

N, Fe, La 三掺杂锐钛矿型 TiO_2 能带调节的理论及实验研究

王庆宝 张仲 徐锡金 吕英波 张芹

Theoretical and experimental studies on N, Fe, La co-doped anatase TiO_2 band adjustment

Wang Qing-Bao Zhang Zhong Xu Xi-Jin Lü Ying-Bao Zhang Qin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 017101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.017101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

立方相 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ 和 $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ 的电子结构和结构不稳定性的第一性原理比较研究

Electronic structures and phase instabilities of cubic $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ and $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$: a first-principles comparative study

物理学报.2014, 63(16): 167101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.167101>

CuHg_2Ti 型 Ti_2Cr 基合金的电子结构、能隙起源和磁性研究

Electronic structures, band-gap origins and magnetisms of Ti_2Cr -based alloys with CuHg_2Ti -type structure

物理学报.2014, 63(10): 107103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.107103>

P 掺杂硅纳米管电子结构与光学性质的研究

The electronic structure and optical properties of P-doped silicon nanotubes

物理学报.2014, 63(6): 067102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.067102>

正交多铁性材料 DyMnO_3 的磁性研究

Magnetic properties of multiferroic material DyMnO_3 in orthorhombic structure

物理学报.2013, 62(22): 227101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.227101>

四方和正交以及单斜相 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 的结构稳定性和电子结构的第一性原理研究

First-principles study of structural stability and electronic properties of tetragonal and orthorhombic as well as monoclinic $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$

物理学报.2013, 62(17): 177102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.177102>

N, Fe, La三掺杂锐钛矿型TiO₂能带调节的理论 与实验研究*

王庆宝¹⁾ 张仲^{1)†} 徐锡金¹⁾ 吕英波²⁾ 张芹³⁾

1) (济南大学物理科学与技术学院, 济南 250022)

2) (山东大学威海分校空间科学与物理学院, 威海 264209)

3) (山东交通学院数理系, 济南 250023)

(2014年8月14日收到; 2014年9月10日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论(DFT)的平面波超软赝势方法(PWPP), 利用Material studio 计算N, Fe, La三种元素掺杂引起的锐钛矿TiO₂晶体结构、能带结构和态密度变化. 并通过溶胶-凝胶法制得锐钛矿型本征TiO₂, N, Fe共掺杂TiO₂和N, Fe, La共掺杂TiO₂; 用X射线衍射和扫描电镜表征结构; 紫外-可见分光光度计检测TiO₂对甲基橙的降解效率变化. 计算结果表明, 由于N, Fe, La三掺杂TiO₂的晶格体积、键长等发生变化, 导致晶体对称性下降, 光生电子-空穴对有效分离, 同时在导带底和价带顶形成杂质能级, TiO₂禁带宽度由1.78 eV变为1.35 eV, 减小25%, 光吸收带边红移, 态密度数增加, 电子跃迁概率提升, 光催化能力增加. 实验结果表明: 离子掺杂使颗粒变小, 粒径大小: 本征TiO₂ > N/Fe-TiO₂ > N/Fe/La-TiO₂, 并测得N/Fe/La-TiO₂发光峰425 nm, 能隙减小, 光催化能力比N/Fe-TiO₂强, 增强原因是杂质能级和电子态数量增加引起.

关键词: TiO₂, 掺杂, 第一性原理, 溶胶凝胶

PACS: 71.20.-b, 71.15.Mb, 76.30.Kg, 81.05.-t

DOI: 10.7498/aps.64.017101

1 引言

20世纪70年代日本科学家发现TiO₂电极上的光催化现象及近年来人们发现的纳米TiO₂显示出高的光催化活性后, 采用纳米TiO₂材料尝试对污染处理日益引起各国关注^[1,2]. 而在实际应用过程中, 一直存在两方面问题严重影响纳米TiO₂催化有机物的催化效率, 一是因为空穴(h⁺)和光生电子(e⁻)极易复合而导致光催化效率较低; 二是由于TiO₂对太阳光紫外光的吸收利用率较低, 且由于锐钛矿型TiO₂禁带宽度为3.2 eV, 使其吸收波长仅限于紫外区域^[3]. 而研究发现, TiO₂体系的能带结构能通过掺杂得以变化, 并将会导致光生

载流子复合率的降低, 对改善TiO₂的吸收特性和对增加可见光波长的响应范围有巨大的积极作用, 并能够显著提高光催化性能^[4-12]. Choi等^[4]的研究表明, 在0.1%—0.5%金属离子掺杂TiO₂的过程中, Fe³⁺的影响最明显. Asahi等^[5]研究报道了在TiO₂掺杂过程可以通过掺入非金属元素, 窄化TiO₂的禁带宽度, 从而扩大TiO₂的光响应范围. 张学军等^[6]进一步认为N, Fe³⁺共掺杂的TiO₂中就存在着N元素和Fe³⁺元素的协同作用, 可大幅提升光催化反应效率. 同时稀土离子其独特的4f电子结构具有复杂的能级项, 可以在TiO₂晶格结构中引入杂质能级, 减小电子跃迁的禁带宽度, 降低能量阈值^[7,8].

