

N-Cu 共掺杂金红石相 TiO₂ 光催化剂的第一性原理研究

张菊花^{1,2} 冯庆^{1,2} 朱洪强^{1,2} 杨英^{1,2}

¹重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆 401331

²重庆市光电功能材料重点实验室, 重庆 401331

摘要 TiO₂是一种广泛应用的无机金属氧化物半导体材料,利用掺入杂质来改善 TiO₂的光催化和光电转换性能已成为近年来研究的热点。采用密度泛函理论体系下第一性原理的平面波超软赝势方法研究了单 N 掺杂、单 Cu 掺杂和 N-Cu 共掺杂金红石相 TiO₂的电子结构和光学性质。结果表明:N 与 Cu 共掺杂后,由于 N2p 电子与 Cu3d 电子协同作用,在 TiO₂禁带中产生了新的杂质能级。其中一条处于稳态,另一条处于亚稳态,电子跃迁能有效减小,更有利于光生电子-空穴对有效分离,大大改善了 TiO₂的光催化性能。N 与 Cu 共掺杂使 TiO₂的光吸收系数曲线在可见光区发生了比单 N 掺杂和单 Cu 掺杂更大的红移,反射率也增大。

关键词 材料; 金红石相 TiO₂; N-Cu 共掺杂; 第一性原理; 电子结构; 光学性质

中图分类号 O482.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0606001

First-Principles Study on Rutile TiO₂ Photocatalyst Co-doped with N and Cu

Zhang Juhua^{1,2} Feng Qing^{1,2} Zhu Hongqiang^{1,2} Yang Ying^{1,2}

¹College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China

²Chongqing Key Lab on Optoelectronic Functional Materials, Chongqing 401331, China

Abstract TiO₂, a kind of inorganic metal oxide semiconductor material, has been widely utilized. It is becoming a research hotspot to improve photocatalytic activity and photoelectric conversion property of TiO₂ through incorporation of impurities. The electronic structure and optical properties of N doped, Cu doped and N-Cu co-doped rutile TiO₂ are studied by using plane wave pseudopotential method of first-principles based on density functional theory. The results show that with N and Cu co-doped TiO₂, new impurity energy levels would be formed in band gap of TiO₂ due to the synergistic effect of 2p electrons of N and 3d electrons of Cu. Among them, one of impurity levels is in steady-state, the another level is in metastable state. It is favorable for decreasing the transition energy of electron and effective separation of photoproduced electrons-hole pairs, which largely improve the photocatalytic activity of TiO₂. The curve of optical absorption coefficient of N-Cu co-doped TiO₂ has larger red shift in the visible region than that of N doped TiO₂ and Cu doped TiO₂, and the reflectivity of N-Cu co-doped TiO₂ also increases.

Key words materials; rutile TiO₂; N-Cu co-doping; first-principles; electronic structure; optical properties

OCIS codes 160.4760; 160.4670; 160.6000

1 引言

TiO₂具有催化活性高、性质稳定、强氧化能力和无毒等优点,作为一种有效的半导体光催化剂被广泛应

收稿日期: 2014-12-09; 收到修改稿日期: 2015-01-18

基金项目: 国家自然科学基金(61106129,61274128)、重庆市自然科学基金(cstc2013jcyjA50021、cstc2014jcyjA50015)、重庆市教委科学技术研究项目(KJ1400524)

作者简介: 张菊花(1983—),女,硕士,实验师,主要从事金属氧化物功能材料方面的研究。

E-mail: cswl03@cqnu.edu.cn

用于光电转换、微电子及光催化氧化环境污染物等方面^[1-4]。人们对TiO₂的电子结构、物理性质、光催化性能等进行了深入的研究。研究发现,纯TiO₂作为光催化剂有两个缺陷^[5-6]: 1) TiO₂带隙较宽(金红石相约为3.0 eV), 仅能对波长较短的紫外光产生响应,对可见光的利用率低; 2) 光生电子和空穴不稳定,光量子效率较低。因此,抑制光生载流子的复合,在TiO₂中掺入离子是改善其光催化性能的有效方法。

众多学者在TiO₂中掺入非金属离子,如C、N、S、F等^[7-11]来提高TiO₂的光催化活性,其中N掺杂TiO₂的研究最多。早在1986年,Sato^[7]就发现N的掺入能够使TiO₂产生可见光催化活性。2001年,Asahi等^[8]首次发现N取代TiO₂中少量晶格氧,能使TiO₂的带隙变窄,在不降低紫外光活性的同时,使TiO₂具有可见光活性。田芸等^[10]对N掺杂TiO₂的电子结构和光学性质进行了研究,发现N掺杂能使TiO₂的禁带宽度变窄。同时,研究者也尝试用金属离子掺杂的方式提高TiO₂的光催化活性^[12-14]。如赵等^[13]采用平面波超软赝势方法计算了镧系稀土金属掺杂TiO₂的电子结构与光学性质。Maeda等^[14]在实验中将Cu、Fe和Al金属离子分别掺入TiO₂中,发现掺杂可以使电子-空穴对有效分离,且掺杂Cu的效果最好。结果表明,金属离子的掺杂也可以提高TiO₂在可见光区的光催化活性。

