

Zn 吸附到含有氧空位 (V_O) 以及羟基 ($-OH$) 的锐钛矿相 $TiO_2(101)$ 表面电子结构的第一性原理计算*

马丽莎 张前程 程琳†

(内蒙古工业大学内蒙古自治区工业催化重点实验室, 呼和浩特 010051)

(2013年5月8日收到; 2013年6月5日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法, 计算了 Zn 吸附到 $TiO_2(101)$ 清洁表面、含有氧空位 (V_O) 的缺陷表面以及既含有氧空位 (V_O) 又含有羟基 ($-OH$) 表面的能量、Mulliken 重叠布居数以及电子结构, 并找到了 Zn 在每种表面的最稳定结构 (分别为模型 (c), 模型 (aI) 以及模型 (aII)). 通过对三种表面稳定结构的分析、对比发现: 首先, Zn 原子吸附到清洁 $TiO_2(101)$ 表面上, 主要与表面氧相互作用, 形成 Zn—O 共价键; 其次, 当 Zn 原子吸附到缺陷表面时, 吸附能减小到 -1.75 eV, 说明 Zn 更容易吸附到氧空位上 (模型 (aI)); 最后, 纵观表面模型的能带结构以及态密度图发现, $-OH$ 的引入并没有引进新的杂质能级, Zn 吸附此表面, 即 Zn- TiO_2-V_O-OH , 使得禁带宽度缩短到最小 (1.85 eV), 从而有望提高 TiO_2 的光催化活性.

关键词: 密度泛函理论, 氧空位, 羟基, Zn 原子

PACS: 71.15.Mb, 73.20.At, 73.20.Hb

DOI: 10.7498/aps.62.187101

1 引言

自从 1972 年 Fujishima 和 Honda^[1] 证实 TiO_2 具有光催化活性以来, TiO_2 在光催化领域受到科学工作者们的关注. 由于 TiO_2 化学性质稳定、无毒、价格低廉、能有效地去除大气和水中的污染物等优势而被广泛应用于太阳能电池、污水处理等领域. 然而, 该材料仍然存在有待于解决的问题, 如光谱响应范围窄. 锐钛矿相 TiO_2 禁带宽度 ($E_g = 3.2$ eV) 较宽, 它的光吸收仅局限于紫外光区域, 这使得用纯的 TiO_2 直接作为光催化剂的效率很低, 也直接限制了它的利用.

近年来, 为了对 TiO_2 进行改性, 实现可见光响应, 人们尝试了多种办法. 例如掺杂 N, F, S, B, C, P, V, Li, Mo, W, Cr, Co 以及 Fe 等^[2-11]. 最近有关 Zn 掺杂实验的报道也很多. 例如姜洪泉和王鹏^[12] 通过实验发现: 掺杂适量 Zn 可以促进光生电子和

空穴的分离、抑制相变和晶粒生长, 增加表面羟基, 改善样品表面的吸光性, 从而提高纳米 TiO_2 的光催化活性. Jing^[13] 等采用溶胶-凝胶法制备了不同浓度 Zn^{2+} 掺杂的 TiO_2 薄膜, 通过 X 衍射方法 (XRD)、X 光电子能谱 (XPS)、荧光发光光谱 (PL) 等手段表征发现, Zn 以 ZnO 形式存在于 TiO_2 表面上, 并且适量掺杂 Zn 离子有利于氧空位的形成. 表面氧空位可以捕获电子, 令光生电子和空穴较容易分离, 从而提高催化效率. 另外, 表面 $-OH$ 对材料的性质影响也很大. 很多实验研究工作者发现, 在 Zn 吸附的缺陷表面中, 可以检测到两种类型的氧原子, 一种为 $TiO_2(101)$ 表面 O 原子, 另一种则为 $-OH$ 氧原子^[13-16].

目前, 以第一性原理为代表的计算机模拟是当今实验研究必不可少的重要手段. 为了进一步了解 Zn 对 TiO_2 表面的影响机制, 本文采用密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算方法, 分析了 Zn 吸附在不同的 TiO_2 表面的一些性质, 从而揭示 Zn 对

* 国家自然科学基金 (批准号: 20966006)、内蒙古自治区高等学校科学研究项目 (批准号: NJZY11073) 和内蒙古工业大学科学研究项目 (批准号: ZD201207) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: lcheng1983@yahoo.com.cn

TiO₂ 光催化活性的影响.

