

Al 和 S 共掺杂金红石型 TiO_2 第一性原理研究

李森林 黄金亮* 宁向梅 陈永超 师清奎

(河南科技大学材料科学与工程学院, 洛阳 471023)

摘要 利用密度泛函理论体系下的第一性原理平面波赝势法, 研究 Al 单掺杂和 S 单掺杂以及 Al/S 共掺杂金红石相 TiO_2 的能带结构、态密度和光学性质。结果表明: Al 单掺杂导致禁带宽度减小为 1.79eV, 并且在价带上方形成了一条杂质能带; S 单掺杂导致费米能级上移靠近导带, 直接带隙减小为 0.816eV; Al/S 共掺杂导致能带结构中出现了 3 条杂质能带, 直接带隙约 0.841eV, 杂质能级主要由 Al 原子的 3p 轨道和 S 原子的 3p 轨道组成。Al/S 共掺杂后使 TiO_2 的吸收带产生红移, 在可见光区具有较大的吸收系数, 能够增强电子传输能力和抑制电子空穴对复合。

关键词 金红石 TiO_2 , 第一性原理, Al-S 共掺杂, 密度泛函理论

First-principles of Al/S co-doped rutile TiO_2

Li Senlin Huang Jinliang Ning Xiangmei Chen Yongchao Shi Qingkui

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology,
Luoyang 471023)

Abstract The electronic structure and optical properties of Al doped, S doped and Al-S co-doped rutile TiO_2 were studied by using plane wave pseudo potential method of first-principles based on density functional theory. The results showed that Al doping led to the width of gap decreased to 1.79eV, and the valence band was formed with a S doped impurity. The Fermi level shifted near the conduction band, the direct band gap was reduced to 0.816eV. Al and S Co-doped led band structure appeared in the band three impurities, the direct band was reduced to 0.841eV, the impurity level was mainly composed of Al 3p orbital and S 3p orbital. Mn-S co-doped TiO_2 led to a red shift of TiO_2 absorption band, and the greater absorption coefficient in visible region, and enhanced electron transport capacity, and suppressed electron hole pair compound.

Key words rutile TiO_2 , first principles, Al/S-doping, density function theory

TiO_2 是一种半导体材料, 具有化学性质稳定、光催化性能好、廉价无污染等优点, 使其能够广泛应用于光催化、光解水和太阳能电池等环境净化领域^[1]。钙钛矿太阳能电池是最近几年兴起的一种太阳能电池, TiO_2 作为电子传输层被用于其中。阙亚萍等^[2]详细介绍了 TiO_2 被选为电子传输层材料在钙钛矿太阳能电池中的作用: (1) 接收电子并且为电子传输提供直接或间接的传输路径; (2) 作为骨架层来承担光敏材料; (3) 钙钛矿吸光层吸收紫外光会发生分解, TiO_2 能通过吸收紫外光对其起到保护作用。但是, TiO_2 的禁带宽度为 3.2eV, 在太阳光光谱中, 只有小于 400nm 的紫外光才能被其吸收, 而紫外光的占有量很少, 大约只有 5%。这严重降低

了对太阳光的利用率。同时, TiO_2 作为一种金属氧化物, 它的晶格结构中含有氧缺陷, 氧缺陷的存在会减弱电子在材料中的传输速率, 容易促进电子空穴的复合, 这对电池将是致命的伤害。为了解决这些问题, 如何增大 TiO_2 对长波光的吸收成为研究热点^[3]。Pathak 等^[4]用 Al 掺杂的 TiO_2 作为电子传输层, 结果发现在 TiO_2 中掺杂适量的 Al 可以使光学带隙变窄, 促进电子传输。田景芝等^[5]用第一性原理计算 Al 掺杂 TiO_2 发现相同的结果。赵宗颜等^[6]通过 S 掺杂 TiO_2 模拟计算发现, 掺杂后晶格发生畸变, 键长及电荷量发生变化, 促进了电子空穴对的分离, 提高了 TiO_2 的光催化活性和光吸收性能。科研人员通常用非金属原子代替 O 原子或金

基金项目: 河南省自然科学基金(162300410088)

