

# 第一性原理研究 Eu/N 共掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的电子和光学性质\*

刘芳<sup>1)2)</sup> 姜振益<sup>1)†</sup>

1) (西北大学现代物理所, 西安 710069)

2) (山西大同大学, 物理与电子科学学院, 大同 037009)

(2013 年 2 月 26 日收到; 2013 年 7 月 4 日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法, 运用 Vasp 方法计算了 Eu, N 掺杂及 Eu/N 共掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的结构, 并分析了其电子及光学性质. 通过计算发现有一些 Eu 的 4f 态电子在 Eu 掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的体系的费米能级附近出现杂质能级, 并且 N 掺杂会使得锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度减小. 对于共掺杂体系而言, Eu/N 共掺杂的协同效应能导致锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的晶格畸变及禁带宽度减小. 与此同时, 计算得到的光吸收谱表明 Eu/N 混合掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 展现出了明显的光谱吸收边缘红移. 这些计算结果表明 Eu/N 共掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 具有优良的光催化活性.

**关键词:** TiO<sub>2</sub>, 共掺杂, 可见光催化剂, 密度泛函理论

**PACS:** 31.15.E-, 71.15.Mb, 71.20.-b

**DOI:** 10.7498/aps.62.193103

## 1 引言

自 1972 年 Fujishima 和 Honda 发现受紫外光照射的二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>) 半导体材料具有光催化现象以来, 以 TiO<sub>2</sub> 为代表的光催化材料得到了广泛的研究<sup>[1,2]</sup>. TiO<sub>2</sub> 作为一种宽禁带半导体材料, 本身具有良好的化学稳定性、低成本和无毒等特性, 因而被广泛的应用于污水处理、空气净化、自洁净、光催化分解水制氢以及太阳能电池等重要科技领域<sup>[3-5]</sup>. 然而, 由于 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度较大 (锐钛矿相为 3.2 eV<sup>[6]</sup>), 只有在紫外光 ( $\lambda < 400$  nm) 的激发下才能表现出催化活性, 而紫外光部分在太阳光中仅仅占 4%, 大部分的可见光得不到很好的吸收响应, 这将严重的限制了 TiO<sub>2</sub> 光催化剂在实际生活中的广泛应用. 因此, 通过改善 TiO<sub>2</sub> 光催化剂对可见光的吸收响应能力来提高它的光催化活性将成为该领域重要的研究目标.

近年来的研究表明: 使用不同的杂质元素共掺入 TiO<sub>2</sub> 可以减小禁带宽度, 从而增强 TiO<sub>2</sub> 的光催

化活性<sup>[7-14]</sup>. 如 Jia 等人在 N/S 共掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 体系中研究了带隙减小的微观机理和增强光催化活性的起因<sup>[8]</sup>. Li 等人报道了 C/H 共掺杂能使得 TiO<sub>2</sub> 的带隙明显的减小, 这导致了 C/H 共掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性要比 C 单掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的活性高<sup>[10]</sup>. Su 等人的研究表明: 用 N 和 Fe 共掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 能导致其禁带宽度减小, 从而提高了它在可见光照射条件下的光催化活性<sup>[11]</sup>. Lin 等人研究了 Y/N 共掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 体系, 发现 Y/N 共掺杂的协同效应增强了锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性<sup>[13]</sup>. 上述的研究结果均表明: 在锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 体系中, 拓展可见光吸收响应范围以致提高可见光光催化活性的最有效方式是采用不同的元素对该体系进行共掺杂.

2008 年, Xu 等人使用改良的溶胶-凝胶法成功的制备出 Eu/N 共掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 光催化剂<sup>[15]</sup>. 他们的实验结果表明, Eu/N 共掺入锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 能增强可见光的吸收响应, 并且大幅度提高了 TiO<sub>2</sub> 的可见光光催化活性. 然而, 在 Eu/N 共掺杂锐钛矿

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10647008, 50971099) 和高等学校博士学科点专项基金 (批准号: 20096101110017) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: jiangzy@nwu.edu.cn or jiang\_zhenyi@hotmail.com

TiO<sub>2</sub> 体系中, 掺杂体系的几何结构与电子结构对可见光吸收响应和光催化活性的影响机理还不够清楚. 因此, 在本文中我们采用密度泛函理论 (DFT) 系统地研究了 Eu, N 单掺杂及共掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 体系的缺陷形成能、电子结构以及光学性质, 从而深刻的揭示出增强可见光吸收和光催化活性的微观物理化学机理.

