向移动程度大于 Ti 原子的 t_{2g} 态向低能方向移动程度,因此在不考虑杂质态对 TiO₂ 带隙影响时,TiO₂ 本身的带隙变宽(约为 3.06 eV),而考虑杂质态对带隙的影响时,TiO₂ 本身的 VBM 与中间能带底之间的宽度为 1.17 eV,施主能级底与中间能带顶之间的宽度为 1.16 eV,可见 Mn 单掺杂属于深掺杂. Mn t_{2g} 轨道与 O 2p 轨道杂化形成的中间能带可以被电子占据,价带上的电子吸收可见光首先跃迁到中间能带,随后继续吸收可见光跃迁到导带,这有利于可见光的吸收,但中间能带容易成为光生电子-空穴的复合中心.所以在实验

合成 Mn 掺杂 TiO₂ 光催化剂时,要控制 Mn 离子的掺杂量,过多 Mn 离子掺杂反而会降低掺杂体系的光催化活性,这一点与文献[17]报道的实验结果一致.

对于 Mn, N 共掺杂 TiO₂ 体系(如图 4(d)所示),在 TiO₂ 的价带上方和导带下方同时形成了杂质能级,在 TiO₂ 的价带上方 O 2p 轨道与 N 2p 轨道杂化形成了态密度峰 G,在 Fermi 能级附近 O 2p 轨道与 Mn t_{2g} 轨道杂化形成了态密度尖峰 D,并且态密度峰 G, D 相连,可见共掺杂改变了 Mn 单掺杂 TiO₂ 的带隙中孤立的中间杂质态(形成态密度峰 C)特性. 而由 O 2p 态、N 2p 态、Mn t_{2g} 态及 Ti 3d 态交联形成的连续态出现在 TiO₂ 本身的 VBM 附近,并且分布区域较广,于是大大拓宽了掺杂 TiO₂ 的价带. 这表明 Mn, N 共同掺杂后 N 2p 轨道与 O 2p 轨道和 Ti 3d 轨道杂化程度变大, N—Ti 键的共价性变强,增强了 N 2p 态与价带中的 Ti 3d 态和 O 2p 态的交联,使 VBM 附近的受主能级更靠近 TiO₂ 的价带(相对于 N 单掺杂 TiO₂),与价带的交叠增多,形成浅受主能级^[29],使之更易成为光生空穴的俘获陷阱. 这对提高光生载流子的寿命有利^[40],并且提高了 TiO₂ VBM 附近的杂质态密度的强度,增加了电子从杂质能级跃迁到导带的概率. 有利于提高太阳能的利用率;另外,部分电子从 Mn t_{2g} 轨道转移到了 O 2p 轨道,使 Mn—O 键的离子性变强,这与 Mullike 布居分析的结果一致. 于是,主要由 O 2p 轨道与 Mn t_{2g} 轨道杂化形成的杂质态跨越 Fermi 能级,有向

Fermi 能级上方移动的趋势,部分杂质态处于部分填充状态,可以成为空穴的俘获中心^[41].但是,当杂质的掺杂浓度较大时,这种杂质能级容易成为光生电子-空穴对的复合中心.所以在实验合成 Mn,N 共掺杂 TiO₂ 时,也存在一个最佳掺杂浓度,这与文献[19]报道的实验结果一致. Mn,N 共掺杂后, TiO₂ 导带边的 Ti t_{2g} 态、O 2p 态发生了分裂,被分裂电子态一部分参与 TiO₂ 的导带组成,另一部分向低能方向

移动,与 CBM 附近的 Mn e_g 态杂化共同形成一个新的态密度峰 H,并使 CBM 附近的施主能级更靠近导带,与导带的交叠增强,形成浅施主能级^[29],更易成为光生电子的俘获陷阱.这有利于光生电子-空穴对有效地分离,并且展宽了共掺杂 TiO₂ 的导带,有利于减小共掺杂 TiO₂ 的禁带宽度.由此可知, Mn,N 共掺杂产生了协同作用,共同提高了 TiO₂ 在可见光区的光催化活性,与以上能带结构分析结果一致.

