Ti掺杂$W_{18}O_{49}$纳米线的电子结构与NO_2敏感性能的第一性原理研究*

秦玉香† 刘梅 化得燕

(天津大学电子信息工程学院, 天津 300072)

(2014 年 5 月 11 日收到; 2014 年 6 月 11 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法, 通过理论建模, 研究了 Ti 掺杂的非化学计量比 $W_{18}O_{49}$ 纳米线的几何与能带结构以及电子态密度, 并通过进一步计算 NO_2/Ti-$W_{18}O_{49}$ 纳米线吸附体系的吸附能、电荷差分密度与电荷布居, 分析了 Ti 掺杂 $W_{18}O_{49}$ 纳米线的气体吸附与敏感性能. 计算发现, Ti 掺杂改变了 $W_{18}O_{49}$ 纳米线的表面电子结构, 引入的额外的杂质态密度和费米能级附近能带结构的显著变化, 使掺杂纳米线带隙与费米能级位置改变, 纳米线导电性能增强. 吸附在 $W_{18}O_{49}$ 纳米线表面的 NO_2 作为电子受体从纳米线导带夺取电子, 导致纳米线电导降低, 产生气体敏感响应. 与纯相 $W_{18}O_{49}$ 纳米线相比, NO_2/Ti-$W_{18}O_{49}$ 纳米线吸附体系内部存在更多的电子转移, 从理论上定量地反映了 Ti 掺杂对改善 $W_{18}O_{49}$ 纳米线气敏灵敏度的有效性. 对 Ti 掺杂纳米线不同气体吸附体系电子布居的进一步计算表明, Ti 掺杂纳米线对 NO_2 气体具有良好的灵敏度和选择性.

关键词: 密度泛函计算, Ti 掺杂, $W_{18}O_{49}$ 纳米线, 气敏

PACS: 71.15.Mb, 68.43.Bc, 07.07.Df **DOI:** 10.7498/aps.63.207101

1 引 言

钨氧化物 WO_x ($x = 2.625$—3) 作为一种宽禁带 n 型半导体材料, 在气敏、电致/光致/热致变色、光电等领域具有广阔的应用前景[1−3]. 特别地, WO_x 对 NO_x 等多种气体具有高的灵敏度和良好的选择性, 并且对湿度不敏感, 是一种极具研究与应用价值的气体敏感材料[4,5]. 近年来, 各种一维结构的半导体氧化物, 如纳米线、纳米棒、纳米管等, 由于具有高的比表面积、单晶结构以及某特定方向尺寸与 Debye 长度相比拟, 从而能够在较低的温度下对低浓度待测气体表现出高的敏感性和良好的稳定性等优良敏感性能[6−8]. 而且, 通过掺杂改性, 在实验上可以获得更好的气体敏感性能[9,10]. 近年来, 国内外几个研究小组致力于低维 WO_3/$W_{18}O_{49}$ 纳米结构制备与气敏性能的实验研究, 并在制备工艺、材料微结构以及与气敏性能的关联方面取得了很多有价值的实验成果. 与饱和 WO_3 相比, 具有非化学计量比的超细 $W_{18}O_{49}$ 纳米线由于其特定的晶格结构和纳米线表面高密度氧空位等非稳表面态的存在, 在低温甚至室温下即可对 NO_2, NH_3 等表现出明显的敏感响应, 因此在低功耗、高灵敏度气体传感器中具有应用潜力[11−13].

然而, 当前相对丰富的实验工作凸显了理论研究的不足. 事实上, 通过理论计算, 阐明材料表面电导变化与材料电子结构以及气体微观吸附机理之间的内在关联, 对于深入理解表面电导控制型氧化物气敏材料的敏感机理, 从而进一步发展具有高敏感特性的敏感材料与器件具有重要意义. Oison 等[14] 报道了利用密度泛函理论 (DFT) 方法从研究气体还原/氧化与 WO_3 电阻率变化之间关系的角度阐述 WO_3 体材料的 CO 和 O_3 敏感机理的研究结果. 在纳米线气敏性能与机理的理论研究方面, 尽

* 国家自然科学基金 (批准号: 61274074, 61271079) 和天津市自然科学基金 (批准号: 11JCZDJC15300) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: qinyuxiang@tju.edu.cn

© 2014 中国物理学会 Chinese Physical Society

管有少量Si, ZnO, SnO_2纳米线气体吸附性能的理论研究可以追溯, 但对于掺杂型纳米线, 特别是掺杂的非化学计量比$W_{18}O_{49}$纳米线的气体吸附与敏感机理研究, 目前仍为空白.

本文采用基于DFT的第一性原理计算方法, 系统研究了Ti掺杂的$W_{18}O_{49}$纳米线的能带结构与电子态密度以及NO_2/Ti-$W_{18}O_{49}$纳米线吸附体系的电子转移特性, 从而分析Ti掺杂$W_{18}O_{49}$纳米线的NO_2气体敏感性能, 揭示NO_2与纳米线表面之间的相互作用以及纳米线的掺杂改性机理, 以期为高敏感性能气体敏感材料的实验研究提供理论参考.

