

# 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\*

朱洪强 冯庆†

(重庆市光电功能材料重点实验室, 重庆 401331)

(重庆师范大学光学工程重点实验室, 重庆 400047)

(2014年2月18日收到; 2013年3月17日收到修改稿)

利用光学气敏材料吸附气体, 引起材料光学性质的变化来测量气体成分, 是当前气敏传感研究领域的一个热点方向. 本文针对光学气敏材料金红石相  $\text{TiO}_2$  (110) 表面吸附 CO 分子的微观特性进行研究, 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, 计算了表面的吸附能、电子态密度、光学性质和电荷密度的变化. 结果表明: 终止于二配位 O 原子的  $\text{TiO}_2$  (110) 面为最稳定表面, 该表面吸附 CO 分子以 C 端吸附方式最为稳定, 且氧空位浓度越高, 越有助于对 CO 分子的吸附, 吸附过程为放热. 在氧空位浓度为 33% 时, 吸附能达到 1.319 eV, 吸附后结构趋于更加稳定. 表面吸附 CO 分子后, 其实质是表面的氧空位氧化了 CO 分子, CO 分子的电荷向材料表面转移. 含有氧空位的表面吸附 CO 分子后都改善了其在可见光范围内的光学性质, 但是氧空位浓度越高, 改善其光吸收和反射能力越明显, 光学气敏传感特性表现越显著.

**关键词:** 光学气敏材料, 金红石, CO, 密度泛函理论**PACS:** 31.15.A-, 71.15.Dx, 71.15.Mb, 71.15.-m**DOI:** 10.7498/aps.63.133101

## 1 引言

CO 是在燃料燃烧时伴随产生的有毒性气体, 少量吸入后就会导致人员伤亡. 监测环境中的 CO 气体通常会用到气敏传感器. 目前, 电阻气敏传感器运用较为成熟, 如  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  等. 但电阻气敏传感器远不及光学气敏传感器的灵敏度高, 且响应时间也较长. 所谓光学气敏传感器, 就是利用光学气敏材料吸附气体, 引起材料光学性质的改变来检测气体成分及浓度的传感器. 因此, 对光学气敏材料的研究, 成为气体传感器方面新的研究方向和热点领域.

金红石相  $\text{TiO}_2$  是重要的宽禁带 n 型过渡金属氧化物半导体材料 (3.0 eV<sup>[1]</sup>). 自 1972 年 Fujishima 和 Honda 发现了光照金红石相  $\text{TiO}_2$  电极能分解水后<sup>[2]</sup>, 人们对  $\text{TiO}_2$  光催化分解水制氢气<sup>[3]</sup>、空

气环境净化<sup>[4,5]</sup>、废水处理<sup>[6]</sup>、光催化<sup>[7]</sup>以及太阳能电池<sup>[8]</sup>等领域进行了广泛研究, 同时还发现  $\text{TiO}_2$  是良好的光学气敏传感材料, 表面结构与材料性能有着紧密联系<sup>[9-12]</sup>. 因此, 研究金红石相  $\text{TiO}_2$  表面吸附气体引起光学性质的改变, 作为检测气体的重要指标, 有着极其重要的意义.

崔文颖和 Simon 等人<sup>[13,14]</sup>运用基于密度泛函理论的第一性原理方法计算优化了金红石  $\text{TiO}_2$  (110), (001), (101) 晶面的几何结构, 发现金红石型  $\text{TiO}_2$  (110) 晶面为最稳定的吸附面. 肖冰等人<sup>[15]</sup>计算了金红石相  $\text{TiO}_2$  (110) 表面性质及 STM 形态模拟, 发现 (110) 表面的 STM 形貌凸起部分来自 Ti 原子, 表面存在较多氧空位. CO<sup>[16]</sup>只有在有氧空位的金红石相  $\text{TiO}_2$  (110) 表面才会被氧化. Dan<sup>[17]</sup>和汪洋<sup>[18,19]</sup>等人也发现 CO 和 NO 容易在有缺陷的金红石相  $\text{TiO}_2$  (110) 表面吸附, 且 NO 气

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61274128, 61106129) 和重庆市自然科学基金 (批准号: CSTC2013JCYJA0731) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: fengq\_126@163.com

体在TiO<sub>2</sub> (110)面吸附后均以N<sub>2</sub>形式脱附. 而Linsebigler等人<sup>[20,21]</sup>研究了CO在金红石相TiO<sub>2</sub> (110)面吸附, 并通过实验和计算得到吸附能大概值. 然而, 目前对于金红石相TiO<sub>2</sub> (110)面吸附CO分子引起的表面光学性质变化的研究还较少, 相应的吸附微观机理的解释还比较缺乏. 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, 运用CASTEP软件包模拟计算了光学气敏材料金红石相TiO<sub>2</sub> (110)表面吸附CO分子的情况, 对其几何结构、态密度、光学性质、电荷分布等进行分析, 为金红石相TiO<sub>2</sub>作为光学气敏材料投入实验研究提供理论数据.

