

氮与铂族金属(Ru, Rh, Pd)共掺杂金红石相 TiO₂ 的电子性质与光学性质

朱洪强² 冯庆^{1,2} 岳远霞²

(¹ 重庆市光电功能材料重点实验室, 重庆 401331
² 重庆师范大学光学工程重点实验室, 重庆 400047)

摘要 通过非金属与金属共掺杂二氧化钛(TiO₂)来改变 TiO₂ 光学性质以拓展其在光催化和光电转化领域的应用是近年来研究的热点。采用基于密度泛函理论(DFT)体系下的第一性原理平面波超软赝势方法,模拟计算了氮与铂族金属(Ru, Rh, Pd)共掺杂金红石相 TiO₂ 的几何结构、能带结构、态密度、光学性质以及缺陷形成能。计算结果表明:单掺 N 以及 N-Ru、N-Rh、N-Pd 共掺杂金红石相 TiO₂ 都在一定程度上改善了对可见光的利用效率,其缺陷形成能大小顺序依次为 N-Pd、N-Rh、N-Ru,这说明共掺杂条件下 N-Ru 最容易掺入 TiO₂ 晶格,但是在可见光的大部分波长范围内 N-Rh 共掺极大地改善了光的吸收率和反射率。

关键词 材料;金红石相 TiO₂;掺杂;第一性原理;光学性质;缺陷形成能

中图分类号 O482.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201441.s106003

Electronic and Optical Properties of Rutile TiO₂ Co-Doped with Nitrogen and Platinum Group Metals (Ru, Rh, Pd)

Zhu Hongqiang² Feng Qing^{1,2} Yue Yuanxia²

(¹ College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)
² Chongqing Key Laboratory on Optoelectronic Functional Materials, Chongqing 400047, China)

Abstract The change is optical properties and the extension of the application in the field of photocatalysis and photoelectric conversion of the metal and nonmetal-co-doped TiO₂ are heatedly studied in recent years. The properties of band structure, density of states, optical properties and defect formation energy of rutile TiO₂ super-cell with metallic and nonmetallic impurity co-doped with N-Ru, N-Rh and N-Pd are calculated by plane wave pseudopotential method based on the density functional theory. The results show that rutile TiO₂ co-doped with N, N-Ru, N-Rh and N-Pd improve the visible light absorption and utilization efficiency. The defect formation energies decrease in the order of N-Pd, N-Rh and N-Ru, which shows that N-Ru is the most easily doped into TiO₂ lattice in co-doped condition. TiO₂ co-doped with N-Rh greatly improves absorptivity and reflectivity and achieves the best effect in the range of visible light wavelength.

Key words materials; rutile TiO₂; doping; first-principle; optical property; defect formation energy

OCIS codes 160.4760; 160.4670

1 引言

二氧化钛(TiO₂)是一种 n 型金属氧化物半导体,在自然界中具有板钛矿、锐钛矿和金红石三种形

态^[1-2]。自从 Fujishima^[3]发表了关于 TiO₂ 电极上光分解水的论文以来, TiO₂ 光催化剂的性能引起了人们的广泛重视。TiO₂ 具有化学性质稳定、无毒、

收稿日期: 2013-10-08; 收到修改稿日期: 2013-11-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61274128, 61106129)

作者简介: 朱洪强(1988—),男,硕士研究生,主要从事金属氧化物半导体材料的物性方面的研究。

E-mail: 556181zhu@sina.com

导师简介: 冯庆(1978—),男,博士,教授,主要从事半导体功能材料方面的研究。E-mail: fengq_126@163.com
(通信联系人)

廉价、光催化及氧化性强^[4-6]等特点,是理想的净化材料。但是纯的金红石相 TiO₂ 禁带宽度较宽(为 3.0 eV)^[7],只能对波长较短的紫外光(只占太阳光能量的 4%)产生响应,而对可见光的利用率极低^[8];同时容易发生光生电子与空穴复合的情况,限制了其在光催化领域的广泛应用。

为了改变这种状况,近年来人们做了大量研究。例如利用 N 掺杂 TiO₂ 改善其对可见光的利用率^[9-10],Choi 等^[11] 研究了一系列金属离子掺杂 TiO₂ 的光催化效果,Glassford 等^[12] 研究了钌掺杂 TiO₂ 的光催化特性。此外,研究发现双掺杂更能提高 TiO₂ 对可见光的响应^[13-18],尤其是金属离子与非金属离子共掺杂效果更佳^[19-22],并能在一定程度上阻止光生空穴和光生电子的复合。然而,目前对于氮与铂族金属共掺杂金红石相 TiO₂ 的研究较少,在理论计算上还缺乏解释。因此,本文采用基于密度泛函理论(DFT)体系下的第一性原理平面波超软赝势方法,模拟计算了氮与铂族金属(Ru,Rh,

Pd)共掺杂金红石相 TiO₂ 的几何结构、能带结构、态密度(DOS)、光学性质以及缺陷形成能,并给出分析和理论解释。

2 模型构建和计算方法

2.1 模型构建

金红石相 TiO₂ 属于四方晶系结构,其空间群为 P42/MNM。考虑到实际情况以及计算机的运算能力,构造了由 16 个原胞(2×2×4)构成的超晶胞模型,计算原子的数目达到 96 个,如图 1(a)所示,其中晶体结构式为 Ti₃₂O₆₄。构建了单 N 掺杂以及 N 与铂族金属(Ru,Rh,Pd)共掺 2×2×4 的金红石相 TiO₂ 超晶胞模型。对于单掺杂,用 N 原子取代超晶胞中一个 O 原子进行计算,如图 1(b)所示;对于双掺杂,用 N 和 Ru、N 和 Rh、N 和 Pd 分别取代超晶胞中的一个 O 原子和一个 Ti 原子进行计算。杂质间距约为 1.18 nm,可忽略其相互作用,如图 1(c)所示。

