

含氧空位锐钛矿表面的非金属杂质对其吸附 NH_3 特性的影响^{*}

田 芸, 张晓华, 冯 庆, 陈小雨, 周 康

(重庆师范大学 光学工程重点实验室 重庆市光电功能材料重点实验室, 重庆 401331)

摘要:【目的】金属氧化物光学气敏材料可用来灵敏检测环境气体成分及浓度,而对这一材料的掺杂是改善其光学气敏特性的一种重要途径。【方法】基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法,模拟计算了含氧空位锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面掺杂非金属 C、N、F 对 NH_3 分子吸附,对掺杂后锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面结构的稳定性、 NH_3 分子吸附后表面结构的稳定性、态密度、电荷分布、差分电荷密度、光学性质给以理论分析。【结果】分析发现:非金属杂质 C、N、F 易掺杂于有氧空位的 $\text{TiO}_2(101)$ 表面,且有基底的稳定性从大到小依次为 C、N、F;杂质元素掺杂于基底表面提高了基底表面氧空位的氧化性,更有助于 NH_3 分子的吸附,且杂质元素对基底氧空位氧化性的贡献从小到大依次为 C、N、F;通过态密度和光学性质分析, NH_3 分子吸附在 C 和 N 掺杂于含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 基底表面相对于无掺杂含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 基底表面降低了材料在可见光范围内的利用率;而吸附在 F 元素掺杂于含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 基底表面对可见光范围内的利用率相对于吸附在无掺杂含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 基底表面的利用率提高了 5 倍。【结论】掺杂 F 元素显著的提高了材料的光学气敏传感能力。

关键词:锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$; NH_3 分子;密度泛函理论;表面掺杂;表面吸附

中图分类号: O469

文献标志码: A

文章编号: 1672-6693(2017)06-0093-09

氨气(NH_3)是一种有刺激性气味的气体,对接触的皮肤组织有腐蚀和刺激作用,它可以吸收皮肤组织中的水分,使组织蛋白变性,并使组织脂肪皂化,破坏细胞膜结构。当氨以气体形式吸入人体,会通过肺泡进入血液,与血红蛋白结合,破坏人体运氧功能。因此,检测环境中的 NH_3 气体非常重要。近年来,诸多学者利用光学气敏材料吸附气体来检测气体成分及浓度,已成为当前的一个研究热点。

TiO_2 是一种无毒价廉且具有较好稳定性金属半导体,自然界中主要存在 3 种晶体结构:金红石型、锐钛矿型和板钛矿型,而金红石型和锐钛矿型都具有催化活性。但是,它们的光催化活性也具有很大的局限性,这是由于 TiO_2 的禁带较宽(3.2 eV),只在紫外光照射下才有光催化活性,没有可见光光催化活性,因此需要对 TiO_2 进行改性研究,以拓宽 TiO_2 的光谱响应范围,把吸收边红移至可见光区,使其具有可见光催化活性。Wen 等人^[1]根据 DFT 计算表明,氧气易吸附在锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面 Ti_{5c} 周围,它的吸附能量也相对较低;Cecilia 等人^[2]通过理论和实验分析在 Pt 催化剂的作用下,CO 吸附二氧化钛(101)表面由于 O 原子的影响会有利于 CO 催化转变为 CO_2 ;汪洋等人^[3-5]研究了 NO 气体在金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 面吸附和脱附,计算结果表明 NO 在 TiO_2 的表面容易发生吸附,吸附方式为桥式化学吸附,吸附放出大量的热,使 NO 中的 N 原子以 N_2 的形式脱附,O 原子留在 TiO_2 的表面,从而达到稳定状态。马新国等人^[6-9]研究锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 清洁表面的电子结构、态密度等性质发现,S 原子容易吸附在 Ti 空位上,且比金红石相(110)面吸附更加稳定。冯庆等人^[10]通过研究锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 面吸附 NO 分子的稳定结构以及吸附后表面电子性质和光学性质,表明 NO 分子在完整二配位 O 的表面实质是不容易吸附的,而在含有 O 空位缺陷的锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面容易发生吸附,高浓度 O 空位有助于 NO 在表面的吸附;NO 分子在含有 O 空位 $\text{TiO}_2(101)$ 表面吸附过程为放热过程,吸附后结构将趋于更加稳定。朱洪强等人^[11]通过计算 sp_3 杂化的气体分子在金红石相二氧化钛(110)面吸附,表明吸附分子存在电荷转移,且 NH_3 吸附稳定性最好。陈琦雨等人^[12-13]通过 N/F 掺杂锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 面,发现吸附 N 原子形成两个浅占据能级,有利于提高 TiO_2 的光催化能力,而吸附 F 原子不能有效的提高 TiO_2 光谱吸收性能。近些年来,相关学者及研究者对 TiO_2 的实验研究和理论计算大多集中在它表面的吸附等^[14-16]方面。但是,对氢化物在含氧空位锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的掺杂,吸附后的结构稳定性、电子性质和光学性质的变化规律理论研究还很少,所以本文

^{*} 收稿日期:2016-05-05 修回日期:2017-10-14 网络出版时间:2017-11-10 15:36

资助项目:国家自然科学基金(No.61274128);重庆市自然科学基金(No.2014jcyjA50015);重庆市教委科学技术研究(No.KJ1400524)

第一作者简介:田芸,男,研究方向为金属氧化物半导体,E-mail:1403589370@qq.com;通信作者:张晓华,副教授,E-mail:2667629630@qq.com

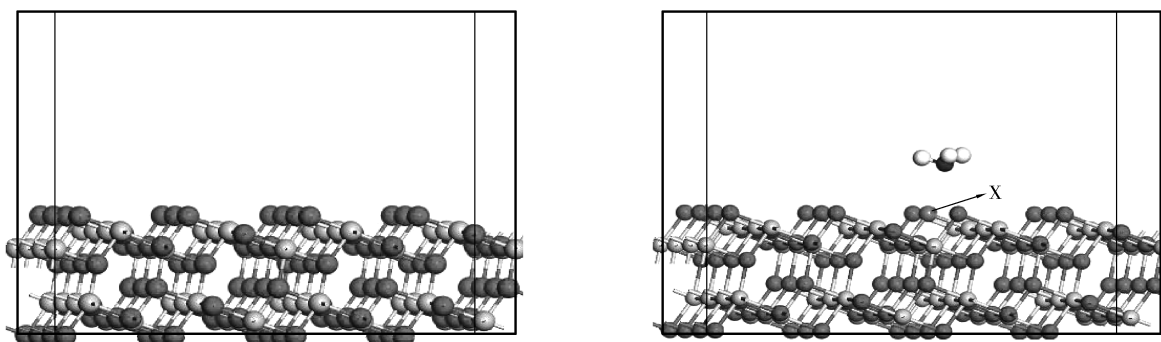
网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20171110.1536.018.html>