2 计算模型与方法

计算采用了基于 DFT 的 CASTEP 软件, 并选择广义梯度近似 (GGA) 下的 PW91 修正函数来描述. 平面截断能 (E_{cut}) 均取为 300 eV. 迭代过程中, 能量及离子位移的收敛度分别设为 1.0×10^{-6} eV/atom 和 1.0×10^{-4} Å. 晶胞模型的结构优化基于能量最小原则, 直至离子间作用力分量均小于 0.02 eV/Å. 为减小计算量, 含 72 个原子的表面晶胞的几何优化计算在 Γ 点进行, 而能量计算中 k 点设置为 $2 \times 3 \times 1$. 锐钛矿体相晶胞参数: $a = b = 3.799$; $c = 9.701$ Å, 与实验值 ($a = b = 3.786$ Å, $c = 9.514$ Å)^[17] 相比, 误差分别为 +0.03%, +2.0%, 有较好的一致性. 在模型建立中, 去掉一个桥氧原子, 形成 TiO₂(101) 缺陷表面, 其化学式为 Ti₂₄O₄₇. 当讨论含 -OH 缺陷表面时, 在桥氧原子上吸附 H 原子, 使之成为 -OH. 计算时, 固定晶胞底部的两个 slab 层, 只允许晶胞的表面 slab 层自由弛豫. 因此, 本文所有结构以此模型为基础进行相关的计算. 其清洁表面 (TiO₂(101)), 缺陷表面 (V_O-TiO₂), 含 -OH 缺陷表面 (TiO₂-V_O-OH) 晶胞模型以及表面层部分原子的命名, 如图 1 所示.

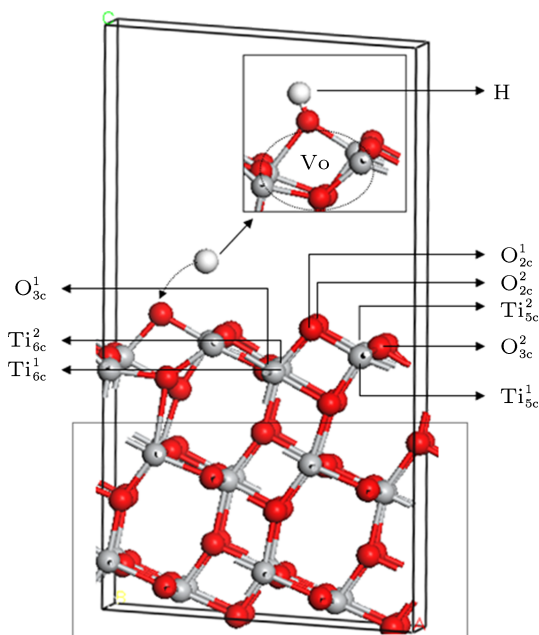


图1 2×2-3 清洁表面 (TiO₂(101)), 含氧空位表面 (V_O-TiO₂) 及含氧空位和羟基表面 (TiO₂-V_O-OH) 晶胞模型

3 结果与讨论

3.1 结构分析

3.1.1 Zn 吸附到锐钛矿相 TiO₂(101) 清洁表面 (Zn-TiO₂)

Zn 吸附在 TiO₂(101) 表面可能有七种结构, 其结构如图 2 所示: 从 (a)—(g) 分别为吸附在桥氧 (O_{2c}¹) 原子上、吸附在桥氧 (O_{2c}²) 和三配位氧 (O_{3c}¹) 原子间、吸附在两个桥氧 (O_{2c}¹, O_{2c}²) 原子间、吸附在桥氧 (O_{2c}²) 和五配位 (Ti_{5c}²) 原子间、吸附在体内间隙中、吸附在表面间隙中以及吸附在两个氧桥氧 (O_{2c}¹, O_{2c}²) 和三配位 (O_{3c}¹) 间.

为了考察 Zn 原子与表面之间的相互作用, 我们计算了 Zn 的吸附能. 吸附能定义为一个 Zn 吸附到 TiO₂(101) 表面所需要的能量^[18]:

$$E_{\text{ads}} = E_{(\text{Zn}+\text{TiO}_2\text{surface})} - (E_{\text{Zn}} + E_{\text{TiO}_2\text{surface}}), \quad (1)$$

其中 $E_{(\text{Zn}+\text{TiO}_2\text{surface})}$, $E_{\text{TiO}_2\text{surface}}$ 分别为 Zn 吸附表面晶胞和清洁表面晶胞的总能量. E_{Zn} 是一个孤立 Zn 原子的能量. 表 1 分别记录了七种结构的吸附能及键长. 从表 1 中的数据可以看出: 模型 (a) 中, 吸附能为 -0.53 eV, Zn—O_{2c}¹ 的键长为 2.90 Å, Zn 与 O 之间几乎没有相互作用; 模型 (b) 的吸附能最小 (-0.77 eV), 结构相对最稳定, 但是 Zn 原子与表面原子的键长也发生了较大的拉伸 (Zn—O_{3c}¹ = 2.57 Å); 模型 (c) 的吸附能为 -0.71 eV, 且它与表面原子之间的键长为 1.84 Å, 由于键长较其他模型短, 因此可以推断出模型 (c) 中 Zn 与 TiO₂ 表面原子的相互作用力更强. 然而, 模型 (e), (f) 中, 吸附能均为正值 (分别为 0.48 eV, 1.26 eV), 表明 Zn 原子不容易附到表面上. 通过以上分析可以看出, 模型 (b) 和 (c) 最稳定, 同时能量相差也不大. 综上所述, 由于模型 (b) 和模型 (c) 的吸附能均为负值, 因此这两种模型都是可能存在的吸附结构. 根据 Zhao 等^[19] 的研究结果, Zn 掺杂到锐钛矿相 TiO₂ 中, Zn 主要以 ZnO 的形式存在于 TiO₂ 的表面上. 同时, Moreira 等^[20] 使用 PP-PW/PW91 计算的 ZnO 表面模型结构中的 Zn—O 键长为 1.85 Å, 与本文模型 (c) 中计算得到的 Zn—O 键长 1.84 Å 非常接近. 因此模型 (c) 更可能是合理的吸附模型.

