

金红石相 TiO₂(110)面对 NH₃ 吸附的微观机制和光学气敏特性研究

朱洪强^{1,2} 冯庆^{1,2}

(¹ 重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆 401331)
(² 重庆市光电功能材料重点实验室, 重庆 401331)

摘要 研究光学气敏材料吸附气体后的光学气敏特性是气敏传感研究的热点问题。研究了金红石相 TiO₂(110)面吸附 NH₃ 的微观机制和光学气敏特性。结果表明, NH₃ 分子容易被含氧空位缺陷的金红石相 TiO₂(110)面所吸附, 且提高表面氧空位的比例, 有利于 NH₃ 稳定吸附。表面吸附 NH₃ 分子以负电荷中心向下为主, 当氧空位比例为 33% 时, 吸附能为 1.7313 eV。表面吸附 NH₃ 为化学吸附, NH₃ 的 H 原子被还原而 N 原子被氧化。含氧空位的表面吸附 NH₃ 在可见光 1.5~3.1 eV 范围内, 表面氧空位比例越大, 其对可见光吸收和反射能力越强, 光学气敏性越灵敏。

关键词 材料; 光学气敏材料; 金红石; NH₃; 密度泛函理论

中图分类号 O469 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201434.1016002

A Study on Microscopic Mechanism and Optical Gas Sensing Material Characteristics of Rutile Titanium Dioxide (110) Surface Adsorption NH₃ Molecules

Zhu Hongqiang^{1,2} Feng Qing^{1,2}

(¹ College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)
(² Chongqing Key Laboratory on Optoelectronic Functional Materials, Chongqing 401331, China)

Abstract The study on characteristics of optical gas sensing materials after gas adsorption is a hot issue. The microscopic mechanism and optical characteristics of rutile titanium dioxide (110) surface adsorption NH₃ molecules are studied. The results show that NH₃ molecules are easy to be adsorbed by rutile titanium dioxide (110) surface containing oxygen vacancies. The higher of oxygen vacancy concentration, the more stability of NH₃ adsorption, and the main way of surface adsorption NH₃ molecule is negative charge center down. When oxygen vacancy concentration reached 33%, adsorption energy is 1.7313 eV. The adsorption of NH₃ is chemical adsorption, and the H atom of NH₃ is reduced and N atom is oxidized. In visible light range from 1.5 eV to 3.1 eV, the higher concentration of oxygen vacancy, the more obvious improvement of absorption, reflection ability and optical gas sensing performance.

Key words materials; optical gas sensing material; rutile; NH₃; density functional theory

OCIS codes 160.4670; 160.4760; 160.6000

1 引言

空气污染尤其是室内空气污染是世界范围内亟

需解决的难题,也是社会高度关注和重视的问题。氨是室内常见污染物之一,是具有强烈刺激气味的

收稿日期: 2014-06-25; 收到修改稿日期: 2014-07-29

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(通信联系人)

腐蚀性无色气体。过量吸入氨会引起头痛、流涕、咽喉痛等症状,同时也会强烈地刺激皮肤和眼睛。人们为了快速精准地检测环境中的氨,会运用灵敏度与精度较高的光学气敏传感器。它是通过光学气敏材料吸附气体后光学性质的改变作为测量依据。因此,研究光学气敏材料成为人们重点关注的领域。

TiO₂ 是一种重要的半导体材料和光学气敏传感材料^[1-5],自 Fujishima 等^[6]发表金红石相 TiO₂ 电极上光分解水后,其表面性质引起了人们广泛关注^[7-9]。大量实验和研究发现金红石相 TiO₂ (110) 表面最为稳定^[10-11],且表面氧空位比例高,其带隙宽度越窄^[12-13]。Markovits 等^[14]运用 Hartree-Fock 理论分析了 TiO₂ 吸附 NH₃,证明了 TiO₂ 吸附 NH₃ 为化学吸附。Pittman 等^[15]运用拉曼光谱描述了在 TiO₂ 表面吸附 NH₃ 的结构,按照广义的路易斯酸碱理论,发现 NH₃ 主要吸附在路易斯酸位置,即表面容易得到电子的位置最容易吸附 NH₃。Chang 等^[16]计算研究了 NH₃ 在金红石相 TiO₂ (110)表面吸附与分离,结果发现分子电负性越强,Ti 中心的酸度越高,分子与表面的吸附效果越好。但是对于金红石相 TiO₂ (110)面吸附 NH₃,引起表面原子结构及其光学性质改变的研究还不够丰富。因此,本文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,通过 CASTEP 软件模拟计算金红石相 TiO₂ (110)面吸附 NH₃,研究了表面的结构、电荷分布、态密度以及光学性质,为实验提供理论数据。

