金红石相氧化物 TiO_2 , SnO_2 和 GeO_2 表面氧化性对 HCl 气体光学气敏传感特性的影响

田芸^{1,2}, 冯庆^{1,2*}, 周康^{1,2}, 刘鹏^{1,2}

1. 重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆 401331;

2. 重庆市光电功能材料重点实验室, 重庆 401331

* 联系人, E-mail: fengq_126@163.com

2017-02-09 收稿, 2017-03-30 修回, 2017-03-31 接受, 2017-05-02 网络版发表

国家自然科学基金(61274128)、重庆市自然科学基金(CSTC2013JCYJA0731, CSTC2012JJA50024)和重庆市研究生科研创新项目(CYS15156)资助

摘要 利用光学气敏材料吸附气体来检测气体成分及浓度, 成为了大家的一个研究热点. 采用基于密度泛函理论(DFT-D)体系下的第一性原理平面波超软赝势方法, 研究了含氧空位金红石相 TiO_2 (110)表面, SnO_2 (110)表面和 GeO_2 (110)表面吸附HCl气体后, 表面结构的氧化性能、态密度、电荷分布、差分电荷密度以及光学性质, 讨论吸附对光学气敏传感特性的影响. 研究发现: HCl气体均易吸附于含氧空位金红石相 TiO_2 , SnO_2 和 GeO_2 表面; 且吸附后的稳定性为: $\text{TiO}_2 > \text{SnO}_2 > \text{GeO}_2$; 氧化性是影响吸附能力和光学气敏传感性能的重要因素, HCl分子吸附于表面后其氧化性强弱为: TiO_2 氧空位 $>$ SnO_2 氧空位 $>$ GeO_2 氧空位; 从态密度和光学性质分析发现, 含氧空位金红石相 TiO_2 (110)吸附HCl分子后, 光学性质的改变最为明显, 特别是对于500~700 nm的光, TiO_2 具有很好的光学气敏传感效应, 可作为一种较为理想的光学气敏传感材料.

关键词 金红石相, HCl 气体, 金属氧化物, 密度泛函理论, 光学气敏传感材料

光学气敏传感器是利用光学气敏材料对气体的吸附, 吸附后气体会引起材料光学性质的改变, 从而达到检测气体成分及浓度. 所以利用光学气敏材料检测气体, 成为了大家的一个研究热点. 氯化氢是一种无色非可燃性气体, 有极刺激气味. 在空气中呈白色的烟雾, 极易溶于水, 生成盐酸. 有强腐蚀性, 能与多种金属反应产生氢气, 可与空气形成爆炸性混合物, 遇氰化物产生剧毒氰化氢. 对人体的影响分为急性中毒和慢性损害: 急性中毒多见于意外事故中, 主要表现为头痛、咳嗽、呼吸困难等现象. 严重者可引起化学性肺炎、肺水肿、肺不张等病症. 长期在超过15 mg/m³浓度的环境下操作, 会造成牙齿酸蚀症、

慢性支气管炎等慢性病变. 因此, 检测环境中的HCl气体非常重要, 通常会用到气敏传感器.

金红石相 TiO_2 , SnO_2 , GeO_2 都是广泛被人们应用的光学气敏半导体材料, 三者都具有相同的结构类型, 且110面相对能量最低^[1~3]. 其三者的禁带宽度分别为3.0, 3.6, 5.04 eV, 其光化学性能已用于许多领域. 如 TiO_2 用于空气净化^[4,5]、废水处理^[6]等; 用非金属元素和金属元素单掺杂或共掺杂其超晶胞模型中改变其光学性能向可见光范围移动^[7~10]; 作为光学气敏材料其表面吸附气体引起光学性质的改变^[11~13], 从而达到气体的检测. SnO_2 作为气敏材料的一种, 其的表面导电性^[14], 在显示器, 光电器件等领域广泛