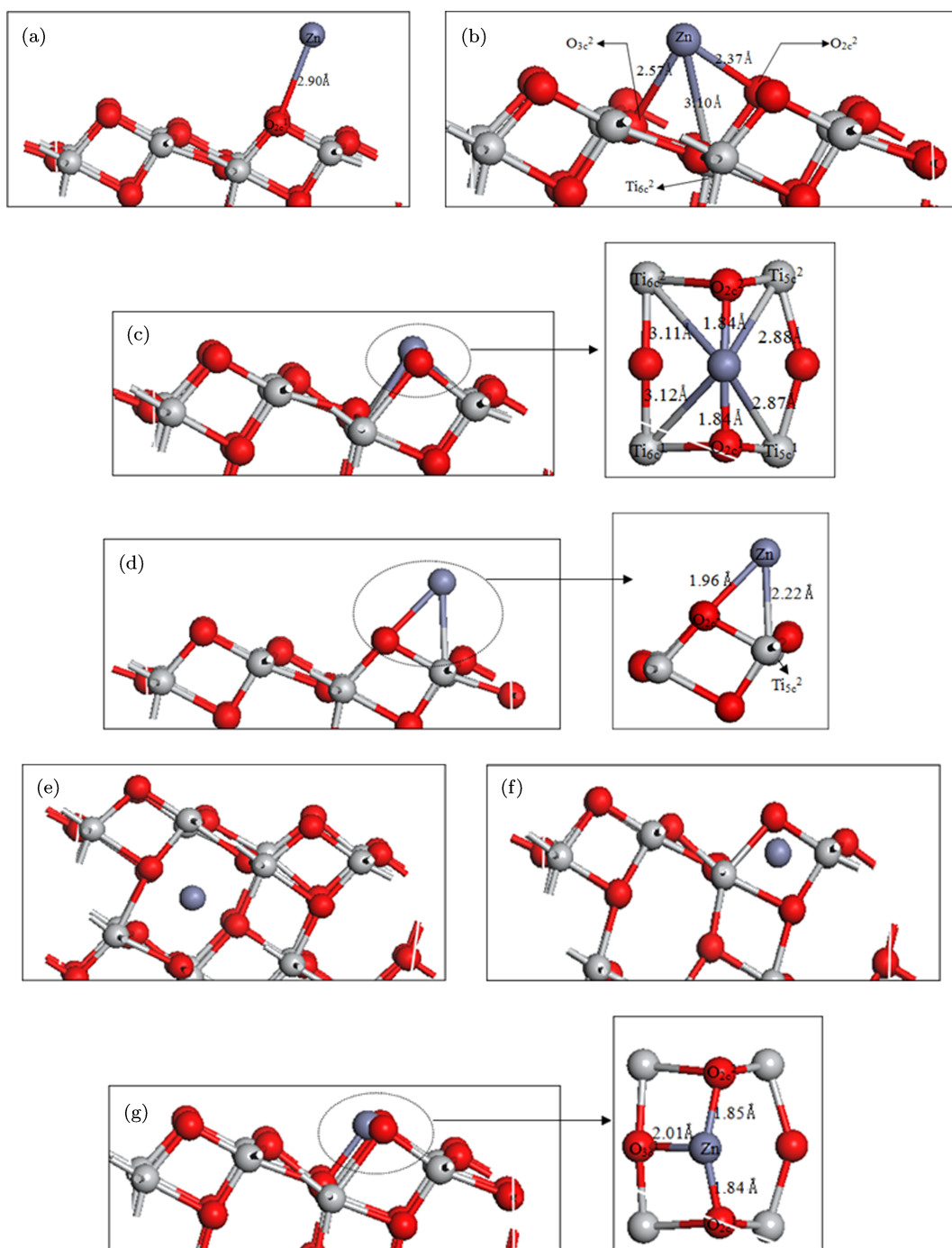


图2 Zn原子吸附在锐钛矿相TiO₂(101)表面的侧面和正面吸附结构图 (a) Zn(O_{2c})型; (b) Zn(O_{2c}, O_{3c})型; (c) Zn(O_{2c}, O_{3c})型; (d) Zn(O_{2c}, Ti_{5c})型; (e) Zn(gap1)型; (f) Zn(gap2)型; (g) Zn(O_{2c}, O_{2c}, O_{3c})型

