

Cr、Mn 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的第一性原理研究*

王渭华,冯庆

(重庆师范大学 物理与电子工程学院 光学工程重点实验室,重庆 400047)

摘要 采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势的方法,研究了纯锐钛矿相 TiO₂、Cr、Mn 单掺杂 TiO₂ 的能带结构、电荷布居、态密度和光学性质。对电子性质分析发现:Mn 掺杂引起杂质能带位于禁带中央,杂质能带最高点与导带相距大约 0.6 eV,而最低点与价带相距大约 0.65 eV,其中杂质能带主要由 O 原子的 2p 轨道和 Mn 原子的 3d 轨道杂化形成;Cr 掺杂引起杂质能带位于导带底附近,杂质能带最高点与导带相距大约 0.1 eV,而最低点与价带相距大约 1.3 eV,其中杂质能带主要由 O 原子的 2p 轨道和 Cr 原子的 3d 轨道杂化形成。由于杂质能级的出现,使锐钛矿 TiO₂ 的禁带宽度变小。对光学性质分析发现:Cr、Mn 单掺杂会使锐钛矿 TiO₂ 光学吸收带边红移,可见光区的光吸收系数明显增大,在低能区出现了新的吸收峰,Cr 掺杂吸收峰对应能量为 1.92 eV,Mn 掺杂吸收峰对应能量为 1.82 eV,与实验结果相符。

关键词 锐钛矿相 TiO₂;第一性原理;密度泛函理论;Cr、Mn 单掺杂

中图分类号 O644

文献标识码 A

文章编号 1672-6693(2011)02-0065-05

锐钛矿相 TiO₂ 作为典型的半导体光催化材料受到广泛关注,但由于锐钛矿相 TiO₂ 对太阳能利用率低,使得它在大规模工业化中的应用受到影响。常用的锐钛矿相 TiO₂ 禁带宽度 $E_g = 3.2$ eV,只有在紫外光作用下才能表现出明显的光催化活性。为了更好地利用太阳能,使 TiO₂ 吸收带边产生红移,如何减小锐钛矿 TiO₂ 的带隙宽度就成为 TiO₂ 研究的主要方向之一。对 TiO₂ 进行掺杂是一种切实可行的方案^[1-4],作者已做了关于 TiO₂ 点缺陷性质的理论研究^[5],有学者对于 Cr、Mn 单掺杂 TiO₂ 做了相关实验^[6-10]。陈建华等人的实验结果表明,Cr 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 能够显著提高薄膜的光催化活性,薄膜的吸收带边发生了明显的红移,提高了可见光的利用率^[6];刘昭麟等人的实验结果表明,掺入少量 Cr 后,提高了可见波段的光吸收,使原来位于 380 nm 的吸收边向长波方向移动,并且在 480 nm 产生了新的吸收边,实现了与太阳光谱的匹配^[7]。本文运用基于密度泛函理论的平面波超软赝势的第一性原理方法对 Cr、Mn 单掺杂 TiO₂ 做理论研究。

1 模型的构建与计算方法

锐钛矿相 TiO₂ 的空间群为 141/amd,属正方

(四方)晶系结构。在 TiO₂ 晶体中,Ti 离子位于相邻的 6 个 O 离子所形成的 8 面体中心,氧原子周围相邻 3 个钛原子,这 3 个钛原子位于 3 个不同的 8 面体中心,每个晶胞内含有 4 个 Ti 原子和 8 个 O 原子。在均衡考虑计算机负荷与超晶胞体积大小后,如图 1 构建一个 2×1×1 的超级原胞,其中 1 个 Ti 原子被 Cr 或 Mn 原子取代,Cr 掺杂 TiO₂ 中 Cr 原子的质量分数为 8.07%,Mn 掺杂 TiO₂ 中 Mn 原子的质量分数为 8.50%。