最新研究表明,采用不同原子与N原子共同掺杂特别是金属原子与N原子共掺杂^[15-18]的方法,可以进一步提高TiO₂的光吸收范围和光催化活性。如张等^[16-17]发现N分别与Co、Fe共掺杂比单掺杂效果好,光吸收能力明显增强,大大提高了TiO₂的光量子效率。宋等^[18]在实验上合成了N-Cu共掺杂锐钛矿型TiO₂,发现掺杂提高了TiO₂对可见光的吸收率。但在众多报道中,对N-Cu共掺杂TiO₂的微观机理及离子间的协同作用还不明确。为此,本文采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法,分析比较了纯金红石相TiO₂、单N掺杂、单Cu掺杂及N-Cu共掺杂金红石相TiO₂在晶体结构、结合能、能带结构、投影态密度、电荷密度及光学性质等方面的差异,从理论上解释了N-Cu共掺杂对金红石相TiO₂微观结构变化和光催化性能影响的机理。

2 计算模型和计算方法

2.1 计算模型

金红石相TiO₂的晶体结构属四方晶系,空间群为P42,一个正格矢晶胞中含有4个O原子和2个Ti原子。在金红石相TiO₂的晶体结构中,O原子近似以六方紧密堆积,Ti原子位于变形八面体空隙中,构成了TiO₆八面体。Ti原子配位数为6,O原子配位数为3。N-Cu共掺杂超晶胞模型由24个原胞(3×2×4),共144个原子组成,其晶体结构式为Ti₄₈O₉₆。在计算中,分别构建单N掺杂、单Cu掺杂和N-Cu共掺杂TiO₂模型。其中,单N掺杂,一个O原子被一个N原子取代;单Cu掺杂,一个Ti原子被一个Cu原子取代;N-Cu共掺杂,一个O原子和一个Ti原子分别被一个N原子和一个Cu原子取代。

选取N原子和Cu原子的掺杂位置非常重要,只有当杂质间的距离大于0.8 nm时才可以基本忽略它们之间的相互作用。本文将Cu的掺杂位置选在晶胞的顶端,根据对称性,N选择3个相对于Cu最远的掺杂位置,如图1所示。然后根据N与Cu的距离和晶体能量进行筛选。

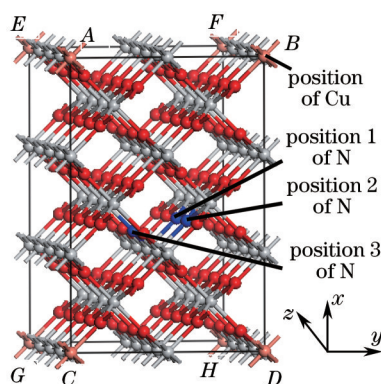


图1 金红石相TiO₂超晶胞模型和N、Cu掺杂位

Fig.1 Super cell of rutile TiO₂ and doping positions of N and Cu

N与Cu的距离和各晶体能量见表1。可知,当N在位置2和位置3时,N与其中一端Cu的距离分别为0.741 nm、0.797 nm,N与Cu之间会发生相互作用。当N在位置1时,与任何一端Cu的距离都超过了0.9 nm,且具有对称性。从晶体能量来看,N在位置1时晶体能量最低,说明N在位置1、Cu在顶端时晶体最稳定。在晶胞中,N与N的距离为1.184 nm,Cu与Cu的距离分别为0.919 nm、1.378 nm。因此,N与Cu的掺杂位置分别选取位置1和晶胞顶端最合适。

表1 N与Cu的距离和晶体能量
Table 1 Distance between N and Cu and energy

Distance /nm	N-Cu _a	N-Cu _b	N-Cu _c	N-Cu _d	N-Cu _e	N-Cu _f	N-Cu _g	N-Cu _h	Energy /eV
Position 1	1.147	1.029	1.034	0.901	1.147	1.029	1.034	0.901	-118806.350
Position 2	1.026	0.892	0.898	0.741	1.324	1.223	1.227	1.118	-118806.343
Position 3	1.011	1.089	0.797	0.894	1.171	1.239	0.993	1.073	-118806.348

2.2 计算方法

计算采用基于密度泛函理论的Castep软件包,应用超软赝势来描述电子与离子间的相互作用以减少平面波基个数,以广义梯度近似(GGA)中PBEsol^[19]方案来描述电子间相互作用的交换关联能。平面波截断能取为340 eV,在倒易的k空间之中,第一布里渊区的积分计算采用Monkhorst-Pack方案,选择3×5×2分格。计算过程分为三步:1)对纯TiO₂、单N掺杂、单Cu掺杂和N-Cu共掺杂金红石相TiO₂的晶格模型进行结构优化,优化选取收敛精度为2×10⁻⁵ eV,晶体内应力小于0.02 GPa,每个原子受力不大于0.03 eV/nm;2)采用GGA中的质子平衡方程(PBE)泛函进行计算;3)得到各晶体模型的结合能、能带结构、投影态密度(PDOS)、电荷密度以及光学性质(包括介电函数、光学吸收系数和反射率等)。参与计算的价电子是O 2s²2p⁴、N 2s²2p³、Ti 3s²3p⁶3d³4s²和Cu 3d¹⁰4s¹。

