

doi:10.3788/gzxb20144308.0816002

# Co-Cr 共掺杂金红石型 TiO<sub>2</sub> 电子结构和光学性质的第一性原理研究

杨志怀<sup>1,2</sup>, 张云鹏<sup>1</sup>, 康翠萍<sup>2</sup>, 张蓉<sup>3</sup>, 张美光<sup>2</sup>

(1 西安理工大学 材料学院, 西安 710048)

(2 宝鸡文理学院 物理与信息技术系, 陕西 宝鸡 721016)

(3 西北工业大学 理学院, 西安 710072)

**摘 要:**基于密度泛函理论,采用第一性原理赝势平面波方法计算了 Co、Cr 单掺杂以及 Co-Cr 共掺杂金红石型 TiO<sub>2</sub> 的能带结构、态密度和光学性质。计算结果表明:纯金红石的禁带宽度为 3.0 eV,Co 掺杂金红石型 TiO<sub>2</sub> 的带隙为 1.21 eV,导带顶和价带底都位于 G 点处,仍为直接带隙,在价带与导带之间出现了由 Co 3d 和 Ti 3d 轨道杂化形成的杂质能级;Cr 掺杂金红石型 TiO<sub>2</sub> 的直接带隙为 0.85 eV,在价带与导带之间的杂质能级由 Cr 3d 和 Ti 3d 轨道杂化轨道构成,导带和价带都向低能级方向移动;Co-Cr 共掺杂,由于电子的强烈杂化,使 O-2p 态和 Ti-3d 态向 Co-3d 和 Cr-3d 态移动,使价带顶能级向高能级移动而导带底能级向低能方向移动,极大地减小了禁带的宽度,也是共掺杂改性的离子选择依据。掺杂金红石型 TiO<sub>2</sub> 的介电峰、折射率和吸收系数峰都向低能方向移动;在  $E < 2.029$  eV 的范围内,纯金红石的  $\epsilon_2$ 、 $k$  和吸收系数为零,掺杂后的跃迁强度都大于未掺杂时的跃迁强度,Co-Cr 共掺杂的跃迁强度大于 Co 掺杂及 Cr 掺杂,说明 Co、Cr 共掺杂更能增强电子在低能端的光学跃迁,具有更佳的可见光催化性能。

**关键词:**第一性原理;电子结构;光学性质;金红石型 TiO<sub>2</sub>;Co-Cr 共掺杂

中图分类号:O436.2;O469

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2014)08-0816002-9

## The First-Principles Study of Electronic and Optical Properties of Co-Cr Co-doped Rutile TiO<sub>2</sub>

YANG Zhi-huai<sup>1,2</sup>, ZHANG Yun-peng<sup>1</sup>, KANG Cui-ping<sup>2</sup>, ZHANG Rong<sup>3</sup>, ZHANG Mei-guang<sup>3</sup>

(1 Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(2 Department of Physics and Information Technology, Baoji University of Arts and Sciences, Baoji, Shanxi 721016, China)

(3 School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Based on the density functional theory, using the first principles pseudopotential plane wave method to calculate Co, Cr doped and Co, Cr Co doped rutile TiO<sub>2</sub> band structure, density of States and optical properties. The results show that: the band gap of pure rutile is 3.00 eV, Co doped rutile TiO<sub>2</sub> band gap of 1.21 eV, the conduction band and valence band top bottom are located in the G spot, is a direct band gap between the valence and conduction band, the impurity level by Co 3d and Ti 3d hybridization; Cr doped rutile TiO<sub>2</sub> direct band gap of 0.85 eV, the impurity levels between the valence and conduction band by Cr 3d and Ti 3D orbital track structure, the conduction and valence bands are moving toward low level direction, Also, it is doping modification of ion selective basis; Due to the strong hybrid electron, make the O-2p state and the Ti-3d state to the Co-3d state and Cr-3d mobile of Co-Cr Co-

**基金项目:**陕西省自然科学基金(No. 2012JQ1011)、陕西省教育厅项目(No. 12JK0983)和宝鸡文理学院重点项目(Nos. YK1027, ZK12047)资助

**第一作者:**杨志怀(1967-),男,讲师,博士研究生,主要研究方向计算材料. Email: yzhihuai@163.com

**导师(通讯作者):**张云鹏(1963-),男,教授,博士,主要研究方向为材料成型的计算机模拟. Email: ypzhang@xaut.edu.cn

**收稿日期:**2013-12-23; **录用日期:**2014-04-04

<http://www.photon.ac.cn>

doped, the valence band energy shifts to a higher energy level and the bottom of the conduction band energy level shift to lower energy, so greatly reducing the band gap width. The dielectric peak doped rutile  $\text{TiO}_2$ , refractive index and absorption coefficient all shift to lower energy; In the range of  $E < 2.029$  eV, pure rutile imaginary part of dielectric function,  $k$  and absorption coefficient is zero, the transition strength after doping is higher than the transition intensity of undoped zno, Transition intensity of Co, Cr Co-doped is greater than Co doped and Cr doped, Co, Cr Co-doped can strengthen the electron optical transitions in the low end, visible light catalytic performance has better.

**Key words:** First principle; Electronic structures; Optical properties; Rutile  $\text{TiO}_2$ ; Co-Cr Co-doped

**OCIS Codes:** 000.3860; 230.0250; 230.2090; 260.1180; 300.1030

## 0 引言

金红石型  $\text{TiO}_2$  是一种宽禁带的过渡金属氧化物半导体,因其具有独特的光学、电学和化学性质,性能稳定,广泛地应用于光催化剂、传感器、介电材料、量子电子器件和污染物的环境处理等领域而引起了广大科研工作者的广泛研究<sup>[1-14]</sup>.但是,由于金红石型  $\text{TiO}_2$  的禁带较宽(禁带宽度  $E_g = 3.0$  eV),光吸收局限于太阳光中的紫外区,约占太阳光总能量的 4% 左右.因此,为了提高其催化活性和光能的转化效率,减小金红石型  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度成为研究重点.目前,最主要的改善方式是掺杂,通过形成杂质能级来减小直接带隙<sup>[15-17]</sup>.

已有的研究表明,通过掺杂非金属离子<sup>[18-25]</sup>或金属离子<sup>[26-42]</sup>对  $\text{TiO}_2$  进行改性,可以改变其禁带的宽度,能使其对光吸收和光催化的活性提高,实现其对可见光的响应.虽然,对  $\text{TiO}_2$  进行单一的金属或非金属离子掺杂已有较多的研究,过渡金属和非金属离子的共掺也有报道,但对金属离子共掺杂的研究不多,尤其是金属离子共掺杂后的结构选择以及复合掺杂元素的选择根据等都是亟待解决的问题.此外,由于不同实验研究的合成方法、实验条件以及测试手段不同,在分析掺杂离子的作用机理时缺乏统一标准,在一定程度上影响了结论的可信度.为此,本文采用基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)的第一性原理平面波超软赝势方法,计算并比较分析了单掺 Co、单掺 Cr、Co-Cr 共掺杂以及纯金红石相  $\text{TiO}_2$  的超晶胞结构、电子结构以及光学性质等方面的差异,从理论上分析 Co-Cr 共掺杂的结构选择性及其电子结构和光学性质,旨在为实验研究和实际应用提供一定的理论依据.

