

W-S 共掺杂锐钛矿 TiO_2 第一性原理研究*吴国浩¹⁾²⁾ 郑树凯^{1)2)†} 刘磊¹⁾ 贾长江¹⁾

1) (河北大学电子信息工程学院, 保定 071002)

2) (河北大学计算材料研究中心, 保定 071002)

(2012年4月25日收到; 2012年5月29日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势法, 计算了未掺杂, W, S 单掺杂及 W-S 共掺杂 TiO_2 的电子结构和光学性质. 结果表明: 掺杂后晶格畸变, 晶格常数变大并在 TiO_2 禁带中引入杂质能级. 对于 S 单掺杂 TiO_2 , 禁带宽度减小和杂质能级的引入导致吸收光谱红移, 而对于 W 单掺杂和 W-S 共掺杂, 禁带宽度的明显增大致使掺杂后 TiO_2 的吸收光谱蓝移.

关键词: 电子结构, 杂质能级, 光学性质

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

1 引言

锐钛矿相 TiO_2 作为一种优异的半导体光催化剂, 由于其具有良好的化学稳定性、低成本、制备简单和无毒等优点, 从而在光电催化方面具有广阔的应用前景, 引起了广大科研工作者对其广泛的研究^[1-5]. 但是锐钛矿相 TiO_2 禁带宽度为 3.2 eV, 只能被波长小于或等于 387.5 nm 的紫外线激发, 而紫外线能量只占太阳光总能量的 4%, 因而严重限制了其广泛应用. 因此如何通过改性提高其光谱吸收范围是锐钛矿相 TiO_2 大规模应用的关键. 研究表明掺杂是一种有效的方法^[6-8]. 实验已证明 S 掺杂可以使禁带宽度减小^[9]; 少量过渡金属元素掺杂可影响光生电子和空穴的复合^[10]. 但单一原子掺杂后排斥作用较强, 实验中很难掺入较高浓度的原子; 同时单掺杂情况下掺杂原子容易形成电子-空穴的复合中心^[11]. Yamamoto 等^[12,13] 在研究单极性宽禁带半导体材料时提出共掺杂理论, 理论预测通过两种及两种以上元素共掺杂可进一步提高材料的光电性质.

近年来, 人们对共掺杂 ZnO, SnO_2 等材料已有相关研究. 胡志刚等^[14] 运用第一性原理计算了 Fe-Ni 共掺杂 ZnO 的电子结构和光学性质, 发现 Fe-Ni 共掺杂 ZnO 的吸收光谱发生明显的红移. 吴孔平等^[15] 采用 MOCVD 在蓝宝石 (0001) 面上沉积了 Ga-Mn 共掺杂 ZnO 薄膜, 发现掺杂后带隙变窄, 光谱吸收红移, 薄膜呈现半金属特性. 由于 TiO_2 和 ZnO, SnO_2 晶体材料性质类似, 过渡金属和非金属元素对 TiO_2 掺杂可提高其可见光活性. 但对于 W-S 共掺杂是否也可提高 TiO_2 可见光活性, 这在本文中将要得到答案. 据我们所知, 目前实验上对 W-S 共掺杂 TiO_2 还没有相关研究, 计算方面涉及的也很少. 因此本文采用基于密度泛函理论下的第一性原理平面波超软赝势方法计算了纯锐钛矿相 TiO_2 , W, S 单掺杂和 W-S 共掺杂 TiO_2 的电子结构和光学性质, 以期为实验和实际应用提供一定的理论基础.

2 理论模型和计算方法

锐钛矿相 TiO_2 的空间点群为 $I41/amd$, 属于

* 河北大学自然科学基金 (批准号:2007-110) 和河北省教育厅科学研究计划项目 (批准号: Z2010119) 资助的课题.

† E-mail: zhshk@126.com

正方晶系结构. 在锐钛矿相 TiO_2 的结构中, 每个 Ti^{4+} 离子被位于八面体顶点的 6 个 O^{2-} 离子包围, 构成 TiO_2 八面体, 配位数为 6, O^{2-} 的配位数为 3, 4 个 TiO_2 单元构成一个晶胞. 如图 1 所示, 本文工作是在 $3 \times 2 \times 2$ TiO_2 超晶胞结构中分别用 W 和 S 替代中心位置的 1-Ti 和 1-O 原子, 建立了 $\text{Ti}_{48}\text{SO}_{95}$, $\text{Ti}_{47}\text{WO}_{96}$, $\text{Ti}_{47}\text{WSO}_{95}$ 超晶胞, 原子个数为 144, 这样做的目的是为了减小边界效应的影响. 掺杂后 W 和 S 的掺杂浓度为 0.694 at%, 比较符合实际掺杂 [16,17].