引用格式: 田芸, 冯庆, 周康, 等. 金红石相氧化物 TiO_2 , SnO_2 和 GeO_2 表面氧化性对 HCl 气体光学气敏传感特性的影响. 科学通报, 2017, 62: 1729~1737
Tian Y, Feng Q, Zhou K, et al. Effect of optical gas sensing properties rutile phase oxide TiO_2 , SnO_2 and GeO_2 surface oxidation with HCl molecules (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 1729~1737, doi: 10.1360/N972017-00080

的研究和应用^[15~17];另外其光学性能的研究也不断受到学者们的关注,如 SnO_2 的表面等离子体共振技术(SPR)^[18,19]、衰减全反射红外光谱技术(ATR)^[20]、分光光度法测量^[21]和平面光波导^[22]等技术.因为 SnO_2 对多数还原性气体和有毒气^[23]体具有较高灵敏度和稳定性^[24],且其寿命长和反复使用等特点. GeO_2 作为一种重要半导体功能材料,许多的实验和理论都致力于对 GeO_2 的光电调节器、压电和玻璃材料,光纤材料、非线性光学应用等^[25~32]的研究;另外,掺有 GeO_2 的玻璃受到了极大的关注,因为从280~5000 nm范围该玻璃具有较高的折射率和良好的光学透明度^[33,34],这是由于 GeO_2 半导体该范围内有较高的电子和空穴迁移率和较低的工作电压^[35].

本文基于密度泛函理论的第一性原理研究了含氧空位金红石相 TiO_2 (110)表面,含氧空位 SnO_2 (110)表面,含氧空位 GeO_2 (110)表面分别吸附HCl气体后,通过表面结构的氧化性能、态密度、电荷分布、差分电荷密度、光学性质分析,得到三种氧化物表面对HCl气体的化学吸附特性.从而推断出三种表面的氧空位的氧化性排序,并得出哪种氧化物更适合作为HCl气体的光学气敏传感材料.

1 模型构建与计算方法

1.1 模型构建

本文采用金红石相 TiO_2 , SnO_2 , GeO_2 的空间群都属于P42/MNM的四方晶系结构,其晶格中心为Ti(Sn或Ge)原子,八面体棱角上为6个氧原子,每个八面体与周围10个八面体相联(其中有2个共边,8个共顶角),两个分子组成一个晶胞.根据现有的实验条件,构建了 $2 \times 2 \times 3$ 的超晶胞模型,并按3种晶体结构晶面能量最低面110面剪切(图1(a)~(c)),将结构最底层原子固定并优化,优化后结构表面原子发生弛豫,但未发生重构现象,然后沿Z轴方向上建立10 Å的真空层,在此情况下可忽略其他原子之间的相互作用.将HCl气体放入含氧空位的3种超晶胞模型中的真空层表面,其HCl分子到氧空位的初始距离设为2.800 Å(图1(a')~(c')),再将其结构进行几何优化,然后讨论HCl气体分别吸附于3种超晶胞模型表面的氧化性能、态密度、电荷分布、差分电荷密度、光学性质.

1.2 计算方法

本文采用密度泛函第一性原理下的平面波超软

图1 (网络版彩色) TiO_2 (a), SnO_2 (b), GeO_2 (110) (c)表面结构模型; HCl气体吸附于含氧空位 TiO_2 (a'), SnO_2 (b'), GeO_2 (110) (c')表面结构模型
Figure 1 (Color online) Oxide surface structure and HCl adsorption model TiO_2 ((a), (a')); SnO_2 ((b), (b')); GeO_2 ((c), (c'))

