

金红石相 $\text{TiO}_2(110)$ 面吸附 H_2S 分子光学气敏效应的微观机制与特性

朱洪强 冯庆 岳远霞 周晴

(重庆师范大学物理与电子工程学院重庆市光电功能材料重点实验, 重庆 401331)

摘要 光学气敏材料吸附气体分子后导致光学性质发生变化, 运用这一原理来检测环境中的气体成分, 称为光学气敏效应。采用基于密度泛函理论(DFT)体系下的第一性原理平面波超软赝势方法, 研究了光学气敏材料金红石相 $\text{TiO}_2(110)$ 表面吸附 H_2S 分子的微观特性, 计算了 $\text{TiO}_2(110)$ 表面吸附能、电荷密度、态密度和光学性质的变化。结果表明, TiO_2 最稳定的表面是终止于二配位 O 原子的(110)面, 只有含有氧空位的表面才能稳定吸附 H_2S , 且氧空位比例越高, 越有助于 H_2S 吸附于表面; 表面吸附 H_2S 以水平吸附方式为主, 在氧空位比例达到 33% 时, 吸附能为 0.7985 eV; 吸附的实质是表面氧空位具有氧化性, 氧化了 H_2S 分子。在可见光 400~760 nm 范围内, 存在氧空位的 $\text{TiO}_2(110)$ 表面吸附 H_2S 后都可改善表面的光学性质。氧空位缺陷浓度越高, 改善材料对可见光的吸收和反射能力越强, 光学气敏响应能力越佳。

关键词 原子与分子物理学; 光学气敏材料; 金红石; H_2S ; 密度泛函理论

中图分类号 O469 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201441.1206001

Microscopic Mechanism and Characteristics of Optical Gas Sensing Material Rutile Titanium Dioxide (110) Surface Adsorption H_2S Molecules

Zhu Hongqiang Feng Qing Yue Yuanxia Zhou Qing

(Chongqing Key Laboratory on Optoelectronic Functional Materials, College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

Abstract Optical gas sensor material adsorption gas molecules lead to changes in optical properties to detect environmental gas composition, which is called optical gas sensing effect. Microscopic characteristics of rutile titanium dioxide (110) surface adsorption H_2S molecules are studied, under the first-principles plane-wave ultrasoft pseudopotential method based on density functional theory (DFT) system, and adsorption energy, charge density, density of states and optical properties of $\text{TiO}_2(110)$ surface are calculated. The results show that, the most stable surface is $\text{TiO}_2(110)$ surface which terminated on the two coordinated O atoms; only containing oxygen vacancy surface can stably adsorb H_2S molecules; the higher of the oxygen vacancy concentration, the higher adsorption energy; the main way of surface adsorption H_2S molecules is horizontal adsorption. When oxygen vacancy concentration reach 33%, adsorption energy is 0.7985 eV. The adsorption essence is surface oxygen vacancies oxidation H_2S molecule. In the visible light range of 400~760 nm, the surface optical properties can be improved only when H_2S molecules adsorption on containing oxygen vacancies surface, moreover, the higher concentration of oxygen vacancy, the more obvious improvement of absorption, reflection ability and optical gas sensing performance.

Key words atomic and molecular physics; optical gas sensing material; rutile; H_2S ; density functional theory

OCIS codes 160.4760; 160.4670; 160.0000

收稿日期: 2014-06-20; **收到修改稿日期**: 2014-08-11

基金项目: 国家自然科学基金(61274128、61106129)、重庆市自然科学基金(CSTC2013JCYJA0731)、重庆市科委项目(CSTC2014JCYJA0219)

作者简介: 朱洪强(1988—), 男, 硕士研究生, 主要从事金属氧化物半导体功能材料方面的研究。

E-mail: 346033480@qq.com

导师简介: 冯庆(1978—), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事半导体功能材料方面的研究。

E-mail: fengq_126@163.com

1 引 言

近年来,空气污染问题引起国内社会的普遍重视和广泛关注,众所周知,硫化氢是空气污染物之一,在工业生产和采矿冶炼中会大量产生。人对 H_2S 的嗅觉阈值为 0.00041×10^{-6} ,当浓度达到 $(100 \sim 200) \times 10^{-6}$ 时,人会嗅觉麻痹;当浓度达到 200×10^{-6} 以上时,人会急性中毒甚至死亡^[1]。为了检测 H_2S ,人们会用到气敏传感器,而光学气敏传感器又以其灵敏度高而优于其他传感器,它是依靠光学气敏材料吸附气体分子后引起光学性质改变,运用这一原理来检测环境中的气体成分。因此,对光学气敏材料的研究,逐渐成为人们关注的热点领域。

