

C 掺杂金红石相 TiO₂ 的电子结构和光学性质的第一性原理研究

潘凤春 林雪玲 陈焕铭

Electronic structure and optical properties of C doped rutile TiO₂: the first-principles calculations

Pan Feng-Chun Lin Xue-Ling Chen Huan-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 224218 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.224218

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.224218>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I22>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Nd³⁺ 掺杂 GdTaO₄ 的吸收光谱分析和晶场计算

Absorption spectrum analysis and crystal-field calculation of Nd³⁺ doped in GdTaO₄ crystal

物理学报.2015, 64(12): 124209 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.124209>

Z 型光催化材料的研究进展

Photocatalytic application of Z-type system

物理学报.2015, 64(9): 094209 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.094209>

BaMgF₄:Er³⁺ Yb³⁺ 上转换纳米晶的合成及其发光性能研究

Synthesis and upconversion luminescent properties of BaMgF₄:Er³⁺ Yb³⁺ nanocrystals

物理学报.2014, 63(15): 154211 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.154211>

高浓度 Er³⁺ 掺杂 Y₃Sc₂Ga₃O₁₂ 晶体的吸收光谱与晶体场模型研究

Absorption spectra and crystal-field modeling of Er³⁺ doped in Y₃Sc₂Ga₃O₁₂ crystal

物理学报.2014, 63(14): 144205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.144205>

基于电磁超材料的两种等效参数提取算法的比较分析

The comparisons between two retrieve algorithms for metamaterials

物理学报.2013, 62(4): 044218 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.044218>

C掺杂金红石相TiO₂的电子结构和光学性质的第一性原理研究*

潘凤春[†] 林雪玲 陈焕铭

(宁夏大学物理电气信息学院, 银川 750021)

(2015年5月25日收到; 2015年6月23日收到修改稿)

运用第一性原理的局域密度近似+ U ($0 \leq U \leq 9$ eV)方法研究了本征金红石相TiO₂在不同 U 值(对Ti-3d电子)下的禁带宽度、晶体结构以及不同比例C元素掺杂的金红石相TiO₂的电子结构和光学性质, 研究表明, TiO₂的禁带宽度和晶格常数随着 U 值的增加而增大. 综合考虑取 $U = 3$ eV并对其计算结果进行修正. 对于掺杂体系, 发现C元素的掺杂在金红石相TiO₂中引入杂质能级, 杂质能级主要由O-2p轨道和C-2p轨道耦合形成, 杂质能级的引入可以增加TiO₂对可见光的响应, 从而使TiO₂的吸收范围增大. C原子掺杂最佳比例为8.3%, 此时光学吸收边的红移程度最明显, 可增大光吸收效率, 从而提高了TiO₂光催化效率.

关键词: 第一性原理, TiO₂, C掺杂, 光学性质

PACS: 42.70.-a, 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.64.224218

1 引言

TiO₂是一种宽带隙(3.05 eV)半导体^[1], 由于具有良好的电、磁、光催化和电化学性质^[2-7], 从而得到了广泛的研究. TiO₂的光电化学性质的研究可以追溯到1971年Fujishima和Honda^[8]的工作, 此后有关TiO₂的光催化性质研究的报道越来越多. 以TiO₂为代表的光催化材料具有反应速度快、催化活性高、化学性质稳定、适用范围广和无二次污染等优点, 使TiO₂在废液的杀菌消毒、处理有机污染物以及超亲水的自清洁功能等方面得到了广泛的应用. 然而未掺杂的TiO₂晶体材料由于具有较宽的能带带隙, 只能对占太阳光总能量4%的紫外光范围内响应, 从而限制了TiO₂在光催化领域的应用. 调整TiO₂的光催化性能一直是人们研究的热点, 通过掺入杂质粒子在TiO₂的带隙引入杂质能级或改变禁带宽度提高TiO₂材料对可见光的响应是研究者们常用的一种方法. Asahi等^[9]首先发现N掺杂的锐钛矿相TiO₂薄膜(TiO_{2-x}N_x)可

以改善其光催化性能; 文献^[7, 10]研究认为, S掺杂的锐钛矿相TiO₂虽然具有良好的光催化活性, 吸收边均发生了红移, 但容易发生所谓的催化中毒现象而限制了对可见光的响应. 对于C掺杂的TiO₂体系, Khan等^[11]通过燃烧热解等方法实现了TiO₂的C掺杂, 发现掺杂后的TiO₂体系禁带宽度变小, 吸收边红移, 从而使TiO₂的光转化效率有了很大的提高. Sakthivel和Kisch^[12]在实验上通过对TiCl₄和氢氧化四丁基铵的水解、陈化以及焙烧处理得到C掺杂的TiO₂体系, 以及Irie等^[13]通过对TiC的加热氧化得到C掺杂的TiO₂粉末, 同样展示了良好的光催化活性. 尽管实验上证实了C掺杂TiO₂能够提高其光学吸收系数, 改善TiO₂对可见光的光催化性能, 但其物理机理还不是很清楚, 比如不同的生长环境下C掺杂的TiO₂体系中的缺陷构成如何, 这些缺陷对TiO₂的电子结构产生的影响等都没有明确的研究结果. 2005年Kamisaka等^[4]通过第一性原理计算把C掺杂的TiO₂体系光催化性能的改变归结为复杂的内部占

