文章编号：1004-0609(2013)03-0852-07

Fe-S 共掺杂锐钛矿相 TiO_2 的第一性原理研究

吴国浩[1,2]，郑树凯[1,2]，刘　磊[1]

(1. 河北大学 电子信息工程学院，保定 071002；
2. 河北大学 计算材料研究中心，保定 071002)

摘　要：利用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法对未掺杂、Fe 和 S 单掺杂及 Fe-S 共掺杂锐钛矿相 TiO_2 的电子结构进行计算，分析 Fe、S 单掺杂及 Fe-S 共掺杂对锐钛矿相 TiO_2 的晶体结构、能带、态密度和光吸收性质的影响。结果表明，掺杂后 TiO_2 的晶格发生畸变，原子间键长的变化使晶格发生膨胀；掺杂后 TiO_2 的禁带宽度减小，并在禁带中引入杂质能级，导致 TiO_2 的吸收带边红移；与 Fe 和 S 单掺杂相比，Fe-S 共掺杂锐钛矿相 TiO_2 的吸收带边红移程度更大。

关键词：TiO_2；Fe-S 共掺杂；密度泛函理论；晶体结构；红移
中图分类号：TG 146.2$^+$3　　**文献标志码**：A

First-principles study on Fe-S co-doped anatase TiO_2

WU Guo-hao[1,2], ZHENG Shu-kai[1,2], LIU Lei[2]

(1. College of Electronic and Informational Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China;
2. Research Center for Computational Materials，Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: The electronic structures of Fe-doped, S-doped and Fe-S co-doped anatase TiO_2 were calculated by the first-principles plane wave ultra-soft pseudo-potential method based on the density functional theory (DFT). The effects of doping on crystal structures, energy bands, density of states (DOS) and optical properties were analyzed. The results show that, after doping the lattices of TiO_2 are distorted by the doping and the bond length change of atoms leads to the lattice expansion. The impurity levels in the band gap and the decrease of the forbidden band width lead to the red-shift of absorption band edge in anatase TiO_2. Fe-S co-doped anatase TiO_2 shows a stronger red-shift in the absorption band edge than the single Fe-doped and single S doped samples in the optical spectra.

Key words: TiO_2; Fe-S co-doping; density functional theory; crystal structure; red-shift

锐钛矿相 TiO_2 作为一种优异的半导体光催化剂，由于其具有许多优良的性能，如光催化性、超亲水性、抗菌性等，在环境净化、太阳能电池和光电催化方面具有广阔的应用前景，引起了人们的广泛关注[1−5]。但是，锐钛矿相 TiO_2 的禁带宽度较大(室温下为 3.23 eV)，只能被波长小于或等于 387.5 nm 的紫外光激发，而紫外光能量只占太阳光总能量的 4%，严重限制了其应用。因此，通过改性方法提高其光谱吸收范围和增强其光催化活性是锐钛矿相 TiO_2 获得广泛应用的关键。研究表明，掺杂是一种有效的方法。近年来，关于 Fe、S 单掺杂的实验研究均有报道，ZHU 等[6]对锐钛矿相 TiO_2 进行 Fe 掺杂实验，结果表明，Fe 掺杂不仅有利于光生电子和空穴的分离，而且可以使其光谱吸收带边拓展至 435 nm。UMEBAYASHI 等[7]采用

基金项目：国家自然科学基金资助项目(61204079)；河北省教育厅科学研究计划项目(Z2010119)；河北大学自然科学研究计划基金资助项目(2007-110，2009-171)
收稿日期：2012-05-10；**修订日期**：2012-09-18
通信作者：郑树凯，副教授，博士；电话：0312-5079368；E-mail：zhshk@126.com

