

金属和非金属共掺杂锐钛矿相 TiO_2 的第一性原理计算

彭丽萍¹⁾²⁾ 夏正才^{3)†} 杨昌权²⁾

1) (华中科技大学物理学院, 武汉, 430074)

2) (湖北黄冈师范学院物理科学与技术学院, 黄冈, 438000)

3) (华中科技大学国家脉冲强磁场中心, 武汉, 430074)

(2011年9月19日收到; 2011年11月10日收到修改稿)

本文运用第一性原理的计算方法, 以 C/TM 和 N/TM 共掺杂 (碳与过渡金属共掺杂和氮与过渡金属共掺杂) TiO_2 为例, 分别计算了它们共掺杂 TiO_2 的束缚能、能带结构和态密度等, 通过对双掺杂结构的束缚能计算, 发现非金属和金属杂质有团聚成键的趋势, 其正的束缚能说明了掺杂原子与周围的原子成键, 因成键作用减少的体系能量高于因几何畸变带来的应力能. 在对 N/V 和 C/Cr 共掺杂能带结构和分子成键的详细分析中, 发现非金属和金属共掺杂 TiO_2 , 要使掺杂后 TiO_2 的光吸收边红移较大, 光催化性能较好, 就要符合金属和非金属共掺杂协同机制, 即掺杂后在导带下方和价带上方分别出现由金属 3d 和非金属 2p 态提供的杂质能级.

关键词: TiO_2 , 共掺杂, 能带结构, 缺陷形成能

PACS: 71.55.-i, 71.15.Mb, 71.20.Nr, 78.20.-e

1 引言

TiO_2 由于具有良好的电^[1,2]、磁^[3]、光催化^[4]和电学性质^[5], 在过去的几十年里被广泛研究; 同时, TiO_2 在实际技术中也得到了广泛应用, 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 的光催化性质开始受到越来越多的注意, 从此, TiO_2 持续在光催化领域占据很重要的地位.

常温常压下 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金红石相 TiO_2 表面的 O_2 俘获, 从而加速导带电子与价带空穴及 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. 但是锐钛矿相 TiO_2 是一种宽禁带半导体, 仅对紫外波段的光响应, 所以科研人员希望通过掺杂对 TiO_2 进行改性, 以提高 TiO_2 的光响应范围. 在过去的几年中对 TiO_2 单掺杂的报道很多, 如 B, N, F, S, C^[8-12] 等非金属元素掺杂都能使 TiO_2 光学吸收边红移, 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 离子进入晶格. 金属元素单掺杂 TiO_2 的报道也很多^[13-16], 一般是以阳离子的形式替代 Ti 掺杂, 而且也表现出很好的光催化活性.

† E-mail: xuling188@gmail.com

最近几年,部分实验人员开展了 TiO_2 共掺杂方面的研究,实验结果表明^[17-21],共掺杂 TiO_2 后材料的光吸收和光催化性能得到很大提高.尤其是非金属和金属共掺杂^[22-24],通过两种杂质原子在 TiO_2 中的不同作用来研究对 TiO_2 光催化活性效果更为明显.但是目前的研究,实验上还停留在实验方法的建立,如:如何扩展 TiO_2 的光响应范围和提高光催化活性以及降解效率等宏观效果方面;理论上仅仅对双元素共掺杂 TiO_2 的晶体结构、能带结构、态密度、缺陷形成能等做以简单的计算,关于双元素共同掺杂的相互影响的机理报导还不是很多,理论上更是缺乏一个系统全面有效的双掺杂指导方法.因此,本文运用第一性原理的计算方法,计算了多组共掺杂体系的束缚能、电子结构和态密度,分析了费米能级附近杂质能级的位置,探讨了共掺杂对光催化性能的影响,并在此基础上总结出了双元素共掺杂 TiO_2 的协同效应机理.

2 物理方法和模型结构

本文计算采用了基于密度泛函理论 (DFT) 的平面波超软赝势方法^[25].对锐钛矿相 TiO_2 计算过程中,交换关联能采用广义梯度近似 (GGA) 中 PW91 方法^[26].该方法计算出的 TiO_2 几何结构参数比 PBE 和 RPBE 方案更接近实验值^[27].自洽场运算中,应用了 Pulay 密度混合法,自洽精度设为每个原子能量收敛至 2.0×10^{-6} eV,原子受力不超过 0.1 eV/nm.在对模型结构优化中,采用了 BFGS 算法,每个原子能量收敛至 2.0×10^{-5} eV 以内.第一布里渊区按 $5 \times 5 \times 3$ 进行分格,截断能选取为 380 eV.

