

锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面吸附 NO_2 微观特性的理论研究^{*}

杨 英, 冯 庆

(重庆师范大学 物理与电子工程学院, 重庆 401331)

摘要: TiO_2 作为传感器的敏感材料具有灵敏度高、响应时间快、工作温度低等独特优点, 故而受到广泛重视。本文通过基于密度泛函理论(DFT)框架下的第一原理的平面超软赝势方法, 运用 CASTEP 软件包模拟计算了 NO_2 吸附在锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 面的吸附距离、吸附能、电子态密度以及光学性质。通过完整锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 面和含有 1 个氧空位缺陷表面对 NO_2 的吸附计算发现, NO_2 分子在表面吸附时, 以 O 端吸附结构最为稳定; 含有 1 个氧空位的表面对 NO_2 的吸附能大于锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 完整表面; 吸附过程为放热过程; NO_2 分子在含有 1 个氧空位缺陷表面发生吸附时, 对可见光低能部分的吸收率较好, 可见光范围内的吸收和反射性质发生明显的改变, 光学气敏传感器的特性表现显著, 以此来探测汽车尾气中 NO_2 气体的含量。研究为锐钛矿型 TiO_2 作为灵敏传感器材料探测汽车尾气有害气体的实验室研制提供理论基础。

关键词: TiO_2 薄膜; 气体传感器; NO_2 ; 密度泛函理论

中图分类号: O482; O614

文献标志码: A

文章编号: 1672-6693(2014)05-0120-06

机动车废气主要有 CO、碳氢化合物、氮氧化合物、 SO_2 等。气敏传感器是监控环境气体情况的主要器件。目前, TiO_2 作为薄膜气敏传感材料对 NO_2 气体吸附的传感特性的研究已取得一些不错的结果^[1-3]。Moon 等人^[2]运用静电纺丝技术和煅烧法制备 Pd 掺杂 TiO_2 纳米纤维材料, 纤维中出现 PdO 晶体, 所研究的这种纤维在 180 °C 显示出对 2.1 ppm 的 NO_2 的气敏传感灵敏度 R/R_0 达到了 38, 表现出对氧化性气体 NO_2 的灵敏传感。Kim 等人^[3]通过射频溅射并改变材料的热分解温度制备成了多孔的 TiO_2 薄膜, 降低了有害的界面能, 增强 TiO_2 薄膜对 NO_2 气体的传感灵敏度。Sivachandiran 等人^[4]在室温的条件下定量研究了 TiO_2 薄膜对 NO_2 的吸附机理, 利用程序升温脱附的实验方法得到 NO、 NO_2 和 NO_3 的比例为 3 : 2 : 1 时, TiO_2 薄膜对 NO_2 的吸附浓度最大, 表现出 TiO_2 气敏材料对气体 NO_2 有较高的灵敏度。但是电阻型气敏传感的传感灵敏度较低, 恢复时间较长, 因而光学气敏传感特性的研究逐渐成为了新的研究热点。有研究发现, 锐钛矿型 TiO_2 的主要最稳定晶面是(101)面(占 94%), 同时暴露的还有(001)表面(占 6%)^[5-6], 另外, 笔者所在研究小组也通过第一性原理研究发现表面为 2 配位氧原子的(101)面能量最低^[7]。因此, 用该材料作为光学气敏传感材料来研究该材料表面吸附 NO_2 气体引起光学性质的改变, 进而以此作为检测 NO_2 气体的重要指标, 有着极其重要的意义。当前已经有一些关于 TiO_2 作为光学气敏材料的报道, 如对 NO、CO 的吸附等^[8-9]; 但它对 NO_2 吸附的有关研究还不多。本研究基于密度泛函理论(DFT)模拟研究锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 面吸附 NO_2 分子引起的表面光学性质变化, 对 NO_2 分子与表面的吸附距离、吸附能、态密度、光学性质(包括吸收率和反射率)等予以分析, 以期对锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 面作为灵敏传感器材料探测汽车尾气有害气体的实验室研制提供理论基础。

