

# N/Rh 共掺杂金红石 $\text{TiO}_2$ 表面对 CO 气体 光学气敏传感特性的影响

非胜霄<sup>1,2</sup>, 冯庆<sup>1,2\*</sup>, 陈杨<sup>1,2</sup>, 白雪<sup>1,2</sup>, 朱洪强<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>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室, 重庆 401331;

<sup>2</sup>重庆师范大学光学工程重点实验室, 重庆 400047

**摘要** 采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法计算了金红石  $\text{TiO}_2$  (110) 纯净表面以及掺杂 N、掺杂 Rh 和 N/Rh 共掺表面吸附 CO 分子后的光学气敏传感特性。研究发现: 纯净和掺杂表面吸附 CO 分子后均表现出光学气敏传感特性, 其原因是表面氧空位的氧化作用; 而 N/Rh 共掺杂对表面氧化性改善得最多, 吸附 CO 分子后吸附距离最小, 吸附能最大, 稳定性最好, 且易于实现。因此, 相比于纯净及单掺杂体系, N/Rh 共掺杂表面对气体有更好的光学气敏传感效应, 是一种改进  $\text{TiO}_2$  光学气敏传感材料的良好方式。

**关键词** 材料; 第一性原理; 金红石相; CO 气体; 光学气敏传感

中图分类号 O469

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.1103003

## Effect of Surface Oxidation on Optical CO Gas-Sensing Characteristics of N/Rh-Codoped Rutile $\text{TiO}_2$

Fei Shengxiao<sup>1,2</sup>, Feng Qing<sup>1,2\*</sup>, Chen Yang<sup>1,2</sup>, Bai Xue<sup>1,2</sup>, Zhu Hongqiang<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Key Lab. on Optoelectronic Functional Materials, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China;

<sup>2</sup>Key Lab. of Optics and Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China

**Abstract** The first-principles plane-wave supersoft pseudopotential method based on the density functional theory (DFT-D) is used to determine the optical CO gas-sensing properties of pure, single-doped N, single-doped Rh, and N/Rh codoped rutile  $\text{TiO}_2$  (110) surfaces. We observe that the pure and doped surfaces of rutile  $\text{TiO}_2$  exhibit certain optical CO gas-sensing characteristics that results from variations in surface oxidation performance. We find that N/Rh codoping greatly improves surface oxidation. The adsorption of CO gas on an N/Rh co-doped surface is characterized by a negligent adsorption distance, enormous adsorption energy, and unparalleled stability after adsorption; it is also easy to implement. Therefore, N/Rh co-doped surfaces are more effective at optical gas sensing when compared with pure and single-doped surfaces, and N/Rh codoping is a suitable way to improve the optical gas-sensing properties of  $\text{TiO}_2$ .

**Key words** material; first-principles; rutile phase; CO gas; optical gas-sensing

**OCIS codes** 160.4760; 160.4670; 160.6000

## 1 引言

利用元素掺杂改善材料表面的光学性质已成为当前光学气敏传感材料研究的热点, 元素掺杂后吸附气体分子引起材料表面光学性质变化的这一特点

也被用来检测气体的成分以及浓度。CO 是一种无色、无臭、无刺激性的可燃性气体, 与氧气混合后遇明火可发生爆炸, 且具有较强的还原性, 常被用于工业冶金, 同时也是人们生活中经常使用的煤气的成分之一。吸入 CO 气体会对人体造成十分大的伤

收稿日期: 2019-05-07; 修回日期: 2019-06-12; 录用日期: 2019-07-23

基金项目: 国家自然科学基金(61274128)、重庆市自然科学基金(2014jcyjA50015)、集成光电子学国家重点实验室课题(IOSKL2017KF19)、重庆市教委科学技术研究计划(KJQN201800510)

\* E-mail: fengq\_126@163.com

害,它会结合血红蛋白生成碳氧血红蛋白,造成血缺氧;当人吸入过量 CO 时,人体中近一半的血红蛋白将转化为碳合血红蛋白,导致人出现昏迷症状,甚至是死亡。因此,人们经常使用气敏传感器来检测环境中的 CO 气体浓度。