## 2 物理模型与计算方法

本文使用 VASP 程序<sup>[16,17]</sup> 进行了密度泛函理论计算, 并采用广义梯度近似 (GGA) 中的 PW91 方法来处理交换关联势<sup>[18]</sup>. 我们使用 2 × 2 × 1 (48 原子) 的超晶胞模拟了 Eu, N 单掺杂及共掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的性质, 如图 1 所示. 计算中使用平面波截断能为 500 eV, 使用 5 × 5 × 5 的 Monkhorst-pack<sup>[19]</sup> 特殊 *k* 点对布里渊区进行积分. 几何结构采用 Davidson 方案进行优化. 自洽精度设为每个原子能量收敛至 10<sup>-6</sup> eV, 原子受力不超过 0.1 eV/Å.

在计算中使用的价电子构型为 Ti(3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>), O(2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>), Eu(4f<sup>7</sup>6s<sup>2</sup>) 和 N (2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>). 我们考虑了各种可能的掺杂模型, 如对单掺杂系统: Eu 替位 Ti (Eu@Ti), Eu 替位 O (Eu@O), N 替位 Ti (N@Ti), N 替位 O (N@O), 对共掺杂系统: Eu 替位 Ti 或 O, N 替位 Ti 或 O, 即 Eu@Ti 和 N@Ti, Eu@O 和 N@O, Eu@Ti 和 N@O 以及 Eu@O 和 N@Ti. 计算获得纯锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的晶格常数为  $a = b = 3.776 \text{ \AA}$ , 和  $c = 9.411 \text{ \AA}$ , 我们通过比较发现和实验值 ( $a = b = 3.782 \text{ \AA}$ , 和  $c = 9.502 \text{ \AA}$ ) 符合得很好, 说明我们的计算方法是合理的, 计算结果是可靠的. 另外, 我们计算了 Eu 掺杂、N 掺杂及 Eu 和 N 共掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的晶格常数, 分别是  $a = b = 3.791 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.691 \text{ \AA}$ ;  $a = b = 3.763 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.406 \text{ \AA}$ ;  $a = b = 3.843 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.678 \text{ \AA}$ , 通过未掺杂和掺杂后晶格常数的对比发现, Eu, N 掺杂后的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 晶格发生畸变.

## 3 计算结果与分析

### 3.1 形成能计算

为了探讨掺杂体系的相对稳定性, 我们依据下面的数学方程对所有的掺杂体系计算了缺陷形成能 ( $E_f$ ),

$$E_f(X@Y) = E_{(X@Y)} - E_{(\text{pure})} - (\mu_X - \mu_Y), \quad (1a)$$

$$E_f(\text{Eu}@Y\&N@Y) = E_{(\text{Eu}@Y\&N@Y)} - E_{(\text{pure})} - (\mu_{\text{Eu}} + \mu_{\text{N}} - \mu_Y - \varpi Y), \quad (1b)$$

$(X = \text{Eu}, \text{N}; Y = \text{Ti}, \text{O}).$

上述数学方程式中的  $E_{(\text{pure})}$  表示纯锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 超晶胞体系的总能量;  $E_{f(\text{Eu}@Y\&N@Y)}$  和  $E_{(X@Y)}$  分别表示单掺杂和共掺杂体系的总能量;  $\mu$  是杂质元素的化学势. 对于 TiO<sub>2</sub>, O 和 Ti 的化学势满足数学关系式  $\mu_{\text{Ti}} + 2\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{TiO}_2}$ ,  $\mu_{\text{O}} \leq \mu_{\text{O}_2}/2$ , 及  $\mu_{\text{Ti}} \leq \mu_{\text{Ti}}^{\text{metal}}$ . 在富氧条件下, O 原子的化学势用 O<sub>2</sub> 分子的能量来确定, 而 Eu 和 N 原子的化学势分别用块体 Eu 和 N<sub>2</sub> 分子确定.

