

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2017.10.009

Zn 掺杂锐钛矿 TiO_2 的电子结构及光学性质的研究

谢奉好^{1,2}, 高家诚³, 王 宁¹

(1. 电子科技大学 微电子与固体电子学院, 成都 610054; 2. 四川师范大学 化学与材料科学学院, 成都 610068;
3. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘 要: 采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理对 Zn 掺杂锐钛矿 TiO_2 进行了结构优化, 并对掺杂前后的能带结构、电子态密度和吸收光谱进行了计算。研究表明: Zn 掺杂锐钛矿 TiO_2 体系为间接带隙半导体, 在价带顶部引入了杂质能级, 杂质能级主要由 O-2p 轨道和 Zn-3d 轨道贡献, 杂质能级的引入增强了 TiO_2 对可见光区的响应, 增大 TiO_2 的光吸收范围。实验结果表明: Zn 掺杂使锐钛矿 TiO_2 吸收边红移, 并能增强 TiO_2 的光电效应, 可用于材料的光阴极保护。

关键词: 锐钛矿相 TiO_2 ; Zn 掺杂; 第一性原理; 光电效应

中图分类号: TG 146.4

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2017)10-079-08

Electronic structure and optical properties of Zn-doped anatase TiO_2

XIE Fengyu^{1,2}, GAO Jiacheng³, WANG Ning¹

(1. College of Microelectronics and Solid-State Electronics, Electronic Science and Technology University, Chengdu 610054, P.R.China; 2. College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, P.R.China; 3. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P.R.China)

Abstract: The structure optimization, band structure, density of states and light absorption characteristics of Zn-doped anatase TiO_2 are studied with the first-principles calculation method based on density functional theory(DFT). The calculations results show that Zn-doped anatase TiO_2 is indirect band gap semiconductor, and the impurity energy level is introduced due to the coupling between O-2p and Zn-3d, which can increase the TiO_2 absorption edge to the visible region, and therefore enlarge the absorption region of TiO_2 . The experimental results show that Zn-doped TiO_2 leads to the red shift of the optical absorption edges to visible-light region and enhance the photoelectric effect of anatase TiO_2 . The effect is useful for the photocathode protection of photoelectric performance.

Keywords: anatase TiO_2 ; Zn dopant; the first-principles calculation; photoelectric performance

1972 年, Honda 和 Fujishima 应用 TiO_2 半导体电极在太阳光照射下分解水, 得到了 H_2 和 O_2 , 成为了利用 TiO_2 光催化特性实现太阳能转变为化学能研究的开端, 自此 TiO_2 成为国内外学者的研究热点^[1]。但由于 TiO_2 为宽禁带(3.23eV)半导体, 只有吸收紫外光才能显示其优良的性质, 而紫外光仅占太阳光的 4%, 对

收稿日期: 2017-02-25

基金项目: 四川省教育厅理工科一般项目(14ZB0025); 四川省大学生创新创业计划项目(201510636096)。

Supported by General Project of Science and Engineering of Education Department of Sichuan Province (14ZB0025), and Sichuan Provincial Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Program(201510636096).

作者简介: 谢奉好(1985—), 博士, 主要从事纳米材料及金属防腐蚀的研究, (E-mail)20080902077@cqu.edu.cn.

于太阳光中近 45% 的可见光不能得到利用,限制了 TiO_2 的实际应用范围,同时, TiO_2 在光照下产生的光生电子-空穴对较易复合,而使其量子产率低。因而,针对如何拓展 TiO_2 的光谱吸收范围以及如何提高 TiO_2 的量子产率的研究报道越来越多。其中,通过金属离子掺杂,在 TiO_2 的带隙中引入杂质能级或改变禁带宽度以提高 TiO_2 对可见光的响应是研究者们常用的一种方法,已见报道的掺杂过渡金属离子主要包括 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{3+} 、 Mo^{5+} 、 Re^{5+} 、 Ru^{3+} 、 W^{6+} [2-6] 等。

有研究表明,Zn 掺杂能够有效提高 TiO_2 的光催化效率 [7-11]。刘畅等 [12] 认为少量 Zn 进入 TiO_2 ,成为光生电子-空穴对的浅势捕获阱,延长了光生电子和空穴的复合时间,提高了光生电子-空穴对的分离效率。赵翠华等 [15] 采用溶胶-凝胶法在不同的载体上制备 Zn 掺杂的 TiO_2 (以 Zn- TiO_2 表示,全文同) 薄膜,结果表明, Zn^{2+} 掺杂改变了 TiO_2 薄膜和载体之间形成的双电层电子结构,对 TiO_2 薄膜的光催化性能产生了影响。赵尹等 [16] 采用气相火焰燃烧法制备了 Zn- TiO_2 ,提高了 Zn- TiO_2 的光催化活性。

