

Ce/S 共掺杂锐钛矿型 TiO₂ 的第一性原理研究

曾凡菊¹ 谭永前¹ 梁冬梅^{1,2} 岳莉¹ 张颂¹ 韩伟超¹ 杨永亮¹

¹凯里学院物理与电子工程学院 贵州 凯里 556011

²山东大学化学与化工学院 山东 济南 250100

摘要 采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算了 Ce,S 单掺杂及 Ce/S 共掺杂锐钛矿型二氧化钛(TiO₂)的能带结构、态密度和光学性质。结果表明:掺杂后晶格常数均变大,禁带宽度均减小,其中 Ce/S 共掺杂后由于 S-3p 电子轨道和 Ce-4f 电子轨道的共同作用引入了杂质能级,使得禁带宽度最小,吸收光谱发生红移;此外,Ce 具有 Ce⁴⁺ 和 Ce³⁺ 两种可变价态,具有良好的电子迁移性质,阻止了电子和空穴之间的复合,预测了 Ce/S 共掺杂可提高 TiO₂ 的光催化性能。

关键词 材料; Ce/S 共掺杂锐钛矿型 TiO₂; 第一性原理; 态密度; 光学性质

中图分类号 O472+.3 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP53.061601

Study on First-Principle of Ce/S Co-Doped Anatase TiO₂

Zeng Fanju¹ Tan Yongqian¹ Liang Dongmei^{1,2} Yue Li¹

Zhang Song¹ Han Weichao¹ Yang Yongliang¹

¹School of Physics and Electronic Engineering, Kaili University, Kaili, Guizhou 556011, China

²School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan, Shandong 250100, China

Abstract The energy band structure, density of electronic state and optical properties of Ce-doped anatase titanium dioxide(TiO₂), S-doped anatase TiO₂ and Ce/S co-doped anatase TiO₂ are investigated with first-principles based on density functional theory(DFT). The results show that the lattice constant is enlarged due to doping and the forbidden band is also decreased. For the Ce/S co-doped anatase TiO₂, its forbidden bandgap is the smallest of all because of the synergy of S-3p and Ce-4f electronic orbits, which leads to the red shifts of the absorption spectra. Furthermore, Ce atom has two kinds of variable valence (Ce⁴⁺ and Ce³⁺), which can prevent the recombination of electrons and holes. The photocatalytic properties of TiO₂ can be improved by Ce/S co-doping.

Key words materials; Ce/S co-doped anatase TiO₂; first-principle; density of state; optical property

OCIS codes 160.1435, 160.2100, 160.4760

1 引言

二氧化钛(TiO₂)由于化学性质稳定、光催化活性高、价廉无毒等优点而被广泛应用于环境净化领域。但是,一方面,TiO₂ 是一种宽带隙半导体,禁带宽度为 3.2 eV,其吸收长波限仅为 387.5 nm,即只能吸收太阳光总能量 5%左右的紫外光,从而降低了光转换效率;另一方面,激发产生的电子空穴复合速度太快,从而降低了量子效率。为了提高 TiO₂ 的催化效率,人们使用各种方法使其吸收边扩展至可见光范围。自从 L Y Zhu 等^[1]报道了用 N 原子取代 TiO₂ 中的少量 O 原子可以减小其本身带隙后,人们开始对 TiO₂ 进行单原子掺杂来改善其光催化性能,一般采用非金属原子替代 O 原子或采用金属元素替代部分 Ti 原子,常用的非金属元素:N、C、S、B 等^[1-4],金属元素:Al、Fe、Cu、Co 等^[5-8]。然而,实验研究表明单原子掺杂形成的杂质

收稿日期: 2015-10-23; **收到修改稿日期:** 2016-01-18; **网络出版日期:** 2016-05-20

基金项目: 贵州省科技合作计划项目(黔科合 LH 字[2015]7744 号)、贵州省普通高等学校创新人才团队(黔教合人才团队字[2012]06)、贵州省“125 计划”重大科技专项项目(黔教合重大专项字[2014]037)、凯里学院青年课题(Z1123)

