

P 掺杂锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的第一性原理计算\*郑树凯<sup>†</sup> 吴国浩 刘磊

(河北大学电子信息工程学院, 河北大学计算材料研究中心, 保定 071002)

(2012年8月18日收到; 2012年9月26日收到修改稿)

利用基于密度泛函理论的第一性原理对不同 P 掺杂形式 (P 替位 Ti, P 替位 O, 间隙 P) 的锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的晶格常数、电荷布居、能带结构、分态密度和吸收光谱进行了计算. 结果表明, P 替位 Ti 时,  $\text{TiO}_2$  体积减小, P 替位 O 和间隙 P 的存在使  $\text{TiO}_2$  的体积膨胀; 替位 Ti 的 P 和间隙 P 均有不同程度的氧化, 而替位 O 的 P 带有负电荷. 三种 P 掺杂形式均导致锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  禁带宽度的增大, 并在  $\text{TiO}_2$  禁带之内引入了掺杂局域能级. P 掺杂导致  $\text{TiO}_2$  禁带宽度增大的程度依次为: 间隙 P > P 替位 Ti > P 替位 O. 吸收光谱的计算结果表明, P 替位 Ti 并不能增强  $\text{TiO}_2$  的可见光吸收能力, 但间隙 P 的存在大幅提高了  $\text{TiO}_2$  的可见光吸收能力, 间隙 P 有可能是造成实验上 P 掺杂增强锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  光催化活性的重要原因.

关键词: P 掺杂, 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$ , 第一性原理

PACS: 31.15.A-, 71.15.Dx, 71.20.-b

DOI: 10.7498/aps.62.043102

## 1 引言

$\text{TiO}_2$  具有三种晶体结构: 板钛矿、金红石和锐钛矿相. 其中, 在环境净化领域常用锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  光催化降解各种有毒有害物质, 这是因为锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度约为 3.2 eV, 比金红石相  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度略大 0.2 eV, 导致锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  中的光生电子和空穴具有更强的还原和氧化能力, 从而具有更强的光催化活性. 由于板钛矿相  $\text{TiO}_2$  的光催化活性很低, 因此较少应用于光催化领域. 但是在实际应用当中, 较大的禁带宽度也限制了锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  光催化能力的发挥, 因为只有波长小于约 387.5 nm 的紫外光才能激发电子从价带跃迁至导带产生具有氧化还原能力的电子-空穴对, 导致锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  不能充分利用太阳光中的大部分可见光. 因此, 如何有效地扩展  $\text{TiO}_2$  的光响应范围至可见光区, 不仅在实验上而且在理论上已成为光催化研究领域的热点问题<sup>[1-3]</sup>. 2001年 Asahi 等<sup>[4]</sup> 的研究论文指出, N 掺杂可有效扩展  $\text{TiO}_2$  的光响应范围至可见光区并使掺杂样品表现出更强的光催化活性,

从而掀起了非金属离子掺杂改善  $\text{TiO}_2$  光催化活性的研究热潮. 例如, Hamadianian 等<sup>[5,6]</sup> 研究发现, 相比未掺杂前, S 掺杂  $\text{TiO}_2$  的光催化活性有一定程度的提高. Wang 等<sup>[7]</sup> 的研究表明, Cl 掺杂导致  $\text{TiO}_2$  的吸收边向长波长方向移动, 在可见光照射下该样品对邻苯二甲酸丁基苯基酯 (BBP) 的降解率可达 92%. Parayil 等<sup>[8]</sup> 发现 C 修饰的  $\text{TiO}_2$  在模拟的太阳光照射下可以很好地分解水制备氢, 表现出比纯  $\text{TiO}_2$  更高的光催化活性.

近年来, 在实验上制备非金属 P 掺杂  $\text{TiO}_2$  的研究较多<sup>[9-13]</sup>, 研究结果均表明适量 P 掺杂可以有效地提高  $\text{TiO}_2$  的光催化活性. 如 Zheng 等<sup>[14]</sup> 的研究表明, P 掺杂  $\text{TiO}_2$  在大于 400 nm 可见光照射下表现出明显的光催化活性. Yu<sup>[15]</sup> 的研究结果显示 P 掺杂  $\text{TiO}_2$  的光催化降解亚甲基蓝的效率要比商用 P25 高. 但对于 P 掺杂提高  $\text{TiO}_2$  光催化活性的机理却存在不同解释. 如 Zheng 等<sup>[14]</sup> 认为, 与未掺杂  $\text{TiO}_2$  相比, P 掺杂  $\text{TiO}_2$  具有更大的比表面积和更小的晶粒尺寸是导致 P 掺杂提高样品光催化活性的原因, 而 Yu<sup>[15]</sup> 则认为, 掺杂的 P 元素溶解在

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61204079) 和河北省自然科学基金 (批准号: E2012201088) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: zhshk@126.com

TiO<sub>2</sub> 中形成间隙固溶体是光催化提高的重要因素. 因此, 为了从本质上揭示 P 掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化活性提高的原因, 本文运用基于密度泛函理论的第一性原理计算了 P 不同掺杂形式对 TiO<sub>2</sub> 相关性质的影响, 并对结果进行了讨论.

