

碳-锌共掺杂锐钛矿相 TiO_2 电子结构与光学性质的第一性原理研究*

王寅 冯庆[†] 王渭华 岳远霞

(重庆师范大学光学工程重点实验室, 重庆 400047)

(2012年2月15日收到; 2012年5月8日收到修改稿)

近年来的理论和实验研究表明, 通过不同离子共掺杂 TiO_2 是减小其禁带宽度的一种有效方法. 本文采用基于第一性原理的平面波超软赝势方法研究了 C 和 Zn 共掺杂 TiO_2 的能带结构、态密度和光学性质. 计算结果表明 C-Zn 共掺杂导致导带相对 Fermi 能级发生了明显的下降, 同时在 TiO_2 的导带下方与价带上方形成了新的杂质能级, 使 TiO_2 的禁带宽度变小, TiO_2 的光学吸收带边产生红移. 杂质能级可以降低光激发产生的电子-空穴对的复合概率, 提高 TiO_2 的光催化效率. 此外, 掺杂后 TiO_2 在可见光区的吸收系数有明显增加, 能量损失也明显减小.

关键词: 第一性原理, C-Zn 共掺杂, 电子结构, 光学性质

PACS: 31.15.A-, 71.15.Dx, 71.15.Mb, 71.15.-m

1 引言

锐钛矿相 TiO_2 是一种宽禁带半导体, 在过去几十年被广泛研究. 近年来, 由于其具有良好的光、电、磁和电化学性能, 在光电材料^[1,2]、光催化^[3,4]以及太阳能电池^[5]等领域得到了广泛的理论和实验研究. 然而, 由于纯的锐钛矿结构 TiO_2 具有较宽的禁带宽度(约 3.23 eV), 只能被紫外波段的光激发, 对太阳能利用率很低^[6]; 同时由于其产生的光生载流子的复合率较高, 导致光量子效率低. 因此, 有效改善其活性, 使其良好的性能可以在可见光照射下发挥出来就具有极其重要的意义. 目前最主要的改善方式是掺杂, 使其产生杂质能级, 使价带中的电子能够吸收能量较小的光子, 首先跃迁到能量相对较低的杂质能级, 然后再次跃迁至导带, 这样就可降低受激发所需要的入射光子能量, 从而改善 TiO_2 的光催化活性.

最近的研究表明, 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. Khan 等^[7]为实现 C 掺杂 TiO_2 , 直接将 Ti

在天然气上煅烧热分解并成功获得了 C 掺杂的锐钛矿 TiO_2 , 提高了光化学转化效率和可见光的光催化性能. Irie 等^[8]用直接加热氧化 TiC 粉末来实现锐钛矿 TiO_2 的碳掺杂, 同样显示出对可见光较好的光催化活性. 梁宏等^[9]用 MEVVA 源粒子束技术在 TiO_2 纳米管上进行 Zn 离子的掺杂注入, 大幅提高了 TiO_2 纳米管阵列在可见光区域的光电响应能力, 与理论计算结果相符合. 徐凌等^[10]也进行了单一的 C 掺杂锐钛矿 TiO_2 吸收光谱的理论计算, 然而碳锌共掺杂锐钛矿相 TiO_2 在理论计算上缺乏解释. 因此, 本文运用基于密度泛函理论的平面波超软赝势的第一性原理方法, 对 C 掺杂、Zn 掺杂以及 C-Zn 共掺杂 TiO_2 做理论研究. 其中在 C-Zn 共掺杂 TiO_2 的研究中, C 原子以 C^{2-} 的形式取代阴离子 O^{2-} 的位置. 本文旨在通过对 C 掺杂, Zn 掺杂以及 C-Zn 共掺杂后的超晶胞进行对比, 从理论上分析 C-Zn 掺杂情况下所呈现的电子结构和光学性质.

2 模型构建与计算方法

锐钛矿相 TiO_2 的晶体结构属于四方晶系, 空

* 国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 61106129)资助的课题.

[†] E-mail: fengq_126@163.com

间群为 $I4_1/amd$. 一个正格矢晶胞中含有 4 个 Ti 原子, 8 个 O 原子. 考虑到计算机的计算能力以及和实际情况的符合程度, 本文构造了由 2 个原胞构成的 $(2 \times 1 \times 1)$ 超晶胞模型, 如图 1(a) 所示, 其中晶体结构式为 Ti_8O_{16} (由于晶体对称周期性, 顶角原子算 $1/8$ 个, 棱上原子算 $1/4$ 个, 面上原子算 $1/2$ 个).

分别构建 C 掺杂、Zn 掺杂、C-Zn 共掺杂 TiO_2 的 $(2 \times 1 \times 1)$ 超晶胞模型. 在 C 掺杂中, 一个 O 原子被 C 原子替代 (如图 1(b)); 在 Zn 掺杂中, 一个 Ti 原子被 Zn 原子替代 (如图 1(c)); 在 C-Zn 共掺杂中, 其中一个 O 原子被 C 原子替代, 一个 Ti 原子被 Zn 原子替代, C 原子的质量百分比为 1.88%, Zn 原子的质量百分比为 10.23% (如图 1(d)).