表1 不同Zn原子吸附在锐钛矿TiO₂(101)表面结构的键长及吸附能

键长/Å	Zn—O _{2c} ¹	Zn—O _{2c} ²	Zn—O _{3c} ¹	Zn—O _{3c} ²	Zn—Ti _{5c} ¹	Zn—Ti _{5c} ²	Zn—Ti _{6c} ¹	Zn—Ti _{6c} ²	吸附能/eV
模型(a)	2.90	—	—	—	—	—	—	—	-0.53
模型(b)	—	2.37	—	2.57	—	—	—	3.10	-0.77
模型(c)	1.84	1.84	—	—	2.87	2.88	3.11	3.12	-0.71
模型(d)	—	1.96	—	—	—	2.22	—	—	-0.48
模型(e)	—	—	—	—	—	—	—	—	0.48
模型(f)	—	—	—	—	—	—	—	—	1.26
模型(g)	1.84	1.85	2.01	—	—	—	—	—	-0.47

3.1.2 Zn 吸附到含有氧空位的 TiO₂(101) 缺陷表面 (V_O-TiO₂)

Jing 等^[13] 提出, Zn 原子吸附到 TiO₂ 之所以能够提高光催化活性, 主要由于 Zn 原子掺杂可以使表面氧空位增多. 因此我们考虑 Zn 吸附在有一个氧空位的缺陷表面的情况. 针对 Zn 原子吸附在含有氧空位的表面上, 建立了四种模型, 其结构如图 3 所示: 从 (aI)—(dI) 分别为 Zn 吸附在两个三配位氧 (O_{3c}¹, O_{3c}²) 间、吸附在两个桥氧 (O_{2c}¹, O_{2c}²) 原子间、桥氧 (O_{2c}¹) 原子上以及吸附在三配位氧 (O_{3c}¹) 和桥氧 (O_{2c}²) 原子间 (O_{3c}¹, O_{2c}²). 根据吸附公式^[18]:

$$E_{\text{ads}} = E_{(\text{Zn}+\text{TiO}_2-\text{V}_\text{O surface})} - (E_{\text{Zn}} + E_{\text{TiO}_2 - \text{V}_\text{O surface}}), \quad (2)$$

其中 $E_{(\text{Zn}+\text{TiO}_2-\text{V}_\text{O surface})}$, $E_{\text{TiO}_2-\text{V}_\text{O surface}}$ 分别为 Zn 吸附在含有一个氧空位的缺陷表面和缺陷表面晶胞的总能量, E_{Zn} 是一个孤立 Zn 原子的能量, 计算出四种模型的吸附能以及键长列入表 2 中. 从表 2 中的数据可以看出: 模型 (aI) 中, 将 Zn 原子吸附到氧空位上, 其吸附能最小 (-1.75 eV), 结构最稳定; 模型 (bI) 的吸附能为 -0.71 eV, 明显大于 -1.75 eV, 表明 Zn 更容易吸附到氧空位上; 模型 (cI) 的吸附能为 -0.95 eV, Zn—O_{2c}² 的键长为 2.14 Å, 由于 Zn—O_{2c}² 键长有所拉伸, 导致 Zn 与表面原子间的作用力下降, 因此吸附能增加; 同理, 模型 (dI) 中, Zn 原子与表面原子间的键长也发生了较大拉伸 (Zn—O_{3c}¹ = 2.94 Å, Zn—O_{2c}² = 2.60 Å), 吸附能为 -0.65 eV. 综上所述, 模型 (aI) 可能是合理的吸附模型.