* 宁夏大学自然科学基金(批准号: ZR1417)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: nxupfc@163.com

位结构. 张学军等^[14]通过第一性原理计算研究了N, Fe共掺的锐钛矿相TiO₂的光学性质, 研究表明N, Fe的引入导致晶体中产生八面体偶极矩, 并因此提高了光生电子-空穴的有效分离, 提高TiO₂的光催化活性. 赵宗彦等^[15]的工作表明, S掺入的锐钛矿相TiO₂能增强对可见光的响应, 其原因在于S-3p态、O-2p态和Ti-3d态之间的杂化导致了导带位置下移, 价带位置上移, 从而导致了TiO₂体系的禁带宽度变窄, 是光学吸收边红移的原因. 徐凌等^[5]对C掺入的锐钛矿相TiO₂的第一性原理计算表明, C的引入并不能有效改变TiO₂的禁带宽度, 其对可见光响应的增加归因于杂质能级的引入等. 从上述工作可以看出, 无论是金属掺杂还是非金属掺杂, 都可以使锐钛矿相TiO₂的光学吸收边发生红移, 但其物理机理却有所不同, 尤其是杂质的引入对TiO₂禁带宽度的改变截然不同, 有的增加、有的减小、有的不变, 没有给出统一的理论分析结果. 且上述研究都是基于锐钛矿相TiO₂结构, 而对于结构最稳定的金红石相TiO₂体系的研究比较少. 我们期望通过研究对C掺入的金红石TiO₂体系的电子结构和光学性质给出系统的分析, 扩展TiO₂晶体在光催化性能方面的应用范围.

TiO₂存在三种不同的晶相, 即金红石、锐钛矿和板钛矿. 本文选取最稳定的金红石相TiO₂作为研究体系. 采用局域密度近似+U(LDA+U)的第一性原理方法, 研究了C掺入TiO₂体系的电子结构和光学吸收光谱. C掺入TiO₂有三种基本的缺陷类型, 分别为: C替代O缺陷(C_{@O}), C替代Ti缺陷(C_{@Ti})和间隙C缺陷(C_{int}). 对于三种掺杂结构的形成能, 可以用如下公式计算:

$$E_{f(C@O)} = E(\text{C-doped}) + \mu(X) - E(\text{undoped}) - \mu(C),$$

$$E_{f(C_{int})} = E(\text{C-doped}) - E(\text{undoped}) - \mu(C).$$

其中, $E(\text{C-doped})$ 和 $E(\text{undoped})$ 分别代表C掺入和未掺入的TiO₂超晶胞的总能量, $\mu(X)$ 代表Ti或者O的化学势. 计算结果显示, 缺陷C_{@O}具有更低的形成能^[16], 说明在C掺入的TiO₂体系, 缺陷的主要存在形式为C_{@O}, 这一点也可以从原子半径尺度大小这一因素得出相同的结论. 由于C-2p轨道上电子的能量高于O-2p轨道上电子的能量, 所以C_{@O}缺陷会在TiO₂的价带顶附近引入C-2p杂质能级, 从而使TiO₂的禁带宽度变小. 实验上对C掺

入的TiO₂价带进行的X射线光电子谱证实了这一结论. 因此, 我们认为C_{@O}是C掺入TiO₂晶体的吸收边发生红移的原因^[12,17,18]. 基于以上的考虑, 对于C掺入的金红石相TiO₂体系, 只选取C_{@O}这一缺陷类型, 对不同比例掺入的TiO₂进行了第一性原理计算和理论分析, 并对TiO₂的能带结构和吸收光谱进行比对, 期望找出使光学吸收边明显红移的最优原子掺杂比例.

2 研究方法 with 模型的构建

我们用基于密度泛函理论的CASTEP^[19]软件进行研究. 首先采用LDA+U的方法计算了本征金红石相TiO₂的一个晶胞在不同U值下的禁带宽度和晶格常数. 金红石相TiO₂属于四方晶系, 空间群为P42/mmm. 采用Monkhorst-Pack^[20,21]方案选取K空间网格点, 用平面波函数将电子体系展开, 对电荷密度和系统总能量在布里渊区进行积分计算. 基态能量计算采用Pulay密度混合法^[22], 平面波截断能(E_{cut})设为340 eV, 自洽精度为 2×10^{-6} eV/atom, 布里渊区K网格点的选取为 $4 \times 4 \times 7$.

对于掺杂体系的计算, 首先将晶胞进行 $2 \times 2 \times 2$ 扩展, 然后用C原子替代其中的O原子, 构成Ti₁₆O_{32-x}C_x($x = 1, 2, 3, 4, 5$)体系, 交换关联泛函采用LDA+U($U = 3$ eV)的方法对Ti-3d电子的库仑作用项进行修正, 同样采用Monkhorst-Pack方案选取K空间网格点, 用平面波函数将电子体系展开, 对电荷密度和系统总能量在布里渊区进行积分计算. 平面波截断能设为300 eV, 自洽精度为 2×10^{-6} eV/atom, 布里渊区K网格点的选取为 $3 \times 3 \times 4$.