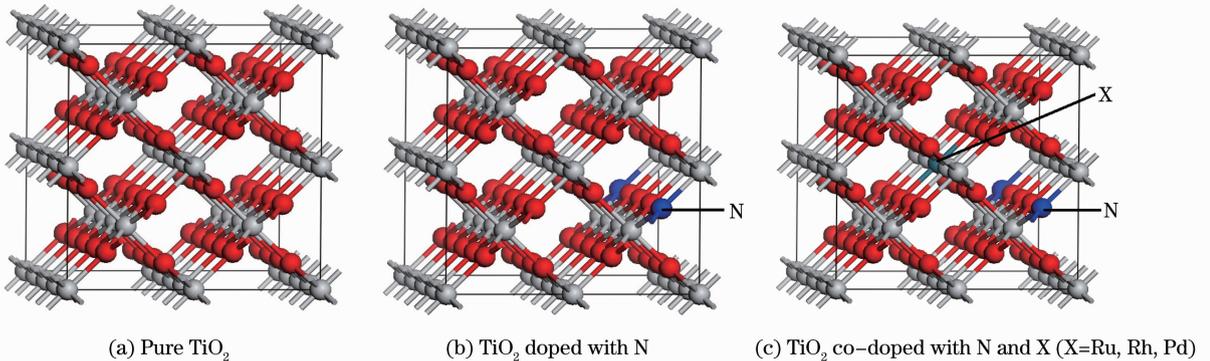


图 1 金红石相 TiO₂(2×2×4)超晶胞模型

Fig. 1 Structures of rutile TiO₂(2×2×4) super cell model

2.2 计算方法

全部计算采用基于密度泛函理论体系下的平面波超软赝势方法,应用 Materials Studio 中 CASTEP 板块进行计算。运用平面波赝势的第一性原理,用赝势替代离子势,平面波基组展开代替电子波函数,电子与电子间的相互作用的交换关联能运用广义梯度近似(GGA)中的 PBE 近似处理校正。在自洽计算时,在倒易的 K 空间中,平面波截断能设定为 350 eV,第一布里渊区按照计算采用 3×5×2 分格,平面波能量收敛至 2×10⁻⁵ eV/atom,每个原子最大受力不超过 0.05 eV/nm,原子之间的内应力不超过 0.1 GPa。最后计算超晶胞模型几何结构、能带结构、态密度、光学性质以及缺陷形成能。参与计算的价电子为:O_{2s}²2p⁴, N_{2s}²2p³, Ti_{3d}²4s², Ru_{4d}⁷5s¹,

Rh_{4d}⁸5s¹ 以及 Pd_{4d}¹⁰。

3 计算结果与讨论

3.1 结构优化

对金红石相 TiO₂ 超晶胞进行结构优化,采用广义梯度近似(GGA)中的 PBE 近似处理。金红石相 TiO₂ 能带结构如图 2(a)所示,优化后的晶胞参数为 a=0.4594 nm,c=0.2959 nm,与实验值 a=0.4593 nm,c=0.2961 nm 对比其误差分别为 0.02%,0.07%,与其他泛函近似方案比较,本文采取的方案误差最小,所以该方案最为适合。

3.2 掺杂后金红石相 TiO₂ 的能带结构与态密度

3.2.1 掺杂后金红石相 TiO₂ 的能带结构

把费米能级选作零点,经结构优化及剪刀算符

修正后,金红石相 TiO₂ 的能带结构如图 2 所示。其中图 2(a)是纯金红石相 TiO₂,其带隙宽度为 3.00 eV。分别计算了单 N 掺杂以及 N 与铂族金属

(Ru,Rh,Pd)共掺杂金红石相 TiO₂ 的能带结构,对结果进行比较分析。

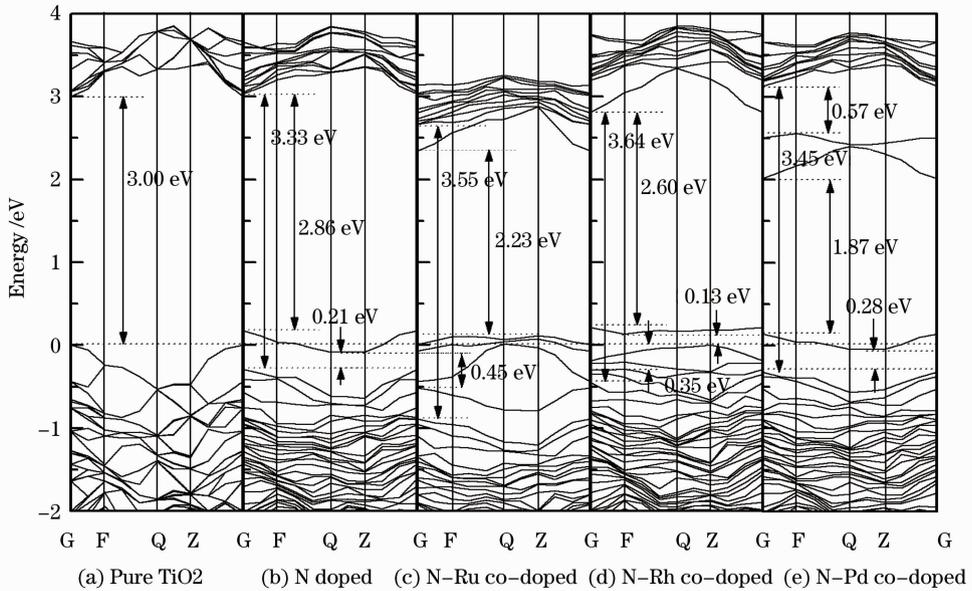


图 2 纯 TiO₂, N 掺杂及 N-Ru、N-Rh、N-Pd 共掺杂金红石相 TiO₂ 的能带结

Fig. 2 Band structures of pure, N doped and N-Ru, N-Rh, N-Pd co-doped rutile TiO₂

