

第一性原理研究 Mn 和 Cu 掺杂六钛酸钾 ($K_2Ti_6O_{13}$) 的电子结构和光学性质

戚玉敏 陈恒利 金朋 路洪艳 崔春翔

First-principles study of electronic structures and optical properties of Mn and Cu doped potassium hexatitanate ($K_2Ti_6O_{13}$)

Qi Yu-Min Chen Heng-Li Jin Peng Lu Hong-Yan Cui Chun-Xiang

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 67, 067101 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172356

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172356>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[银纳米颗粒/多孔硅复合材料的制备与气敏性能研究](#)

Preparation and gas-sensing properties of the silver nanoparticles/porous silicon composite

物理学报.2015, 64(13): 137104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.137104>

[银纳米颗粒/多孔硅复合材料的制备与气敏性能研究](#)

Preparation and gas-sensing properties of the silver nanoparticles/porous silicon composite

物理学报.2015, 64(13): 137102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.137102>

[第一原理研究 Mn 掺杂 \$LiNbO_3\$ 晶体的磁性和光吸收性质](#)

Study on magnetic and optical properties of Mn-doped $LiNbO_3$ by using the first principles

物理学报.2015, 64(9): 097102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097102>

[离子注入对 \$ZnTe:O\$ 中间带光伏材料的微观结构及光学特性的影响](#)

Effect of oxygen implantation on microstructural and optical properties of $ZnTe:O$ intermediate-band photovoltaic materials

物理学报.2014, 63(23): 237103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.237103>

[4H-SiC 同质外延生长 Grove 模型研究](#)

Study on Grove model of the 4H-SiC homoepitaxial growth

物理学报.2014, 63(3): 037102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.037102>

第一性原理研究Mn和Cu掺杂六钛酸钾 ($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)的电子结构和光学性质*

戚玉敏¹⁾ 陈恒利¹⁾ 金朋¹⁾ 路洪艳^{2)†} 崔春翔^{1)‡}

1) (河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130)

2) (淮北师范大学物理与电子信息学院, 淮北 235000)

(2017年11月1日收到; 2018年1月4日收到修改稿)

六钛酸钾($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)是宽带隙半导体光催化材料, 只能响应波长较短的紫外光. 为了使 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 对可见光响应, 本文采用第一性原理方法, 研究过渡金属Mn和Cu掺杂改性后 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的电子结构和光学性质. 计算结果表明: Mn, Cu掺杂后 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 禁带中出现了杂质能级, 这些杂质能级由O 2p和Ti 3d与Mn 3d或Cu 3d态杂化而成. 对于Mn掺杂的 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, 其带隙值变小, 位于能带中间的杂质能级可作为电子跃迁的桥梁, 从而实现了可见光的吸收. 对于Cu掺杂的 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, 其带隙值虽略有增大, 但是若考虑将与价带相连的杂质能级, 带隙值将大大减小, 且此杂质能级可抑制光生载流子的复合, 使得掺杂后 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 吸收带边红移至可见光区并在可见光范围内吸收强度明显增强. 总的而言, Mn, Cu的掺杂实现了钛酸钾对可见光的吸收, 同时Cu掺杂的效果要优于Mn掺杂的效果. 研究结果对 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 在光催化领域上的应用具有重要的意义.

关键词: 第一性原理, 掺杂, 电子结构, 红移

PACS: 71.20.Nr, 71.22.+i, 78.20.-e, 78.20.Ci

DOI: 10.7498/aps.67.20172356

1 引言

随着社会工业化的加速发展, 环境污染和能源短缺日益加剧, 成为全球各国急需解决的两大问题. 自1972年Fujishima和Honda^[1]发现光催化现象以来, 半导体光催化技术逐渐被应用于治理环境污染^[2-4]和转化利用太阳能^[5-7]. 目前使用的光催化材料基本上是宽带隙半导体^[8-10], 它们只能被波长较小的紫外光激发, 而紫外光仅占太阳能很少的一部分(约5%), 因而这些光催化材料对太阳能的利用率极低. 此外光生载流子易复合, 导致其光量子效率很低. 近年来, 为了扩宽这些光催化材料的光谱响应范围和抑制光生载流子复合, 科学

家们通过实验或者理论计算设计了各种方法对它们进行改性, 如金属元素掺杂^[11-14]、非金属元素掺杂^[15-17]、金属与非金属共掺杂^[18,19]、贵金属负载^[20]和半导体复合^[21]等. 在这些方法中, 金属掺杂被认为是最有效、最简单的方法之一.

