

铜铬双过渡金属共掺金红石相TiO₂的电子特性及引起的光谱红移效应

张菊花^{1,2} 冯庆^{1,2} 周晴^{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 提高TiO₂光催化活性已成为近年研究的热点。选取第一过渡金属Cu与Cr共同掺杂金红石相TiO₂,运用基于密度泛函理论体系下的平面波超软赝势方法探讨了Cu-Cr共掺杂对金红石相TiO₂电子特性和光学性质影响的微观机制。结果表明:Cu-Cr共掺杂TiO₂在禁带中形成了5条新的杂质能级,其中价带顶的一条杂质能级主要是Cu3d轨道的贡献,而费米面附近的4条亚稳态杂质能级主要由Cr3d轨道和O2p轨道相互作用产生,有效减小了电子的跃迁能,改善了TiO₂的光催化活性。Cu-Cr共掺杂也改善了TiO₂的光学性质,使光谱红移,反射率增大,对可见光的吸收和反射能力比单掺杂更稳定。

关键词 材料;金红石相TiO₂;Cu-Cr共掺杂;电子特性;光学性质

中图分类号 O482.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.071602

Electronic Properties and Spectrum Redshift Effect of Rutile TiO₂ Co-doped with Double Transition Metal Copper and Chromium

Zhang Juhua^{1,2} Feng Qing^{1,2} Zhou Qing^{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 Recently, it is becoming a research hotspot to improve photocatalytic activity of TiO₂. The first row transition metal Cu and Cr are selected to be co-doped rutile TiO₂. The effect micromechanism of electronic properties and optical properties of Cu-Cr co-doped rutile TiO₂ are discussed by using the plane wave pseudopotential method based on the density functional theory. The results show that there are five new impurity levels formed in band gap of Cu-Cr co-doped TiO₂. In which, one of impurity levels on valence band maximum is mainly contribution of 3d orbit of Cu, and another four metastable impurity levels are formed by interaction of 3d orbit of Cr and 2p orbit of O. Cu-Cr co-doped TiO₂ is beneficial to decrease the transition energy of electron and largely improve photocatalytic activity of TiO₂. The optical properties of Cu-Cr co-doped TiO₂ is also improved, which has a red shift in visible region. And the reflectivity of TiO₂ is increased. The visible light absorption ability and reflection ability of Cu-Cr co-doped TiO₂ is more stable compared with these of Cu doped and Cr doped TiO₂.

Key words materials; rutile TiO₂; Cu-Cr co-doped; electronic properties; optical properties

OCIS codes 160.4760; 160.4670; 160.6000

1 引言

日本科学家 Fujishima 和 Honda^[1]于 1972 年通过 TiO₂单晶电极光分解水实验,首次发现了 TiO₂的光催化效应。此后,TiO₂的光催化性能受到广泛地关注和研究,并被应用于光化学合成、光电转换和环境污染治

收稿日期: 2015-02-09; 收到修改稿日期: 2015-03-12; 网络出版日期: 2015-06-26

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,硕士研究生,实验师,主要从事金属氧化物功能材料方面的研究。

E-mail: csw103@cqu.edu.cn

理等方面^[2-4]。但纯TiO₂也存在带隙较宽(金红石相约为3.0 eV)及光生电子和空穴不稳定易复合等缺点^[5-6],限制了TiO₂光催化剂的广泛应用。通过非金属^[7],金属^[8-10]和非金属与金属^[11-13]共同掺杂TiO₂改性的方式来提高其光催化活性已有一些研究成果。其中,非金属与金属共同掺杂TiO₂的研究成果最多。非金属与金属共掺杂提高TiO₂的光催化性能具有非金属(如N、S、C等)掺杂使价带宽化上移,减小禁带宽度,扩大光响应范围的特点和金属掺杂捕获光生电子和空穴,降低电子和空穴复合率等特点,这从文献[11-13]的研究结果可以看出。而金属共掺杂特别是过渡金属共掺杂TiO₂能影响电子空穴的产生和复合及其传递过程,从而提高了TiO₂的光活性;金属杂质的能级位于TiO₂的禁带中,使半导体晶体的能带结构发生变化,扩展了吸收光波长范围,能改善TiO₂的光学性质^[14]。例如,Kato等^[8]发现Sb和Cr共掺杂TiO₂后,光催化活性比单掺杂要好。关等^[9]采用溶胶-凝胶-水热处理法制备了掺杂Cu和V的纳米TiO₂,发现共掺杂使TiO₂的电子-空穴分离效率提高,对可见光响应显著增强。胡智学^[10]采用溶胶-凝胶法制备了Ag和Zn共掺杂纳米TiO₂光催化剂,实验表明共掺杂显著提高了纳米TiO₂的光催化性能。