1) 单掺 N,如图 2(b)所示。TiO₂ 的价带相对于费米能级发生了下移,而导带仅有略微变化。在不考虑杂质能级的情况下,N 掺杂后金红石相 TiO₂ 的禁带宽度有所变宽,由纯 TiO₂ 的 3.00 eV 变为 3.331 eV。掺杂后价带顶仍然距离费米能级较近,所以掺杂后的金红石还是属于 n 型半导体。在能带结构图中,可以明显发现禁带中由于掺杂 N 而形成的一条杂质能级,距离价带顶约 0.212 eV,距离导带底约 2.862 eV。由于该受主能级穿越了费米能级,起伏较小,处于半填满状态,属于浅受主能级,这就为电子从价带到杂质能级、杂质能级到导带跃迁提供了可能。因此从一定程度上提高了 TiO₂ 对可见光的利用。

2) N 与铂族金属 Ru 共掺,如图 2(c)所示。TiO₂ 的价带和导带,相对于费米能级发生了明显下移,禁带宽度有所变宽,为 3.551 eV。N-Ru 共掺形成了 1 条施主能级和 4 条受主能级。该施主能级主要是 Ru 5s 轨道电子的贡献,靠近费米能级附近的 3 条受主能级由 Ru 4d 电子轨道引起;而另一条受主能级主要由 N 2p 轨道引起,距离费米能级为 0.518 eV。而由 Ru 4d 电子轨道引起的 3 条受主能级中,最下面一条属于深受主能级,局域程度高,能带中电子的有效质量大,对提高 TiO₂ 光催化效果无太大贡献;但跨越费米能级的受主能级处于半填满状

态,与由 N 引起的杂质能级距离为 0.446 eV,为光生电子从价带向导带跃迁提供了有效条件;最上面一条浅受主能级与施主能级距离为 2.229 eV。N-Ru 共掺形成的 5 条杂质能级协同作用,为电子跃迁提供了跳板,在改善材料对自然光的吸收方面起到了一定作用。

3) N 与铂族金属 Rh 共掺,如图 2(d)所示。TiO₂ 的禁带宽度有所变宽,为 3.64 eV。N-Rh 共掺形成了 1 条施主能级和 5 条受主能级。由 Rh 5s 轨道电子引起的杂化轨道,距离费米能级 2.813 eV。由 Rh 4d 轨道电子引起的略高于费米能级的杂质能级距施主能级为 2.597 eV,处于未填充的状态,该条能级对改善材料的光学性质起到了重要的作用。由 N 2p 电子轨道引起的受主能级距离费米能级 0.348 eV。在费米能级与价带顶之间,夹着 3 条由 Rh 4d 轨道电子引起的杂质能级。由 N-Rh 共掺形成的这 6 条能级处于禁带中较理想的位置,其协同作用为电子从价带到导带的跃迁搭建了多步阶梯;同时受主能级和施主能级的协同作用,不容易形成光生空穴和光生电子的复合中心,大大提高了 TiO₂ 对可见光的利用率,效果明显。

4) N 与铂族金属 Pd 共掺,如图 2(e)所示。TiO₂ 的禁带宽度变宽为 3.452 eV。禁带中间夹杂了 2 条施主能级和 1 条受主能级。两条施主能级均

由 Pd 4d 电子轨道引起, 能级较高的施主能级距离导带底 0.573 eV, 而能级较低的一条施主能级距离受主能级 1.874 eV。由 N 2p 轨道杂化引起的受主能级跨跃了费米能级, 距离价带顶为 0.276 eV, 属于浅受主能级, 其起伏较小, 处于半填满状态。由于 Pd d 层轨道已经填满, 因此 N-Pd 共掺的能带结构类似于单 N 掺杂的结构, 与其相比可以看成仅在导带底多形成了两条施主能级, 也在一定程度上改善了 TiO₂ 对自然光利用率。

综上所述, N 掺杂后金红石相 TiO₂ 会在价带顶部形成浅受主能级。而 N 与铂族金属 (Ru, Rh, Pd) 共掺杂金红石相 TiO₂, 杂质金属电子会形成多

条施主能级和受主能级, 与 N 形成的浅受主能级协同作用, 为电子从价带到导带的跃迁提供阶梯, 改善了对可见光的吸收利用, 其中 N-Rh 共掺对改善材料效果最好。但是, 单从能带图还不能十分清楚地分析出杂质掺入对金红石相 TiO₂ 的影响, 所以还需要对掺杂前后的电子态密度进行比较分析。

3.2.2 掺杂后金红石相 TiO₂ 的态密度

为进一步研究杂质能级的构成情况和杂质能级引起金红石相 TiO₂ 对可见光吸收反应的作用, 分别模拟计算了纯 TiO₂, 单 N 掺杂以及 N-Ru、N-Rh、N-Pd 共掺杂金红石相 TiO₂ 的情况, 得到费米能级附近的总态密度和分态密度 (PDOS), 如图 3、图 4 所示。