## 2 计算模型

考虑到实验上 P 掺杂 TiO<sub>2</sub> 的晶体结构多为锐钛矿相<sup>[9,11,13-15]</sup>, 并且 P 的最佳掺杂含量为 P:Ti = 2 at%—3 at%<sup>[14,15]</sup>, 因此本文构建了含 108 个原子的 3 × 3 × 1 的锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 超晶胞进行计算. 构造 P 掺杂锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 模型时, 分别考虑了 P 原子在锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 晶格中存在的三种掺杂形式, 即: P 替位 Ti, P 替位 O 以及 P 以间隙式原子存在, 如图 1 所示. 其中, ①位为 P 替位 Ti, ②位为 P 替位 O, ③位为间隙 P. 分别用 P@Ti-TiO<sub>2</sub>, P@O-TiO<sub>2</sub> 和 P@in-TiO<sub>2</sub> 表示 P 替位 Ti, P 替位 O 以及间隙 P 存在时的锐钛矿相 TiO<sub>2</sub>. 掺杂的 P 原子均处在所选晶胞的内部, 可以尽量减小边界效应的影响.

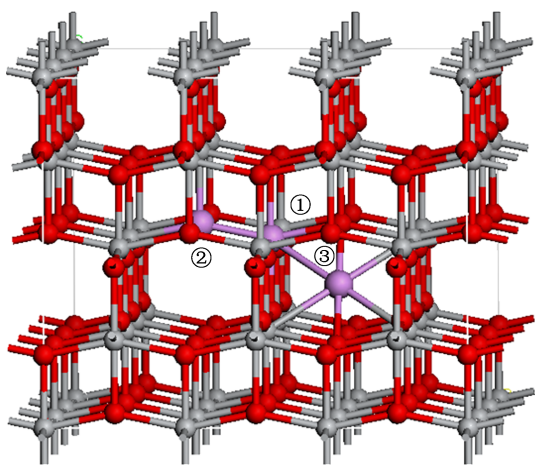


图 1 不同 P 掺杂形式锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的结构模型

计算采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法进行, 电子与离子实之间的相互作用使用超软赝势进行描述. 在相应模型结构优化(含对全部原子位置的弛豫)的基础上计算体系的性质, 电子间的交换关联能由广义梯度(GGA)下的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 泛函描述, 平面波的截止能量选择为 300 eV, 能量收敛标准设为每原子  $2 \times 10^{-5}$  eV, 第一布里渊区按  $2 \times 2 \times 2$  进行分格, 参与计算的价电子为: O  $2s^2 2p^4$ , Ti  $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ , P  $3s^2 3p^3$ . 所有计算均在倒易空间中进行.

本文研究人员均为河北大学刘保亭教授课题组成员, 全部计算采用该课题组购买的 CASTEP 软件完成.

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 结构优化

表 1 为不同形式 P 掺杂锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的相应模型结构优化结果. 从表 1 可以知道, 实验上获得的纯 TiO<sub>2</sub> 的晶格参数<sup>[16]</sup>与本文中 TiO<sub>2</sub> 结构优化后的参数相比很接近, 说明本文所选择的模型可靠, 计算结果可信.

表 1 不同形式 P 掺杂前后锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的结构参数

	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
TiO <sub>2</sub> 实验值 <sup>[16]</sup>	3.7910	—	9.4449	—
TiO <sub>2</sub>	11.4233	11.4234	9.82132	1281.62
P@Ti-TiO <sub>2</sub>	11.4341	11.4329	9.70825	1269.12
P@O-TiO <sub>2</sub>	11.3983	11.4860	9.96622	1304.78
P@in-TiO <sub>2</sub>	11.4769	11.5580	9.88671	1311.33

不同形式的 P 掺杂均造成了 TiO<sub>2</sub> 晶格的畸变. 由于 P<sup>5+</sup> 的半径为 0.035 nm, 比 Ti<sup>4+</sup> 的半径 0.068 nm 小很多<sup>[15]</sup>, 因此 P 替位 Ti 时 TiO<sub>2</sub> 晶胞体积比未掺杂前的小, P 替位 O 和 P 以间隙原子形式存在时, TiO<sub>2</sub> 的晶胞体积变大. 由于 P 以间隙原子存在时体系多了一个额外的原子, 所以此时 TiO<sub>2</sub> 晶格膨胀程度最大. Sato 等<sup>[17]</sup> 曾经报道, 畸变八面体的电偶极矩产生的局域内部场会促进初始光激发产生的载流子的分离, 并因此加强体系的光催化活性. 由于间隙 P 的引入使锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的晶格畸变程度最大, 由此可以推测间隙 P 的存在或许是提高 TiO<sub>2</sub> 光催化活性的一个重要因素. 同时由于 P 离子半径与 Ti 离子半径相差较大, 实验上制备的阳离子 P 掺杂 TiO<sub>2</sub> 样品, P 是很容易以间隙掺杂形式存在的. 这也是本文推测间隙 P 存在是提高 TiO<sub>2</sub> 光催化活性的一个重要原因.

