

# 氧缺陷型金红石相 $\text{TiO}_{2-x}$ ( $x=0\sim 0.5$ ) 光电性能 理论研究

卫诗倩<sup>1</sup>, 王芳<sup>1</sup>, 曾凯悦<sup>1</sup>, 周莹<sup>1,2</sup>

(1. 西南石油大学, 四川 成都 610500)

(2. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610500)

**摘要:** 采用密度泛函理论方法, 研究氧缺陷型金红石相  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $x=0\sim 0.5$ ) 光催化剂晶体结构、能带结构以及光电行为。计算结果表明, 金红石相  $\text{TiO}_2$  引入氧缺陷后, 在带隙中间形成不同程度的缺陷能级, 由 Ti 3d 和 O 2p 组成, 大大降低了电子从价带跃迁到导带所需要的能量, 使  $\text{TiO}_{2-x}$  的吸收边红移, 增强了可见光响应, 有利于提高可见光催化活性。随着氧缺陷浓度  $\theta$  由 1.39% 升高到 25%,  $\text{TiO}_{2-x}$  的带隙先减小后增大, 当  $\theta=6.25\%$  时, 禁带宽度减小至 1.46 eV。综合紫外-可见吸收光谱结果, 6.25% 为最佳氧缺陷浓度, 电子在晶体中迁移率大, 对可见光的吸收强度大, 有利于提高  $\text{TiO}_2$  的光催化性能。

**关键词:**  $\text{TiO}_2$  光催化剂; 氧缺陷; 光电性质; 密度泛函理论

中图分类号: O641.12; O643.12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)09-2728-07

$\text{TiO}_2$  作为一种环境友好、价格低廉和化学性质稳定的光催化材料<sup>[1]</sup>, 能够实现太阳能的转换<sup>[2]</sup>, 降解有毒污染物<sup>[3, 4]</sup>, 为解决环境污染与能源危机提供有效途径, 受到国内外研究机构高度关注<sup>[5, 6]</sup>。金红石相  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度为 3.0 eV<sup>[7]</sup>, 仅在紫外光照射条件下具备催化活性<sup>[8]</sup>, 而紫外光在太阳光中所占的比例约为 5%<sup>[9]</sup>, 这严重限制了  $\text{TiO}_2$  对太阳光的利用率, 阻碍了  $\text{TiO}_2$  在光催化产业的广泛应用。因此, 减小  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度, 拓展  $\text{TiO}_2$  吸收光谱的范围, 实现可见光的吸收, 成为解决这一问题的有效途径。研究证明<sup>[10]</sup>, 掺杂非金属元素 (如 N、C、B、S、Si、P 和 Cl) 可以帮助  $\text{TiO}_2$  实现对可见光的吸收。另外, 在  $\text{TiO}_2$  中引入碱土金属或者过渡金属也可以使  $\text{TiO}_2$  的吸光范围扩展到可见光区。然而, 杂原子掺杂致使带隙间形成的缺陷态被认为是光生电子-空穴的复合中心, 并且外来原子的引入会扰乱  $\text{TiO}_2$  的固有结构, 降低材料的稳定性<sup>[11]</sup>。

最近, 通过氢气热处理等方法制备出的有颜色的  $\text{TiO}_2$ , 特别是黑色  $\text{TiO}_2$ , 在可见光区展现出良好的吸光性能<sup>[12-15]</sup>。这些有颜色的  $\text{TiO}_2$  中含有大量的氧缺陷<sup>[8]</sup>。根据 Henrich 等人<sup>[16]</sup>的研究表明, 在  $\text{TiO}_2$  中引入氧缺陷, 带隙中会形成缺陷态, 这与作者之前报道

的金红石相  $\text{TiO}_2$  (110) 表面氧缺陷行为一致<sup>[17]</sup>。Justicia 等人<sup>[11]</sup>采用金属-有机化学气相沉积法 (MOCVD) 制备的  $\text{TiO}_{1.8}$  薄膜具有吸收可见光的性质, 通过模拟计算锐钛矿相  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $x=0\sim 0.0625$ ) 的电子结构, 他们发现随着氧缺陷浓度升高, 缺陷能级逐渐与导带重叠相连, 导致锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的带隙减小, 吸光范围红移, 这与 Zuo 等人<sup>[18]</sup>的计算结果一致。Zhao 等人<sup>[19]</sup>采用溶剂热法, 通过改变 Zn 粉的量, 还原制备出含有不同氧缺陷浓度的  $\text{TiO}_2$  纳米棒, 实验结果显示可见光的吸收强度与  $\text{TiO}_2$  中氧缺陷的浓度有关。理论研究指出, 为了使  $\text{TiO}_2$  在可见光区具备良好的催化活性, 氧缺陷的浓度必须足够高, 才能在导带底形成连续的缺陷能级<sup>[20]</sup>。侯清玉等人<sup>[21]</sup>基于第一性原理方法研究了高氧缺陷浓度对金红石相  $\text{TiO}_2$  导电性能的影响。然而, 目前大多数理论研究中选定的氧缺陷型  $\text{TiO}_{2-x}$  模型较少, 未能系统地揭示氧缺陷随浓度变化对  $\text{TiO}_2$  光电性能的影响。为了有效减小带隙, 实现  $\text{TiO}_2$  对可见光的吸收, 提高其在可见光下的光催化活性, 氧缺陷浓度应该越高越好, 还是应将其浓度控制在一定的范围内, 这需要进一步研究。此外, 实验上难以准确控制氧缺陷浓度大小, 并且制备高氧缺陷浓度的  $\text{TiO}_2$  较为困难。因此, 作者通过第一性原理方法,

