

N-F 共掺杂锐钛矿二氧化钛 (101) 面纳米管的第一性原理研究

朱学文 徐利春 刘瑞萍 杨致 李秀燕

N-F co-doped in titanium dioxide nanotube of the anatase (101) surface: a first-principles study

Zhu Xue-Wen Xu Li-Chun Liu Rui-Ping Yang Zhi Li Xiu-Yan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 147103 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.147103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I14>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

GGA+U 的方法研究 Ag 掺杂浓度对 ZnO 带隙和吸收光谱的影响

GGA+U study on the effects of Ag doping on the electronic structures and absorption spectra of ZnO

物理学报.2015, 64(15): 157101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.157101>

金和银的晶格反演势的构建及应用

Application and foundation on inversion lattice potential of gold and silver

物理学报.2015, 64(14): 147101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147101>

BiTiO₃ 电子结构及光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic and optical properties of BiTiO₃

物理学报.2015, 64(14): 147102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147102>

二氧化铀电子结构和弹性性质的第一性原理研究

Study on the electronic structure and elastic constants of uranium dioxide by first principles

物理学报.2015, 64(9): 097101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097101>

Li 掺杂少层 MoS₂ 的电荷分布及与石墨和氮化硼片的比较

Charge distribution of Li-doped few-layer MoS₂ and comparison to graphene and BN

物理学报.2015, 64(8): 087102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087102>

N-F 共掺杂锐钛矿二氧化钛(101)面纳米管的第一性原理研究*

朱学文 徐利春 刘瑞萍[†] 杨致 李秀燕

(太原理工大学物理与光电工程学院, 太原 030024)

(2015年1月24日收到; 2015年3月3日收到修改稿)

共掺杂是提高二氧化钛纳米管可见光催化性能的一种有效方式. 采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了N单掺杂、F单掺杂及N-F共掺杂二氧化钛纳米管的原子结构、电子性质和光学性质. 计算结果表明, 相比N单掺杂和F单掺杂, N-F共掺杂二氧化钛纳米管的形成能更低, 掺杂后的体系热力学稳定性更好. 此外, 相比未掺杂时的带隙, N-F共掺杂后体系的带隙变化最多, 减少了0.557 eV, 而这主要源于价带顶附近的杂质能级的贡献. 此外, 通过分析掺杂后的光催化活性发现, N-F共掺杂时纳米管的还原性和氧化性都有所降低, 但并没有丧失活性, 并且光吸收谱表明, 共掺杂体系的红移现象最为明显. 因此, N-F共掺杂可有效提高二氧化钛纳米管可见光的光催化性能.

关键词: 二氧化钛纳米管, 掺杂, 电子结构, 光学性质

PACS: 71.15.Mb, 78.67.Ch, 73.20.At

DOI: 10.7498/aps.64.147103

1 引言

二氧化钛(TiO_2)是一种重要的半导体材料, 其具有无毒、氧化力强、光催化活性高和化学稳定性好等优点, 因而被广泛应用于环境保护、能源利用、光解水制氢和有机物污染降解等领域^[1]. 自1972年日本科学家Fujishima和Honda发现了 TiO_2 的光解水能力后, 研究者们对 TiO_2 的光催化性能调控做了大量的研究^[2]. 目前, 由于 TiO_2 带隙较宽且光生电子-空穴对极易复合, 因而在 TiO_2 的光催化性能上不能够充分利用太阳光中占较大比例的可见光部分. 为改善这方面的缺陷, 人们通过掺杂^[3-7]、改变负载^[8,9]、半导体复合^[10]以及有机材料光敏化等^[11,12]方法来减小 TiO_2 的带隙、提高其可见光催化性能. 其中, 对 TiO_2 进行掺杂改性是最为有效和常用的方法之一. Li等采用周期性密度泛函理论研究了N-Fe共掺杂^[11]及N-Cu表面沉积共掺杂^[12]锐钛矿(101)面的光催化活性, 研究表

明共掺杂的体系都降低了 TiO_2 的禁带宽度, 并提高了体系的光催化活性.

考虑到 TiO_2 体结构在比表面积、电子传输等方面不及其低维结构, 目前研究 TiO_2 的热点多转向一维纳米结构: 纳米管、纳米片^[13]和纳米棒^[14]. 其中, 内部中空的纳米管由于具有更大的比表面积而受到人们的青睐^[15]. Hoyer等^[16]在1996年利用氧化铝特有的多空洞特性, 通过电化学沉积的方法首次制备了内直径为70—100 nm、管壁厚度为30—50 nm的 TiO_2 纳米管阵列. 与体材 TiO_2 相比, TiO_2 纳米管(T-NT)具有更大的比表面积、高的表面体积比率、较强的吸附能力、光吸收能力以及高效的电子传输能力^[17]. 刘昊等^[18]用紧束缚密度泛函理论(DFTB)计算了锐钛矿(101)面卷曲成单壁纳米管 $[(m, 0), (0, n), (m, n)]$ 的带隙随直径变化的规律, 研究发现, (6, 0)管在不同管径的纳米管中具有最小的带隙(2.55 eV). 由于其相较于 TiO_2 体材料具有更小的带隙值, 因此该纳米管在

* 国家自然科学基金(批准号: 51401142)和山西省自然科学基金(批准号: 2012011021-3)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: liuruiping@tyut.edu.cn

可见光利用方面显然更具优势, 从而可进一步采用掺杂等手段改善纳米管的光、电及催化性质. 董华青等^[19]用密度泛函理论(DFT)计算了钒(V)、铬(Cr)、钯(Pd)、铂(Pt)、金(Au)元素掺杂(6, 6) TiO₂ 纳米管阵列, 发现掺杂后纳米管的带隙有所减小但不明显. Park等^[20]制备的C掺杂的TiO₂ 纳米管在可见光下产生的光电流比掺杂前高出了20倍, 使材料的光解水能力得到加强. Yuan等^[21]制备了N取代掺杂的TiO₂ 纳米管, 实验结果表明, 掺杂后体系提高了光电流的产生和光催化降解有机物污染(甲基橙)的能力. 综上所述, 掺杂有益于提高TiO₂ 纳米管对可见光的利用率及光解水能力.

