

TiO₂ 纳米管的力学和电子学性质

林 峰 李缵轶 王山鹰[†]

(清华大学物理系, 北京 100084)

(2009 年 4 月 5 日收到 2009 年 4 月 28 日收到修改稿)

基于密度泛函理论研究了纤铁矿和锐钛矿型 TiO₂ 纳米管的原子结构、稳定性、Young 模量以及电子能带结构. 计算结果显示: 在纳米管直径较小时, 锐钛矿型 TiO₂ 纳米管的稳定性要好于纤铁矿型纳米管, 随着管径的增大, 纤铁矿型纳米管变得比锐钛矿型纳米管要更稳定. 纤铁矿型 TiO₂ 纳米管具有比锐钛矿型纳米管更大的 Young 模量, 力学性能比较优异. 另外, 通过对电子能带结构的研究发现, 手性对 TiO₂ 纳米管的电子结构影响较大, 纤铁矿(0, n)型和锐钛矿(n , 0)型纳米管为间接带隙半导体, 而纤铁矿(n , 0)型和锐钛矿(0, n)型纳米管却具有直接带隙.

关键词: TiO₂ 纳米管, Young 模量, 间接带隙, 直接带隙

PACC: 7125, 7115M, 6146, 6220

1. 引言

TiO₂ 是一种非常重要的金属氧化物, 在光催化、储氢、传感器以及太阳能电池等领域具有广阔的应用前景^[1]. TiO₂ 体材料在自然界主要有以下三种存在形式: 金红石、锐钛矿和板钛矿. 和传统的 TiO₂ 体材料相比, 一维的 TiO₂ 纳米管表体比大, 光吸收性质好, 在各方面都有更优异的表现, 因此最近受到人们的广泛关注^[2-6]. 1996 年, Hoyer^[7]在聚合物模板中采用电化学沉积的方法首次制备出 TiO₂ 纳米管. 随后, 具有不同晶体结构和直径的 TiO₂ 纳米管陆续被制备出来, 制备方法也在不断发展和更新, 目前主要的方法包括 Ti 的阳极氧化、溶胶凝胶法以及声化学合成法^[8-11]. 为了进一步深入研究 TiO₂ 纳米管的各种性质, 开发 TiO₂ 纳米管新的应用领域, 需要知道各种 TiO₂ 纳米管的原子结构以及微观结构与宏观性质之间的对应关系. 但是 TiO₂ 纳米管的晶体结构比较复杂, 不同的实验方法得到的 TiO₂ 纳米管结构各不相同, 纳米管直径相差也非常大, 有些 TiO₂ 纳米管甚至不同部分属于不同的晶体结构, 因此实验上要准确地找出 TiO₂ 纳米管结构与性质的对应关系难度比较大. 第一性原理计算能在这方面提供非常大的帮助, 然而到目前为止相关的理论工作非常

少. Enyashin 和 Seifert^[12]用紧束缚方法研究了纤铁矿和锐钛矿结构的 TiO₂ 纳米管. 他们的计算结果表明, 锐钛矿 TiO₂ 纳米管的稳定性要高于纤铁矿 TiO₂ 纳米管, 还发现锐钛矿 TiO₂ 纳米管都是直接带隙半导体, 而纤铁矿 TiO₂ 纳米管都是间接带隙半导体. 为了进一步探索 TiO₂ 纳米管的电子学和力学性质, 我们用密度泛函理论计算研究了具有不同手性的纤铁矿和锐钛矿纳米管, 系统地讨论了 TiO₂ 纳米管的原子结构、稳定性、Young 模量和电子能带结构.

2. 计算方法和模型

本文中所有的密度泛函理论计算都是采用 VASP 程序包^[13]完成的. 采用了投影缀加波方法^[14-16]和 PW91 交换关联泛函^[17]. 采用周期性四方体超原胞来模拟一维无限长的 TiO₂ 纳米管, 纳米管之间彼此相距 15 Å. 平面波展开的截断能为 400 eV, 采用 $1 \times 1 \times 13$ Monkhorst k 空间网格. 所有的参数都经过严格的测试, 以保证总能的收敛. 结构弛豫的收敛判据为所有原子上的受力都小于 0.01 eV/Å.