二氧化钛是一种宽禁带 n 型过度金属氧化物半导体材料^[2-7],同时也是重要的光学气敏传感材料,在自然界中存在三种形态,分别是金红石、锐钛矿和板钛矿^[8],其中金红石相 TiO_2 禁带宽度为 3.0 eV ^[9]。Burnside 等^[10-11]运用密度泛函理论(DFT)计算了金红石相 TiO_2 (110)、(100)、(001) 表面的相对能量,发现金红石相 TiO_2 (110) 表面相对能量最低。对金红石相 TiO_2 (110) 表面性质和 STM 形态模拟^[12]发现 TiO_2 表面存在较多氧空位

且有氧空位的金红石相 TiO_2 (110) 表面具有氧化性^[13]。虽然 Chen^[14] 和 Huang 等^[15] 已经报道了 H_2S 分子吸附于 TiO_2 的可能途径,但就目前对于金红石相 TiO_2 (110) 面吸附 H_2S 分子,引起表面结构和光学性质变化的研究还不多。本文采用基于 DFT 体系下的第一性原理平面波超软赝势方法,采用 CASTEP 软件包模拟金红石相 TiO_2 (110) 表面对 H_2S 分子的吸附,对其几何结构、电荷分布、态密度和光学性质等进行分析,解释其微观机理,为相应的实验研究提供基础理论依据。

2 模型构建与计算方法

金红石相 TiO_2 的空间群为 P42/MNM 的四方晶系结构,表面能最小,最为稳定的表面为 (110) 面^[16-18]。但由于表面终止原子的不同,(110) 面的稳定性也有所差异。如图 1 所示,以表面 III 的能量为基准零点,4 种终止原子表面 I、II、III、IV 相对能量值为 $E_I = 32.56 \text{ eV}$, $E_{II} = 12.91 \text{ eV}$, $E_{III} = 0 \text{ eV}$, $E_{IV} = 12.85 \text{ eV}$,说明以二配位的 O_{2c} 为终止原子的表面 III 最为稳定。

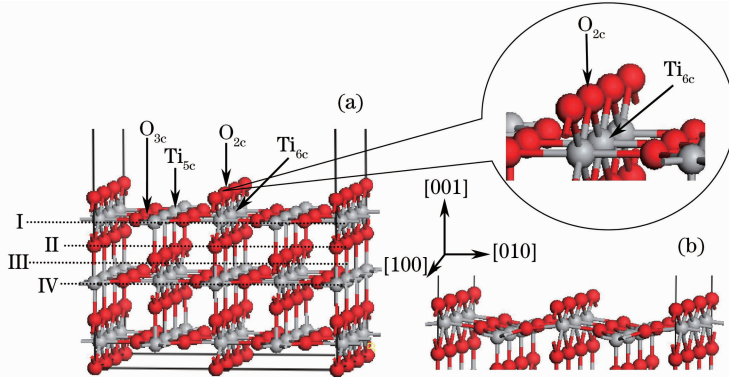


图 1 金红石相 TiO_2 (110) 表面原子结构。(a) 优化前;(b) 优化后

Fig. 1 Atomic structures of the rutile TiO_2 (110) surface. (a) Before optimization; (b) after optimization

全部计算采用基于 DFT 体系下的第一性原理平面波超软赝势方法,使用 CASTEP 软件包模拟金红石相 TiO_2 (110) 表面对 H_2S 分子的吸附,采用广义梯度近似(GGA)中的 PBE 近似处理。倒易的 K 空间中,平面波截断能定为 $E_{cut} = 340 \text{ eV}$,第一布里渊区积分选择 $3 \times 5 \times 2$ 的格点,平面波能量收敛精度为 $2 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$,原子最大受力不超过 0.05 eV/nm ,内应力不超过 0.1 GPa 。构建 $2 \times 2 \times 3$ 的金红石相 TiO_2 超晶胞,表面原子弛豫,Z 方向上建立了 1 nm 的真空层,共 9 层原子来模拟表面(可忽略相互作用影响),如图 1(a)。优化后表面未发生

重构,仅有表面原子发生弛豫,图 1(b)所示。

3 结果与讨论

3.1 吸附微观模型

分别建立完整表面(氧空位比例为 0%)、含一个氧空位缺陷(氧空位比例为 16.7%)和含两个氧空位缺陷(氧空位比例为 33.3%)的金红石相 TiO_2 (110) 表面, H_2S 分子距离表面初始距离均为 0.1700 nm ,如图 2(a)(b)(c),图 3(a)(b)(c)和图 4(a)(b)(c)所示。

