

过渡金属 (Fe, Co, Ni, Zn) 掺杂金红石 TiO_2 的电子结构和光学性质*

张小超¹⁾ 赵丽军¹⁾ 樊彩梅^{1)†} 梁镇海¹⁾ 韩培德²⁾

1) (太原理工大学化学化工学院, 太原 030024)

2) (太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

(2011年5月12日收到; 2011年8月24日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法对未掺杂以及不同浓度过渡金属 Fe, Co, Ni, Zn 掺杂金红石 TiO_2 的超晶胞体系进行了几何优化, 并讨论了其晶格常数, 电子能带结构和光学性质. 研究表明: 掺杂前后的晶格参数与实验值偏差在 3.6% 以下; 适量的过渡金属掺杂不但影响体系能带结构, 拓宽光吸收范围, 而且扮演着俘获电子的重要角色, 有利于光生电子 - 空穴对的有效分离以及增强光吸收能力; Fe, Co, Ni, Zn 最佳理论掺杂体系分别为 $\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.83}\text{Zn}_{0.17}\text{O}_2$; Fe, Co, Ni 3d 态分裂为 t_{2g} 和 e_g 态, 分别贡献于价带高能级和导带低能级部分, 促进了电子 - 空穴对的生成, 从而可提高 TiO_2 的光催化性能; Zn 3d 态电子成对填满轨道, 不易被激发, 故光催化活性无明显提高.

关键词: 过渡金属掺杂, 金红石 TiO_2 , 电子结构, 光学性质

PACS: 71.15.-m, 71.20.-b, 63.20.dk

1 引言

自 1972 年 Fujishima 和 Honda^[1] 发现光照金红石 TiO_2 电极分解水产生氢气以来, 金红石 TiO_2 作为光催化材料在光解水制氢^[2,3]、废水处理^[4,5]、空气净化^[6]、太阳能电池^[7,8] 等领域得到广泛的研究. 然而, 金红石 TiO_2 是一种宽禁带半导体 (3.0 eV^[9]), 对太阳光的吸收局限于紫外区, 光能利用率小于 3%, 光生电子 - 空穴易复合, 光催化效率低. 因此, 如何有效地实现金红石 TiO_2 对太阳光的响应并拓展至可见光区、同时抑制光生电子 - 空穴对的复合成为解决 TiO_2 光催化材料能否得到大规模应用的关键问题.

针对以上问题国内外研究人员做了大量的研究工作^[10-12], 通过探索催化过程原理、对金红石 TiO_2 进行改性等, 显著提高了光能利用率和光催化效率. 其中, 过渡金属修饰改性金红石 TiO_2 具有方法简单、效果好、能拓宽对太阳光的响应范

围、抑制电子 - 空穴对复合、提高光催化反应效率等优点, 备受人们关注.

目前, 过渡金属 Fe, Co, Ni 掺杂改性金红石 TiO_2 的研究已经取得了一定进展. Melghit 等^[13] 通过低温方法制备出 2 at.% 和 3 at.% Fe 掺杂金红石 TiO_2 , 并以刚果红染料为考察对象, 发现太阳光照射下 Fe- TiO_2 (3 at.%) 的光催化降解性能明显高于金红石 TiO_2 . Barakat 等^[14] 报道了溶胶 - 凝胶法制备的不同浓度 Co 掺杂金红石 TiO_2 , 考察了纳米 $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0, 0.004, 0.020, 0.036, 0.072, 0.140$) 在紫外光照射下对水溶液中 2- 氯酚的降解效果, 光催化反应 3 h 后 $\text{Co}_{0.036}\text{Ti}_{0.964}\text{O}_2$ 对 2- 氯酚的降解率高达 96.4%, 优于商品级 P25, 紫外 - 可见光谱显示纳米 $\text{Co}_{0.036}\text{Ti}_{0.964}\text{O}_2$ 的吸收波长拓展至 500 nm. Uhm 等^[15] 通过机械合金技术制备了不同浓度 Ni 掺杂 TiO_2 , 随着 Ni 含量的增加 (8—12 wt.%), TiO_2 晶型发生改变, 纯锐钛型 TiO_2 中出现了部分金红

* 国家自然科学基金 (批准号: 20876104, 20771080) 和山西省科技攻关项目 (批准号: 20090311082) 资助的课题.

† E-mail: fancm@163.com

石相, 光吸收边明显红移. Jing 等^[16]研究了焙烧温度 450 °C, 550 °C, 650 °C 对不同浓度 Zn 掺杂 TiO₂ 的影响, 发现焙烧温度为 550 °C 时, 体系出现部分金红石相, 光催化性能有所提高, 而当焙烧温度达到 650 °C 时虽可得纯金红石相 TiO₂, 但其光催化性能却无明显提高, 这与 Liu 等^[17]焙烧温度为 300 °C, 500 °C, 700 °C 的实验结果是一致的. 实验结果还表明较大的 Zn 掺杂量 (5 at.%) 使离子沉积在 TiO₂ 表面, 导致光催化性能有所降低, 而适量的掺杂 (1—3 at.%) 可使 TiO₂ 表面 O 原子以空穴陷阱形式逃脱, 实现电子 - 空穴对有效分离, 进而提高其光催化活性, 但并不能使其吸光范围拓展至可见光区.