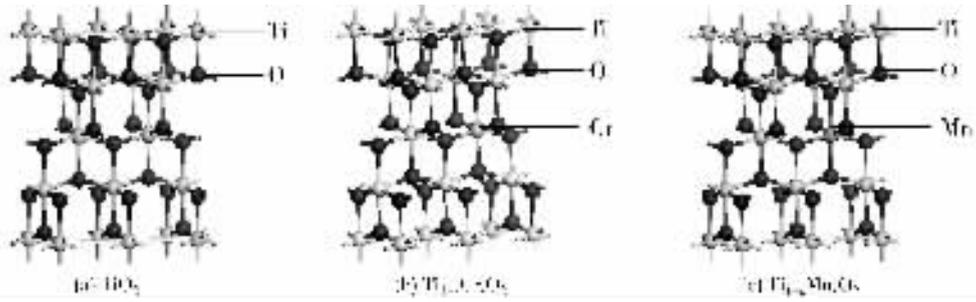
计算工作采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法进行,电子与离子间的相互作用使用超软赝势方法,电子间相互作用的交换关联能由广义梯度近似(GGA)下的 PBE 进行描述,考虑到掺杂原子对晶格参数的影响,Ti 原子被取代后进行结构优化计算。在结构优化环节中,能量收敛性标准设为 2×10^{-5} eV/atom,平面波截断能设为 340 eV,第一布里渊区按 $3 \times 5 \times 2$ 进行分格。

晶体几何结构优化结果如表 1 所示,TiO₂ 多粒子系统的最低能量为 -19 851.970 5 eV,此时其晶胞处于最稳态,几何优化得到的理论晶胞参数与 Asahi R 等人计算出的结果^[11]相近,但更加接近实验数值^[12],误差小于 1%,表明理论计算精确度高,结果非常可靠。

* 收稿日期 2010-09-12 修回日期 2010-11-08

资助项目:重庆市教委自然科学基金(No. kj090801);重庆师范大学光学工程重点实验室开放课题(No. 0902)

作者简介:王渭华,男,硕士研究生,研究方向为半导体功能材料,通讯作者,冯庆,E-mail: fengq_126@163.com

图 1 锐钛矿 TiO_2 及其掺杂后的超晶胞模型

2 电荷布居

布居分析显示,标准锐钛矿相 TiO_2 的 O 和 Ti 原子的电荷布居如表 2,掺杂 Cr 后的 TiO_2 晶体中电荷布居数如表 3,从表中发现取代晶格 Ti 位掺杂的 Cr 离子的电荷布居数为 0.99,与未掺杂的 O 原子的电荷布居 -0.67 相比,掺杂后 O 的布居数有所下降;与未掺杂的 Ti 原子的电荷布居 1.33 相比,掺杂后 Ti 的布居数有所增加。Cr 掺杂后表明 O 原子周围的电负性减弱,Ti 原子周围的电正性增加。掺杂 Mn 后的 TiO_2 晶体中电荷布居数如表 4,从表中发现取代晶格 Ti 位掺杂的 Mn 离子的电荷布居数为 0.91,掺杂后 O 的布居数也有所下降,Ti 的布居数有所增加。Mn 掺杂后同样表明 O 原子周围的电负性减弱,Ti 原子周围的电正性增加。

表 1 晶体参数实验值与理论值

	实验值 ^[12]	理论值 ^[11]	本文理论值
a/nm	0.378 5	0.377 9	0.377 6
c/nm	0.951 4	0.948 6	0.948 6
d_{ap}/nm	0.197 8	0.198 5	0.197 3
d_{eq}/nm	0.193 4	0.192 7	0.193 0
c/a	2.513 0	2.510 0	2.512 2
$2\theta/(\circ)$	156.160	156.880 0	156.168 0

表 2 纯锐钛矿相 TiO_2 晶体 $2 \times 1 \times 1$ 超级胞中电荷布居数

	s	p	d	f	总电荷	变化量
O	1.85	4.82	0	0	6.67	-0.67
Ti	2.27	6.26	2.14	0	10.67	1.33

3 能带结构和态密度

图 2~4 分别是锐钛矿 TiO_2 在掺杂前后沿第一布里渊区对称点方向的能带结构以及费米面附近导带、价带的态密度,能带图中始终将电子能够填充的最高能级作为能量零点。