本文计算是采用基于密度泛函理论的 MedeA 中的 VASP^[11] 模块完成的. 为尽量减少平面波基个数, 用超软赝势来描述电子与离子之间的相互作用. 电子间相互作用的交换关联能采用广义梯度近似 (GGA) 中的 PBESOL. 在倒易的 k 空间中, 平面波截断能选取为 340 eV, 第一布里渊区的积分计算使用 Monkhorst-Pack 方案选择 $3 \times 5 \times 2$ 的分格. 本文分别对纯锐钛矿 TiO_2 , C 掺杂, Zn 掺杂以及 C-Zn 共掺杂 TiO_2 的晶体模型进行结构优化, 结构优化的收敛精度为 2×10^{-5} eV, 每个原子最大受力不大于 0.03 eV/nm, 内应力不大于 0.05 GPa. 最后计算得到晶体模型的电子结构以及光学性质. 参与计算的价态电子为 O $2s^2 2p^4$, C $2s^2 2p^2$, Ti $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$, Zn $3d^{10} 4s^2$.

3 计算结果与讨论

3.1 计算结果的优化

锐钛矿 TiO_2 的原胞中 O 的位置只与一个内部坐标 u 有关, 两种原子的坐标分别为 Ti(0, 0, 0) 和 O(0, 0, u). 为了获得 TiO_2 的基态晶格参量, 确定晶格常数 a 和 c , 应先计算晶胞总能量, 按照能量最小原理得到 a 和 c , 然后采用同样方法得到 u .

先对纯锐钛矿相 TiO_2 晶胞进行结构优化计算, 得到其晶格常数和电子结构. 其优化后晶格常数与文献报道的实验值^[12]、理论值^[13] 的比较如表 1 所示. 采用 GGA 中的 PBESOL 方案, 该方法优化后的晶胞参数为 $a = 0.3766$ nm, $c = 0.9478$ nm, $u = 0.207$, 与其他近似方案相比, 采用该近似方案的误差最小, 分别为 0.42%, 0.25%, 0.48%, 与其他泛函方案相比误差最小, 因此该方案是适合的.

纯锐钛矿相 TiO_2 的能带结构如图 2(a) 所示, 计算得到的最小带隙为 2.14 eV, 小于实验值 3.23 eV, 但与 Asahi 等^[13] 的计算结果 (2.0 eV) 相比, 更接近于实验值. 目前半导体禁带宽度的计算结果与实验结果存在不同程度的偏差, 对此研究者已进行了讨论^[14,15]: 这是由于密度泛函理论本身的缺陷造成的, 即交换关联能只计入了某处附近的电荷密度对其的影响, 不能完全描述真实的多电子相互作用能, 从而使计算得到的带隙比实验值小, 需要修正, 修正值为 1.09 eV.

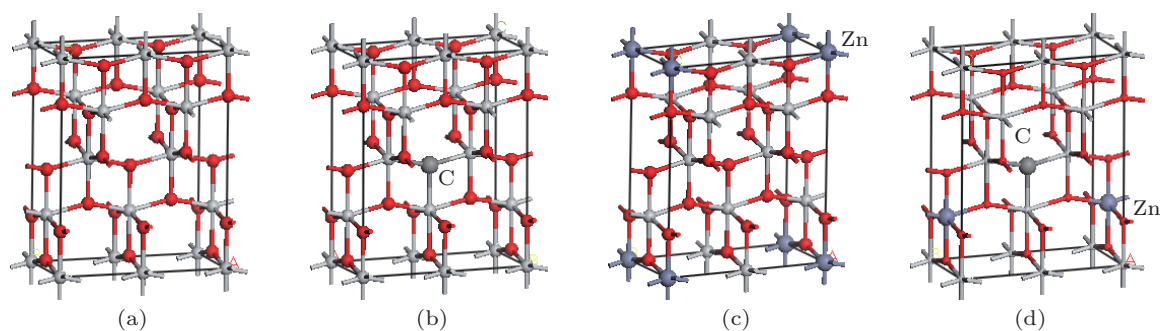


图 1 纯锐钛矿 TiO_2 及其掺杂后的超晶胞模型 (a) TiO_2 ; (b) TiC_yO_{2-y} ; (c) $Ti_{1-x}Zn_xO_2$ (d) $Ti_{1-x}Zn_xC_yO_{2-y}$

表 1 结构优化后锐钛矿 TiO_2 的晶格常数与实验值, 理论值对比

| | 实验值 | 理论值 | | 本文 | |
|---------------|--------|--------|-------|--------|-------|
| | | 结果 | 偏差/% | 结果 | 偏差/% |
| a/nm | 0.3782 | 0.3692 | -2.37 | 0.3766 | -0.42 |
| c/nm | 0.9502 | 0.9471 | -0.33 | 0.9478 | -0.25 |
| c/a | 2.512 | 2.566 | 2.14 | 2.517 | 0.20 |
| u | 0.208 | 0.206 | -0.96 | 0.207 | -0.48 |

3.2 掺杂后锐钛矿 TiO_2 的能带结构和态密度

计算得到的各掺杂体系的能带结构如图 2 所示. 将 Fermi 能级作为能量零点, 由于杂质能级的出现, 使得费米能级作为电子的最高占据能级发生上移, 若排除杂质的影响, 掺杂前后的带隙的宽度有所改变, 但是改变并不大, 也就是说 Fermi 能级与导带或价带的相对位置发生了改变.

