

金红石型纳米 TiO₂(110) 表面原子结构和电子结构的理论研究

郭玉宝 杨 儒*

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室,北京 100029)

摘要: 利用 Materials Studio 软件采用密度泛函理论的全势 PLAPW 方法研究了金红石型纳米 TiO₂ 的表面原子和电子结构及其性质。计算结果表明:金红石型纳米 TiO₂(110) 表面原子结构发生了弛豫和重构,随着原子层厚度的增加,相应的弛豫距离减小,表面禁带宽度降低,具有了准金属特性。表面 HOMO 和 LUMO 轨道分别是由 Ti⁴⁺ 的 *p* 轨道和 *d* 轨道构成,其表面的活性位为 Ti⁴⁺。

关键词: 密度泛函理论;原子结构;电子结构;金红石型纳米 TiO₂

中图分类号: O643

金红石型 TiO₂ 是一种重要的宽禁带半导体光电转换材料。具有独特的光学、电学和化学性质,性能稳定,能够抵抗介质的电化学腐蚀,广泛地应用于半导体、传感器、介电材料、涂料、化妆品和催化剂等领域^[1]。随着理论研究的不断深入和实验技术的提高,人们对 TiO₂ 材料低指数表面的原子和电子的结构和性能十分关注。金红石共有 (110), (100), (001) 三种低指数表面,其中以 (110) 表面最稳定^[2],因此对该表面的研究具有重要意义。

关于金红石型 TiO₂(110) 表面结构和电子性能的实验和理论研究已有报道^[3-8]。扫描隧道显微镜 (STM) 和原子力显微镜 (AFM) 用于研究 TiO₂(110) 表面的本征缺陷的几何结构和原子尺度的原子结构,提供了 TiO₂(110) 表面几何结构形貌和原子之间的配位关系^[3-5],Bates 等采用第一性原理研究了 TiO₂ 表面能和结构的关系,在其表面上的真空层为 0.4 nm 时表面能最低^[6]。Michael 等采用半经验方法和从头算等方法研究了 TiO₂(110) 表面能与表面层厚度的关系和表面原子的电荷分布情况,随原子层厚度的增加,其对表面性质的影响变小^[6-8],但目前的研究没有涉及其表面电子的能带结构。金红石型纳米 TiO₂ 是重要的半导体材料,其表面的原

子结构和电子结构对其性能具有很大的影响。因此进一步研究其表面结构和性质,对 TiO₂(110) 表面原子和电子的结构有更深刻的认识,为理解、控制 TiO₂(110) 表面与界面的行为提供理论基础。

本论文采用密度泛函理论的全势 PLAPW 理论计算方法对金红石型纳米 TiO₂(110) 的理想表面和弛豫表面的原子与其电子结构和性质进行了较详细地研究,并与相关文献进行了比较。

1 模型构建与模拟方法

1.1 物理模型

金红石型 TiO₂ 结构为四方晶系 $P4_2/mnm$ 空间群,对称型 D_{4h} 。晶胞参数 $a_0 = b_0 = 0.459$ nm, $c_0 = 0.296$ nm, $Z = 2$,其结构如图 1 所示。金红石为四方原始格子,Ti⁴⁺ 离子位于四方原始格子的结点位置,体中心的 Ti⁴⁺ 离子不属于这个四方原始格子,而属于另一个四方原始格子,因为这两个 Ti⁴⁺ 离子的周围环境是不同的,所以不能成为一个四方体心格子,O²⁻ 离子在晶胞中处于一些特定位置上。金红石型 TiO₂ 晶胞中原子的坐标为

$$\begin{aligned} \text{Ti}^{4+} & \quad 000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \\ \text{O}^{2-} & \quad uu0, (1-u)(1-u)0, \left(\frac{1}{2}+u\right) \left(\frac{1}{2}-u\right), \left(\frac{1}{2}-u\right) \left(\frac{1}{2}+u\right), \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad u=0.31 \end{aligned}$$

