

非金属杂质 C, N, S 共掺金红石相 TiO₂ 引起的光谱红移效应

田 芸¹ 冯 庆^{1,2*} 丁守兵¹ 刘 彤¹ 高杰梅¹ 吴 芳¹

(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 非金属掺杂金红石相 TiO₂ 使它的光学性质发生改变, 拓展其在光催化和光电转换领域的应用是近年来的一个热点。基于密度泛函理论的平面超软赝势方法对 C 单掺杂、N 单掺杂、S 单掺杂以及 C-N 共掺、C-S 共掺、N-S 共掺 TiO₂ 的超晶胞进行电子性质和光学性质的计算, 包括能带结构、电子态密度、介电常数、吸收光谱和反射光谱等。非金属元素的掺杂都使得 TiO₂ 禁带宽度减小, 吸收光谱和反射光谱发生红移, 在一定程度上改善了 TiO₂ 对可见光的利用, 但非金属双掺杂比单掺杂对可见光的利用率更高。研究表明: 在可见光高能区 400~575 nm 范围内, 有 C 元素的掺杂比其他几种掺杂的吸收系数和反射率更高, 而在可见光低能区 575~760 nm 范围内, 有 N 元素的掺杂比其他几种掺杂的吸收系数和反射率更佳。因此 C-N 共掺对可见光的利用比其他非金属掺杂体系更好。

关键词 材料; 金红石相 TiO₂; 第一性原理; 密度泛函理论; 非金属杂质; 光学性质

中图分类号 O482; O614

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201333.0816004

Effect of Red Shift in Rutile TiO₂ Caused by Nonmetallic Impurity C, N, S Co-Doping

Tian Yun¹ Feng Qing^{1,2} Din Shoubing¹ Liu Tong¹ Gao Jiemei¹ Wu Fang¹

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

Chongqing 401331, China

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

Abstract Recently, through nonmetallic impurity doping rutile TiO₂ to change its optical properties and expand the application in the fields of photocatalysis and photoelectric conversion is a hot research topic. The electronic properties and optical properties of rutile TiO₂ super cell with nonmetallic impurity doped (including C, N, S, C-N, C-S, N-S) are calculated by plane wave pseudopotential method based on the density functional theory, such as the band structure, density of states, dielectric constant, absorption spectroscopy and reflection spectroscopy, etc. Nonmetallic elements doping makes TiO₂ band gap decrease, and the absorption spectrum and reflection spectra exhibit red shift. To a certain extent, nonmetallic impurity doping improves the TiO₂ utilization of visible light, but visible light utilization rate of co-doped TiO₂ is higher than that of single-doped TiO₂. The research results show that in the visible light high energy area from 400 nm to 575 nm, C-doped rutile TiO₂ performs much better than others in absorptivity and reflectivity. In the visible light low energy area from 575 nm to 760 nm, absorptivity and reflectivity of N-doped rutile TiO₂ are much better than others. Therefore, the visible light utilization in C-N co-doped TiO₂ is better than those of other nonmetallic doped systems.

Key words materials; rutile TiO₂; first-principles; density functional theory; nonmetallic impurity; optical property

OCIS codes 160.4760; 160.4670; 160.6000

收稿日期: 2013-04-01; **收到修改稿日期:** 2013-05-07

基金项目: 国家自然科学基金(61274128, 61106129)

作者简介: 田 芸(1988—), 男, 硕士研究生, 主要从事氧化钛半导体材料方面的研究。E-mail: 1403589370@qq.com

导师简介: 冯 庆(1978—), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事金属氧化物半导体方面的研究。

E-mail: fengq_126@163.com(通信联系人)

1 引 言

自 1972 年 TiO_2 被发现具有光催化效应以来,以 TiO_2 为代表的光催化材料就成为很多科研工作者研究的课题。 TiO_2 是一种重要的金属-氧化物半导体材料,金红石是 TiO_2 一种稳定存在的晶相,拥有制备简单、无毒、价廉、光催化活性较高、稳定性较好等优越性能。常用的金红石相 TiO_2 禁带宽度 $E_g = 3.1 \text{ eV}$,仅在紫外光区条件下其光催化活性才能明显表现。通过掺杂对其进行带隙调控或形成杂质能级,以提高金红石相 TiO_2 的光催化活性使其能在可见光范围内得到更好利用是近年来一个研究热点。过渡金属掺杂 TiO_2 在实验研究方面取得了一定的进展^[1-3],能将 TiO_2 的光响应波长拓展到可见光区,但在紫外区的吸收强度较弱^[4-5];而非金属掺杂碳、氮、氟、硫(C、N、F、S)等离子掺杂^[6-9]可使 TiO_2 光学吸收带红移,也能将光响应波长范围拓展到可见光区,且对紫外光区吸收强度影响很小^[10]。C 单掺杂后的金红石相 TiO_2 虽然禁带宽度改变不大,但在带隙中出现杂质能级^[11],提高了光催化的活性;N 掺杂也具备提高 TiO_2 对可见光区的响应能力^[12-13]。实验中发现,共掺杂的不同杂质会对 TiO_2 产生协同作用,降低 TiO_2 的禁带宽度且出现杂质能级,提高 TiO_2 在可见光区的吸收系数并增强对可见光的吸收^[14-15],也能使吸收带边产生红移并增强光催化活性。虽然在实验上发现共掺杂也能改善材料的光学性能,但是其效果究竟如何,其核心的因素是什么,这一问题在以往的理论研究分析较