作者简介: 曾凡菊(1986—),女,硕士,讲师,主要从事半导体光电材料方面的研究。E-mail: z-f-j-1@163.com

能带以复合中心的形式存在,加速了电子和空穴的复合,降低了载流子的迁移率,因此降低了 TiO_2 的光催化性能。最近研究表明不同元素的阴离子和阳离子共同掺杂可以克服上述问题,比如:Cu/N, Al/F, Co/N, W/S 等^[9-12],这种方法既可以扩展其可见光谱范围,还可以提高它的光催化活性。

近年来,理论上和实验上都证实了非金属 S 元素 Ce 元素单掺杂 TiO_2 可以提高 TiO_2 的光催化活性。但对于稀土元素 Ce 和 S 共掺杂 TiO_2 对 TiO_2 光催化性能的影响鲜有报道。因此,本文采用密度泛函理论(DFT)计算了 Ce, S 单掺杂和 Ce/S 共掺杂后对锐钛矿型 TiO_2 的能带结构、态密度和光学性质的影响,以期将来的实验设计提供一定的理论指导。

2 理论模型和计算方法

如图 1 所示,掺杂体系采用包含原子数为 48 个的 $2 \times 2 \times 1$ 锐钛矿型 TiO_2 超晶胞,掺杂原子 Ce 原子替代标明的 Ti-1 位置,掺杂原子 S 原子替代图中 O-1 位置,建立了未掺杂 TiO_2 ($\text{Ti}_{32}\text{O}_{16}$)、Ce 掺杂 TiO_2 ($\text{Ti}_{31}\text{CeO}_{16}$)、S 掺杂 TiO_2 ($\text{Ti}_{32}\text{SO}_{15}$) 和 Ce/S 共掺杂 TiO_2 ($\text{Ti}_{31}\text{CeSO}_{15}$) 超晶胞,掺杂原子数分数为 2.08%,与实验掺杂比例相符^[2,13]。考虑到结构的对称性和稳定性,替换的原子选在中间的位置上,建模产生的替位掺杂并未对四方晶系产生改变。所有的计算过程都在 Materials Studio 6.1 中的 CASTEP 模块中进行,首先采用广义梯度(GGA)近似下的交换—关联势(PBE)对掺杂前后的超晶胞进行结构优化,其中平面波截断能 370 eV,第一布里渊区积分按 $3 \times 3 \times 3$ 进行分格;接着计算优化后超晶胞的能带结构、态密度和光学性质。计算中选取 Ti 原子的 3d、4s 轨道电子、O 原子的 2s、2p 轨道电子、Ce:4f、5d、6s 轨道电子和 S 原子的 3s、3p 轨道电子作为价电子,其他电子作芯电子处理。所有计算均选在倒易空间进行。

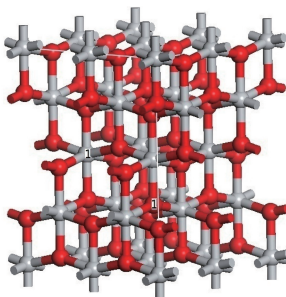


图 1 Ce/S 共掺杂锐钛矿型 TiO_2 结构模型(红色球表示 O 原子,灰色球表示 Ti 原子)

Fig. 1 Structure model of Ce/S co-doped anatase TiO_2 (red ball is O atom, gray ball is Ti atom)

3 结果与讨论

3.1 几何优化结果

表 1 是掺杂前后锐钛矿型 TiO_2 晶格常数和体积。从表 1 可以看出,与未掺杂的锐钛矿型 TiO_2 相比, Ce, S 单掺杂和 Ce/S 共掺杂后, TiO_2 的晶格常数和体积都变大,这主要是由于 Ce 离子的半径(0.114 nm)大于 Ti 离子半径(0.075 nm), S 离子的半径(0.184 nm)大于 O 离子半径(0.14 nm)。所以使得 Ti-O 键变长,导致晶格常数变大。

表 1 掺杂前后锐钛矿型 TiO_2 晶格常数

Table 1 Crystal lattice parameters of TiO_2 before and after doping

Parameters	$\text{Ti}_{32}\text{O}_{16}$	$\text{Ti}_{31}\text{CeO}_{16}$	$\text{Ti}_{32}\text{SO}_{15}$	$\text{Ti}_{31}\text{CeSO}_{15}$
a /nm	0.7605	0.7648	0.7735	0.7776
b /nm	0.7605	0.7648	0.7587	0.7581
c /nm	0.9754	0.9934	0.9845	1.0201
Volume /nm ³	0.564191	0.581612	0.577851	0.601295