3 计算结果与讨论

3.1 结构优化及其稳定性

对纯金红石相TiO₂超晶胞进行结构优化计算,其优化后的晶格常数与实验值和理论值的对比见表2。采用GGA中的PBE泛函进行近似处理,该方法优化后的晶胞参数为a=0.4596 nm、c=0.2961 nm,与实验值a=0.4594 nm、c=0.2959 nm对比,误差分别为0.04%和0.07%,因此该方案最为合适。

表2 金红石相TiO₂的晶格常数与实验值和理论值的对比^[20]

Table 2 Lattice constant of rutile TiO₂ compared with those obtained from experiment and theory

	Experiment	Theory		Proposed	
		Result	Deviation	Result	Deviation
a/nm	0.4594	0.4608	0.30%	0.4596	0.04%
c/nm	0.2959	0.2956	-0.10%	0.2961	0.07%
c/a	0.6441	0.6415	-0.40%	0.6443	0.03%

结构优化后晶体平均键长见表3。由于N³⁻半径171 pm要大于O²⁻半径140 pm,同时Cu²⁺半径72 pm也略大于Ti⁴⁺半径68 pm,所以掺杂后原子间的平均键长都略有增大,掺杂后晶体的体积趋于膨胀。

表3 不同掺杂体系结构优化后平均键长

Table 3 Average bond length of different doped systems

Bond /nm	Pure TiO ₂	N-doped	Cu-doped	N-Cu co-doped
Ti-O	0.1966	0.1976	0.1969	0.1971
Ti-N	-	0.1978	-	0.1979
Cu-O	-	-	0.1972	0.1975

掺杂后的晶体结构是否稳定与其结合能密切相关。晶体的结合能是单个原子结合为晶体时所释放的能量,即晶体分解成单个原子时外界所做的功。因此,结合能的值越小(绝对值越大),则形成的晶体越稳定。平均结合能计算公式^[21]为

$$E_{\text{binding}} = (E_{\text{tot}} - n_{\text{N}}E_{\text{N}} - n_{\text{Cu}}E_{\text{Cu}} - n_{\text{O}}E_{\text{O}} - n_{\text{Ti}}E_{\text{Ti}})/(n_{\text{N}} + n_{\text{Cu}} + n_{\text{O}} + n_{\text{Ti}}), \quad (1)$$

式中 E_{tot} 为各掺杂模型结构优化后的基态总能量, E_{N} 、 E_{Cu} 、 E_{O} 、 E_{Ti} 分别为孤立原子 N、Cu、O、Ti 的能量, n_{N} 、 n_{Cu} 、 n_{O} 、 n_{Ti} 分别为超晶胞中 N、Cu、O 和 Ti 原子的数量。纯 TiO₂、单 N 掺杂、单 Cu 掺杂及 N-Cu 共掺杂金红石相 TiO₂ 超晶胞中的 N、Cu、O 和 Ti 原子的数量分别为 0、0、96、48; 1、0、95、48; 0、1、96、47; 1、1、95、47。首先对金红石相 TiO₂ 超晶胞进行优化, 得到优化后晶胞的总能量, 然后计算不同掺杂体系下的结合能, 如表 4 所示。

表 4 不同掺杂体系的结合能

Table 4 Binding energy of different doped systems

	E_{tot}/eV	$E_{\text{binding}}/\text{eV}$	$E_{\text{TiO}_2} - E_{\text{doped}}/\text{eV}$
Pure TiO ₂	-119084.895	-9.598	0
N-doped	-118917.883	-9.510	-0.088
Cu-doped	-118975.020	-9.711	0.113
N-Cu co-doped	-118806.350	-9.612	0.014

从结合能来看, 掺杂前与掺杂后的结合能差值较小, 绝对值在 0.014~0.113 eV 之间, 说明掺杂对原 TiO₂ 体系的稳定性影响不大。N-Cu 共掺杂后晶体结合能的值在单 Cu 掺杂和纯 TiO₂ 结合能的值之间 ($|E_{\text{Cu}}| > |E_{\text{N-Cu}}| > |E_{\text{pure}}| > |E_{\text{N}}|$), 这说明 N-Cu 共掺杂 TiO₂ 容易实现。

3.2 电子结构

结构优化后, 计算掺杂前后金红石相 TiO₂ 和各掺杂体系的能带结构、投影态密度和电荷密度, 结果分别如图 2~4 所示。以费米能级作为零点, 金红石相 TiO₂ 的禁带宽度理论计算值为 1.917 eV, 小于实验值 3.0 eV。模拟计算值与实验结果存在较大偏差是因为密度泛函理论处理交换关联能时, 采用某参考点附近的电荷密度对其的影响, 并没有真实的描述多电子相互作用能。

3.2.1 能带结构

图 2 是各掺杂体系的能带结构图, 以费米能级作为能量零点, 纯 TiO₂ 的禁带宽度为 1.917 eV。如图 2(b) 所示, 掺杂 N 后, 由于 N2p 轨道的作用, 价带相对费米能级有所下移, 禁带宽度变为 2.15 eV。其原因是由于 N2p 电子的掺入, 使 N2p 电子和 O2p 电子共同作用, 在禁带中形成了一条杂质能级。该能级跨越了费米能级, 处于半充满状态, 是浅受主能级, 提高了电子从价带通过杂质能级跃迁到导带的可能性。