H_2S 分子以 S 端向下、H 端向下和水平放置分

别吸附于完整、含一个氧空位缺陷和两个氧空位缺陷的金红石相 TiO₂(110)表面,优化后对应的结构

图分别如图 2(a')(b')(c')、图 3(a')(b')(c')和图 4(a')(b')(c')所示。

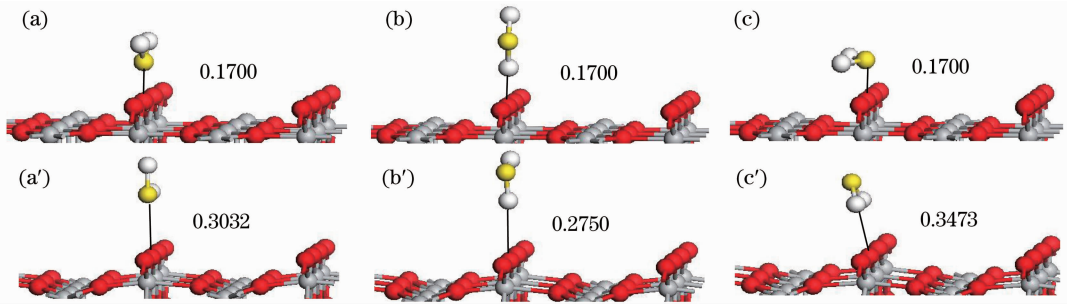


图 2 H₂S 吸附于完整金红石相 TiO₂(110)表面原子结构。(a)(b)(c) 优化前;(a')(b')(c') 优化后

Fig. 2 Atomic structures of rutile TiO₂(110) integrities surface adsorption H₂S. (a)(b)(c) Before optimization; (a')(b')(c') after optimization

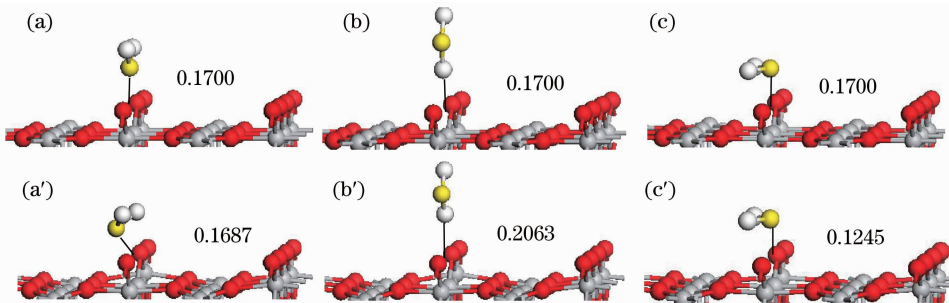


图 3 H₂S 吸附于含一个氧空位缺陷的金红石相 TiO₂(110)表面原子结构。(a)(b)(c) 优化前;(a')(b')(c') 优化后

Fig. 3 Atomic structure of rutile TiO₂(110) surface with one oxygen vacancy adsorption H₂S.

(a)(b)(c) Before optimization; (a')(b')(c') after optimization

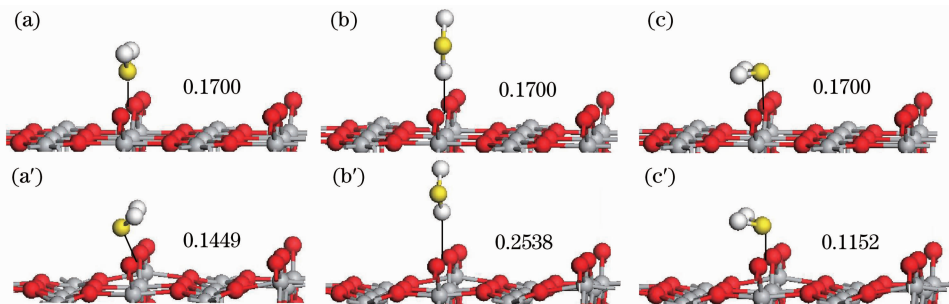


图 4 H₂S 吸附于含两个氧空位缺陷的金红石相 TiO₂(110)表面原子结构。(a)(b)(c) 优化前;(a')(b')(c') 优化后

Fig. 4 Atomic structure of rutile TiO₂(110) Surface with two oxygen vacancies adsorption H₂S.

(a)(b)(c) Before optimization; (a')(b')(c') after optimization

表 1 归纳了金红石相 TiO₂(110)表面吸附 H₂S 分子优化前后的距离,可以发现:

1) 在完整金红石相 TiO₂(110)表面,H₂S 分子三种放置方式都远离了表面,说明 H₂S 不容易被完整表面吸附;

2) 在含氧空位缺陷的金红石相 TiO₂(110)表面,H₂S 分子以 S 端和水平放置吸附与表面距离有所减小而 H 端放置吸附远离了表面,说明 H₂S 仅

容易以 S 端和水平放置吸附于表面;

3) 在含氧空位缺陷的金红石相 TiO₂(110)表面稳定吸附 H₂S 后,H₂S 水平放置吸附距离表面的距离最短,说明水平吸附效果最佳;