氧化退火 TiS_2 的方法制备了 S 掺杂的锐钛矿相 TiO_2，从实验中推断 S 以 S^{2-}进入 TiO_2 晶格中取代 O^{2-}形成 $TiO_{2-x}S_x$ 晶体，使得 TiO_2 带隙变窄，从而在可见光下具有光催化活性。许珂敬等[8]采用溶胶–凝胶法制备了 S-TiO_2 光催化剂, 发现 S^{4+}进入 TiO_2 晶格中取代部分 Ti^{4+}，形成 $Ti_{1-x}S_xO_2$，使 TiO_2 的光催化活性明显提高。最新研究表明，采用非金属和过渡金属钝化共掺杂方法[9]可以中和体系中的电子和空穴，减小带隙，进一步增大 TiO_2 催化剂的光吸收范围和提高其催化活性，还可以使其保持半导体特性。VICTOR 等[10]对 Fe-S 共掺杂 TiO_2 进行了研究，发现掺杂后 TiO_2 的可见光催化活性得到了明显提高。HAMADANIAN 等[11]采用改进的溶胶–凝胶法合成了 Fe-S 共掺杂的 TiO_2 纳米晶粒，通过与 Fe 和 S 单掺杂的 TiO_2 进行对比，发现 Fe-S 共掺杂 TiO_2 不仅吸收带边发生红移，而且具有更高的光催化活性。虽然对 Fe-S 共掺杂 TiO_2 的实验研究已有报道，但目前还没有关于 Fe-S 共掺杂锐钛矿相 TiO_2 的第一性原理的理论计算的研究。因此，本文作者采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法研究 Fe 和 S 单掺杂及 Fe-S 共掺杂锐钛矿相 TiO_2 的晶格参数、能带结构、态密度和光吸收谱，从理论上对 Fe-S 共掺杂锐钛矿相 TiO_2 可见光光吸收进行解释。

1　掺杂模型的建立与计算方法

锐钛矿相 TiO_2 的空间点群为 $I41/amd$，属于正方晶系结构。在锐钛矿相 TiO_2 结构中，每个 Ti^{4+}被位于八面体顶点的 6 个 O^{2-}包围，构成 TiO_6^{8-} 八面体，配位数为 6，O^{2-}的配位数为 3，4 个 TiO_2 单元构成一个晶胞。本研究中在均衡考虑计算机负荷与晶胞体积大小后，构造 2×2×2 锐钛矿相 TiO_2 超晶胞，其中 1 个 Ti 原子被 Fe 原子取代，1 个 O 原子被 S 原子取代，为了减小边界效应的影响，杂质原子都选取替换超晶胞中心位置的 Ti 原子和 O 原子，建立 $Ti_{31}FeO_{64}$、$Ti_{32}SO_{63}$ 和 $Ti_{31}FeSO_{63}$ 超晶胞，原子个数为 96，对应的理论掺杂浓度分别是 1.04%、1.04%和 2.08%(摩尔分数)，此掺杂量比较符合实际，掺杂前后的超晶胞如图 1(a)~(d)所示。

计算采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法，电子与离子之间的相互作用采用超软赝势进行描述。计算时，首先对超晶胞进行结构优化，优化中电子间相互作用的交换关联能由广义梯度近似(GGA)下的 PBE 进行描述，能量收敛标准设为 1×10^{-6} eV/atom，平面波截止能设为 340 eV，第一布里渊区按 3×3×1 进行划分，然后采用局域密度近似下的 CAPZ 交换–关联泛函修饰的局域密度近似(LDA)对 TiO_2 的能带结构、态密度和光学性质进行计算，用于计算的价电子分别如下：Ti $3s^23p^63d^24s^2$、O $2s^22p^4$、S $3s^23p^4$ 和 Fe $3d^64s^2$，所有计算都在倒易空间中进行。