在模型结构建立时,选取 Ti 和 O 共 48 个原子建立了一个 $2 \times 2 \times 1$ 金属和非金属离子共掺杂超晶胞模型,即用过渡金属离子取代 Ti 位和用非金属离子取代 O 位.这里考虑了两个系列的共掺杂:氮与过渡金属共掺杂和碳与过渡金属共掺杂,即 N/V, N/Cr, N/Mn, N/Fe, N/Co, N/Ni, N/Nb, N/Ta 和 C/Cr, C/Mo, C/W.而且这里为了计算两个掺杂离子的缺陷束缚能,金属离子和非金属同时取代了最近邻的 Ti 位和 O 位.对于最近邻原子的替位,根据两种杂质原子在晶格中的相对位置,可以分为如图 1 所示的两种掺杂方式:横向和纵向掺杂.

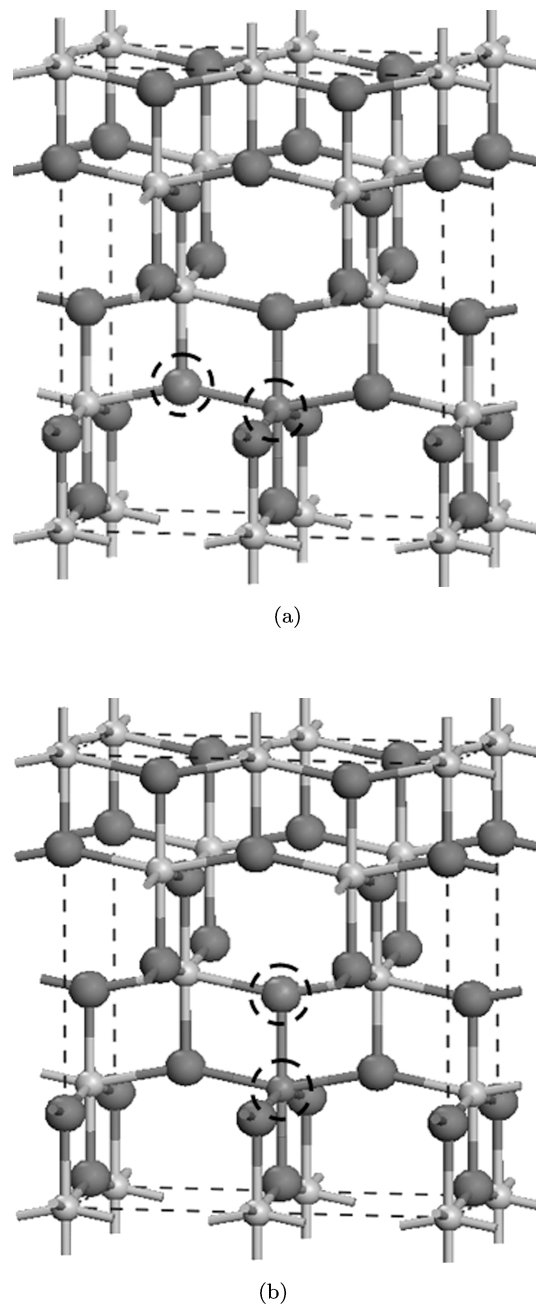


图1 两种不同最近邻的共掺杂模型 (a) 横向掺杂, (b) 纵向掺杂

3 计算结果和分析

3.1 共掺杂的束缚能

首先对共掺杂 TiO_2 模型进行几何结构优化,发现金属和非金属共掺杂 TiO_2 对几何结构的影响程度不同,掺杂后体系的稳定性也发生了较大变化.为了比较掺杂后材料结构的稳定性,计算了 TiO_2

中杂质的束缚能. 束缚能定义为

$$E_b = E_T(M_{Ti}) + E_T(N_O) - E_T(M_{Ti} + N_O) - E_T(TiO_2), \quad (1)$$

其中 $E_T(M_{Ti})$ 为金属原子取代 Ti 位后体系总能, $E_T(N_O)$ 为 N 原子取代 O 原子后体系的总能, $E_T(M_{Ti} + N_O)$ 为金属原子取代 Ti 原子和 N 原子取代 O 原子后体系的总能, $E_T(TiO_2)$ 为纯 TiO_2 体系的总能. 当两个共掺杂缺陷出现在材料中的时候, 正的束缚能 E_b 表明缺陷会趋向彼此成键, 形成缺陷对. 在计算共掺杂体系的束缚能时, 我们同时也考虑了分子间的自旋极化作用, 计算缺陷束缚能时

我们取 $ISPIN = 2$, 表 1 展示的是考虑自旋极化作用后得到的掺杂体系磁矩, 它和实验结果^[28] 比较接近.