少,也没有系统的比较。本文通过研究对比,创建 C、N、S 单掺杂和 C-N、C-S、N-S 共掺杂的超晶胞模型的晶体结构进行计算,在优化结构的基础上分别对能带结构、态密度、分态密度以及光学性质,包括介电常数、吸收系数和反射率等进行分析与对比。基于这些结果,分析解释 N、C、S 单掺杂以及 N-S、C-S、C-N 共掺杂改变金红石相 TiO_2 对可见光响应的差别以及改善金红石相 TiO_2 在可见光范围内光学性质的最优掺杂方式。

2 模型和计算方法

2.1 构建模型

采用金红石相 TiO_2 空间群 P42/MNM 的四方晶系结构,考虑计算机的运算能力和实际情况,选用了由 8 个原胞($2 \times 2 \times 2$)构成的超晶胞模型[如图 1(a)所示]。分别构建单掺杂 $X(X=\text{C}, \text{N}, \text{S})$ 和共掺 $X-Y(X-Y=\text{C-S}, \text{N-S}, \text{C-N})2 \times 2 \times 2$ 的超晶胞模型,这些模型的构建中对于单掺杂,分别用 C、N、S 取代超晶胞中同一位置的 O 原子进行计算[如图 1(b)所示];对于共掺,分别用 C-N、C-S、N-S 取代超晶胞中位置相同的两个 O 原子进行计算,单掺杂的质量分数为 0.9%~2.5%,双掺杂的质量分数为 2%~3.7%[C 单掺杂质量分数为 0.94%,N 单掺杂为 1.10%,S 单掺杂为 2.46%,C-N 共掺杂为 2.04%,C-S 共掺杂为 3.36%,N-S 共掺杂为 3.66%],相邻杂质间的距离达到 0.8 nm 左右,可基本忽略杂质之间的相互作用[如图 1(c)所示]。

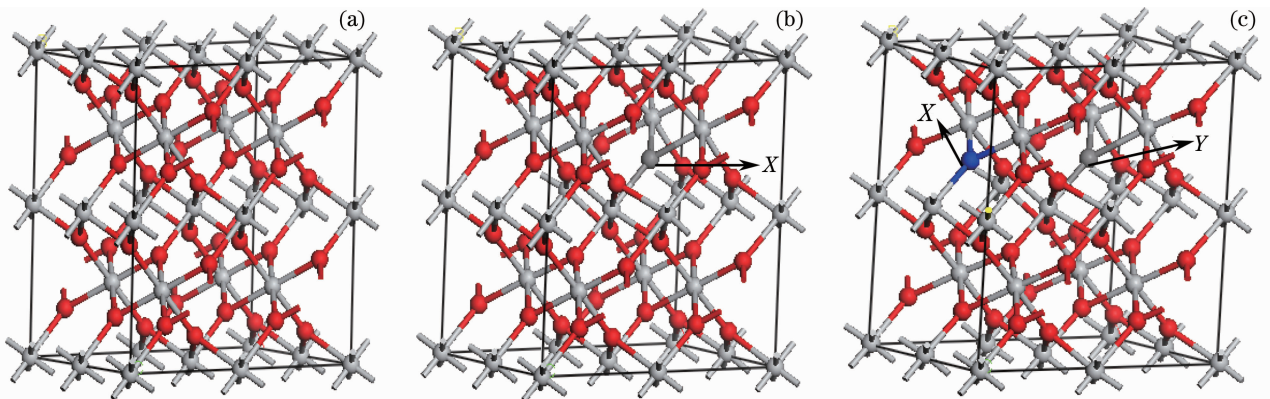


图 1 (a)纯 TiO_2 , (b)单掺杂($X=\text{C}, \text{N}, \text{S}$)及(c)双掺杂($X, Y=\text{C}, \text{N}, \text{S}$)金红石相 $\text{TiO}_2 2 \times 2 \times 2$ 超晶胞模型
Fig.1 Structures of rutile $\text{TiO}_2 (2 \times 2 \times 2)$ super cell model. (a) Pure TiO_2 ; (b) doped with X ($X=\text{C}, \text{N}, \text{S}$); (c) co-doped with X and Y ($X, Y=\text{C}, \text{N}, \text{S}$)

2.2 计算方法

运用 MS 软件中的 castep 模块进行计算,采用

基于密度泛函理论的平面波超软赝势对晶体结构进行优化,然后用广义梯度近似(GGA)的质子平衡方

程(PBE)方法来处理电子之间的交换关联能,对能带结构、态密度(DOS)、分态密度(PDOS)和光学性质进行分析,在倒易的 K 空间中,平面波截断能选取为 $E_{\text{cut}}=340$ eV,能量收敛至每个原子 2×10^{-5} eV 以内,每个原子最大受力不超过 0.03 eV/nm,内聚力不超过 0.05 GPa。第一布里渊区按 $3 \times 5 \times 2$ 进行分格,其中参与计算的轨道电子价电子为: O $2s^2 2p^4$, N $2s^2 2p^3$, S $3s^2 3p^4$, Ti $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ 。

