

锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 面原子几何及弛豫结构的第一性原理计算

马新国 唐超群[†] 黄金球 胡连峰 薛霞 周文斌

(华中科技大学物理系, 武汉 430074)

(2006 年 1 月 23 日收到 2006 年 3 月 28 日收到修改稿)

采用平面波超软赝势方法计算了锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 面的表面能和表面原子弛豫结构. 首先对 $\text{TiO}_2(101)$ 面的 6 种不同的表面原子终止结构的体系总能量进行了计算, 结果表明终止原子为两配位的 O 原子、次层为五配位的 Ti 原子的表面结构最为稳定. 针对该表面研究了表面能和原子弛豫与模型中原子层数和真空厚度的关系, 当原子层数为 12 层, 真空厚度为 0.4 nm 时, 表面能收敛度小于 0.01 J/m^2 . 研究发现: 表面上两配位的 O 原子向里移动约 0.0012 nm, 五配位的 Ti 原子向里移动约 0.0155 nm, 弛豫后的 Ti—O 键长发生了较大变化, 核外电荷发生了转移, 结构趋于稳定.

关键词: 第一性原理, TiO_2 , 表面结构, 弛豫

PACC: 6820, 6840

1. 引言

锐钛矿型 TiO_2 是一种重要的宽禁带半导体材料, 具有独特的物理化学性质. 由于 TiO_2 的锐钛矿型比金红石型活性高, 因此在光催化和太阳能电池应用方面, 锐钛矿型可能比金红石型更有效^[1-3]. 有大比表面积的锐钛矿型纳米 TiO_2 材料的低指数表面逐渐引起人们的关注, 其中 (101) 面是锐钛矿型纳米 TiO_2 微晶材料中主要存在的表面, 该表面具有表面能低、结构稳定等特点而备受重视^[4,5]. 在实验上, 因很难获得符合实验要求的锐钛矿型 TiO_2 清洁表面而使研究变得困难. 直到最近, Hebenstreit 等^[6] 用扫描隧道显微镜 (STM) 首次研究了锐钛矿型 TiO_2 表面, 获得了 (101) 面简单的 STM 图像, 发现存在较少表面缺陷的表面是非常稳定的. 此外, Hengerer 等^[7] 用低能电子衍射研究了 $\text{TiO}_2(101)$ 面, 发现在 500 eV 的 N^+ 溅射后, 观察到其结构由四方相向面心立方相转变的情况. 但是实验分析技术对表面层原子结构及电子结构等方面的研究仍然缺乏充分的实验数据, 因而运用可靠的理论计算研究晶体表面, 可以提

供实验分析技术所不能提供的数据. 如 Bates 等^[8] 利用基于密度泛函理论和赝势方法的第一性原理研究了金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 面的表面能与结构的关系, 获得与实验相当一致的结果.

目前对锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 清洁表面原子结构的理论研究还很不充分. 例如 Lazzari 等^[9,10] 发现表面二配位的 O_2c 向里弛豫 0.002 nm, 而 Beltran 等^[11] 却发现它向外轻微弛豫约 0.001 nm, 其他表面原子的弛豫数据也相差较大. 并且, 在前期的锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面研究中缺乏对弛豫和非弛豫表面各层原子核外电子布居计算分析. 平面波超软赝势方法已经被我们成功地用于研究材料原子结构及电子结构^[12-14], 本文采用同样的计算方法研究锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面原子几何结构及弛豫情况.

2. 物理模型和计算方法

锐钛矿型 $\text{TiO}_2(I4_1/amd)$ 属四方晶系, 每个晶胞包含 4 个 TiO_2 单元. 对建立的晶胞进行优化后, 晶胞参数分别为 $a = b = 0.3784 \text{ nm}$; $c = 0.9712 \text{ nm}$; $V = 0.1391 \text{ nm}^3$, 与 Burdett 等^[15] 用中子衍射实验在 15 K