实验证明,Zn 掺杂可以改善 TiO_2 的能带结构 [15],Zn 和 TiO_2 的复合结构可能具有更加优良的性质。材料电子结构受到材料的化学组成、原子排布、粒子粒径的影响,而电子结构决定了材料的光学性质。对 Zn- TiO_2 的实验研究已经较多,但理论研究较少,本文针对鲜有研究的 Zn 掺杂锐钛矿 TiO_2 ,建立了纯 TiO_2 和阳离子取代型 Zn- TiO_2 两种模型,运用第一性原理,对模型进行了结构优化,考察纯 TiO_2 及 Zn- TiO_2 的能带结构、电子态密度以及光学吸收系数,从理论上探讨 Zn- TiO_2 的光学活性的影响,并对结果进行了讨论,对实验研究的合理设计提供理论依据。并通过实验研究,验证了理论计算结果的正确性,发现 TiO_2 具有优良的光电效应,能应用于材料的光阴极保护。

1 研究方法和模型的构建

本计算在惠普 ML350G6 服务器上,采用 Materials Studio 软件 6.0 版本中的 CASTEP 模块完成。基于密度泛函理论(density functional theory,DFT) [16],利用平面波超软赝势,分别对纯 TiO_2 和 Zn- TiO_2 进行几何优化。根据最小总能量和原子力原理,采用局部密度近似(local density approximation,LDA)中的 CA-PZ 方案优化了晶体结构,再采用广义梯度近似(generalized gradient approximation,GGA)中的 RPBE 方案对能带结构、电子态分布密度、光学吸收系数的计算进行校正。平面波截断能设为 380eV,第一 Brillouin zone 取为 $3 \times 7 \times 3$,计算过程的最小能量变化为 10^{-5} eV;自洽计算时,两步之间能量变化小于 10^{-6} eV 视为收敛。选取 Ti,O,Zn 的价电子轨道分别为 Ti: $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$,O: $2s^2 2p^4$,Zn: $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ 。

对于 Zn- TiO_2 体系的计算,首先将 TiO_2 模型沿 a 轴进行 $2 \times 1 \times 1$ 扩展,然后用锌原子取代其中一个钛原子。在不同的 Ti 原子位置,进行 Zn 取代,计算其取代后 TiO_2 晶胞的能量,根据能量最低原则,优化晶胞晶体结构,得到系统总能量最低值为 $-1.996\ 013\ 362\ 613 \times 10^4$ eV,优化后的晶胞结构如图 1 所示。

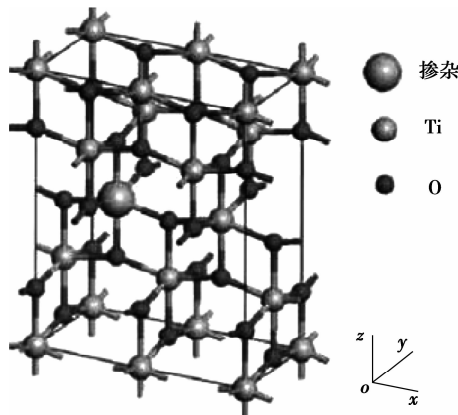


图 1 Zn- TiO_2 的计算模型

Fig.1 Computing model of Zn- TiO_2

纯 TiO_2 晶格参数为 $a=b=3.784 \text{ \AA}$, $c=9.515 \text{ \AA}$; Zn- TiO_2 体系优化后的晶格参数: $a=b=3.776 \text{ \AA}$, $c=$

9.486 Å, Zn-TiO_2 体系优化后的晶胞参数如表 1 所示。

表 1 Zn-TiO_2 的晶胞参数
Table 1 Parameters of Zn-TiO_2

Atom	Fractional coordinates		
	u	v	w
Ti ₁	0.000 000	0.000 001	0.000 556
Ti ₂	0.253 068	0.500 001	0.498 931
Ti ₃	0.000 000	0.500 002	0.251 565
Ti ₄	0.249 849	-0.000 001	0.749 852
Ti ₅	0.500 000	0.000 001	0.000 157
Ti ₆	0.746 931	0.499 999	0.498 931
Ti ₇	0.750 151	-0.000 001	0.749 852
Zn	0.500 000	0.500 000	0.243 404