表 3 掺杂 Cr 后的锐钛矿相 TiO_2 晶体 $2 \times 1 \times 1$ 超级胞中电荷布居数

	s	p	d	f	总电荷	变化量
O	1.85	4.82	0.00	0.00	6.67	-0.67
	1.85	4.77	0.00	0.00	6.63	-0.63
	1.85	4.81	0.00	0.00	6.67	-0.67
	1.85	4.69	0.00	0.00	6.55	-0.55
	1.85	4.76	0.00	0.00	6.62	-0.62
	1.85	4.81	0.00	0.00	6.66	-0.66
Ti	2.28	6.27	2.12	0.00	10.67	1.33
	2.28	6.25	2.12	0.00	10.65	1.35
	2.28	6.27	2.12	0.00	10.67	1.33
	2.28	6.23	2.12	0.00	10.62	1.38
	2.28	6.26	2.14	0.00	10.68	1.32
	2.28	6.26	2.14	0.00	10.68	1.32
Cr	2.34	6.26	4.41	0.00	13.01	0.99

表 4 掺杂 Mn 后的锐钛矿相 TiO_2 晶体 $2 \times 1 \times 1$ 超级胞中电荷布居数

	s	p	d	f	总电荷	变化量
O	1.85	4.82	0.00	0.00	6.67	-0.67
	1.85	4.77	0.00	0.00	6.63	-0.63
	1.85	4.81	0.00	0.00	6.67	-0.67
	1.85	4.69	0.00	0.00	6.55	-0.55
	1.85	4.76	0.00	0.00	6.62	-0.62
	1.85	4.81	0.00	0.00	6.66	-0.66
Ti	2.28	6.27	2.12	0.00	10.67	1.33
	2.28	6.25	2.12	0.00	10.65	1.35
	2.28	6.27	2.12	0.00	10.67	1.33
	2.28	6.23	2.12	0.00	10.62	1.38
	2.28	6.26	2.14	0.00	10.68	1.32
	2.28	6.26	2.14	0.00	10.68	1.32
Cr	2.34	6.26	4.41	0.00	13.01	0.99

首先由图 2(a) 计算出纯 TiO_2 最小带隙为 2.18 eV , 小于锐钛矿 TiO_2 实验值 3.2 eV , 已有文献了解释^[4], 这是因为采用广义梯度近似(GGA)在处理一些体系时, 由于交换关联能只计入某处的电荷密度对交换关联能的影响, 并不能完全描述真实的多电子相互作用能, 通常会低估带隙。导带最低点在

G点,而价带最高点在F点,说明锐钛矿TiO₂为间接跃迁半导体,但由于与导带底同一G点的带隙宽度与前者比较很接近,认为也可产生由同一点的直接跃迁。从图2(b)掺Cr后的TiO₂能带结构图可以发现:Cr掺杂引起杂质能带位于导带底附近,杂质能带最高点与导带相距大约0.1 eV,而最低点与价带相距大约1.3 eV,其宽度为0.7 eV,与未掺杂的TiO₂的禁带宽度2.18 eV相比减小了0.88 eV,

电子可以吸收较小的能量从价带跃迁到导带。如图2(c)掺Mn后,在带隙中央出现了3条明显的杂质能带,如图中箭头所示,其宽度为1.0 eV,杂质能带最高点与导带相距大约0.6 eV,而最低点与价带相距大约0.65 eV,杂质能带跨越费米面,电子在该能带上是未填充满状态,具有很高的活性,体系体现出金属性,这使禁带宽度明显减小,电子可以吸收较小的能量从价带跃迁到杂质能级,再向导带跃迁。