收稿日期: 2017-09-17

基金项目: 四川省青年科技创新研究团队 (2016TD0011); 西南石油大学培育项目 (2014PYZ012); 西南石油大学青年教师过学术关资助计划 (201331010043); 四川省大学生创新训练计划 (KSZ15101)

作者简介: 卫诗倩, 女, 1992 年生, 博士, 西南石油大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610500, E-mail: weisq\_swpu@163.com

准确控制氧缺陷的浓度变化, 系统计算氧缺陷型  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $x=0\sim 0.5$ ) 的晶体结构、能带结构和光学性质, 发现氧缺陷浓度对  $\text{TiO}_{2-x}$  光电性质的影响规律, 揭示氧缺陷增强  $\text{TiO}_2$  可见光催化活性的作用机制。

## 1 构建模型与计算方法

### 1.1 理论模型

金红石相  $\text{TiO}_2$  的空间群为  $\text{P4}_2/\text{mnm}$ , 属于四方晶系。氧离子  $\text{O}^{2-}$  近似作为六方密堆积结构, 钛离子  $\text{Ti}^{4+}$  填充在由  $\text{O}^{2-}$  构成的八面体空隙中。本实验构建了纯相和含不同氧缺陷浓度的金红石相模型  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $x=0, 0.0278, 0.0625, 0.125, 0.25, 0.5$ )。  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $x=0\sim 0.5$ ) 中氧缺陷浓度  $\theta$  定义为  $x/2 \cdot 100\%$ , 即对应的  $\theta=0\%, 1.39\%, 3.13\%, 6.25\%, 12.5\%, 25\%$ 。

### 1.2 计算方法

基于自旋极化密度泛函理论方法, 采用 CASTEP 模块<sup>[22]</sup>中局域密度近似 (LDA/CA-PZ<sup>[23, 24]</sup>) 和平面波超软赝势 (Ultrasoft)。Ti 和 O 原子的价电子结构分别为  $3d^2 4s^2$  和  $2s^2 2p^4$ 。由于密度泛函方法低估了轨道库仑力排斥作用, 导致禁带宽度偏低, 因此采用 LDA+ $U$  方法<sup>[25]</sup>对原子轨道进行校正, 即引入 Hubbard 修正项。通过对比能带结构发现 (详见 2.2), Ti 3d 轨道取  $U=8$  eV, 再用剪刀校正方法<sup>[26]</sup>修正禁带宽度到实验值<sup>[7]</sup>, 可以得到可靠的计算结果。平面波函数的截断能设置为 380 eV, 自洽收敛精度为  $5 \times 10^{-7}$  eV/atom, 所有的计算均在倒易空间中进行。单个原子的能量收敛标准为  $5 \times 10^{-6}$  eV/atom, 原子间相互作用力不超过 0.1 eV/nm, 最大应力为 0.02 GPa, 原子位移小于  $5 \times 10^{-5}$  nm。

## 2 计算结果与讨论

### 2.1 晶体结构

在不同的 Ti 3d 轨道  $U$  值下, 如表 1 所示, 晶胞参数  $a=b=0.456\sim 0.460$  nm, 与实验值<sup>[27]</sup>  $a=b=0.460$  nm 相比, 误差均小于 0.87%; 晶胞参数  $c=0.296\sim 0.311$  nm, 与实验值<sup>[27]</sup>  $c=0.296$  nm 相比, 误差均小于 5.07%。这说明  $U$  值变化对晶体结构的影响可忽略不计, LDA+ $U$  能够精确预测金红石相  $\text{TiO}_2$  的晶体结构。

缺陷型  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $x=0\sim 0.5$ ) 模型优化后的晶胞参数如表 2 所示。完整金红石相  $\text{TiO}_2$  的晶胞参数为  $a=b=0.457$  nm,  $c=0.303$  nm, 与文献<sup>[27]</sup>中报道的实验结果很接近。在晶体中引入氧缺陷后, 随着氧缺陷浓度增大,  $\text{TiO}_{2-x}$  的晶胞参数变化越明显。有研究<sup>[28]</sup>表明, 随着氧缺陷浓度增大, 金红石相  $\text{TiO}_2$  的氧缺陷形成能越高, 氧缺陷之间相互作用越强。侯清玉等人<sup>[21]</sup>对此现象作出解释, 金红石相  $\text{TiO}_2$  中形成氧缺陷后, 为了

保持电荷守恒, 会放出 2 个电子, 即  $\text{O}_0^* = 1/2\text{O}_2 + \text{V}_\text{O}^{2+} + 2e^-$ , 氧缺陷浓度越大, 系统放出的电子就越多, 电子之间的相互库伦排斥力越强。作者发现当  $0\% \leq \theta \leq 6.25\%$  时, 随着氧缺陷浓度升高, 晶体的结构变化较小,  $\text{TiO}_{2-x}$  能够维持与完整晶胞相似的结构, 均属于四方晶系; 但当  $12.5\% \leq \theta \leq 25\%$  时, 氧缺陷浓度过高, 相互作用过强, 晶体结构发生变化, 不能维持金红石相  $\text{TiO}_2$  晶形,  $\text{TiO}_{2-x}$  的空间群由  $\text{P4}_2/\text{mnm}$  转变为  $\text{Cm}$ , 这意味着晶体结构由四方晶系转变为单斜晶系。因此, 为保持金红石相  $\text{TiO}_2$  晶形, 氧缺陷浓度应该控制在一定范围内, 即  $\theta \leq 6.25\%$ 。另外, 如表 2 中所示, 随着氧缺陷浓度升高,  $\text{TiO}_{2-x}$  的能量升高, 稳定性下降。