作者简介: 李森林(1992-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为 TiO_2 纳米棒的制备及改性。

联系人: 黄金亮(1963-), 男, 教授, 博士研究生导师, 主要从事功能材料等方面的研究。

属原子代替Ti原子作为研究对象,发现通过掺杂其他元素可以提高TiO₂的光吸收性能。然而,有学者研究发现将金属和非金属原子共掺TiO₂可以获得更好的光学性能。例如;Cu/N、Al/F、Zn/C等^[7-9]。但是Al-S共掺杂金红石相TiO₂鲜有人报道。本研究运用基于第一性原理密度泛函理论(DFT),在广义梯度近似(GGA+U)^[10]下,用Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)处理电子间交换关联的方法,对Al单掺杂、S单掺杂以及Al/S共掺杂TiO₂的电子结构及光学性质进行理论研究。

1 计算方法和模型

金红石相TiO₂其空间点群为 $P42/mnm$,属于四方晶系^[11-12],晶格常数为 $a=b=0.4584\text{nm}$, $c=0.2953\text{nm}$, $c/a=0.644$ ^[13],禁带宽度为3.2eV,属于直接带隙。金红石相TiO₂结构中,每个Ti⁴⁺位于6个O²⁻形成的八面体中心,配位数是6,八面体极点位置上的Ti—O键长为1.974Å,赤道位置上的Ti—O键长为1.953Å,赤道面的边长分别为2.959Å和2.536Å。本研究的对象为2×2×1的金红石相TiO₂超晶胞模型,其晶体结构式为Ti₈O₁₆,结构中利用Al取代Ti建立Ti₇AlO₁₆超晶胞,利用S取代O建立Ti₈O₁₅S超晶胞,利用S和Al同时取代O和Ti建立Ti₇AlO₁₅S超晶胞,原子个数为24。这样做能减小边界效应带来的影响^[14]。基于DFT^[15]的方法,先对超晶胞进行结构优化,在GGA+U下,用PBE处理电子间的交换关联能,其中U选为3eV。

选取的计算中参数为:将平面波截断能设为300eV,在倒易空间中采用Monkhorst-Pack方案,第一布里渊区K点选择为3×3×4分格,自洽精度为 $2.0\times 10^{-6}\text{eV/atom}$,原子作用力小于0.3eV/nm,内应力小于0.05GPa。通过CASTEP软件完成对晶体模型能带结构、态密度、分态密度以及光学性质的计算^[16]。计算采用的价电子为Ti 3s3p3d 4s、O 2s2p、S 3s3p和Al 3s3p。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

金红石相TiO₂晶格常数计算结果与实验值及理论值的对比情况见表1,选用金红石相TiO₂单胞结构优化结果,几何优化方法采用GGA+U中的PBE。由表可知, $a=b=4.602\text{\AA}$, $c=3.012\text{\AA}$,与实验值及理论值^[17-18]的误差分别是0.2%和1.7%,因

此本实验的方案比较适合。

表1 金红石相TiO₂晶格常数计算结果与实验值及理论值的对比情况

	实验值	理论值	本实验
$a/\text{\AA}$	4.592	4.587	4.602
$b/\text{\AA}$	4.592	4.587	4.602
$c/\text{\AA}$	2.959	2.954	3.012

2.2 能带结构

金红石相TiO₂掺杂前后的能带结构见图1。由图1(a)可知,TiO₂的直接禁带宽度为1.88eV,比真实实验值(3.0eV)小1.12eV。通过对Umebayashi等^[19]的文章进行分析,可以发现能带密度泛函理论本身的缺陷是禁带宽度减小的主要原因,即