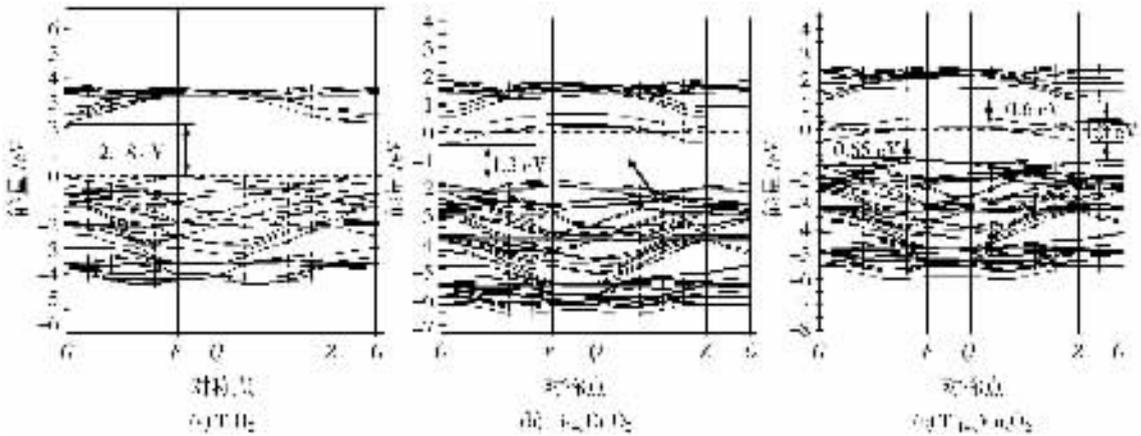


图2 纯TiO₂及掺杂后TiO₂的能带结构图

图3为锐钛矿TiO₂掺杂Cr后的费米能级附近的总态密度和分态密度。由图3(b)可以看出,掺Cr后穿过费米能级的杂质能级主要由O原子的2p轨道和Cr原子的3d轨道杂化在一起形成,其中价带顶下降到-1.8 eV,导带最低为0.3 eV,运用剪刀算符方法^[13]进行修正,确定修正因子为1.02 eV,修正后导带位置在1.32 eV,较低杂质能级与价带之间的禁带宽度为2.32 eV,通过计算最大能级间隔对应的吸收波长为534.5 nm,从而发现这种掺杂使激发光子进入了可见光区域,很容易引起吸收光谱红移,提高了对可见光的响应,这与陈建华等人的实验结果Cr掺杂锐钛矿相TiO₂光能够显著提高薄膜的光催化活性,薄膜的吸收带边发生了明显的红移结果完全一致。

图4为锐钛矿TiO₂掺杂Mn后的费米能级附近的总态密度和分态密度。由图4(b)可以看出,掺杂Mn后杂质能级主要由O原子的2p轨道和Mn原子的3d轨道杂化在一起形成,运用剪刀算符方法^[13]修正后导带位置在2.12 eV,通过计算最大能级间隔对应的吸收波长为742.5 nm,从而发现电子可以吸收较小的能量从价带跃迁到导带,从而总体上减少电子跃迁所需的能量,使激发光子进入了近红光区

域,引起吸收光谱红移。

4 光学性质

从光学性质的角度分析,图5为计算后纯TiO₂,Cr、Mn掺杂TiO₂以及Mn掺杂TiO₂后的光学吸收谱,对未掺杂的TiO₂,在紫外-可见光区附近有一吸收边,在低能区对能量没有吸收,如图5(a)中箭头所示,到接近3 eV时才逐步有吸收峰出现,说明未掺杂的TiO₂对可见光的吸收能力很弱。掺杂后最大变化是在低能区出现了新的吸收峰;Cr掺杂后吸收峰对应能量大约为0.9 eV,如图5(b)中箭头所示,考虑到1.02 eV的修正因子,则能量为1.92 eV,并平缓的向高能方向移动,说明材料对波长约为640 nm以下的光能够稳定地吸收;Mn掺杂后吸收峰对应能量大约为0.8 eV,如图5(c)中箭头所示,则能量为1.82 eV,说明材料对波长约为680 nm以下的光能够稳定地吸收,这与能带结构中的分析以及实验结果一致。

5 结论

本文运用第一性原理计算分析了纯锐钛矿相TiO₂、Cr、Mn单掺杂TiO₂的电荷布居、能带结构、态密度及光学性质,理论计算结果表明:

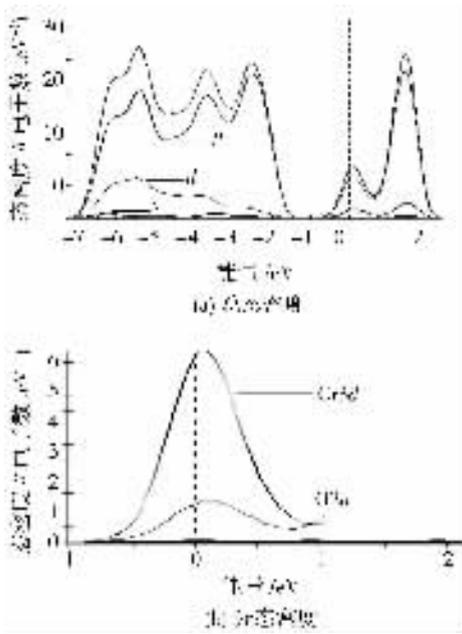


图 3 锐钛矿 TiO₂ 掺杂 Cr 后的费米能级附近的总态密度和分态密度

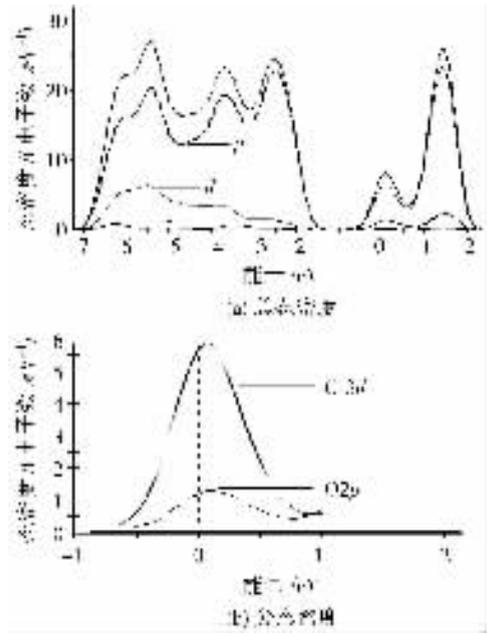


图 4 锐钛矿 TiO₂ 掺杂 Mn 后的费米能级附近的总态密度和分态密度

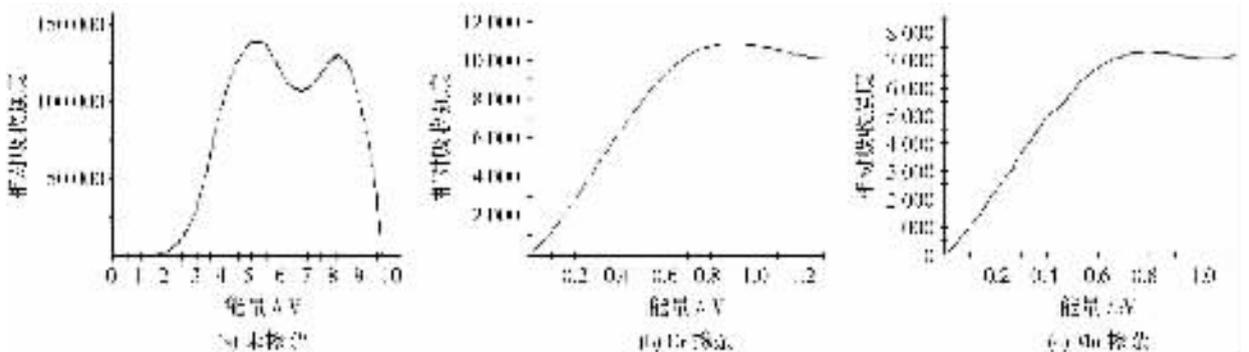


图 5 纯 TiO₂ 及 Cr 和 Mn 单掺杂后 TiO₂ 的光学吸收谱

1) Cr 掺杂引起杂质能带位于导带底附近,杂质能级主要由 O 原子的 2p 轨道和 Cr 原子的 3d 轨道杂化在一起形成,杂质能带最高点与导带相距大约 0.1 eV,而最低点与价带相距大约 1.3 eV,其宽度为 0.7 eV,通过计算最大能级间隔对应的吸收波长为 534.5 nm,从而发现这种掺杂使激发光子进入了可见光区域,很容易引起吸收光谱红移,提高对可见光的响应,这与陈建华等人的实验结果完全一致。

2) 掺杂 Mn 后,在带隙中央出现了 3 条明显的杂质能带,杂质能级主要由 O 原子的 2p 轨道和 Mn 原子的 3d 轨道杂化在一起形成,其宽度为 1.0 eV,杂质能带最高点与导带相距大约 0.6 eV,而最低点与价带相距大约 0.65 eV。杂质能带跨越费米面,电子在该能带上是未填满状态,具有很高的活性,体系体现出金属性,计算得到吸收波长为 742.5 nm,从而发现这种掺杂也使激发光子进入了可见光区

域,引起吸收光谱红移。

3) 通过对晶体光学性质分析发现,Cr、Mn 单掺杂会使锐钛矿 TiO₂ 光学吸收带边红移,可见光区的光吸收系数明显增大,在低能区出现了新的吸收峰,Cr 掺杂吸收峰对应能量为 1.92 eV,Mn 掺杂吸收峰对应能量为 1.82 eV,与实验结果相符。