掺杂 C 后, 如图 2(b) 所示, 导带和价带相对 Fermi 能级都发生了明显的下降, 在不考虑杂质能级的情况下, 禁带宽度相对于纯锐钛矿 TiO_2 有所变宽. 但是在其能带结构图中, 在禁带中形成三个杂质能级, 价带顶距离杂质能级最低点约为 0.645 eV, 杂质能级最高点距离导带底约为 0.355 eV, 杂质能级的宽度为 1.533 eV, Fermi 能级处于杂质能级间隙处, 这就可能发生电子从价带到杂质能级或者从杂质能级到导带的跃迁, 从而使 C 掺杂 TiO_2 能发生可见光响应. 掺杂 Zn 后, 如图 2(c) 所示, 掺杂能级位于价带顶附近, 并且杂质能级跨越费米能级, 该能级上的电子处于半满状态, 显示出一定的金属性, 这也是由于我们所建立的模型 Zn 的掺杂密度比较高的缘故.

同时掺杂 C 和 Zn 后, 如图 2(d) 所示, 导带相对 Fermi 能级发生了明显的下降, 导带底下移到 2.65 eV 处. 同时在价带与导带之间产生了杂质能级, 杂质能级的宽度为 1.581 eV. 由于掺杂了两种杂质, 降低了晶体的对称性, 在价带顶上方与导带底下方的杂质能级有较明显的分离. 可知, 金属离子与非金属离子掺入 TiO_2 会相互影响, 即杂质能级的位置发生改变, 这种改变有利于电子发生从价带到杂质能级或者从杂质能级到导带的跃迁, 对实现可见光响应型掺杂 TiO_2 具有重要作用.

若只单从能带结构分析杂质能级的位置, 可知单掺杂 C 和 C-Zn 共掺杂都具有较好的杂质能级位置, 文献 [16] 也对类似的单一 N 掺杂 TiO_2 的电子性质做了报道. 但是在该能级上电子的贡献有多大必须考虑, 所以为进一步研究掺杂离子对锐钛矿 TiO_2 能带结构的影响, 必须进一步进行态密度的研究. 图 3 给出了计算得到的总态密度比较图以及纯 TiO_2 , C, Zn 单掺杂 TiO_2 , C-Zn 掺杂 TiO_2 的禁带附近的分态密度图. 从图 3(a) 中可以看出, 相对纯 TiO_2 而言, C, Zn 单掺杂以及 C-Zn 共掺杂 TiO_2 的价带带边能级、导带带边能级及带隙宽度都发生了不同程度的变化. 其中 Zn 掺杂对禁带的影响不是很明显; C 掺杂使禁带宽度变为 3.26 eV, 从这

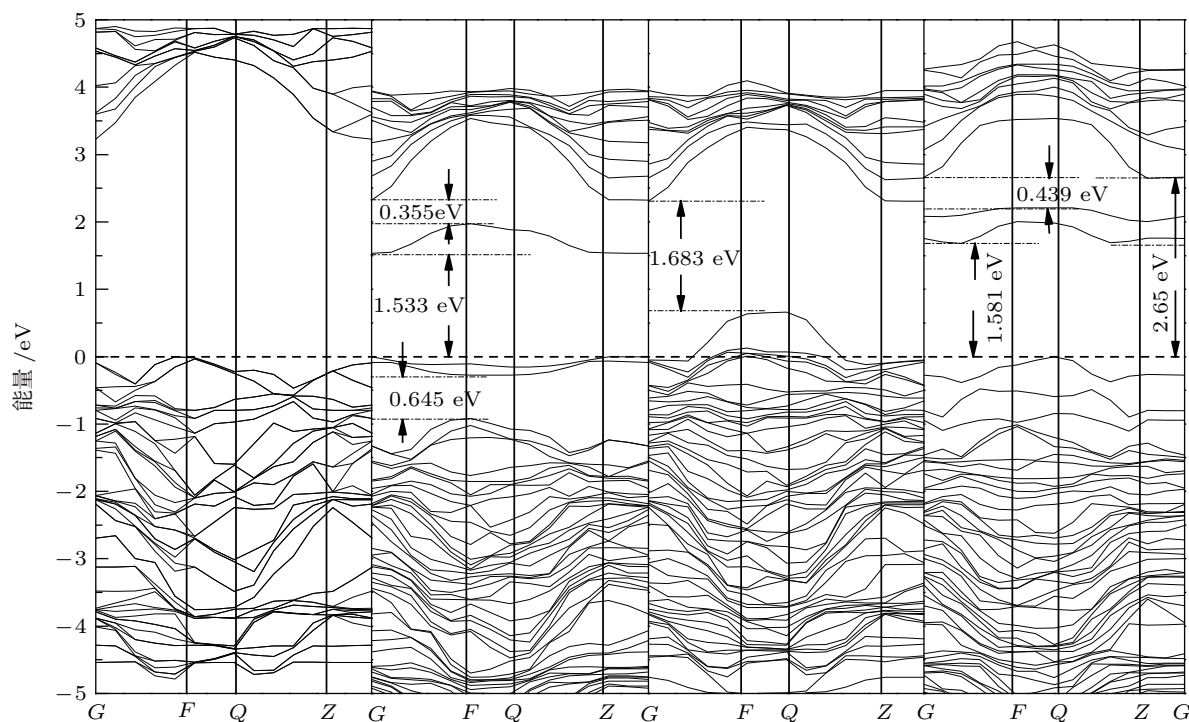


图 2 纯 TiO_2 , C 掺杂, Zn 掺杂以及 C-Zn 共掺杂 TiO_2 的能带结构图 (a) 纯 TiO_2 ; (b) C 掺杂; (c) Zn 掺杂; (d) C-Zn 共掺杂

