

# Eu 掺杂量对锐钛矿相 $\text{TiO}_2$ 电子寿命和吸收光谱影响的第一性原理研究\*

李聪<sup>1)†</sup> 侯清玉<sup>1)‡</sup> 张振铎<sup>1)</sup> 张冰<sup>2)</sup>

1) (内蒙古工业大学理学院物理系, 呼和浩特 010051)

2) (牡丹江师范学院理学院物理系, 牡丹江 157012)

(2011年6月24日收到; 2011年8月19日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法, 建立了不同 Eu 掺杂量的锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  超胞模型, 计算了其态密度、差分电荷密度、能带结构和吸收光谱. 结果发现: 掺杂后 Eu 在  $\text{TiO}_2$  的禁带中产生杂质能级. 通过对比两种不同 Eu 掺杂量 (1.39at% 和 2.08at%) 下的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的能带结构, 发现掺杂量越高, 杂质能级越向深能级方向移动, 说明电子复合率随杂质浓度增加而增加, 即电子寿命变小, 同时吸收光谱红移越显著, 强度越强. 根据实际需要, 可在锐钛矿  $\text{TiO}_2$  中适量掺杂 Eu, 在适当减少电子寿命情况下, 使吸收光谱红移.

**关键词:** Eu 掺锐钛矿  $\text{TiO}_2$ , 电子寿命, 吸收光谱, 第一性原理

**PACS:** 71.15.Mb, 72.20.Ee, 78.20.Ci, 72.20.Jv

## 1 引言

自从 1972 年 Fujishima 和 Honda<sup>[1]</sup> 发现受光辐射的二氧化钛表面能发生水的持续氧化还原反应以来, 半导体光催化材料已得到了广泛的研究. 作为其代表材料,  $\text{TiO}_2$  光催化特性已为许多研究者在实验上所证实<sup>[2-5]</sup>. 人们还发现稀土元素具有优异的光、电、磁和催化性能, 在  $\text{TiO}_2$  中掺入稀土离子可获得优良的性质, 实验上对稀土掺杂  $\text{TiO}_2$  的研究越来越多. 黄翠英等<sup>[6]</sup> 报道了稀土离子掺杂对纳米  $\text{TiO}_2$  光催化制氢活性的影响. Setiawati 等<sup>[7]</sup> 对 Eu 和 Sm 掺杂的纳米  $\text{TiO}_2$  的稳定性方面进行了研究. Prociow 等<sup>[8]</sup> 也对 Eu 掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜的光激发进行了探究.

目前, 在理论计算方面, Bian 等<sup>[9]</sup> 报道了稀土掺杂金红石  $\text{TiO}_2$  的带隙和光催化活性的理论计算. 侯清玉等<sup>[10]</sup> 报道了第一性原理计算简并锐钛矿  $\text{TiO}_2$  半导体高氧空位浓度对电子寿命的影响. 赵宗彦等<sup>[11]</sup> 报道了 3d 过渡金属掺杂锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的第一性原理研究. 然而, 目前稀土 Eu

掺杂锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的吸收光谱实验研究不足. 实验上文献 [12] 指出, 当 Eu 掺杂  $\text{TiO}_2$  原子分数为 1.5 at% 和 2 at% 时, 吸收光谱发生蓝移. 此研究结论却与实验研究<sup>[13]</sup> 相悖. 另外, 电子寿命的实验研究也存在不足: 实验上文献 [14] 指出, 当 Eu 掺杂  $\text{TiO}_2$  原子分数低于 2 at% 时, 电子可以轻易穿过晶格或者扩散到临近的正电中心而复合; 当 Eu 掺杂浓度高于 2 at% 时, 电子被束缚而不再容易复合. 此结论与常规半导体复合理论相悖. 这些问题引起了作者的极大兴趣. 由于晶体有周期性, 所以本文只能与文献 [12] 和文献 [14] 相近的 Eu 掺杂浓度范围内对锐钛矿  $\text{TiO}_2$  进行第一性原理研究, 得出了有意义的结果, 这对 Eu 掺杂锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的光催化剂的制备有一定的理论指导作用.