### 2.2 电子结构

由于密度泛函方法对 Ti 3d 轨道库仑力的低估, 采用不同  $U$  值进行校正。如图 1 所示, 随着  $U$  值逐渐增大, 禁带宽度  $E_g$  先由 2.05 eV 增大到 2.66 eV, 随后逐渐减小到 2.01 eV。当  $U=8$  eV 时, 计算得到的禁带宽度  $E_g=2.66$  eV, 最接近实验值<sup>[7]</sup>, 因此在接下来的

表 1 利用不同  $U$  值校正金红石相  $\text{TiO}_2$  Ti 3d 轨道得到的晶胞参数

Table 1 Lattice parameters of rutile  $\text{TiO}_2$  with different  $U$  values for Ti 3d

$U$ values/eV	$a=b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$
Experimental data <sup>[27]</sup>	0.460	0.296
3	0.459	0.296
4	0.456	0.296
5	0.456	0.297
6	0.456	0.299
7	0.456	0.301
8	0.457	0.303
9	0.458	0.305
10	0.459	0.308
11	0.460	0.311

表 2  $\text{TiO}_{2-x}$  的晶胞参数与能量

Table 2 Lattice parameters and energies of  $\text{TiO}_{2-x}$

$\theta/\%$	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$\alpha/(\circ)$	$\beta/(\circ)$	$\gamma/(\circ)$	$E/\text{eV}$
0	0.459 <sup>[27]</sup>	0.459 <sup>[27]</sup>	0.296 <sup>[27]</sup>	90 <sup>[27]</sup>	90 <sup>[27]</sup>	90 <sup>[27]</sup>	
	0.457	0.457	0.303	90	90	90	-4945.09
1.39	0.458	0.458	0.306	90.06	90.06	89.90	-4920.74
3.13	0.459	0.459	0.308	90.07	90.19	90.37	-4890.30
6.25	0.461	0.461	0.309	89.95	89.95	89.13	-4835.56
12.5	0.489	0.479	0.312	90.19	90.65	98.90	-4726.29
25	0.519	0.520	0.325	89.28	90.73	73.15	-4507.63

计算中均取  $U=8$  eV 校正 Ti 3d 轨道, 并在此基础上分别采用以下 2 种方法, 使计算结果达到实验值<sup>[7]</sup>: 第 1 种方法中, 运用剪刀校正方法<sup>[26]</sup>修正禁带宽度到实验值<sup>[7]</sup> (记作  $U_d+S$ ); 第 2 种方法中, 针对 O 2p 轨道也引入 Hubbard 修正项, 通过调试 O 2p 的  $U$  值, 使计算结果与实验值<sup>[7]</sup>更接近 (记作  $U_d+U_p$ )。如图 2 所示, 随着  $U$  值逐渐增大, 计算得到的禁带宽度  $E_g$  逐渐增大。当 O 2p 的  $U=2.4$  eV 时, 计算得到的禁带宽度  $E_g=3.01$  eV, 达到实验值<sup>[7]</sup>, 因此对于  $U_d+U_p$  方法, 分别选取  $U=8.0$  和  $U=2.4$  eV 处理 Ti 3d 和 O 2p 轨道。

为探究氧缺陷浓度对金红石相  $TiO_2$  电子结构的影响, 作者分别用  $U_d+S$  和  $U_d+U_p$  两种方法计算缺陷型  $TiO_{2-x}$  的能带结构。利用  $U_d+S$  方法计算得到的  $TiO_{2-x}(x=0\sim 0.5)$  能带结构如图 3 所示。从图中可以观察到, 随着氧缺陷浓度升高,  $TiO_2$  的能带结构发生明显变化。如图 3a 所示, 纯相  $TiO_2$  的带隙为 3.00 eV。当  $\theta=1.39\%$ , 3.13% 时, 由于氧缺陷的引入, 破坏了完整金红石相  $TiO_2$  的周期性势场, 带隙间形成局域的电子态, 因此电子从价带到导带可以进行分步跃迁, 需要的最高能量分别为 1.97 和 1.94 eV (如图 3b 和 3c), 远小于纯相  $TiO_2$  中电子跃迁所需要的能量, 有利于  $TiO_2$  吸光范围红移。此外, 根据相关文献<sup>[29, 30]</sup>报道, 这些局域的电子态有利于光生电子和空穴的分离, 从而提高  $TiO_2$  的光催化效率。随着氧缺陷浓度的进一步增大,  $\theta=6.25\%$  时, 由于氧缺陷浓度升高, 不同能量的电子态相互重叠形成新的能带, 与导带相连使带隙减小。如图 3d 所示,  $TiO_{1.875}$  无缺陷能级, 带隙大大减小, 为 1.46 eV, 即电子从价带跃迁到导带时所需能量最小。随着氧缺陷浓度增大至 12.5% 和 25% 时,  $TiO_2$  的带隙分别为 2.64 和 2.13 eV, 相较  $TiO_{1.875}$  带隙增大, 这可能是由于金红石相  $TiO_2$  晶体结构变化剧烈导致, 因此  $TiO_2$  的能带结构变化规律出现新的趋势。此时, 价带上的电子跃迁到导带所需要的能量比  $TiO_{1.875}$  高, 不利于吸光范围红移。综上所述可知, 随着氧缺陷浓度升高,  $TiO_2$  的禁带宽度先变小后变大。然而, 与纯相  $TiO_2$  相比较, 氧缺陷的引入均有效减小了  $TiO_2$  的带隙, 从而降低电子从价带跃迁到导带所需的能量, 即氧缺陷的引入, 有利于吸光范围红移, 这一点已在实验中<sup>[18]</sup>得到验证, 但是为了使吸光范围最大化, 氧缺陷浓度不宜过高。因此,  $\theta=6.25\%$  为  $TiO_2$  的最佳氧缺陷浓度, 此时带隙最小, 为 1.46 eV。