## 2 模型构建与计算方法

金红石相TiO<sub>2</sub>属于四方晶系结构, 其空间群为P42/MNM. Burnside和Labat等人计算了金红石相TiO<sub>2</sub> (110), (100), (001)表面的相对能

量, 发现金红石相TiO<sub>2</sub>(110)相对能量最低<sup>[22,23]</sup>, 但表面终止原子不同, 稳定性也有所差异. 四种表面原子终止结构如图1所示, 以A面能量为基准零点, B, C和D面能量相对值为 $E_B = -19.65$  eV,  $E_C = -32.56$  eV,  $E_D = -19.76$  eV, 说明终止于二配位O<sub>2c</sub>原子的TiO<sub>2</sub> (110)面为最稳定表面(C面).

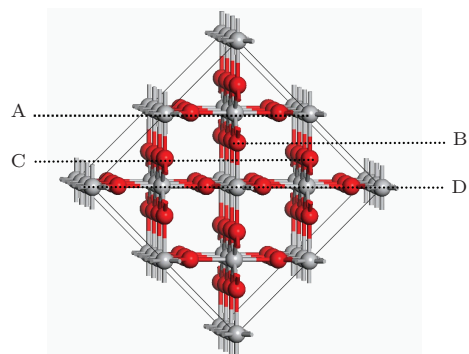


图1 (网刊彩色) 金红石相TiO<sub>2</sub> (110)表面不同表面原子终止结构

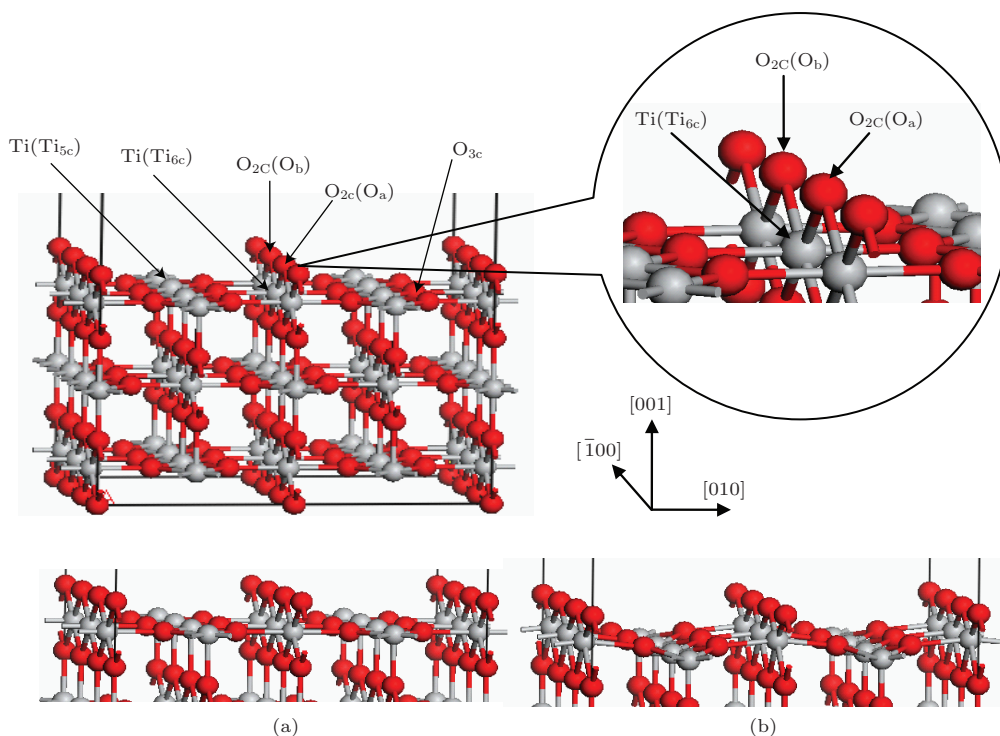


图2 (网刊彩色) 金红石相TiO<sub>2</sub>(110)表面优化前后原子结构 (a) 优化前表面原子结构; (b) 优化后表面原子结构

本文研究采用2×2×3的金红石相TiO<sub>2</sub>超晶胞, 共9层原子来模拟表面, 如图2(a). 在Z方向上建立了10 Å的真空层, 可忽略其相互作用的影响. 优化后, 表面原子弛豫, 未出现重构, 最表层原子仍是二配位的O<sub>2c</sub>, 如图2(b)所示. 分别建立完整表

面、含一个氧空位和含两个氧空位缺陷的金红石相TiO<sub>2</sub> (110)表面, 其氧空位浓度分别为0%, 16.7%和33.3%, CO分子距离表面初始距离均为0.1665 nm, 如图3(a), (b), (c), 图4(a), (b), (c), 图5(a), (b), (c)所示.