近来, 关于双元素共掺杂TiO₂ 的研究较多^[22,23]. 研究表明, 共掺杂元素间的协同作用可显著提高TiO₂ 的光吸收和光催化性能. Li和Shang^[24]利用氟化物溶液及阳极氧化钛片并在N环境中煅烧纳米管制备了N-F共掺杂的TiO₂ 纳米管, 从而光的吸收从紫外光区红移到了可见光区, 并提高了TiO₂ 纳米管在可见光下对亚甲基蓝的氧化能力. 其中, 纳米管中双元素共掺杂的协同改性机理目前并不清楚, 理论上缺乏系统全面的研究. 此外, 陈琦丽和唐超群^[25]对比DFT和DFT+*U* (Hubbard 系数) 方法的结果发现, N-F共掺杂前后锐钛矿(101)表面带隙变化相对值相差很小. 因此, 本文应用密度泛函理论研究了N-F共掺杂的锐钛矿(101)面(6, 0)纳米管的形成能、电子结构、bader电荷以及光学性质, 分析了杂质能级的位置及共掺杂对光催化性质的影响. 计算结果表明, 共掺杂纳米管带隙减小, 并在禁带中出现杂质能级, 提高了纳米管对可见光的吸收能力和光分解水的能力.

2 计算方法与结构构造

2.1 计算方法

计算使用基于密度泛函理论的Vienna ab-initio simulation package (VASP) 程序包^[26]; 采用广义梯度近似(GGA)下的Perdew-Burke-Ernzerhof^[27] 交换关联泛函和投影缀加平面波方法^[28]. 平面波截断能为400 eV, 自洽能量收敛标准为10⁻⁵ eV, 结构优化力的收敛标准为-0.01 eV/Å. 布里渊区积分的*k*点取样采用Monkhorst-Pack自动生成方法, *k*点取1 × 1 × 7^[29]和1 × 1 × 1, 分别计算了TiO₂ 纳米管与气体分子的结构优化.

2.2 模型构建

对TiO₂ 锐钛矿相沿着(101)面切割得到纳米片, (101)面结构单元即图1(a), 其中, \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 为单位向量; $\mathbf{k} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ (n, m 都为整数) 即为纳米管卷曲方向, 分别沿着[010]方向卷曲则构成($n, 0$)和($0, m$)两种TiO₂ 纳米管. 计算表明, ($n, 0$) 纳米管为直接带隙, ($0, m$) 为间接带隙, 这与已有计算结果相一致^[30], 其中, 在($n, 0$)与($0, m$) 纳米管直径相同的情况下, ($n, 0$) 纳米管的带隙要相对小些. 考虑到直接带隙有利于光学吸收过程, 因此本文选择了(6, 0) 纳米管作为研究对象. 纳米管被放在23 × 23 × *c* Å 的立方晶胞中, 纳米管长*c* 经过测试为10.48 Å. 图1(b)表示结构优化后的TiO₂ 纳米管侧视图和截面图. 其中, 在纳米管中存在两种形式的氧(O)原子, 即二配位氧(O_{2C}) 和三配位氧(O_{3C}), 而图1(c)中O_{2C}, O_{3C} 则为研究的替代掺杂位置.

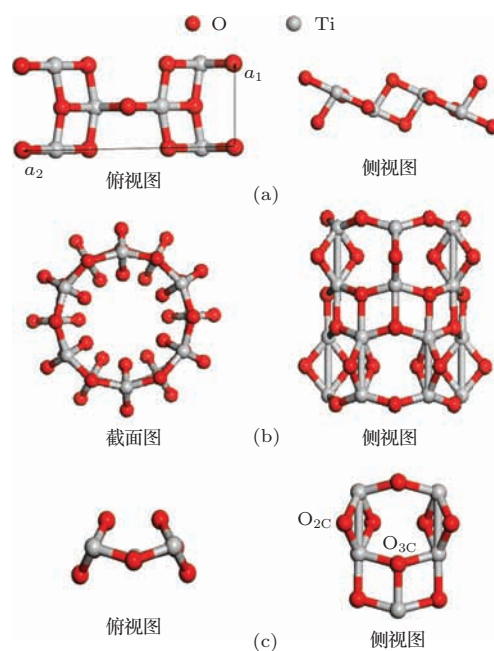


图1 (网刊彩色) 锐钛矿相(101)面TiO₂ 纳米管(6, 0) 管的结构示意图 (a) TiO₂ 锐钛矿相(101)面单元晶胞的俯视图和侧视图, 其中, \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 为单位向量; (b) 优化后的(6, 0)管的侧视图和截面图; (c) 纳米管单元胞侧视图和俯视图

Fig. 1. (color online) The structures of the titanium dioxide nanotube on anatase (101) surface for (6, 0): (a) the top view and the side view of the unit cell for the (101) surface in TiO₂ with anatase, in which \mathbf{a}_1 and \mathbf{a}_2 are the unit vectors; (b) the top view and side view for the optimized nanotube with (6, 0); (c) the top view and side view of the unit cell of nanotube.

