

锐钛矿 TiO_2 及其掺 Fe 所导致的红移现象研究： 赝势计算和紫外光谱实验

张 勇 唐超群[†] 戴 君

(华中科技大学物理系, 武汉 430074)

(2004 年 3 月 18 日收到 2004 年 6 月 2 日收到修改稿)

采用平面波超软赝势方法研究了锐钛矿型 TiO_2 及 Fe 掺杂 TiO_2 的晶体结构和能带结构, 计算表明 Fe 掺杂导致 TiO_2 电子局域能级的出现及禁带变窄, 从而导致吸收光谱红移. 研究发现 t_{2g} 态在红移现象中起了重要作用. 紫外透射光谱实验证实了 TiO_2 掺 Fe 后吸收光谱红移和禁带变窄的理论预言.

关键词: 密度泛函理论, TiO_2 , Fe 掺杂, 红移

PACC: 7115M, 7115H, 7115A, 3320L

1. 引 言

近年来, 锐钛矿结构的 TiO_2 由于具有良好的物理、化学特性, 如良好的光学特性, 有效的光催化性能等在实验上受到越来越多的重视^[1-5]. 这些特性有望在光电和其他领域得到应用. 但是, 由于锐钛矿相 TiO_2 属于宽禁带 ($E_g = 3.23\text{eV}$) 半导体, 这使得它只能在紫外光 ($\lambda < 380\text{nm}$) 照射下才显示出活性. 因此, 改善 TiO_2 活性, 使其良好的性能可以在可见光照射下发挥出来就有特别的意义. 近年来, 为实现 TiO_2 的可见光响应, 研究人员进行了大量的 TiO_2 改性实验, 其中掺杂被认为是改进 TiO_2 活性的有效途径. Sakata 等研究了 TiO_2 中掺杂 Cu^{2+} 后对可见光的响应^[6]; Choi 等进行了 TiO_2 掺杂 21 种金属离子的实验, 指出 Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Re^{5+} , V^{4+} 和 Rh^{3+} 掺杂可以加强 TiO_2 的光吸收活性^[7]; 文献 [8—10] 对 Fe^{3+} 进行了详细研究.

与金红石相 TiO_2 相比, 关于锐钛矿相 TiO_2 的理论工作很少被报道, 这可能是由于该晶形 TiO_2 晶胞内有较多的原子, 使得计算变得复杂. 3d 过渡金属常被选为掺杂元素以增强 TiO_2 的光催化活性, 但是, 有关这些杂质元素对 TiO_2 电子结构方面的影响

还未被澄清. 本文计算了 TiO_2 的几何及电子结构并采用超原胞模型计算了 Fe^{3+} 掺杂 TiO_2 的电子结构特性.

2. 计算方法和实验过程

第一性原理赝势计算方法广泛用于材料模拟^[11, 12], 例如侯柱锋等^[13]计算了 CuSn 的 Li 嵌入性质, 林哲帅等^[14]计算了 NaNO_2 的光学系数, 在这些计算中, 计算值与实验值符合得很好. 为研究 TiO_2 及其掺杂的有关特性, 基于密度泛函理论 (DFT)^[15] 下的从头计算和超晶胞方法被应用. 正格矢锐钛矿 TiO_2 单胞和本文所采用的超晶胞模型分别如图 1 (a) 和 (b) 所示. 超晶胞模型由两个单晶胞沿 a 轴排列而成, 其中一个 Ti 原子被 Fe 原子取代. TiO_2 基态晶格参量通过晶胞能量最小化获得. 采用超软赝势描述价电子与芯态的相互作用, 交换-关联能采用广义梯度近似 (GGA)^[16]. 平面波截断能 E_{cut} 设为 340eV . TiO_2 采用溶胶-凝胶法制备, 具体过程可以参见文献 [17]. 金属离子掺杂的 TiO_2 的制备方法和 TiO_2 的制备方法基本相同, 不同的只是在 TiO_2 的溶胶中加入含有杂质离子的金属盐溶液, 本实验采用的金属盐为 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