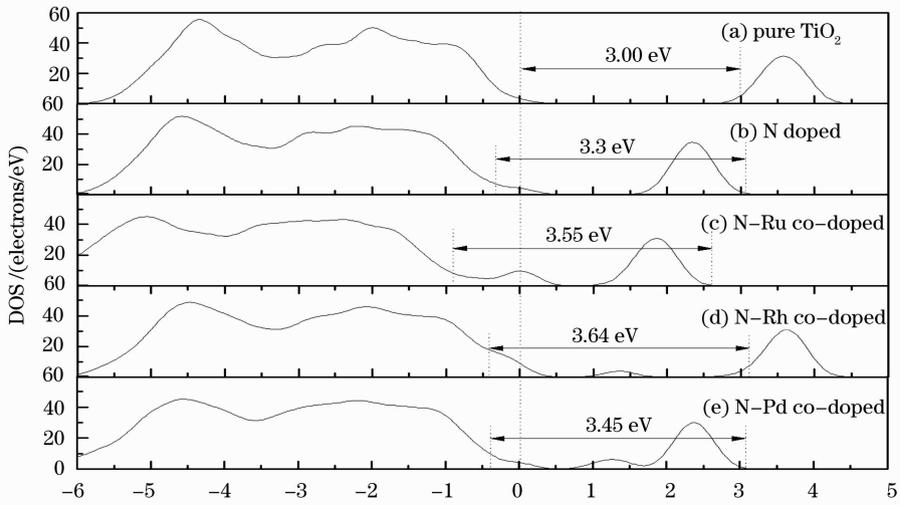


图 3 纯 TiO₂, N 掺杂及 N-Ru、N-Rh、N-Pd 共掺杂金红石 TiO₂ 的总态密度

Fig. 3 Total density of states (DOS) of pure, N doped and N-Ru, N-Rh, N-Pd co-doped rutile TiO₂

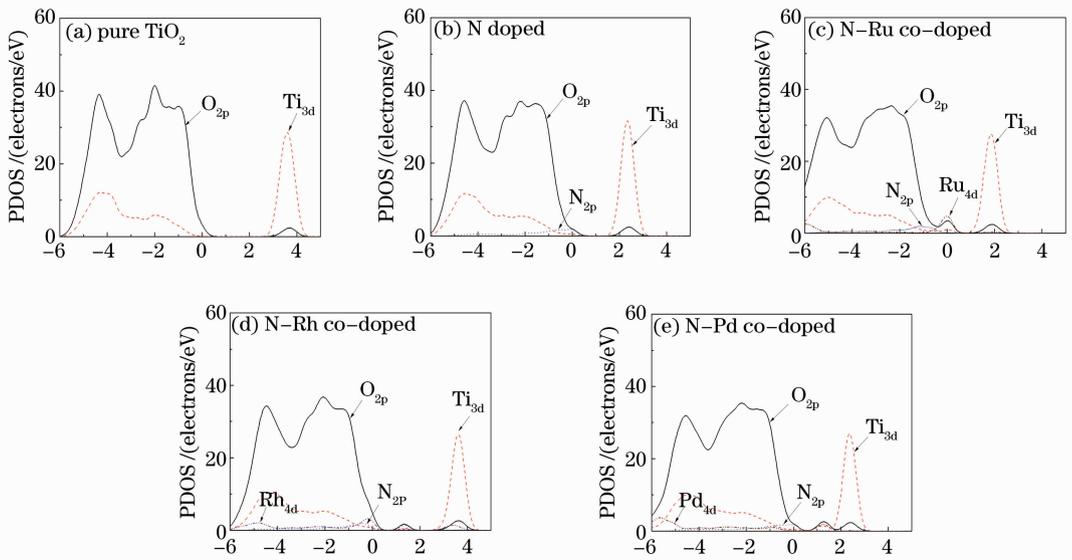


图 4 纯 TiO₂, N 掺杂及 N-Ru、N-Rh、N-Pd 共掺杂金红石 TiO₂ 的分态密度

Fig. 4 Partial DOS (PDOS) of pure, N doped and N-Ru, N-Rh, N-Pd co-doped rutile TiO₂

从图 3 总态密度中可以发现,掺杂后的禁带宽度较纯的金红石相 TiO₂ 的禁带宽度都有所变宽,但由于杂质的掺入,使得在费米能级附近都出现了一些新的峰,说明在费米能级附近存在杂质能级,这些杂质能级为电子由价带向导带跃迁,提供了阶梯,改善了对自然光的吸收利用效率。

从图 4 分态密度中可以看到具体电子在费米能级附近所做的贡献。图 4(a)为纯的金红石相 TiO₂ 的分态密度,可以发现其导带主要是由 Ti 3d 电子的贡献,而价带主要是以 O 2p 轨道电子的贡献。图 4(b)为单 N 掺杂 TiO₂ 的分态密度,在费米能级处出现了一个小峰值。这是因为 N 原子的掺入,使得在费米能级附近形成了半填满状态的浅受主能级,由 N 2p 电子引起的,改善了态密度的分布。

图 4(c)为 N-Ru 共掺杂 TiO₂ 的分态密度,且在费米能级附近出现了明显的峰值,主要由 O 2p 电子和 Ru 4d 电子引起形成。Ru 的 4d 电子改变了其带隙宽度,使得导带位置明显下移。Ru 的 t_{2g} 态都处于禁带中部,为电子跃迁提高了可能,从而改善了 TiO₂ 对可见光的光催化作用。

图 4(d)为 N-Rh 共掺杂 TiO₂ 的分态密度,可以明显看到在费米能级与导带间,产生了明显的一个峰。它主要是由 N 与 Rh 两种杂质掺入,包括 O 2p、N 2p、Rh 4d 以及 Ti 3d 轨道杂化,相互协同作用而引起的。同时 Rh 4d 电子产生的吸引势,降低

了 t_{2g} 态和 e_g 态位置,其 t_{2g} 态位于禁带接近价带顶处,为电子从杂质能级跃迁至导带提供了可能性,同时使价带位置也明显上移。这是掺杂后的 TiO₂ 能对可见光产生良好的响应能力,提高对可见光催化作用的直接原因。

图 4(e)为 N-Pd 共掺杂 TiO₂ 的分态密度,可以看出在导带底出现的新峰,是由 N 与 P 的掺入,包括 O 2p、Pd 4d 以及较少 Ti 3d 轨道协同作用而引起的,对提高可见光的吸收率利用有一定作用。