## 2 理论模型和计算方法

### 2.1 理论模型

锐钛矿  $\text{TiO}_2$  是由  $\text{TiO}_6$  八面体共边组成的,

\* 内蒙古自治区自然科学基金 (批准号: 2010MS0801) 和内蒙古自治区高等学校科学技术研究项目 (批准号: NJ10073) 资助的课题.

† E-mail: lc231001@163.com

‡ E-mail: by0501119@126.com

具有很高的对称性 ( $I4_1/amd$ ). 计算采用的模型分别为纯  $(1 \times 1 \times 1)$  单胞;  $(2 \times 1 \times 1)$   $\text{Ti}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{O}_2$  超胞, Eu 掺杂原子分数为 4.17 at%(如图 1(a));

$(2 \times 2 \times 1)$   $\text{Ti}_{0.9375}\text{Eu}_{0.0625}\text{O}_2$  超胞, Eu 掺杂原子分数为 2.08 at%(如图 1(b));  $(3 \times 2 \times 1)$   $\text{Ti}_{0.9583}\text{Eu}_{0.0417}\text{O}_2$  超胞, Eu 掺杂原子分数为 1.39 at%(如图 1(c)).

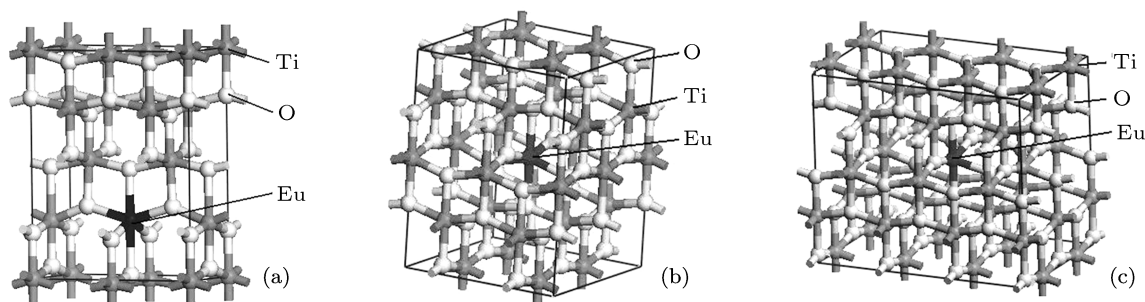


图 1 (a)  $2 \times 1 \times 1$  超胞模型; (b)  $2 \times 2 \times 1$  超胞模型; (c)  $3 \times 2 \times 1$  超胞模型

## 2.2 计算方法

本文采用 CASTEP(MS 5.5) 软件包中的密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 下的平面波超软赝势方法 (ultrasoft pseudopotentials, USP)<sup>[15-18]</sup>, 分别对不同 Eu 掺杂量的三种模型进行计算. 电子采用非自旋极化处理, 能量截断半径设为 380 eV. 超胞在布里渊区选取的  $k$  点分别是  $7 \times 7 \times 3$  ( $1 \times 1 \times 1$  单胞),  $2 \times 4 \times 1$  ( $2 \times 1 \times 1$  超胞),  $3 \times 3 \times 3$  ( $2 \times 2 \times 1$  超胞),  $2 \times 3 \times 3$  ( $3 \times 2 \times 1$  超胞). 平面波能量收敛于  $1 \times 10^{-5}$  eV/atom, 原子受力小于 0.3 eV/nm, 内应力小于 0.5 GPa, 公差偏移量 0.0001 nm. 对模型进行几何优化后, 选取各个模型的能带分布、总态密度、分态密度、电子密度、吸收光谱进行计算.

