

# 锐钛矿 $\text{TiO}_2$ 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<sup>†</sup> 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  $\text{TiO}_2$  及 Fe 掺杂  $\text{TiO}_2$  的晶体结构和能带结构, 计算表明 Fe 掺杂导致  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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,  $\text{TiO}_2$ , Fe 掺杂, 红移

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

## 1. 引 言

近年来, 锐钛矿结构的  $\text{TiO}_2$  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<sup>[1-5]</sup>. 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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  的可见光响应, 研究人员进行了大量的  $\text{TiO}_2$  改性实验, 其中掺杂被认为是改进  $\text{TiO}_2$  活性的有效途径. Sakata 等研究了  $\text{TiO}_2$  中掺杂  $\text{Cu}^{2+}$  后对可见光的响应<sup>[6]</sup>; Choi 等进行了  $\text{TiO}_2$  掺杂 21 种金属离子的实验, 指出  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Os}^{3+}$ ,  $\text{Re}^{5+}$ ,  $\text{V}^{4+}$  和  $\text{Rh}^{3+}$  掺杂可以加强  $\text{TiO}_2$  的光吸收活性<sup>[7]</sup>; 文献 [8-10] 对  $\text{Fe}^{3+}$  进行了详细研究.

与金红石相  $\text{TiO}_2$  相比, 关于锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的理论工作很少被报道, 这可能是由于该晶形  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  的光催化活性, 但是, 有关这些杂质元素对  $\text{TiO}_2$  电子结构方面的影响

还未被澄清. 本文计算了  $\text{TiO}_2$  的几何及电子结构并采用超原胞模型计算了  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  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<sup>[11,12]</sup>, 例如侯柱锋等<sup>[13]</sup>计算了  $\text{CuSn}$  的 Li 嵌入性质, 林哲帅等<sup>[14]</sup>计算了  $\text{NaNO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  及其掺杂的有关特性, 基于密度泛函理论 (DFT)<sup>[15]</sup> 下的从头计算和超晶胞方法被应用. 正格矢锐钛矿  $\text{TiO}_2$  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.  $\text{TiO}_2$  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)<sup>[16]</sup>. 平面波截断能  $E_{\text{cut}}$  设为  $340\text{eV}$ .  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  的制备方法和  $\text{TiO}_2$  的制备方法基本相同, 不同的只是在  $\text{TiO}_2$  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  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>†</sup> E-mail: zqtang@public.wh.hb.cn

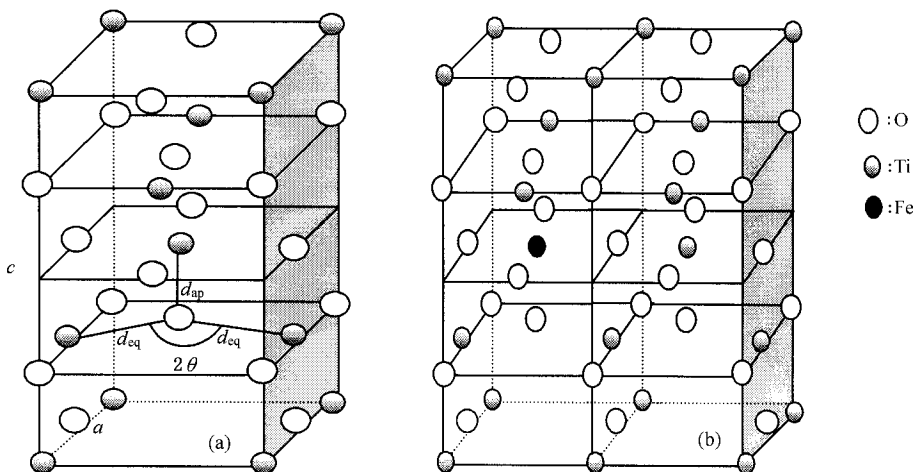


图 1 锐钛矿  $\text{TiO}_2$  模型示意图 (a)正格矢晶胞 (b)本文所用的超晶胞模型(一个 Ti 原子被 Fe 原子取代)

### 3. 结果和讨论

#### 3.1. 结构优化

锐钛矿  $\text{TiO}_2$  ( $I4_1/amd$ )属四方晶系,每个晶胞包含四个  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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  $1\text{mRy}/\text{a.u.}$  得到.锐钛矿  $\text{TiO}_2$  存在两种不同的 Ti-O 键长: $d_{\text{Ti-O}}^{\text{eq}}$  和  $d_{\text{Ti-O}}^{\text{ap}}$ ,两个短键之间的角度被命名为  $2\theta$  (如图 1 (a)).这些参量之间的几何关系可表示为

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

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

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  $\text{TiO}_2$  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. <sup>[18]</sup>	本工作	Others <sup>[19]</sup>
$a/10^{-1}\text{nm}$	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
$d_{\text{Ti-O}}^{\text{ap}}/10^{-1}\text{nm}$	1.978	1.970	1.948
$d_{\text{Ti-O}}^{\text{eq}}/10^{-1}\text{nm}$	1.934	1.947	1.893
$2\theta(^{\circ})$	156.16	155.7	152.1