3 结果与讨论

3.1 结构分析

首先, 分别对 N, F 取代 TiO₂ 纳米管内部 O_{2C}, O_{3C} 两种可能位置的晶体结构进行了优化, 并且为了比较杂质元素取代掺杂 TiO₂ 纳米管的难易程度, 计算了杂质形成能. 其中, 单掺杂和共掺杂的形成能 E_{form} 分别定义为

$$E_{\text{form}} = E_{N(F)\text{-TNT}} - (E_{\text{TNT}} + \mu_{N(F)} - \mu_{\text{O}}), \quad (1)$$

$$E_{\text{form}} = E_{N, F\text{-TNT}} - (E_{\text{TNT}} + \mu_{\text{N}} + \mu_{\text{F}} - 2\mu_{\text{O}}), \quad (2)$$

其中 $E_{N(F)\text{-TNT}}$ 表示 N 或 F 掺杂 TiO₂ 纳米管后的能量; $E_{N, F\text{-TNT}}$ 是 N-F 共掺杂后 TiO₂ 纳米管后的总能量; E_{TNT} 是未掺杂的 TiO₂ 纳米管的能量; $\mu_{N(F)}$, μ_{N} , μ_{F} , μ_{O} 分别表示 N 或 F 元素、N 元素、F 元素和 O 元素的化学势. 在富氧环境中 O 的化学势 $\mu_{\text{O}} = \frac{1}{2}\mu(\text{O}_2)$, 在富钛环境中 O 的化学势根据 $2\mu_{\text{O}} + \mu_{\text{Ti}} = \mu(\text{TiO}_2)$ 得到, 而 Ti 原子的化学势即为 Ti 金属中单个 Ti 原子的能量. N, F 原子的化学势取自 N₂ 和 F₂ 气体分子能量的一半. 此种方法已应用于卤族元素掺杂 TiO₂ [31]、过渡金属掺杂 TiO₂ 纳米管等体系 [32]. 形成能值为正说明掺杂取代过程中要吸收一定的能量, 为负则要放出一定的能量, 该值越低越容易掺杂, 掺杂体系越稳定.

表 1 给出了掺杂 TiO₂ 纳米管在富钛和富氧两种环境中的形成能. 发现在富 Ti 环境中 N, F 单掺杂和 N-F 共掺杂 TiO₂ 的形成能均比富 O 环境下的形成能低很多. 由于在取代掺杂过程中形成能越小越容易形成, 所以在富 Ti 环境中更容易制备掺杂的 TiO₂ 纳米管. 考虑到 N, F 元素和 O 元素的化学特性更为接近, 所以 N 和 F 元素更容易在富 Ti 的环境下取代 O 元素. 进一步考虑可能的取代位置, 在富 Ti 环境中 N 取代掺杂 O_{2C} 和 O_{3C} 位置的形成能均大于零, 取代掺杂过程中这两个位置更趋向 O_{3C}; F 取代掺杂两种 O 位置的形成能也均大于零, F 更容易取代 O_{3C}. 因而, N 或 F 单掺杂 TiO₂ 较难形成. 得益于 N 和 F 的相互作用, N-F 共掺杂 TiO₂ 纳米管的三种可能取代位置对应的形成能均小于零, N, F 同时取代 O_{3C} 的形成能比 O_{2C} 低 0.550 eV, 比分别取代 O_{2C} 和 O_{3C} 低 0.030 eV; 同时, 由于 N, F

分别取代 O_{3C} 和 O_{2C} 位置时, 结构处于不稳定状态, 因而 N, F 共同取代 O_{3C} 位置时掺杂二氧化钛纳米管更容易形成. 因此, 本文主要讨论了在富 Ti 环境中, N 单掺取代 O_{3C}, F 单掺取代 O_{3C} 以及 N, F 共掺分别取代 O_{3C} 后纳米管的性质. 图 2 是 N 单掺取代 O_{3C}, F 单掺取代 O_{3C} 以及 N, F 共掺分别取代 O_{3C} 后 TiO₂ 纳米管优化后的结构示意图. 从图 2 中可以看出, 掺杂后的纳米管未发生了较大的畸变, 仍然保持原有的单层锐钛矿结构的特征. 其中, N 原子的取代掺杂对纳米管的区域结构影响并不明显, F 原子的掺杂会使 F 与 Ti 原子间的距离变大, 而 N, F 共掺杂时 F 与 Ti 之间的距离会变得更加.

表 1 N, F, N-F 掺杂 TiO₂ 纳米管的形成能和带隙, X@TiO₂ 表示 X 元素取代掺杂 TiO₂

Table 1. The formation energy and the band gap of the systems with N, F and N-F doped in TiO₂ nanotube, and X@TiO₂ means that X is doped in TiO₂ and replaces the element O in TiO₂.

	取代掺杂位置	形成能/eV		带隙/eV
		富 Ti	富 O	
TiO ₂	—	—	—	2.396
N@TiO ₂	N@O _{2C}	1.278	5.903	2.259
	N@O _{3C}	1.226	5.851	2.035
F@TiO ₂	F@O _{2C}	2.447	7.072	2.374
	F@O _{3C}	2.053	6.678	2.362
N-F@TiO ₂	N@O _{2C} , F@O _{2C}	-4.667	4.583	1.577
	N@O _{2C} , F@O _{3C}	-5.187	4.063	1.580
	N@O _{3C} , F@O _{3C}	-5.217	4.093	1.839

3.2 电子结构的性质

为了研究掺杂对 TiO₂ 纳米管电子结构的影响, 本文计算了 N, F 单掺杂和 N-F 共掺杂情况下的态密度和能带结构. 结果表明, F 单掺杂时纳米管带隙减少 0.034 eV, 对体系带隙影响不大. 因此, 本文研究了 N 单掺和 N-F 共掺杂时的能带结构, 其中, 图 3 (a)—图 3 (c) 分别为未掺杂、N 掺杂、N-F 共掺杂后的纳米管能带图. 由图可以清楚地看出, 未掺杂的 TiO₂ 纳米管为直接带隙半导体, 带隙为 2.396 eV, 该值低于实验值 3.130 eV [33], 这是由于 GGA 下的 DFT 计算方法会低估能隙的大小 [10]. 掺 N 后, 纳米管仍然是直接带隙半导体, 带隙值为