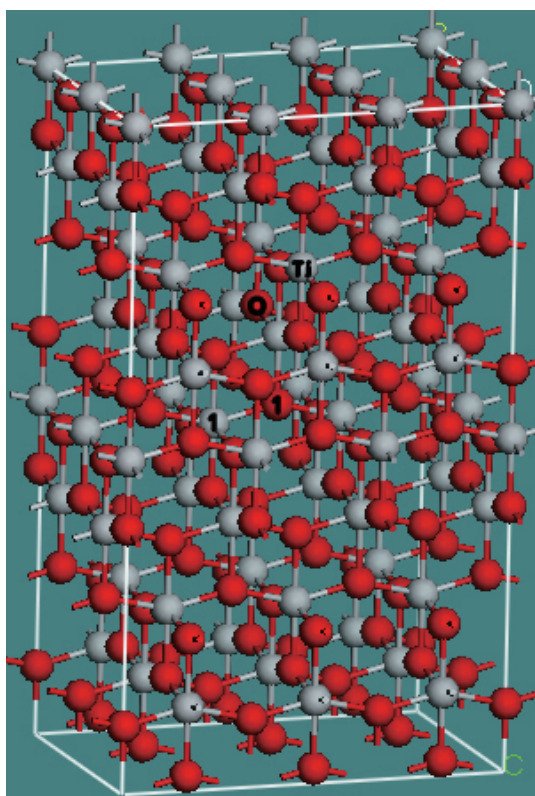


图 1 TiO_2 结构模型

计算中首先对超晶胞进行结构优化, 优化中电子间相互作用的交换关联能由广义梯度近似 (GGA) 下的 PBE 进行描述, 能量收敛标准设为 2×10^{-6} eV/atom, 平面波截止能设为 300 eV, 第一布里渊区按 $2 \times 3 \times 1$ 进行分格, 然后对能带结构、态密度和光学性质进行计算, 参与计算的价电子为 Ti: $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$, O: $2s^2 2p^4$, S: $3s^2 3p^4$, W: $5s^2 5p^6 5d^4 6s^2$, 所有计算都在倒易空间中进行.

本文研究人员均为河北大学刘保亭课题组成员, 全部计算均采用刘保亭购买的 Accelrys 公司

的 Materials Studio 软件中的量子力学模块 Castep 完成.

3 结果与讨论

3.1 几何优化结果

表 1 给出了不同掺杂情况下 TiO_2 的晶格常数数值和体积. 与未掺杂锐钛矿相 TiO_2 相比, W, S 单掺杂和 W-S 共掺杂后 TiO_2 晶格常数和体积都有不同程度的变大. 由实验结果可知, 掺杂离子价态为 W^{4+} 和 S^{2-} , 由于 S^{2-} (0.184 nm) 的半径大于 O^{2-} (0.14 nm) 的半径, 同时 W^{4+} (0.066 nm) 的半径大于 Ti^{4+} (0.0605 nm) 的半径, 所以掺杂后晶格膨胀, 导致晶格常数和体积增大.

表 1 掺杂前后锐钛矿相 TiO_2 晶格常数数值和体积对比

| 参数 | 未掺杂 | 掺 S | 掺 W | W-S 共掺杂 |
|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $a/\text{\AA}$ | 11.4062 | 11.4026 | 11.4504 | 11.4228 |
| $b/\text{\AA}$ | 7.6126 | 7.6658 | 7.6290 | 7.6956 |
| $c/\text{\AA}$ | 19.6676 | 19.7713 | 19.6974 | 19.7692 |
| 晶胞体积 / \AA^3 | 1707.7432 | 1728.1828 | 1720.6515 | 1737.5626 |

3.2 能带结构

图 2(a)—(d) 分别是锐钛矿相 TiO_2 掺杂前后沿第一布里渊区高对称方向的能带结构图, 能带图中始终将电子能够填充的最高能级作为能量零点. 为方便对比, 本文引入我们前期工作 W 掺杂前后锐钛矿相 TiO_2 的电子和光学性质结果¹⁾. 由图 2(a) 可知纯锐钛矿相 TiO_2 禁带宽度为 2.204 eV, 小于锐钛矿相 TiO_2 实验值 3.23 eV, 这是由于 GGA 近似带来的影响. 但是作为一种有效的近似方法, 计算结果的相对值是非常准确的, 不影响能带和态密度的分析.