可知,当 Zn 原子的位置在 TiO_2 晶胞中间时,能量最低,为 Zn-TiO_2 最稳定结构,本研究将以此最稳定结构为计算模型进行能带结构、电子态密度及吸收光谱的计算。

2 计算结构和分析

2.1 能带结构

图 2 给出了纯 TiO_2 和 Zn-TiO_2 沿第一布里渊区高对称方向的能带结构图,取费米能级作为能量零点。可以看出,纯 TiO_2 的禁带宽度为 $E_g = 2.29\text{eV}$,与付川^[17]等人计算结果 $E_g = 2.25\text{eV}$ 相近,小于实验值($E_g = 3.23\text{eV}$),是由于局域密度近似和广义梯度近似计算基态能带时带隙偏小^[18-19],比实验值小 1eV。根据固体能带理论,价带顶最高点和导带底最低点位于 K 空间不同点的半导体为间接带隙半导体。 Zn-TiO_2 的价带顶在 F 和 Q 点,而导带底在 Z 点,表现出间接带隙半导体的特性,说明 Zn-TiO_2 为间接带隙半导体。对比图 2 中的图(a)和图(b), Zn-TiO_2 的禁带宽度为 $E_g = 1.58\text{eV}$,比纯 TiO_2 减小了 0.71eV,从图 2(b)可知,在费米能级以上产生了新的能级,位于价带顶部,成为杂质能级,较小的光子能量可以从价带跃迁至杂质能级再跃迁到导带,实现间接跃迁,使 E_g 变窄;由电子能带理论可知,靠近价带顶的杂质能级属于 P 型掺杂,这与实际情况相符,证明本计算模型的正确性。同时,从图 2(b)中发现, Zn-TiO_2 的导带和价带的电子轨道明显变多,这是由于掺杂后晶体对称性的下降,从而使能级的简并度降低,从而发生分裂,轨道增多。

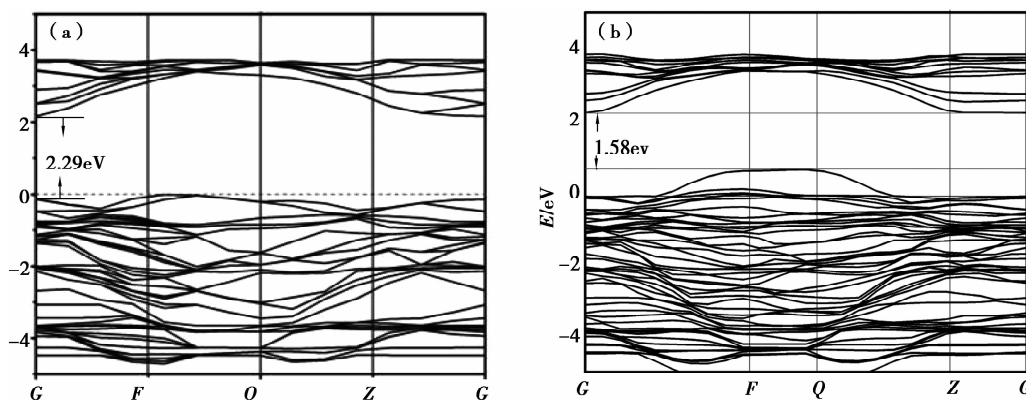


图 2 Zn-TiO_2 的能带结构

Fig.2 Band structures of Zn-TiO_2

2.2 分态密度和总态密度图

为了进一步说明 Zn-TiO₂ 的电子结构, 本文给出纯 TiO₂ (图 3) 和 Zn 掺杂 TiO₂ (图 4) 体系的分态密度图和总态密度图(态密度, Density of State(D)). 分析可知, 纯 TiO₂ 的价带和导带分别由 O-2p 轨道和 Ti-3d 轨道贡献; 而 Zn-TiO₂ 的导带主要由 Ti-3d 和 O-2p 轨道贡献, 而价带主要由 O-2p 和 Zn-3d 轨道贡献。Zn-TiO₂ 的总态密度出现一个小的肩峰, 与 Zn-3d 轨道在 -6.89~ -4.81eV 范围的峰重叠, 说明 Zn 原子 3d 轨道对 Zn-TiO₂ 的价带作出了贡献, 扩大了价带范围, 这是因为 Zn 原子 3d 轨道为全填充状态; 且在费米能级以上产生的杂质能级。TiO₂ 中存在 p-p 相互作用和 p-d 排斥效应, 其中 p-p 相互作用会使价带下移, 而 p-d 排斥效应使价带上移^[20]。Zn 掺杂后, d 轨道增多, 参与 p-d 排斥效应的电子增多, p-d 排斥效应增强, 而 p-p 相互作用减弱, 价带向高能方向移动, 使其价带上移。

