

# N/Fe 共掺杂锐钛矿 $\text{TiO}_2$ (101) 面协同作用的第一性原理研究\*

李宗宝<sup>1)2)†</sup> 王霞<sup>3)</sup> 贾礼超<sup>4)</sup>

1) (铜仁学院物理与电子科学系, 固体材料与元器件研究所, 铜仁 554300)

2) (贵州省教育厅材料制备新技术与应用特色重点实验室, 铜仁 554300)

3) (铜仁学院生物科学与化学系, 铜仁 554300)

4) (华中科技大学材料科学与工程学院, 材料加工与模具重点实验室, 武汉 430074)

(2013年6月29日收到; 2013年7月18日收到修改稿)

基于周期性密度泛函理论研究 N/Fe 共掺杂对锐钛矿  $\text{TiO}_2$ (101) 面的修饰作用. 计算了铁替位单掺杂  $\text{TiO}_2$ (101) 面及晶体内部后, 晶体结构变化及形成能. 通过形成能的比较发现, Fe 从晶体表面向体内迁移时受到势垒阻碍作用. 同时, 对不同位置表面 N/Fe 近邻共掺杂晶体形成能的比较, 得出了表面共掺杂的最稳定结构. 通过对电子结构及态密度的分析发现: 表面共掺杂态中, N/Fe 共掺杂可改变  $\text{TiO}_2$ (101) 面的电子结构, 并使  $\text{TiO}_2$  由半导体性向半金属性转变.

**关键词:** 锐钛矿  $\text{TiO}_2$ (101) 面, N/Fe 共掺杂, 第一性原理, 半金属性

**PACS:** 31.15.es, 71.15.Mb, 71.20.Nr

**DOI:** 10.7498/aps.62.203103

## 1 引言

由于在电子器件、气体传感器、光化反应和催化氧化等<sup>[1-7]</sup>方面表面出较好的应用前景, 以及较易制备和稳定的化学性能等优良特点,  $\text{TiO}_2$  在光催化氧化领域的应用成为研究的热点之一. 由于实验上光催化水制氢的实现<sup>[8]</sup>, 进一步引起科技界的关注. 由于纯  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度较大(约 3.2 eV)<sup>[9]</sup>, 只能吸收紫外光, 从而限制了其对可见光的利用效率(约 4%). 实验上为提高其反应活性, 主要采用掺杂或表面吸附过渡金属原子, 如 Fe<sup>[10]</sup>, Co<sup>[11]</sup>, Au<sup>[12]</sup>, Nd<sup>[13]</sup>, 掺杂非金属原子, 如 P<sup>[14]</sup>, N<sup>[15]</sup>, 或产生表面空穴<sup>[16]</sup>等方式对其进行调制.

实验中发现: 依托掺杂金属 d 电子的迁移<sup>[17]</sup>, 过渡金属掺杂可以有效提高  $\text{TiO}_2$  的光催化活性, 但过渡金属掺杂会促使载流子发生复合并使  $\text{TiO}_2$

热稳定降低; 非金属阴离子掺杂可以通过离子间的杂化作用而使价带宽化, 从而减小禁带宽度. Asahi 等<sup>[18]</sup>发现 N 掺杂可以有效增加  $\text{TiO}_2$  禁带宽度, 从而提高其光催化性能; Valentin 等<sup>[19]</sup>研究了 N 原子间隙掺杂、替位掺杂以及 N 与氧空位之间的相互作用. Finazzi 等<sup>[20]</sup>研究发现: 替位 N 原子更趋于出现在次表层三配位氧位置, 而间隙掺杂 N 原子则更趋于出现在  $\text{TiO}_2$  表面, 但 N 表面掺杂并未提高  $\text{TiO}_2$  光催化性能. Lee 等<sup>[21]</sup>计算了 N 在  $\text{TiO}_2$ (001) 面不同位置吸附及间隙掺杂和替位掺杂, 发现 N 原子掺杂有利于电子从氧空位向 N-2p 态发生转移, 从而提高体系的热稳定性.