2 理论模型和计算方法

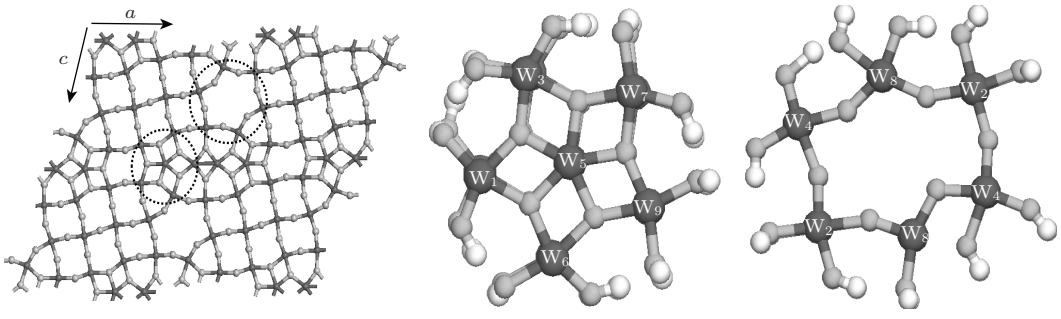
2.1 理论模型

实验研究发现, $W_{18}O_{49}$纳米线优先沿b轴方向生长, 室温下通常呈现为单斜结构[15,16]. 因此, 本文首先基于图1 (a)所示的$5 \times 2 \times 5$的单斜$W_{18}O_{49}$超晶胞构建Ti掺杂的(010) $W_{18}O_{49}$纳米线计算模型. 其晶格参数为: $a = 18.334$ Å, $b = 3.786$ Å, $c = 14.044$ Å, $\beta = 115.20°$[17]. 与化学计量比的WO_3不同, 非化学计量比的单斜$W_{18}O_{49}$具有非规则对称结构, 其中包含两种不同类型的W离子, 分别为6配位的W^{5+}离子和W^{6+}离子. W^{5+}离子(W_1, W_3, W_5, W_6, W_7, W_9)沿a轴方向形成连续链, 链与链之间是6配位的W^{6+}离子(W_2, W_4, W_8), 如图1 (a)所示. 基于此非规则对称结构, 本文建立了两类典型的(010) $W_{18}O_{49}$纳米线计算模型: NW_1和NW_2. 沿图1 (a)中虚线截去虚线外的所有原子, 所得NW_1和NW_2分别包含W^{5+}和W^{6+}. 为保证计算过程的良好收敛性, 对纳米线表面悬挂键做加氢钝化处理[18]. 实验合成的单根氧化钨纳米线直径一般为几纳米, 见于报道的最小直径为1 nm[19,20]. 本文中构筑的NW_1和NW_2的直径分别为1和1.2 nm. 为了避免纳米线之间相互作用对计算结果的影响, 上述两类纳米线均置于20 Å $\times b$ Å $\times$20 Å的周期性立方超胞中. 事实上, 当两根纳米线之间存在5 Å的真空层时即可忽略彼此间的相互作用[21]. 图1 (b)和(c)分别给出了NW_1和NW_2的俯视图.

对于Ti掺杂的$W_{18}O_{49}$纳米线, 由于Ti^{4+}与W^{5+}/W^{6+}具有相近的离子半径(分别为6.1和6.0 nm), 因此实验中我们建立了替位式掺杂的计算模型. 分别用一个Ti原子替换两类纳米线超胞不同位置的一个W原子, 替换后的掺杂结构标记为Ti-W_i ($i = 1$—9). 两类纳米线的具体掺杂位如图1 (b)和(c)中标注.

2.2 计算方法

本文理论计算采用DFT[22]框架下的第一性原理计算方法, 由Materials Studio中的CASTEP软件[23]完成. 选用基于广义梯度近似[24] (GGA)下的平面波超软赝势方法来处理电子之间的交换关联作用, 其中定域函数选择Perdew-Wang的参数化PW91[25], 平面波截断能为340 eV, 布里渊区积分采用Monkhors-Pack形式的高对称特殊k点方法, k点网格数设置为$1 \times 5 \times 1$, 几何结构优化的收敛判别准则和能量计算精度均采用fine, 即自洽收敛精度为1×10^{-5} eV/atom, 最大受力偏差小于0.03 eV/Å, 原子受到的最大压力小于0.05 GPa. 当体系能量减小到系统最低能量并且精度达到10^{-5} eV时, 几何优化使得结构达到完全弛豫, 获得稳定的$W_{18}O_{49}$纳米线结构. 为保证计算效率及精度, 文中所有计算均在倒易空间中进行.



(a) (b) (c)

图1 (a) $5 \times 2 \times 5$单斜$W_{18}O_{49}$超晶胞; (b) 纳米线NW_1俯视图; (c) 纳米线NW_2俯视图(白色为H; 浅灰色为O; 深灰色为W)

3 计算结果与讨论

3.1 Ti掺杂$W_{18}O_{49}$纳米线的电子结构

3.1.1 几何结构与稳定性

首先对Ti原子占据图1 (b)和(c)中所有不同掺杂位而得到的掺杂结构进行几何结构优化, 使其能量最低、结构达最稳定状态. 计算的所有掺杂纳米线的能量值$E_{\rm dop}$如表1所示. 由表1可见, 与纯相纳米线相比, 两类纳米线掺杂结构的能量均有所升高, 且Ti掺杂对这两类纳米线能量具有相同的影响趋势. 这与Ti原子替换W原子产生晶格缺陷和结构扭曲而影响晶体的稳定性有关. 该计算结果与Ga[26], Al[27]掺杂的ZnO体系的能量变化趋势相同. 由表1中数据还可以看出, 同一纳米线模型下的不同掺杂结构其能量差别较小. 相比较而言, 当Ti原子替换NW_1中的W_9原子或者替换NW_2中的W_2原子时, 所形成的掺杂结构Ti-W_9和Ti-W_2分别达到了两种纳米线模型下的能量最低值, 因此是最稳定的Ti掺杂结构. 后续的NO_2吸附模型即以NO_2分子在此两个最稳定的掺杂结构表面的吸附而构建.