[†] E-mail: cqtang@public.wh.hb.cn

的低温下获得的值相比,误差分别仅为 $+0.057\%$, $+2.214\%$, $+2.324\%$. 对该结构在垂直[101]方向进行剪切,由于断键情况和原子位置的不同,存在6种类型的表面原子终止结构. A类结构:最表层终止于Ti原子,为二配位,次层是O原子,为二配位. B类结构:最表层终止于O原子,为二配位,次层是Ti原子,为四配位,第三层是O原子,为二配位. C类结构:最表层终止于O原子,为一配位,次层是O原子,为二配位,第三层是Ti原子,为五配位,第四层是O原子,为二配位. D类结构:最表层终止于Ti原子,为四配位,次层是O原子,为三配位,第三层是O原子,为三配位,第四层是Ti原子,为五配位. E类结构:最表层是O原子,为二配位,次层是Ti原子,为五配位. F类结构:最表层是O原子,为一配位,次层是O原子,为二配位. 剪切位置如图1所示. 根据上述6种表面原子终止结构,分别建立了12个原子的晶体表面原胞,其化学式均为 Ti_4O_8 ,将它们置入一个方形空腔中,选取真空层厚度为0.8 nm,初始晶胞参数 $a_0 = 0.5545 \text{ nm}$, $b_0 = 0.3784 \text{ nm}$, $\gamma = 109.95^\circ$,分别计算体系的总能量.

考虑到参与弛豫的原子层可能不仅仅限于表面若干层,为了获得可靠的结果,重建E类表面原子结构模型,建立了不同原子层数的晶胞和不同真空层厚度的晶胞,分别进行几何结构优化.

本文计算工作采用了基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法,该方法被广泛用于研究体相和表面原子几何结构及电子结构^[12-14,16,17]. 在计算6种不同的表面原子终止结构的体系能量时分别采用了局域密度近似(LDA)中的CA-PZ方案^[18]和广义梯度近似(GGA)中的PW91方案^[19],在研究表面原子弛豫时采用了PW91方案. 计算中平面波截断能 E_{cut} 均取为380 eV,自洽精度设为每个原子能量收敛至 $1.0 \times 10^{-6} \text{ eV}$ 以内. 在对模型的结构优化中,采用了BFGS算法,每个原子能量收敛至 $2.0 \times 10^{-5} \text{ eV}$ 以内. 本文所有的计算工作均采用CASTEP软件包完成.

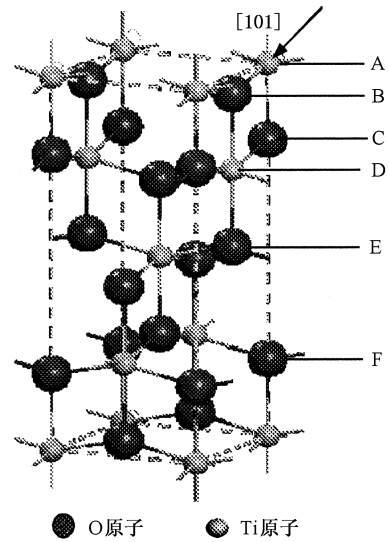


图1 锐钛矿型 TiO_2 体相晶胞及垂直[101]方向的6类剪切位置

3. 计算结果及讨论

3.1. 锐钛矿型 TiO_2 (101)表面原子几何结构

对于 TiO_2 (101)面6种终止原子结构模型,它们总的原子数相同,同种原子个数也相同,在仅考虑近邻成键情况下,表面内层原子所处的环境结构相同,但外层原子所处的环境却有很大的区别,因而6类模型体系总能量也应不同. 这6类结构模型体系总能量的计算结果如表1所示,计算精度都较好地达到了设定的收敛度. 从表1可以看出,用LDA算法和GGA算法计算出的E类表面结构体系能量比其他5类结构体系能量分别低2.6—10.2和1.9—9.4 eV. 根据总能量最小原理,E类表面原子终止结构是 TiO_2 (101)面最可能出现的表面,即锐钛矿型 TiO_2 (101)最表层应终止于两配位的O原子,次层为五配位的Ti原子. 从而对文献[6,7]中关于该表面原子终止结构从能量上得到证实.

表1 不同的表面原子终止结构的体系总能量和平均原子能量收敛度

模型类型	总能量(LDA)/eV	收敛度/ 10^{-7} eV	总能量(GGA)/eV	收敛度/ 10^{-7} eV
A	-9908.09119	2.75	-9940.39862	4.07
B	-9915.74661	4.28	-9947.86295	4.99
C	-9908.09329	6.54	-9940.40392	1.10
D	-9911.62948	1.68	-9943.32798	3.25
E	-9918.31973	1.37	-9949.80965	1.59
F	-9911.62833	6.21	-9943.33177	7.59

从 $[010]$ 方向看, $\text{TiO}_2(101)$ 表面明显为波浪形的弓形几何结构, 图 2 显示了 $2 \times 2 \times 3$ 超胞表面.

