

# 金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 表面性质及 STM 形貌模拟\*

肖冰<sup>1)†</sup> 冯晶<sup>1)‡</sup> 陈敬超<sup>1)‡</sup> 严继康<sup>2)</sup> 甘国友<sup>2)</sup>

1) 昆明理工大学稀贵及有色先进材料教育部重点实验室及云南省新材料制备与加工重点实验室, 昆明 650093)

2) 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 昆明 650093)

(2007 年 5 月 7 日收到, 2007 年 7 月 14 日收到修改稿)

采用密度泛函理论从头计算了金红石型  $\text{TiO}_2(110)$  表面的相关性质, 切片模型含有 9 层原子, 采用化学整比表面结构, 晶胞真空层厚度为 1.5 nm, 原子价电子采用超软赝势表达. 差分电子密度分布图发现原子附近区域电子密度分布以球对称为主, 电子定域形成离子键的趋势较强, 但在 Ti 和 O 原子之间存在较弱的共价键. 模拟了金红石型  $\text{TiO}_2(110)$  表面结构的扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, 简称 STM) 图像. 利用 Tersoff-Hamann 的成像理论, 在 +2 V 的正向偏压下, 采用一系列变化的数值作为 STM 探针离表面桥式氧的距离, 分析了相关态密度的变化, 发现 (110) 表面的 STM 形貌凸起部分来自于 5-Ti 原子, 而不是 2-O 原子 (桥式氧). 在  $\text{TiO}_2(110)$  表面结构成像中, 电子效应起主导作用, 证实了 STM 实验观察到的亮行是 Ti 原子的结果.

关键词: 功能材料, 密态泛函理论, 表面结构, STM 像

PACC: 7120, 6840, 7115A, 7320

## 1. 引言

金红石型  $\text{TiO}_2$  是一种宽禁带的过渡金属氧化物, 具有独特的光学、电学和化学性质, 性能稳定, 广泛地应用于半导体、传感器、介电材料、涂料、化妆品、量子电子器件和催化剂等领域<sup>[1]</sup>.  $\text{TiO}_2$  的表面结构已经得到了广泛的研究, 在实验方面较好地反映了表面的化学成分及结构等信息<sup>[2,3]</sup>. 在应用中发现材料表面的原子和电子结构对性能有很大影响, 其中金红石中以 (110) 表面最稳定, 表面能最小, 因此对该表面的研究具有重要意义<sup>[4-7]</sup>.

Purton 等人<sup>[8]</sup>设计了三种 (110) 表面的结构, 得到能带结构, 态密度分布等电子结构信息. Koudriachova 等人<sup>[9,10]</sup>采用纯理论的方法计算了不同结构的 (110)  $1 \times 2$  表面. Hird 等人<sup>[11]</sup>利用扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, 简称为 STM) 和原子力显微镜技术研究了  $\text{O}^+$  离子在 (110)  $1 \times 1$  表面的散射, 分析了顶部氧原子距离表面钛的距离, 得到与实验数值符合较好的结果. Diebold 等人<sup>[12]</sup>用低能电

子衍射研究了  $\text{TiO}_2(100)$  面, 电子束在轰击  $\text{TiO}_2$  表面时, Ti 原子内层电子产生空穴, 从而得到表面 Ti—O 成键的空间位置信息. 而 James 等人<sup>[13]</sup>在假设探针电压为正的情况下, 分别绘出 Ti3d 以及 O 的 2p 等轨道的径向分布, 认为 STM 探针探测到的表面态主要是 3d 分态, 仅有 10% 可能来自于 O2p 态, 但由于受到探针加载电压以及探针与表面距离影响, 无法准确说明表面原子是 Ti 还是 O 原子. Maksymovych 等人<sup>[13-15]</sup>也认为 Ti 的 3d 轨道是表面导带的主要成分, 金红石的表面重构应该是 (110)  $1 \times 2$  结构. 然而, 对这个面的研究却存在许多争议, 从实验角度来看, 对于 STM 观察到的表面特征仍然没有确定的看法, 表面的亮线条纹对应原子是什么原子, 还与 STM 尖端电压, 探针与表面距离等有关, 还不能得出一致的结论. 本文对 (110) 表面结构做了从头计算, 这有助于进一步提高对  $\text{TiO}_2$  表面结构的认识.