表1 结构优化后Ti掺杂纳米线的形成能

纳米线	掺杂结构	$E_{\rm NW}$/eV	$E_{\rm dop}$/eV
NW_1	Ti-W_1	−41933.16	−41591.95
	Ti-W_3		−41591.93
	Ti-W_5		−41591.98
	Ti-W_6		−41591.98
	Ti-W_7		−41591.99
	Ti-W_9		−41592.44
NW_2	Ti-W_2	−43715.81	−43369.76
	Ti-W_4		−43368.36
	Ti-W_8		−43367.40

3.1.2 电子结构

图2示出了纯相$W_{18}O_{49}$纳米线NW_1和NW_2以及Ti掺杂后形成的Ti-NW_1和Ti-NW_2掺杂结构的能带图. 由图2可以看出, 两类纯相纳米线费米能级均深入导带形成n型简并半导体, 其禁带宽度最窄处均出现在G点, 表现为直接带隙. NW_1与NW_2的带隙值分别为1.93和1.21 eV. 由于在DFT-GGA理论框架下, 基于GGA的DFT对电子与电子之间的交换关联作用处理不足, 该理论计算的带隙值小于实验值(3.47 eV)[28], 但却明显大于$W_{18}O_{49}$体材料的带隙计算值(0.83 eV), 符合一维纳米线材料的量子限域效应[29]. Ti掺杂后, $W_{18}O_{49}$纳米线仍表现为直接带隙半导体. 与Mg掺杂导致ZnO禁带展宽的研究结果相似[30], 两类$W_{18}O_{49}$纳米线掺杂后带隙均有所增大, 其最小带隙宽度分别约为2.08和1.44 eV. 另外, NW_1和NW_2由于其不同的原子组成及结构而在掺杂前后表现出了不同的电子结构变化: NW_1费米能级位置在掺杂后变化不明显, 但NW_2的费米能级由掺杂前的−0.26 eV上移到掺杂后的1.77 eV, 这与Ti^{4+}取代NW_2晶格结构中的更高价态W离子(W^{6+})而产生更多的额外未束缚电子有关, 引入的Ti作为施主杂质增加了氧化钨导带的电子数目, 从而明显改变了NW_2费米能级的位置.

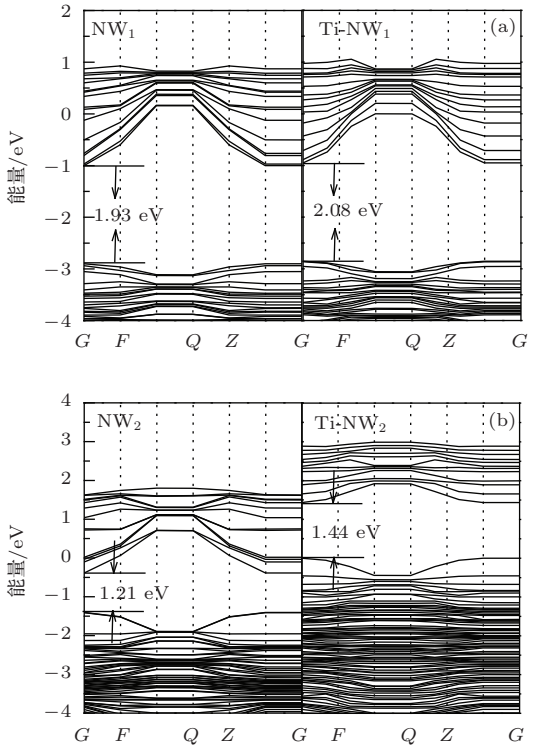


图2 $W_{18}O_{49}$纳米线掺杂前后的能带结构 (a) NW_1; (b) NW_2

与图2相对应的NW_1和NW_2掺杂前后态密度(DOS)分析如图3 (a)和(c)所示. 显而易见, 掺杂纳米线NW_1及NW_2在能量为0—1 eV, −36—−34 eV及−59—−58 eV处出现了新的DOS峰. 对比分析图3 (b), (d)所示的掺杂NW_1和NW_2中Ti原子的分波态密度(PDOS)可知, 该新引入的电子态由Ti原子的s/p/d轨道电子所贡献. 此外, Ti掺杂造成NW_1导带与价带宽度展宽, 使NW_2整体

态密度明显移向高能方向, 导致费米能级向导带方向移动, 同时, 费米能级附近的能带结构发生明显变化, 导带底由 −0.47 eV 移动至 1.45 eV, 价带顶由 −1.47 eV 移动至 0 eV, 出现明显的带隙展宽现象 (带隙展宽 0.45 eV), 这与前述能带结构的分析结果相一致. 分析其原因认为, Ti 原子替换 W 原子进入氧化钨晶格后, 与周围邻近原子发生相互作用, Ti 原子的电子对轨道的占据引起电子波函数交叠而影响了纳米线费米能级附近的能带结构. 由 Ti 掺杂引起的杂化轨道和额外的杂质态密度是掺杂 $W_{18}O_{49}$ 纳米线表面电子性质变化的主要原因, 而这种由掺杂导致的表面电子结构的改变调控了纳米线表面的气体吸附性能, 进而对纳米线的气体敏感性能产生明显影响. 掺杂 NW_1 及 NW_2 的 DOS 差异可能与 Ti^{4+} 取代 W^{5+} 或 W^{6+} 后产生的不同程度的杂质效应有关.