3 计算结果与分析

3.1 不同U值下TiO₂晶胞的优化结果

$U = 0$ eV是LDA的近似情况, 此时的禁带宽度为1.88 eV, 晶格常数为 $a = b = 4.692$ Å, $c = 2.995$ Å, $c/a = 0.638$, 但是随着U值的增大, 禁带宽度也不断增大. 如表1所列, 当U值取为9 eV, 禁带宽度达到了2.91 eV, 比实验值3.05 eV偏小, 说明金红石相TiO₂属于强关联电子体系. 综合考虑到晶格常数和禁带宽度与实验值的比对, 我们没有取更大的U值进行计算.

表1 不同 U 值优化后金红石相 TiO_2 的晶格常数和禁带宽度
Table 1. The lattice parameters and band-gaps of rutile TiO_2 under different U values.

	U/eV									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$a/\text{\AA}$	4.692	4.690	4.693	4.693	4.695	4.695	4.704	4.707	4.713	4.726
晶格常数 $b/\text{\AA}$	4.692	4.690	4.693	4.693	4.695	4.695	4.704	4.704	4.713	4.726
$c/\text{\AA}$	2.995	2.977	2.989	3.010	3.024	3.045	3.064	3.088	3.088	3.153
禁带宽度/eV	1.88	1.96	2.03	2.12	2.22	2.33	2.48	2.60	2.72	2.91

从表1可以看出: 当 $U = 3 \text{ eV}$ 时, 禁带宽度达到了 2.12 eV , 晶格常数为 $a = b = 4.639 \text{ \AA}$, 与实验值 $a = b = 4.594 \text{ \AA}$ 相比, 误差为 2.1% ; $c = 3.010 \text{ \AA}$, 与实验值 $c = 2.958 \text{ \AA}$ 相比, 误差为 1.0% ; $c/a = 0.641$, 与实验值 $c/a = 0.644$ 相比, 误差为 0.47% . 考虑到太大的 U 值在预测晶场分裂和晶体结构等方面通常会与实验结果不符^[23], 为此在计算中取 $U = 3 \text{ eV}$.

3.2 不同浓度 C 掺杂 TiO_2 体系的光学吸收谱比对

采用 $U = 3 \text{ eV}$ 优化晶胞, 进行 $2 \times 2 \times 2$ 扩展, 得到了 $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32-x}\text{C}_x$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$) 超晶胞体系, 计算中同样取 $U = 3 \text{ eV}$, 得到了不同掺杂原子浓度下的吸收光谱, 见图1. 考虑到实验上 C 的掺杂浓度太大不容易实现, 我们只考虑最多 $x = 5$ 的情形, 此时的原子掺杂浓度达到了 10.4% . 而且对于不同浓度的掺杂体系, 我们使 C 原子分布尽可能地均匀.

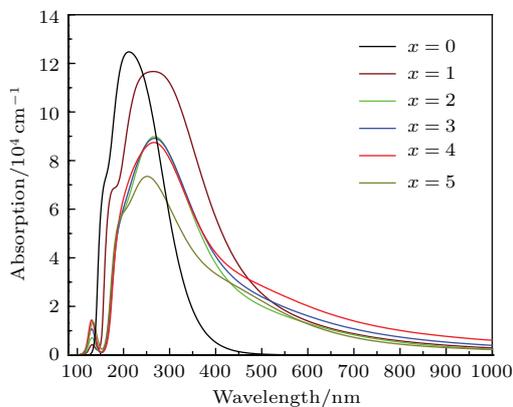


图1 (网刊彩色) $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32-x}\text{C}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$) 体系的光学吸收

Fig. 1. (color online) The optical absorption spectrum of $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32-x}\text{C}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$).

从图1可以看出, 对于 C 掺杂的金红石相 TiO_2 体系, 不同的掺杂比例都会扩大吸收范围, 发生红移现象. 其中 $x = 1$ 体系的光学吸收峰值最大, 但是相比于未掺杂的 $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$ ($x = 0$) 体系, 如黑色线 (black line) 所示, 吸收峰都有所降低, 并且可以看出 $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$ ($x = 0$) 体系的光学吸收范围主要集中在 $100\text{--}450 \text{ nm}$ 范围内, 对 500 nm 以后的可见光范围内的吸收几乎没有, 这与其他人的计算结果相符, 说明本文的计算是可靠的. 从吸收范围看, 当 $x = 1, 2, 3, 4$ 时, 吸收范围逐步增大, 当 $x = 5$ 时, 吸收范围又变小, 而且峰值也降得更低, 如深黄色 (dark yellow line) 所示. 因此我们认为, $x = 4$ 是最佳的掺杂比例, 此时 C 原子的掺杂百分比为 8.3% , 如红色线 (red line) 所示. 因此, 下面的讨论都是基于 $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32-x}\text{C}_x$ ($x = 4$) 体系, 即 $\text{Ti}_{16}\text{O}_{28}\text{C}_4$ 展开.