基于密度泛函理论的第一性原理研究了含氧空位锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面掺杂非金属 C, N, F 的 NH_3 分子吸附, 计算掺杂后锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面结构的稳定性和 NH_3 分子吸附后表面结构的稳定性、态密度、电荷分布、差分电荷密度、光学性质给以理论分析, 这为实验研究提供理论依据。

1 模型构建与计算方法

1.1 模型构建

本文采用的锐钛矿 TiO_2 空间群为 $I4_1/\text{amd}$ 的四方晶系结构。其中一个晶胞中含有 4 个 Ti 原子, 8 个 O 原子。本文根据实际情况构建了 $2 \times 3 \times 2$ 的超晶胞模型, 并按该超晶胞 101 面剪切(图 1a), 并将其优化, 优化后表面原子发生弛豫, 但没有重构, 并在 Z 方向上建立了 $10 \text{ \AA}$ 的真空层, 因此可忽略它们相互作用的影响。然后将 NH_3 气体放入优化后含氧空位被非金属 X(X=C, N, F) 单掺杂的超晶胞模型表面中的真空层(图 1b), 其中表面层氧空位质量浓度约为 $7.62\% \sim 7.84\%$, 表面层杂质质量浓度约为 $5.88\% \sim 8.57\%$ 。表面氧空位浓度选取的依据有两点: 第一, 周期性的结构必须要求两个氧空位之间不存在相互作用, 也就是在任意方向的间距不小于 $10 \text{ \AA}$ 。这样所选取的超晶胞可以作为独立的研究体系进行研究, 如果相邻的两个氧空位之间有相互作用, 那么实际情况是会产生这样的氧空位的。第二, 实验上通过投射电镜和扫描电镜观察, 在 900 K 退火温度下表面氧空位存在比率为 $7\% \sim 10\%$ [17-18]。在满足上述两点的情况下, 本研究设计的氧空位浓度符合实际情况为 $7.62\% \sim 7.84\%$, 模型中真空层的长宽高分别为 $22.4, 11.3, 10 \text{ \AA}$, 因此也可以保证相邻氧空位的间距是不小于 $10 \text{ \AA}$ 。相邻的空位之间的距离同时也满足氧空位之间不存在相互作用的要求。将它的结构进行几何优化, 优化的原则是能量最低原理, 表面通过弛豫达到能量最小值时候收敛, 说明该结构在实验上是能够实现的。然后再讨论 NH_3 气体分子在含氧空位锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面掺杂非金属 C, N, F 的吸附情况。



a 锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 无氧空位表面结构模型

b NH_3 分子吸附在 X 杂质掺杂含氧空位锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面结构模型

图 1 锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 无氧空位表面结构模型和 NH_3 分子吸附在 X 杂质掺杂含氧空位锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面结构模型

Fig. 1 Atomic structure model of the anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface and NH_3 adsorption of X doped with oxygen vacancies of anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface

1.2 计算方法

本文的计算是运用 Material Studio 软件中的 castep 模块完成的。采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势对晶体结构进行优化, 并用 DFT-D 方法与广义梯度近似(GGA)下的质子平衡方程 PBE [19] 方法来处理电子间的交换能。几何优化的收敛指标为原子间连续两个循环的能量差在 $2 \times 10^{-5} \text{ eV}$ 之间, 平面截断能为 300 eV , 第一布里渊区按 $4 \times 3 \times 1$ 进行分格。其中参与计算的轨道电子价电子为: H $1s^1$, O $2s^2 2p^4$, N $2s^2 2p^3$, F $2s^2 2p^5$, Ti $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ 。

2 计算结果与讨论

2.1 表面结合能与缺陷形成能

锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面结合能为: $E_{(\text{combine})} = E_{(\text{substrate})} + E_{(X)} - E_{(\text{substrate}+X)}$ [20], 其中 $E_{(\text{combine})}$ 表示结合能, $E_{(\text{substrate})}$ 表示含两个氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 表面能量, $E_{(X)}$ 表示杂质元素能量, $E_{(\text{substrate}+X)}$ 表示掺杂后含一个氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 表面能量。表 1 分别对应以下 4 种模型的结合能(图 2)。

表 1 C, N, F 掺杂含氧空位锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的结合能和缺陷形成能

Tab. 1 C, N, F doped with oxygen vacancies of anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface binding energy and defect formation energy

参数	TiO_2	$\text{TiO}_2\text{-C}$	$\text{TiO}_2\text{-N}$	$\text{TiO}_2\text{-F}$
结合能 E/eV	10.201	6.240	9.276	7.511
形成能 E/eV		-7.935	-4.375	-1.789

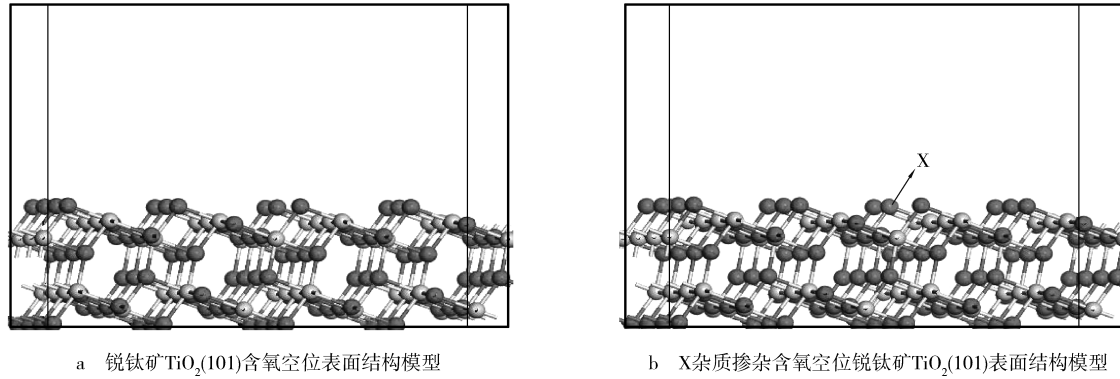


图 2 锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 含氧空位表面结构模型和 X 杂质掺杂含氧空位锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面结构模型