赝势方法,运用Material Studio软件中的Castep模块进行计算,并用DFT-D方法与广义梯度近似(GGA)下的质子平衡方程PBE方法处理HCl气体分别吸附于金红石相TiO₂, SnO₂, GeO₂三种超晶胞模型表面的电子关联能.所谓的DFT-D是指在DFT的基础上引入色散作用项C,考虑其分子的弱相互作用力.而分子吸附于在氧化物表面时,分子的弱相互作用范德华力会影响电子关联能,而DFT-D会考虑范德华力对电子关联能引起的误差.选取能量收敛值为 2×10^{-5} eV/atom,平面截断能为350 eV,第一布里渊区按 $3 \times 5 \times 2$ 进行分格,晶体内部应力不大于0.1 GPa,每一个原子最大受力不大于0.05 eV/nm.对其HCl气体分别吸附于金红石相TiO₂, SnO₂, GeO₂三种超晶胞模型110表面的氧化性能、态密度、电荷分布、差分电荷密度、光学性质进行分析.其中参与计算的轨道电子价电子为: H 1s, O 2s²2p⁴, Cl 3s²3p⁵, Ti 3s²3p⁶3d²4s², Sn 5s²5p², Ge 4s²4p².

2 计算结果与讨论

2.1 吸附距离与表面吸附能

吸附能的正负表示分子吸附后的稳定性强弱.若为正,说明易吸附,体系放出能量,更稳定;若为负,说明不易吸附,体系吸收能量,不够稳定.其本文对吸附能的定义^[36]为

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{substrate}} + E_{\text{HCl}} - E_{\text{substrate+HCl}},$$

式中 E_{ads} 为表面吸附能, $E_{\text{substrate}}$ 为含氧空位金红石相TiO₂, SnO₂或GeO₂三种超晶胞(110)表面总能量, E_{HCl} 为能量, $E_{\text{substrate+HCl}}$ 为HCl气体分子吸附于TiO₂(110), SnO₂(110)或GeO₂(110)表面后体系的总能量.图2为HCl气体吸附于含氧空位金红石相TiO₂, SnO₂或GeO₂

三种超晶胞(110)表面优化后的原子结构.可发现:

(1) HCl气体吸附于含氧空位金红石相TiO₂, SnO₂和GeO₂的110表面优化后,到氧空位距离分别为: 2.111, 2.227, 2.595 Å, 相对于初始距离都减小.说明HCl气体易吸附于含氧空位金红石相TiO₂, SnO₂和GeO₂的110表面,且大小关系为: $d_{(\text{TiO}_2)} < d_{(\text{SnO}_2)} < d_{(\text{GeO}_2)}$.

(2) HCl气体吸附于含氧空位金红石相TiO₂, SnO₂和GeO₂的110表面后,其吸附能分别为: 0.769, 0.553, 0.434 eV, 均大于零.说明吸附HCl气体过程三种体系都放出能量,体系更加稳定.

(3) HCl气体吸附于含氧空位金红石相TiO₂, SnO₂和GeO₂的110表面后,其优化后吸附能有 $E_{(\text{TiO}_2)} > E_{(\text{SnO}_2)} > E_{(\text{GeO}_2)}$.说明三种表面分别吸附HCl分子后的稳定性为: TiO₂ > SnO₂ > GeO₂.

2.2 Mulliken电荷布居分布和差分电荷密度

表面氧化性是指表面得电子的能力.可通过吸附分子的电荷布居来分析分子得失电子情况,从而推断出氧化物表面氧化性.表1为HCl分子吸附于含氧空位金红石相TiO₂, SnO₂, GeO₂的(110)表面的Mulliken电荷布居分布.

(1) 从HCl分子内部的H原子和Cl原子之间的电荷转移来看.在TiO₂表面, HCl分子得到的0.03个正电荷,是由于p轨道失去0.03个电子的而引起的(5.42-5.39=0.03);在SnO₂表面, HCl分子得到0.01个负电荷,是由于H原子和Cl原子的共同贡献,其中H原子得到0.05个负电荷(0.7-0.65=0.05),而Cl原子失去0.04个负电荷(5.42-5.38=0.04),其净值为得到0.01个负电荷;在GeO₂表面, HCl分子得到0.03个负电荷

图2 (网络版彩色)HCl气体吸附于含氧空位表面优化后的结构模型. (a) TiO₂; (b) SnO₂; (c) GeO₂

Figure 2 (Color online) HCl adsorption on TiO₂, SnO₂, GeO₂ surface with oxygen vacancy. (a) TiO₂; (b) SnO₂; (c) GeO₂