## 1 理论模型和计算方法

### 1.1 理论模型

金红石型  $\text{TiO}_2$ ,属于四方晶系,空间群为  $P42_1/MNM$ .纯金红石晶胞中,Ti 原子占据  $(0,0,0)$  位置,O 原子占据  $(0.3049,0.3049,0)$  位置,对此结构进行结构优化后,氧原子的位置坐标变为  $(0.307254,0.307254,0)$ ,晶格常量与实验值符合得比较好.考虑

计算机的计算能力以及和实际情况的符合程度,本文以优化后的几何参量构造了由 8 个原胞组成的  $(2 \times 2 \times 2)$  超晶胞模型如图 1(a)所示,其晶体结构式为  $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$ (其中,顶角原子算  $1/8$  个,棱上原子算  $1/4$  个,面上原子算  $1/2$  个).分别构建单 Co 掺杂,单 Cr 掺杂,Co-Cr 共掺杂  $\text{TiO}_2$  的  $(2 \times 2 \times 2)$  超晶胞模型.在 Co 掺杂中,一个 Ti 原子被 Co 原子替代(如图 1(b));在 Cr 掺杂中,一个 Ti 原子被 Cr 原子替代(如图 1(c)),掺杂量均为 6.25%;在 Co-Cr 共掺杂中,取平行于  $b$  轴的两个近邻的 Ti 原子分别被一个 Co 原子和一个 Cr 原子替代,体系的掺杂浓度为 12.5%(如图 1(d)).为了更深入地研究共掺杂的稳定结构,本文对于 Co、Cr 的替换位置选取具有较高对称性的不同位置,分别进行结构优化,比较其结构稳定性.

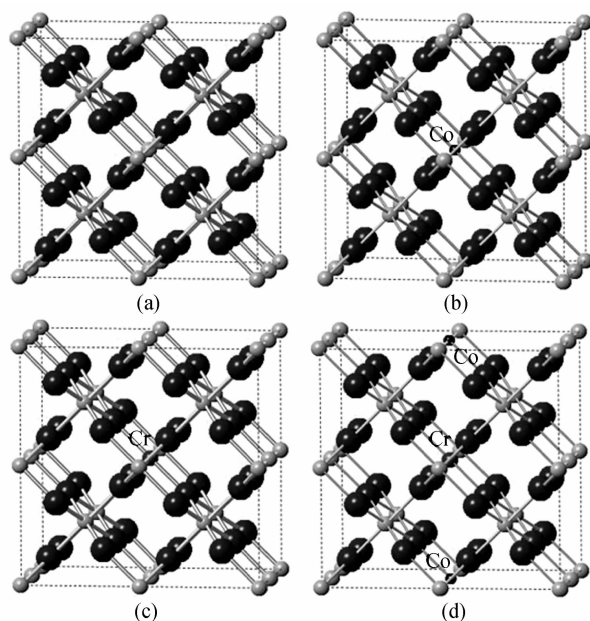


图 1 各种计算模型

Fig. 1 A variety of calculation model

### 1.2 计算方法

本文计算采用基于 DFT 的从头计算量子力学程序 CASTEP 进行计算.

首先,对构建的超晶胞结构进行结构优化,结构优化时电子间相互作用的交换关联能由广义梯度近似(General Gradient Approximation, GGA)下的 PBE 进行描述,每个原子的收敛标准为:能量变化不超过  $5 \times$

10<sup>-6</sup> eV,原子的最大位移为 5×10<sup>-5</sup> nm,原子的最大受力为 0.01 eV/nm,晶体的内应力不超过 0.02 GPa,平面波的截止能为 450 eV;然后对优化后的模型进行单电子能量计算;最后,计算纯的和掺杂后的金红石型 TiO<sub>2</sub> 的能带结构、态密度(Density Of States,DOS)、各种原子的分波态密度(Partial Density Of States,PDOS)和光学性质。

计算中,各原子参与计算的价电子组态分别为: O 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>;Ti 3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>;Co 3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup>;Cr 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 3d<sup>5</sup> 4s<sup>1</sup>; Brillouin 区积分采用 Monkhorst-Pack 方法,*k*-point 取 5×5×5;计算中充分考虑了 Co 和 Cr 磁性的影响,所有计算都在倒易空间中进行。

## 2 Co-Cr 共掺杂体系的结构

首先,对纯金红石型 TiO<sub>2</sub> 晶胞进行结构优化计算,得到其晶格常量和电子性质,该优化后的晶胞参量为 *a*=*b*=4.727 9 nm,*c*=2.955 8 nm,与实验值<sup>[1]</sup>对比,误差分别是:0.08%,0.25%,说明该优化方案是非常适合的。

在 Co-Cr 共掺杂体系中,建立了如下具有高对称性的掺杂模型,如图 2 所示:模型 1,Co 原子替换 Ti43,Cr 原子替换 Ti19;模型 2,Cr 原子替换 Ti43,Co 原子替换 Ti19;模型 3,Co 原子替换 Ti43,Cr 原子替换 Ti31 或 Ti37;模型 4,Cr 原子替换 Ti43,Co 原子替换 Ti31 或 Ti37;模型 5,Co 原子替换 Ti43,Cr 原子替换 Ti1;模型 6,Cr 原子替换 Ti43,Co 原子替换 Ti1. 各模型优化后的结构参量如表 1.

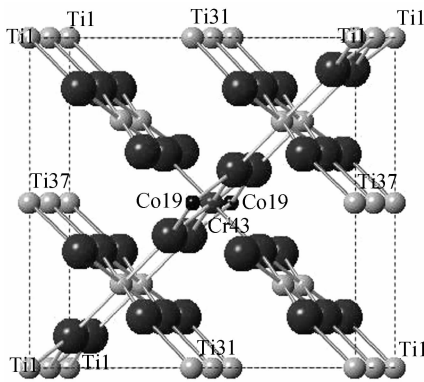


图 2 Cr-Co 共掺杂模型

Fig.2 Calculation model of Co-Cr Co-doped

从表 1 可以看出,各种共掺杂模型的晶格常量与 TiO<sub>2</sub> 的(2×2×2)超晶胞模型(见表 2)相比较,其 *a* 和 *b* 减小,*c* 有所增加;晶格都发生了不同程度的扭曲,晶胞体积都有所减小,结构的对称性发生改变.从结构的稳定性角度来看,模型 2 所对应的掺杂体系的能量最低,结构最稳定,因此我们确立了如图 2 所示的 Cr-Co 共掺杂金红石型 TiO<sub>2</sub> 的结构模型。

表 1 Cr-Co 共掺杂金红石型 TiO<sub>2</sub> 的结构  
Table 1 Structure of Co-Cr Co-doped Rutile TiO<sub>2</sub>

