

稀土 (La/Ce/Pr/Nd) 掺杂锐钛矿相 TiO_2 磁性及光催化活性的第一性原理研究

李聪 郑友进 付斯年 姜宏伟 王丹

First-principle study of the magnetism and photocatalytic activity of $RE(\text{La/Ce/Pr/Nd})$ doping anatase TiO_2

Li Cong Zheng You-Jin Fu Si-Nian Jiang Hong-Wei Wang Dan

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 037102 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.037102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Y 掺杂 ZnO 最小光学带隙和吸收光谱的第一性原理研究](#)

[Optical bandgap and absorption spectra of Y doped ZnO studied by first-principle calculations](#)

物理学报.2016, 65(3): 037103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037103>

[CaS 电子结构和热力学性质的第一性原理计算](#)

[First-principles investigations on structure and thermodynamic properties of CaS under high pressures](#)

物理学报.2016, 65(2): 027101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.028901027101>

[Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 弹性和热学性质的第一性原理研究](#)

[First-principles study on the elastic and thermal properties of Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃](#)

物理学报.2015, 64(20): 207102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207102>

[金衬底调控单层二硫化钼电子性能的第一性原理研究](#)

[Tuning the electronic property of monolayer MoS₂ adsorbed on metal Au substrate: a first-principles study](#)

物理学报.2015, 64(18): 187101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187101>

[GGA+U 的方法研究 Ag 掺杂浓度对 ZnO 带隙和吸收光谱的影响](#)

[GGA+U study on the effects of Ag doping on the electronic structures and absorption spectra of ZnO](#)

物理学报.2015, 64(15): 157101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.157101>

稀土(La/Ce/Pr/Nd)掺杂锐钛矿相TiO₂磁性及光催化活性的第一性原理研究*

李聪 郑友进[†] 付斯年 姜宏伟 王丹

(牡丹江师范学院理学院物理系, 黑龙江省超硬材料重点实验室, 牡丹江 157011)

(2015年9月25日收到; 2015年11月1日收到修改稿)

采用密度泛函理论下的平面波赝势方法, 建立了未掺杂锐钛矿 TiO₂ 和 La/Ce/Pr/Nd 单掺杂的锐钛矿 TiO₂ 模型. 几何优化后, 通过计算形成能分析了掺杂结构的稳定性; 通过自旋电子态密度的计算分析了各个掺杂模型的磁性状态, 并采用比较磁性基态能量的方法对分析结果加以验证; 讨论了各稀土元素掺杂对锐钛矿能带结构和吸收光谱的影响. 结果表明: La/Pr 掺杂的锐钛矿 TiO₂ 具有亚铁磁性, Nd 掺杂的锐钛矿具有反铁磁性, Ce 掺杂锐钛矿为顺磁体; Ce 掺杂对锐钛矿能带结构影响较小, 吸收光谱红移不明显, 而 La/Nd 掺杂则能有效提升锐钛矿对可见光的吸收系数, Pr 掺杂能使锐钛矿 TiO₂ 在红外光区出现吸收峰.

关键词: 稀土掺杂锐钛矿 TiO₂, 第一性原理, 电子自旋, 吸收光谱

PACS: 71.15.Mb, 33.20.Wr, 71.15.Dx, 78.20.Ci

DOI: 10.7498/aps.65.037102

1 引言

TiO₂ 是一种廉价、无毒、稳定性好的金属氧化物半导体, 自1972年 Fujishima 和 Honda^[1] 发现光照 TiO₂ 具有催化现象以来, TiO₂ 常被用来制备太阳能电池或作为光催化剂应用于降解有害、有毒物质^[2-4]. TiO₂ 在自然环境下具有三种晶相: 锐钛矿相、金红石相、板钛矿相^[5], 其中锐钛矿相 TiO₂ 的光催化活性最好. 然而, 由于锐钛矿相 TiO₂ 的禁带宽度为 $E_g = 3.23$ eV, 使得它对太阳光的利用率也仅有4%左右. 研究表明, 对锐钛矿 TiO₂ 进行掺杂改性能有效扩展其对太阳光的响应范围, 从而提升 TiO₂ 对太阳能的利用率. Jia 等^[6] 通过 N-S 共掺杂锐钛矿 TiO₂ 使得锐钛矿的带隙减小, 对可见光的吸收系数增加. Li 等^[7] 发现 C-H 共掺杂改性的锐钛矿 TiO₂ 其光催化活性比 C 单掺杂的锐钛矿 TiO₂ 更强. 赵宗彦等^[8] 通过第一性原理研究发现,

3d 过渡金属掺杂能够有效提升锐钛矿相 TiO₂ 的可见光吸收系数.