## 2. 计算方法与模型

本文模型建立选取 X 射线数据库中的金红石

\* 国家自然科学基金 (批准号 50361003) 和云南省自然科学基金重点项目 (批准号 2006E003Z) 资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: vdmzsfj@sina.com

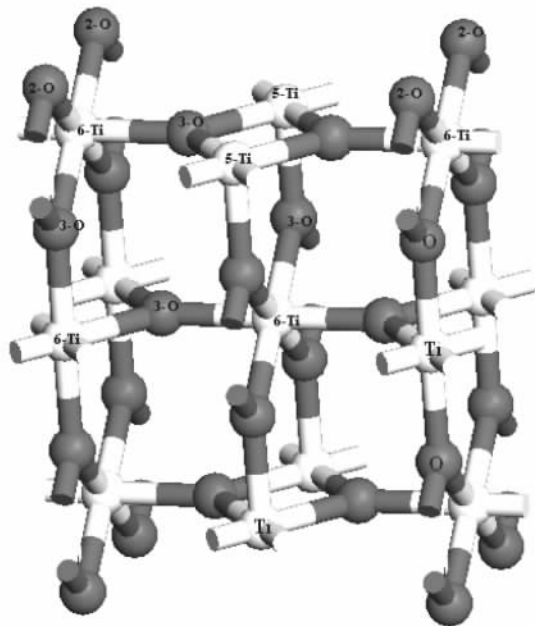
‡ 通讯联系人, E-mail: jingchao@hotmail.com

晶胞常数,几何结构优化后  $a = 0.4628 \text{ nm}$ ,  $c = 0.2951 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,与其他文献结果对比如表 1. 计算基于第一性原理的密度泛函理论(density functional theory, 简称 DFT),在广义梯度近似(general gradient approximation, 简称 GGA)框架下,用 Perdew-Burke-Ernzerh (PBE)泛函形式来确定交换和相关势,自洽求解了 Kohn-Sham 方程. 采用超软赝势描述价电子与离子实之间相互作用,价电子选取为  $\text{Ti } 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ ,  $\text{O } : 2s^2 2p^4$ ,平面波截止能量与选取的泛函和赝势有关,在超软赝势中,在满足平面波精确截止的条件下,选取倒易空间中平面波截止能量

表 1  $\text{TiO}_2$  的文献计算方法及参数设置

计算方法	软件名称	点阵参数/nm	$K$ 点设置	截止能/eV	参考文献
DFT : USP GGA	VASP	$a = 0.4616$ $c = 0.2974$	$4 \times 4 \times 1$	400	[ 6 ]
DFT : USP GGA(PBE)	CASTEP	$a = 0.4640$ $c = 0.2970$	$2 \times 2 \times 3$	400	[ 16 ]
DFT : GGA(PBE)	CASTEP	$a = 0.4539$ $c = 0.2963$	$8 \times 4 \times 1$	500	[ 1 ]
DFT : USP LDA	CASTEP	$a = 0.4630$ $c = 0.296$	$7 \times 7 \times 3$	380	[ 17 ]
DFT : USP GGA	VASP	$a = 0.4609$ $c = 0.972$	—	400	[ 18 ]

在体相计算的基础上,计算了  $\text{TiO}_2$ (110)表面的电子结构,在设计材料表面结构的切片模型时,表面终止原子种类对表面结构稳定性有决定性的影响. 本文依据 Tasker 关于表面稳定性的判定理论,设计了(110)面的切片模型. 如图 1 所示. 图 1 中的  $\text{TiO}_2$