由于单掺杂存在缺陷, 试验证明非金属掺杂与金属吸附相结合可以有效提高  $\text{TiO}_2$  光催化性能. 由于  $\text{TiO}_2$  表面与负载金属之间存在相互作用, 因此催化剂的表面性质对催化性能有较大的影响, 同

\* 贵州省自然科学基金(批准号: 黔科合 J 字 [2012]2315 号, 黔科合 J 字 LKT[2012]17 号)和铜仁市科技计划项目(批准号: 铜市科研(2012)63 号-9)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zongbaoli1982@163.com

时也是影响沉积金属颗粒大小及分散度的重要原因. Sakhivel 等<sup>[22]</sup>发现 Au 吸附在锐钛矿  $\text{TiO}_2-x\text{N}$  表面,增强了对 CO 的催化; Subrahmanyam 等<sup>[23]</sup>发现 Ag/ $\text{TiO}_2$  中,由于 Ag 的吸附减少了表面电荷-空穴对的复合,从而对若丹明表现出较佳的光催化效果; Zhang 等<sup>[24]</sup>研究发现 Pt 除表面吸附外,还可替位 Ti 原子形成稳定的  $\text{Ti}_{1-x}\text{PtO}_2$  结构; Ramya 等<sup>[25]</sup>证明 Ag 和 Eu 表面吸附可以有效提高  $\text{TiO}_2$  的光催化性能,且 Ag-Eu 共吸附较单掺杂在对细菌抑制方面具有较好的效果. 虽然实验和理论上均证明贵金属吸附  $\text{TiO}_2$  表面可以有效提高  $\text{TiO}_2$  的光催化活性,然而由于其制造成本较高,限制了其实际应用. 因此寻找贵金属的替代品对改性  $\text{TiO}_2$  实现工业化生产有重要的意义.

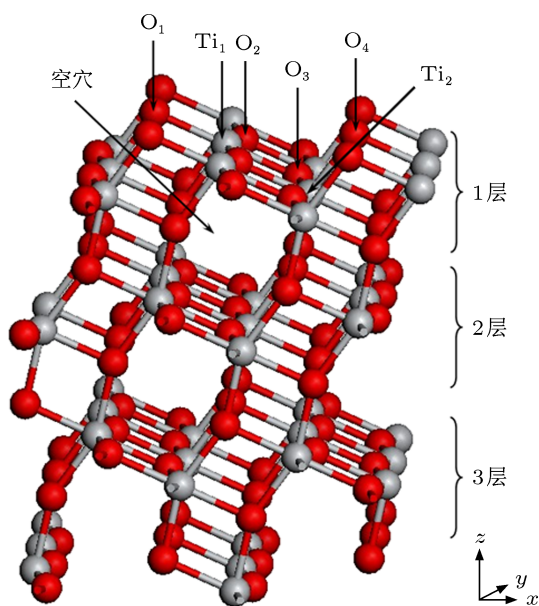


图1 锐钛矿  $\text{TiO}_2$  (101) 面侧视图

Mostéfa-Sba 等<sup>[26]</sup>指出,表面  $\text{Ti}^{3+}$  粒子与 Fe 离子之间存在电荷转移从而可以有效改变  $\text{TiO}_2$  表面态并提高其光催化活性;实验上也证明 N 元素掺杂  $\text{TiO}_2$  可以有效降低其禁带宽度<sup>[18-20]</sup>; Jia 等<sup>[27]</sup>指出,由于 N 与 Fe 之间的轨道耦合可以减少光生电子-空穴对的复合并产生杂质能级,因此 N/Fe 体内共掺杂可以有效降低  $\text{TiO}_2$  禁带宽度并提高其光催化活性; Yang 等<sup>[28]</sup>实验上也证明了 0.3 wt%Fe 与 N 共掺杂时光催化效果最佳. 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法,主要研究了 Fe 在锐钛矿  $\text{TiO}_2$ (101) 面及晶体内部  $\text{Ti}_1$ ,  $\text{Ti}_2$  位和次表层晶隙内部的掺杂,如图 1 所示;获得了 Fe 掺杂后晶体的最稳定结构,并在此基础上计算了 N/Fe 不同