3.3 $\text{Ti}_{16}\text{O}_{28}\text{C}_4$ 体系的能带结构和态密度

$\text{Ti}_{16}\text{O}_{28}\text{C}_4$ 体系属于高浓度掺杂体系, 掺杂 C 原子可替代金红石 TiO_2 中 O 原子的多个位置, 现在分析的是 4 个 C 原子均匀掺杂的情况. 对于不同掺杂位置对体系光学性质的影响, 将在本文 3.5 节中给出计算结果和分析.

图2给出了 $\text{Ti}_{16}\text{O}_{28}\text{C}_4$ 沿第一布里渊区高对称方向的能带结构, 取费米能级作为能量零点. 可以看出: 价带顶和导带底同在 G 点. 禁带宽度为 2.11 eV , 相比于未掺杂体系的禁带宽度几乎没有发生变化; 但是我们可以看到 $\text{Ti}_{16}\text{O}_{28}\text{C}_4$ 体系的禁带中出现了 8 条杂质能级, 其中 4 条能级被电子占据, 在费米能级附近, 4 条是未占据的空态在导带底附近. 杂质能级的出现归因于 O-2p 轨道和 C-2p 轨道的耦合形成的 1π 态, 空态则对应耦合形成的 2π 态. 从图2还可以看出, 由于 1π 能级的最低点和价带底几乎重合, 因此电子从价带到 1π 态能级的跃迁几乎不需要能量, 而从 1π 态能级到 2π 态能

级的跃迁需要的最小能量为0.6 eV, 这一能量值对应Ti₁₆O₂₈C₄体系的吸收光谱的吸收边位置. 根据电子能带理论, 靠近导带底的杂质能级属于n型掺杂, 而靠近价带顶的杂质能级属于p型掺杂. 从Ti₁₆O₂₈C₄体系的能带结构可知, C是以不同的化合价(-2价和+4价)掺杂TiO₂的, 引入的杂质能级相对独立, 因此会降低光生电子和光生空穴的复合概率, 有利于提高TiO₂的光催化活性. 总之, 价带上的电子可以吸收光子跃迁到杂质能级上, 也可以使杂质能级上的电子吸收光子跃迁到导带上, 由于杂质能级处于禁带之中, 可以吸收长波光光子, 这是TiO₂吸收光谱红移的原因.

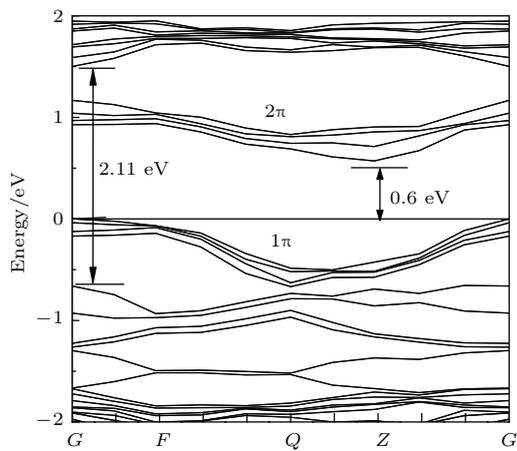


图2 Ti₁₆O₂₈C₄体系的能带结构

Fig. 2. The band structure of Ti₁₆O₂₈C₄.

为了进一步阐明Ti₁₆O₂₈C₄体系的电子结构, 我们给出了Ti₁₆O₂₈C₄体系在费米能级附近的总态密度图和投影态密度图, 见图3. 从图3(a)可以看出, Ti₁₆O₂₈C₄体系的费米能级零点附近出现了电子的占据态; 图3(b)表明Ti₁₆O₂₈C₄体系的导带主要由Ti-3d轨道贡献; 图3(c)表明Ti₁₆O₂₈C₄体系的价带主要由O-2p轨道贡献; 图3(d)则显示在费米能级零点出现的态密度主要由C-2p轨道电子贡献. 因此, 我们认为图2所示禁带中的杂质能级的出现是由于C的掺杂而引入的.

计算结果表明, 在Ti₁₆O₂₈C₄体系中, 掺杂的C原子可以和最近邻的O原子耦合形成类CO结构. 根据分子轨道理论^[24], Ti₁₆O₂₈C₄体系的缺陷能级由原子轨道线性组合而成, 能量低于原子轨道的为成键轨道. 图4给出了掺杂C原子和最近邻O原子耦合的能级轨道示意图. 由于C原子和O原子的2s和2p轨道上电子的能量差别不大, 出现了s-p混杂的情况, 见图4所示的σ轨道. 从图4可以看出, 耦合轨道能级的电子组态为

KK(3σ)²(4σ)²(5σ)²(1π)⁴, 包含了C原子和O原子最外层的10个电子, 其中KK表示C-1s和O-1s电子的原子轨道, 这是由于内层电子的轨道相互重叠很少的缘故.