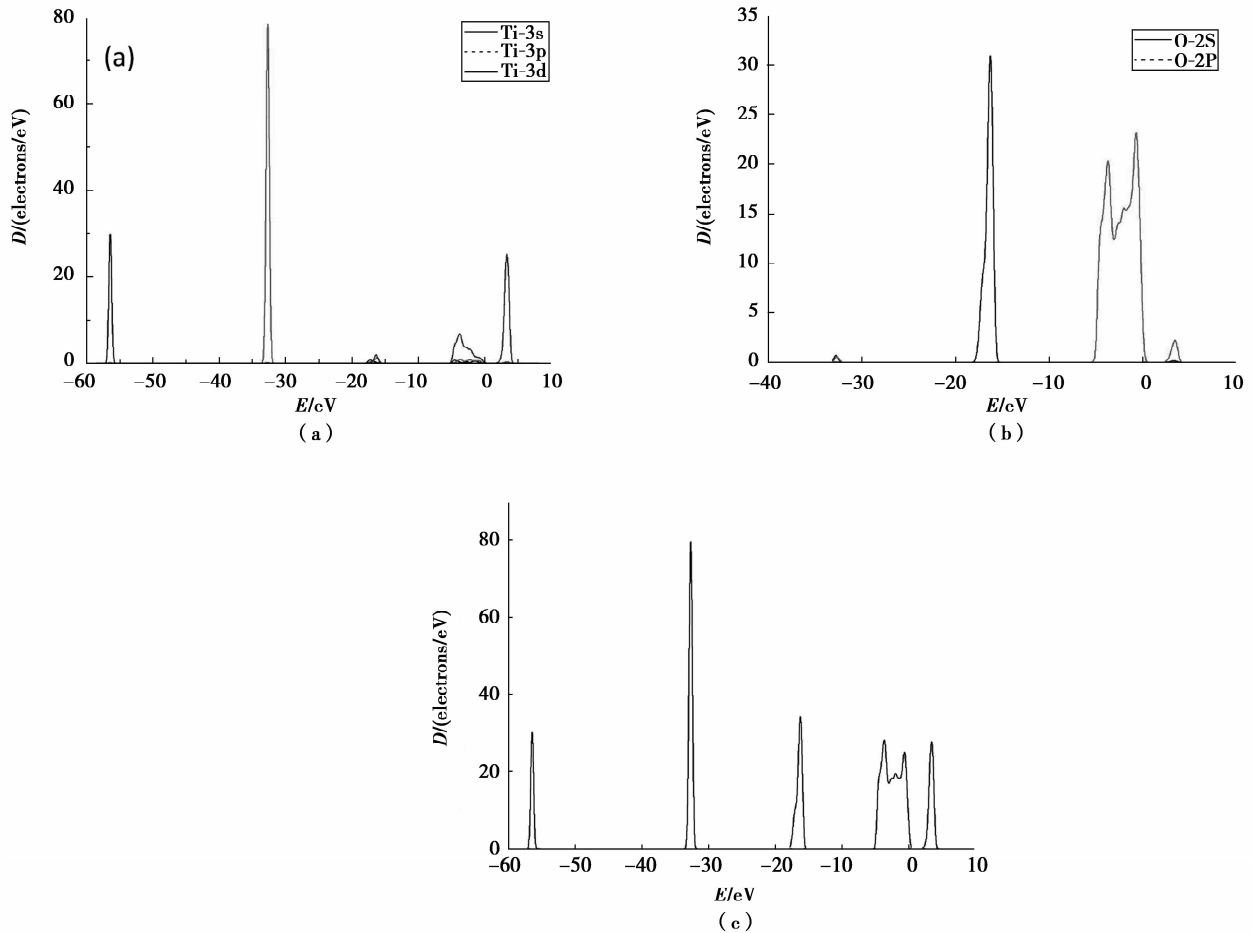


图 3 Ti 分态密度(a)、O 分态密度(b)和 TiO₂ 总态密度(c)的分布曲线

Fig.3 Distribution curves of partial density of electronic states of Ti(a), O(b) and total density of electronic states of Zn-Ti(c)