位置掺杂  $\text{TiO}_2$ (101) 面的最优晶体结构;计算了掺杂后的形成能和电子结构的变化,讨论了表面掺杂对材料性质及光催化性能的影响.

## 2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法,并采用 VASP 软件包进行计算<sup>[29]</sup>. 在周期性边界条件下,采用广义梯度近似下 Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA+PBE) 处理电子间的交换关联能. 在倒格子空间<sup>[30]</sup>,平面波截断能取为  $E_{\text{cut}} = 400 \text{ eV}$ ,并使用  $4 \times 4 \times 1$  的 Monkhorst-Pack 特殊  $K$  点在全布里渊区求和. 由于 GGA 理论本身在计算能带时存在理论计算值低于实验值的缺陷,在本文计算中采用 GGA+ $U$ <sup>[31]</sup> 方法对能带进行修正,其中所选参数  $U = 6.3 \text{ eV}$  和  $J = 1 \text{ eV}$ <sup>[27]</sup>. 计算中所采用的原子替位掺杂形成能 ( $E_{\text{form}}$ ) 计算公式为

$$E_{\text{form}} = E_{\text{doped}} - E_{\text{pure}} - \frac{1}{2}\mu_{\text{N}_2} + \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2} - \mu_{\text{Fe}} + \mu_{\text{Ti}},$$

原子晶隙掺杂形成能公式为

$$E_{\text{form}} = E_{\text{doped}} - E_{\text{pure}} - \mu_{\text{Fe}},$$

其中,  $E_{\text{doped}}$  为表面掺杂  $\text{TiO}_2$ (101) 能量,  $E_{\text{pure}}$  为清洁  $\text{TiO}_2$ (101) 能量, N 原子及 O 原子的能量分别取为  $\frac{1}{2}\mu_{\text{N}_2}$  和  $\frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}$ ,  $\mu_{\text{Fe}}$  和  $\mu_{\text{Ti}}$  分别为 Fe 原子和 Ti 原子的能量. 对于  $\text{TiO}_2$ (101) 表面,选取重复 3 层平板模型,并构建  $(3 \times 2)$  的超晶胞结构. N/Fe 替位掺杂采用 N/Fe 原子分别替位掺杂表层中的 O/Ti 原子. 优化中为避免平板间发生镜像效应,真空层厚度设为  $10 \text{ \AA}$ . 晶体优化过程中,除底层原子外其余位置原子均开放优化.

## 3 结果与讨论

### 3.1 Fe 单掺杂 $\text{TiO}_2$ (101)面

首先计算了 Fe 在锐钛矿  $\text{TiO}_2$ (101) 面及晶体内部  $\text{Ti}_1$ ,  $\text{Ti}_2$  位和次表层晶隙内部的掺杂,对晶体结构进行优化并在此基础上对比了不同位置掺杂的形成能,其中各掺杂位之间的相对能量变化如图 2 所示. 通过图 2 可以看出: Fe 原子在晶体内部  $\text{Ti}_2$  位替位掺杂的形成能最低;表面掺杂中  $\text{Ti}_1$  位替位掺杂的形成能最低;体内晶隙掺杂的形成能大于表面  $\text{Ti}_1$  位掺杂的形成能. 由此可以看出, Fe 离子进行掺杂时,由于体内晶隙形成能较  $\text{Ti}_1$  位掺杂的形

成能大, 从而在晶隙位形成 Fe 原子由表面向体内扩散的势垒, 阻碍 Fe 原子向体内扩散, 从而使 Fe 倾向于在 Ti<sub>1</sub> 位形成替位掺杂形式.