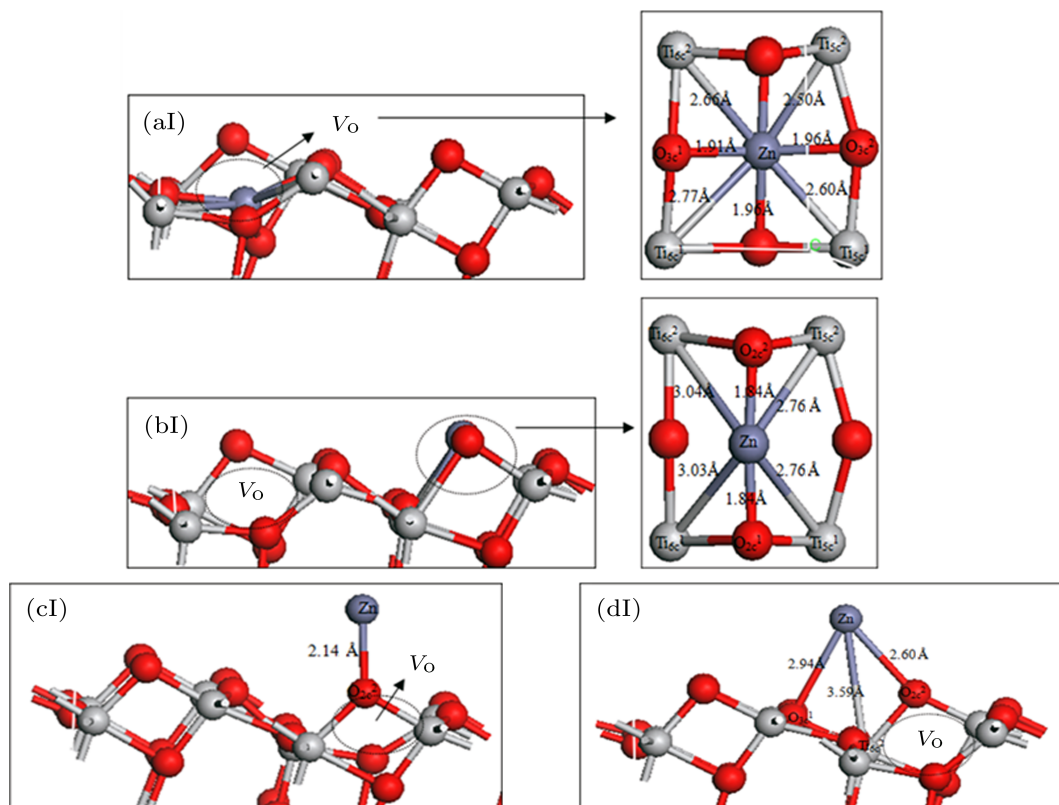


图 3 Zn 原子吸附在含一个氧空位表面的侧面和正面吸附结构图 (aI) Zn(O_{3c}¹, O_{3c}²) 型; (bI) Zn(O_{2c}¹, O_{2c}²) 型; (cI) Zn(O_{2c}¹) 型; (dI) Zn(O_{3c}¹, O_{2c}²) 型

表 2 不同单原子 Zn 吸附在含氧空位表面结构的键长及能量

键长/Å	Zn—O _{2c} ¹	Zn—O _{2c} ²	Zn—O _{3c} ¹	Zn—O _{3c} ²	Zn—Ti _{1sc} ¹	Zn—Ti _{2sc} ²	Zn—Ti _{16c} ¹	Zn—Ti _{26c} ²	吸附能/eV
模型 (aI)	—	—	1.91	1.96	2.60	2.50	2.77	2.66	-1.75
模型 (bI)	1.84	1.84	—	—	2.76	2.76	3.03	3.04	-0.71
模型 (cI)	—	2.14	—	—	—	—	—	—	-0.95
模型 (dI)	—	2.60	2.94	—	—	—	—	3.59	-0.65

3.1.3 Zn 吸附到含氧空位及羟基表面 (TiO₂-V_O-OH)

由于在 Zn 吸附在含有表面氧空位的模型结构中, 模型 (aI) 的吸附能最低, 结构最稳定, 因此, 以模型 (aI) 为基础, 在 O 上再吸附 H 原子, 构建 TiO₂-V_O-OH 表面模型, 如图 4 中 (aII) 所示.

从图 4(aII) 中可以看出, 模型经过几何优化后, 除了 -OH 向外稍有偏移外, 其他原子基本没有发生位移. 在此表面上吸附 Zn 原子后, 计算出 Zn 的吸附能为 -0.96 eV.

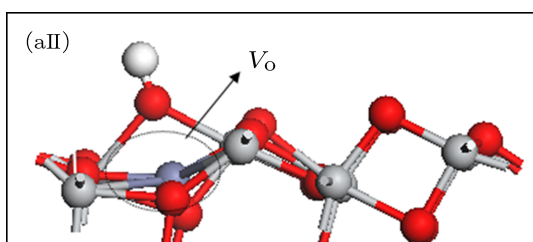


图 4 Zn 吸附在含一个桥氧空位和 -OH 的表面第一层弛豫结构图

3.2 Mulliken 重叠布居数分析

为了进一步说明 Zn 吸附在三种表面的电子结构, 我们计算了 Mulliken 重叠布居数^[21], 结果列于表 3 中.

表 3 不同锐钛矿 TiO₂(101) 表面的 Mulliken 重叠布居数

模型	Mulliken Charge/ e									
	O _{2c} ¹	O _{2c} ²	O _{3c} ¹	O _{3c} ²	Ti _{5c} ¹	Ti _{5c} ²	Ti _{6c} ¹	Ti _{6c} ²	Zn	H
TiO ₂ (101)	-0.59	-0.59	-0.70	-0.73	1.37	1.37	1.29	1.29	—	—
V _O -TiO ₂	—	-0.60	-0.71	-0.74	1.29	1.34	1.24	1.27	—	—
TiO ₂ -V _O -OH	—	-0.84	-0.71	-0.74	1.24	1.28	1.20	1.26	—	0.43
模型 (c)	-0.75	-0.75	—	—	1.34	1.35	1.24	1.23	0.92	—
模型 (aI)	—	-0.65	-0.80	-0.79	1.24	1.34	1.22	1.23	0.73	—
模型 (aII)	—	-0.84	-0.80	-0.79	1.24	1.22	1.22	1.23	0.75	0.45

3.3 能带结构和态密度图

为了探讨 Zn 吸附在上述三种表面催化剂可见光吸收性能的影响机制, 我们计算了相应的态密度和能带结构. 如图 5(a)–(f) 分别代表 TiO₂(101) 清洁表面, 含有空位缺陷表面 (V_O-TiO₂), 含有氧空位和 -OH 的表面晶胞 (TiO₂-V_O-OH), Zn 吸附到清洁表面 (Zn-TiO₂), Zn 吸附到 V_O-TiO₂ 表面 (Zn-TiO₂-V_O) 以及 Zn 吸附到 TiO₂-V_O-OH 表面 (Zn-