从图中可以看出,Ti⁴⁺ 离子的配位数是 6,O²⁻ 的配位数是 3。如果以 Ti—O 八面体的排列看,金

收稿日期: 2004-02-11

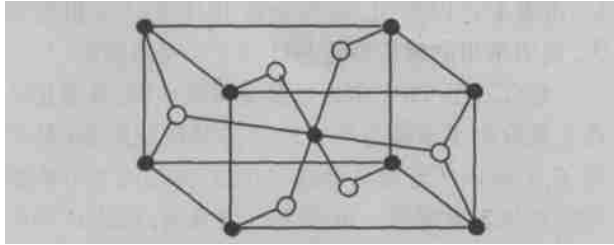
基金项目: 教育部科学技术研究重点项目(00016)

第一作者: 男,1978 年生,硕士生

*通讯联系人

E-mail: yangru @public. bta. net. cn

红石结构由 Ti—O 八面体以共棱的方式排列成链状,晶胞中的链和四角的 Ti—O 八面体链的排列方向相差 90°。



实心球为 Ti 原子,空心球为 O 原子
图 1 金红石型 TiO₂ 晶体结构

Fig. 1 Structure of rutile TiO₂

计算表面原子结构与其电子结构时,采用平板 (slab)和超元胞 (supercell) 模型来模拟近似二维的无限大晶体表面,取一定原子层厚度的晶体原子层和一定厚度的真空层,在垂直于二维平面上周期重复排列而形成的超元胞结构。Bates 等人^[6]认为 TiO₂(110)表面能性质与表面六层原子层有很大的关系,距表面六层原子以外的原子对其表面的性质影响不大,所以计算时选用表面六层原子层来模拟 TiO₂(110)表面,同时保持 *x*, *y* 轴方向上晶格周期的不变性,而在 *z* 轴方向上形成 TiO₂ 与真空交替的超格子。

1.2 模拟理论和计算方法

以密度泛函理论(DFT)的全势 PLAPW 方法进行理论模拟计算。利用局域自旋密度近似处理交换积分,对 Kohn-Sham (K-S) 方程和能量泛函进行自洽求解,可以得到多电子体系的态密度、总能量、能带结构等信息。全势 PLAPW 方法是目前较为准确的电子结构计算的理论方法^[9-10]。

在 DFT 中,单电子运动的 Schrödinger 方程按原子单位可表示为

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z_q}{|r - R_q|} + \frac{V(r)}{|r - r'|} \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (1)$$

$$\rho(r) = \sum_i n_i |\psi_i(r)|^2 \quad (2)$$

上式中 ∇^2 为 Laplace 算符, Z_q 为核电荷, r 指绕核运动电子的位置矢量, R_q 代表两核之间的距离,

$V(r)$ 表示电子密度, $V(r)$ 表示外势场, $\psi_i(r)$ 和 ϵ_i 分别表示单电子的波函数和能量, n_i 表示本征态的电子占有数。式(1)中第一项为体系中有效电子动能;第二项为体系中各原子核对电子的吸引库仑势,

采用规范保守赝势 (Norm-conserving Pseudopotential) 表示;第三项为电子库仑势;第四项为交换和相关势,具体有 LAPW (Lined Augmented Plane Wave) 和增加梯度因素后的 GGA (General Gradient Approximation) 表示。

对于模拟过程,采用周期性边界条件, K-S 方程的单电子轨道波函数满足 Bloch 定理,采用平面波展开为

$$\psi_{k,j}(r) = \sum_{K} C_K(K) \phi_K(r) \quad (3)$$

式(3)中 $\psi_{k,j}(r)$ 为电子波函数, K 为晶体的倒格子矢量, K^{wf} 平面波截断参数, $\phi_K(r)$ 为电子的轨道波函数。LAPW 中,单位晶胞被分为以原子为中心的非重叠 Muffin-Tin (MT) 球和间隙区。对于 MT 球内,式(3)中 $\phi_K(r)$ 展开为

$$\phi_K(r) = \sum_{l,m} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) \quad (4)$$

上式中 R 为 MT 球的半径, r 指位于 MT 球内的绕核运动电子的位置矢量。径向波函数 $u_l(r)$ 和 $\dot{u}_l(r)$ 为径向波函数 Schrödinger 方程的解,展开能 ϵ 在各分波 l 的能带范围内选定;参数 $A_{lm}(K)$ 和 $B_{lm}(K)$ 可以根据 MT 球表面的基函数及其导数连续性来确定。对于间隙区,式(3)中 $\phi_K(r)$ 展开为

$$\phi_K(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{iKr} \quad (5)$$

为晶胞体积; IR 为间隙区半径; $K = k + G$, 矢量 k 位于第一 Brillouin 区内, G 为倒易空间的倒格子矢量。于是作用于波函数的势函数表示如下

$$V(r) = \begin{cases} V_K e^{iKr} & |r| < IR \\ V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & |r| > R \end{cases} \quad (6)$$