本文计算采用 Accelrys 公司的 Materials Studio 软件中的量子力学模块 Castep 完成。

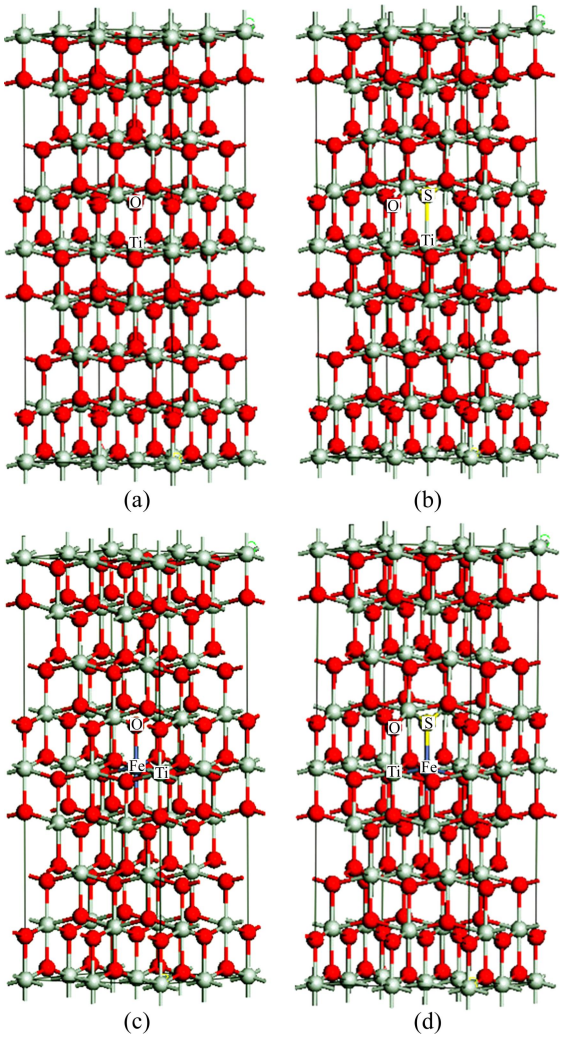

图 1　纯 TiO_2、S 和 Fe 单掺杂及 Fe-S 共掺杂 TiO_2 结构模型

Fig. 1　Structural models of pure TiO_2 (a), S-doped (b), Fe-doped TiO_2 (c) and Fe-S co-doped TiO_2 (d)

2　结果与讨论

2.1　纯锐钛矿相 TiO_2 的能带结构和态密度

表 1 所列为结构优化后纯锐钛矿相 TiO_2 结构参数的计算结果与实验值及文献值的比较。表 1 中 a 和 c 为 TiO_2 的晶格常数和 u($u=l/c$，l 是 Ti—O 的键长)。由

表 1 可知，本研究结果与理论计算值和实验值相差很小，与实验值误差最大为 1.005%，说明本实验计算结果精度很高，模型可靠，符合实际。

表 1 锐钛矿相 TiO_2 的结构参数

Table 1 Structural parameters of anatase TiO_2

Data resource	a/Å	c/Å	u
This work	3.744	9.525	0.207
Experiment[12]	3.782	9.502	0.208
Theory[13]	3.885	9.690	0.208
Deviation/%	1.005	−0.242	0.481

2.2 掺杂锐钛矿相 TiO_2 的计算结果与讨论

2.2.1 几何优化结果

对不同掺杂模型进行几何优化后，晶格畸变和晶格常数均发生了变化，表 2 所列为不同掺杂情况下 TiO_2 的晶格常数。

表 2 掺杂前后锐钛矿相 TiO_2 的晶格常数和晶胞体积

Table 2 Comparison of lattices constants and cell volumes of anatase TiO_2 before and after doping

Doping situation	a/Å	b/Å	c/Å	Cell volume/Å^3
Undoped	7.490 0	7.490 0	19.049 4	1 068
Fe-doped	7.595 5	7.595 5	19.507 2	1 125
S-doped	7.595 6	7.655 4	19.663 0	1 143
Fe-S co-doped	7.588 1	7.666 0	19.588 9	1 139

对比未掺杂锐钛矿相 TiO_2 后发现，Fe 和 S 单掺杂、Fe-S 共掺杂后 TiO_2 的晶格常数和体积都有不同程度的增大。对于 S 掺杂，主要是因为 S 的原子半径(1.04 Å)远大于 O 的原子半径(0.66 Å)，掺杂后形成的 Ti—S 的键长大于 Ti—O 的键长(Ti—O 的键长为 1.973 Å 和 1.916 Å，而 Ti—S 键长为 2.330 Å 和 2.206 Å)，掺杂后 Ti—O 键键长增大(平均键长由 1.954 Å 增加到 1.975 Å)，三者同时作用使得 S 原子替代 O 原子后超晶胞体积变大。而对于 Fe 掺杂，Fe—O 键长小于 Ti—O 键长(Fe—O 的键长为 1.911 Å，1.912 Å，1.919 Å)，键长的减小造成 Fe 原子附近晶格畸变，超晶胞中的 Ti—O 键长较未掺杂 TiO_2 相应位置键长均增大(平均键长由 1.954 Å 增加到 1.967 Å)，使超晶胞整体发生畸变，体积增大。而 Fe-S 共掺杂后，引起晶格畸变，键长增大，其体积相对于未掺杂 TiO_2 晶胞来说也增大，但小于 S 掺杂 TiO_2 的晶胞体积，而大于 Fe 掺杂 TiO_2 的晶胞体积，这是因为 Fe 的原子半径(1.17 Å)小于 Ti 的原子半径(1.32 Å)，而 S 的原子半径远远大于 O 的原子半径，所以在 Fe 与 S 两个掺杂离子的强烈作用下，体积向两者之间靠近，使得超晶胞能量达到最低，结构更加稳定。