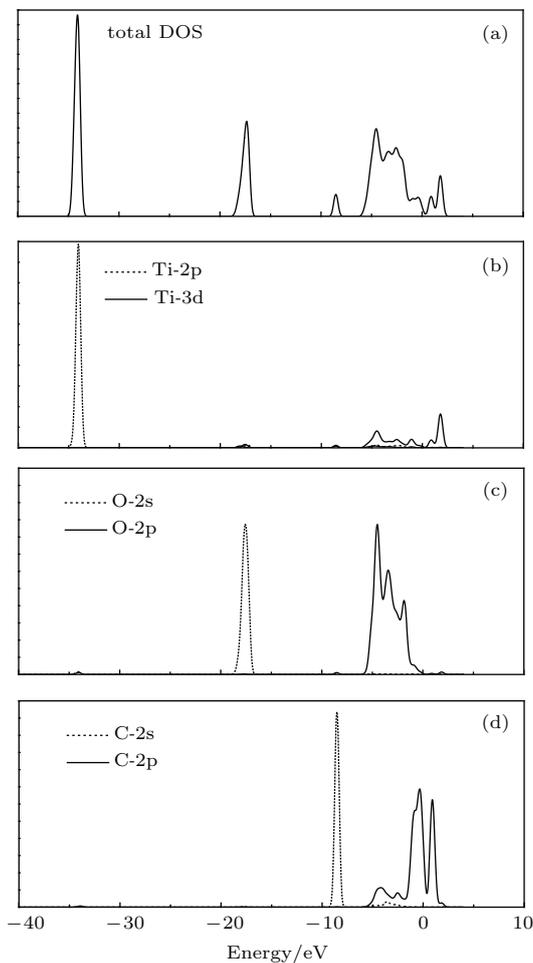


图3 Ti₁₆O₂₈C₄体系的态密度图 (a)总态密度图; (b) Ti原子的投影态密度; (c) O原子的投影态密度; (d) C原子的投影态密度

Fig. 3. The density of states (DOS) of Ti₁₆O₂₈C₄: (a) The total DOS; (b) the projected-DOS (PDOS) of Ti; (c) the PDOS of O; (d) the PDOS of C.

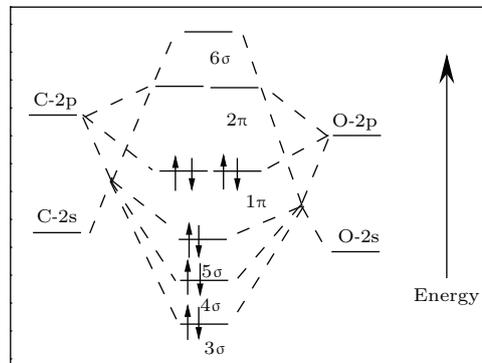


图4 C-O耦合形成的杂质能级分布示意图

Fig. 4. The schematic diagram of impurity levels coupled by C and O atoms.

C-2p 电子和 O-2p 电子发生耦合而形成了 1π 态和 2π 态, 其中 1π 为满态, 2π 为没有电子占据的空态. 由于 C 原子的核电荷数比 O 原子少, 对外层电子的束缚力相对较弱, 所以 C 原子外层轨道上电子的能量高于 O 原子外层轨道上电子的能量, 因此能量最低的 3σ 能级主要由 O-2s 轨道上的电子占据, 而能量较高的 1π 态主要由 C-2p 态构成, 这也就是 $\text{Ti}_{16}\text{O}_{28}\text{C}_4$ 体系的费米能级附近的缺陷能级主要是由于 C 原子掺杂而引入的原因. 掺杂引入的 C 原子和 O 原子之间的耦合, 使 $\text{Ti}_{16}\text{O}_{28}\text{C}_4$ 体系总能量降低, 完全占据的 1π 态处于禁带中能量较高的位置, 这使 $\text{Ti}_{16}\text{O}_{28}\text{C}_4$ 体系的有效禁带宽度变窄, 从而导致了 $\text{Ti}_{16}\text{O}_{28}\text{C}_4$ 体系的吸收谱发生了红移.

3.4 $\text{Ti}_{16}\text{O}_{28}\text{C}_4$ 体系的光学性质

半导体的光学性质在线性响应的范围内可以由复介电函数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 来描述, $\epsilon_1(\omega)$ 和 $\epsilon_2(\omega)$ 分别为介电函数的实部和虚部. 介电函数的虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 可以由电子在占据轨道和非占据轨道之间的跃迁得到, 而实部 $\epsilon_1(\omega)$ 通过虚部所满足的 Kramers-Kronig 色散关系得到, 方程如下:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2p}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2},$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j} \langle i|M|j \rangle^2 f_i(1-f_j) \delta(E_f - E_i - \omega) d^3k.$$

作为沟通半导体能带之间的跃迁和电子结构微观过程的桥梁, 介电函数反映固体的能带结构和各种光谱信息, 所以可以从固体的能带结构和态密度找出它们与介电函数之间的对应关系. 基于介电函数的光学吸收系数 $I(\omega)$ 可以表示为

$$I(\omega) = \sqrt{2}\omega \{ [\epsilon_1^2(\omega) + i\epsilon_2^2(\omega)]^{1/2} - \epsilon_1(\omega) \}^{1/2}.$$