2 模型构建与计算方法

金红石相 TiO₂ 为四方晶系结构,空间结构群为 P42/mnm,(110)面的表面能最小^[17]。而金红石相 TiO₂ (110)面又以终止原子为二配位的 O_{2c} 的表

面能量最低、最稳定^[18],其余表面的能量较高,所以自然界中金红石相 TiO₂ 表面多以终止于二配位 O 的(110)面存在,如图 1 所示。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,应用 Materials Studio 中 CASTEP 软件模拟金红石相 TiO₂ (110)表面吸附 NH₃ 分子,电子间相互作用的关联能采用广义梯度近似(GGA)中的 PBE 校正。在自洽计算时,平面波截断能设为 $E_{\text{cut}}=350$ eV,平面波能量收敛标准为 2×10^{-5} eV/atom,原子力收敛标准为 5×10^{-3} eV/nm,最大位移收敛标准为 2×10^{-4} nm,原子之间内应力不大于 0.1 GPa。第一布里渊区积分路径为 G-F-Q-Z-G,采用 $3 \times 5 \times 2$ 分格。计算结果均经几何优化及剪刀算符修正。构建了 $2 \times 2 \times 3$ 的金红石相 TiO₂ 超晶胞,在 Z 方向上建立 1.0 nm 的真空层,构建共 9 层原子模拟 TiO₂ (110)表面,表面七层原子弛豫,底部两层原子固定。完整超晶胞结构如图 1(a)所示,优化前表面原子结构如图 1(b)所示。几何优化后,只有表面原子发生弛豫,未出现重构,底层原子几乎没有相对位移,如图 1(c)所示。优化后晶格参数 $a=0.4594$ nm 和 $c=0.2959$ nm,与实验计算值 $a=0.4593$ nm 和 $c=0.2961$ nm 相符合,误差仅约为 0.02%,0.07%。参与计算的价电子为: H1s, N2s²2p³, O2s²2p⁴, Ti3d²4s²。构建金红石相 TiO₂ (110)完整表面含一个和含两个氧空位缺陷的(110)表面,氧空位比例分别为 0%、16.7%和 33.3%,NH₃ 分子分别以正电荷中心向下、负电荷中心向下、H-H 键棱中心向下以及 H 端向下放置在 TiO₂ (110)完整表面、含一个和含两个氧空位缺陷的(110)表面。NH₃ 分子与表面的吸附初始距离为 0.1700 nm,如图 2(a)~(d),图 3(a)~(d),图 4(a)~(d)所示。

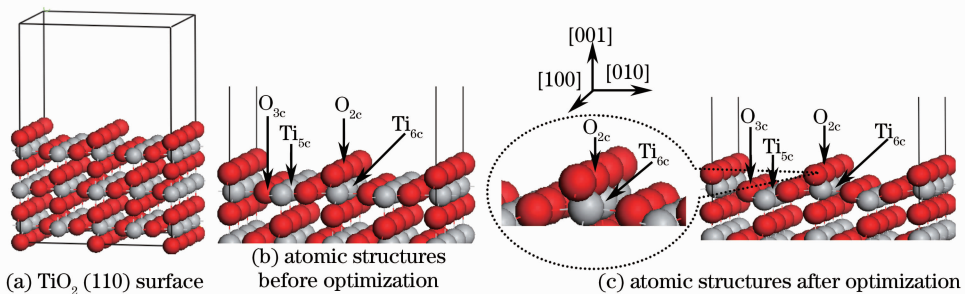
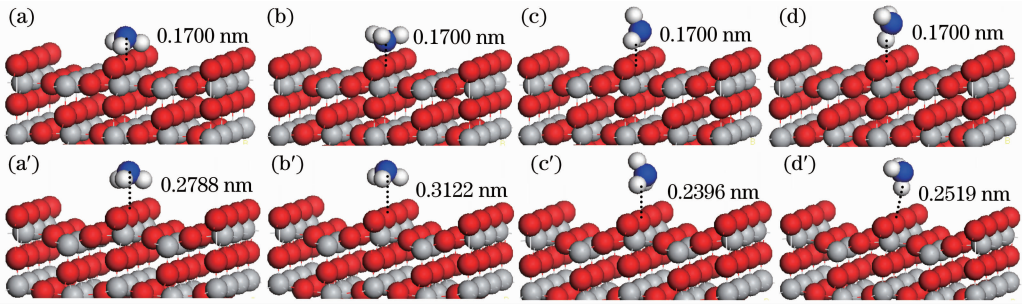
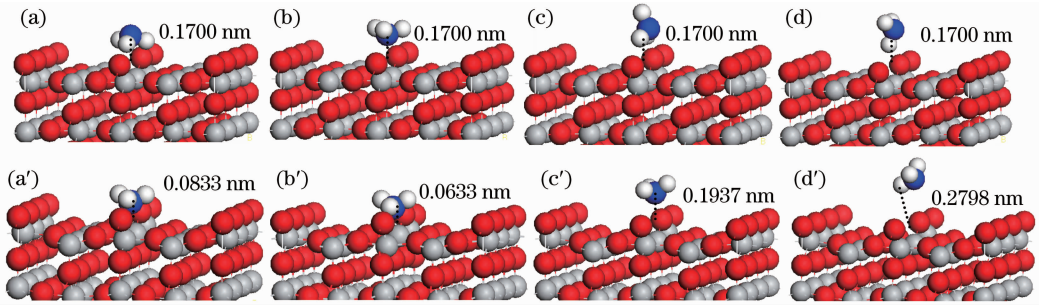
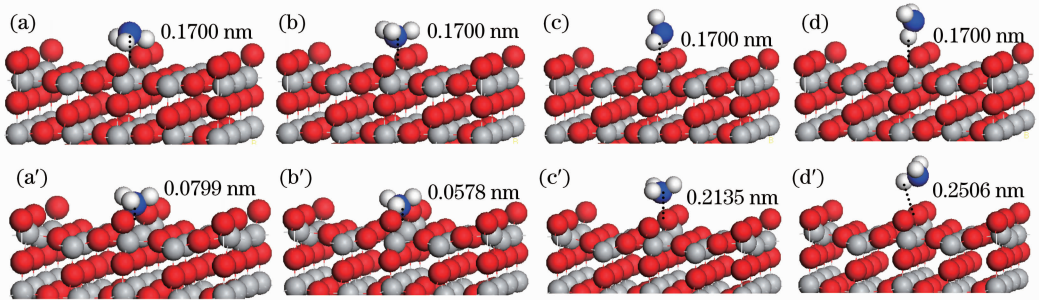