[†] E-mail: zqtang@public.wh.hb.cn

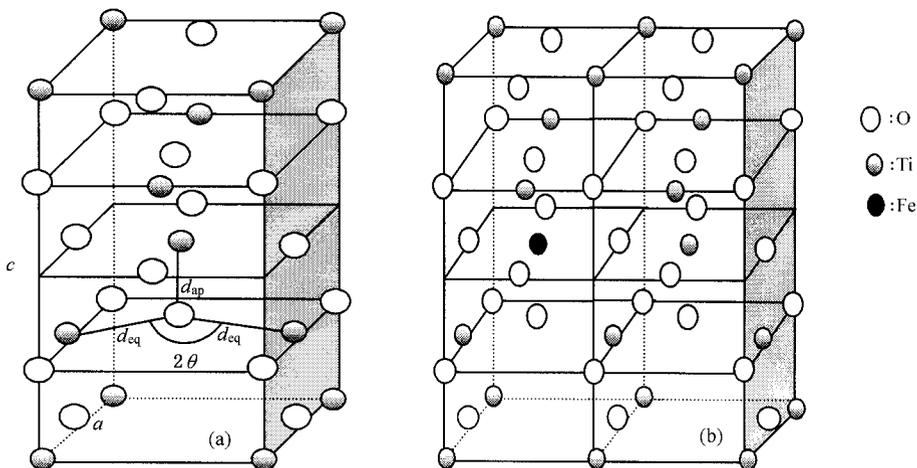


图 1 锐钛矿 TiO₂ 模型示意图 (a)正格矢晶胞 (b)本文所用的超晶胞模型(一个 Ti 原子被 Fe 原子取代)

3. 结果和讨论

3.1. 结构优化

锐钛矿 TiO₂ (I₄/amd)属四方晶系,每个晶胞包含四个 TiO₂ 单元,其中 O 的位置只与一个内部坐标 u 有关,原子坐标分别为:Ti(0,0,0)和 O(0,0, u).为获得 TiO₂ 基态晶格属性,确定晶格常数 a 和 c 采用第一性原理 GGA 方法计算晶胞总能量,按照晶胞能量与体积关系的最小化原理得到晶格几何参数 a 和 c .内部参量 u 由原子受力小于 1mRy/. a. u 得到.锐钛矿 TiO₂ 存在两种不同的 Ti-O 键长: d_{Ti-O}^{eq} 和 d_{Ti-O}^{ap} ,两个短键之间的角度被命名为 2θ (如图 1 (a)).这些参量之间的几何关系可表示为

$$d_{Ti-O}^{ap} = cu, \quad d_{Ti-O}^{eq} = \left[\frac{a^2}{4} + c^2 \left(a - \frac{1}{4} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

$$2\theta = 2\arcsin\left(\frac{a}{2d_{Ti-O}^{eq}}\right). \quad (2)$$

图 2(a)和(b)给出了晶胞总能量 E 与 a/a_0 及 c/a 的关系图,其中 a_0 为实验值.获得的参数如表 1 所示.

表 1 优化 TiO₂ 几何结构参数所得到的结果与实验值及文献报道的比较

	Exp. ^[18]	本工作	Others ^[19]
$a/10^{-1} \text{ nm}$	3.785	3.807	3.692
$c/10^{-1} \text{ nm}$	9.514	9.518	9.417
c/a	2.513	2.500	2.566
$V_0(10^{-3} \text{ nm}^3/\text{TiO}_2)$	34.075	34.487	32.09
u	0.208	0.207	0.206
$d_{Ti-O}^{ap}/10^{-1} \text{ nm}$	1.978	1.970	1.948
$d_{Ti-O}^{eq}/10^{-1} \text{ nm}$	1.934	1.947	1.893
$2\theta(^{\circ})$	156.16	155.7	152.1