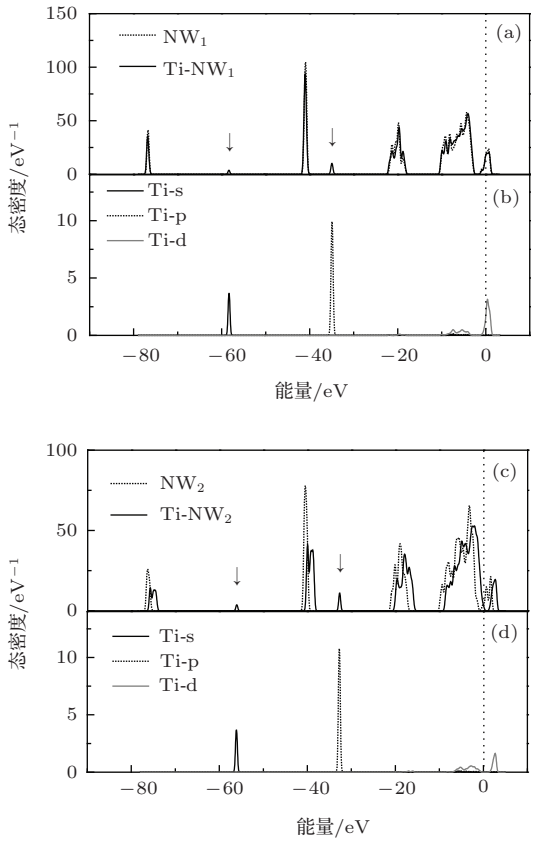


图 3 纳米线掺杂前后的 DOS 和 Ti 的 PDOS (a), (b) NW_1; (c), (d) NW_2

3.2 NO_2 吸附性能

3.2.1 吸附能与几何结构

为了建立合适的吸附计算模型研究掺杂前后 $W_{18}O_{49}$ 纳米线对 NO_2 气体的吸附性能, 对 Ti 掺杂 NW_1 和 NW_2 分别考虑其表面四种类典型的原子吸附位: 最外层与 W^{5+} 或 W^{6+} 离子配位的 O 原子标记为 O_{1c} 位, 占据桥位的二配位 O 原子标记为 O_{2c} 位, W^{5+} 和 W^{6+} 离子分别标记为 W_{5c} 位和 W_{6c} 位, 第四类吸附位为掺杂的 Ti 原子位. 四类吸附位如图 4 所示.

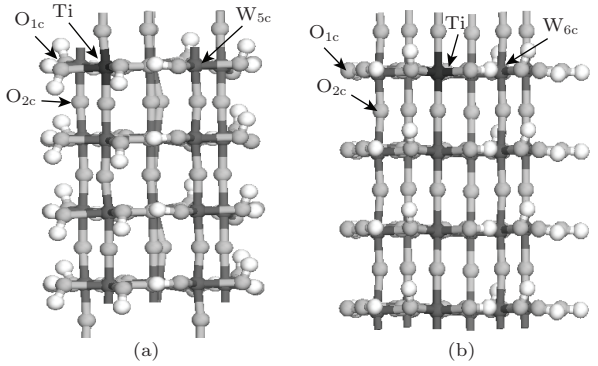


图 4 纳米线吸附位 (a) NW_1; (b) NW_2 (白色为 H; 浅灰色为 O; 深灰色为 W; 黑色为 Ti)

以 NO_2 分子的 N 原子作为优选配位原子[31], 分别与纳米线的四类吸附位原子配位形成的八种吸附结构如图 5 所示. 其中, NO_2 吸附在掺杂 NW_1 和 NW_2 的 Ti, O_{2c}, O_{1c}, W_{5c}/W_{6c} 位所得吸附结构分别标记为 M_1—M_4 及 N_1—N_4.

为了考察吸附结构的稳定性, 首先计算各吸附结构的吸附能 E_{ads}[32]:

$$E_{ads} = E_{tol} - E_{NW} - E_{NO_2}, \tag{1}$$

其中, E_{tol} 为吸附 NO_2 后纳米线的总能量, E_{NW} 和 E_{NO_2} 分别为纯净的掺杂纳米线与自由 NO_2 分子的能量. 本文计算中, 将 NO_2 分子置于周期性重复的 10 Å真空层中, 进行结构优化, 得到稳定的自由 NO_2 分子的能量为 −1138.53 eV. 根据 (1) 式的定义, 若吸附能 E_{ads} 为负值, 表示吸附过程为放热过程, 吸附是自发的、稳定的; 反之, 若 E_{ads} 为正值, 则表示吸附过程需要吸收热量, 吸附是不稳定的.

