

(Nb, N) 共掺杂锐钛矿电子结构和光学性质的第一性原理研究*

程亮¹⁾ 甘章华²⁾ 刘威^{1)†} 赵兴中¹⁾

1) (武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072)

2) (武汉科技大学材料与冶金学院, 武汉 430000)

(2012年3月30日收到; 2012年6月26日收到修改稿)

二氧化钛 (TiO_2) 作为一种性能优良的光催化剂已经受到越来越多的关注. 本研究采用密度泛函理论的第一性原理和广义梯度近似 $+U$ 方法, 对锐钛矿结构 TiO_2 晶体三种可能的 (Nb, N) 共掺杂 TiO_2 的几何结构、形成能、能带结构、电子密度和光吸收系数进行了研究, 并与单掺杂 (Nb/N) 体系进行了对比. 对掺杂后体系的几何结构进行的计算表明杂质原子掺入后晶格发生了不同程度的畸变. 此外, (Nb, N) 共掺杂体系与纯 TiO_2 相比, 其禁带宽度和吸收边较小. 同时, 与 N 掺杂 TiO_2 相比, N 的 2p 态在共掺杂情形下变为完全占据, 从而减少了电子空穴对的复合. 而且共掺杂体系的形成能比 N 单掺杂体系低, 因而更加稳定. 因此, (Nb, N) 共掺杂可以很好地提升锐钛矿型 TiO_2 在可见光波段的光催化性能.

关键词: 电子结构, 密度泛函理论, 锐钛矿, 共掺杂

PACS: 71.55.-i, 71.20.-b

1 引言

二氧化钛 (TiO_2) 作为一种光催化剂, 具有无毒、强氧化性、高光电转换效率和高稳定性等特点, 因此在光催化领域有着十分重要的地位^[1-3]. 但是由于其禁带宽度较大 (金红石为 3.0 eV, 锐钛矿为 3.2 eV), 主要光吸收范围在紫外波段, 因此应用范围受到了限制. 为了提高 TiO_2 在可见光波段的光吸收率, 通过引入杂质来改变 TiO_2 的电子结构是一种有效的方法. 非金属掺杂是通过引入杂质能级或减小有效禁带宽度来扩大 TiO_2 光吸收范围的方法. 尤其是氮 (N) 掺杂^[4], 在实验和理论^[5-9] 上都被证明是一种十分有效的方法. 但是, N 掺杂会在价带附近产生局域 N2p 态, 对光生载流子而言是陷阱能级, 并会减小光电流, 从而限制 N 掺杂 TiO_2 的催化效率^[10]. 此外, 过渡金属掺杂同样

也是减小 TiO_2 吸收边的有效途径. 但是过渡金属产生的 d 局域态和载流子复合中心同样不利于提高 TiO_2 的催化效率^[11]. 近期的研究^[12-15] 发现金属-非金属共掺杂方法同样有利于提高 TiO_2 的催化效率. 在过渡金属掺杂中, 铌 (Nb) 是一种经常用于掺杂 TiO_2 的元素^[16-19], 并已经得到了应用. 因此, 我们选取 Nb 和 N 共掺杂锐钛矿 TiO_2 为研究对象, 并计算其电子结构.

2 理论模型和计算方法

2.1 理论模型

计算采用 $2 \times 2 \times 1$ 掺杂锐钛矿超晶胞. 其中 N 和 Nb 分别处于 O 和 Ti 的替代位. 计算共选取了三种可能的共掺杂情形, 如图 1 中箭头所示, 其中的 Nb-1, Nb-2, Nb-3 分别为 Nb 可能的三个位置,

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB933300) 和国家基础科学人才培养基金 (批准号: J0830310) 资助的课题.

† E-mail: wliu@whu.edu.cn

它们的共掺杂结构分别被命名为 NbN-1, NbN-2 和 NbN-3.