1 模型构建与计算方法

本研究中有关计算采用基于密度泛函理论(DFT)中的 CASTEP 软件包来完成, 电子与电子相互作用的交换和相关效应采用广义梯度近似(GGA)中的 PBE 泛函处理, 用超软赝势来描述电子与离子之间的相互作用以减小平面波基个数, 平面波截断能设置为 300 eV。第一布里渊区的积分计算使用 Monkhorst-Pack 方案选取 $1 \times 1 \times 2$ 的分格。锐钛矿相 TiO_2 的晶体结构属于四方晶系, 空间群为 $I4_1/amd$ 。一个正格矢晶胞中含有 4 个 Ti 原子, 8 个 O 原子。

^{*} 收稿日期: 2014-04-29 修回日期: 2014-06-22 网络出版时间: 2014-9-17 22:37

资助项目: 国家自然科学基金(No. 61274128; No. 61106129); 重庆市自然科学基金(No. CSTC2013JCYJA0731)

作者简介: 杨英, 女, 讲师, 研究方向为原子分子物理, Email: ying_yang@126.com

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20140917.2237.023.html>

作者构造了 $2 \times 2 \times 2$ 的锐钛矿型 TiO_2 超晶胞。对该结构在垂直 $[101]$ 方向进行剪切,建立 11 层的晶胞, $10 \text{ \AA}$ 真空层厚度,采用的表面原子结构模型^[7,9] 如图 1 所示,最表层为两配位 O 原子,次层为五配位的 Ti 原子,该表面总能量最低,最稳定^[7,10]。在该模型基础上,建立含有一个氧空位的锐钛矿相 $\text{TiO}_2(101)$ 面,其氧空位浓度为 8.3%, NO_2 分子距离该完整表面和含有氧空位表面初始距离均为 2.481 nm,如图 2a、b。

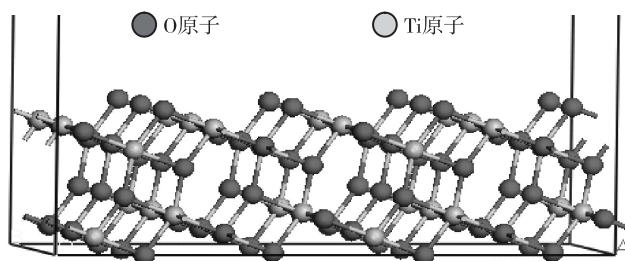


图1 锐钛矿相 $\text{TiO}_2(101)$ 完整表面原子结构模型

2 计算结果及讨论

2.1 吸附距离

NO_2 分子以不同方式(N端水平和O端水平)放置于锐钛矿相 $\text{TiO}_2(101)$ 完整表面的二配位的 O 原子正上端,优化后相对应的结构图分别如图 2a'、b'所示。对比图 2a、a'可知:N端吸附后, NO_2 分子距离表面由 2.481 nm 变为 2.670 nm,增大了 0.189 nm;对比图 2b、b'中 O 端吸附后,距离由 2.481 nm 变为 2.520 nm,增大了 0.039 nm,都远离了完整表面,说明 NO_2 分子不容易被完整锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面吸附。

NO_2 分子以不同方式放置吸附于一个 O 空位缺陷的(101)表面,优化后对应的结构图分别如图 3a、a'和图 3b、b'。从图中可知, NO_2 分子 N 端吸附后距离氧空位减小了 0.07 nm;O 端吸附后,氧空位上方的氧原子距离氧空位距离减小了 0.171 nm。说明在有氧空位情况下, NO_2 分子的 O 端吸附最终距表面距离最短。由以上分析初步判断 NO_2 分子的吸附以 O 端吸附为主。