但在大量的研究中,金属共掺杂TiO₂的研究不多,且对金属共掺杂TiO₂的微观机理还不明确,对可见光的响应机制还处于探讨之中。卢等^[15]考察了过渡金属离子对TiO₂光催化性能的影响,发现电荷与半径比值越大的金属离子更容易得到电子,其催化活性更好。为此,本文选取第一过渡金属中电荷与半径比值较大的Cu和Cr共同掺杂金红石相TiO₂。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,计算纯金红石相TiO₂、单Cu掺杂、单Cr掺杂及Cu-Cr共掺杂金红石相TiO₂的能带结构、投影态密度、差分电荷密度、电荷布局数、介电函数、光吸收系数和反射率等。从理论上解释了Cu-Cr双过渡金属共掺杂对金红石相TiO₂电子特性和光学性质的微观影响机制。

2 模型和计算方法

2.1 构建模型

金红石相TiO₂是TiO₂晶体类型的一种,属四方晶系,由TiO₆八面体共顶点共边构成。一个金红石正格矢晶胞中含有4个O原子,2个Ti原子,O-Ti为离子键联系。考虑到实际的计算能力和掺杂原子的位置,采用由16个原胞(2×2×4)构成的超晶胞模型,共96个原子。分别构建单Cu掺杂、单Cr掺杂和Cu-Cr共掺杂模型。其中,单Cu掺杂和单Cr掺杂模型,一个Ti原子被一个Cu原子或一个Cr原子取代。Cu-Cr共掺杂模型,两个Ti原子分别被一个Cu原子和一个Cr原子取代,其晶体结构式为Cu₁Cr₁Ti₃₀O₆₄。晶胞模型和Cu原子、Cr原子掺杂位置如图1所示。图中,红色为O原子,灰色为Ti原子。在掺杂模型中,Cr原子取代晶胞顶端的Ti原子,而Cu原子只有取代晶胞中心的Ti原子时,Cu与Cr的距离才最远。掺杂后,Cu与任一顶端Cr之间的距离均为0.879 nm,具有对称性,且在晶胞中Cu与Cu的距离为1.184 nm,Cr与Cr的距离为0.919 nm,都超过了0.8 nm,可以忽略杂质原子间的相互作用。因此,Cu原子在晶胞中心和Cr原子在晶胞顶端的掺杂位置最合适。

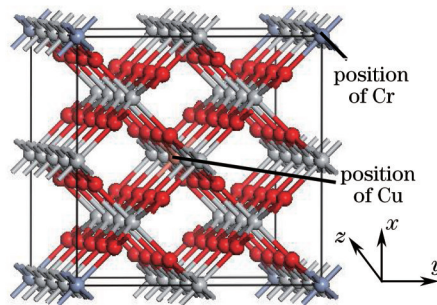


图1 金红石相TiO₂超晶胞模型和Cu、Cr掺杂位置

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

2.2 计算方法

采用基于密度泛函理论和平面波超软赝势法从头计算的量子力学程序Materials studio 6.0软件下CASTEP模块进行计算。计算中离子势用赝势表示,电子间的交换相关势利用广义梯度近似(GGA)中PBESOL^[16]方案进行处理。各体系的计算都在倒易的k空间中,第一布里渊区的积分计算采用Monkhorst-

Pack方案,选择 $3\times 5\times 2$ 分格。其参数设置为:平面波截断能为 340 eV ,优化收敛精度为 $2\times 10^{-5}\text{ eV}$,原子间的相互作用力不大于 0.03 eV/nm ,晶体内应力收敛标准为 0.02 GPa 。首先对建立的纯 TiO_2 、单 Cu 掺杂、单 Cr 掺杂和 Cu-Cr 共掺杂晶体模型进行结构优化,然后再计算各晶体模型的电子特性(包括能带结构、投影态密度、差分电荷密度、电荷布居数)和光学性质(包括介电函数、光学吸收系数和反射率)。参与计算的价电子是 $\text{Cu } 3d^{10}4s^1$ 、 $\text{Cr } 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ 、 $\text{Ti } 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ 和 $\text{O } 2s^2 2p^4$ 。

3 计算结果与讨论

3.1 掺杂后金红石相 TiO_2 晶体的稳定性

纯金红石相 TiO_2 结构优化后的晶格常数与实验值和理论值的对比见表1。利用广义梯度近似(GGA)中PBESOL方案处理电子间相互作用的交换关联能。该方法优化后的晶格常数 a 和 c 的值与实验值的误差分别为 0.11% 、 0.06% ,误差不大,因此该计算方法最为合理。

表1 金红石相 TiO_2 的晶格常数与实验值和理论值的对比^[17]

Table 1 Lattice constant of rutile TiO_2 compared with those obtained from experiment and theory

Experiment	Theory			Proposed	
	Result	Deviation	Result	Deviation	
a/nm	0.4594	0.4608	0.30%	0.4599	0.11%
c/nm	0.2959	0.2956	-0.10%	0.2961	0.06%
c/a	0.6441	0.6415	-0.40%	0.6438	-0.05%