上式中势函数没有形状近似。其芯电子用原子波函数表达,利用势函数的球谐部分进行完全相对论求解;价电子进行标量相对论处理。

以上述全势 PLAPW 理论模拟计算了纳米金红石型 TiO₂ 晶体的体相晶格常数、价带结构态密度等物理性质,晶格常量的选取根据文献^[5], Kohn-Sham 轨道用平面波展开,以计算模型的最大倒格子矢量为波函数的平面波截断参数 K^{wf} ,以 Perdew, Burke 和 Ernzerhof 提出的含梯度修正的局域密度近似(LDA)为交换相关势,平面波截断能量 $E_{cut} = 300$ eV,采用 $4 \times 4 \times 7$ 的 Monkhorst-Pack 特殊 k 样点

对全布里渊区进行求和,系统的单胞总能量变化值小于 1×10^{-5} eV 时自洽计算停止。对于金红石 TiO_2 (110) 表面模拟计算,其晶格常数采用上述体相性质的理论计算值。对于二维 (110) 表面的布里渊区的求和采用 $8 \times 4 \times 1$ 的网格的 k 样点,平面波截断能量 $E_{\text{cut}} = 500$ eV,当系统的总能量在 5×10^{-6} eV 内稳定时自洽计算停止,并达到很好的收敛。

2 计算结果与讨论

2.1 金红石型纳米 TiO_2 体相的结构性质

金红石型 TiO_2 是四方晶系结构,对其结构的优

化主要是对晶胞参数和 Ti—O 键长的优化,即体系总能量的最小化。晶体结构常数、Ti—O 键长和禁带宽的计算列于表 1。 TiO_2 的总体态密度示于图 2。由表 1 可以看出,其实验值和计算结果相差不大,说明采用的模拟理论与计算方法是合理的。

金红石型 TiO_2 作为过渡金属氧化物,其催化活性主要取决于导带与价带之间的禁带能隙差(禁带宽 E_g),所以还计算了金红石 TiO_2 体相的禁带能隙差和总体态密度等。由表 1 可以看出,理论计算的禁带能隙差稍小于实验观测值,可能是 Fermi 能级 E_F 上、下附近有单电子激发态的存在所致,使得电

表 1 金红石型纳米 TiO_2 优化的晶体结构参数和禁带宽

Table 1 Optimized cell parameters and energy gap of nanosized rutile TiO_2

	a/nm	b/nm	c/a	$\beta/(\circ)$	Ti—O—键长/nm	E_g/eV
本文计算值	0.4539	0.2963	0.6387	90	0.2014	2.8967
实验值 ^[11]	0.4590	0.2960	0.6449	90	-	3.0
误差/%	-0.51	0.10	-0.96	0.0	-	-3.6

子结构的计算值小于实验观测值。金红石型 TiO_2 的结构中,每个金属 Ti^{4+} 中心都有一个完整的正八面体环境,每个配体 O^{2-} 和三个金属 Ti^{4+} 相连。晶体场理论认为每个八面体中 Ti^{4+} 的 d 组分裂成 t_{2g} 和 e_g 组,即经典的三下(t_{2g} 的 xz 、 yz 、 xy 三个低能级轨道)和二上(e_g 的 z^2 、 $x^2 - y^2$ 两个高能级轨道)晶体场的分裂。计算时将费米能级 E_F 设置于能量为 0 的位置,即价带顶部。图 2 示出了纳米金红石型 TiO_2 晶体总态密度。由图可知,纳米金红石型 TiO_2 的原子能态在 $-60 \sim 5$ eV 的范围内为 5 组能态分布,分别位于 -56.54 、 -33.0 、 -16.23 、 $-10 \sim 0$ eV 和 2.8967 eV。根据核外电子排布和分子轨道理论, -56.54 eV 处的峰应归属于 O_{2s} 态,其电子能量