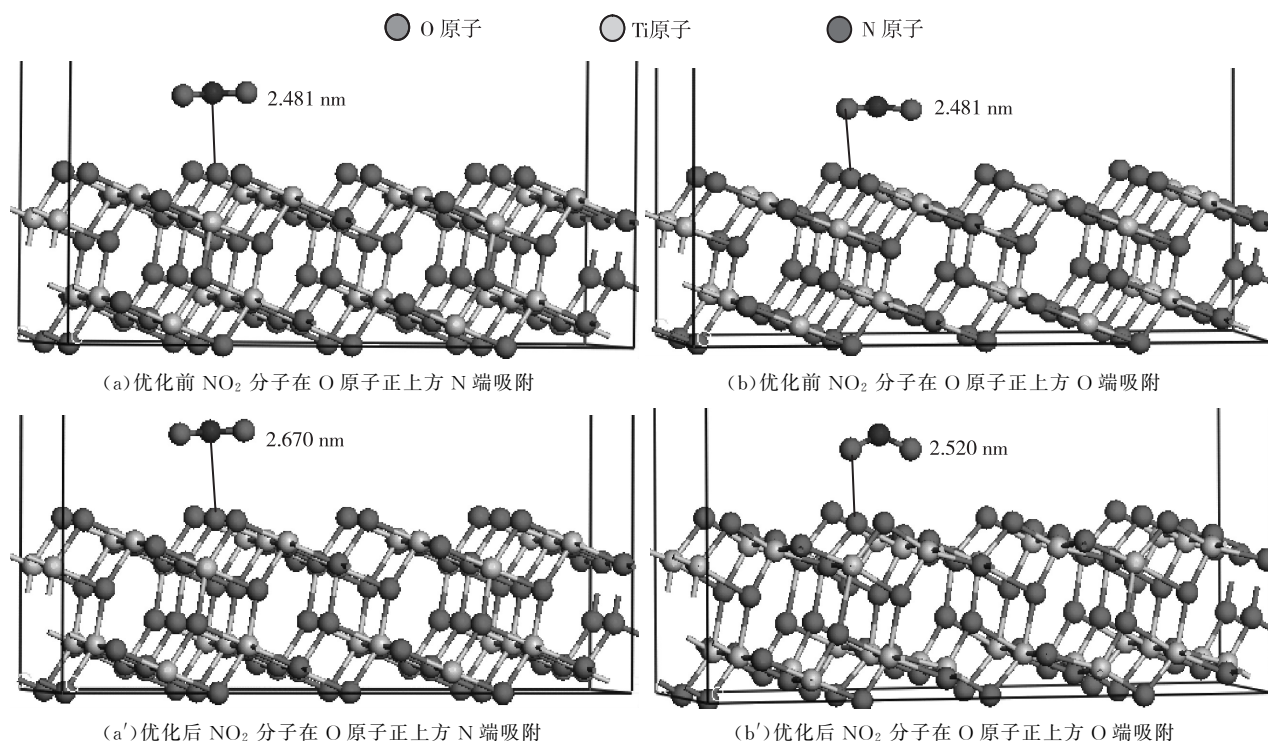


图2 NO_2 吸附于完整锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面优化前后的原子结构

2.2 吸附能分析

本研究定义 NO_2 吸附于 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的吸附能(Adsorption energies, E_{ads})为吸附前后表面超晶胞总能量的差值^[9],即

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{TiO}_2} + E_{\text{NO}_2} - E_{\text{TiO}_2 + \text{NO}_2}$$

其中 E_{TiO_2} 为 $\text{TiO}_2(101)$ 表面超晶胞的能量, E_{NO_2} 为 1 个 NO_2 分子的能量, $E_{\text{TiO}_2 + \text{NO}_2}$ 为 NO_2 分子吸附在 $\text{TiO}_2(101)$ 表面几何优化后的总能量。

表 1 列出了 4 种吸附模型的吸附能。吸附能为正值说明吸附过程为放热过程,吸附后的结构将更加稳定,吸附效果好;反之,吸附能为负值说明吸附过程是吸热,吸附后的结构将不稳定,吸附不容易实现。从表 1 中可以得出以下结论:1) NO_2 分子在 O 空位缺陷表面的吸附能大于在完整表面的吸附能;2) NO_2 分子不论是吸附于完整表面还是吸附于 O 空位缺陷表面,它的 O 端吸附能都大于 N 端吸附能。因此可以判断 NO_2 分子的吸附以 O 端吸附于 O 空位为主。