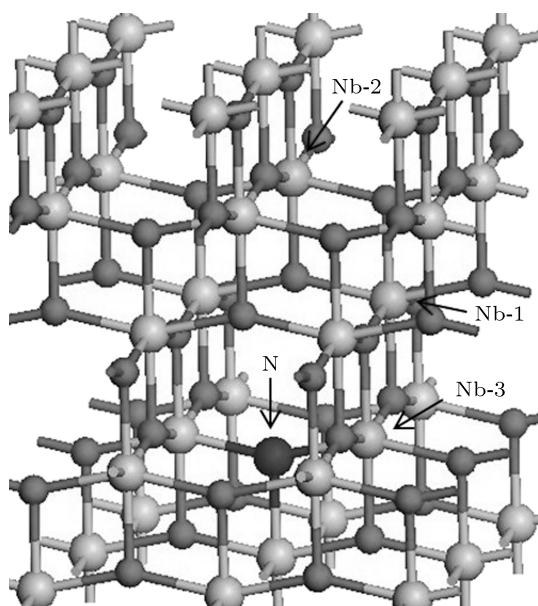


图1 (Nb, N) 共掺杂晶胞

2.2 计算方法

计算采用了基于密度泛函理论 (DFT) 的 VASP^[20] 软件, 并选择广义梯度近似 (GGA) 作为交换关联势. 但是由于 GGA 在描述激发态时会有一定误差, 因此对一些体系 (包括 TiO₂), GGA 会严重低估禁带宽度^[21]. 为减小误差, 计算采用 GGA+U 方法^[22].

在本研究中, 掺杂体系的电中性缺陷形成能 E_f 的计算公式为^[23]

$$E_f = E_d - E_h + n_h\mu_h - n_d\mu_d, \quad (1)$$

其中 E_h ($h = \text{Ti, O}$) 和 E_d ($d = \text{Nb, N}$) 分别为体系掺杂前后的总能量, n_h 与 n_d 分别是掺杂体系中 (与未掺杂体系相比) 被移走的原子和掺杂的原子数目, 而 μ_h 与 μ_d 分别为它们的化学势.

固体材料的许多光学性质可以由介电函数 $\varepsilon(\omega)$ 给出, $\varepsilon(\omega)$ 分为实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 与虚部 $\varepsilon_2(\omega)$, 介电函数可以通过计算直接求得. 吸收系数 $\alpha(\omega)$ 可以用公式^[24] 得到, 即

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{1/2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}. \quad (2)$$

3 计算结果与讨论

3.1 结构优化

结构优化之后的纯锐钛矿晶格常数分别为 $a = 3.789 \text{ \AA}$, $c = 9.524 \text{ \AA}$, 符合之前的实验^[25]. 为了更精确地衡量晶格畸变, 纯 TiO₂ 以及各个掺杂体系的各原子间的平均键长被计算出 (见表 1).

表 1 各个体系的平均键长/ \AA

键	TiO ₂	NbTiO ₂	NbTiO ₂	NbTiO ₂	NbN-1	NbN-2	NbN-3
Ti—O	1.957	1.964	1.974	1.974	1.975	1.974	1.978
Nb—O	—	2.008	—	—	1.970	2.000	1.966
N—Ti	—	—	2.006	—	1.909	1.919	1.969
N—Nb	—	—	—	—	—	—	1.895

纯净的 TiO₂ 中, Ti—O 键平均键长为 1.957 \AA . 在掺杂体系中, Ti—O 键平均键长都大于纯净 TiO₂, 但差别不大, 说明这几种元素掺杂对晶格结构的影响不大. 此外, 可以发现当 Nb 和 N 相邻时 (NbN-3), Ti—O 键平均键长与纯 TiO₂ 间的差别最大, 即此时晶格的畸变最大. 此外, N 单掺杂与共掺杂体系的 Ti—O 键键长十分接近, 且都大于 Nb 单掺杂和纯净 TiO₂, 说明 N 原子的引入对晶格的影响更大.

3.2 缺陷形成能

根据 (1) 式可以得到各个掺杂体系的缺陷形成能. 在 (1) 式中, Nb 和 N 的化学势取为定值, 而 Ti 和 O 的化学势则根据生长条件而不同. 在 TiO₂ 中, Ti 与 O 的化学势满足关系 $\mu_{\text{Ti}} + 2\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{TiO}_2}$, 在富 O 条件下 $\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{O}_2}^0/2$, 其中 $\mu_{\text{O}_2}^0$ 是 O 单质的化学势; 在富 Ti 条件下 $\mu_{\text{O}} = (\mu_{\text{TiO}_2} - \mu_{\text{Ti}}^0)/2$, 其中 μ_{Ti}^0 是 Ti 单质的化学势. 从得到形成能与 O 的化学势之间的关系 (线性关系).