从表 1 可以看出掺杂体系不同, 他们的自旋磁矩是不一样的, Fe, Co, Ni 三种原子与 N 原子掺杂体系明显表现出较强的磁性. 从杂质的束缚能上也能体现该特性, 杂质束缚能如图 2 所示. 可以看出, 在所有考虑的模型中, 共掺杂缺陷对的束缚能均为正, 这表明了与孤立的缺陷相比, 共掺杂缺陷对结构相更稳定, 这主要归因于共掺杂后的杂质离子在库仑作用下有团聚成键的趋势. 这也表明了共掺杂有利于提高杂质缺陷的溶解度.

表 1 考虑分子间的自旋极化后掺杂体系的磁矩 (单位: μ_B)

N+V	N+Cr	N+Mn	N+Fe	N+Co	N+Ni	N+Nb	N+Ta	C+Cr	C+Mo	C+W
4.823	4.615	4.404	4.117	3.095	1.96	4.331	4.44	5.906	6.074	5.671

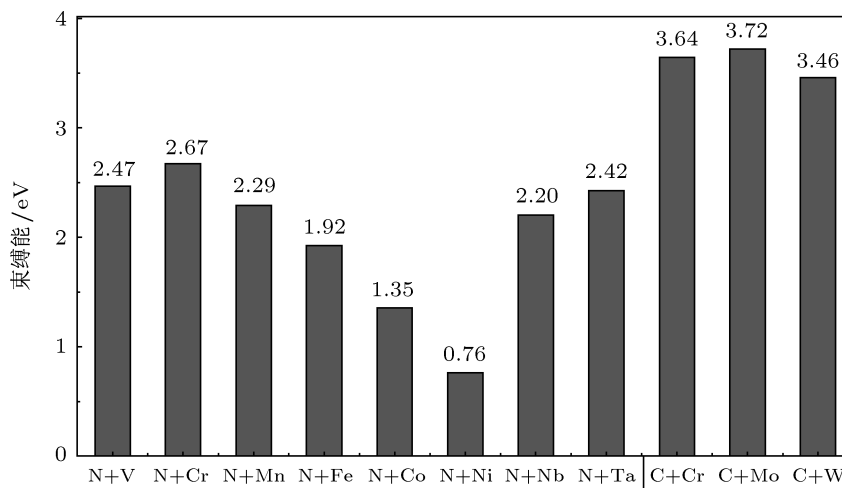


图 2 非金属与金属离子共掺杂的束缚能

在 N 与金属共掺杂体系中, N/Cr 有较高的束缚能, 达到 2.67 eV; 而 N/Ni 共掺杂有最低的束缚能, 为 0.76 eV, 这主要是因为 N 离子与金属离子的库仑束缚作用强弱有关. 随着金属离子性的增强, N 离子与金属离子的共价作用减弱, 而库仑束缚能也减低. 在 C 与金属共掺杂体系中, 缺陷对的束缚能相对较高, 而且明显高于 N 离子与金属离子的束缚

能. 这主要是因为 C 的电负性低于 N 的电负性, 使缺陷对的共价作用更强, 形成缺陷对后其库仑束缚能更高. 总之, 正的束缚能表明了共掺杂的杂质离子会自发团聚形成稳定的缺陷对结构. 考虑最近邻原子的替位, 根据表 2 知, 横向掺杂方式得到的收敛后总能要更低, 说明横向掺杂方式更有利于掺杂后系统的稳定, 所以在本章的最近邻共掺杂模型中

都采用横向掺杂方式.

表 2 两种掺杂方式系统的总能(单位: eV), 以横向掺杂体系为能量参考零点

掺杂方式	平面波赝势		双极化轨道基组	
	V/N	C/Cr	N/Nb	C/Mo
横向掺杂	0	0	0	0
纵向掺杂	0.151	0.124	0.306	0.210

3.2 共掺杂的电子结构

图 3 为非金属与金属离子共掺杂 TiO₂ 体系的能带结构和态密度图. 可以看出, 共掺杂 TiO₂ 与分别单掺杂 TiO₂ 的能带图和态密度图明显不同, 主要表现在杂质能级在带隙中的位置发生了很大改变. 对于 N 与金属共掺杂体系, 可以发现 N/V, N/Nb 和 N/Ta 的能带结构非常相似, 即在价带顶上方附近出现一条由 N 2p 态提供的受主能级, 而过渡金属杂质的 3d 能级上移, 位于导带内. 而 N/Cr 共掺杂仅使导带下方 0.3 eV 附近出现 Cr 3d 态. 对于 N/Mn, N/Fe, N/Co, N/Ni 共掺杂, 在带隙中均出现了多条杂质能级. 而对于 C 与金属共掺杂体系, 可以发现其共同特点是在价带顶上方附近出现主要由 C 2p 态提供的三条杂质能级. 值得注意的是 C/Cr 共掺杂还会在导带底出现由 Cr 3d 提供的杂质能级, 而 C/Mo 和 C/W 共掺杂并没有在导带底出现杂质