由于稀土元素具有特异的电子层结构, 近年来受到众多研究人员的关注, 使得稀土改性 TiO₂ 也得到了快速发展. 文献^[9-14] 的实验中制备了稀土元素掺杂的 TiO₂ 样品, 通过测试发现稀土元素掺杂后的 TiO₂ 光催化活性得到显著增强. 而文献^[15-19] 也通过理论计算分别对稀土改性 TiO₂ 光电性质的机理进行了研究. 然而我们发现, 近年来对 ZnO 稀磁半导体的研究很多^[20,21], 但目前对 TiO₂ 磁性半导体的研究却仍限于 Co, Fe 等个别元素的掺杂改性^[22], 相关的理论计算更是鲜有报道. 而根据文献^[22] 的研究结果, 锐钛矿 TiO₂ 完全可通过杂质掺杂在室温下形成稳定的铁磁体, 这表明锐钛矿 TiO₂ 也是另一具有开发潜质的稀磁半导体. 同时我们注意到, 当 TiO₂ 具有铁磁性时, 其晶格内的自旋电子在局域磁场作用下会出现自旋能级的分裂现象, 从而改变 TiO₂ 电子结构并对其光

* 黑龙江省自然科学基金(批准号: E201341)、牡丹江师范学院青年一般项目(批准号: QY201315)和黑龙江省教育厅科学技术项目(批准号: 12521577)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zyjmsy@163.com

催化(光电)性能产生影响,那么前人对掺杂TiO₂光催化(光电)性能的计算与讨论就存在不严谨之处.基于以上原因,本文通过第一性原理对稀土(La/Ce/Pr/Nd)掺杂的锐钛矿相TiO₂的磁性状态及相应的光催化性能进行了计算分析,以期对相关实验研究提供更确切的理论依据和参考.

2 理论模型与计算方法

2.1 理论模型

纯锐钛矿TiO₂对称性较高(*I*₄₁/*amd*),其中Ti⁴⁺离子位于相邻六个O²⁻离子构成的八面体中心,每个锐钛矿TiO₂单胞包含4个Ti原子和8个O原子.本文共建立5种模型,分别为纯锐钛矿TiO(2 × 1 × 1)超胞及RE_{0.125}Ti_{0.875}O₂ (RE: La/Ce/Pr/Nd 2 × 1 × 1)超胞,RE掺杂原子分数为4.17 at%.

2.2 计算方法

本文基于Materials Studio 6.0中的密度泛函理论,对交换关联函数采用广义梯度近似方法(GGA)进行计算,用平面波超软赝势方法描述离子实与价电子的相互作用,平面波的截断能E_{cut} = 400 eV;能量计算的收敛精度为1 × 10⁻⁵ eV/atom;计算Brillouin区时的K点选取为2 × 3 × 2 (2 × 1 × 1超胞);单原子受力小于0.3 eV/nm,内应力小于0.05 GPa,公差

偏移量为0.0001 nm.计算时各原子的电子组态分别为: La-5s²5p⁶5d¹6s², Ce-4f¹5s²5p⁶5d¹6s², Pr-4f³5s²5p⁶6s², Nd-4f⁴5s²5p⁶6s², Zn-3d¹⁰4s², O-2s²2p⁴.几何结构优化后对各模型的总能量、成键长度、电子结构、自旋电子态密度及吸收光谱进行计算.这里需要指出,本文分别对每个掺杂模型进行了三种自旋态设置(铁磁(FM)/反铁磁(AFM)/无自旋(NM)),即通过软件中单原子自旋设置功能,按晶面切分,依次将每个晶面原子的自旋方向设置为同向/反向/无自旋,而后计算了各个自旋方式的基态总能量,以确定各掺杂模型的磁性基态.

3 结果与讨论

3.1 结构优化分析

表1给出了计算后各模型的物理参数.从晶格常数的计算结果可以看出,本文的计算值与相应的实验结果非常一致,误差比*c/a*仅为0.3%,这表明本文的计算方法合理,结果可靠.

形成能常被用来分析晶体结构的稳定性,其计算公式如下^[24]:

$$E_{\Delta} = E_{\text{TiO}_2:RE} - E_{\text{TiO}_2} - nE_{RE} + mE_{\text{Ti}}, \quad (1)$$

式中E_{TiO₂}与E_{TiO₂:RE}表示La掺杂前后TiO₂体系的总能量;E_{RE}与E_{Ti}表示稀土原子、Ti原子基态能量;*n*, *m*分别表示掺入的稀土原子个数和被替换的Zn原子个数(本文中*m* = *n* = 1). (1)式的物

表1 各模型主要物理参数的计算结果
Table 1. Physical parameters of all compute models.

TiO ₂ :(RE)		Pure	La	Ce	Pr	Nd
晶格常数	<i>a</i> /nm	0.378				
	<i>c</i> /nm	0.948				
实验值 ^[23]	<i>a</i> /nm	0.380				
	<i>c</i> /nm	0.951				
形成能	E _Δ /eV	—	-1.623	-1.842	-1.890	-1.953
自旋态能量	FM/eV	—	-19105.2	-19251.7	-19544.0	-19787.3
	AFM/eV	—	-1910.5	-19235.3	-19535.8	-19804.2
基态能量	(NM)/eV	-19851.7	-19099.1	-19309.3	-19530.1	-19786.5
Zn—O	最大键长/nm	0.1973	0.2846	0.2195	0.2160	0.2110
	最小键长/nm	0.1929	0.1782	0.1821	0.1827	0.1830
2*integrated spin density/μ _B			1.000	0.005	1.021	0.004
2*integrated spin density			1.348	0.006	2.280	2.033

理意义是掺杂后与掺杂前系统的能量差, E_{Δ} 为正数, 掺杂体系不能稳定存在, E_{Δ} 越小, 掺杂体系越稳定. 由表 1 中 E_{Δ} 计算结果可知, 随着杂质原子序数增大, 掺杂后体系的稳定性有所增强, 这与后面基态能量的变化趋势是相符的.