晶体的结合能是单个原子从自由状态结合成为晶体时所释放的能量,可以表示晶体结构的稳定性。结合能其值越小(绝对值越大),则形成的晶体越稳定。因此,掺杂后的晶体结构是否稳定和杂质是否容易掺入,需通过结合能来说明。其平均结合能计算公式^[18]为

$$\begin{cases} \Delta E = E_{\text{pure}} - E_{\text{doped}} \\ E_{\text{pure}} = (E_{\text{tot}} - n_{\text{O}}E_{\text{O}} - n_{\text{Ti}}E_{\text{Ti}})/(n_{\text{O}} + n_{\text{Ti}}) \\ E_{\text{doped}} = (E_{\text{tot}} - n_{\text{Cu}}E_{\text{Cu}} - n_{\text{Cr}}E_{\text{Cr}} - n_{\text{O}}E_{\text{O}} - n_{\text{Ti}}E_{\text{Ti}})/(n_{\text{Cu}} + n_{\text{Cr}} + n_{\text{O}} + n_{\text{Ti}}) \end{cases}, \quad (1)$$

式中 E_{pure} 和 E_{doped} 分别为纯 TiO_2 和各掺杂体系的结合能, ΔE 为纯 TiO_2 与各掺杂体系结合能的差值,当 $\Delta E > 0$ 时,说明掺杂体系比纯 TiO_2 更稳定,容易实现,反之,则掺杂体系不容易实现。 E_{tot} 为各掺杂模型结构优化后的基态总能量; E_{Cu} 、 E_{Cr} 、 E_{O} 、 E_{Ti} 分别为孤立原子 Cu 、 Cr 、 O 、 Ti 的能量; n_{Cu} 、 n_{Cr} 、 n_{O} 、 n_{Ti} 分别为各晶胞中 Cu 、 Cr 、 O 和 Ti 原子的数量。纯 TiO_2 中 n_{O} 和 n_{Ti} 分别为64和32。单 Cu 掺杂、单 Cr 掺杂及 Cu-Cr 共掺杂金红石相 TiO_2 超晶胞中的 n_{Cu} 、 n_{Cr} 、 n_{O} 、 n_{Ti} 分别为1、0、64、31;0、1、64、31和1、1、64、30。

优化后晶胞的总能量和各掺杂体系的结合能见表2,纯 TiO_2 与各掺杂体系的结合能相差不大。单 Cu 掺杂和 Cu-Cr 共掺杂体系的 $\Delta E > 0$,说明单 Cu 掺杂和 Cu-Cr 共掺杂后晶体结构稳定,杂质的掺入易于实现。单 Cr 掺杂体系的 $\Delta E < 0$,但其绝对值较小(仅为 0.045 eV),说明 Cr 的掺入对 TiO_2 体系的稳定性影响不大。因此,掺杂后晶体仍保持了稳定性, Cu-Cr 共掺杂体系容易实现。

表2 不同掺杂体系的结合能

Table 2 Binding energy of different doped systems

	E_{tot}	$E_{\text{pure}}/E_{\text{doped}}$	ΔE
Pure TiO_2	-79389.702	-9.577	0
Cu-doped	-79270.568	-9.651	0.074
Cr-doped	-80249.843	-9.532	-0.045
Cu-Cr co-doped	-80131.817	-9.617	0.040

3.2 掺杂后金红石相 TiO_2 的电子特性

图2~图4是掺杂前后金红石相 TiO_2 的能带结构、投影态密度和差分电荷密度图。结构优化后的金红石相 TiO_2 的禁带宽度计算值为 1.917 eV ,小于实验值 3.0 eV 。这是由于密度泛函理论计算方法在处理交换关联能时,只考虑了某参考点附近电荷密度的影响,不能准确描述多电子的相互作用能。因此,理论计算值要小于实验值,而在同一计算条件下,用密度泛函理论计算方法得到的各体系的禁带宽度具有可比性。

3.2.1 能带结构

各掺杂体系的能带结构如图2所示,纯金红石相TiO₂的禁带宽度为1.917 eV。单Cu掺杂后,TiO₂的价带几乎没有变化,导带略微上移。由于Cu3d电子与Ti3d电子和O2p电子的相互作用,禁带宽度变为1.99 eV,并在禁带中形成了两条杂质能级。其中一条杂质能级在费米能级以上0.37 eV处,比较平滑。另一条杂质能级穿越了费米能级,与价带顶融合在一起。

图2(c)是单Cr掺杂体系的能带结构图,TiO₂的导带和价带均有所下移,禁带宽度变为1.86 eV。TiO₂禁带中产生了三条杂质能级,主要是Cr3d轨道电子的贡献,属于施主能级。有两条杂质能级在费米能级以上0.26 eV和0.09 eV处,另一条杂质能级位于费米能级以下。该三条杂质能级间隔较小,为0.09 eV和0.17 eV,为电子从价带跃迁到导带提供了可能性,增大了电子跃迁的几率。