研究现状表明, 不同过渡金属掺杂 TiO₂ 的光学性质与其掺杂浓度和 3d 轨道电子排布存在紧密的关系. 虽然过渡金属 Fe, Co, Ni, Zn 掺杂对金红石 TiO₂ 光催化活性的研究已经取得了一定成果, 但由于缺少掺杂元素及其掺杂浓度和 3d 轨道电子排布对金红石 TiO₂ 电子结构影响的详细研究, 至今过渡金属掺杂改性金红石 TiO₂ 的机理说法还存在一些争议^[18]. 基于密度泛函理论的第一性原理方法可克服不同研究者的实验条件和表征方法的差异, 已被成功地运用于研究金红石 TiO₂ 的晶体结构、电子能带结构及光学性质方面^[19–21].

为了系统地研究过渡金属 Fe, Co, Ni, Zn 掺杂和 3d 轨道电子排布对金红石 TiO₂ 光催化性能的影响机理, 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法计算了未掺杂以及不同浓度 (0.06, 0.13, 0.17, 0.25) 过渡金属 Fe, Co, Ni, Zn 掺杂金红石 TiO₂ 超晶胞体系的晶格参数, 电子能带结构和光学性质, 系统分析了不同过渡金属、掺杂浓度、3d 电子排布与电子能带结构的关系, 并进一步研究了掺杂对金红石 TiO₂ 体系光学性质的影响, 以期能为金红石 TiO₂ 光催化性能的实验研究提供理论参考.

2 模型构建和计算方法

2.1 模型构建

理想金红石相 TiO₂ 晶体属于四方晶系结构, 空间群为 $P42/mnm$, 晶格常数 $a = b = 4.587 \text{ \AA}$, $c = 2.954 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ^[9]. 如图 1 所示, 金红石 TiO₂ 的每个原胞包含两个 TiO₂, 其中, Ti 的坐标位置为 (0, 0, 0) 和 (1/2, 1/2, 1/2); O 原子坐标位置为 (1 ± u, 1 ± u, 0) 和 (1/2 ± u, 1/2 ± u, 1/2),

$u = 0.305$ ^[22]. 本文计算所采用的超晶胞模型均是在 TiO₂ 原胞基础上分别在 a, b, c 基矢方向上扩展建立而成, 如图 2 所示为 $2 \times 2 \times 2$ 的超晶胞结构, 共含 16 个 TiO₂. 本文对 TiO₂ 掺杂采用原子替代法, 过渡金属原子 M ($M = \text{Fe, Co, Ni, Zn}$) 直接取代超晶胞中的一个 Ti 原子, 并选取 Fe, Co, Ni, Zn, Ti, O 原子的价电子组态分别为 Fe-3d⁶4s², Co-3d⁷4s², Ni-3d⁸4s², Zn-3d¹⁰4s², O-2s²2p⁴, Ti-3d²4s².

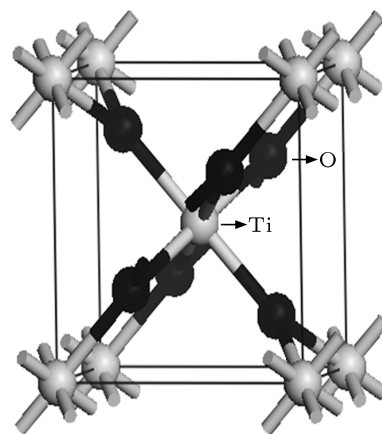


图 1 金红石 TiO₂ 原胞示意图

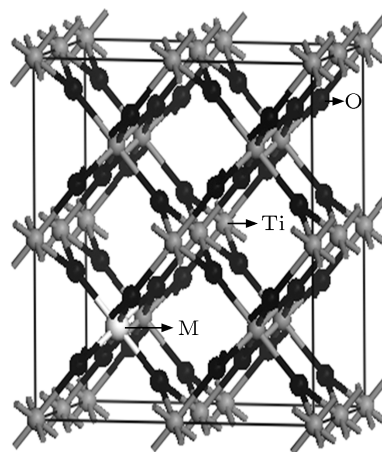


图 2 $2 \times 2 \times 2$ 金红石 TiO₂ 超晶胞示意图

2.2 计算方法

本文计算工作采用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT)^[23] 的 Materials Studio 中的 CASTEP^[24] (Cambridge Serial Total Energy Package) 软件包进行计算, CASTEP 是利用第一性从头计算原理, 以密度泛函理论和分子动力学理论为基础的软件包, 适应于计算具有周期性结构的材料. 计算中采用周期性边界条件, 其计算步骤概括为三步: 首先对晶体模型进行结构优化, 对

不同元素均采用平面波超软赝势;其次用广义梯度近似法 (generalized gradient approximation, GGA) 对优化后的理论模型进行单电子能量计算, 并采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 方案进行校正, 这是目前较为准确的电子结构计算的理论方法 [25]; 最后对单电子能量计算的结果进行能带、总态密度 (total density of states, TDOS)、分波态密度 (partial density of states, PDOS) 及光学性质分析. 为确保计算速度和足够的精度, 平面波截断能选取 340 eV, 布里渊区积分采用 $2 \times 2 \times 3$ 的 Monkhorst-Park [26] 特殊 k 点方案. 自洽过程结束时, 结构的总体能量收敛于 2×10^{-6} eV/atom, 原子间的相互作用力低于 0.5 eV/nm, 内应力偏差为 0.1 GPa, 所有能量计算都在倒易空间中进行.