计算形成能的公式为<sup>[20]</sup>

$$E_f = E_{\text{TiO}_2:\text{Eu}} - E_{\text{TiO}_2} - \frac{m}{2} E_{\text{Eu}_2} + \frac{n}{2} E_{\text{Ti}_2}, \quad (1)$$

其中  $E_{\text{TiO}_2:\text{Eu}}$  为掺 Eu 后体系的总能量,  $E_{\text{TiO}_2}$  表示未掺杂的相应  $\text{TiO}_2$  超晶胞体系总能量,  $E_{\text{Eu}_2}$  表示 Eu 分子能量,  $E_{\text{Ti}_2}$  表示 Ti 分子能量,  $m, n$  分别是掺入 Eu 原子个数和被取代的 Ti 原子个数.  $\text{Ti}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.0417, 0.0625, 0.125$ ) 超晶胞的形成能分别为 1.378 eV, 1.584 eV, 1.933 eV, 计算结果表明: 掺杂浓度越低, 形成能越小, 结构越稳定. 这与一般情况相符: 掺杂浓度越高, 结构越不稳定. 可是, 目前也没有研究工作指出 Eu 替代位掺杂导致锐钛矿  $\text{TiO}_2$  结构相变的浓度, 元素掺杂对  $\text{TiO}_2$  相变的影响目前尚未有准确的解释<sup>[21]</sup>. 一般情况下, 由于掺杂方式为原位替代, 所以掺杂前后晶体同构, 掺杂后晶体的对称性与掺杂前晶体保持一致<sup>[22]</sup>.

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 结构优化与稳定性分析

对三种不同掺杂量 ( $x = 0.125, 0.0625, 0.0417$ ) 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  进行优化, 使其掺杂位置尽量趋于体系中心, 从而使系统能量最低. 纯锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  单胞经过几何优化后的晶胞参数与实验所得结果比较 (如表 1).

从表 1 可以看出, 计算结果与实验结果非常接近,  $c/a$  比值误差约 2%, 说明我们的计算精度是可靠的.

形成能可用来分析掺杂对结构稳定性的影响,

表 1 晶格常数的计算值与实验值

晶格常数	$a$	$b$	$c$
本文晶格常数计算值/nm	0.37542	0.37542	0.97304
晶格常数实验值 <sup>[19]</sup> /nm	0.37848	0.37848	0.95124

### 3.2 差分电荷密度与布居值

为了讨论 Eu 掺杂后体系中原子间相互作用以及成键情况, 我们做出差分电荷密度图 (如图 2(a), (b)) 进行分析. 结果显示, 纯  $\text{TiO}_2$  的 Ti 原子和 O 原子间电子云重叠明显, 电子共有化较强, Ti—O 主要以共价键结合. Eu 掺入后, Eu—O 间电子云交叠与 Ti—O 间相比明显变弱, 即电子共有化减弱. 结

果表明: Eu 掺入后 Eu—O 键由共价键向离子键转化.

从布居值(表 2)角度分析:可以看出, Eu 掺杂后 Eu—O 间共价键对比于未掺杂时 Ti—O 间共价键明显减弱,即离子键增强,与前文差分电荷密度图的结论一致.

表 2 纯 TiO<sub>2</sub> 和 Eu 掺杂量为 1.39 at% 与 2.08 at% 的 TiO<sub>2</sub> 布居值统计

	最大值	最小值
纯 TiO <sub>2</sub> 的 Ti—O 布居值	0.70	0.30
(1.39 at%) Eu—O 布居值	0.19	0.09
(2.08 at%) Eu—O 布居值	0.21	0.10