与实验研究相比, 在计算机模拟基础上进行的

* 国家青年科学基金(批准号: 11104114)、国家自然科学基金(批准号: 11304120)和山东省优秀中青年科学家奖励基金(批准号: BS2012CL005)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ss_zhangz@ujn.edu.cn

理论计算可控制实验的不确定因素, 在分析离子掺杂过程中能突显主要因素, 有利于分析离子掺入对TiO₂产生的微观结构变化, 因而对研究掺杂TiO₂光催化性能的影响机理更有帮助^[9-12]. 故实验联系理论的方法探求掺杂对TiO₂能带结构和催化性能的影响是十分重要意义的.

本文利用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法计算并分析比较了本征TiO₂, N/Fe共掺杂TiO₂与N/Fe/La共掺杂TiO₂在晶体结构及电子结构等方面的差异, 从理论上探究了N, Fe, La共掺杂对TiO₂光催化性能的影响. 并通过溶胶凝胶法制备了本征TiO₂, N/Fe-TiO₂和N/Fe/La-TiO₂三种样本, 对理论计算进行了实验验证, 并对协同作用机理进行了理论分析.

2 计算模型及计算方法

2.1 计算模型

TiO₂的锐钛矿相晶体, 如图1(a)所示. 本文采用N, Fe, La共掺杂并由分别沿*a*轴和*b*轴的两个正格矢晶胞排列而成的超晶胞模型, 如图1(b)所示, La原子和Fe原子分别取代A位和C位的Ti原子, 而一个N原子取代B位置的一个O原子, 一个超晶胞有31个O原子, 14个Ti原子, 1个N原子, 1个Fe原子和1个La原子, 原子数共48个.

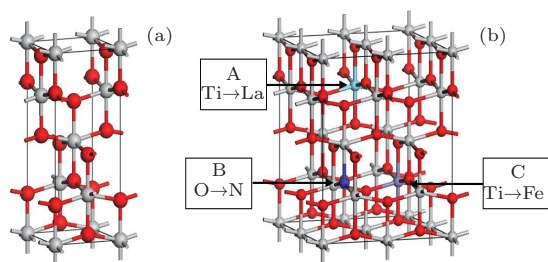


图1 (网刊彩色) (a) 正格矢锐钛矿相TiO₂晶胞; (b) N, Fe, La共掺杂锐钛矿相TiO₂的 $2 \times 2 \times 1$ 超晶胞及掺杂原子位置

2.2 计算方法

本文的工作是以平面波超软赝势方法进行的计算. 在从头算密度泛函理论计算量子力学中的CASTEP程序的基础上, 采用总能量平面波赝势能量的方法, 赝势代替离子势, 用平面波基组展开电子波函数, 电子间互相作用的交换关联能由广义梯度近似 (generalized gradient approximation) 及局域密度近似 (local density approximation) 进

行校正. 这是目前公认的比较准确的电子结构计算的理论方法之一^[13-15]. 为了兼顾计算的效率和精度, 设置价电子平面波函数的截断能为300 eV, 对不可约Brillouin区的积分计算采用 $3 \times 3 \times 2$ 的Monkorst-pack特殊*k*点进行取样求和, 设置迭代过程的收敛标准为: 原子位移 $\leq 5 \times 10^{-4}$ nm, 原子间作用力 ≤ 0.01 eV/nm, 原子间内应力 ≤ 0.02 GPa, 体系中总能量变化为每原子 $\leq 5 \times 10^{-6}$ eV, 既保证计算精度, 又适当提高计算效率. 为了得到一个稳定和精确的计算结果, 确保能量最小, 先计算获得适当的晶格常数, 然后优化内部坐标, 得到N, Fe, La共掺杂TiO₂晶格中Ti—O, Ti—N, La—O, Fe—O键长分别为2.003, 2.675, 2.255, 1.847. 最后对电子结构进行计算.