2.2.2 掺杂锐钛矿相 TiO_2 的能带结构和态密度

图 2(a)~(d)所示分别是锐钛矿相 TiO_2 掺杂前后沿第一布里渊区高对称方向的能带结构图，能带图中始终将电子能够填充的最高能级作为能量零点。图 3(a)~(d)所示为掺杂前后锐钛矿相 TiO_2 的分态密度图(PDOS)。本文作者曾经对 S 掺杂 TiO_2 电子结构进行过计算[14]，但是由于本研究中掺杂浓度与文献[14]中的不同，因此对 S 掺杂 TiO_2 进行了重新计算。

图 2(a)所示为纯锐钛矿相 TiO_2 沿布里渊区高对称方向的能带结构，费米能级取能量为 0，模拟计算得到的 TiO_2 禁带宽度 E_g=2.127 eV，低于实验值 3.23 eV。这是由于在局域密度泛函理论中，求解 Kohn-Sham 方程未考虑体系的激发态，导带的能级位置偏低，而价带及以下的能级与实验一致，因此，基本带隙宽度比实验值小，这在文献[15−16]中均有具体讨论。但是，作为一种有效的近似方法，计算结果的相对值是非常准确的，不影响对能带和态密度的分析。

从图 3(a)可以看出，费米能级附近的价带主要由 O 原子的 2p 轨道和 Ti 原子的 3d 轨道电子形成，在价带−3.8 eV 处两个轨道共振杂化构成价带的左侧态密度峰，价带右侧态密度峰主要由 O 原子的 2p 轨道电子形成，价带宽度为 4.86 eV；导带主要由 Ti 原子的 3d 轨道组成，宽度为 1.25 eV。

由图 2(b)发现，掺杂 S 后 TiO_2 禁带宽度变窄，并在禁带中引入杂质能级，跨度为 0.312 eV；由图 3(b)可知，杂质能级主要由 S 原子的 3p 态和 O 原子的 2p 态轨道杂化形成；由图 2(b)看出杂质能级为浅受主能级，因而可以俘获电子，有利于光生电子−空穴对的分离。通过对比图 3(b)中 S 原子的 PDOS 发现，掺杂 S 后 TiO_2 的杂质能级扩展至价带，这主要是掺杂后晶体对称性破坏使得能级进一步分裂造成的；同样，由图 2(a)和(b)可知，掺杂 S 后 TiO_2 费米能级附近导带下移，从态密度看是由于掺杂 S 后导带主要由 Ti 原子的 3d 态、O 原子的 2p 态和 S 原子的 3p 态电子共同构成，价带主要由 O 原子的 2p 态、Ti 原子的 3d 态与 S 原子的 3p 态电子组成，而 S 原子 3p 态和 O 原子的 2p 态，与 Ti 原子的 3d 态电子在导带发生强烈的相互作