Fig. 2 The oxygen vacancy structure model of the anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface and X doped with oxygen vacancies of the anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface

结合能越大,则该元素与基底结合放出的能量越多,该元素结合就越强。从表 1 可知,无掺杂时,含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的结合能最大;在掺杂体系中,含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的结合能有: $\text{N} > \text{F} > \text{C}$ 。这表明在含有氧空位的 $\text{TiO}_2(101)$ 表面,相互作用从大到小依次为: Ti-O , Ti-N , Ti-F , Ti-C 。

锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面缺陷的形成能的数值可以直接反应特定缺陷形成的难易程度,材料合成环境对于缺陷形成的影响,以及复合缺陷体系的稳定性。形成能值负得越大,该表面越稳定。公式^[21]为:

$$E_{\text{formation}} = E_{T(\text{defect})} - E_{T(\text{perfect})} - n_X u_X + n_X u_O$$

其中, $E_{\text{formation}}$ 表示缺陷形成能, $E_{T(\text{defect})}$ 表示掺杂体系含氧空位表面的总能量, $E_{T(\text{perfect})}$ 表示含氧空位表面体系总能量, u_X 表示替代一个 O 原子的非金属杂质 X ($X = \text{C}, \text{N}, \text{F}$) 原子的化学势, u_O 代表一个 O 原子的化学势。其中,非金属杂质 X ($X = \text{C}, \text{N}, \text{F}$) 原子的化学势是通过计算的单质的能量得来的。换句话说, C 原子化学势是 C_{60} 的能量 $E_{\text{C}_{60}}$ 除以 60, 即 $E_{\text{C}_{60}}/60$; N 原子化学势是氮气分子能量 E_{N_2} 除以 2, 即 $E_{\text{N}_2}/2$; F 原子的化学势是 F_2 的能量 E_{F_2} 除以 2, 即 $E_{\text{F}_2}/2$, O 的化学势氧气分子能量 E_{O_2} 除以 2, 即 $E_{\text{O}_2}/2$, n_X 表示替代 O 原子的个数。从表 1 可知, C 掺杂含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的形成能最小, 其次是 N 掺杂含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的形成能, 最后是 F 掺杂含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的形成能。另外, 非金属掺杂含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 基底表面的形成能都为负值, 说明非金属杂质都较容易掺入含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 表面, 且掺杂后基底表面的稳定性从大到小依次为 C, N, F。

2.2 吸附模型及表面吸附能

2.2.1 吸附模型及吸附距离 NH_3 分子吸附于含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 表面, C 掺杂含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 表面, N 掺杂含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 表面和 F 掺杂含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的氧空位正上方, 其 NH_3 分子到氧空位的初始距离为 2.500 Å, 结构图为图 3a-d, 通过几何结构优化后, 对应的结构图为图 3a'-d'。吸附后 NH_3 分子到表面氧空位的距离如表 2 所示, 对应的结构图, 可得出:

表 2 NH_3 分子吸附在 C、N、F 掺杂含氧空位锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面距离和吸附能

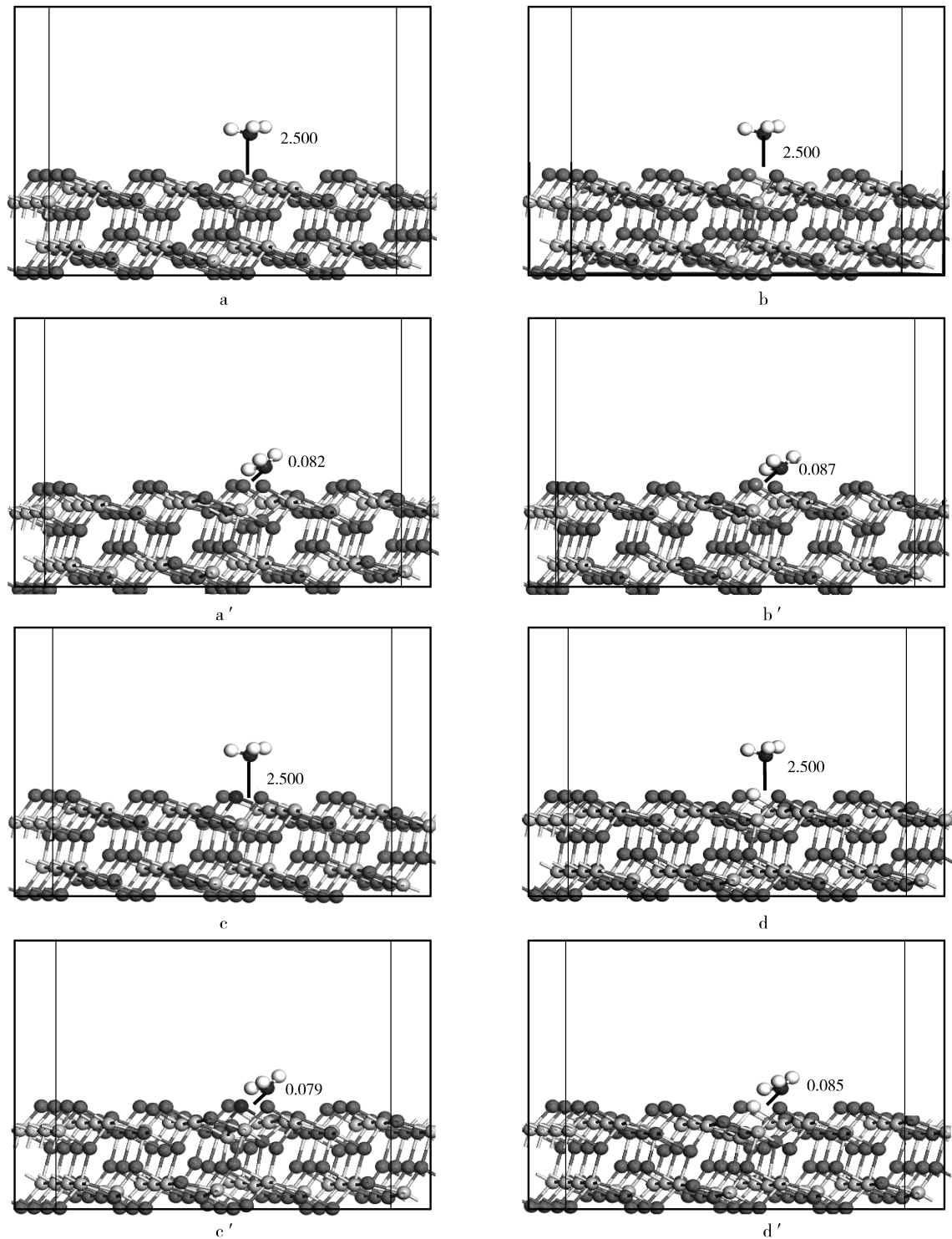
Tab. 2 Distance and adsorption energy of C, N, F doped with oxygen vacancies of anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface adsorption NH_3