图 1 优化后金红石  $\text{TiO}_2$ (110)表面模型的原子结构

为  $350.0 \text{ eV}$ ,布里渊区(BZ) $k$  矢量设置依据二维晶体结构在平面方向满足 Bloch 定理,由于在平行于  $z$  轴的方向波函数是指数衰减,故本文表面结构的计算选取为  $3 \times 3 \times 2$ ,原子平均受力不大于  $0.1 \text{ eV/nm}$ ,电子总能自洽用 Pulay 密度混合算法,计算方法和主要参数设置与文献对比结果如表 1. 其中 USP 为超软赝势(ultra-soft pseudopotential),LDA 为局域密度近似(local density approximation),VASP 为软件包(the vienna ab initio simulation package)简称,CASTEP 为软件包(cambridge serial total energy package)简称.

(110)模型晶胞结构为正交晶系,表面结构化学式可写为  $\text{Ti}_6\text{O}_{12}$ ,即化学整比表面结构,该模型晶胞中含有两个(110)表面,整个切片模型的有 9 层原子,晶胞真空层厚度为  $1.5 \text{ nm}$ ,表面结构放置在晶胞中央位置,即上下表面与最近的镜像对称结构之间距离为  $0.75 \text{ nm}$ .

### 3 计算结果与讨论

#### 3.1. $\text{TiO}_2$ (110)表面性质计算

表面能是衡量表面稳定性的一个重要参数,理论以及实验结果均表明金红石  $\text{TiO}_2$  中(110)面的表面能最小,优化后(110)面晶胞总能量为  $-14884.045 \text{ eV}$ ,对应的体相  $\text{TiO}_2$  选用  $3 \times 1 \times 1$  的超晶胞结构,优化后的总能量为  $-14886.297 \text{ eV}$ . 计算得到(110)面表面能为  $0.95 \text{ J/m}^2$ ,这个值与文献 [ 11, 12 ] ( $1.8$  和  $1.6 \text{ J/m}^2$ )相比较为符合. 与完整结构相比,表面结构的对称程度很低,因此结构中包含的非等价原子数很多,键长的变化也很复杂,研究发现最外层的  $2-\text{O}$ (桥式 O)原子电荷数减小,表面  $2-\text{O}$  和  $6-\text{Ti}$  之间的键长缩短,对应原子的电荷数

下降,说明表面电荷发生了重新分布,表面 5—Ti 原子因悬键而引起的电荷重排作用更明显.从  $\text{TiO}_2(110)$  表面的 Ti 和 O 的电子集居分析来看,表层 Ti 和 O 的差别与体相最大,在靠近晶胞中间层时,原子的电荷转移逐渐与体相接近,但考虑到原子层数太少,使得表面弛豫影响到内部原子层,因此即使是中间层的 Ti 和 O 的局域态密度也与体相性质有细微的差别.表层 5—Ti 原子的局域态密度与体相 Ti 差别较大,主要是 Ti 配位环境发生变化.差分电子密度能表示体系在成键前后因原子轨道组合而引起的电子密度分布的变化,更能反应成键过程中电子

的转移情况,对  $\text{TiO}_2$  的差分电荷密度计算式为

$$\Delta n_e = n_{\text{TiO}_2} - n_{\text{Ti}} - n_{\text{O}}, \quad (1)$$

其中  $n_{\text{TiO}_2}$  为总的电子密度分布,  $n_{\text{Ti}}$  为  $\text{TiO}_2$  中 Ti 亚晶格的电子密度分布,  $n_{\text{O}}$  为 O 的亚晶格电子密度分布.通过对亚晶格的计算可以了解成键前后轨道的移动情况,一般成键轨道向能量低的方向移动,反键轨道则向能量高的方向移动.图 2 是计算体系的差分电子密度分布图,其中可以比较直观的看到原子间的成键情况,从等电子密度分布轮廓线可以看到,在 Ti 和 O 原子之间存在共价键.当然在靠近单个原子附近区域电子密度分布仍然以球对称为主,是电