为表述方便, 表 2 列出了各掺杂体系的形成能范围. 结果表明, 三种共掺杂体系的形成能十分接近, 其中 NbN-3 的形成能最低, 因此它是最稳定也是最有可能形成的共掺杂结构. 另外, 共掺杂体系在富 O 情形下的形成能比较低, 说明在此生长条件下, 共掺杂体系更容易形成. 而 N 的单掺杂形成能比较大, 则表明相比其他几种体系, N 掺杂体系较不稳定, 同时也证明了共掺杂可以使得杂质原子更容易掺入 TiO₂^[13], 也更加稳定.

表 2 各个掺杂体系的形成能/eV

掺杂体系	富 Ti	富 O
Nb _{Ti}	3.295	-6.776
N _O	0.695	5.732
NbN-1	2.016	-3.021
NbN-2	2.034	-3.003
NbN-3	1.816	-3.221

3.3 电子结构

计算得到的纯锐钛矿和各种掺杂体系的能带结构如图 2 所示. 根据 GGA+*U* 方法, 将得到的纯锐钛矿的禁带宽度 3.16 eV 与实验值进行比较 [26], 便可得出相应的参数 *U*, *J*, 再将此参数带入其后的对应体系中计算便可得到修正之后的其他掺杂体系的电子结构.