3. 结果和讨论

到目前为止, 实验上已经发现了锐钛矿、纤铁矿

[†] 通信联系人, E-mail: sywang@mail.tsinghua.edu.cn

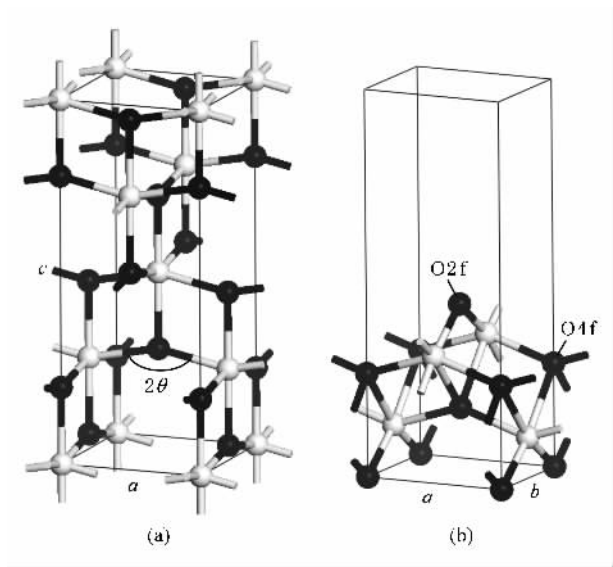


图 1 原子结构示意图 白色和黑色小球分别代表 Ti 原子和 O 原子.(a) 锐钛矿体材料晶胞 (b) 二维纤铁矿超原胞

和非晶相三种不同结构的 TiO₂ 纳米管. 锐钛矿 TiO₂ 纳米管可以看作是由单层(101)晶面的锐钛矿沿 [101] 和 [010] 这两个不同的方向卷成, 分别称为锐钛矿(0, *n*)型和锐钛矿(*n*, 0)型纳米管. 类似地, 纤铁矿型纳米管是由二维纤铁矿片沿两个相互正交的晶向卷曲而成, 分别称为纤铁矿(0, *n*)型和(*n*, 0)型纳米管.

我们首先计算了锐钛矿体材料和二维的纤铁矿片, 锐钛矿相 TiO₂ 的晶体结构属于四方晶系, 每个

晶胞中含有 2 个 Ti 原子和 4 个 O 原子, 锐钛矿相 TiO₂ 中存在 *d*_{eq} 和 *d*_{ap} 两种不同的 Ti—O 键长, 两个短键之间的角度为 2*θ*. 通过计算得出锐钛矿晶体的晶格常数 *a* = 3.799 Å, *c* = 9.474 Å, *d*_{ap} = 1.987 Å, *d*_{eq} = 1.937 Å, 2*θ* = 154.8°. 这和实验值及以前的理论计算结果符合得很好^[18–20]. 纤铁矿 TiO₂ 最早是由 Sato 等^[21]发现的一种层状 TiO₂ 材料, 层与层之间由 van der Waals 相互作用相连, 和石墨非常类似. 二维纤铁矿片的单胞如图 1(b)所示, 三个基矢分别为 *a*, *b* 和 *c*, *c* 方向纤铁矿片被 10 Å 的真空层隔开. 每个 Ti 原子有 6 个 O 配位, 而 O 原子的 Ti 配位数有两种, 分别为 2 配位(O_{2f})和 4 配位(O_{4f}). 我们计算得到的晶格常数 *a* = 3.024 Å, *b* = 3.767 Å, 和 Sato^[21]的结果符合得很好.

图 2(a)和(b)展示了纤铁矿(0, 10)型和(20, 0)型纳米管经过优化后的结构图, 图 2(c)和(d)展示了锐钛矿(0, 8)型和(5, 0)型纳米管的优化结构图. 由于曲率效应, 和二维纤铁矿片以及锐钛矿体材料相比较, 纤铁矿和锐钛矿纳米管键长和键角都发生了较大变化, 内层的 Ti—O 键被压缩而外层的 Ti—O 键被拉伸. 直径越小的纳米管曲率效应越明显, 结构变化也越大. 随着纳米管直径的增大, 键长、键角等参数逐渐接近二维片状材料. 为了比较纤铁矿和锐钛矿两种纳米管的稳定性, 我们计算了纳米管的应变能. 这里应变能的定义为