首先, 将 TiO₂(101) 清洁表面、V_O-TiO₂ 缺陷表面以及 TiO₂-V_O-OH 表面的重叠布居数相比较, 我们发现: 在去掉一个氧原子后, 剩余的两个电子主要分散到表面相邻的原子上, 其中, 与氧空位相邻的三个氧原子 O_{2c}², O_{3c}² 和 O_{3c}¹ 的 Δe 为 0.01, 而相邻的四个 Ti 的 Δe 分别为 0.02, 0.03, 0.05 和 0.08, 这表明由于氧空位的出现而使体系中原来占据氧原子 2p 轨道的两个电子 e, 部分转移至 Ti3d 空轨道, 从而使导带底部电子浓度升高, 费米面上移至导带底形成 n-型半导体结构; 另外, 吸附一个 H 原子, 形成 -OH 后, H 原子由于失去电子密度, 其重叠布居数为正 0.43 e; 而与之相连的 O_{2c}² 原子的电子密度由吸附前的 -0.60 e 减小到吸附后的 -0.84 e, Δe 为 0.24; Ti 原子的重叠布居数只发生了微小变化. 表明当 H 原子吸附到表面时, 电子主要由 H 原子转移到 O 原子上, 从而形成强共价键.

其次, 从表 3 中的重叠布居数也可以看出, 在模型 (c), (aI), (aII) 结构中, Zn 由于失去电子密度, 其重叠布居数均为正数 (0.92 e, 0.73 e, 0.75 e), 而与之相邻的 O 原子的重叠布居数则变得更负, 电子沿 Zn—O 方向发生转移; 于此同时, Ti 原子的重叠布居数只发生了轻微变化. 表明当 Zn 原子吸附到三种 TiO₂ 表面时, 主要与表面 O 原子相互作用, 形成 Zn—O 共价键.

TiO₂-V_O-OH) 的态密度图和能带结构图.

首先, 从图 5(a) 可以看出, 价带主要由 O 2p, Ti 3d 轨道组成, 而导带主要由 Ti 3d 轨道组成. 由于目前采用局域密度泛函理论的模拟计算中, 对体系的激发态考虑不足, 使带隙的模拟值要比实验结果小 30% 左右, 因此理论计算的纯 TiO₂ 的能带结构为 2.05 eV, 小于已有的实验报道值 3.2 eV, 但计算结果的相对值非常准确, 并不影响对电子结构的理论分析. 对比图 5(a) 与 (d), Zn 原子的吸附并未引入新的

杂质能, 而是将价带宽度从未吸附时的 5.7 eV 增加至 7.1 eV, 费米能级插入到了导带底, 其禁带宽度从 2.05 eV 减小到了 1.90 eV. 故 Zn 吸附使锐钛矿带隙

变窄, TiO_2 价带上的电子被激发到导带上去所需要的外界能减少, 从而使得锐钛矿型 TiO_2 吸收的光的波长相应增大, 即发生红移.