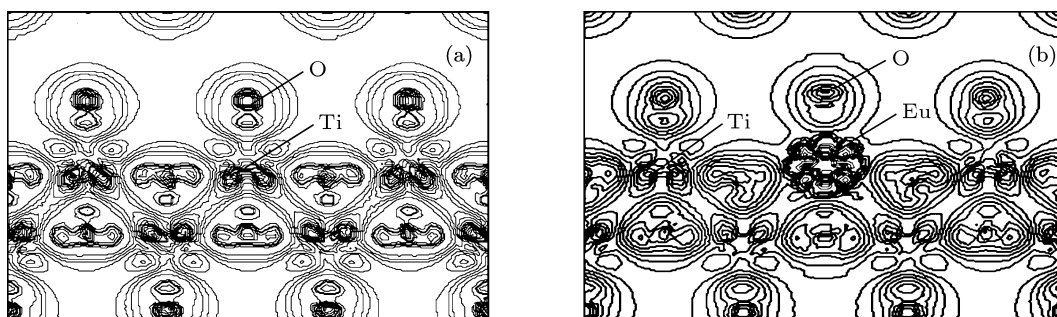


图 2 (a) 纯锐钛矿 TiO<sub>2</sub> (011 面) 差分电荷密度图; (b) Eu (2.08 at%) 掺 2×2×1 超胞 TiO<sub>2</sub> (011 面) 差分电荷密度图

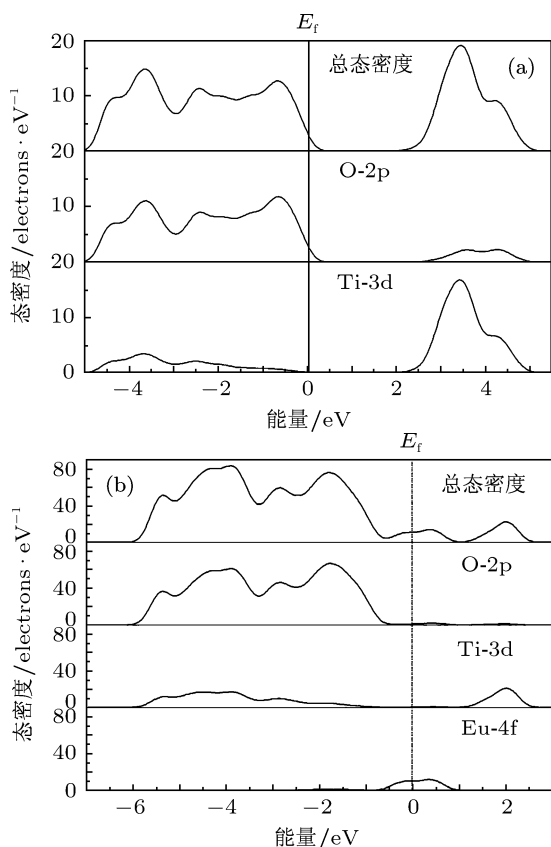


图 3 (a) 纯锐钛矿的总态密度和分态密度; (b) Eu 掺杂原子分数为 1.39 at% 的锐钛矿的总态密度和分态密度

### 3.3 态密度分析

从计算得到的纯 TiO<sub>2</sub> 和掺 Eu 后的 TiO<sub>2</sub> 态密度图(如图 3(a), (b))中可以看出,在这两种体系中价带主要由 O 的 2p 态构成,而 Ti 的 3d 态构成导带

底. 能量零点为费米能级处(以下类同). 图 3(b) 的禁带区域出现了杂质能级,和纯锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 态密度图对比可以看出杂质能级是由 Eu 的 4f 态产生的,同时发现掺杂 Eu 后使得导带和价带明显下移. 由于稀土元素具有丰富的能级和 4f 电子跃迁特性,易产生多电子组态,使得光响应范围从紫外区向可见光区甚至向红外区移动 [23],这在后面吸收光谱分析中也能得到验证. 因此 Eu 掺杂后明显的改变了锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的电子结构.