3.2 能带结构

图 2 是 Ce, S 单掺杂和共掺杂前后锐钛矿 TiO_2 掺杂前后的能带结构。从图 2 可以看出纯锐钛矿型

TiO₂的禁带宽度为 2.190 eV, 小于实验值 3.23 eV。这主要是由于在计算中采用 GGA 近似使得能带带隙减小, 但作为一种有效的近似方法, 其计算结果不影响能带结构和电子态密度的分析^[10]。

与未掺杂 TiO₂ 比较, Ce 单掺杂 TiO₂ 后, 使得导带略有下移, 价带位置不变, 禁带宽度仅减小了 0.065 eV, 为 2.125 eV, 这主要是由于 Ce 的 4f 外层存在很厚的 5p 和 6s 电子层而引起的屏蔽效应造成的; S 单掺杂 TiO₂ 后, 导带和价带均下移, 在价带顶费米能级附近出现了一条明显的杂质能级, 不考虑杂质能级, 禁带宽度为 1.929 eV, 比纯 TiO₂ 的禁带宽度减小了 0.26 eV, 另外形成的杂质能级为浅受主能级, 该能级能够有效分离 TiO₂ 产生的光生载流子, 使得 TiO₂ 的光催化效率增强; Ce/S 共掺杂 TiO₂ 后, 导带下移, 价带位置基本不变, 禁带宽度为 1.842 eV, 比纯 TiO₂ 禁带宽度减小了 0.291 eV, 比 Ce 掺杂的禁带宽度小了 0.226 eV, 比 S 单掺杂 TiO₂ 的禁带宽度减小了 0.03 eV, 这主要是由于 Ce 原子的掺入导致不同原子之间的相互作用变强。说明 Ce 单掺杂由于 Ce 原子的 4f 电子层外存在很厚的电子层而引起屏蔽效应, 从而对 TiO₂ 禁带宽度的影响不大, S 单掺杂后引入明显的杂质能级, 减小了 TiO₂ 的禁带宽度, Ce/S 共掺杂后, 由于杂质原子间的协同作用, TiO₂ 禁带宽度减小最明显。

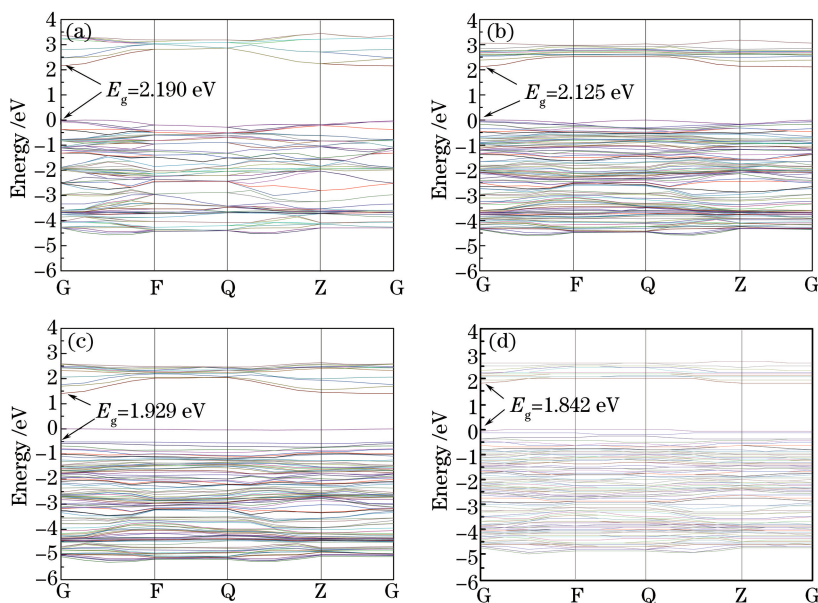


图 2 能带结构。(a)未掺杂 TiO₂; (b)Ce 掺杂 TiO₂; (c)S 掺杂 TiO₂; (d)Ce/S 共掺杂 TiO₂

Fig. 2 Band structure. (a)Pure TiO₂; (b)Ce doped TiO₂; (c)S doped TiO₂; (d)Ce/S co-doped TiO₂