表 2 为图 5 所示 8 种吸附结构的吸附能计算值. 由表 2 中数据可见, NO_2 在掺杂 NW_1 表面的 4 个吸附位上的吸附能均为负值, 而对于掺杂纳米线 NW_2, NO_2 只能自发吸附在 O_{2c} 和 O_{1c} 位上, 且吸附能数值均高于在 NW_1 表面相应位置的吸附能, 这一结果是由两类纳米线的不同结构所导致. 当 NO_2 分子的 N 原子分别吸附在 NW_1 的 O_{2c} 位和 NW_2 的 O_{1c} 位时, 计算的吸附能最低, 分别为 −2.17 和 −0.30 eV, 因此, O_{2c} 位和 O_{1c} 位分别为掺杂 NW_1 和 NW_2 的最稳定吸附位, 相应的最稳定吸附结构分别为 M_2 和 N_3.

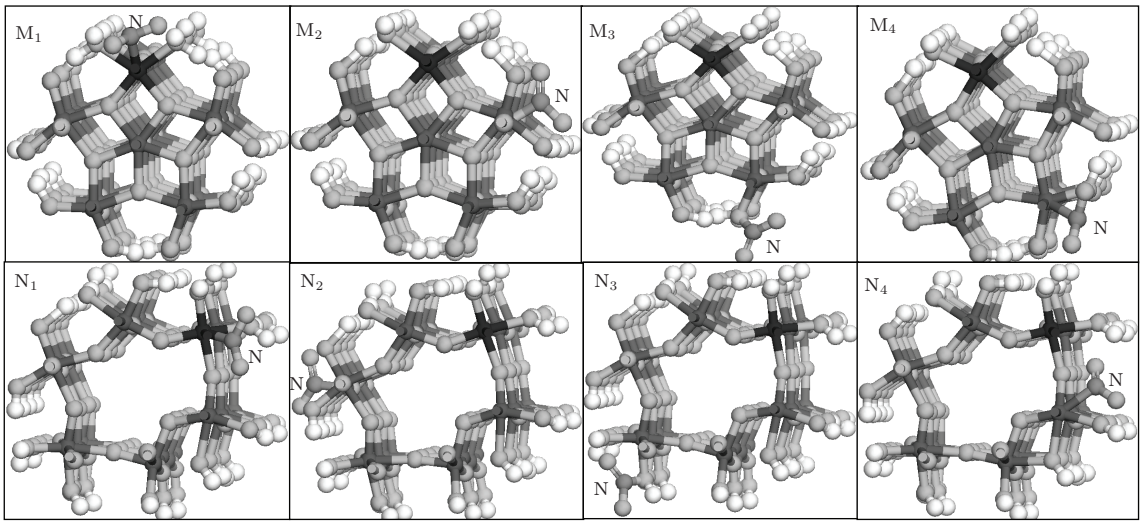


图 5 优化后的吸附结构, 其中 M_1—M_4 对应于 NW_1, N_1—N_4 对应于 NW_2(黑色为 Ti 原子)

表 2 不同掺杂结构的吸附能

模型	吸附位	E_{tol}/eV	E_{NW}/eV	E_{NO_2}/eV	E_{ads}/eV
M_1	NW_1-Ti	−42731.30	−41592.44		−0.33
M_2	NW_1-O_{2c}	−42733.13	−41592.44		−2.17
M_3	NW_1-O_{1c}	−42732.43	−41592.44	−1138.53	−1.46
M_4	NW_1-W_{5c}	−42732.04	−41592.44		−1.07
N_1	NW_2-Ti	−44507.51	−43369.76		0.78
N_2	NW_2-O_{2c}	−44508.53	−43369.76		−0.24
N_3	NW_2-O_{1c}	−44508.59	−43369.76		−0.30
N_4	NW_2-W_{6c}	−44507.89	−43369.76		0.40

3.2.2 电荷差分密度分布

为了直观地了解吸附体系的电子特性, 图 6 示出了吸附结构 NO_2/Ti-NW_1 (M_2) 和 NO_2/Ti-NW_2 (N_3) 的电荷差分密度图. 差分 ($\Delta\rho$) 通过公式 $\Delta\rho = \rho_{dop} - \sum(\rho_i)$ 求得 [33], 其中, ρ_{dop} 为掺杂体系优化后的总电荷密度分布函数; ρ_i 为体系中优化前的某一个原子的电荷密度分布函数. 图 6 (a), (b) 和 (c), (d) 分别为沿掺杂位 Ti 原子和吸附位 N 原子成键方向所在平面切出的电荷差分密度图. 图中蓝色区域表明该处电荷密度减少 ($\Delta\rho < 0$), 红色区域表示电荷密度增加 ($\Delta\rho > 0$). 从图 6 (a), (b) 可以看出, Ti 原子取代 W 原子后其周围电荷分布呈现出具有方向性的电子损失和聚集, 且 O 原子的电子密度分布明显地向取代位方向偏移. 图 6 (c), (d) 中, 沿着吸附原子成键方向, 靠近 N 原子方向出现电荷的积累, 表明吸附的 NO_2 分子从纳米线表面夺取电子. 比较图 6 (c) 和 (d) 可以发现, 当 NO_2 吸附在 NW_2 表面时, N 原子附近呈现出更高的电荷分布密度, 意味着在 NO_2/NW_2 吸附体系内存在更多的电子转移.