3 计算结果与讨论

计算后体系能带结构由图2给出, 其中图2(a)为本征TiO₂能带图; 图2(b)为N/Fe-TiO₂能带图, 图2(c)为N/Fe/La-TiO₂能带图. 掺杂之后的晶体对称性下降, 能级简并度降低, 并使能级发生分裂. 图2(a)得到本征TiO₂能隙为1.78 eV, 与Yang等^[16]的计算结果2.05 eV、张学军^[6]的计算结果2.54 eV等有一定差异, 这是由计算环境不同导致. 而计算结果皆远小于实验值3.2 eV, 这是由GGA近似带来的影响所致^[17]. Song等^[18]已利用GGA+U处理得到与实验值3.2 eV相符的能隙, 由于本文仅研究离子掺入引起能带变化的趋势, 考虑到计算效率, 故未采用LDA/GGA+U处理^[19,20], 但不影响对问题的分析. 由图2(b)得, N/Fe-TiO₂禁带宽度减小为1.26 eV与张学军^[13]等计算结果1.68 eV趋势相同, 皆减小了30%左右. 同时与孙涛^[21]通过紫外-可见吸收光谱实验测得粉体5.0%N-2.0%Fe/TiO₂从3.2 eV减小为2.43 eV的变化(减小24%左右)趋势相同. 由图2(c)得, N/Fe/La-TiO₂能隙变为1.35 eV, 与本征TiO₂能隙1.78 eV相比减小25%左右, 考虑到其他因素影响, 下文还将通过实验进一步研究La离子掺入对TiO₂催化效果的影响. 结合态密度图分析可知, N掺入TiO₂主要在价带上方形成两条杂质能级. Fe掺入后形成4条杂质能级, 2条在导带下, 与导带底充分交叠, 2条在Fermi能级附近. La掺入后形成3条杂质能级, 且都在Fermi能级附近. N, Fe, La共掺入可在导带下方和价带上方及费米能级附近共

同形成多条杂质能级. 同时 N, Fe, La 的掺入进一步降低晶体对称性, 对比单杂质掺杂^[21,22]和双杂质掺杂^[17,23]而言这些能级有一定程度的分离, 可见 N, Fe, La 离子掺入 TiO₂ 导致 TiO₂ 的电子结构改变同时引起晶格畸变, 形成新的杂质能级, 降低电子跃迁所需能量. 为进一步分析杂质能级的重要作用及电子结构的变化, 我们将对比不同离子掺杂的能带图和态密度图.

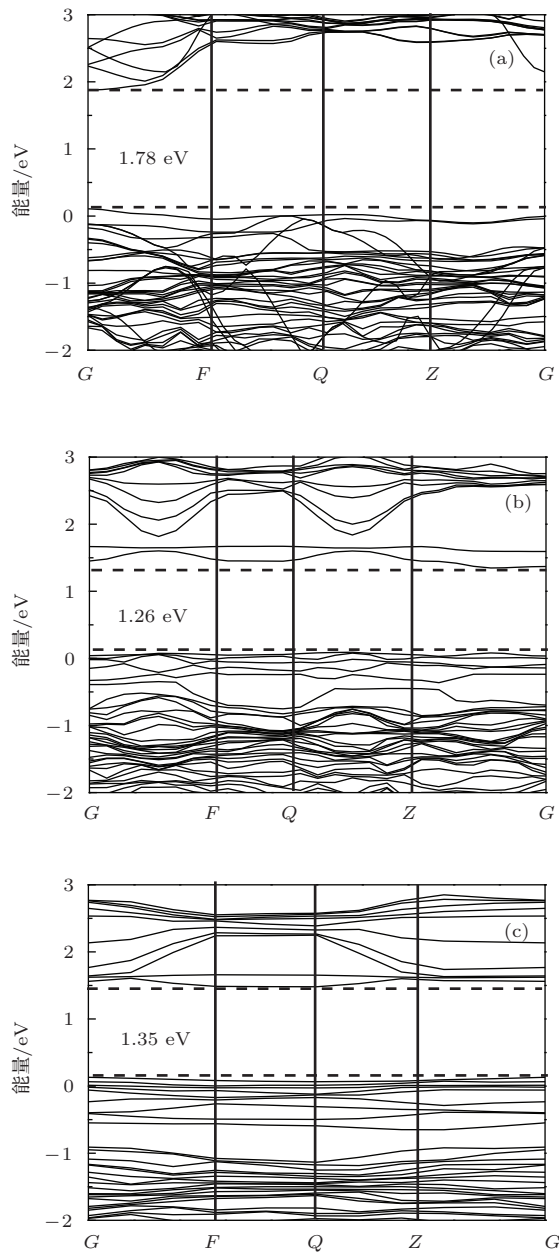


图2 能带结构图 (a) 本征 TiO₂; (b) N/Fe-TiO₂; (c) N/Fe/La-TiO₂

图3给出了总态密度图和禁带附近的分态密度图, 图3(a)为本征 TiO₂ 态密度图; 图3(b)为 N/Fe-TiO₂ 态密度图; 图3(c)为 N/Fe/La-TiO₂