2.3 光学吸收曲线

由于计算所得的禁带宽度相较于实验所测值偏小, 因而在计算光吸收谱时, 在电子结构计算的基础上采用“剪刀算符”对计算结果进行修正, 计算了掺杂前后纯 TiO₂ 和 Zn-TiO₂ 在波长 100~1 000 nm 之间的光吸收谱。图 5 给出了纯 TiO₂ 和 Zn-TiO₂ 的光学吸收幅度随波长变化的趋势。纯 TiO₂ 的光吸收系数吸收阈值为 389nm 左右, 而 Zn-TiO₂ 吸收阈值为 450nm 左右, 相较纯 TiO₂ 有所增加, 吸收边红移, 且在可见光区的吸收值增大, 说明 Zn 掺杂有效扩展了 TiO₂ 的光谱响应范围。根据前面能带计算结果, Zn 掺杂后价带顶产生杂质能级, 禁带宽度 E_g 减小, 价带上的电子可以吸收光子跃迁到杂质能级上, 也可以使杂质能级上的电子吸收光子跃迁到导带上, 因而可以吸收长波光, 使 TiO₂ 吸收光谱红移。

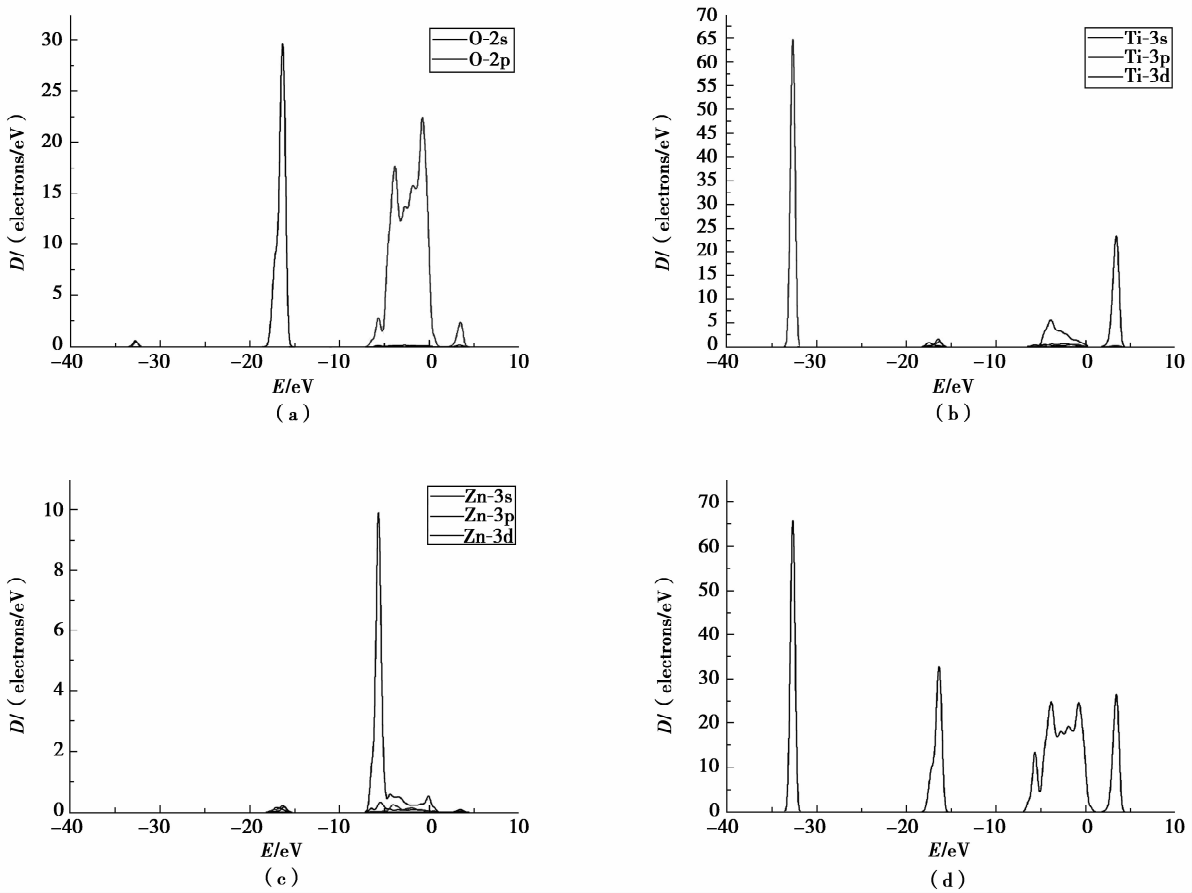


图 4 Ti 分态密度 (a)、O 分态密度 (b)、Zn 分态密度 (c) 和 Zn-TiO₂ 总态密度 (d) 的分布曲线

Fig.4 Distribution curves of partial density of electronic states of Ti(a), O(b), Zn(c) and total density of electronic states of Zn-Ti(d)

