

Ni 离子掺杂锐钛矿相 TiO₂ 体系的第一性原理研究

于智清^{1,3} 王 逊³ 田 昂^{1,2} 刘艳侠^{4,5} 杨 合^{1,2} 薛向欣^{*,1,2}

(¹ 东北大学冶金学院, 沈阳 110819)

(² 辽宁省冶金资源循环科学重点实验室, 沈阳 110189)

(³ 沈阳建筑大学理学院, 沈阳 110168)

(⁴ 辽宁大学物理学院, 沈阳 110036)

(⁵ 中国科学院金属研究所钛合金研究部, 沈阳 110016)

摘要: 采用自旋密度泛函理论的第一性原理方法并结合晶体配位场理论, 研究了 Ni 离子掺杂锐钛矿相 TiO₂ 体系(Ni_xTi_{1-x}O₂; Ni_xTiO₂)的几何结构、缺陷形成能、电子结构以及磁性特征等问题。结果表明: 实验上发现的有关 Ni 掺杂 TiO₂ 体系的很多矛盾, 如: 晶粒体积的增减、掺杂 Ni 离子的不同价态、吸收光谱带边移动方向和体系磁性特征的差异等问题都可归因于 Ni 离子掺杂类型的不同(Ni_{in}; Ni_{in})。分析表明, 不同的 Ni 离子掺杂类型导致所致 Ni-O 键的键长和电荷布居不同, 从而使 Ni 离子呈现不同的价态, 这也是体系宏观电学和磁学性能差异的根本原因。形成能计算表明, 通过控制 Ni-TiO₂ 晶体生长过程中的氧环境, 可以人为的控制 Ni 离子的掺杂类型。

关键词: 镍掺杂; 第一性原理; 电子结构; 形成能

中图分类号: O614.81*3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)01-0041-08

DOI: 10.11862/CJIC.2017.015

Study on Ni-Doped Anatase by First Principle Method

YU Zhi-Qing^{1,3} WANG Xun³ TIAN Ang^{1,2} LIU Yan-Xia^{4,5} YANG He^{1,2} XUE Xiang-Xin^{*,1,2}

(¹School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(²Key Laboratory of Liaoning province for Recycling Science of Metallurgical Resources, Shenyang 110819, China)

(³School of Science, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

(⁴School of Physics, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

(⁵Titanium Alloys Division, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The geometric structures, formation energies, electronic structures and magnetic properties of Ni-doped anatase, with different concentrations and doping methods, were studied by the first principle method under the framework of the spin density functional theory, combined with the crystal field theory. The results of formation energy calculation show that the oxygen environment, in the process of crystal growth, has an important influence on the structures of Ni-doping. Analysis of the state density and energy level track map showed that the valence states of Ni ion was different in different doping conditions. Impurity energy levels in the bandgap of all kinds of doping system are formed by the hybridization of Ni3d-O2p. When a doping Ni ion substitute lattice Ti, that will make the unit cell volume and the crystal stability decrease, absorption spectrum red shift, the system is paramagnetic. Interstitial Ni doping makes the unit cell volume increase, the absorption spectrum blue shift, and enables the band to move in the direction of low energy. At this time, the carrier occur n type-degeneration, the

收稿日期: 2016-04-01。收修改稿日期: 2016-10-22。

国家自然科学基金(No.U1261120)资助项目。

*通信联系人。E-mail: xuexx@mail.neu.edu.cn

ability, of some Ti ions, of losing electrons declined, resulting in the making of Ti^{3+} ions, the system has magnetism.

Keywords: Ni-doping; the first principles method; electronic structures; formation energy

0 引言

TiO_2 作为一种性能优良的光催化材料,由于具有高经济性、低毒性、良好的生物相容性和耐久性等特点而被广泛关注^[1]。近年来,随着对其研究的深入, TiO_2 材料的应用范围也不断拓展。比如:光防腐领域的研究发现,覆盖在铜、不锈钢等金属表面的 TiO_2 薄膜在发生光电跃迁时,进入 TiO_2 导带的电子会迁移进入金属表面,从而帮助金属抵御海水等物质的腐蚀^[2-4]; 气体探测领域的研究发现, O_2 、 NH_3 、 H_2 、 SO_2 等气体分子很容易吸附在具有较高比表面积 TiO_2 纳米管阵列(TNTA)之上,并改变 TNTA 的导电特性^[5]。所以 TiO_2 气体传感器对此类气体具有较高的探测效率。此外,在新一代阻变式存储器(ReRAM) 材料的研制过程中, TiO_2 也被寄予厚望^[6]。但是,纯 TiO_2 材料在实际应用过程中也有很多问题需要解决。例如:作为光催化和光防腐材料, TiO_2 材料的可见光利用率较低而光生电子-空穴(e^-/h^+)的复合率较高^[7-8]; 作为 ReRAM 材料, TiO_2 内部会随机形成不规则的导体丝,从而改变元件的切换参数^[9]。