近年来, 六钛酸钾($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)因其较高的化学稳定性、良好的物理性能和较低的制备成本^[22-24], 引起了材料研究人员的极大兴趣. $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的晶体结构由 TiO_6 八面体通过共棱和共面连接而成, 具有沿着 y 轴的矩形隧道结构, 其中钾离子位于隧道中间^[25]. 这种特殊的隧道结构使 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 具有了广泛的应用, 如作为增强材料、隔热涂料、耐摩擦材料、过滤材料等^[26,27], 特别是

* 国家自然科学基金(批准号: 11574108, 21103224)和河北省自然科学基金重点专项(批准号: E2016202406)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: luhongyan2006@gmail.com

‡ 通信作者. E-mail: hutui@hebut.edu.cn

作为光催化剂用于有毒物质降解和纯水分解^[28,29]. 然而, $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 也是宽带隙半导体, 其带隙值约 3.45 eV^[30], 因而对太阳光的利用率很低. 因此, 为了使 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 对可见光响应, 有必要对其进行合理改性. 3d 过渡金属元素由于 d 电子态的存在, 掺入光催化材料后会对其光催化性能产生影响, 特别是用于取代掺杂 TiO_2 中和其同一周期的 Ti 元素^[31,32]. 根据已有研究报道, Mn, Cu 的掺杂能使 TiO_2 实现对可见光的吸收^[33,34], 因此, 本文研究 Mn, Cu 部分取代 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 中的 Ti 原子对光谱响应范围的影响. 本文应用密度泛函理论计算, 通过 3d 过渡金属 Mn 和 Cu 掺杂前后六钛酸钾电子结构和光学性质的变化, 探讨了 Mn 和 Cu 掺杂对六钛酸钾光吸收能力的影响及其光催化改性的内在机理, 期望为将来的实验提供必要的理论基础和参考.

2 模型与计算方法

六钛酸钾属单斜晶系, 空间群为 $C2/m$ ^[27,35], 每个晶胞含有 2 个 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 分子单元. 如图 1 所示, 本文计算采用 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($1 \times 2 \times 1$) 超胞结构模型, 其中 Mn, Cu 分别取代了 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 中的 Ti 原子. 计算主要采用 Materials Studio 软件中的 Castep 模块完成^[36]. 计算时首先对结构进行优化, 优化时电子间的交换关联能采用广义梯度近似^[37]中的 PW91 形式, 布里渊区的积分采用 $2 \times 3 \times 3$ 的 k 点设置, 平面波截断能设为 340 eV. 优化时的收敛标准为: 最大位移为 1.0×10^{-4} nm, 内应力收敛标准为 0.05 GPa, 原

子间的相互作用力最大为 0.3 eV/nm, 结构的总体能量收敛于 1.0×10^{-5} eV/atom. 然后对电子结构和光学性质进行计算, 计算中考虑的各元素价电子为 Ti $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$; O $2s^2 2p^4$; K $3s^2 3p^6 4s^1$; Mn $3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ 和 Cu $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. 此外, 为了进一步分析 Mn 和 Cu 的 3d 轨道对杂质能级的作用, 采用 Quantum-ESPRESSO 软件^[38]对 Cu 和 Mn 的 3d 轨道分裂的 d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{yz} 和 d_{xz} 轨道进行了分波态密度计算.

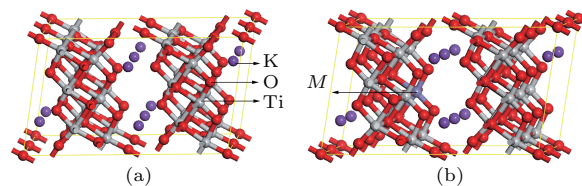


图 1 (a) 纯 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($1 \times 2 \times 1$) 超胞结构; (b) M 掺杂的 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 超胞结构 ($M = \text{Mn}$ 或 Cu)

Fig. 1. (a) $1 \times 2 \times 1$ supercell of pristine $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; (b) supercell of M -doped $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($M = \text{Mn}$ or Cu).

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

对 Cu, Mn 掺杂 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 前后的超胞模型几何优化后, 所得晶格常数见表 1. 从表 1 可以看出, 纯 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的计算结果与实验测试结果^[35]和其他计算结果^[39]都符合得很好, 这说明我们的计算方法是合理的. 相对于未掺杂的 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, Cu 和 Mn 掺杂后 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶胞体积稍有减小, 这可能是由于掺杂原子的半径小于 Ti 原子的半径, 从而造成了晶格畸变, 致使键长变短.

表 1 几何优化后纯 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 和 Mn, Cu 掺杂后 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的超胞参数

Table 1. Parameters and average bond lengths of pure, Mn-doped and Cu-doped $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ for optimized structure.

	Parameters				Average bond length/ $\text{\AA}$		
	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	Ti—O	Cu—O	Mn—O
Pure	15.850	7.616	9.243	1098.637	2.004		
Mn-doped	15.837	7.623	9.232	1097.264			1.962
Cu-doped	15.756	7.635	9.208	1089.722		1.968	

3.2 电子结构

从图 2(a) 可以看出, $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 禁带宽度为 2.834 eV, 这和已有的计算结果相近^[39,40], 都小于实验值 3.45 eV^[30]. 虽然当前计算方法对带隙

值有所低估, 但是其相对值是有意义的, 可作为一种有效的近似方法对能带和态密度等进行定性分析^[41,42].