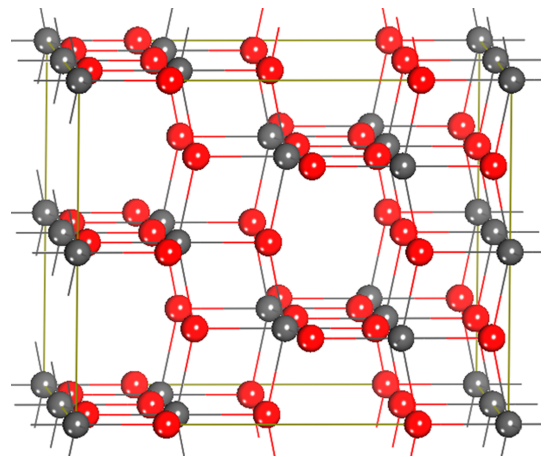


图 1 48 原子的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 超晶胞 (灰色的小球代表 Ti, 红色的小球代表 O)

一般来说, 形成能越小, 则表明杂质离子越容易掺入 TiO<sub>2</sub> 超晶胞. 我们在表 1 中列出了掺杂体系形成能的计算结果. 从表 1 中我们可以看出: 无论在富 Ti 条件, 还是富 O 条件, Eu@Ti 的形成能总是比 Eu@O 的形成能低, 这表明了在富 Ti 条件和富 O 条件下 Eu 原子最容易替位的是 Ti 而不是 O. 从物理化学的角度可知, Eu 元素和 Ti 元素都属于同类金属元素, 因而 Eu 应该替位 Ti 而不是 O, 部分结构如图 2(a) 所示. 对于 N 掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub>, 我们的计算结果表明: 在富 O 条件下 N@Ti 的形成能要比 N@O 的低, 可能是由于 N 和 Ti 原子之间在一定的化学环境中更容易发生离子交换所致, 部分结构如图 2(b) 所示. 对于 Eu 和 N 共掺杂的体系计算发现: 在富 Ti 条件和富 O 条件下, Eu@Ti 和 N@Ti 的形成能要比其余共掺杂模型的低. 而且 Eu@Ti 和 N@Ti 的形成能在富 O 条件下是负值, 说明 Eu 和 N 更容易掺如晶体中去. 这些结果表明了在富 Ti 条件和富 O 条件下, Eu 和 N 原子最容易替位的都是 Ti, 类似于 Eu 和 N 单掺杂中的情况, Eu 和 N 共掺

杂时可能会同时发生离子交换, Eu 和 Ti 是同类金属元素, 而 N 和 Ti 在一定的化学环境中也是容易交换的, 所以会出现 Eu 和 N 同时替位 Ti 原子的情况, 部分结构如图 2(c) 所示.

### 3.2 电子结构计算

我们对纯 TiO<sub>2</sub>, Eu 掺杂、N 掺杂及 Eu/N 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 计算了总态密度 (TDOS) 和部分态密度 (PDOS). 对于纯 TiO<sub>2</sub>, TDOS 和 PDOS 在图 3(a) 和图 3(a') 中被给出, 这表明了价带主要由 O 2p 态组成, 导带主要由 Ti 3d 态组成. 我们使用 DFT 计算的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度为 2.05 eV, 它比实验值小, 主要是由于交换关联泛函的缺陷所致. 我们的计算结果和 Yang 等人先前的计算结果一致 (带隙为 2.2 eV) [20]. 对 Eu 掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> (Eu@Ti), 在图 3(b) 和图 3(b') 中能够观察到 Eu 4f 态出现在禁带中, 而且与价带边缘的 O 2p 态相混合, 导致了 Eu 原子总电子数的增加. 这将使得禁带宽度变窄, 从而又会导致吸收光谱边缘发生红移现象. 对于 N 掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> (N@Ti), TDOS 和 PDOS 如图 3(c) 和图 3(c') 所示, 与纯锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 相比, 价带项大约上移 0.3 eV, 同时导带低大约下降 0.15 eV, 它们