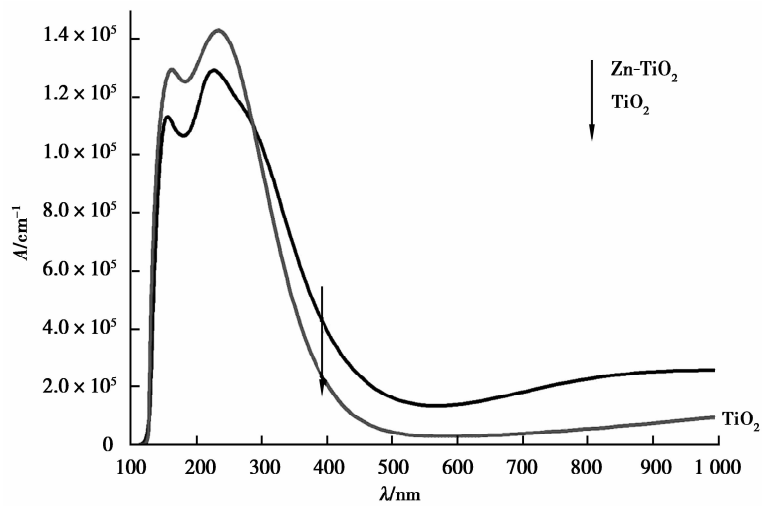


图 5 纯 TiO₂ 和 Zn-TiO₂ 的光学吸收曲线

Fig.5 Absorption spectrometry of pure TiO₂ and Zn-TiO₂

3 实验与结果分析

参考文献[21]实验方法,本文制备了掺杂量为 1% 的 Zn-TiO_2 , 并进行紫外-可见吸收光谱测试,如图 6 所示。可以看出: Zn-TiO_2 的吸收边在 420 nm 左右,明显宽于 TiO_2 的理论光吸收阈值 387 nm^[22],且在可见光区有明显吸收,拓展了 TiO_2 光谱响应范围。这可能是由于 Zn 离子进入晶格,产生杂质能级,缩小了禁带宽度。 Zn-TiO_2 吸收边红移,禁带宽度变小,与 Zn-TiO_2 的第一性原理计算结果相符合。

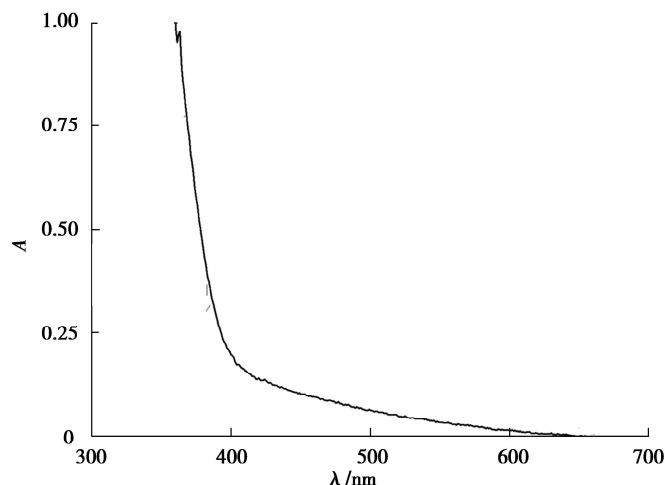


图 6 Zn-TiO_2 的紫外吸收光谱

Fig.6 UV-vis of Zn-TiO_2 xerogel

在光照下, TiO_2 产生光生电子-空穴对,电子跃迁到导带注入基体,产生光电流使基体电极电位降低,表现出光电效应,而光照前后电极电位的下降值是评价其光电效应的主要标准^[23]。参考文献[21]实验方法,制备掺杂量为 1% 的 Zn-TiO_2 , 并进行可见光照射,测试其光照前后开路电位,考察其光电效应。图 7 给出了纯 TiO_2 和 Zn-TiO_2 在光照前后开路电位随时间变化的趋势。光照后,纯 TiO_2 和 Zn-TiO_2 的开路电位分别下降了 543.6 mV 和 896.9 mV,说明 Zn 掺杂改性后, Zn-TiO_2 在光照下有更多的电子跃迁到导带,使基体电极电位值下降更多。此实验结果也说明了 Zn-TiO_2 的光电子更容易跃迁到导带,光的吸收率增大,与计算结果相符合。