研究表明,利用过渡金属离子对 TiO_2 材料进行掺杂改性可以有效提高材料的使用性能。Choi 等报道^[10],利用 Fe^{3+} 、 Mo^{5+} 、 Ru^{3+} 、 Os^{3+} 、 Re^{5+} 、 V^{4+} 、 Rh^{3+} 、 Rh^{3+} 等离子的掺杂都能在 TiO_2 本征禁带之中引入杂质能级从而有利于光生电子的带间跃迁,并抑制 e^-/h^+ 的复合。 TiO_2 基 ReRAM 材料的研究也发现,3d 过渡金属 Cu、Ni、Co、Cr、V 等掺杂可以控制导电丝的形成,从而调节元件内部的导电特性^[9]。理论方面,Zhao 等利用投影缀加波法(projected-augmented wave method,PAW) 的研究表明 V、Cr、Co、Ni、Cu 等元素的掺杂都会在禁带之中引入杂质能级,且掺杂离子价电子数越多,杂质能级出现的位置越深^[9]。柳宗彦等对 3d 过渡金属离子掺杂 TiO_2 的光吸收系数进行了对比,结果表明 Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 等元素的掺杂都可以使的 TiO_2 光吸收带边红移,从而提高可见光利用率^[11]。

在众多的过渡金属离子之中,利用 3d 过渡金属 Ni 对本征 TiO_2 进行掺杂改性,是近年来研究的

热点之一。这主要是由于, Ni^{2+} 和 Ti^{4+} 的离子半径相似^[4], Ni^{2+} 较容易进入 TiO_2 晶格之中而形成稳定的掺杂体系。比如:Yao 等利用等离子体电解氧化法,制备了厚度为 1 μm 的 Ni 掺杂 TiO_2 薄膜,并用其催化分解 $\text{Na}_2\text{S}+\text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液,发现 Ni 掺杂可以使吸收光谱带边明显红移,且 Ni 掺杂量为 2.45%(物质的量分数)时的催化效率最高^[12]。Visinescu 等也用直流磁控溅射法制备了 Ni 掺杂 TiO_2 薄膜,发现 Ni 掺杂使薄膜的丙酮降解能力提升了 60%^[13]。Pol 等发现,Ni 掺杂的 TiO_2 颗粒对人工染料罗丹明 B 的还原能力大幅提高,并且 Ni 掺杂使体系在室温下具有磁性^[14]。Sun 等报道,在 304 不锈钢表面覆盖 Ni 掺杂量为 0.5%(物质的量分数)的 TiO_2 涂层,将使金属的防腐性能得到较大的提升^[4]。

虽然理论上对 Ni 掺杂 TiO_2 也进行了许多研究^[11,15-16],但还不够深入。比如,实验证明,Ni 有两种方式进入 TiO_2 晶格之中^[4]:(i) Ni 替代晶格 Ti 形成的替位掺杂 Ni_{Ti} ;(ii) Ni 离子进入 TiO_2 晶格间隙之中形成的晶隙掺杂 Ni_{in} 。但理论上关于 Ni 晶隙掺杂的计算还未见报道。实验上关于掺杂 Ni 离子的价态问题也有很多矛盾,多数报道认为掺杂 Ni 为稳定性最高的 Ni^{2+} ,但这无法解释掺杂体系的磁性^[17-19]。此外,掺杂导致的晶胞体积变化等问题也有很多争议^[12]。这都需要更加深入的理论计算和分析。为了解决上述问题,本文运用第一性原理方法,系统的分析了掺杂量、掺杂方式、晶体场构型等对 Ni 掺杂 TiO_2 材料的影响,这将对实验研究提供有益的参考。

1 计算方法

本文计算采用基于自旋密度泛函理论(DFT)框架下的平面波超软赝势法。用广义梯度近似加排斥能修正(generalized gradient approximation+Hubbard U ,GGA+ U)的 PBE 方法处理电子间交换关联能。采取+ U 计算是对传统 DFT 计算结果的修正,不同文献对 U 值的确定方法也不尽相同,合理的 Hubbard U 值不仅能改进体系禁带宽度的计算,更重要的是能够得到合理的体系电子结构^[20],本文计算采用近