由于介电函数的虚部反映能级之间的电子跃迁, 从图 5 可以看出, 介电函数的虚部 (实线所示) 在光子能量为 37, 18.1, 9.0 和 4.9 eV 时产生了 4 个主要的介电峰, 分别对应 $\text{Ti}_{16}\text{O}_{28}\text{C}_4$ 体系中的 Ti-2p 轨道、O-2s 轨道、C-2s 轨道和主要由 C-2p 构成的 1π 态上的电子到导带中的电子轨道之间的跃迁, 这从图 3 上可以看出. 虽然介电峰与电子从价带到导带的跃迁过程密切相关, 但不能把介电峰理解为能级之差, 因为电子在吸收光子能量发生跃迁的过程中, 会有多个能级之间的跃迁对应同一介电峰

的情况出现. 而且从图 5 中介电函数的实部可以看出, $\text{Ti}_{16}\text{O}_{28}\text{C}_4$ 体系对应零频率时的静态介电函数值为 3.98, 说明该体系具有优异的介电性能.

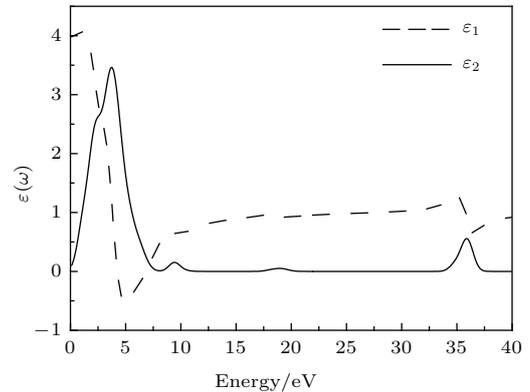


图 5 $\text{Ti}_{16}\text{O}_{28}\text{C}_4$ 体系的介电函数

Fig. 5. The dielectric function of $\text{Ti}_{16}\text{O}_{28}\text{C}_4$ system.

为了进一步阐明 $\text{Ti}_{16}\text{O}_{28}\text{C}_4$ 体系的光学特性, 图 6 给出了光学吸收系数随光子能量的变化趋势. 从图 6 可以看出, $\text{Ti}_{16}\text{O}_{28}\text{C}_4$ 体系的光学吸收边完全落在红外光区域, 因此体系对可见光有很强的响应能力, 能显著增强 TiO_2 在可见光中的光催化能力, 并且光学吸收谱的吸收边对应光子的能量约为 0.6 eV, 这与电子从 1π 态能级到 2π 态能级的跃迁需要的最小能量一致. 从图 6 所示吸收谱还可以看出, 存在 4 个主要的吸收峰, 这 4 个吸收峰的位置与介电函数的虚部的峰值位置基本上是一一对应的, 是电子在能级之间跃迁的宏观表现. 考虑到电子跃迁过程中的弛豫效应, 这 4 个峰值对应的位置会稍有一些偏差.

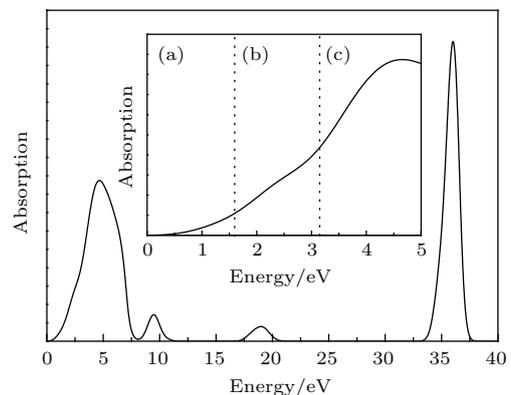


图 6 $\text{Ti}_{16}\text{O}_{28}\text{C}_4$ 体系的光吸收谱 能量区域 (a) 代表红外区, (b) 代表可见光区, (c) 代表紫外区

Fig. 6. The optical absorption spectrum of $\text{Ti}_{16}\text{O}_{28}\text{C}_4$ system: (a) Infrared region; (b) visible region; (c) ultraviolet region.

3.5 不同替代位置对Ti₁₆O₂₈C₄体系性能的影响分析

本节主要计算了金红石相TiO₂中的4个O原子被C原子替代后的4种不同结构的性质. 为了描述方便, 我们用数字来标记超晶胞中被替代的O原

子的位置, 见图7. 考虑到体系的对称性和计算体系的周期性边界条件, 我们计算了4种不同的掺杂后的结构, 分别为: I(1379), II(1578), III(1456)和IV(2356). 从图7可以看出, 这4种结构中C原子的密集程度逐步增高. 其中I(1379)即为3.2—3.4节中讨论的结构.

表2 Ti₁₆O₂₈C₄体系优化后4种结构的晶格参数和体系总能量
Table 2. The crystal parameters and total energies of four relaxed Ti₁₆O₂₈C₄ configurations.