### 3.2 电荷布居

为了考察 P 所处的化学环境, 对不同掺杂形式下的 P 进行了电荷布居计算, 结果如表 2 所示. 从表 2 可以知道, 当 P 替换 Ti 时, P 的氧化程度最高,

P 以间隙形式存在时,其也是处于被氧化的状态,价电子部分地转移到 O. P 替位 O 时,其只有轻度的还原,这是因为 P 的电负性比 O 低,吸引电子的能力较弱所致.

表 2 不同掺杂形式 P 的电荷布居

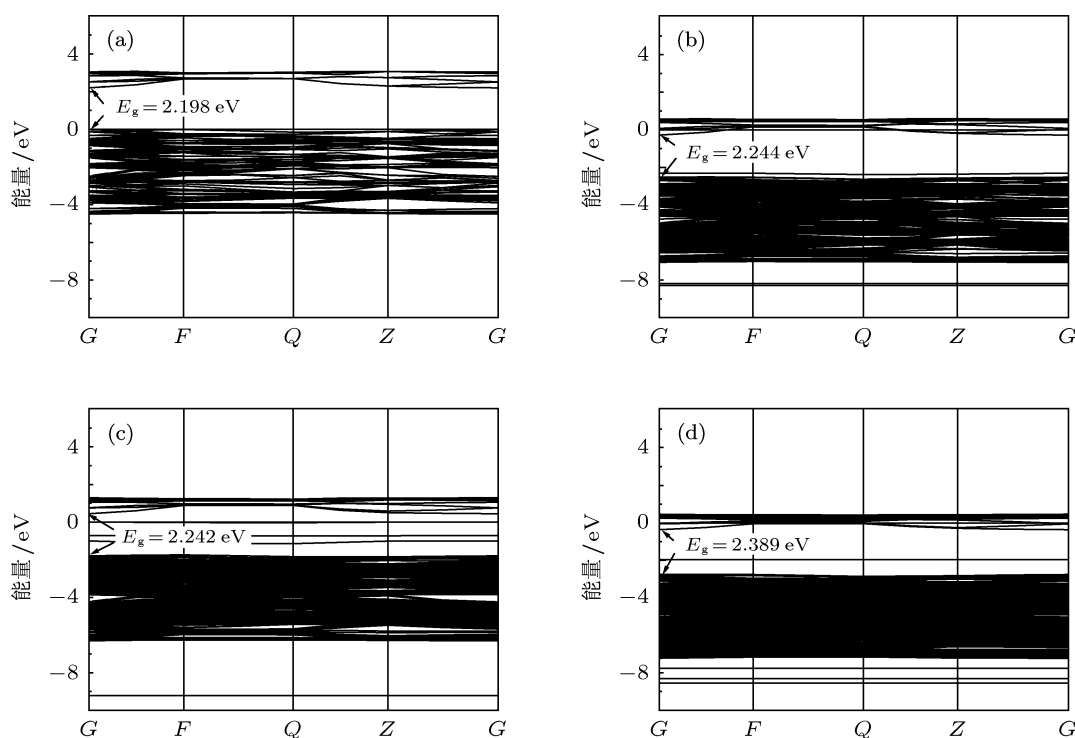
	s 轨道 /e	p 轨道 /e	总电荷 /e	带电量 /e
P@Ti-TiO <sub>2</sub>	1.09	1.96	3.04	1.96
P@O-TiO <sub>2</sub>	1.74	3.43	5.17	-0.17
P@in-TiO <sub>2</sub>	1.46	2.24	3.70	1.30

Peng 等<sup>[18]</sup>利用密度泛函理论的第一性原理计算了 P 掺杂锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的相关性质. 结果表明,在富钛条件下,锐钛矿相中 P 替位 O 和 P 替位 Ti 的形成能分别为 10.52 和 11.26 eV; 在富氧条件下, P 替位 O 和 P 替位 Ti 的形成能分别为 15.48 和 1.32 eV; 而 P 在特定的间隙位置,最小的形成能为 4.13 eV. 从这些数据可以看出, P 在富氧条件下是很容易发生 P 替位 Ti 的. 这也是实验上制备 P 掺

杂 TiO<sub>2</sub> 时 P 多以阳离子 P<sup>5+</sup> 形式存在的重要原因. 虽然间隙 P 较之于 P 替位 Ti 难于形成,但是 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析表明<sup>[19]</sup>, P 掺杂锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 中除了存在 P<sup>5+</sup> 之外,还存在 P 的低价氧化态. 而本文的电荷布居结果表明, P 以间隙态存在时,其氧化态确实低于 P 替位 Ti 时的氧化态. 因此,结合 Peng 等<sup>[18]</sup>的计算数据,在特定的制备条件下,实验上是很有可能产生间隙 P 的.