从掺杂前后 Ti—O 键长的变化可以看出, RE 元素掺入后, Ti—O 键长的最大值更大, 最小值更小, 表明锐钛矿 TiO_2 晶格出现畸变. 这主要是由于 RE 离子半径大于 Ti^{4+} 离子半径, RE 掺杂后 TiO_2 晶格被拉伸, 而离子半径 $R_{\text{La}} > R_{\text{Ce}} > R_{\text{Pr}} > R_{\text{Nd}}$, 因此 La 掺杂时晶格拉伸更为剧烈. 根据文献 [25] 的报道, 这种晶格畸变会导致 TiO_6 八面体正负电荷中心不再重合而产生内部偶极矩, 同时晶格拉伸也有利于晶界缺陷态的形成从而提高材料的比表面积 [26]. 这种内部偶极矩产生的局域电势差和晶界形成的缺陷能级均有利于光生空穴-电子对的分离, 从而提高材料的光催化活性. 另一方面, RE 元素掺杂后 Ti—O 键最小值变小也表示锐钛矿

TiO_2 的禁带宽度应该变小, 这在后面能带结构的讨论中也得到验证.

3.2 磁性分析

为了讨论 RE (La/Ce/Pr/Nd) 掺杂锐钛矿相 TiO_2 的磁性状态, 我们分别计算了四种稀土离子掺杂后的自旋电子态密度, 如图 1—4 所示.

由图 1(a) 可见, 锐钛矿 TiO_2 的价带与导带均由 Ti-3d 与 O-2p 态杂化构成, 其中 Ti-3d 态对导带起主要作用, O-2p 态对价带起主要作用. La 掺入后, 其 5d 电子态分裂为两部分, 分别进入导带与价带. 通过放大图 1(b) 观察费米能级附近发现, 价带区的上自旋与下自旋电子密度出现偏移, 显然, 这种电子密度偏移是由价带区的 La-5d 态电子引起的: La-5d 电子的上自旋密度与下自旋密度不对称并诱导极化了价带区的 O-2p 态与 Ti-3d 态自旋电子, 使得费米能级附近的总态密度出现偏移, 也就表示体系将产生净磁矩而呈现铁磁性.

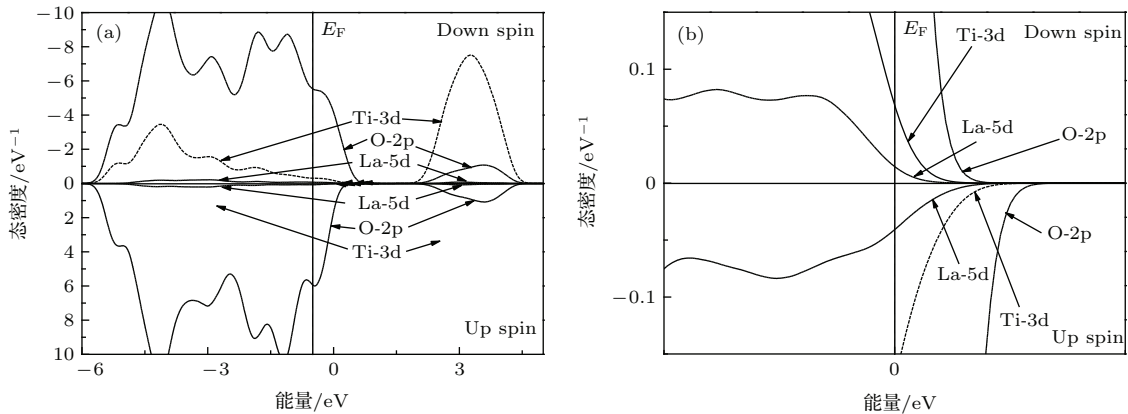


图 1 (a) La 掺杂锐钛矿 TiO_2 超胞的自旋态密度; (b) 费米能级附近的放大图

Fig. 1. (a) Spin DOS of La doping anatase TiO_2 supercell; (b) enlarged view near Fermi level.

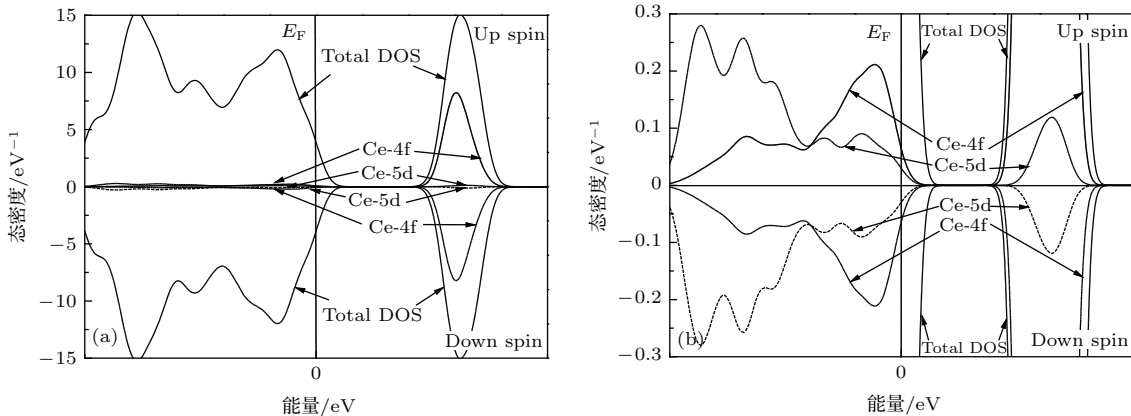


图 2 (a) Ce 掺杂锐钛矿 TiO_2 超胞的自旋态密度; (b) 费米能级附近的放大图

Fig. 2. (a) Spin DOS of Ce doping anatase TiO_2 supercell; (b) enlarged view near Fermi level.