### 3.4 能带结构与电子寿命分析

图 4(a) 表明,计算得出的未掺杂锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 单胞的最小带隙约为 2.29 eV, 小于实验测量值 3.2 eV, 这是 GGA 近似带来的影响 [24]. 但是,我们研究的是相对值的比较,计算带来的误差不会影响计算结果的讨论. Ti<sub>0.9583</sub>Eu<sub>0.0417</sub>O<sub>2</sub> 超胞与 Ti<sub>0.9375</sub>Eu<sub>0.0625</sub>O<sub>2</sub> 超胞能带结构如图 4(b) 和 (c) 所示. 从图 4(b) 与 (c) 能带结构分析得出表 3 的杂质能级分布. 表 3 由左至右分别给出了图 4(b) 与 (c) 禁带中杂质能级的排序,即从上到下相对应的每条能级距导带底的偏离宽度(杂质能级共五条). 掺杂 Eu 原子分数为 2.08 at% 的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 产生的杂质能级相对于掺杂 Eu 原子分数 1.39 at% 的杂质能级相对应的一一比较. 结果从表 3 中很容易看出:两种掺杂浓度的条件下, Eu 高掺杂浓度的杂质能级相对于低掺杂浓度的相对应的杂质能级都远离导带底部,即掺杂浓度高的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的杂质能级向深能级方向移动. 根据文献 [25] 的研究,我

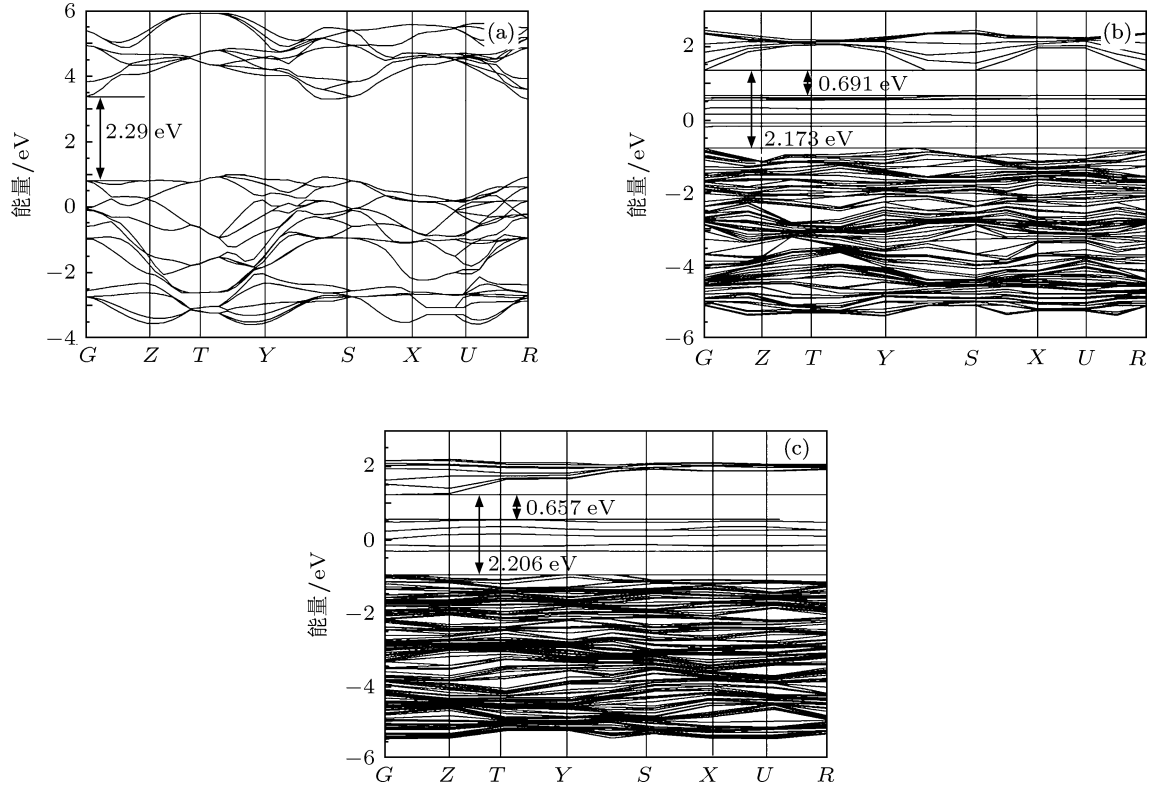


图 4 (a) 纯 TiO<sub>2</sub> 单胞能带结构; (b) Eu (2.08 at%) 掺 2×2×1 超胞 TiO<sub>2</sub> 能带结构; (c) Eu (1.39 at%) 掺 3×2×1 超胞 TiO<sub>2</sub> 能带结构