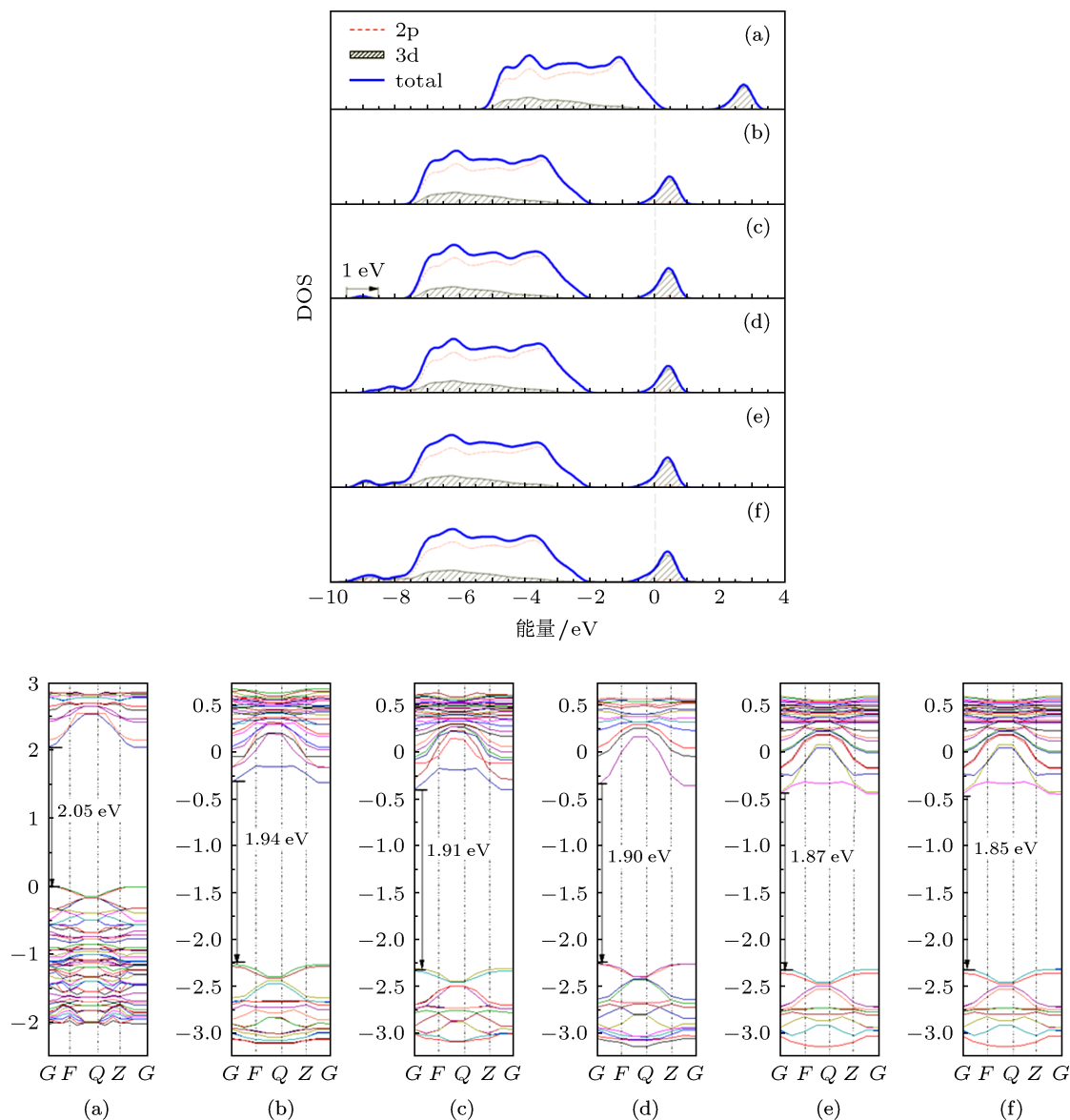


图 5 态密度 (DOS) 图和能带结构图 (a) $\text{TiO}_2(101)$ 清洁表面; (b) 缺陷表面 ($\text{V}_O\text{-TiO}_2$); (c) 含有氧空位和 -OH 的表面 ($\text{TiO}_2\text{-V}_O\text{-OH}$); (d) Zn 吸附到清洁表面 (模型 c); (e) Zn 吸附到 ($\text{V}_O\text{-TiO}_2$) 表面 (模型 aI); (f) Zn 吸附到 ($\text{TiO}_2\text{-V}_O\text{-OH}$) 表面 (模型 aII)

其次, 在氧空位存在的情况下 (图 5(b)), 费米能级向导带方向移动, 穿过导带底, 使体系的电子结构呈现简并 n- 型半导体的特点. 形成氧空位时所剩余的两个电子失去原来的原子轨道, 从而与已占据轨道的电子之间产生排斥作用, 进而导致缺陷表面的价带及导带都存在不同程度的展宽. 并且在导带底附近产生了一条新的杂质能级, 从而使得禁带宽度从 2.05 eV 减小到了 1.94 eV; 将图 5(b) 与 (e) 比较发现, 当 Zn 原子吸附后, 在导带底部, 氧空位贡献的杂质能带从原来的 -0.32 eV 移到了 -0.44

eV, 而价带顶的能带从原来的 -2.21 eV 移到了 -2.32 eV, 因此, 整个禁带宽度减小 0.16 eV.

最后, 当在含有一个氧空位的缺陷表面上吸附 -OH 后, 价带中能级范围出现了一些变化. 从态密度图可以看出, 在 ($\text{TiO}_2\text{-V}_O\text{-OH}$) 表面中, 由于 -OH 的引入, 使得在 -8.5 eV— -9.5 eV 处出现了一个明显的小峰, 这是由 H 原子的 s 轨道引起的. 另外, 从能带结构图发现, -OH 的吸附并没有使能带结构中引入新的能级, 而是使导带底部氧空位产生的杂质能带从 -0.32 eV 移到了 -0.39 eV, 能带

向下移了 0.07 eV, 价带顶部的能带从 -2.26 eV 移到了 -2.30 eV, 从而使得整个禁带宽度从 1.94 eV 减小到了 1.91 eV. 对比图 4(c) 和 (f), 当 Zn 吸附到 ($\text{TiO}_2\text{-V}_\text{O}\text{-OH}$) 表面后, 在价带中, -7.5 eV— -9.5 eV 范围内出现了 d 轨道能带, 价带顶部的能带都出现在 -2.30 eV, 没有发生变化. 在导带中, 导带底部氧空位产生的能带由原来的 -0.39 eV 移到了 -0.45 eV, 能带向低能级方向移了 0.06 eV, 使得禁带宽度由原来的 1.91 eV 减小到了 1.85 eV.

观察这几种结构的能带结构图很容易看出, Zn 吸附在含有氧空位和 -OH 的表面, 即 Zn- $\text{V}_\text{O}\text{-OH}$, 使得禁带宽度缩短到最小 (1.85 eV), 从而拓宽 TiO_2 的光谱吸收范围, 有望提高 TiO_2 的光催化活性.