利用  $U_d+U_p$  方法计算得到的  $TiO_{2-x}(x=0\sim 0.5)$  能带结构如图 4 所示, 由于对 O 2p 轨道校正,  $TiO_{2-x}$  禁带宽度略小于  $U_d+S$  方法计算值。但随着氧缺陷浓度升

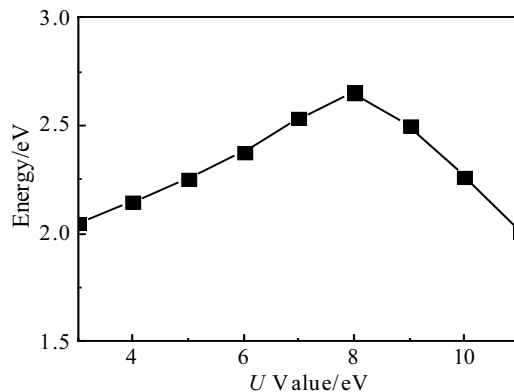


图 1 利用不同  $U$  值校正 Ti 3d 轨道得到的禁带宽度

Fig.1 Band gaps of rutile  $TiO_2$  with different  $U$  values for Ti 3d

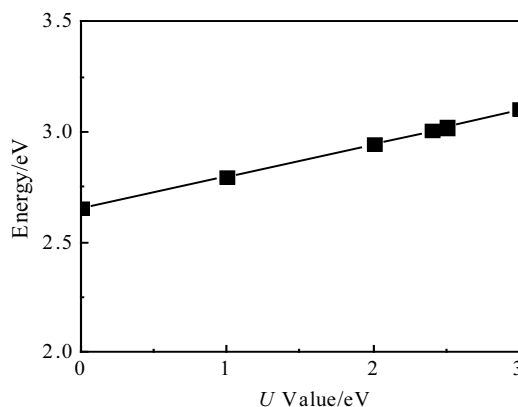


图 2 利用不同  $U$  值校正 O 2p 轨道得到的禁带宽度

Fig.2 Band gaps of rutile  $TiO_2$  with different  $U$  values for O 2p

高, 能带结构的变化趋势与  $U_d+S$  计算得到的结果保持一致, 因此上述结论不受计算方法的影响。考虑到  $U_d+U_p$  方法计算用时较长, 在接下来的计算中采用  $U_d+S$  方法, 对光电性质进行分析。

氧缺陷浓度对金红石相  $TiO_2$  电子结构的影响, 也可以由分波态密度(PDOS) (图 5) 和 Mulliken 电荷布局 (表 3) 得知。金红石中引入氧缺陷后, 由于氧原子的缺失, 原来的位置上留下孤对电子。为使晶体中电荷平衡, 这些电子会转移到氧缺陷周围的原子上, 造成电子态的分布情况发生变化。不同氧缺陷浓度下电子的转移情况可以根据  $TiO_2$  的 Mulliken 电荷布局得知。由表 3 可知, 氧缺陷周围的 Ti、O 原子均不同程度上得到电子, 且随浓度增大, Ti、O 原子上得到的电子电荷量逐渐增加。这说明氧缺陷是电子施主中心, 对  $TiO_2$  的物理化学性质具有重要的影响。图 5 为不同氧缺陷浓度下  $TiO_2$  的 PDOS, 可以清楚地看出氧缺陷浓度对金红石相  $TiO_2$  电子态分布的影响。由图 5 可知,

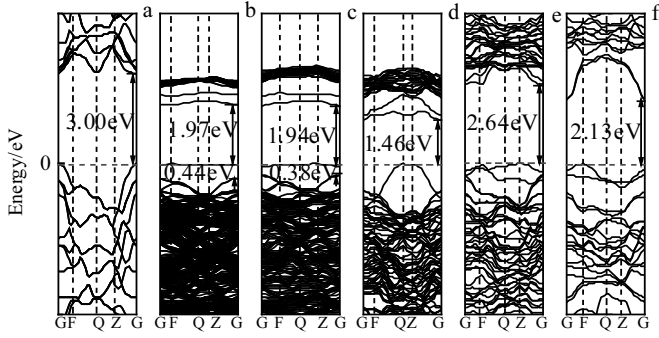


图 3 利用  $U_d+S$  方法计算随氧缺陷浓度变化的缺陷型  $TiO_{2-x}$  能带结构图

Fig.3 Band structures of  $TiO_{2-x}$  calculated by  $U_d+S$  with the increasing of  $\theta$ : (a)  $\theta=0\%$ , (b)  $\theta=1.39\%$ , (c)  $\theta=3.13\%$ , (d)  $\theta=6.25\%$ , (e)  $\theta=12.5\%$ , and (f)  $\theta=25\%$