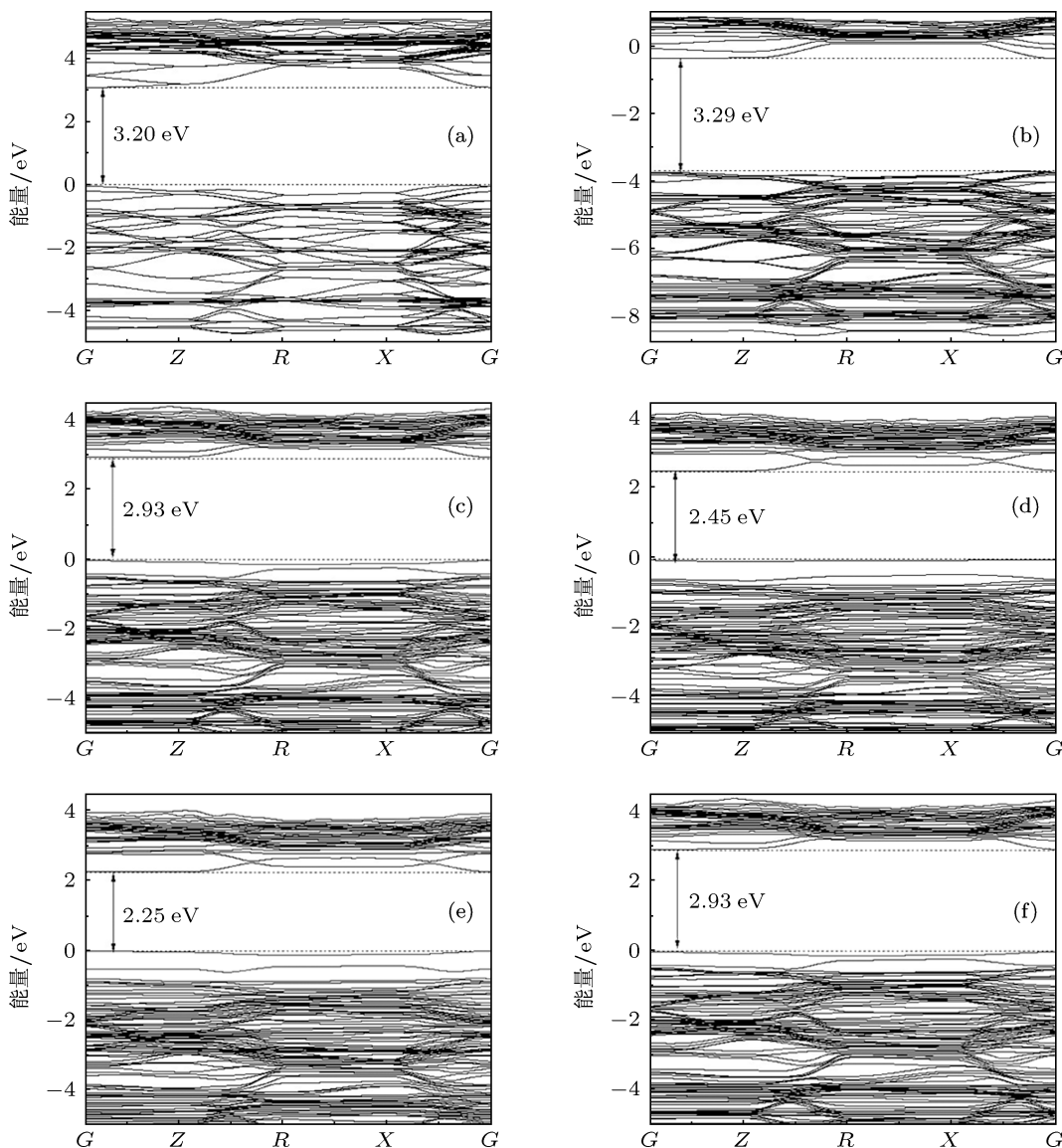


图 2 各个体系的能带结构图 (a) 纯 TiO₂ 的能带结构; (b) Nb 掺杂的 TiO₂ 的能带结构; (c) N 掺杂的 TiO₂ 的能带结构; (d) NbN-1 的能带结构; (e) NbN-2 的能带结构; (f) NbN-3 的能带结构

在 Nb 掺杂 TiO₂ 体系中, Nb 处于 Ti 原子的替代位. 其禁带宽度为 3.34 eV, 且费米能级进入了导带, 表明 Nb 掺杂 TiO₂ 为 n 型掺杂. 另外, 此体系的禁带宽度比纯 TiO₂ 大, 禁带中也没有出现任何

杂质能级, 这与之前的研究一致 [16,27]. 对于 N 掺杂体系, N 处于 O 的替代位, 从而引入了 N 的两个 2p 杂质能级, 能量较低的杂质能级与价带相连, 因此一定程度上降低了禁带宽度. 目前对于 N 掺

杂对 TiO₂ 的影响存在多种解释. Asahi 等 [4] 指出 N 替代 O 能形成 O2p 与 N2p 轨道的混合, 从而减小禁带宽度. 其他的研究 [28] 则认为是在禁带中孤立的 N2p 能级会造成禁带宽度减小. 在一些理论计算中, 如 Di Valentin 等 [29,30] 则认为 N 替代 O 可以产生位于价带顶之上 0.14 eV 的 N2p 态, 而间隙 N 原子则会产生高于价带顶

0.73 eV 的 N2p 态, 从而减小禁带宽度. O 替代位的 N 掺杂会产生部分占据的 N 的 2p 态, 这是因为 O²⁻ 被替代成了 N³⁻, 从而 Ti⁴⁺ 变成了 Ti³⁺ [31]. 在我们的研究中, 掺杂产生了高于价带顶 0.24 eV 的部分占据的 N2p 能级, 因此它能级会促进电子空穴对的复合, 从而对 TiO₂ 的光吸收过程不利 [32].