图 1 优化前后金红石相 TiO₂ (110)表面原子结构

Fig. 1 Atomic structures of the rutile TiO₂ (110) surface before and after optimization

图 2 优化前后 NH₃ 吸附于完整金红石相 TiO₂(110)表面的原子结构Fig. 2 Atomic structures of rutile TiO₂(110) integrities surface adsorption NH₃ before and after optimization图 3 优化前后 NH₃ 吸附于含一个氧空位缺陷的金红石相 TiO₂(110)表面的原子结构Fig. 3 Atomic structure of rutile TiO₂(110) surface with one oxygen vacancy adsorption NH₃ before and after optimization图 4 优化前后 NH₃ 吸附于含两个氧空位缺陷的金红石相 TiO₂(110)表面的原子结构Fig. 4 Atomic structure of rutile TiO₂(110) surface with two oxygen vacancies adsorption NH₃ before and after optimization

3 结果与讨论

3.1 NH₃ 分子吸附表面微观模型

优化后对应的表面微观结构图分别如图 2(a')~(d')、图 3(a')~(d')和图 4(a')~(d')所示。

表 1 金红石相 TiO₂(110)表面吸附 NH₃ 分子的距离Table 1 Distance of rutile TiO₂(110) surface adsorption NH₃

Adsorption form		Perfect surface	Surface with one oxygen vacancy	Surface with two oxygen vacancies
Positive charge	Distance before optimization /nm	0.1700	0.1700	0.1700
Center adsorption	Distance after optimization /nm	0.2788	0.0833	0.0799
Negative charge	Distance before optimization /nm	0.1700	0.1700	0.1700
Center adsorption	Distance after optimization /nm	0.3122	0.0633	0.0578
H-H horizontal	Distance before optimization /nm	0.1700	0.1700	0.1700
Adsorption	Distance after optimization /nm	0.2396	0.1937	0.2135
H end	Distance before optimization /nm	0.1700	0.1700	0.1700
Adsorption	Distance after optimization /nm	0.2519	0.2798	0.2506

金红石相 TiO₂ (110) 表面吸附 NH₃ 分子优化前后距离如表 1 所示, 可以看出:

1) 在金红石相 TiO₂ (110) 完整表面上, NH₃ 分子 4 种吸附方式放置均远离了表面, 表明在完整表面上, NH₃ 不容易被吸附;

2) 在含氧空位缺陷的 TiO₂ (110) 表面, NH₃ 分子以正、负电荷中心向下吸附与表面距离有所缩短而以 H-H 键中心、H 端向下吸附与表面距离均增长, 表明 NH₃ 只容易以正、负电荷中心向下放置吸附于表面;

