

doi: 103969/j.issn.0490-6756.2017.01.023

# 同主族 Si/C 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 可见光区 光催化性能的第一性原理计算

王青, 王帅, 戴剑锋, 李维学

(兰州理工大学理学院, 兰州 730050)

**摘要:** 本文利用密度泛函理论(DFT)第一性原理平面波超软赝方法对 Si/C 共掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 电子结构、差分电荷密度和光学特性进行了研究. 计算结果表明, 共掺杂能明显降低体系的带隙(约为 1.7 eV), 能有效增加其光催化活性. 从总态密度图可以得到, 费米能级附近的杂质态降低了跃迁能. Si/C 共掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 能有效提高其在可见光区域的吸收系数, 特别是在三种不同的构型中, 第三种构型在可见光区域具有最大吸收系数.

**关键词:** 锐钛矿 TiO<sub>2</sub>; 第一性原理; 光学特性; 电子结构; 能带结构;

**中图分类号:** O411.3      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0490-6756(2017)01-0135-06

## The first-principles calculation in region on photocatalytic properties of main group Si/C-codoped TiO<sub>2</sub>

WANG Qing, WANG Shuai, DAI Jian-Feng, LI Wei-Xue

(School of Science, Lanzhou University of Technology, Langongping Road No. 287 #, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** In this work, the electronic structures, charge density difference and optical properties of Si/C codoped anatase TiO<sub>2</sub> are studied by using the density functional theory (DFT) method with plane-wave ultrasoft pseudopotential. The calculated results reveal that Si/C-codoped anatase TiO<sub>2</sub> could narrow the band gap to the value of 1.7 eV and then improves the photocatalytic activity. It can be concluded from the total density of states that the existence of impurity energy levels in the forbidden gap reduces the carrier transition energy. The Si/C-codoped TiO<sub>2</sub> has been helpful for enhancing the absorption coefficient under visible-light region, especially, among the three doped models, the third model exhibits the largest value of absorption coefficient under visible-light region.

**Keywords:** Anatase TiO<sub>2</sub>; First principles; Optical properties; Electronic structure; Band structure

## 1 引言

随着经济的发展, 能源和水污染问题已经成为迫切需要解决的两个重要问题. 锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 作为半导体光催化材料在能源和水污染方面有广泛的应用: 太阳能电池、净化水和空气、光解水和光降解有机化合物. 但是作为一个宽带隙氧化物半导体

(带隙为 3.23 eV), 其本身只对 3% 左右的太阳光有响应, 对太阳能的利用比较低, 使得其在可见光范围内的应用受到一定制约. 通过掺杂的方法对锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 进行带隙调控, 增大其可见光响应范围, 一直是研究者研究的目标.

为了扩大锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 在可见光区域的响应范围, 人们尝试了很多种方法, 其中比较常用的方

法有五种,如:过渡金属掺杂<sup>[1,2]</sup>、非金属掺杂<sup>[3,4]</sup>、贵金属掺杂<sup>[5]</sup>、镧系元素和非金属的共掺杂<sup>[6,7]</sup>、半导体复合<sup>[8]</sup>和有机染料的敏化<sup>[9]</sup>. 在我们以前的工作中<sup>[3]</sup>,C 掺杂的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  可以增强可见光区域中的光吸收系数. Yang 等人<sup>[10]</sup>报道使用 Si 掺杂锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  改善了其光学性质. Hirotaka 等人<sup>[11]</sup>研究了 N 和 Si 的共掺杂二氧化钛对可见光的 400nm 至 550nm 区域有较强的吸收作用,并表现出对乙醛在可见光照射分解有高的光催化活性. 李宗宝等人<sup>[12]</sup>研究表明 N/Fe 共掺杂可以提高  $\text{TiO}_2$  对可见光的响应及光催化活性. 吕兵等人<sup>[13]</sup>深入分析了两种非金属元素 N 和 S 共掺杂  $\text{TiO}_2$  后在紫外光区和可见光区有更强的光吸收特性. 已有的实验表明,合理的选择共掺杂可以较大的提高预期的实验效果,如李翠霞等人的实验<sup>[14]</sup>证明 La 和 B 的共掺杂样品光催化活性高于单一掺杂样品. 已有实验对离子掺杂  $\text{TiO}_2$  在不同的实验条件和制备方法进行了研究,至今,对其复杂的响应机理难于从宏观实验方面进行深入研究. 然而通过计算机模拟可进一步分析离子掺杂  $\text{TiO}_2$  的

电子结构和能带结构等的微观掺杂原理. 同主族的共掺杂研究少之又少.