3 计算结果与讨论

3.1 结构优化

对纯金红石相 TiO₂ 超晶胞进行结构优化计算,得到其相应的晶格常数,用优化后的晶格常数与实验值和理论值做比较,如表 1 所示。采用 GGA 的 PBE 方法进行修正,此方法优化后的晶胞参数为 $a=0.46527$ nm, $c=0.29665$ nm,与实验值对比后得到其误差分别为 1.07%,0.26%。与其他近似方案比较发现,此方案的误差较小。

表 1 金红石相 TiO₂ 晶格常数计算结果及其与实验值和理论值的对比

Table 1 Calculated rutile TiO₂ lattice constants in comparison with those obtained from experiment and theory

	Experiment	Theory	This paper
a /nm	0.45929	0.45873	0.46527
c /nm	0.29591	0.29542	0.29665
U	0.03056	0.03059	0.03093

3.2 掺杂后金红石相 TiO₂ 的能带结构和态密度

3.2.1 掺杂后金红石相 TiO₂ 的能带结构

优化计算后,用剪刀算符修正得到金红石相 TiO₂ 的能带结构如图 2 所示,其中图 2(a)是未掺杂金红石相 TiO₂,带隙宽度为 3.10 eV,基于对纯 TiO₂ 的计算结果,分别计算了非金属单掺杂和共掺的能带结构并进行比较。杂质浓度对杂质能级的位置或者说电子跃迁所需能量的影响较小,但是对费米面附近的电子态密度影响较大,因此基于此模型对能带结构的研究对于其他掺杂浓度同样有类似的结果。

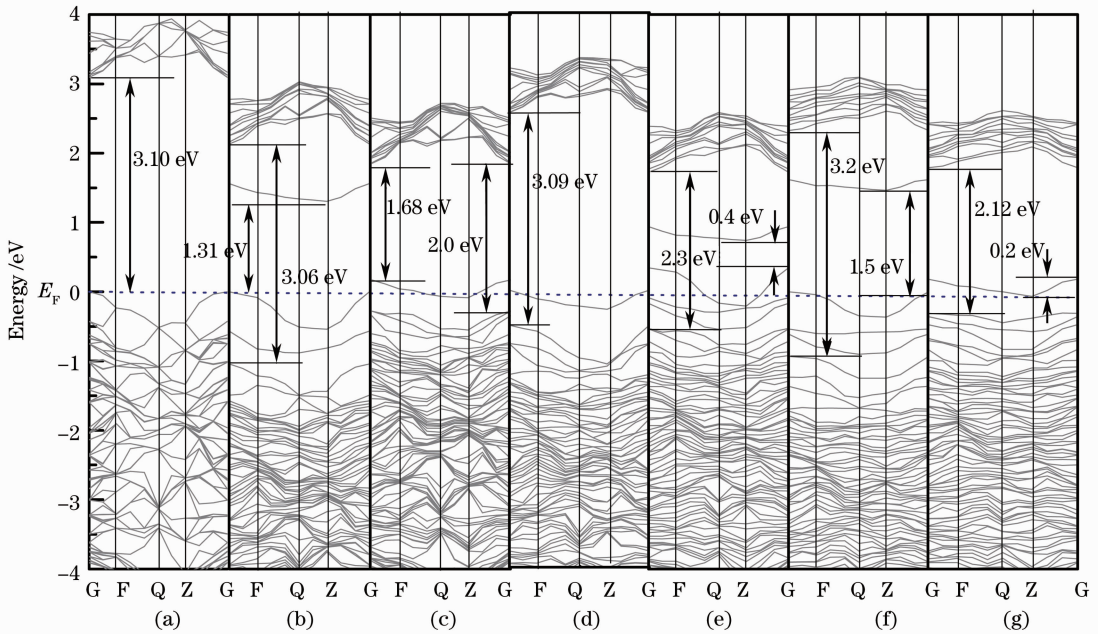


图 2 金红石相 TiO₂ 的能带结构。(a)纯 TiO₂; (b) C 单掺杂; (c) N 单掺杂; (d) S 单掺杂; (e) C-N 共掺杂; (f) C-S 共掺杂; (g) N-S 共掺杂

Fig. 2 Band structures of rutile TiO₂. (a) Pure TiO₂; (b) C doped; (c) N doped; (d) S doped; (e) C-N co-doped; (f) C-S co-doped; (g) N-S co-doped

1) 当单掺 $X=C$ 时[如图 2(b)所示],TiO₂ 的导带下带边和费米能级的距离减小到 2.15 eV,直接带隙的宽度为 3.06 eV,形成 3 条杂质能级。其中 1 条处于导带底,属于施主杂质能级,另外 2 条处于价带顶,属于受主杂质能级,受主能级和施主能级的距离只有 1.31 eV,但是施主能级和受主能级距

导带底和价带顶的宽度都超过 0.5 eV,不属于浅杂质能级,容易形成光生空穴和光生电子的复合中心,因此虽然在一定程度上降低了光生电子和空穴的跃迁能量,但效率还不够高。

2) 当单掺 $X=N$ 时[如图 2(c)所示],TiO₂ 的导带有所下移,直接带隙的宽度变为 2.0 eV,并在价

带上方形成 1 条受主杂质能级,与价带顶距离仅为 0.2 eV,属于浅受主能级,且跨越费米面,说明电子在该能级处未填满,这种半填充的浅杂质能级非常有利于光生电子和空穴的产生,光催化效果较好。