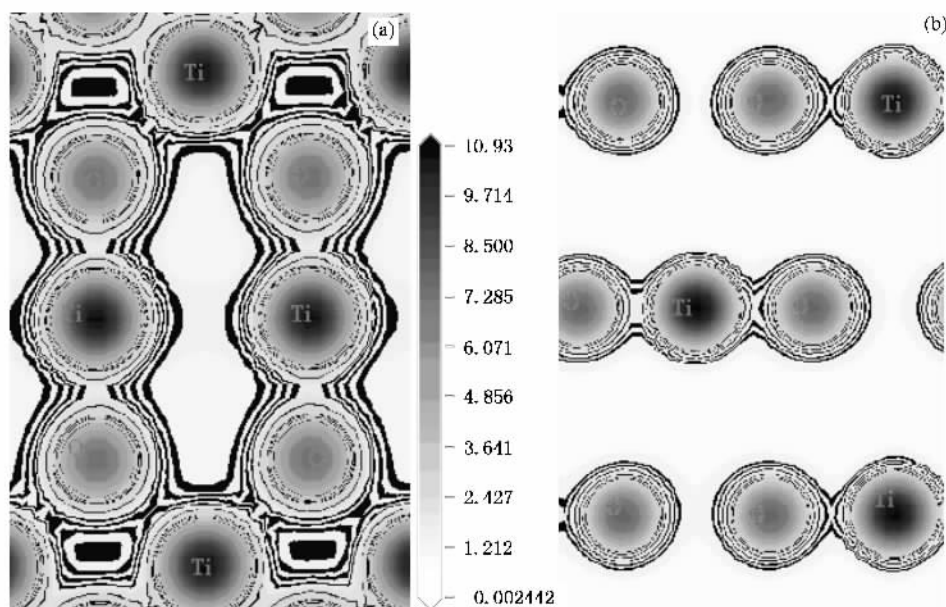


图 2 (a)金红石  $\text{TiO}_2(010) \times (110)$  面的差分电子密度分布 (b)金红石  $\text{TiO}_2(100) \times (110)$  面的差分电子密度分布

子定域的表现,即形成离子键的趋势较强.

### 3.2. 金红石(110)表面形貌的 STM 模拟分析

由于表面几何效应和电子结构效应都会对成像产生决定行作用,所以实验测量的 STM 图像不能准确判断表面亮行是 O 原子还是 Ti 原子.本文采用第一性原理计算方法模拟了  $\text{TiO}_2(110)$  面的 STM 形貌.模拟探测到的表面态主要是导带,电子由价带隧穿到导带底部附近,因此表面 STM 形貌与原子表面非定域态分布有关,在  $\text{TiO}_2$  中导带主要由 Ti 的 3d 轨道组成,即实验 STM 图像中白色条纹是 Ti 原子,之间的黑线是 O 原子.根据 Tersoff-Hamann 等人的理论,隧穿电流计算如下:

$$I(V) \propto \int_{E_f}^{E_f+eV} dE \rho(r, E), \quad (2)$$

$$\rho(r, E) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 \delta(E - E_i),$$

其中  $\rho(r, E)$  为表面局域态密度分布,  $\psi_i(r)$  为与能量  $E_i$  对应试样的波函数,  $E_f$  为体系的 Fermi 能级,  $V$  为 STM 中加的偏压.文献中  $\text{TiO}_2$  一般加正向偏压,大小为 +1.5—2 eV 左右,从(2)式来看,表面的局域态密度分布直接与隧穿电流大小有关,根据局域态密度分析得知,那么看到的原子对应的就是 Ti 或 O 原子占比例高的一方.加正压时,表面隧穿电流中的电子来自于价带顶部向导带底部的跃迁,这里的局域态密度指表面导带的态密度分布,从计算得到的局域态密度来看, Ti 的 3d 轨道是导带的主要

成分,因此表面形貌主要反映了 Ti 原子的排列.