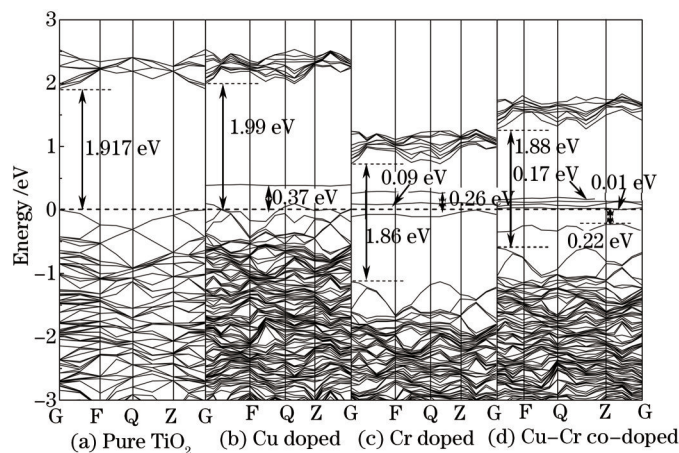


图2 纯TiO₂、Cu掺杂、Cr掺杂和Cu-Cr共掺杂TiO₂的能带结构

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

Cu-Cr共掺杂TiO₂后,导带和价带也发生变化,禁带宽度变为1.88 eV。在TiO₂禁带中产生了5条杂质能级,有4条位于费米能级附近,一条位于价带顶。费米能级附近的4条杂质能级是施主能级,其最低位置和最高位置的能级分别位于0.01 eV和0.17 eV处,相距很近,能级平滑,有利于电子的跃迁。价带顶的一条杂质能级在费米能级以下-0.22 eV处,属于浅受主能级。在施主能级与浅受主能级的协同作用下,电子跃迁的可能性增大,进一步提高了电荷的转移能力。对比单掺杂,共掺杂体系由于Cu3d电子和Cr3d电子的掺杂能级位于价带顶和导带底,可能同时形成空穴和电子俘获中心,使空穴电子对有效分离。但需要通过投影态密度的分析来研究能级是否是稳态的能级,哪些能级对提高TiO₂光催化活性产生决定性的影响。

3.2.2 投影态密度

图3是各掺杂体系的投影态密度图和局部放大图,其中,(b')、(c')、(d')分别是(b)、(c)、(d)中虚线框部分的放大图。由图3(a)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,导带底主要由Ti3d轨道贡献,价带顶主要由O2p轨道贡献。在单Cu掺杂体系中,Cu3d轨道、Ti3d轨道和O2p轨道构成了TiO₂的价带和导带。在费米能级附近,Cu和Ti的3d轨道与O2p轨道发生相互作用,形成了两个连续的态密度峰[如图3(b')箭头1和2所示],这是形成两条杂质能级的原因。其中,态密度峰两对应0.37 eV处杂质能级,而态密度峰1的峰值在-0.09 eV处,正好对应穿越了费米能级的杂质能级。

从图3(c)可知,单Cr掺杂使TiO₂的总态密度向低能方向发生了移动。由于Ti3d轨道和Cr3d轨道与O2p轨道相互作用,在0.12 eV处形成了一个态密度峰[如图3(c')箭头3所示],但该处的态密度峰主要是Cr3d轨道的贡献。这个态密度峰跨越了费米能级,对应能带图2(c)中在费米面附近的三条杂质能级。

Cu-Cr共掺杂体系的投影态密度如图3(d)所示,其价带和导带由Cu3d轨道、Cr3d轨道、O2p轨道和Ti3d轨道共同组成。由图3(d')可知,Cu3d轨道和Cr3d轨道在费米能级附近分别形成了一个态密度峰[如图(d')箭头4、5所示],位于-0.2 eV和0.15 eV。分析可以看出,能带图2(d)中处于-0.22 eV的能级主要是由Cu3d轨道贡献,而在费米面附近的4条能级主要是Cr3d轨道和O2p轨道的共同作用。Cr3d轨道在0.15 eV处的投影态密度峰值较大,说明该处的杂质能级是亚稳态能级,电子在该处能级的寿命较长,从而对减小电