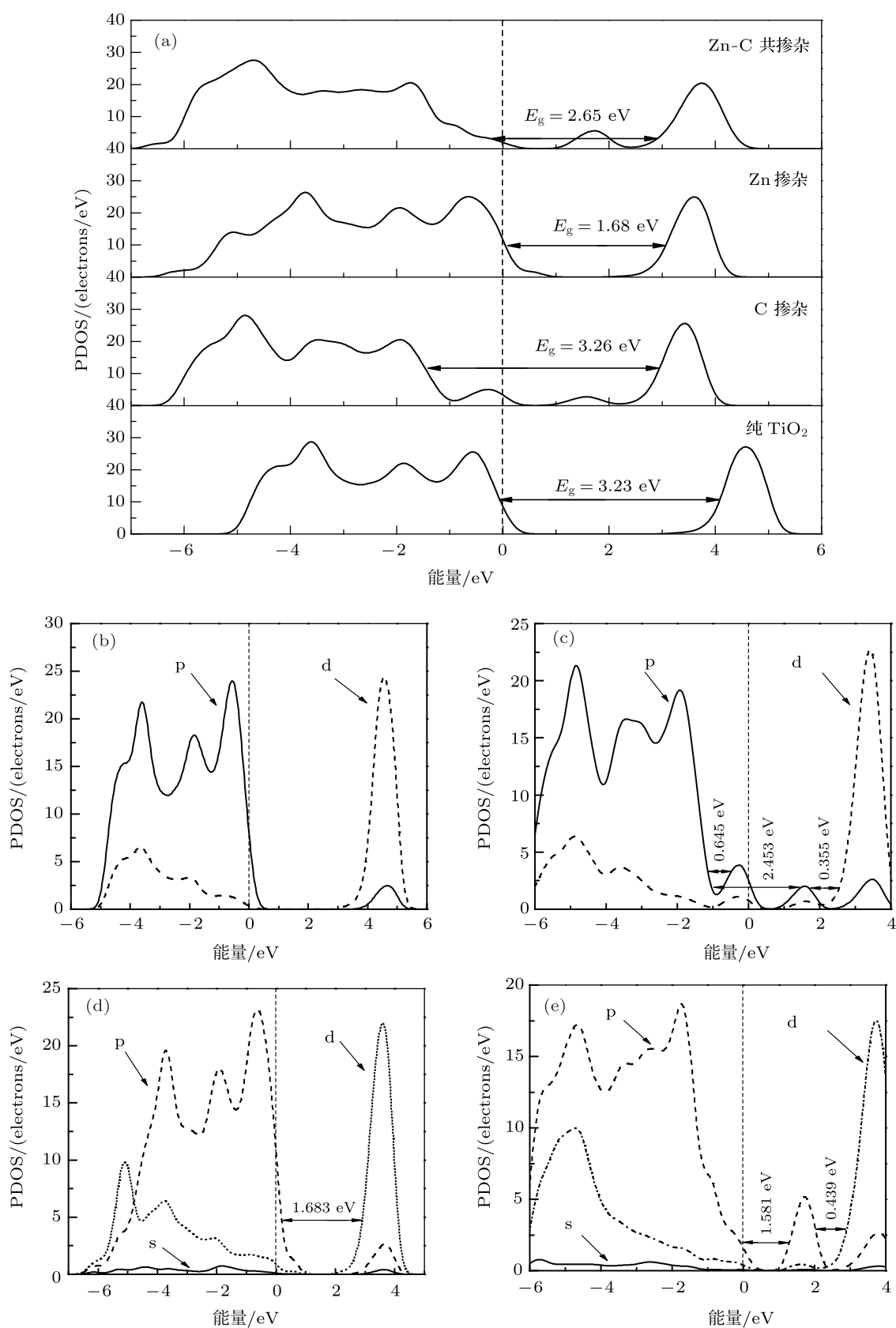


图3 态密度图 (a) 总态密度的比较; (b) 纯 TiO₂ 的分态密度; (c) C 掺杂 TiO₂ 的分态密度; (d) Zn 掺杂 TiO₂ 的分态密度; (e) C-Zn 共掺杂 TiO₂ 的分态密度

点看 C 掺杂 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, Fermi 能级位于产生的杂质能级处,表明杂质能级中有一部分电子,从而使得掺杂后 TiO_2 可能发生可见光响应; C-Zn 掺杂使禁带宽度减小为 2.65 eV,使吸收带边可以发生红移,同时在价带上方与导带下方形成了杂质能级,降低被激发所需的入射光子能量,实现间接跃迁,从而使 TiO_2 的光吸收区域发生红移. 要注意的是,杂质浓度过高时,可能会成为电子 - 空穴对的复合中心,不利于其光催化活性.

从图 3(b) 可以看出,未掺杂的纯 TiO_2 在 Fermi 能级附近的导带和价带主要由 Ti 原子的 3d 轨道和 O 原子的 2p 轨道组成. 其中价带主要是由 O 原子的 2p 电子构成,而导带主要是由 Ti 原子的 3d 电子构成. 根据晶体场理论, Ti 原子的 3d 轨道分裂成两组: 能量较高的 $e_g (d_z^2, d_{x^2-y^2})$ 轨道和能量较低的 $t_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz})$ 轨道,这就使 TiO_2 的导带分为两部分,其中导带上部分由 O 的 2p 轨道和 Ti 的 e_g 轨道构成,下部分由 O 的 2p 轨道和 Ti 的 t_{2g} 轨道构成.