图 3 表示金红石(110)表面空间电子差分密度分布随探针距离变化的情况,与图 4 所示的 STM 形貌分析相对应,可以看到表面 5—Ti 原子上的电子密度最大,而 O 则很小,这与金红石导带轨道构成是一致的,在加负向电压时,可以看到以  $O_{2p}$  轨道为特征的 STM 形貌图.通过对结构的优化计算了表面不同位置处原子的位移情况,结果发现原子如 6—Ti 3—O 以及 5—Ti 位移基本与文献一致.对

(110)表面电子结构的计算发现,这个面上的 Ti—O 化学键发生很大变化,顶层部分 Ti—O 键键长缩短,电子集居数增加.通过分析与原子位置有关的局域态密度,发现离表面越远,局域态密度与体相越接近,表层的 5—Ti 原子与体相有很大不同,主要是配位数变化引起的电荷重排所致,本化学计量比表面没有出现明显的缺陷态分布在带隙中.在本文的计算与模拟中,利用 Tersoff-Hamann 的 STM 成像理论,结果表明(110)表面的 STM 形貌凸起部分来自于

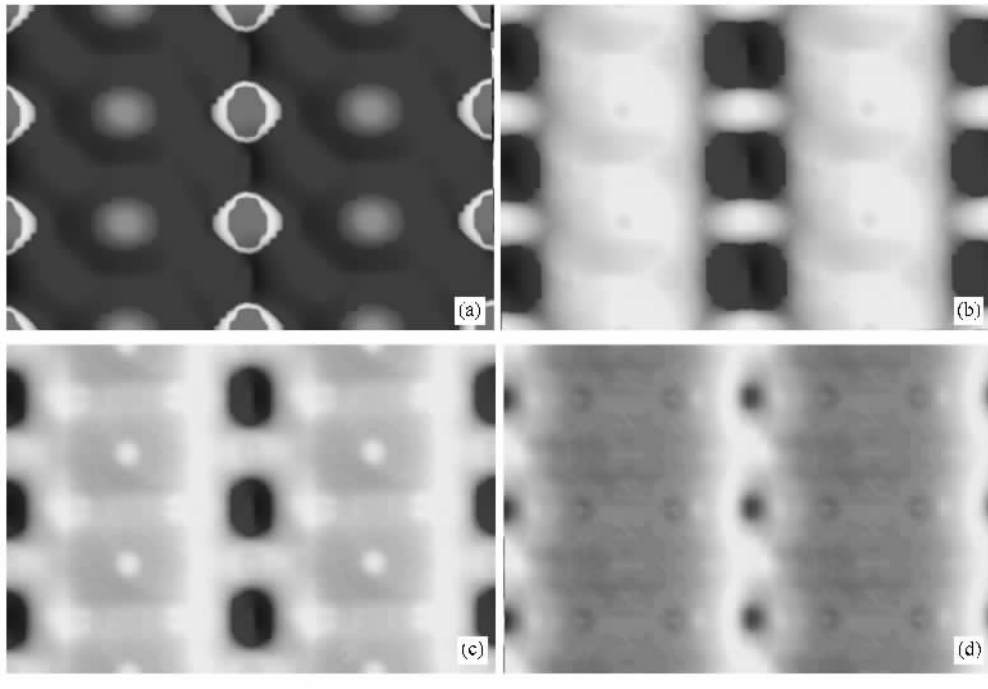


图 3 模拟得到的金红石  $TiO_2(110)$  面立体差分电子密度分布图,探针与桥式 O 的距离分别为(a) 0.110218 nm ; (b) 0.141306 nm (c) 0.160670 nm (d) 0.220377 nm