4) 表面氧空位浓度越大,优化后 H₂S 水平吸附于表面的距离越近,说明增大表面氧空位浓度可使表面更稳定的吸附 H₂S 分子。

表 1 金红石相 TiO₂(110)表面吸附 H₂S 分子的距离
Table 1 Distance of rutile TiO₂(110) surface adsorption H₂S

Adsorption form		Perfect surface	Surface with one oxygen vacancy	Surface with two oxygen vacancies
S end adsorption	Distance before optimization /nm	0.1700	0.1700	0.1700
	Distance after optimization /nm	0.3032	0.1687	0.1449
H end adsorption	Distance before optimization /nm	0.1700	0.1700	0.1700
	Distance after optimization /nm	0.2750	0.2063	0.2538
Horizontal adsorption	Distance before optimization /nm	0.1700	0.1700	0.1700
	Distance after optimization/nm	0.3473	0.1245	0.1152

3.2 吸附能

TiO₂(110)表面吸附 H₂S 分子的吸附能^[19]为： $E_{\text{ads}} = (E_{\text{substrate}} + E_{\text{H}_2\text{S}}) - E_{(\text{H}_2\text{S}+\text{substrate})}$ (E_{ads} 为吸附能, $E_{\text{substrate}}$ 为含有氧空位缺陷表面能量, $E_{\text{H}_2\text{S}}$ 为 H₂S 分子的能量, $E_{(\text{H}_2\text{S}+\text{substrate})}$ 为表面吸附 H₂S 后总能量)。

计算了完整表面、含一个氧空位缺陷和含两个氧空位缺陷表面吸附 H₂S 分子的吸附能,如表 2 所示。吸附能大于零,说明吸附过程放热,吸附后结构更加稳定。从表 2 可知, H₂S 分子在完整金红石相 TiO₂

(110)表面吸附能均不大于 0.5 eV。当表面出现一个氧空位缺陷和两个氧空位缺陷时, H₂S 水平放置吸附于表面的吸附能分别为 0.7118 eV 和 0.7985 eV, 与完整表面吸附能差值分别达到 0.2462 eV 和 0.3329 eV, 均远远大于 S 端和 H 端吸附于表面的吸附能。可以看出: 在含氧空位缺陷表面, $E_{\text{ads}(\text{horizontal adsorption})} > E_{\text{ads}(\text{S end adsorption})} > E_{\text{ads}(\text{H end adsorption})}$, 同时可以说明, 金红石相 TiO₂(110)面吸附 H₂S 分子主要以水平吸附方式为主, 当表面氧空位缺陷比例越大时, 其吸附能将越大, 吸附越容易实现。

表 2 金红石相 TiO₂(110)表面吸附 H₂S 分子的吸附能

Table 2 Adsorption energy of rutile TiO₂(110) surface adsorption H₂S

Adsorption form	Perfect surface	Surface with one oxygen vacancy		Surface with two oxygen vacancies	
	E_{ads}/eV	$E'_{\text{ads}}/\text{eV}$	$\Delta E = (E'_{\text{ads}} - E_{\text{ads}})/\text{eV}$	$E''_{\text{ads}}/\text{eV}$	$\Delta E = (E''_{\text{ads}} - E_{\text{ads}})/\text{eV}$
S end adsorption	0.4348	0.5858	$\Delta E = 0.1510$	0.6396	$\Delta E = 0.2048$
H end adsorption	0.4438	0.2094	$\Delta E = -0.2344$	0.0830	$\Delta E = -0.3608$
Horizontal adsorption	0.4656	0.7118	$\Delta E = 0.2462$	0.7985	$\Delta E = 0.3329$

3.3 Mulliken 电荷分布和电子密度分析

H₂S 分子 Mulliken 电荷分布如表 3 所示。从 Mulliken 电荷分布可看出: 有 0.19e 个电荷从 S 原子转移到表面, S 原子被氧化; 但每个 H 原子又得到了 0.06e 个电荷, H 原子被还原; 所以共有 0.07e 个电荷从 H₂S 分子转移到衬底表面。总的来说,

H₂S 分子被表面氧空位所氧化, 属于化学吸附。从电荷转移来看, 吸附后 H₂S 分子与表面相互作用力强, S 原子被氧化而 H 原子被还原, 与表面吸附作用叠加, 因此 H₂S 分子水平吸附于表面效果优于 S 端和 H 端吸附于表面。

表 3 H₂S 分子 Mulliken 电荷分布

Table 3 Atomic Mulliken populations of H₂S

	Charge(e)	Species	s(e)	p(e)	Total(e)	Charge(e)
Ideal H ₂ S	0	S	1.85	4.57	6.42	-0.42
		H	0.79	0	0.79	0.21
TiO ₂ (110) surface with two oxygen vacancies adsorption H ₂ S after optimization	0.07	S	1.85	4.38	6.23	-0.23
		H	0.85	0	0.85	0.15