3 结果与讨论

3.1 体系优化

为了获得 TiO_2 超晶胞的基态晶格参数, 进而确定晶格常数 a 和 c , 首先计算晶胞总能量 E , 按照能量最小原理得到 a, c ; 然后采用基于第一性原理的 CASTEP 程序中电子交换关联能函数 GGA 中的 PBE 形式优化 TiO_2 超晶胞, 得到最稳定的 TiO_2 晶胞结构, 优化后的结果见表 1 所示. 从表 1 可知, 几何优化后得到的理论晶胞参数与实验值 [9] 非常接近, 误差均小于 3.6%, 说明本文所采用的计算方法是可行的.

3.2 金红石 TiO_2 的能带结构和态密度分析

为了便于分析掺杂对金红石 TiO_2 体相电子结构的影响, 首先对未掺杂金红石 TiO_2 的能带结构和电子态密度进行了计算, 其结果见图 3 和图 4.

图 3 为金红石 TiO_2 的能带结构图, 价带顶和导带底均位于 Brillouin 区的 G 点位置, 为典型的直接带隙半导体, 其带隙值 $E_g = 1.97$ eV, 与 Umebayashi 等 [27]、Hossian 等 [28]、Bian 等 [29]、Yu 等 [30] 计算结果 1.93 eV, 2.0 eV, 2.06 eV, 1.89 eV 基本一致, 而与金红石 TiO_2 带隙 3.0 eV 仍相差较大, 这是密度泛函理论计算带隙普遍存在偏低的现象: 用局域密度泛函理论求解 Kohn-Sham 方程时没有考虑体系的激发态, 使价带以上能级位置偏低, 而价带及以下能级与实验一致, 导致理论带隙值比实验值偏小 30%—50%, 但作为一种有效的近似方法, 计算结果的相对值还是非常准确的, 不影响能带结构和电子态密度理论上的定性分析 [31,32].

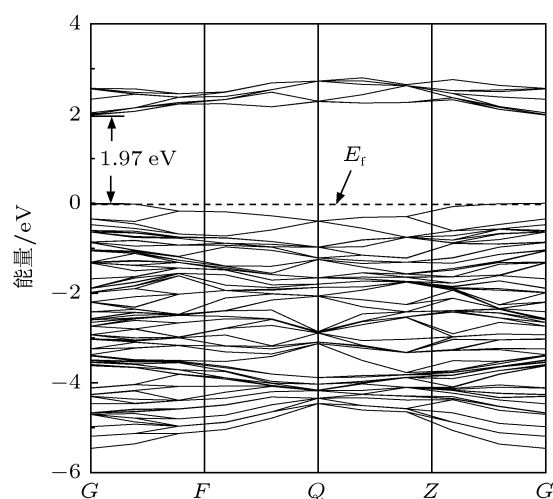
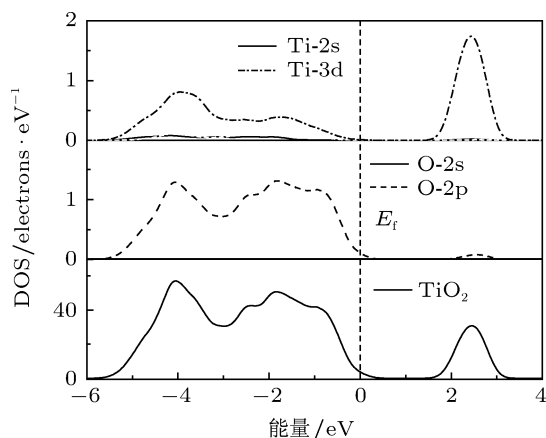


图 3 金红石 TiO_2 的能带结构图

图 4 为金红石 TiO_2 的态密度图, 费米能级 E_f 附近的价带主要由 O 2p 和 Ti 3d 轨道构成, 二者共同作用形成 p-d 杂化轨道, 能量宽度约为 5.46 eV (-5.46—0.00 eV); 导带主要由 Ti 3d 轨道形成, 占据约 0.83 eV (1.97—2.80 eV) 的能量宽度, 与 Baizae 等 [33] 计算结果相一致.

表 1 优化后 TiO_2 的晶格参数与实验值 [9] 比较

	晶格参数			误差/%		
	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	a	c	c/a
TiO_2 $1 \times 1 \times 1$ [9]	4.587	2.954	0.644	-	-	-
TiO_2 $2 \times 2 \times 2$	4.698	2.970	0.632	2.420	0.542	-1.863
Fe-doped TiO_2	4.424	2.890	0.653	-3.554	-2.155	1.449
Ni-doped TiO_2	4.643	2.962	0.638	1.221	0.271	-0.932
Co-doped TiO_2	4.636	2.954	0.637	1.068	-1.693	-1.087
Zn-doped TiO_2	4.728	3.026	0.640	3.074	2.437	-0.621


 图4 金红石 TiO₂ 的态密度图

3.3 过渡金属掺杂量对金红石 TiO₂ 带隙和光学性质的影响

为了考察过渡金属 M ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) 掺杂量对金红石 TiO₂ 能带结构的影响, 本文建立了不同超晶胞模型 $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($x = 0.25, 0.17, 0.13, 0.06$), 结构优化后计算得到的带隙值如表 2 所示. 与未掺杂 TiO₂ 相比, Fe, Co, Ni 掺杂 TiO₂ 的带隙值明显减小, 有利于光吸收带边移至可见光区, 与文献 [13—15] 报道的红移趋势是一致的; 而对于 Zn 掺杂 TiO₂, 当掺杂量很少时带隙值略微减小, 随着 Zn 掺杂量的增加, 带隙值逐渐增大, $x = 0.13$ 时, 其值大于 1.97 eV, 与文献 [16,17] 报道的蓝移规律是一致的. 可见, 过渡金属 Fe, Co, Ni, Zn 的掺杂量与 TiO₂ 光催化性能存在紧密的关系.