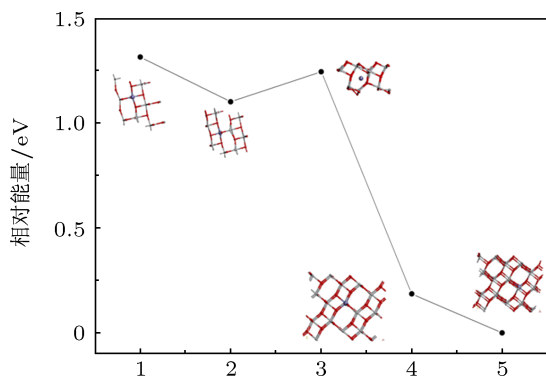


图2 Fe 原子不同掺杂位的相对能量

### 3.2 N/Fe 共掺杂 TiO<sub>2</sub>(101) 面

在 Fe 原子单掺杂最稳定结构的基础上, 计算 N 原子替位掺杂 Fe/TiO<sub>2</sub>(101) 面晶体结构的变化, 并就 N/Fe 共掺杂存在的六类不同掺杂状态分别计算了其形成能及相对能量, 如表 1 所示. 通过表 1 可以看出, 共掺杂体系 N 替代 O<sub>2</sub> 位且 Fe 替代 Ti<sub>1</sub> 位的形成能最低, 为 7.89 eV, 为掺杂最稳定结构, 即实验合成中最可能出现的掺杂方式, 其晶体结构如图 3 所示. 通过对六类不同掺杂状态能量的比较可以看出, N 与 Fe 近邻沿 y 轴水平位替位掺杂的能量较沿波线形式掺杂的形成能低. 表明在 Fe 表面沉积基础上, N 原子更易于水平位替位掺杂且引起晶格畸变最小.

表 1 N/Fe 共掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub>(101) 面形成能

位置	形成能/eV	相对能量/eV
N <sub>O2</sub> Fe <sub>Ti1</sub>	7.89	0
N <sub>O1</sub> Fe <sub>Ti1</sub>	9.02	1.13
N <sub>O3</sub> Fe <sub>Ti1</sub>	8.27	0.38
N <sub>O4</sub> Fe <sub>Ti2</sub>	9.11	1.22
N <sub>O2</sub> Fe <sub>Ti2</sub>	8.05	0.16
N <sub>O3</sub> Fe <sub>Ti2</sub>	8.31	0.42

为进一步分析 N/Fe 替位掺杂对 TiO<sub>2</sub>(101) 面的调制作用, 通过 GGA + U 方法计算了掺杂后 TiO<sub>2</sub> 的能带结构及态密度 (DOS), 分别如图 4 和图 5 所示. 通过图 4 可以看出: 1) 共掺杂后 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度变为 2.47 eV, 较纯 TiO<sub>2</sub> 禁带宽度 (3.08 eV) 和 N/Fe 晶体内部共掺杂 (2.73 eV)<sup>[27]</sup> 禁带宽度明

显变小; 2) 表面掺杂后, 禁带中自旋向上态和自旋向下态中均出现杂质能级; 3) 自旋向上态杂质能级分布于整个禁带之中, 而自旋向下态的杂质能级只出现在价带顶; (4) 与 N/Fe 晶体内部共掺杂<sup>[27]</sup> 比较可以看出, 表面共掺杂使 TiO<sub>2</sub>(101) 面表现出较好的半金属性, 从而更利于光催化氧化性能的发挥.