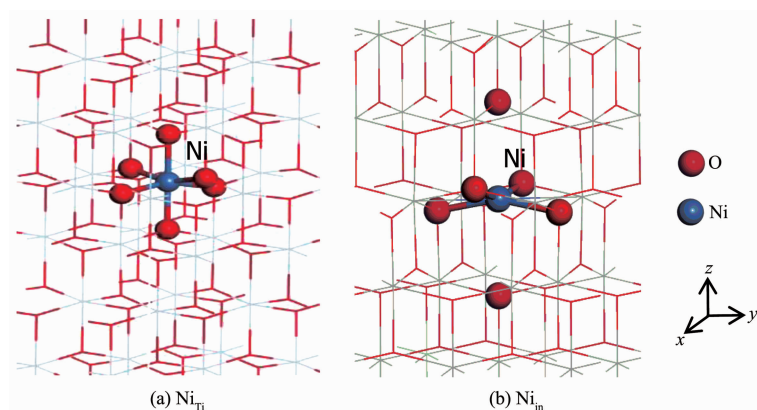
图 1 Ni_{Ti} 和 Ni_{in} 掺杂体系

Fig.1 Structure of the Ni doping anatase

期文献的建议值($U_{\text{Ti}}=4$ eV, $U_{\text{Ni}}=3.5$ eV)^[21-22],所采用文献计算方法与本文相似,且都取得了良好的计算效果。由于实验发现锐钛矿相 TiO₂ 具有更好的光催化和光防腐性能^[23],本文也以此为研究对象。锐钛矿相 TiO₂ 属于四方晶体结构,空间群为 $I4_1/amd$,每个晶胞包含 12 个原子。为计算不同 Ni 掺杂浓度对晶体结构、电子结构等性能的影响,分别构建了 $2\times 2\times 1$ 和 $2\times 2\times 2$ 超晶胞。Ni 物质的量分数掺杂量为 Ni_{in}: 1.03%、2.04% 和 Ni_{Ti}: 1.04%、2.08%,符合实验的实现范围,并可避免 Ni 团簇等因素的影响^[14,17]。如图 1 (a)、(b),用 1 个 Ni 替换 TiO₂ 超晶胞中的 1 个晶格 Ti 来模拟替位掺杂 Ni_{Ti};模拟晶隙掺杂 Ni_{in} 时,为减小晶格畸变并获得最稳定的掺杂结构^[7,24],把 1 个 Ni 原子置于 TiO₂ 超晶胞 z 方向中心对称轴上的晶格空隙位置(分数坐标: $2\times 2\times 1$ 超晶胞(0.5 x , 0.5 y , 0.5 z); $2\times 2\times 2$ 超晶胞(0.5 x , 0.5 y , 0.25 z))。为保证理论计算精

度和不同体系的能量可比性,所有体系的倒空间抽样间隔都设为 0.3 nm^{-1} , k 网格分别为 $4\times 4\times 4$ ($2\times 2\times 1$ 超胞)、 $4\times 4\times 4$ ($2\times 2\times 2$ 超胞)^[24]。平面波截断能量设为 400 eV。自洽场收敛标准设置为 5×10^{-7} eV/atom。全部计算在 CASTEP 程序包中进行。

2 结果与讨论

2.1 几何结构分析

锐钛矿相 TiO₂ 中每个 Ti 离子被最近邻的 6 个 O 离子包围,形成 TiO₆ 八面体结构,晶体中有 2 种 Ti-O 键长 d_{eq} 和 d_{ap} 。计算所得晶格参数与实验值^[25]最大偏差小于 3%,说明了计算方法的合理性。计算所得键长、折合每 TiO₂ 体积、键布居值等结果列于表 1。

分析表 1 数据发现, Ni 替代晶格 Ti 离子形成替位掺杂 Ni_{Ti} 时; Ni 与 6 个最近邻的 O 形成 Ni-O

表 1 几何优化后的键长、折合 TiO₂ 体积和键布居值

Table 1 Optimized structural parameters and bond population values of doped system

		a / nm	c / nm	V / nm^3	$d(\text{Ti-O}) / \text{nm}$	$d(\text{Ni-O}) / \text{nm}$	Bond population
TiO ₂	Experiment ^[20]	0.378 5	0.951 4	0.034 1	0.193 4 _{eq}		
					0.197 8 _{ap}		
	This work	0.380 0	0.970 4	0.035 0	0.194 6 _{eq}		0.71
					0.200 4 _{ap}		0.29
Ni _{Ti}	1.04%	0.380 4	0.965 4	0.034 9	0.189 0 _{eq}		0.29
					0.192 4 _{ap}		0.23
	2.08%	0.380 4	0.961 5	0.034 8	0.189 4 _{eq}		0.29
					0.192 3 _{ap}		0.23
Ni _{in}	1.03%	0.381 7	0.967 7	0.035 2	0.199 2 _{eq}		0.20
					0.288 7 _{ap}		-0.02
	2.04%	0.382 3	0.971 1	0.035 5	0.200 6 _{eq}		0.19
					0.289 0 _{ap}		-0.01

键;Ni-O 键长小于被取代的 Ti-O 键,说明掺杂发生时,NiO₆八面体中的配位 O 原子向中心 Ni 靠近,这会导致 Ni3d 轨道受到晶体场排斥作用更强。所以此时 Ni3d 轨道分裂能会大于 Ti。此时的 Ni-O 键平均布居值小于被取代的 Ti-O 键(Ni-O:0.27,Ti-O:0.57),说明成键共价性减弱,这会导致晶体稳定性降低。需要注意的是,Ni²⁺离子的半径(0.069 nm)大于被取代的 Ti⁴⁺离子半径(0.060 5 nm^[4]),而 Ni-O 键长度却小于被取代的 Ti-O 键,而且 Ni-O 键共价性更低;另外,掺杂形成的 Ni-O 键长度也比 NiO 晶体中的 Ni-O(0.209 4 nm)键小很多。这说明掺杂 Ni 离子应以高价态 Ni^{x+}(x>2)形式存在,具体的价态情况将在下面的电子结构计算中分析。数据也表明,替位掺杂浓度越高,折合晶胞体积越小。此时晶粒体积减小、比表面积增加、量子效应增强。这有利于提高粒子的活性^[7]。