值为 7.50 eV; -33.00 eV 处的峰应归属于 O_{2p} 态,主要是 Ti—O 成键,其电子能量值为 20.24 eV; -16.23 eV 处的峰应归属于 Ti 离子的 $d_{t_{2g}}$,主要是 Ti—O 非键; $-10 \sim 0$ eV 双峰应归属于 $\text{Ti } d_{e_g}$,主要在 Ti^{4+} 离子的 d_{e_g} ,对应于 Ti—O 反键。位于费米能级以上的未占带峰应归属于 Ti^{4+} 离子的 s 、 p 态和一部分 Ti—O 反键。在金红石 TiO_2 晶体中不存在有效的 O.....O 和 Ti.....Ti 相互作用。由图 2 还可得知禁带宽为 2.8967 eV。

2.2 金红石型纳米 TiO_2 (110) 表面原子结构性质

金红石型 TiO_2 (110) 面是最稳定的表面^[2],其 (110) 表面原子结构性质的计算以上述计算 TiO_2 晶体结构的理想表面进行建模。与体相原子结构相比,理想 (110) 表面 O 原子的配位环境未发生变化,而 Ti 原子却失去了体相与六个 O 原子的配位环境,Ti 原子呈现出与四个 O 原子配位和与五个 O 原子配位的两种配位环境。运用 DFT 对其表面进行优化,消除原子表面的张力,使表面原子的运动以降低体系的能量。其优化前后的 TiO_2 (110) 表面的原子的结构变化和键长数据列于表 2。

由表 2 中可知,金红石型纳米 TiO_2 (110) 表面的原子结构发生了弛豫和重构,表面的原子层垂直于表面向外进行了移动,随着原子层的增加,其相应的弛豫距离减小;此外表面 O 原子产生了周期性间

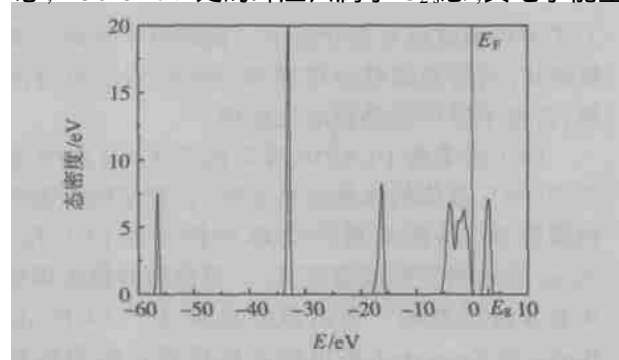


图 2 纳米金红石型 TiO_2 晶体的总态密度

Fig. 2 Total density of states of nanosized rutile TiO_2

表 2 金红石型纳米 TiO₂(110) 表面的原子位移及其键长变化

Table 2 Atomic displacement and bond changes of nanosized rutile TiO₂(110) surface

O—Ti	第一层					第二层						
	x/nm		y/nm		z/nm	x/nm		y/nm		z/nm		
	0.0000	0.0000	0.0015	0.0000	0.0020	0.0005	0.0000	0.0000	0.0002	0.0000	0.0005	0.0003
	优化前键长/nm			优化后键长/nm			优化前键长/nm			优化后键长/nm		
Ti1—O2*	0.2014			0.1801			0.2014			0.1865		
O1—Ti2	0.2014			0.2298			0.2014			0.2119		

*注: 键长中的数字 1, 2 分别代表原子所在的第一层、第二层; x, y, z 为优化前后原子坐标位移之差。

隔移动。根据表面层 Ti 和 O 原子在 z 轴上的运动幅度, 可知金红石型纳米 TiO₂(110) 表面是富 O 原子的表面, 在其表面上形成 Ti 空位。

2.3 金红石型纳米 TiO₂(110) 表面电子结构性质

在半导体材料中, 表面原子的成键构型与体相原子有很大差异, 半导体材料性能决定于材料的表面电子结构^[10]。金红石型纳米 TiO₂(110) 表面原子配位环境的改变, 其原子上的电荷分布将发生变化。表 3 列出了纳米金红石型 TiO₂(110) 表面的布居分析, Ti(a) 表示与四个 O 进行配位的 Ti 原子, Ti(b) 表示与五个 O 进行配位的 Ti 原子; O1 表示在第一层的氧原子, O2 表示在第二层氧原子。根据 Mulliken 理论, 布居数越大, 其键长就越短, 这与表 1 中原子结构的计算结果是一致的。