TiO<sub>2</sub> 是一种重要的 n 型宽禁带过渡金属半导体<sup>[1]</sup>,其通常有锐钛矿、金红石和板钛矿三种晶型。不同晶型的 TiO<sub>2</sub> 活性也有所不同,通常认为锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 活性最高<sup>[2]</sup>,但金红石 TiO<sub>2</sub> 在一定条件下也具有较高的活性,这主要取决于其结晶成型时的条件<sup>[3-4]</sup>。自 1972 年 Fujishima 等<sup>[5]</sup>发表了关于 TiO<sub>2</sub> 电极上光分解水的论文以来,人们利用 TiO<sub>2</sub> 光催化剂在大气监测、水污染处理、有机污染物的降解以及光电转换等领域进行了广泛研究<sup>[6-10]</sup>,并取得了较多研究成果。而后续的科研工作者们<sup>[11-15]</sup>通过实验测量和理论计算发现 CO 气体分子较易吸附于 TiO<sub>2</sub> 能量最低的(110)面,这主要是因为该表面具有较多强氧化性的氧空位,而表面氧空位通过 O<sub>2</sub> 的解离吸附和 O<sub>2</sub> 解离后氧原子与 CO 的无阻挡反应来激活 CO 氧化。朱洪强等<sup>[16]</sup>计算了 CO 分子的不同吸附方式,发现 C 端吸附对 TiO<sub>2</sub> 光学性质的改变最为明显,且随着氧空位浓度的增大,其吸附能也有所增强。Sorescu 等<sup>[17]</sup>通过实验发现 CO 分子 C 端吸附于 TiO<sub>2</sub> 表面的吸附能约为 0.43 eV,与理论计算值基本一致。金属或非金属单掺杂均能使材料的带隙减小,出现新的杂质能级,其宏观表现为吸收系数增大,吸收光谱红移。共掺杂由于杂质原子的协同作用,其光学性质更加优于单掺杂体系<sup>[18-21]</sup>。过渡金属 Cu 和 Cr 都存在 4s<sup>1</sup> 电子,导致 Cu、Cr 金属原子共掺杂表面的电荷转移数最多<sup>[22]</sup>,光学性质改善最为明显。类比发现,Rh 元素与 Cu、Cr 元素最外层均为较活跃的 s<sup>1</sup> 电子结构,而 N 元素与 O 元素紧邻,原子半径相近,故 N/Rh 共掺对 TiO<sub>2</sub> 表面的光学性质可能会有所改善,但目前对于 N/Rh 共掺杂金红石相 TiO<sub>2</sub> 吸附 CO 分子引起材料表面光学性质变化的研究还较少。鉴于此,本文采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理平面波超软赝势方法,从理论上计算并分析金红石相 TiO<sub>2</sub> (110) 纯净表面以及掺杂 N、掺杂 Rh 和 N/Rh 共掺表面吸附 CO 分子后的光学气敏传感特性,对各种模型的几何结构、电荷布居、态密度(DOS)和光学性质等进行综合分析,解释其微观机理,以期为未来的实验研究和实际应用提供一定的理论指导。

## 2 模型构建及计算方法

### 2.1 模型构建

金红石 TiO<sub>2</sub> 的空间群为 P42/mnm,属于四方晶系,两个正四棱锥底面拼接成八面体,八面体晶格中心为 1 个 Ti 原子,顶点为 6 个 O 原子,每个八面体与周围 10 个八面体(2 个共边,8 个共顶角)相接,一个晶胞包含两个 TiO<sub>2</sub> 分子。本文采用 2×2×3 的超晶胞模型来模拟材料的表面特性,将晶胞模型沿能量最低的(110)面剪切,然后沿 Z 轴方向建立 1.5 nm 的真空层,如图 1 所示。将 CO 分子水平放入含有氧空位的超晶胞模型中,其 CO 分子中 C 原子到氧空位的初始距离设为 0.23 nm,并将超晶胞模型中能量最低处的 Ti 原子、O 原子依次替换为 Rh 原子和 N 原子,将结构底层原子固定并优化,然后讨论不同掺杂元素的金红石 TiO<sub>2</sub> 吸附 CO 分子后的几何结构、态密度、电荷布居以及光学性质。

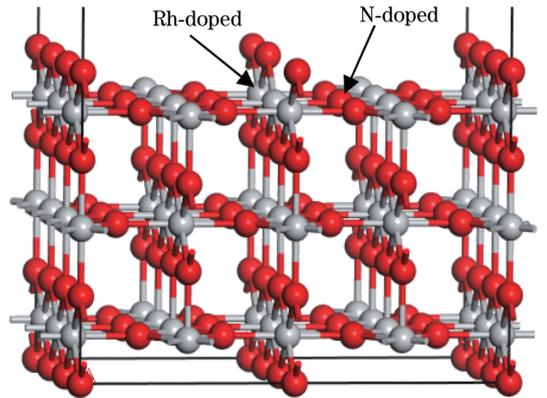


图 1 含氧空位的金红石 TiO<sub>2</sub> (110) 表面  
Fig. 1 Rutile phase TiO<sub>2</sub> (110) surface with oxygen vacancy