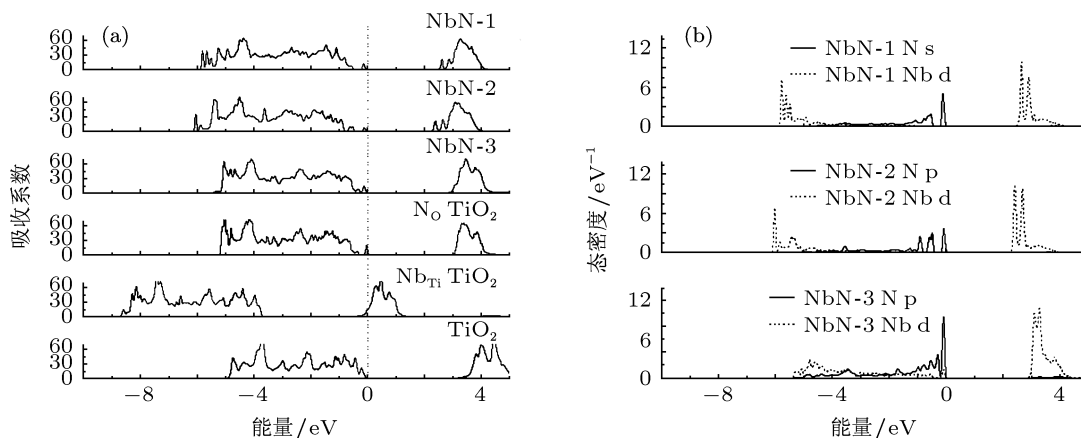


图3 态密度图 (a) 各个体系的总态密度; (b) 共掺杂体系杂质原子的分波态密度

由于 N 和 Nb 具有能量不同于 O 和 Ti 的 p 和 d 轨道, 所以它们的掺杂可以有效地改变 TiO₂ 的电子结构. 结合态密度 (图 3) 和能带图可以发现, 三种掺杂形式的共掺杂在一定程度上改变了禁带宽度并引入了杂质能级. 在 NbN-1 中, 两个 N2p 能级中能量较低的与价带相连, 使得禁带宽度减小, 而另一个 N2p 杂质能级则独立存在与禁带中. 在 NbN-2 中, 两个 N2p 能级均为禁带中独立存在的杂质能级. NbN-3 的情形与 NbN-1 类似, 但由于 Nb 与 N 相邻成键, 其禁带宽度较大. 此外, Nb 在导带底形成了杂质能级, 起到了减小禁带宽度的作用. 另外, 由于共掺杂, N 的 2p 态不再是部分占据, 因此它不会再起到促进电子空穴对复合的作用, 这有利于 TiO₂ 的光吸收过程. 由此可见 (Nb, N) 共掺杂对 TiO₂ 在可见光波段的光催化性能有很好的提升.

3.4 光吸收系数

由 (2) 式可以得到纯 TiO₂ 和 (Nb, N) 共掺杂 TiO₂ 体系的光吸收系数, 如图 4 所示. 纯 TiO₂ 的吸收边为 3.20 eV, 对应于电子从 O2p 态到 Ti3d 态的跃迁, 这与电子结构计算结果相符. 与纯 TiO₂

相比, (Nb, N) 共掺杂体系的吸收边减少很多, 这主要是由于杂质能级到导带的跃迁引起的. 因此, 可以得出与电子结构结果一致的结论, (Nb, N) 共掺杂可以很好地将 TiO₂ 的光吸收范围向可见光波段扩展.

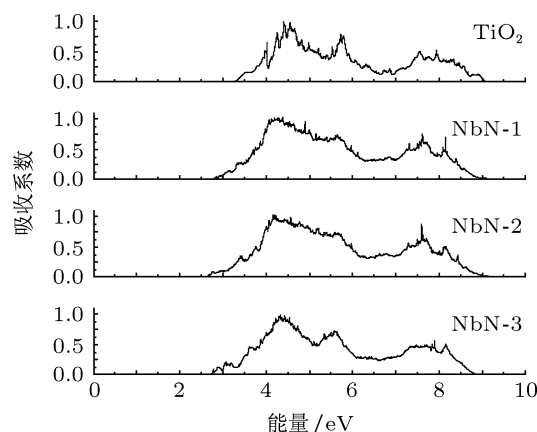


图4 (Nb, N) 共掺杂 TiO₂ 和纯 TiO₂ 的光吸收系数 (已归一化)

4 结论

本文利用 DFT 方法, 研究了锐钛矿结构 TiO₂

以及 (Nb, N) 共掺杂 TiO_2 的电子结构和光学性能. 从能带结构、态密度方面分析了 N 和 Nb 单掺杂 TiO_2 的电子结构, 并以此对比 (Nb, N) 共掺杂对 TiO_2 的电子结构的影响, 计算了共掺杂体系的光吸收系数. 结果表明 (Nb, N) 共掺杂体系的形成能较低, 禁带宽度较小, 其吸收边向可见光波段移动, 且共掺杂使得 $\text{N}2\text{p}$ 能级从部分占据变为完全占

据, 从而消除了 N 或者 Nb 单掺 TiO_2 的不足之处, 提高了 TiO_2 的光催化性能和稳定性.

感谢武汉大学物理科学与计算学院舒畅老师及乔豪学教授提供的技术支持, 本研究所有计算都在该学院的 Sugon TC5000A 计算机上完成.