 表 2 $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 的带隙宽度

掺杂量 (x 值)	金属 M	Fe	Co	Ni	Zn
$x = 0.25$		0.46	0.43	1.11	2.27
$x = 0.17$		0.88	0.48	1.08	2.18
$x = 0.13$		0.78	0.50	1.09	2.14
$x = 0.06$		1.08	1.07	0.94	1.87

众所周知, 半导体的带隙宽度和光学性质之间存在如下关系:

$$\lambda = \frac{hc}{E_g}, \quad (1)$$

式 (1) 中, $hc = 1240 \text{ eV}\cdot\text{nm}$, 带隙值 E_g 越小, 所对应的吸收波长越大. 而自从 Choi 等 [18] 报道过渡金属 Fe-3d⁶4s², Co-3d⁷4s², Ni-3d⁸4s², Zn-3d¹⁰4s² 的 3d 电子排布不同对 TiO₂ 光催化性能产生不同的影响以来, 研究者对过渡金属掺杂 TiO₂ 的研究

不仅仅局限于带隙值大小来衡量其光学性质 [34]. 图 5 为 $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) 的吸收光谱图, 结合表 2 可知, Fe 和 Co 掺杂 TiO₂ 的带隙值最小时其光吸收最佳; 但 Ni 和 Zn 掺杂的情况有所不同, 以图 5(c) 所示的 $\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 吸收光谱图为例, 当 $x = 0.06$ 时, $\text{Ti}_{0.94}\text{Ni}_{0.06}\text{O}_2$ 的带隙值最小 0.94 eV, 其吸收曲线应该最佳, 但计算结果却相反, 而 $x = 0.25$ 时, $\text{Ti}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ 的紫外光区吸收强度最强、可见光区拓展范围最宽. 造成此现象的原因有两方面解释: 1) 由于三维有序周期结构材料的折光指数比度较小, 使得光子带隙过窄或不能得到完全的光子带隙, 不利于光子晶体在实际中的应用 [35]; 2) 对金属离子掺杂金红石 TiO₂ 而言, 掺杂元素在 TiO₂ 内部形成缺陷, 成为电子的俘获阱, 光照时产生较多的自由载流子, 有利于电子-空穴对的有效分离 [11]. 如图 5(d) 所示 $\text{Ti}_{0.83}\text{Zn}_{0.17}\text{O}_2$ ($x = 0.17$) 吸收光谱最优, 与 Liu 等 [17] 实验报道是一致的: 由于 Zn 3d 轨道电子填满不容易发生电子跃迁, Zn 掺杂 TiO₂ 的量过大会使 Zn 累积在表面, 反而降低其光催化活性. 因此, 过渡金属掺杂金红石 TiO₂ 存在一个最佳掺杂量, 此量恰好使入射光进入催化剂的深度与空间电荷层的厚度相当, 此时光生电子-空穴对能实现最有效分离, 故而能提高 TiO₂ 光催化性能.

3.4 过渡金属 3d 电子排布对金红石 TiO₂ 电子能带结构的影响

为了系统地研究过渡金属 Fe, Co, Ni, Zn 的 3d 电子排布对金红石 TiO₂ 光催化性能产生的影响, 以 $\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.83}\text{Zn}_{0.17}\text{O}_2$ 为例进行进一步探讨.

图 6 至图 8 分别为 $\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.83}\text{Zn}_{0.17}\text{O}_2$ 的能带结构图, 总态密度图, Fe, Co, Ni, Zn, O, Ti 的分波态密度图. 由晶体场理论知, 过渡金属 3d 轨道在八面体场中能级分裂为 t_{2g} 和 e_g 态, 分别位居态密度的价带高能级和导带低能级部分. 根据杂质能级在能带结构和态密度图中的位置, 结合过渡金属本身电子分布状态, 进一步分析 3d 轨道中 t_{2g} 和 e_g 态电子排布不同对 TiO₂ 电子结构的影响, 与实验现象进行对照, 以解释过渡金属掺杂对金红石 TiO₂ 光催化性能影响的微观机理.

从图 6 至图 8 可以看出, 掺杂元素 Fe, Co, Ni 的主要贡献在费米面附近, 而 Zn 仅仅贡献于价带低

能级部分,这与3d轨道全满(d^{10})有关.结合图7,与未掺杂 TiO_2 相比,Fe掺杂体系的价带和导带表现高度的弥散性,局域化程度降低;导带展宽后向低能方向移动,价带展宽后向高能方向移动,使得禁带宽度明显减小($1.97\text{ eV}\rightarrow 0.46\text{ eV}$).图8显示, $\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_2$ 体系中Fe掺杂能级位于禁带中间位置,以 t_{2g} 和 e_g 态两种形式分别贡献于价带和导带,电荷容易以 $\text{Fe } t_{2g}$ 轨道跃迁到 $\text{Ti } e_g$ 轨道,即 $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$ 发生离子之间电荷转移,形成间接带隙半导体,实现光吸收拓展至可见光区,促使电子-空穴对的有效分离,与Wantala等^[36]报道的实验结果一致.Wang等^[37]给予其体系稳定性的解释为Fe以原子替代形式掺入 TiO_2 晶格,稳定的 Fe^{3+} 替代 Ti^{4+} 形成带正电荷晶胞,O 2p态和Fe 3d态形成共价键,即p-d杂化键,有利于O空位和 Ti^{3+} 的形成,使得体系的

光催化性能更加稳定,与 Al^{3+} 掺杂金红石 TiO_2 机理类似^[38].