### 2.2 计算方法

本文的计算方法为基于 DFT 的第一性原理平面波超软赝势方法,运用 Material Studio 8.0 软件中的 CASTEP 模块进行计算。分子吸附在氧化物表面时,考虑到分子间的弱相互作用——范德瓦耳斯力会影响电子间的关联能,在 DFT 的基础上引入色散作用项 C(即 DFT-D),使用 DFT-D 方法与广义梯度近似(GGA)下的质子平衡方程(PBE)方法处理体系,以尽可能地减小理论计算的误差。选取的能量收敛值为  $2 \times 10^{-5}$  eV/atom,平面截断能设为 300 eV,第一布里渊区分格为  $3 \times 5 \times 2$ ,晶体内部应力不大于 0.1 GPa,每个原子的最大受力不超过 0.05 eV/nm,参与计算的价电子为 C:  $2s^2 2p^2$ 、O:  $2s^2 2p^4$ 、N:  $2s^2 2p^3$ 、Rh:  $4d^8 5s^1$ 、Ti:  $3d^2 3p^6 3d^2 4s^2$ 。

### 3 计算结果与讨论

#### 3.1 吸附距离与吸附能

吸附能的正负可以直观地表示出体系在吸附外来杂质以后的稳定性。若吸附能大于零,说明体系吸附外来杂质时释放能量,吸附后体系稳定;若吸附能小于零,说明体系吸附外来杂质时吸收能量,吸附后体系不稳定。吸附能的定义<sup>[23]</sup>为

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{substrate}} + E_{\text{CO}} - E_{\text{substrate+CO}}, \quad (1)$$

式中: $E_{\text{ads}}$ 为吸附能; $E_{\text{substrate}}$ 为纯净或掺杂后 TiO<sub>2</sub> 超晶胞(110)表面的总能量; $E_{\text{CO}}$ 为 CO 分子的能量; $E_{\text{substrate+CO}}$ 为体系吸附 CO 分子后的总能量。表1所示为4种表面吸附CO分子后的吸附距离与

表1 纯净表面以及掺杂 N、掺杂 Rh、N/Rh 共掺表面吸附 CO 分子的吸附距离与吸附能

Table 1 Adsorption distance and adsorption energy of CO gas adsorbed pure, N-doped, Rh-doped, and N/Rh co-doped surface

System	Adsorption distance / nm		Adsorption energy / eV
	Before adsorption	After adsorption	
Pure	0.230	0.200	0.307
N-doped	0.230	0.192	0.313
Rh-doped	0.230	0.191	0.319
N/Rh co-doped	0.230	0.171	0.429

吸附能,图2所示为4种表面吸附CO分子优化前后的原子结构模型。从表1可以看出:

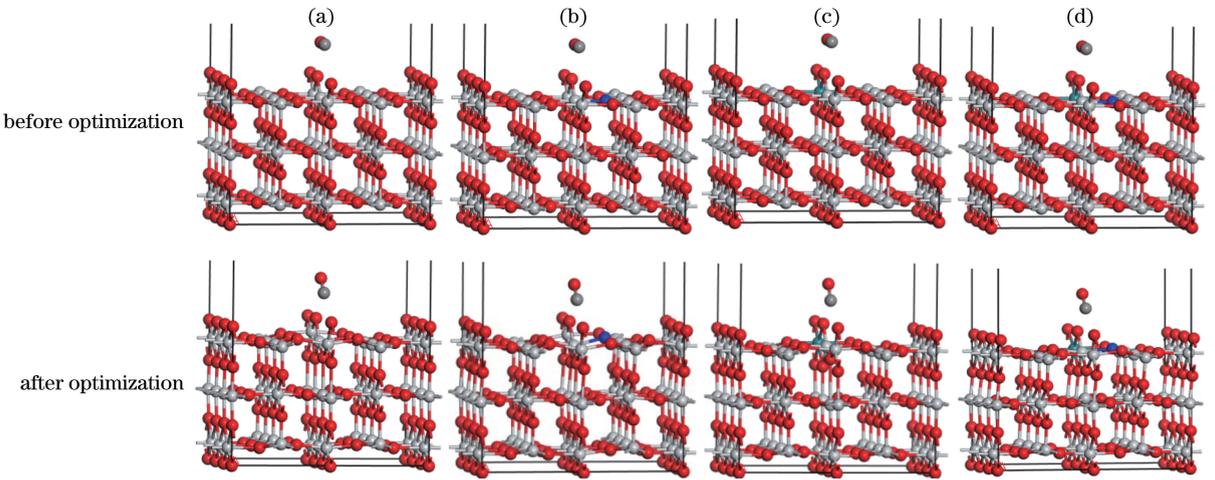


图2 4种表面吸附CO分子的结构模型。(a)纯净表面;(b)掺杂N表面;(c)掺杂Rh表面;(d)N/Rh共掺表面

Fig. 2 Models of four CO gas adsorbed surface structures. (a) Pure surface; (b) N-doped surface; (c) Rh-doped surface; (d) N/Rh co-doped surface

1) 纯净表面、掺杂 N、掺杂 Rh 以及 N/Rh 共掺表面吸附 CO 分子以后, TiO<sub>2</sub> 表面原子均出现弛豫,但未发生重构现象,且 CO 分子到氧空位的距离都减小,说明 CO 分子均易吸附到纯净、掺杂 N、掺杂 Rh 以及 N/Rh 共掺含氧空位表面,且吸附距离大小关系为  $d_{(N/Rh)} < d_{(Rh)} < d_{(N)} < d_{(pure)}$ 。