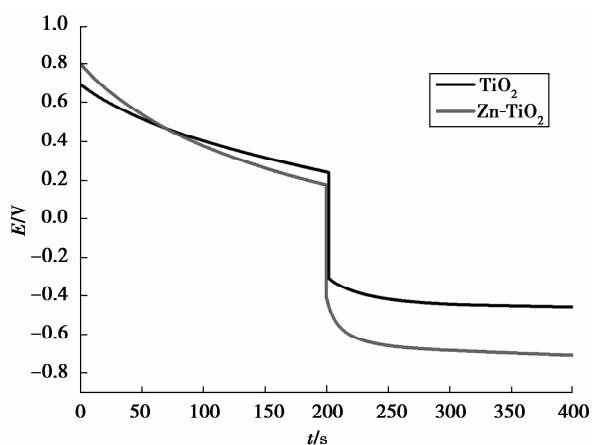


图 7 Zn-TiO_2 和 TiO_2 薄膜的开路电位-时间曲线

Fig.7 Time dependence of open-circuit potential of Zn-TiO_2 and TiO_2

4 结 论

运用第一性原理方法计算了纯 TiO₂ 和 Zn-TiO₂ 的结构参数、能带结构、态密度以及光学吸收曲线。结论如下:1)纯 TiO₂ 和 Zn-TiO₂ 均为间接带隙半导体,Zn-TiO₂ 的价带顶部产生杂质能级,禁带变窄,禁带宽度为 1.58eV。2)Zn-3d 轨道使价带轨道变多,且加强了 p-d 排斥效应,价带向高能方向移动,价带上移。3)Zn-TiO₂ 较纯 TiO₂,吸收边红移,且在可见光区的吸收能力增强。4)制备掺杂量为 1% 的 Zn-TiO₂,通过紫外-可见吸收光谱测试,Zn-TiO₂ 在可见光区有明显吸收,拓展了 TiO₂ 光谱响应范围;通过开路电位-时间测试,Zn-TiO₂ 在光照下有更多的电子跃迁到导带,增强了 TiO₂ 的光电效应,实验结果与计算结果相符合,也为 TiO₂ 在材料光阴极保护方面的应用提供了更多参考。

参考文献:

- [1] Fujishima A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972(238): 37-38.
- [2] Blake D M, Moens L, Hale M J, et al. New heat transfer and storage fluids for parabolic trough solar thermal electric plants [C]//Proceedings of the Proceedings of the 11th SolarPACES International Symposium On concentrating Solar Power and Chemical Energy Technologies, 2002.
- [3] Blake D M. Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air; Update number 1 to June, 1995[J]. Solar Energy, 1995, 30(12):845-856.
- [4] Tanaka T, Ito T, Takenaka S, et al. Photocatalytic oxidation of alkane at a steady rate over alkali-ion-modified vanadium oxide supported on silica [J].Catalysis today, 2000, 61(1): 109-115.
- [5] Testa J J, Grela M A, Marta I. Experimental evidence in favor of an initial one-electron-transfer process in the heterogeneous photocatalytic reduction of chromium (VI) over TiO₂[J].Langmuir,2001,17(12): 3515-3517.
- [6] Kang M G, Han H E, Kim K J.Enhanced photodecomposition of 4-chlorophenol in aqueous solution by deposition of CdS on TiO₂[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1999,125(1-3): 119-125.
- [7] Devil L G, Murthy B N, Kumar S G. Photocatalytic activity of TiO₂ doped with Zn²⁺ and V⁵⁺ transition metal ions: Influence of crystallite size and dopant electronic configuration on photocatalytic activity [J]. Materials Science and Engineering B,2010,166(1):1-6.
- [8] Suwanboon S, Amornpitoksuk P, Bangrak P. Synthesis, characterization and optical properties of Zn_{1-x}Ti_xO nanoparticles prepared via a high-energy ball milling technique [J].Ceramics International,2011,37(1): 333-340.
- [9] Seabra M P, Salvado I M M, Labrincha J A.Pure and (zinc or iron) doped titania powders prepared by sol-gel and used as photocatalyst[J]. Ceramic International,2011,37(7):3317-3322.
- [10] Yao Ghongping, Jia Fangzhou, Jiang Yanli, et al. Photocatalytic reduction of potassium chromate by Zn-doped TiO₂/Ti film catalyst [J]. Applied Surface Science,2010,256(6):1793-1797.
- [11] 李平, 路海霞, 曾志军, 等. ZnO 纳米颗粒沉积增强 TiO₂ 纳米管光催化活性[J].北京师范大学学报(自然科学版), 2012, 8(1):33-36.
LI Ping, LU Haixia, ZENG Zhijun, et al. Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ nanotubes by deposition of ZnO nanoparticles[J].Journal of Beijing Normal University (Natural Science), 2012, 8(1):33-36. (in Chinese)
- [12] 刘畅, 暴宁钟, 杨祝红, 等. 过渡金属离子掺杂改性 TiO₂ 的光催化性能研究进展[J].催化学报, 2001, 22(2):215-218.
LIU Chang, BAO Ningzhong, YANG Zhuhong, et al. Photocatalytic performance of TiO₂ Modified by doped transition metal ions[J].Chinese Journal of Catalysis, 2001, 22(2):215-218. (in Chinese)
- [13] 陈建华, 赵翠华, 龚竹青. Zn²⁺ 离子掺杂对负载 TiO₂ 薄膜光催化活性的影响[J].工业催化, 2004, 12(8): 37-41.
CHEN Jianhua, ZHAO Cuihua, GONG Zhuqing. Influence of Zn²⁺ doping into titania film on different substrates on its photocatalytic activity[J]. Industrial Catalysis, 2004, 12(8): 37-41. (in Chinese)
- [14] 赵尹, 李春忠, 刘秀红, 等. 气相火焰燃烧合成锌掺杂 TiO₂ 纳米晶的光催化性能[J].过程工程学报, 2007, 7(6):