由图 2(b) 可知, S 掺杂后禁带中出现三条与价带顶端十分接近的杂质能级, 这三条杂质能级为浅受主杂质能级, 使得电子可以经过杂质能级跃迁至导带, 减少了电子跃迁所需能量, 同时由于导带下移 0.816 eV, 价带下移 0.675 eV, 导致禁带宽度减小. 由图 2(c) W 掺杂 TiO_2 能带图可知, 掺杂 W 后在禁带中出现了三条浅施主杂质能级, 其

1) Zheng S K, Wu G H, Zhao R, Liu S P *First-principles study of W-doped anatase TiO_2 Rare Metals and Cemented Carbides (in Chinese)* [郑树凯, 吴国浩, 赵瑞, 刘素平. W 掺杂锐钛矿相 TiO_2 的第一性原理研究 稀有金属与硬质合金].

宽度约为 0.618 eV (−0.349—0.269 eV), 并且杂质能级跨越费米面, 电子在该能级上是未填满状态, 具有很高的活性, TiO₂ 呈半金属性, 同时 W 掺杂后导带和价带大幅下移, 导带下移 2.290 eV, 价带下移 2.530 eV, 导致禁带宽度增大. 对于 W-S 共掺杂 TiO₂, 从图 2(d) 可知掺杂后在禁带中出现了六

条杂质能级, 其中三条由 W 原子引入, 三条由 S 原子引入, 分别邻近导带底和价带顶. 其宽度分别约为 0.654 eV (−0.288—0.366 eV) 和 0.657 eV (−2.586—1.939 eV), 并且 W 产生的杂质能级跨越费米面, 同时导带下移 2.266 eV, 价带下移 2.514 eV, 致使禁带宽度相对于未掺杂 TiO₂ 来说增大.

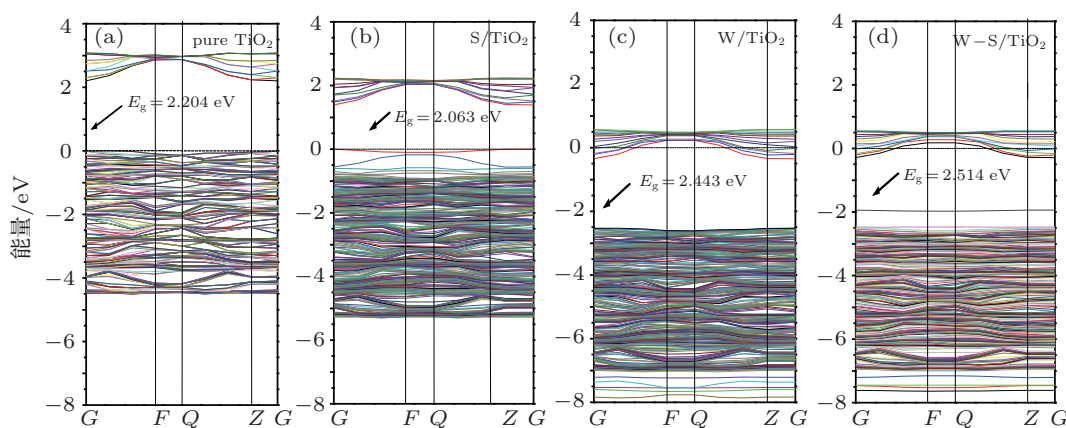


图2 能带结构 (a) 纯 TiO₂; (b) S 掺杂 TiO₂; (c) W 掺杂 TiO₂; (d) W-S 共掺杂 TiO₂

3.3 态密度

图 3 为掺杂前后锐钛矿相 TiO₂ 的电子总态密度 (DOS) 和分态密度 (PDOS) 图, 取费米能级为能量零点.