2) 当纯净表面以及掺杂 N、掺杂 Rh 以及 N/Rh 共掺表面吸附 CO 分子后,其吸附能依次为 0.307, 0.313, 0.319, 0.429 eV, 均大于零,说明 4 种体系吸附 CO 分子后都释放出能量,体系都变得更加稳定。

3) 纯净表面、掺杂 N、掺杂 Rh 以及 N/Rh 共掺表面吸附 CO 分子后,吸附能大小关系为  $E_{(N/Rh)} > E_{(Rh)} > E_{(N)} > E_{(pure)}$ ,说明 4 种表面吸附 CO 分子后的稳定性从强到弱的顺序为 N/Rh 共掺杂、单掺杂 Rh、单掺杂 N、纯净。

在相关实验中<sup>[17]</sup>吸附能基本在 0.4 eV 左右,与本文的计算结果基本一致。以上研究说明,本文的掺杂方法具有较高的可行性。N/Rh 共掺表面吸附 CO 分子的吸附能为 0.429 eV,与实验结果<sup>[17]</sup>的吻合度较高;而单掺杂方式的吸附能略小,对光学性质的改变有限。

#### 3.2 Mulliken 电荷布居分布

表2所示为纯净表面以及掺杂 N、掺杂 Rh、N/Rh 共掺表面吸附 CO 分子的 Mulliken 电荷布居分布。从表2可以看出:

1) 纯净表面以及掺杂 N、掺杂 Rh、N/Rh 共掺表面吸附 CO 分子后,CO 分子的电荷均发生了转移。从 CO 内部来看,与纯净体系相比,单掺杂 N 导致 C 原子的 2s 轨道失去了 0.01 个电荷,2p 轨道得到了 0.01 个电荷,净值为 0,而 O 原子 2p 轨道失去了 0.01 个电荷,净值为  $-0.01e$  ( $e$  为元电荷),总

净值为 $-0.01e$ ,说明 N 掺杂对  $\text{TiO}_2$  表面氧化性有所提高;单掺杂 Rh 导致 C 原子  $2s$  轨道失去了  $0.01$  个电荷,净值为 $-0.01e$ ,O 原子  $2p$  轨道失去了  $0.01$  个电荷,净值为 $-0.01e$ ,总净值为 $-0.02e$ ,说明 Rh 掺杂对  $\text{TiO}_2$  表面氧化性有所提高;N/Rh 共掺杂导

致 C 原子  $2s$  轨道失去了  $0.01$  个电荷, $2p$  轨道失去了  $0.01$  个电荷,净值为 $-0.02e$ ,O 原子  $2p$  轨道失去了  $0.01$  个电荷,净值为 $-0.01e$ ,总净值为 $-0.03e$ ,说明 N/Rh 共掺杂对金红石  $\text{TiO}_2$  表面氧化性的改善最明显。

表 2 不同掺杂表面吸附 CO 分子后的电荷布居分布

Table 2 Charge population distribution after adsorption of CO gas on different doped surfaces

System	Element	s / e	p / e	Total / e	Charge / e	$\Delta q / e$
Pure	C	1.62	1.99	3.61	0.39	-0.21
	O	1.88	4.72	6.60	-0.60	
N-doped	C	1.61	2.00	3.61	0.39	-0.20
	O	1.88	4.71	6.59	-0.59	
Rh-doped	C	1.61	1.99	3.60	0.40	-0.19
	O	1.88	4.71	6.59	-0.59	
N/Rh co-doped	C	1.61	1.98	3.59	0.41	-0.18
	O	1.88	4.71	6.59	-0.59	

2) CO 分子的电荷发生了变化。当 CO 分子吸附于纯净表面以及掺杂 N、掺杂 Rh、N/Rh 共掺表面后,电荷数分别减小了  $0.21e$ 、 $0.20e$ 、 $0.19e$ 、 $0.18e$ ,CO 分子在掺杂表面转移的电子数量越少,说明 CO 被氧化的程度越高,即掺杂提高了表面的氧化性。根据电子得失关系,可以判断出各个表面氧化性能从强到弱的顺序为 N/Rh 共掺表面、掺 Rh 表面、掺 N 表面、纯净表面。

表面电子的得失是衡量材料表面氧化还原能力

的重要因素,电子得失导致禁带中出现杂质能级是光学性质发生改变的核心因素。N/Rh 共掺表面失去的电子数最少,因此表面氧化性提高最多,光学性质改变应该最为明显。

### 3.3 态密度

纯净表面以及掺杂 N、掺杂 Rh、N/Rh 共掺表面吸附 CO 分子后,经结构优化和剪刀算符修正后的总态密度和分态密度如图 3 所示。从图 3 可以看出:

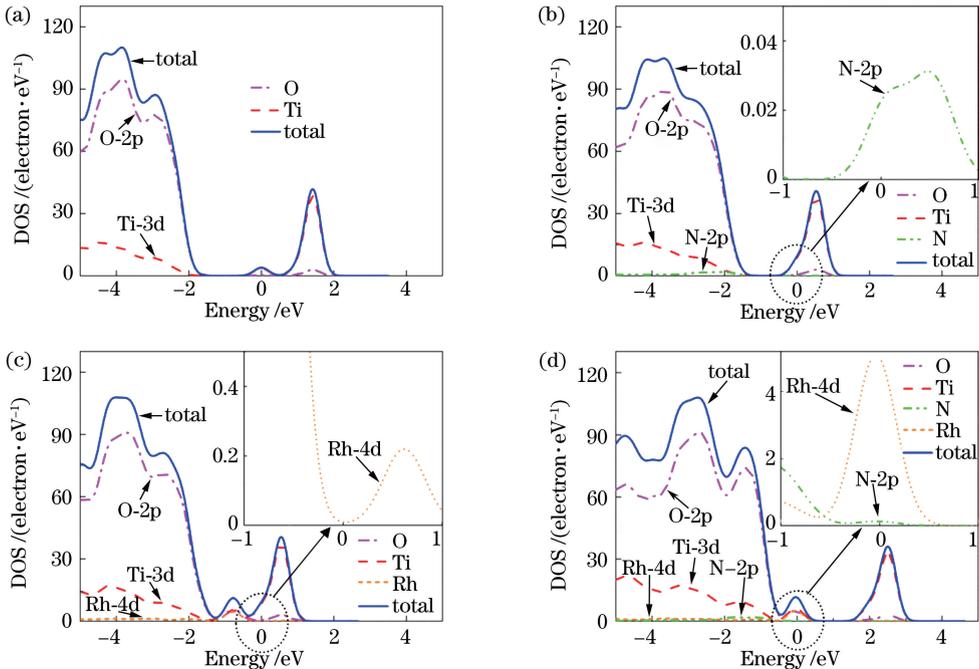


图 3 4 种表面吸附 CO 分子的表面态密度。(a)纯净表面;(b)掺杂 N 表面;(c)掺杂 Rh 表面;(d) N/Rh 共掺表面

Fig. 3 Surface state densities of four CO gas adsorbed surfaces. (a) Pure surface; (b) N-doped surface;

(c) Rh-doped surface; (d) N/Rh co-doped surface

1) 当体系掺杂 N 后,材料的禁带宽度变窄,且导带下移并跨过费米能级,在费米能级处及导带底端出现了新的杂质峰,该杂质能级主要由 N-2p 电子贡献。

2) 当体系掺杂 Rh 后,材料的禁带宽度变窄,导带往低能区方向移动并跨过费米能级,且价带顶出现了新的杂质能级,该杂质能级主要由 Rh-4d 电子贡献,且在导带底也出现了由 Rh-4d 电子贡献的杂质能级,但峰值较小。

3) 当 N/Rh 共掺杂后,材料的禁带宽度也变窄,导带与价带均往高能区方向移动,但均未跨过费米能级,费米能级处出现了新的杂质峰,该杂质峰主要由 N-2p 和 Rh-4d 电子共同贡献,Rh-4d 的贡献率要大于 N-2p 的贡献率。材料的导带依旧主要由 Ti 原子的 3d 轨道电子和少量 O 原子的 2p 轨道电子贡献,价带主要由 O 原子的 2p 轨道电子和少量 Ti 原子的 3d 轨道电子贡献。

综上所述:N 元素掺杂使材料导带往低能区方向移动,导致材料的禁带宽度变窄;Rh 元素掺杂使材料在价带顶出现杂质能级;由于 N 元素和 Rh 元素的协同作用,N/Rh 共掺杂体系禁带宽度的减小和杂质能级的出现,使得价带电子吸收能量发生跃迁的概率更大,对光学传感的影响更明显。总的来说,N/Rh 共掺杂更好地改善了 TiO<sub>2</sub> 表面对光的响应程度。

### 3.4 介电函数

介电函数的实部与虚部分别表示材料吸收光子与释放光子的过程,复数形式的介电函数可以用来表示电子的跃迁过程,其表达式为  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ ,其中  $\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2$ ,  $\epsilon_2 = 2n\kappa$ 。介电函数的实部是由对应的虚部根据 Kramers-Kronig 色散关系推导出来的,因此在分析介电函数时,可以从虚部入手。由于介电函数与吸收反射光谱有一定关联,故也可以通过  $\epsilon_1(\omega)$  和  $\epsilon_2(\omega)$  推导出吸收系数  $I(\omega)$  和反射率  $R(\omega)$ 。与本文相关的计算公式<sup>[24]</sup>如下