1254-1258.

ZHAO Yin, LI Chunzhong, LIU Xiuhong, et al. Photocatalytic activity of Zn-doped TiO₂ nanocrystals synthesized by diffusion flame combustion[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2007, 7(6): 1254-1258. (in Chinese)

[15] Zheng X G, Li Q S, Chen D, et al. Photoconductive ultraviolet detectors based on ZnO films[J]. Applied Surface Science, 2006, 253: 2264-2267.

[16] Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy[J]. Physical Review B Condensed Matter, 1992, 45(23): 13244.

[17] 付川, 陈书鸿, 傅杨武, 等. Fe(III) 掺杂对 TiO₂ 光催化活性的影响机理[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2005, 28(8): 96-99.

FU Chuan, CHEN Shuhong, FU Yangwu, et al. Mechanism of photocatalytic activity of TiO₂ doped by Fe(III)[J]. Journal of Chongqing University(Natural Science Edition). 28(8): 96-99. (in Chinese)

[18] Stampfl C, Walle C G V D. Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation[J]. Physical Review B Condensed Matter, 1999, 59(8): 5521-5535.

[19] Perdew J P, Levy M. Physical content of the exact kohn-sham orbital energies: Band gaps and derivative discontinuities[J]. Physical Review Letters, 1983, 51(20): 1884-1887.

[20] 敖特根, 侯清玉, 迎春. La 高掺杂对锐钛矿型 TiO₂ 电子结构和吸收光谱影响的第一性原理研究[J]. 钛工业进展, 2012, 29(1): 13-18.

AO Tegen, HOU Qingyu, YING Chun. Effects of high La doping anatase TiO₂ on electronic structure and absorption spectrum from first principles[J]. Titanium Industry Progress. 2012, 29(1): 13-18. (in Chinese)

[21] 高家诚, 谢奉好, 张敏. 温度对 Zn 掺杂 TiO₂ 薄膜光电化学性能的影响[J]. 功能材料, 2013, 44(6): 826-830.

GAO Jiacheng, XIE Fengyu, ZHANG Min. Influence of heat treatment on the photoelectrochemical performance of Zn²⁺-doping TiO₂[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(6): 826-830. (in Chinese)

[22] Hoffmann M R, Choi W, Bahnemann D W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 69-96.

[23] 李洪义, 王金淑, 冉津, 等. 热处理温度对 TiO₂ 纳米管阵列薄膜光生阴极保护性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(6): 1119-1123.

LI Hongyi, WANG Jinshu, RAN Jing, et al. Effect of annealing temperature on photo-induced cathodic protection of aligned TiO₂ nanotube thin films[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(6): 1119-1123. (in Chinese)

(编辑 王维朗)