综上所述, N-Ru、N-Rh、N-Pd 共掺杂金红石 TiO₂ 比单掺杂 N 效果好,双掺杂可以在费米能级附近出现明显的新峰值。这是由于杂质原子的 t_{2g} 态的重要贡献,从而提高和改善了金红石吸收利用可见光的效率。对比分析后,可看出双掺杂中, N-Rh 共掺时, Rh 的 4d 电子的 t_{2g} 态,处在禁带中最佳位置,因此 N-Rh 共掺效果优于其他。

3.3 掺杂后金红石相 TiO₂ 的光学性质

3.3.1 掺杂后金红石相 TiO₂ 的介电函数

复介函数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 可以描述材料的光学性质,其中 $\epsilon_1 = n^2 - k^2$, $\epsilon_2 = 2nk$ 。一般认为,相对介电函数虚部 ϵ_2 引起电磁波的吸收,实部可以根据 Kramers-Kronig 色散关系得出,则吸收系数 $I(\omega)$,反射率 $R(\omega)$ 也就可以通过 $\epsilon_1(\omega)$ 和 $\epsilon_2(\omega)$ 推导得出。相应的计算公式^[23]为

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \sum_{v,c} \int d^3k \frac{2}{2\pi} \times \frac{|eM_{cv}(K)|^2}{[E_c(K) - E_v(K)]} \times \frac{\hbar^3}{[E_c(K) - E_v(K) - \hbar^2 \omega^2]}, \quad (1)$$

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi^2}{m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{2\pi} |eM_{cv}(K)|^2 \times \delta[E_c(K) - E_v(K) - \hbar\omega], \quad (2)$$

$$I(\omega) = \sqrt{2\omega} [\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) - \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega)]^{1/2}, \quad (3)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (4)$$

$$L(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}, \quad (5)$$

式中 BZ 为第一布里渊区, C 和 V 分别表示导带和价带, K 为倒格矢, $|eM_{cv}(K)|^2$ 为动量跃迁矩阵元, ω 为角频率, $E_c(K)$ 和 $E_v(K)$ 分别为导带和价带上的本征能级。

晶体的介电函数分为实部与虚部两部分,其中虚部与能带的带间跃迁有着紧密联系,即它由价带和导带的电子跃迁能所决定。电子从价带到导带的跃迁对应着虚部中的奇点,因此,可依据与奇点关联

的光子能量,追寻到能带中可能的跃迁能。禁带宽度越大,其介电函数的虚部越小,反之,其虚部越大。

金红石相 TiO₂ 对光的吸收利用分为吸收和反射两个阶段:吸收阶段,表面电子吸收光子能量跃迁到导带,从基态激发到能量较高的激发态;反射阶段,处于能量较高的激发态的电子不稳定,会往稳定的低能级跃迁,从而释放能量。吸收和反射两个阶段正好与介电函数的实部与虚部相对应:虚部的大

小反映电子吸收光子能量跃迁到激发态可能性的大小;实部的大小则反映电子往低能级跃迁释放能量的可能性的大小。因此,介电函数的实部与虚部反映了金红石相 TiO₂ 对光的吸收利用情况。

纯 TiO₂, 单 N 掺杂及 N-Ru、N-Rh、N-Pd 共掺杂金红石相 TiO₂ 的介电函数如图 5 所示, 可以明显看出 N-Rh 共掺时, 其虚部在 1.46 eV 左右处出

现了一个极大峰值, 达到了 6.57, 而纯的 TiO₂ 仅在 2.5 eV 以后其虚部才有所反应, 单掺 N 在 1~3 eV 内, 虚部都只在 1 以下徘徊, 直到 3 eV 后才开始反应。而 N-Ru 和 N-Pd 共掺的金红石其虚部在 1~4 eV 内缓慢上升, 但均未超过 4。由此可以看出: N-Rh 共掺对提高可见光的响应效果大大优于其他三种掺杂。

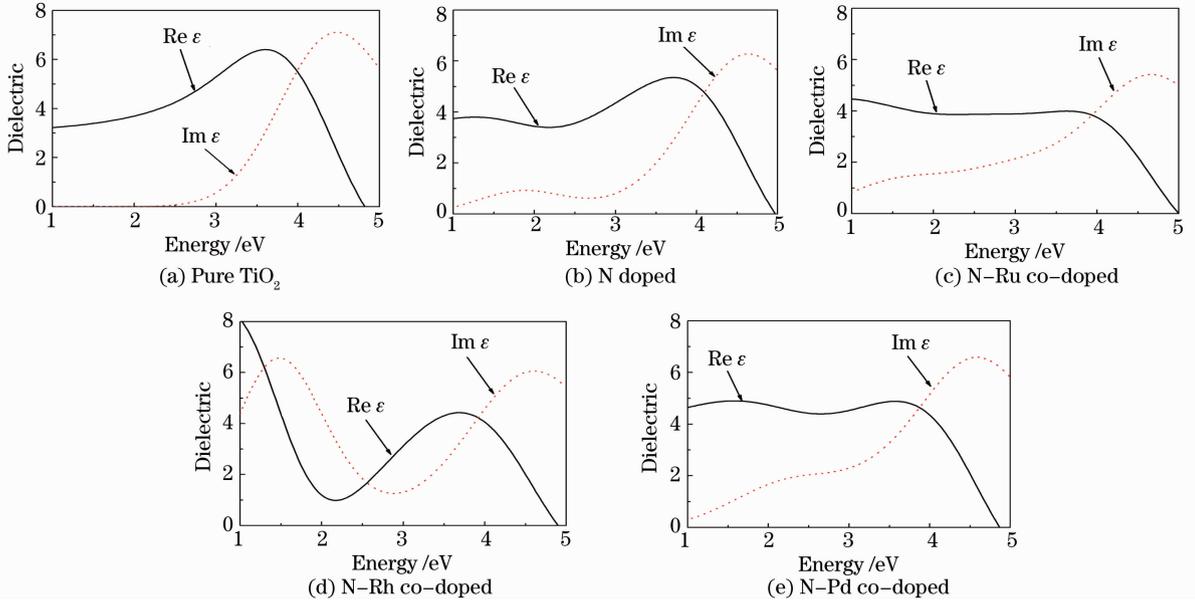


图 5 纯 TiO₂, N 掺杂及 N-Ru、N-Rh、N-Pd 共掺杂金红石 TiO₂ 的介电函数

Fig. 5 Dielectric functions of pure, N doped and N-Ru, N-Rh, N-Pd co-doped rutile TiO₂