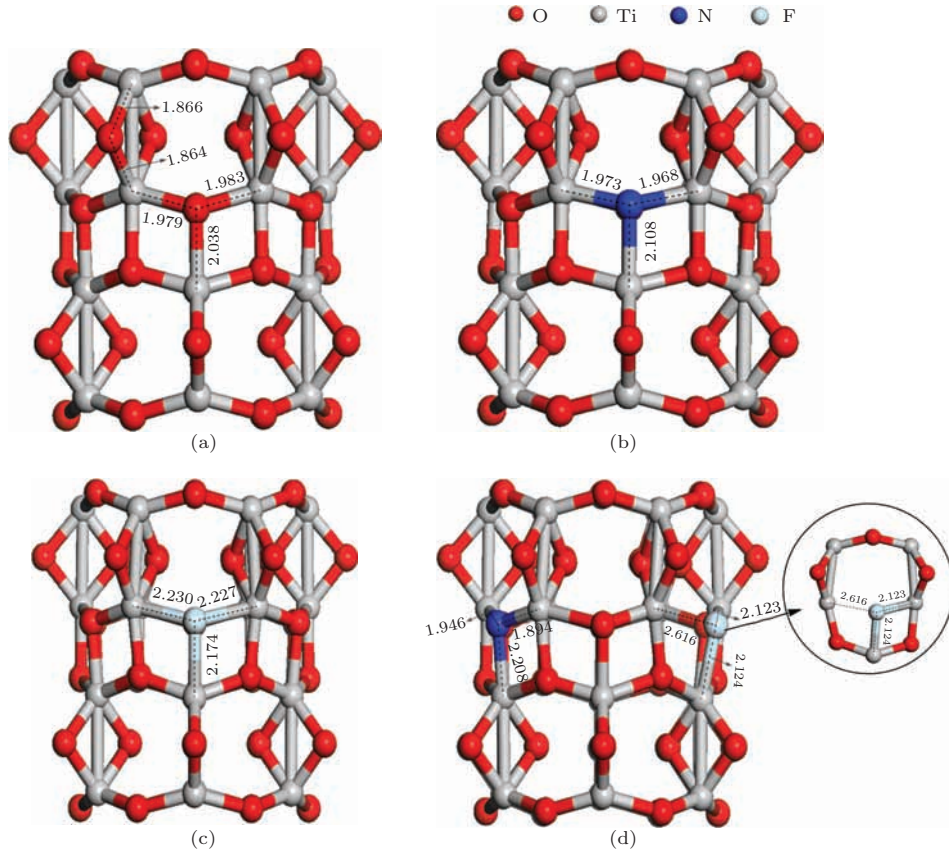


图2 (网刊彩色) TiO₂ 纳米管优化后的结构示意图 (a) 未掺杂; (b) N 取代掺杂 O_{3C}; (c) F 取代掺杂 O_{3C}; (d) N-F 共同取代掺杂 O_{3C}; 图中数值为原子间的距离, 单位为 Å

Fig. 2. (color online) The structures of the optimized TiO₂ nanotube: (a) undoped; (b) N is doped and replaces O_{3C}; (c) F is doped and replaces O_{3C}; (d) both the N and F are doped and replace O_{3C}, respectively, in which the values are the bond distance between the atoms with the unit of Å.

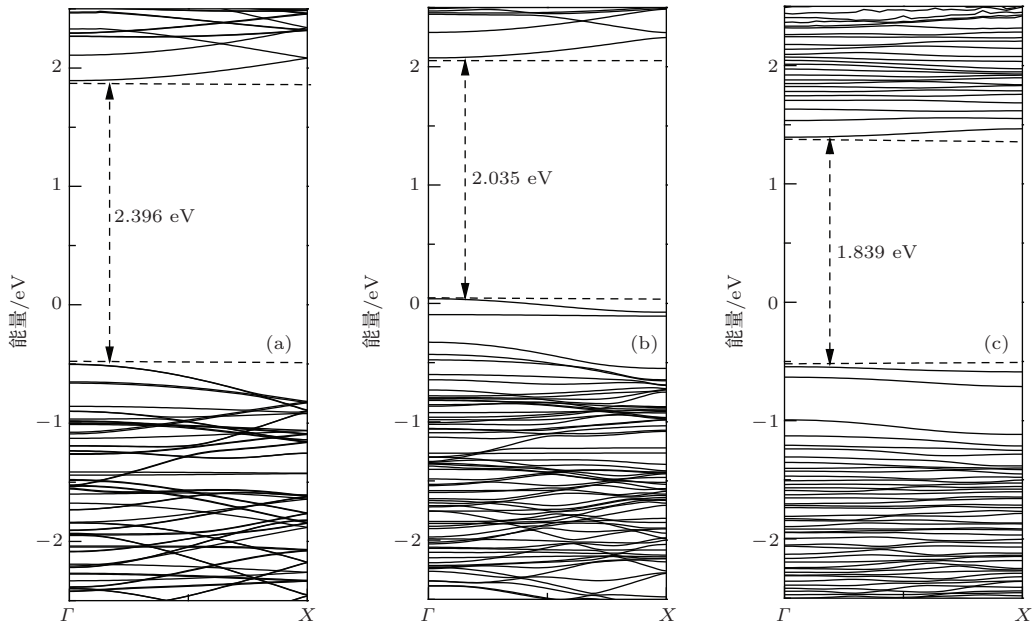


图3 能带结构图 (a) TiO₂; (b) N@TiO₂; (c) N-F@TiO₂, 能量0点是费米能级; 其中 X@TiO₂ 表示元素取代 TiO₂ 纳米管中 O_{3C} 位置

Fig. 3. The structures of the band energies: (a) the un-doped TiO₂; (b) N@TiO₂; (c) N-F@TiO₂ in which 0 is the Fermi energy and X@TiO₂ means that the element is doped in nanotube and replaces the element O_{3C}.

2.259 eV, 相较于未掺杂纳米管, 带隙减小了 0.137 eV, 并且价带顶出现了局域的杂质能级, 该能级的出现使电子带间跃迁所需的能量降低, 可促进对可见光波段的光子吸收. 对于 N-F 共掺杂体系, 纳米管同样保持了能带的直接带隙特征, 带隙值为 1.839 eV, 相较于未掺杂纳米管, 带隙减小了 0.557 eV. 从带隙值上判断, 该体系能够吸收的光子波长最长达 785 nm, 覆盖了绝大部分可见光波段, 而这将极大地提升 TiO_2 纳米管对可见光的吸收率.