$$E_{\text{strain}} = (E_{\text{tube}} - E_{\text{sheet}}) / n,$$

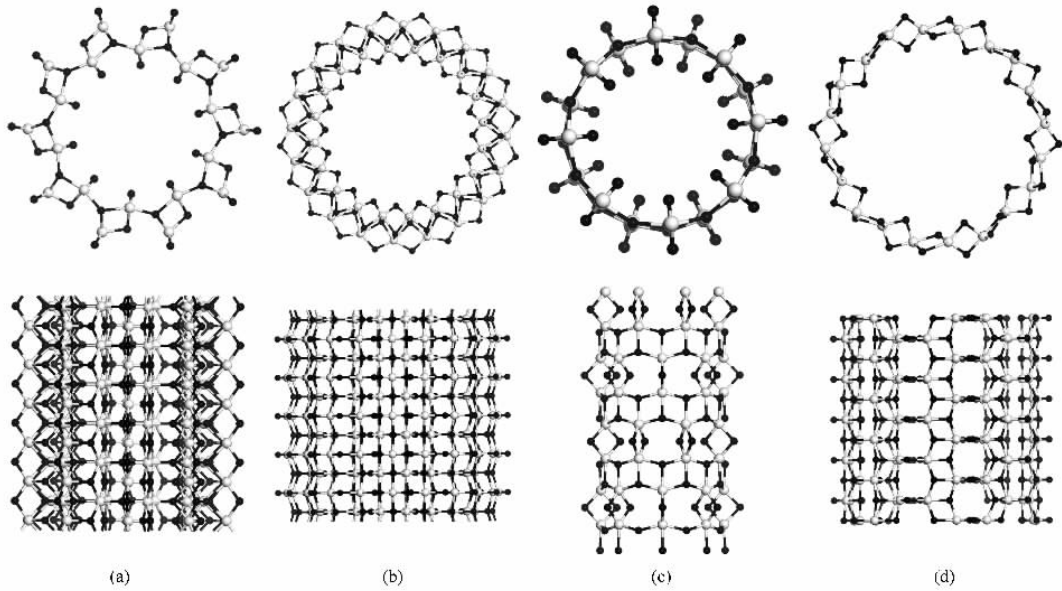


图 2 TiO₂ 纳米管的截面图和侧视图 白色和黑色小球分别代表 Ti 原子和 O 原子.(a) 纤铁矿(0, 10)型纳米管 (b) 纤铁矿(20, 0)型纳米管 (c) 锐钛矿(0, 8)型纳米管 (d) 锐钛矿(5, 0)型纳米管

其中 E_{tube} 为 TiO_2 纳米管的总能, E_{sheet} 为相对应的二维 TiO_2 片状材料的总能, n 为超原胞中包含的 TiO_2 的数量. 从图 3 可以看出, 直径越小的纳米管应变能越大, 随着管径的增加, 所有 TiO_2 纳米管的应变能都逐渐变小, 并在管径为无穷大时趋近于零. 最近对 MgO 纳米管的研究也发现了同样的性质^[22]. 另外, 图 3 也清楚地显示, 当纳米管直径较小时, 锐钛矿 $(0, n)$ 型和 $(n, 0)$ 型纳米管的应变能小于纤铁矿 $(0, n)$ 型和 $(n, 0)$ 型纳米管, 说明直径小的锐钛矿纳米管的稳定性要好于纤铁矿纳米管. 随着直径的增加, 纤铁矿 $(0, n)$ 型纳米管的应变能迅速下降, 而锐钛矿纳米管的应变能的下降趋势则比较平缓, 纳米管直径较大时, 纤铁矿纳米管比锐钛矿纳米管更为稳定.

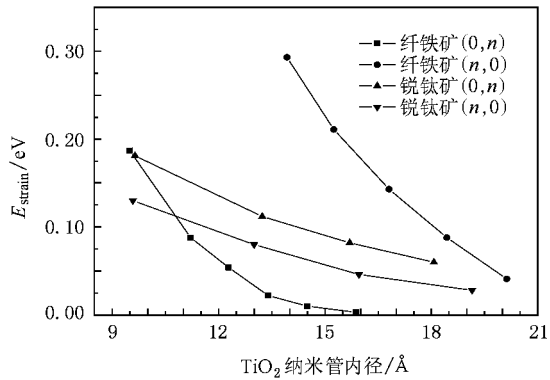


图 3 TiO_2 纳米管的应变能随内径的变化

接下来计算了四种 TiO_2 纳米管的 Young 模量. 中列出了不同的 TiO_2 纳米管的 Young 模量.