如图 2(c) 所示, 单 Cu 掺杂后, 导带和价带仅有微小变化, 禁带宽度为 2.03 eV。由 Cu3d 轨道与 Ti3d 轨道和 O2p 轨道杂化在禁带中形成了两条杂质能级。导带底的杂质能级位于 0.48 eV 处, 属于施主能级, 能级比较平滑, 说明该能级上的电子定域性较强。另一条杂质能级跨越了费米能级, 处于半充满状态, 活性高。

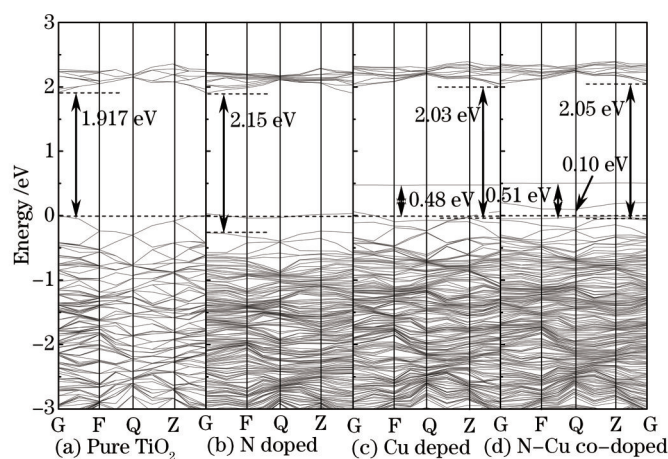


图 2 纯 TiO₂、N 掺杂、Cu 掺杂和 N-Cu 共掺杂 TiO₂ 的能带结构

Fig.2 Band structures of pure, N doped, Cu doped and N-Cu co-doped TiO₂

N-Cu 共掺杂的能带结构如图 2(d) 所示, 由于 N2p 电子与 Cu3d 电子的协同作用, 在导带和价带之间形成了 3 条杂质能级。导带底的两条杂质能级主要是由 Cu3d 电子和 N2p 电子形成, 距离费米面分别为 0.51 eV 和

0.10 eV,电子在该两条能级上会出现较高的跃迁几率。价带顶的杂质能级由 Cu3d 轨道、Ti3d 轨道和 O2p 轨道杂化产生,比较平滑,拓宽了价带的宽度。在杂质能级的作用下,为电子从价带到杂质能级、从杂质能级到导带或不同杂质能级之间的跃迁提供了可能性,提高了电子迁移能力。

综上所述,N 掺杂金红石相 TiO₂,会在禁带中形成一条浅受主能级。掺杂 Cu 后,在导带和价带之间形成两条杂质能级。N-Cu 共掺杂后,由于 Cu3d 电子与 N2p 电子的主要贡献,在价带顶和导带底形成了 3 条杂质能级,使电子的跃迁更为容易。对比单掺杂,共掺杂更能提高电子跃迁的几率。为分析各掺杂原子对能带结构的影响以及杂质能级产生的原因,需进一步进行电子投影态密度的研究。

3.2.2 投影态密度

从投影态密度图 3 可知,纯金红石相 TiO₂的导带和价带主要由 Ti3d 轨道和 O2p 轨道组成。其中,导带主要是 Ti3d 轨道的贡献,价带主要是 O2p 轨道的贡献。根据晶体场理论,Ti 的 3d 轨道分裂成能量较低的 t_{2g} 和能量较高的 e_g 两部分。因此,纯 TiO₂的导带底主要由 Ti 的 e_g 轨道与 O2p 轨道构成,价带顶由 Ti 的 t_{2g} 轨道与 O2p 轨道构成。