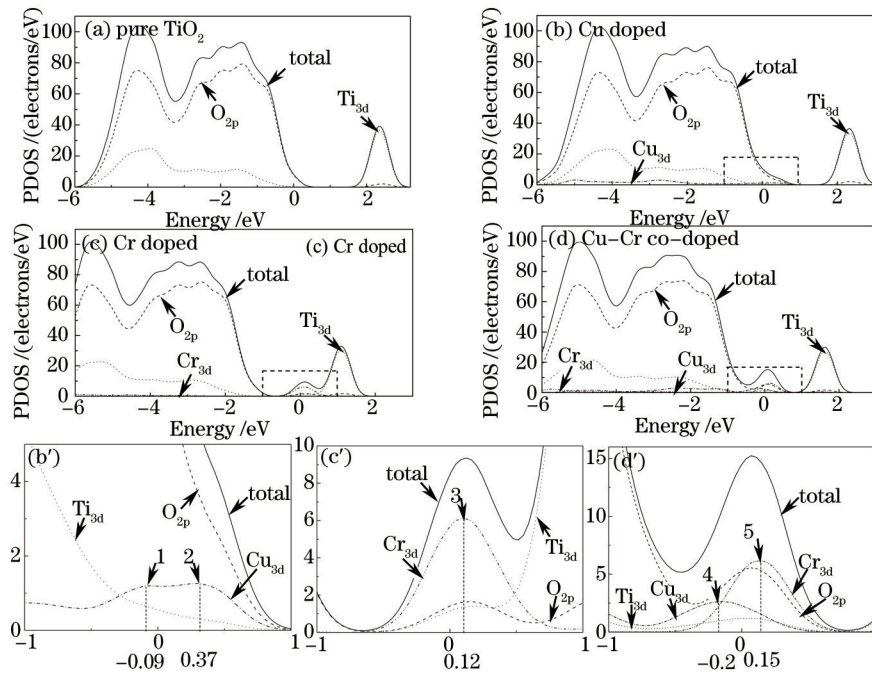


图3 纯TiO₂、Cu掺杂、Cr掺杂和Cu-Cr共掺杂TiO₂的投影态密度和局部放大图

Fig.3 PDOS and partial enlarged drawings of pure, Cu doped, Cr doped and Cu-Cr co-doped TiO₂

子的跃迁能产生重要影响。

3.2.4 差分电荷密度与电荷布局数

图4是Cu原子和Cr原子所在原子层的差分电荷密度图。差分电荷密度指的是晶体中原子间成键后的电荷密度与对应点的原子电荷密度之差,即原子组成体系之后电荷的重新分布。通过差分电荷密度的计算和分析,并结合电荷布局数(表3)可以了解原子间的成键情况和电荷的转移等。从图4(a)可知,O原子得到电子,而Ti原子失去电子,Ti-O键呈离子键联系。从电荷布局数表3中也可以看出,在纯TiO₂中Ti原子附近带1.29 e的正电,O原子带0.65 e的负电,Ti-O键是典型的离子键特征。

掺杂后电荷发生了转移,Cu原子、Cr原子与O原子之间的相互作用强烈。从表3可知,在单Cu掺杂时,Cu原子附近的电荷数0.76 e比未掺杂时该位置Ti原子的电荷数1.29 e要小,也就是说该位置处电荷密度变低,只有0.76个电子从该位置移动到近邻O原子。从图4(b)中也出现了Cu原子附近颜色较浅,电荷密度低,说明Cu掺杂后该处转移的电子数比未掺杂时Ti原子转移的电子数少。

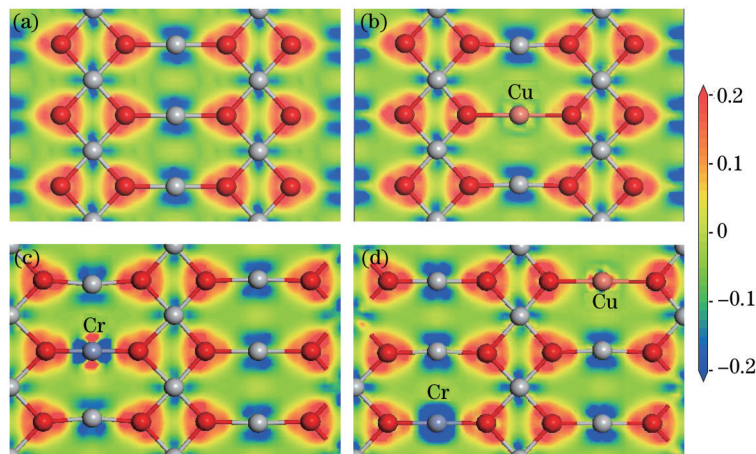


图4 纯TiO₂、Cu掺杂、Cr掺杂和Cu-Cr共掺杂TiO₂的差分电荷密度

Fig.4 Electron density difference of pure, Cu doped, Cr doped and Cu-Cr co-doped TiO₂

单Cr掺杂与单Cu掺杂的情况类似,在掺杂处只有0.88 e的电荷转移到附近O原子,同样比未掺杂时该位置Ti原子的电荷数1.29 e要小。从原子各轨道得失电子的情况来看,未掺杂时该处Ti原子s轨道失去

1.72e, p 轨道得到 0.32 e, d 轨道得到 0.12 e, 总共失去 1.29 e, 主要是以 s 轨道电子向近邻 O 原子转移为主。但 Cr 原子取代 Ti 原子掺杂后, Cr 原子 s 轨道失去 0.69 e, p 轨道得到 0.35 e, d 轨道失去 0.54 e, 合计失去 0.88e, 主要是 s 轨道和 d 轨道共同失电子的作用。在图 4(c) 中 Cr 原子附近的颜色不均匀, 说明电荷密度不均匀, 这正是由于 s 轨道和 d 轨道同时失去电子所造成。此时, Cr 原子与近邻的 O 原子相互作用更强, 在投影态密度图 3(c') 中也说明了这一问题。

