

N 掺杂和 N-V 共掺杂锐钛矿相 TiO_2 的第一性原理研究*

徐金荣^{1)†} 王影¹⁾ 朱兴凤²⁾ 李平¹⁾ 张莉¹⁾

1) (安徽建筑工业学院数理系, 合肥 230601)

2) (南京师范大学物理科学与技术学院, 南京 210097)

(2012 年 3 月 17 日收到; 2012 年 4 月 15 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的投影缀加平面波方法和广义梯度近似加 Hubbard 参数的近似, 研究了锐钛矿相 TiO_2 , N 掺杂 TiO_2 和 N-V 共掺杂 TiO_2 体系的基态原子构型、电子结构. 结果表明, N 掺杂后, 其晶胞体积比未掺杂时要略微增大, 基态构型并未发生明显变化, 而 N-V 共掺杂时, 对称性被破坏, V 原子向 N 原子附近靠近. 计算得到的锐钛矿相 TiO_2 带隙 E_{gap} 为 3.256 eV, 与实验值 3.23 eV 非常接近. N 掺杂 TiO_2 带隙降低了 0.4 eV, 而 N-V 共掺杂带隙降低至 2.555 eV. 此外, N-V 共掺杂会在价带顶和导带底之间形成受主和施主能级, 这种能级对光生电子-空穴对的分离是非常有利的, 降低了再次复合的概率. 因此, N-V 共掺杂 TiO_2 可以有效地提升 TiO_2 作为光催化剂的催化能力.

关键词: 密度泛函, 广义梯度近似加 Hubbard 参数近似, 掺杂, 电子结构

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

1 引言

锐钛矿相 TiO_2 广泛存在于自然界的多种矿物岩石中, 由于容易获得、使用安全方便、化学性质稳定、可以分解空气和水中的污染物而成为理想的光催化剂, 在环境保护领域引起了极大的兴趣^[1-3]. 然而, 在作为光催化材料的实际应用过程中, 面临着亟需解决的问题, 如宽大的带隙 (3.23 eV) 使得只能吸收紫外区域 (波长小于 387 nm) 的可见光, 光能利用效率低下. 即使光照能产生光生电子-空穴对, 但不能有效地分离而且极易复合, 不能与外界媒质发生氧化还原反应, 大大降低了光催化能力. 近年来, 掺杂锐钛矿 TiO_2 不失为解决上述问题的最有效方法^[4-16], 其中非金属元素氮、碳、硫、磷、氟、氯、溴、碘等的单独

掺杂^[4-12]和金属元素铁、钴、镍、锰、钒、铬、铜等的单独掺杂^[13-16]都能不同程度地提高锐钛矿相 TiO_2 在可见光区域的光催化活性. 最近报道非金属元素和金属元素共掺杂系统, 如锆和碳共掺杂 TiO_2 ^[17], 钼和氮共掺杂 TiO_2 ^[18], 这些共掺杂系统不仅能很大程度地降低带隙, 而且比单独掺杂更能提高其在可见光区域的光吸收系数. 目前尚未见到采用基于密度泛函理论的第一性原理来研究氮和钒共掺杂锐钛矿相 TiO_2 的报道. 本文中计算了未掺杂、N 掺杂和 N-V 共掺杂锐钛矿相 TiO_2 的电子结构, 给出禁带带隙变窄的机理和对光学性质的影响.

2 模型构建和计算方法

锐钛矿相 TiO_2 的空间群为 $I41/amd$, 属正方晶

* 国家自然科学基金 (批准号: 11104001)、安徽省优秀青年人才基金 (批准号: 2012SQRL135) 和安徽建筑工业学院青年科研专项项目 (批准号: 201183-18) 资助的课题.