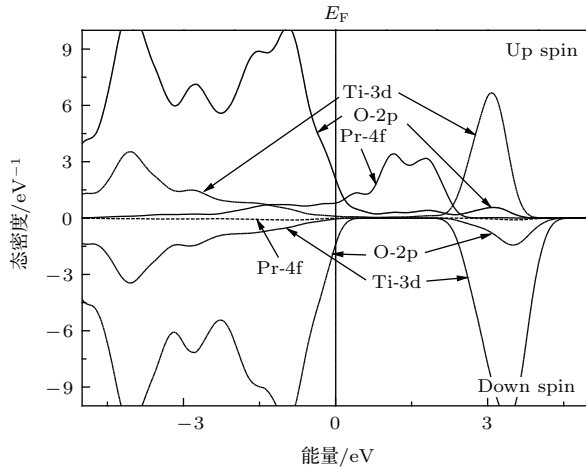


图3 Pr掺杂锐钛矿TiO₂超胞的自旋态密度

Fig. 3. Spin DOS of Pr doping anatase TiO₂ supercell.

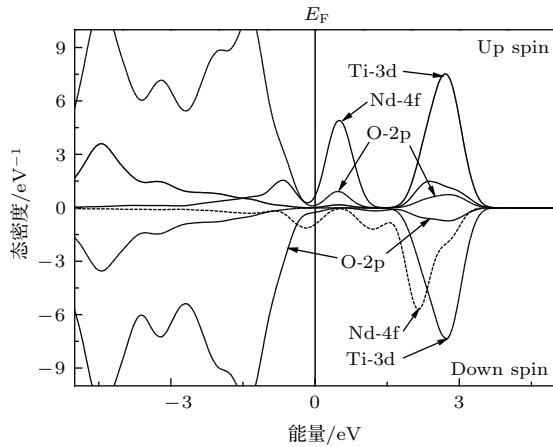


图4 Nd掺杂锐钛矿TiO₂超胞的自旋态密度

Fig. 4. Spin DOS of Nd doping anatase TiO₂ supercell.

由图2(a)可知, Ce掺杂锐钛矿TiO₂的自旋电子态密度呈现出了较为完整的对称性, 即便将费米能级附近位置放大(图2(b))也未见自旋电子态密度出现偏移, 也就表示Ce掺入锐钛矿TiO₂并未产生可观的磁矩. 对比图1分析, 虽然Ce与La同样拥有5d态电子, 但Ce-5d电子密度却远小于Ce-4f态电子密度, 参考其他稀土元素掺杂半导体磁性材料的研究结果^[21,27], 可以推断稀土元素中位于费米能级附近的4f态电子对磁序诱导起决定性作用. 而Ce-4f态电子的自旋态密度位于导带区域呈对称分布, 且距费米能级较远, 因此Ce掺杂锐钛矿相TiO₂没有出现明显的磁矩. 相比之下, 从图3和图4可以看出, Pr/Nd掺入锐钛矿TiO₂后的自旋电子态密度偏移十分明显. 这是由于Pr-4f态与Nd-4f态在费米能级附近都出现了自旋态密度偏移, 在这种偏移的诱导极化影响下, O-2p与Ti-3d

态电子自旋密度也出现了不同程度的偏移, 最终使得各自旋态均出现净磁矩. 然而必须指出, Pr掺杂时与Nd掺杂时的自旋态密度有两点值得注意的差别: 一是Pr-4f态本身的自旋极化程度非常高, Pr-4f态电子密度几乎全部分布与上自旋区, 下自旋电子密度极小, 虽然Nd-4f态自旋电子密度也出现偏移, 但其上自旋密度与下自旋密度的峰值十分接近; 二是Pr-4f态的诱导极化作用使得O-2p, Ti-3d上自旋电子密度的峰值及位置相比于下自旋电子密度发生显著改变, 而Nd-4f态虽然使得O-2p, Ti-3d态的自旋电子密度偏移, 但各个上/下自旋电子密度的峰值却十分接近.

为了确定各个掺杂模型的磁性状态, 我们分别对上自旋与下自旋电子密度进行定值计算. 表1中Integrated spin density表示上自旋电子数与下自旋电子数的差值, 而2*integrated spin density即是体系的电子自旋净磁矩. 2*integrated |spin density|是电子自旋密度的模. 当二者不为0且相等时, 表示电子自旋磁矩方向一致, 体系具有铁磁性; 当前者为0后者不为0时, 表明相邻的电子自旋磁矩方向相反, 体系具有反铁磁性; 二者都为0时, 体系为顺磁性(无磁). 由计算结果可知, 掺Ce引起的自旋磁矩极小, 表明Ce掺杂的锐钛矿TiO₂是顺磁体. 而La/Pr掺杂时体系出现净磁矩(1.00 μ_B/1.021 μ_B), 但其数值小于电子自旋密度的模(1.348/2.280), 表明La/Pr掺杂的锐钛矿TiO₂是亚铁磁体, 而文献^[22]的结果显示Co掺杂锐钛矿TiO₂产生的净磁矩为1.26 μ_B, 对比发现本文La/Pr掺杂后产生的净磁矩亦是可观的, 也就表明La/Pr掺杂可以使锐钛矿TiO₂具有良好的铁磁性质. 因此可以断言, 这种改性后的锐钛矿是又一具有开发潜质的稀磁半导体材料. 值得注意的是, 虽然La掺杂引起的总自旋磁矩小于Pr掺杂, 但二者的净磁矩几乎相等, 表明La-5d态的单电子对体系磁序的极化效率高于Pr-4f态的三个电子, 再比照Nd掺杂锐钛矿的情形可以看到, 虽然Nd-4f态电子自旋诱导的总磁矩很可观, 但其净磁矩几乎为零, 表明相邻磁矩方向相反, Nd-4f, O-2p, Ti-3d各电子态的自旋磁矩相互抵消, 体呈现反铁磁性. 分析认为, 根据泡利不相容原理, Pr-4f态的前两个电子自旋方向相反使得它们诱导的磁矩相互抵消, 而Nd-4f态的4个电子自旋方向两两相反, 导致其掺入锐钛矿后的净磁矩几乎为零. 因此我们推