### 3.3 能带结构

图 2(a)—(d) 分别是计算得到的不同形式 P 掺杂前后锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 费米能级附近的能带结构,图中始终将电子能够填充的最高能级作为能量零点. 计算得到的锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度为 2.198 eV, 比实验值 3.230 eV 低,这是由于 GGA 方法本身所固有的缺点造成的,但该方法计算结果的相对值是非常准确的,并不影响对问题的定性讨论.

图 2 计算得到的能带结构 (a) TiO<sub>2</sub>; (b) P@Ti-TiO<sub>2</sub>; (c) P@O-TiO<sub>2</sub>; (d) P@in-TiO<sub>2</sub>

从图 2 可以看出,三种情况下 P 掺杂均导致 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度增大,禁带宽度增大的程度为 P@in-TiO<sub>2</sub>(2.389 eV) > P@Ti-TiO<sub>2</sub>(2.244 eV) > P@O-TiO<sub>2</sub>(2.242 eV). 禁带宽度的增大可以使 TiO<sub>2</sub>

的吸收边发生蓝移. 这将导致 P 掺杂锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 需要更高能量的光子激发才能使价带电子跃迁到导带产生电子空穴对,而这是对扩展 TiO<sub>2</sub> 光响应范围不利的. 但是可以注意到,三种 P 掺杂情况下

均在  $\text{TiO}_2$  禁带之内引入了孤立的能级.  $\text{P@Ti-TiO}_2$  的孤立能级位于价带顶上方约  $0.216 \text{ eV}$  (对  $G$  点而言) 处, 该能级距离导带底较远, 是电子的深能级俘获陷阱, 电子从价带跃迁到该掺杂能级需要的光子能量很小, 并且跃迁电子很容易从该掺杂能级返回价带. 同时由于费米能级处于导带之内, 该能级电子到导带的跃迁不是主要的, 主要的光激发跃迁仍然是  $\text{TiO}_2$  的价带到导带, 因此  $\text{P@Ti-TiO}_2$  的光学吸收边仍然表现为蓝移.  $\text{P@O-TiO}_2$  的掺杂能级有三条 (包括费米能级), 均处在  $\text{TiO}_2$  的禁带之内, 并且距离价带顶较远. 虽然  $\text{P@O-TiO}_2$  的禁带宽度较  $\text{TiO}_2$  大, 但由于在  $\text{TiO}_2$  禁带之内的掺杂能级较多, 并且体系电子最高填充的能级 (即费米能级) 在禁带之内, 电子受合适能量光子激发时从这些掺杂能级跃迁到导带, 导带电子会优先跃迁回这些掺杂能级, 因此  $\text{P@O-TiO}_2$  的光学吸收边会表现为红移. 同时由于  $\text{P@O-TiO}_2$  的掺杂能级数目较多, 很容易形成光生电子的复合中心, 降低  $\text{TiO}_2$  的光催化效率.  $\text{P@in-TiO}_2$  的一条掺杂能级位于  $\text{TiO}_2$  禁带之内, 约在价带顶上方  $0.785 \text{ eV}$  (对  $G$  点来说), 该掺杂能级距离价带顶和导带底均较远, 可以成为光生电子 - 空穴对的分离中心, 延长光生载流子的寿命, 因此可以预期,  $\text{P}$  以间隙原子形式存在时,  $\text{P@in-TiO}_2$  的光催化活性能够得到很大提高.

由于  $\text{P}$  替位  $\text{Ti}$  或以间隙原子存在时表现为阳离子, 而实验上测得的  $\text{P}$  掺杂锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  中的  $\text{P}$  会以  $\text{P}^{5+}$  和/或  $\text{P}^{3+}$  存在<sup>[14,20]</sup>, 结合本文计算得到的  $\text{P}$  的电荷布居数, 本文认为  $\text{P}$  替位  $\text{Ti}$  时,  $\text{P}$  以  $\text{P}^{5+}$  形式存在, 而  $\text{P}$  以间隙原子形式存在时,  $\text{P}$  以  $\text{P}^{3+}$  的形式存在. 因此可以总结得出, 实验上制备  $\text{P}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  时, 虽然大部分  $\text{P}$  会以替位  $\text{Ti}$  形式存在, 但是仍然会有间隙形式的  $\text{P}$  存在. 此外, 由于  $\text{P}$  替位  $\text{O}$  需要很高的形成能<sup>[21]</sup>, 实验上获得  $\text{P@O-TiO}_2$  的可能性是比较低的.  $\text{P}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  的光催化活性提高的原因在于替位  $\text{Ti}$  的  $\text{P}$  和间隙内的  $\text{P}$ . 实验上获得的阳离子  $\text{P}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  的吸收边发生蓝移<sup>[14,22]</sup>, 也与本文的能带计算结果相符合.