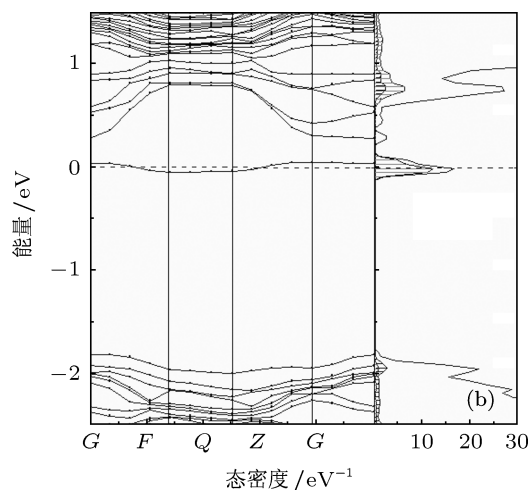
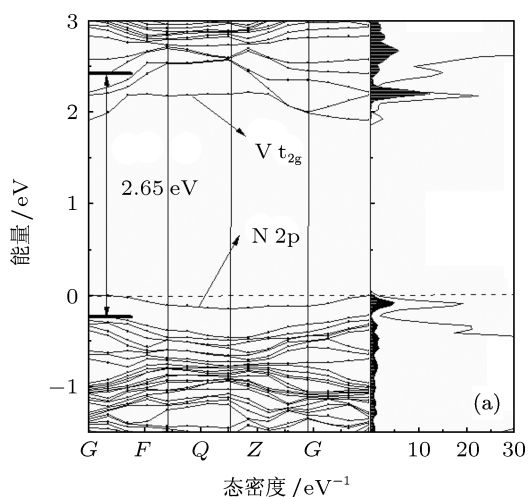
能级. 对比文献 [29,30] 和图 3(a)—(k), 这些杂质能级对 TiO₂ 光催化性质影响可以总结为