3.2.3 Mulliken 电荷布居分析

NO_2 分子在 $W_{18}O_{49}$ 纳米线表面吸附, 引起了纳米线表面电子结构的变化. NO_2/$W_{18}O_{49}$ 纳米线吸附结构的电荷差分密度图直观地示出了吸附的 N 原子从纳米线表面吸引电子. 这种由于 NO_2 吸附而造成的电子转移特性将导致纳米线导带电子密度 (电导) 发生变化, 即表现出气体敏感特性. 为了进一步分析掺杂对 $W_{18}O_{49}$ 纳米线敏感性能的影响, 我们定量计算了 NO_2-$W_{18}O_{49}$ 纳米线吸附体系中的电荷转移特性. 表 3 给出了 NO_2 分子在掺杂和未掺杂的 NW_1 表面的 O_{2c} 吸附位和 NW_2 表面的 O_{1c} 吸附位上吸附前后的 Mulliken 电荷布居分布. 通过电荷布居分析, 可以获得电子在 NO_2 和纳米线之间的转移方向信息并量化转移电子数, 从而

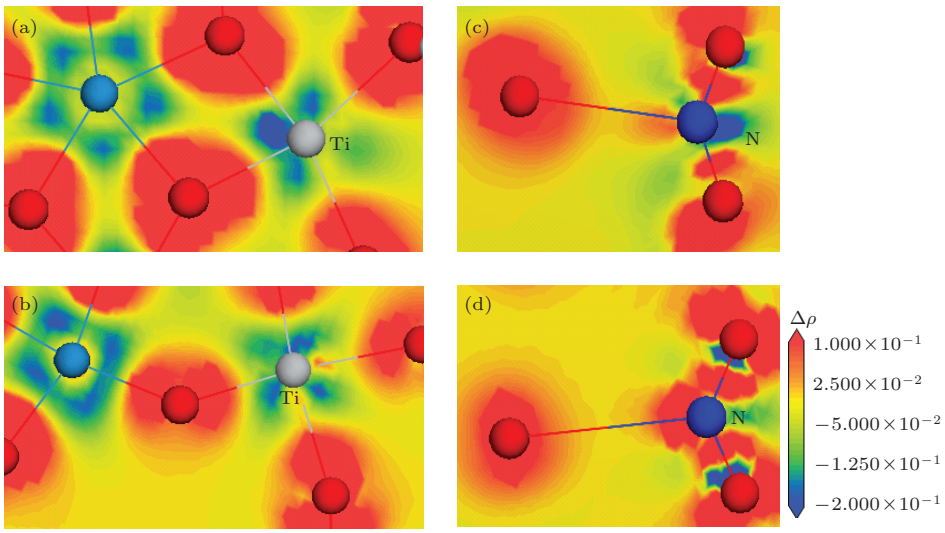


图 6 (网刊彩色) 吸附结构的电荷差分密度分布 (a), (b) NO_2/Ti-NW_1; (c), (d) NO_2/Ti-NW_2

表 3 NO_2 吸附前后的 Mulliken 电荷布居分析

纳米线	原子	吸附前/e			NW_1-O_{2c} 位吸附后/e			NW_2-O_{1c} 位吸附后/e		
		s	p	合计	s	p	合计	s	p	合计
$W_{18}O_{49}$	N	1.35	3.21	4.56	1.50	3.31	4.81	1.63	3.10	4.73
	O_1	1.84	4.38	6.22	1.87	4.72	6.59	1.82	4.78	6.60
	O_2	1.84	4.38	6.22	1.83	4.83	6.66	1.82	4.97	6.79
Ti-$W_{18}O_{49}$	N	1.35	3.21	4.56	1.49	3.32	4.81	1.58	3.20	4.78
	O_1	1.84	4.38	6.22	1.83	4.83	6.66	1.84	4.79	6.63
	O_2	1.84	4.38	6.22	1.82	4.84	6.66	1.83	4.98	6.81

表 4 不同气体在 Ti-$W_{18}O_{49}$ 纳米线表面吸附后的 Mulliken 电荷布居

气体	总电子数		Δq/e	$\lvert\Delta q\rvert$/e
	吸附前/e	吸附后/e		
NO_2	17.00	18.22	+1.22	1.22
O_3	18.00	18.35	+0.35	0.35
NO	11.00	11.24	+0.24	0.24
NH_3	8.01	7.36	−0.65	0.65
H_2S	8.01	7.97	−0.04	0.04

注: Δ_q 为气体吸附在 NW_2-O_{1c} 位后的净电荷变化; + 表示吸附导致电荷数增加, − 表示吸附导致电荷数减少.

从理论上定性预测气敏材料灵敏度的高低. NO_2 吸附在掺杂纳米线 NW_1-O_{2c} 位和 NW_2-O_{1c} 位后, 其电子数分别增加了 1.13 e 和 1.22 e, 表明吸附的 NO_2 作为电子受体从氧化钨导带吸引电子, 进而导致 $W_{18}O_{49}$ 纳米线电导降低而产生敏感响应, 定量验证了对电荷差分密度图的分析结果. 当 NO_2 吸附在纯相 NW_1 和 NW_2 表面时, 其增加的电子数分别为 1.06 e 和 1.12 e. 比较可知, $W_{18}O_{49}$ 纳米线掺杂 Ti 后其表面更容易失去电子而导致更大的电导变化, 即产生更高的 NO_2 灵敏度, 从而从理论上表明了 Ti 掺杂 $W_{18}O_{49}$ 纳米线作为 NO_2 气敏传感器核心敏感材料将比纯相的 $W_{18}O_{49}$ 纳米线具有更高的 NO_2 敏感性能. 这一计算结果与文献报道的金属掺杂可以改善半导体氧化物纳米线敏感性能的实验研究结果相符合 [9,10].