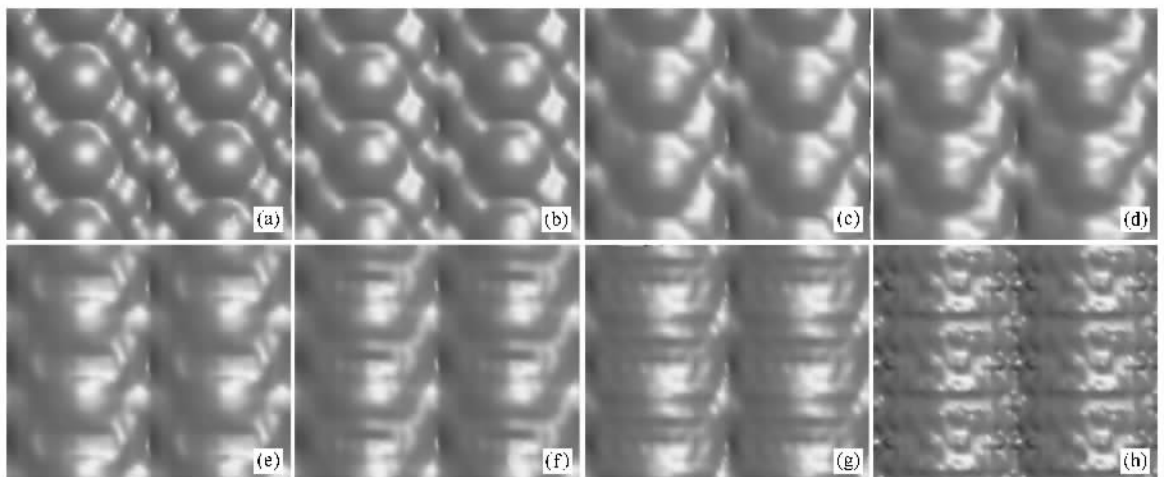


图 4 模拟的金红石  $TiO_2(110)$  表面 STM 形貌,加载电压为 +2V,探针与桥式 O 的距离分别为(a) 0.110218 nm (b) 0.121884 nm ; (c) 0.141306 nm (d) 0.149032 nm (e) 0.160670 nm (f) 0.175030 nm (g) 0.220377nm (h) 0.302000 nm

5—Ti 原子,而不是 2—O 原子,这进一步验证了 STM 观察到的亮行是 Ti 原子的实验结果.

#### 4. 结 论

本文采用密度泛函理论从头计算了金红石型  $\text{TiO}_2(110)$  表面的相关性质,分析了该表面的电子差分密度分布,以及表面原子的相关变化情况.成功模

拟了该材料表面结构的 STM 图像,利用 Tersoff - Hamann 的 STM 成像理论,在 +2 V 的正向偏压下,分别采用一系列变化的数值作为 STM 探针离表面桥式氧的距离,分析了相关态密度的变化,发现 (110) 表面的 STM 形貌凸起部分来自于 5—Ti 原子,而不是 2—O 原子(桥式氧)在  $\text{TiO}_2(110)$  表面结构成像中,电子效应起主导作用,并进一步证实了实验 STM 观察到的表面亮行是 Ti 原子.