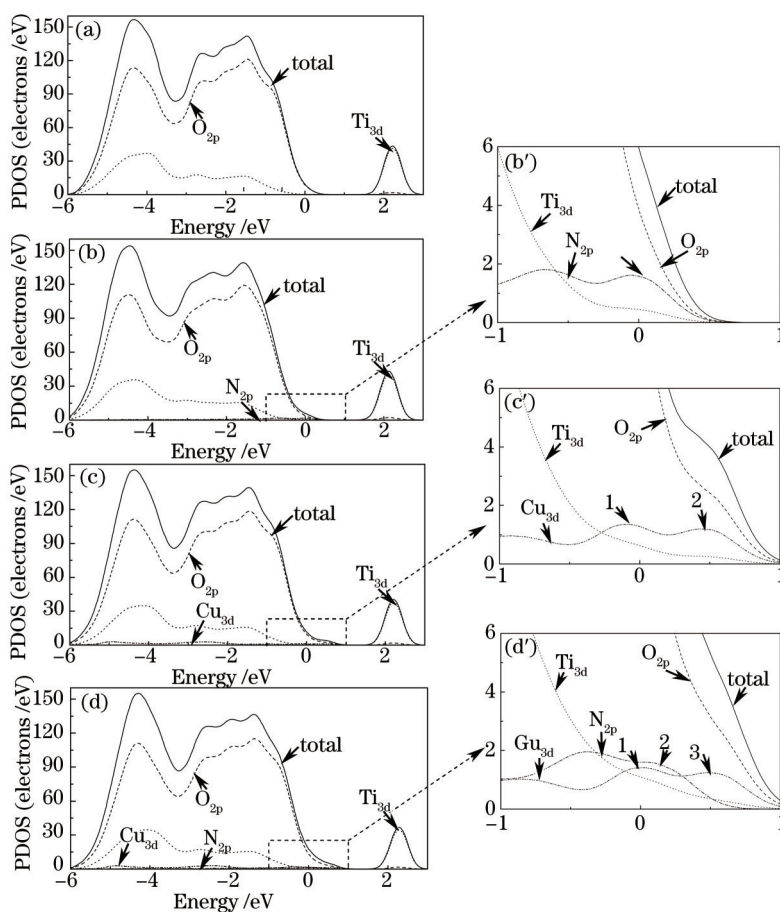


图 3 TiO₂的投影态密度和局部放大图。(a) 纯 TiO₂; (b) N 掺杂; (c) Cu 掺杂; (d) N-Cu 共掺杂

Fig.3 PDOS and partial enlarged drawing of TiO₂. (a) Pure TiO₂; (b) N doped; (c) Cu doped; (d) N-Cu co-doped

从图 3(b)可知,N 原子掺杂金红石相 TiO₂后,价带顶主要由 O2p 轨道、Ti3d 轨道和 N2p 轨道组成。从局部放大图来看,N2p 轨道产生了一个态密度峰[如(b')图箭头 1 所示],正是由于 N2p 电子的掺入,产生了浅受主杂质能级。该能级跨越了费米能级,形成深势俘获阱,俘获价带上的空穴。因此,N 掺杂属于受主掺杂,这与文献[22]研究一致。N 掺杂后,基本未改变导带底的电子构成,还是主要由 Ti3d 轨道贡献,可见 N 原子的掺入对导带影响不大。

图 3(c)是 Cu 掺杂 TiO₂的投影态密度,价带主要是 O2p 轨道的贡献,导带主要由 Ti3d 轨道贡献。在价带顶,由于 Cu 的 t_{2g} 轨道贡献,与 Ti 的 t_{2g} 轨道杂化,这正是在费米能级处形成杂质能级的原因[如(c')图箭头 1 所示],该杂质能级跨越了费米能级。在导带底,由于 Cu 的 e_g 轨道与 O2p 轨道和 Ti 的 t_{2g} 轨道组成禁带中的一条

施主杂质能级[如图(c')箭头2所示],正好对应能带图中施主能级的位置(0.48 eV),有利于光生空穴的俘获陷阱,增强了价带附近的电荷密度。

N与Cu共掺杂TiO₂的投影态密度如图3(d)所示,O2p轨道、N2p轨道、Ti3d轨道和Cu3d轨道共同构成了价带和导带。在价带顶,Cu的t_{2g}轨道与Ti的t_{2g}轨道、O2p轨道和N2p杂化形成,产生了一条杂质能级,该能级正好对应了Cu3d态密度峰的位置[如(d')图箭头1所示],拓展了价带的宽度。另外,从局部放大图来看,N2p轨道和Cu的e_g轨道分别在导带底形成了两个微小的态密度峰[如(d')图中箭头2和3所示],这正好是能带图中两条杂质能级的位置(0.10 eV和0.51 eV),N2p轨道和Cu3d轨道是形成导带底两条杂质能级的主要原因。由于N是一种受主掺杂,在导带底0.10 eV处形成了一条杂质能级,且能级较弯曲,说明该能级处于亚稳态。而Cu3d轨道在导带底形成的施主能级,能级平滑,说明该能级属于稳态能级。因此,N-Cu共掺杂TiO₂既拓展了价带的宽度,又在禁带中形成了杂质能级,这更利于光生电子-空穴对有效分离,使电子发生跃迁的概率增加,有效减少了电子的跃迁能。

3.2.3 电荷密度

N原子的电负性为3.04要小于O原子的电负性3.44,Cu原子的电负性为1.9要大于Ti的电负性1.54,因此掺杂会使TiO₂的电荷密度发生变化。选取N原子和Cu原子所在电子层[如图4(a)所示],分别绘制掺杂前后的电荷密度图。图中颜色越红,表明该处的电荷密度越大。掺杂后,N原子附近的电荷密度较O原子附近的小,是一种受主杂质,Cu原子附近的电荷密度较Ti原子明显增大,是典型的施主杂质。从电荷密度分析也可以看出,施主杂质和受主杂质的共同作用提高了电子跃迁的几率。