图 3(c) 是 C 掺杂 TiO_2 的分态密度图,与文献 [10] 的计算结果一致. 可以看出, Fermi 能级附近的价带主要由 O 原子的 2p 轨道、Ti 原子的 3d 轨道和 C 原子的部分 2p 轨道的电子共同构成,其中 O 原子 2p 轨道上的电子所占的比例数较大,对价带的贡献较大. 图 3(d) 是 Zn 掺杂 TiO_2 的分态密度图, Fermi 能级附近的价带主要由 O 原子的 2p 轨道、Ti 原子的 3d 轨道和 Zn 原子的部分 3d 轨道的电子共同构成, Zn 掺杂对禁带的影响不是很明显.

图 3(e) 显示了 C-Zn 共掺杂后在 TiO_2 的导带与价带之间形成了新的杂质能级,由于晶体对称性发生了下降,其杂质能级比单掺杂时产生了更明显的分离,这些杂质能级可以成为俘获电子或者空穴的陷阱,有利于电子 - 空穴对的进一步分离,有效地提高 TiO_2 的光催化活性. 由此可知,掺杂对导带的 Ti 原子有一定影响,使导带向 Fermi 能级靠近,而对价带的 O 原子影响较明显,价带向更低能级移动,远离 Fermi 能级. 导带下方的杂质能级主要由 O 原子的 2p 轨道和 C 原子的 2p 轨道杂化形成; 价带上方的杂质能级主要由 O 原子的 2p 轨道、C 原子的 2p 轨道、Ti 原子的 3d 轨道以及 Zn 原子的 3d 轨道杂化形成. 这些杂质能级位于 Fermi 能级附近,可以促进光生载流子在晶体内的扩散过程,延长光生载流子的寿命,提高反应效率 [17].

4 掺杂后锐钛矿 TiO_2 的光学性质

在能带结构计算的基础上,本文采用非极化超晶胞模型,用“剪刀算符”进行修正,计算了纯 TiO_2 , C 掺杂, Zn 掺杂以及 C-Zn 掺杂 TiO_2 的介电函数,光学吸收谱,反射谱和能量损失谱. 在计算中,根据带隙的理论计算值 2.14 eV 与实验值 3.23 eV 之间的差值,剪刀算符设置为 1.09 eV. 半导体的光学响应函数通常可以由光的复介电函数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)$ 来描述,其中 $\epsilon_1 = n^2 - k^2$, $\epsilon_2 = 2nk$. 而根据 Kramers-Kronig 色散关系和计算占据态和非占据态波函数的矩阵元素可以得出介电函数的实部 $\epsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\epsilon_2(\omega)$. 这样吸收系数 $I(\omega)$, 反射率 $R(\omega)$ 和能量损失谱 $L(\omega)$ 就能通过 $\epsilon_1(\omega)$ 和 $\epsilon_2(\omega)$ 推导得出. 下面是与本文计算有关的公式 [18]:

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \sum_{V,C} \int d^3k \frac{2}{2\pi} \times \frac{|e \cdot M_{CV}(K)|^2}{[E_C(K) - E_V(K)]} \times \left[\frac{\hbar^3}{E_C(K) - E_V(K) - \hbar^2 \omega^2} \right], \quad (1)$$

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi^2}{m^2 \omega^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{2\pi} |e \cdot M_{CV}(K)|^2 \times \delta [E_C(K) - E_V(K) - \hbar \omega], \quad (2)$$

$$I(\omega) = \sqrt{2} \omega \left[\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) - \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \quad (3)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (4)$$

$$L(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}, \quad (5)$$

其中 BZ 为第一布里渊区, C 和 V 分别表示导带和价带, K 为倒格矢, $|e \cdot M_{CV}(K)|^2$ 为动量跃迁矩阵元, ω 为角频率, $E_C(K)$ 和 $E_V(K)$ 分别为导带和价带上的本征能级.

图 4 为纯 TiO_2 , C 掺杂, Zn 掺杂以及 C-Zn 共掺杂 TiO_2 的介电函数的实部与虚部. 介电峰位的分布与电子从价带跃迁到导带的过程相关联,但不能将介电峰理解为两个能级之差,因为在电子跃迁过程中应考虑弛豫效应,且多个能级之间的跃迁会同时对同一介电峰有贡献,因此二者有一定偏差. 比较不同晶体的介电虚部可以看出,在小于 30 eV 的能量范围内,纯 TiO_2 有两个峰,分别出现在 5.05 eV

和 20.64 eV 处, 5.05 eV 处的峰是由 Ti 3d 态和 O 2p 态之间的光学跃迁导致, 20.64 eV 处的峰比较弱, 是由 Ti 3d 态和 O 2s 态之间的光学跃迁导致; C 掺杂 TiO₂ 在 1.57 eV 处出现了一个新的峰, 这主要是因为 C 的大部分 2p 电子位于 Fermi 能级附近, Fermi 能级相对价带顶有所提高, 而 1.57 eV 处的峰主要是由 C 的 2p 轨道电子之间的跃迁产生的; Zn 掺杂 TiO₂ 在 1.16 eV 处出现了一个新的峰, 这是因为 Zn 的大部分 3d 电子位于 Fermi 能级附近, 其价带电子向低能方向移动, 1.16 eV 处的峰正是由 Zn 的 3d 轨道电子之间的跃迁产生, 此外, 在 5.06 eV 处的峰值减小了, 在 20.64 eV 处的峰消失了; C-Zn 掺杂 TiO₂ 在 5.23 eV 处的峰有所削弱, 在 20.64 eV 处的峰消失了, 这主要是因为杂质能级的引入和电子数目的增多使能带结构发生了一定变化, 导致电子跃迁的变化.