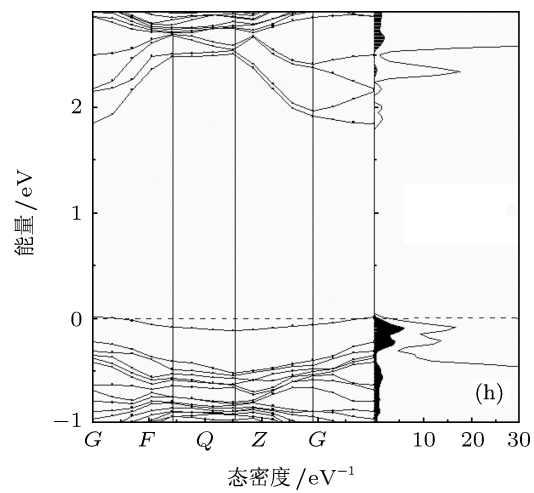
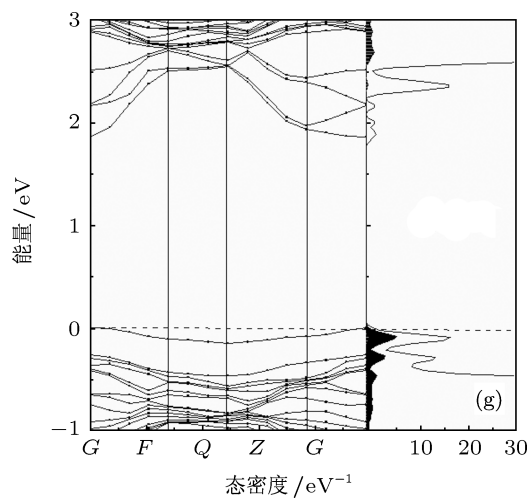
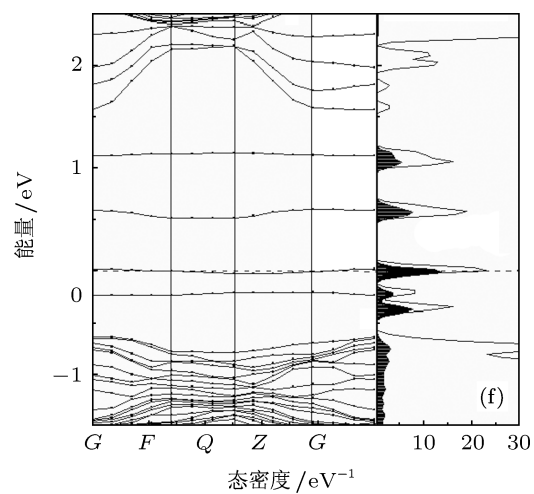
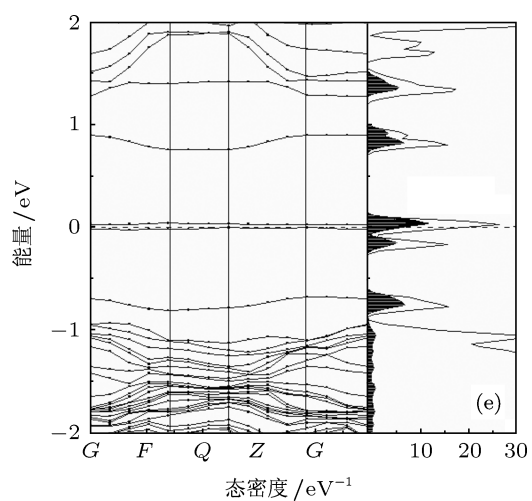
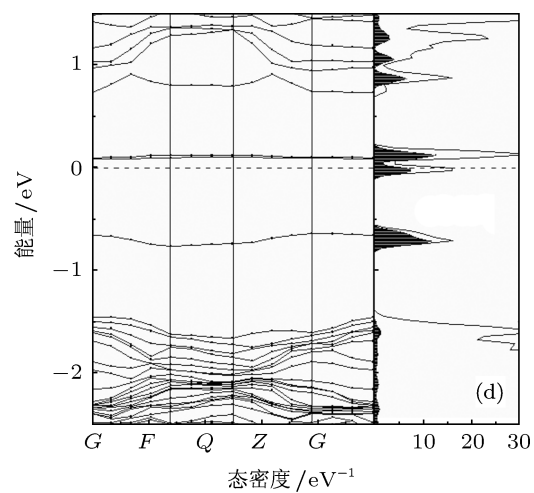
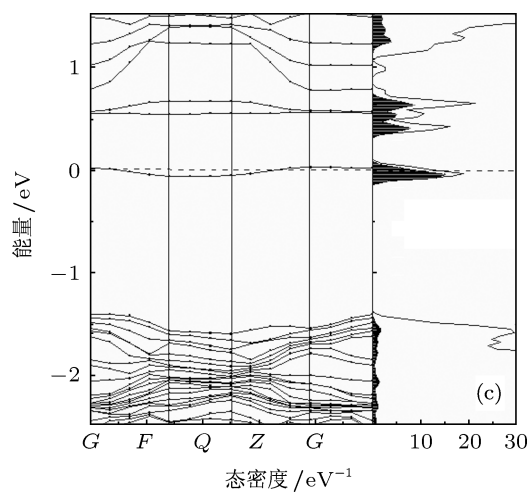
1) 在导带下方和价带顶上方分别出现由金属 3d 和非金属 2p 态提供的杂质能级, 如 N/V 和 C/Cr 共掺杂. 一方面杂质能级的出现降低了电子跃迁需要的光子能量, 使光谱吸收范围红移, 而且由于共掺杂后的电子自补偿作用, 费米能级刚好位于非金属 2p 杂质能级的上方, 该杂质能级处于满填充状态, 可以有效减少电子和空穴的复合, 有利于量子产率的提高.

2) 仅在导带下方附近出现杂质能级, 这主要是由过渡金属的 3d 态提供, 如 N/Cr 共掺杂. 这种共掺杂体系的能带结构与金属单掺杂时相比, 有两点值得注意: ① 非金属的引入使过渡金属的 3d 态有较大幅度的上移动; ② 费米能级刚好穿过最低的杂质能级, 说明该能级处于半填充状态, 容易成为电子的俘获中心.

3) 仅在价带顶上方附近出现杂质能级, 主要由掺杂非金属元素的 2p 态提供, 如 N/Nb, N/Ta, C/Mo 和 C/W 共掺杂. 这几种共掺杂突出的特点是费米能级刚好处于杂质能级上方, 即这些受主杂质能级得到电荷补偿, 使杂质能级处于满填充状态, 这有利于抑制电子和空穴在杂质能级上的复合.

4) 在带隙中央出现非金属和金属杂质提供的能级, 如 N/Mn, N/Fe, N/Co, N/Ni 共掺杂. 这些深施主或者深受主杂质能级的出现容易成为电子和空穴的复合中心.