3) 当单掺 $X=S$ 时[如图 2(d)所示],禁带宽度变化不大,在费米面附近形成一条由 S 杂质引入而形成的杂质能级。

4) 当共掺 $X-Y=C-N$ 时[如图 2(e)所示],禁带宽度变为 2.3 eV,C 杂质形成的 1 条施主能级与 2 条受主能级以及 N 杂质形成的 1 条浅受主能级协同作用,并且杂质能级的斜率都不大,说明电子的局域化程度较低,从能带结构上看,会极大提高光生电子和空穴的产生率。

5) 当共掺 $X-Y=C-S$ 时[如图 2(f)所示],禁带宽度变为 3.2 eV,效果比 S 单掺杂要好,价带顶的受主能级距离施主能级仅有 1.5 eV,但没有 C-N 共掺杂好。

6) 当共掺 $X-Y=N-S$ 时[如图 2(g)所示],N 杂质形成的浅受主能级越过费米面上方,成为空带,有利于电子跃迁到该能级,而该能级距离导带仅 1.61 eV 的高度,禁带宽度减小为 2.12 eV,因此也较大地减小了电子跃迁到导带的跃迁能,较好地改善了材料对可见光的响应。

综上所述,C 杂质会在导带底部和价带顶部形成 1 条施主能级和 2 条受主能级,N 杂质仅在价带顶部形成了 1 条受主能级,而该受主能级为浅受主能级,S 的掺入也能在费米面附近形成 1 条杂质能级。C-N 共掺,施主能级和浅受主能级协同作用,改善材料的跃迁能效果最好。为了进一步研究这些杂质能级的构成以及对可见光响应的影响,必须对掺杂前后的电子态密度进行分析。

3.2.2 掺杂后金红石相 TiO_2 的总态密度

为了进一步解释掺杂后金红石相 TiO_2 的能带结构,分别计算了纯 TiO_2 ,单掺杂 $X(X=C,N,S)$ 以及共掺 $X-Y(X-Y=C-N,C-S,N-S)$ TiO_2 禁带附近的总态密度和分态密度(如图 3、图 4 所示)。图 3 为总态密度图,未掺杂的纯 TiO_2 在费米能级附近的导带和价带主要由 O 的 2p 电子轨道和 Ti 的 3p 电子轨道组成,其中在价带部分主要是由 O 的 2p 电子贡献,而在导带主要是 Ti 的 3d 电子贡献。通过对比发现当掺杂过后 TiO_2 的导带带边能级、价带带边能级以及带隙宽度都有不同程度的改变:在单掺杂中,在一定程度上都减小禁带的宽度,其中 C 掺杂约在 1.45 eV 出现一个峰值;在双掺杂中,可以看到 C-N 共掺杂、C-S 共掺杂在禁带都出现了新的峰值,其中 C-N 共掺比 C-S 共掺减小禁带宽

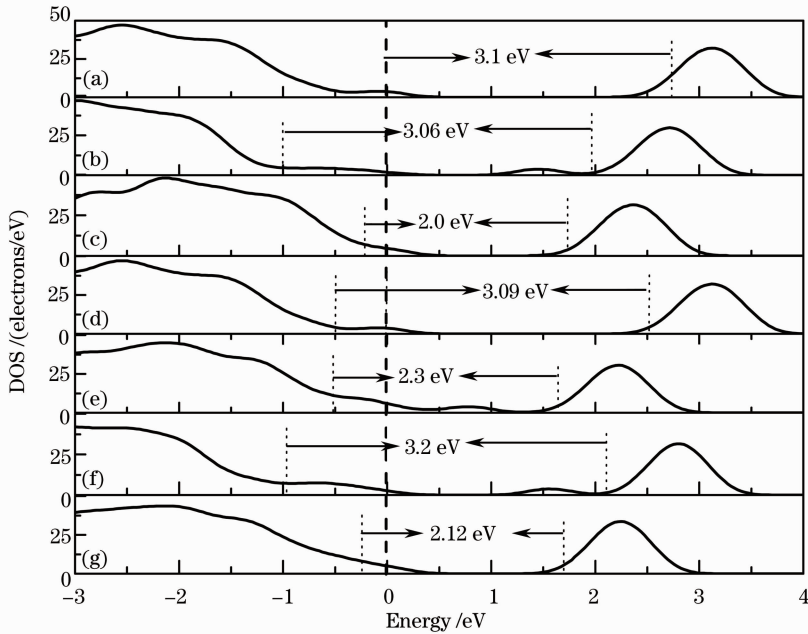


图 3 TiO_2 的总态密度。(a)纯 TiO_2 ; (b) C 单掺杂; (c) N 单掺杂; (d) S 单掺杂;
(e) C-N 共掺杂; (f) C-S 共掺杂; (g) N-S 共掺杂

Fig. 3 Total DOS of rutile TiO_2 . (a) Pure TiO_2 ; (b) C doped; (c) N doped; (d) S doped; (e) C-N co-doped;
(f) C-S co-doped; (g) N-S co-doped