† E-mail: xujinrong@aiai.edu.cn

系结构. 在 TiO_2 晶体中, Ti^{4+} 位于相邻的 6 个 O^{2-} 所形成的八面体中心, 氧原子周围相邻 3 个钛原子, 这 3 个钛原子位于 3 个不同的八面体中心, 每个晶胞内含有 4 个 Ti 原子和 8 个 O 原子, 晶格常数为 $a = b = 0.3782 \text{ nm}$, $c = 0.9502 \text{ nm}$ ^[19]. 计算中采用 $2 \times 2 \times 2$ 的超晶胞 (含 32 个 Ti 原子和 64 个 O 原子), 其结构如图 1 所示. N 掺杂 TiO_2 结构为图中 1 位置的 O 原子替换成 N 原子, 而 N-V 共掺杂的结构为图中 1, 2 位置的 O 原子和 Ti 原子分别替换成 N 原子和 V 原子. 掺杂后形成 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 和 $\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{2-x}\text{N}_x$ 体系, 其中 $x = 0.015625$, $y = 0.03125$, 在实验上比较容易达到该浓度^[18,20].

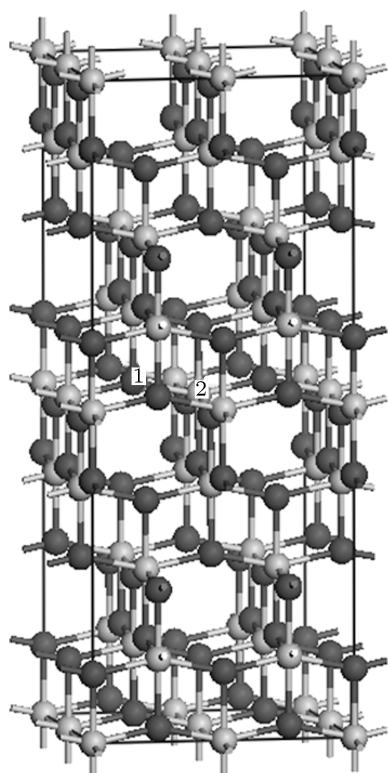


图 1 锐钛矿 TiO_2 的 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞结构 灰色和黑色球分别表示 Ti 原子和 O 原子, 掺杂 TiO_2 时图中 1, 2 位置分别被 N 原子和 O 原子替换

本文计算采用基于密度泛函理论的 vasp 软件包^[21,22] 进行. 赝势采用投影缀加平面波方法 (PAW). 在处理电子的交换关联能时, 由于 3d 电子的强关联性, 采用广义梯度近似 (GGA), 往往会低估禁带宽度, 因此, 我们采用广义梯度近似加 Hubbard 参数的方法 ($\text{GGA}+U$)^[23,24], 其中 U 值又称为在位库仑能. 通过计算不同 U 值下带隙 E_{gap} 与实验值的符合程度来最终确定 U 值. 对锐钛矿 TiO_2 , 分别计算了不同 U 值的带隙 E_{gap} , 其关系如图 2 所示. 可以得出对 Ti 原子,

当 $U = 7.0 \text{ eV}$ 时, 其 TiO_2 的带隙 $E_{\text{gap}} = 3.256 \text{ eV}$, 与实验值 3.23 eV 相近. 对 V 原子, 选取 $U = 3.5 \text{ eV}$ 进行计算^[23].

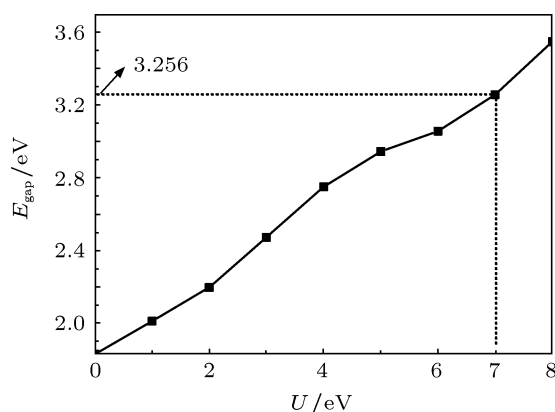


图 2 TiO_2 带隙 E_{gap} 与 U 值的关系

取平面波截断能 $E = 450 \text{ eV}$, 使能量收敛至每个原子 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV}$. 在进行弛豫晶体结构时, 布里渊区采用 $4 \times 4 \times 2$ 的 MP 格点^[25] 取样, 而在做静态计算和态密度计算时, 采用 $9 \times 9 \times 4$ 的 MP 格点取样. 计算时价电子组态分别为 Ti $3s^2 3p^6 3d^3 4s^1$, O $2s^2 2p^4$, V $3s^2 3p^6 3d^4 4s^1$, N $2s^2 2p^3$.