表 1 NO_2 吸附于 TiO_2 表面的吸附能

	perfect-N 端	perfect-O 端	defect-N 端	defect-O 端
吸附能 E_{ads}/eV	0.78	0.96	1.05	1.49

2.3 NO_2 吸附后锐钛矿型 TiO_2 的表面态密度

锐钛矿型 TiO_2 是半导体,而半导体存在一系列满带和空带,最上面的满带称为价带,最下面的空带称为导带。带隙宽度定义为从体系价带最高点(VBM)到导带最低点(CBM)之间的距离,用 E_g 表示。

图 4 给出了计算得到的总态密度比较图。计算得到锐钛矿型 TiO_2 的禁带宽度为 2.352 eV,从而使计算得到的带隙比实验值小,这是由密度泛函理论本身的缺陷造成的。为使计算结果更准确,在计算中用“剪刀算符”进行修正:0.748(带隙的理论计算值和与实验值之差)。从图 4 总态密度比较图中可以看出,相对于 TiO_2 完整表面的禁带宽度,4 种不同吸附模型的价带带边能级、导带带边能级及带隙宽度都发生了不同的变化。其中锐钛矿型 TiO_2 完整表面 O 原子正上方 NO_2 的 O 端吸附和 N 端吸附对禁带都有影响,带隙宽度相对吸附前变小,分别为 2.23 eV 和 2.22 eV,这表明 NO_2 的吸附对体系禁带宽度有影响;这对于电子从价带直接跃迁到导带有一定的帮助,从而使得完整表面 O 原子正上方 NO_2 的 O 端吸附和 N 端吸附可能发生可见光响应。含一个 O 空位缺陷表面吸附的计算结果表明氧空位属于施主杂质,它的掺杂属于 P 型掺杂,整个导带下移,费米面上移,使费米面靠近导带底,且带隙宽度变窄。而 NO_2 吸附于锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面后,由于 NO_2 中 N 杂质的作用,N 的掺入属于受主杂质,在价带顶产生了新的受主杂质能级;因此态密度在费米能级附近出现新峰值(见图 4 中箭头所示),N 的掺杂改变了禁带宽度,对于电子从价带跃迁到导带有很大的帮助;同时也说明 NO_2 在一个 O 空位缺陷表面发生吸附的情况下是由于 N 原子掺杂后,在禁带中形成杂质能级来改善光学性质,从而提高 TiO_2 作为光学气敏传感材料的光学特性。