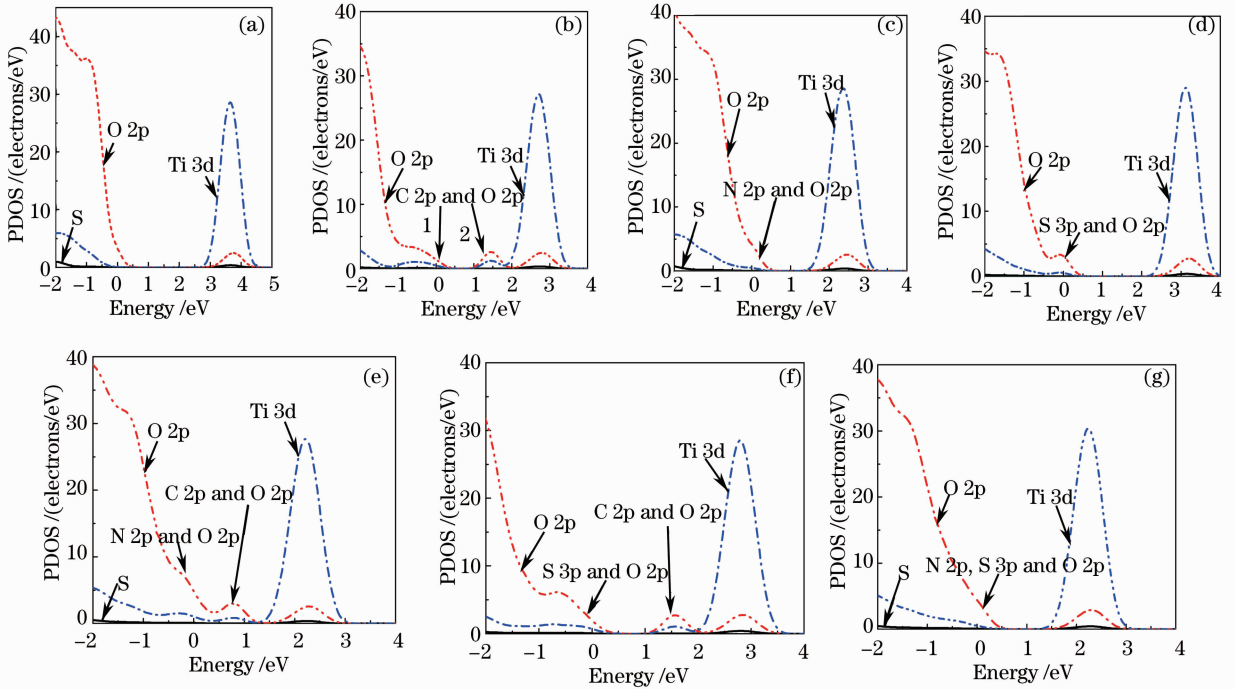


图4 TiO₂ 的分态密度。(a)纯 TiO₂; (b) C 单掺杂; (c) N 单掺杂; (d) S 单掺杂; (e) C-N 共掺杂; (f) C-S 共掺杂; (g) N-S 共掺杂

Fig. 4 PDOS of rutile TiO₂. (a) Pure TiO₂; (b) C doped; (c) N doped; (d) S doped; (e) C-N co-doped; (f) C-S co-doped; (g) N-S co-doped

度更大;同时还可发现双掺杂减小禁带宽度比单掺杂减小禁带宽度更大,说明了含 C 掺杂会在导带底形成施主能级而含 N 掺杂对减小禁带宽度最有效, C-N 共掺 TiO₂ 相对于其他几组杂质掺杂效果更好。

3.2.3 掺杂后金红石相 TiO₂ 的分态密度

图 4(a)为纯 TiO₂ 的分态密度,可以看出,价带主要是由 O 的 2p 轨道电子贡献,导带主要是由 Ti 的 3d 电子贡献。图 4(b)为 C 单掺杂 TiO₂ 的分态密度,可以看到,在价带顶靠近费米能级处出现了一个峰值(如箭头 1 所示),说明除了 O 的 2p 电子以外还有 C 的 2p 电子起作用,产生了受主能级。而在导带底也出现了一个峰值,说明产生了施主杂质能级(如箭头 2 所示),相对纯 TiO₂,导带和价带都出现了下移。图 4(c)为 N 单掺杂 TiO₂ 分态密度,相对于纯 TiO₂ 的分态密度没有太大变化,只是导带与价带之间距离发生了移动,禁带宽度变小,而在费米能级附近的态密度正是 N 原子掺杂的浅受主能级的作用。图 4(d)为 S 单掺杂 TiO₂ 的分态密度,可以看出在费米能级附近出现了 2p 和 3p 的峰值,由于 S 的最外层与 O 具有相同的电子数,只是 S 的电负性弱于 O,因此 S 原子的掺入也使得在费米

能级附近出现 1 条杂质能级。图 4(e)为 C-N 共掺杂 TiO₂ 分态密度,可以看到 C-N 共掺的分态密度在价带顶部的峰值与单 C 掺杂相比明显增高,相对其他掺杂导带明显下降,3d 电子的峰值左移,这是由于 C 与 N 的杂质协同作用的结果。图 4(f)为 C-S 共掺 TiO₂ 的分态密度,可以看到在费米能级附近在价带顶部分出现 2p 电子和 3p 电子的峰值,这是由于 O 的 2p 和 S 的 3p 电子共同作用,另外在导带部分也出现了峰值,由 O 的 2p 电子和 C 的 2p 电子协同作用产生。图 4(g)为 N-S 共掺杂后的分态密度,可以看到在费米能级附近,导带和价带都未出现峰值,但相对于纯 TiO₂ 和单掺杂 TiO₂ 而言,其禁带宽度减小程度较大。