- [ 1 ] Guo Y B , Yang R 2004 *Journal of Beijing University of Chemical Technology* **31** 64 ( in Chinese ) [ 郭玉宝、杨 儒 2004 北京化工大学学报 **31** 64 ]
- [ 2 ] Xu L , Tang C Q , Dai L , Tang D H , Ma X G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1048 ( in Chinese ) [ 徐 凌、唐超群、戴 磊、唐代海、马新国 2007 物理学报 **56** 1048 ]
- [ 3 ] Peng L P , Xu L , Yin J W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1585 ( in Chinese ) [ 彭丽萍、徐 凌、尹建武 2007 物理学报 **56** 1585 ]
- [ 4 ] Ashino M , Uchihashi T , Yokoyama K 2000 *Appl. Surf. Sci.* **157** 212
- [ 5 ] Hebenstreit E L , Hebenstreit W , Diebold U 2000 *Surf. Sci.* **461** 87
- [ 6 ] Miguel S , Oviedo J , Sanz J F 2006 *J. Molecular Structure : THEOCHEM* **769** 237
- [ 7 ] Asari E , Souda R 2004 *Sol. Stat. Comm.* **129** 15
- [ 8 ] Purton J , Bullett D W , Oliver P M 1995 *Surf. Sci.* **336** 166
- [ 9 ] Koudriachova V M , Nicholas M , Simon W 2002 *Phys. Rev. B* **65** 235423
- [ 10 ] Simon D , Simon P , Bates Y 2003 *Phys. Rev. B* **67** 035421
- [ 11 ] Hird B , Armstrong R A 1997 *Surf. Sci.* **385** L1023
- [ 12 ] Diebold U 2003 *Surf. Sci. Reports* **48** 53
- [ 13 ] James R , Gulseren O , Bullett D W 1997 *Surf. Sci.* **385** 150
- [ 14 ] Maksymovych P , Mezheny S , Yates J T 2003 *Chem. Phys. Lett.* **382** 270
- [ 15 ] Norenberg H , Dinelli F , Briggs G 2000 *Surf. Sci.* **446** L83 8
- [ 16 ] He J , Susan B 2005 *J. American Ceramic Society* **88** 737
- [ 17 ] Marina V , Koudriachova M N 2002 *Phys. Rev. B* **65** 235423
- [ 18 ] Bates S P , Kresse G , Gillan M J 1997 *Surf. Sci.* **385** 386

# Study of rutile ( 110 ) surface STM image via *ab-initio* simulation \*

Xiao Bing<sup>1,2)†</sup> Feng Jing<sup>1,2)‡</sup> Chen Jing-Chao<sup>2)‡</sup> Yan Ji-Kang<sup>1)</sup> Gan Guo-You<sup>1)</sup>

<sup>1</sup> *Key Laboratory of Advanced Materials of Precious-Nonferrous Metals ,Education Ministry of China ,  
and Key Lab of Advanced Materials of Yunnan Province , Kunming University of Science and Technology ,Kunming 650093 ,China )*

<sup>2</sup> *Faculty of Materials and Metallurgical Engineering , Kunming University of Science and Technology , Kunming 650093 ,China )*

( Received 7 May 2007 ; revised manuscript received 14 July 2007 )

## Abstract

First principle calculations based on DFT have been applied to study various properties of rutile( 110 ) surface. We used a nine-layer slab model with stoichiometric formula of  $\text{TiO}_2$  and the vacuum length of the cell fixed at 1.5 nm. The interactions between ionic core and valence electrons were represented by pseudopotentials. After analyzing the results , we found that an admixture bonding states existed in titanium dioxide : a stronger ionic bond accompanied by a weaker covalent bond between Ti and O. STM( Scanning tunneling microscope )image of Rutile ( 110 ) surface has been successfully simulated by DFT calculations , which was in accord with the Tersoff-Hamann 's theory. A positive bias voltage of 2V was added to simulate STM experimentd conditions in imaging process. The distance between tip and surface were also changed step by step. By analyzing the electron density map and DOS plot , it is clear that electron factors dominated the STM image of rutile( 110 ) surface and the jut in the image corresponded to 5-coordinated Ti atom rather than the bridge oxygen on the top.

**Keywords** : functional materials , DFT , surface structure , STM simulation

**PACC** : 7120 , 6840 , 7115A , 7320

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China( Grant No. 50361003 ) and the Natural Science Foundation of Yunnan Province , China( Grant No.2006E003Z ).

† Corresponding author. E-mail : vdmzsfj@sina.com

‡ Corresponding author. E-mail : jingchao@hotmail.com