Model No.	<i>a, b, c</i> 10 <sup>-1</sup> nm	$\alpha, \beta, \gamma$	<i>V</i> 10 <sup>-3</sup> nm <sup>3</sup>	Group	Final enthalpy
1	9.265 6	90	509.289 9	CMM [D2H-19]	-39 996.146 3
	9.265 6	90			
	5.932 2	90.064 9			
2	9.315 9	90	514.566 0	CMM [D2H-19]	-39 996.910 2
	9.315 9	90			
	5.9292	90.053 0			
3	9.314 9	90	514.207 9	P2/M [C2H-1]	-39 996.859 9
	9.314 9	90			
	5.926 2	90.099 4			
4	9.314 2	90	512.791 2	P2/M [C2H-1]	-39 996.699 8
	9.314 2	90			
	5.907 9	90.228 9			
5	9.351 9	90	517.977 8	CMM [D2H-19]	-39 995.443 7
	9.351 9	90			
	5.922 6	90.032 6			
6	9.354 1	90	518.181 1	CMM [D2H-19]	-39 995.524 4
	9.354 1	90			
	5.922 6	90.097 1			

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 结构优化及其稳定性

对不同掺杂情况下的模型根据能量最低原理进行几何优化得到了各原子的稳定位置.表 2 给出了不同掺杂体系结构优化后的晶格常量、平均键长(*L*)、晶格畸变( $\Delta V$ )、平均净电荷(*q*)和平均重叠布局(*P*).

从表 2 可以看出:在纯 TiO<sub>2</sub>(2×2×2)超晶胞中, TiO<sub>6</sub> 是无扭曲的对称结构,在 Co 掺杂体系中,晶格体积相对纯 TiO<sub>2</sub> 体系减小了 2.71%,TiO<sub>6</sub> 是发生微小的扭曲;由于 Co 的电负性 1.88 大于 Ti 的电负性 1.54,同时 Co 离子半径(Co<sup>3+</sup> 半径为 0.063 nm)小于 Ti 离子半径(Ti<sup>4+</sup> 的半径为 0.068 nm),CO-O 键键长比 Ti-O 键长 0.145%,两因素共同影响的结果导致 Ti-O 键长平均缩短 0.167%,Ti 原子间距平均减小 0.37%,从而使晶格体积相对纯 TiO<sub>2</sub> 减小了 0.51%,由于 Co 的自旋较大,导致体系的扭曲和极距的增加;

在 Cr 掺杂体系中,由于 Cr 的电负性 1.66 大于 Ti 的电负性 1.54,同时 Cr 离子半径(Cr<sup>3+</sup> 半径为 0.063 nm)小于 Ti 离子半径(Ti<sup>4+</sup> 的半径为 0.068 nm),Cr-O 键键长比 Ti-O 键长 0.125%,半径减小的程度大于键长的增加,致使 Ti-O 平均键长减小,使其晶格体积相对纯 TiO<sub>2</sub> 体系减小 1.57%,晶格参量 *a, b* 减小而 *c* 增加,使晶格发生扭曲,但小于 Co 掺杂的扭曲程度.同时,由于 Cr 的自旋极性非常大,该掺杂体系的极性和能量都较高。

表 2 不同掺杂体系结构优化后的物理参量  
Table 2 Different doping architecture optimized physical parameters

		Pure TiO <sub>2</sub>	Co doped	Cr doped	Co,Cr Co-doped
$a, b, c/10^{-1}$ nm		$a=b=9.455\ 0$ $c=5.911\ 7$ $a=b=9.33\ [1]$ $c=5.946\ 6\ [1]$	$a=b=9.430\ 4$ $c=5.911\ 5$	$a=b=9.356\ 7$ $c=5.941\ 0$	$a=b=9.315\ 9$ $c=5.929\ 2$
$(\alpha, \beta, \gamma)$		(90, 90, 90)	(90, 90, 89.708)	(90, 90, 90.056)	(90, 90, 90.053 0)
$V/10^{-3}$ nm <sup>3</sup>		528.438 643	525.726 167	520.130 767	514.566 0
$L/10^{-1}$ nm	Ti-O		1.988 615	1.983 806	1.978 8
	Co-O	1.991 934	1.991 527		1.999 3
	Cr-O			1.994 43	1.939 6
$\Delta V/10^{-3}$ nm <sup>3</sup>			-2.712 476	-8.307 876	-13.872 643
$q/e$	Ti		1.297 333		1.293 571
	O	1.286 875	-0.640 63	1.294	-0.635
	Co	-0.642 5	1.0	-0.638 125	1.06
	Cr				1.05
Spin (hbar)	Ti		-0.002 67	-0.004	0.005 714
	O		0.018 125	0.017 5	0.028 125
	Co		0.98		1.51
	Cr			1.48	1.0
$P$	Ti-O		0.408 889	0.411 333	0.413 571
	Co-O	0.410 417	0.306 667	0.323 333	0.306 667
	Cr-O				0.403 333
Final energy/eV		-39 694.283	-39 127.456 7	-40 562.826 0	-39 996.910 2

在 Co-Cr 共掺杂体系中,由于 Co-O 键比 Ti-O 键长 0.1%,Cr-O 键比 Ti-O 键短 0.198%。同时,Co 离子和 Cr 离子的半径都小于 Ti 离子,该掺杂体系中 Ti-O 键比未掺杂结构减小 0.66%,故该掺杂模型超晶胞体积比纯金红石超晶胞减小了 2.63%;与 Co(或 Cr)单掺杂体系相比,共掺杂体系的 Co-O 的平均重叠布居数没有明显改变,Cr-O 键的平均重叠布居数增大,而 Ti-O 键的重叠布居数比未掺杂体系有所增加,结果表明:Co-Cr 共掺杂后,晶体中 Ti-O 键的共价性增强,离子性减小,这也说明掺杂后原子间成键性质发生了变化,掺杂后晶格发生畸变,原子的键长和电荷量改变,使得以 Ti 为中心的氧八面体和分别以 Co、Cr 为中心的氧八面体正负电荷中心分离,从而产生内偶极矩,这有利于光生电子空穴对的分离。

### 3.2 电子结构

利用结构优化后所得到的晶格参量计算得到了掺杂前后金红石型 TiO<sub>2</sub> 晶体沿第一 Brillouin 区高对称点方向的能带结构,结果如图 2。

由于纯 TiO<sub>2</sub> 自旋向上和自旋向下的能带发生重叠,因此,图 3 只给出了自旋向上能带图;对于 Co、Cr 单掺杂和(Co,Cr)共掺杂体系则给出了自旋向上和自旋向下能带图。通过图 2 可以看出,纯 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度 3.0 eV,与实验值吻合较好。

掺杂后 TiO<sub>2</sub> 晶体的导带宽度均减小,在禁带中均有杂质能级出现。在不考虑杂质能级的情况下,Co、Cr 单掺杂及双掺杂较纯 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度均有所减小,分