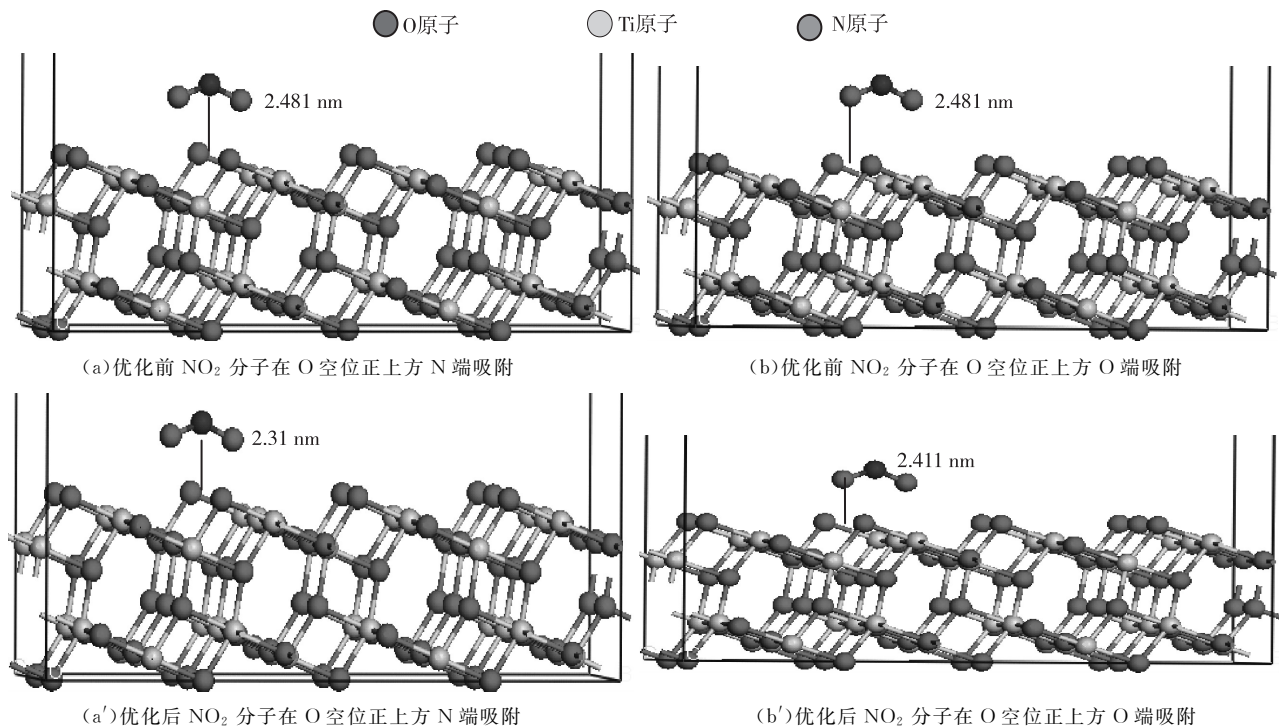


图 3 NO_2 吸附于一个 O 空位缺陷的锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面优化前后的原子结构图

2.4 吸附后的锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 面的吸收光谱和反射光谱

为分析吸附 NO_2 后对锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的影响,在结构优化的基础上,计算了完整表面二配位 O 原

子正上方的 NO₂ 的 O 端和 N 端两种吸附以及一个 O 原子缺陷表面对 NO₂ 的 O 端和 N 端吸附的光学吸收光谱和反射光谱。处于基态的电子,吸收光子跃迁至激发态,表现为吸收。越多的电子吸收光子而跃迁,吸收率就越高,说明材料对光的响应能力越好。图 5 为吸附前后锐钛矿型 TiO₂(101)表面的光学吸收谱,在可见光范围内(1.6~3.1 eV)可以看出,未吸附气体分子的 TiO₂(101)完整表面对可见光吸收效果较差,在能量大概为 2.5 eV 后,才有吸收谱出现。当 NO₂ 分子吸附到该表面后,TiO₂(101)表面对可见光的吸收相对未吸附 NO₂ 气体分子有所改善,在能量大概为 2.0 eV 之后,就出现吸收光谱。但当 NO₂ 气体分子吸附于一个 O 缺陷表面后,锐钛矿型 TiO₂(101)表面对可见光的吸收率显著提高,特别在可见光的低能部分(1.6~2.5 eV),吸收率增大较多,且 NO₂ 气体分子 O 端吸附在 1.5 eV 时达到吸收极大值约为 2 500 cm⁻¹。因此从图 5 中可看出:1)一个氧空位表面吸附 NO₂ 分子后对可见光的吸收效果高于完整表面;2)NO₂ 在含有氧空位表面吸附时 O 端吸附后的光学吸收好于 N 端吸附。

光的反射过程可以解释为光吸收的后续过程,当材料受到光照射时,处于基态的电子吸收光子的能量跳跃到激发态,但是部分处于激发态的电子并不稳定,它必将往回跃迁,从激发态回到基态,在这个过程中,激发态与基态之间的能量差可能会以光子的形式释放出来,表现为材料对照射光的反射,也可说是一种发光或受激辐射。越多的电子吸收光子而跃迁,就会有越多的电子释放能量回到低能级,表现为反射率就越高。图 6 为吸附前后锐钛矿型 TiO₂(101)表面的光学反射谱,从中可以看出,在可见光范围内,NO₂ 吸附于锐钛矿型 TiO₂(101)完整表面在可见光的反射方面几乎没有影响,反射率均未超过 0.02。当锐钛矿型 TiO₂(101)表面出现一个氧缺陷,NO₂ 分子 O 端吸附于表面后,在 1.5 eV 出现的反射峰约为 0.024,恰好对应 O 端吸附后吸收谱在能量为 1.5 eV 时出现的吸收峰。NO₂ 吸附在一个氧缺陷锐钛矿型 TiO₂(101)表面,从 O 端吸附或是 N 端吸附较完整表面的吸附后反射效果来看,在可见光的低能区域的反射率出现了大幅度的下降,这正是由于在有 O 空位的表面吸附 NO₂ 后,提高了材料在低能区的吸收率所致。