表 3 两种掺杂量下由上至下相对应的每条杂质能级

掺杂量	距导带底的宽度				
	1	2	3	4	5
1.39 at%	0.657 eV	0.852 eV	1.070 eV	1.354 eV	1.512 eV
2.08 at%	0.691 eV	1.042 eV	1.233 eV	1.419 eV	1.545 eV

们认为这种移动将使电子寿命变短.

下面我们定量分析电子寿命随掺杂量的变化关系. 根据半导体理论和文献 [10] 报道可知, 电离杂质散射的条件下, 弛豫时间即电子寿命与电离杂质浓度成反比,

$$\tau_n = BN_I^{-1}T^{3/2}, \quad (2)$$

其中  $B$  是比例系数,  $\tau_n$  为弛豫时间,  $N_I$  为电离杂质浓度. 分别设  $\tau_1$  和  $\tau_2$  为  $\text{Ti}_{0.9583}\text{Eu}_{0.0417}\text{O}_2$  超胞与  $\text{Ti}_{0.9375}\text{Eu}_{0.0625}\text{O}_2$  超胞的电子寿命, 在相同环境条件下, 把两种掺杂量下不同的电离杂质浓度分别代入上式比较可得

$$\tau_1/\tau_2 = 72/48 = 1.5.$$

结果表明,  $\tau_1 > \tau_2$ , 即 Eu 掺杂量较低时, 电子寿命较长.

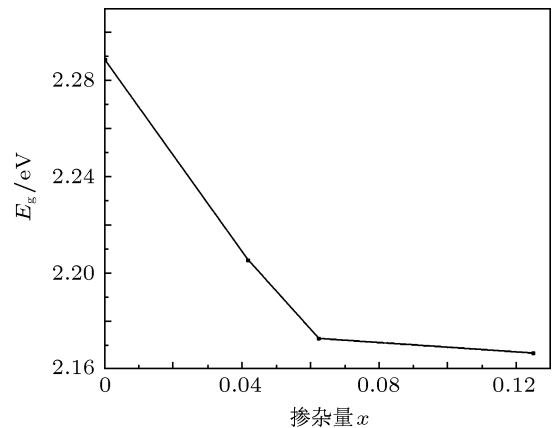


图 5  $\text{Ti}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_2$  超胞掺杂量与最小带隙的变化关系

### 3.5 最小带隙分析

根据图 4(a), (b), (c) 得出的最小带隙和对应的 Eu 掺杂量做出如图 5 所示的关系图. 横轴作为 Eu 原子掺杂量, 以  $x$  表示; 纵轴作为最小带隙, 以  $E_g$  表示. 图 5 表明, Eu 掺杂量越大, 锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的最小带隙越小. 这是由于这时带隙由两部分决定 [26], 1) 电子气简并引起 B-M 漂移使带隙加宽, 2) 多体效应引起 Urbach 带尾使带隙收缩. 由于 Eu 掺

杂浓度越高, 后者的作用强于前者, 所以掺杂浓度越高带隙越窄.

### 3.6 吸收光谱分析

因为 Eu 掺杂使得  $\text{TiO}_2$  的带隙变小, 所以价带上的电子跃迁至导带所需的激发能变小, 相应的光致激发的吸收光波长增大, 即吸收光谱发生红移现象, 且随 Eu 掺杂量提高, 带隙越小, 所需激发能越小, 红移现象应更加显著.