断, 稀土元素 4f 轨道的单电子是诱导极化净磁矩的关键.

最后我们计算了各模型在设定的磁性状态下的基态能量以验证以上讨论结果. 如表 1 所列, La/Pr 掺杂锐钛矿 TiO_2 时 FM 态总能量最低, Ce 掺杂时 NM 态能量最低, Nd 掺杂时 AFM 态能量最低, 再次表明我们的结论是正确的.

3.3 能带结构分析

图 5—图 9 依次给出了计算得到的未掺杂/La/Ce/Pr/Nd 掺杂锐钛矿 TiO_2 的能带结构. 从图 5 可知, 本文计算出的锐钛矿 TiO_2 禁带宽度 $E_g = 2.219 \text{ eV}$, 与文献 [28] 的计算结果一致, 但小于实验中的测量值 3.2 eV , 这是 GGA 近似方法导致的误差 [29]. 然而本文是对各模型的计算结果进行相对比较, 这种误差并不影响我们对结果的讨论.

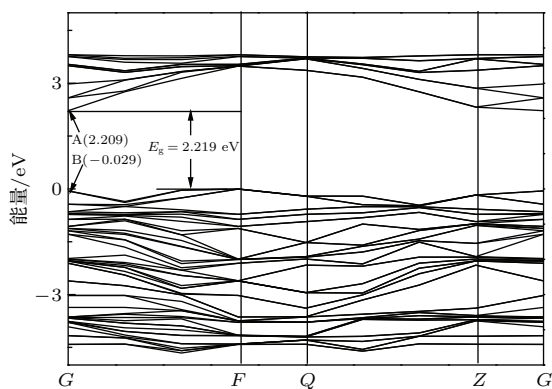


图 5 纯锐钛矿 TiO_2 超胞能带结构

Fig. 5. Band structure of pure anatase TiO_2 .

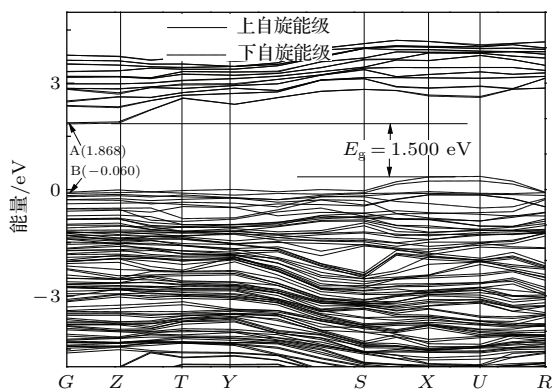


图 6 La 掺杂锐钛矿 TiO_2 超胞能带结构

Fig. 6. Band structure of La doping anatase TiO_2 .

由图 6 可以看出, La 掺杂时锐钛矿导带底的位置 (A 点) 与未掺杂时相比明显下移, 同时在横轴

$X-U$ 之间的价带顶明显凸起. 对比图 1 可知, La-5d 态电子与导带区的 Ti-3d, O-2p 态电子发生轨道杂化, 使导带向低能区移动; 而凸起的价带顶主要为 O-2p 态贡献的下自旋能级, 显然这是由价带区 La-5d 态自旋电子诱导极化引起的. 换句话说, 由于 La 掺入锐钛矿 TiO_2 引起了自旋磁矩, 导致锐钛矿晶格中出现局域磁场, 自旋电子在局域磁场的影响下出现了自旋能级分裂现象, 使得能带变宽, 禁带宽度减小. 而禁带宽度变小使得价带电子可以吸收较小能量的光子进行跃迁, 从而提高锐钛矿对可见光的吸收系数.

如图 7 所示, 从 Ce 掺杂锐钛矿 TiO_2 的能带结构中无法区分上自旋能级与下自旋能级, 也就表示电子自旋并未对能带分布产生影响, 再次证明 Ce 掺杂锐钛矿 TiO_2 为顺磁体. 其禁带宽度略微变小也仅仅是由于 Ce-4f 态与导带区 Ti-3d, O-2p 态的轨道杂化引起了导带下移, 而价带位置 (B 点) 与纯锐钛矿相比几乎没有变化.