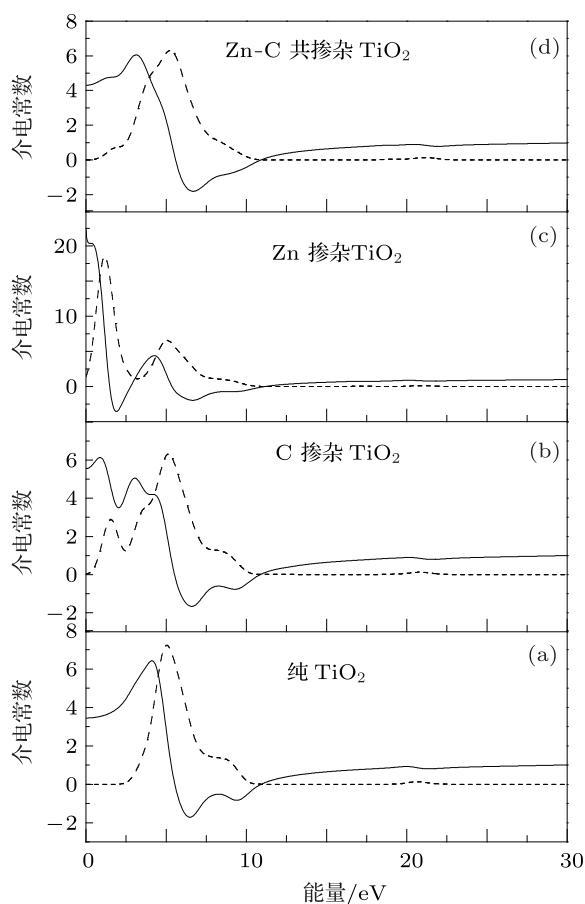


图 4 纯 TiO₂, C 掺杂, Zn 掺杂以及 C-Zn 共掺杂 TiO₂ 的介电函数实部和虚部

图 5 为纯 TiO₂, C 掺杂, Zn 掺杂以及 C-Zn 共掺杂 TiO₂ 的光学吸收谱, 可以看出未掺杂的 TiO₂ 在低能区对能量没有吸收, 到 3.09 eV 左右时才逐步有吸收峰出现, 这说明纯锐钛矿 TiO₂ 对可见光

的吸收能力很弱. C 掺杂 TiO₂ 的光响应范围有所增大, 在可见光区的吸收系数没有明显改变. Zn 掺杂 TiO₂ 在低能区出现了一个新的吸收峰, 能量大约在 1.82 eV 处, 这可能是由于电子的带内跃迁所带来的光吸收, 但是恰好在可见光区域内, 吸收系数是减小的. 从图 5(d) 可以看到 C-Zn 共掺杂 TiO₂ 在低能区出现了明显的吸收边, 对应其能带结构图 2(d) 可以看出, 电子从 Fermi 能级处的杂质能级跃迁到导带的最小能量是 2.65 eV, 对应的吸收边应该是 468 nm 的光子能量, 位于可见光区的核心波长附近, 使得响应可见光的范围变宽, 并且在可见光区的吸收系数略有增加. 产生这一现象的原因可能是: 由于 C 原子的 2p 轨道, Zn 原子的 3d 轨道与 Ti 原子的 3d 轨道, O 原子的 2p 轨道杂化, 在导带和价带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导带下方的杂质能级, 也可以从价带上方的杂质能级跃迁到导带, 还可以从价带跃迁到导带下方的杂质能级^[19]. 此外, 还可能是价带中的电子只需吸收较小的光子能量跃迁到杂质能级, 然后再次跃迁到导带. 这样就使掺杂后 TiO₂ 的吸收带产生红移, 提高了 TiO₂ 对可见光的吸收能力.