在光催化反应中, 光催化材料的电子结构起着十分关键作用, 它直接影响着光催化材料载流

子的产生、运输、复合等行为. 光催化材料带隙的大小决定着其对太阳光的响应范围, 光生电子和空穴只有在能量大于或等于光催化材料带隙的光子照射到光催化材料上时才能激发产生. 因而光催化材料的带隙越小, 对应的吸收波长范围越大, 对太阳光利用越充分. 对比图 2(a) 和图 2(b) 可知, Mn 掺杂后 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的导带和价带明显下移(导带下移 1.617 eV, 价带下移 1.507 eV), 因此带隙值减少 0.11 eV, 这有利于吸收带边红移. 同时, Mn 掺杂后, 在 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的禁带中间出现了杂质能级, 此杂质能级与价带和导带之间的能量差分别为 1.407 eV 和 1.122 eV, 可作为电子从价带跃迁至导带的桥梁. 电子可先被能量较小的光子激发从价带跃迁到杂质能级, 然后继续吸收光子从杂质能级跃迁到导带, 因此外界只需提供较小的能量就可以将电子激发, 从而实现了 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 对可见光的吸收, 提高了光的利用率. 对比图 2(a) 和图 2(c) 可知, Cu 掺杂的 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 导带和价带都下移(导带下移 0.42 eV, 价带下移 0.459 eV), 其带隙值增大 0.04 eV. 虽然 Cu 掺杂后 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 带隙略微变大, 但是其杂质能级位于价带顶, 与价带几乎相连, 如

果对带隙的评估考虑杂质能级, 其带隙值将大大减小到只有 1.886 eV, 从而实现 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 对可见光的响应. 此外光生载流子易复合, 致使大多数光催化材料量子效率低. 因此, 抑制载流子复合是提高光催化材料光催化活性的重要途径之一. 在掺杂的光催化材料中, 位于导带底和价带顶附近的杂质能级可形成离子陷阱, 从而抑制电子和空穴的复合, 而位于禁带中心的杂质能级一般会成为电子-空穴对的复合中心. 载流子的有效质量是研究载流子运动的一个重要参数, 其中电子和空穴的有效质量相差越大, 意味着电子空穴复合率越低^[43]. 通过分析能带结构, 电子和空穴的有效质量可由公式 $\frac{1}{m_{e/h}^*} = \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 \frac{d^2E}{dk^2}$ 得出, 其中 k 为能带极值处的波矢, E 为波矢 k 处的能量. 虽然 Mn 掺杂后出现的杂质能级位于禁带中间, 但是计算结果表明其电子和空穴有效质量相差很大, 因此其载流子的复合率较低. 由图 2(c) 可知, Cu 掺杂后的杂质能级位于价带顶附近是受主能级, 可以形成离子陷阱俘获电子, 减少电子空穴的复合率, 从而有希望提高 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的光催化性能.

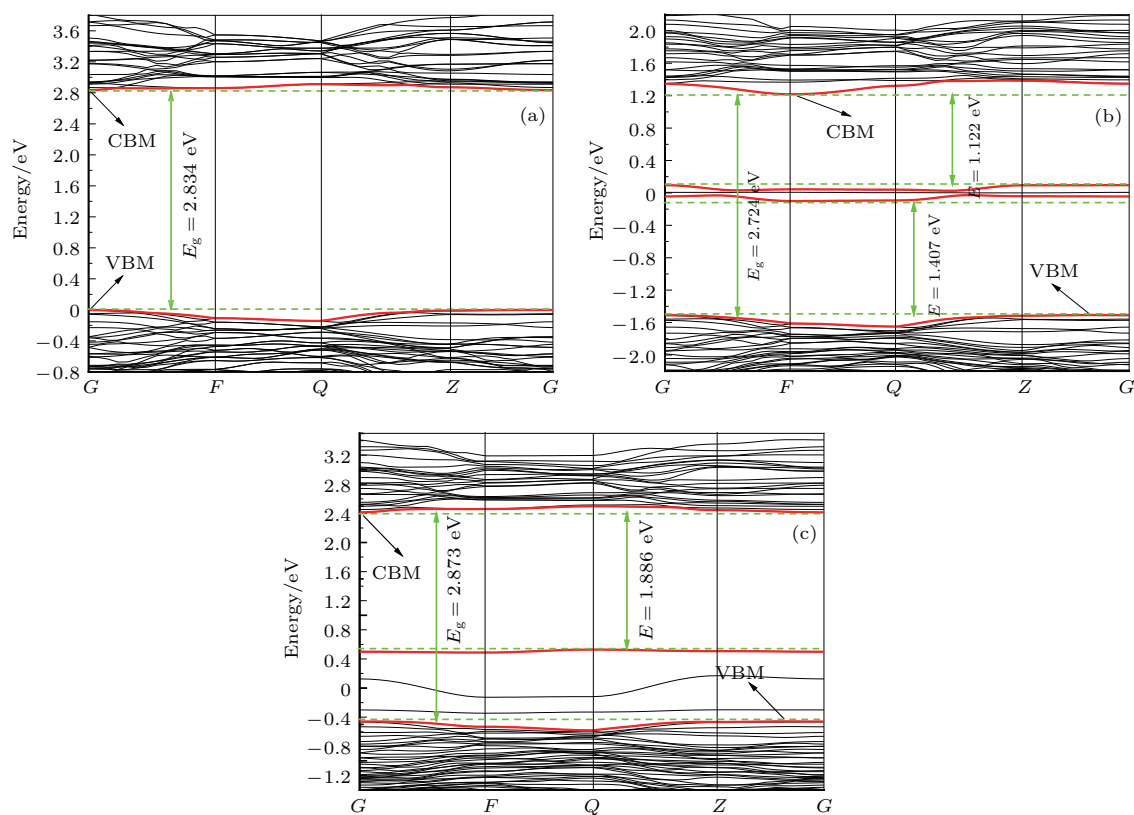


图 2 (a) 纯 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, (b) Mn 掺杂 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 和 (c) Cu 掺杂 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的能带结构