综上所述,在研究的掺杂中,有 C 原子的掺杂会有导带处形成一个峰值,并减小禁带宽度,说明 C 形成的杂质能级是深杂质能级,电子在 C 形成的杂质能级上局域化程度较高。经对比分析,发现 C-N 共掺明显比其他掺杂效果更佳,另外,还发现双掺杂比单掺杂改变禁带宽度效果更佳。

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 的相对介电函数

电磁波在介质中传播并考虑吸收的影响时,需

要用复数形式 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 来表示,其中 $\epsilon_1 = n^2 - k^2, \epsilon_2 = 2nk, k = 2\pi/\lambda, k$ 为波数。对光学性质进行计算时,先计算介电常数的虚部,然后再建立其他光学性质与介电常数的关系。电子与声子的相互作用形成激发态的等离子波或单粒子激子,引起电子在占据态与未占据态间变化,其电子性质和

光学性质的本质体现了导带与价带的状态密度之间的连接。也就是说介电常数的虚部体现出真实占据态与未占据态之间转换的细节。而介电函数的实部可以根据 Kramers-Kronig 色散关系得出。这样吸收系数 $I(\omega)$ 和反射率 $R(\omega)$ 就能通过 $\epsilon_1(\omega)$ 和 $\epsilon_2(\omega)$ 推导得出。下面是与计算有关的公式^[16]:

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

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

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

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

$$L(\omega) = \epsilon_2(\omega) / [\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)], \quad (5)$$

其中 BZ 为第一布里渊区, C 和 V 分别表示导带和价带, K 为倒格矢大小, $|e \cdot M_{CV}(K)|^2$ 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。

晶体介电函数的虚部与能带带间跃迁有密切的关系,它取决于导带与价带的电子跃迁,介电函数虚部中的奇点对应着价带到导带的电子跃迁,并对应着光子能量,可能找到跃迁能。此外,介电函数的虚

部反映了光催化材料对电磁场的耗能特性,并且影响光催化材料对太阳能的吸收,虚部越大,效果越明显。

图 5 为相对介电常数随波长的变化关系,可以看出,在可见光 400~760 nm 能量区域, C-S 单掺以及 C-S、C-N 共掺杂与纯 TiO₂ 比较,介电函数都没有出现新的峰值。然而, N 和 N-S 的掺杂在约 670 nm 处出现了新的峰值,如图 5(c) 和 (g) 中箭头

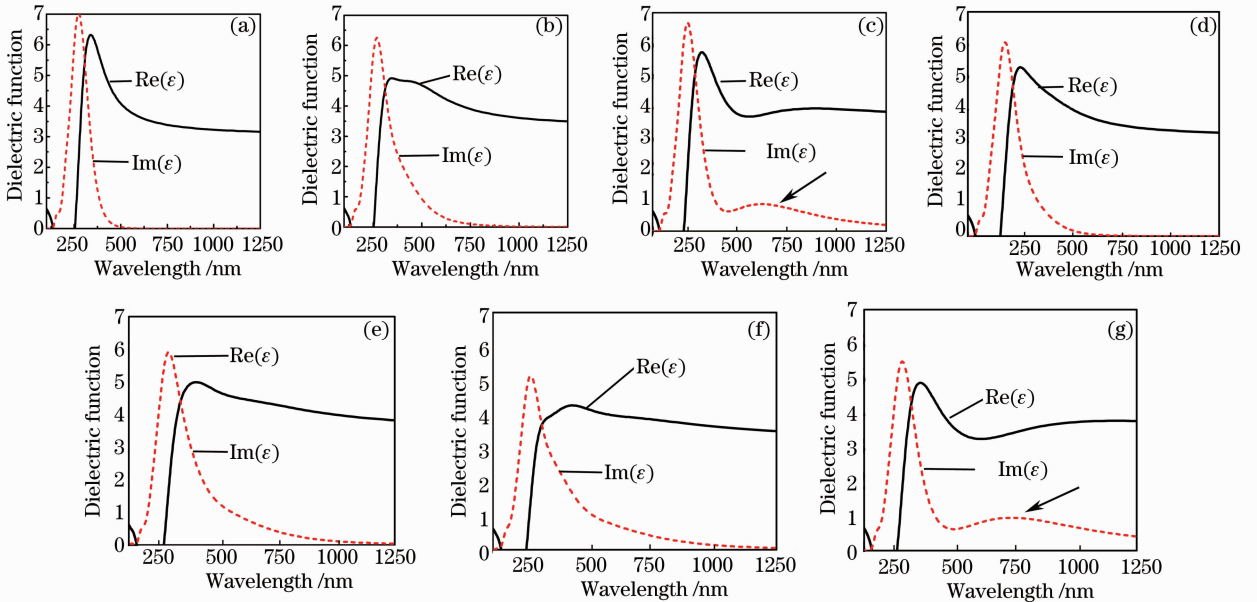


图 5 金红石相 TiO₂ 的介电函数。(a) 纯 TiO₂; (b) C 单掺杂; (c) N 单掺杂; (d) S 单掺杂; (e) C-N 共掺杂; (f) C-S 共掺杂; (g) N-S 共掺杂

Fig. 5 Dielectric functions of rutile TiO₂. (a) Pure TiO₂; (b) C doped; (c) N doped; (d) S doped; (e) C-N co-doped; (f) C-S co-doped; (g) N-S co-doped