当 Ni 进入 TiO₂ 的晶格间隙形成晶隙掺杂 Ni_{in} 时,Ni 处于被拉长的 NiO₆ 八面体中心,Ni 与八面体 xy 平面的 4 个 O 原子距离较近,但与 z 方向的 O 原子距离过远。配位 O 原子受周围的 3 个成键 Ti 原子的束缚,没有明显的向掺杂 Ni 离子靠近。此时的 Ni-O 键长度都大于 Ti-O 键,Ni-O 布居值也明显小于的 Ti-O 布居值,说明成键强度和共价性都较弱。尤其是在 z 方向,Ni-O_{ap} 键长 (0.288 7 nm,0.289 0 nm)已经远大于正常的 Ti-O_{ap} 键长(0.200 4 nm),Ni-O_{ap} 键布居值也变为绝对值很小的负值,说明形成微弱的反键。由于 Ni_{in} 的过程中会向体系引入过剩的电子,晶体库伦排斥作用增强,晶胞体积增加,这也会降低晶体的稳定性。需要说明的是,晶隙掺杂时的 NiO₆ 八面体形状和 Ni-O 键成键类型相对于纯 TiO₂ 都发生了较大变化,很难通过对比两者的键长、键布居等方式来确定此时 Ni 离子的价态。我们会在下文中,通过对电子轨道图像的分析来确定晶隙掺杂时 Ni 离子的价态问题。

分析数据还可以发现,相同掺杂方式的键长和键布居值随浓度变化不大,这说明在此浓度范围内的 Ni 掺杂对晶格的影响都较局域,掺杂的 Ni 原子

之间不会产生明显的相互作用。

2.2 形成能分析

为了比较不同掺杂体系的稳定性,对体系的形成能进行了计算,所得形成能列于表 2。形成能计算公式为^[24]:

$$E_{\text{form}}=E_{\text{doped}}-E_{\text{pure}}-\mu_{\text{Ni}}+\mu_{\text{Ti}} \quad (1)$$

式中 E_{form} 为掺杂体系形成能, E_{dope} 、 E_{pure} 分别为 Ni 掺杂和纯 TiO₂ 的总能量。 μ_{Ni} 、 μ_{Ti} 分别为 Ni 和 Ti 的化学势。化学势的具体数值和体系的生长环境有关。在贫氧环境下(O-poor),通过计算对应的金属块体能量得到 μ_{Ni} 、 μ_{Ti} 。富氧情况下(O-rich),通过式(2)、(3)得到 μ_{Ni} 、 μ_{Ti} 。式中 μ_0 为氧气中氧原子的化学势 $\mu_0=1/2\mu(\text{O}_2)$

$$2\mu_0+\mu_{\text{Ti}}=\mu(\text{TiO}_2) \quad (2)$$

$$\mu_0+\mu_{\text{Ti}}=\mu(\text{NiO}) \quad (3)$$

从表 2 中数据看出: 贫氧环境下,Ni 更倾向于进入 TiO₂ 的晶格间隙之中,而形成 Ni_{in} 掺杂;而富氧环境有利于 Ni 替 Ti 位掺杂 Ni_{Ti} 的形成。另外,Ni_{Ti} 的形成能受氧环境的影响很大,尤其是在富氧环境下,Ni_{Ti} 拥有最低的形成能 (-0.716 2 eV,-0.712 7 eV),说明此时 Ni_{Ti} 很容易形成,并且稳定性很高^[24-25]。在不同氧环境下,两种掺杂方式的形成能都随掺杂浓度的升高而增加,但是变化幅度不大。形成能的计算结果说明,通过控制体系形成过程中的氧环境,可以对掺杂方式加以影响,这对于实验过程中的优化是有利的。