### 3.4 分态密度

图 3(a), (b) 是锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  内部两个  $\text{O}$  原子和一个  $\text{Ti}$  原子的电子分态密度图. 从图 3 中可以明显看到  $\text{TiO}_2$  的价带主要由  $\text{O} 2\text{p}$  和  $\text{Ti} 3\text{d}$  轨道构成, 而导带则主要由  $\text{Ti} 3\text{d}$  轨道贡献.

图 4(a)—(i) 为不同  $\text{P}$  掺杂形式  $\text{TiO}_2$  中各元素原子的分态密度图. 为了方便对比, 并且由于掺杂原子对邻近的原子态密度影响较大, 因此本文取邻近  $\text{P}$  原子的两个  $\text{O}$  原子和一个  $\text{Ti}$  原子做分态密度图.

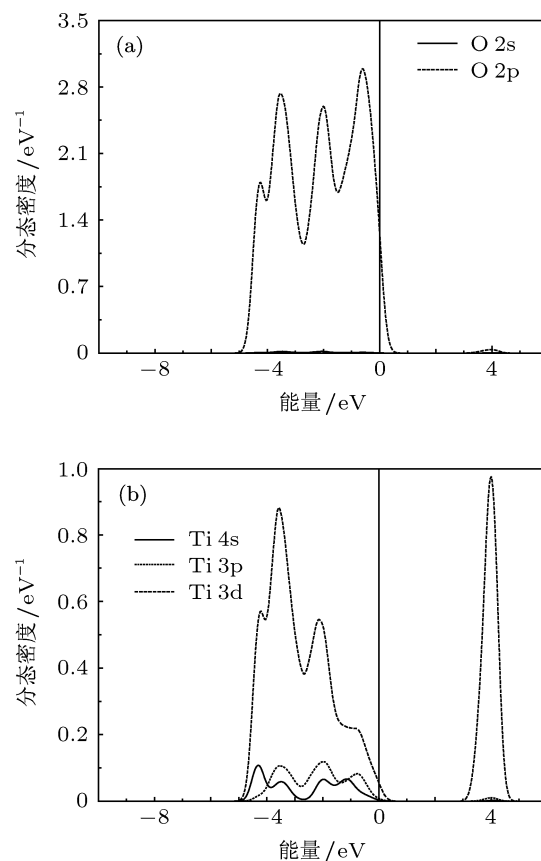


图 3 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的分态密度 (a)  $\text{O}$ ; (b)  $\text{Ti}$

从图 4 中可以看出, 由于不同形式  $\text{P}$  掺杂的影响, 掺杂后  $\text{TiO}_2$  内部原子轨道的杂化有相应的变化:

1) 未掺杂前  $\text{TiO}_2$  的  $\text{O}$  原子主要有三个态密度峰, 表明  $\text{O} 2\text{p}$  与  $\text{Ti} 3\text{d}$  轨道杂化后的电子轨道处于简并态; 当  $\text{P}$  替位  $\text{Ti}$  时,  $\text{P@Ti-TiO}_2$  中的  $\text{O} 2\text{p}$  的态密度峰变成六个, 说明由于  $\text{P}$  的掺入对邻近  $\text{P}$  的  $\text{O}$  原子的电子轨道产生了微扰, 使原先处于简并态的  $\text{O} 2\text{p}$  轨道各能级分裂;  $\text{P} 3\text{p}$  轨道主要在价带下方与  $\text{O} 2\text{p}$  和  $\text{Ti} 3\text{d}$  轨道发生了杂化, 产生了较强的相互作用;

2)  $\text{P}$  替位  $\text{O}$  时, 对邻近的  $\text{Ti}$  原子的电子态密度影响较大,  $\text{P@O-TiO}_2$  中的掺杂能级两条主要由  $\text{P} 3\text{p}$ ,  $\text{Ti} 3\text{d}$  和  $\text{O} 2\text{p}$  轨道杂化而成, 另外一条主要由  $\text{Ti} 4\text{s}$  和  $\text{Ti} 3\text{p}$  杂化构成,  $\text{P}$  替位  $\text{O}$  对体系的影响体现在价带顶上方的掺杂杂化能级上;