	结构				
	I(1379)	II(1578)	III(1456)	IV(2356)	
晶格参数	$a/\text{Å}$	9.65	9.77	9.66	10.06
	$b/\text{Å}$	9.65	9.75	9.62	10.05
	$c/\text{Å}$	6.04	6.09	6.18	5.91
	$V/\text{Å}^3$	570.22	574.38	576.33	596.09
总能量 E/eV	-38500.31	-38500.61	-38508.16	-38511.07	

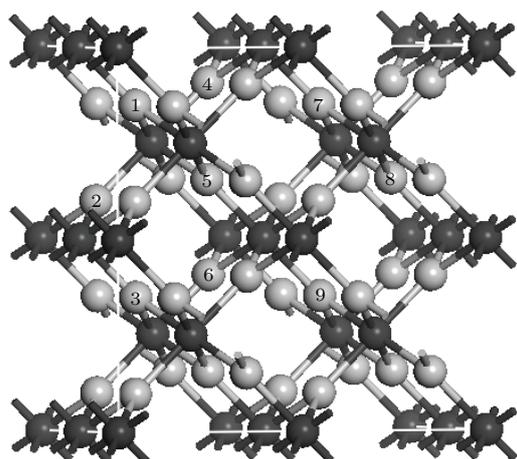


图7 C替代不同位置O原子的结构示意图, 灰球和黑球分别代表O和Ti

Fig. 7. The structures of different sites O atoms substituted by C. The gray and black balls denote O and Ti atoms, respectively.

表2列出了这4种结构体系优化后的晶格参数和体系的总能量. 从表2可以看出, 对于均匀掺杂的结构I(1379)和结构II(1578)的体系总能量相差不大, 而且晶胞体积也相当, 在这两种结构中, 掺杂的C原子之间的距离比较远, C—C的相互作用较弱. 但对于结构III(1456)和结构IV(2356)而言, 体系的总能量相比于结构I(1379)和结构II(1578)变得更低, 即结构III(1456)和结构IV(2356)相对更为稳定. 我们知道, C掺杂属于p型掺杂, 由于C原子比O原子少两个电子, 因此C和Ti原子成

键时, 会从体系的其他位置借用2个电子, 一个C原子的引入会在体系中产生两个空穴, 掺杂C原子的位置成为负电中心, 引入的两个空穴将在负电中心附近运动. 计算结果显示, 结构III(1456)和结构IV(2356)两种体系中, C原子的距离变得更近, C—C的相互作用强烈, C—C成键的负电子云密集在两个C原子之间, 同时受到两个C原子的库仑吸引作用, 这种作用将使近邻的C原子之间的距离变得更短, 这种相近C原子之间的相互作用, 即是通常所说的 β 积分, 此时晶格畸变的厉害, John-Teller效应最为明显, 也正是这种库仑相互作用能有效地降低能级的简并度, 从而降低整个体系的能量.

图8给出了Ti₁₆O₂₈C₄体系的4种结构的光学吸收幅度随波长变化的趋势. 从图8可以看出, 结构I(1379)和结构II(1578)的吸收谱比较相近, 如红线和蓝线所示. 但是对于结构III(1456)和结构IV(2356), 其吸收幅度在可见光部分明显降低, 存在向下的拐点, 特别是结构IV(2356), 其吸收峰值相比于其他3种结构变得更低. 另外, 由于结构IV(2356)中掺杂C原子比较密集, 这会成为电子-空穴对的复合中心, 将大幅降低材料的光化学催化活性, 这不是我们所希望的. 因此材料的光学特性不仅和掺杂浓度有关, 也和掺杂离子的均匀度有关.

众所周知, 均匀掺杂在实验上很难实现, 而采

用分子束外延生成等方法可以实现这种掺杂. 在分子束外延生成过程中, 通过控制生成氛围, 可以实现动力学控制下在通常制备条件下热力学不能稳定生长的异质外延生长^[25], 因此对于结构I(1379)和结构II(1578)在实验上的实现并不困难.

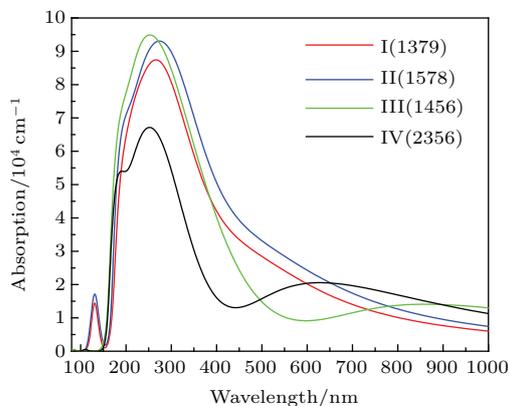


图8 (网刊彩色) $\text{Ti}_{16}\text{O}_{28}\text{C}_4$ 体系4种结构的光学吸收系数比较

Fig. 8. (color online) The optical absorption coefficients of four $\text{Ti}_{16}\text{O}_{28}\text{C}_4$ configurations.