2.3 电子结构分析

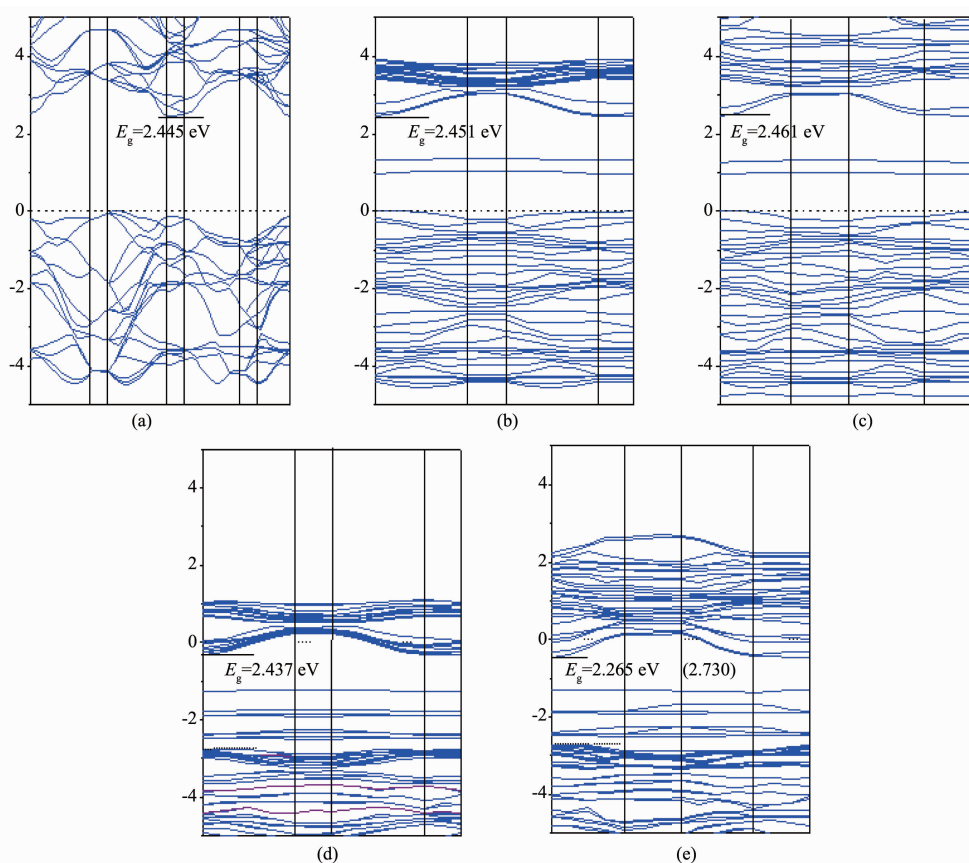
2.3.1 能带分析

为讨论 Ni 掺杂对体系光学性能的影响,对不同掺杂体系的能带结构进行了计算。计算结果表明,如图 2(a):作为典型的半导体材料,本征 TiO₂ 的费米能级位于价带顶端。计算所得的禁带宽度为 2.445 eV。Ni 替位掺杂 Ni_{Ti} 时,如图 2(b)(c):费米能级同样位于价带顶部,其禁带宽度 E_g 略大于本征 TiO₂,且 E_g 随掺杂浓度的升高而略有增大。由 Ni3d-O2p 轨道杂化形成的两条杂质能级位于距离价带顶 0.94~1.37 eV 的禁带之中。这一方面说明 Ni3d

表 2 掺杂体系形成能

Table 2 Formation energies of the doped system

	Ni _{Ti}		Ni _{in}	
	1.04%	2.08%	1.03%	2.04%
O-poor E_{form} / eV	8.271 3	8.274 8	2.036 2	2.063 1
O-rich E_{form} / eV	0.716 2	0.712 7	3.603 7	3.630 6



(a) TiO_2 ; (b) Ni_{Ti} 1.04%; (c) Ni_{Ti} 2.08%; (d) Ni_{Ti} 1.03%; (e) Ni_{Ti} 2.04%; Position of the Fermi energy level is showed by dot lines, E_g is the distance from the top of the valence band to the conduction band bottom, numerical values in brackets show the distance from the top of the valence band to the Fermi level

图 2 纯 TiO_2 和 Ni 掺杂体系能带结构图

Fig.2 Band structure of TiO_2 and Ni doping system

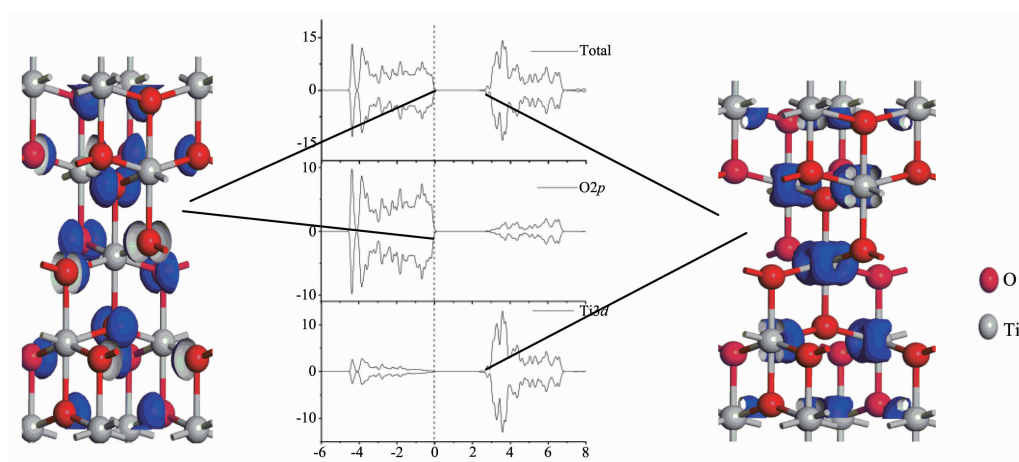
轨道的能量低于 $\text{Ti}3d$ 轨道;另一方面也说明, Ni 掺杂对晶格的扰动使配位 O 原子发生了能级分裂。杂质的能级位置离价带顶和导带底都较远且位于费米能级之上, 价带电子和已经到达导带的电子都会优先激发或回落到杂质能级之上, 这虽然有利于吸收光谱的红移, 但也很容易成为光生电子-空穴的复合中心^[9]。