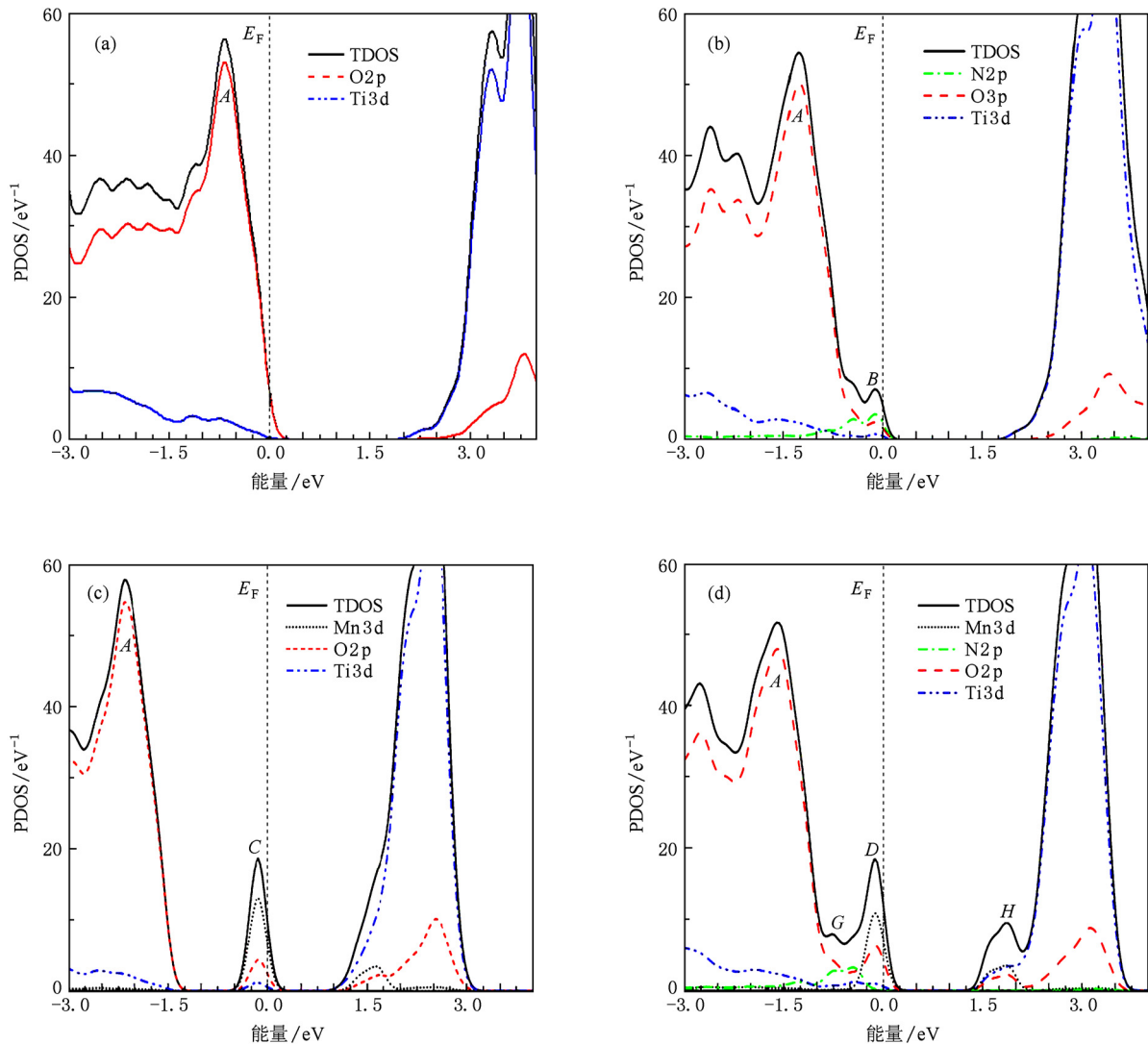


图4 不同离子掺杂体系在禁带附近的 TDOS 和 PDOS (a) 纯 TiO₂^[24], (b) N 掺杂 TiO₂^[24], (c) Mn 掺杂 TiO₂, (d) Mn,N 共掺杂 TiO₂

3.3. 掺杂对 TiO₂ 光学性质的影响

在电子结构计算的基础上,本文采用非极化多晶模型,并由“剪刀算符”对结果进行修正,计算了各体系在波长为 300—800 nm 之间的光吸收谱. 在

所有计算中,根据纯 TiO₂ 的 E_g 的计算值(2.54 eV)与实验值(3.23 eV)之差,将“剪刀算符”设置为 0.69 eV,计算结果如图 5 所示. 纯 TiO₂ 的吸收阈值的计算值为 384 nm. 与纯 TiO₂ 相比,经过 Mn,N 分别单掺杂及共掺杂后,各掺杂体系在可见光区的光

吸收均增大,共掺杂体系尤其突出,这一结果与文献[17,19,42]报道的实验结果相符.产生这一现象的原因是由于离子掺杂后,在TiO₂的价带与导带之间形成了杂质能级,价带上的电子可以激发到杂质能级,然后吸收可见光跃迁到导带.这说明部分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,因而产生较强的可见光吸收^[10].与N单掺杂TiO₂相比,Mn,N共掺杂使TiO₂的禁带宽度更小,导致TiO₂的红移现象更明显.又由于Mn,N共掺杂TiO₂在价带附近电子态密度明显增加,电子从杂质能级跃迁到导带的概率增大,从而提高了太阳能的利用率.在VBM和CBM附近的杂质能级能促进光生电子-空穴对的分离,故可有效地提高TiO₂的光量子效率.