4 结 论

运用第一性原理LDA+ U 的方法研究了本征金红石相 TiO_2 在不同 U 值(对Ti-3d电子)下的禁带宽度、晶体结构以及不同比例C元素掺杂的金红石相 TiO_2 的电子结构和光学性质. 结论如下: 1) U 值的引入可以有效地提升 TiO_2 晶体的禁带宽度, 在综合因素的考虑下, 我们认为 $U = 3$ eV是一个理想的数值, 此时的禁带宽度为2.11 eV; 2) C的引入并不能有效改善 $\text{Ti}_{16}\text{O}_{28}\text{C}_4$ 体系的禁带宽度, 但是可以在禁带中引入由O-2p轨道和C-2p轨道耦合形成的杂质能级, 杂质能级的出现能降低电子从价带到导带跃迁所需要的能量, 杂质能级的相对独立可以减少光生电子和光生空穴复合的概率, 从而增加 $\text{Ti}_{16}\text{O}_{28}\text{C}_4$ 体系对可见光的响应, 这是 $\text{Ti}_{16}\text{O}_{28}\text{C}_4$ 体系光学吸收谱的吸收边发生红移的原因, 且吸收边对应光子的能量约为0.6 eV, 落在红外区域; 3) 金红石相 TiO_2 体系光学吸收性能还与C原子的掺杂比例有关, 通过计算得出最佳的原子掺杂比例为8.3%, 此时的光学吸收范围最大, 而且吸收峰值也较高.

参考文献

[1] Grant F A 1959 *Rev. Mod. Phys.* **31** 646

[2] Wang P, Gratzel M 2003 *Nat. Mater.* **21** 402
 [3] Byrne J A, Eggins B R, Brown N M D 1998 *Appl. Catal. B: Environ.* **17** 25
 [4] Kamisaka H, Adachi T, Yamashita K 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 84704
 [5] Xu L, Tang C Q, Qian J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2721 (in Chinese) [徐凌, 唐超群, 钱俊 2010 物理学报 **59** 2721]
 [6] Li Q K, Wang B, Wang Q, Wang R 2007 *J. Heilongjiang Univ. (Nat. Sci.)* **24** 455 (in Chinese) [李青坤, 王彪, 王强, 王锐 2007 黑龙江大学自然科学学报 **24** 455]
 [7] Ohno T, Mitsui T, Matsumura M 2003 *Chem. Lett.* **32** 364
 [8] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
 [9] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y 2001 *Science* **293** 269
 [10] Umebayashi T, Yamaki T, Itoh H, Asai K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 454
 [11] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B 2002 *Science* **297** 2243
 [12] Sakthivel S, Kisch H 2003 *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** 4908
 [13] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K 2003 *Chem. Lett.* **32** 772
 [14] Zhang X J, Gao P, Liu Q J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4930 (in Chinese) [张学军, 高攀, 柳清菊 2010 物理学报 **59** 4930]
 [15] Zhao Z Y, Liu Q J, Zhu Z Q, Zhang J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3760 (in Chinese) [赵宗彦, 柳清菊, 朱忠其, 张瑾 2008 物理学报 **57** 3760]
 [16] Lu J B, Dai Y, Guo M, Yu L, Lai K R, Huang B B 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 102114
 [17] Yang K S, Dai Y, Huang B B, Whangbo M H 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 2624
 [18] Gu D E, Lu Y, Yang B C, Hu Y D 2008 *Chem. Commun.* **2008** 2453
 [19] Perdew J P, Wang Y. 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
 [20] Pack J D, Monkhorst H J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
 [21] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
 [22] Zhou S, Xu Q, Potzger K, Talut G, Grtzsche R, Fassbender J, Vinnichenko M, Grenzer J, Helm M, Hochmuth H, Lorenz M, Grundmann M, Schmidt H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 232507
 [23] Arroyo-de Dompablo M E, Morales-García A, Taravillo M 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 054503
 [24] Wang G X 1986 *Atomic Orbital and Molecular Orbital* (Beijing: Higher Education Press) pp168–192 (in Chinese) [王国雄 1986 原子轨道与分子轨道 (北京: 高等教育出版社) 第168—192页]
 [25] Schubert E F, Proetto C R, Ploog K H 1995 *Delta-doping of Semiconductors* (Cambridge: Cambridge University Press) pp1–601

Electronic structure and optical properties of C doped rutile TiO₂: the first-principles calculations*

Pan Feng-Chun[†] Lin Xue-Ling Chen Huan-Ming

(School of Physics and Electric Information Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

(Received 25 May 2015; revised manuscript received 23 June 2015)

Abstract

The lattice parameters and band-gap of native rutile TiO₂ are investigated by the first-principles calculations of local density approximation+ U method with different U values for Ti-3d ($0 \leq U \leq 9$ eV). The electronic structures and optical properties of different content C doped rutile TiO₂ systems are also studied by the same method with appropriate U values. The calculations results show that the lattice parameters and band-gaps of TiO₂ increase with the increase of U and the $U = 3$ eV is fitted for the corrected band-gap. For the doped systems, the impurity energy level is introduced due to the coupling between O-2p and C-2p, which can increase the TiO₂ absorption edge to the visible region, and therefore enlarge the absorption region of TiO₂. Moreover, the 8.3% C is an optimal doped density, which can lead to the red-shift of optical absorption edge obviously and increase the coefficient of light absorption, therefore facilitate the enhancement of the photocatalytic efficiency.

Keywords: first-principles, TiO₂, C doped, optical properties

PACS: 42.70.-a, 78.20.-e

DOI: [10.7498/aps.64.224218](https://doi.org/10.7498/aps.64.224218)

* Project supported by the Natural Science Foundation of Ningxia University, China (Grant No. ZR1417).

[†] Corresponding author. E-mail: nxupfc@163.com