Ni 晶隙掺杂时, 如图 2(d)(e), 其禁带宽度相对本征 TiO_2 减小。 Ni_{im} 带来的多余电子推动费米能级升高并穿过导带、载流子发生 n 型简并, 体系呈现明显的金属性。杂质能级位于价带顶 0.26~1.43 eV 的能量区间内且条数较多。虽然在禁带中出现杂质能级, 但是由于其都位于费米能级之下, 根据能带填充机理, 这时电子从价带顶到最低非占据态(费米能级)的跃迁才是主要的^[7], 完成跃迁所需要吸收的光子能量会更大。所以, Ni_{im} 情况下, 吸收带边实际会发生蓝移。 Ni_{im} 情况下的部分电子进入位于导带的空

$\text{Ti}3d$ 能级, 导致 Ti^{3+} 离子产生, 过程可表示为 $\text{Ti}^{4+} + e^- = \text{Ti}^{3+}$ 。实验和理论计算都证明, Ti^{3+} 可以成为高效的光生电子-空穴分离中心和吸附物活化中心, 并且电子在导带 $\text{Ti}3d$ 态的有效质量相对较小^[26-27], 这都将对晶体催化性能和电化学性能的提高有重要影响。在晶格间隙掺杂 Ni 时, 导带和价带都明显向低能方向移动。研究表明, 价带电位的降低有利于光生空穴的氧化性; 而导带电位的升高有利于光生电子的还原能力。导带的向下移动将严重限制材料的部分应用^[9]。比如, 在光防腐应用中, 为了使进入导带的光生电子能够顺利流入被保护的阴极金属, 导带电子的电位(E / V vs NHE)必须高于金属^[4]。

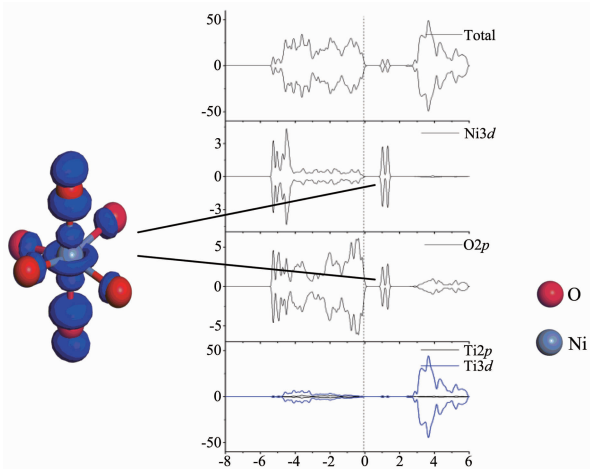
2.3.2 态密度和轨道分析

在几何结构分析和能带分析的基础上, 为了更加清晰的表明掺杂离子的价态、成键和体系的磁性情况, 进行了态密度和能级轨道的研究。为便于进行比较, 并使轨道图像具有较高的辨识度, 所绘轨

图 3 本征 TiO_2 态密度和部分能级轨道图Fig.3 Density of States and the partial level track diagram of TiO_2

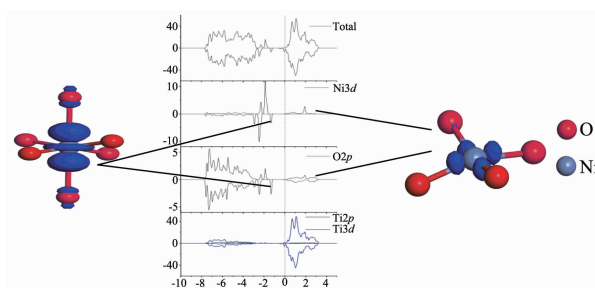
道均为 20 nm^{-3} 等值面。图 3 分别为纯 TiO_2 态密度、价带顶能级 ($-0.748 \sim 0 \text{ eV}$) 和导带底能级 ($2.445 \sim 3.388 \text{ eV}$) 的轨道图像。可以发现,纯 TiO_2 的价带主要由 $\text{O}2p$ 轨道构成,而导带主要由 $\text{Ti}3d$ 轨道构成;价带顶能级轨道只局域于 O 离子周围且和 Ni-O 键垂直。导带底能级轨道同样只局域于 Ti 离子周围,且指向 NiO_6 八面体 xy 平面的 O 原子间隙方向。Asahi 等认为, TiO_2 价带顶和导带底应该分别由非键态的 $\text{O}2p_\pi$ 和 $\text{Ti}3d_{xy}$ 轨道构成^[29]。本文的态密度和轨道分布图像都很好的符合了上述的观点。

由于在几何结构分析中发现,不同掺杂浓度不会使成键和配位场的分布有较大的改变,所以浓度的改变不会影响 Ni 离子的价态。本文以高浓度掺杂情况下($\text{Ni}_{\text{in}}:2.04\%$ 和 $\text{Ni}_{\text{Tl}}:2.08\%$)的态密度和轨道能级图像作为研究对象。从图 4 可以清楚的发现替

图 4 Ni_{Tl} 掺杂态密度和部分能级轨道图Fig.4 Density of States and the partial level track diagram of Ni_{Tl} -doping anatase