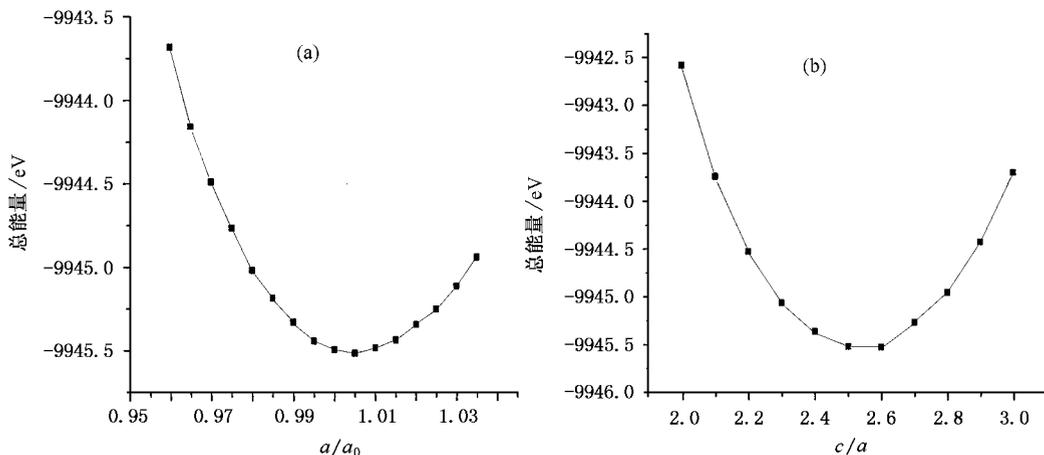


图 2 计算得到的 TiO₂ 晶胞总能量与 (a) a/a_0 (b) c/a 的关系图

由表 1 可以看出, 计算得到的平衡体积 V_0 是合理的, 与实验所测得的体积偏差小于 2%, 由计算所预言的 c/a 值为 2.500, 与测量值 2.513 符合得很好.

3.2. 带结构和态密度

沿布里渊区高对称点方向的能带结构以及 TiO_2 导带和价带附近的态密度(DOS)如图 3 和图 4 所示, 费米能被选为能量零点. 计算得到的最小带隙为 2.19eV, 远小于实验值 3.23eV, 这主要是由于广义梯度近似所产生的较小带隙引起的^[20]. 最小的带隙为从价带顶的 M 点到导带底 Γ 点, 属间接半导体, 但由于位于价带顶的 $\Gamma(-0.102\text{eV})$ 仅比 M 点 (-0.044eV) 低 0.058eV, 所以也有的文献将锐钛矿 TiO_2 视为直接带隙半导体.

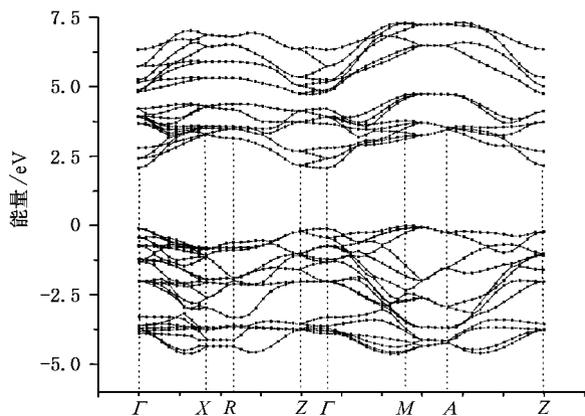


图 3 锐钛矿 TiO_2 能带结构图

由 TiO_2 态密度图 4 可看出, 费米能级附近的价带(VB)主要由 O 原子 2p 轨道组成, 其宽度为 4.387eV; 导带(CB)由 Ti 原子 3d 轨道组成, 其宽度为 5.44eV. 由于一个 Ti^{4+} 被六个 O^{2-} 包围, 构成 TiO_6 八面体, 根据晶体场理论^[21], d 轨道分裂成 $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ 和 $e_g(d_z^2, d_{x^2-y^2})$ 态两部分, 这使得费米能级附近的导带被分裂成上、下两部分, 其中, 上部分导带(由 O_p 和 Ti e_g 轨道构成)宽度为 2.67eV, 下部分导带(由 O_p 和 Ti t_{2g} 态组成)宽度为 2.77eV. TiO_2 的电子密度图(EDPs)如图 5(a)所示, Ti-O 键主要呈现共价键特征.