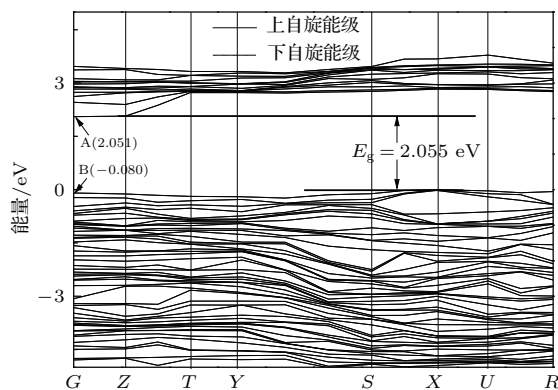


图 7 Ce 掺杂锐钛矿 TiO_2 超胞能带结构

Fig. 7. Band structure of Ce doping anatase TiO_2 .

对比图 3 和图 8 可知, 由于 Pr-4f 态的电子数增多, 使得 Pr-4f 态电子局域性增强, 导致轨道杂化后的导带底 (A 点) 与之前的掺杂方式相比进一步下移, 且由表 1 可知, Pr-4f 态诱导极化的总磁矩更多, 局域磁场强度更大. 但根据文献 [30] 的报道, 局部的 4f 态电子对磁序的诱导极化影响是局限性的. 而恰恰由于这个原因, 使得 Pr 掺入锐钛矿 TiO_2 引起的自旋能级分裂效应主要表现在其自身的 4f 能级上. 由图可见, Pr-4f 能级几乎从导带区一直分布至价带区, Pr-4f 电子态密度更直接地同时与导带和价带的态密度交叠. 这种位于禁带区域的分立能级可以使价带电子先吸收低能量光子跃迁至分立能级, 再吸收低能量光子跃迁至导带, 这种分级跃迁

可以有效提升材料对长波的吸收系数. 但必须指出, 这些位于禁带的能级各自分立简并度很低, 极易形成深能级俘获阱^[31], 使得光生空穴-电子快速复合而降低材料的光催化活性. 因此若使用 Pr 掺杂锐钛矿 TiO₂ 作为降解反应的光催化剂, 应使用俘获电子/空穴能力强的材料作为外包层, 而有效运输电子至表面态进行催化反应.

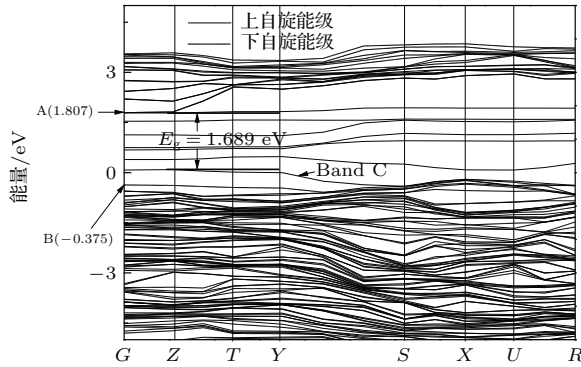


图8 Pr 掺杂锐钛矿 TiO₂ 超胞能带结构

Fig. 8. Band structure of Pr doping anatase TiO₂.

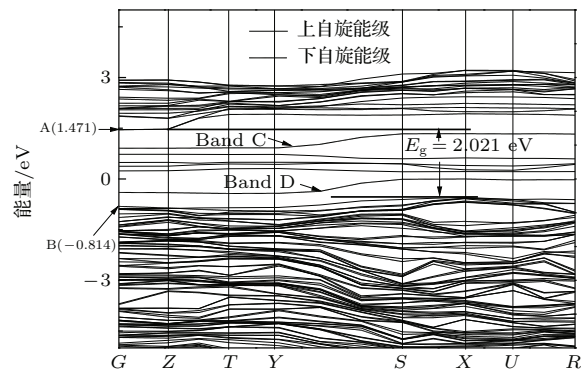


图9 Nd 掺杂锐钛矿 TiO₂ 超胞能带结构

Fig. 9. Band structure of Nd doping anatase TiO₂.

从图9可知, 由于Nd-4f态电子数最多, 因此Nd掺杂时导带底(A点)下移程度最大. 但从图8和图9中也可发现, 导带下移也使得导带对价带的排斥力增加, 从而使得价带顶(B点)也向低能方向移动(由于图8中价带顶最近邻的分立4f能级(C)与价带发生带尾效应, 因此图8中测量的禁带宽度较小). 由于Nd掺杂也产生了自旋磁矩, 因此也出现了自旋能级分裂. 但对比图4和图9发现, Nd掺杂时其4f态的上自旋与下自旋能级都出现分裂, 且下自旋分裂形成的能级(C, D)分别紧邻导带底和价带顶, 将上自旋分裂的能级夹于二者之间. 显然上/下自旋能级诱导的磁序相反, 存在排斥力, 也就使得中间的上自旋能级彻底变为深能级,

成为不利于载流子分离的复合中心. 根据我们之前的研究结果^[15], 这种情况可以采取与非金属共掺杂(协同效应)、控制杂质浓度等手段调节深能级位置从而降低载流子复合率.

需要说明的是, 文献^[21]报道了稀土掺杂使ZnO产生磁性而导致自旋能级发生分裂. 文献^[13]也指出分裂能级会直接影响材料的光催化活性. 因此在讨论不同掺杂体系的电子结构时, 这种自旋分裂能级的影响往往是不可忽视的. 然而在之前的一些计算研究中^[15-19], 常常忽略了稀土或过渡金属掺杂使TiO₂/ZnO具有磁性的可能, 而没有考虑电子自旋的影响, 使得计算方法不够严谨, 一些结论未必准确. 因此我们认为在一些涉及电子结构的理论计算中, 首先通过电子自旋确定材料的磁性状态是十分必要的, 这将决定是否需要考虑电子自旋引起的能级分裂效应.