Fig. 2. Band structures of (a) pure $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, (b) Mn-doped $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, and (c) Cu-doped $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

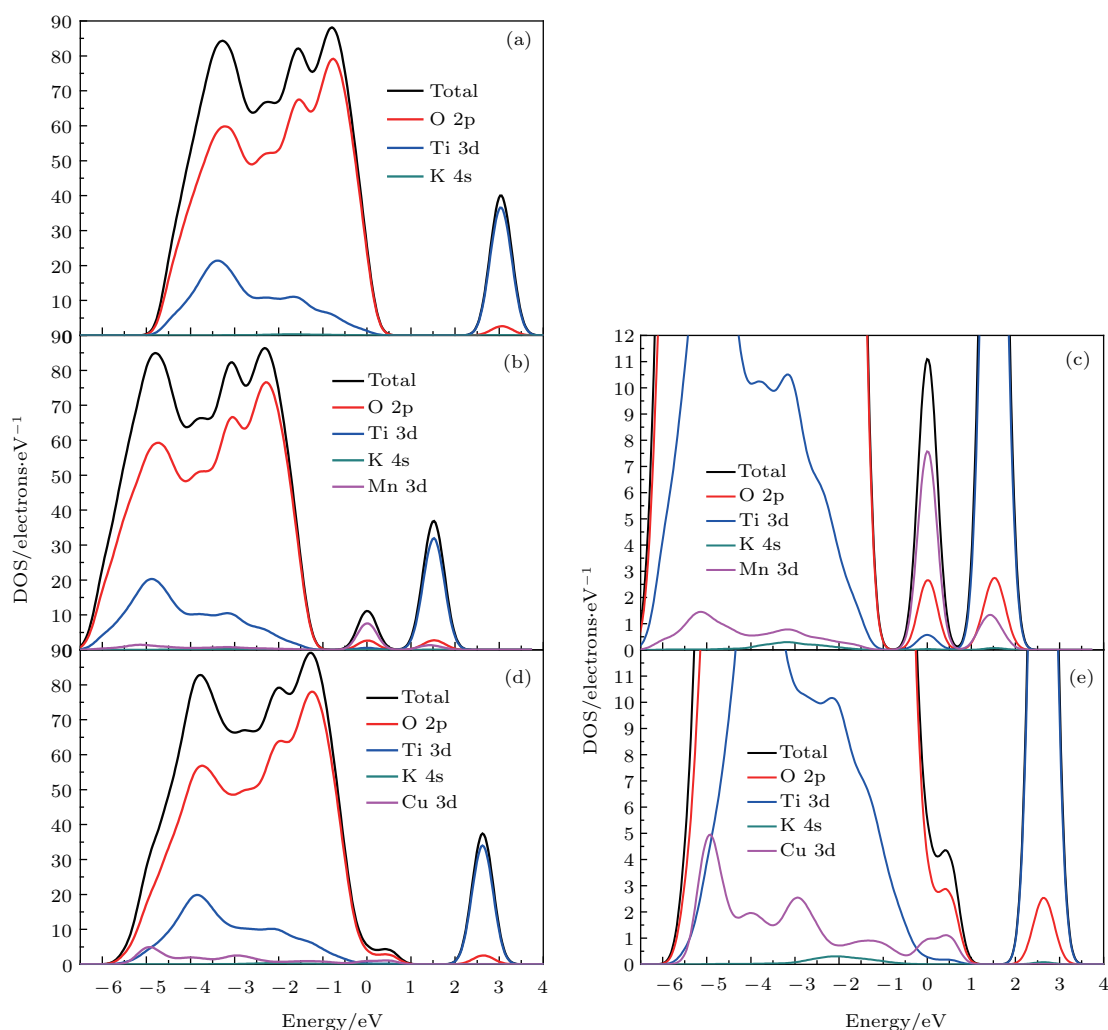


图3 (a) 纯 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的分态密度; (b) Mn 掺杂 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的分态密度; (c) 部分放大的 Mn 掺杂 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的分态密度; (d) Cu 掺杂 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的分态密度; (e) 部分放大的 Cu 掺杂 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的分态密度

Fig. 3. (a) Density of states of pure $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; (b) density of states of Mn-doped $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; (c) enlarged density of states of Mn-doped $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; (d) density of states of Cu-doped $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; (e) enlarged density of states of Cu-doped $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

由图 3(a) 可知, 掺杂前 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的价带和导带主要由 O 2p 和 Ti 3d 态组成, K 4s 态对其几乎没有贡献, 这说明 Ti 和 O 之间存在强烈的相互作用. Ti 3d 和 O 2p 之间的相互作用决定了 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶体的结构稳定性^[40]. 由图 3(b) 和图 3(c) 可知, Mn 掺杂后在 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的禁带中间出现了一个小的态密度峰, 这个态密度峰和图 2(b) 中的杂质能级相对应, 这说明能带中的杂质能级由 O 2p, Ti 3d 和 Mn 3d 轨道杂化而成. 由图 3(d) 和图 3(e) 可知, Cu 掺杂后在 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的价带边缘出现了一个小的态密度峰, 这与图 2(c) 中的杂质能级相对应, 说明能带中的杂质能级由 O 2p, Ti 3d 和 Cu 3d 轨道杂化而成. 为了进一步分析杂质能级形成的物理机理, 采用 Quantum-ESPRESSO 软件对 Cu 和 Mn