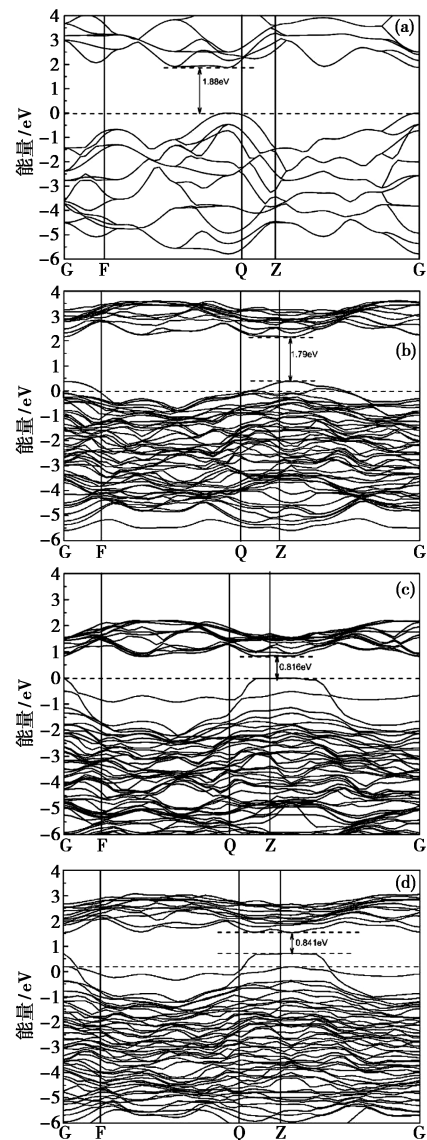


图1 金红石相TiO₂掺杂前后的能带结构图

[(a)金红石相TiO₂; (b)Al掺杂; (c)S掺杂; (d)Al/S掺杂]

交换关联能在描述真实的多电子相互作用能时,不能将全部的电荷密度计入在内,只计入了某处附近的电荷密度的影响。

根据对金红石相 TiO_2 的计算结果进行分析,可以肯定该计算方法适合于 TiO_2 体系。首先计算掺杂 Al, S 后的晶体模型,然后计算 Al/S 共掺杂的晶体模型。能量零点设定为费米能级,能级出现变化是因为有杂质元素引入,禁带中的费米能级、价带及导带的位置发生移动。

由图 1(b—d)可知,掺杂 Al 后 TiO_2 的导带和价带都变的密集,导带发生了上移,使得禁带宽度增大到 2.17eV,并且在价带上方形成了一条杂质能带,杂质能带跨越费米能级,因此直接带隙为 1.79eV。电子在杂质能带处于未填满状态,因为杂质能级到价带顶距离比较小,而使其成为浅受主能级,这种杂化效果有利于光生电子和空穴对的分离。S 掺杂 TiO_2 的能带结构中,由于 S-3p 轨道的作用,导带和价带都向下移动。在禁带中出现了两条杂质能级,其中一条处于能量零点处,另一条能级在费米能级下面,使直接禁带宽度变为 0.816eV。其原因是由于 S-3p 电子的掺入,在 S-2p 和 O-2p 电子共同作用下,使其处于半充满状态,减弱了电子从价带通过杂质能级跃迁到导带所需的能量。Al/S 共掺杂的能带结构中,因为 S-3p 电子和 Al-3p 电子发生协同作用,在导带和价带之间产生了 3 条杂质能级,Al-3p 电子和 S-3p 电子形成的两条杂质能级出现在价带顶端,其中一条杂质能级距离费米面为 0.720eV,另一条与费米面相交 0eV,这两条能级上电子发生跃迁的几率较高。导带低的杂质能级由 3 条电子轨道杂化产生,分别是 Al-3p 轨道、Ti-3d 轨道和 O-2p 轨道,直接带隙约 0.841eV。因为杂质能级的存在,提高电子从价带到杂质能级、从杂质能级到导带或不同杂质能级之间跃迁的可能性,增强了电子迁移能力,有利于光催化反应。

综上所述,S 单掺杂金红石相 TiO_2 ,在禁带中形成一条距离价带较近的一浅受主能级和一条与费米面相交的深受主能级。Al 单掺杂后,在导带和价带之间形成一条浅杂质能级。Al/S 共掺杂后,因为 Al-3p 与 S-3p 的共同作用,在价带顶和导带底形成了 3 条杂质能级,使电子跃迁变得更为容易。相比单掺杂,共掺杂更能提高电子跃迁的几率。

2.3 态密度分析(PDOS)