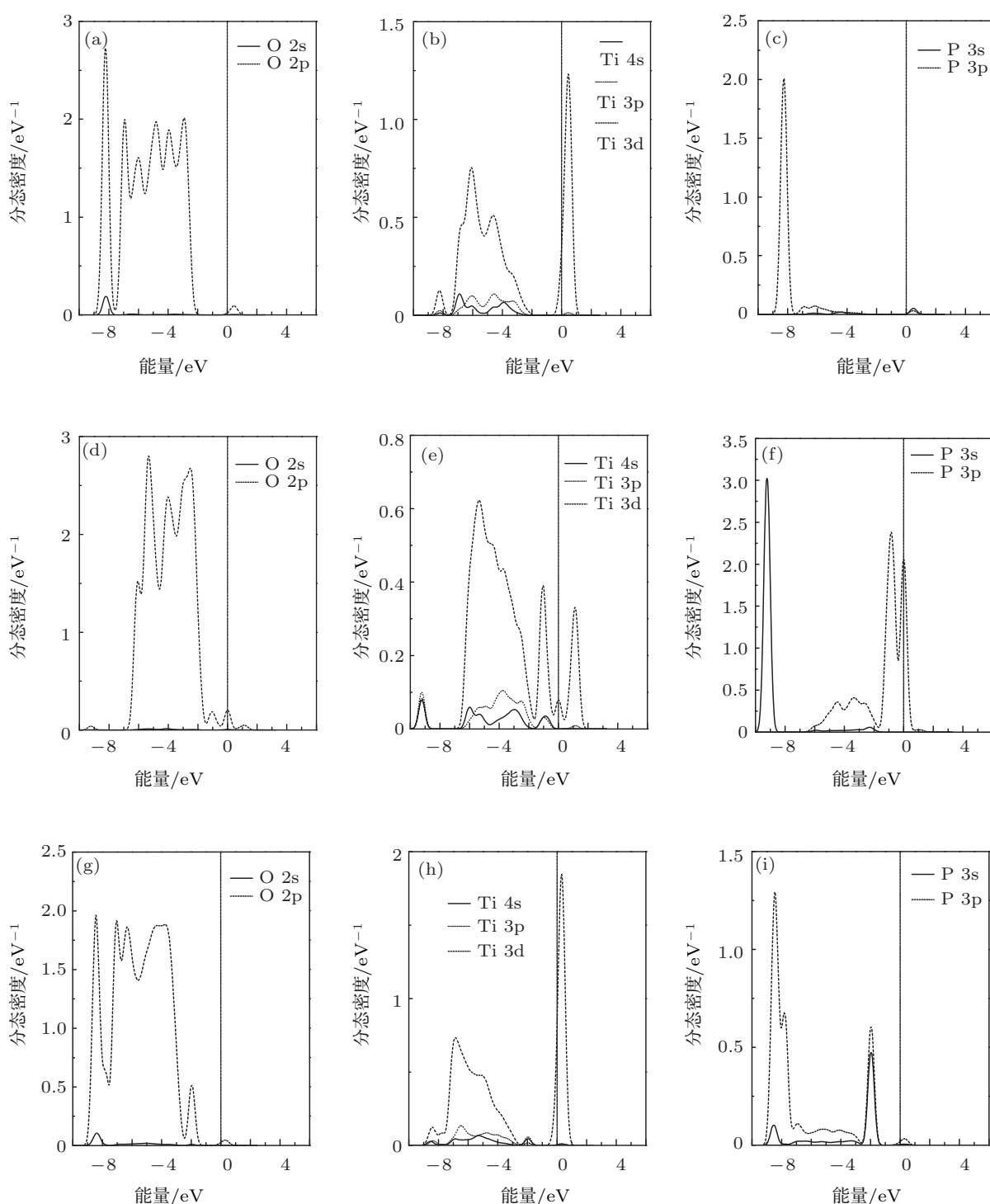


图4 分态密度 P@Ti-TiO<sub>2</sub> 中的 (a) O, (b) Ti, (c) P; P@O-TiO<sub>2</sub> 中的 (d)O, (e) Ti, (f) P; P@in-TiO<sub>2</sub> 中的 (g) O, (h) Ti, (i) P

3) P 以间隙原子形式存在时, 从态密度峰的位置上看, P 对 Ti 和 O 的电子态密度均有较大影响, 在 P@in-TiO<sub>2</sub> 的禁带之内掺杂能级除了由 P 3p, Ti 3d 和 O 2p 轨道贡献外, P 3s 轨道也参与了杂化, 这种情况在 P@Ti-TiO<sub>2</sub> 和 P@O-TiO<sub>2</sub> 中并未出现, P 3p 和 O 2p 轨道还在 P@in-TiO<sub>2</sub> 价带下方发生了

较强的杂化现象.