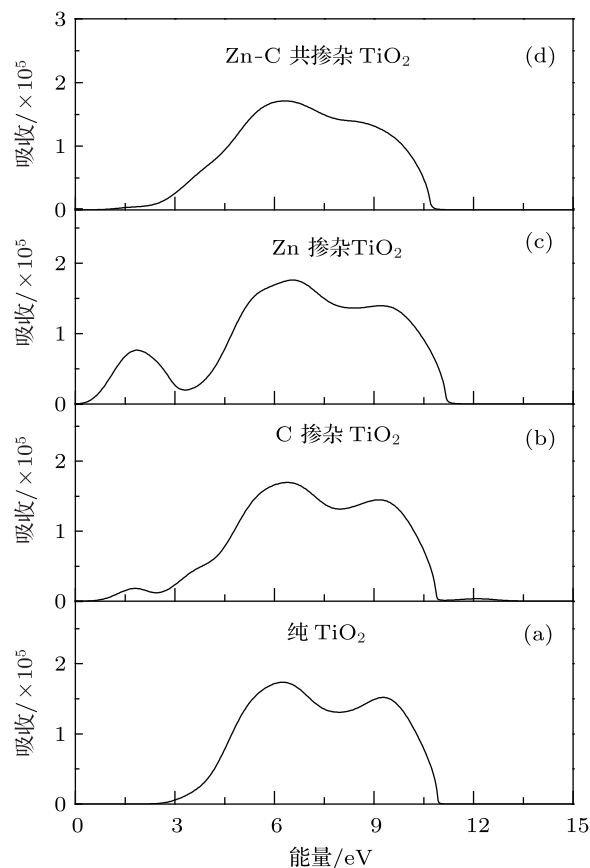


图 5 纯 TiO₂, C 掺杂, Zn 掺杂以及 C-Zn 共掺杂 TiO₂ 的光学吸收谱

图 6 为纯 TiO_2 , C 掺杂, Zn 掺杂以及 C-Zn 共掺杂 TiO_2 的反射谱. 结合图 5 可以看出, 在可见光区, C 掺杂 TiO_2 的吸收系数和反射率都非常低, 这表明了其具有较高的透过率; 而 Zn 掺杂 TiO_2 与之相反, 在可见光区的吸收系数和反射率相对较高, 且在 1.75 eV 处出现新的反射峰; C-Zn 掺杂 TiO_2 在可见光范围内反射率无明显变化, 反射峰分别位于 7.31 eV, 10.79 eV 处.

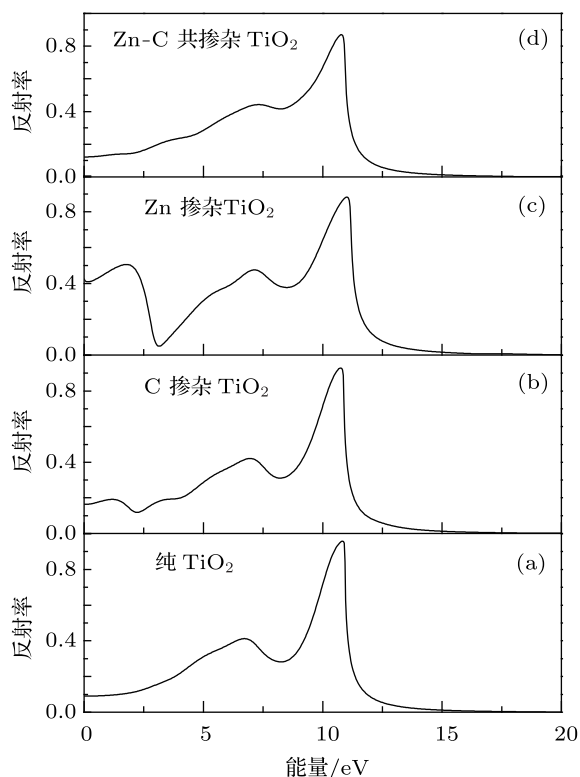


图 6 纯 TiO_2 , C 掺杂, Zn 掺杂以及 C-Zn 共掺杂 TiO_2 的反射谱

图 7 为纯 TiO_2 , C 掺杂, Zn 掺杂以及 C-Zn 共掺杂 TiO_2 的能量损失谱. 能量损失函数描述了电子通过均匀的电介质时能量的损失情况, 损失函数的峰值代表与等离子体振荡相关联的特性, 相应振荡频率称为共振频率. 可以看出, C 和 Zn 分别掺杂后最大能量损失峰值略有减小; C-Zn 掺杂后 TiO_2 最大能量损失峰位置大约在 10.92 eV 处, 并且掺杂后最大能量损失峰值明显变小. 对比图 6 和图 7 可以看出, 反射谱曲线在大于最大峰值 10.79 eV 后, 反射率迅速减小, 曲线具有较大的斜率, 其原因在于略大于 10.79 eV 后, 接近材料对应的等离子体特征频率或特征能量 (10.92 eV), 材料对该部分能量的反射明显减小的原因在于在该能量附近出现特征吸收. 也就是说, 能量损失谱的最大峰值位置即对应特征吸收能量, 这也是反射谱曲线在反射峰出

现最大值 (10.79 eV) 后迅速减小的原因.