位掺杂 Ni 离子的 $3d$ 轨道分裂情况。相对于 TiO_6 八面体,由于配位氧原子向中心 Ni 弛豫,加强的晶体场使 $\text{Ni}3d$ 的 e_g 和 t_{2g} 两组能级分裂更大,其中 e_g 为空轨道, t_{2g} 为完全占据轨道。在禁带中,距离价带顶 ($0.94 \sim 1.37 \text{ eV}$) 的能量范围内出现由 $\text{Ni}e_g$ 轨道和 $\text{O}2p$ 轨道杂化产生的反键态杂质能级。 $\text{Ni}t_{2g}$ 和 $\text{O}2p$ 轨道在价带内部也形成较强的态密度峰共振,说明 Ni-O 在此能量范围成键。此时 Ni 离子为 Ni^{4+} 电子态为 $d^6(t_{2g}^3 \uparrow, t_{2g}^3 \downarrow)$ 。这和几何分析中对 Ni 离子价位的判断一致。由于替位掺杂 Ni 离子与 Ti 有相同的价态,体系不需要进行电子代偿,Ni 周围原子没有发生极化。此时总态密度和各原子的分波态密度图上下对称,电子自旋净磁矩 ($2 \times \text{Integrated Spin Density} = 0.215 \ 960E-06$) 和电子自旋密度的模 ($2 \times \text{Integrated } |\text{Spin Density}| = 0.237 \ 192E-03$) 都近似为零,表明体系为顺磁性^[28]。

Ni 形成替位掺杂时, $\text{Ni}3d$ 能级的多数态密度峰在费米能级之下同 $\text{O}2p$ 能级共振成键,并形成多个局域性较强的共价性杂质能级。这些杂质能级应

图 5 Ni_{in} 掺杂态密度和部分能级轨道图Fig.5 Density of States and the partial level track diagram of Ni_{in} -doping anatase

归因于 Ni 和 O 的成键电子。分析图发现, Ni3d 能级在费米能级之上(1.9 eV)出现了一个较弱的空态密度峰。根据轨道能级图像, 此轨道主要局域于 Ni 离子附近并指向 NiO₆ 八面体 xy 平面的 4 个 O 原子, 具有明显的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道特征。同样, 通过分析杂质能级高能部分的轨道图像, 发现此能级轨道为 d_{z^2} 。计算结果和晶体场理论都表明, 此时能量高的 3d $d_{x^2-y^2}$ 为空轨道, 低能量的 $d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ 全部为占据态。分析图可知, 此时的 Ni 离子为 Ni³⁺, 电子态为 d^7 ($d_{z^2}, d_{xy} \uparrow \downarrow, d_{xz} \uparrow \downarrow, d_{yz} \uparrow \downarrow$)。精细分析发现, 费米能级处的自旋向上和向下态密度图并不对称, 说明晶隙掺杂的 Ni 离子在体系中引入的多余电子, 扭曲了晶格的磁场分布, 使 Ni 离子周围的 O 和 Ti 都发生了自旋分裂。体系具有磁性。此时的电子自旋净磁矩 ($2 \times \text{Integrated Spin Density} = 1.79596$) 小于电子自旋密度的模 ($2 \times \text{Integrated Spin Density} = 2.66133$), 说明体系具有亚铁磁性。Chen 等通过研究 Ni 和氧空位的关系发现, Ni³⁺ 中的未成对电子是体系具有磁性的来源, 只有体系存在 Ni³⁺ 才会具有磁性^[16]。Cho 等在实验中也得到了相同的结论^[17]。本文的计算结果与上述观点符合。Ni 原子、Ni³⁺ 和 Ni⁴⁺ 的 3d、4s 轨道电子分布可表示为图 6。

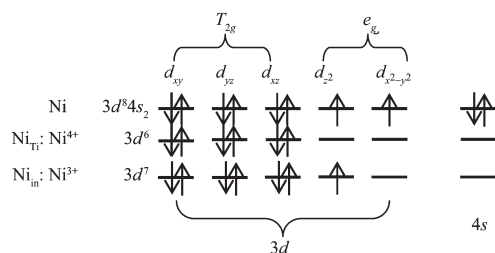


图6 Ni 原子、Ni³⁺ 和 Ni⁴⁺ 的 3d、4s 轨道电子分布

Fig.6 Distribution map of 3d, 4s orbital electron of Ni, Ni³⁺ and Ni⁴⁺

3 结 论

本文通过第一性原理方法配合晶体场理论, 对不同浓度 Ni_{Ti} (1.04%、2.08%) 和 Ni_{in} (1.03%、2.04%) 掺杂锐钛矿 TiO₂ 的几何结构和电子结构进行了研究。计算结果表明:

(1) 不同掺杂方式的 Ni 离子价态不同, 分别为 Ni⁴⁺ 电子态 $d^6(t_{2g}^3 \uparrow, t_{2g}^3 \downarrow; \text{Ni}_{Ti})$ 和 Ni³⁺ 电子态 $d^7(d_{z^2} \uparrow, d_{xy} \uparrow \downarrow, d_{xz} \uparrow \downarrow, d_{yz} \uparrow \downarrow; \text{Ni}_{in})$ 。Ni_{Ti} 时, 体系具有顺磁性; 而在 Ni_{in} 情况下, 体系在 Ni³⁺ d 轨道未成对电子作用下具有亚铁磁性。