本文使用密度泛函理论(DFT)<sup>[15]</sup>的平面波超软赝势方法<sup>[16]</sup>研究 C 和 Si 共掺杂锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的光学性质. C 和 Si 在同一主族,但是他们具有不同的价态:C 有 +2, +4 和 -4,但 Si 只有 +4. 本文构建了三种计算模型,标记为 Si/ C(a)、Si/ C(b)和 Si / C(c). 迄今为止, Si/C 共掺杂锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的光学性质理论研究尚未见报道,本文通过研究表明, Si/C 共掺杂锐钛矿  $\text{TiO}_2$  能有效提高其可见光区域的吸收系数.

## 2 模型和计算方法

图 1 为 Si/C 共掺杂锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的三种模型图,图 1(a)和(c)中一个 Ti 原子被一个 Si 原子所取代和 1 个 O 原子被 1 个 C 原子取代,杂质的原子浓度为 8.34%(在  $2 \times 1 \times 1$  超晶胞中). 在图 1(b)中,两个氧原子被两个 C 原子取代,和一个 Ti 原子被一个 Si 原子所取代,杂质原子的总浓度为 8.34%(在  $2 \times 1 \times 1$  超晶胞中原子数百分比).

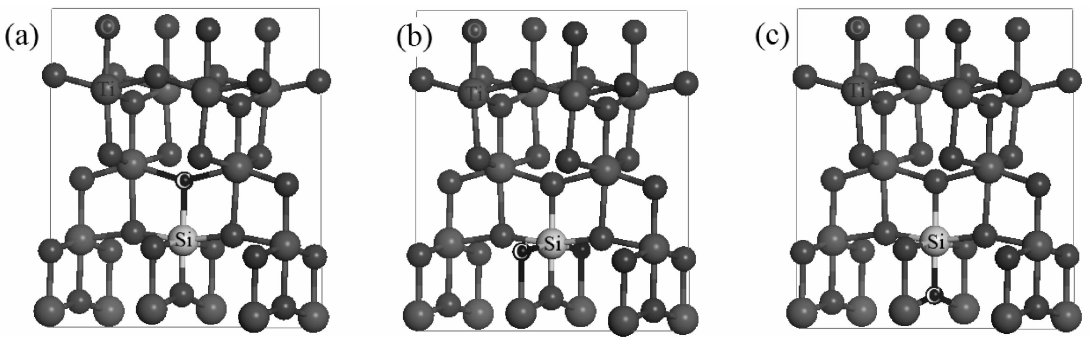


图 1 三种(a b c)不同掺杂锐钛矿  $\text{TiO}_2$  模型  
Fig. 1 Three models of doped anatase  $\text{TiO}_2$

所有的计算都在 Materials Studio 软件中的 CASTEP 模块中执行<sup>[17]</sup>. 因超软赝势在效率、准确性和在倒易空间的计算中有优点,所以采用超软赝势来描述原子核与价电子之间的相互作用. 采用广义梯度近似(GGA)中的 PBE 泛函<sup>[18]</sup>的框架内处理电子交换相关能. 三个掺杂模型的截断量( $E_{\text{cut}}$ )设置为 340eV. 系统的总能量和电荷密度在 Brillouin 区的积分计算使用 Monkhorst-Pack<sup>[19]</sup>方案来选择 k 网格点为  $3 \times 6 \times 3$ ,以保证体系能量收敛. Mulliken 布居分析<sup>[3]</sup>是将重叠区域的电荷平均分配给相关原子. Mulliken 提出的布居数分析法,即将电子电荷分配给分子中各原子、原子轨道和化学