为了从理论上研究 Ti 掺杂 $W_{18}O_{49}$ 纳米线对不同气体的灵敏度和选择性, 进一步建立了其他两种氧化性气体 (O_3 和 NO) 和两种还原性气体 (NH_3 和 H_2S) 在掺杂纳米线表面的吸附模型, 并计算了各个气体分子在吸附前后的电荷数. 表 4 示出了五种气体分子在 NW_2-O_{1c} 位吸附前后的 Mulliken 总电荷布居, 其中 Δq 为气体吸附后的净电荷变化,

+表示吸附后总电荷数增加, −表示吸附后总电荷数减少. 由表4中所示计算数据可知, 氧化性气体O_3和NO吸附后表现出与NO_2一致的电子转移特性, 即作为电子受体从从氧化钨表面吸引电子, 使气体分子总电子数增加; 而还原性气体NH_3和H_2S的吸附则导致电子从气体分子向$W_{18}O_{49}$纳米线转移, 使纳米线电导升高. 5种气体分子在NW_1-O_{2c}位吸附前后的计算结果表现出了相同的电子转移趋势. 不同气体吸附体系内所发生的电子转移数的多少($|\Delta q|$)可以定性反映出$W_{18}O_{49}$纳米线对不同气体的灵敏度差异, 进而可以直观地获得材料对特定气体的选择性信息. 由表4可见, NO_2/Ti-$W_{18}O_{49}$纳米线吸附体系具有最大的电子转移数$|\Delta q|$, 且明显高于其他四种气体吸附体系. 该理论计算结果表明, 与O_3, NO, NH_3和H_2S相比, Ti掺杂的$W_{18}O_{49}$纳米线对NO_2气体具有明显高的灵敏度, 进而可表现出良好的NO_2选择性.

4 结 论

基于所建立的两个非规则对称的$W_{18}O_{49}$纳米线模型NW_1和NW_2, 采用密度泛函理论研究了Ti掺杂的非化学计量比$W_{18}O_{49}$纳米线的电子结构与NO_2气体吸附与敏感性能. 通过计算并分析掺杂前后纳米线的能量与电子结构, 发现Ti掺杂引入了新的杂质DOS峰, 改变了$W_{18}O_{49}$纳米线的带隙, 并使费米能级上移, 导电性能增强; 通过计算NO_2/Ti-$W_{18}O_{49}$纳米线吸附体系的吸附能, 获得了两类掺杂纳米线的最优吸附结构, 进一步的电荷差分密度和电荷布居分析表明, 吸附在$W_{18}O_{49}$纳米线表面的NO_2分子作为电子受体从纳米线的导带夺取电子, 导致纳米线电导降低, 产生气体敏感响应. 与纯相$W_{18}O_{49}$纳米线相比, Ti掺杂导致更多电子从$W_{18}O_{49}$纳米线向NO_2转移, 表明Ti掺杂改性是一种提高$W_{18}O_{49}$纳米线基气敏传感器NO_2灵敏度的有效途径; 而且, Ti掺杂的$W_{18}O_{49}$纳米线对NO_2气体可表现出良好的灵敏度和选择性.

参考文献

[1] Baeck S H, Choi K S, Jaramillo T F, Stucky G D, McFarland E W 2003 *Adv. Mater.* **15** 1269

[2] Li X L, Lou T J, Sun X M, Li Y D 2004 *Inorg. Chem.* **43** 5442

[3] Santato C, Odziemkowski M, Ulmann M, Augustynski J 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 10639

[4] Rout C S, Ganesh K, Govindaraj A, Rao C N R 2006 *Appl. Phys. A: Mater.* **85** 241

[5] Gerlitz R A, Benkstein K D, Lahr D L, Hertz J L, Montgomery C B, Bonevich J E, Semancik S, Tarlov M J 2009 *Sens. Actuators B* **136** 257

[6] Qin Y X, Li X, Wang F, Hu M 2011 *J. Alloy Compd.* **509** 8401

[7] Kukkola J, Mohl M, Leino A R, M?klin J, Halonen N, Shchukarev A, Konya Z, Jantunen H, Kordas K 2013 *Sens. Actuat. B* **186** 90

[8] Jabeen M, Iqbal M A, Kumar R V, Ahmed M, Javed M T 2014 *Chin. Phys. B* **23** 018504

[9] Qin Y X, Sun X B, Li X, Hu M 2012 *Sens. Actuators B* **162** 224

[10] Shen Y B, Yamazaki T, Liu Z F, Meng D, Kikuta T, Nakatani N, Saito M, Mori M 2009 *Sens. Actuat. B* **135** 524

[11] Kim Y S, Ha S C, Kim K, Yang H, Choi S Y, Kim Y T, Park J T, Lee C H, Choi J, Paek J, Lee K 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 213105