的 3d 轨道的 d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{yz} 和 d_{xz} 轨道分波态密度进行了计算, 见图 4. 对比图 4(a) 和图 3(b), 图 4(c) 和图 3(d), 两种计算方法得到的态密度中杂质能级的位置基本相符, 这证明了我们的计算是合理的. 由图 3(c) 和图 4(b) 可知, Mn 掺杂后能带中间的杂质能级主要是由 Mn 3d 轨道的五个分裂轨道共同作用. 由图 3(e) 和图 4(d) 可知, 除了 O 2p 轨道的贡献外, Cu 掺杂后价带顶附近的杂质能级主要由 Cu 3d 轨道分裂的 d_{zx} , $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 轨道的作用. 总而言之, 由于 Cu 3d 和 Mn 3d 轨道的作用使掺杂后的 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 能带中出现了杂质能级进而将提高 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的光催化性能, 正如已有的研究指出, 过渡金属的掺杂增强光催化材料的光催化活性源于其 3d 轨道的作用^[44].

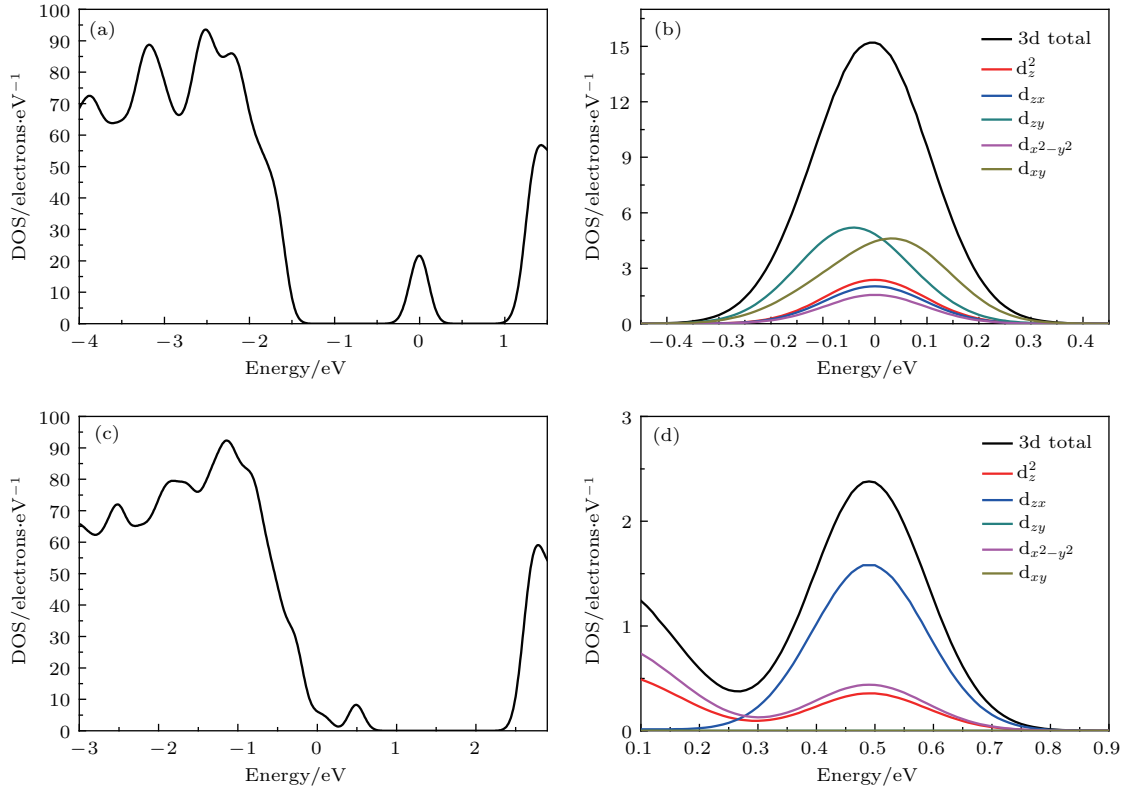


图4 (a) Mn 掺杂 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的总态密度; (b) Mn 掺杂 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的 Mn 3d 轨道的分态密度; (c) Cu 掺杂 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的总态密度; (d) Cu 掺杂 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的 Cu 3d 轨道分态密度

Fig. 4. (a) The total density of states of Mn-doped $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; (b) the partial density of states of 3d orbits of Mn; (c) the total density of states of Cu-doped $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; (d) the partial density of states of 3d orbits of Cu.

3.3 光学性质

在 CASTEP 中, 光学性质是在能带结构的基础上依照电偶极子近似来进行计算. 根据费米黄金定则, 由占据态和非占据态波函数之间的动量矩阵元可推出介电函数的虚部 ε_2 , 即 [45]

$$\varepsilon_2(q \rightarrow O_u, \hbar\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{K,V,C} |\langle \Psi_K^C | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \Psi_K^V \rangle|^2 \delta(E_K^C - E_K^V - E),$$

其中, $\mathbf{u}$ 为入射电场的极化方向向量; K 为倒格矢; C, V 表示导带和价带; E_K^C 和 E_K^V 分别为价带和导带上的本征能级; $\langle \Psi_K^C | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \Psi_K^V \rangle$ 为动量跃迁矩阵. 介电函数的实部 ε_1 可以根据 ε_1 和 ε_2 的 Kramer-Kronig 色散关系求出, 此外从介电函数的虚部出发可以推导出吸收率和反射率等光学常数. 由于密度泛函理论计算的带隙偏小, 为了使计算结果更符合实际情况, 本文在计算光学性质时使用剪刀算符方法进行修正, 修正值取 0.616 eV (纯 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 禁带宽度实验测量值 3.45 eV, 与计算值 2.834 eV 之差).