键的分析方法. 这种方法将分子轨道理论所获得的波函数转化为直观地化学信息,从而研究分子中电子的转移、分子的极性、化学键的类型和强度等<sup>[20]</sup>. 为了确保结果的可比性,模型的实际空间样本被分为  $0.04 \times 0.04 \times 0.03 \text{ \AA}^3$ . 三种模型的收敛设置为体系中每个原子的总能量变化不大于  $2.0 \times 10^{-5} \text{ eV}$ ,原子之间作用力小于等于  $0.05 \text{ eV/\AA}$ ,原子的最大得位移  $2.0 \times 10^{-3} \text{ \AA}$  和原子之间的内应力小于等于  $0.1 \text{ GPa}$ . 首先优化以获得相应的晶胞参数. 基于这些设置后得到的最优结构可以计算电子结构、光学性质.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 优化后的结构和形成能

几何优化计算得到的纯锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的晶格

常数  $a = b = 3.776 \text{ \AA}$  和  $c = 9.486 \text{ \AA}$ . 晶格参数近似实验的参数  $a = b = 3.785 \text{ \AA}$  和  $c = 9.512 \text{ \AA}$ <sup>[21]</sup>, 说明本文的计算方法和选取的参数是合理地. 掺杂后 Ti 和 O、Si 和 O、Si 和 C 之间的键长列于表 1 中.

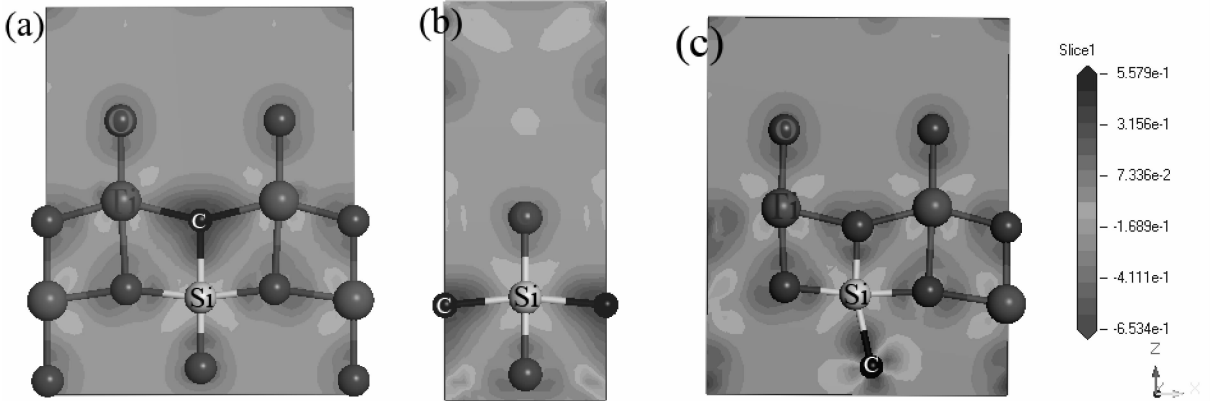


图 2 模型 Si/C(a)、Si/C(b)、Si/C(c) 电荷的差分密度图

Fig. 2 The charge density difference of all the atoms for three Si/C codoped models (a), (b) and (c)

从表 1 可以得到三种模型的 Ti - O 键长为 1.909 - 1.986  $\text{\AA}$ 、1.981 - 2.149  $\text{\AA}$ 、1.919 - 2.118  $\text{\AA}$ . 计算数据表明, C 和 Si 共掺杂到锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 使得 Si - O 的键长要比纯净的 Ti - O 键的长度短很多. 这个结果可能是由于 Si 的离子半径 (1.46  $\text{\AA}$ ) 相比 Ti 的离子半径 (2.00  $\text{\AA}$ ) 小. 掺杂前后原子间的键长和各键的布局数也显示在表 1 中, 由于三种模型都是由一个 Si 和一个 C 原子掺杂, 所以三种模型 Si/C (a)、Si/C (b) 和 Si/C (c) 的 Si - C 键各只有一个长度与之对应, 分别为 1.896  $\text{\AA}$ 、1.898  $\text{\AA}$  和 1.868  $\text{\AA}$ , 其中前两种模型键的布居数很相近, 而第三种模型键的布居数较前面两种差距比较大.