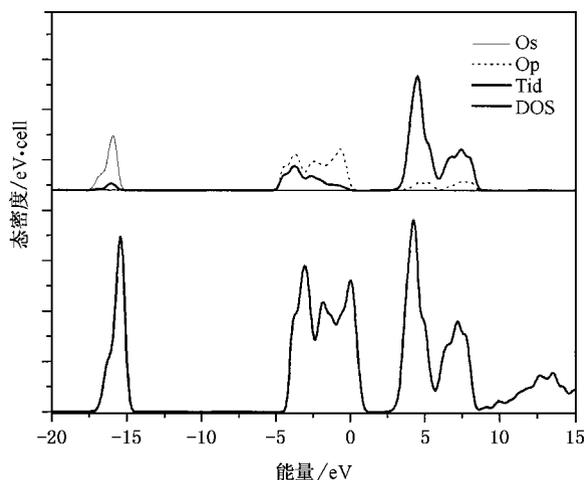


图 4 TiO_2 的总态密度和分态密度

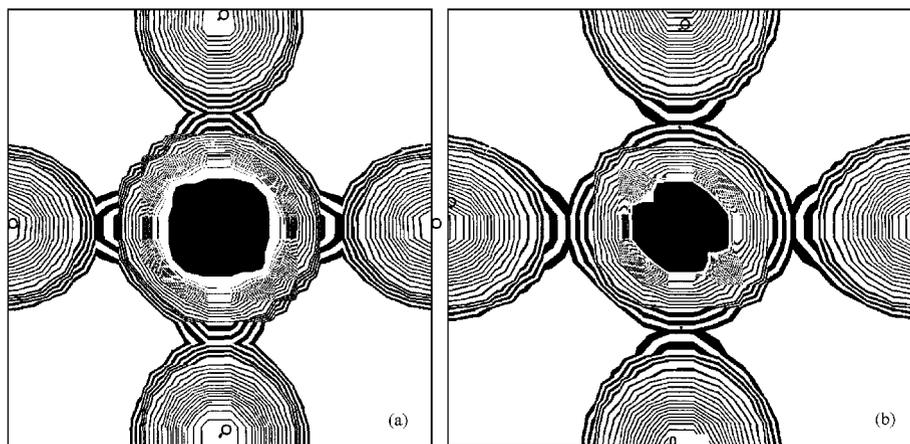


图 5 (a) TiO_2 (b) $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ (001) 面 $z=1/2$ 的电子密度图(金属离子位于中心位置)

掺杂 $\text{TiO}_2(\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2)$ 的电子结构通过带结构计算获得, 图 6 和图 5(b) 分别给出了它的态密度图

和电子密度分布图. 由图 6 可以看出, $-5\text{—}0\text{eV}$ 间的电子态主要由 O 2p 态组成, 而 0eV 以上部分主要

归因于 Ti 3d 和 Fe 3d 态, O 2p 态占据态宽度随着 x ($0 < x < 1$) 的增大而增大, O 2s 顶部与 O 2p 底部的间隔随着 x 的增加而减小, 由掺杂 TiO₂ 态密度图可以看出, Fe 掺杂的 TiO₂ 比纯 TiO₂ 的禁带宽度窄, 这将导致 TiO₂ 的吸收光谱向长波方向移动(红移). 由 Fe 的 t_{2g} 和 O 的 p 电子态形成的 π 反键态(I)位于价带顶 0.3eV, 4 个电子占据该能级. Fe 的 e_g 态(II)靠近导带附近. 由图 5(b) 可以看出, Fe 周围的电子分布各向异性, Fe-O 键具有共价特性.