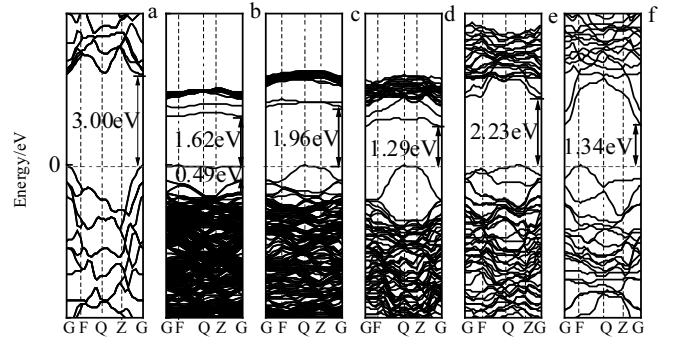


图 4 利用  $U_d+U_p$  方法计算随氧缺陷浓度变化的缺陷型  $TiO_{2-x}$  能带结构图

Fig.4 Band structures of  $TiO_{2-x}$  calculated by  $U_d+U_p$  with the increasing of  $\theta$ : (a)  $\theta=0\%$ , (b)  $\theta=1.39\%$ , (c)  $\theta=3.13\%$ , (d)  $\theta=6.25\%$ , (e)  $\theta=12.5\%$ , and (f)  $\theta=25\%$

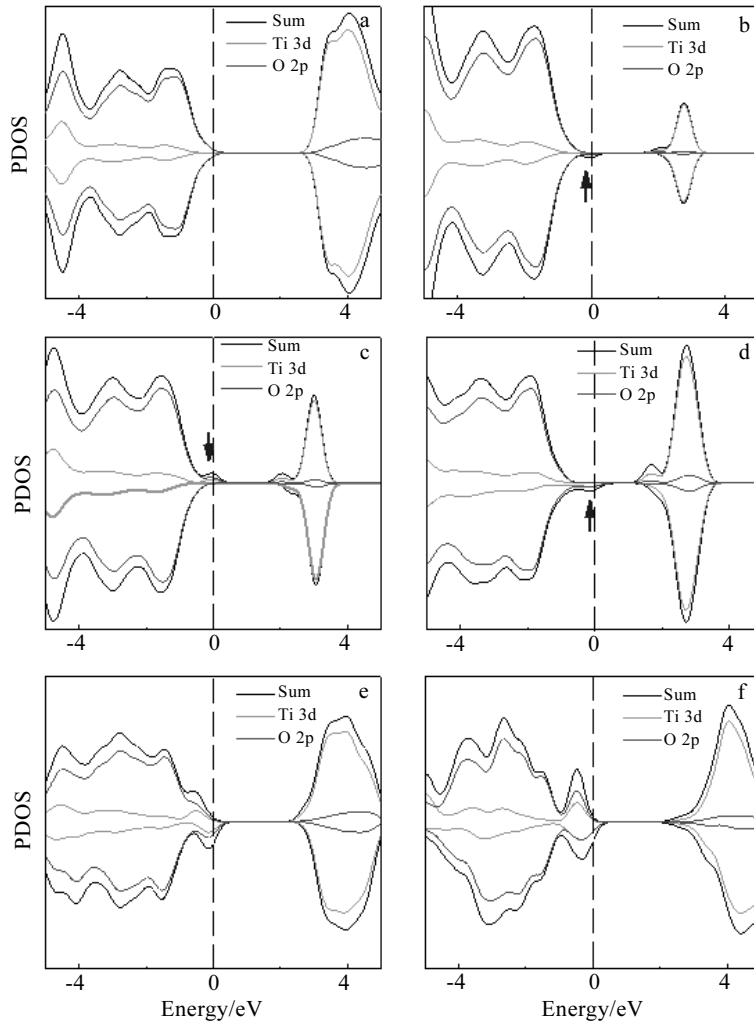


图 5 随着氧缺陷浓度增加缺陷型  $TiO_{2-x}$  的分波态密度图

Fig.5 PDOS of  $TiO_{2-x}$  with the increasing of  $\theta$ : (a)  $\theta=0\%$ , (b)  $\theta=1.39\%$ , (c)  $\theta=3.13\%$ , (d)  $\theta=6.25\%$ , (e)  $\theta=12.5\%$ , and (f)  $\theta=25\%$

TiO<sub>2-x</sub> 的价带主要由 O 2p 构成，导带主要由 Ti 3d 构成，不受氧缺陷浓度的影响；另外，价带与导带之间的缺陷能级由 Ti 3d 和 O 2p 组成。当  $\theta=1.39\%$  时，转移到 O 原子上的电子电荷量太少，未能为减小 TiO<sub>2</sub> 的带隙作出贡献。大部分剩余电子局域在 Ti 原子上，使得带隙中形成孤立的 Ti 3d 电子态。当  $\theta$  增大到 3.13% 时，电子态分布并未发生明显改变。当  $\theta$  继续增大到 6.25% 时，随着转移到 Ti 原子上电荷量的增加，出现不同能量的缺陷电子态，与导带底重叠，有效地使 TiO<sub>2</sub> 的带隙减小。这时 Ti 3d 和 O 2p 轨道上的电子局域性减弱，有利于电子在晶体中的移动。

从 DOS 中还可以看出氧缺陷浓度对金红石相 TiO<sub>2</sub> 晶体结构的影响。前面已经提到，氧缺陷浓度过高，金红石的结构发生变形。当  $1.39\% \leq \theta \leq 6.25\%$  时，费米能级附近只有自旋向上或者自旋向下的电子态；当  $\theta=12.5\%$  时，费米能级附近同时出现了自旋向上和自旋向下的电子态；当  $\theta$  继续增大到 25% 时，费米能级附近出现对称的自旋向上和自旋向下的电子态。这说明随着氧缺陷浓度增大，自旋向上和自旋向下的态密度对称性逐渐增强。换言之，随着氧缺陷浓度增大，金红石结构由四方晶系转变为单斜晶系，O 原子与 Ti 的结合方式发生改变，形成新的晶体结构。