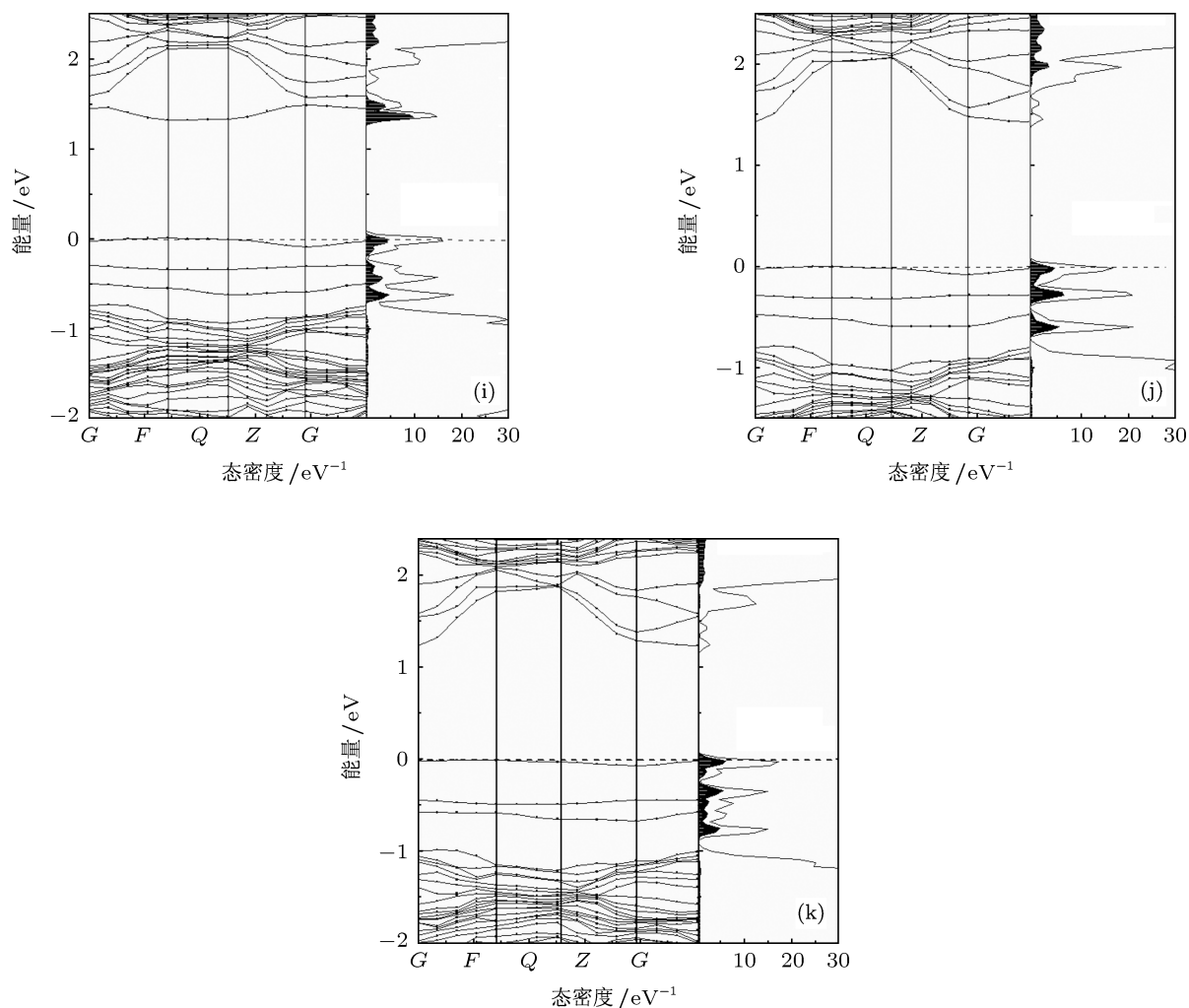


图3 非金属与金属离子共掺杂 TiO_2 体系的能带结构和态密度图 (红色阴影代表金属 3d 轨道上的电子组成的态密度, 黑色阴影代表非金属 2p 轨道上的电子组成的态密度) (a) N/V; (b) N/Cr; (c) N/Mn; (d) N/Fe; (e) N/Co; (f) N/Ni; (g) N/Nb; (h) N/Ta; (i) C/Cr; (j) C/Mo; (k) C/W

3.3 共掺杂的协同效应研究

从上面共掺杂 TiO_2 的能带结构和态密度中, 我们发现非金属和金属共掺杂可以很大程度改变 TiO_2 材料在费米能级附近的电子结构. 因此, 我们可以预测 N/V, C/Cr 共掺杂体系可能有较强的光催化活性. 它们掺杂后在导带下方和价带上方分别出现由金属 3d 和非金属 2p 态提供的杂质能级. 一方面杂质能级的出现降低了电子跃迁需要的光子能量, 使光谱吸收范围红移, 另一方面由于共掺杂后的电子自补偿作用, 费米能级刚好位于非金属 2p 杂质能级的上方, 该杂质能级处于满填充状态, 可以有效减少电子和空穴的复合, 有利于量子产率的提高. 为了深入探讨 TiO_2 共掺杂中掺杂离

子的协同作用, 我们以 N/V 和 C/Cr 为例, 对它们的能带结构进行了更为细致的研究, 从总找出 TiO_2 共掺杂协同效应机理.