3.3 态密度

图 3 为 Ce、S 单掺杂和 Ce/S 共掺杂锐钛矿型 TiO₂ 掺杂前后电子分态密度 (PDOS) 和总态密度 (DOS) 图谱, 费米能级取在能量零点。从图 3(a) 可以看出: 未掺杂的锐钛矿型 TiO₂ 的价带主要由 O-2p 和 Ti-3d 电子轨道构成, 导带主要由 Ti-3d 电子轨道构成, 这与大多数研究者研究结果一致^[5,10,12]。将图 3(a) 和图 3(b) 进行比较后发现: Ce 单掺时, 价带主要由 O-2p 和 Ti-3d 电子轨道构成, 导带主要由 Ce-4f 和 Ti-3d 电子轨道构成, 导带略有负移, 价带位置基本不变, 结果与前面计算的能带结构一致。图 3(a) 和图 3(c) 比较发现: S 单掺杂后, 在费米能级附近出现了浅受主能级, 这主要是由于 S-3p 电子轨道和 O-2p 电子轨道上的电子发生相互关联作用, 使得价带拓宽, 降低了带隙宽度, 有助于光激发载流子的迁移。另外, 导带和价带位置均向低能端发生了移动, 且导带向低能端移动比价带移动明显, 说明 S 掺杂 TiO₂ 后使其光催化活性增强, 这与大多数人的研究结果一致^[3,12]。图 3(a) 和图 3(d) 比较后发现: Ce/S 共掺杂 TiO₂ 后, 价带主要由 O-2p 电子轨道、Ti-3d 电子轨道以及 S-3p 电子轨道构成, 导带则由 Ce-4f 电子轨道和 Ti-3d 电子轨道构成, 导带产生负移, 价带位置基本不变, 这主要是由于 S-3p 电子轨道和 Ce-4f 电子轨道的强相互作用, 使导带下移, 禁带宽度减小。说明由于 Ce 原子 4f 外层存在很厚的电子层而引起屏蔽效应使得 Ce 单掺杂对 TiO₂ 能级影响不明显, Ce/S 共掺杂 TiO₂ 后, 由于 S-3p 电子轨道和 Ce-4f 电子轨道的协同作用, 使得禁带宽度减小。