对比单掺杂, Cu-Cr 双掺杂体系的电荷转移更明显。从表 3 可知, Cu 和 Cr 原子分别有 0.72 e 和 0.97 e 的电子转移到近邻 O 原子, Cu 原子相比单掺杂时失去电子更少(0.72 e-0.76 e=-0.04 e), 而 Cr 原子相比单掺杂时失去的电子更多(0.97 e-0.88 e=0.09 e)。因此, 图 4(d) 与图 4(b) 和(c) 相比, Cu 原子得到电子而 Cr 原子失去电子。Cr 原子与近邻 O 原子有较强的相互作用, 而 Cu 原子与近邻的 O 原子则相互作用较弱, 从电子转移的绝对数目(0.09 e>0.04 e) 也说明了这一点。

表 3 不同掺杂体系掺杂原子与近邻氧原子的电荷布局数

Table 3 Charge population of doping atoms and neighbor oxygen atom in different doped systems

	Atom	s	p	d	f	Total	Charge (e)
Pure TiO ₂	O	1.85	4.80	0.00	0.00	6.65	-0.65
	Ti	2.28	6.32	2.12	0.00	10.71	1.29
Cu doped	O	1.86	4.73	0.00	0.00	6.59	-0.59
	Cu	0.46	0.56	9.22	0.00	10.24	0.76
Cr doped	O	1.85	4.73	0.00	0.00	6.58	-0.58
	Cr	2.31	6.35	4.46	0.00	13.12	0.88
	O _{Cu-nearby}	1.85	4.75	0.00	0.00	6.60	-0.60
Cu-Cr co-doped	Cu	0.42	0.51	9.35	0.00	10.28	0.72
	O _{Cr-nearby}	1.85	4.74	0.00	0.00	6.58	-0.58
	Cr	2.33	6.31	4.40	0.00	13.03	0.97

3.3 掺杂后金红石相 TiO₂ 的光学性质

从各掺杂体系的电子特性来看, 掺杂改善了 TiO₂ 的光催化活性, 但还需进一步计算分析其光学性质。在前面的能带结构计算中, 纯金红石相 TiO₂ 的禁带宽度理论计算值为 1.917 eV, 小于实验值 3.0 eV。因此, 在计算各体系的介电函数、光学吸收系数和反射率时, 需采用剪刀算符(值为 1.083 eV) 进行修正。

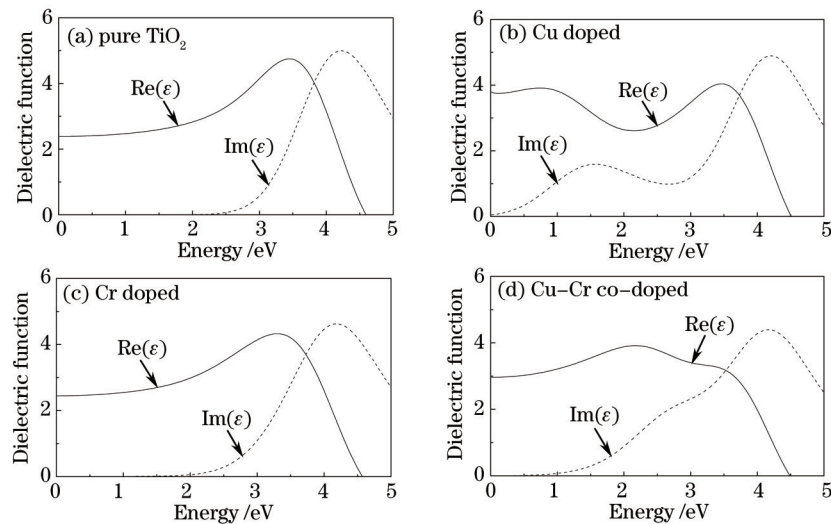
3.3.1 光学介电函数

根据半导体光学理论, 固体的宏观光学性质可以用介电函数来描述。介电函数的虚部和实部与固体材料对可见光的响应过程即材料对光的吸收和反射过程密切相关。介电函数虚部反映了电子从价带跃迁到导带的光吸收, 即价带上的电子吸收光子获得能量从基态转变为激发态并跃迁到导带的过程。虚部越大, 电子吸收光子的几率就越大, 处于激发态的电子就越多, 说明材料对光的吸收能力就越强。处于激发态的电子不稳定会释放光子或声子回到低能级, 表现为材料对光的反射, 用介电函数的实部表示。因此, 介电函数体现了材料对可见光的利用率。