参考文献:

[1] 高飞,吴再华,刘晓艳.掺铜 TiO₂ 薄膜的制备及结构与光学性能的研究[J].半导体光电,2009,30(1):87-98.
 [2] 赵伟,陈美,沈毅.金属离子掺杂对 TiO₂ 光催化性能的影响研究[J].化学试剂,2009,31(6):431-434.
 [3] 冯庆,王渭华.Fe-N 共掺杂锐钛矿相 TiO₂ 电子性质与光学性质的第一性原理[J].原子与分子物理学报,2010,27(2):345-352.
 [4] 赵宗彦,柳清菊,张瑾,等.3d 过渡金属掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的第一性原理研究[J].物理学报,2007,56(11):

- 6592-6599.
- [5] 冯庆,王新强,刘高斌. 金红石型 TiO_2 点缺陷性质的第一性原理研究[J]. 原子与分子物理学报, 2008, 25(5): 1098-1100.
- [6] 陈建华,王晓林,龚竹青,等. Cr 掺杂对 TiO_2 薄膜光催化活性的影响[J]. 环境科学学报, 2005, 25(5): 606-610.
- [7] 刘昭麟,崔作林,张志焜. Cr 掺杂纳米 TiO_2 结构相变及光谱特征[J]. 功能材料, 2005, 9(36): 1404-1408.
- [8] 陈建华,赵翠华,龚竹青. Cr 离子掺杂对负载 TiO_2 薄膜光催化活性的影响[J]. 环境技术, 2004, 4: 9-13.
- [9] 冯雷,敏世雄,王芳,等. 太阳光下 Cr^{3+} 掺杂 TiO_2 复合微粒光催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2009, 37(2): 61-64.
- [10] 马占营,余世雄,敏世雄,等. Cr 掺杂的 TiO_2 纳米复合微粒的合成及表征[J]. 兰州大学学报, 2005, 41(2): 64-67.
- [11] Asahi R, Taga Y, Mannstadt W, et al. Electronic and optical properties of anatase TiO_2 [J]. Phys Rev B, 2000, 61, 7459-7465.
- [12] 赵宗彦,柳清菊,朱忠其,等. 锐钛矿相 TiO_2 电子结构和光学性质的第一性原理研究[J]. 半导体学报, 2007, 28(10): 1555-1561.
- [13] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. Journal of Physics :Condensed Matter, 2002, 14 : 2714-2744.

First-principles Study of Electronic and Optical Property of Cr-doped and Mn-doped Anatase TiO_2

WANG Wei-hua, FENG Qing

(College of Physics and Electronic Engineering, Key Lab of Optics and Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

Abstract : In this paper, the band structures, density of states, charge population and optical properties of pure, Cr-doped and Mn-doped anatase-phase TiO_2 were studied by using the plane-wave ultrasoft pseudopotentials method based on the density functional theory. The analysis from the band structures, density of states and optical properties showed that there are three new impurity bands located in the middle of band gap in Mn-doped TiO_2 . The top of impurity band was apart from the conduction band by 0.6 eV and the bottom of the impurity band was at a distance of 0.65 eV from valence band. The impurity bands are formed mainly by the O-atom $2p$ orbital and the Mn-atom $3d$ orbital hybridized together. The Cr-doped TiO_2 produced a new band near the bottom of conduct band. The top of impurity band was apart from the conduct band by 0.1eV and the bottom of the impurity band was at a distance of 1.3 eV from valence band. The impurity band was composed of the O-atom $2p$ orbital and the Cr-atom $3d$ orbital hybridized together. Because of the emergence of impurity level, the band gap became smaller. It is theoretically predicted that Cr-doped and Mn-doped anatase-phase TiO_2 would lead to the red shift of absorption wavelength and the increase in coefficient of light absorption. A new absorption peak in the low-energy region, corresponding to energy 0.9 eV has been found experimentally in Cr-doped anatase-phase TiO_2 . A peak corresponding to energy 0.8 eV has been found experimentally in Mn-doped. The present theoretical conclusion is in agreement with the experimental result.

Key words : anatase TiO_2 ; first-principles; density functional theory; Cr-doped; Mn-doped

(责任编辑 欧红叶)