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \chi_1(\omega) = \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}, \quad (2)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \chi_2(\omega) = \frac{\omega_p^2\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}, \quad (3)$$

$$I(\omega) = \sqrt{2} \left[ \sqrt{\epsilon_1^2(\omega) - \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (5)$$

$$L(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) - \epsilon_2^2(\omega)}, \quad (6)$$

式中: $k$  为波矢, $k = 2\pi/\lambda$ ;  $\kappa$  为消光系数, $\kappa = k_2 \frac{c}{\omega}$ ;  $n$  为折射率, $n = k_1 \frac{c}{\omega}$ ;  $k_1$  为波矢的实部, $k_2$  为波矢的虚部; $\omega_p^2$  为等离子频率; $\omega$  为角频率。

纯净表面以及掺杂 N、掺杂 Rh、N/Rh 共掺表面吸附 CO 分子后的介电函数虚部如图 4 所示。可以看出,介电函数的虚部在整个可见光区都大于零,且 N、Rh 元素的掺杂均扩展了材料对可见光的吸收区间,不同的是 N/Rh 共掺杂体系在几乎整个可见光区(80%)对光的利用率都优于 N、Rh 单掺杂和纯净体系,在能量到达 2.9 eV 时,N/Rh 共掺体系对光的利用率才略低于 N、Rh 单掺杂体系,但仍优于纯净体系。由此可见,N/Rh 共掺体系对可见光的利用率最大,对可见光的响应程度最佳。

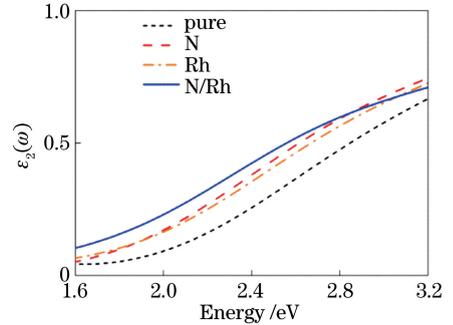


图 4 表面吸附 CO 分子后的介电函数虚部  
Fig. 4 Imaginary part of dielectric function after adsorption of CO on surface

### 3.5 吸收光谱与反射光谱

半导体材料中,电子从低能级跃迁至高能级需要吸收一定频率的光子,吸收光子后跃迁的电子数目越多,说明半导体材料对光的吸收率越高;而半导体材料中电子从高能级释放能量跃迁至低能级时会释放一定频率的光子,释放的光子数量越多,则说明材料的反射性能越好。根据公式  $A + T + R = 1$  (其中  $A$ 、 $T$ 、 $R$  分别为光照射在固体上的吸收率、透射率、反射率),材料对可见光的吸收率与反射率差值越大,表明材料对可见光的利用率越高,对光的响应效果越好。

图 5 所示为纯净表面以及掺杂 N、掺杂 Rh、N/Rh 共掺表面吸附 CO 分子后的吸收谱和反射谱。从吸收谱可以看出:在 1.6~3.2 eV 可见光区,单掺杂体系和共掺杂体系的吸收系数均优于纯净体系,表明 N、Rh 元素掺杂可在一定程度上增强材料对可见光的吸收,4 种表面吸收可见光从强到弱的顺序为 N/Rh 共掺、单掺 N、单掺 Rh、纯净表面。从反射谱可以看到,当纯净表面以及掺杂 N、掺杂 Rh、N/Rh

Rh 共掺表面吸附 CO 分子时,4 种体系在可见光区的反射率均随着能量的增加而逐渐增大,但 N/Rh 共掺体系在可见光区的高能区反射率变化率有所下降,导

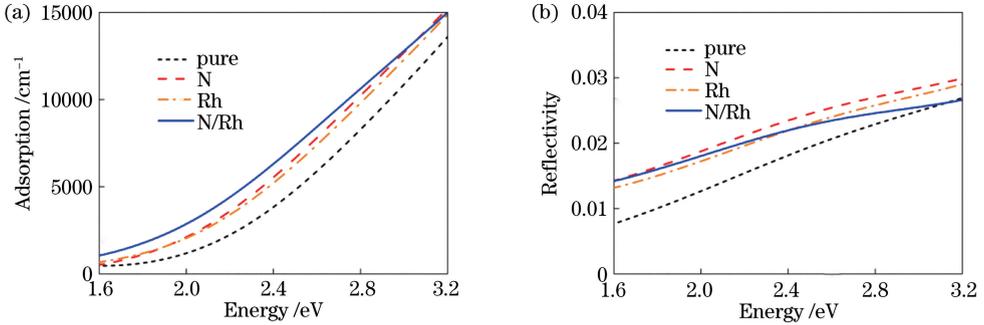


图 5 4 种表面吸附 CO 分子后的光谱。(a)吸收谱;(b)反射谱

Fig. 5 Spectra of four CO adsorbed surfaces. (a) Absorption spectrum; (b) reflectance spectrum