图6(b)显示 $\text{Ti}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ 为直接带隙半导体,与未掺杂体系一致.结合图7和图8可知,Co在其掺杂体系中也以 t_{2g} 和 e_g 态两种形式贡献,与Fe不同的是Co t_{2g} 与Co e_g 之间能量差要小于Co t_{2g} 与Ti e_g ,易形成Co自身d-d跃迁,与直接带隙结果一致.图8显示, $\text{Ti}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ 中Co t_{2g} 价带范围较宽而平缓,与O 2p态相应,两者很容易杂化形成共价键,与Xu等^[39]计算结果一致,与实验报道的Co掺杂金红石 TiO_2 体系中Co以 Co^{2+} , Co^{3+} , Co^{4+} 三种不同形式存在于 TiO_2 晶格,形成不同化合物 Co_2O_3 ^[13], CoTiO_3 ^[14]和 $\text{Co}_2\text{Ti}_{14}\text{O}_{32}$ ^[40]非常符合;Geng等^[40]进一步论证了因Co掺杂致使催化体系价态较多和磁性较强,故而也对其光催化活性产生了积极作用.

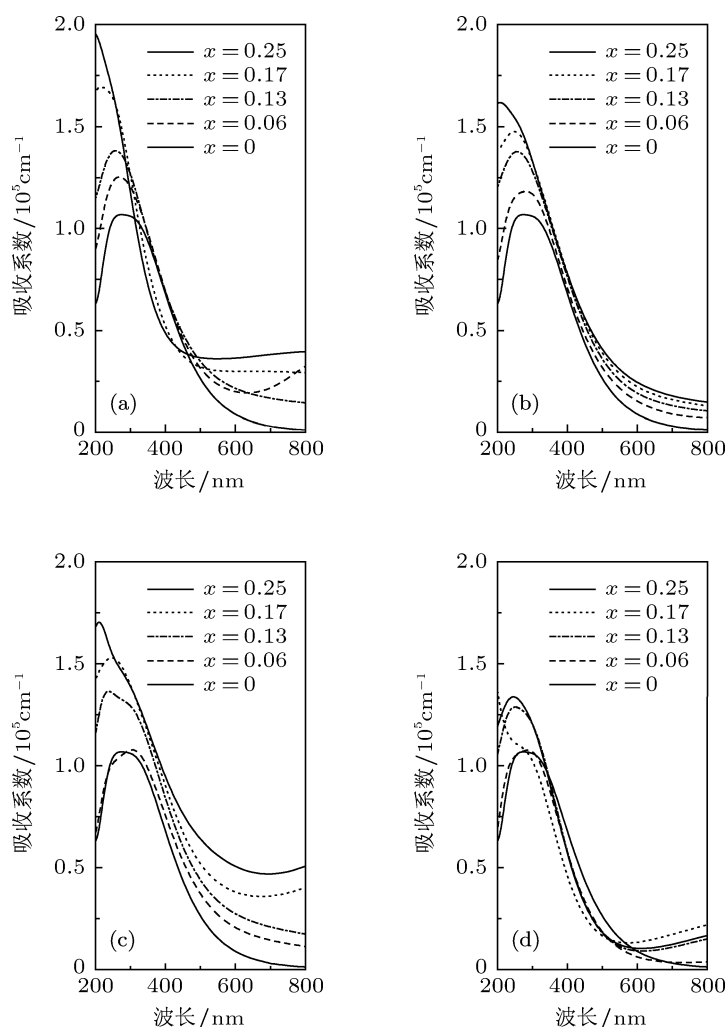


图5 $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) 的吸收光谱图

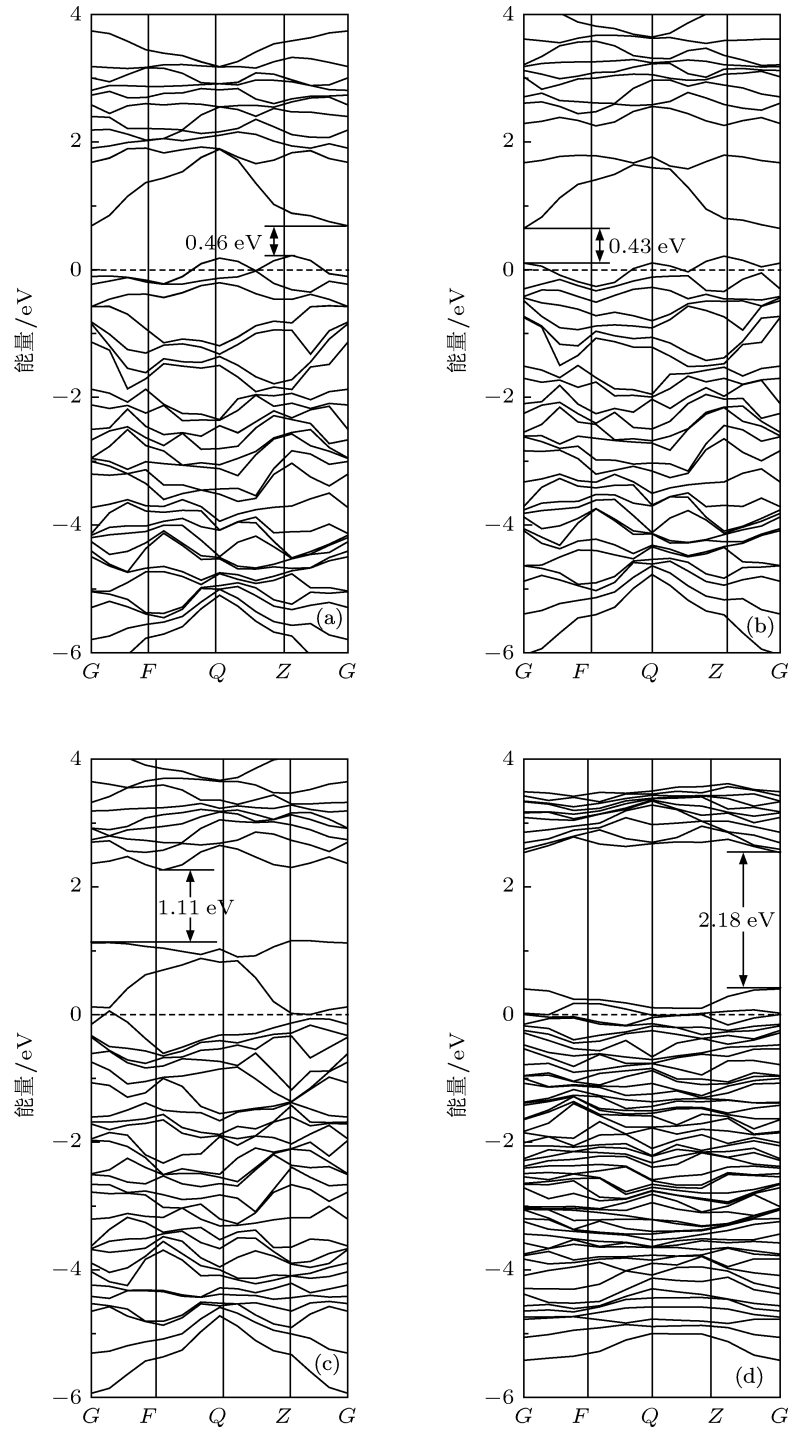