4 结论

通过本文研究可以得到如下结论: 1) Zn 原子吸附在清洁 TiO_2 表面上, 主要与表面氧原子相互作用, 形成共价键; 2) 对比 Zn 吸附到缺陷表面的四种模型发现, Zn 更容易吸附到氧空位上; 3) -OH 的引入并没有引进新的杂质能级, 由于价带顶部的能带以及导带底部氧空位掺杂的杂质能级向低能级方向移动, 从而使得整个禁带宽度从 1.94 eV 减小到了 1.91 eV; 4) 观察六种表面模型的能带结构以及态密度图发现, Zn 吸附在含有氧空位 (V_O) 和 -OH 的表面, 即 Zn- $\text{TiO}_2\text{-V}_\text{O}\text{-OH}$, 使得禁带宽度缩短到最小 (1.85 eV), 从而有望提高 TiO_2 的光催化活性.

- [1] Fujishinla A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [2] Kazumoto N, Bunsho O, Yan X H 2007 *Chem. Phys.* **339** 64
- [3] Matthias B, Morales E H, Diebold U 2006 *Chem Phys. Rev. Lett.* **339** 36
- [4] Emeline A V, Sheremetyeva N V, Khomchenko N V, Ryabchuk V K, Serpone N J 2007 *Phys. Chem. C* **111** 11456
- [5] Valentin C D, Pacchioni G, Selloni A 2005 *Chem. Mater.* **17** 6656
- [6] Umebayashi T, Yamaki T, Itoh H, Asai K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 454
- [7] Zhao W, Ma W H, Chen C C, Zhao J C, Shuai Z G 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 4782
- [8] Yang K S, Dai Y, Huang B 2007 *Phys. Rev. B* **76** 195201
- [9] Raphael S, Markus K 2010 *Phys. Rev. B* **81** 075111
- [10] Run L, Niall J 2010 *Chem. Phys. Chem.* **11** 2606
- [11] Morgan B J, Watson G W 2010 *Phys. Rev. B* **82** 144119
- [12] Jiang H Q, Wang P 2007 *J. Harbin Institute of Technol.* **39** 367 [姜洪泉, 王鹏 2007 哈尔滨工业大学学报 **39** 367]
- [13] Jing L Q, Xin B F, Yuan F L, Xue L P, Wang B Q, Fu H G 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 17860
- [14] Gomathi D L, Narasimha M B, Girish K S 2010 *Mater. Sci. Engineer. B* **166** 1
- [15] Zhao L, Li C Z, Liu X H, Gu F, Du H L, Shi L Y 2008 *Appl. Catal. B: Environ.* **79** 208
- [16] Zou J J, Zhu B, Wang L, Zhang X W, Mi Z T 2008 *J. Molecul. Catal. A: Chem.* **286** 63
- [17] Chen Q L, Li B, Zheng G, He K H, Zheng A S 2011 *Physica B* **404** 1074
- [18] Lu X, Zhang H P, Leng Y, Fang L M, Qu S X, Feng B, Weng J, Huang N 2010 *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **21** 1
- [19] Zhao L, Li C Z, Liu X H, Gu F, Du H L, Shi L Y 2008 *Appl. Catal. B: Environ.* **79** 208
- [20] Moreira N H, Grygoriy D, Bálint A, Andreia L R, Thomas F 2009 *Chem. Theory Comput.* **5** 605
- [21] Han Y, Liu C J, Ge Q F 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 7463

First-principles calculations on electronic structures of Zn adsorbed on the anatase TiO_2 (101) surface having oxygen vacancy and hydroxyl groups*

Ma Li-Sha Zhang Qian-Cheng Cheng Lin[†]

(Key Laboratory of Industrial Catalysis of the Inner Mongolia Autonomous Region, Inner Mongolia University of Technology, Huhehot 010051, China)

(Received 8 May 2013; revised manuscript received 5 June 2013)

Abstract

The energies, atomic Mulliken charges, and electronic structures of Zn adsorbed on the pure surface, and on the surfaces with an oxygen vacancy ($\text{Zn-TiO}_2\text{-}V_{\text{O}}$) and one hydroxyl group ($\text{Zn-TiO}_2\text{-}V_{\text{O}}\text{-OH}$) are investigated by density functional theory, plane-wave pseudo-potential method, and the most stable surface structures (namely model (c), model (aI), and model (aII) are found. The results indicate that firstly, Zn interacts mainly with the surface oxygen by Zn—O covalent bond; secondly, when Zn atoms are adsorbed on the defective surface, the adsorption energy is reduced down to -1.75 eV, showing that Zn atoms are prone to being adsorbed on the oxygen vacancy surface. Finally, although no impurity states are introduced in to the gap when the Zn atoms are adsorbed to the surface with hydroxyl group, the band gap is reduced down to a minimum (1.85 eV), which is expected to improve the photocatalytic activity of TiO_2 .

Keywords: density functional theory, O vacancy, hydroxyl groups, Zn atom

PACS: 71.15.Mb, 73.20.At, 73.20.Hb

DOI: 10.7498/aps.62.187101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20966006), the Scientific Research Projects in Colleges and Universities of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant No. NJZY11073), and the Scientific Research Project of Inner Mongolia University of Technology, China (Grant No. ZD201207).

[†] Corresponding author. E-mail: lcheng1983@yahoo.com.cn