另一方面, Eu 掺入  $\text{TiO}_2$  后产生的杂质能级使得价带上的电子可以先吸收能量较小的光子跃迁至杂质能级, 而后再跃迁至导带, 这种跃迁方式也使得  $\text{TiO}_2$  吸收光谱红移至可见光区甚至红外光区. 一般元素掺杂很难使吸收光谱红移至红外光区 [11,27]. 从计算的吸收光谱图 6 可以看出, Eu 掺杂量越高, 吸收光谱红移越明显, 强度越强, 不仅吸收可见光甚至红移到红外光区. 此计算结果与实验结果 [13] 相一致.

Eu 掺杂浓度的增加虽然可以提高  $\text{TiO}_2$  对太阳光的利用率, 但是降低电子寿命. 由于如何将电子在其有限的生命周期内从体相输送到锐钛矿表面进行有效的光催化反应, 与提高太阳光的利用率对光催化同样重要, 因此在实际应用中, 红移效应与电子寿命二者必须兼顾, 根据实际需要, 在锐钛矿  $\text{TiO}_2$  中掺入适量的 Eu 原子浓度来制备出较理

想的光催化剂.

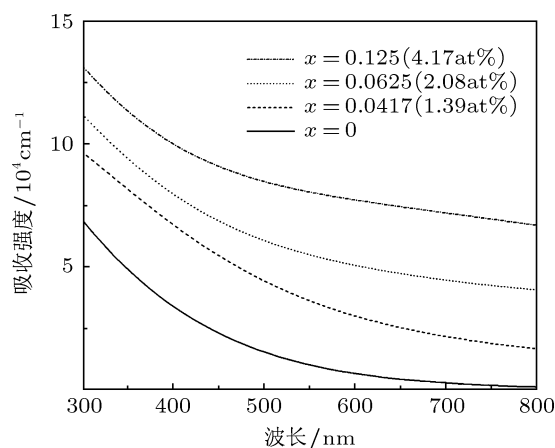


图 6 未掺杂和不同 Eu 掺杂浓度  $\text{Ti}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_2$  超胞的吸收光谱

## 4 结论

本文采用第一性原理对不同 Eu 掺杂量的锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的态密度、差分电荷密度、能带结构和吸收光谱进行了计算. 结果表明, 随 Eu 掺杂量的增加, 杂质能级向深能级转化, 导致电子复合率增加, 电子寿命减小, 同时还发现 Eu 掺杂量的提高使得吸收光谱明显红移, 吸收强度更强. 因此, 根据实际需要必须在锐钛矿  $\text{TiO}_2$  中掺入适量的 Eu 原子浓度来制备出较理想的光催化剂.