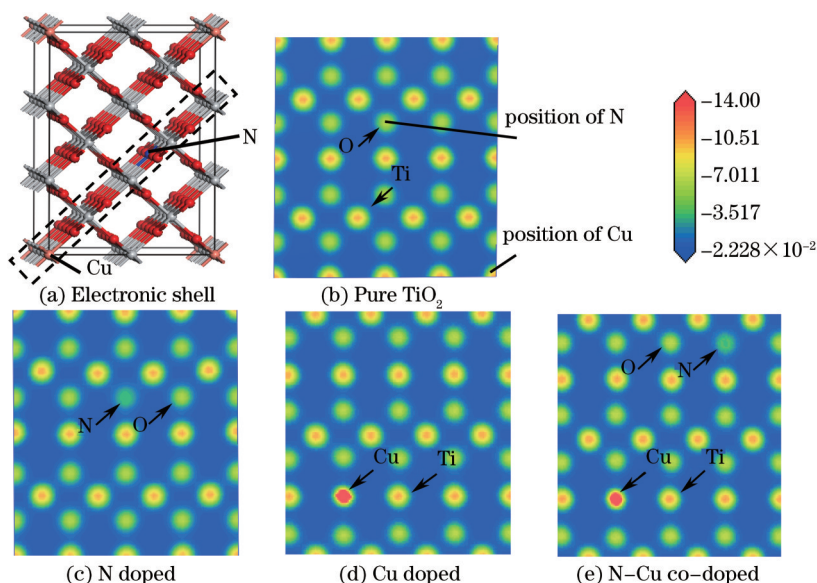


图4 N-Cu电子层和纯TiO₂,N掺杂,Cu掺杂和N-Cu共掺杂TiO₂的电荷密度

Fig.4 Electronic shell of N-Cu and charge density of pure, N doped, Cu doped and N-Cu co-doped TiO₂

3.3 光学性质

利用几何优化后的晶体结构数据,采用非极化模型,用“剪刀算符”(值为1.083 eV)修正计算了不同掺杂体系的介电函数、光学吸收系数和反射率,以进一步说明掺杂对TiO₂的影响。

3.3.1 介电函数

介电函数 ϵ 是沟通带间跃迁微观物理过程与固体电子结构的桥梁,能反映固体的光学性质。介电函数中的虚部 $\text{Im}(\epsilon)$ 表示电子在辐射电磁场微扰作用下从低能级跃迁到高能级的过程,即带间跃迁光吸收。介电函数的虚部体现了材料对光子的吸收能力,即虚部越大,电子吸收光子的可能性就越大。而在高能级的电子不稳定,会自发往低能级跃迁,用介电函数的实部 $\text{Re}(\epsilon)$ 来表示,体现了材料对光的发射能力。因此,介电函数直接反映了材料对光吸收和反射的情况。

图5为不同掺杂体系下TiO₂介电函数的实部与虚部。比较不同掺杂体系的介电函数虚部可以看出,在

可见光 1.63~3.10 eV 范围内,纯 TiO₂的虚部在 2.3 eV 处开始逐渐增大,在 4.2 eV 处达到峰值 4.16。掺杂后晶体的虚部范围有所扩大,这说明掺杂改善了 TiO₂的光吸收能力,提高了对可见光的响应范围。其中,单 N 掺杂后, TiO₂在 1.91 eV 处出现了新的峰值为 0.65。单 Cu 掺杂体系在 1.74 eV 处出现了新的峰值为 0.83,之后其虚部缓慢上升。在 N-Cu 共掺杂体系中,介电函数的虚部在低能区 1.81 eV 处出现了 1.02 的峰值。因此,掺杂增大了 TiO₂在可见光区介电函数虚部的值,且掺杂体系在可见光区都产生了新的峰,其峰值大小排序为: N-Cu 共掺杂>单 Cu 掺杂>单 N 掺杂。

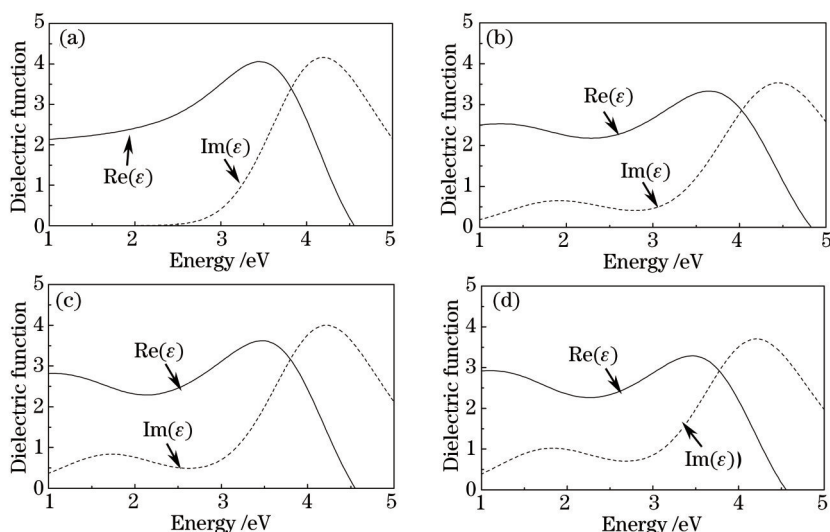


图 5 TiO₂的介电函数。(a) 纯 TiO₂; (b) N 掺杂; (c) Cu 掺杂; (d) N-Cu 共掺杂

Fig.5 Dielectric functions of TiO₂. (a) Pure TiO₂; (b) N doped; (c) Cu doped; (d) N-Cu co-doped