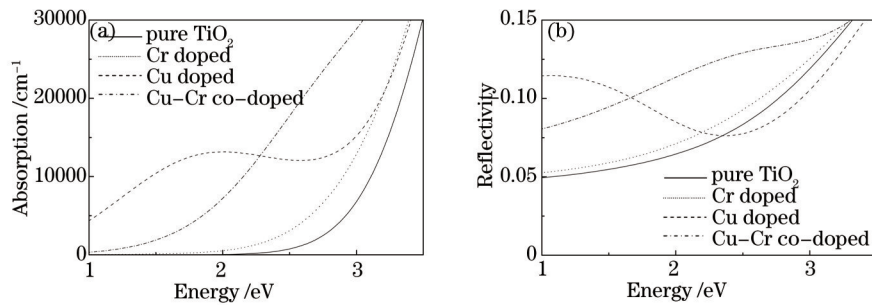
各掺杂体系的介电函数图 5 可知, 纯 TiO₂ 的虚部在 2.3 eV 处有所反应, 在 4.2 eV 处达到峰值 5, 这说明在可见光 1.6~3.1 eV 范围内, 纯 TiO₂ 对可见光的响应能力较差。掺杂后, 各掺杂体系的虚部范围不仅扩大, 而且有的在可见光范围内形成了新的峰, 提高了 TiO₂ 对可见光的响应范围。单 Cr 掺杂将 TiO₂ 的虚部扩大到 1.6 eV 处, 但介电函数虚部未出现新的峰值。单 Cu 掺杂体系的介电函数虚部进一步扩到低能区, 在 1.6 eV 处出现了 1.58 的峰值。在 Cu-Cr 共掺杂体系中, 介电函数虚部扩大到整个可见光区。

3.3.2 光学吸收系数与反射率

图 6(a) 显示了各掺杂体系的光学吸收系数与能量的变化关系。纯 TiO₂ 在 2.2 eV 处才开始吸收光, 在可见光区的吸收系数最高仅为 9700 cm⁻¹, 对可见光的吸收能力较差。单 Cr 掺杂使 TiO₂ 在可见光区的吸收系数由 150 cm⁻¹ 逐渐增大到 16250 cm⁻¹。单 Cu 掺杂和 Cu-Cr 共掺杂体系的光谱发生红移, 且可见光区的吸收系数比单 Cr 掺杂要大, 提高了 TiO₂ 对可见光的吸收能力。在 1.6~2.3 eV 范围内, 单 Cu 掺杂体系的吸收系数比 Cu-Cr 共掺杂体系要大, 对应着部分杂质能级的带间非稳态吸收, 2.3 eV 之后, 单 Cu 掺杂体系的吸收系数

图5 纯TiO₂、Cu掺杂、Cr掺杂和Cu-Cr共掺杂TiO₂的介电函数Fig.5 Dielectric functions of pure, Cu doped, Cr doped and Cu-Cr co-doped TiO₂

逐渐下降后上升。而2.3 eV后Cu-Cr共掺杂体系的吸收系数逐步上升,比单掺杂体系大。这是因为Cu-Cr共掺杂在TiO₂禁带中形成了5条新的杂质能级,有利于电子跃迁的作用。因此,掺杂改善了TiO₂对可见光的吸收能力,光谱红移,且Cu-Cr共掺杂体系对光的吸收能力比单掺杂体系更稳定。

图6 纯TiO₂、Cu掺杂、Cr掺杂和Cu-Cr共掺杂TiO₂的吸收系数(a)和反射率(b)Fig.6 (a) Absorption and (b) reflectivity of pure, Cu-doped, Cr-doped and Cu-Cr co-doped TiO₂

从图6(b)来看,纯TiO₂对可见光的反射能力不强。单Cr掺杂使TiO₂反射率增大,但效果不明显。单Cu掺杂体系的反射率在1.6~2.3 eV范围内高于纯TiO₂,这说明单Cu掺杂体系在低能区吸收率较大,但反射率也大,是一种非稳态的吸收。Cu-Cr共掺杂体系的反射率在可见光范围内最大,呈逐渐稳步上升趋势。因此,Cu-Cr共掺杂体系对光的反射能力最强也最稳定。

4 结 论

运用密度泛函理论体系下的第一性原理的平面波超软赝势方法,对Cu和Cr共掺杂TiO₂的电子特性和光学性质进行了研究,结果表明:

1) Cu和Cr的掺入改变了TiO₂的能带结构,在禁带中形成了新的杂质能级,增大了电子跃迁的几率。单Cu掺杂在TiO₂禁带中形成两条杂质能级,其中一条杂质能级位于费米能级以上0.37 eV处,另一条杂质能级与价带顶融合在一起。单Cr掺杂在TiO₂的费米面附近产生三条施主杂质能级。Cu-Cr双掺杂在TiO₂禁带中形成了5条杂质能级,位于价带顶的一条杂质能级是受主能级,在-0.22 eV处,位于导带底的4条杂质能级是施主能级。从投影态密度的分析来看,Cu-Cr共掺杂TiO₂,在价带顶的一条杂质能级主要是Cu3d轨道的贡献,而另外4条施主杂质能级主要由Cr3d轨道与O2p轨道的相互作用产生,处于亚稳态。亚稳态杂质能级对减小电子的跃迁能起重要作用;