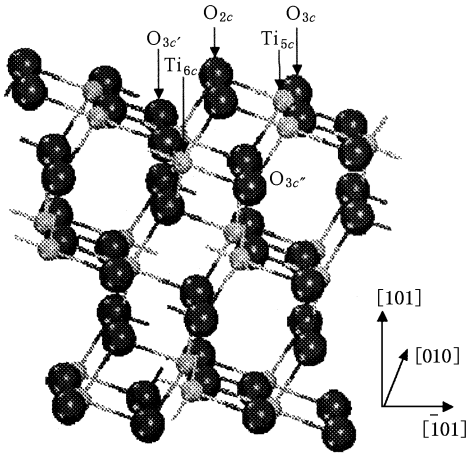


图 2 锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面 18 层原子模型图

3.2. 表面能

在建立的表面模型中, 真空层厚度和原子层数对表面能和表面弛豫的计算结果有很大关系^[8,20]. 为了获得较为准确的计算数据, 首先考虑模型的表面能与真空层厚度和原子层数的关系, 以确定合适的模型参数. 表面能定义为

$$E_{\text{surf}} = (E_{\text{slab}} - NE_{\text{bulk}}) / (2A),$$

式中, N 为表面单胞所含的 TiO_2 分子数, E_{surf} 为含有 N 个分子的表面所具有的表面能, E_{slab} 为含有 N 个 TiO_2 分子的表面单胞能量, E_{bulk} 为体相中每个 TiO_2 分子的能量, $2A$ 为单胞上下总表面积.

首先计算了原子层数为 12 的表面模型, 发现真空层厚度为 0.4 nm 时, 表面能收敛度达到 0.01 J/m^2 . 这与文献[8]中在研究金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 面时情况一致. 图 3 显示了优化后的表面能与真空层厚度的关系. 从图 3 中看到当真空层厚度小于 0.2 nm 时表面能变化很大, 说明了当真空层厚度小于晶体平衡距离时, 表面之间表现出很强相互作用. 为了减少真空层厚度对研究表面层数与表面能关系的影响, 我们选取了更厚的真空层(0.8 nm)来消除上下两表面间的相互作用. 从图 4 可以看到, 表面能与建立表面层数有很大关系. 当原子层数达到 18 时, 表面能收敛于 0.462 J/m^2 , 收敛度小于 0.02 J/m^2 , 这与文献[9,10]中用其他方法计算的表面能 0.44 和 0.52 J/m^2 很接近, 但是没有发现像金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 面出现的表面能与原子层数关系那样的

奇偶行为. 锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面和金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 面的表面能都很低, 结构较为稳定, 但是表面原子结构在垂直表面方向上原子排列存在很大差异, 这可能是导致它们表面性质不同的原因之一. 我们又计算了真空层厚度为 0.8 nm, 原子层数为 12 的理想表面, 其表面能为 1.12 J/m^2 . 对该结构优化后, 结果表明表面原子发生了弛豫现象, 表面能大幅度降低.