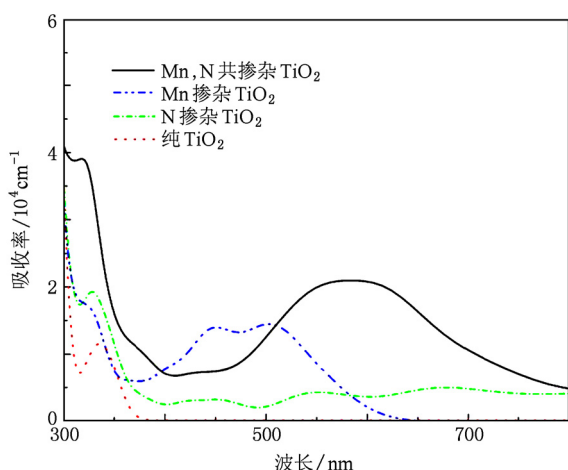


图5 不同离子掺杂TiO₂的吸收光谱

3.4. 掺杂对TiO₂光催化性能的影响

半导体体系的带边相对于标准氢电极的氧化还原电势 E_{NHE} (单位为eV)是衡量其光催化性能的物理量^[20,24,25],能直接反映不同离子掺杂对TiO₂光催化性能的影响.而DFT不能直接计算关于TiO₂这方面的参数.本文采用如下公式并且结合DFT计算半导体体系的氧化还原电势^[24,43]:

$$E_{\text{CB}} = X - E^{\circ} - 0.5E_{\text{g}}, \quad (6)$$

$$E_{\text{VB}} = E_{\text{g}} + E_{\text{CB}},$$

式中 E_{CB} 和 E_{VB} 分别是半导体体系的导带带边的还原电势和价带带边的氧化电势, X 是组成半导体体系各原子电负性的几何平均值, E° 是自由电子以氢为标准时的电势(约为4.5 eV), E_{g} 是采用经过“剪刀算符”修正以后体系的带隙.本文作者^[24]在前期

工作中按照(6)式成功地计算了N,Fe单掺杂及共掺杂TiO₂带边的 E_{NHE} ,并以此分析比较了N,Fe单掺杂及共掺杂对TiO₂光催化性能的影响.根据(6)式计算得到了不同离子掺杂TiO₂带边的 E_{NHE} ,并按 $\lambda \approx 1240/E_{\text{g}}$ 计算半导体体系的光吸收阈值^[44],结果如图6所示.由图6可以看出,在不考虑杂质能级的情况下,Mn,N单掺杂及两者共掺杂TiO₂与纯TiO₂相比较,掺杂后TiO₂导带带边的 E_{CB} 绝对值更大,而价带带边的 E_{VB} 值也得到提高,只是带边 E_{NHE} 的变化是极其微小的.由于H₂O₂,O₃是很强的氧化剂,它们的 E_{VB} 分别是1.77,2.07 eV^[45].在考虑杂质能级的情况下,各掺杂体系的 E_{VB} 值仍然大于H₂O₂和O₃的 E_{VB} 值.这表明Mn,N单掺杂及两者共掺杂TiO₂光催化剂仍然具有很强的氧化还原能力,这个计算结果与文献[19]报道的实验结果相符.又由于Mn,N共掺杂在带隙中形成的杂质能级有效地拓展了TiO₂价带和导带的宽度,进一步减小了带隙能.另外,靠近TiO₂的VBM和CBM的浅受主能级和浅施主能级可以充当光生空穴或者电子有效俘获陷阱,从而使得共掺杂TiO₂可以吸收更多可见光,同时能抑制其光生电子和空穴的复合.Mn,N共掺杂既能使TiO₂具有良好的可见光光催化活性,同时又保持了其优良的氧化还原能力.