3 计算结果与讨论

3.1 结构优化

通过计算晶胞总能量最小化的方法, 拟合能量与体积的关系, 得到基态的晶胞体积 V 和晶格常数 a 和 c , 得到晶胞的结构参数如表 1 所示. 计算所采用的 $2 \times 2 \times 2$ 的超晶胞得到的结果已经折合成单晶胞, 以便于比较. 表 1 中的结构参数符号如图 3(a) 所示, 其中 d 表示键长, θ, η 表示键角. 优化后锐钛矿相 TiO_2 的晶格常数为 $a = 0.3831 \text{ nm}$ 和 $c = 0.9631 \text{ nm}$, 与实验值 $a = 0.3782 \text{ nm}$ 和 $c = 0.9502 \text{ nm}$ 比较, 误差小于 1.5%, 键长、键角与实验值^[26-28] 很接近, 而且比其他理论计算值^[28] 更好地符合实验结果. 这说明我们的计算是合理有效的. 对 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 来说, N 原子替代 1 位置的 O 原子, 由于 N 的原子半径比 O 原子大, 导致其晶胞体积略微增加, 优化后其 (001) 面的部分结构如图 2(b) 所示, 与 TiO_2 的结构相似, 键长、键角变化很小. 其中优化后的 Ti—N 键长分别为 0.1955 和 0.2027 nm , 这与文献 [9] 的计算结果一致. 但由于 V 原子替代 2 位置的 Ti 原子后,

形成的 $\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{2-x}\text{N}_x$ 结构参数变化明显, V 原子与 N 原子相互吸引, 而远离附近的 O 原子, 导致 N-V 之间距离减小到 0.1682 nm. 从图 4(c) 中的 $\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{2-x}\text{N}_x$ 体系部分态密度图可以看出, 此时 N2p 态和 V3d 态已经成键. Ti—N 之间距离增

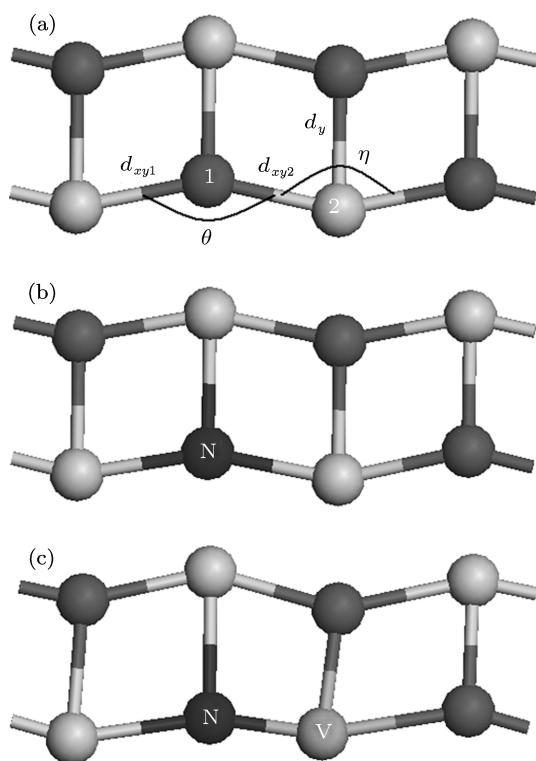


图3 (a) TiO_2 ; (b) $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$; (c) $\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{2-x}\text{N}_x$ (001) 面的部分结构

加到 0.2065 nm, Ti—N—V 的键角 θ 和 N—V—O 的键角 η 变得更大, Ti—N—V—O 链更平缓, 对称性被破坏, 结构发生扭曲, 但这种扭曲只发生在 N, V 原子附近, 远离 N, V 原子的区域并未发生明显变化. 除此之外, Ti, N, V, O 原子始终在 (001) 平面内.