金红石相 TiO_2 掺杂前后的总态密度和分态密度变化情况见图 2。

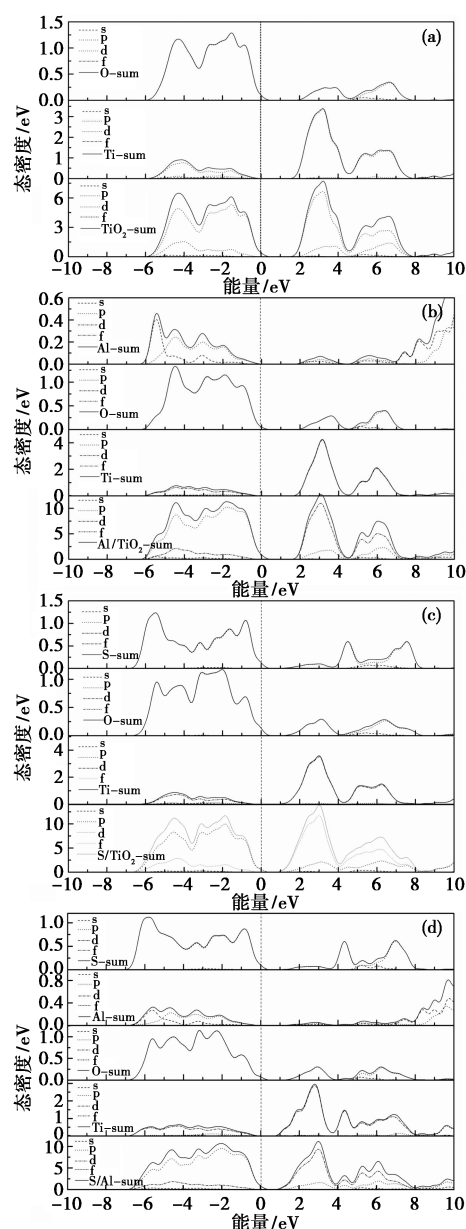


图 2 金红石相 TiO_2 掺杂前后的总态密度和分态密度变化情况图

[(a)金红石相 TiO_2 ; (b)Al 掺杂; (c)S 掺杂; (d)Al/S 掺杂]

从图 2(a)可知,p 轨道和 s 轨道对纯 TiO_2 的导带和价带贡献最大,导带主要由 Ti 原子 3d 轨道贡献,而价带部分 O-2p 电子的贡献最大。根据晶体场理论,Ti-3d 电子轨道有 t_{2g} 轨道和 e_g 轨道组成,其中 t_{2g} 轨道属于低能量轨道和 e_g 轨道属于高能量轨道。因此,可以明白纯 TiO_2 的导带是 e_g 与 O-2p 两个轨道构成,而价带是 t_{2g} 与 O-2p 轨道构成。

与纯 TiO_2 相比而言,Al、S 掺杂元素的引入导致 TiO_2 的价带带边能级,导带带边能级及带隙宽度都发生了不同程度的变化。由图 2(b)可知,Al 元素的引入在禁带中出现了一条杂质能级,这条杂

质能级位于费米能级附近,对导带产生影响的几率较小。对每个元素的分态密度进行分析可知,O-2p轨道对价带贡献最大,其次是Al原子的3s和3p轨道;同时也可以知道对导带影响最大的电子轨道是Ti原子的3d轨道。由图2(c)可知,S掺杂使导带和费米能级下方形成了杂质能级,与价带顶没有发生交叠,有利于电子与空穴的分离^[20]。从图2(c)可以看出,掺杂后对导带有一定影响。比较图2(a)和图2(c)可知,因引入杂质元素使导带与费米能级的距离减小到1.10eV,这是因为引入杂质,在价带顶形成了杂质能级。从图2(c)中还可以看出,价带的O-p电子轨道的贡献较大,所以其态密度值比较大。进一步分析看出,掺杂元素对价带产生影响,在价带顶形成的杂质能级,它主要由Al-2p轨道和S-3p轨道组成,其中S原子的3p轨道贡献较大一些,这也验证了前面能对带结构的分析。因为Al和S的共掺杂使得导带和价带都上升,而杂质能级出现在价带顶附近,形成浅受主能级,所以Al/S共掺杂在TiO₂中起到P型掺杂剂的作用。这样杂质能级中的电子,只需要较小的光子能量即可跃迁到导带中,而且可以作为中间能级使价带中的电子先跃迁到杂质能级中,再吸收能量较小的光子即可跃迁到导带中。这样就能提高金红石相TiO₂对可见光的吸收能力。