3.3.2 掺杂后金红石相 TiO₂ 的吸收光谱

图 6 为纯金红石相 TiO₂, 单 N 掺杂及 N-Ru、N-Rh、N-Pd 共掺杂金红石相 TiO₂ 对可见光的吸收光谱。从吸收光谱可以看出, 在可见光范围内, 纯金红石相 TiO₂ 时可见光的吸收非常差, 而掺杂后能改善其对可见光的吸收, 吸收谱发现明显红移。从图中可以看到, N 单掺杂后可见光吸收效果有所改善, 但效果不明显, 在可见光范围内, 都远低于双掺杂的吸收。双掺杂中, 在可见光大部分波长范围内(1.6~2.7 eV), N-Rh 共掺效果远远好于 N-Ru、N-Pd 共掺。N-Rh 共掺吸收谱在 2 eV 左右达到峰值约 43000 cm⁻¹, N-Ru、N-Pd 共掺均仅有约 13000 cm⁻¹。在 2.7~3.5 eV 范围内, N-Ru、N-Pd 共掺略高于 N-Rh 共掺。综上所述, 对光的吸收 N-Ru、N-Rh、N-Pd 共掺比单 N 掺杂的效果好, 而在可见光大部分范围内, N-Rh 共掺效果最佳。

3.3.3 掺杂后金红石相 TiO₂ 的反射光谱

图 7 为纯金红石相 TiO₂, 单 N 掺杂及 N-Ru、N-Rh、N-Pd 共掺杂金红石相 TiO₂ 对可见光的反射光谱。处于能量较高的激发态的电子不稳定, 会往

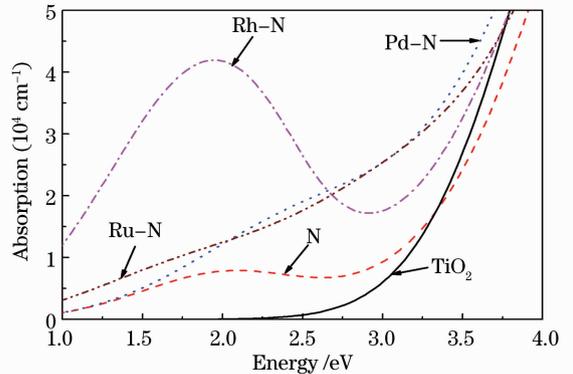


图 6 纯 TiO₂, N 掺杂及 N-Ru、N-Rh、N-Pd 共掺杂金红石 TiO₂ 的光学吸收谱

Fig. 6 Optical absorption spectra of pure, N doped and N-Ru, N-Rh, N-Pd co-doped rutile TiO₂

稳定的低能级跃迁, 从而释放能量, 表现为反射。电子吸收的光子跃迁数量越多, 其释放能量回到低能级的数量就越多, 从而反射率就越高, 即对可见光利用效率越高, 反射率越高。

从反射光谱中可以看到, 在可见光范围内, 掺杂后的反射率均高于纯金红石相 TiO₂, 且双掺杂高于单掺杂。同时在大部分可见光的能量范围内, N-Rh

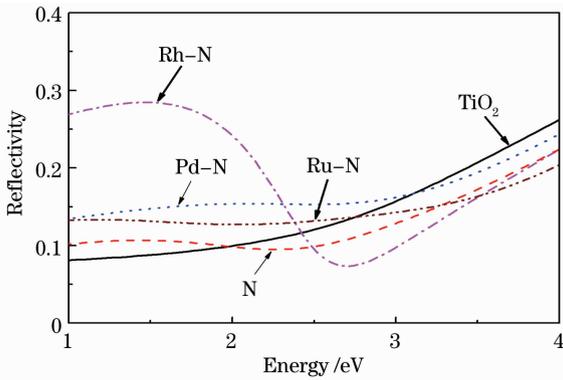


图7 纯 TiO₂, N 掺杂及 N-Ru、N-Rh、N-Pd 共掺杂金红石 TiO₂ 的反射谱

Fig. 7 Reflectivity spectra of pure, N doped and N-Ru, N-Rh, N-Pd co-doped rutile TiO₂

共掺可见光反射率相应远高于 N 单掺杂与 N-Rh、N-Pd 共掺杂。

3.3.4 掺杂后金红石相 TiO₂ 的能量损失谱

能量损失谱反映电子在通过电介质时能量损失的情况。能量损失的峰值与等离子体振荡有密切关联,振荡频率即为等离子体的频率。图 8 为纯 TiO₂, 单 N 掺杂及 N-Ru、N-Rh、N-Pd 共掺杂金红石相 TiO₂ 的光学能量损失谱。