1) 由图 3(a)—(d) 可知, 各掺杂体系的价带和导带主要由 O 的 2p 轨道和 Ti 的 3d 轨道电子形成.

2) 对比掺杂前后 DOS 图发现 S 掺杂后 DOS 图整体下移, 即导带和价带负移, 导带负移程度大于价带负移程度, 这说明 S 掺杂后 TiO₂ 的价带具有更强的氧化能力, 即光催化能力更强. 而 W 掺杂和 W-S 共掺杂后价带负移程度大于导带负移程度, 使得 W 掺杂和 W-S 共掺杂后 TiO₂ 的价带氧化能力值小于被导带还原的能力值, 这样会使光催化能力减弱, 这在后面的光吸收谱中得到证实.

3) 由图 3(b)—(d) 可知 S 掺杂 TiO₂ 形成的三条杂质能级主要由 S 原子 3p 轨道电子形成, 这些杂质能级是浅受主能级, 有助于光激发载流子的迁移; W 掺杂 TiO₂ 杂质能级由 W 原子 5d 轨道电子 and Ti 原子 3d 轨道电子杂化而成, 这些杂质能级是浅施主能级不利于光生载流子的迁移; W-S 共掺杂 TiO₂ 靠近导带的杂质能级主要由 W 的 5d 轨道, Ti 的 3d 轨道和 S 的 3p 轨道及 O 的 2p 轨道电子杂化而成,

其中 W 的 5d 轨道与 Ti 的 3d 轨道电子对此杂质能级起主要作用, 而靠近价带的杂质能级主要由 S 的 3p 轨道电子形成.

3.4 光学性质

在线性光学响应范围内, 通常由光的复介电函数来描述固体的宏观光学响应函数, 复介电函数表达式为 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, 其中 $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$, $\varepsilon_2 = 2nk$. 另外, 根据直接跃迁概率和 Kramers-Kronig 色散关系可以得出晶体介电函数虚部、实部和吸收系数等一系列光学参数 [18].

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 &= \frac{4\pi^2}{m^2\varepsilon^2} \sum_{\mathbf{V}, \mathbf{C}} \int_{\text{BZ}} d^3k \frac{2}{(2\pi)} |e \cdot M_{\mathbf{c}\mathbf{v}}(\mathbf{K})|^2 \\ &\quad \times \delta[E_{\mathbf{c}}(\mathbf{K}) - E_{\mathbf{v}}(\mathbf{K}) - \hbar\omega], \\ \varepsilon_1 &= 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \sum_{\mathbf{V}, \mathbf{C}} \int_{\text{BZ}} d^3k \frac{2}{(2\pi)} \\ &\quad \times \frac{|e \cdot M_{\mathbf{c}\mathbf{v}}(\mathbf{K})|^2}{[E_{\mathbf{c}}(\mathbf{K}) - E_{\mathbf{v}}(\mathbf{K})]^2 - \hbar^2\omega^2}, \\ I(\omega) &= \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 - \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \end{aligned}$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2},$$

其中 C, V 分别表示导带和价带, BZ 为第一布里渊区, K 为倒格矢, $e \cdot M_{cv}(K)$ 为动量跃迁矩阵元, ω 为角频率, $E_c(K), E_v(K)$ 分别为导带和价带的本

征能级, 上述关系式是分析晶体能带结构和光学性质的理论依据, 尤其是介电函数虚部是能带体系最直接的表现形式, 它反映了能级间电子跃迁所产生光谱的发光机理.