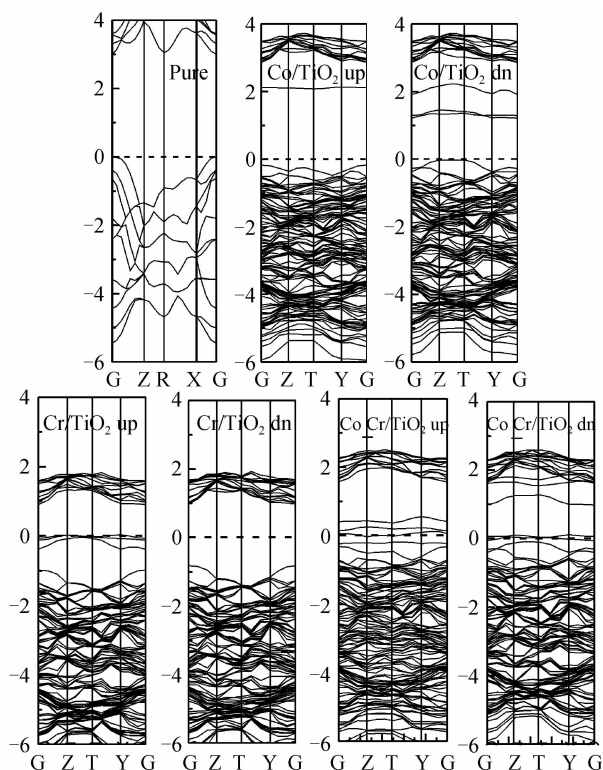


图 3 掺杂不同离子 TiO<sub>2</sub> 的能带图

别由纯 TiO<sub>2</sub> 的 3.0 eV 变为 2.32/1.21 eV, 0.85/1.86 eV 和 1.02/0.87 eV。对于 Co 单掺杂 TiO<sub>2</sub> 体系,自旋向上态在导带底(CBM)出现一条杂质能级,离 CBM 0.72 eV,而自旋向下态则出现三条杂质能级,杂

质能级的宽度为 1.03 eV,杂质能级的出现有利于价带电子的跃迁.

为更深入了解不同离子掺杂对 TiO<sub>2</sub> 电子结构的

影响机理,计算了不同掺杂条件下的总态密度(Total Density Of states, TDOS)及分波态密度(PDOS),分别见图 4 和图 5.

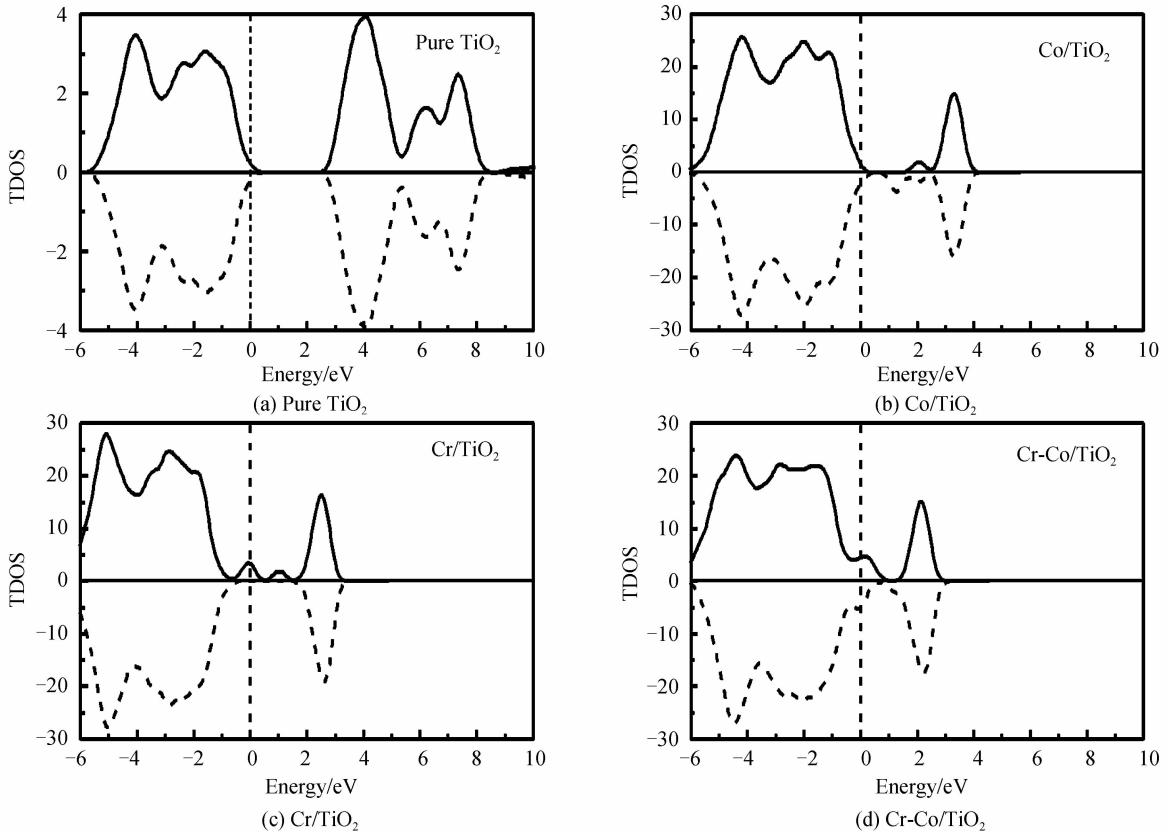


图 4 不同掺杂离子的总态密度

Fig. 4 Total DOS curves calculated for various types of ion-doped TiO<sub>2</sub>