为了更加详细的说明相邻的掺杂原子 Si 和 O、Si 和 C 之间的结合行为, 图 2 为 C - Si 共掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 三种模型的所有原子的电荷差分密度图, 从图 2 中可以清楚地看出, Si 和相邻 O 之间形成共价键<sup>[22]</sup>, 由于电子云带有弱相互作用以及

Si 和相邻的 O 之间的一些正电荷密度存在差异, 位置相互重叠所形成. 特别指出的是三种模型的 C - Si 的电子云存在两种, 一种是 a 和 b 模型, 另一种是 c 模型, 其可以归因于掺杂在锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 位置的不同. c 模型 C 原子的位置比 a 和 b 模型更加独立. 为了进一步了解原子间的键合行为, Si 和 C 共掺杂锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 三种模型所计算出的 Mulliken 电荷布居数 (e) 列于表 2 中. 三种掺杂模型与纯 TiO<sub>2</sub> 比较, Si 的净电荷 (1.51、1.64 和 1.64e) 是大于 Ti (1.32e), 这意味着 Si - O 键与 Ti - O 键相比具有较强的共价键, 这与上面的分析结果基本吻合. 结果也可以从表 2 中看出, Si/C (b) 的 Si - O 键比 Si/C (a) 和 Si/C (c) 的弱, 由于在 Si/C (b) 的 Si 的净电荷 (1.51e) 比 Si/C (a) 和 Si/C (c) 的 Si 的净电荷 (1.64e) 小, 与图 2(b) 得到的结论一样.

表 1 TiO<sub>2</sub> 三种掺杂模型的原子间距、键长以及能量

Tab. 1 The calculated interatomic distances, bond lengths and total energies in three Si/C codoped TiO<sub>2</sub> models

System	Ti-O		Si-O		Si-C		total Energy (eV)
	Population	Bond Length ( $\text{\AA}$ )	Population	Bond Length ( $\text{\AA}$ )	Population	Bond Length ( $\text{\AA}$ )	
Pure TiO <sub>2</sub>	0.32-0.74	1.924-1.984 <sup>[23]</sup>	-	-	-	-	-19858.16
Si/C (a)	0.24-0.79	1.909-1.986	0.41-0.66	1.842-1.901	0.65	1.898	-18072.84
Si/C (b)	0.12-0.75	1.891-2.149	0.26-0.40	1.803-1.895	1.44	1.896	-18073.10
Si/C (c)	0.18-0.75	1.919-2.118	0.36-0.72	1.718-1.907	0.68	1.868	-18072.04

表 2  $\text{TiO}_2$  和三种掺杂模型各原子的 Mulliken 电荷布居数Tab. 2 The calculated atomic Mulliken charges in in three Si/C codoped  $\text{TiO}_2$  models

System	s	p	d	T	Charge (e)
$\text{TiO}_2$					
Ti	2.24	6.28	2.15	10.68	1.32
O	1.85	4.81	0	6.66	-0.66
Si/C (a)					
Ti	2.25	6.30	2.14	10.69	1.31
O	1.85	4.99	0	6.85	-0.85
O	1.84	4.95	0	6.79	-0.79
O	1.85	4.81	0	6.66	-0.66
Si	0.83	1.52	0	2.36	1.64
C	1.66	2.88	0	4.54	-0.54
Si/C (b)					
Ti	2.25	6.30	2.13	10.69	1.31
O	1.84	4.86	0	6.70	-0.70
O	1.85	4.90	0	6.75	-0.75
O	1.85	4.81	0	6.66	-0.66
Si	0.85	1.64	0	2.49	1.51
C	1.64	3.08	0	4.72	-0.72
Si/C (c)					
Ti	2.23	6.26	2.14	10.63	1.37
O	1.85	4.99	0	6.85	-0.85
O	1.84	4.95	0	6.79	-0.79
O	1.85	4.81	0	6.66	-0.66
Si	0.83	1.52	0	2.36	1.64
C	1.66	2.88	0	4.54	-0.54