3.3.2 光学吸收系数与反射率

分析掺杂前后的光学吸收系数,如图 6(a)所示,纯 TiO₂从 2.2 eV 处吸收系数逐渐增大,对可见光的吸收能力较差。单 N 掺杂体系在 2.15 eV 左右处出现了一个新的吸收峰,吸收系数约为 7100,这主要是在 O2p 轨道与 N2p 轨道共同杂化形成的电子跃迁光吸收。单 Cu 掺杂体系在 1.98 eV 处出现了一个新的吸收峰,吸收系数约为 7970,在低能区的吸收系数逐渐缓慢增大。N 与 Cu 共掺杂后的晶体对可见光的吸收能力显著提高,在 2.13 eV 处出现了一个吸收峰,且吸收系数约为 10370,比单 N 掺杂和单 Cu 掺杂的效果要好。因此,掺杂后晶体的光学吸收系数在可见光区明显增大,都出现了光谱红移,其在可见光范围内吸收系数 α 的大小为 $\alpha_{N-Cu} > \alpha_{Cu} > \alpha_N > \alpha_{non}$ 。

光的反射是对可见光响应的第二步,是处于高能级的电子不稳定而自发向低能级跃迁的过程,用反射率表示。反射率越高,表明释放能量回到低能级的电子数量就越多,即吸收光子从基态跃迁到激发态的电子数量就越多,从而对可见光的利用率就越高。

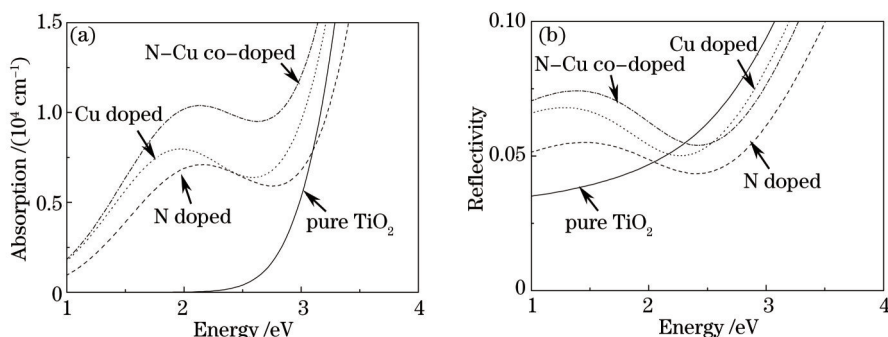


图 6 纯 TiO₂, N 掺杂, Cu 掺杂和 N-Cu 共掺杂 TiO₂的光学吸收系数和反射率

Fig.6 Optical absorption coefficient and reflectivity of pure, N doped, Cu doped and N-Cu co-doped TiO₂

从反射率来看,在可见光 1.61~3.10 eV 范围内,纯 TiO₂的反射率不高。单 N 掺杂和单 Cu 掺杂使 TiO₂的反射率在低能区明显增大,在 1~2.3 eV 内明显增大了 TiO₂的反射率,并在

1.39 eV 处出现一个反射峰,峰值为 0.074。因此,各掺杂体系对可见光反射能力最强的是共掺杂体系。

4 结 论

应用密度泛函理论体系下第一性原理的平面波超软赝势方法,分析了纯金红石相 TiO₂、单 N 掺杂、单 Cu 掺杂和 N-Cu 共掺杂 TiO₂ 的结合能、能带结构、投影态密度、电荷密度和光学性质,结论如下:

1) 掺杂改变了 TiO₂ 的能带结构,在价带和导带之间形成了新的施主能级和受主能级。其中,单 N 掺杂在价带顶产生了一条浅受主能级。单 Cu 掺杂在禁带中产生了两条杂质能级,位于价带顶的杂质能级跨越了费米能级,而位于导带底的杂质能级是施主能级,提高了电子跃迁的几率。N 与 Cu 共掺杂 TiO₂, 在 N2p 和 Cu3d 电子的主要作用下,在禁带中形成了 3 条杂质能级,其中 N2p 电子和 Cu3d 电子在导带底分别形成一条杂质能级。N2p 电子形成的杂质能级是亚稳态能级,而 Cu3d 电子形成的稳态杂质能级对减小电子跃迁能起重要的作用;

2) Cu 杂质附近的电荷密度明显高于 Ti 附近的,因此 Cu 是明显的施主杂质,而 N 附近的电荷密度略小于 O 附近的,所以 N 为受主杂质。在电荷转移的过程中施主杂质起主要作用;

3) 从光学性质来看,掺杂有效地增大了 TiO₂ 的光学吸收系数,使 TiO₂ 的光学吸收系数曲线在可见光区发生了红移,反射率也增大,提高了 TiO₂ 对可见光的利用率。各掺杂体系在可见光区对光吸收和反射能力的大小排序为:N-Cu 共掺杂>Cu 单掺杂>N 单掺杂>纯 TiO₂。