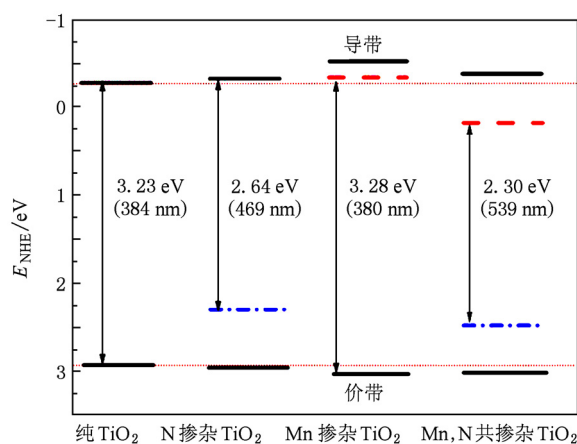


图6 不同离子掺杂TiO₂带边的 E_{NHE} 及其 λ 实线表示TiO₂本身的 E_{NHE} ,点划线表示掺杂TiO₂体系的 E_{CB} ,短划线表示掺杂TiO₂体系的 E_{VB}

4. 结 论

本文采用第一性原理平面波超软赝势方法,系统研究了Mn,N单掺杂及共掺杂对TiO₂的晶体结

构、缺陷形成能、电子结构、光学性质及光催化性能的影响. 研究表明: 由于晶格参数、键长、原子的电荷量发生变化, 掺杂 TiO_2 晶格发生了畸变, 导致晶体中八面体偶极矩增大, 有利于光生电子-空穴对的分离. Mn, N 共掺杂 TiO_2 在 CBM 附近的杂质能级主要是 Mn e_g 态与 Ti t_{2g} 态、O 2p 态杂化形成, 而位于 VBM 附近的杂质能级主要是 O 2p 态与 N 2p 态、Mn t_{2g} 态杂化形成, 在 Fermi 能级附近的杂质能级主要是 Mn e_g 态与 O 2p 态杂化形成, 这些杂质能级有效地提高 TiO_2 对可见光的吸收且能提高 TiO_2 光催化

效率. 缺陷形成能的计算结果表明, 适量 Mn 离子注入到 N 掺杂 TiO_2 晶格中, 减小了 N 掺杂 TiO_2 体系的缺陷形成能, 从而有利于 N 原子在 TiO_2 中的有效掺入, 提高掺杂 TiO_2 的光吸收能力. 根据掺杂 TiO_2 带边的氧化还原势的计算结果可知, 与纯 TiO_2 相比较, Mn, N 共掺杂 TiO_2 仍然具有很强的氧化还原能力. 计算结果与实验结果相符.

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和帮助.