## 3.2 电子结构

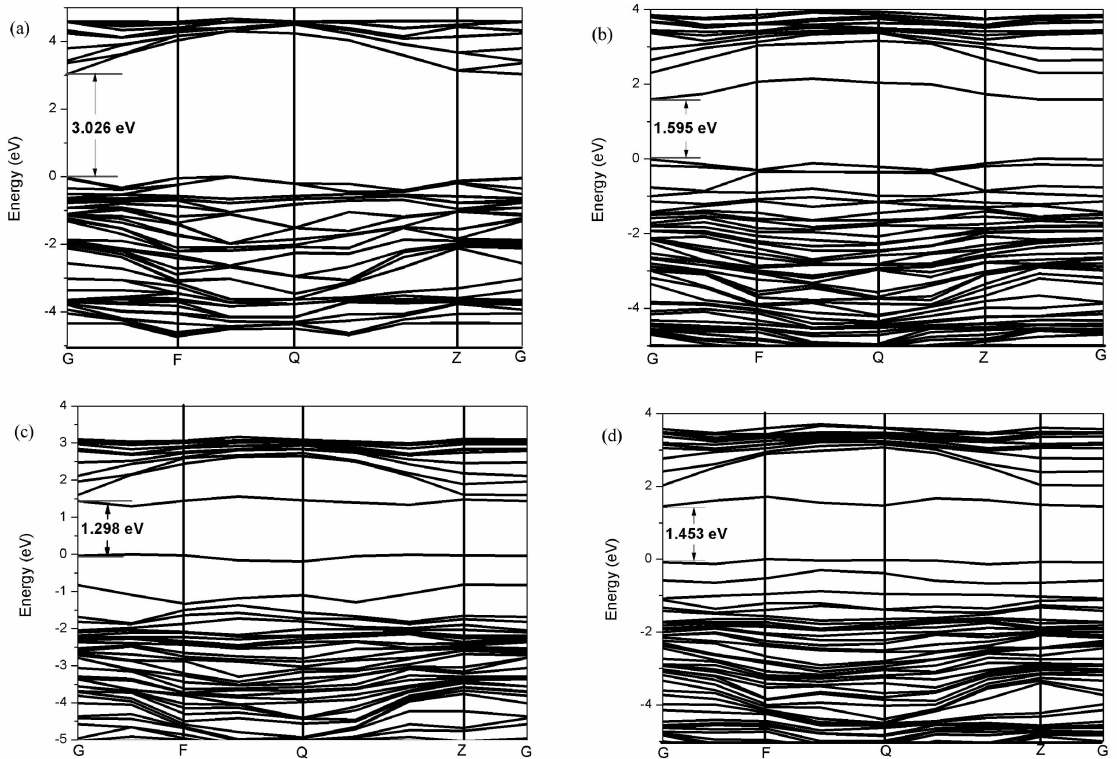
图 3 (a) 纯锐钛矿  $\text{TiO}_2$  和 (b)~(d) 三种掺杂  $\text{TiO}_2$  能带结构图Fig. 3 The calculated electronic band structures of (a) pure anatase  $\text{TiO}_2$  and (b)~(d) three codoped  $\text{TiO}_2$

图 3(a) 为纯锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 和 (b)~(d) 三种掺杂 TiO<sub>2</sub> 的能带结构. 对于图 3(a), 所计算的带隙是 3.026 eV, 小于实验值 3.230 eV, 这是因为广义梯度近似不能准确描述电子相关作用及密度泛函理论 (DFT)<sup>[24]</sup> 不能准确反映交换相关势. 对于图 3(b)~(d) 中, 与纯 TiO<sub>2</sub> 相比, 带隙变窄. 此外, Si/C (b) 的带隙为 1.298 eV. 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 带隙明显减小, 这将降低电子被激发到导带所需的能量, 并有可能提高光的催化活性. 为了得到更加准确的结果, 我们有必要对不同掺杂模型和纯净的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的总态密度图分析.