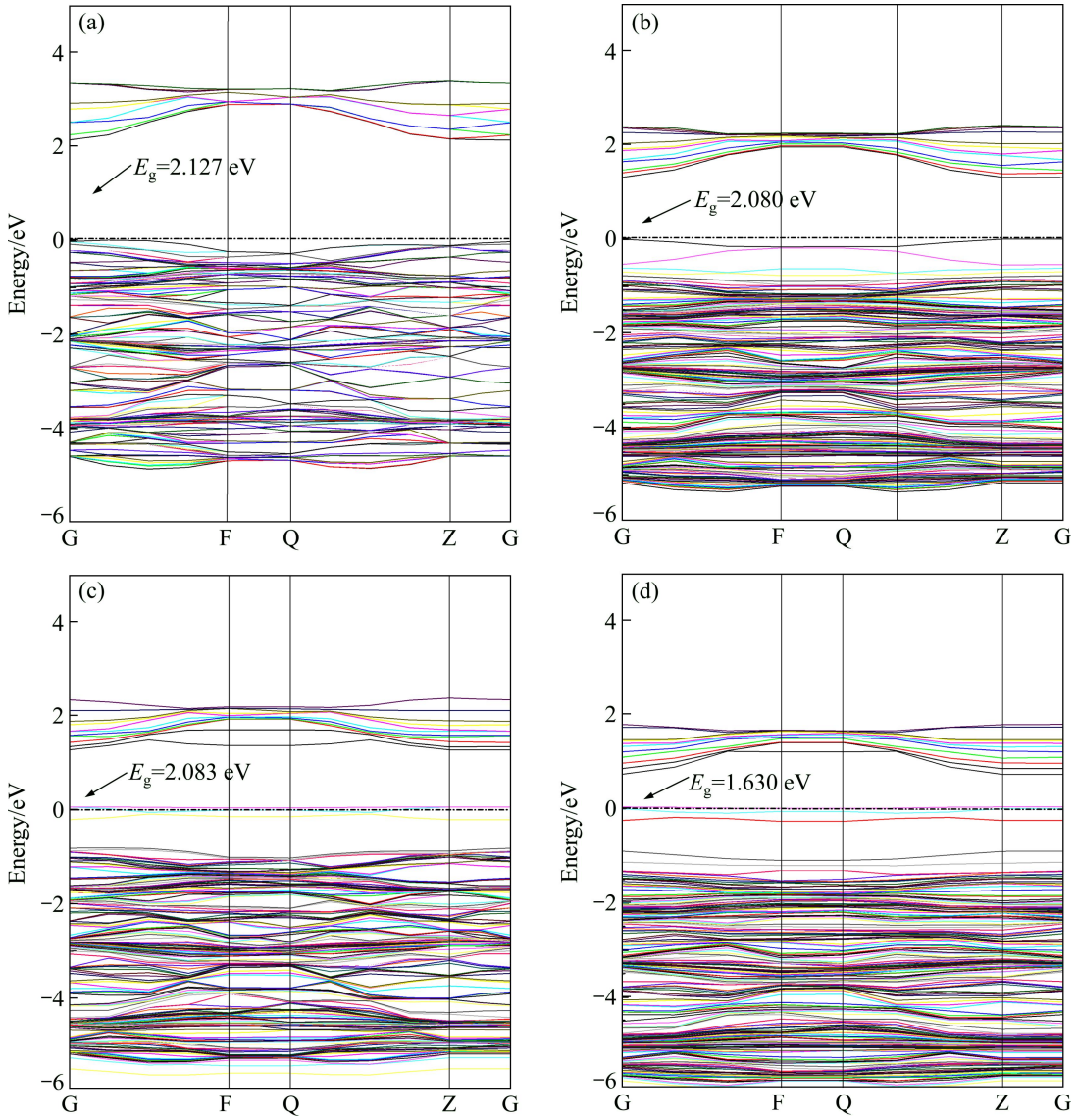

图 2　掺杂前后锐钛矿相 TiO_2 的能带结构图

Fig. 2　Band structures of anatase TiO_2 before and after doping: (a) Pure TiO_2; (b) S-doped TiO_2; (c) Fe-doped TiO_2; (d) Fe-S co-doped TiO_2

用，导致 Ti 原子 3d 轨道上的电子向 S 原子的 3p 轨道、O 原子的 2p 轨道移动，从而使整个导带向费米能级附近移动。禁带宽度的减小和杂质能级的引入将使掺杂 S 后的 TiO_2 出现吸收光谱红移现象，这在后面的光吸收计算中将得到证实。

由图 2(c)看出，掺杂 Fe 后 TiO_2 带隙中央出现了 3 条明显的杂质能级；从图 3(c)看出，杂质能级主要由 Fe 原子的 3d 和 O 原子的 2p 轨道电子贡献，同时价带和导带都有不同程度的下移，导带底下降到 1.276 eV，价带顶下降至−0.807 eV，导致禁带宽度减小。从图 3(c)还可以看出，掺杂 Fe 后 TiO_2 的导带主要由 Fe 原子和 Ti 原子的 3d 轨道和 O 原子的 2p 轨道组成，Fe 原子的 3d 态和 O 原子的 2p 态与 Ti 原子的 3d 态在导带区发生强烈的相互关联作用，产生共振杂化，导致 Ti 原子 3d 轨道上的电子向 Fe 原子的 3d 和 O 原子 2p 轨道移动，致使整个导带向费米能级移动，使导带下移。Fe 3d 轨道的引入使禁带宽度减小和出现杂质能级，这些都使吸收光谱出现红移。