因为 Fe 的 t_{2g} 能级靠近 VB, 在高度掺杂时易发生重叠^[22], 在这种情况下, 可能存在电子由杂质态顶部直接跃迁至导带的光激发现象, 从而使 TiO₂ 的吸收带红移成为可能.

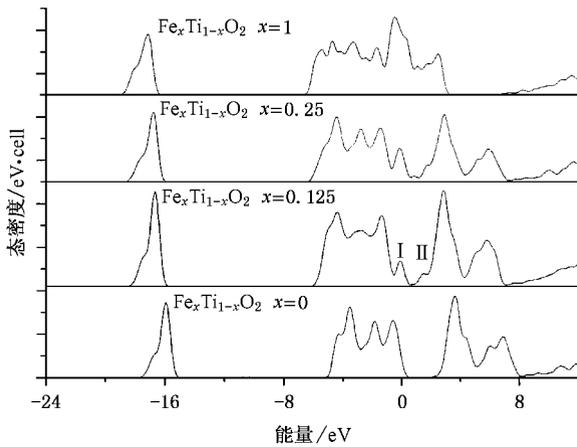


图 6 不同掺 Fe 比例的 Fe_xTi_{1-x}O₂ 态密度图

为了观察 Fe 杂质带在禁带中的位置, 我们计算了 Fe_xTi_{1-x}O₂ 的带结构, 如图 7 所示. 由图可以看出沿布里渊区高对称点方向有三个 Fe 杂质态能级, 其中, 下方的两能级(对应图 6 中 I 态)与价带顶(O 2p)态重叠, 高能级(对应图 6 中的 II 态)与导带底(Ti t_{2g}态)重叠. 为了验证理论计算所得出的红移预言, 图 8 给出了用紫外-可见分光光度计所测得的纯 TiO₂ 及 Fe 掺杂 TiO₂ 的紫外光谱. 图 8 表明, 随 Fe 含量的增加(由 0% 到 2% 3% 4%), 对应的光谱吸收带边逐渐向长波长方向移动. 这表明, 随着 Fe 含量的增加, 掺杂 TiO₂ 的禁带宽度逐渐变窄.