态密度图. 我们看到, 对于本征 TiO₂, 其 O 原子的 2p 轨道对价带的贡献较大, Ti 原子的 3d 轨道对导带的贡献较大. N, Fe 共掺杂后, 在 TiO₂ 导带下方出现两条杂质能级, 其主要由 Ti 原子的 3d 轨道、Fe 原子的轨道与 O 原子的 2p 轨道杂化而成, 并且 Fe 原子的 3d 轨道贡献最大. Fe 原子 3d 轨道的态密度在 TiO₂ 导带底附近有一个峰值较小的平滑波峰. 这些杂质能级位于 Fermi 能级以上, 且与 TiO₂ 的导带底充分交叠, 形成光生电子的俘获阱. 在 Fermi 能级附近 Fe 原子的轨道上态密度也有一个波峰, 峰形尖, 峰值大, Fe 原子的轨道与 O 原子的

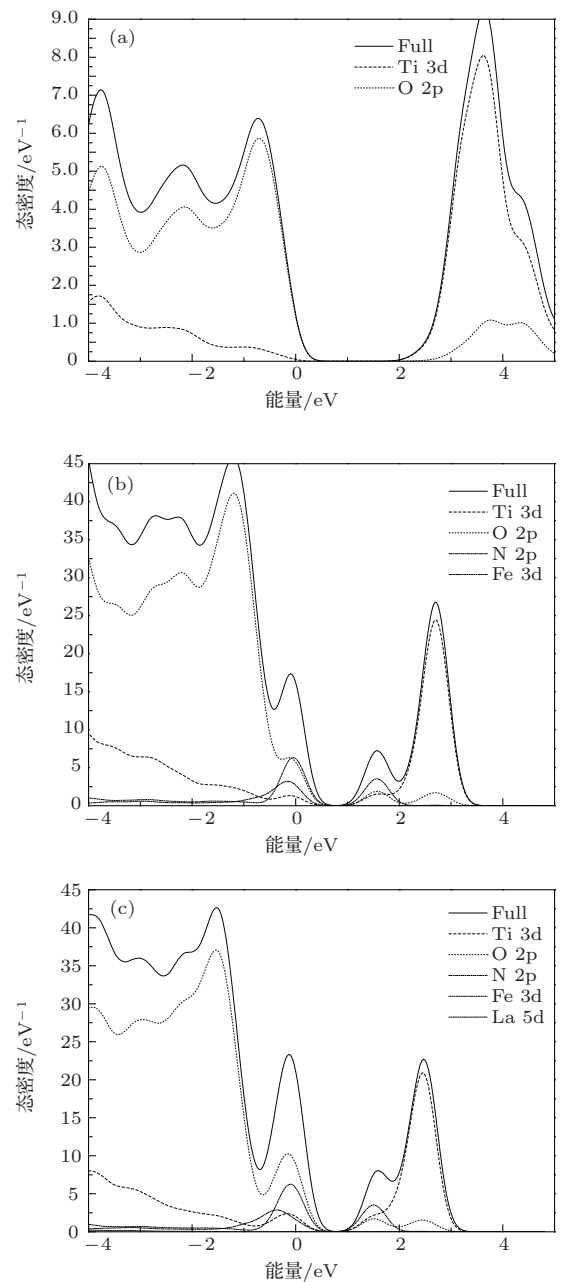


图3 分态密度图 (a) 本征 TiO₂; (b) N/Fe-TiO₂; (c) N/Fe/La-TiO₂

2p 轨道、Ti 原子的 3d 轨道杂化形成了 2 条局域能级, 这些位于 Fermi 能级以下的杂质能级可以被电子占据, 而且这些电子跃迁到导带上所需能量较小, 这对 TiO₂ 的光吸收特性影响巨大, 可以显著提高其对可见光的利用率. 同时, N 离子对 Fe 离子掺杂的协同促进作用非常明显, 在近期已多见报道 [24,25], 不再赘述. 相对比 N, Fe 共掺杂, La 掺杂增加了大量杂质能级, 主要是 La 的 5s 态、5p 态和 5d 态对价带, 5d 态对导带的贡献. 在导带底, 这些杂质能级相互杂化耦合, 使带隙变窄. N, Fe, La 共掺杂其电子态更多, 能带更为平缓, 更有利于提高电子跃迁概率, 即有利于光生电子产生概率的提高, 有利于提升 TiO₂ 催化效率. 杂质能级产生载流子的俘获陷阱效应, 促进载流子的扩散, 延长载流子寿命. Fe³⁺ 离子和 La³⁺ 离子对电子的吸引减少了 TiO₂ 表面光生电子-空穴对的复合, 通过使光生电子和空穴分离来提高催化活性. 由于 Ti 的离子半径比 La 的离子半径小, 故 Fe³⁺ 离子和 La³⁺ 离子取代 Ti⁴⁺ 使得晶格发生畸变; TiO₂ 晶格缺少电子, 必然在近邻位形成氧空位; 同时, Ti⁴⁺ 被还原为 Ti³⁺, 氧空位和 Ti³⁺ 还原中心就充当了反应的活性位置, 通过增加 TiO₂ 表面氧空位数量提高催化活性. 但 N, Fe, La 共掺杂使得杂质能级与导带间隙由 N, Fe 共掺杂的 1.26 eV 增加至 1.36 eV, 这显然是对提高 TiO₂ 催化效率不利的.