由图 2(d)看出，Fe-S 共掺杂后 TiO_2 的能带结构图中出现了 3 条杂质能级，且相对于 Fe 和 S 单掺杂 TiO_2 来说，导带和价带都出现了更大幅度的下移(导带下移 1.399 eV，价带下移 0.903 eV)，导致禁带宽度变小，幅度更大(1.63 eV)，这是 Fe-S 共同作用的结果。由图 3(d)看出，共掺杂后杂质能级由 Fe 的 3d 轨道和 S 的

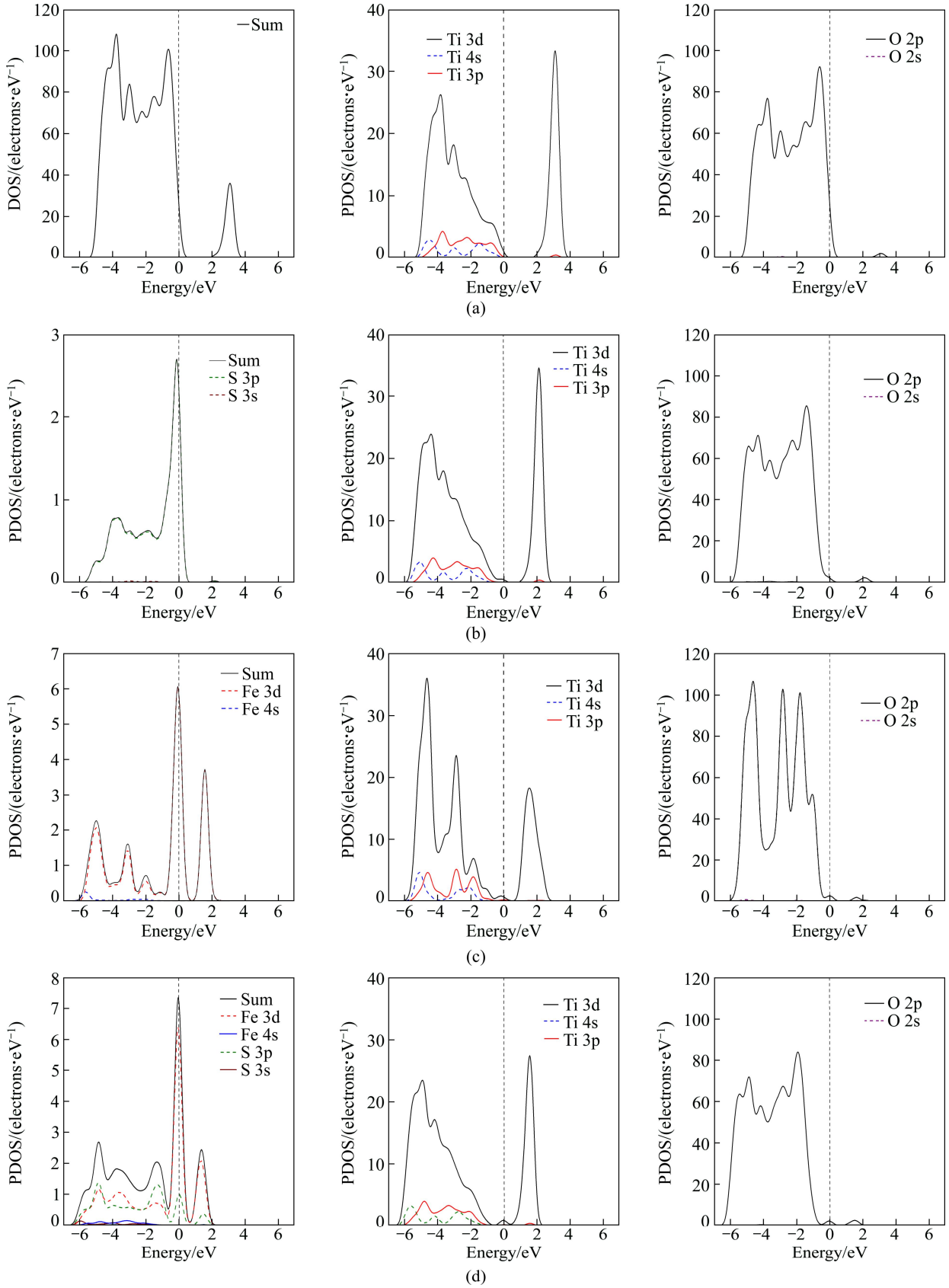

图 3 掺杂前后锐钛矿相 TiO_2 的态密度对比

Fig. 3 Comparison of partial density of states of anatase TiO_2: (a) Pure TiO_2; (b) S-doped TiO_2; (c) Fe-doped TiO_2; (d) Fe-S co-doped TiO_2