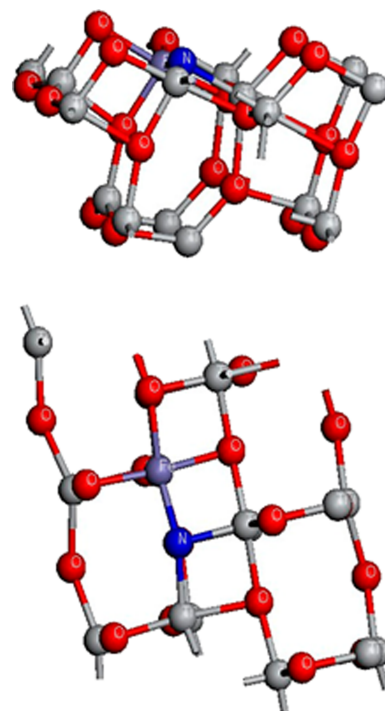


图3 N/Fe 共掺杂最优化结构 上图为侧视图, 下图为俯视图

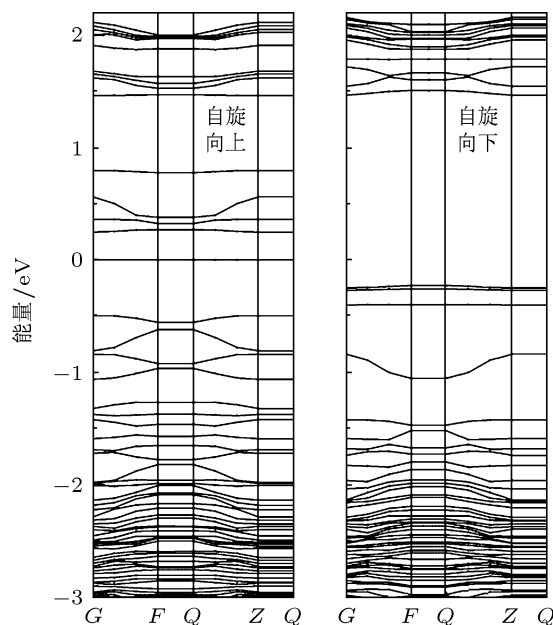


图4 掺杂后能带结构

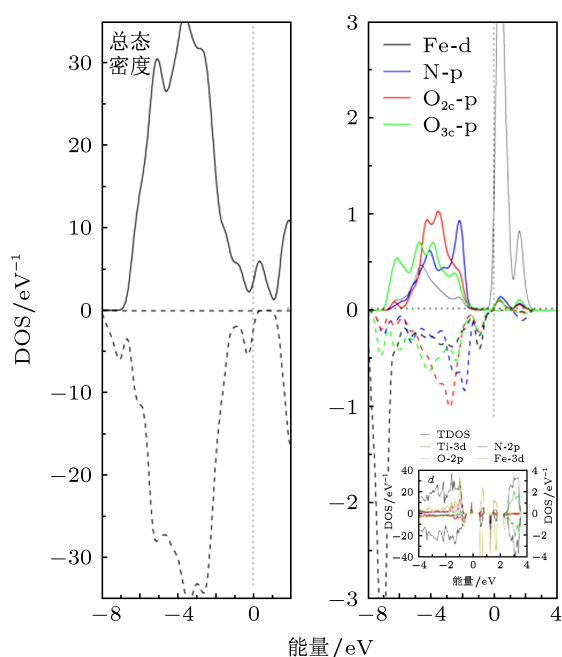


图5 掺杂后态密度 左图为总态密度;右图为原子分波态密度;其中内插图为文献 [27] 计算获得的态密度图

为进一步了解 N/Fe 表面共掺杂对材料性能的影响, 计算了总态密度及  $\text{TiO}_2(101)$  面部分原子的分波态密度, 并与 N/Fe 体掺杂 [27] 对比可以看出: 1) N/Fe 面掺杂及体掺杂,  $\text{TiO}_2$  价带顶出现位置相似, 均出现在  $-1$  eV 附近; 2) N/Fe 面掺杂使  $\text{TiO}_2$  的导带底发生下移. 通过分波态密度图可以看出: 1) 自旋向上态中, 导带底杂质能级主要由 Fe-3d 态组成, N-2p 及 O-2p 的贡献较小; 2) 自旋向下态中, N-2p 态出现在导带底, N-2p 态,  $\text{O}_{2c}$  及  $\text{O}_{3c}$ -2p 态出现叠加并弛豫于价带顶; 3) 禁带中, 自旋向上态 Fe-