从图 3(a)N/V 共掺杂的能带结构图和态密度图可以看出, V 与 N 成键使带隙增加, V 3d 和 N 2p 能级分别在导带底和价带顶表现出较强的局域性, 即掺杂的扩散态收缩; 另一方面, V 与 N 间强的成键作用导致 Ti—O 的成键作用减弱, 以至于 O 2p 和 Ti 3d 能级分裂减弱, 能带展宽减小, 带隙增加. 进一步说明了 V 和 N 双掺杂 TiO_2 时, V 和 N 的相互作用对能带的调制有很大影响. V—N 的共价作用使杂质能级的位置发生了很大变化, 主要表现在 V 的杂质能级向上移动, 与 Ti 3d 能级有更大的重叠, 而 N 2p 能级出现下移. V—N 键长仅仅

为 0.1659 nm, 它们受到周围 Ti 和 O 的晶体场作用减弱而使能级分裂减弱, 最终使能级收缩而出现杂质能级移动. 在价带顶和导带底附近均出现了杂质能级, 不仅可以有效减少电子跃迁所需要的光子能量, 而且出现 V 3d t_{2g} 杂质能级上的一个电子转移至 N 2p 杂质能级上, 使该杂质能级刚好被电子填满, 使费米能级刚好位于 N 2p 能级上方. 可以理解为导带下方方的施主杂质能级上的一个电子刚好补偿价带顶上方的受主杂质能级上的一个空穴, 使掺杂后的 TiO_2 材料表现出显著的半导体特征, 这将分别成为电子或者空穴的捕获中心, 减少电子和空穴的复合, 提高量子产率. 图 4 具体的反映了 N/V 共掺杂 TiO_2 能级的协同作用.

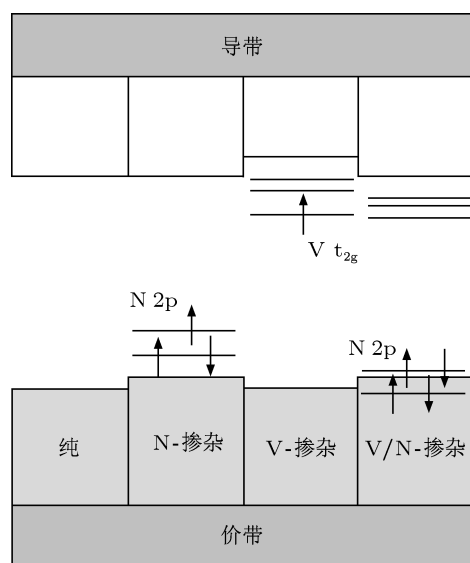


图 4 N/V 共掺杂 TiO_2 的协同效应原理图

同样, 从图 3(b) C/Cr 共掺杂的能带结构图和态密度图可以看出, C/Cr 共掺杂 TiO_2 也使价带顶和导带底附近均出现了杂质能级. 与 N/V 共掺杂相比, 一方面 C/Cr 共掺杂后带隙要小 0.23 eV, 约

为 2.33 eV; 另一方面, 这些价带顶和导带底附近的杂质能级位置相对较深. 由此可见, C/Cr 共掺杂 TiO_2 使电子跃迁所需的光子能量较低, 使光吸收谱有较大红移. 而且从图中可以看出导带下方方的 Cr 施主杂质能级上的两个电子刚好补偿价带顶上方的 C 受主杂质能级上的两个空穴, 使费米能级刚好位于 C 2p 最高杂质能级的上方. 这种电荷补偿作用将大大减少电子和空穴的复合, 有利于光催化反应中量子产率的提高.

所以对非金属和金属共掺杂 TiO_2 , 要使掺杂后 TiO_2 的光吸收边红移较大, 光催化性能较好, 就要符合金属和非金属共掺杂协同机理, 即掺杂后在导带下方和价带顶上方分别出现由金属 3d 和非金属 2p 态提供的杂质能级.