图 5 所示的电荷密度图可进一步看出 H₂S 分子水平放置吸附于含两个氧空位缺陷的金红石相 TiO₂(110)表面的电荷密度情况。

H₂S 对应衬底表面氧空位区域(圆圈处)颜色较深, 表明了该氧空位处有电荷存在且电荷密度较

大, 这正是由于 H₂S 分子 0.07e 电荷转移到材料表面所致。同时也说明 H₂S 分子吸附于表面是一种化学吸附, 与衬底表面作用强烈, 这与前面 Mulliken 电荷分布分析结果也吻合。

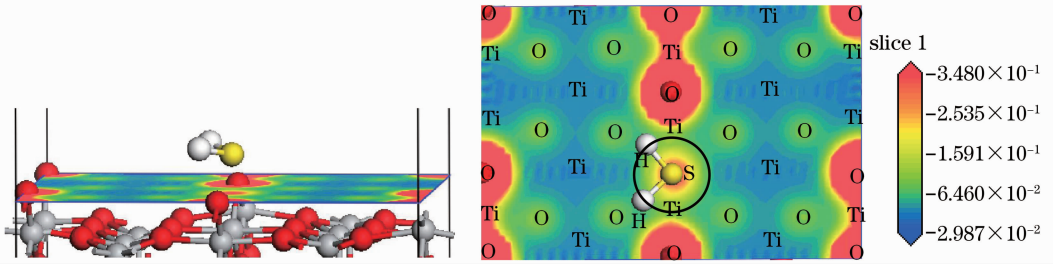

 图 5 H₂S 分子水平放置吸附于两个 O 空位缺陷的金红石相 TiO₂(110) 表面电荷密度分布图

Fig. 5 Distribution map of charge density of rutile TiO₂(110) surface with two oxygen vacancies horizontal adsorption

3.4 表面电子态密度

为了研究费米能级附近的电子结构,计算了完整金红石相 TiO₂(110)表面和 H₂S 分子水平吸附

于含两个氧空位缺陷的金红石相 TiO₂(110)表面的分态密度和总态密度,经结构优化及剪刀算符修正后,如图 6 所示。

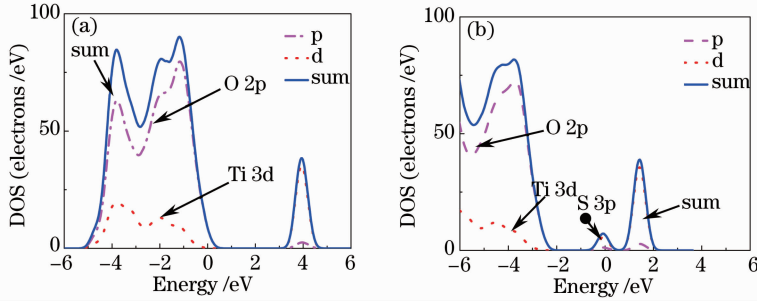


图 6 金红石相 TiO₂(110)表面吸附 H₂S 前后的态密度。(a) TiO₂(110)表面；
(b) 吸附于含两个氧空位缺陷的 TiO₂(110)表面

Fig. 6 Density of states of rutile TiO₂(110) surface before and after adsorption H₂S. (a) TiO₂(110) surface;
(b) TiO₂(110) surface with two oxygen vacancies adsorption H₂S

完整 TiO₂(110)表面价带由 O_{2p} 轨道和部分 Ti_{3d} 轨道所构成,价带顶离费米能级较近,而导带主要是 Ti_{3d} 轨道和部分 O_{2p} 轨道所形成。在含两个氧空位缺陷的表面吸附 H₂S 分子后,由于 S 的 3p 电子比 O 的 2p 电子更加活跃,S 的掺入使得导带底靠近费米能级处出现由 S_{3p} 电子形成的新的施主能级,如图圆点处所示。S 杂质的掺入改变了材料的禁带宽度,在费米能级附近出现了新的态密度峰,极大地提高了表面对可见光的响应能力。

3.5 介电函数

复介电函数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 是描述材料光学响应的函数(式中 $\epsilon_1 = n^2 - k^2$, $\epsilon_2 = 2nk$) 研究材料的光学性质可从函数的虚部开始,通过介电常数作为桥梁,推导得出其他光学性质。依据 Kramers-Kronig 色散关系推导出函数的实部,并且通过 $\epsilon_1(\omega)$ 和 $\epsilon_2(\omega)$ 还可以推导出吸收系数 $I(\omega)$ 和反射率 $R(\omega)$ 。有关的公式^[20]如下:

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \sum_{v,c} \int d^3 k \frac{2}{2\pi} \times \frac{|e \cdot M_{cv}(K)|^2}{[E_c(K) - E_v(K)]} \times \frac{\hbar^3}{[E_c(K) - E_v(K) - \hbar^2 \omega^2]}, \quad (1)$$