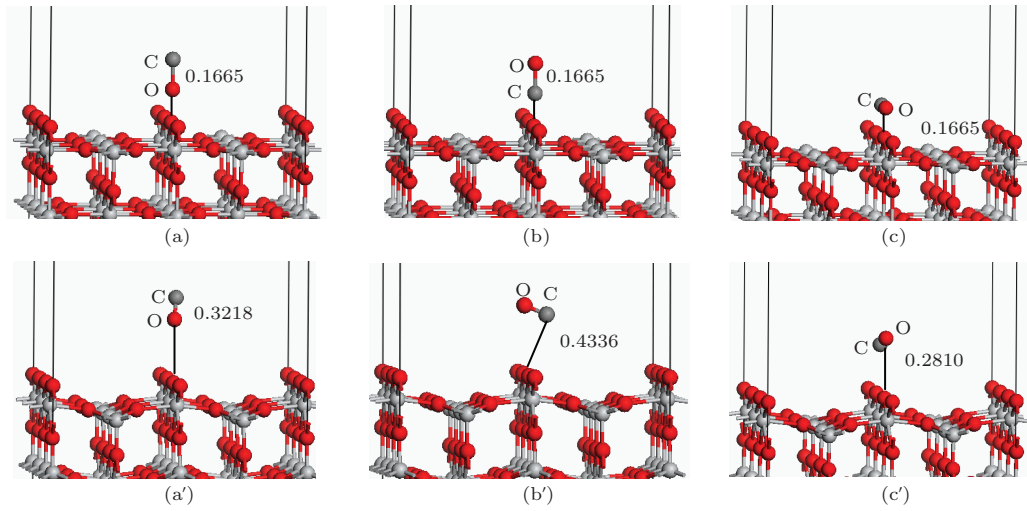


图3 (网刊彩色) CO 吸附于完整金红石相  $\text{TiO}_2(110)$  表面优化前后的原子结构 (a) 优化前 CO 分子 O 端垂直吸附; (b) 优化前 CO 分子 C 端吸附; (c) 优化前 CO 分子水平放置吸附; (a') 优化后 CO 分子 O 端垂直吸附; (b') 优化后 CO 分子 C 端吸附; (c') 优化后 CO 分子水平放置吸附

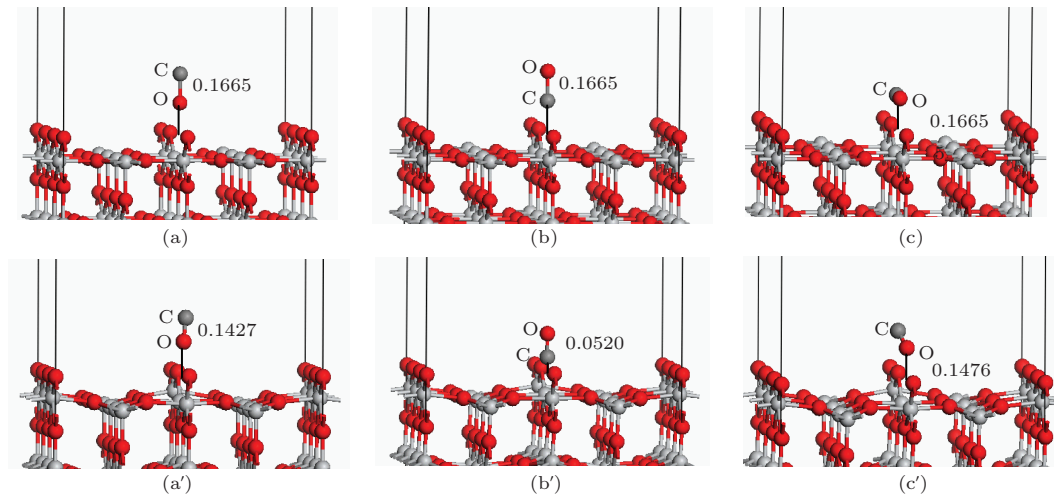


图4 (网刊彩色) CO 吸附于一个 O 空位缺陷的金红石相  $\text{TiO}_2(110)$  表面优化前后的原子结构 (a) 优化前 CO 分子 O 端垂直吸附; (b) 优化前 CO 分子 C 端吸附; (c) 优化前 CO 分子水平放置吸附; (a') 优化后 CO 分子 O 端垂直吸附; (b') 优化后 CO 分子 C 端吸附; (c') 优化后 CO 分子水平放置吸附

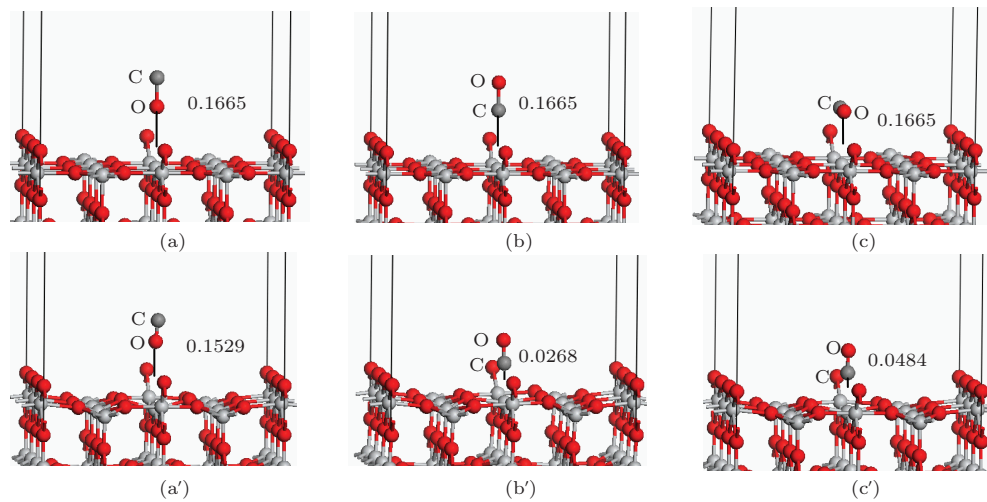


图5 (网刊彩色) CO 吸附于两个 O 空位缺陷的金红石相  $\text{TiO}_2(110)$  表面优化前后的原子结构 (a) 优化前 CO 分子 O 端垂直吸附; (b) 优化前 CO 分子 C 端吸附; (c) 优化前 CO 分子水平放置吸附; (a') 优化后 CO 分子 O 端垂直吸附; (b') 优化后 CO 分子 C 端吸附; (c') 优化后 CO 分子水平放置吸附