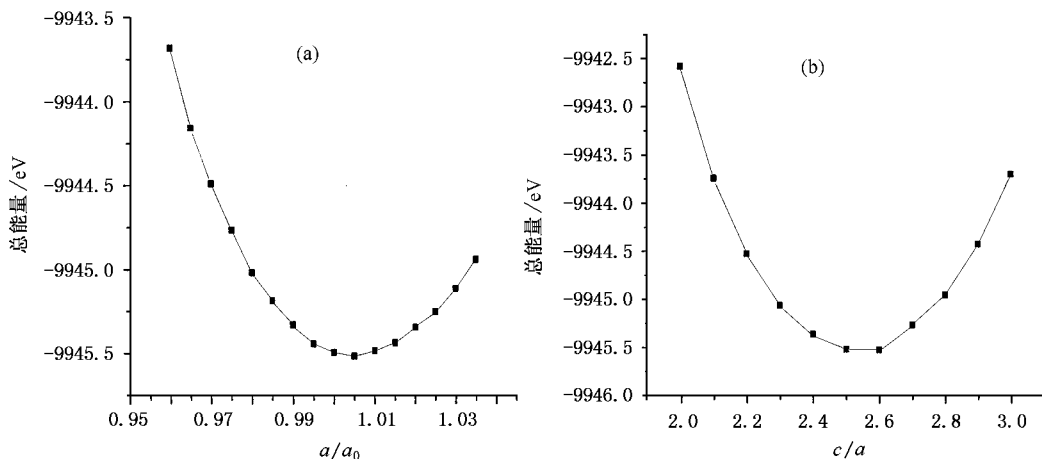


图 2 计算得到的  $\text{TiO}_2$  晶胞总能量与 (a)  $a/a_0$  (b)  $c/a$  的关系图

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  $\text{TiO}_2$  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<sup>[20]</sup>. 最小的带隙为从价带顶的  $M$  点到导带底  $\Gamma$  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  $(-0.044\text{eV})$  低 0.058eV, 所以也有的文献将锐钛矿  $\text{TiO}_2$  视为直接带隙半导体.

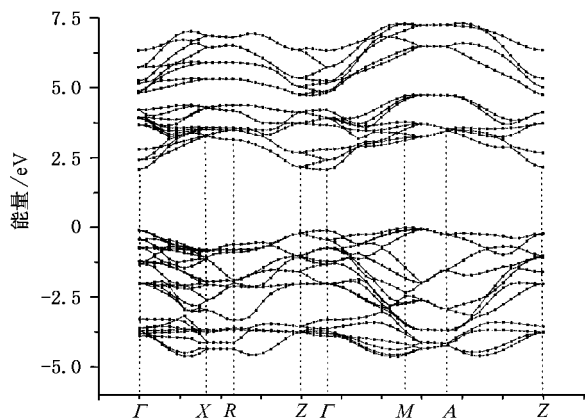


图 3 锐钛矿  $\text{TiO}_2$  能带结构图

由  $\text{TiO}_2$  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  $\text{Ti}^{4+}$  被六个  $\text{O}^{2-}$  包围, 构成  $\text{TiO}_6$  八面体, 根据晶体场理论<sup>[21]</sup>, 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  $\text{O}_p$  和 Ti  $e_g$  轨道构成)宽度为 2.67eV, 下部分导带(由  $\text{O}_p$  和 Ti  $t_{2g}$  态组成)宽度为 2.77eV.  $\text{TiO}_2$  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.