- [1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [2] Sanjinès R, Tang H, Berger H, Gozzo F, Margaritondo G, Lévy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2945
- [3] Tang H, Prassid K, Sanjinès R, Schmid PE, Levy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2042
- [4] Forro L, Chauvet O, Emin D, Zuppiroli L 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 633
- [5] Keith M G, James R C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 1284
- [6] Huang C Y, Zhang L C, Li X H 2008 *Chinese Journal of Catalysis* **29** 2 (in Chinese) [黄翠英, 张澜萃, 李晓辉 2008 催化学报 **29** 2]
- [7] Setiawati E, Kawano K 2008 *Journal of Alloys and Compounds* **451** 293
- [8] Prociow E L, Domaradzki J, Podhorodecki A, Borkowska A, Kaczmarek D, Misiewicz J 2007 *Thin solid films* **515** 6344
- [9] Bian L, Song M X, Zhou T L, Zhao X Y, Dai Q Q 2009 *Journal of Rare Earths* **27** 461
- [10] Hou Q Y, Zhang Y, Zhang T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3155 (in Chinese) [侯清玉, 张跃, 张涛 2008 物理学报 **57** 3155]
- [11] Zhao Z 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]
- [12] Hou T H 2006 *Ph. D. Dissertation* (Chengdu: Sichuan University) p51—52 (in Chinese) [侯廷红 2006 博士学位论文 (成都: 四川大学) 第 51—52 页]
- [13] Masashi I, Li J G, Norio K, Yusuke M, Hiromi H, Takamasa I 2008 *Thin Solid Films* **516** 6640
- [14] Zeng Q G, Ding Z J, Zhang Z M 2007 *J. Mater. Sci.* **42** 3778
- [15] Ska K Z 2001 *J. Thin Solid Films.* **391** 229
- [16] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J 2002 *J. Phys. Cond. Matt.* **14** 2717
- [17] Marlo M 2000 *J. Phys. Rev. B* **62** 2899
- [18] Yanfa Y, AL-Jassim M M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 085204
- [19] Burdett J K, Hughbanks T 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 3639
- [20] Cui X Y, Medvedeva J E, Delley B, Freeman A J, Newman N, Stampfl C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 25604
- [21] Wu Y C, Chen T S, Jie T, Li G H, Zheng Z X, Zhang L D 2005 *Journal of Functional Materials Contents* **36** 124 (in Chinese) [吴玉程, 陈挺松, 解挺, 李广海, 郑广祥, 张立德 2005 功能材料 **36** 124]
- [22] Lu Q, Cheng X L, Yang X D, Fan Y H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2684 (in Chinese) [刘强, 程新路, 杨向东, 范勇恒 2009 物理学报 **58** 2684]
- [23] Chen S Y, Ting C C, Wei F 2003 *Thin Solid Films* **434** 171
- [24] Perdew J P, Mel L 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1884

- [25] Huang K, Han R Q 1988 *Solid Physics* 338 (in Chinese) [黄昆著、韩汝琦改编 1988 固体物理学 3 第 38 页]  
[26] Zhang F C, Deng Z H, Yan J F, Yun J N, Zhang Z Y 2005 *Electronic Components & Materials* 24 4 (in Chinese) [张富春, 邓周

- 虎, 阎军锋, 允江妮, 张志勇 2005 电子元件与材料 24 4]  
[27] Xu L, Tang C Q, Qian J 2009 *Acta Phys. Sin.* 59 2721 (in Chinese) [徐凌, 唐超群, 钱俊 2009 物理学报 59 2721]

# First-principles study on the doped concentration effect on electron lifespan and absorption spectrum of Eu-doping anatase TiO<sub>2</sub>\*

Li Cong<sup>1)†</sup> Hou Qing-Yu<sup>1)‡</sup> Zhang Zhen-Duo<sup>1)</sup> Zhang Bing<sup>2)</sup>

1) (College of Sciences, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

2) (Department of Physics, Mudanjiang Normal University, Mudanjiang 157012, China)

(Received 24 June 2011; revised manuscript received 19 August 2011)

## Abstract

Based on first principles within the density-functional theory, we establish three different concentration Eu-doping anatase TiO<sub>2</sub> models by using the plane-wave ultrasoft pseudopotential method. We calculate the density of states, the electron density difference, the band structure and the absorption spectrum. The results show that Eu creates an impurity level in the band gap of TiO<sub>2</sub> and a redshift in absorption spectrum of anatase TiO<sub>2</sub>. By comparing the bands of anatase TiO<sub>2</sub>, with two different Eu-doping concentrations (1.39 at% and 2.08 at%) we find that more Eu atoms make the impurity level deeper, the recombination rate bigger, and the electron lifespan shorter.

**Keywords:** Eu-doping anataseTiO<sub>2</sub>, lifespan of electron, absorption spectrum, first-principles

**PACS:** 71.15.Mb, 72.20.Ee, 78.20.Ci, 72.20.Jv

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region (Grant No. 2010MS0801), and the Natural Inner Mongolia autonomous region of College of Science and Technology research project, China (Grant No. NJ10073).

† E-mail: lc231001@163.com

‡ E-mail: by0501119@126.com