为了对比电子态数量增加对 TiO₂ 催化效果的促进作用是否大于带隙增加对催化效果的阻碍作用, 我们制备本征 TiO₂, N, Fe 掺杂 TiO₂ (N 掺杂为 6%, Fe 掺杂为 0.5%) 及 N, Fe, La 掺杂 TiO₂ (N 掺杂为 6%, Fe 掺杂为 0.5%, La 掺杂为 0.5%) 粉体材料, 进行光催化降解甲基橙实验验证.

4 溶胶凝胶法制备纳米 TiO₂

将 34 ml 钛酸丁酯和 4 ml 乙酰丙酮溶入 100 ml 无水乙醇中得到混合溶液 A; 将 10 ml 水溶于 30 ml 无水乙醇中形成混合溶液 B, 调节溶液 B 的 pH 值为 2; 将溶液 B 缓慢滴入搅拌中的溶液 A, 并持续搅拌 1 h 后得到透明的 TiO₂ 溶胶; 湿凝胶在空气中静置自然干燥 0.5 h; 恒温 200°C 干燥 0.5 h 后在电阻炉中恒温 450°C 热处理 1 h [26,27]. 取出在空气中自然冷却后研磨 20 min. 相同制备方法, 在溶液 A 中增加 0.202 g 硝酸铁, 在溶液 B 增加 0.32 g 氯化铵得到 N/Fe-TiO₂ (6%N, 0.5%Fe). 在制备

N, Fe 掺杂的纳米 TiO₂ 基础上, 进一步在溶液 B 中增加 0.1625 g 硝酸镧制备 N/Fe/La-TiO₂ (6%N, 0.5%Fe, 0.5%La).

5 样本表征

5.1 晶体结构和表面形貌分析

图 4 为不同掺杂的 TiO₂ XRD 图, 对比标准卡 21-1272 可以看出, 实验所制备 TiO₂ 均为锐钛矿型, 特征峰都在 25.3° 左右, 图中有 (101), (200) 两个特征峰较为明显, 其特征峰分别出现在 2 θ 等于 25.28°, 48.05° 处. 说明该材料已形成 TiO₂ 锐钛矿型晶体结构. 表 1 为掺杂前后粉体样品 XRD 计算粒径和晶胞体积, 衍射峰出现了轻微的位移, 可能是掺杂元素进入到 TiO₂ 晶格引起. 对比三种样品的粒径 (XS) 值, 我们可以看出, 掺杂后的 TiO₂ 粒径相对于本征 TiO₂ 的粒径有所减小, 这说明了掺杂的物质对 TiO₂ 晶粒的生长会产生抑制作用.

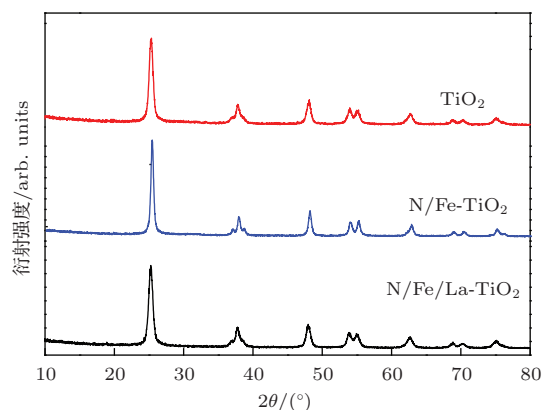


图 4 锐钛矿 TiO₂ 的 XRD 图谱

表 1 掺杂前后粉体样品 XRD 粒径和晶胞体积

	2 θ /(°)	(hkl)	XS/nm	体积/Å ³
本征 TiO ₂	25.273	-101	33	135.74
N/Fe-TiO ₂	25.312	-101	27	136.37
N/Fe/La-TiO ₂	25.351	-101	23	135.79

图 5 为在标尺 4 μ m 下扫描得到掺杂 N/Fe/La-TiO₂ 的 SEM 图像, 实验制备的 TiO₂ 纳米材料的单颗粒粒径已经达到了纳米尺寸量级, 但是材料的团聚现象比较严重, 这可能是由于制备好的 TiO₂ 纳米材料在保存的过程中吸收了空气中的水分, 水分在颗粒的表面和粒间聚集, 使颗粒彼此粘连起来.