介电函数虚部 ε_2 是能带结构的直接表现形式. 其峰值与通过光子激发从占据状态到未占据状态的电子跃迁过程有关, 各个峰代表着不同的带间跃迁. 图 5 所示为纯 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 与 Mn, Cu 单掺杂 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的介电函数虚部随光子能量的变化. 在 高能方向 Mn 和 Cu 单掺杂后 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的介电函数虚部值几乎未变, 这是由于掺杂前后 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的带隙值很接近; 在 4.5 eV 附近, 它们都有较大的峰值, 这源于价带上的电子到导带的跃迁; Mn 掺杂的 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 在 4.0 eV 附近有个较小的峰值, 对比图 3(a)、图 3(c) 和图 3(e) 可知, 这个峰值源于价带中的电子到导带中 Mn 3d 轨道的跃迁. 但在低能方向掺杂后的 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 介电函数发生明显红移, 纯 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的介电函数值在能量小于 3.5 eV 时基本为零. Mn 掺杂的 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 在能量值为 2—3 eV 时出现了一个峰值, 这是因为电子在吸收能量发生跃迁的过程中, 能带中间的杂质能级起到了桥梁的作用, 降低了发生跃迁所需要的能量. 对于 Cu 掺杂的 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, 在能量值为 1—2.5 eV 时出现了多个峰值, 这是因为杂质能级与价带相连, 可看成与

O 2p, Ti 3d 轨道复合成价带顶, 使能隙值降低, 进而降低了电子跃迁所需要的能量, 这些峰值源于杂质能级上的电子到导带的跃迁.

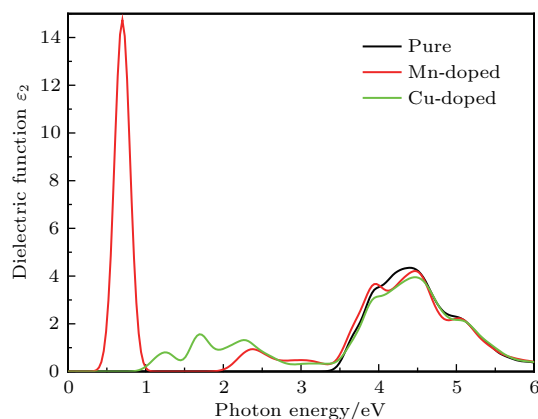


图5 纯 $K_2Ti_6O_{13}$, Mn 掺杂 $K_2Ti_6O_{13}$ 和 Cu 掺杂 $K_2Ti_6O_{13}$ 的介电函数虚部随光子能量的变化

Fig. 5. Imaginary part of dielectric function as a function of photon energy for pure $K_2Ti_6O_{13}$, Mn-doped $K_2Ti_6O_{13}$ and Cu-doped $K_2Ti_6O_{13}$.

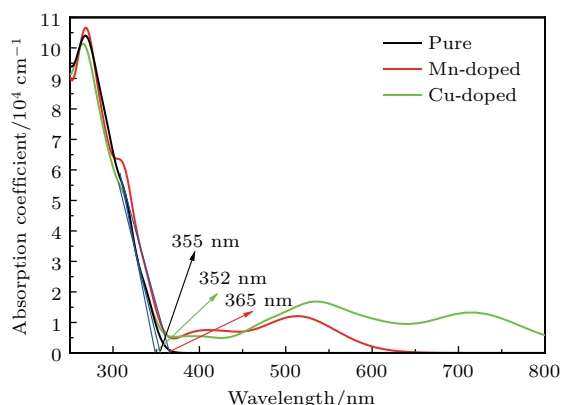


图6 纯 $K_2Ti_6O_{13}$, Mn 掺杂 $K_2Ti_6O_{13}$ 和 Cu 掺杂 $K_2Ti_6O_{13}$ 的吸收光谱

Fig. 6. Absorption spectra of pure $K_2Ti_6O_{13}$, Mn-doped $K_2Ti_6O_{13}$ and Cu-doped $K_2Ti_6O_{13}$.