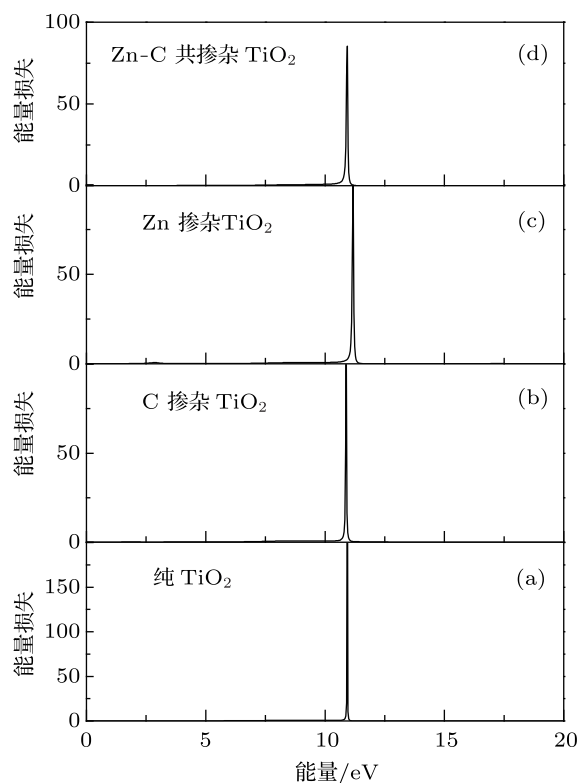


图 7 纯 TiO_2 , C 掺杂, Zn 掺杂以及 C-Zn 共掺杂 TiO_2 的能量损失谱

5 结论

本文运用第一性原理计算分析了 C-Zn 共掺杂 TiO_2 的能带结构、电子态密度分布和光学性质. 结果表明: C-Zn 共掺杂后, 由于 C 的 2p 轨道, Zn 的 3d 轨道与 Ti 的 3d 轨道, O 的 2p 轨道杂化, 使得在 TiO_2 的导带与价带之间形成了新的杂质能级. 这些杂质能级减小了 TiO_2 的带隙宽度, 且位于 Fermi 能级附近, 可以促进光生载流子在晶体内的扩散过程, 延长光生载流子的寿命, 提高反应效率, 从而有效地提高 TiO_2 的光催化性能.

另外, C-Zn 共掺杂 TiO_2 使光吸收曲线红移到可见光区, 并且在可见光区的吸收系数有明显增加. 其原因可能是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较高能量的杂质能级, 也可以从价带上方的杂质能级跃迁到导带, 还可以从价带跃迁到导带下方的杂质能级; 也可能是由于价带中的电子被能量较小的光子激发跃迁到杂质能级, 然后再次跃迁到导带. 这样就使掺杂后 TiO_2 的吸收带产生红移, 提高了 TiO_2 对可见光的稳定吸收能力. 此外, C-Zn 掺杂后的能量损失也明显减小.

- [1] Yan M F, Rhodes W W 1981 In: Leamy H J, Pike G E, Seager C H ed. *Grain Boundaries in Semiconductors* (New York: North-Holland)
- [2] Reintjes J, Schultz M B 1968 *J. Appl. Phys.* **39** 5254
- [3] Byrne J A, Eggins B R, Brown N M D 1998 *Appl. Cataly. B: Environ.* **17** 25
- [4] 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]
- [5] 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]
- [6] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W 1995 *Chem. Rev.* **95** 69
- [7] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B 2002 *Science* **297** 2243
- [8] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K 2003 *Chem. Lett.* **32** 772
- [9] Liang H, Liao B, Ma F R 2010 *Nuclear Techniques* **12** 903 (in Chinese) [梁宏, 廖斌, 马芙蓉 2010 核技术 **12** 903]
- [10] Xu Ling, Tang Chao-Qun, Qian Jun 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2721 (in Chinese) [徐凌, 唐超群, 钱俊 2010 物理学报 **59** 2721]
- [11] Kresse G, Hafner J. 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [12] Yang Z Y, Peng L G, Zhou A N 2006 *New Chem. Mater.* **34** 35 (in Chinese) [杨志远, 彭龙贵, 周安宁 2006 化工新型材料 **34** 35]
- [13] Asahi R, Taga Y, Mannstadt W, Freeman A J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 7459
- [14] Stampfl C, Van de Walle C G 1999 *Phys. Rev. B* **59** 5521
- [15] 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]
- [16] Xu Ling, Tang C Q, Dai Lei 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1048 (in Chinese) [徐凌, 唐超群, 戴磊 2007 物理学报 **56** 1048]
- [17] Huang D S, Chen C F, Li Y H 2007 *Chin. J. Inorg. Chem.* **23** 728 (in Chinese) [黄东升, 陈朝凤, 李玉花 2007 无机化学学报 **23** 728]
- [18] Shen X C 1992 *Semiconductor Spectrum and Optical Quality* (2nd Ed.) (Beijing: Science Press) (in Chinese) [沈学础 1992 半导体光谱和光学性质 (第 2 版) (北京: 科学出版社)]
- [19] Yang X X, Cao C D, Erickson L, Hohn K, Maghirang R, Klabunde K 2009 *Appl. Cataly. B* **91** 657

First-principles study on the electronic and optical property of C-Zn co-doped anatase TiO₂ *

Wang Yin Feng Qing[†] Wang Wei-Hua Yue Yuan-Xia

(Key Laboratory of Optics and Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

(Received 15 February 2012; revised manuscript received 8 May 2012)

Abstract

In recent years, many theoretical and experimental researches have reported that different atoms doping TiO₂ is one of the effective methods to reduce the gap. In this paper, the band structure, density of states and optical property of C-Zn co-doped rutile TiO₂ are studied by the plane-wave ultrasoft pseudopotential method based on the first-principles density functional theory. The calculations show that C-Zn co-doped TiO₂ results in the conduction band apparently shifted down to the Fermi level. Some impurity energy levels of co-doped TiO₂ are below the conduction band minimum, and others are above the valence band maximum. The distance between them narrows down, 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 TiO₂. Besides, the optical absorption coefficient becomes larger in visible-light region and the energy loss decreases clearly.

Keywords: first-principles, carbon and zinc co-doped, electronic structure, optical properties

PACS: 31.15.A-, 71.15.Dx, 71.15.Mb, 71.15.-m

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61106129).

[†] E-mail: fengq_126@163.com