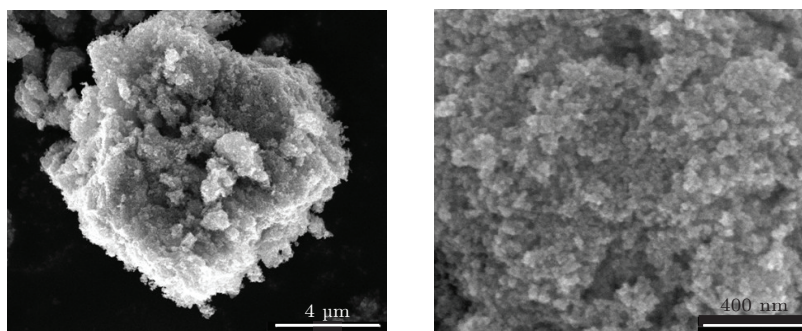
图5 N, Fe, La 掺杂 TiO₂ SEM 图像 (N 掺杂为 6%, Fe 掺杂为 0.5%, La 掺杂为 0.5%)

图6为三种样品的光致发光谱, 通过对比发光峰的变化, 我们可以推测能隙的变化趋势. N/Fe-TiO₂ 及 N/Fe/La-TiO₂ 发光峰皆在 425 nm 附近, 掺杂样品的发光峰向可见光方向明显偏移, 能隙减小. 与 N/Fe-TiO₂ 相比, La 离子的掺入并未带来明显带隙变化, 与前文计算结果有一定差距, 应当是 La 掺入量过少导致. 当进行光催化反应时, 离子掺杂引入的大量杂质能级, 在禁带中为电子跃迁提供台阶, 使电子可以通过多次较小能量的激发进入导带, 增加对可见光的吸收利用, 提高催化效果. 同时我们也看到, 掺杂样品能隙减小幅度与计算结果仍有较大差距, 这应当是部分 TiO₂ 晶格中并未均匀掺入掺杂离子和测试仪器的误差所致, 并不影响对问题的分析.

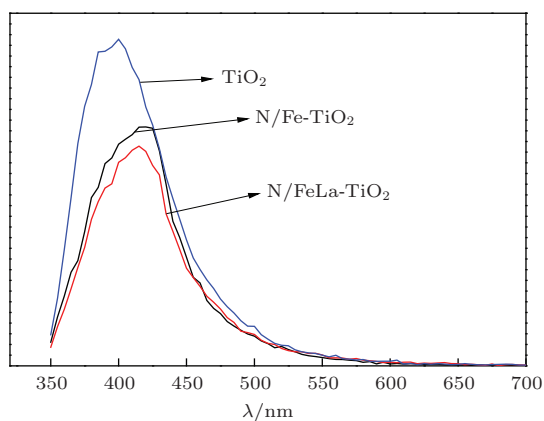


图6 光致发光谱图像

5.2 光催化性能表征

TiO₂ 材料的光催化活性可通过在 (350 W) 氙灯下降解甲基橙溶液进行实验, 降解率可通过测定甲基橙溶液反应前后吸光度的变化率来表示^[28].

通过公式

$$D = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%, \quad (1)$$

计算出甲基橙溶液的降解率. 初始吸光度设为 A_0 , 降解后的吸光度设为 A , 则 D 即为降解率. 利用 UV-2550 紫外-可见分光光度计测试溶液在室温环境下的吸光度, 测试波长范围为 190—900 nm, 图7是三个 TiO₂ 样品对甲基橙的降解数据 (在 464 nm 处测定的甲基橙溶液的吸光度)^[29,30].