4 结论

我们运用第一性原理, 以 C/TM 和 N/TM(碳与过渡金属共掺杂和氮与过渡金属共掺杂) 共掺杂 TiO_2 为例, 研究了金属和非金属共掺杂对 TiO_2 光吸收边的影响, 从而预测其光催化性能. 通过对双掺杂结构的束缚能计算, 发现非金属和金属杂质有团聚成键的趋势, 其正的束缚能说明了掺杂原子与周围的原子成键, 其成键作用减少的体系能量高于因几何畸变带来的应力能, 表明金属掺杂有利于非金属的浓度增大, 这能扩大 TiO_2 的光吸收边, 使得 TiO_2 的光吸收边向可见光方向发生红移, 对 TiO_2 的光催化性能是有利的. 并以 N/V 和 C/Cr 为例, 从能带结构和分子成键角度, 研究了金属和非金属共掺杂的协同效应, 对非金属和金属共掺杂 TiO_2 , 要使掺杂后 TiO_2 的光吸收边红移较大, 光催化性能较好, 就要符合金属和非金属共掺杂协同机理, 即掺杂后在导带下方和价带顶上方分别出现由金属 3d 和非金属 2p 态提供的杂质能级.

- [1] Yan M F, Rhodes W W, edited by Leamy H J, Pike G E, Seager C H 1981 *North-Holland* New York
- [2] Reintjes J, Schultz M B 1968 *J. Appl. Phys.* **39** 5254
- [3] Goodenough J B, Longo J M 1970 *Springer-Verlag* (Berlin)
- [4] Byrne J A, Eggins B R, Brown N M D, 1998 *Appl. Catal. B* **17** 25
- [5] Wang P, Grätzel M 2003 *Nat. Mater.* **21** 402

- [6] Ding Y W, Fan C Z 2001 *Mod. Chem. Indu.* **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] Wu T, Liu G, Zhao J 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 5845
- [9] Sato S 1986 *Chem. Phys. Lett.* **123** 126
- [10] Khan S U M 2002 *Science* **297** 2243

- [11] Xie Y B, Yuan C W, Li X Z 2005 *Colloids. Surf. A* **252** 87
 [12] Umebayashi T, Yamaki T, Tanaka S 2003 *Chem. Lett.* **32** 330
 [13] Yang Y, Li X J, Chen J T 2004 *J. Photochem. and Photobiol.* **163** 517
 [14] Choi W, Termin A, Hoffmann M R 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 13669
 [15] Jeffrey C S, Chen C H 2004 *J. Photochem. and Photobiol.* **163** 509
 [16] Osorio-Guillén J, Lany S, Zunger A 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 036601
 [17] Hideki K, Akihiko K 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 5029
 [18] Yuan Z H, Jia J H, Zhang L D 2002 *Mater. Chem. Phys.* **73** 323
 [19] Luo H M, Takata T, Lee Y G 2004 *Chem. Mater.* **16** 846
 [20] Maeda K, Shimodaira Y, Lee B 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 18264
 [21] Teruhisa O, Toshiki T, Maki T 2004 *Catal. Lett.* **98** 255
 [22] Li J G, Yang X J, Ishigaki T 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 14611
 [23] Zhao W, Ma W H, Zhao J C 2004 *J. A. Chem. Soc.* **126** 4782
 [24] Ozaki H, Iwamoto S, Inoue M 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 17061
 [25] Connétable D, Thomas O 2009 *Phys. Rev. B* **79** 094101
 [26] Savini G, Ferrari A C, Feliciano G 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 037002
 [27] Burdett J K, Hughbanks T, Miller G J 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 3639
 [28] Coey J M D 2006 *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **10** 83
 [29] 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]
 [30] 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]

First-principles calculation of metal and nonmetal codoped anatase TiO₂

Peng Li-Ping¹⁾²⁾ Xia Zheng-Cai^{3)†} Yang Chang-Quan²⁾

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

2) (School of Physical Science and Technology, Huanggang Normal University, Huanggang 438000, China)

3) (National High Magnetic Field Center, Huazhong University Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(Received 19 September 2011; revised manuscript received 10 November 2011)

Abstract

We present a first-principles calculation study of metal and nonmetal codoped anatase TiO₂. We mainly investigate C/TM and N/TM (carbon and metal codoped, nitrogen and metal codoped) codoped TiO₂, are calculate their bound energies, energy band structures and densities of states. We find that impurities of metal and the nonmetal have an aggregate tendency by calculating the bound energy of codoping structure. Positive bound energy show that the doping atom and the peripheral atom will combine into a bond, the bonding-effect-produced system energy is higher than the geometric-distortion-effect produced stress energy. We analyze the energy band structure and bonding of N/V and C/Cr-codoped TiO₂, and further find if we want to extend TiO₂ light absorb edge and improve TiO₂ photocatalysis properties by metal and nonmetal codoped TiO₂, we should make codoping by the codoped joint method, namely, on the bottom of the conduction band and on the top of valence band can arise impurity energy levels contributed by metal 3d and nonmetal 2p orbits respectively

Keywords: titanium dioxide, codoped, energy band structure, density of state

PACS: 71.55.-i, 71.15.Mb, 71.20.Nr, 78.20.-e

† E-mail: xuling188@gmail.com