参数	TiO_2	$\text{TiO}_2\text{-C}$	$\text{TiO}_2\text{-N}$	$\text{TiO}_2\text{-F}$
优化后距离/Å	0.082	0.087	0.079	0.085
吸附能 E/eV	2.228	2.433	2.305	2.403

1) NH_3 分子放置在含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 表面, 无论是 C, N, F 掺杂和无掺杂于基底表面, 优化后其 NH_3 分子到基底表面的距离都减小, 说明 NH_3 分子易吸附于含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 表面。

2) C, N, F 掺杂于基底表面相对于基底无掺杂都有一定的影响。其中 NH_3 分子到 N 掺杂基底表面的距离小于不掺杂基底表面的距离, 而 C, F 掺杂基底表面的距离大于无掺杂基底表面的距离。说明 N 掺杂基底表面有助于 NH_3 分子吸附于含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 表面。

2.2.2 表面吸附能 由表面吸附能的定义方式^[22], 对 NH_3 分子在锐钛矿 (101) 表面的吸附能定义为: $E_{\text{ads}} = E_{\text{substrate}} + E_{\text{NH}_3} - E_{\text{substrate}+\text{NH}_3}$ 。式中 E_{ads} 为表面吸附能, $E_{\text{substrate}}$ 为含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 表面晶胞总能量, E_{NH_3} 为 NH_3 分子的能量, $E_{\text{substrate}+\text{NH}_3}$ 为表面吸附 NH_3 分子后整个体系的总能量。表 2 计算了 NH_3 分子在含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 表面, C 掺杂含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 表面, N 掺杂含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 表面和 F 掺杂含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$



注:图 a,b,c,d 为优化前;图 a',b',c',d'为优化后。

图 3 NH₃ 吸附于 C、N、F 掺杂的含氧空位锐钛矿(101)表面结构图

Fig. 3 NH₃ adsorption of C、N、F doped with oxygen vacancies of anatase TiO₂(101)surface structure

表面的吸附能。

若吸附能是正值表示放热,分子易于吸附,吸附后的体系更稳定,能量更低;若为负值表示吸热,分子难于吸附,即吸附后得能量比各自单独的能量还要高。可以得出:

1) NH₃ 分子吸附于 C、N、F 掺杂和无掺杂于含氧空位 TiO₂(101)基底表面后,吸附能都为正值,都属于放热过程,说明 NH₃ 分子都易于吸附基底表面。

2) C、N、F 掺杂含氧空位 TiO₂(101)基底表面的吸附能都大于无掺杂含氧空位 TiO₂(101)基底表面,说明杂

质的掺入更有利于 NH₃ 分子吸附于基底表面。

3) C,N,F 掺杂含氧空位 TiO₂(101)基底表面,吸附能从大到小为:掺杂 C,掺杂 F,掺杂 N。

2.3 Mulliken 电荷布局分布和差分电荷密度

2.3.1 Mulliken 电荷布局分布 表 3 是 NH₃ 分子吸附于 C,N,F 掺杂和无掺杂于含氧空位 TiO₂(101)基底表面的 Mulliken 电荷布局分布。从表中可以看出:

1) 对于原子而言,NH₃ 分子分别吸附于无掺杂、C 掺杂、N 掺杂基底表面后,它的 N 原子的电荷都由 -1.26 e 变为 -1.09 e,N 原子失去 0.17 个电荷;F 掺杂基底表面,其 N 原子的电荷都由 -1.26 e 变为 -1.10 e,N 原子失去 0.16 个电荷。说明无论哪种基底 N 原子被氧化。NH₃ 分子吸附于无掺杂含氧空位 TiO₂(101)基底表面,H 原子得到 0.11 e;吸附于 C 掺杂含氧空位 TiO₂(101)基底表面,H 原子得到 0.09 e;吸附于 N 掺杂含氧空位 TiO₂(101)基底表面,H 原子得到 0.10 e;吸附于 F 掺杂含氧空位 TiO₂(101)基底表面,H 原子得到 0.10 e。说明无论哪种基底,吸附后 H 原子被还原。

2) 对于 NH₃ 分子而言,NH₃ 分子失去的电荷数大于得到的电荷数,即有电荷由 NH₃ 分子向基底表面转移。说明吸附过程中,NH₃ 分子被氧化,整个分子吸附后显正电。

3) NH₃ 分子吸附于无掺杂和 C,N,F 掺杂含氧空位 TiO₂(101)基底表面后,对应 NH₃ 分子失去的电子分别为 0.06 e,0.08 e,0.07e,0.06 e。说明氧空位具有氧化性,且杂质的掺入提高了表面氧空位的氧化性。

4) NH₃ 分子吸附于 C,N,F 掺杂含氧空位 TiO₂(101)基底表面后,对应的吸附距离分别为 0.087,0.079,0.085 Å。对比 N 掺杂和 F 掺杂,发现转移的电子数相同,而 N 掺杂的吸附距离小于 F 掺杂的距离,说明 N 掺杂对基底氧化性贡献比 F 掺杂的贡献大;对比 N 掺杂和 C 掺杂,发现 C 掺杂的吸附距离变化量小于 F 掺杂的距离变化量,而 C 掺杂转移的电荷数却大于 N 掺杂转移的电荷数,说明 C 掺杂对基底氧化性贡献大于 N 掺杂的贡献。所以,C,N,F 掺杂含氧空位 TiO₂(101)基底对氧空位氧化性贡献从小到大为:F,N,C。