由图6可知, 计算所得的纯 $K_2Ti_6O_{13}$ 的吸收范围约在0—400 nm, 这和已有的实验研究结果相符^[30,46], 说明对光学性质计算进行“剪刀算符”修正是必要的, 也再次证明了我们所采用的计算方法是合理的. 纯 $K_2Ti_6O_{13}$, Mn 掺杂和 Cu 掺杂 $K_2Ti_6O_{13}$ 的吸收边分别约为355, 365和352 nm, Mn 掺杂后 $K_2Ti_6O_{13}$ 的吸收边略有红移, Cu 掺杂后 $K_2Ti_6O_{13}$ 吸收边几乎未变, 这与其理论计算的带隙值变化趋势相符. 此外对于Mn掺杂的 $K_2Ti_6O_{13}$ 在波长为300—310 nm 范围里吸收强度下降趋势变缓, 这和介电函数虚部在4.0 eV 附近出

现较小的峰值相对应, 即源于导带中 Mn 3d 轨道的作用. Mn 和 Cu 的掺杂都使 $K_2Ti_6O_{13}$ 吸收范围向可见光区拓展, 其中 Mn 掺杂使其吸收范围扩展到约400—650 nm, Cu 掺杂 $K_2Ti_6O_{13}$ 的吸收范围约在400—800 nm. 对照上文对电子结构变化的分析可以看出, 掺杂后体系的光学性质的变化是与其电子结构的变化对应的. 值得一提的是, Cu 掺杂改性的 $K_2Ti_6O_{13}$, 无论是吸收强度还是吸收范围都远好于 Mn 掺杂改性的 $K_2Ti_6O_{13}$, 这可能是由于其杂质能级既可降低带隙的宽度又可提高光生载流子的效率.

4 结 论

本文采用第一性原理计算研究了3d过渡金属 Mn 和 Cu 掺杂 $K_2Ti_6O_{13}$ 的能带结构、电子态密度、介电函数虚部和吸收光谱. 计算结果表明, Mn 掺杂后 $K_2Ti_6O_{13}$ 带隙值变小且在能带中间出现了杂质能级, 杂质能级可作为电子跃迁的桥梁, 进而实现了对可见光的吸收. Cu 掺杂 $K_2Ti_6O_{13}$ 的带隙值虽然有所增加, 但是其杂质能级与价带顶相连, 如果考虑杂质能级, 其禁带宽度将大大减小. 同时此杂质能级可抑制光生载流子的复合, 提高光催化的效率. 因此 Cu 掺杂大大拓宽了 $K_2Ti_6O_{13}$ 对可见光的吸收范围, 且其吸收强度也大大增加. 期望我们的计算预测对后续 $K_2Ti_6O_{13}$ 光学性质改性实验研究提供理论借鉴.

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [2] Su J, Lin Z, Chen G 2016 *Appl. Catal. B: Environ.* **186** 127
- [3] Li C, Chen G, Sun J, Rao J, Han Z, Hu Y, Xing W, Zhang C 2016 *Appl. Catal. B: Environ.* **188** 39
- [4] Lou S, Jia X, Wang Y, Zhou S 2015 *Appl. Catal. B: Environ.* **176** 586
- [5] He Y R, Yan F F, Yu H Q, Yuan S J, Tong Z H, Sheng G P 2014 *Appl. Energy* **113** 164
- [6] Osterloh F E 2008 *Chem. Mater.* **20** 35
- [7] Ran J, Zhang J, Yu J, Jaroniec M, Qiao S Z 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 7787
- [8] Zhao Z, Liu Q 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 025105
- [9] Tian Z, Liang C, Liu J, Zhang H, Zhang L 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 18242
- [10] Li D, Haneda H 2003 *Chemosphere* **51** 129

- [11] Zhu J, Chen F, Zhang J, Chen H, Anpo M 2006 *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **180** 196
- [12] Qin L Z, Liang H, Liao B, Liu A D, Wu X Y, Sun J 2013 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. B* **307** 385
- [13] Guo M, Du J 2012 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **407** 1003
- [14] Impellizzeri G, Scuderi V, Romano L, Sberna P M, Arcadipane E, Sanz R, Scuderi M, Nicotra G, Bayle M, Carles R 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 173507
- [15] Liu G, Yang H G, Wang X, Cheng L, Pan J, Lu G Q, Cheng H M 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 12868
- [16] Pan J H, Zhang X, Du A J, Sun D D, Leckie J O 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 11256
- [17] Wang D H, Jia L, Wu X L, Lu L Q, Xu A W 2012 *Nanoscale* **4** 576
- [18] Zhang K, Wang X, Guo X, He T, Feng Y 2014 *J. Nanopart. Res.* **16** 2246
- [19] Zhang R, Wang Q, Liang J, Li Q, Dai J, Li W 2012 *Phys. B: Condens. Matter* **407** 2709
- [20] Anpo M, Takeuchi M 2003 *J. Catal.* **216** 505
- [21] Fujii H, Inata K, Ohtaki M, Eguchi K, Arai H 2001 *J. Mater. Sci.* **36** 527
- [22] Hakuta Y, Hayashi H, Arai K 2004 *J. Mater. Sci.* **39** 4977
- [23] Kapsuz D, Kalay Y E, Park J, Ozturk A 2015 *J. Ceram. Process. Res.* **16** 291
- [24] Li Y, Yu H, Yang Y, Zheng F, Ni H, Zhang M, Guo M 2016 *Ceram. Int.* **42** 11294
- [25] Xie J, Lu X, Zhu Y, Liu C, Bao N, Feng X 2003 *J. Mater. Sci.* **38** 3641
- [26] Murakami R, Matsui K 1996 *Wear* **201** 193
- [27] Han P D, Liang J, Yu Y, Bao H Q, Liu X G, Xu B S 2005 *Rare Metal Mat. Eng.* **34** 56 (in Chinese) [韩培德, 梁建, 余愿, 鲍慧强, 刘旭光, 许并社 2005 稀有金属材料与工程 **34** 56]
- [28] RamíRez-Salgado J, Djurado E, Fabry P 2004 *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** 2477
- [29] Pescatori M, Quondamcarlo C 2003 *Chem. Phys. Lett.* **376** 726
- [30] Du G H, Chen Q, Han P D, Yu Y, Peng L M 2003 *Phys. Rev. B* **67** 035323
- [31] Wang Y, Zhang R, Li J, Li L, Lin S 2014 *Nanoscale Res. Lett.* **9** 46
- [32] Wu S X, Ma Z, Qin Y N, Qi X Z, Liang Z C 2004 *Acta Phys. Chim. Sin.* **20** 138 (in Chinese) [吴树新, 马智, 秦永宁, 齐晓周, 梁珍成 2004 物理化学学报 **20** 138]
- [33] Deng Q R, Xia X H, Guo M L, Gao Y, Shao G 2011 *Mater. Lett.* **65** 2051
- [34] Colón G, Maicu M, Hidalgo M C, Navío J A 2006 *Appl. Catal. B: Environ.* **67** 41
- [35] Andersson S, Wadsley A D 1962 *Acta Crystallogr.* **15** 194
- [36] Segall M D, Lindan P J D, Probert M, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [37] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [38] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, et al. 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 395502
- [39] Hua M, Li Y, Long C, Xia L 2012 *Physica B* **407** 2811
- [40] Hua M Y, Li Y M, Li X 2011 *J. Synth. Cryst.* **40** 1573 (in Chinese) [华燧煜, 李益民, 李夏 2011 人工晶体学报 **40** 1573]
- [41] Stampfl C, Walle C G V D 1999 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **59** 5521
- [42] Perdew J P, Levy M 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1884
- [43] Wan H, Xu L, Huang W Q, Huang G F, He C N, Zhou J H, Peng P 2014 *Appl. Phys. A* **116** 741
- [44] Yang K, Li D F, Huang W Q, Xu L, Huang G F, Wen S 2017 *Appl. Phys. A* **123** 96
- [45] 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]
- [46] Li J, Zhang Y C, Zhang M 2012 *Mater. Lett.* **79** 136