将会导致该体系的禁带宽度变窄, 从而使得吸收光谱边缘向长波方向移动, 进而增强了锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性. 对于 Eu/N 共掺杂 TiO<sub>2</sub> (Eu@Ti 和 N@Ti) 体系, TDOS 和 PDOS 在图 3(d) 和 3(d') 中被表明, 从共掺杂体系的态密度图可以明显的看出: 价带项上移了约 0.21 eV, 同时导带低下移了约 0.41 eV, 这些结果将导致了该体系的禁带宽度变窄. 因此, 从价带被激发至导带的电子能量减小, 从而诱发了吸收光谱边缘发生红移现象, 最终导致了该体系的光催化活性大大增强.

表 1 掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的形成能计算

掺杂模型	形成能/eV		
	Ti-rich	O-rich	
单掺杂	Eu@Ti	-0.8335	-3.8715
	Eu@O	6.0660	7.5850
	N@Ti	7.4271	4.3891
	N@O	3.1685	5.0289
共掺杂	Eu@Ti 和 N@Ti	2.0113	-4.0647
	Eu@O 和 N@O	5.5486	8.5858
	Eu@Ti 和 N@O	2.6020	1.0831
	Eu@O 和 N@Ti	6.4544	4.9354

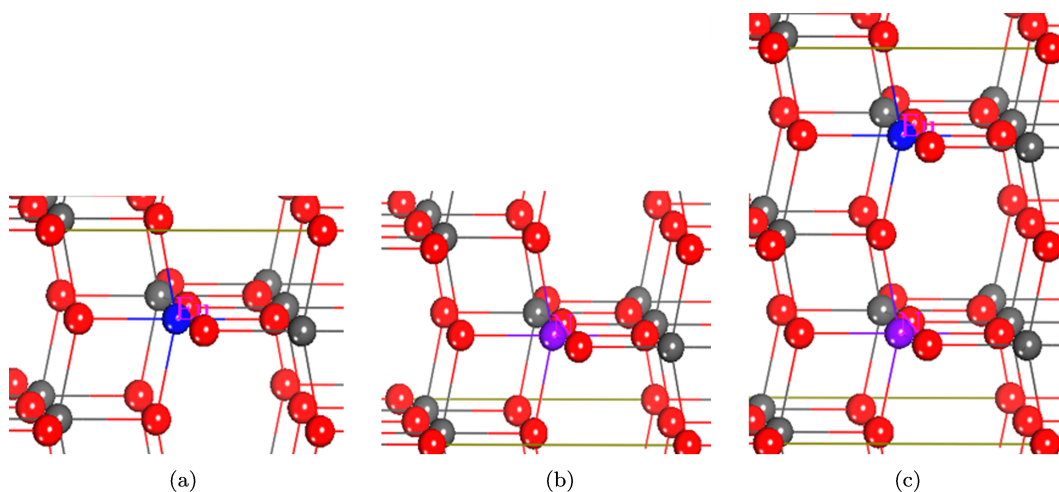


图 2 用 48 原子超晶胞优化后的部分结构 (蓝色小球代表 Eu 原子, 紫色小球代表 N 原子) (a) Eu 掺杂 (Eu@Ti); (b) N 掺杂 (N@Ti); (c) Eu/N 共掺杂 (Eu@Ti 和 N@Ti)

### 3.3 光学性质

基于前面计算得到的电子结构, 我们借助于复介电常数 ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) 计算了各种掺杂体系的吸收光谱, 如图 4 所示.

为了跟掺杂体系做对比, 我们在计算掺杂体

系光吸收谱的同时也计算了纯锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的光吸收谱. 很明显, 随着 N 掺入 TiO<sub>2</sub> 晶格, N 掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 体系的可见光吸收能力增强, 这可能是由于 N 2p 和 Ti 3d 态之间的相互作用导致了导带顶的下降所致. 然而, 对于 Eu 掺杂体系, 随着杂质 Eu 元素的掺入, 光吸收能力没有增强, 这可能是

由于光生电子和空穴的快速复合所致. 对于 Eu/N 共掺杂锐钛矿  $\text{TiO}_2$  体系, 很显然体系对可见光的吸收能力大幅度的增强, 从而必然导致 Eu/N 共

掺杂锐钛矿  $\text{TiO}_2$  体系具有很强的可见光光催化活性, 这可能是由于 Eu 和 N 杂质的协同效应所引起.