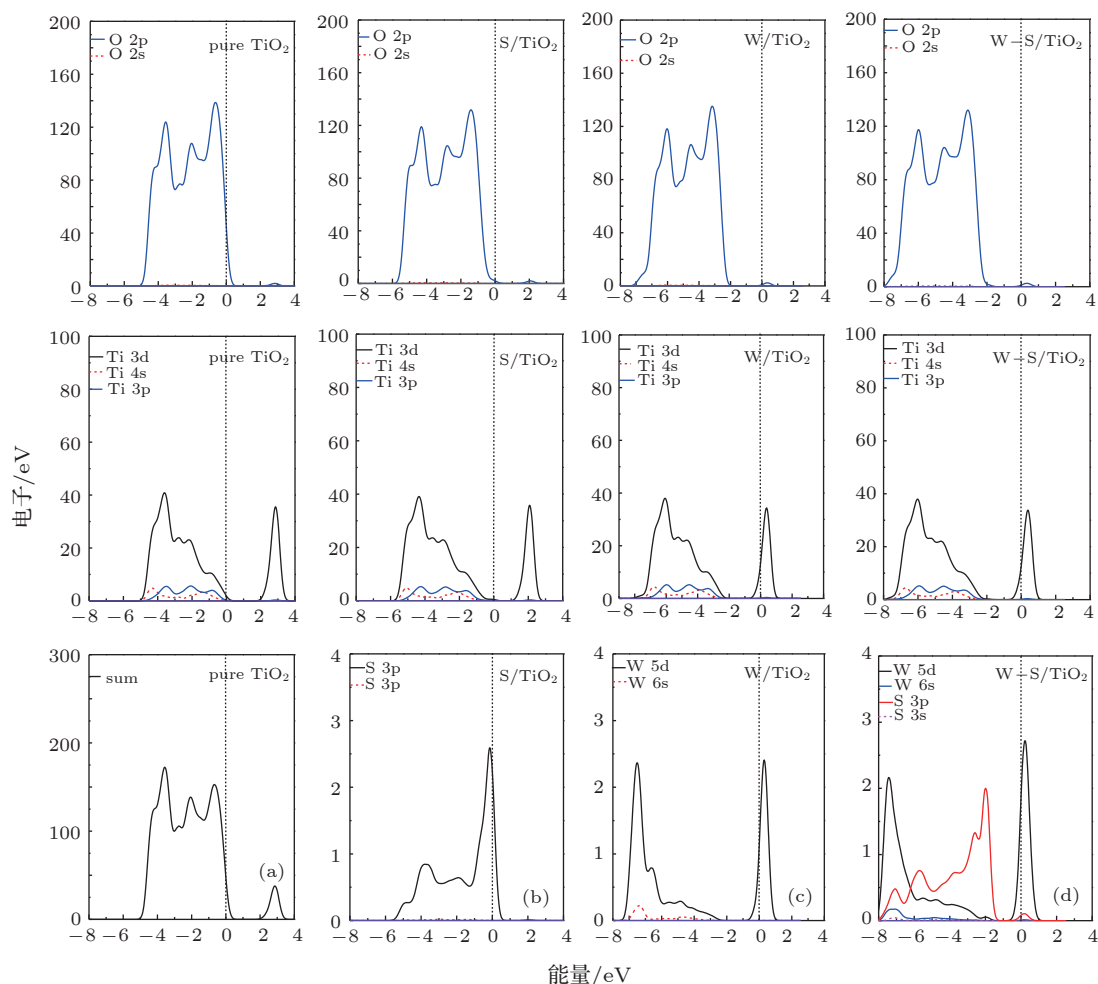


图3 态密度图 (a) 纯 TiO_2 ; (b) S 掺杂 TiO_2 ; (c) W 掺杂 TiO_2 ; (d) W-S 共掺杂 TiO_2

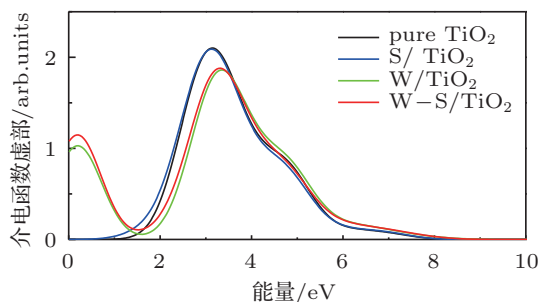


图4 掺杂前后 TiO_2 的介电函数虚部随光子能量变化曲线图

图4 为纯 TiO_2 以及 W, S 两种元素单掺杂及共

掺杂 TiO_2 的介电函数虚部随光子能量变化图. 与未掺杂 TiO_2 相比, W 单掺杂和 W-S 共掺杂后谱线均向高能方向发生蓝移, 而 S 单掺杂后谱线出现红移, 但是不是特别明显. 观察图 4 可发现, 在 S 单掺杂时 TiO_2 的介电虚部谱接近于纯 TiO_2 , 存在一个由于电子跃迁引起的主介电峰, 位于 3.132 eV 位置处, 说明未掺杂锐钛矿相 TiO_2 的基本吸收带边位于 3.132 eV 处, 这和纯 TiO_2 实际禁带宽度 3.23 eV 有一点差距, 这是因为虽然介电峰位的分布与电子结构直接相关, 即与电子从价带到导带的跃迁过程相关联, 但是不能将介电峰简单地理解为两个能级