### 3.5 吸收光谱

图 5 是计算得到的 P 掺杂前后 TiO<sub>2</sub> 的光吸收曲线, 计算时采用了 TiO<sub>2</sub> 的多晶模型. 由于电子在

能带之间和能带内的跃迁频率都远大于声子频率,因此在 CASTEP 的计算中仅考虑了电子的跃迁,介电函数可以表述为线性响应函数. 光学响应函数通常可以由复介电函数  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  来表述,而介电函数的实部和虚部之间的关系可以通过 Kramers-Kronig 变换关系相联系. 根据费米黄金定律,可以从直接跃迁概率的定义推导出介电函数的虚部  $\epsilon_2(\omega)$ , 结果为

$$\epsilon_2 = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{K,V,C} |\langle \Psi_K^C | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \Psi_K^V \rangle| \times \delta(E_K^C - E_K^V - E),$$

式中  $\mathbf{u}$  是入射电场的极化方向矢量,  $V$  和  $C$  分别表示价带和导带,  $K$  为倒格矢,  $\langle \Psi_K^C | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \Psi_K^V \rangle$  为动量跃迁矩阵,  $E_K^V$  和  $E_K^C$  分别为价带和导带上的本征能级. 通过介电函数虚部可以得到体系的吸收曲线 [23].

从图 5 中可以看出,相对于未掺杂前,  $P@Ti-TiO_2$  和  $P@in-TiO_2$  的光学吸收边均有一定程度的蓝移,  $P@in-TiO_2$  的蓝移程度比  $P@Ti-TiO_2$  大. 而  $P@O-TiO_2$  的光学吸收边相比于  $TiO_2$  则有一定程度的红移. 光学吸收边的偏移与本文前面能带结构的计算结果符合较好. 一般来说,吸收带边的蓝移减小了  $TiO_2$  的光响应范围,而红移则扩展了  $TiO_2$  的光响应范围. 因此,光学吸收边红移是  $TiO_2$  可见光光催化应用的关键. 但是,实验上获得的  $P$  掺杂  $TiO_2$  中的  $P$  均以阳离子形式存在 [9,13,14,20,24,25], 并且研究结果均表明合适含量的  $P$  掺杂确实提高了  $TiO_2$  的光催化活性,所以实验上掺杂  $P$  提高  $TiO_2$  光催化活性的原因不是阴离子  $P$  造成的. 由此推测,  $P$  掺杂提高  $TiO_2$  光催化活性的原因应该是  $P$  替代  $Ti$  或间隙  $P$  造成的. 结合图 5 中的吸收光谱结果可以认为,在紫外光下  $P$  掺杂提高  $TiO_2$  光催化活性 [10,11,14,15,25] 的原因在于吸收边的蓝移导致光生电子空穴对具有更强的氧化还原能力,而可见光

下  $P$  掺杂提高  $TiO_2$  光催化活性 [9,13] 的原因则主要来源于间隙  $P$  的存在使体系对可见光具有更强的吸收能力. 因此,间隙  $P$  的存在应该是  $TiO_2$  光催化活性提高的一个重要原因. 本文的计算结果支持了 Yu [15] 对  $P$  掺杂提高  $TiO_2$  光催化活性的研究,即考虑到  $P$  和  $Ti$  离子的半径相差较大,  $P$  应该是进入  $TiO_2$  中形成了间隙固溶体的推测.

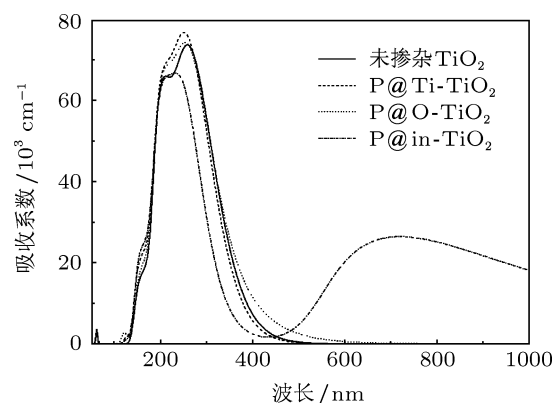


图 5  $P$  掺杂前后  $TiO_2$  的吸收曲线

## 4 结论

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法计算了  $P$  替代  $Ti$ ,  $P$  替代  $O$  以及  $P$  以间隙原子存在时锐钛矿相  $TiO_2$  的晶格参数、 $P$  的电荷布居、能带结构、态密度和吸收光谱. 计算结果表明,  $P$  替代  $Ti$  时晶胞体积变小,  $P$  替代  $O$  和间隙  $P$  掺杂使  $TiO_2$  晶胞体积变大. 替代  $Ti$  的  $P$  和间隙  $P$  均为正的化合价,而替代  $O$  的  $P$  由于电负性较小,仅有轻度的还原. 不同  $P$  掺杂形式均使锐钛矿相  $TiO_2$  的禁带宽度变大,但由于掺杂形式不同导致  $P@Ti-TiO_2$  和  $P@O-TiO_2$  的吸收边蓝移,  $P@O-TiO_2$  的吸收边红移. 计算结果支持了  $P$  可能以间隙形式存在于  $TiO_2$  晶格中形成固溶体从而提高  $TiO_2$  光催化活性的实验结果.