3) NH₃ 分子稳定吸附于含氧空位缺陷的 TiO₂ (110) 表面后, NH₃ 分子均趋于以负电荷中心向下为稳定结构, 且初始时以负电荷中心向下放置吸附与表面距离最短, 表明 NH₃ 以负电荷中心向下放置

吸附效果最佳;

4) 随着表面氧空位比例的增大, NH₃ 以负电荷中心向下放置吸附与表面的距离越小, 说明提高表面氧空位比例可促使 NH₃ 分子越稳定地吸附于表面。

3.2 吸附能

吸附能^[19]为

$$E_{\text{ads}} = (E_{\text{substrate}} + E_{\text{NH}_3}) - E_{(\text{substrate}+\text{NH}_3)}, \quad (1)$$

式中 E_{ads} 为吸附能, $E_{\text{substrate}}$ 为氧空位缺陷表面能量, E_{NH_3} 为 NH₃ 分子能量, $E_{(\text{substrate}+\text{NH}_3)}$ 为 NH₃ 分子吸附于 TiO₂ (110) 表面总能量。TiO₂ (110) 表面吸附 NH₃ 分子的吸附能如表 2 所示。吸附能为正, 说明吸附过程为放热, 吸附后材料的结构更稳固, 吸附容易实现。

表 2 金红石相 TiO₂ (110) 表面吸附 NH₃ 分子的吸附能

Table 2 Adsorption energy of rutile TiO₂ (110) surface adsorption NH₃

Adsorption form	Perfect surface	Surface with one oxygen vacancy	Surface with two oxygen vacancies		
	E_{ads}/eV	$E'_{\text{ads}}/\text{eV}$	$\Delta E = (E'_{\text{ads}} - E_{\text{ads}})/\text{eV}$	$E''_{\text{ads}}/\text{eV}$	$\Delta E = (E''_{\text{ads}} - E_{\text{ads}})/\text{eV}$
Positive charge center adsorption	0.3496	1.3848	$\Delta E = 1.0352$	1.4145	$\Delta E = 1.0649$
Negative charge center adsorption	0.526	1.6203	$\Delta E = 1.0943$	1.7313	$\Delta E = 1.2053$
H-H horizontal adsorption	0.5702	1.0673	$\Delta E = 0.4971$	0.9349	$\Delta E = 0.3647$
Hend adsorption	0.5915	0.7131	$\Delta E = 0.1216$	0.7103	$\Delta E = 0.1188$

金红石相 TiO₂ (110) 完整表面吸附 NH₃ 分子的吸附能均小于 0.6 eV。当表面存在氧空位缺陷时, 吸附能明显增大, 且 $E_{\text{ads}(\text{native charge center down})} > E_{\text{ads}(\text{positive charge center down})} > E_{\text{ads}(\text{H-H center down})} > E_{\text{ads}(\text{H down})}$ 。NH₃ 分子以负电荷中心向下吸附于含一个和含两个氧空位缺陷表面时, 吸附能分别达到 1.6203 eV 和 1.7313 eV, 与完整表面吸附能差值为 1.0943 eV 和 1.2053 eV, 均远高于其他吸附方式的吸附能。同时也说明, 金红石相 TiO₂ (110) 面吸附 NH₃ 分子以负电荷中心向下吸附为主, 且提高表面氧空位缺陷比例, 吸附能会增大, NH₃ 分子会越稳定地吸附于表面。

3.3 NH₃ 分子的微观分析、Mulliken 电荷分布和电荷密度

从微观来看, NH₃ 属于 sp³ 不等性杂化的极性分子。N 最外层电子构型为 2s²2p³, 在 H 作用下, N 的一个 2s 轨道与三个 2p 轨道进行杂化, 形成了 4 个 sp³ 杂化轨道。其中三个 sp³ 杂化轨道各含一个未成对电子, 而另一个 sp³ 杂化轨道被孤对电子占据。N 的三个各含一个未成对电子的 sp³ 杂化轨道分别与三个 H 的 1s 轨道结合, 形成三个键。由于孤对电子的电子云密集在 N 的周围, 对三个

N-H 键的电子云有比较大的排斥作用, 因此 NH₃ 的空间构型为三角锥形。

表 3 列出了 NH₃ 分子理想 Mulliken 电荷分布和吸附于两个氧空位 TiO₂ (110) 表面优化后 NH₃ 的 Mulliken 电荷分布。从 Mulliken 电荷分布来看: 优化后, 有 0.19 eV 从 N 原子转移了, N 原子被氧化; H₁ 和 H₂ 原子均得到 0.05 eV, H₃ 得到 0.09 eV, 三个 H 原子均被还原。