2.3.2 差分电荷密度 NH₃ 分子吸附于 C,N,F 掺杂和无掺杂含氧空位 TiO₂(101)基底表面的差分电荷密度如封二彩图 4 所示。图中红色表示电荷的集聚,蓝色表示电荷的损失,电荷集聚和损失看出原子氧化性的强弱。其中氧空位 TiO₂(101)基底表面氧空位处颜色较红,说明在氧空位处有电荷的集聚。从图中 C,N,F 掺杂位置处可以看出,C 原子周围电荷集聚面积最大,N 原子周围电荷集聚面积次之,F 原子周围电荷集聚面积最小,这表明 C 的氧化性比 N 的氧化性大,F 的氧化性最小,这与前面电荷布局分布 NH₃ 分子电荷的变化量和元素氧化性相吻合。

2.4 电子态密度

为了进一步研究 NH₃ 分子吸附于 C,N,F 掺杂和无掺杂含氧空位 TiO₂(101)基底表面的电子结构,分别对 4 种模型吸附 NH₃ 分子后总态密度和分态密度进行分析,如图 5 所示。对比发现:价带主要是以 O 的 2p 轨道电子和少量 Ti 的 3d 轨道电子贡献,导带主要是由 Ti 的 3d 轨道电子和少量 O 的 2p 轨道电子贡献。无掺杂含氧空位 TiO₂(101)基底表面,其禁带宽度约为 2.5 eV,且在费米面附近产生了 O 的 2p 峰值;当有杂质 C,N,F 掺杂于含氧空位 TiO₂(101)基底表面时,电子在费米面附近都发生一定的变化,说明杂质对基底表面电子的分布都

表 3 NH₃ 分子吸附在 C,N,F 掺杂含氧空位锐钛矿 TiO₂(101)表面的 Mulliken 分析

Tab.3 Mulliken analysis of C, N, F doped with oxygen vacancies of anatase TiO₂(101) surface adsorption NH₃

	原子种类	s/e	p/e	总数/e	电量/e	Δq
理想 NH ₃	N	1.73	4.54	6.27	-1.26	0
	H ₁	0.58	0.00	0.58	0.42	
	H ₂	0.58	0.00	0.58	0.42	
	H ₃	0.58	0.00	0.58	0.42	
氧空位 TiO ₂ 表面 NH ₃	N	1.70	4.40	6.09	-1.09	0.06
	H ₁	0.60	0.00	0.60	0.40	
	H ₂	0.64	0.00	0.64	0.36	
	H ₃	0.61	0.00	0.61	0.39	
C 掺杂含氧空位 TiO ₂ 表面 NH ₃	N	1.69	4.39	6.09	-1.09	0.08
	H ₁	0.60	0.00	0.60	0.40	
	H ₂	0.62	0.00	0.62	0.38	
	H ₃	0.61	0.00	0.61	0.39	
N 掺杂含氧空位 TiO ₂ 表面 NH ₃	N	1.69	4.40	6.09	-1.09	0.07
	H ₁	0.60	0.00	0.60	0.40	
	H ₂	0.63	0.00	0.63	0.37	
	H ₃	0.61	0.00	0.61	0.39	
F 掺杂含氧空位 TiO ₂ 表面 NH ₃	N	1.70	4.40	6.10	-1.10	0.06
	H ₁	0.60	0.00	0.60	0.40	
	H ₂	0.63	0.00	0.63	0.37	
	H ₃	0.61	0.00	0.61	0.39	

有一定的影响。C 元素掺杂基底相对于不掺杂费米面附近的 p 轨道峰值增大 50 倍左右,使得杂质由浅杂质能级变为深杂质能级;N 元素掺杂基底相对于不掺杂,使价带和导带整体向下移动,价带顶出现由 N 元素产生的 2p 峰;F 元素掺杂基底相对于不掺杂,其禁带宽度大大减小,约为 2.0 eV,且导带越过费米面没有出现新的峰值,说明杂质能级与 F 元素掺杂含氧空位锐钛矿(101)基底表面完全融入,从而极大地改善 $\text{TiO}_2(101)$ 表面对可见光的利用能力。

2.5 光学性质

2.5.1 介电函数 介电函数表征了电介质的束缚电荷的能力,也可表征材料的绝缘性能,介电常数越大,束缚电荷的能力越强,材料的绝缘性能越好,并且影响光催化材料对太阳能的吸收和反射。当材料对可见光吸收时,电子吸收光子能量迁至激发态;当材料对可见光反射时,处于激发态的电子释放能量跃迁回低能级。而介电函数的虚部和实部正好反应出吸收和反射过程,介电函数的虚部可以建立介电常数与光学性质的关系,实部可以根据 Kramers-Kronig 色散关系得出。介电函数复数形式可用 $\epsilon(\omega) = \epsilon_r(\omega) + i\epsilon_i(\omega)$ 来表示,其中 $\epsilon_r = n^2 - k^2$, $\epsilon_i = 2nk$, $k = 2\pi/\lambda$, k 为波数。这样吸收系数 $I(\omega)$, 反射率 $R(\omega)$ 就能通过 $\epsilon_r(\omega)$ 和 $\epsilon_i(\omega)$ 推导得出。下面是与本文计算有关的公式^[23]:

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \chi_r(\omega) = \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}, \quad (1)$$

$$\epsilon_i(\omega) = \chi_i(\omega) = \frac{\omega_p^2\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}, \quad (2)$$

$$I(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\epsilon_r^2(\omega) - \epsilon_i^2(\omega)} - \epsilon_r(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_r(\omega) + j\epsilon_i(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon_r(\omega) + j\epsilon_i(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (4)$$

$$L(\omega) = \frac{\epsilon_i(\omega)}{[\epsilon_r^2(\omega) + \epsilon_i^2(\omega)]}, \quad (5)$$

其中 ω_p 为等离子体频率。

C, N, F 掺杂和无掺杂含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 基底表面吸附 NH_3 分子的介电函数如图 6 所示。可以发现:在可见光波长 400 nm~760 nm 范围内,无掺杂含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 基底表面的介电函数,在 450 nm 以后随着波长的增加,介电函数的虚部也不断的增加,实部略有减少,但始终实部大于虚部,说明氧空位在一定程度上提高了材料的光学利用率;C 元素和 N 元素掺杂含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 基底表面相对于无掺杂含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 基底表面介电函数虚部在可见光范围内大大降低,说明 C 元素和 N 元素的掺杂相对于无掺杂降低了材料在可见光范围内的利用