### 3 结果与讨论

#### 3.1 吸附微观模型

CO 分子以 O 端向下、C 端向下和水平放置吸附于完整金红石相 TiO<sub>2</sub> (110) 表面的二配位的 O<sub>2c</sub> (O<sub>a</sub>) 顶位, 优化后如图 3 (a'), (b'), (c') 所示.

CO 分子以不同方式放置吸附于含一个 O 空位缺陷和含两个 O 空位缺陷的 TiO<sub>2</sub> (110) 表面, 优化后分别如图 4 (a'), (b'), (c') 和图 5 (a'), (b'), (c') 所示.

将三种模型吸附前后的距离归纳于表 1, 可以发现以下特点:

第一, 在完整金红石相 TiO<sub>2</sub>(110) 表面, 不论哪种放置方式, CO 分子与表面的距离都出现了增加, 说明 CO 不容易被完整金红石相 TiO<sub>2</sub>(110) 表面吸附, 有远离表面的趋势.

第二, 在有氧空位的金红石相 TiO<sub>2</sub>(110) 表面, 能量优化后, CO 分子与表面的距离都出现的缩短, 说明在有氧空位的条件下, CO 会被 TiO<sub>2</sub>(110) 表面吸附.

表 1 CO 分子以不同方式放置吸附于金红石相 TiO<sub>2</sub> (110) 表面吸附前后距离

吸附方式		完整金红石表面	一个 O 空位表面	两个 O 空位表面
O 端吸附	吸附前距离/nm	0.1665	0.1665	0.1665
	吸附后距离/nm	0.3218	0.1427	0.1529
C 端吸附	吸附前距离/nm	0.1665	0.1665	0.1665
	吸附后距离/nm	0.4336	0.0520	0.0268
水平吸附	吸附前距离/nm	0.1665	0.1665	0.1665
	吸附后距离/nm	0.2810	0.1476	0.0484

第三, 氧空位浓度越大, 最终分子与表面距离越短, 说明增大氧空位浓度有助于表面对分子的吸附.

第四, 在有氧空位的表面稳定吸附 CO 后, C 端吸附距离表面的距离最短, 说明其吸附效果优于水平吸附和 O 端吸附.

#### 3.2 吸附能

CO 分子吸附于 TiO<sub>2</sub>(110) 表面的吸附能可定义<sup>[24]</sup>为

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

式中  $E_{\text{ads}}$  为表面吸附能.  $E_{\text{substrate}}$  为含有 O 空位表面晶胞总能量,  $E_{\text{CO}}$  为吸附前 CO 分子的能量,  $E_{(\text{CO}+\text{substrate})}$  为表面吸附 CO 后整个体系的总能量. 本文分别计算了 CO 分子吸附于完整金红石相 TiO<sub>2</sub>(110) 表面、含一个 O 空位和含两个 O 空位缺陷表面的吸附能, 如表 2 所示. 吸附能为正值说明吸附过程放热, 吸附后的结构将趋于更加稳定; 反之, 吸附能为负值说明吸附过程吸热, 吸附后的结构不稳定, 吸附不容易实现.

从表 2 中可以看出, CO 分子吸附于完整金红石相 TiO<sub>2</sub> (110) 表面吸附能均不大于 0.2 eV, 说明吸附不容易实现. 当表面出现一个 O 空位缺陷和两个 O 空位缺陷时, C 端吸附的吸附能分别为 0.758 eV 和 1.319 eV, 均远远大于水平吸附和 O 端吸附的吸附能. 从吸附能的分析发现: 在含有氧空位的表面,  $E_{\text{ads}(\text{c 端吸附})} > E_{\text{ads}(\text{水平吸附})} > E_{\text{ads}(\text{o 端吸附})}$ , 同样说明金红石相 TiO<sub>2</sub>(110) 面吸附 CO 分子主要以 C 端吸附方式为主; 表面 O 空位的浓度越高,  $E_{\text{ads}}$  越大, 说明吸附后结构越稳定, 吸附越容易实现.

表 2 CO 分子吸附于金红石相 TiO<sub>2</sub>(110) 表面的吸附能

吸附方式	完整表面吸附能 $E_{\text{ads}}/\text{eV}$	含一个氧空位表面吸附能 $E_{\text{ads}}/\text{eV}$	含两个氧空位表面吸附能 $E_{\text{ads}}/\text{eV}$
O 端吸附	0.200	0.051	0.019
C 端吸附	0.182	0.758	1.319
水平吸附	0.071	0.097	0.516

#### 3.3 表面电子态密度

为了进一步研究费米能级附近的电子结构, 本文计算了完整、含有两个氧空位缺陷以及 CO 分子 C 端吸附于含两个氧空位缺陷金红石相 TiO<sub>2</sub>(110)

表面的分态密度和总态密度, 费米能级作为零点, 如图 6 所示.