为了说明掺杂后带隙的减少对 TiO_2 纳米管光解水能力的影响, 我们进一步分析了不同体系的价带和导带与标准氢电极电位的相对位置. 从能带图可以发现, 掺杂前体系的带隙为 2.396 eV, 单掺杂 N 后导带底几乎不变, 但在价带顶出现了 N 的杂质能级, 带隙变为 2.035 eV, 减小了 0.361 eV; 而 N-F 共掺杂的体系则在价带顶和导带底都出现了杂质能级, 带隙变为 1.839 eV, 减小了 0.557 eV. 并且由图 3(c) 可知, 与掺杂前相比, 掺杂体系的价带顶杂质能级上升了 0.449 eV, 导带底下降了 0.108 eV. 根据 TiO_2 光解水的原理, 导带底应该位于氢的还原势之上, 而价带顶应该位于水的氧化势之下. 虽然 DFT 对带隙会低估, 但此前对 TiO_2 的相关研究表明, 掺杂体系带隙的理论计算值与实验带隙值的变化量接近一致 [34–36], 杂质能级与价带顶或导带底间的相对位置较为准确 [31,35]. TiO_2 纳米管的价带顶根据其真空能级的位置确定, 导带底则根据实验带隙数据修正获得. 掺杂体系的导带底和价带顶通过相对位置标定. 图 4 给出了 TiO_2 纳米管价带顶和导带底与标准氢电极电位的相对位置 [37]. 由图 4 可知, TiO_2 纳米管的还原性要强于体材结构; N 掺杂后体系的导带底高于纳米管, 对水的还原性增强, 但是带隙减小不明显, 对可见光的吸收能力稍弱; F 掺杂后纳米管表现为还原性降低, 氧化性变强; N-F 共掺杂后体系的导带底稍有下降, 对水的还原性降低, 但影响不大; 掺杂体系价带顶明显提高, 其氧化能力有所降低, 但 TiO_2 纳米管对可见光的吸收能力随之增加. 因此, 掺杂后 TiO_2 纳米管在提高可见光吸收率的同时, 对光解水的氧化还原能力会减弱但并不会丢失.

为了更好地说明各元素在体系中的作用, 本文分析了它们的态密度, 如图 5 所示. 由图 5(a)—图 5(d) 可以看出, N 掺杂后总态密度的价带顶明显提高; F 掺杂后对体系带隙影响不大; 而 N-F 共

掺杂的带隙明显减小, 并且价带顶出现了态密度尖峰. 由图 5(e) 的分态密度可以看到, TiO_2 纳米管的价带主要是由 O-2p 轨道提供, 并带有少量的 Ti-3d 轨道; 导带主要由 Ti-3d 轨道提供, 带有少量的 O-2p 轨道. 从图 3(f)—图 3(g) 可以看出, 单独掺入 N 和 F 后带隙都有所减小, 掺杂 N 原子后的体系在价带顶附近出现了一个明显的波峰; 掺杂 F 原子后, 导带底移动到了费米能级以下, 改变了纳米管的电子填充水平, F-2p 轨道电子位于价带底, 与 O-2p 轨道关联作用较小, 对 TiO_2 光吸收边带影响不大. 对于图 5(h) 中 N-F 共掺杂的分态密度图可以看出, 在价带顶 O-2p, N-2p 和 Ti-3d 同时出现了明显的波峰, 因此共掺杂的体系 O, N, Ti 共同提供杂质能级, 而 F-2p 的波峰仍然存在于价带底. 而与未掺杂的体系相比, N-F 共掺杂使价带顶有所降低, 导带底明显降低, 这使纳米管的带隙大幅度减小, 有利于材料对可见光的吸收和利用.

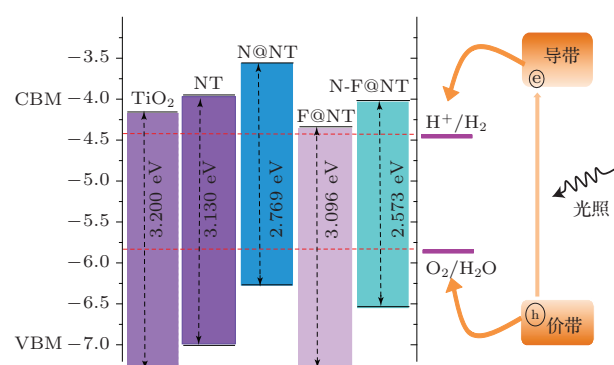


图 4 (网刊彩色) 二氧化钛体、二氧化钛纳米管未掺杂、N 掺杂、F 掺杂、N-F 共掺杂的价带顶 (VBM) 与导带底 (CBM) 的位置, 其中 $X@TiO_2$ 表示元素取代 TiO_2 纳米管中 O_{3C} 位置

Fig. 4. (color online) The positions of the valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM) of the undoped TiO_2 , N doped, F doped as well as N-F co-doped, in which $X@TiO_2$ means that the element is doped in nanotube and replaces the element O_{3C} .