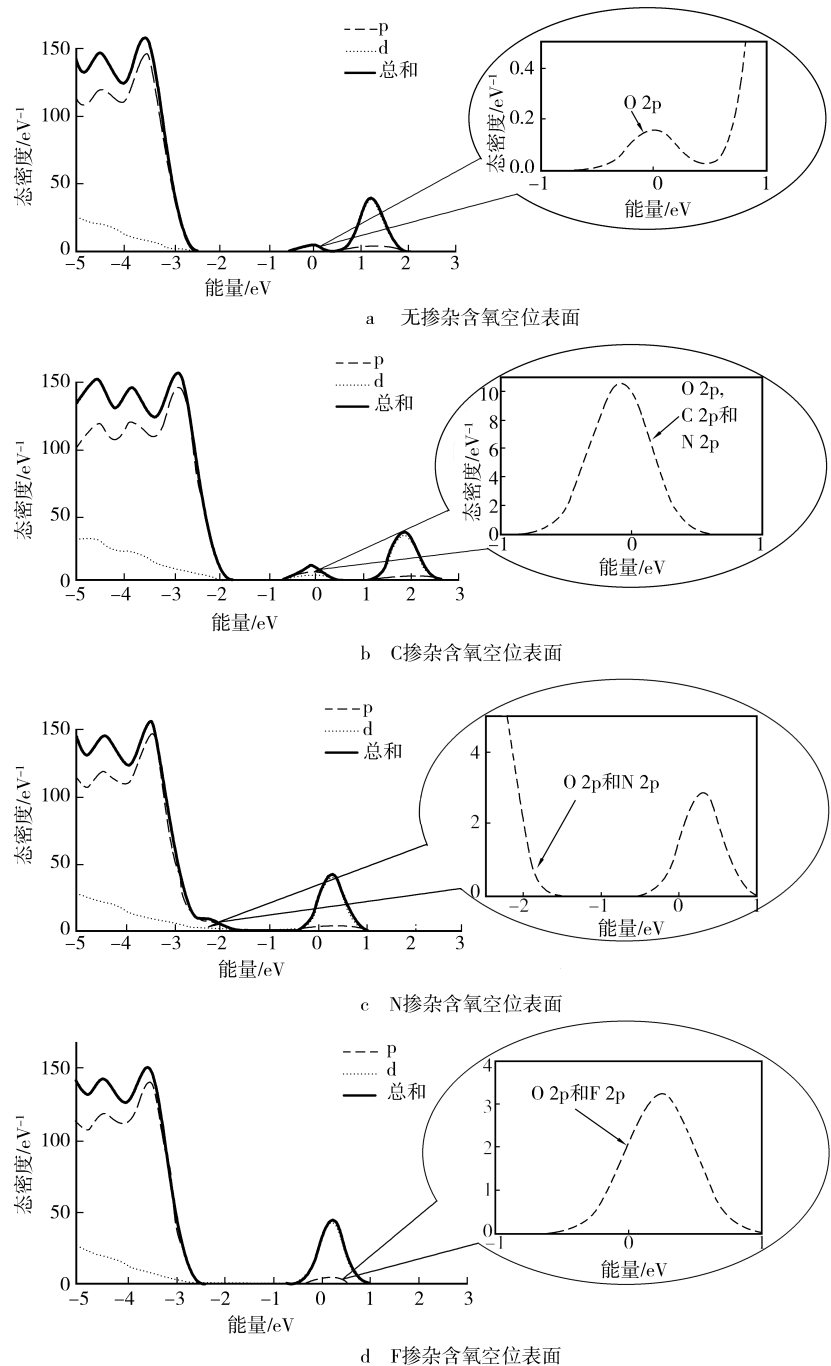


图 5 NH_3 吸附于 C, N, F 掺杂含氧空位锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面态密度

Fig. 5 NH_3 adsorption of C, N, F doped with oxygen vacancies of anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface density of states

率;F元素掺杂含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 基底表面,在可见光范围内,介电函数的虚部也不断的增加,在760 nm达到约2.5,相对于无掺杂含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 基底表面的介电函数的虚部大了约5倍,而实部在530 nm左右减小到0,说明F元素的掺杂相对于无掺杂大大的提高了材料在可见光范围内的利用率。

2.5.2 吸收谱和反射谱 图7为C, N, F掺杂和无掺杂含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 基底表面吸附 NH_3 分子的吸收谱。通过对比发现, NH_3 分子吸附于N元素掺杂的含氧空位基底表面时,对可见光的吸收几乎为零;吸附于C元素掺杂的含氧空位基底表面时,对可见光有一定的吸收,但相对无掺杂含氧空位的基底表面对可见光的利用要低;当吸附于F元素掺杂的含氧空位基底表面时,在400 nm~760 nm范围内,随着波长的增加,吸收率也逐渐

增大,相对于无掺杂大大的提高,其峰值达到约 $34\ 000\text{cm}^{-1}$,相对于无掺杂的峰值 $7\ 500\text{cm}^{-1}$ 约大了5倍,这与前面的介电函数极大值相对应。因此,在可见光范围内, NH_3 分子吸附于F元素掺杂含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 基底表面对可见光的吸收率随着波长的增加而增加,改善对可见光的吸收能力越强。

图8为C, N, F掺杂和无掺杂含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 基底表面吸附 NH_3 分子的反射谱。通过对比发现, NH_3 分子吸附于C元素和N元素掺杂的含氧空位基底表面时,对可见光的反射几乎为零;吸附于无掺杂的含氧空位基底表面从500 nm到760 nm略有提高,而附于F元素掺杂的含氧空位基底表面,反射率则大大提高,在590 nm达到峰值为0.4。因此,在可见光范围内, NH_3 分子吸附于F元素掺杂含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 基底表面对可见光的反射率提升十分显著,从而极大地提高了材料表面的光学性能。

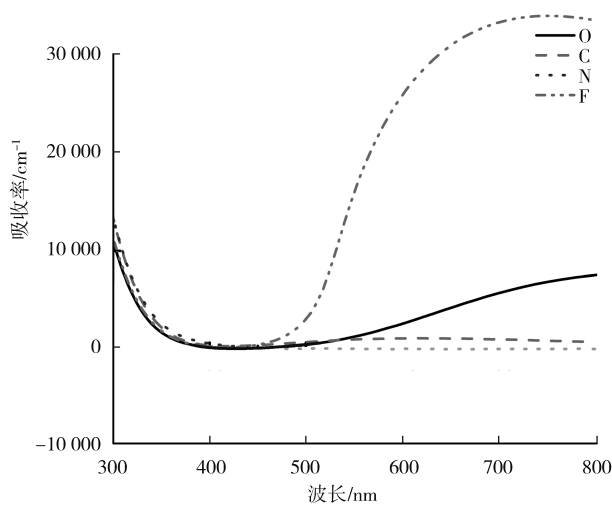


图7 NH_3 吸附于C, N, F掺杂含氧空位锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的光学吸收谱