[12] Hu M, Zhang J, Wang W D, Qin Y X 2011 *Chin. Phys. B* **20** 082101

[13] Shim Y S, Zhang L H, Kim D H, Kim Y H, Choi Y R, Nahm S H, Kang C Y, Lee W Y, Jang H W 2014 *Sens. Actuat. B* **198** 294

[14] Oison V, Saadi L, Lambert-Mauriat C, Hayn R 2011 *Sens. Actuat. B* **160** 505

[15] Liu F, Guo T Y, Xu Z, Gan H B, Li L F, Chen J, Deng S Z, Xu N S, Golberg D, Bando Y 2013 *Mater. Chem. C* **1** 3217

[16] Qin Y X, Hu M, Zhang J 2010 *Sens. Actuat. B* **150** 339

[17] Chen C H, Wang S J, Ko R M, Kuo Y C, Uang K M, Chen T M, Liou B W, Tsai H Y 2006 *Nanotechnology* **17** 217

[18] Hu W B, Zhao Y M, Liu Z L, Dunnill C W, Gregory D H, Zhu Y Q 2008 *Chem. Mater.* **20** 5657

[19] Huang R, Zhu J, Yu R 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3024

[20] Sun S B, Zhao Y M, Xia Y D, Zou Z D, Min G H, Zhu Y Q 2008 *Nanotechnology* **19** 305709

[21] Li Y F, Zhou Z, Chen Y S, Chen Z F 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 204706

[22] Li Z B, Wang X, Jia L C, Chi B 2014 *J. Mol. Struct.* **1061** 160

[23] Zhang M, Shi J J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 017301

[24] Ji Y J, Du Y J, Wang M S 2013 *Chin. Phys. B* **22** 117103

[25] Zhang P, Liu Y, Yu H, Han S H, Lu Y B, Lu M S, Cong W Y 2014 *Chin. Phys. B* **23** 026103

[26] Hou Q Y, Dong H Y, Ying C, Ma W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 167102 (in Chinese) [侯清玉, 董红英, 迎春, 马文 2012 物理学报 **61** 167102]

[27] Hou Q Y, Zhao C W, Jin Y J, Guan Y Q, Lin L, Li J J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4156 (in Chinese) [侯清玉, 赵春旺, 金永军, 关玉琴, 林琳, 李继军 2010 物理学报 **59** 4156]

[28] Hariharan V, Parthibavarman M, Sekar C 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 4788

[29] Vo T, Williamson A J, Galli G 2006 *Phys. Rev. B* **74** 045116

[30] Jin L, Lou S Y, Kong D G, Li Y C, Du Z L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4809 (in Chinese) [靳联, 娄世云, 孔德国, 李蕴才, 杜祖亮 2006 物理学报 **55** 4809]

[31] Zhou Z, Zhao J J, Chen Y S, Schleyer P V R, Chen Z F 2007 *Nanotechnology* **18** 424023

[32] Wanbayor R, Ruangpornvisuti V 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 3298

[33] Breedon M, Spencer M J S, Yarovsky I 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 16603

First-principles study of the electronic structure and NO_2-sensing properties of Ti-doped $W_{18}O_{49}$ nanowire*

Qin Yu-Xiang† Liu Mei Hua De-Yan

(*School of Electronic Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China*)

(Received 11 May 2014; revised manuscript received 11 June 2014)

Abstract

The geometry and band structures as well as the density of states of Ti-doped nonstoichiometric $W_{18}O_{49}$ nanowire are studied by employing the *ab*−*initio* plane-wave ultra-soft pseudo potential technique based on the density functional theory. Meanwhile, the adsorption and NO_2-sensing properties of the doped nanowire are analyzed by further calculating the adsorption energy, planar averaged charge density difference and atomic Mulliken charge population of the NO_2/Ti-$W_{18}O_{49}$ nanowire adsorption system. The results reveal that Ti-doping modifies the electronic structure and then the gas sensitivity of $W_{18}O_{49}$ nanowire obviously. After Ti-doping, new electronic states are introduced and the band structure near Fermi level (E_F) is changed obviously, resulting in the variation of the band gap and E_F position and then the increase of electronic conductivity. The adsorbed NO_2 molecule acts as a charge accepter to extract electrons from the conduction band of $W_{18}O_{49}$ nanowire, causing the gas-sensing response due to the conductivity change of the nanowire. NO_2 adsorption on Ti-doped $W_{18}O_{49}$ nanowire can cause more electrons to transfer from nanowire to NO_2 molecule than the case on pure $W_{18}O_{49}$ nanowire, theoretically suggesting the validity of Ti-doping that can improve the sensitivity of $W_{18}O_{49}$ nanowire. The population calculations on different gas molecules adsorbed on Ti-doped $W_{18}O_{49}$ nanowire further indicate the much good sensitivity and selectivity of the doped nanowire to NO_2 gas.

Keywords: density function calculations, Ti-doping, $W_{18}O_{49}$ nanowire, gas-sensing

PACS: 71.15.Mb, 68.43.Bc, 07.07.Df **DOI:** 10.7498/aps.63.207101

* Project supported by the National Natural Science Foundation (Grant Nos. 61274074, 61271079) and the Tianjin Natural Science Foundation, China (Grant No. 11JCZDJC15300).

† Corresponding author. E-mail: qinyuxiang@tju.edu.cn