NH₃ 分子以负电荷中心向下放置吸附于含两个氧空位缺陷的 TiO₂ (110) 表面的电荷分布如图 5 所示。NH₃ 分子下方表面氧空位处颜色较浓 (如虚线圈内所示), 说明该氧空位区域存在大量电荷, 且电荷密度高。其实质为表面氧空位具有氧化性, 与 NH₃ 发生相互强烈的作用, 表面与 NH₃ 分子存在电荷转移。这与 Mulliken 电荷分布分析的结论, N 原子被氧化而 H 原子被还原一致。

综上所述, NH₃ 分子稳定吸附于含氧空位缺陷的 TiO₂ (110) 表面后, NH₃ 分子均趋于负电荷中心向下为稳定结构。其实质就是表面氧空位具有氧化性, NH₃ 分子趋于负电荷中心向下即孤对电子向下吸附, 孤对电子容易被表面氧空位所氧化。所以 NH₃ 分子以负电荷中心向下吸附最为稳定。这与之前讨论吸附距离与吸附能的结论相吻合。

表 3 NH₃ 分子 Mulliken 电荷分布
Table 3 Atomic Mulliken populations of NH₃

	Species	<i>s</i> (<i>e</i>)	<i>p</i> (<i>e</i>)	Total (<i>e</i>)	Charge (<i>e</i>)
Ideal NH ₃	N	1.73	4.53	6.26	-1.26
	H ₁	0.58	0	0.58	0.42
	H ₂	0.58	0	0.58	0.42
	H ₃	0.58	0	0.58	0.42
TiO ₂ (110) surface with two oxygen vacancies adsorption NH ₃ after optimization	N	1.69	4.38	6.07	-1.07
	H ₁	0.63	0	0.63	0.37
	H ₂	0.63	0	0.63	0.37
	H ₃	0.67	0	0.67	0.33

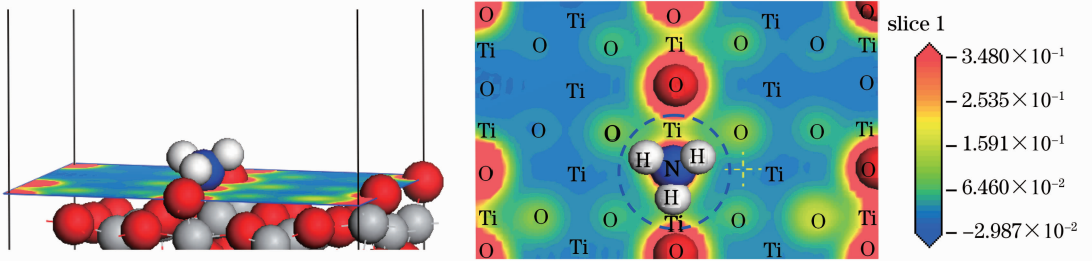


图 5 NH₃ 分子吸附于含两个 O 空位缺陷的金红石相 TiO₂(110)表面电荷密度分布图

Fig. 5 Charge density distribution map of rutile TiO₂(110) surface with two oxygen vacancies adsorption NH₃

3.4 表面电子态密度

计算了金红石相 TiO₂(110)完整表面和 NH₃ 分子以负电荷中心向下吸附于含一个和含两个氧空位

缺陷的 TiO₂(110)表面的态密度,分别如图 6(a)~(c)所示。

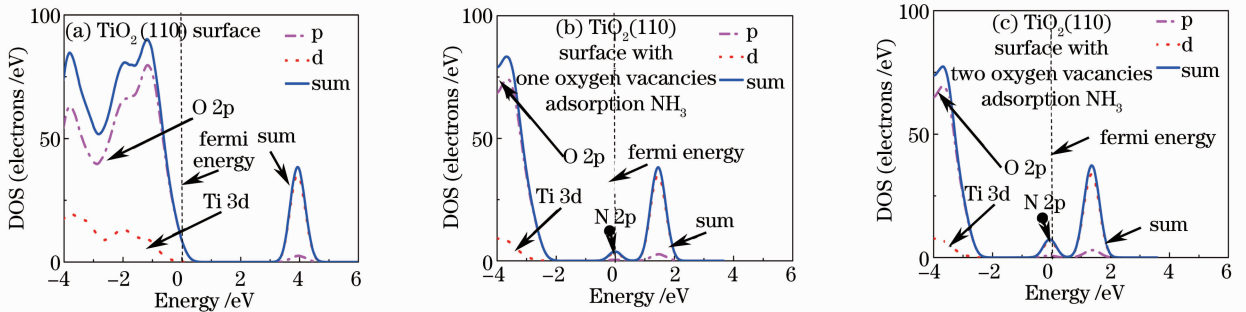


图 6 金红石相 TiO₂(110)表面吸附 NH₃ 前后的态密度

Fig. 6 Density of states of rutile TiO₂(110) surface before and after adsorption NH₃