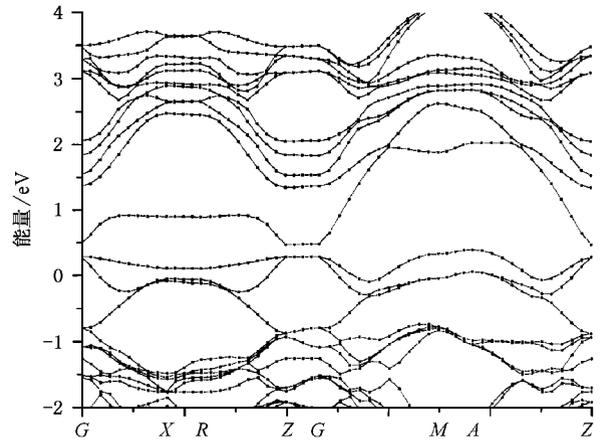


图 7 Fe_xTi_{1-x}O₂ ($x = 1/4$) 能带结构图

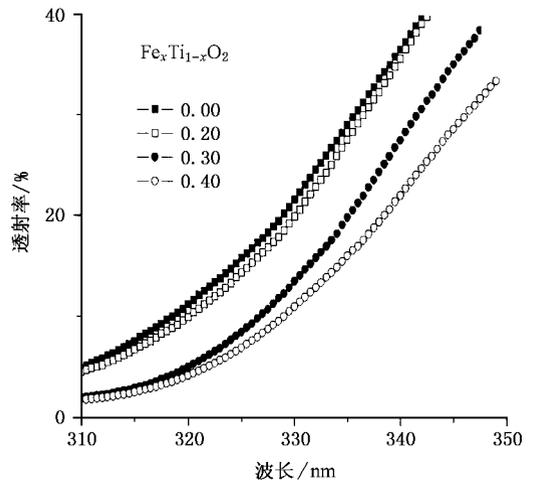


图 8 Fe_xTi_{1-x}O₂ ($x = 0, 0.02, 0.03, 0.04$) 的紫外透射光谱实验图

4. 结 论

本文研究了锐钛矿 TiO₂ 的基态几何结构性质及 Fe 掺杂 TiO₂ 的电子结构特性, 获得了晶格常数、带隙等重要几何及电子结构参数. 结果发现, Fe 的 t_{2g} 态导致在 TiO₂ 禁带中出现了靠近价带的新的局域能级. 杂质的 t_{2g} 能级在带隙中的位置在 TiO₂ 的光谱响应中扮演了重要角色. 理论计算结果表明 Fe 掺杂可导致红移现象出现, 实验结果证实了理论上的预言.

- [1] Fujishima A and Honda K 1972 *Nature* **37** 238
- [2] Serpone N and elizzetti E 1989 *Photocatalysis , Fundamentals and Applications* (New York :Wiley) p603
- [3] Gratzel M 1992 *Comments Inorg. Chem.* **31** 567
- [4] Gleiter H 1989 *Prog. Mater. Sci.* **33** 223
- [5] Tang H , Prasad K , Sajines R , Schmid P and Levy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2042
- [6] Sakata Y et al 1998 *Chem. Lett.* **12** 1253
- [7] Choi W , Termin A and Hoffmann M R 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 13669
- [8] Bickley R I et al 1994 *J. Chem. Soc.* **90** 2257
- [9] Navio J A et al 1992 *J. Mater. Sci.* **27** 3036
- [10] Litter M I , Navio J A 1994 *J. Photochem Photobiol A* **84** 183
- [11] Shen Y W and Kang J Y 2001 *Acta Phys. Sin.* **51** 645 (in Chinese] 沈耀文、康俊勇 2001 物理学报 **51** 645]
- [12] Tan M Q , Tao X M and Xu X J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 3142 (in Chinese] 谭明秋、陶向明、徐小军 2003 物理学报 **52** 3142]
- [13] Hou Z F and Liu H Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 952 (in Chinese)
- [侯柱锋、刘慧英 2003 物理学报 **52** 952]
- [14] Lin Z S and Wang Z Z 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1145 (in Chinese)
- [林哲帅、王志忠 2001 物理学报 **50** 1145]
- [15] Argaman N and Makov G 2000 *Am. J. Phys.* **68** 69
- [16] Perdew J P , Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [17] Jiang H B and Gao L 2002 *Materials Chem. Phys.* **77** 878
- [18] Howard C J , Sabine T M and Dickson F 1991 *Acta Crystallogr. Sect. B : struct. Sci.* **47** 462
- [19] Asahi R , Taga Y , Mannstadt W and Freeman A J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 7459
- [20] Wang Y X , Wang C L and Zhong W L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 214 (in Chinese] 王渊旭、王春雷、钟维烈 2004 物理学报 **53** 214]
- [21] Liu R Z 1983 *Basics of Quantum Chemistry* (Beijing Science Press) p13 in Chinese] 刘若庄 1983 量子化学基础(北京:科学出版社)第 12 页]
- [22] Halperin B I and Lax M 1966 *Phys. Rev.* **148** 722—740

Anatase TiO_2 and red-shift introduced by doping with Fe : pseudopotential calculations and ultraviolet spectroscopy

Zhang Yong Tang Chao-Qun Dai Jun

(Department of Physics , Huazhong University of Science and Technology , Wuhan 430074 , China)

(Received 18 March 2004 ; revised manuscript received 2 June 2004)

Abstract

The crystal structure and electronic band structure of undoped and Fe-doped anatase TiO_2 have been investigated by using the plane-wave ultrasoft pseudopotential method in the generalized gradient approximation (GGA). The calculation shows that Fe-doping introduces a localized level and narrowing of band gap in TiO_2 . The t_{2g} state of the dopant plays a significant role in red-shift of spectrum. The previous prediction is confirmed by our experiment.

Keywords : density functional theory , TiO_2 , Fe-doped , red-shift

PACC : 7115M , 7115H , 7115A , 3320L