所示。对 N 的掺杂主要是由于 N 的 2p 电子形成的浅受主能级的作用,提高了光生电子和光生空穴的载流子浓度,因此 N 的掺入对提高光催化的效果较为明显。

3.3.2 掺杂后金红石 TiO₂ 的吸收光谱

图 6 为纯金红石 TiO₂、C 掺杂、N 掺杂、S 掺杂以及 C-N 共掺杂、C-S 共掺杂、N-S 共掺杂 TiO₂ 对可见光的吸收谱。研究发现纯 TiO₂ 在可见光(400~760 nm)范围内吸收效果很差。而在有其他非金属元素掺杂的情况下,TiO₂ 对可见光的吸收发生了明显的红移。单掺杂中,在约 575 nm 以前,C 单掺杂比 N 和 S 单掺杂的吸收系数更高。而在 575~760 nm 的范围内,N 单掺杂的吸收系数比其他两种单掺杂更高。这也说明了 C 形成的是深杂质能级,而 N 形成的是浅杂质能级。对于双掺杂,在 高能区,即波长小于 575 nm, C-N 共掺使得 TiO₂ 对可见光的吸收系数最大,其次是 C-S 共掺,再次是 N-S 共掺。平均来看,C-N 共掺杂的吸收效果比纯 TiO₂ 提高了近 5 倍(400 nm 处)。而在低能区,即波长大于 575 nm, N-S 共掺 TiO₂ 的吸收系数明显大于其他两种共掺,平均来看 N-S 共掺杂比 C-S 和 C-N 共掺杂提高了近 1 倍。综上所述,在 高能区,有 C 元素的掺杂比其他元素的掺杂使得 TiO₂ 对可见光的吸收效果更好,在低能区,有 N 元素掺杂的 TiO₂ 吸收系数比其他元素掺杂 TiO₂ 要更好一些,总的来说,双掺杂比单掺杂吸收系数更高,效果更好。

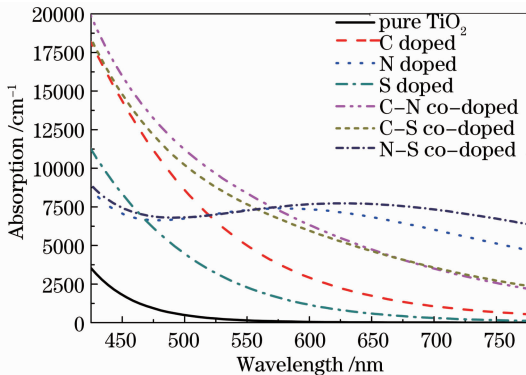


图 6 纯 TiO₂、C、N、S 单掺杂以及 C-N、C-S、N-S 共掺杂金红石相 TiO₂ 的光学吸收谱

Fig. 6 Absorption spectra of pure, C, N, S doped and C-N, C-S, N-S co-doped rutile TiO₂

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、C、N、S 掺杂以及 C-N、C-S、N-S 共掺杂 TiO₂ 的可见光反射谱。光催化材料受到光照时,基态的电子吸收光子会发生能量

的跃迁,跃迁到激发态,但处于激发态的电子并不稳定,它又会向低能级跃迁,直到跃迁到基态。在跃迁过程中,由于能级之间存在能量差,可能会导致能量以光子的形式释放,表现出光的反射。

由图 7 可以看出,在单掺杂 TiO₂ 中,掺杂后的反射率总的来说比纯 TiO₂ 的好。在单掺杂中,C 单掺杂的反射率是最高的。但是 N 单掺杂与纯 TiO₂ 相比,在 545 nm 以前反射效果不但没有增加,反而降低,在 545 nm 以后,反射效果相对于纯 TiO₂ 有了明显的增加;在双掺杂中,C-N 共掺的反射最强,C-S 共掺次之,N-S 的反射效果最差,在约 650 nm 以前,N-S 共掺 TiO₂ 的反射比纯 TiO₂ 的反射效果还差。综上所述,C-N 共掺 TiO₂ 是所有情况中反射率最高的,其次是 C 单掺杂,而 N 单掺杂和 N-S 共掺杂反射率较低。这正好说明 N 的掺入形成了浅杂质能级,对可见光吸收后不易形成光生电子和空穴的复合中心,而 C 掺杂杂质能级位置较深,虽然能够响应能量较高的可见光,但也易于形成光生电子和空穴的复合中心。

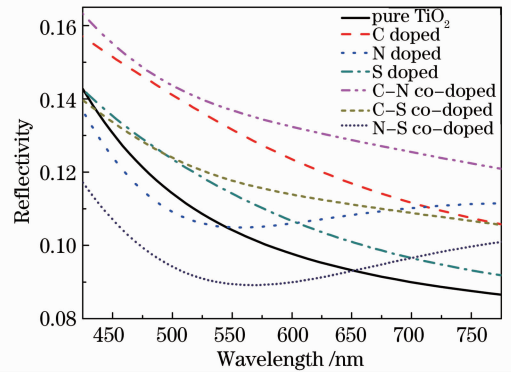


图 7 纯 TiO₂、C、N、S 单掺杂以及 C-N、C-S、N-S 共掺杂金红石相 TiO₂ 的光学反射谱

Fig. 7 Reflectivity spectra of pure, C, N, S doped and C-N, C-S, N-S co-doped rutile TiO₂