First-principles study of electronic structures and optical properties of Mn and Cu doped potassium hexatitanate ($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)*

Qi Yu-Min¹⁾ Chen Heng-Li¹⁾ Jin Peng¹⁾ Lu Hong-Yan^{2)†} Cui Chun-Xiang^{1)‡}

1) (School of Material Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

2) (School of Physics and Electronic Information, Huaibei Normal University, Huaibei 235000, China)

(Received 1 November 2017; revised manuscript received 4 January 2018)

Abstract

Potassium hexatitanate ($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) is a kind of wide band-gap semiconductor material with potential applications in photocatalysis. Unfortunately, it only responds to the short wavelengths of ultraviolet light, which seriously limits the utilization efficiency of solar energy. To extend its response to visible light, a promising strategy is to partly substitute some other transition metals for the Ti element. In this work, the electronic structures and optical properties of Mn- and Cu-doped $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ are systematically investigated by the first-principles calculations with the aid of the CASTEP module in the Materials Studio software package. The PW91 exchange-correlation functional is used with a plane wave basis set up to a 340 eV cutoff. The computational results show that the Mn- and Cu-doped $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ have impurity bands mainly stemming from the mix of Mn or Cu 3d states with Ti 3d states and O 2p states. Compared with the band gap of pristine $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (2.834 eV), the band gap of Mn-doped one becomes narrow (2.724 eV), and its impurity energy level in the middle of the band gap can be used as a bridge for electronic transitions to facilitate the absorption of visible light. Although the band gap of Cu-doped $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ slightly increases (2.873 eV), it could be greatly narrowed (1.886 eV) when taking into consideration the impurity energy levels closely connected to the valence band. In addition, the impurity energy levels may form a shallow acceptor and suppress the carrier recombination in the Cu-doped $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. As usual, the calculated imaginary part of dielectric function as a function of photon energy shows that the $\varepsilon_2(\omega)$ value is nearly zero for pure $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ when the photon energy is less than 3.5 eV, whereas there are finite values and also some peaks for the Mn- and Cu-doped ones. These peaks may originate from the impurity energy levels, whose occurrence makes the electron excitation occur readily by low photon energy. Thus, the absorption edges in the doped ones can red-shift to the visible-light region with enhancing absorption intensity. Finally, the simulated absorption spectra of the pristine and doped $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ are consistent with their electronic structures, which further confirms the above analysis. All the results show that the Cu-doped $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ exhibits higher visible-light photocatalytic efficiency than the Mn-doped one. The current work demonstrates that the absorption of visible light can be realized by the Mn or Cu doped potassium hexatitanate, with the effect of the latter being better than that of the former. The obtained conclusions are of great significance for understanding and further developing the potential applications of $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ in the field of photocatalysis.

Keywords: first-principles, doping, electronic structures, red-shift

PACS: 71.20.Nr, 71.22.+i, 78.20.-e, 78.20.Ci

DOI: 10.7498/aps.67.20172356

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11574108, 21103224) and the Key Project of Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. E2016202406).

† Corresponding author. E-mail: luhongyan2006@gmail.com

‡ Corresponding author. E-mail: hutcui@hebut.edu.cn