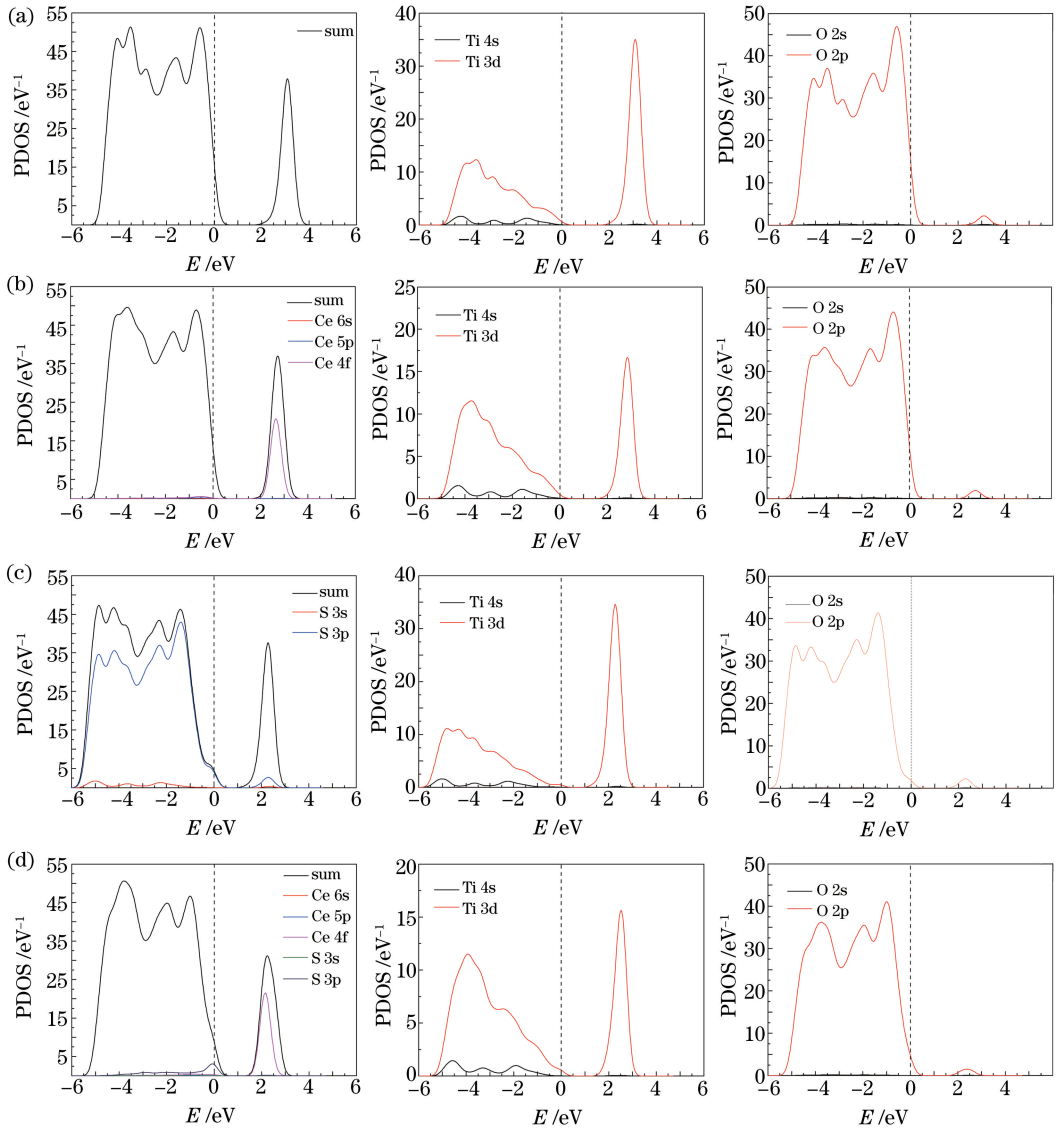


图3 态密度。(a)未掺杂 TiO_2 、(b)Ce 掺杂 TiO_2 、(c)S 掺杂 TiO_2 、(d)Ce/S 共掺杂 TiO_2

Fig. 3 Density of states. (a)Pure TiO_2 、(b)Ce doped TiO_2 、(c)S doped TiO_2 、(d)Ce/S co-doped TiO_2

3.4 光学性质

在线性光学响应范围内,通常由光的复介电函数来描述固体的宏观光学响应函数,复介电函数表达式为 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$,其中 $\epsilon_1 = n^2 - k^2$, $\epsilon_2 = 2nk$,另外,根据直接跃迁概率和 Kramers-Kroning 色散关系可以得出晶体节点函数的虚部、实部和吸收系数等一系列光学参数:

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi^2}{m^2\epsilon^2} \sum_{V \cdot C} \int_{S_{\text{BZ}}} d^3k \frac{2}{(2\pi)} |e \cdot M_{CV}(K)|^2 \times \delta[E_C(K) - E_V(K) - \hbar\omega]$$

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \sum_{V \cdot C} \int_{S_{\text{BZ}}} d^3k \frac{2}{(2\pi)} \times \frac{|e \cdot M_{CV}(K)|^2}{[E_C(K) - E_V(K)]} \times \frac{\hbar^3}{[E_C(K) - E_V(K)]^2 - \hbar^2\omega^2}$$

$$I(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 - \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2}$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (1)$$

式中, C, V 分别表示导带和价带, S_{BZ} 为第一布里渊区, K 为倒格矢, $e \cdot M_{CV}(K)$ 代表动量跃迁矩阵元, ω 为角频率, $E_C(K), E_V(K)$ 分别为导带和价带的本征能级。上述关系式是分析晶体能带结构和光学性能的理论依据,尤其是介电常数虚部是能带体系最直接的表现方式,它反映了能级间电子跃迁所产生光谱的发光机理^[14]。