为了比较 N 掺杂 TiO_2 和 N-V 共掺杂 TiO_2 形成结构 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 和 $\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{2-x}\text{N}_x$ 的稳定性, 分别计算了两种结构的杂质形成能, 计算公式采用 $E_f = E_{\text{tot}} - E_P - \sum \mu_i + \sum \mu_j$, 其中 E_{tot} 和 E_P 分别表示掺杂后和未掺杂状态下相同晶胞的总能量, μ_i 和 μ_j 分别表示引入的杂质原子和被替换原子的化学势. 考虑到生长条件对形成能的影响, 分别计算了富钛和富氧情况下的形成能. 在富钛条件下, Ti 的化学势取自 Ti 金属中单个 Ti 原子的能量, O 的化学势根据 $\mu_{\text{Ti}} + 2\mu_{\text{O}} = \mu(\text{TiO}_2)$ 得出. 在富氧条件下, O 的化学势取自 O_2 分子能量的一半, 即 $\mu_{\text{O}} = 1/2\mu(\text{O}_2)$, Ti 的化学势根据上式计算. 对于 N 原子, 化学势取自 N_2 分子能量的一半, 即 $\mu_{\text{N}} = 1/2\mu(\text{N}_2)$, 对 V 原子, 化学势取自 V 金属中单个 V 原子的能量, 计算结果列于表 1 中. 在富钛条件下, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 的形成能比富氧条件下要小得多, 表明在富钛条件下, N 原子比较容易替换 O 原子, 实验上制备该掺杂结构比较容易, 这与文献 [9] 的结果研究一致. 而对于 $\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{2-x}\text{N}_x$, 在富氧条件下, 计算得到的形成能为 -4.6991 eV, 负值说明在富氧条件下实验制备该掺杂结构非常容易.

表 1 TiO_2 , $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$, $\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{2-x}\text{N}_x$ 的结构参数

结构参数	TiO_2			$\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$		$\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{2-x}\text{N}_x$
	计算值	实验值	其他理论 [26]	计算值	其他理论 [9]	计算值
a/nm	0.3831	0.3782 ^[19]	0.3763	0.3834	—	0.3831
c/nm	0.9631	0.9502 ^[19]	0.9851	0.9631	—	0.9624
c/a	2.5138	2.5124 ^[19]	2.6179	2.5122	—	2.5122
d_{xy1}/nm	0.1930	0.1934 ^[27]	0.1939	0.1955	0.1932	0.2065
d_{xy2}/nm	0.1930	0.1934 ^[27]	0.1939	0.1955	0.1932	0.1682
d_y/nm	0.1973	0.1980 ^[28]	0.1955	0.2027	0.2009	0.1868
$\theta/(\circ)$	156.17	156.23 ^[26]	152.1	159.60	—	163.52
$\eta/(\circ)$	156.17	156.23 ^[26]	152.1	156.55	—	162.89
V/nm^3	0.1413	0.1359 ^[19]	0.1395	0.1416	—	0.1412
富钛 E_f/eV	—	—	—	0.3831	0.20	0.5697
富氧 E_f/eV	—	—	—	5.6365	5.51	-4.6991
E_{tot}/eV	—	-850.710 ^[19]	—	-848.822	—	-849.813

3.2 态密度分析

计算得到的未掺杂锐钛矿相 TiO_2 , N 掺杂的 TiO_2 和 N-V 共掺杂 TiO_2 的态密度如图 4 所示. 采用 GGA+ U 方法计算得到锐钛矿相 TiO_2 的带隙 $E_{\text{gap}} = 3.256 \text{ eV}$, 与实验值 3.23 eV 非常接近. 由于 N 的掺杂, 导致 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 的带隙为 2.819 eV , 比未掺杂的 TiO_2 带隙减小了 0.4 eV 之多, 这与文献 [9] 的研究结果一致, 带隙的减小正好解释了实验上观察到的光吸收谱的红移现象 [29,30]. 而由于 N-V 两原子的共同引入, $\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{2-x}\text{N}_x$ 的带隙变得更小, 降低到 2.555 eV , 带隙的进一步减小同样出现在 Zr-C 和 Mo-N 共掺杂 TiO_2 系统中 [17,18]. 对比三个体系的总态密度 (TDOS) 图, 可以看出掺杂体系要比未掺杂 TiO_2 的价带和导带中的峰形明显变低一点, 而且带宽略微增大, 这表明由于 N 或 N-V 的掺杂, 使得晶体的对称性降低, 导致电子的非局域性增强, 更有利于光生电子空穴对的迁移 [4].