完整 TiO₂(110)表面导带主要是 Ti_{3d} 轨道形成,而价带顶靠近费米能级,主要由 O_{2p} 轨道和部分 Ti_{3d} 轨道所构成。NH₃ 分子以负电荷中心向下吸附于含有氧空位缺陷的表面后,由于 N 的 2p 电子较 O 的 2p 电子更具活性,所以表面吸附 NH₃ 后在导带底的费米能级处产生了由 N_{2p} 电子形成的施主能级,且氧空位比例越大,施主能级的峰值越大,如图 6(b)和(c)中圆形箭头所示。由此可见,N 的掺入在费米能级处产生了新的态密度峰,新的杂质能级为电子从价带向导带跃迁提供了多步阶梯,改善了 TiO₂(110)表面对自然光的响应能力。

3.5 介电函数

量子力学观点认为电子吸收光子能量,由低能级向高能级跃迁是受辐射电磁场微扰的作用。因为电子跃迁频率远大于声子频率,所以 CASTEP 计算时只计算电子的跃迁,进而介电函数可描述为线性响应的函数。材料的光学响应函数可由复介函数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 描述,而介电函数的实部与虚部可根据 Kramers-Kronig 色散关系推导得出,与复折射率 $N = n + ik$ 存在 $\epsilon_1 = n^2 - k^2$, $\epsilon_2 = 2nk$ 的关系,同时还可以推导出吸收系数 $I(\omega)$ 和反射率 $R(\omega)$ 。相关公式如下^[20]:

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \sum_{V,C} \int d^3k \frac{2}{2\pi} \times \frac{|e \cdot M_{CV}(K)|^2}{[E_C(K) - E_V(K)]} \times \frac{\hbar^3}{[E_C(K) - E_V(K) - \hbar^2 \omega^2]}, \quad (2)$$

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi^2}{m^2 \omega^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{2\pi} |e \cdot M_{CV}(K)|^2 \times \delta[E_C(K) - E_V(K) - \hbar \omega], \quad (3)$$

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

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

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

式中 C 表示导带, V 表示价带, K 表示倒格矢, ω 表示角频率, BZ 表示第一布里渊区, $|e \cdot M_{CV}(K)|^2$ 为动量跃迁矩阵元, $E_C(K)$ 为导带上的本征能级, $E_V(K)$ 为价带上的本征能级。

梁, 可反映出材料的光谱信息。金红石相 TiO_2 (110) 完整表面和 NH_3 分子以负电荷中心向下吸附于含一个和含两个氧空位缺陷的 TiO_2 (110) 表面的介电函数分别如图 7(a)~(c) 所示。

介电函数是连接带间跃迁过程与电子结构的桥

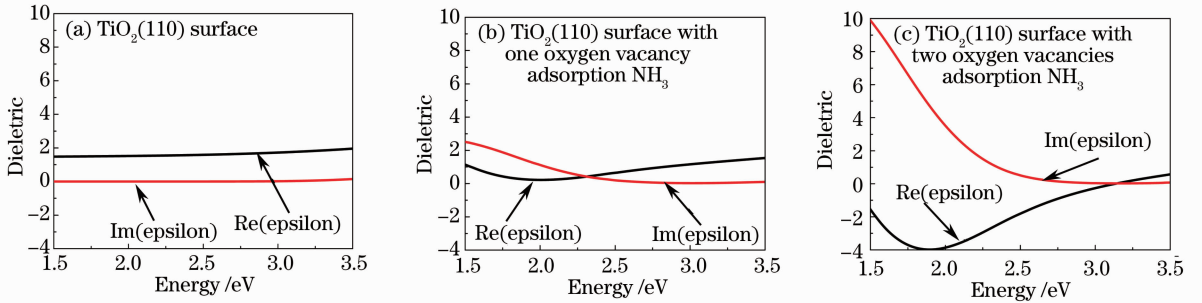


图 7 金红石相 TiO_2 (110) 表面吸附 NH_3 前后的介电函数

Fig. 7 Dielectric function of rutile TiO_2 (110) surface before and after adsorption NH_3