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi^2}{m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} d^3 k \frac{2}{2\pi} |e \cdot M_{cv}(K)|^2 \times \delta[E_c(K) - E_v(K) - \hbar\omega], \quad (2)$$

$$I(\omega) = \sqrt{2}\omega [\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) - \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega)]^{1/2}, \quad (3)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (4)$$

$$L(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}, \quad (5)$$

[BZ为第一布里渊区, C和V分别表示导带和价带, K为倒格矢, $|e \cdot M_{CV}(K)|^2$ 为动量跃迁矩阵元, ω 为角频率, $E_C(K)$ 和 $E_V(K)$ 为导带和价带上的本征能级]。

材料对光的响应过程分为吸收和反射:吸收时,电子吸收光子能量迁至激发态;反射时,处于激发态的电子释放能量跃迁回低能级。介电函数的虚部和实部正好反映吸收和反射过程:越多的电子吸收光子能量跃迁至激发态,介电函数的虚部也将越大;越多处于激发态的电子释放能量跃迁回低能级,介电函数的实部也将越大。

金红石相 TiO₂(110)表面吸附 H₂S 前后的介电函数如图 7 所示。可以发现:在可见光 400~

760 nm范围内,完整 TiO₂(110)表面的介电函数实部保持在 1.7 左右,而虚部几乎为零。当 H₂S 分子水平放置分别吸附于含一个和两个氧空位缺陷金红石相 TiO₂(110)表面时,其介电函数的虚部有较大改善,虚部值从 400 nm 到 760 nm 都由 0 开始单调上升,在 760 nm 处分别达到 4.4 和 4.6;实部值从 400 nm 到 660 nm 均由 1 分别单调下降至 -1.4 和 -1.6,随后逐渐上升到 760 nm 处分别约 -0.9 和 -1.2。由此可见:H₂S 分子水平吸附于含氧空位缺陷的金红石相 TiO₂(110)表面,在 400~760 nm 范围内都能改善表面对可见光产生响应能力,但氧空位越大,改善效果越佳。

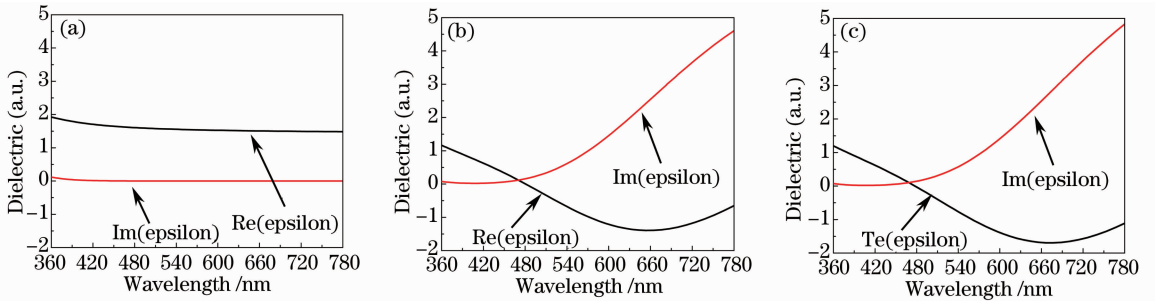


图 7 金红石相 TiO₂(110)表面吸附 H₂S 前后的介电函数。(a) TiO₂(110)表面; (b) 吸附于含一个氧空位缺陷的 TiO₂(110)表面; (c) 吸附于含两个氧空位缺陷 TiO₂(110)表面

Fig. 7 Dielectric function of rutile TiO₂(110) surface before and after adsorption H₂S. (a) TiO₂(110) surface; (b)

TiO₂(110) surface with one oxygen vacancy adsorption H₂S; (c) TiO₂(110) surface with two oxygen vacancies adsorption H₂S

3.6 吸收谱和反射谱

电子吸收光子能量跃迁至激发态,表现为吸收。电子吸收光子能量跃迁得越多,吸收率就越高,进而反映出材料对光的响应能力就越好。

图 8 为金红石相 TiO₂(110)表面吸附 H₂S 前后的吸收谱。在可见光 400~760 nm 范围内,完整表面对可见光的吸收系数几乎为零,仅在 400 nm 至 420 nm 内略微有所响应。当 H₂S 分子水平放置吸附于含一个和两个氧空位缺陷金红石相

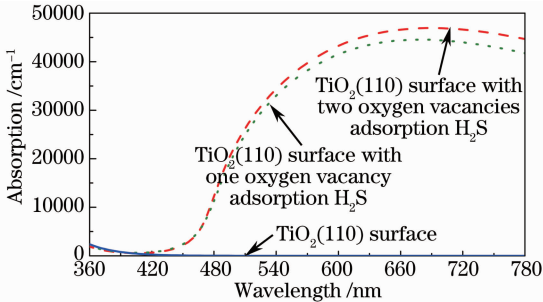


图 8 金红石相 TiO₂(110)表面吸附 H₂S 前后的吸收谱

Fig. 8 Absorption spectra of rutile TiO₂(110) surface before and after adsorption H₂S