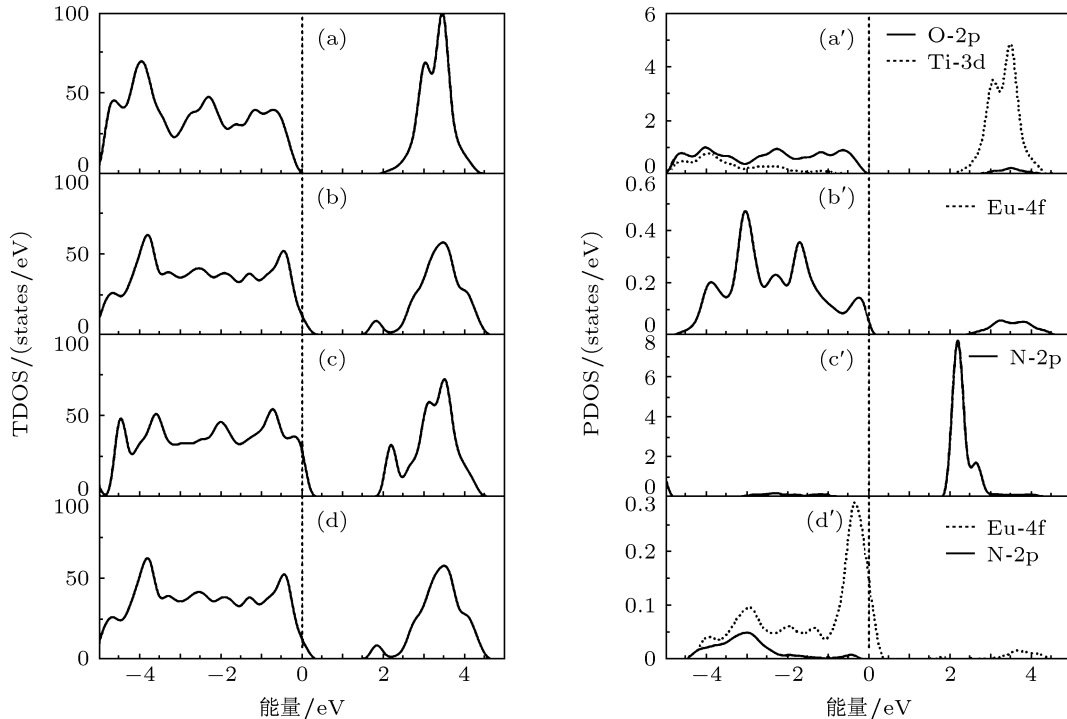


图3 计算的 TDOS 和 PDOS (a, a') 纯锐钛矿  $\text{TiO}_2$ ; (b, b') Eu 掺杂; (c, c') N 掺杂; (d, d') Eu/N 共掺杂 (以纯锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的价带顶作为参考能级)

### 4 结论

本文使用平面波赝势方法研究了 Eu 掺杂、N 掺杂和 Eu/N 共掺杂锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的形成能、电子结构及光学性质. 计算结果表明: Eu 掺杂体系中有一些 Eu 4f 的杂质态出现在禁带; N 掺杂体系中由于 O 2p 和 N 2p 态之间的相互耦合使得禁带宽度明显的减小; Eu/N 共掺杂的协同效应导致了  $\text{TiO}_2$  的晶格畸变、禁带宽度减小以及光生电子-空穴对易分离. 另外, 本文模拟的光学吸收谱表明了 Eu/N 共掺杂锐钛矿  $\text{TiO}_2$  出现了明显的光吸收边缘红移现象. 这些结果均表明 Eu/N 共掺杂的协同效应能很