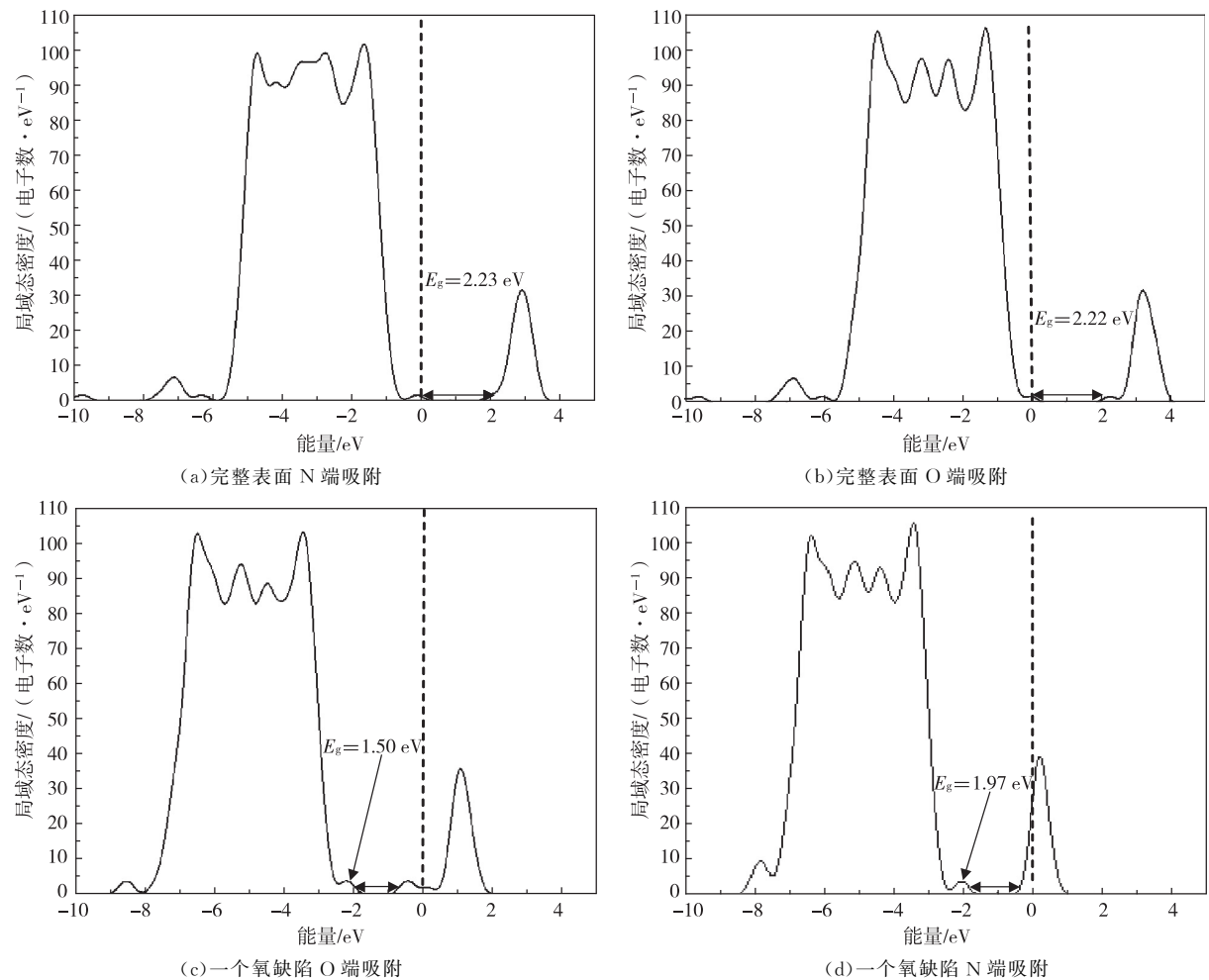
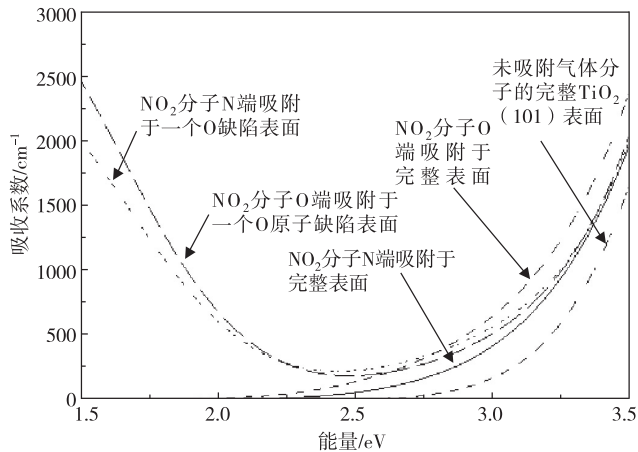
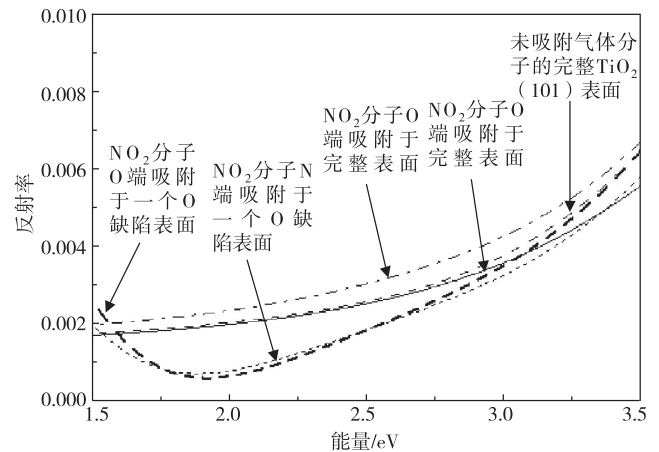