表 3 金红石型纳米 TiO₂(110) 表面的布居分析

Table 3 Overlap population of nanosized rutile TiO₂(110) surface

重叠布居				
Ti(a)—O1	Ti(a)—O2	Ti(b)—O1	Ti(b)—O1	Ti(b)—O2
0.56	0.64	0.38	0.38	0.92

为进一步分析表面的电子结构, 还计算了金红石型 TiO₂(110) 表面的总体态密度和各个轨道的分态密度。图 3 示出了金红石型 TiO₂(110) 表面的总体态密度, 在 -60 ~ 5 eV 的范围内金红石型 TiO₂(110) 表面的能带结构也分为五组能态分布, 但表面的五组态密度明显高于体相 TiO₂ 的态密度, 说明表面电子具有很高的能量。在费米能级 E_F 附近, 价带位置向能量更低的方向移动, 使带隙变窄, 其表面能带的禁带宽 E_g 仅有 0.051 24 eV, 结合能带理论分析可以得出金红石型 TiO₂(110) 表面具有准金属性。金红石型纳米 TiO₂(110) 表面的态密度中, 每一组的态密度均出现了分裂, 表明电子在表面上的分布趋于离散化, 这也反映出了表面的金属性。根

据结构稳定性与费米能级处 (E_F) 的态密度的关系, 费米能级处的态密度越小其对应的结构越稳定, 金红石型纳米 TiO₂(110) 在费米能级处的态密度低于对应的体相态密度, 说明表面是稳定的。

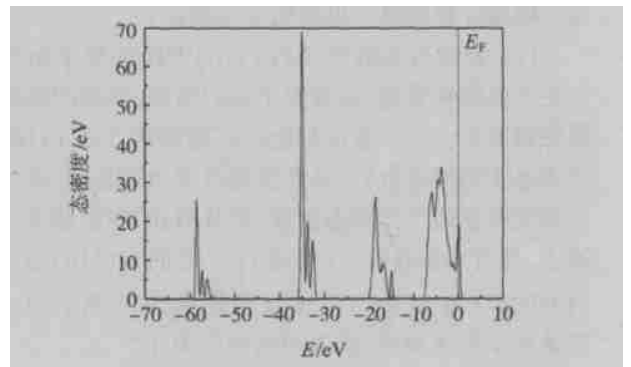


图 3 纳米金红石型 TiO₂(110) 表面的总态密度

Fig. 3 Total density of states of nanosized rutile TiO₂(110) surface

图 4 示出了金红石型 TiO₂(110) 表面的各个轨道的态密度, 从下到上分别对应于 s, p, d 各轨道。由图可以看出, 金红石型 TiO₂(110) 表面的价带主

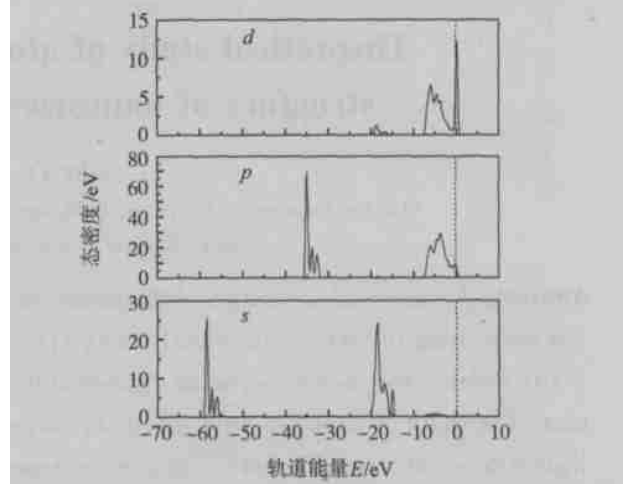


图 4 纳米金红石型 TiO₂(110) 表面的各轨道的态密度

Fig. 4 Orbital density of states of nanosized rutile TiO₂(110) surface

要由 Ti^{4+} 的 p 轨道提供,而 d 轨道没有电子处于空带,仅有很少的单激发电子。金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 表面的最高占有轨道 HOMO 和最低空轨道 LUMO 轨道分别是由 Ti^{4+} 离子的 p 轨道和 d 轨道构成,根据前线轨道理论,其表面的活性位为 Ti^{4+} ,从而说明在 $\text{TiO}_2(110)$ 表面的吸附催化反应中, Ti^{4+} 是吸附和反应的活性中心,其光催化主要来源于 Ti^{4+} 的 d 轨道,而且催化活性高于体相。