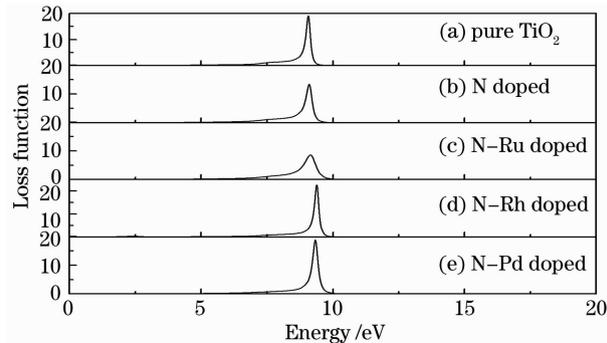


图8 纯 TiO₂, N 掺杂及 N-Ru、N-Rh、N-Pd 共掺杂金红石 TiO₂ 的光学能量损失谱

Fig. 8 Loss function of pure, N doped and N-Ru, N-Rh, N-Pd co-doped rutile TiO₂

从图 8 可以看出,纯 TiO₂ 的最大能量损失峰值位置出现在 9.04 eV, 损失峰值大小为 19.02; 单掺 N 和 N-Ru 共掺时, 峰值位置未变, 但峰值明显降低, 单掺 N 为 13.4, N-Ru 共掺为 8.57; N-Rh、N-Pd 共掺时, 峰值位置略微改变, 分别出现在 9.37 eV 和 9.32 eV 处, 最大值分别达到 22.58 和 18.82。从图 8 中可看到, 所有能量损失的最大峰值都出现在 9 eV 左右, 随后骤降, 至 10 eV 后几乎为 0。最大峰值位置与等离子体振荡相对应, 能在峰值位置发生特征吸收。

3.4 掺杂后金红石相 TiO₂ 的缺陷形成能

缺陷形成能 ΔE 可以衡量缺陷形成的难易程度和缺陷材料稳定性, 与费米能级和元素的化学势有关。其表达式^[24]为

$$\Delta E = E_T(\text{defect}, q) - E_T(\text{perfect}) - nu_i + nu_o + q[E_f + E_{\text{VBM}}(\text{defect})], \quad (6)$$

式中 $E_T(\text{defect}, q)$ 表示价态为 q 的晶格体系总能量, $E_T(\text{perfect})$ 表示完整晶格体系的总能量, u_i 表示所加入的杂质的化学势, u_o 表示 O 的化学势, n 表示改变的原子个数, $E_{\text{VBM}}(\text{defect})$ 表示价带顶的能量, E_f 表示费米能级。富氧环境 O 的化学势为: $u_o = u_{\text{O}_2}/2$, 富钛环境其化学势为: $u_o = (u_{\text{TiO}_2} - u_{\text{Ti}})/2$ 。

不同生长环境下的单 N 掺杂及 N-Ru、N-Rh、N-Pd 共掺杂金红石相 TiO₂ 的缺陷形成能如表 1 所示。可以看出: 富钛条件比富氧条件下更容易掺杂, 其形成能从大到小依次为: N-Pd、N-Rh 和 N-Ru, 即掺杂进入 TiO₂ 晶格的从难到易的顺序为: N-Pd、N-Rh 和 N-Ru。说明 N-Rh 和 N-Ru 更容易掺杂进入 TiO₂ 晶格, N-Pd 共掺较难。

表 1 在不同生长环境下的单 N 掺杂及 N-Ru、N-Rh、N-Pd 共掺杂金红石相 TiO₂ 的缺陷形成能
Table 1 Defect formation energy of N doped and N-Ru, N-Rh, N-Pd co-doped rutile TiO₂ under various growth conditions

Doping type	Growth conditions	$\Delta E / \text{eV}$
N doped	O-rich	4.86
	Ti-rich	-0.08
N-Ru co-doped	O-rich	11.11
	Ti-rich	6.17
N-Rh co-doped	O-rich	12.53
	Ti-rich	7.59
N-Pd co-doped	O-rich	13.47
	Ti-rich	8.53

分析其原因: 在 N-Ru、N-Rh、N-Pd 共掺杂 TiO₂ 中, Ru、Rh、Pd 原子分别代替各自晶格中的一个 Ti 原子, 由于 Ru、Rh、Pd 原子的质量、半径以及核外电子分布随其各自原子序数的增加而增加, 与 Ti 原子差异逐个递增, 掺入后对整体晶胞有一定影响, 所以其形成能逐个递增, N-Rh、N-Ru 共掺较 N-Pd 共掺, 更容易掺杂进入 TiO₂ 晶格。

4 结 论

采用基于密度泛函理论体系下的第一性原理平面波超软赝势方法, 模拟计算了氮与铂族金属(Ru,

Rh, Pd)共掺杂金红石相 TiO₂, 分析了其几何结构、能带结构、态密度、光学性质以及缺陷形成能, 结果表明:

1) N 与铂族金属(Ru, Rh, Pd)共掺杂金红石相 TiO₂, 杂质金属的 4d 电子会形成施主能级和受主能级, 其与 N 掺杂形成的浅受主能级的协同作用, 改善对可见光的响应, 其中 N-Rh 共掺时, Rh 的 4d 电子的 t_{2g} 态, 处在禁带中位置最佳, 效果最好;

2) 在可见光的大部分波长范围, N-Rh 共掺的介电常数的实部和虚部、吸收率和反射率等都远高于单 N 掺杂以及 N-Ru、N-Pd 共掺杂, 因此 N-Rh 共掺杂对提高材料的光学性质效果明显;

3) N 与铂族金属(Ru, Rh, Pd)共掺杂金红石相 TiO₂, 其缺陷形成能大小顺序为: N-Pd、N-Rh、N-Ru, 其缺陷形成能逐个递减, N-Rh、N-Ru 共掺较 N-Pd 共掺更容易掺杂进入 TiO₂ 晶格。