图4为Ce、S单掺杂和Ce/S共掺杂锐钛矿型TiO₂的介电函数虚部随光子能量变化图。从图4中可以看出,与未掺杂的TiO₂比较,掺杂后介电常数虚部的最强峰位置均向低能端产生了移动,按介电常数虚部最强峰所对应能量由高到底依次是:纯TiO₂、S单掺杂TiO₂、Ce单掺杂TiO₂以及Ce/S共掺杂TiO₂,其中Ce/S共掺杂TiO₂后向低能端移动最明显。这主要是因为:1)S掺杂TiO₂后S-3p态电子参与了导带到价带的越迁;2)稀土元素中Ce有Ce⁴⁺和Ce³⁺两种可变价态,具有良好的电子迁移性质,Ce⁴⁺捕获光激发产生的电子后将形成Ce³⁺,被捕获的电子和氧气发生反应生成O²⁻和Ce⁴⁺,可阻止电子和空穴之间的复合,提高TiO₂的光催化性能。

图5为掺杂前后TiO₂的吸收谱。从图5可以看出:与未掺杂TiO₂比较,掺杂后的TiO₂吸收谱线均向长波方向发生了不同程度的移动,即产生了红移,其中Ce/S共掺杂TiO₂红移最明显,然后依次是Ce单掺杂TiO₂,S单掺杂TiO₂。这结果与介电常数虚部分析结果一致。说明Ce/S共掺杂TiO₂能够提高TiO₂的光催化性能。这主要是由于S掺杂后引入了主要由S-3p轨道电子构成浅受主能级,该杂质能级有助于光激发载流子的迁移,从而提高了TiO₂的光吸收性能。此外,由于Ce具有Ce⁴⁺和Ce³⁺两种可变价态,具有良好的电子迁移性质,可阻止电子和空穴之间的复合,提高TiO₂的光催化性能。

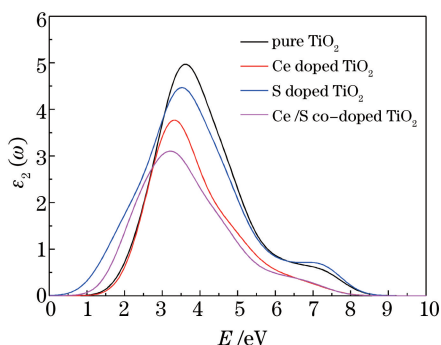


图4 介电常数虚部

Fig. 4 Imaginary parts of dielectric constant

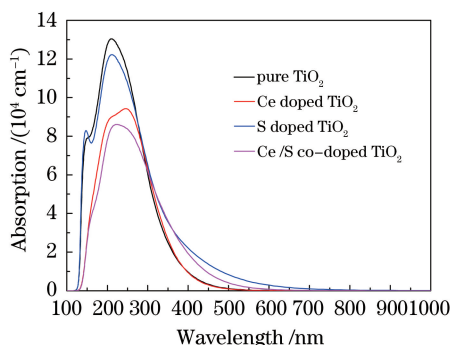


图5 光学吸收图谱

Fig. 5 Optical absorption spectra

4 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法计算了Ce、S单掺杂和Ce/S共掺杂对锐钛矿型TiO₂的能带结构、态密度和光学性质的影响,结果表明:1)由于Ce原子的半径大于Ti原子半径以及S原子的半径大于O原子的半径,从而使得Ce、S单掺杂和Ce/S共掺杂TiO₂后的晶格常数和体积大于未掺杂的TiO₂;2)Ce/S共掺杂TiO₂后禁带宽度明显减小,这主要是由于S-3p电子轨道和Ce-4f电子轨道的共同作用引入了杂质能级,从而降低了禁带宽度;3)由于S掺杂后引入了S-3p轨道电子构成的浅受主能级,该杂质能级有助于光激发载流子的迁移,以及由于Ce具有Ce⁴⁺和Ce³⁺两种可变价态,具有良好的电子迁移性质,阻止了电子和空穴之间的复合,Ce/S共掺杂TiO₂提高了TiO₂的光催化性能。