在可见光 1.5~3.1 eV 范围内, 完整 TiO_2 (110) 表面介电函数实部约为 1.7, 虚部为零。当 NH_3 以负电荷中心向下吸附于含一个氧空位缺陷表面后, 在低能区 1.5~2.3 eV 内, 实部略微降低而虚部有所升高, 但改变幅度不大。当 NH_3 以负电荷中心向下吸附于含两个氧空位缺陷表面后, 在整个可见光范围内介电函数发生了明显变化。实部在 1.8 eV 达到 -4, 而虚部在 1.5 eV 处达到峰值约 10。可以看出: 含氧空位的表面吸附 NH_3 后都可改善 TiO_2 对可见光的响应, 但表面氧空位越高, 改善效果越明显。

表面后, 在整个可见光范围内, 吸收系数较另外两种表面显著提高, 吸收系数峰值出现在 1.9 eV ($\lambda = hc/E = 1240 \text{ eV} / 1.9 \approx 653 \text{ nm}$) 处达到 69000 cm^{-1} 。

3.6 吸收谱和反射谱

金红石相 TiO_2 (110) 表面吸附 NH_3 前后的吸收谱如图 8 所示。在可见光 1.5~3.1 eV 范围内, 完整表面对可见光几乎没有吸收。当 NH_3 以负电荷中心向下吸附于含一个氧空位缺陷表面后, 在可见光范围内出现了吸收, 吸收系数峰值出现在 1.8 eV ($\lambda = hc/E = 1240 \text{ eV} / 1.8 \approx 689 \text{ nm}$) 处达到 24000 cm^{-1} 。当 NH_3 以负电荷中心向下吸附于含两个氧空位缺陷

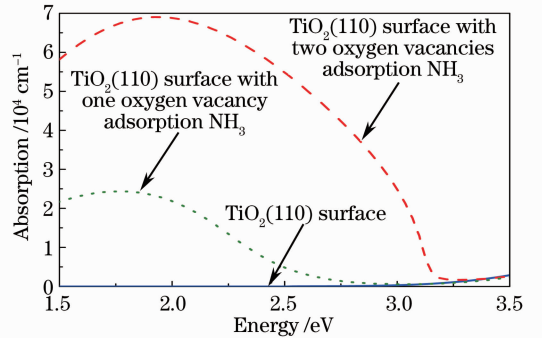


图 8 金红石相 TiO_2 (110) 表面吸附 NH_3 前后的吸收谱
Fig. 8 Absorption spectrum of rutile TiO_2 (110) surface before and after adsorption NH_3

金红石相 TiO_2 (110) 表面吸附 NH_3 前后的反射谱如图 9 所示。在可见光 1.5~3.1 eV 范围内, 完整表面对可见光反射率约为零。当 NH_3 以负电荷中心向下吸附于含一个氧空位缺陷表面后, 其反

射率仅在 1.5~2.5 eV 内有所提高,但效果不明显。当 NH₃ 以负电荷中心向下吸附于含两个氧空位缺陷表面后,在整个可见光范围,其反射率明显改善,在 3.0 eV ($\lambda=hc/E=1240 \text{ eV}/3.0\approx 689 \text{ nm}$)处达到极大值约 0.9。

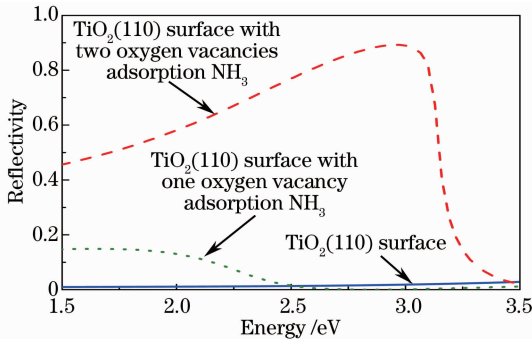


图9 金红石相 TiO₂(110)表面吸附 NH₃ 前后的反射谱

Fig. 9 Reflection spectrum of rutile TiO₂(110) surface before and after adsorption NH₃

综上所述,在可见光 1.5~3.1 eV 范围内,含氧空位的表面吸附 NH₃ 后都在一定程度上提高了 TiO₂ 对可见光的响应,并且随着氧空位比例的增加,表面对可见光吸收和反射能力越强,光学气敏性越灵敏。

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,分析了金红石相 TiO₂(110)面吸附 NH₃ 分子的微观机制和光学气敏特性。结果表明:

1) 金红石相 TiO₂(110)面吸附 NH₃ 分子以负电荷中心向下为主;

2) 从吸附微观模型和吸附能分析,NH₃ 分子仅容易被含氧空位缺陷的 TiO₂(110)面所吸附,且提高表面氧空位的比例,有利于 NH₃ 被稳定吸附;当 NH₃ 分子以负电荷中心向下吸附于氧空位比例为 33% 的 TiO₂(110)面时,吸附能达到 1.7313 eV;