3d 态与 N-2p 和 O-2p 态发生较强的 p-d 杂化效应且穿越 Fermi 面, 而自旋向下态中则主要因为 N-2p 态与 O-2p 态之间出现能态重叠并弛豫于 Fermi 面以下. 通过对态密度的分析并与文献 [27] 对比可以看出: 由于 N/Fe 替位掺杂出现在表面, 改变了 Fe 自旋态在表面的分布, 使其只对 Fermi 面附近自旋向上态有贡献, 而对 Fermi 面自旋向下态的贡献消失, 从而改变了原有  $\text{TiO}_2(101)$  表面电子结构, 并发生了半导体性向半金属性的转变, 使  $\text{TiO}_2$  光催化氧化性能得到有效提高.

## 4 结论

基于密度泛函理论的第一性原理, 计算了 Fe 单掺杂  $\text{TiO}_2(101)$  面、晶隙及晶体内部以及 N/Fe 共掺杂  $\text{TiO}_2(101)$  面六类不同掺杂状态的形成能, 讨论了掺杂后能带结构及态密度的变化. 通过 Fe 原子不同位置单掺杂形成能的比较可以看出, 由于内部势垒的限制使得 Fe 原子倾向于表面替位  $\text{Ti}_1$  位并形成稳定结构. 通过对 N/Fe 共掺杂  $\text{TiO}_2(101)$  面六类不同位置形成能的比较得出  $\text{N}_{\text{O}_2}\text{Fe}_{\text{Ti}_1}$  为最稳定替位掺杂方式. 通过对  $\text{N}_{\text{O}_2}\text{Fe}_{\text{Ti}_1}$  替位结构能带及态密度与文献 [27] 的比较可以看出, 由于表面 N, Fe 原子之间掺杂位置的变化, 使  $\text{TiO}_2$  由半导体性向半金属性发生转变, 从而增强了  $\text{TiO}_2(101)$  面的催化氧化能力, 证明 N/Fe 共掺杂  $\text{TiO}_2(101)$  面在光催化氧化方面具有较大的潜力并有望替代贵金属沉积, 成为改性  $\text{TiO}_2(101)$  的有效方法.

- [1] He Y B, Tilocca A, Dulub O 2009 *Nat. Mater.* **24** 585
- [2] 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]
- [3] Diebold U 2003 *Surf. Sci. Rep.* **48** 53
- [4] Ganduglia-Pirovano M V, Hofmann A, Sauer J 2007 *Surf. Sci. Rep.* **62** 219
- [5] Pacchioni G 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 182505
- [6] Besenbacher F, Lauritsen J V, Linderoth T R 2009 *Surf. Sci.* **603** 1315
- [7] Regan B O, Gratzel M 1991 *Nature* **353** 737
- [8] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [9] Chen Q, Cao H H 2004 *Chin. Phys.* **13** 2121
- [10] Muramatsu Y, Jin Q, Fujishima M, Tada H 2012 *Appl. Catal. B: Environ.* **119** 74
- [11] Sun Y B, Zhang X Q, Li G K, Cheng Z H 2012 *Chin. Phys. B* **21** 047503
- [12] Torrell M, Cunha L, Cavaleiro A, Alves E, Barradas N P, Vaz F 2012 *Appl. Surf. Sci.* **256** 6536
- [13] Zhang Z D, Hou Q Y, Li C, Zhao C W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 117102 (in Chinese) [张振铎, 侯清玉, 李聪, 赵春旺 2012 物理学报 **61** 117102]
- [14] Zheng S K, Wu G H, Liu L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 043102 (in Chinese) [郑树凯, 吴国浩, 刘磊 2013 物理学报 **62** 043102]
- [15] Liu G, Wang X W, Wang L Z, Chen Z G, Li F, Qing G, Cheng H M 2009 *J. Col. Int. Sci.* **334** 171
- [16] Wang Z T, Aaron D N, Henderson Michael A, Lyubinsky I 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 5
- [17] 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]
- [18] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y 2001 *Science* **293** 369
- [19] Valentin C D, Finazzi E, Pacchioni G, Selloni A, Livraghi S, Paganini M C, Giamello E 2007 *Chem. Phys.* **339** 44
- [20] Finazzi E, Valentin C D, Selloni A, Pacchioni G 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 9275