2.4 光学性质分析

图3为计算得到的金红石相TiO₂及其他掺杂成分的光学吸收谱图。由图可见,对于未掺杂的TiO₂,其吸收范围主要分布在100~400nm之间,且分双峰吸收,波峰吸收波长分别在150nm和250nm左右,可见纯TiO₂对可见光响应较弱,这给TiO₂的实际应用带来困难。所以需要通过掺杂的方法进行改性,调整带宽,改变吸收峰的位置,增强其对可见光的吸收。从图还可见,Al、S单掺杂和Al/S共掺后,双峰吸收变成近似单峰吸收。S单掺杂和Al/S共掺后,TiO₂禁带宽度减小并在禁带中引入深受主能级,使价带电子仅需要较小的能量就可以跃迁到导带,TiO₂光学吸收谱出现红移。Al/S共掺可以有效改变材料费米面附近的电子结构,使其吸收度在红外区甚至更长波长处变强,这有利于TiO₂在可见光波段进行光催化等应用。Al单掺杂后吸收光谱蓝移,这是因为TiO₂的禁带宽度明显变大,增大了价带电子跃迁时需要的能量。研究发现,对于金属和非金属双掺杂系统,掺杂后材料表现出显著的半导体特性,减小了电子和空穴的复合几

率,提高了电子的传输效率,表现出明显的协同效应。

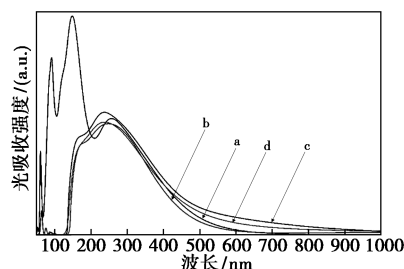


图3 金红石相TiO₂掺杂前后的光学吸收谱图
(a:金红石相TiO₂;b:Al掺杂;c:S掺杂;d:Al/S掺杂)

3 结论

(1)Al单掺杂、S单掺杂和Al/S共掺杂都能够对金红石相TiO₂的禁带宽度产生影响,使其带隙宽度减小。

(2)Al单掺杂后由于3p轨道的作用使TiO₂的导带发生上移,这增大了禁带宽度,但是禁带中出现了一条杂质能带,抑制了电子空穴对的复合,提高了光催化效率。

(3)Al/S共掺杂后,出现3条杂质能级,增大对可见光的吸收范围,产生了红移现象,这是因为杂质能级的出现减小了电子跃迁所需的能量。

参考文献

- [1] Angthararuk D, Sutthivaiyakit P, Blaise C, et al. Photo-catalysis of bromacil under simulated solar light using Au/TiO₂: evaluation of main degradation products and toxicity implications[J]. Environmental Science & Pollution Research International, 2015, 22(2): 1468-1479.
- [2] 阙亚萍, 翁坚, 胡林华, 等. 二氧化钛在钙钛矿太阳能电池中的应用[J]. 化学进展, 2016, 28(1): 40-50.
- [3] 刘文芳, 周汝利, 王燕子. 光催化剂TiO₂改性的研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(8): 2446-2454.
- [4] Pathak S K, Abate A, Ruckdeschel P, et al. Performance and stability enhancement of dye-sensitized and perovskite solar cells by Al doping of TiO₂[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 24(38): 6046-6055.
- [5] 田景芝, 张苹, 荆涛, 等. 浓度对Al掺杂TiO₂电子结构影响的第一性原理计算[J]. 材料科学与工程学报, 2014, 32(3): 349-352.
- [6] 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.
- [7] 王寅, 冯庆, 王渭华, 等. 碳-锌共掺杂锐钛矿相TiO₂电子结构与光学性质的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2012, 61(19): 131-139.

(下转第163页)