综合考虑, N-Rh 共掺杂金红石相 TiO₂ 改善对可见光的吸收利用效果最佳且容易实现。

参 考 文 献

- Pan Yongqiang, Hang Lingxia. Optical properties and surface roughness of TiO₂ thin films prepared by using oblique angle deposition [J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(2): 0207001.
潘永强, 杭凌侠. 斜角入射沉积 TiO₂ 薄膜的光学特性和表面粗糙度[J]. 中国激光, 2011, 38(2): 0207001.
- Xing Xiao, Wang Wenjun, Li Shuhong, *et al.*. Properties of TiO₂ films deposited by pulsed laser deposition [J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(2): 0207001.
邢晓, 王文军, 李淑红, 等. 脉冲激光沉积制备 TiO₂ 薄膜的性能[J]. 中国激光, 2013, 40(2): 0207001.
- A Fujishima. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238: 37-38.
- M R Hoffmann, S T Martin, W Choi, *et al.*. Environmental application of semiconductor photocatalysis [J]. Chem Rev, 1995, 95(1): 69-96.
- A Fujishima, T N Rao, D A Tryk. Titanium dioxide photocatalysis [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000, 1(1): 1-21.
- X B Chen, L Liu, P Y Yu, *et al.*. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals [J]. Science, 2011, 331(1126): 746-750.
- J K Burdett, T Hughbanks, G J Miller, *et al.*. Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K [J]. J Am Chem Soc, 1987, 109(12): 3639-3646.
- Zhang Xue, Li Yuping, Han Peide, *et al.*. Band gap properties and photocatalytic activities of TiO₂/SiO₂ multilayer film [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(7): 0716001.
张雪, 李玉平, 韩培德, 等. TiO₂/SiO₂ 多层膜的带隙结构及光催化性能[J]. 光学学报, 2012, 32(7): 0716001.
- H Irie, Y Watanabe, K Hashimoto. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x powders [J]. J Phys Chem B, 2003, 107(23): 5483-5486.
- Feng Qing. Nonmetallic impurity doping anatase TiO₂ causing the effect of spectrum red shift [J]. Chinese J Lasers, 2009, 36(s2): 372-377.
冯庆. 非金属杂质掺杂锐钛矿相 TiO₂ 引起的光谱红移效应[J]. 中国激光, 2009, 36(s2): 372-377.
- W Choi, A Termin, M R Hoffmann. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics [J]. J Phys Chem, 1994, 98(51): 13669-13679.
- K M Glassford, J R Chelikowsky. Structural and electronic properties of titanium dioxide [J]. Phys Rev B, 1992, 46(3): 1284-1298.
- Zhang Xuejun, Zhang Guangfu, Jin Huixia, *et al.*. First-principles study on anatase TiO₂ photocatalyst co-doped with nitrogen and cobalt [J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(1): 017102.
张学军, 张光富, 金辉霞, 等. N, Co 共掺杂锐钛矿相 TiO₂ 光催化的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2013, 62(1): 017102.
- Peng Liping, Xia Zhengcai, Yang Changquan. First-principles calculation of metal and nonmetal codoped anatase TiO₂ [J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61(12): 127104.
彭丽萍, 夏正才, 杨昌权. 金属盒非金属共掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的第一性原理计算[J]. 物理学报, 2012, 61(12): 127104.
- H M Luo, T Takata, Y G Lee, *et al.*. Photocatalytic activity enhancing for titanium dioxide by co-doping with bromine and chlorine [J]. Chem Mater, 2004, 16(5): 846-849.
- K Maeda, Y Shimodaira, B Lee, *et al.*. Studies on Ti_NO₂F₂ as a visible-light-responsive photocatalyst [J]. J Phys Chem C, 2007, 111(49): 18264-18270.
- Feng Qing, Wang Yin, Wang Waihua, *et al.*. First-principles study of electronic and optical properties of N-S co-doped rutile TiO₂ [J]. Chinese J Computational Physics, 2012, 29(4): 593-600.
冯庆, 王寅, 王渭华, 等. N-S 共掺杂金红石相 TiO₂ 电子结构与光学性质的第一性原理研究[J]. 计算物理, 2012, 29(4): 593-600.
- Tian Yun, Feng Qing, Ding Shoubing, *et al.*. Effect of red shift in rutile TiO₂ caused by nonmetallic impurity C, N, S co-doping [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(8): 0816004.
田芸, 冯庆, 丁守兵, 等. 非金属杂质 C, N, S 共掺杂金红石相 TiO₂ 引起的光谱红移效应[J]. 光学学报, 2013, 33(8): 0816004.
- H Ozaki, S Iwamoto, M Inoue. Marked promotive effect of iron on visible-light-induced photocatalytic activities of nitrogen- and silicon-codoped titanias [J]. J Phys Chem C, 2007, 111(45): 17061-17066.
- Wang Yin, Feng Qing, Wang Weihua, *et al.*. First-principles study on the electronic and optical property of C-Zn co-doped anatase TiO₂ [J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61(19): 193102.
王寅, 冯庆, 王渭华, 等. 碳-锌共掺杂锐钛矿相 TiO₂ 电子结构与光学性质的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2012, 61(19): 193102.
- Cheng Liang, Gan Zhanghua, Liu Wei, *et al.*. First principles calculations of the electronic structure and optical properties of pure and (Nb, N) co-doped anatase [J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61(23): 237107.
程亮, 甘章华, 刘威, 等. (Nb, N) 共掺杂锐钛矿电子结构和光学性质的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2012, 61(23): 237107.
- Feng Qing, Yue Yuanxia, Wang Yin, *et al.*. Study on optical and electronic properties of anatase TiO₂ with Mn-N co-doping [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(6): 061601.
冯庆, 岳远霞, 王寅, 等. 锰氮共掺杂锐钛矿型二氧化钛的电子性质和光学性质研究[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(6): 061601.
- Shen Xuechu. Semiconductor Spectrum and Optical Properties (2nd edition) [M]. Beijing: Science Press, 1992.
沈学础. 半导体光谱与光学性质(第二版) [M]. 北京: 科学出版社, 1992.
- B Liu, M Gu, X L Liu, *et al.*. First-principles study of fluorine-doped zinc oxide [J]. Appl Phys Lett, 2010, 97(12): 122101.