图 4 NO₂ 吸附后的锐钛矿型 TiO₂ 总态密度比较

图 5 吸附前后锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的光学吸收谱图 6 吸附前后锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的光学反射谱

3 结论

本文基于密度泛函理论(DFT)的平面波超赝势方法,对 NO_2 分子吸附于锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的微观特性进行了分析,并且分别计算了吸附前后表面的吸附能、态密度、光学性质等,通过对比吸附前后变化情况,得出以下结论:

1) NO_2 分子在锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面吸附时,有关吸附距离变化的研究表明该吸附主要以 O 端吸附为主,而含有 O 空位缺陷表面更有助于 NO_2 分子在锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的吸附。

2) NO_2 吸附于 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的吸附能都大于 0,为放热过程,吸附后的结构稳定;但有 O 空位缺陷表面的吸附能大于完整表面的吸附能,O 端吸附的吸附能大于 N 端吸附的吸附能。

3) NO_2 吸附于含 O 空位的锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面后,由于 O 空位本身属于施主杂质,整个导带下移,费米面上移,使费米面靠近导带底,且带隙宽度变窄。而 NO_2 中 N 属于受主杂质,在价带顶产生了新的受主杂质能级;因此态密度在费米能级附近出现新峰值,O 空位和 N 的掺杂是改变材料在可见光低能区域光学性质的根本原因。

4) NO_2 分子吸附于锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 完整表面后,锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面对可见光的吸收和反射有一定的改善;但出现一个 O 空位缺陷后,改善更加明显。特别是在可见光的低能部分(1.6~3.1 eV),当 NO_2 分子 O 端吸附于含有一个 O 空位缺陷表面后,在 1.5 eV 出现反射峰约为 0.024,恰好对应 O 端吸附后吸收谱在能量为 1.5 eV 时出现的吸收峰,峰值为 2500 cm^{-1} ;因此在可见光低能区的光学气敏传感特性的改善非常明显。