与本文对比, 文献^[17]由于未考虑自旋能级分裂的影响, Nd掺杂后的禁带宽度大于纯锐钛矿的禁带宽度, 导致吸收光谱发生蓝移. 文献^[18]亦未考虑自旋能级分裂的影响, 而得出了Pr掺杂后锐钛矿吸收光谱仅略微红移的结论. 从文献^[11]对RE掺杂锐钛矿TiO₂光催化活性测试的结果分析, 文献^[17, 18]的结论都是不尽合理的. 究其原因, 就是在选择计算方法时不够严谨, 导致计算结果存在误差.

3.4 吸收光谱分析

图10为计算得到的吸收光谱. 由图可见, 由于La掺杂显著缩小了锐钛矿TiO₂的禁带宽度, 使得体系对可见光的平均吸收系数明显增加, 与纯锐钛矿TiO₂相比, La掺杂显著提升了锐钛矿TiO₂的光催化活性, 这与文献^[32]的研究结果是一致的. 虽然Nd掺杂对锐钛矿的实际禁带宽度影响不大, 但从其态密度(图4)可以看出, Nd-4f态上/下自旋能级的峰值均匀分布在禁带区域, 也就使得Nd掺杂与只出现4f上自旋能级的Pr掺杂和没有4f电子态的La掺杂相比具有更强的4f态电子跃迁特性^[33], 因此Nd掺杂锐钛矿TiO₂的吸收光谱红移更明显. 而由于Pr掺杂时其4f能级发生很强的自旋分裂, 使得Pr掺杂后价带电子可以通过吸收较小能量的光子分级跃迁至导带, 因此从吸收谱线可以看到Pr掺杂的锐钛矿在红外光区出现吸收峰, 但必须指出, 以这种方式产生的空穴电子对比

较容易复合,对锐钛矿光催化活性的提升有限. Ce 掺杂后对锐钛矿 TiO_2 的禁带宽度影响很小,而其自身具有的 4f 态电子数少,且仅分布在导带区(如图 2 所示)无法产生有效的 4f 态跃迁,因此 Ce 掺杂锐钛矿 TiO_2 的吸收光谱红移程度最小. 基于以上讨论,本文各掺杂模型光催化活性的比较结果为 $\text{Nd} > \text{La} > \text{Pr} > \text{Ce}$,与文献 [11] 得到的实验结果完全相符. 这表明本文的计算结果准确可靠,对相关研究具有一定的理论指导意义.

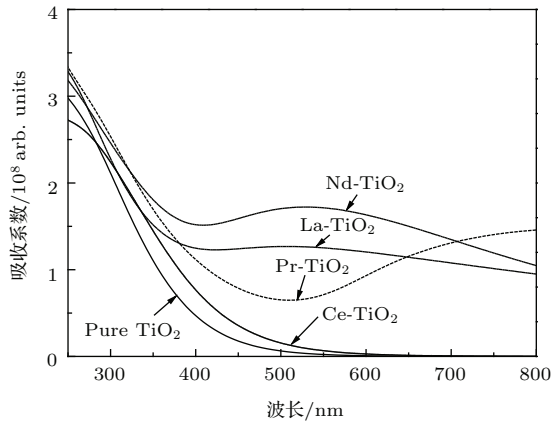


图 10 各模型计算后的吸收光谱

Fig. 10. Absorption spectrum of all anatase TiO_2 models.

4 结 论

本文基于第一性原理方对稀土元素 (La/Ce/Pr/Nd) 单掺杂锐钛矿 TiO_2 超胞进行了计算,得到以下结果.

1) La/Pr 掺杂的锐钛矿 TiO_2 存在明显的亚铁磁性,是具有开发潜质的新型稀磁半导体; Nd 掺杂锐钛矿 TiO_2 则呈反铁磁性,可应用于磁相转变材料或巨磁电阻的研究; Ce 掺杂并未引起锐钛矿晶格出现自旋磁矩,因此 Ce 掺杂的锐钛矿 TiO_2 是顺磁体.

2) Ce 掺杂对锐钛矿的能带影响很小,使得改性后材料的吸收光谱红移效果不明显; La/Nd 掺杂可显著增强锐钛矿 TiO_2 对可见光的吸收系数,从而提升锐钛矿光催化剂对太阳光的利用率; Pr 掺杂的锐钛矿则在红外光区出现吸收峰,该种材料可应用于红外检测器件的研究当中. La/Ce/Pr/Nd 掺杂均可一定程度提升锐钛矿 TiO_2 的光催化活性,计算结果与相应的实验结果一致.

3) 对于未来的理论计算研究,在进行与电子结构相关的分析讨论时,首先应通过电子自旋确定体系的磁性状态,进而判断体系中是否产生自旋能级分裂效应而影响了能带分布. 这样才能使计算方法更加严谨,计算结果更准确可靠.