参 考 文 献

- 1 L Y Zhu, X T Liu, W W Qin, *et al.*. Preparation, characterization and electronic structures of Fe-doped TiO₂ nanostructured fibers[J]. Mater Res Bull, 2013, 48(7): 2737-2745.
- 2 S Matsushima, K Takehara, H Yamane, *et al.*. First-principles energy band calculation for undoped and S-doped TiO₂ with anatase structure[J]. J Phys Chem Solids, 2007, 68(2): 206-210.
- 3 E Schüler, A K Gustavsson, S Hertenberg, *et al.*. Solar photocatalytic and electrokinetic studies of TiO₂/Ag nanoparticle suspensions[J]. Solar Energy, 2013, 96: 220-226.
- 4 X F Wang, X S Chen, H B Shu, R B Dong, *et al.*. The geometric structure influence on the ferromagnetism in carbon-doped anatase TiO₂: first-principles study[J]. Solid State Commun, 2009, 149(39): 1717-1721.
- 5 Xu Ling, Tang Chaoqun, Dai Lei, *et al.*. First-principles study of the electronic structure of N-doped TiO₂ [J]. Acta Physica Sinica, 2007, 56(2): 1048-1053.

- 徐陵, 唐超群, 戴磊, 等. N掺杂锐钛矿 TiO₂ 电子结构的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2007, 56(2): 1048-1053.
- 6 Tian Jingzhi, Zhang Ping, Jing Tao, *et al.*. First-principle calculations of aluminum concentration influence on electronic of Al-doped TiO₂ [J]. J Mater Sci Eng, 2014, 32(2): 349-352.
- 田景芝, 张苹, 荆涛, 等. 浓度对 Al 掺杂 TiO₂ 电子结构的影响的第一性原理计算[J]. 材料科学与工程, 2014, 32(2): 349-352.
- 7 A Dashora, N Patel, D C Kothari, *et al.*. Formation of an intermediate band in the energy gap of TiO₂ by Cu-N-codoping: First principles study and experimental evidence[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2014, 125: 120-126.
- 8 Feng Huajie, Sun Zhenfan, Chen Liuping, *et al.*. Study of the iron concentration influence on Fe-doped TiO₂ by first-principles calculation theory [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2013, 52(2): 74-78.
- 冯华杰, 孙振范, 陈六平, 等. 浓度对 Fe 掺杂 TiO₂ 的影响的第一性原理研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2013, 52(2): 74-78.
- 9 Zhang Juhua, Feng Qing, Zhu Hongqiang, *et al.*. First-principles study on rutile TiO₂ photocatalyst Co-doped with N and Cu[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(6): 0606001.
- 张菊花, 冯庆, 朱洪强, 等. N-Cu 共掺杂金红石相 TiO₂ 光催化剂的第一性原理研究[J]. 中国激光, 2015, 42(6): 0606001.
- 10 Wu Guohao, Zhen Shukai, Liu Lei. First-principle calculations of electronic structure of anatase TiO₂ doped with Al or F [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2013, 41(5): 39-55.
- 吴国浩, 郑树凯, 刘磊. Al,F 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 电子结构的第一性原理计算[J]. 稀有金属与硬质合金, 2013, 41(5): 39-55.
- 11 Zhang Xuejun, Zhang Guangfu, Jin Huixia, *et al.*. First-principle study on anatase TiO₂ photocatalyst codoped 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 光催化剂的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2013, 62(1): 017102.
- 12 Wu Guohao, Zhen Shukai, Liu Lei, *et al.*. First-principles study on W-S co-doped anatase titanium dioxide[J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61(22): 223101.
- 吴国浩, 郑树凯, 刘磊, 等. W-S 共掺杂锐钛矿 TiO₂ 第一性原理研究[J]. 物理学报, 2012, 61(22): 223101.
- 13 S Kityakarn, Y Pooarporn, P Songsiritthigul, *et al.*. Electrochemical characterization of nanoporous TiO₂ and Ce-doped TiO₂ sol-gel film electrodes[J]. Electrochim Acta, 2012, 83: 113-124.
- 14 Han Weichao, Zhang Song, Duan Guangjie, *et al.*. Study on electronic structure and optical properties of S-doped ZnO using first-principles[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(7): 071604.
- 韩伟超, 张颂, 段光杰, 等. S 掺杂纤锌矿 ZnO 的光催化性质的第一性原理研究[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(7): 071604.