参考文献:

- [1] Heller A. Chemistry and applications of photocatalytic oxidation of thin organic films[J]. Acc Chem Res, 1995, 28 (12): 503-508.
- [2] Moon J, Park J, Lee S, et al. Pd-doped TiO_2 nanofiber networks for gas sensor applications[J]. Sensors and Actuators B, 2010(8): 301-305.
- [3] Kim I D, Rothschild A, Yang D J, et al. Macroporous TiO_2 thin film gas sensors obtained using colloidal template[J]. Sensors and Actuators B, 2008, 130(1): 9-13.
- [4] Sivachandiran L, Thevenet F, Gravejat P, et al. Investigation of NO and NO_2 adsorption mechanisms on TiO_2 at room temperature[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2013(10): 196-204.
- [5] Ng K O, Vanderbilt D. Structure and apparent topography of $\text{TiO}_2(110)$ surfaces[J]. Phys Rev B, 1997, 56 (10): 10544-10548.
- [6] Labat F, Baranek P, Adamo C. Structural and electronic properties of selected rutile and anatase TiO_2 surfaces; an ab-initio investigation[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2008, 4(2): 341-352.
- [7] Feng Q, Yue Y X, Wang W H. First-principle study on the electronic and optical properties of the anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface[J]. Journal of Semiconductors, 2013, 34 (7): 0730041-0730045.
- [8] Feng Q, Yue Y X, Wang W H, et al. First-principles study on anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface adsorption of NO[J]. Chin Phys B, 2014, 23(4): 0431011-0431018.
- [9] 朱洪强,冯庆. 光学气敏材料金红石相二氧化钛(110)面吸

- 附 CO 分子的微观特性机理研究[J]. 物理学报, 2014, 63(13):133101.
- Zhu H Q, Feng Q. Microscopic characteristics mechanism of optical gas sensing material rutile titanium dioxide (110) surface adsorption of CO molecules[J]. Acta Phys Sin, 2014, 63(13):133101.
- [10] 马新国, 唐超群, 黄金球, 等, 锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 面原子几何及弛豫结构的第一性原理计算[J]. 物理学报, 2006, 55(8):4208-4212.
- Ma X G, Tang C Q, Huang J Q, et al. First-principle calculation on the geometry and relaxation structure of anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface[J]. Acta Phys Sin, 2006, 55(8):4208-4212.
- [11] Han Y, Liu C J, Ge Q F. Interaction of Pt Clusters with the anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface: a first principles study [J]. J Phys Chem B, 2006, 110(14):7463-7472.

Study Micro-character Theory on Anatase $\text{TiO}_2(101)$ Surface Adsorption of NO_2

YANG Ying, FENG Qing

(College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

Abstract: TiO_2 has being widely interested because it has higher sensitive, faster response time and lower working temperature. In this paper, energy of adsorption, density of states and optical properties was studied by adopting the first-principles calculation of plane wave ultra-softpseudo-potential technology based upon the density function theory(DFT). Through the NO_2 adsorption on the anatase $\text{TiO}_2(101)$ complete surface and the anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface containing an oxygen vacancy defects, we find that when the NO_2 molecules on the surface adsorption, O-terminal of NO_2 molecules absorbed on the surface is the most stable. And the adsorption energy of NO_2 adsorption on surface containing an oxygen vacancy defects can be greater than complete surface. Adsorption process is exothermic, O-terminal of NO_2 molecules absorbed on the surface is the most stable. When NO_2 adsorption on the surface containing an oxygen vacancy defects, the low energy part of the visible light absorption rate is better, absorption and reflection properties have obvious changed within the scope of visible light, the optical characteristics of the gas sensor performance significantly. The anatase TiO_2 as gas sensing materials to detect nasty gas in vehicle exhausts, in order to provide the basic theories for lab.

Key words: TiO_2 film; gas sensors; NO_2 ; density functional theory

(责任编辑 方 兴)