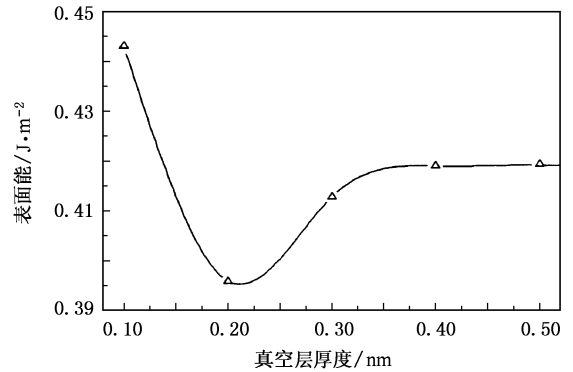


图 3 原子层数为 12 时表面能与真空层厚度的关系

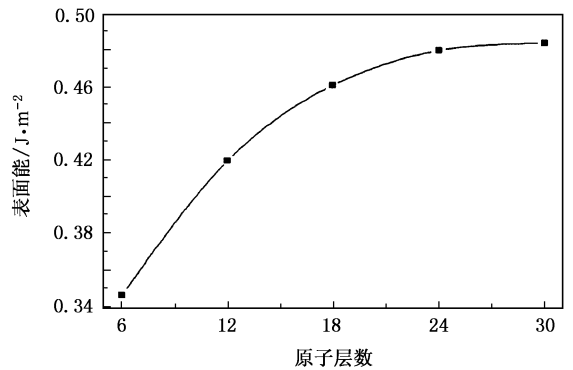


图 4 真空层厚度为 0.8 nm 时表面能与原子层数的关系

3.3. 锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面原子弛豫

根据上述参数优化 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的原子结构, 让模型的原子进行弛豫, 以消除表面原子的张力, 使表面原子移动以降低体系的总能量. 为了定量描述表面原子的几何结构弛豫, 取 X, Y, Z 轴分别沿 $[\bar{1}01]$ $[010]$ $[101]$ 晶向, 如图 2 所示. 表面原子层数为 i , 设 $\Delta X = X_i - X_{0i}$, $\Delta Y = Y_i - Y_{0i}$, $\Delta Z = Z_i - Z_{0i}$ 为原子偏离理想晶格位移, X_{0i}, Y_{0i}, Z_{0i} 为理想表面晶格第 i 层原子位置坐标分量, X_i, Y_i, Z_i 为弛豫后表面第 i 层原子坐标分量. 优化结构后表面原子

发生的位移如表 2 所示(以表面以下第七原子层的 O 原子为坐标原点).由表 2 可以看出, $\text{TiO}_2(101)$ 面有明显的结构弛豫现象,弛豫后体系的总能量降低

了约 1.9eV,但原子位移不是很大,没有出现表面重构现象,这与实验结果^[6,7,20]比较一致.

对比表 2 中 18 层和 24 层模型计算的结果,可

表 2 锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面原子位移理论计算结果与文献报道值的比较

表面原子	本文结果(18层)			本文结果(24层)			文献 9 的结果		文献 21 的结果	
	$\Delta X/\text{nm}$	$\Delta Y/\text{nm}$	$\Delta Z/\text{nm}$	$\Delta X/\text{nm}$	$\Delta Y/\text{nm}$	$\Delta Z/\text{nm}$	$\Delta X/\text{nm}$	$\Delta Z/\text{nm}$	$\Delta X/\text{nm}$	$\Delta Z/\text{nm}$
O_{2c}	-0.0094	-0.0081	-0.0016	-0.0102	-0.0072	-0.0012	-0.029	-0.002	-0.0072	-0.0040
O_{3c}	-0.0004	-0.0010	0.0251	-0.0010	-0.0009	0.0246	-0.016	0.019	-0.0003	0.0197
$\text{O}_{3c'}$	0.0001	-0.0031	-0.0010	-0.0003	-0.0024	0.0009	-0.017	0.006	0.0016	0.0032
$\text{O}_{3c''}$	-0.0056	-0.0062	-0.0064	-0.0058	-0.0053	-0.0053	-0.015	-0.007	-0.0054	-0.0050
Ti_{5c}	0.0144	0.0009	-0.0169	0.0139	0.0017	-0.0155	-0.002	-0.018	0.0091	-0.0245
Ti_{6c}	-0.0059	-0.0070	0.0183	-0.0051	-0.0056	0.0181	-0.017	0.020	-0.0020	0.0280