表 1 TiO_2 纳米管的晶胞参数及 Young 模量

类 型	$R/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	$\partial^2 E/\partial\epsilon^2/\text{eV}$	$c^{-1}\partial^2 E/\partial\epsilon^2 \text{ eV/\AA}$	Y/GPa
纤铁矿 $(0, 10)$	9.49	2.98	643.84	1354.16	454.42	337
纤铁矿 $(0, 15)$	15.88	3.16	1254.18	2790.15	882.96	356
纤铁矿 $(20, 0)$	13.93	3.77	1681.30	2458.90	652.23	234
纤铁矿 $(22, 0)$	15.25	3.82	1444.77	2212.30	579.14	245
锐钛矿 $(0, 8)$	9.58	10.40	2631.93	3257.01	313.17	198
锐钛矿 $(0, 13)$	15.96	10.83	4318.19	5694.36	517.67	211
锐钛矿 $(3, 0)$	9.76	3.24	828.89	1232.97	380.55	238
锐钛矿 $(5, 0)$	16.42	3.59	1469.52	2351.23	654.94	256
$\text{MoTe}_2(7, 7)^{[23]}$	7.60	3.63	1209.9	635.7	173.9	82.1
$\text{MoTe}_2(11, 0)^{[23]}$	7.52	5.91	1949.1	697.9	117.7	57.7
$\text{MoS}_2(6, 6)^{[23]}$	5.80	3.23	723.9	682.1	211.3	150.8

Young 模量的定义为 $Y = (\partial^2 E/\partial\epsilon^2)/V$. 这里 E 是每个超原胞内原子的总能; ϵ 是沿纳米管轴向的应变, 也就是 $(c - c_0)/c_0$, 其中 c 是 TiO_2 纳米管轴向晶格常数, c_0 是平衡时的晶格常数; V 是平衡时的超原胞体积, $V = 2\pi Rlc$, 其中 R 为纳米管半径, l 为管壁厚度. 在一维纳米管 Young 模量的计算中, 管壁厚度的确定是个非常关键的问题. 在以往对碳纳米管和 MoTe_2 纳米管 Young 模量的计算中, 对应体材料石墨片和 MoTe_2 片间距离被取为管壁厚度进行计算^[23–25]. 在我们的工作中, 我们同样取纤铁矿体材料中二维 TiO_2 片间距为管壁厚度. 从表 1 中可以清楚地看出, 和 MoTe_2 以及 MoS_2 等纳米管相比较, TiO_2 纳米管具有较大的 Young 模量, 力学性能更好. 其中纤铁矿 $(0, n)$ 型纳米管具有最大的 Young 模量, 在四种 TiO_2 纳米管中力学强度最大. Young 模量随着管径的增加而增加, 说明越粗的 TiO_2 纳米管强度越大.

最后, 我们研究了纤铁矿和锐钛矿纳米管的电子结构. 图 4 展示了纤铁矿 $(0, 10)$ 型、纤铁矿 $(20, 0)$ 型、锐钛矿 $(0, 8)$ 型和锐钛矿 $(3, 0)$ 型纳米管的电子能带. 从图 4 可以清楚地看出, 所有 TiO_2 纳米管都是半导体, 其中纤铁矿 $(0, 10)$ 型和锐钛矿 $(3, 0)$ 型 TiO_2 纳米管都是间接带隙半导体, 带隙分别为 2.84 和 2.69 eV, 而纤铁矿 $(20, 0)$ 型和锐钛矿 $(0, 8)$ 型 TiO_2 纳米管则分别具有 2.44 和 2.53 eV 的直接带隙. 随着纳米管直径的增加, 带隙宽度逐渐减少. 和 TiO_2 体材料一样, 所有 TiO_2 纳米管的导带底都主要