4 结 论

基于密度泛函理论的平面波超软赝势对晶体结构进行优化,然后用 GGA 的 PBE 方法对 C 单掺杂、N 单掺杂、S 单掺杂以及 C-N 共掺、C-S 共掺、N-S 共掺的 TiO₂ 超晶胞进行能带、态密度、分态密度和光学性质分析。发现 C、N、S 的掺杂使它们的 p 电子与 O 的 2p 电子相互作用,减小了禁带宽度。N 单掺杂在价带顶上方形成 1 条浅受主能级,C 单掺杂分别在导带底部和价带顶部形成 1 条施主能级和 2 条受主能级,而 S 单掺杂也在费米能级附近形成 1

条杂质能级。在所有这些掺杂的晶胞中,C-N共掺使得禁带宽度变化最大。

构建的6种掺杂模型中,都在一定程度上改变了金红石相TiO₂对可见光的利用率。C-N共掺相对于其他5种掺杂吸收红移效果更好,并且介电函数的实部与虚部以及对可见光的吸收系数和反射率比其他几种掺杂都更高。同时还发现在可见光高能区(波长小于575 nm),有C元素掺杂的晶体的吸收系数和反射率比其他元素掺杂的晶体效果更好;而在可见光低能区(波长大于575 nm)则是有N元素掺杂的晶体吸收系数和反射率相比其他元素的掺杂效果更好。总的来说,C-N共掺金红石相TiO₂对可见光的利用效果是最理想的。

参 考 文 献

- Zhang Yun, Shen Yue, Gu Feng, *et al.*. Influence of ions doping on the optical properties of mesoporous TiO₂ thin films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(6): 1841-1845.
张 贇, 沈 悦, 顾 峰, 等. 掺杂离子对介孔TiO₂薄膜光学性能的影响 [J]. *光学学报*, 2010, 30(6): 1841-1845.
- Cui Ji, Liu Ye, Li Yongqiang, *et al.*. Morphology analysis and light scattering properties study on ZnO/TiO₂ composite thin films [J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(2): 0207002.
崔 骥, 刘 晔, 李永强, 等. ZnO/TiO₂复合薄膜的表面形貌分析及光散射特性研究 [J]. *中国激光*, 2011, 38(2): 0207002.
- Liwei Yang, Yulan Wang, Li Zhao, *et al.*. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ thin film coating on microstructured silicon substrate [J]. *Chin Opt Lett*, 2012, 10(6): 063102.
- 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 Physica Sinica*, 2010, 59(7): 4930-4938.
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): 4930-4938.
- A A Lizzo, J A De Barr. Effect of surface area and chemisorbed oxygen on the SO₂ adsorption capacity of activated char [J]. *Fuel*, 1996, 75(13): 1515-1522.
- R Asahi, T Morikawa, T Ohwaki, *et al.*. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001, 293(5528): 269-271.
- 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.
- Zhao Zongyan, Liu Qingju, Zhu Zhongqi, *et al.*. Effects of S doping on electronic structures and photocatalytic properties of anatase TiO₂ [J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, 57(6): 3760-3768.
赵宗彦, 柳清菊, 朱忠其, 等. S掺杂对锐钛矿相TiO₂电子结构与光催化性能的影响 [J]. *物理学报*, 2008, 57(6): 3760-3768.
- Y Choi, T Umebayashi, M Yoshikawa. Fabrication and characterization of C-doped anatase TiO₂ photocatalysts [J]. *J Materials Science*, 2004, 39(5): 1837-1839.
- Zhang Xuejun, Liu Qingju, Deng Shuguang, *et al.*. Effects of Mn and N codoping on microstructure and performance of anatase TiO₂ [J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, 60(8): 087103.
张学军, 柳清菊, 邓曙光, 等. Mn, N共掺杂对锐钛矿相TiO₂微观结构和性能的影响 [J]. *物理学报*, 2011, 60(8): 087103.
- Xu Ling, Tang Chaoqun, Qian Jun. The first-principles study of absorption spectrum of C-doped anatase TiO₂ [J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(4): 2721-2727.
徐 凌, 唐超群, 钱 俊. C掺杂锐钛矿相TiO₂吸收光谱的第一性原理研究 [J]. *物理学报*, 2010, 59(4): 2721-2727.
- Liu Shouxin, Chen Xiaoyun, Li Xiaohui. Effect of N-doping on structure characteristics and photocatalytic activity of TiO₂ photocatalyst [J]. *Chinese J Inorganic Chemistry*, 2008, 24(2): 253-259.
刘守新, 陈孝云, 李晓辉. N掺杂对TiO₂形态结构及光催化活性的影响 [J]. *无机化学学报*, 2008, 24(2): 253-259.
- Huang Zhenghong, Xu Deping, Kang Feiyu, *et al.*. Recent developments in the preparation and of a C/TiO₂ composite photocatalyst [J]. *New Carbon Materials*, 2004, 19(3): 222-238.
黄正宏, 许德平, 康飞宇, 等. 炭与TiO₂光催化剂的复合及协同作用研究进展 [J]. *新型炭材料*, 2004, 19(3): 222-238.
- D M Chen, Z Y Jiang, J Q Geng, *et al.*. Carbon and nitrogen codoped TiO₂ with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46(9): 2741-2746.
- Feng Qing, Wang Yin, Wang Weihua, *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.
- Shen Xuechu. *Semiconductor Spectrum and Optical Properties (the 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.

栏目编辑: 韩 峰