从各体系的分态密度 (PDOS) 图可以看出, 对 TiO_2 , 价带主要由 O2p 态构成, 而导带主要来源于 Ti3d 态的贡献. 实际上, 由于每个 Ti 原子周围有 6 个 O 原子, 根据晶体场理论 [31], 能量较高的价带上半部分由 Ti3d 的 e_g 态和 O2p 态构成, 而能量较低的价带下半部分由 Ti3d 的 t_{2g} 态和 O2p 态构成, 本文计算得到的锐钛矿相 TiO_2 态密度很好地符合上述结果. 对 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$, 价带主要来自于 O2p 态的贡献, 小部分源于 Ti3d 和 N2p 态, 而导带主要由 Ti3d 态组成, 同时也混合了 O2p 态. N 原子比 O 原子能多接受一个电子, 当 N 原子替换 O 原子形成 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$, 原来简并的 p 轨道分成两个独立轨道, 一个被电子填满, 另一个半满. 即会在禁带中形成杂质能级, 这样的杂质能级靠近价带顶, 易形成受主能级, 容易俘获价带中的电子. 这与文献 [4, 9, 14, 18] 研究的结果一致. 此外, 禁带中的杂质能级可以作为中间过渡能级, 使价带中的电子先跃迁至中间过渡能级, 再吸收能量较小的即波长较长的光, 再次跃迁到导带中, 这对于提高可见光的利用率是非常有意义的.

对 N-V 共掺杂的 $\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{2-x}\text{N}_x$ 体系, O2p 态对价带贡献较大, 少部分来自 Ti3d 态、N2p 态和 V3d 态的贡献, 导带主要由 Ti3d 态构成, 部分由 V3d 态和 N2p 态构成. 由于受主离子 N^{3-} 和施主离子 V^{5+} 的共同引入, 电荷得到补偿, 不仅会在

价带顶附近形成受主能级, 而且会在导带底附近的禁带中再产生新的杂质能级, 形成施主能级, 这样的能级对光生电子-空穴对的分离是非常有利的, 避免了再次复合, 提高了光催化能力. 在 Mo-N 共掺杂 TiO_2 体系中同样存在此种情况 [18]. 此外, 带隙的进一步降低使得吸收可见光的范围变得更广. 相比 N 掺杂 TiO_2 , 由于 N 掺杂浓度的提高使得体系的形成能增加 [8,9], 在实验上制备比较困难,