由于掺杂体系费米能级的移动意味着取代原子与 TiO_2 纳米管之间发生了电荷转移, 因此, 本文分析了原子间的电子得失 (表 2) 及体系的差分电荷密度. 如图 6 所示, 当有新的原子引入体系后, 体系中电子分布会重新排布, 并且在掺杂位置附近原子间发生了明显的电荷转移. 当 N-F 共掺杂时与未掺杂比较发现, N 原子与 F 原子得到电子的能力都比 O_{3C} 弱. 表 2 给出了取代掺杂附近各原子的电

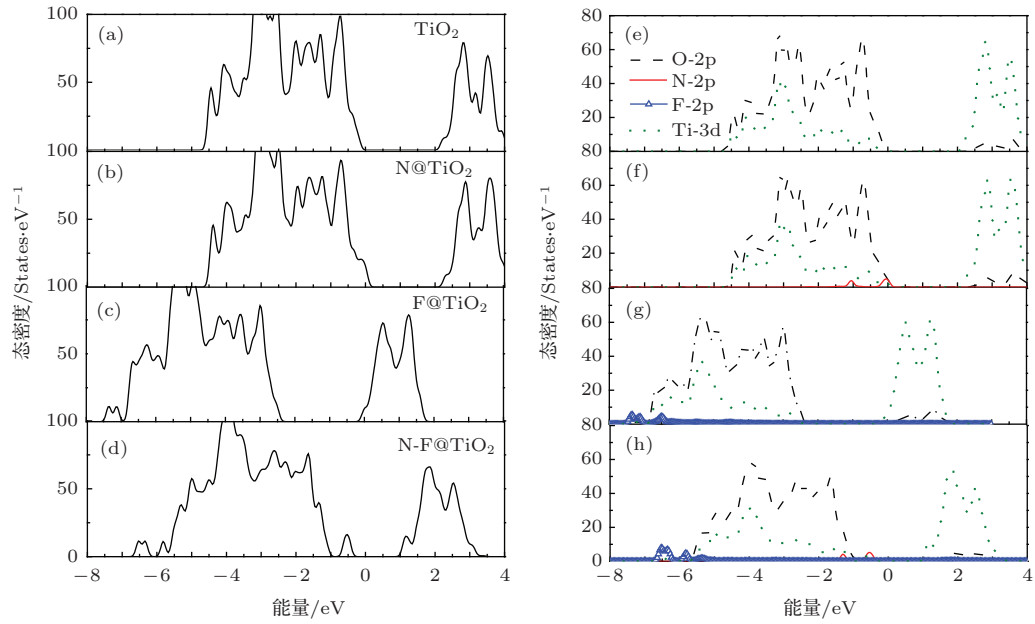


图5 (网刊彩色) 态密度结构示意图 (a)—(d) 分别是未掺杂、N 掺杂、F 掺杂和 N-F 共掺杂 TiO₂ 纳米管总的态密度图; (e)—(h) 分别为与 (a)—(d) 对应的分态密度图; 其中 X@TiO₂ 表示元素取代 TiO₂ 纳米管中 O_{3C} 位置
 Fig. 5. (color online) Density of states (dos): (a)—(d) the TDOS of the undoped, N doped, F doped and N-F co-doped TiO₂ nanotube; (e)—(h) the PDOS corresponding with (a)—(d); X@TiO₂ means element replace doping O_{3C} in nanotube.

子得失详细情况. 单独的 N 和 F 掺杂 TiO₂ 后, 体系中氧空位增加, 纳米管表面的 Ti³⁺ 增加, 有利于减少电子-空穴对的复合率从而提高光的催化活性. 在 N-F 共掺杂的 TiO₂ 纳米管中, N 原子得到

1.206 e, F 原子得到 0.712 e, 从取代原子附近 Ti 原子的得失电子情况我们可以看出, N 原子的掺杂对 Ti 原子电子影响较大, 同时 N 原子得电子能力强于 F 原子.

表2 掺杂前与掺杂后原子的电子得失情况. 其中, ΔQ 是掺杂后与掺杂前附近原子的电子变化差值; X@TiO₂ 表示元素取代 TiO₂ 纳米管中 O_{3C} 位置

Table 2. The electron gain and loss of the undoped and doped nanotubes, in which ΔQ is the electronic changes of the atoms for the doped and un-doped nanotubes, and X@TiO₂ means that the element is doped in nanotube and replaces the element O_{3C}.

	TiO ₂	N@TiO ₂	ΔQ	F@TiO ₂	ΔQ	N-F@TiO ₂	ΔQ
O ₁	1.047	1.030	-0.017	1.052	0.005	1.206	0.159
O ₂	1.047	1.052	0.005	0.722	-0.325	0.712	-0.335
O ₃	1.051	1.030	-0.021	1.047	-0.004	1.038	-0.017
O ₄	1.051	1.027	-0.0024	1.042	-0.009	1.039	-0.012
O ₅	1.050	1.024	-0.026	1.059	0.009	1.056	0.006
O ₆	1.050	1.029	-0.021	1.057	0.007	1.038	-0.012
Ti ₁	-1.886	-1.841	0.045	-1.880	0.006	-1.849	0.073
Ti ₂	-1.883	-1.831	0.052	-1.883	0	-1.874	-0.001
Ti ₃	-1.911	-1.833	0.078	-1.851	0.108	-1.825	0.086
Ti ₄	-1.889	-1.872	0.017	-1.855	0.034	-1.856	0.033
Ti ₅	-1.873	-1.911	-0.038	-1.859	0.014	-1.857	0.016
Ti ₆	-1.893	-1.869	0.024	-1.862	0.031	-1.874	0.019