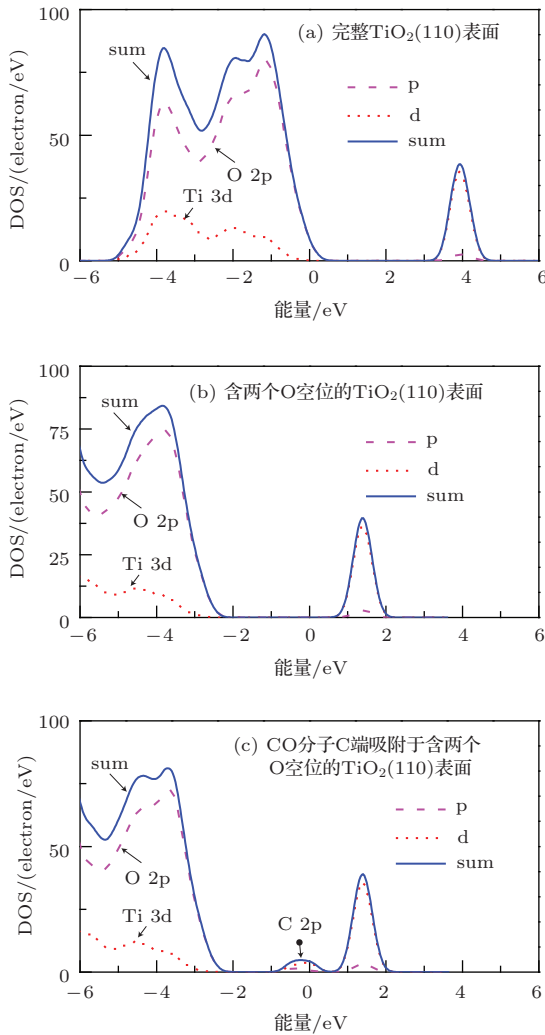


图 6 吸附前后金红石  $\text{TiO}_2(110)$  表面的态密度

可以发现: 完整表面费米能级靠近价带顶, 导带主要是 Ti 3d 轨道和少量 O 2p 轨道构成, 而价带主要是以 O 2p 轨道和少量 Ti 3d 轨道的贡献. O 空位缺陷和吸附的 CO 分子都属于 p 型掺杂, 使费米能级靠近导带底. CO 分子吸附于氧空位缺陷表面, 在导带底产生了新的杂质能级, 该杂质能级是 C 2p 轨道的贡献, 属于施主能级, 在费米能级附近出现新的峰值, 改善了  $\text{TiO}_2(110)$  表面对可见光产生响应的能力.

### 3.4 介电函数

复介函数  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  可以用来描述材料的光学响应函数, 其中  $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ ,  $\epsilon_2 = 2nk$ . 在研究材料的光学性质时, 可优先从虚部的介电常

数入手, 其他性质均可由介电常数作为桥梁, 找到对应的联系. 根据 Kramers-Kronig 色散关系可以得出其实部, 同时也可以通过  $\epsilon_1(\omega)$  和  $\epsilon_2(\omega)$  推导出吸收系数  $I(\omega)$  和反射率  $R(\omega)$ .

与本文计算有关的公式<sup>[25]</sup>如下:

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

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

$$I(\omega) = \sqrt{2}\omega [\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) - \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega)]^{1/2}, \quad (3)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (4)$$

$$L(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}, \quad (5)$$

其中 BZ 为第一布里渊区, C 和 V 分别表示导带和价带,  $K$  为倒格矢,  $|e \cdot M_{CV}(K)|^2$  为动量跃迁矩阵元,  $\omega$  为角频率,  $E_C(K)$  和  $E_V(K)$  分别为导带和价带上的本征能级.

材料对光的响应过程分为吸收过程和反射过程. 吸收过程: 电子吸收光子能量, 从基态跃迁至激发态; 反射过程: 处于激发态的电子不稳定, 会释放能量往低能级跃迁. 吸收过程和反射过程与介电函数的虚部和实部对应, 即电子吸收光子能量往激发态跃迁的可能性越大, 其虚部也将越大; 处于激发态的电子释放能量往低能级跃迁的可能性越大, 其实部也将越大.

图 7 为吸附前后金红石相  $\text{TiO}_2(110)$  表面的介电函数图. 可以看到, 完整金红石相  $\text{TiO}_2(110)$  表面, 其虚部在 3 eV 后才大于零, 但值均为超过 0.25, 而实部几乎维持在 1.8 左右. CO 分子 C 端吸附于含一个氧空位缺陷表面后, 介电函数的虚部在可见光 1.6—3.1 eV 范围内的值较完整表面有所增大, 在一定程度上提高了对可见光的响应能力, 如图 7(b) 所示. 然而, 当氧空位浓度更高时, 即表面出现两个 O 空位缺陷, CO 分子 C 端吸附于表面后, 极大地改变了材料对可见光的响应, 如图 7(c) 所示. 虚部在 1.6 eV 处附近达到极大值约为 6. 由此可见, 在可见光 1.6—3.1 eV 范围内, CO 分子 C 端吸

附于两个O空位缺陷表面改善表面对可见光的响应能力效果最佳.