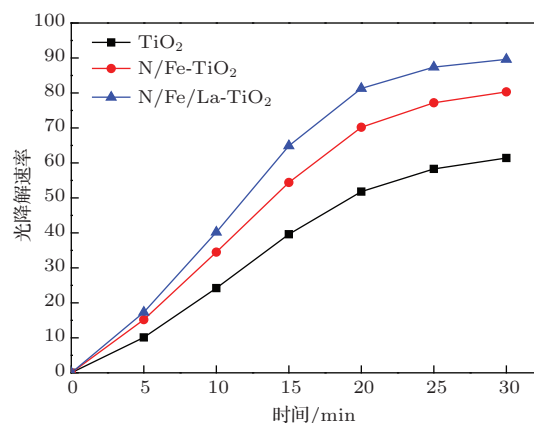
图7 TiO₂ 粉体对甲基橙的降解率对比图

图7为不同 TiO₂ 粉体对甲基橙降解率的对比图. 通过前面的计算我们发现掺杂 N, Fe 元素对减小 TiO₂ 能隙有非常有利的影响, 即可以增加 TiO₂ 对可见光的响应, 从图像中我们可以看到 N/Fe-TiO₂ 对甲基橙的降解率比本征 TiO₂ 对甲基橙的降解率要大, 这是对我们前面理论计算的实验证明. 计算中我们发现 La 离子的掺入并不能进一步减小掺杂 N, Fe 元素的 TiO₂ 能隙, 但是我们发现掺杂 N, Fe, La 元素的 TiO₂ 对甲基橙的降解率比掺杂 N, Fe 元素的 TiO₂ 对甲基橙的降解率快, 这可能是更多的电子态增加了电子跃迁概率, 提高了 TiO₂ 的光催化效率. 掺杂使得 TiO₂ 的降解能力都得到提升, 进一步证明了离子掺杂是改善 TiO₂ 薄膜催化的效率的有效途径.

6 结 论

本文采用第一性原理研究了N, Fe, La共掺对TiO₂的晶体结构和电子结构的影响, 分析了N, Fe, La共掺杂对TiO₂其光催化活性的影响机理以及离子间的协同作用. 计算结果表明: 杂质掺入导致TiO₂晶格畸变, 增加光生电子-空穴对分离, TiO₂的光催化活性随之提高; 凭借N原子2p轨道、Fe原子3d轨道、La原子5p轨道与Ti原子3d轨道、O原子2p轨道的耦合杂化, 大量杂质能级集中形成于TiO₂的导带和价带间, 使带隙从1.78 eV减至1.35 eV, 大大减小了电子跃迁所需能量, 令可见光也能激发电子跃迁; 与N, Fe双掺对比, La离子的掺入使Fermi能级附近的杂质能级增加, 更使位于TiO₂价带顶的杂质能级态密度峰明显增高, 更多的电子态使电子跃迁概率提升, 增加其对自然光的利用. 以钛酸四丁酯为主要原料, 采用溶胶-凝胶法制得本征TiO₂, N/Fe-TiO₂, N/Fe/La-TiO₂粉体材料, SEM和XRD表征发现离子掺杂使颗粒变小, 粒径大小顺序: 本征TiO₂ > N/Fe-TiO₂ > N/Fe/La-TiO₂. 光致发光谱测得N/Fe-TiO₂、N/Fe/La-TiO₂粉体材料发光峰皆为425 nm, 能隙减小. 并测得N/Fe/La-TiO₂光催化降解能力比N/Fe-TiO₂强, 对比发现La离子掺杂使电子态数量的增加, 对TiO₂催化效果的促进作用, 大于La掺入后引起的带隙增加对催化效果的阻碍作用. 综合分析计算及实验结果, N/Fe/La共掺杂TiO₂比N/Fe共掺杂TiO₂的光催化活性能更强, 增强原因应该是杂质能级和电子态数量增加引起.

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [2] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [3] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [4] Choi W, Termin A, Hoffmann M R 1994 *J. Chem. Phys.* **98** 13669.
- [5] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T 2001 *Science* **293** 269.