之差,因为在电子吸收光子能量而发生跃迁的过程中多个能级之间的跃迁会对同一介电峰同时有贡献,同时还要考虑弛豫效应,所以二者有一定的偏差^[19];而W单掺杂和W-S共掺杂下存在两个主介电峰,对于W单掺杂TiO₂两个介电主峰分别位于1.028 eV和3.339 eV处;而对于W-S共掺杂TiO₂两个主介电峰分别位于1.147 eV和3.324 eV处.对比图2能带图和图3态密度图发现,1.028 eV和1.147 eV处的介电峰是由于电子从W的5d轨道电子形成的杂质能级跃迁至导带所形成的,而3.339 eV和3.324 eV的主介电峰主要是由于价带电子跃迁至导带而形成.

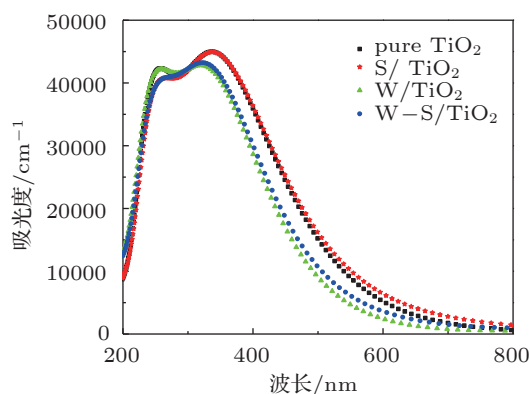


图5 掺杂前后TiO₂吸收光谱对比

图5为掺杂前后TiO₂的吸收谱,由图可知S掺杂后TiO₂光学吸收谱出现红移,W掺杂和W-S共掺杂情况下光谱吸收出现蓝移,这是由于S单掺杂时TiO₂禁带宽度减小并在禁带中引入深受主能级,导致价带电子跃迁至导带所需能量较小,出现吸收光谱红移,在可见光激发下光催化活性增强,这与Umebayashi等^[20]实验一致;对于W掺杂TiO₂,

虽然W的5d轨道电子在禁带中引入了杂质能级,但是禁带宽度明显增大致使价带电子跃迁至导带需要更大能量的光子激发,所以导致吸收光谱蓝移,这与实验上观察到的一致^[16-17],这说明在W掺杂TiO₂中禁带宽度的增大起主要作用;对于W-S共掺杂TiO₂,由于杂质S的掺入中和了杂质W的作用,导致光谱吸收蓝移相对于W单掺杂TiO₂幅度较小,但整体表现是蓝移,说明W-S共掺杂TiO₂中杂质W对于光吸收起主要作用,从能带角度说明禁带宽度的增大是光谱吸收蓝移的主要原因.

4 结论

采用平面波超软赝势方法,以W,S作为掺杂元素,计算了W,S单掺杂和W-S共掺杂锐钛矿相TiO₂的电子结构和光学性质,包括电子态密度、能带结构、以及光学介电函数、虚部吸收谱,结果表明:

1. 掺杂后,由于杂质原子S的3p,W原子的5d轨道电子的作用,使得掺杂后在TiO₂禁带中出现杂质能级.

2. 掺杂S后TiO₂禁带宽度减小,同时在价带顶引入浅受主能级,导致价带电子跃迁至导带所需能量减少,出现吸收光谱红移,在可见光激发下光催化活性增强;W掺杂后TiO₂禁带宽度的增大是导致光谱吸收发生蓝移的主要原因;而对于W-S共掺杂TiO₂,由于杂质S的掺入中和了杂质W的作用,导致光谱吸收蓝移相对于W单掺杂TiO₂幅度较小,但是整体表现为蓝移,说明W-S共掺杂TiO₂中对光吸收起主要作用的是杂质W.