3) 从 Mulliken 电荷分布和电荷密度分析,表面吸附 NH₃ 其实质为化学吸附,表面氧空位具有氧化性,H 原子被还原而 N 原子被氧化;孤对电子容易被表面氧空位所还原,所以 NH₃ 趋于以负电荷中心向下(即孤对电子向下)吸附最为稳定;

4) 从态密度分析,N 的 2p 电子较 O 的 2p 电子更具活性,N 的掺入在费米能级处产生了新的杂质能级,为电子从价带向导带跃迁提供了多步阶梯,改善了 TiO₂(110)表面对可见光的响应能力。

5) 在可见光 1.5~3.1 eV 范围内,含氧空位的

表面吸附 NH₃ 后都在一定程度上提高了 TiO₂ 对可见光的响应,但随着氧空位比例的增加,表面对可见光吸收和反射能力越强,光学气敏性越灵敏。

参 考 文 献

- 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.
- 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 Physica Sinica, 2012, 61(19): 193102.
王寅, 冯庆, 王渭华, 等. 碳-锌共掺杂锐钛矿相 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.
- Cui Wenyong, Liu Zizhong, Jiang Yajun, *et al.*. Study on trifluoroacetic acid adsorbed on TiO₂ surface with density functional theory [J]. Acta Chimica Sinica, 2012, 70(19): 2049-2058.
崔文颖, 刘子忠, 蒋亚军, 等. TiO₂ 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.
- A Fujishima, K Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238(1): 37-40.
- Ding Kaining, Li Junjian, Zhang Yongfan, *et al.*. Density functional study on the relaxation structures and O₂ adsorption of TiO₂(110) surfaces [J]. Acta Chimica Sinica, 2003, 61(5): 705-710.
丁开宁, 李俊健, 章永凡, 等. TiO₂(110)面的弛豫结构及吸附 O₂ 的密度泛函研究 [J]. 化学学报, 2003, 61(5): 705-710.
- Hong Feng, Xu Wenjuan, Ni Yuhun, *et al.*. A First-principles study of water adsorption at step edge on rutile TiO₂(110) surface [J]. Scientia Sinica Chimica, 2012, 42(6): 806-814.
洪峰, 徐文娟, 倪宇恒, 等. 水在金红石型 TiO₂(110)表面(001)阶梯边缘吸附的第一性原理研究 [J]. 中国科学化学, 2012, 42(6): 806-814.
- Wei Zhigang, Zhang Hongxing, Li Qianshu, *et al.*. Theoretical study on the surface energy of TiO₂ rutile(110) [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2008, 29(4): 824-826.
魏志钢, 张红星, 李前树, 等. 二氧化钛 (TiO₂) 表面能的理论研究 [J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(4): 824-826.
- S D Elliott, S P Bates. Assignment of the (1×2) surface of rutile TiO₂(110) from first principles [J]. Phys Rev B, 2003, 67: 035421.
- 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.
- Hou Qingyu, Wu Yun Ge Ri Le, Zhao Chunwang. Effect of concentration of heavy oxygen vacancy in rutile and anatase (TiO₂) on electric conductivity performance studied by simulation

- and calculation [J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(23): 237101.
侯清玉, 乌云格日乐, 赵春旺. 重氧空位对金红石型和锐钛矿型 TiO₂ 导电性能影响的模拟计算 [J]. *物理学报*, 2013, 62(23): 237101.
- 13 Hou Qingyu, Wu Yun Ge Ri Le, Zhao Chunwang. Effects of the concentration of heavily oxygen vacancy of rutile TiO₂ on electric conductivity performance from first principles study [J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(16): 167201.
侯清玉, 乌云格日乐, 赵春旺. 高氧空位浓度对金红石 TiO₂ 导电性能影响的第一性原理研究 [J]. *物理学报*, 2013, 62(16): 167201.
- 14 A Markovits, J Ahdjoudj, C Minot. A theoretical analysis of NH₃ adsorption on TiO₂ [J]. *Surface Science*, 1996, 365(3): 649–661.
- 15 R M Pittman, A T Bell. Raman investigations of NH₃ adsorption on TiO₂, Nb₂O₅, and Nb₂O₅/TiO₂ [J]. *Catal Lett*, 1994, 24(1–2): 1–13.
- 16 J G Chang, H T Chen, S P Ju, *et al.*. Adsorption and dissociation of NH₃ on clean and hydroxylated TiO₂ rutile (110) surfaces: a computational study [J]. *J Comput Chem*, 2011, 32(6): 1101–12.
- 17 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.
- 18 Zhu Hongqiang, Feng Qing. 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.
- 19 Y Han, C J Liu, Q F Ge. Interaction of Pt clusters with the anatase TiO₂ (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