3p 轨道与 O 的 2p 轨道电子共同作用形成，杂质能级的态密度峰明显高于 Fe 和 S 单掺杂 TiO_2 的杂质态密度峰。这是因为 S 原子的 3p 轨道电子向 Fe 原子的 3d 轨道转移，使得 Fe 原子的 3d 轨道增强，而 S 原子的 3p 轨道减弱，三者轨道杂化，导致杂质能级跨度相对于 Fe 掺杂有小幅增大，禁带宽度大幅减小，因此，Fe-S 共掺杂 TiO_2 对可见光具有更强的吸收。

2.2.3　光吸收性质分析

为分析掺杂对 TiO_2 光吸收性能的影响，计算纯锐钛矿相 TiO_2、Fe、S 单掺杂及 Fe-S 共掺杂下 TiO_2 的吸收光谱，结果如图 4 所示。对比未掺杂 TiO_2 的吸收光谱发现，不同掺杂均导致 TiO_2 的吸收带边红移，红移幅度最大的是 Fe-S 共掺杂 TiO_2，其次是 Fe 掺杂 TiO_2，最小的为 S 掺杂 TiO_2，这是由于 Fe 原子的 3d 轨道电子、S 原子的 3p 轨道电子与 O 原子的 2p 轨道电子的杂化作用在禁带中引入杂质能级并导致禁带宽度减小。对于掺杂 TiO_2，两方面的原因使光吸收出现在低频段：杂质能级的产生降低了光吸收跃迁过程中所需能量，使具有低能量的光子可以激发价带电子跃迁到杂质能级，然后再从杂质能级跃迁到导带；禁带宽度的减小可导致低能量光子能够激发价带电子直接跃迁至导带。这两方面的综合效应可引起掺杂 TiO_2 光吸收带边的红移。同时，Fe-S 共掺杂 TiO_2 禁带宽度的大幅减小与杂质能级的共同作用，使得 Fe-S 共掺杂 TiO_2 的可见光吸收更明显。

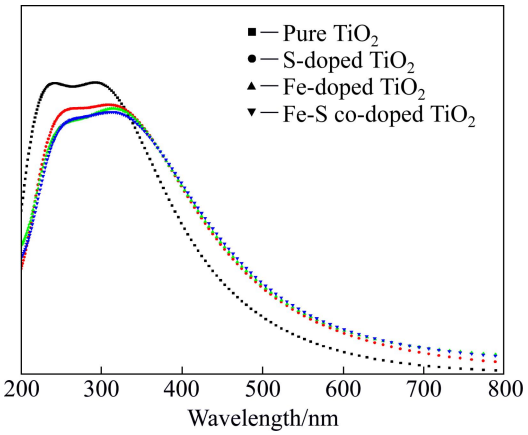

图 4　掺杂前后锐钛矿相 TiO_2 的吸收光谱

Fig. 4　Absorption spectra of anatase TiO_2 before and after doping

3　结论

1) S 和 Fe 单掺杂及 Fe-S 共掺杂后在 TiO_2 禁带中都出现由掺杂原子引起的杂质能级，同时禁带宽度变窄，掺杂后 TiO_2 光吸收边出现红移。

2) 对于 Fe-S 共掺杂，杂质能级由 Fe 和 S 原子共同作用使禁带宽度减小幅度更大，导致 TiO_2 的吸收带边红移更加明显，这与 VICTOR 等[10]的研究结果吻合，从理论上解释了 Fe-S 共掺杂 TiO_2 的光谱吸收强于 Fe 和 S 单掺杂 TiO_2 的光谱吸收的原因。

致谢：本文研究人员均为河北大学刘保亭教授课题组的成员，非常感谢刘保亭教授为本文提供 CASTEP 计算软件并参与计算结果的讨论。

REFERENCES

[1] SUN Qiang, ZHANG Jing, WANG Pei-qing, ZHANG Xun-ni, CUI Yan-zheng, FENG Jiang-wei, ZHU Yue-jin. Sulfur-doped TiO_2 nanocrystalline photoanodes for dye-sensitized solar cells[J]. Journal of Renewable and Sustainable Energy, 2012, 4(2): 023104-9.