由此可见:在可见光区,纯净表面以及掺杂 N、掺杂 Rh、N/Rh 共掺表面吸附 CO 分子后,N/Rh 共掺体系对光的响应效果要优于单掺杂和纯净体系;尤其是在高能区,N/Rh 共掺体系吸附 CO 后引起了吸收系数和反射率的明显改变,即 N/Rh 共掺体系在可见光区间具有高吸收、低反射的特点,对可见光的利用率优于单掺杂 N、单掺杂 Rh 和纯净体系,是一种增强光学气敏传感的有效方法。

## 4 结 论

采用第一性原理平面波超软赝势方法模拟了 N、Rh 单掺杂和共掺杂方式改进的 TiO<sub>2</sub> 材料表面的光学气敏传感性能,对 CO 分子吸附于纯净、单掺杂 N、单掺杂 Rh 和 N/Rh 共掺杂含氧空位金红石 TiO<sub>2</sub> (110) 表面的几何结构、电荷布居、态密度和光学性质的差异进行分析。分子与材料表面原子相互作用的微观吸附过程包含两个层次的问题:第一是分子动力学层次,涉及到较多的吸附分子与材料表面的交换反应以及吸附脱附动力学问题,这一交换反应截面与表面空位成正比,同时存在一定的脱附概率,而脱附的分子同时也具有一定的脱附速度。第二是更微观的量子力学层次,也就是一个吸附分子与一个空位的量子力学行为。不论多大的气体浓度,只要分子与材料表面的距离小于 0.8 nm,进入表面的捕获范围后就会发生电荷转移,从而引起能带、态密度和光学性质发生变化,宏观上表现出光学气敏的传感行为。而本文比较的是相同的吸附度下纯净、单掺和共掺材料的光学传感性能,以探索改变材料性能的更佳的掺杂方法。

N、Rh 共掺杂相比于单掺杂更能改善 TiO<sub>2</sub> 表

致 N/Rh 共掺体系在可见光区高能区高吸收、低反射,净吸收大于其他 3 种体系,表明 N/Rh 共掺杂对可见光的利用率优于其他 3 种体系。

面的氧化性,使 CO 分子更易吸附于 TiO<sub>2</sub> 表面,吸附距离的大小关系为  $d_{(N/Rh)} < d_{(Rh)} < d_{(N)} < d_{(pure)}$ , 吸附能大小关系为  $E_{(N/Rh)} > E_{(Rh)} > E_{(N)} > E_{(pure)}$ , 吸附后的稳定性从强到弱的顺序为 N/Rh 共掺、单掺 Rh、单掺 N、纯净表面,4 种掺杂体系表面氧化性从强到弱的顺序为 N/Rh 共掺、单掺 Rh、单掺 N、纯净表面。N、Rh 掺杂 TiO<sub>2</sub> 表面吸附 CO 分子后,在可见光区内,N/Rh 共掺杂体系对改善 TiO<sub>2</sub> 对可见光的响应效果及对光的利用率要优于其他三种体系。

N/Rh 共掺杂含氧空位金红石 TiO<sub>2</sub> 对 CO 分子的光学传感气敏效应在可见光区相对于单掺杂 N、单掺杂 Rh、纯 TiO<sub>2</sub> 体系更好,特别是在高能区,当 N/Rh 共掺杂体系吸附 CO 后,能引起吸收谱和反射谱的明显改变,对可见光的利用率显著提高,光学传感特性变化较为明显,可作为一种比较理想的光学气敏传感材料。

由于理论计算的局限性,实际的实验条件并不能做到与模拟条件完全一致,但由于 N/Rh 共掺杂对金红石 TiO<sub>2</sub> 吸附 CO 分子的光学传感气敏效应的改善较为良好,是一种提高对 CO 气体光学传感的有效方法,对未来的实验研究也具有一定的指导意义。

## 参 考 文 献

[1] Feng Q. First-principles study of point defects in anatase TiO<sub>2</sub> [J]. Journal of Chongqing Normal University(Natural Science Edition), 2009, 26(1): 78-81.  
冯庆. 锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 空位缺陷性质的第一性原理研究[J]. 重庆师范大学学报(自然科学版), 2009, 26