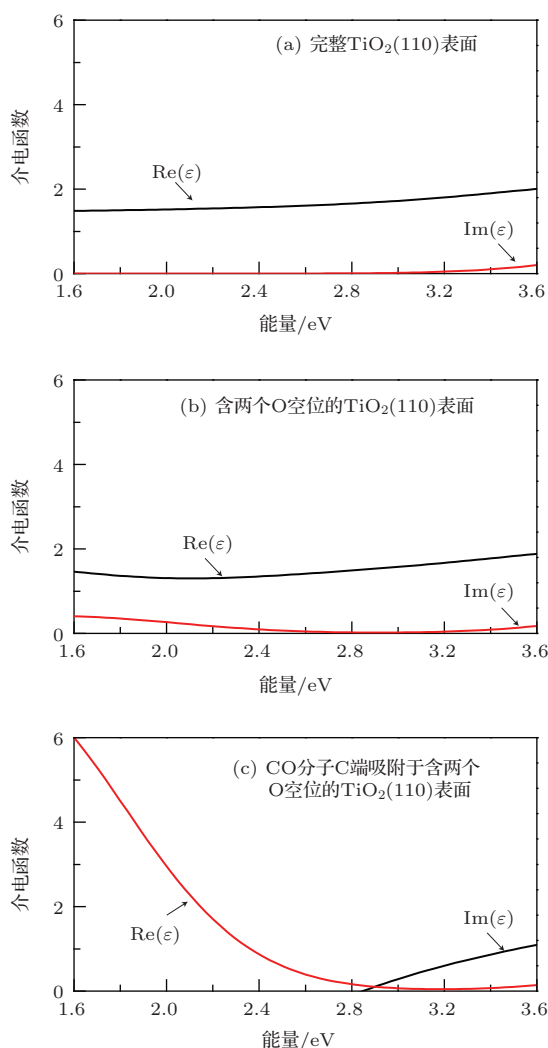


图7 吸附前后金红石相TiO<sub>2</sub>(110)表面的介电函数

### 3.5 吸收谱和反射谱

处于基态的电子, 吸收光子能量跃迁至激发态, 表现为吸收. 越多的电子吸收光子能量而跃迁, 吸收率就越高, 说明材料对光的响应能力越好.

图8为吸附前后金红石相TiO<sub>2</sub>(110)表面的吸收谱. 在可见光1.6—3.1 eV范围内, 完整表面吸收效果极差, 仅在3 eV后才有所响应. 当表面出现一个O空位缺陷时, CO分子C端吸附于表面后, 略微提高表面的吸收率. 但当表面出现两个O空位缺陷时, CO分子C端吸附于表面后, 表面吸收率显著提高, 在2 eV达到极大值约为53000 cm<sup>-1</sup>, 在整个可见光范围内, 吸收率远远高于另外两种表面.

处于激发态的不稳定电子, 会向稳定的低能级跃迁释放能量, 表现为反射. 越多的电子吸收光子

能量而跃迁, 就会有越多的电子释放能量回到低能级, 表现为反射率就越高.

图9为吸附前后金红石相TiO<sub>2</sub>(110)表面的反射谱. 从图中可以看出, 在可见光1.6—3.1 eV范围内, 完整表面和CO分子C端吸附于一个O空位缺陷表面的反射效果都很差, 其值均未超过0.03. 但当表面出现两个O空位缺陷, CO分子C端吸附于表面后, 表面的反射率显著提升, 在2.7eV达到峰值约为0.56, 在整个可见光范围内, 反射率远远高于另外两种表面.

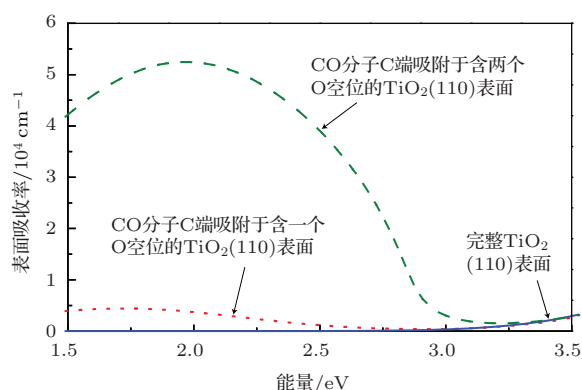


图8 吸附前后金红石相TiO<sub>2</sub>(110)表面的吸收谱

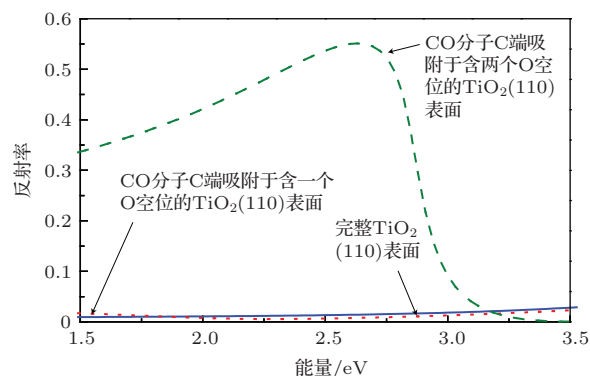


图9 吸附前后金红石相TiO<sub>2</sub>(110)表面的反射谱

综上所述, 从吸收谱和反射谱中可以发现: 在可见光1.6—3.1eV范围内, CO吸附于含有氧空位的金红石TiO<sub>2</sub>(110)表面都在一定程度改变了表面的光学性质, 且O空位的浓度越大, 表面对可见光的吸收和反射能力越强.