2) 掺杂后,Cu原子和Cr原子附近电荷密度都比该位置上Ti原子附近电荷密度要低,但掺杂后掺杂原子的d轨道电子转移数增大。由于d轨道电子较s、p轨道电子活跃,抑制了电子空穴对的复合,对产生光生电子起主要作用。因此,掺杂3d过渡金属Cu和Cr提高了TiO₂载流子的浓度和光生电子的效率;

3) 掺杂改善了TiO₂的光学性质,光谱发生红移,反射率也增大。其中,单Cr掺杂体系不明显。单Cu掺杂体系在低能区吸收系数较大,但在低能区的反射也大,说明单Cu掺杂体系在低能区光吸收不稳定。Cu-Cr共掺杂体系在可见光区吸收系数稳态增大,对可见光的利用率更高。

综上所述,过渡金属Cu和Cr掺杂TiO₂具有降低电子和空穴复合率,使光谱红移、光吸收能力提高等特点,能有效地提高光催化活性和对可见光的利用率。Cu-Cr共掺杂比单Cu掺杂和单Cr掺杂的效果更好。

参考文献

- 1 Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- 2 Legrini O, Oliveros E, Braun A M. Photochemical processes for water treatment[J]. J Chem Rev, 1993, 93(2) :671-698.
- 3 Tung H T, Quang V L, Thai H N, *et al.*. Performance of CdS/CdSe/ZnS quantum dot-sensitized TiO₂ mesopores for solar cells[J]. Chin Opt Lett, 2013, 11(7): 072501.
- 4 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. TiO₂阵列TiO₂/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.
- 5 Mazzer C, Ferreira L R, Regina J, *et al.*. Cyclodextrin production by Bacillus firmus strain 37 immobilized on inorganic matrices and alginate gel[J]. Biochemical Engineering Journal, 2008, 41(1): 79-86.
- 6 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.
- 7 Chen Xiuqin, Zhang Yuejun, Zhan Jianyi. Research progress of visible light activity of TiO₂ doped with nonmetal and its mechnism[J]. Sichuan Environment, 2010, 29(6):107-111.
陈秀琴, 张跃军, 詹建益. 非金属掺杂TiO₂的可见光活性剂机理研究进展[J]. 四川环境, 2010, 29(6): 107-111.
- 8 Kato H, Kudo A. Visible-light-response and photocatalytic activities of TiO₂ and SrTiO₃ photocatalysts codoped with antimony and chromium[J]. J Phys Chem B, 2002, 106(19): 5029-5034.
- 9 Guan Luxiong, Li Jiayuan, Wang Ting, *et al.*. Photocatalysis of nanometer-sized TiO₂ particles doped with Cu²⁺ and V⁵⁺ [J]. J Cent South Univ (Science and Technology), 2006, 36(4): 731-735.
关鲁雄, 李家元, 王 婷, 等. 掺杂铜和钒的纳米二氧化钛的光催化性能[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2006, 36(4): 731-735.
- 10 Hu Zhixue. Preparation and photocatalytic activity of Ag-Zn co-doped TiO₂ nanoparticles[J]. Yunnan Chemical Technology, 2012, 39(6): 10-12.
胡智学. 银锌共掺杂纳米TiO₂的制备及光催化性能[J]. 云南化工, 2012, 39(6): 10-12.
- 11 Wu Guohao, Zheng Shukai, Liu Lei. First-principles study on Fe-S co-doped anatase TiO₂[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(3): 852-858.
吴国浩, 郑树凯, 刘 磊. Fe-S共掺杂锐钛矿相TiO₂的第一性原理研究[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(3): 852-858.
- 12 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.
- 13 Gu Y H, Cai C Z, Feng Q, *et al.*. Spectrum redshift effect of anatase TiO₂ codoped with nitrogen and first transition elements[J]. Chin Opt Lett, 2014, 12(9): 091602.
- 14 Xu Shun, Yang Pengfei, Du Baoshi, *et al.*. Progress in research on photocatalytic performance of doped-TiO₂[J]. Chemical Research and Application, 2003, 15(2): 146-150.
徐 顺, 杨鹏飞, 杜宝石, 等. 掺杂TiO₂的光催化性能研究进展[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(2): 146-150.
- 15 Lu Ping, Yao Mingming, Zhang Ying, *et al.*. The effect of doping transition metal ion on photocatalysis of TiO₂ and property[J]. Photographic Science and Photochemistry, 2002, 20(3): 186-190.
卢 萍, 姚明明, 张 颖, 等. 过渡金属离子的掺杂对TiO₂光催化活性的影响[J]. 感光科学与光化学, 2002, 20(3): 186-190.
- 16 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865-3876.

- 17 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.
- 18 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.

栏目编辑: 张浩佳