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [2] Mao L Q, Sun X J, Zhang Z J 2007 *Sol. Energy* **81** 1280
- [3] Ashai R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki O K, Taga Y 2001 *Science* **293** 269
- [4] Jing L Q, Sun X J, Shang J 2003 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **79** 133
- [5] Banfield J F, Veblen D R 1992 *Am. Mineral.* **77** 545
- [6] Jia L, Wu C, Li Y, Han S, Li Z, Chi B, Pu J, Jian L 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 211903
- [7] Li N, Yao K L, Li L, Sun Z Y, Gao G Y, Zhu L 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 073513
- [8] 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]
- [9] Liang C H, Li F B, Liu C S, Lu J L, Wang X G 2008 *Dyes Pigments* **76** 477
- [10] Zhang Y H, Zhang H X, Xu Y X, Wang Y G 2004 *J. Solid State Chem.* **177** 3490
- [11] Xu A W, Gao Y, Liu H Q 2002 *J. Catal.* **207** 151
- [12] Li F B, Li X Z, Hou M F, Cheah K W, Choy W C H 2005 *Appl. Catal. A-Gen.* **285** 181
- [13] Xie Y B, Yuan C W 2004 *Appl. Surf. Sci.* **221** 17
- [14] Ranjit K T, Willner I, Bossmann S H, Braun A M 2001 *J. Catal.* **204** 305
- [15] Li C, Hou Q Y, Zhang Z D, Zhao C W, Zhang B 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 167103 (in Chinese) [李聪, 侯清玉, 张振铎, 赵春旺, 张冰 2012 物理学报 **61** 167103]
- [16] Zhao Z Y, Liu Q J 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 085417
- [17] Hou Q Y, Lü Z Y, Zhao C W 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 017201 (in Chinese) [侯清玉, 吕致远, 赵春旺 2015 物理学报 **64** 017201]
- [18] Gao P, Wu J, Liu Q J, Zhou W F 2011 *Chin. Phys. B* **19** 087103
- [19] Liu Y, Hou Q Y, Xu H P, Li L M, Zhang Y 2012 *Physica B* **407** 2359
- [20] Dietl T, Ohno H, Matsukura F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 195205
- [21] Zhang X J, Mi W B, Wang X C, Bai H L 2014 *J. Alloy. Compd.* **617** 828
- [22] Chambers S A, Thevuthasan S 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3467
- [23] Burdett J K, Hughbanks T 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 3639
- [24] Cui X Y, Medvedeva J E, Delley B, Freeman A J, Newman N, Stampfl C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 25604

- [25] Sato J, Kobayashi H, Inoue Y 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 7970
- [26] Jia T K, Wang W M, Long F, Fu Z Y, Wang H, Zhang Q J 2009 *J. Alloy. Compd.* **484** 410
- [27] Dakhel A A, El-Hilo M 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 123905
- [28] Yang K S, Da Y, Huang B B 2008 *Chem. Phys. Lett.* **456** 71
- [29] Lu J G, Fujita S, Kawaharamura T T, Nishinaka H, Kamada Y, Ohshima T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 262107
- [30] Bantounas I, Goumri S, Kanoun M B, Manchon A, Roqan I 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 083929
- [31] Huang K, Han R Q 1988 *Solid Physics* **3** 38 (in Chinese) [黄昆, 韩汝琦 1988 固体物理学 **3** 38]
- [32] Li F B, Li X Z, Hou M F 2004 *Appl. Catal. B: Environ.* **48** 185
- [33] Chen S Y, Ting C C, Wei F 2003 *Thin Solid Films* **434** 171

First-principle study of the magnetism and photocatalytic activity of $RE(\text{La}/\text{Ce}/\text{Pr}/\text{Nd})$ doping anatase TiO_2^*

Li Cong Zheng You-Jin[†] Fu Si-Nian Jiang Hong-Wei Wang Dan

(Department of Physics, Mudanjiang Normal University, Heilongjiang Laboratory of New Carbon-base Functional and Superhard Material, Mudanjiang 157011, China)

(Received 25 September 2015; revised manuscript received 1 November 2015)

Abstract

The models of pure TiO_2 and $\text{La}/\text{Ce}/\text{Pr}/\text{Nd}$ singly doped TiO_2 are established by using the plane wave potential based on density functional theory. After geometry optimization, the stability of the mixed structure is analyzed by calculating the formation energy. Then the magnetic state of each doped model is analyzed by calculating the spin electronic state density. The analyses are verified by comparing magnetic ground state energies. Finally the influences of each rare earth element on band structure and absorption spectrum of TiO_2 are discussed. The results show that La/Pr doped TiO_2 presents ferromagnetism, Nd doped TiO_2 exhibits anti-ferromagnetism, and Ce doped TiO_2 is paramagnetic body. The band structure of TiO_2 is affected less because Ce is doped and the red shift of absorption spectrum is not obvious. While visible light absorption coefficient of TiO_2 is effectively improved because La/Nd is doped. Pr doped TiO_2 manifests an absorption peak in the infrared region. If the electronic structure is considered in the further calculation research, one should make sure what magnetic state the system is in and whether there is spin-electron band splitting effect firstly. In order to obtain the correct results, the influence of the band structure should not be ignored.

Keywords: RE doping anatase TiO_2 , first-principles, spin-electron, absorption spectrum

PACS: 71.15.Mb, 33.20.Wr, 71.15.Dx, 78.20.Ci

DOI: 10.7498/aps.65.037102

* Project supported by the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province, China (Grant No. E201341), the Youth General Program of Mudanjiang Normal University, China (Grant No. QY201315), and the Education Department of Heilongjiang Province Science and Technology Project, China (Grant No. 12521577).

[†] Corresponding author. E-mail: zyjmsy@163.com