(2) 富氧环境下, Ni 更倾向于进入 TiO₂ 的晶格间隙之中; 而贫氧环境有利于 Ni 替位掺杂 Ni_{Ti} 的形成。另外, Ni_{Ti} 的形成能受氧环境的影响很大, 尤其是在富氧环境下, Ni_{Ti} 拥有最低的形成能 (-0.716 2 eV, -0.712 7 eV), 说明此时 Ni_{Ti} 很容易形成, 并且稳定性很高。

(3) Ni_{Ti} 掺杂时, Ni-O 键长小于被取代的 Ti-O 键。此时的 Ni-O 键平均布居值小于被取代的 Ti-O 键, 说明成键共价性减弱, 这会导致晶体稳定性降低。且掺杂浓度越高, 折合晶胞体积越小。Ni_{in} 的过程中会向体系引入过剩的电子, 晶体库伦排斥作用增强, 晶胞体积增加, 这也会降低晶体的稳定性。

(4) Ni_{Ti} 使带隙增加, 而 Ni_{in} 使带隙减小。其改变幅度都随浓度增加而增大。两种掺杂方式的杂质能级都由 Ni3d-O2p 轨道杂化形成。Ni_{Ti} 虽然有利于吸收光谱的红移, 但也很容易成为光生电子-空穴的复合中心。Ni_{in} 掺杂则会导致吸收光谱蓝移, 并使导带和价带都明显向低能方向移动。

参考文献:

- [1] Gombac V, Rogatis L D, Gasparotto A, et al. *Chem. Phys.*, **2007**, **339**:111-123
- [2] Yuan J, Fujisawa R, Tsujikawa S. *Zairyo-to-kankyo*, **1994**, **43**: 433-440
- [3] Shen G X, Chen Y C, Lin L, et al. *Electrochim. Acta*, **2005**, **50**:5083-5089
- [4] Sun M M, Chen Z Y, Yu J Q. *Electrochim. Acta*, **2013**, **109**:13-19
- [5] Zhang X X, Chen Q C, Tang J, et al. *Sci. Rep.*, **2014**, **4**:560-560
- [6] Yu S M, Guan X M, Wong H S P. *IEEE Trans. Electron Devices*, **2012**, **59**:1183-1188
- [7] Yang K S, Dai Y, Huang B B. *Phys. Rev. B*, **2007**, **76**:195201 (6pages)
- [8] Geng H, Yin S W, Yang X, et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2006**, **18**:87-96
- [9] Zhao L, Park S G, Magyari-kope B, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2013**, **102**:083506(1-4)
- [10] Choi W Y, Termin A, Hoffmann M R. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**:13669-13679
- [11] ZHAO Zong-Yan(赵宗彦), LIU Qing-Ju(柳清菊), ZHANG Jin(张瑾), et al. *Acta Phys. Sin.*(物理学报), **2007**, **56**(11): 6592-6599
- [12] Yao Z P, Jia F Z, Tian S J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*,

- 2010,2**:2617-2622
- [13]Visinescu C M, Sanjines R, lévy F, et al. *Appl. Catal. B*, **2005,60**:155-162
- [14]Pol R, Guerrero M, Garcia-Lecina E, et al. *Appl. Catal. B*, **2016,181**:270-278
- [15]ZHANG Xiao-Chao(张小超), ZHAO Li-Jun(赵丽军), FAN Cai-Mei(樊彩梅), et al. *Acta Phys. Sin.*(物理学报), **2012, 61**:077101(1-9)
- [16]Chen J, Lu G H, Cao H H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2008,93**: 172504(1-3)
- [17]Cho J H, Hwang T J, Joh Y G, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2006, 88**:092505(1-3)
- [18]KneiB M, Jenderka M, Brachwitz K, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2014,105**:062103(1-5)
- [19]Niishiro R, Kato H, Kudo A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005,7**:2241-2245
- [20]Aryasetiawan F, Karlsson K, Jepsen O, et al. *Phys. Rev. B*, **2006,74**:5106
- [21]RuizPreciado M A, Kassiba A, Morales-Acevedo A, et al. *RSC Adv.*, **2015,5**:17396-17404
- [22]Yang J, Lv C Q, Guo Y, et al. *J. Chem. Phys.*, **2012,136**: 104107(1-14)
- [23]Luttrell T, Halpegamage S, Tao J G, et al. *Sci. Rep.*, **2014, 4**:447-467
- [24]Yu J G, Zhou P, Li Q. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013,15**: 12040-12047
- [25]Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. *J. Phys: Condens. Matter.*, **2002,14**:2717-2744
- [26]Fan Z, Wang L, Wu T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010,132**: 11856-11857
- [27]Cheng H Z, Selloni A. *J. Chem. Phys.*, **2009,131**:9249-9260
- [28]WANG Hong-Ming(王宏明), ZHENG Rui(郑瑞), LI Gui-Rong(李桂荣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015,31**(11):2143-2151
- [29]Asahi R, Taga Y, Mannstadt W, et al. *Phys. Rev. B*, **2000, 61**:7459-7465