TiO₂(110)表面时,对可见光的吸收系数较完整表面有了显著提高,均从 400 nm 起由 0 开始单调上升至 660 nm 处,分别达到极大值约为 45000 cm⁻¹和 47500 cm⁻¹,然后略微下降至 760 nm 处分别为 42500 cm⁻¹和 45000 cm⁻¹。

处于激发态的电子释放能量跃迁回低能级,表现为反射。电子吸收光子能量跃迁至激发态越多,释放能量跃迁回低能级的电子也就越多,反射率就越高。

图 9 为金红石相 TiO₂(110)表面吸附 H₂S 前后的反射谱。在可见光 400~760 nm 范围内,完整表面反射效果极差,仅为 0.02 左右。当 H₂S 分子水平放置吸附于含一个和两个氧空位缺陷金红石相 TiO₂(110)表面时,对可见光的反射较完整表面有了显著提高,从 400 nm 起由 0 开始单调上升至 510 nm 处,分别达到极大值约为 0.48 和 0.53,然后分别下降至 760 nm 处约为 0.33 和 0.36。

综上所述,在 400~760 nm 范围内,存在氧空位缺陷的表面吸附 H₂S 分子后都可改善材料对可

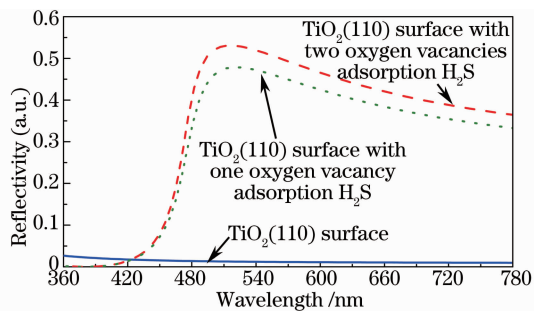


图9 金红石相 TiO₂(110)表面吸附 H₂S 前后的反射谱
Fig.9 Reflection spectra of rutile TiO₂(110) surface before and after adsorption H₂S

见光的响应能力,但是氧空位缺陷浓度越高,改善材料对可见光吸收和反射能力越强,光学气敏响应能力越佳。

4 结 论

采用基于 DFT 体系下的第一性原理平面波超软赝势方法,研究了光学气敏材料金红石相 TiO₂(110)表面吸附 H₂S 分子的微观特性,计算了吸附后表面的吸附能、电荷密度、态密度和光学性质的变化情况。结果表明:

1) 金红石相 TiO₂(110)面吸附 H₂S 分子以水平吸附方式为主;

2) 从吸附距离和吸附能来看,H₂S 分子不容易被完整金红石相 TiO₂(110)表面吸附,但容易被有氧空位缺陷的金红石相 TiO₂(110)表面吸附,且水平放置吸附效果最佳;单从水平放置吸附于表面来看,表面氧空位的比例越高时,其吸附效果越好;H₂S 分子水平吸附于氧空位比例为 33%的金红石相 TiO₂(110)表面,吸附能达到 0.7985 eV;

3) 从电荷布局来看,表面吸附 H₂S 分子的实质是表面氧空位具有氧化性,氧化了 H₂S 分子,有 0.07e 个电荷由 H₂S 分子转移到表面,H₂S 分子水平放置时,S 端和 H 端同时被表面吸附,吸附作用相叠加,吸附后结构最稳定;

4) 从态密度来看,S_{sp} 轨道在导带底处产生了新的施主能级,改变了材料的禁带宽度,提高了表面对可见光产生响应的能力;

5) 在 400~760 nm 范围内,含氧空位缺陷的表面吸附 H₂S 分子后都可改善表面对可见光产生响应的能力,但是氧空位缺陷比例越高,改善材料对可见光的吸收和反射能力越强,光学气敏响应能力越佳。