图6 $\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.83}\text{Zn}_{0.17}\text{O}_2$ 的能带结构图

图 6(c) 中 $\text{Ti}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ 体系的能带结构与前两者有所不同, 价带和导带高度的弥散性同时均向高能级移动. 结合图 7 和图 8 可知, Ni 的 3d 轨道 t_{2g} 态主要贡献于价带部分, 在费米面附近形成两条杂质能级, e_g 态出现在禁带能级底部与价带项重叠, 可作为电子的有效俘获中心, 而最稳定价态的 Ni^{2+} , 有利于 Ni t_{2g} 态 \rightarrow Ni e_g 态 \rightarrow Ti e_g 态的跃

迁过程, Ti^{4+} 得到电子形成 Ti^{3+} 空穴, 实现了光生电子 - 空穴对的有效分离, 提高了光催化活性, 同时 Ni 自身 d—d 跃迁易形成较窄带隙, 使光吸收带边移至可见光区, 与 Chen 等 [41] 计算结果和 Uhm 等 [15] 实验结果相一致.

图 6(d) 中 Zn 掺杂对 TiO_2 的禁带宽度影响不明显, 相对于未掺杂 TiO_2 反而增大, 不利于可见光

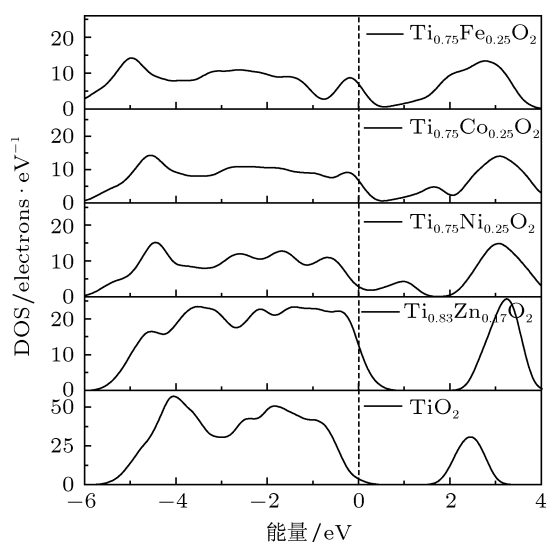


图7 TiO_2 , $\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.83}\text{Zn}_{0.17}\text{O}_2$ 的总态密度图