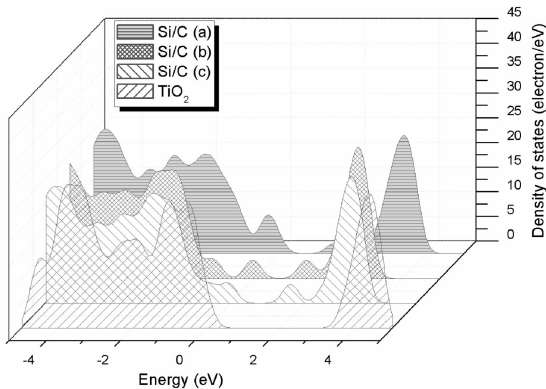


图 4 纯 TiO<sub>2</sub> 和三种掺杂 TiO<sub>2</sub> 的三维总态密度图  
Fig. 4 The three-dimensional calculated total density of states for the pure TiO<sub>2</sub> and three Si/C co-doped TiO<sub>2</sub>

图 4 为三种不同的 C-Si 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 和纯 TiO<sub>2</sub> 的态密度图. 对比可以得到, Si 和 C 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 的电子态密度的向低能方向移动, 这使得他们很容易捕获的光激发电子和激发价带电子到导带. 另外, 费米能级附近杂质态的出现降低了载波跃迁能量, 导致 Si 和 C 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 体系的光响应范围扩大至可见光区域.

### 3.3 吸收光谱

图 5 为纯锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 和三种掺杂的 TiO<sub>2</sub> 在 200 之间和 1100 nm 的光吸收光谱. 对于所有的计算, 用“剪刀算符”将带隙修正了 0.80 eV. 从图 5 可以得到, 同纯 TiO<sub>2</sub> 相比, 所有三种掺杂的 TiO<sub>2</sub> 的吸收边发生红移至可见光区域. 特别是, Si/C (c) 红移至红外光区, 并且在可见光区域存在较强吸收峰. 这是因为共掺杂体系产生杂化的协同效应使禁带宽度进一步降低, 导致体系的光吸收范围发生红移, 进而使得其在可见光区的光学吸收系数增大. 因此共掺杂能增强 TiO<sub>2</sub> 的光催化效率.

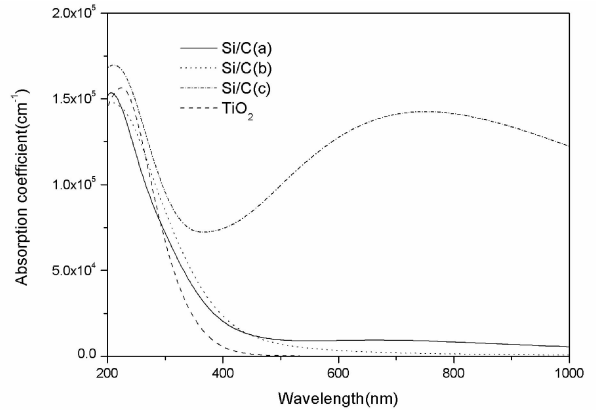


图 5 纯 TiO<sub>2</sub> 和三种掺杂 TiO<sub>2</sub> 的光吸收曲线图  
Fig. 5 Optical absorption curves calculated for the pure TiO<sub>2</sub> and three types ion-doped TiO<sub>2</sub>

## 4 结 论

本文采用第一性原理研究了 Si/C 共掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的光学吸收性能. 计算数据分析说明: 共掺杂复合物 C-Si/TiO<sub>2</sub> 的三种结构有三种不同的电子结构分布和光学吸收性能. 三种掺杂的 TiO<sub>2</sub> 的模型吸收边红移至可见光区域. 特别是, Si/C (c) 模型的红移至红外光区, 并且在可见光区域具有最强吸收峰. Si/C 掺杂至 TiO<sub>2</sub> 晶体内导致体系的电子密度发生改变. 带隙变小致使电子可以从价带更加容易跃迁到导带. 因此, Si/C (c) 的模型在可见光区域有较大的吸收系数, 可提高其对太阳光的利用率.