### 3.6 Mulliken电荷分布和电子密度分析

表3给出了CO分子Mulliken电荷分布. 电荷分布分析发现有0.34e电荷从C原子转移到表面,

有 $0.22e$ 电荷从O原子转移到表面,总的来看,共有 $0.56e$ 电荷从CO分子向衬底表面发生了转移,CO被表面氧空位氧化,是一种化学吸附.从电荷转移可以说明,吸附后CO分子与衬底表面相互作用力强,吸附效果好且稳定.

表面原子电荷密度如图10所示.从图中可看出:在材料表面,CO分子C端所对应的氧空位处,颜色极深,如图中圆圈所示,说明该处电荷密度大,从表面电荷密度的分析也可看出电荷由CO分子向表面转移,表面发生了局部的氧化还原反应.CO

分子C端与衬底表面有着强烈的相互作用,这也与前面分析的Mulliken电荷分布结果相符合.

表3 CO分子Mulliken电荷分布

	电荷/ $e$	原子	s/ $e$	p/ $e$	总电荷/ $e$	电荷/ $e$
理想CO	0.00	C	1.67	1.91	3.58	0.42
分子模型		O	1.84	4.59	6.42	-0.42
CO分子	-0.56	C	1.39	2.53	3.92	0.08
C端吸附模型		O	1.85	4.79	6.64	-0.64

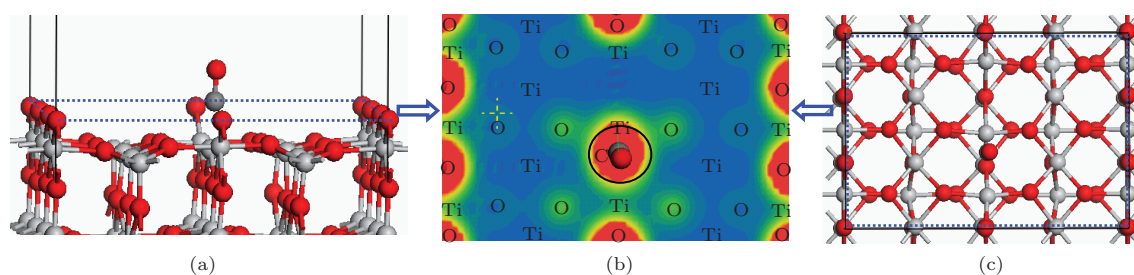


图10 (网刊彩色) CO分子C端吸附于含两个O空位缺陷的金红石相TiO<sub>2</sub>(110)表面电荷密度分布图 (a)CO分子C端吸附于含两个O空位的TiO<sub>2</sub>(110)表面侧视图; (b)CO分子C端吸附于含两个O空位的TiO<sub>2</sub>(110)表面电荷分布; (c) CO分子C端吸附于含两个O空位的TiO<sub>2</sub>(110)表面俯视图

## 4 结 论

为了研究光学气敏材料金红石相TiO<sub>2</sub>(110)表面吸附CO分子微观特性,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,计算了吸附后表面的吸附能、电子态密度、光学性质和电荷密度的变化情况.结果表明:

1) 光学气敏材料金红石相TiO<sub>2</sub>(110)面吸附CO分子主要以C端吸附方式为主.

2) CO分子在完整金红石相TiO<sub>2</sub>(110)二配位O<sub>2c</sub>的表面不容易吸附;在含有O空位缺陷的表面容易发生吸附,且C端吸附效果远优于水平吸附和O端吸附;O空位浓度越高,越有助于CO分子C端吸附于表面.

3) CO分子C端吸附于两个O空位缺陷的金红石相TiO<sub>2</sub>(110)表面,吸附过程为放热,吸附能达到1.319 eV,吸附后结构趋于更加稳定,CO分子与衬底表面相互作用强.

4) CO分子C端吸附于含有氧空位金红石TiO<sub>2</sub>(110)表面后,在一定程度上改善了表面对可见光的响应,并且氧空位的浓度越大,改善表面对可见光的吸收和反射能力越明显,光学气敏传感特性表现越显著.