- [1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [2] Fujishima A, Rao T N 2000 *J. Photoch Photobio C* **1** 1
- [3] Diebold U 2003 *Surf. Sci. Rep.* **48** 53
- [4] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y 2001 *Science* **293** 269
- [5] Livraghi S, Chierotti M R, Giamello E, Magnacca G, Paganini M C, Cappelletti G, Bianchi C L 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 17244
- [6] Sun H, Bai Y, Jin W, Xu N 2008 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92** 76
- [7] Hu S, Wang A, Li X, Lowe H 2010 *J. Phys. Chem. Solids* **71** 156
- [8] Yin Y, Zhang W, Chen S, Yu S 2009 *Mater. Chem. Phys.* **113** 982
- [9] Mi L, Zhang Y, Wang P N 2008 *Chem. Phys. Lett.* **458** 341
- [10] Chen X, Burda C 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 5018
- [11] Stengl V, Bakardjieva S 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 19308
- [12] Kurtoglu M E, Longenbach T, Sohlberg K, Gogotsi Y 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 17392
- [13] Zhu W, Qiu X, Iancu V, Chen X Q, Pan H, Wang W, Dimitrijevic N M, Rajh T, Meyer III H M, Paranthaman M P, Stocks G M, Weitering H H, Gu B, Eres G, Zhang Z 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 226401
- [14] Long R, English N J 2010 *Chem. Mater.* **22** 1616
- [15] Khan M, Xu J, Chen N, Cao W 2012 *J. Alloys Compd.* **513** 539
- [16] Liu X D, Jiang E Y, Li Z Q, Song Q G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 252104
- [17] Furubayashi Y, Hitosugi T, Yamamoto Y, Inaba K, Kinoda G, Hirose Y, Shimada T, Hasegawa T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 252101
- [18] Furubayashi Y, Hitosugi T, Hasegawa T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 226103
- [19] Zhang S X, Kundaliya D C, Yi W, Dhar S, Young S Y, Salamanca-Riba L G, Ogale S B, Vispute R D, Venkatesan T 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 013701
- [20] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11
- [21] Yang K, Dai Y, Huang B 2008 *Chem. Phys. Lett.* **456** 71
- [22] Anisimov V I, Aryasetiawan F, Lichtenstein A I 1997 *J. Phys. Condens. Matter* **9** 767
- [23] Zhang S B 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 881
- [24] Sun J, Wang H T, He J, Tian Y 2005 *Phys. Rev. B* **71** 125132
- [25] Burdett J K, Hughbanks T, Miller G J, Richardson J W, Smith J V 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 3639
- [26] Czoska A M, Livraghi S, Chiesa M, Giamello E, Agnoli S, Granozzi G, Finazzi E, Valentin C D, Pacchioni G 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 8951
- [27] Zhang S X, Kundaliya D C, Yi W, Dhar S, Young S Y, Salamanca-Riba L G, Ogale S B, Vispute R D, Venkatesan T 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 013701
- [28] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 5483
- [29] Valentin C D, Pacchioni G, Selloni A, Livraghi S, Giamello E 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 11414
- [30] Valentin C D, Finazzi E, Pacchioni G, Selloni A, Livraghi S, Paganini M C, Giamello E 2007 *Chem. Phys.* **339** 44
- [31] Nakano Y, Morikawa T, Ohwaki T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 132104
- [32] Shi W, Chen Q, Xu Y, Wu D, Huo C 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 3000

First principles calculations of the electronic structure and optical properties of pure and (Nb, N) co-doped anatase*

Cheng Liang¹⁾ Gan Zhang-Hua²⁾ Liu Wei^{1)†} Zhao Xing-Zhong¹⁾

1) (*School of Science and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China*)

2) (*School of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430000, China*)

(Received 30 March 2012; revised manuscript received 26 June 2012)

Abstract

Titanium dioxide (TiO₂), as a kind of excellent photocatalyst, has been widely researched and applied. The geometry structures, band structures, densities of states and absorption coefficients of three possible (Nb, N) co-doped anatase are studied by the density functional theory based on GGA+*U* method, and the results are compared with those of the single doped (Nb/N) anatase. It is shown that the introduction of dopants leads to the lattice distortion. Besides, compared with undoped TiO₂, (Nb, N) co-doped TiO₂ has small band gap and absorption edge, and the level of N 2p state changes from partially occupied to occupied, which reduces the recombination of electron-hole pairs. In addition, the smaller formation energy of co-doped anatase indicates that it is more stable than the N doped anatase. Therefore, (Nb, N) co-doping anatase is a kind of stable photocatalyst and it has better photocatalytic performance in visible light band than pure TiO₂.

Keywords: electronic structure, density functional theory, anatase, co-doped

PACS: 71.55.-i, 71.20.-b

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB933300) and the National Science Fund for Talent Training in Basic Science (Grant No. J0830310).

† E-mail: wliu@whu.edu.cn