- [1] Arconada N, Castro Y, Durán A 2010 *Appl. Catal. A* **385** 101
- [2] Fujishima A, Zhang X T, Tryk D A 2008 *Surf. Sci. Rep.* **63** (12) 515
- [3] Fujishima A, Zhang X T, Tryk D A 2007 *Int. J. Hydrogen Energy* **32** 2664
- [4] Vougioukalakis G, Stergiopoulos T, Kantonis G, Kontos A, Papadopoulos K, Stublla A, Potvin P, Falaras P 2010 *J. Photochem. Photobiol. A* **214** 22
- [5] Yamashita H, Harada M, Misaka J, Takeuchi M, Ikeue K, Anpo M 2002 *J. Photochem. Photobiol. A* **148** 257
- [6] Yu H Z, Pen 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]
- [7] Yu J X, Fu M, Ji G F, Chen X R 2009 *Chin. Phys. B* **18** 269
- [8] 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]
- [9] Zhu J, Yu J X, Wang Y J, Chen X R, Jing F Q 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2216
- [10] Xu L, Tang C Q, Qian J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2721 (in Chinese) [徐凌、唐超群、钱俊 2010 物理学报 **59** 2721]
- [11] Zhu L, Xie J S, Cui X L, Shen J, Yang X L, Zhang Z J 2010 *Vacuum* **84** 797
- [12] Choi W, Termin A, Hoffmann M R 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 13669
- [13] Liu Y, Wang H Q, Wu Z B 2007 *J. Environ. Sci.* **19** 1505
- [14] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K O, Taga Y 2001 *Science* **293** 269
- [15] Kang I C, Zhang Q W, Yin S, Sato T, Saito F 2008 *Environ. Sci. Technol.* **42** 3622
- [16] Di Valentin C, Finazzi E, Pacchioni G, Selloni A, Livraghi S, Paganini M C, Giamello E 2007 *Chem. Phys.* **339** 44
- [17] Zhang X, Hu Y, Gong Q, Wei C H 2010 *Chem. Ind. Eng. Prog.* **29** 1071 (in Chinese) [张霞、胡芸、龚倩、韦朝海 2010 化工进展 **29** 1071]
- [18] Chen S F, Liu W, Zhang S J, Chen Y H 2010 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **54** 258
- [19] Hu Y, Zhang X, Wei C H 2010 *Res. Chem. Intermed.* **36** 95
- [20] Zhao Z Y, Liu Q J 2008 *J. Phys. D* **41** 025105
- [21] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [22] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [23] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [24] Zhang X J, Gao P, Liu Q J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4930 (in Chinese) [张学军、高攀、柳清菊 2010 物理学报 **59** 4930]
- [25] Gao P, Wu J, Liu Q J, Zhou W F 2010 *Chin. Phys. B* **19** 087103
- [26] Gai Y Q, Li J B, Li A S, Xia J B, Wei S H 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 036402
- [27] 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.: Condens. Matter* **14** 2717
- [28] Long R, Niall J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 132102
- [29] Ma X, Miao L, Bie S W, Jiang J J 2010 *Solid State Commun.* **150** 689
- [30] 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]
- [31] Valentin C D, Pacchioni G, Selloni A 2005 *Chem. Matter* **17** 6656
- [32] Van de Walle C G, Neugebauer J 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3851
- [33] Knauth P, Tutter H L 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 897
- [34] Yang K, Dai Y, Huang B 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 12086
- [35] Zhu W G, Qiu X F, Iancu V, Chen X Q, Pan H, Wang W, Dimitrijevic N M, Rajh T, Meyer H M, Paranthaman M P, Stocks G M, Weitering H H, Gu B H, Eres G, Zhang Z Y 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 226401
- [36] Mulliken R S 1934 *Chem. Phys.* **2** 782
- [37] Mulliken R S 1955 *Chem. Phys.* **23** 1833
- [38] Chen K, Fan G H, Zhang Y, Ding S F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3138 (in Chinese) [陈琨、范广涵、章勇、丁少锋 2008 物理学报 **57** 3138]
- [39] Sato J, Kobayashi H, Inoue Y 2003 *Phys. Chem. B* **107** 7970
- [40] Zhao Z Y, Liu Q J 2008 *Catal. Lett.* **124** 111

- [41] Le L C, Ma X G, Tang H, Wang Y, Li X, Jiang J J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1314 (in Chinese) [乐伶俐、马新国、唐豪、王扬、李翔、江建军 2010 物理学报 **59** 1314]
- [42] Okato T, Sakano T, Obara M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 115124
- [43] Kim Y I, Atherton S J, Brigham E S, Mallouk T E 1993 *Phys. Chem.* **97** 11802
- [44] Yu H F, Zhang Z W, Hu F C 2008 *J. Alloys Compd.* **465** 484
- [45] Tang J W, Ye J H 2005 *Chem. Phys. Lett.* **410** 104

Effects of Mn and N codoping on microstructure and performance of anatase TiO₂ *

Zhang Xue-Jun¹⁾²⁾ Liu Qing-Ju^{2)†} Deng Shu-Guang¹⁾ Chen Juan³⁾ Gao Pan²⁾

1) (Department of Physics and Electron Information Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China)

2) (Key Laboratory of Nanomaterials and Nanotechnology of Yunnan Province, College of Physics Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China)

3) (Department of Information Engineering, Hunan Vocational and Technical College of Engineering, Changsha 410151, China)

(Received 12 October 2010; revised manuscript received 18 March 2011)

Abstract

The effects of Mn and N codoping on the crystal structure, defect formation energy, electronic structure, optical property and redox ability of anatase TiO₂ are investigated by first-principles calculations of plane-wave ultrasoft pseudopotential. The calculation results show that the octahedral dipole moment of anatase TiO₂ increases due to its lattice distortion after Mn, N codoping, which is favorable for effective separation of photogenerated electron-hole pairs. Some impurity bands appear in the band gap, which leads to the red-shift of optical absorption edge and to the increase in coefficient of light absorption, thereby facilitating the enhancement of the photocatalytic efficiency. If the impurity band is not taken into account, the band edge redox potential of codoped TiO₂ is only slightly changed compared with that of pure TiO₂. All of these results can explain the better photocatalytic performances of Mn, N codoped anatase TiO₂ under visible-light irradiation.

Keywords: anatase TiO₂, first-principles, Mn and N codoping, photocatalytic performances

PACS: 71.15Mb, 71.55.-i, 78.20.-e

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50862009, 51062017).

† Corresponding author. E-mail: qjliu@yun.edu.cn