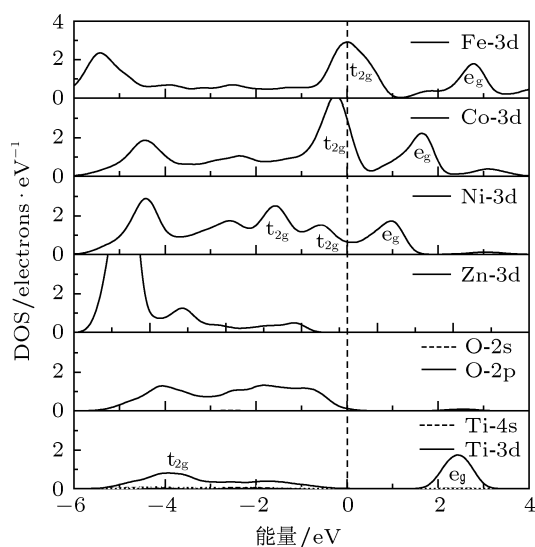


图8 掺杂 TiO_2 体系中 Fe, Co, Ni, Zn, O, Ti 的分波态密度图

吸收,与 Chen 等^[41] 计算结果相一致. 结合图 8 分波态密度,费米面附近 Zn t_{2g} 态没有明显峰,不易发生电子跃迁,这与 Zn $3d^{10}$ 轨道电子排满、电子牢牢地被吸住很难被激发是一致的. Zn 3d 与 O 2p 态密度显示两者价带宽度相对应,易发生杂化形成

共价键,致使 2Ti^{4+} 形成 2Ti^{3+} 空穴,提高 TiO_2 光催化活性,与 Jing 等^[16]、Liu 等^[17] 报道的实验结果符合很好,即 Zn 掺杂金红石 TiO_2 不易使光吸收拓展至可见光范围,但可提高紫外光区的吸收强度.

4 结论

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法计算了未掺杂及过渡金属 Fe, Co, Ni, Zn 不同浓度 (0.25, 0.17, 0.13, 0.06) 掺杂金红石 TiO_2 的晶格参数、能带结构、电子态密度和光学性质. 计算结果表明:

1. 计算得到的未掺杂及掺杂金红石 TiO_2 体系的晶格参数与实验值偏差在 3.6% 以下,因此计算结果是合理的,计算方法是可行的.

2. 未掺杂金红石 TiO_2 的价带顶和导带底均位于 Brillouin 区的 G 点位置,为典型的直接带隙半导体,其带隙值 $E_g = 1.97 \text{ eV}$,与文献计算结果一致; Fe, Co, Ni 掺杂体系带隙明显减小,有利于光吸收带边移至可见光区,而 Zn 掺杂量很少时,带隙值略微减小,随着 Zn 掺杂量增加,带隙值增大,发生蓝移现象,与相关实验规律相符合.

3. 适量的过渡金属掺杂,不但影响金红石 TiO_2 的能带结构和光生电子 - 空穴的分布状态,而且可扮演捕获电子的重要角色,有利于光生电子 - 空穴对的有效分离和光吸收能力的提高.

4. 与未掺杂 TiO_2 相比, $\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ 的价带与导带平滑变宽,形成连续体,电子非局域性更加明显; $\text{Ti}_{0.83}\text{Zn}_{0.17}\text{O}_2$ 的能带结构无明显变化,局域化程度加强. 态密度分析发现 Fe, Co, Ni 3d 轨道是内在轨道分裂为 t_{2g} 和 e_g 态,分别位居价带高能级和导带低能级部分,与 Ti 原子轨道毫无重叠,导带原子之间容易发生电荷转移,有利于电子 - 空穴对的生成,可提高光催化性能; Zn 3d 态电子成对填满轨道被牢牢吸住,不易被激发,故而光催化活性无明显提高.

- [1] Fujishima A, Honda A K 1972 *Nature* **238** 37
 [2] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler Jr W B 2002 *Science* **297** 2243
 [3] Niishiro R, Kato H, Kudo A 2005 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** 2241
 [4] Wang J, Zhang G, Zhang Z H, Zhang X D, Zhao G, Wen F Y, Pan Z J, Li Y, Zhang P, Kang P L 2006 *Water Res.* **40** 2143

- [5] Chen X B, Liu L, Yu P Y, Mao S S 2011 *Science* **331** 746
 [6] Zhao J, Yang X 2003 *Build. Environ.* **38** 645
 [7] O'Regan B, Grätzel M 1991 *Nature* **353** 737
 [8] Bach U, Lupo D, Comte P, J. Moser E, Weissörtel F, Salbeck J, Spreitzer H, Grätzel M 1998 *Nature* **395** 583
 [9] Burdett J K, Hughbanks T, Miller G J, Richardson Jr J W, Smith J