3 结论

利用密度泛函理论全势 PLAPW 方法计算研究了金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 的表面原子和电子的结构和性质,给出了表面原子的结构和电子的态密度等数据。根据计算结果可以得出如下结论:

(1) 金红石型纳米 $\text{TiO}_2(110)$ 表面的原子结构发生了弛豫和重构,随着原子层的增加,其相应的弛豫距离减小。(2) 通过对金红石型纳米 $\text{TiO}_2(110)$ 表面电子结构的分析,其表面能级均出现分裂,表面态密度明显高于体相态密度,而且(110)表面禁带宽度减小,具有准金属性。(3) 金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 表面的 HOMO 和 LUMO 轨道分别是由 Ti^{4+} 原子的 p 轨道和 d 轨道构成,其表面活性位为 Ti^{4+} 。

参 考 文 献

- [1] Lawandy N M, Balachandran R M, Gomes A S L, *et al.* Laser action in strongly scattering media[J]. *Nature*, 1994, 368: 436
- [2] Hird B, Armstrong R A. Surface relaxation of rutile

$\text{TiO}_2(110) - (1 \times 1)$ from ion shadowing blocking measurements[J]. *Surface Science*, 1999, 420: 131

- [3] Pang C L, Raza H, Haycock S A, *et al.* Imaging reconstructed TiO_2 surfaces with non-contact atomic force microscopy[J]. *Applied Surface Science*, 2000, 157: 233
- [4] Ashino M, Uchihashi T, Yokoyama K, *et al.* Atomic-scale structures on a non-stoichiometric $\text{TiO}_2(110)$ surface studied by noncontact AFM[J]. *Applied Surface Science*, 2000, 157: 212
- [5] Stefan Fischer, Andreas W Munz, Klaus-Dieter Schierbaum, *et al.* The geometric structure of intrinsic defects at $\text{TiO}_2(110)$ surfaces: an STM study[J]. *Surface Science*, 1995, 337: 17
- [6] Bates S P, Kresse G, Gillan M J. A systematic study of the surface energetic and structure of $\text{TiO}_2(110)$ by first principles calculations[J]. *Surface Science*, 1997, 385: 386
- [7] Michael Bowker, Peter Stone, Roger Bennett, *et al.* CO adsorption on a Pd/ $\text{TiO}_2(110)$ model catalyst[J]. *Surface Science*, 2002, 497: 155
- [8] Leconte J, Markovits A, Skalli M K, *et al.* Periodic ab initio study of the hydrogenated rutile $\text{TiO}_2(110)$ surface [J]. *Surface Science*, 2002, 497: 194
- [9] Marlo M, Milman V. Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functionals [J]. *Phys Rev*, 2000, B62: 2899
- [10] 徐光宪,黎乐民. 量子化学基本原理和从头计算法(中册)[M]. 北京:科学技术出版社,2001
- [11] Diebold U. Structure and properties of TiO_2 surfaces [J]. *Applied Physics*, 2003, 76(5): 681

Theoretical study of atomic structure and electronic structure of nanosized rutile $\text{TiO}_2(110)$ surface

Guo Yu-bao Yang Ru

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A theoretical calculation of the atomic and electronic structure of nanosized rutile $\text{TiO}_2(110)$ surface was given using the density functional theory (DFT). It is found that the relaxation and restructure occur at (110) surface, and the corresponding distance of the relaxation decreases with increase in the atomic layer thickness. The width of forbidden band gap at the surface decreases so that it shows the quasi-metal property. The highest occupied and the lowest unoccupied molecular orbits are composed of the p orbits and d orbits of the Ti atoms. The active sites are localized at the surface Ti^{4+} sites.

Key words: density functional theory; atomic structure; electronic structure; nanosized rutile TiO_2

(责任编辑 朱晓群)