- [1] Zhang Y, Tang C Q, Dai J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 323 (in Chinese) [张勇, 唐超群, 戴君 2005 物理学报 **54** 323]
- [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] Wu G H, Zheng S K, Liu L, Jia C J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 223101 (in Chinese) [吴国浩, 郑树凯, 刘磊, 贾长江 2012 物理学报 **61** 223101]
- [4] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y 2001 *Science* **293**

269

- [5] Hamadani M, Reisi-Vanani A, Behpour M, Esmaily A S 2011 *Desalination* **281** 319
- [6] Hamadani M, Reisi-Vanani A, Majedi A 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 1837
- [7] Wang X K, Wang C, Jiang W J, Guo W L, Wang J G 2012 *Chem. Eng. J.* **189-190** 288

- [8] Parayil S K, Kibombo H S, Wu C M, Peng R, Baltrusaitis J, Koodali R T 2012 *Inter. J. Hydrogen Energy* **37** 8257
- [9] Lin L, Lin W, Xie J L, Zhu Y X, Zhao B Y, Xie Y C 2007 *Appl. Catal. B: Environ.* **75** 52
- [10] Lv Y Y, Yu L S, Zhang X L, Yao J Y, Zou R Y, Dai Z 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 5715
- [11] Jin C, Qiu S C, Zhu Y X, Xie Y C 2011 *Chin. J. Catal.* **32** 1173
- [12] Asapu R, Palla V M, Wang B, Guo Z H, Sadu R, Chen D H 2011 *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **225** 81
- [13] Shi Q, Yang D, Jiang Z Y, Li J 2006 *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **43** 44
- [14] Zheng R Y, Lin L, Xie J L, Zhu Y X, Xie Y C 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 15502
- [15] Yu H F 2007 *J. Phys. Chem. Solids* **68** 600
- [16] Xu L, Tang C Q, Qian J, Huang Z B 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 2668
- [17] Sato J, Kobayashi H, Inoue Y 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 7970
- [18] Peng Y H, He J F, Liu Q H, Sun Z H, Yan W S, Pan Z Y, Wu Y F, Liang S Z, Chen W R, Wei S Q 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 8184
- [19] Lin L, Lin W, Zhu Y X, Zhao B Y, Xie Y C 2005 *Chem. Lett.* **34** 284
- [20] Nakahira A, Konishi K, Yokota K, Honma T, Aritani H, Tanaka K 2006 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **114** 46
- [21] Baunack S, Oswald S, Scharnweber D 1998 *Surf. Interface Anal.* **26** 471
- [22] Körsi L, Dékány I 2006 *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **280** 146
- [23] Xiong S Y, Wang L, Dong Q M, Liang P 2012 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **42** 6 (in Chinese) [熊斯雨, 王乐, 董前民, 梁培 2012 中国科学: 物理学 力学 天文学 **42** 6]
- [24] Zhang Y Y, Fu W Y, Yang H B, Liu S K, Sun P, Yuan M X, Ma D, Zhao W Y, Sui Y M, Li M H, Li Y X 2009 *Thin Solid Films* **518** 99
- [25] Lv Y Y, Yu L S, Huang H Y, Liu H L, Feng Y Y 2009 *J. Alloys Compd.* **488** 314

# First-principles calculations of P-doped anatase TiO<sub>2</sub>\*

Zheng Shu-Kai<sup>†</sup> Wu Guo-Hao Liu Lei

(Research Center for Computational Materials, College of Electronic and Informational Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China)

(Received 18 August 2012; revised manuscript received 26 September 2012)

## Abstract

The lattice parameters, charge populations, band structures, density of states and absorption spectra of P-doped anatase TiO<sub>2</sub> are calculated using the first-principles based on the density functional theory. The results indicate that when the Ti atom is substituted for P atom, the volume of TiO<sub>2</sub> decreases. When P atom substitutes for O atom or exists as interstitial atom, the volume of TiO<sub>2</sub> increases. The substitutional P at Ti site and interstitial P are oxidized to different degrees, and the substitutional P at O site is reduced a little. The different three sites of P doping result in the increase of anatase TiO<sub>2</sub> forbidden gap width and the introduction of local doping energy levels. The band gap increasing of P-doped anatase TiO<sub>2</sub> is in the following sequence: interstitial P > substitutional P at Ti site > substitutional P at O site. The absorption spectra indicate that the substitutional P at Ti site cannot enhance the visible light absorption ability of the anatase TiO<sub>2</sub>, whereas the interstitial P strongly enhances the visible light absorption ability of the anatase TiO<sub>2</sub>. The interstitial P is probably an important reason for the experimental enhancement of the photocatalytic activity of P-doped anatase TiO<sub>2</sub>.

**Keywords:** P doping, anatase TiO<sub>2</sub>, first-principles

**PACS:** 31.15.A—, 71.15.Dx, 71.20.—b

**DOI:** 10.7498/aps.62.043102

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61204079) and the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. E2012201088).

† Corresponding author. E-mail: zhshk@126.com