2.3 光学性质

介电函数能够反映半导体的能带结构和各种光谱信息，可以从能带结构和态密度找出它们与介电函数之间的对应关系。基于介电函数的光学吸收系数  $I(\omega)$  可以表示为：

$$I(\omega) = \sqrt{2}\omega(\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega))^{1/2} \quad (1)$$

其中， $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$  分别为介电函数的实部与虚部。介电函数的虚部  $\epsilon_2$  可以由电子在占据轨道和非占据轨道之间的跃迁得到。半导体的光学性质在线性响应的范围内可以由复介电函数  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  来描述。

表 3 TiO<sub>2-x</sub> 的 Mulliken 电荷布局数

Table 3 Mulliken charge populations of TiO<sub>2-x</sub>

$\theta/\%$	Average charge number/e		Average amount of charge transfer/e	
	Ti	O	Ti	O
	0	1.37	-0.68	-
1.39	1.23	-0.69	-0.14	-0.01
3.13	1.26	-0.71	-0.11	-0.03
6.25	1.20	-0.73	-0.17	-0.05
12.5	1.23	-0.78	-0.14	-0.10
25	1.27	-0.83	-0.10	-0.15

图 6 为缺陷型 TiO<sub>2-x</sub>( $x=0\sim 0.5$ ) 的紫外-可见吸收光谱。纯相 TiO<sub>2</sub> 的吸收边为 413 nm。引入氧缺陷后，TiO<sub>2</sub> 的吸收边发生红移，当  $\theta=1.39\%$ , 3.13%, 6.25%, 12.5%, 25% 时，分别为 439、451、531、470 和 454 nm。这说明随着氧缺陷浓度升高，TiO<sub>2</sub> 的吸收边先红移后蓝移： $0 \leq \theta \leq 6.25\%$  时，氧缺陷浓度越高越有利于 TiO<sub>2</sub> 的吸收边红移，吸收边从 413 nm 逐渐增大至 531 nm； $\theta$  继续升高至 12.5% 后，吸收边不再继续红移，从 531 nm 减小到 454 nm。然而，与纯相 TiO<sub>2</sub> 相比较，含有氧缺陷的 TiO<sub>2</sub> 吸收边均有所增大。因此，氧缺陷有利于 TiO<sub>2</sub> 吸收边红移，但浓度不宜过高， $\theta=6.25\%$  时最佳。此外，通过对比不同氧缺陷浓度下 TiO<sub>2</sub> 在可见光区的吸收情况，可以发现：纯相 TiO<sub>2</sub> 在可见光区内吸收强度小，对可见光的吸收到 540 nm 处截止，此时 TiO<sub>2</sub> 以吸收紫外光为主；晶体中引入氧缺陷后，TiO<sub>2</sub> 在可见光区的吸收强度明显增加，且直到 800 nm 处其对光仍然有响应。如图 6 所示， $0\% \leq \theta \leq 6.25\%$  时，随着氧缺陷浓度增大，TiO<sub>2-x</sub> 对可见光的吸收强度逐渐增加。然而，氧缺陷浓度继续升高导致 TiO<sub>2-x</sub> 结构变化之后，这种规律不再适用。当  $\theta$  分别为 12.5% 和 25% 时 TiO<sub>2-x</sub> 虽然在可见光区有响应，但是在紫外光区吸收强度出现减小的趋势。与纯相 TiO<sub>2</sub> 相比，虽然 TiO<sub>1.75</sub> 和 TiO<sub>1.5</sub> 的可见光吸收范围被扩大，但是其吸收强度明显弱于 TiO<sub>1.875</sub>。这说明氧缺陷的引入有利于 TiO<sub>2</sub> 吸收可见光，这一点不受浓度影响，但是氧缺陷浓度不宜过高，否则会以牺牲紫外光的吸收为代价，且浓度越高这种情况越明显。综上所述可知， $\theta=6.25\%$  为最佳 TiO<sub>2</sub> 氧缺陷浓度，此时 TiO<sub>2</sub> 的吸收边最大，且可见光的吸收强度最强。

介电函数的虚部  $\epsilon_2$  能够反映能级之间的电子跃迁。为了进一步了解光电子的跃迁方式，分析了缺陷型 TiO<sub>2-x</sub>( $x=0\sim 0.5$ ) 的介电函数虚部  $\epsilon_2$ ，如图 7a 所示。