由 Ti 的 3d 态组成 ,而价带顶则主要来自 O 的 2p 态 .卷曲手性对纳米管的电子结构有非常重要的影响 .在四种 TiO₂ 纳米管中 ,纤铁矿 (0 ,n)型和锐钛矿 (n ,0)型纳米管为间接带隙 ,而纤铁矿 (n ,0)型和锐钛矿 (0 ,n)型纳米管为直接带隙 .我们知道 ,TiO₂ 在光催化领域的应用已经非常广泛 ,当 TiO₂ 吸收到能量大于带隙的光子时 ,电子从价带底被激发到导带

顶 ,产生光生电子-空穴对 ,电子和空穴会迁移到 TiO₂ 材料的表面 ,和水以及溶解在水中的 O₂ 反应产生氧化性极强的 OH 和 O₂⁻ 自由基 ,这些自由基可以把水中的有机污染物都氧化分解成 H₂O 和 CO₂ .直接带隙材料具有比间接带隙材料好得多的光吸收效率 ,因此 ,纤铁矿 (n ,0)型和锐钛矿 (0 ,n)型 TiO₂ 纳米管更适合用来制备性能优良的光催化剂 .

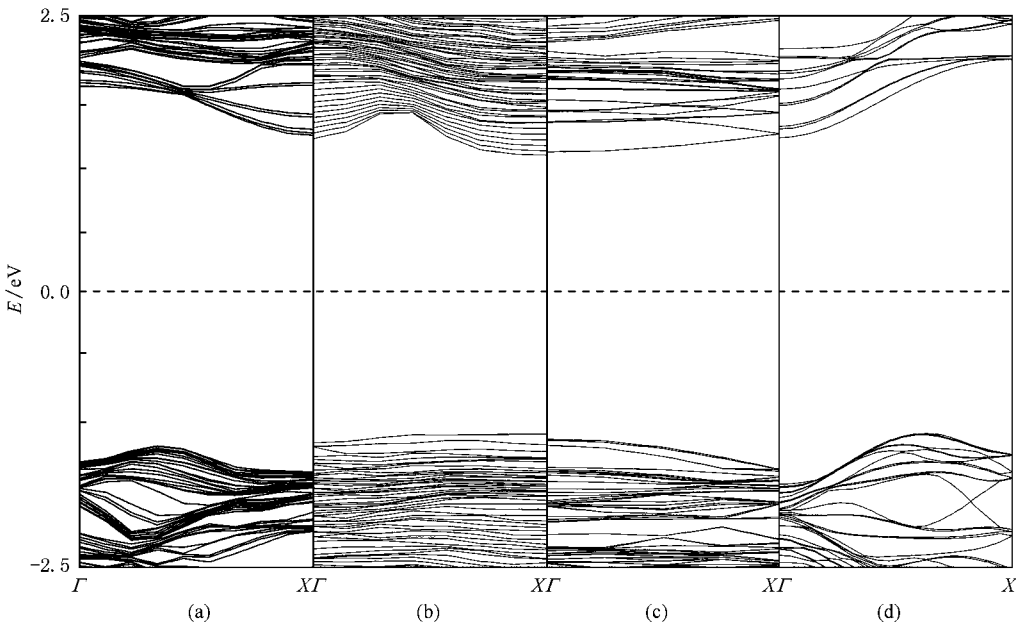


图 4 不同类型 TiO₂ 纳米管的电子能带图 虚线表示费米能级的位置 .(a)纤铁矿 (0 ,10)型 (b)纤铁矿 (20 ,0)型 , (c)锐钛矿 (0 ,8)型 (d)锐钛矿 (3 ,0)型

4. 结 论

通过密度泛函理论计算 ,我们讨论了纤铁矿和锐钛矿 TiO₂ 纳米管的原子结构 ,稳定性 ,Young 模量和电子结构性质 .当纳米管直径较小时 ,锐钛矿纳米管具有更高的稳定性 .随着直径的增加 ,纤铁矿纳米管变得比锐钛矿纳米管更为稳定 .通过对 Young 模量的计算 ,我们发现 TiO₂ 纳米管具有较好的力学性

质 .纤铁矿型纳米管的强度要高于锐钛矿型的纳米管 .纤铁矿 (n ,0)型和锐钛矿 (0 ,n)型是直接带隙半导体 ,而纤铁矿 (0 ,n)型和锐钛矿 (n ,0)型 TiO₂ 纳米管都为间接带隙半导体 .TiO₂ 纳米管是一种新型材料 ,具有重大的研究价值和广阔的应用前景 ,目前对其的实验和理论研究都还是刚刚开始 ,需要有更多后续的工作投入 ,以进一步探索 TiO₂ 纳米管的优异性质和应用 .