以看出建立模型原子层数对表面原子的位移有一定的影响.由上述表面能与原子层数关系的讨论可知,模型中原子层数取得越多,表面模型就越接近实际表面.从 24 层模型计算的结果看,最明显向表面外弛豫的原子是 O_{3c} 和 Ti_{6c} ,弛豫距离分别为 0.0246 和 0.0181 nm,同时 Ti_{5c} 原子向里移动 0.0155 nm,在 $[\bar{1}01]$ 方向上移动 0.0139 nm,表面最外层的 O_{2c} 有向里的微小移动,而在 $[\bar{1}01]$ 反方向上移动 0.0102 nm,使在 $[\bar{1}01]$ 方向上的 O_{2c} 和 Ti_{5c} 相互靠近,距离减小, $\text{O}_{2c}-\text{Ti}_{5c}$ 键连作用增强.由于 Ti_{5c} 原子向里移动, O_{3c} 原子向表面外移动,使原来位于 Ti_{5c} 原子下方的 O_{3c} 移动到 Ti_{5c} 原子下方.该结果与文献[9]中用 Car-Parrinello 方法和文献[21]中用 DFT/B3LYP 方法计算的弛豫结果比较一致,而与文献[11]中用 DFT/B3LYP 方法计算结果有较大的差异,特别是 O_{2c} 原子出现了向表面外 0.001 nm 的移动,可能是建立的表面模型因原子层数太少(仅有 12 层)影响了表面原子弛豫的结果.将 18 层模型与 24 层模型的原子位移情况进行对比,在考虑的表面 6 个原子的位移中,出现 O'_{3c} 位移方向不同的情况.我们认为要获得比较可靠的弛豫结果,模型中的原子层数必须达到 18 层以上.

表 3 列出了理想表面和弛豫表面原子间的键长及键布居数.从表 3 可以看出,弛豫后表面几层原子的键长发生了较大的变化,其中 $\text{Ti}_{5c}-\text{O}_{2c}$ 键长变化最为明显,收缩了约 0.0171 nm,同时 $\text{Ti}_{5c}-\text{O}_{3c'}$ 键长也有较大的收缩,使其成为表面上最短的键,仅有 0.178245 nm,这可能与 Ti_{5c} 失去上方的一个配位有关.由于半径很大 O_{2c} 离子的电子云易被周围极化力

较强的 Ti 离子极化,表面 O_{2c} 离子失去上方键连的 Ti 离子,其对称性降低,离子极化程度比体相中相对要高.根据键型变异原理,离子的极化程度越高,其键能越大,键长应该越短,这可能是导致与 O_{2c} 离子相连的 $\text{Ti}_{5c}-\text{O}_{2c}$ 和 $\text{Ti}_{6c}-\text{O}_{2c}$ 键在弛豫后出现键长缩短的主要原因.由于 O_{2c} 离子半径比 Ti 离子半径大得多,而且弛豫后 O_{2c} 离子中心位于 $\text{TiO}_2(101)$ 最表面处,因而锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 暴露在最表面是未配位的 O 原子,易在表面形成 O 空位,这与金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 易形成氧空位情况类似^[20,22,23].

表 3 原子间的键长及键布居数

Ti—O 键	理想表面		弛豫表面	
	键长/nm	布居数/eV	键长/nm	布居数/eV
$\text{Ti}_{5c}-\text{O}_{2c}$	0.200071	0.40	0.182937	0.36
$\text{Ti}_{5c}-\text{O}_{3c}$	0.193974	0.69	0.196267	0.68
$\text{Ti}_{5c}-\text{O}_{3c'}$	0.200071	0.27	0.206119	0.19
$\text{Ti}_{5c}-\text{O}_{3c''}$	0.193974	0.43	0.178245	0.54
$\text{Ti}_{6c}-\text{O}_{2c}$	0.193974	0.47	0.183965	0.46
$\text{Ti}_{6c}-\text{O}_{3c''}$	0.200071	0.19	0.207603	0.16

$\text{TiO}_2(101)$ 表面原子发生弛豫后,其表面原子核外电荷分布发生改变.表 4 为理想表面和弛豫表面 Mulliken 布居分析后的结果.从表 4 可以看出,弛豫后 Ti_{5c} 和 O_{2c} 核外电荷电量分别减少了 0.03, 0.05, 而 Ti_{6c} 增加了 0.04,其他原子核外电荷的转移相对较小.总体上表现出表面悬挂键上多余的核外电荷向表面内层原子转移,导致原子之间的相互作用也随之发生改变,体系总能量降低.

表 4 Mulliken 净电荷布居数(单位电量)

表面原子	O _{2c}	O _{3c}	O _{3c'}	O _{3c''}	Ti _{5c}	Ti _{6c}
理想表面	-0.64	-0.71	-0.69	-0.64	1.34	1.33
弛豫表面	-0.59	-0.73	-0.70	-0.64	1.37	1.29

4. 结 论

采用密度泛函理论的平面波超软赝势方法获得 TiO₂(101)面原子几何结构和表面原子弛豫的计算

数据. 计算表明(1)锐钛矿型 TiO₂(101)面应终止于二配位的 O 原子, 次层为五配位 Ti 原子.(2)表面发生的弛豫与建立的表面模型有较大关系, 所建模型如何直接决定着计算结果的可靠性.(3)我们获得的表面几层原子弛豫的结果是可信的, 表面没有出现重构现象.(4)表面原子的弛豫, 使得表面原子间的核外电荷重新分布, 表现在表面悬挂键上多余的电荷向内层原子转移.