综合对比不同掺杂体系的电子结构与光学性质,N-Cu 共掺杂比单 N 掺杂和单 Cu 掺杂更能有效提高 TiO₂ 的光催化活性和对可见光的利用率。

参 考 文 献

- 1 Fox M A, Dulay M T. Heterogeneous photocatalysis[J]. Chemical Reviews, 1993, 93(1): 341-357.
- 2 He X L, Cai Y Y, Zhang H M, *et al.*. Photo catalytic degradation of organic pollutants with Ag decorated free-standing TiO₂ nanotube arrays and interface electrochemical response[J]. J Mater Chem, 2011, 21(2): 475-480.
- 3 Wang Rong, Zhang Haiyan, Wang Wenguang, *et al.*. Improvement of dye-sensitized solar cells with TiO₂ nanoarray-TiO₂/graphene nanocrystal composite film as photoanode[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(12): 1216001.
王 蓉, 张海燕, 王文广, 等. 二氧化钛阵列二氧化钛/石墨烯颗粒复合结构光阳极对染料敏化太阳能电池的改善[J]. 光学学报, 2013, 33(12): 1216001.
- 4 Zhu Hongqiang, Feng Qing, Yue Yuanxia, *et al.*. Microscopic mechanism and characteristics of optical gas sensing material rutile titanium dioxide (110) surface adsorption H₂S molecules[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(12): 1206001.
朱洪强, 冯 庆, 岳远霞, 等. 金红石相 TiO₂(110)面吸附 H₂S 分子光学气敏效应的微观机制与特性[J]. 中国激光, 2014, 41(12): 1206001.
- 5 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
- 6 Waser R, Dittmann R, Staikov G, *et al.*. Redox-based resistive switching memories- nanoionic mechanisms, prospects, and challenges[J]. Advanced Materials, 2009, 21(25-26): 2632-2663.
- 7 Sato S. Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region[J]. Chem Phys Lett, 1986, 123(1-2): 126-128.
- 8 Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.*. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293(5528): 269-271.
- 9 Yue Yuanxia, Feng Qing, Wang Yin. Defect formation energy and electronic properties of anatase TiO₂ doped with C, N, F[J]. Journal of function materials, 2013, 44(13): 1879-1883.
岳远霞, 冯 庆, 王 寅. 非金属元素 C、N、F 掺杂锐钛型 TiO₂ 的缺陷形成能和电子性质[J]. 功能材料, 2013, 44(13): 1879-1883.
- 10 Tian Yun, Feng Qing, Din 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.
- 11 Yang K S, Dai Y, Huang B B, *et al.*. Theoretical study of N-doped TiO₂ rutile crystals[J]. J Phys Chem B, 2006, 110(47): 24011-24014.

- 12 Wang Y Q, Cheng H M, Hao Y Z, *et al.*. Photoelectrochemical properties of metal ion-doped TiO₂ nanocrystal line electrodes[J]. *Thin Solid Films*, 1999, 349(1-2): 120-125.
- 13 Zhao Z Y, Liu Q J. Effects of lanthanide doping on electronic structures and optical properties of anatase TiO₂ from density functional theory calculations[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, 41(8): 085417.
- 14 Maeda M, Yamada T. Photocatalytic activity of metal-doped titanium oxide films prepared by sol-gel process[C]. *J Phys: Conf Ser*, 2007, 61: 755-759.
- 15 Zhu Hongqiang, Feng Qing, Yue Yuanxia. Electronic and optical properties of rutile TiO₂ co-doped with nitrogen and platinum group metals (Ru,Rh,Pd)[J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41(s1): s106003.
朱洪强, 冯庆, 岳远霞. 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[J]. *中国激光*, 2014, 41(s1): s106003.
- 16 Zhang Xuejun, Gao Pan, Liu Qingju. First-principles study on electronic structure and optical properties of anatase TiO₂ codoped with nitrogen and iron[J]. *Acta Phys Sin*, 2010, 59(7): 4930-4937.
张学军, 高攀, 柳清菊. 氮铁共掺锐钛矿相TiO₂电子结构和光学性质的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2010, 59(7): 4930-4937.
- 17 Zhang Xuejun, Zhang Guangfu, Jin Huixia, *et al.*. First-principles study on anatase TiO₂ photocatalyst codoped with nitrogen and cobalt[J]. *Acta Phys Sin*, 2013, 62(1): 017102.
张学军, 张光富, 金辉霞, 等. N, Co共掺杂锐钛矿相TiO₂光催化剂的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2013, 62(1): 017102.
- 18 Song Kaixi, Zhou Jiahong, Lü Yingying, *et al.*. Preparation and photo catalytic activity of Cu-N co-doped nano TiO₂[J]. *Journal of function materials*, 2007, 4(5): 53-53.
宋开玺, 周家宏, 吕英英, 等. Cu、N共掺杂纳米TiO₂制备及光催化活性研究[J]. *功能材料*, 2007, 4(5): 53-53.
- 19 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- 20 Burdett J K, Hughbanks T, Miller G, *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.
- 21 Zhang Zhiyu, Han Peide, Zhang Caili, *et al.*. Electronic structures and optical properties of Cu: MgF₂ crystal[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2012, 28(2): 324-330.
张治宇, 韩培德, 张彩丽, 等. Cu掺杂MgF₂晶体的电子结构及光学特性[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(2): 324-330.
- 22 Zhu W G, Qiu X F, Iancu V, *et al.*. Band gap narrowing of titanium oxide semiconductors by noncompensated anion-cation codoping for enhanced visible-light photoactivity[J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 103(22): 226401.

栏目编辑: 张浩佳