- [21] Lee J H, Hevia D F, Selloni A 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 5  
 [22] Sakthivel R, Ntho T, Witcomb M, Scurrill M S 2009 *Catal. Lett.* **130** 341  
 [23] Subrahmanyam A, Biju K P, Rajesh P, Jagadeesh Kumar K, Raveendra Kiran M 2012 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **101** 241  
 [24] Zhang M L, Yuan Z H, Ning T, Song J P, Zheng C 2013 *Sensor. Actuat. B: Chem.* **176** 723  
 [25] Ramya S, Ruth Nithila S D, George R P, Nanda Gopala K D, Thinaharan C, Kamachi Mudali U 2013 *Ceram. Int.* **39** 1695  
 [26] Mostefa-Sba H, Domenichini B, Bourgeois S 1999 *Surf. Sci.* **437** 107  
 [27] Jia L C, Wu C C, Han S, Yao N, Li Y Y, Li Z B, Chi B 2011 *J. Alloy. Compd.* **509** 6067.  
 [28] Yang X X, Cao C D, Erickson L, Hohn K, Maghirang R, Klabunde K 2009 *Appl. Catal. B* **91** 657  
 [29] Kresse G, Furthemuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169  
 [30] Monkhorst H J, Pack J D 1998 *Phys. Rev. B* **13** 5188  
 [31] Dudarev S L, Botton G A, Savarsov S Y 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1505

# Synergistic effects in Fe/N codoped anatase TiO<sub>2</sub> (101) surface: a theoretical study based on density functional theory calculation\*

Li Zong-Bao<sup>1)2)†</sup> Wang Xia<sup>3)</sup> Jia Li-Chao<sup>4)</sup>

1) (Department of Physics and Electronic Science, Institute of Solid Materials and Components, Tongren University, Tongren 554300, China)

2) (Key Laboratory of New Material Manufacture and Application, Department of Education of Guizhou Province, Tongren University, Tongren 554300, China)

3) (Department of Biology Science and Chemistry, Tongren University, Tongren 554300, China)

4) (State Key Laboratory of Material Processing and Die and Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(Received 29 June 2013; revised manuscript received 18 July 2013)

## Abstract

The interaction between implanted nitrogen atom and transition metal iron at the anatase TiO<sub>2</sub>(101) surface is investigated by the periodic density functional theory calculations. Substitutional and interstitial configurations and formation energies for Fe-doping, and several N and Fe atom codopings at different sites of the (101) surface are considered. Our formation energy calculations suggest that when Fe atom transfers from surface to body, it is subjected to a larger energy barrier while asynergetic effect takes place between the nitrogen and the codoped Fe in the surface. The analyses of the electronic structure and densities of states show that the property of half-metallic appears, with N and Fe codoped.

**Keywords:** anatase TiO<sub>2</sub>(101), codoped, first-principles calculation, half-metallic

**PACS:** 31.15.es, 71.15.Mb, 71.20.Nr

**DOI:** 10.7498/aps.62.203103

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Guizhou Province, China (Grant Nos. [2012]2315, LKT[2012]17) and the Science and Technology Project of Tongren City, China (Grant No. (2012)63-9).

† Corresponding author. E-mail: zongbaoli1982@163.com