- [1] Vittadini A , Selloni A , Rotzinger F P *et al* 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 2954
- [2] Hadjiivanov K I , Klissurski D G 1996 *Chem. Soc. Rev.* **25** 61
- [3] Linsebigler A L , Lu G , Yates J T 1995 *Chem. Rev.* **95** 735
- [4] O'Regan , Gratzel M 1991 *Nature* **353** 737
- [5] Burnside S D , Shklover V , Barbe C *et al* 1998 *Chem. Mater.* **10** 2419
- [6] Hebenstreit W , Ruzycski N , Herman G S *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **62** 16334
- [7] Hengerer R , Belliger B , Erbuclak M *et al* 2000 *Surf. Sci.* **460** 162
- [8] Bates S P , Kresse G , Gillan M J 1997 *Surf. Sci.* **385** 386
- [9] Lazzeri M , Vittadini A , Selloni A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 155409
- [10] Lazzeri M , Vittadini A , Selloni A 2002 *Phys. Rev. B* **65** 119901
- [11] Beltran A , Sambrano J R , Calatayud M *et al* 2001 *Surf. Sci.* **490** 116
- [12] Tang C Q , Zhang Y , Dai J 2005 *Solid State Commun.* **133** 219
- [13] 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]
- [14] Zhang Y , Tang C Q , Dai J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 868 (in Chinese) [张 勇、唐超群、戴 君 2005 物理学报 **54** 868]
- [15] Burdett J K , Hughbanks T , Miller G J *et al* 1987 *Chem. Soc.* **109** 3639
- [16] Shen Y W , Kang J Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 645 (in Chinese) [沈耀文、康俊勇 2002 物理学报 **51** 645]
- [17] Tan M Q , Tao X M , Xu X J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 3142 (in Chinese) [谭明秋、陶向明、徐小军 2003 物理学报 **52** 3142]
- [18] Ceperley D M , Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [19] Perdew J P , Chevary J A , Vosko S H *et al* 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [20] Diebold U , Ruzycski N , Herman G S *et al* 2003 *Catalysis Today* **85** 93
- [21] Nilsing M , Lunell S , Persson P *et al* 2005 *Surf. Sci.* **582** 49
- [22] Oviedo J , San Miguel M A , Sanz J F 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 7427
- [23] Tilocca A , Selloni A 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 7445

First-principle calculations on the geometry and relaxation structure of anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface

Ma Xin-Guo Tang Chao-Qun[†] Huang Jin-Qiu Hu Lian-Feng Xue Xia Zhou Wen-Bin

(*Department of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

(Received 23 January 2006; revised manuscript received 28 March 2006)

Abstract

First-principle calculations based on the plane-wave pseudopotential method have been used to study the surface energy and structure of anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface. There are six different structures of the anatase $\text{TiO}_2(101)$ crystal surface because different atoms are terminated on the surface layers. The calculation result shows that anatase $\text{TiO}_2(101)$ crystal surface structure which the outermost and second layer respectively terminated by twofold coordinated oxygen atoms and fivefold coordinated titanium atoms is much more stable than the other five structures. By investigating the effect of variable vacuum layer thickness and slab thickness on the surface energy and surface atomic displacements, we find that slab thicknesses of at least 12 atom layers and vacuum layer thickness of more 0.4 nm are sufficient to converge the surface energy to within 0.01 J/m^2 . At last, we obtained the result that the twofold coordinated oxygen atoms have an inward relaxation of 0.0012 nm, and fivefold coordinated titanium atoms have an outward relaxation of 0.0155 nm, while the length of Ti—O bonds and quantity of electric charge of titanium and oxygen atoms are changed, making the structure more stable.

Keywords : first-principle calculations, TiO_2 , surface structure, relaxation

PACC : 6820, 6840

[†] E-mail : cqtang@public.wh.hb.cn