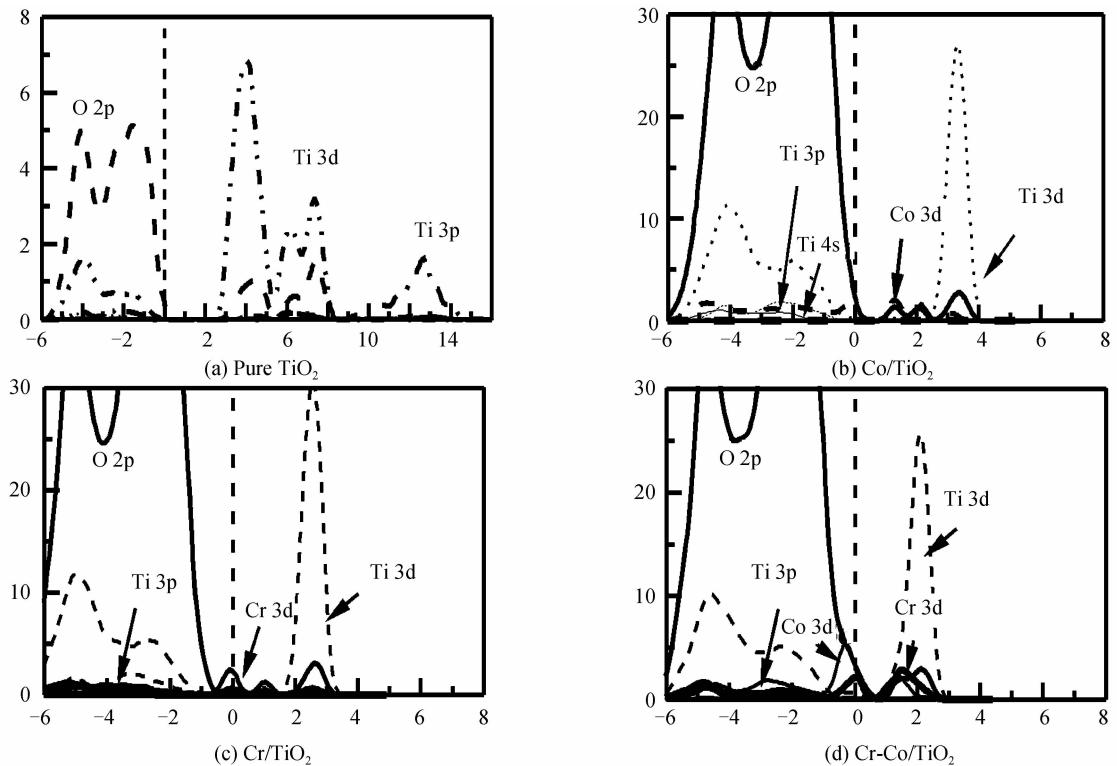


图 5 不同掺杂离子的总态密度

Fig. 5 Partial density of states for various types of ion-doped TiO<sub>2</sub>

计算已知纯净  $\text{TiO}_2$  的价带和导带分别主要由 O-2p 轨道和 Ti-3d 轨道贡献<sup>[42]</sup>. 但是, 本计算结果发现, Ti-3p 轨道对金红石型  $\text{TiO}_2$  的导带有明显的贡献; 对于掺杂后的体系, 对比图 3~图 5 可以看出: Co 单掺杂, 杂质能级主要由 Co-3d 态和 O-2p 态相互重叠组成, 价带顶能级除 O-2p 态的贡献以外 Co-3d 态也提供了较大贡献, 导带主要是由 O-2p 和 Ti-3d 态构成, 但导带底则仍由 Co-3d 态贡献, 导带底附近的杂质能级处于 Fermi 面之上, 并没有被电子占据, 且与  $\text{TiO}_2$  的导带底充分交叠, 这些杂质能级可以成为光生电子的有效俘获陷阱;

Cr 单掺杂, 价带顶附近的杂质能级主要源于 Cr-3d 态, 价带顶能级虽发生明显的下移仍主要由 O-2p 轨道贡献, 但 Ti-3d 态发生了较小下移从而导致禁带宽度发生微小减小, 导带底则仍由 Ti-3d 轨道贡献, 带隙中的杂质能级主要是由 O-2p 和 Cr-3d 轨道杂化而成, 价带顶附近的杂质能级由于处于 Fermi 面以下, 容易被电子占据, 且与  $\text{TiO}_2$  的价带顶充分交叠, 可以成为光生空穴的有效俘获陷阱;

对于双掺杂, 价带顶附近的能级主要由 O-2p、Co-3d 和 Cr-3d 贡献, 由于 Co-3d 和 Cr-3d 与 O-2p 强烈交叠, 使得 O-2p 态向 Co-3d 和 Cr-3d 态移动, 从而使得价带顶能级向高能级移动, 而导带底附近的杂质能级则主要由 Co-3d、Cr-3d 态与 Ti-3d 态杂化所致, 杂化效应使 Ti-3d 态向 Co-3d 和 Cr-3d 态发生移动, 从而使导带底能级向低能方向移动, 双掺杂极大地减小了禁带的宽度.

单掺杂中, 由于杂质能级的存在, 是电子从价带跃迁到价带上方的杂质能级, 可以从价带上方的杂质能级跃迁到导带底的杂质能级然后再次跃迁至导带, 从而大大提高了电子的跃迁效率, 以此提高光的吸收效率; 另外, 双掺杂中, 由于杂质能级之间的充分交叠, 一方面是带隙减小, 另一方面使杂质能级的态密度峰值明显变大, 大大提高了电子的跃迁几率. 对比单掺杂和双掺杂中杂质能级的态密度可以看出, 双掺杂  $\text{TiO}_2$  杂质能级态密度远大于单掺杂  $\text{TiO}_2$  杂质能级的态密度, 证明双掺杂体系较单掺杂具有更佳的可见光催化性能.

### 3.3 光学性质

要研究掺杂  $\text{TiO}_2$  的光学跃迁特性, 必须对它的光学性质进行研究. 在线性响应范围内, 固体宏观光学响应函数通常由光的复介电函数  $\epsilon(\omega)$  或折射率  $N(\omega)$  来描述, 即

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (1)$$

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (2)$$

体系在较小波矢下对光场的线性响应由复介电函数的虚部决定, 它可以通过占据态和未占据态的动量跃迁矩阵元计算得到.

根据直接跃迁几率的定义和克拉默-克勒尼希色散关系, 可以推导出晶体的各种宏观光学常量如复介电函数、折射率和吸收系数等.

#### 3.3.1 复介电函数

介电常量的虚部  $\epsilon_2(\omega)$  对任何材料来说都是非常重要的, 它作为沟通带间跃迁微观物理过程与固体电子结构的桥梁, 反映了固体能带结构及其他各种光谱信息. 图 6 为计算得到的各计算模型的介电函数的实部和虚部.

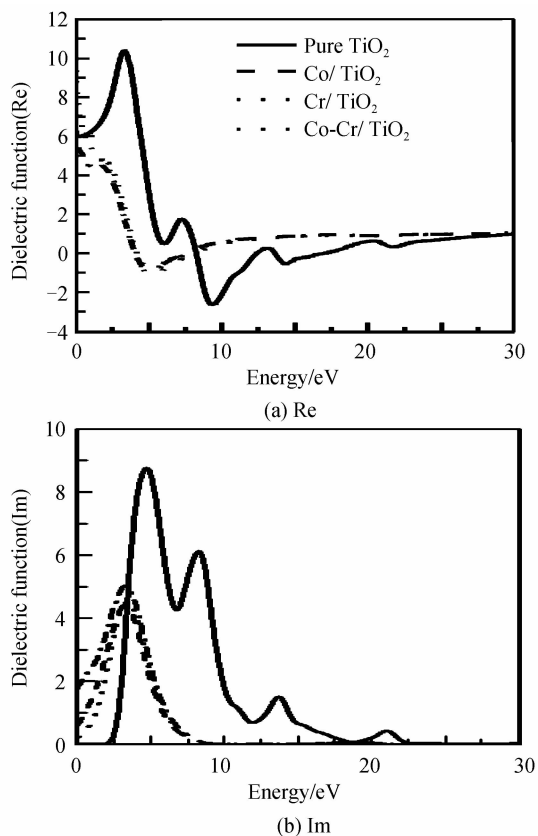


图 6 复介电函数

Fig. 6 The complex dielectric function

由图 6(a) 可知, 纯  $\text{TiO}_2$  的静态介电常量为  $\epsilon_1(0) = 5.98$  eV, Co、Cr 及 Co、Cr 共掺杂均引起了静态介电常量的变化,  $\epsilon_1(0)$  依次为: 6.36, 4.76, 10.52 eV; 在 0.58 和 8.14 eV 的能量范围内, 纯  $\text{TiO}_2$  的  $\epsilon_1$  值比掺杂模型的大, 纯  $\text{TiO}_2$  的  $\epsilon_1$  值分别在 3.33、7.25、13.22 和 36.23 eV 处有介电峰; Cr 掺杂在 1.75 eV 处出现介电峰, 三种掺杂模型的  $\epsilon_1$  值均在大约 5.04 eV 处达到最小值. 相比而言, 共掺杂模型  $\epsilon_1$  的极小值最小, 当能量大于 8.14 eV 以后, 纯  $\text{TiO}_2$  的  $\epsilon_1$  值逐渐接近三种掺杂模型的值.