Fig. 7 NH_3 adsorption of C, N, F doped with oxygen vacancies of anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface absorption spectra

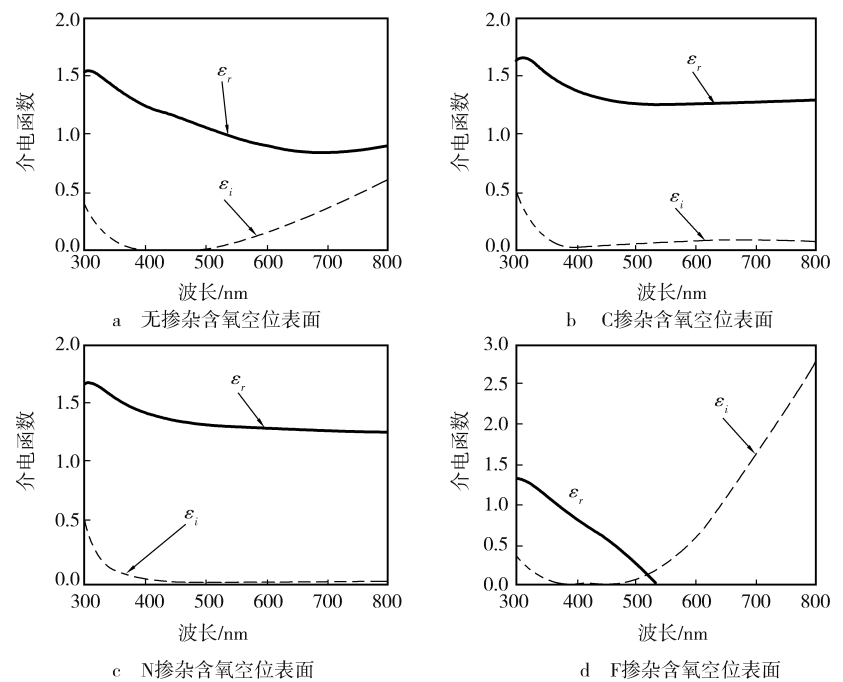


图6 NH_3 吸附于C, N, F掺杂含氧空位锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面介电函数

Fig. 6 NH_3 adsorption of C, N, F doped with oxygen vacancies of anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface dielectric function

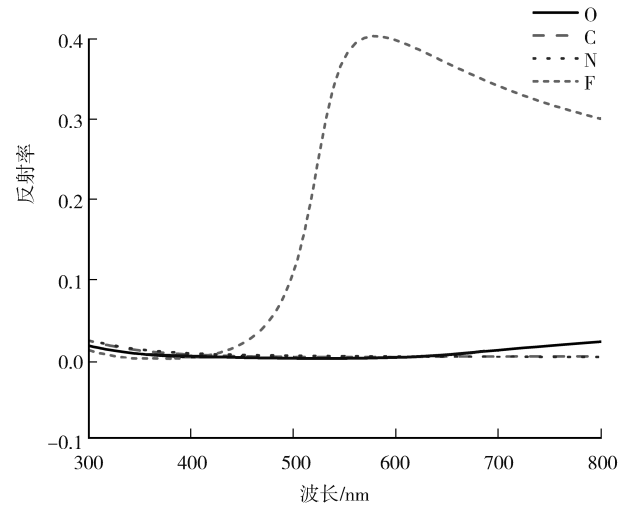


图8 NH_3 吸附于C, N, F掺杂含氧空位锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的光学反射谱

Fig. 8 NH_3 adsorption of C, N, F doped with oxygen vacancies of anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface reflectivity spectra

3 结论

本文采用基于密度泛函理论(DFT-D)体系下的第一性原理平面波超软赝势方法,研究了含氧空位锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面掺杂非金属 C, N, F 的 NH_3 分子吸附,计算掺杂后锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面结构的稳定性和 NH_3 分子吸附后表面结构的稳定性、态密度、电荷分布、差分电荷密度、光学性质。结果表明:

1) 在有氧空位的 $\text{TiO}_2(101)$ 表面,杂质元素都易掺入;表面被掺杂后,改变了氧空位的氧化性,由于 C、N 比 O 电子数少,所以实际上是提高了氧空位的氧化性能,而 F 掺杂后由于比 O 的电子数多,实际上就减弱了一部分氧空位的氧化能力。因此,基底表面的稳定性为 C 掺杂最大, N 掺杂次之, F 掺杂最小。

2) NH_3 分子易吸附于含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 表面,且杂质元素掺杂基底表面有助于 NH_3 分子的吸附;

3) 提高 Mulliken 电荷布局分布和差分电荷密度分析, C, N, F 掺杂于含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 基底表面,提高了表面氧空位的氧化性,且杂质元素对基底氧空位氧化性的贡献从大到小为: C, N, F。

4) 通过态密度和光学性质分析, NH_3 分子吸附在 C 和 N 掺杂于含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 基底表面相对于无掺杂含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 基底表面,由于 C, N 比 O 电子数少,提高了氧空位的氧化性能,有利于对还原性分子的吸附,稳定性更高,但可提供被可见光激发的电子就更少,所以降低了材料在可见光范围内的利用率;而吸附在 F 元素掺杂于含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 基底表面,由于 F 的电子数比 O 更多,降低了氧空位的氧化性, F 的掺杂虽然使其吸附后的稳定性较 C 和 N 掺杂低,但是却提供了更多可被可见光激发的电子,使其可见光范围内的利用率相对于吸附在无掺杂含氧空位 $\text{TiO}_2(101)$ 基底表面的利用率提高了 5 倍。

参考文献:

- [1] ZENG W, LIU T M, LI T M, et al. First principles study of oxygen adsorption on the anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface[J]. *Physica E*, 2015, 67: 59-64.
- [2] CECILIAIN M, CHAITO I V. Theoretical and experimental analysis of the oxidation of CO on Pt catalysts supported on modified $\text{TiO}_2(101)$ [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 407: 102-112.
- [3] 汪洋. 用分子轨道理论研究 NO 气体在 TiO_2 表面吸附[J]. *化学学报*, 2005, 63(11): 1023-1027.
WANG Y. Study of NO adsorption on $\text{TiO}_2(110)$ surface by molecular orbital theory[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2005, 63(11): 1023-1027.
- [4] 汪洋, 孟亮. TiO_2 表面氧空位对 NO 分子吸附的作用[J]. *物理学报*, 2005, 54(5): 6820-6824.
WANG Y, MENG L. Effects of the oxygen vacancy on NO adsorption at the TiO_2 surface[J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(5): 6820-6824.
- [5] 汪洋, 刘祥. 利用 GAUSSIAN 计算 NO 在 $\text{TiO}_2(110)$ 吸附和脱附[J]. *兰州交通大学学报*, 2006, 25: 47-50.
WANG Y, LIU X. Calculation of adsorption and desorption of NO on $\text{TiO}_2(110)$ surface by GAUSSIAN[J]. *Journal of Lanzhou Jiaotong University*, 2006, 25: 47-50.
- [6] 马新国, 唐超群, 黄金球等. 锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 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. First-principle calculations on the geometry and relaxation structure of anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface [J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, 55(8): 4208-4212.
- [7] 马新国, 江建军, 梁培. 锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 面本征点缺陷的理论研究[J]. *物理学报*, 2008, 57(5): 3120-3125.
MA X G, JIANG J J, LIANG P. Theoretical study on intrinsic point defects of anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface [J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, 57(5): 3120-3125.
- [8] MA X G, TANG C Q, YANG X H. Electronic structures of S-doped anatase and rutile TiO_2 [J]. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, 2011, 6(1): 23-32.
- [9] 马新国. 锐钛矿型 TiO_2 表面的理论研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2006.
MA X G. Theoretical research on the surface of the TiO_2 anatase type [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2006.
- [10] FENG Q, YUE Y X, WANG W H, et al. First-principles study on anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface adsorption of NO [J]. *Chinese Phys B*, 2014, 4: 215-222.
- [11] 朱洪强, 冯庆, 周晴, 等. SP^3 杂化的气体分子在金红石相二氧化钛(110)面吸附规律与特性[J]. *中国科学: 物理学 天文学*, 2015, 45(7): 077301-077309
ZHU H Q, FENG Q, ZHOU Q, et al. A study on adsorption law and characteristics of SP^3 hybrid gas molecules in the rutile titanium dioxide(110) surface [J]. *Scientia Sinica Physica, Mechanica and Astronomica*, 2015, 45(7): 077301-077309.
- [12] CHEN Q L, TANG C Q, Zheng G. First-principles study of TiO_2 anatase(101) surfaces doped with N [J]. *Physica B*, 2009, 404(8): 1074-1078.
- [13] Chen Q L, Tang C Q. First-principles calculations on elec-

- tronic structures of N/F-doped and N-F-codoped TiO_2 anatase (101) surfaces [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25(5):915-920.
- [14] RAINA W, PETER D, THOMAS F. First principles theoretical study of the hole-assisted conversion of CO to CO_2 on the anatase TiO_2 (101) surface [J]. *The Journal of chemical physics*, 2011, 134(10):104701-104707.
- [15] PERDEW J P. Restoring the Density-Gradient expansion for exchange in solids and surfaces [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 100(13):136406-136410.
- [16] FELIX R, RALF B, FLEMMING B, et al. Vicinal rutile TiO_2 surfaces and their interactions with O_2 [J]. *Phys Chem C*, 2014, 118(7):3620-3628.
- [17] DIEBOLD U, LEHMAN J, MAHMOUD T, et al. Intrinsic defects on a TiO_2 (110) (1x1) surface and their reaction with oxygen: a scanning tunneling microscopy study [J]. *Surf Sci*, 1998, 411(1/2):137-153.
- [18] HEBENSTREIT E L D, HEBENSTREIT W, DIEBOLD U. Adsorption of sulfur on TiO_2 (110) studied with STM, LEED and XPS; temperature-dependent change of adsorption site combined with O-S exchange [J]. *Surf Sci*, 2000, 461(1):87-97.
- [19] PERDEW J P. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 100(13):136406-136410.
- [21] LIU B, GU M, LIU X L, et al. First-principles study of fluorine-doped zinc oxide [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(12):122101-1-122101-3.
- [22] HAN Y, LIU C J, GE Q F. Interaction of Pt clusters with the Anatase surface: A First Principles Study [J]. *Phys Chem B*, 2006, 110:7463-7472.
- [23] 沈学础. 半导体光谱与光学性质 [M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 1992.
- SHEN X C. Semiconductor spectrum and optical properties [M]. 2nd edition. Beijing: Science Press, 1992.

Effect of C, N and F on the Adsorption of NH_3 Molecules on the Surface of Anatase TiO_2 (101) with Oxygen Vacancies

TIAN Yun, ZHANG Xiaohua, FENG Qing, CHEN Xiaoyu, ZHOU Kang

(Chongqing Key Lab on Optoelectronic Functional Materials,

Key Lab of Optics and Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

Abstract: [Purposes] The sensitive detection composition and concentration of environmental gas by metal oxide optical gas sensing materials has become a hot spot in recent research, and doping is an important way to improve the optical gas sensing properties. [Methods] By applying the first-principles plane-wave ultrasoft pseudopotential method based on density functional theory, the paper simulated the process which anatase TiO_2 (101) surface doped nonmetal C, N, F with oxygen vacancies absorbed NH_3 and calculated the stability, density of state, charge distribution, electron density difference, and optical properties by theoretical analysis. [Findings] The results show that nonmetallic C, N and F are easily doped on TiO_2 (101) surface with oxygen vacancies and the stability is $\text{C} > \text{N} > \text{F}$. Additionally, the impurity elements doped on the surface has improved the oxidation of the surface oxygen vacancies and the adsorption to NH_3 molecules. The order of impurity elements contributing to the oxidation of oxygen vacancies is: $\text{C} > \text{N} > \text{F}$. Through the analysis of states density and optical properties, it shows that TiO_2 (101) substrates with oxygen vacancies doped C and N reduces the visible light utilization rate compared with un-doped surface. Moreover, TiO_2 (101) substrates with oxygen vacancies doped with F increased about 5 times in visible light utilization rate than un-doped surface. [Conclusions] Doping F significantly improves the optical gas sensing ability of the material.

Keywords: anatase TiO_2 (101); NH_3 ; density functional theory; surface doping; surface absorption

(责任编辑 许 甲)