[2] 施晶莹, 冷文华, 程小芳, 张　昭, 张鉴清, 曹楚南. 钴氮共掺杂 TiO_2 薄膜的制备及其光电化学性质[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(9): 1536−1542.
SHI Jing-ying, LENG Wen-hua, CHENG Xiao-fang, ZHANG Zhao, ZHANG Jian-qing, CAO Chu-nan. Preparation of cobalt and nitrogen codoped TiO_2 thin films and their photoelctrochemical performance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(9): 1536−1542.

[3] 陈俊涛, 李新军, 杨　莹, 王良炎, 何明光. 稀土元素掺杂对 TiO_2 薄膜光催化性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2003, 21: 67−71.
CHEN Jun-tao, LI Xin-jun, YANG Ying, WANG Liang-yan, HE Ming-guang. Effect of RE doping for photocatalytic properties of TiO_2 thin film[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2003, 21: 67−71.

[4] YOSHITAKA N, TAKESHI M, TAKESHI O, YASUNORI T. Electrical characterization of band gap states in C-doped TiO_2 films[J]. App Phys Lett, 2005, 87: 052111-3.

[5] CRISTIANA D V, GIANFRANCO P, HIROSHI O, AKIHIKO K. Cr/Sb co-doped TiO_2 from first principles calculations[J]. Chemical Physics Letters, 2009, 469: 166−171.

[6] ZHU Jie-fang, CHEN Feng, ZHANG Jin-long, CHEN Huai-jun, ANPO M. Fe^{3+}-TiO_2 photocatalysts prepared by combining sol-gel method with hydrothermal treatment and their characterization[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, 180: 196−204.

[7] UMEBAYASHI T, YAMAKI T, TANAKA S, ASAI K. Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO_2[J]. Chemistry Letters, 2003, 32(4): 330−331.

[8] 许珂敬, 尚超峰, 李 芳. S 掺杂纳米 TiO_2 的可见光响应机制[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(5): 854−889.
XU Ke-jing, SHANG Chao-feng, LI Fang. Mechanism of sulfur-doping on TiO_2 photo-response under visible light[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(5): 854−889.

[9] GAI Yan-qin, LI Jing-bo, LI Shu-shen, XIA Jian-bai, WEI Su-huai. Design of narrow-gap TiO_2: A passivated codoping approach for enhanced photoelectrochemical activity[J]. Physical Review Letters, 2009, 102: 036402-4.

[10] VICTOR M, MMNENDEZ F, DETLEF W, BAHNEMAN N, TERUHIA O. Visible light photocatalytic activities of S-doped TiO_2-Fe^{3+} in aqueous and gas phase[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 103: 99−108.

[11] HAMADANIAN M, REISI V A, BEHPOUR M, SMAEILY A S. Synthesis and characterization of Fe, S-codoped TiO_2 nanoparticles: Application in degradation of organic water pollutants[J]. Desalination, 2011, 281: 319−324.

[12] 彭 峰, 黄 垒, 陈水辉. 非金属掺杂的第二代二氧化钛光催化剂研究进展[J]. 现代化工, 2006, 34(5): 35−37.
PENG Feng, HUANG Lei, CHEN Shui-hui. Research advances in the second generation of visible-light photocatalysts of nonmetal-doped TiO_2[J]. Modern Chemical Industry, 2006, 34(5): 35−37.

[13] 田凤惠. 非金属元素掺杂改性的 TiO_2 基光催化剂的理论研究[D]. 济南: 山东大学, 2006: 44−45.
TIAN Feng-hui. Theory study on non-metallic element doped TiO_2-based photocatalyst[D]. Ji'nan: Shandong University, 2006: 44−45.

[14] 吴国浩, 郑树凯, 刘 磊, 贾长江. W-S 共掺杂锐钛矿相 TiO_2 的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2012, 61: 223101-6.
WU Guo-hao, ZHENG Shu-kai, LIU Lei, JIA Chang-jiang. First-principles study of W-S Co-doped anatase titanium dioxide[J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61: 223101-6.

[15] STAMPFL C, van de WALLE C. G. Density-functional theory Calculations for the III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation[J]. Physical Review, 1999, 59: 5521−5535.

[16] LEE J Y, PARK J, CHO J H. Electronic properties of N- and C-doped TiO_2[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87: 011904-3.

(编辑 陈卫萍)