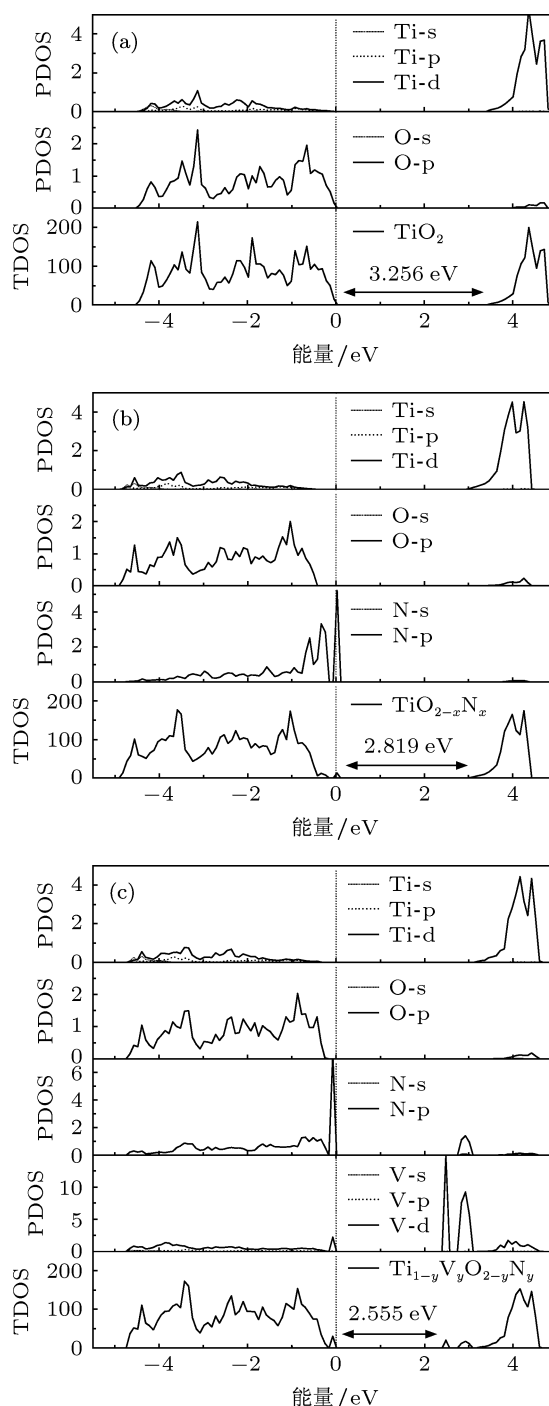


图 4 (a) TiO_2 ; (b) $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$; (c) $\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{2-x}\text{N}_x$ 体系的分态密度和总态密度

而在富氧条件下 N-V 共掺杂形成的系统, 形成能为负值, 实验上把 V 原子引入 TiO_2 晶体中相对容易, 且总能相对 N 掺杂 TiO_2 降低了 1 eV 左右, 说明 $\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{2-x}\text{N}_x$ 体系比较稳定. 因此 N-V 共掺杂 TiO_2 是一种结构稳定、实验上容易制备、在可见光区域有较高催化性能的光催化剂.

4 结论

在处理过渡态金属氧化物时, 一般的密度泛函理论没有考虑到 3d 电子的强关联性, 存在计算带隙偏低的局限性. 本文采用基于第一性原理的 PAW 方法, 处理交换关联能时采用 GGA+U 近似, 研究了锐钛矿相 TiO_2 , N 掺杂 TiO_2 和 N-V 共掺杂 TiO_2 体系的基态构型和电子结构. 结果表明, N 掺杂后, 其晶胞体积比未掺杂时要略微增大, 基态构型并未发生明显变化, 而 N-V 共掺杂时, V 原子偏离

原来 Ti 原子位置, 发生明显移动, 对称性被破坏, N 离子与 V 离子已经成键, 键长比 Ti—O 键缩短了约 0.025 nm, 但结构扭曲只发生在 N, V 原子附近, (001) 平面内的 Ti, N, V, O 原子始终在该平面内. 杂质形成能和总能计算表明 N-V 共掺杂 TiO_2 比 N 掺杂 TiO_2 更易从实验上制备且结构稳定. 从态密度图分析得知, 计算得到的锐钛矿相 TiO_2 带隙 $E_{\text{gap}} = 3.256$ eV, 与实验值 3.23 eV 非常接近. N 掺杂 TiO_2 带隙降低了 0.4 eV 之多, 而 N-V 共掺杂进一步降低至 $E_{\text{gap}} = 2.555$ eV, 带隙的降低使得光催化材料吸收可见光的效率大幅提高. N-V 的共掺杂不仅在靠近价带顶附近的禁带中形成受主能级, 而且会在导带底附近的禁带中形成施主能级, 这种能级对光生电子-空穴对的分离是非常有利的, 降低了再次复合的概率, 提高了光催化能力. 因此, N-V 共掺杂 TiO_2 可以有效地提升 TiO_2 作为光催化剂的效能.