[1] Vayssieres L, Persson C, Guo J H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 183101
 [2] Huang J H, Wong M S 2011 *Thin Solid Films* **520** 1379
 [3] Peng L P, Xia Z C, Yang C Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 127104 (in Chinese) [彭丽萍, 夏正才, 杨昌权 2012 物理学报 **61** 127104]
 [4] Farbod M, Khademalrasool M 2011 *Powder Technol.* **214** 344
 [5] Wu D, Long M 2011 *Surf. Coat. Technol.* **206** 1175
 [6] Zhang Z Z, Hou Q Y, Li C 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 117102 (in Chinese) [张振铎, 侯清玉, 李聪 2012 物理学报 **61** 117102]
 [7] Cheng X, Yu X, Xing Z, Wan J 2012 *Energy Procedia* **16** 598
 [8] Xin Y J, Liu H L, Han L 2011 *J. Mater. Sci.* **46** 7822

[9] Umebayashi T, Tamaki T, Ttoh H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 454
 [10] Qin B H 2005 *J. Yunnan University (Nat. and Sci.)* **21** 958 (in Chinese) [秦邦宏 2005 云南大学学报(自然科学版) **21** 958]
 [11] Xu L 2010 *Ph. D. Dissertation* (Wuhan: Huazhong University of Science and Technology) p66 (in Chinese) [徐凌 2010 博士学位论文(武汉: 华中科技大学) 第66页]
 [12] Yamamoto T, Yoshida H K 1999 *Jpn. J. Appl. Phys. Part2* **38** 166
 [13] Yamamoto T, Katayama Y H 2001 *Physics B* **302** 155
 [14] Hu Z G, Duan M Y, Xu M, Zhou X, Chen Q Y, Dong C J, Linghu R F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1166 (in Chinese) [胡志刚, 段满益, 徐明, 周勋, 陈青云, 董成军, 令狐荣锋 2009 物理学报 **58** 1166]

- 11166]
- [15] Wu K P, Gu S L, Zhu S M 2008 *Semicond. Technol.* **33** 347 (in Chinese) [吴孔平, 顾书林, 朱顺明 2008 半导体技术 **33** 347]
- [16] Chen D M, Xu G, Miao L 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 063707
- [17] Liu Y, Wang S, Wang T, Xu Z L, Chen W X, Jiang J, Wei J H 2010 *Chinese Journal of Catalysis* **31** 485 (in Chinese) [刘阳, 王晟, 王驹, 许章炼, 陈文兴, 蒋杰, 韦坚红 2010 催化学报 **31** 485]
- [18] Sheng X C 2002 *The spectrum and optical property of semiconductor* (2nd Ed.) (Beijing: Science Press) p7 (in Chinese) [沈学础 2002 半导体光谱和光学性质 (第 2 版) (北京: 科学出版社) 第 7 页]
- [19] 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]
- [20] Umebayashi T, Yamaki T, Tanaka S 2003 *Chem. Lett.* **32** 330

First-principles study on W-S co-doped anatase titanium dioxide*

Wu Guo-Hao¹⁾²⁾ Zheng Shu-Kai^{1)2)†} Liu Lei¹⁾ Jia Chang-Jiang¹⁾

1) (College of Electronic and Informational Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China)

2) (Research Center for Computational Materials, Hebei University, Baoding 071002, China)

(Received 25 April 2012; revised manuscript received 29 May 2012)

Abstract

The electronic structures and optical properties of pure anatase TiO₂, W doped, S doped and W-S co-doped anatase TiO₂ are calculated using the plane-wave ultra-soft pseudo-potential (PWPP) method based on the density functional theory. The results indicate that the lattice is distorted and the lattice constant is enlarged due to doping. The doping also introduces impurity energy levels into the forbidden band. For the S-doped TiO₂, its forbidden band width decreases and the introduction of impurity energy levels result in the red shift of the absorption band edge, but for the W-doped and W-S co-doped anatase TiO₂, their obviously increased forbidden band gaps result in the blue shifts of the absorption spectra.

Keywords: electronic structure, impurity energy level, optical property

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

* Project supported by the Scientific Research Foundation of Hebei University (Grant No. 2007-110), and the Scientific Research Foundation of the Education Department of Hebei Province, China (Grant No. Z2010119).

† E-mail: zhshk@126.com