由图 6(b) 可知, 对于未掺杂的  $\text{TiO}_2$ , 在  $E < 2.029$  eV 的范围内,  $\epsilon_2(\omega) = 0$ ;  $\epsilon_2(\omega)$  共有 4 个明显的介电峰, 对应的能量分别为 4.746, 8.27, 13.70 和 21.0 eV. 位于能量为 4.746 eV 的第一介电峰来自 O-p 和 Ti-d 层电子杂化后到导带的跃迁, 能量为 8.27 eV 的介电峰来

自价带中部 Ti-p 态到导带 O-p 和 Ti-d 态的电子跃迁, 能量为 13.70 eV 的介电峰来自价带中部 Ti-d 态到导带 Ti-p 态的电子跃迁. 掺杂以后,  $\epsilon_2(\omega)$  的第一跃迁峰明显向低能方向移动了, 且第一介电峰值随 Co、Cr 单掺杂及 Co、Cr 共掺杂显著增大, 光学跃迁分别发生在 3.28, 3.45 和 3.31 eV 处. 结合态密度图和能带结构图可以看出, 掺杂引入的 Co、Cr 原子 3d 层电子与 Ti 的 3d 电子相混合, 大部分处于费米能级附近, 因此, 掺杂后产生的电子跃迁是由 Co、Cr 原子 3d 态和 Ti 的 3d 态混合态与 O 的 2P 态杂化后到导带的跃迁产生的. 在  $E < 2.029$  eV 的范围内, Co、Cr 共掺杂的跃迁强度大于 Co 掺杂及 Cr 掺杂, 均大于未掺杂使得跃迁强度. 说明 Co、Cr 共掺杂更能增强电子在低能端的光学跃迁.

### 3.3.2 复折射率

由公式  $\epsilon_1 = n^2 - k^2$  和  $\epsilon_2 = 2nk$  可以从复介电函数得到复折射率. 图 7 为纯 TiO<sub>2</sub> 和掺杂 TiO<sub>2</sub> 的折射率  $n$  和消光系数  $k$ . 由图 7 可知, 未掺杂的 TiO<sub>2</sub> 的折射率  $n_0 = 2.367$ , 该结果与图 6 中静态介电常量  $\epsilon_1(0) = 5.98$  eV 的计算结果是完全对应的 (由  $\epsilon_1(0) = n_0^2$  得  $n_0 = 2.44$ ). 折射率在  $E = 3.86$  eV 处取得最大值, 在 7.22, 13.40, 20.10 和 36.21 eV 处分别出现极大值, 最后, 随着能量的增加逐渐趋于 1. 消光系数  $k$  在  $E < 2.09$  eV 和  $E > 42.32$  eV 的范围内都是为零的;

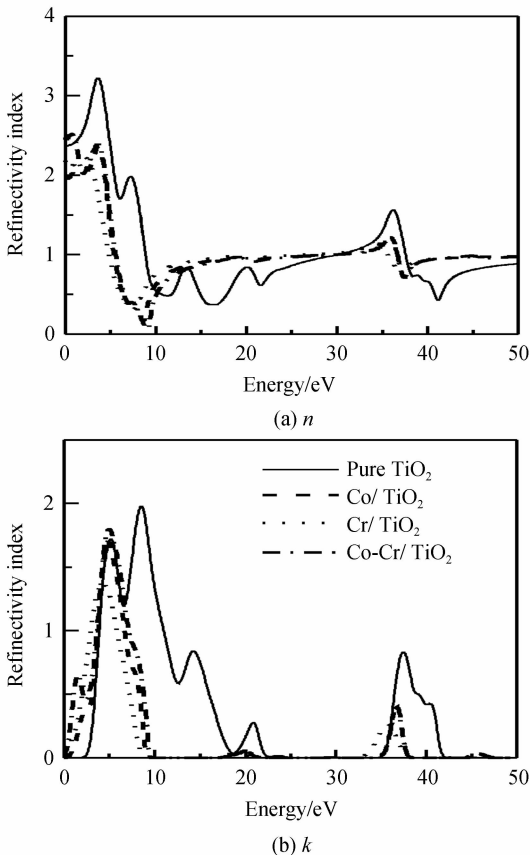


图 7 复折射率  
Fig. 7 The codex refractive index  $n$  and  $k$

在  $E = 8.46$  eV 处取得最大值; 在 5.17, 14.29, 20.91 和 37.35 eV 处出现峰值, 在 24.82 到 34.30 eV 之间减小为零.

在 Co 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 中, 折射率从  $n_0 = 1.95$  开始随着能量的增加而增加, 在 1.56 eV 处出现峰值 2.105, 在 3.67 eV 处达到最大值 2.36, 在 8.51 eV 处达到最小值 0.16, 此后, 随着能量的增加缓慢增大; Cr 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 中, 折射率从  $n_0 = 2.18$  开始随着能量的增加而减小, 在 0.406 eV 处减小到 2.093, 在 2.068 eV 处达到最大值 2.23, 此后, 逐渐减小, 在 7.53 eV 处达到最小值 0.32, 然后随着能量的增加缓慢增大; Co、Cr 共掺杂时  $n_0 = 2.47$ , 在 0.715 eV 处折射率有最大值 2.516, 在 3.62 eV 处出现极大值 2.385, 在 9.18 eV 处出现极小值 0.064, 此后的变化趋势与 Cr 掺杂相似. Co 掺杂和 Co、Cr 共掺杂的消光系数大约都在 4.87, 19.37, 36.45 和 45.39 eV 处出现峰值, 区别在于 Co、Cr 共掺杂在 1.421 eV 处出现了消光峰; Cr 掺杂也相应的有四个消光峰, 分别在 4.05, 18.94, 35.6 和 44.5 eV 处. 三种掺大约在能量间隔  $10.64 < E < 16.62$ ,  $22.39 < E < 36.58$  和  $E > 48.65$  内消光系数减小为零.

### 3.3.3 吸收系数

根据吸收系数和介电函数的关系为

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{nc} \epsilon_2(\omega) \quad (3)$$

可以得到个计算模型的吸收系数, 结果如图 8 所示. 从图 8 可以看出, 未掺杂的 TiO<sub>2</sub> 在  $E < 2.09$  eV,  $24.82 < E < 34.30$  eV 和  $E > 42.32$  eV 的范围内吸收系数为零.  $E > 2.09$  eV 后吸收系数随光子能量的增大逐渐增大, 当入射光子的能量为 9.15 eV 时, 吸收系数取得最大值  $2.84 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , 随后吸收系数随光子能量的增大而减小, 在 12.46 eV 时取极小值, 在 14.145 和 21.12 eV 时又取得极大值, 在 24.82 eV 附近减小到零, 与计算得到的消光系数结果是吻合的.