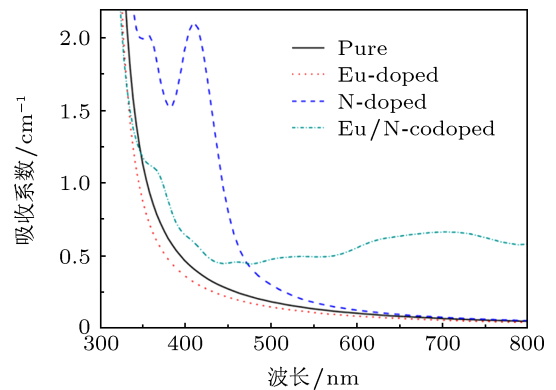


图4 纯锐钛矿  $\text{TiO}_2$  和掺杂体系的吸收光谱

好的增强  $\text{TiO}_2$  在可见光区域的光催化性能.

[1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37  
 [2] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y 2001 *Science* **293** 269  
 [3] Hoffmann M R, Matrin S T, Wonyong C, Bahnemann D W 1995 *Chem. Rev.* **95** 69  
 [4] Jing L Q, Sun X J, Shang J 2003 *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* **79** 133  
 [5] Byrne J A, Eggins B R, Brown N M D 1998 *Appl. Catal. B* **17** 25  
 [6] Tang H, Lévy F, Berger H, Schmid P E 1995 *Phys. Rev. B* **52** 7771  
 [7] Zhao D, Huang X, Tian B, Zhou S, Li Y, Du Z 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 162107  
 [8] Jia L, Wu C, Li Y, Han S, Li Z, Chi B, Pu J, Jian L 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 211903  
 [9] Tan K, Zhang H, Xie C, Zheng H, Gu Y, Zhang W F 2010 *Catal. Commun.* **11** 331

- [10] Li N, Yao K L, Li L, Sun Z Y, Gao G Y, Zhu L 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 073513
- [11] Su Y, Xiao Y, Li Y, Du Y, Zhang Y 2011 *Mater. Chem. Phys.* **126** 761
- [12] Nakhate G G, Nikam V S, Kanade K G, Arbuji S, Kale B B, Baeg J O 2010 *Mater. Chem. Phys.* **124** 976
- [13] Lin Y M, Jiang Z Y, Hu X Y, Zhang X D, Fan J, Miao H, Shang Y B 2012 *Chin. Phys. B* **21** 033103
- [14] Long R, English N J 2012 *New J. Phys.* **14** 053007
- [15] Xu J J, Ao Y H, Fu D, Yuan C W 2008 *J. Colloid Interf. Sci.* **328** 447
- [16] Kresse G, Hafner J 1994 *J. Phys. Rev. B* **47** 558
- [17] Kresse G, Furthmüller J 1996 *J. Phys. Rev. B* **54** 11169
- [18] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [19] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [20] Yang K, Dai Y, Huang B 2008 *Chem. Phys. Lett.* **456** 71

# First-principles study on the electronic and optical properties of the (Eu,N)-codoped anatase TiO<sub>2</sub> photocatalyst\*

Liu Fang<sup>1)2)</sup> Jiang Zhen-Yi<sup>1)†</sup>

1) (Institute of Modern Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China)

2) (Department of Physics and Electronics, Shanxi Datong University, Datong 037009, China)

(Received 26 February 2013; revised manuscript received 4 July 2013)

## Abstract

We have calculated the electronic and optical properties of Eu-doped, N-doped, and (Eu,N)-codoped TiO<sub>2</sub> using plane-wave pseudopotential method based on the density functional theory. The calculated results show that there are impurity levels of Eu 4f appearing in the band gap of Eu-doped system, and N-doped system can lead to narrowing of the band gap. Moreover, the synergistic effect of the Eu and N codoped TiO<sub>2</sub> leads to the lattice distortion and band gap narrowing. Optical absorption curves indicate that the (Eu,N)-codoped system exhibits a significant red-shift of absorption edge, which enhances the visible-light photocatalytic activity.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>, codoping, visible-light photocatalyst, density functional theory

**PACS:** 31.15.E-, 71.15.Mb, 71.20.-b

**DOI:** 10.7498/aps.62.193103

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10647008, 50971099), the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education, China (Grant No. 20096101110017).

† Corresponding author. E-mail: jiangzy@nwu.edu.cn or jiang\_zhenyi@hotmail.com