- V 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 3639
- [10] Litter M I 1999 *Appl. Catal. B: Environ.* **23** 89
- [11] Luan Y, Fu P F, Dai X G, Du Z W 2004 *Prog. in Chem.* **16** 738 (in Chinese) [栾勇, 傅平丰, 戴学刚, 杜竹玮 2004 化学进展 **16** 738]
- [12] Eslava S, McPartlin M, Thomson R I, Rawson J M, Wright D S 2010 *Inorg. Chem.* **49** 11532
- [13] Melghit K, Al-Shukeili O S, Al-Amri I 2009 *Ceram. Int.* **35** 433
- [14] Barakat M A, Schaeffer H, Hayes G, Ismat-Shah S 2004 *Appl. Catal. B: Environ.* **57** 23
- [15] Uhm Y R, Woo S H, Kim W W, Kimb S J, Rhee C K 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **304** e781
- [16] Jing L Q, Xin B F, Yuan F L, Xue L P, Wang B Q, Fu H G 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 17860
- [17] Liu G G, Zhang X Z, Xu Y J, Niu X S, Zheng L Q, Ding X J 2005 *Chemosph.* **59** 1367
- [18] Choi W, Termin A, Hoffmann M R 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 13669
- [19] Gao G Y, Yao K L, Liu Z L 2006 *Phys. Lett. A* **359** 523
- [20] Wendt S, Sprunger P T, Lira E, Madsen G K H, Li Z, Hansen J, Matthiesen J, Blekinge-Rasmussen A, Lægsgaard E, Hammer B, Besenbacher F 2008 *Science* **320** 1755
- [21] Zhang Z J, Meng D W, Wu X L, He K H, Fan X Y, Liu W P, Huang L W, Zheng J P 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 037802 (in Chinese) [章正杰, 孟大维, 吴秀玲, 何开华, 樊孝玉, 刘卫平, 黄利武, 郑建平 2011 物理学报 **60** 037802]
- [22] Restori R, Schwarzenbach D, Schneider J R 1987 *Acta Cryst. B* **43** 251
- [23] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [24] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J 2002 *J. Phys. Condens. Matt.* **14** 2717
- [25] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [26] Monkhorst H J, Pack J D, Freeman D L 1979 *Solid State Commun.* **29** 723
- [27] Umebayashi T, Yamaki T, Itoh H, Asai K 2002 *J. Phys. Chem. Solids* **63** 1909
- [28] Hossain F M, Murch G E, Sheppard L, Nowotny J 2007 *Solid State Ionics* **178** 319
- [29] Bian L, Song M X, Zhou T L, Zhao X Y, Dai Q Q 2009 *J. Rare Earths* **27** 461
- [30] Yu X H, Li C S, Tang A, Ling Y, Tang T A, Wu Q, Kong J J 2010 *Comput. Mater. Sci.* **49** 430
- [31] Perdew J P 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1884
- [32] Zhao X Y, Liu Q J, Zhang J, Zhu Z Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6592 (in Chinese) [赵宗彦, 柳清菊, 张瑾, 朱忠其 2007 物理学报 **56** 6592]
- [33] Baizae S M, Mousavi N 2009 *Physica B* **404** 2111
- [34] Karakitsou K E, Verykios X E 1993 *Phys. Chem.* **97** 1184
- [35] Ding T, Liu Z F, Song K 2008 *Prog. in Chem.* **20** 1283 (in Chinese) [丁涛, 刘占芳, 宋恺 2008 化学进展 **20** 1283]
- [36] Wantala K, Laokiat L, Khemthong P, Grisdanurak N, Fukaya K 2010 *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **41** 612
- [37] Wang X H, Li J G, Kamiyama H, Katada M, Ohashi N, Moriyoshi Y, Ishigaki T 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 10982
- [38] Kim S, Gislason J J, Morton R W, Pan X Q, Sun H P, Laine R M 2004 *Chem. Mater.* **16** 2336
- [39] Xu X G, Jiang Y, Yu G H, Liu Q L, Geng W T 2008 *Phys. Lett. A* **372** 2098
- [40] Geng W T, Kim K S 2003 *Phys. Rev. B* **68** 125203
- [41] Chen Q L, Tang C Q 2006 *J. Mater. Sci. Engin.* **24** 514 (in Chinese) [陈琦丽, 唐超群 2006 材料科学与工程学报 **24** 514]

Electronic structures and optical properties of transition metals (Fe, Co, Ni, Zn) doped rutile TiO₂*

Zhang Xiao-Chao¹⁾ Zhao Li-Jun¹⁾ Fan Cai-Mei^{1)†} Liang Zhen-Hai¹⁾ Han Pei-De²⁾

1) (College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

2) (College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(Received 12 May 2011; revised manuscript received 24 August 2011)

Abstract

The geometric structures of transition metals (Fe, Co, Ni and Zn) doped rutile TiO₂ are studied using the first-principles method based on the density functional theory. The lattice parameters, the electronic energy band structure, and the optical properties are calculated and discussed. The results show that the errors between calculated and experimental values of lattice parameters are less than 3.6%. Appropriate dopants of transition metal ions not only influence the band structure of rutile TiO₂ system and broaden the scope of light absorption, but also play an important role in trapping electrons, improving the effective separation of electronic-hole pair and enhancing light absorption ability. The optimum Fe, Co, Ni, Zn doped rutile TiO₂ systems in theory are Ti_{0.75}Fe_{0.25}O₂, Ti_{0.75}Co_{0.25}O₂, Ti_{0.75}Ni_{0.25}O₂, Ti_{0.87}Zn_{0.13}O₂, respectively. The 3d orbits of Fe, Co, Ni split into two groups of energy bands, t_{2g} and e_g states contribute to the higher level of valence band and the lower level of conduction band, respectively, which is conducive to the generation of electronic-hole pair and the enhancement of photocatalytic performance of rutile TiO₂. Zn 3d orbit is completely filled with electrons, and the electrons are hardly excited, so the photocatalytic activity of rutile TiO₂ is not obviously improved.

Keywords: transition metals doped, rutile TiO₂, electronic structure, optical property

PACS: 71.15.-m, 71.20.-b, 63.20.dk

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20876104, 20771080), and the Key Science and Technology Program of Shanxi Province, China (Grant No. 20090311082).

† E-mail: fancm@163.com