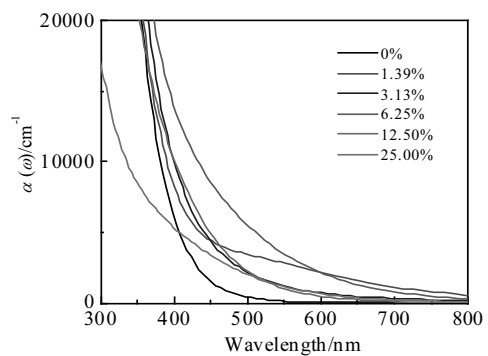
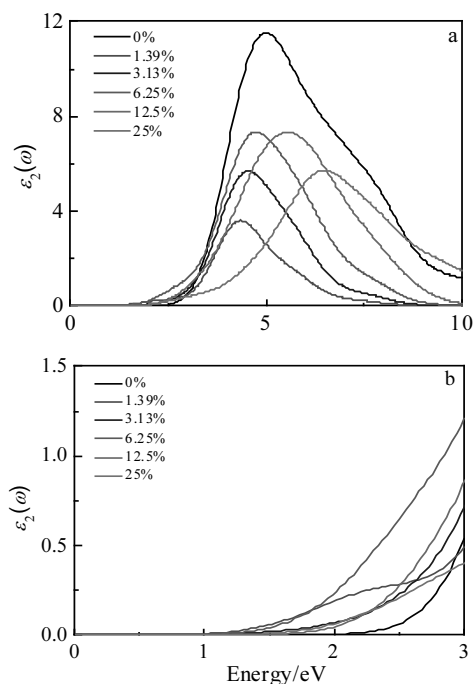


图 6 TiO<sub>2-x</sub> 的紫外-可见吸收光谱图  
Fig.6 UV-vis absorption spectra of TiO<sub>2-x</sub>

图7  $\text{TiO}_{2-x}$  的介电函数Fig.7 Dielectric functions of  $\text{TiO}_{2-x}$  (a) and its partial enlargement (b)

纯相  $\text{TiO}_2$  中, 介电函数的虚部  $\epsilon_2$  在光子能量为 5.01 eV 处出现了一个主要的介电峰。这个介电峰主要来自于电子从 O 2p 轨道到 Ti 3d 轨道的跃迁。由于氧缺陷的引入,  $\text{TiO}_2$  体系的介电峰发生移动。当  $\theta=1.39\%$ , 3.13%, 6.25%, 12.5%, 25% 时,  $\text{TiO}_2$  介电函数的虚部  $\epsilon_2$  在光子能量分别为 4.36, 4.55, 4.73, 5.56 和 6.50 eV 处形成介电峰。这些介电峰主要来自于电子从 O 2p 轨道到 Ti 3d 轨道的跃迁, 说明电子的跃迁方式不因氧缺陷的引入发生改变。此外, 与纯相  $\text{TiO}_2$  相比较, 氧缺陷的引入使  $\text{TiO}_{2-x}$  体系的介电函数均向低能方向发生移动 (如图 7b), 证明氧缺陷有利于降低电子跃迁所需要的能量。虽然如此, 但是随着  $\theta$  增加  $\text{TiO}_{2-x}$  介电峰的能量位置逐渐升高。当  $\theta$  达到 12.5% 时, 能量位置已经高于纯相  $\text{TiO}_2$ 。这说明大多数电子跃迁所需要的能量随着浓度的升高增大。即大多数电子跃迁到导带所需要的能量远大于电子跃迁的能量阈值, 并且随着浓度升高这种能量差距越大, 导致  $\text{TiO}_{2-x}$  在紫外光区吸收强度减小。综上所述可知, 虽然氧缺陷有利于降低电子跃迁所需要的能量, 但是  $\theta$  不宜过高。综合紫外-可见吸收光谱的结果, 可以确定  $\theta=6.25\%$  为最佳的氧缺陷浓度。

### 3 结论

1) 氧缺陷浓度在  $0\% \leq \theta \leq 6.25\%$  时,  $\text{TiO}_{2-x}$  能够维持金红石相结构; 氧缺陷的浓度  $\theta$  达到 12.5% 后,  $\text{TiO}_{2-x}$  难以维持原有结构, 空间群由  $P4_2/mnm$  转变为  $Cm$ , 晶体结构从四方晶系变化为单斜晶系。

2) 纯相  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度为 3.00 eV, 在  $\text{TiO}_2$  中引入氧缺陷在不同程度上减小了带隙宽度:  $\theta=1.39\%$ , 3.13% 时, 氧缺陷的引入使带隙间形成由 Ti 3d 和 O 2p 组成的缺陷能级, 实现了电子从价带到导带分步跃迁, 需要的最高能量分别为 1.97 和 1.94 eV, 远小于纯相  $\text{TiO}_2$  中电子跃迁所需要的能量; 当  $\theta=6.25\%$  时, 缺陷能级与导带相连, 导致带隙减小为 1.46 eV, 这时电子跃迁所需的能量最低; 浓度继续升高至  $\theta=12.5\%$  和  $\theta=25\%$  时, 带隙不再继续减小, 出现增大趋势, 分别为 2.64 和 2.13 eV。

3) 纯相  $\text{TiO}_2$  的吸收边为 413 nm, 以吸收紫外光为主, 氧缺陷的引入使  $\text{TiO}_2$  的吸收边红移, 促进了  $\text{TiO}_2$  对可见光的吸收: 氧缺陷浓度为  $\theta=1.39\%$ , 3.13%, 6.25%, 12.5%, 25% 时,  $\text{TiO}_{2-x}$  吸收边分别为 439、451、531、470 和 454 nm, 即随着氧缺陷浓度升高,  $\text{TiO}_2$  的吸收边先红移后蓝移, 对可见光的吸收强度先增强后减弱。

4) 在综合因素的考虑下,  $\theta=6.25\%$  为最佳的氧缺陷浓度, 此时  $\text{TiO}_{2-x}$  具有金红石相结构, 带隙最小, 为 1.46 eV, 吸收边最大, 为 531 nm, 对可见光的吸收强度最强, 且从氧缺陷转移到周围 Ti、O 原子上的电子局域性减弱, 使电子在晶体中的移动更容易, 有利于提高  $\text{TiO}_2$  的光催化性能。