- [1] Bhatkhande D S, Pangarkar V G, Beenackers A 2011 *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **77** 102
- [2] He X L, Cai Y Y, Zhang H M, Liang C H 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 475
- [3] Yang L X, Xiao Y, Liu S H, Li Y, Cai Q Y, Luo S L 2010 *Appl. Catal. B: Environ.* **94** 142
- [4] 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]
- [5] Zhang Y, Zhao Y, Cai N, Xiong S Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5806 (in Chinese) [张苑, 赵颖, 蔡宁, 熊绍珍 2008 物理学报 **57** 5806]
- [6] Hou Q Y, Zhang Y, Chen Y, Shang J X, Gu J H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 438 (in Chinese) [侯清玉, 张跃, 陈粤, 尚家香, 谷景华 2008 物理学报 **57** 438]
- [7] 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]
- [8] Yang K S, Dai Y, Huang B B, Han S H 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 24011
- [9] Yang K S, Dai Y, Huang B B 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 12086
- [10] Lai Y K, Huang J Y, Zhang H F, Subramaniam V P, Tang Y X, Gong D G, Sundar L, Sun L, Chen Z, Lin C J 2010 *J. Hazard. Mater.* **184** 855
- [11] Yang K S, Dai Y, Huang B B, Whangbo M H 2008 *Chem. Mater.* **20** 6528
- [12] Lu J B, Dai Y, Guo M, Yu L, Lai K R, Huang B B 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 102114
- [13] Wang H D, Wan W 2011 *Mater. Rev. B* **25** 129 (in Chinese) [王海东, 万巍 2011 材料导报 B 研究篇 **25** 129]
- [14] Chen Q L, Tang C Q 2006 *J. Mater. Sci. Eng.* **24** 514 (in Chinese) [陈琦丽, 唐超群 2006 材料科学与工程学报 **24** 514]
- [15] Chen Q L, Li B, Zheng G, He K H, Zheng A S 2011 *Physica B* **406** 3841
- [16] Diana V W, Xu Q C, Mahasin A S, Kok H L, Tuti M L, Timothy T Y T 2011 *Appl. Catal. A: General* **401** 98
- [17] Liu G, Li D H, Zhang R 2011 *Chin. J. Struct. Chem.* **30** 1115
- [18] Liu H L, Lu Z H, Yue L, Liu J, Gan Z H, Shu C, Zhang T, Shi J, Xiong R 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 9355
- [19] Burdett J K, Hughbandks T, Miller G J 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 3639
- [20] Ma Y F, Zhang J L, Tian B Z, Chen F, Wang L Z 2010 *J. Hazard. Mater.* **182** 386
- [21] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [22] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [23] Solovyev I V, Dederichs P H, Anisimov V I 1994 *Phys. Rev. B* **50** 16861
- [24] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943
- [25] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [26] Fujiishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [27] Yun J N, Zhang Z Y, Deng Z H, Zhang F C 2006 *Chin. J. Semicond.* **27** 15373 (in Chinese) [袁江妮, 张志勇, 邓周虎, 张富春 2006 半导体学报 **27** 15373]
- [28] Mo S D, Ching W Y 1995 *Phys. Rev. B* **51** 13023
- [29] Batzill M, Morales E H, Diebold U 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 026103
- [30] Okato T, Sakano T, Obara M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 115124
- [31] El Goresy A, Chen M, Dubrovinsky L, Gillet P, Graup G 2001 *Science* **293** 1467

First-principles study of N-doped and N-V co-doped anatase TiO_2 *

Xu Jin-Rong^{1)†} Wang Ying¹⁾ Zhu Xing-Feng²⁾ Li Ping¹⁾ Zhang Li¹⁾

1) (Department of Mathematics and Physics, Anhui University of Architecture, Hefei 230601, China)

2) (School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

(Received 17 March 2012; revised manuscript received 15 April 2012)

Abstract

The ground state atomic configurations and electronic structures of anatase TiO_2 , N-doped TiO_2 and N-V co-doped TiO_2 are studied by the projector augmented wave method and the generalized gradient approximation plus U (Hubbard correction) (GGA+ U) based on the density functional theory. The results indicate that the volume of cell is slightly larger and the ground state configuration has no change significantly for N-doped TiO_2 , but the symmetry of cell is broken and the position of V atom is more close to N atom after co-doping with N and V. The band gap of anatase TiO_2 is calculated to be 3.256 eV, which is in agreement with experimental value (3.23 eV). When N is doped, the gap is reduced by more than 0.4 eV. but for N-V co-doped system, the gap reduces to 2.555 eV. Moreover, the acceptor level and donor level, which can be formed between the valence band maximum and the conduction band minimum because of co-doping with N and V, are more favorable to the separation of photoelectron-hole pairs and reduce the rate of recombination. Therefore, the co-doping of anatase TiO_2 with N and V can effectively improve the photocatalytic performance of anatase.

Keywords: density functional theory, GGA+ U , doped, electronic structure

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

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.11104001), the Excellent Young Scientists Foundation of Anhui Province, China (Grant No. 2012SQRL135), and the Special Research Foundation for Young Scientists of Anhui University of Architecture, China (Grant No. 201183-18).

† E-mail: xujinrong@aiai.edu.cn