[1] Henrich V E , Cox P A 1996 *The Surface Science of Metal Oxides* (Cambridge : Cambridge University Press)

[2] Bavykin D V , Friedrich J M , Walsh F C 2006 *Adv. Mater.* **18** 2807

[3] Chen X B , Mao S S 2007 *Chem. Rev.* **107** 2891

[4] Mor G K , Shankar K , Paulose M , Varghese O K , Grimes C A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 152111

[5] Zhu K , Vinzant T B , Neale N R , Frank A J 2007 *Nano. Lett.* **7** 3739

[6] Funk S , Hokkanen B , Burghaus U , Ghicov A , Schmuki P 2007 *Nano. Lett.* **7** 1091

[7] Hoyer P 1996 *Langmuir* **12** 1411

- [8] Kasuga T , Hiramatsu M , Hoson A , Sekino T , Niihara K 1999 *Adv. Mater.* **11** 1307
- [9] Du G H , Chen Q , Che R C , Yuan Z Y , Peng L M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3702
- [10] Yao B D , Chan Y F , Zhang X Y , Zhang W F , Yang Z Y , Wang N 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 281
- [11] Chen Q , Zhou W , Du G , Peng L M 2002 *Adv. Mater.* **14** 1208
- [12] Enyashin A N , Seifert G 2005 *Phys. Stat. Sol. B* **242** 1361
- [13] Kresse G , Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [14] Blochl P B 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [15] Holzwarth N A W , Matthews G E , Dunning R B 1997 *Phys. Rev. B* **55** 2005
- [16] Kresse G , Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [17] Perdew J P , Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13 244
- [18] Asahi R , Taga Y , Mannstadt W , Freeman A J 1999 *Phys. Rev. B* **61** 7459
- [19] Lazzeri M , Vittadini A , Selloni A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 155409
- [20] Zhang Y , Tang C Q , Dai J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 323 (in Chinese) [张 勇、唐超群、戴 君 2005 物理学报 **54** 323]
- [21] Sato H , Ono K , Sasaki T , Yamagishi A 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 9824
- [22] Chen L , Xu C , Zhang X F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1603 (in Chinese) [陈 亮、徐 灿、张小芳 2009 物理学报 **58** 1603]
- [23] Lu J P 1999 *Phys. Rev. Lett.* **79** 1297
- [24] Zhou G , Duan W H , Gu B L 2001 *Chem. Phys. Lett.* **333** 344
- [25] Wu X , Xu Z , Zeng X C 2007 *Nano. Lett.* **7** 2987

Mechanical and electronic properties of TiO₂ nanotubes

Lin Feng Li Zuan-Yi Wang Shan-Ying[†]

(Department of Physics , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)

(Received 5 April 2009 ; revised manuscript received 28 April 2009)

Abstract

The structure , stability , Young's modulus and electronic band structures of lepidocrocite-type and anatase-type TiO₂ nanotubes were investigated using density functional theory calculation. It was found that the anatase-type nanotubes were energetically more favorable than lepidocrocite-type nanotubes when the diameter of nanotube is small , whereas the lepidocrocite-type nanotubes were energetically more favorable when the diameter of nanotube was large. Young's modulus of TiO₂ nanotubes is calculated. The results obtained show that all TiO₂ nanotubes have relatively good mechanical properties , and lepidocrocite nanotubes are stronger than anatase nanotubes. Interestingly , it was found that the electronic band structures of TiO₂ nanotubes are influenced by the tubular chirality. Lepidocrocite (0 , n) and anatase (n , 0) nanotubes are of indirect band gap type , whereas lepidocrocite (n , 0) and anatase (0 , n) nanotubes have direct band gaps.

Keywords : TiO₂ nanotubes , Young's modulus , indirect band gap , direct band gap

PACC : 7125 , 7115M , 6146 , 6220

[†] Corresponding author. E-mail : sywang@mail. tsinghua. edu. cn