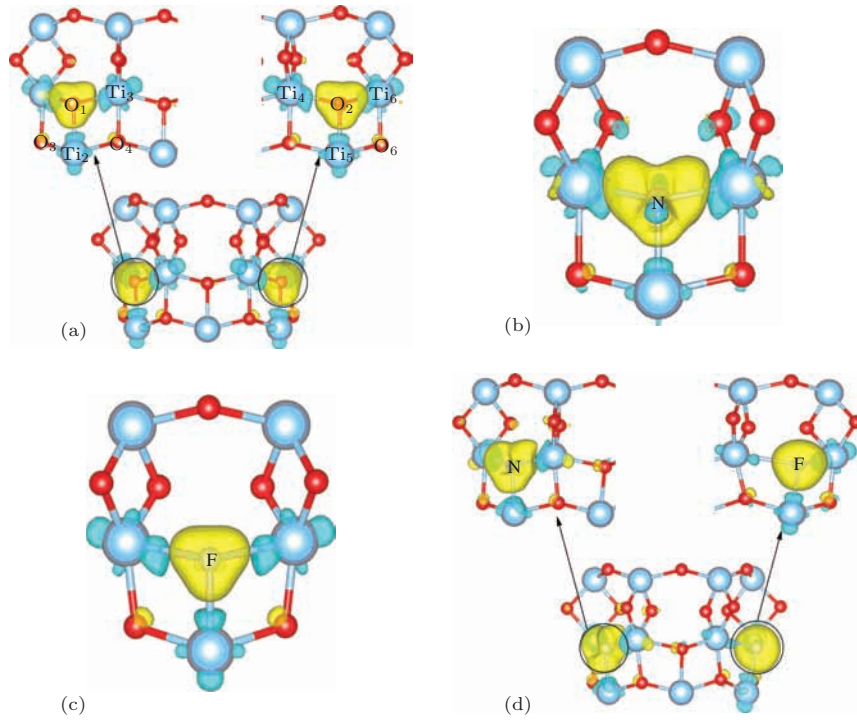


图6 (网刊彩色) 差分电荷图 (a)—(d) 分别是未掺杂、N 掺杂、F 掺杂和 N-F 共掺杂 TiO₂ 纳米管; 图中电荷密度等高值选取 0.005 e/Å, 黄色表示得到电子, 蓝色表示失去电子

Fig. 6. (color online) The figures of different charges: (a)–(d) represent the nanotubes of undoped, N doped, F doped and the N-F co-doped, respectively; and the charge density value is 0.005.

3.3 光学性质

材料的许多光学性质可以由介电函数表示, 其中实部和虚部都可以通过密度泛函理论得出. 光吸收系数表达公式如下:

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{2\hbar\omega}{\hbar c} \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1(\hbar\omega)^2 + \varepsilon_2(\hbar\omega)^2} - \varepsilon_1(\hbar\omega)}{2} \right]^{\frac{1}{2}},$$

其中 \hbar 是普朗克常数, c 是光学性质, $\hbar\omega$ 是光子能量.

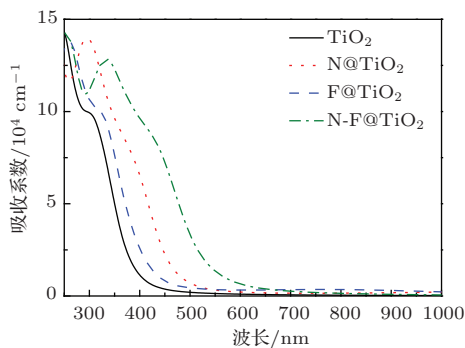


图7 光学性质图谱示意图 其中 X@TiO₂ 表示元素取代 TiO₂ 纳米管中 O_{3C} 位置

Fig. 7. The spectrum of the optical properties, in which X@TiO₂ means that the element is doped in nanotube and replaces the element O_{3C}.

为了研究掺杂对 TiO₂ 纳米管的光学性质的影响, 本文计算了各个体系的光吸收图谱, 如图 7 所示. 由图 7 可见, 与未掺杂体系相比, N, F 单掺杂与 N-F 共掺杂后都出现了明显的红移, 其中, N-F 共掺杂体系的光吸收图谱红移最为明显, 这与掺杂后体系带隙减小相对应. 因此, N-F 共掺杂可明显提高 TiO₂ 纳米管对可见光的吸收率.

4 总 结

本文基于密度泛函理论计算了 TiO₂ 锐钛矿 (101) 面 (6, 0) 管单独 N, F 掺杂和 N-F 共掺杂后的电子性质、差分电荷及光学性质. 研究发现: N 掺杂 TiO₂ 中取代 O_{2C} 和 O_{3C} 位置都有可能, 但取代 O_{3C} 位置更容易实现; F 掺杂更趋向于取代 O_{3C} 位置; N-F 共掺杂时 N, F 原子更趋向于分别取代 O_{3C} 位置; 由于 N 取代 O_{2C}, F 取代 O_{3C} 时形成能与都取代 O_{3C} 时相差 0.030 eV, 因此在实验过程中这两种体系都可能存在, 但都取代 O_{3C} 时更容易实现. 虽然掺杂后的纳米管结构变化并不明显, 然而体系的电子结构发生变化, Ti 失去电子量相对减少, 引起 Ti³⁺ 增加, 而 Ti³⁺ 可以降低电子-空穴复合概率, 从而可以提高 TiO₂ 对光的吸收利用率. 共掺杂

后体系的带隙比掺杂前减小了 0.557 eV, 同时引起了带隙价带与导带的移动, 提高了 TiO₂ 对可见光的吸收能力. 从计算结果可以得出, 在 N-F 共掺杂的 TiO₂ 纳米管中, F 的加入可以使体系更易于形成, 稳定性更好. 在纳米管分解水的示意图中发现, 掺杂对纳米管水的分解能力影响不大, 但可以有效地提高对可见光的吸收能力. 此外, 在光学性质图谱中发现 N-F 共掺杂的光吸收谱线发生了明显的红移现象, 因此更有利于对可见光的吸收.