## 参考文献

- [1] Zhang X C, Zhao L J, Fan C M, Liang Z H, Han P D 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 077101 (in Chinese) [张小超, 赵丽军, 樊彩梅, 梁镇海, 韩培德 2012 物理学报 **61** 077101]
- [2] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [3] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler Jr W B 2002 *Science* **297** 2243
- [4] Zhao J, Yang X D 2003 *Building and Environment* **38** 645
- [5] Yu X Y, Liang W, Cheng J J 2000 *Bulletin of the Chinese Ceramic Society* **1** 53 (in Chinese) [于向阳, 梁文, 程继健 2000 硅酸盐通报 **1** 53]
- [6] Chen X B, Liu L, Yu P Y, Peter Y Yu, Samuel S Mao 2011 *Science* **331** 746
- [7] Wang Y, Feng Q, Wang W H, Yue Y X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 193102 (in Chinese) [王寅, 冯庆, 王渭华, 岳远霞 2012 物理学报 **61** 193102]
- [8] O'Regan B, Grätzel M 1991 *Nature* **353** 737
- [9] Ashino M, Uchihashi T, Yokoyama K, Sugawara Y, Moritab S, Ishikawaa M 2000 *Applied Surface Science* **157** 212
- [10] Hebenstreit E L, Hebenstreit W, Diebold U 2000 *Surface Science* **461** 87
- [11] Wang Y J, Wang C Y, Wang S Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 036801
- [12] Asari E, Souda R 2004 *Solid State Communications* **129** 15
- [13] Cui W Y, Liu Z Z, Jiang Y J, Wang N, Feng J K 2012 *Acta Chim. Sinica* **70** 2049 (in Chinese) [崔文颖, 刘子忠, 蒋亚军, 王娜, 封继康 2012 化学学报 **70** 2049]

- [14] Simon D, Simon P, Bates Y 2003 *Phys. Rev. B* **67** 035421
- [15] Xiao B, Feng J, Chen J C, Yan J K, Gan G Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3769 (in Chinese) [肖冰, 冯晶, 陈敬超, 严继康, 甘国友 2008 物理学报 **57** 3769]
- [16] Wu X Y, Selloni A, Nayak S 2004 *J. Chem Phys.* **120** 4512
- [17] Dan C, John T 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 6184
- [18] Wang Y 2005 *Acta Chim. Sin.* **63** 1023 (in Chinese) [汪洋 2005 化学学报 **63** 1023]
- [19] Wang Y, Meng L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2207 (in Chinese) [汪洋, 孟亮 2005 物理学报 **54** 2207]
- [20] Linsebigler A, Lu G Q, Yates J 1995 *Chem. Rev.* **95** 735
- [21] Linsebigler A, Lu G Q, Yates J 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 9438
- [22] Burnside S D, Shklover V, Barbé Barbe C, Comte P, Arendse F, Brooks K, Grätzel M 1998 *Chem. Mater.* **10** 2419
- [23] Labat F, Baranek P, Adamo C 2008 *J. Chem. Theory Comput.* **4** 341
- [24] Han Y, Liu C J, Ge Q F 2006 *Phys. Chem. B* **110** 7463
- [25] Shen X C 1992 *Semiconductor spectrum and optical properties* (2nd Ed.) (Beijing: Science Press) (in Chinese) [沈学础 1992 半导体光谱与光学性质 (第2版)(北京: 科学出版社)]

# Microscopic characteristics mechanism of optical gas sensing material rutile titanium dioxide (110) surface adsorption of CO molecules\*

Zhu Hong-Qiang Feng Qing<sup>†</sup>

(Chongqing Key Laboratory on Optoelectronic Functional Materials, Chongqing 401331, China)

(Key Laboratory of Optics and Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

( Received 18 February 2014; revised manuscript received 17 March 2013 )

## Abstract

Using the optical gas sensing materials to adsorb gases can cause the changes of the optical properties of materials. This method can be used to measure the gas composition and is a hot topic of current research in the field of gas sensitive sensors. This paper studies the micro-characteristics of rutile TiO<sub>2</sub> (110) surface adsorption of CO molecules. By using the first-principles plane-wave ultrasoft pseudopotential method based on the density functional theory (DFT), the adsorption energy, electron density of states, optical properties and charge density of the surface are calculated. Results show that the TiO<sub>2</sub> (110) surface terminating in two coordinated O atoms is the most stable surface, and the structure with C-terminal of CO molecules adsorbed on the surface is the most stable. The higher the oxygen vacancy concentration, the more helpful it is to the adsorption of surface CO molecules. This process is exothermic. When the oxygen vacancy concentration is 33%, the adsorption energy can reach 1.319 eV. After adsorption, the structure of the surface tends to be more stable. Oxygen vacancy oxidizing the CO molecule is the essence of the adsorption process, and the charge of a CO molecule is transferred to the material surface. The CO molecules adsorbed on TiO<sub>2</sub> (110) surface containing oxygen vacancies can improve its optical properties in visible light range; moreover, the higher the concentration of oxygen vacancy, the more obvious the improvement of absorption, reflection ability and optical gas sensing performance.

**Keywords:** gas sensing material, rutile, CO, density functional theory

**PACS:** 31.15.A-, 71.15.Dx, 71.15.Mb, 71.15.-m

**DOI:** 10.7498/aps.63.133101

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61274128, 61106129), and the Natural Science Foundation of Chongqing City, China (Grant Nos. CSTC2013JCYJA0731).

† Corresponding author. E-mail: [fengq\\_126@163.com](mailto:fengq_126@163.com)