- (1): 78-81.
- [2] Tanaka K, Capule M F V, Hisanaga T. Effect of crystallinity of TiO<sub>2</sub> on its photocatalytic action[J]. Chemical Physics Letters, 1991, 187(1/2): 73-76.
- [3] Lee S H, Yamasue E, Okumura H, *et al.* Effect of oxygen and nitrogen concentration of nitrogen doped TiO<sub>x</sub> film as photocatalyst prepared by reactive sputtering[J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 371(1/2): 179-190.
- [4] Tsai S J, Cheng S. Effect of TiO<sub>2</sub> crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants[J]. Catalysis Today, 1997, 33(1/2/3): 227-237.
- [5] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [6] Zhao J, Yang X D. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review [J]. Building and Environment, 2003, 38(5): 645-654.
- [7] Yu X Y, Liang W, Cheng J J. Ways of improving TiO<sub>2</sub> photocatalytic properties [J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2000, 1: 53-57.  
于向阳, 梁文, 程继建. 提高二氧化钛光催化性能的途径[J]. 硅酸盐通报, 2000, 1: 53-57.
- [8] Chen X B, Liu L, Yu P Y, *et al.* Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals[J]. Science, 2011, 331(6018): 746-750.
- [9] Wang Y, Feng Q, Wang W H, *et al.* First-principles study on the electronic and optical property of C-Zn co-doped anatase TiO<sub>2</sub> [J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61(19): 193102.  
王寅, 冯庆, 王渭华, 等. 碳-锌共掺杂锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 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.
- [10] Lin Y, Zhou X W, Xiao X R, *et al.* Research progress of solid state dye-sensitized TiO<sub>2</sub> nanocrystalline thin film solar cells[J]. Science & Technology Review, 2006, 24(6): 11-15.  
林原, 周晓文, 肖绪瑞, 等. 固态染料敏化二氧化钛纳晶薄膜太阳能电池的研究进展[J]. 科技导报, 2006, 24(6): 11-15.
- [11] Burnside S D, Shklover V, Barbé C, *et al.* Self-organization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in thin films[J]. Chemistry of Materials, 1998, 10(9): 2419-2425.
- [12] Labat F, Baranek P, Adamo C. Structural and electronic properties of selected rutile and anatase TiO<sub>2</sub> surfaces: an *ab initio* investigation[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2008, 4(2): 341-352.
- [13] Xiao B, Feng J, Chen J C, *et al.* Study of rutile (110) surface STM image via *ab-initio* simulation [J]. Acta Physica Sinica, 2008, 57(6): 3769-3774.  
肖冰, 冯晶, 陈敬超, 等. 金红石型 TiO<sub>2</sub> (110) 表面性质及 STM 形貌模拟[J]. 物理学报, 2008, 57(6): 3769-3774.
- [14] Wu X Y, Selloni A, Nayak S K. First principles study of CO oxidation on TiO<sub>2</sub> (110): the role of surface oxygen vacancies [J]. The Journal of Chemical Physics, 2004, 120(9): 4512-4516.
- [15] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(3): 735-758.
- [16] Zhu H Q, Feng Q. Microscopic characteristics mechanism of optical gas sensing material rutile titanium dioxide (110) surface adsorption of CO molecules[J]. Acta Physica Sinica, 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.
- [17] Sorescu D C, Yates J T. First principles calculations of the adsorption properties of CO and NO on the defective TiO<sub>2</sub> (110) surface [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(24): 6184-6199.
- [18] Liu Z, Wang H, Han J X, *et al.* First-principles calculations of the electronic structures and adsorption spectra of Ni, V, Zr, N, P, S-doped and co-doped anatase TiO<sub>2</sub> [J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2018, 35(3): 513-525.  
刘峥, 王浩, 韩佳星, 等. 第一性原理研究 Ni、V、Zr、N、P、S 单掺杂及其共掺杂锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的电子结构和吸收光谱[J]. 原子与分子物理学报, 2018, 35(3): 513-525.
- [19] Fang X, Xie Q. First-principles study of N-Mo-W co-doped rutile TiO<sub>2</sub> [J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2019, 36(4): 696-701.  
方祥, 谢泉. N-Mo-W 共掺杂金红石相 TiO<sub>2</sub> 的第一性原理研究[J]. 原子与分子物理学报, 2019, 36(4): 696-701.
- [20] Zeng F J, Tan Y Q, Yu Y S, *et al.* Electronic structure and optical property of Ag-Ce co-doped anatase TiO<sub>2</sub> [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(7): 071601.  
曾凡菊, 谭永前, 余幼胜, 等. Ag-Ce 共掺杂锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的电子结构与光学性质[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(7): 071601.
- [21] Tan Y Q, Zeng F J. Effect of lanthanum and cerium co-doping on electronic structure and optical properties of anatase titanium dioxide [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(6): 061603.

- 谭永前, 曾凡菊. 镧与铈共掺杂对锐钛矿相二氧化钛电子结构及光学性能的影响[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(6): 061603.
- [22] Gu Y H. First principles study on the effect of the optical properties of  $\text{TiO}_2$  after double doping and gas molecule adsorption [D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.
- 辜永红. 双掺杂及气体分子吸附对  $\text{TiO}_2$  光学特性影响的第一性原理研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- [23] 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]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(14): 7463-7472.
- [24] Shen X C. Semiconductor spectrum and optical properties [M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 1992.
- 沈学础. 半导体光谱和光学性质[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 1992.