- [6] Zhang X J, Gao P, Liu Q J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4930 (in Chinese) [张学军, 高攀, 柳清菊 2010 物理学报 **59** 4930]
- [7] Li C, Hou Q Y, Zhang Z Z, Zhang B 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 077102 (in Chinese) [李聪, 侯清玉, 张振铎, 张冰 2012 物理学报 **61** 077102]
- [8] Li W, Wei S H, Duan X M 2014 *Chin. Phys. B* **23** 027305
- [9] Yang Y, Feng Q, Wang W H, Wang Y 2013 *J. Semicond. Tech. Sci.* **34** 073004
- [10] Hou X G, Huang M D, Wu X L, Liu A D 2009 *Sci. China Technol. Sc.* **52** 838
- [11] Zahid A, Iftikhar A, Banaras K, Imad K 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 047504
- [12] Hebenstreit E L, Hebenstreit W, Diebold U 2000 *Surface Science* **461** 87
- [13] Zhang X J, Zhang G F, Jin H X, Zhu L D 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 017102 (in Chinese) [张学军, 张光富, 金辉霞, 朱良迪, 柳清菊 2013 物理学报 **62** 017102]
- [14] Pham T D, Lee B K 2014 *Appl. Surf. Sci.* **296** 15
- [15] Lee J H, Hevia D F, Selloni A 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 016101
- [16] Yang K, Dai Y, Huang B 2008 *Chem. Phys. Lett.* **456** 71
- [17] Liu S Y, Tang W H, Feng Q G, Li J Z, Sun J H. 2010 *J. Inorg. Mater.* **25** 921
- [18] Song C L, Yang Z H, Su T, Wang K K, Wang J, Liu Y, Han G R 2014 *Chin. Phys. B* **23** 057101
- [19] Gao G Y, Yao K L, Liu Z L 2006 *Phys. Lett. A* **359** 523
- [20] Gao G Y, Yao K L, Liu Z L, Zhang J, Li X L, Zhang J Q, Liu N 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **313** 210
- [21] Sun T 2012 *M. S. Thesis* (Xi'an: Northwest University) (in Chinese) [孙涛 2012 硕士学位论文 (西安: 西北大学)]
- [22] Liu L Y, Wang R Z, Zhu M K, Hou Y D 2013 *Chin. Phys. B* **22** 036401
- [23] Wang Q, Liang J F, Zhang R H, Li Q, Dai J F 2013 *Chin. Phys. B* **22** 057801
- [24] Liu S Y, Tang W H, Feng Q G 2010 *J. Inorg. Mater.* **25** 921.
- [25] Zhang Z H, Yu Y J, Wang P 2012 *Acs. Appl. Mater. Inter.* **4** 990
- [26] Zhao J G, Zhang W Y, Ma Z W, Xie E Q, Zhao A K, Liu Z J 2011 *Chin. Phys. B* **20** 087701
- [27] Ding P, Liu F M, Zhou C Q, Zhou W W, Zhang H, Cai L G, Zeng L G 2010 *Chin. Phys. B* **19** 118102
- [28] Guo W X, Zhang F, Lin C J 2012 *Adv. Mater.* **24** 4761
- [29] Liu B T, Huang Y J, Wen Y 2012 *J. Mater. Chem. A* **22** 7484
- [30] Palmas S, Pozzo A D, Delogu F 2012 *J. Power Sources* **204** 265

Theoretical and experimental studies on N, Fe, La co-doped anatase TiO₂ band adjustment*

Wang Qing-Bao¹⁾ Zhang Zhong^{1)†} Xu Xi-Jin¹⁾ Lü Ying-Bao²⁾ Zhang Qin³⁾

1) (School of Physics and Technology, University of Jinan, Jinan 250022, China)

2) (School of Space Science and Physics, Shandong University at Weihai, Weihai 264209, China)

3) (Department of mathematics and physics, Shandong Jiaotong University, Jinan 250023, China)

(Received 14 August 2014; revised manuscript received 10 September 2014)

Abstract

Based on the plane wave method (PWPP) of density functional theory (DFT) we model the N, Fe, La three elements co-doped anatase TiO₂ crystal structure and calculate its band structure and density of states with Material Studio. By the sol-gel method, the intrinsic anatase TiO₂ and the anatase TiO₂ with N, Fe, La three elements co-doping are prepared and investigated by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). Results indicate that the changes of the N, Fe, La co-doped TiO₂ lattice volume and its bond length will result in a decline of the crystal symmetry and the effective separation of the electron-hole pair. Impurity level appearing at the bottom of the conduction band and at the top of valence band leads to the decrease of the TiO₂ forbidden band width (1.78 eV to 1.35 eV, reduced by 25%), the red shift of light absorption edge, the increase of density of states as well as, the improvement of electron transition probability and the photocatalytic efficiency of TiO₂. Ion doping makes the particles in doped TiO₂ become smaller, i.e. the size of particles in TiO₂ > N/Fe-TiO₂ > N/Fe/La-TiO₂, the emission peak of the N/Fe/La: TiO₂ is 425 nm and its energy gap is smaller than that of the intrinsic TiO₂. The measured N/Fe/La: TiO₂ photocatalytic ability is stronger than the N/Fe: TiO₂, the origin can be due to the increasing number of the electronic states and the impurity energy levels.

Keywords: TiO₂, doping, first principle, sol-gel

PACS: 71.20.-b, 71.15.Mb, 76.30.Kg, 81.05.-t

DOI: 10.7498/aps.64.017101

* Project supported by the National Science Foundation for Young Scientists of China (Grant No. 11104114), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11304120), and the Promotive Research Fund for Young and Middle-aged Scientists of Shandong Province, China (Grant No. BS2012CL005).

† Corresponding author. E-mail: ss_zhangz@ujn.edu.cn