参 考 文 献

- Cui Jiushi, Wang Qinyuan, Wang Hanping. Detection of pollution in the Air[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1997. 967-975.
- 崔九思,王钦源,王汉平. 大气污染监测方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 967-975.
- Pan Yongqiang, Hang Lingxia. Optical properties and surface roughness of TiO₂ thin films prepared by using oblique angle deposition[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(2): 0207001.
- 潘永强, 杭凌侠. 斜角入射沉积 TiO₂ 薄膜的光学特性和表面粗糙度[J]. 中国激光, 2011, 38(2): 0207001.
- Feng Qing. Nonmetallic impurity doping anatase TiO₂ causing the effect of spectrum red shift[J]. Chinese J Lasers, 2009, 36(s2): 372-377.
- 冯庆. 非金属杂质掺杂锐钛矿相 TiO₂ 引起的光谱红移效应[J]. 中国激光, 2009, 36(s2): 372-377.
- Feng Qing, Yue Yuanxia, Wang Yin, et al.. Study on optical and electronic properties of anatase TiO₂ with Mn-N co-doping[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(6): 061601.
- 冯庆, 岳远霞, 王寅, 等. 锰氮共掺锐钛矿型二氧化钛的电子性质和光学性质研究[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(6): 061601.
- Hou Qingyu, Zhang Yue, Zhang Tao. Study on first principle of optical property of oxygen vacancy-doped anatase TiO₂[J]. Acta Optica Sinica, 2008, 28(7): 1347-1352.
- 侯清玉, 张跃, 张涛. 含氧空位锐钛矿 TiO₂ 光学性质的第一性原理研究[J]. 光学学报, 2008, 28(7): 1347-1352.
- Zhu Hongqiang, Feng Qing, Yue Yuanxia. Electronic and optical properties of rutile TiO₂ co-doped with Nitrogen and Platinum group metals (Ru, Rh, Pd)[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(s1): s106003.
- 朱洪强, 冯庆, 岳远霞. 氮与铂族金属(Ru, Rh, Pd)共掺杂金红石相 TiO₂ 的电子性质与光学性质[J]. 中国激光, 2014, 41(s1): s106003.
- Tian Yun, Feng Qing, Din Shoubing, et al.. Effect of red shift in rutile TiO₂ caused by nonmetallic impurity C, N, S co-doping[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(8): 0816004.
- 田芸, 冯庆, 丁守兵, 等. 非金属杂质 C, N, S 共掺杂金红石相 TiO₂ 引起的光谱红移效应[J]. 光学学报, 2013, 33(8): 0816004.
- Wang Yin, Feng Qing, Wang Weihua, et al.. First principles study on the electronic and optical property of C-Zn co-doped anatase TiO₂[J]. Acta Phys Sin, 2012, 61(19): 193102.
- 王寅, 冯庆, 王渭华, 等. 碳-锌共掺锐钛矿相 TiO₂ 电子结构与光学性质的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2012, 61(19): 193102.
- J K Burdett, T Hughbanks, G J Miller, et al.. Structural-electronic relationships in inorganic solids: Powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K[J]. J Am Chem Soc, 1987, 109(12): 3639-3646.
- S D Burnside, V Shklover, C Barbe, et al.. Self-organization of TiO₂ nanoparticles in thin films[J]. Chem Mater, 1998, 10(9): 2419-2425.
- F Labat, P Baranek, C Adamo. Structural and electronic properties of selected rutile and anatase TiO₂ surfaces: An ab initio investigation[J]. J Chem Theory Comput, 2008, 4(2): 341-352.
- Xiao Bing, Feng Jing, Chen Jingchao, et al.. Study of rutile (110) surface STM image via ab initio simulation[J]. Acta Phys Sin, 2008, 57(6): 3769-3774.
- 肖冰, 冯晶, 陈敬超, 等. 金红石型 TiO₂(110)表面性质及 STM 形貌模拟[J]. 物理学报, 2008, 57(6): 3769-3774.
- X Y Wu, A Selloni, S Nayak. First principles study of CO oxidation on TiO₂(110): The role of surface oxygen vacancies

- [J]. J Chem Phys, 2004, 120(9): 4512.
- 14 Y Chen, Y Jiang, W Li, *et al.*. Adsorption and interaction of $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ on TiO_2 [J]. Catalysis Today, 1999, 50(1): 39–47.
- 15 W F Huang, H T Chen, M C Lin. Density functional theory study of the adsorption and reaction of H_2S on TiO_2 rutile (110) and anatase (101) surfaces[J]. J Phys Chem C, 2009, 113(47): 20411–20420.
- 16 D Simon, P Simon, Y Bates. Assignment of the (1×2) surface of rutile $\text{TiO}_2(110)$ from first principles[J]. Phys Rev B, 2003, 67(3): 035421.
- 17 Cui Wenyong, Liu Zizhong, Jiang Yajun, *et al.*. Study on trifluoroacetic acid adsorbed on TiO_2 surface with density functional theory [J]. Acta Chimica Sinica, 2012, 70(19): 2049–2058.
崔文颖, 刘子忠, 蒋亚军, 等. TiO_2 表面吸附三氟乙酸的密度泛函理论研究[J]. 化学学报, 2012, 70(19): 2049–2058.
- 18 Zhu Hongqiang, Feng Qing. 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.
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.
- 19 Y Han, C J Liu, Q F Ge. 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.
- 20 Shen Xuechu. Semiconductor Spectrum and Optical Properties (2nd Ed)[M]. Beijing: Science Press, 1992. 65–94.
沈学础. 半导体光谱与光学性质(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 1992. 65–94.

栏目编辑:张浩佳