### 参考文献:

- [1] Zhang R H, Wang Q, Liang J, *et al.* Optical properties of N and transition metal R (R=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) codoped anatase TiO<sub>2</sub> [J]. *Physica B*, 2012, 407: 2709.
- [2] Zhang X, Zhao L, Fan C, *et al.* First-principles investigation of impurity concentration influence on bonding behavior, electronic structure and visible light absorption for Mn-doped BiOCl photocatalyst [J]. *Physica B*, 2012, 407: 4416.
- [3] Zhang R H, Wang Q, Li Q, *et al.* First-principle calculations on optical properties of C-N-doped and C-N-codoped anatase TiO<sub>2</sub> [J]. *Physica B*, 2011, 406(18): 3417.
- [4] Takeuchi M, Kimura T, Hidaka M, *et al.* Photocatalytic oxidation of acetaldehyde with oxygen on TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 photocatalysts: Effect of hydrophobicity of zeolites [J]. *J Catal*, 2007, 246(2): 235.

- [5] 代仕均, 胡常伟, 杜琳, 等. 钇-钡掺杂 Ti/TiO<sub>2</sub> 阳极电催化降解甲基橙研究[J]. 化学学报, 2008, 14: 1620.
- [6] 李聪, 侯清玉, 张振铎, 等. Sm-N 共掺杂对锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的电子结构和吸收光谱影响的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2012, 16: 397.
- [7] Wang Q, Liang J F, Zhang R H, *et al.* First-principle study on optical properties of N-La-codoped anatase TiO<sub>2</sub>[J]. Chin Phys B, 2013, 22: 1674.
- [8] Wei M, Feng W, Dong X, *et al.* Structure and composition study of carbon-doped titanium oxide film combined with first principles[J]. J Adv Ceram, 2014, 3: 49.
- [9] Otake H, Kira M, Yano K, *et al.* Multi-colored dye-sensitized solar cells[J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 2004, 164: 67.
- [10] Yang K, Ying D, Huang B. First-principles calculations for geometrical structures and electronic properties of Si-doped TiO<sub>2</sub>[J]. Chem Phys Lett, 2008, 456: 71.
- [11] Ozaki H, Iwamoto S, Inoue M. Effect of the addition of a small amount of vanadium on the photocatalytic activities of N- and Si-co-doped titanias under visible-light irradiation [J]. Catal Lett, 2007, 113: 95.
- [12] 李宗宝, 王霞, 杨卫强. N/Fe 共掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> (001)面协同作用的第一性原理研究[J]. 四川大学学报:自然科学版, 2014, 51(4): 155.
- [13] 吕兵, 令狐荣锋, 宋晓书, 等. N 和 S 共掺杂对 TiO<sub>2</sub> 电子结构与光学性质的影响[J]. 四川大学学报:自然科学版, 2012, 49(6): 1291.
- [14] 李翠霞, 谭高伟, 杨志忠, 等. La/B 共掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 太阳光催化性能[J]. 兰州理工大学学报, 2015, 05: 24.
- [15] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, *et al.* First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. J Phys: Condens Matter, 2002, 14(9): 2717.
- [16] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, [J]. Phys Rev B, 1990, 41(11): 7892.
- [17] Kadhum A A H, Abu Bakar M, Al-Amiery A A, *et al.* Antimicrobial and antioxidant activities of new metal complexes derived from 3-aminocoumarin. [J]. Molecules, 2011, 16(8): 6969.
- [18] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Erratum: Generalized gradient approximation made simple [J]. Phys Rev Lett, 1996, (7): 1396.
- [19] Monkhorst, Hendrik J, James D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Phys Rev B, 1976, 13(12): 5188.
- [20] 赵广辉. 层状类钙钛矿结构有机-无机杂合物电子结构的第一性原理研究[D]. 武汉理工大学, 2012.
- [21] 代仕均, 胡常伟, 杜琳, 等. 钇-钡掺杂 Ti/TiO<sub>2</sub> 阳极电催化降解甲基橙研究[J]. 化学学报, 2008, 66: 1620.
- [22] Zhao L, Zhang X, Fan C, *et al.* First-principles study on the structural, electronic and optical properties of BiOX (X=Cl, Br, I) crystals[J]. Physica B, 2012, 407(17): 3364.
- [23] Sato J, Kobayashi H, Inoue Y. Photocatalytic activity for water decomposition of indates with octahedrally coordinated d<sup>10</sup> configuration. II. Roles of geometric and electronic structures [J]. J Phys Chem B, 2003, 107: 7970.
- [24] Perdew J P, Levy M. Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities[J]. Phys Rev Lett, 1983, 51(20): 1884.