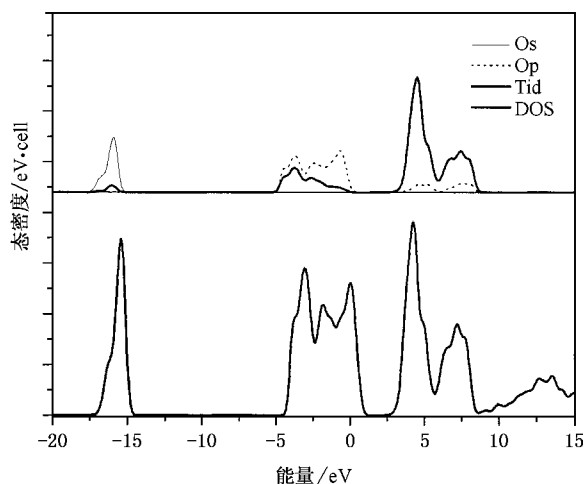


图 4  $\text{TiO}_2$  的总态密度和分态密度

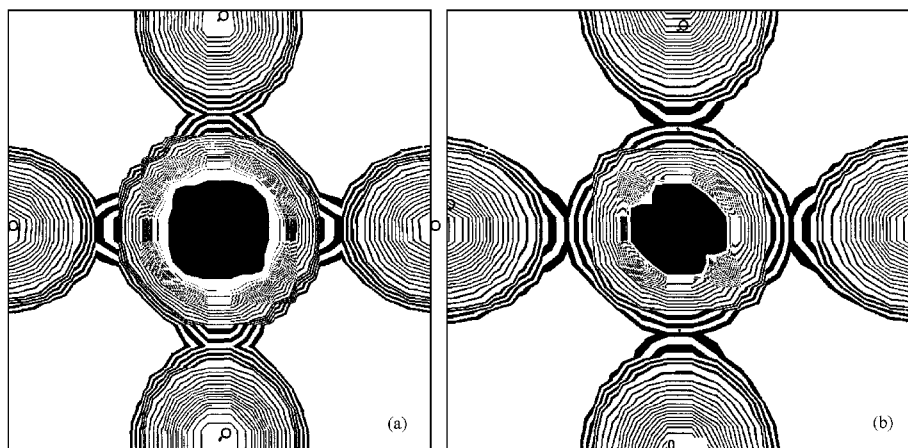


图 5 (a)  $\text{TiO}_2$  (b)  $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  (001) 面  $z=1/2$  的电子密度图(金属离子位于中心位置)

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,  $-5\sim 0\text{eV}$  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  $\text{TiO}_2$  态密度图可以看出, Fe 掺杂的  $\text{TiO}_2$  比纯  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度窄, 这将导致  $\text{TiO}_2$  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  $\pi$  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<sup>[22]</sup>, 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, 从而使得  $\text{TiO}_2$  的吸收带红移成为可能.

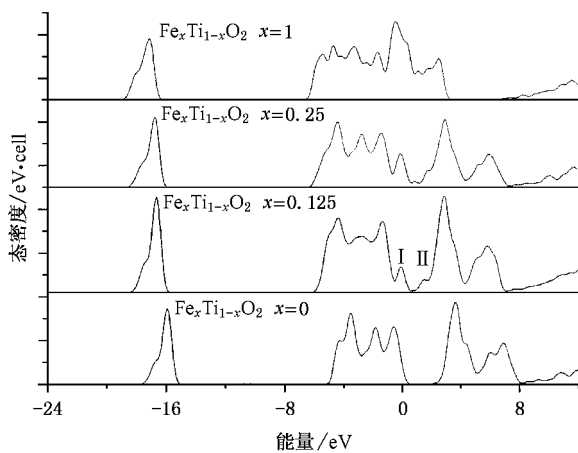


图 6 不同掺 Fe 比例的  $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  态密度图

为了观察 Fe 杂质带在禁带中的位置, 我们计算了  $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  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  $\text{TiO}_2$  及 Fe 掺杂  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度逐渐变窄.

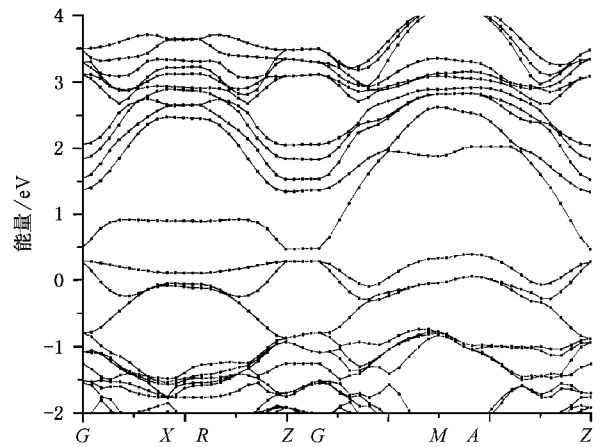


图 7  $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x=1/4$ ) 能带结构图

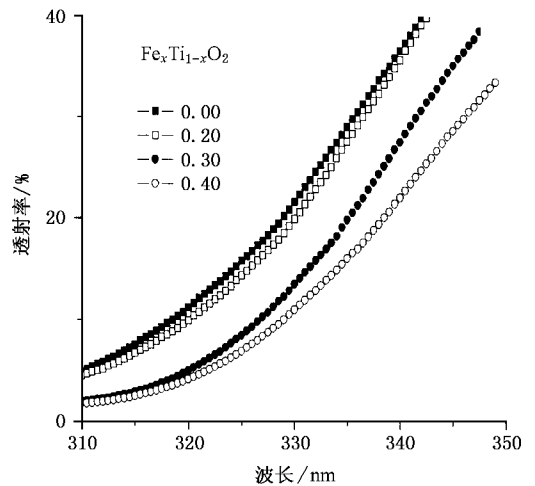


图 8  $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x=0, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 的紫外透射光谱实验图

## 4. 结 论

本文研究了锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的基态几何结构性质及 Fe 掺杂  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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 $\text{TiO}_2$ 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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$ . 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 ,  $\text{TiO}_2$  , Fe-doped , red-shift

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