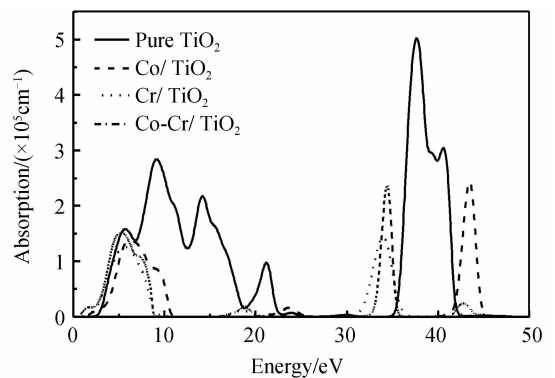


图 8 吸收系数  
Fig. 8 The absorption

Co 掺杂吸收系数的第一峰出现在 6.067 eV 附近, 高能区在 23.58 和 43.51 eV 附近有两个吸收峰,

在  $E < 0.89$  eV 的范围内吸收系数为零。

Cr 掺杂吸收系数的第一峰出现在 5.48 eV 附近, 高能区的三个吸收峰分别出现在 18.55、34.00 和 41.86 eV 附近, 在  $E < 0.304$  eV 的范围内吸收系数为零。

Co、Cr 共掺杂吸收系数的第一峰出现在 5.11 eV 附近, 18.734、34.52 和 42.81 eV 附近有吸收峰, 在  $E < 0.194$  eV 的范围内吸收系数为零。比较上述吸收系数曲线, 掺杂后的吸收跨度要小于纯净的  $\text{TiO}_2$ , 吸收峰明显要小于纯净的  $\text{TiO}_2$ , 吸收峰主要来源于激发态的价带电子向导带跃迁的过程, 而吸收峰的减弱则表明了由于 Co、Cr 元素的掺入使得这种跃迁过程的减少。掺杂以后吸收边均发生红移, 研究认为, 由于杂质能级的出现, 减小了电子在由价带向导带跃迁时所需的能量。

## 4 结论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法, 对金红石型  $\text{TiO}_2$ 、Co、Cr 单掺杂和共掺杂  $\text{TiO}_2$  的几何结构、电子结构、复介电函数、复折射率、吸收系数等光学性质进行了全面的计算和分析, 结果表明:

1) 掺杂后, 杂质原子引起了晶格结构的畸变, 使得以 Ti 为中心的八面体和分别以 Co、Cr 为中心的氧八面体正负电荷中心分离, 从而产生内偶极矩, 这有利于光生电子空穴对的分离;

2) Co 掺杂后禁带宽度减小, 价带中出现受主能级, 导致电子跃迁所需能量减小, 低能区出现介电峰, 对可见光的催化活性增强;

3) Cr 掺杂后, 禁带宽度减小, 价带和导带整体负移, 这说明 Cr 掺杂后  $\text{TiO}_2$  的价带具有更强的氧化能力;

4) Co、Cr 共掺杂体极大地减小了禁带的宽度, 既能显示出更好的光催化性能, 又能提高了金红石型  $\text{TiO}_2$  对可见光吸收性, 从而减少电子从价带跃迁到导带所需的能量, 也是复合掺杂改性的离子选择依据;

5) 各掺杂体系均明显使介电峰、复折射率和吸收峰红移, 相对而言, Co、Cr 共掺杂更能增强电子在低能端的光学跃迁。

感谢西北工业大学陈铮老师的指导和宝鸡文理学院非线性研究所的技术帮助

### 参考文献

[1] TAYLOR J G, SMITH H G, NICKLOW R M, *et al.* Lattice dynamics of rutile[J]. *Physical Review B*, 1971, **3**(10): 3457-3472.

[2] TAO Jun-guang, YANG Mei, CHAI Jin-wei, *et al.* Atomic N modified rutile  $\text{TiO}_2$ (110) surface layer with significant visible light photoactivity[J]. *Journal of Physical Chemistry C*,

2014, **118**(2): 994-1000.

- [3] WANG Ya-qing, ZHANG Rui-rui, LI Jian-bao, *et al.* First-principles study on transition metal-doped anatase  $\text{TiO}_2$  [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2014, **9**(1): 46.
- [4] LIU Hao, ZHANG Hai-ru, YANG Hong-min. Photocatalytic removal of nitric oxide by multi-walled carbon nanotubes supported  $\text{TiO}_2$  [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, **35**(1): 66-77.
- [5] MOLINARI A, AMADELLI R, ANTOLINI I, *et al.* Phororedox and photocatalytic processes on Fe(III)-porphyrin surface modified nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, **158**(2): 521-531.
- [6] JONES F H. Teeth and bones: applicatiobs of surface science to dental material and selated biomaterias [J]. *Surface Science Reports*, 2001, **42**(3/4/5): 75-205.
- [7] GENG W T, KIM K S. Interplay of local structure and magnetism in Co-doped  $\text{TiO}_2$  anatase [J]. *Solid State Communications*, 2004, **129**(11): 741-746.
- [8] KALLEL W, BOUATTOUR S, KOLSI A W. Structural and conductivity study of Y and Rb co-doped  $\text{TiO}_2$  synthesized by the sol - gel method [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, **352**(38 - 39): 3970-3978.
- [9] HAN G C, LUO P, GUO Z B, *et al.* Co-doped  $\text{TiO}_2$  epitaxial thin films grown by sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **505**(1-2): 137-140.
- [10] ZHANG De-kai, HU Xiao-yun, LI Ting, *et al.* Study on the microstructure and the optical capability of the nano- $\text{TiO}_2$  film [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **30**(8): 982-985.  
张德恺, 胡晓云, 李婷, 等.  $\text{TiO}_2$  纳米薄膜微观结构及光学性能研究 [J]. 光子学报, 2004, **30**(8): 982-985.
- [11] LAI Fa-chun, LIN Li-mei, QU Yan. Preparation of the  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mixed optical film [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(10): 1551-1554.  
赖发春, 林丽梅, 瞿燕. 反应磁控溅射制备  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  混合光学薄膜 [J]. 光子学报, 2006, **35**(10): 1551-1554.
- [12] ZHANG Yong-wei, YIN Chun-hao, ZHAO Qiang, *et al.* Theoretical research of correlation of electro structure with birefringence and anisotropy of  $\text{TiO}_2$  [J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, **61**(2): 027801.  
张永伟, 殷春浩, 赵强, 等.  $\text{TiO}_2$  电子结构与其双折射性、各项异性关联的理论研究 [J]. 物理学报, 2012, **61**(2): 027801.
- [13] YU Jing-xin, FU Ming, JI Guang-fu, *et al.* Phase transition and thermodynamic properties of  $\text{TiO}_2$  from first-principles calculations [J]. *Chinese Physics B*, 2009, **18**(1): 269-274.
- [14] LIN Feng, ZHENG Fa-wei, OUYANG Fang-ping. A density functional theory study on water adsorption on  $\text{TiO}_2$ -terminated  $\text{SrTiO}_3$ (001) surface [J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, **58**(S1): 193-198.  
林峰, 郑法伟, 欧阳方平.  $\text{H}_2\text{O}$  在  $\text{SrTiO}_3$ -(001)  $\text{TiO}_2$  表面上吸附和解离的密度泛函理论研究 [J]. 物理学报, 2009, **58**(S1): 193-198.
- [15] LIU Guo-jing, HU Xiao-Yun, PAN Jing, *et al.* Preparation and luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  Doped  $\text{TiO}_2$  nano-powder [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(9): 1548-1551.  
刘国敬, 胡晓云, 潘静, 等. 纳米二氧化钛的制备及  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂发光研究 [J]. 光子学报, 2010, **39**(9): 1548-1551.
- [16] GAO G Y, YAO K L, LIU Z L, *et al.* Magnetism and electronic structure of Cr-doped rutile  $\text{TiO}_2$  from first-principles calculations [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, **313**(1): 210-213.