### 参考文献 References

- [1] Leong Sookwan, Razmjou Amir, Wang Kun *et al.* *Journal of Membrane Science*[J], 2014, 472: 167
- [2] Maeda Kazuhiko, Domen Kazunari. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2007, 111(22): 7851
- [3] Fujishima Akira, Rao Tata N, Tryk Donald A. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* [J], 2000, 1(1): 1
- [4] Gelover Silvia, Mondragón Pedro, Jiménez Antonio. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*[J], 2004, 165: 241
- [5] Sun Yan(孙艳), Yan Kangping(闫康平). *Rare Metal Materials & Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(6): 1485
- [6] Shi Limin(士丽敏), Liu Zengchao(刘增超), Ji Fang(纪访) *et al.* *Rare Metal Materials & Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(7): 1735

- [7] Pascual J, Camassel J, Mathieu H. *Physical Review B*[J], 1978, 18(10): 5606
- [8] Chen Xiaobo, Liu Lei, Huang Fuqiang. *Chemical Society Reviews*[J], 2015, 44(7): 1861
- [9] Chen Xiaobo, Burda Clemens. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2008, 130(15): 5018
- [10] Zainullina V M, Zhukov V P, Korotin M A. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*[J], 2015, 22: 58
- [11] Justicia Isaac, Ordejón Pablo, Canto Gabriel *et al.* *Advanced Materials*[J], 2002, 14(19): 1399
- [12] Zou Xiaoxin, Liu Jikai, Su Juan *et al.* *Chemistry-A European Journal*[J], 2013, 19(8): 2866
- [13] Wang Wei, Ni Yaru, Lu Chunhua *et al.* *RSC Advances*[J], 2012, 2(22): 8286
- [14] Grabstanowicz Lauren R, Gao Shanmin, Li Tao *et al.* *Inorganic Chemistry*[J], 2013, 52(7): 3884
- [15] Pei Zengxia, Ding Luyao, Lin Huan *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(35): 10 099
- [16] Henrich Victor E, Dresselhaus G, Zeiger H J. *Physical Review Letters*[J], 1976, 36(22): 1335
- [17] Wang Fang, Wei Shiqian, Zhang Zhi *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2016, 18: 6706
- [18] Zuo Fan, Wang Le, Wu Tao *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2010, 132(34): 11 856
- [19] Zhao Zhao, Tan Huaqiao, Zhao Haifeng *et al.* *Chemical Communications*[J], 2014, 50(21): 2755
- [20] Cronemeyer D C. *Physical Review*[J], 1959, 113(5): 1222
- [21] Hou Qingyu(侯清玉), Wu Yun Ge Ri Le(乌云格日乐), Zhao Chunwang(赵春旺). *Acta Phys Sin(物理学报)*[J], 2013, 62(16): 167 201
- [22] Clark Stewart J, Segall Matthew D, Pickard Chris J *et al.* *Zeitschrift Kristallographie-Crystalline Materials*[J], 2005, 220: 567
- [23] Ceperley D M, Alder B J. *Physical Review Letters*[J], 1980, 45(7): 566
- [24] Perdew J P, Zunger Alex. *Physical Review B*[J], 1981, 23(10): 5048
- [25] Liechtenstein A I, Anisimov V I, Zaanen J. *Physical Review B*[J], 1995, 52(8): R5467
- [26] Wang Fang, Cao Kun, Wu Yi *et al.* *Journal of Molecular Modeling*[J], 2016, 21(3): 48
- [27] Bokhimi X, Morales A, Pedraza F. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2002, 169(2): 176
- [28] Ortega Yanaris, Hevia Daniel Fernández, Oviedo J *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2014, 294: 42
- [29] Zhang Haijun, Liu Lu, Zhou Zhen. *RSC Advances*[J], 2012, 2(24): 9224
- [30] Rodriguez José A, Hrbek Jan, Chang Zhipeng *et al.* *Physical Review B*[J], 2002, 65(23): 235 414

## Theory Research on Photoelectric Properties of Oxygen-deficient Rutile $\text{TiO}_{2-x}$ ( $x=0\sim 0.5$ )

Wei Shiqian<sup>1</sup>, Wang Fang<sup>1</sup>, Zeng Kaiyue<sup>1</sup>, Zhou Ying<sup>1,2</sup>

(1. Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

(2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu 610500, China)

**Abstract:** A density functional theory method has been employed to investigate the crystal structures, band structures and photoelectric properties of oxygen-deficient rutile  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $x=0\sim 0.5$ ). Results show that defected states composed of Ti 3d and O 2p appear in the band gap owing to the introduction of oxygen vacancies. These defected states reduce the energy of electrons jumping from valence bands to conduction bands, so the absorption edge of  $\text{TiO}_{2-x}$  has a red shift, and the absorption intensity of visible light is enhanced, which is beneficial to the photocatalytic activity under the visible light. The band gap first decreases and then increases with the increasing of oxygen vacancy concentration ( $\theta$ ) from 1.39% to 25%. When  $\theta=6.25\%$ , the band gap is the smallest, which is 1.46 eV. Moreover, according to the UV-vis absorption spectra, it can be confirmed that  $\theta=6.25\%$  is the best oxygen vacancy concentration to improve the photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  because of the electron mobility and the highest absorption ability of visible light.

**Key words:**  $\text{TiO}_2$  photocatalyst; oxygen vacancies; photoelectric properties; density functional theory

---

Corresponding author: Wang Fang, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, P. R. China, E-mail: wangfnjust@163.com