参考文献

- [1] Regonini D, Bowen C R, Jaroenworuluck A 2013 *Mater. Sci. Eng. R* **74** 377
- [2] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [3] Bessekhoud Y, Robert D, Weber J V, Chaoui N 2004 *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **167** 49
- [4] Liu Y M, Liang W, Zhang W G, Zhang J J, Han P D 2013 *Solid State Commun.* **164** 27
- [5] Xu M, Da P M, Wu H Y, Zhao D Y, Zheng G F 2012 *Nano Lett.* **12** 1503
- [6] Yang D J, Park H, Cho S J, Kim H G, Choi W Y 2008 *J. Phys. Chem. Solids* **69** 1272
- [7] Orzali T, Casarin M, Granozzi G, Sambri M, Vittadini A 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 56101
- [8] Yin W J, Tang H, Wei S H, Al-Jassim M M, Turner J, Yan Y F 2010 *Phys. Rev. B* **82** 045106
- [9] Lee W J, Lee J M, Kochuveedu S T, Han T H, Jeong H Y, Park M, Yun J M, Kwon J, No K, Kim D H, Kim S O 2012 *ACS Nano* **6** 935
- [10] Tang Z R, Yin X, Zhang Y H, Xu Y J 2013 *Inorg. Chem.* **52** 11758
- [11] Li Z B, Wang X, Jia L C 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 203103 (in Chinese) [李宗宝, 王霞, 贾礼超 2013 物理学报 **62** 203103]
- [12] Li Z B, Wang X, Fan S W 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 157102 (in Chinese) [李宗宝, 王霞, 樊帅伟 2014 物理学报 **63** 157102]
- [13] Wang W S, Wang D H, Qu W G, Xu A W 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 19893
- [14] Wei M, Liu Y, Gu Z Z, Liu Z D 2011 *J. Chin. Chem. Soc.* **58** 516
- [15] Pang Y L, Lim S, Ong H C, Chong W T 2014 *Appl. Catal. A* **481** 127
- [16] Hoyer P 1996 *Langmuir* **12** 1411
- [17] Xie Q, Meng Q Q, Zhuang G L, Wang J G, Li X N 2012 *Int. J. Quantum Chem.* **112** 2585
- [18] Liu H, Lin M H, Tan K 2012 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **28** 1843 (in Chinese) [刘昊, 林梦海, 谭凯 2012 物理化学学报 **28** 1843]
- [19] Dong H Q, Pan X, Xie Q, Meng Q Q, Gao J R, Wang J G 2012 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **28** 44 (in Chinese) [董华青, 潘西, 谢琴, 孟强强, 高建荣, 王建国 2012 物理化学学报 **28** 44]
- [20] Park J H, Kim S, Bard A J 2006 *Nano Lett.* **6** 24
- [21] Yuan B, Wang Y, Bian H D, Shen T K 2013 *Appl. Surf. Sci.* **280** 523
- [22] Ma X G, Miao L, Bie S W, Jiang J J 2010 *Solid State Commun.* **150** 689
- [23] Suzuki T M, Kitahara G, Arai T, Matsuoka Y, Morikawa T 2014 *Chem. Commun.* **50** 7614
- [24] Li Q, Shang J K 2009 *Environ. Sci. Technol.* **43** 8923
- [25] Chen Q L, Tang C Q 2009 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **25** 915 (in Chinese) [陈琦丽, 唐超群 2009 物理化学学报 **25** 915]
- [26] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [27] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [28] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [29] Mowbray D J, Martinez J I, García-Lastra J M, Thygesen K S, Jacobsen K W 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 12301
- [30] Liu Z J, Zhang Q, Qin L C 2007 *Solid State Commun.* **141** 168
- [31] Yang K S, Dai Y, Huang B, Whangbo M H 2008 *Chem. Mater.* **20** 6529
- [32] Le L C, Ma X G, Tang H, Wang Y, Li X, Jiang J J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1314 (in Chinese) [乐伶俐, 马新国, 唐豪, 王扬, 李翔, 江建军 2010 物理学报 **59** 1314]
- [33] Zhang H Y, Dong S L 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 043102
- [34] Yalçın Y, Kılıç M, Çınar Z 2010 *Appl. Catal. B: Environ.* **99** 469
- [35] Banisharif A, Khodadadi A A, Mortazavi Y, Firooz A A, Beheshtian J, Agah S, Menbari S 2014 *Appl. Catal. B* **165** 209
- [36] Yang Y Q, Zhang R R, Li J B, Lin S W 2014 *Nanoscale Res. Lett.* **9** 46
- [37] Zhuang H L, Hennig R G 2013 *Chem. Mater.* **25** 3232

N-F co-doped in titanium dioxide nanotube of the anatase (101) surface: a first-principles study*

Zhu Xue-Wen Xu Li-Chun Liu Rui-Ping[†] Yang Zhi Li Xiu-Yan

(College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(Received 24 January 2015; revised manuscript received 3 March 2015)

Abstract

The method of co-doping is very useful to improve the photocatalytic performances of titanium dioxide nanotubes. The absorption capacity to the visible light of the titanium dioxide nanotubes can be improved significantly in experiment by doping both N and F in titanium dioxide nanotubes, but the theoretical explanations are still not clear. Doping the atom N alone, the atom F alone, and both N and F in titanium dioxide nanotubes respectively, their atomic structures, electronic properties and optical performance are studied by the first principles method based on the density functional theory. It is found that formation energies are lower in titanium-rich environment than that in oxygen-rich environment. In titanium-rich environment, the N-F co-doped TiO₂ nanotube has the low formation energy and stable thermodynamic system compared with the N alone and the F alone doped TiO₂ nanotube. Besides, the O_{3C} can be replaced more easily than the O_{2C} when doping N alone, F alone and co-doping N-F in TiO₂ nanotube. By analyzing the energy band, we can find that the band gap changes little with doping N and the change of the band gap for the co-doping N-F case is the most prominent, which reduces by 0.557 eV compared with that for the un-doped TiO₂ nanotube case, and this is mainly from the contributions of the impurity level near the top of the valence band. Besides, the different charges are calculated and it is indicated that the ability to gain electrons of N is stronger than that of F, and through analyzing the photocatalytic performance, it is found that though the gap of the nanotube is larger than that of the body, the reducibility of nanotube is better than that of the body. Both the reducibility and the oxidability of the nanotube are reduced but its activity is not lost when co-doping the atoms of N and F in titanium dioxide nanotubes. Moreover, the optical absorption spectrum shows that the red shift phenomenon is obvious for doped system and also for the co-doped system. Therefore, co-doping both N and F in titanium dioxide nanotubes is the most useful method to improve the photocatalytic performances of the TiO₂ nanotubes.

Keywords: titanium dioxide nanotube, doped, electronic structure, optical property

PACS: 71.15.Mb, 78.67.Ch, 73.20.At

DOI: 10.7498/aps.64.147103

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51401142) and the National Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 2012011021-3).

[†] Corresponding author. E-mail: liuruiping@tyut.edu.cn