- [17] YANG Zhi-huai, ZHANG Yun-peng, KANG Cui-ping, *et al.* The first-principles study of electronic and optical properties of Y-Nb Co-doped rutile TiO<sub>2</sub> [J]. *Journal of Baoji University of Arts and Science (Natural Science)*, 2014, **34**(1): 1-8.  
杨志怀, 张云鹏, 康翠萍, 等. Y-Nb 共掺杂金红石型 TiO<sub>2</sub> 电子结构和光学性质的第一性原理研究[J]. 宝鸡文理学院学报(自然科学版), 2014, **34**(1): 1-8.
- [18] YANG Xiang-xin, CAO Chun-di, KEITH H, *et al.* Highly visible-light active C- and V-doped TiO<sub>2</sub> for degradation of acetaldehyde[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, **252**(2): 296-302.
- [19] SATO S. Photocatalytic activity of NO<sub>x</sub>-doped TiO<sub>2</sub> in the visible light region[J]. *Chemical Physics Letters*, 1986, **123**(1/2): 126-128.
- [20] IRIE H, WATANABE Y, HASHIMOTO K. Carbon-doped anatase TiO<sub>2</sub> powder as a visible-light sensitive photocatalyst [J]. *Chemical Letter*, 2003, **32**(8): 772-773.
- [21] HONG Xiao-ting, WANG Zheng-ping, CAI Wei-min, *et al.* Visible-light-activated nanoparticle photocatalyst of iodine-doped titanium dioxide[J]. *Chemical Materials*, 2005, **17**(6): 1548-1552.
- [22] IRIE H, WATANABE Y, HASHIMOTO K. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-xNx powders[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2003, **107**(23): 5483-5486.
- [23] ZHAO Zong-yan, LIU Qing-ju, ZHU Zhong-qi, *et al.* Effects of S doping on electronic structures and photocatalytic properties of anatase TiO<sub>2</sub> [J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(6): 3760-3769.  
赵宗颜, 柳清菊, 朱忠其, 等. S 掺杂对锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 电子结构与光催化性能的影响[J]. 物理学报, 2008, **57**(6): 3760-3769.
- [24] CHOI Y, UMEBAYASHI T, YOSHIKAWA M. Fabrication and characterization of C-doped anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts [J]. *Journal Mater Science*, 2004, **39**(5): 1837-1839.
- [25] YAMAKI T, SUMITA T, YAMAMOTO S. Formation of TiO<sub>2</sub>-xFx compounds in fluorine-TiO<sub>2</sub> [J]. *Journal of Mater Science Letters*, 2002, **21**(1): 33-35.
- [26] NGUYEN V H, NGUYEN V D, PHAM T H, *et al.* Inclusion of SWCNTs in Nb/Pt co-doped TiO<sub>2</sub> thin-film sensor for ethanol vapor detection [J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2008, **40**(9): 2950-2958.
- [27] FAN Xiao-xing, CHEN Xin-yi, ZHU Shao-peng *et al.* The structural, physical and photocatalytic properties of the mesoporous Cr-doped TiO<sub>2</sub> [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, **284**(1-2): 155-160.
- [28] LIU Shao-You, TANG Qun-Li, FENG Qing-Ge. Synthesis of S/Cr doped mesoporous TiO<sub>2</sub> with high-active visible light degradation property via solid state reaction route [J]. *Applied Surface Science*, 2011, **257**(13): 5544-5551.
- [29] CRISTIANA D V, GIANFRANCO P, HIROSHI O, *et al.* Cr/Sb co-doped TiO<sub>2</sub> from first principles calculations[J]. *Chemical Physics Letters*, 2009, **469**(1-3): 166-171.
- [30] MI W B, JIANG E Y, BAI H L. Structure, magnetic and optical properties of polycrystalline Co-doped TiO<sub>2</sub> films[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, **321**(16): 2472-2476.
- [31] BIAN Liang, SONG Mian-xin, ZHOU Tian-liang, *et al.* Band gap calculation and photo catalytic activity of rare earths doped rutile TiO<sub>2</sub> [J]. *Journal of Rare Earths*, 2009, **27**(3): 461-468.
- [32] CHEN Qi-li, TANG Chao-qun, ZHENG Guang. First-principles study of anatase (1 0 1) surfaces doped with N[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2009, **404**(8-11): 1074-1078.
- [33] DIANA M, FELICIA I, NICOLETA C, *et al.* Undoped and Cr-doped TiO<sub>2</sub> thin films obtained by spray pyrolysis [J]. *Thin Solid Films*, 2010, **518**(16): 4586-4589.
- [34] RUN L, NIALL J E. Electronic properties of F/Zr co-doped anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts from GGA+U calculations[J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, **498**(4-6): 338-344.
- [35] THIENPRASERT J T, KLAITHONG S, NILTHARACH A, *et al.* Local structures of cobalt in Co-doped TiO<sub>2</sub> by synchrotron X-ray absorption near edge structures [J]. *Current Applied Physics*, 2011, **11**(3): S279-S284.
- [36] DIANA M, VALENTIN N, VALENTIN P, *et al.* X-ray absorption fine structure investigations on heat-treated Cr-doped titania thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2011, **520**(4): 1348-1352.
- [37] MENG Xiu-qing, HAN Cong, WU Feng-min, *et al.* Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> co-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles embedded in amorphous matrix with strong up-conversion emissions[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **536**(25): 210-213.
- [38] TIAN Bao-zhu, LI Chun-zhong, ZHANG Jin-long. One-step preparation, characterization and visible-light photocatalytic activity of Cr-doped TiO<sub>2</sub> with anatase and rutile bicrystalline phases[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **191**(15): 402-409.
- [39] LIU Yi-ming, LIANG Wei, ZHANG Wang-gang, *et al.* First principle study of Cu N, Cu and N-doped anatase TiO<sub>2</sub> [J]. *Solid State Communications*, 2013, **164**: 27-31.
- [40] DAN X, YAO K L, GAO G Y, *et al.* Electronic and optical properties of N-doped, Co-doped as well as N, Co-codoped rutile TiO<sub>2</sub> [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013, **335**: 118-124.
- [41] ANDREAS M, CHRISTIAN L, SNEJANA B, *et al.* Characterisation, phase stability and surface chemical properties of photocatalytic active Zr and Y co-doped anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, **199**: 212-223.
- [42] ZHENG Shu-kai, WU Guo-hao, WANG Fang, *et al.* Electronic energy band structure of Si doped anatase TiO<sub>2</sub> [J]. *China Powder Science and Technology*, 2012, **18**(6): 36-38.  
郑树凯, 吴国浩, 王芳, 等. Si 掺杂锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的电子能带结构[J]. 中国粉体技术, 2012, **18**(6): 36-38.