表1 HCl分子被不同表面吸附后的电荷分布

Table 1 Charge distribution on different surfaces of adsorbed HCl

	类别	s轨道电子(e)	p轨道电子(e)	总电子(e)	电荷(e)	变化电荷(e)
理想气体HCl	H	0.65	0.00	0.65	0.35	0.00
	Cl	1.93	5.42	7.35	-0.35	
TiO ₂ 表面HCl	H	0.65	0.00	0.65	0.35	0.03
	Cl	1.93	5.39	7.32	-0.32	
SnO ₂ 表面HCl	H	0.70	0.00	0.70	0.30	-0.01
	Cl	1.93	5.38	7.31	-0.31	
GeO ₂ 表面HCl	H	0.74	0.00	0.74	0.26	-0.03
	Cl	1.93	5.36	7.29	-0.29	

(对应就是得到0.03个电子)也是由H原子和Cl原子的共同贡献,其中H原子得到0.09个负电荷($0.74-0.65=0.09$),而Cl原子失去0.04个负电荷($5.42-5.36=0.06$),其净值为得到0.03个负电荷。

(2) 对于HCl分子上的电荷变化,我们发现HCl分子在TiO₂表面,电荷数增加了0.03,说明HCl被表面氧空位氧化;而在SnO₂表面和GeO₂表面,HCl分子的电荷数减小了0.01和0.03,说明HCl被表面氧空位还原。按照失去电子被氧化,得到电子被还原,根据电子得失关系我们判断出各表面的氧化性能力关系为:TiO₂氧空位>SnO₂氧空位>GeO₂氧空位,而SnO₂氧空位的氧化性和Cl₂的氧化性相近。

HCl分子分别被含氧空位金红石相TiO₂, SnO₂, GeO₂的(110)表面吸附后的差分电荷密度如图3所示。图中深灰色表示得到电荷,浅灰色表示失去电荷,通过电荷的聚集和损失分析它们之间的氧化性强弱。HCl吸附于含氧空位金红石相TiO₂(110)表面后,HCl

分子正对下方氧空位处成浅色,说明在氧空位附近有负电荷的堆集;HCl吸附于含氧空位金红石相SnO₂(110)表面后,HCl分子正对下方氧空位处成灰白色,说明在氧空位附近电荷的堆集和损失不明显;HCl吸附于含氧空位金红石相GeO₂(110)表面后,HCl分子正对下方氧空位处成浅灰色,说明在氧空位附近失去了电荷。说明TiO₂表面氧空位氧化性>SnO₂表面氧空位氧化性>GeO₂表面氧空位氧化性,而SnO₂氧空位的氧化性和Cl₂的氧化性相近。这与电荷分居得到的氧化性强弱和吸附能的大小关系完全吻合。

2.3 态密度

含氧空位金红石相TiO₂, SnO₂, GeO₂的(110)表面吸附HCl分子,经结构优化和剪刀算符修正后的分态密度和总态密度,如图4。价带主要是以O的2p轨道电子贡献,导带主要是由Ti的3d电子(或Sn的5p和O的2p或Ge的4p和O的2p)贡献。三种模型110表面去氧

图3 (网络版彩色)HCl分子被不同表面吸附后的差分电荷密度图

Figure 3 (Color online) Electron density difference on different surfaces of adsorbed HCl

图4 (网络版彩色)HCl气体吸附于含氧空位 TiO_2 , SnO_2 , $\text{GeO}_2(110)$ 表面的态密度. (a) TiO_2 ; (b) SnO_2 ; (c) GeO_2

Figure 4 (Color online) HCl adsorption on oxygen vacancy TiO_2 , SnO_2 , $\text{GeO}_2(110)$ surface density of states. (a) TiO_2 ; (b) SnO_2 ; (c) GeO_2

吸附HCl后,在费米能级附近都出现了Cl 3p电子的峰值,说明在费米能级附近产生了由Cl引起的杂质能级.且Cl的3p峰值的大小关系为: $\text{TiO}_2(110)$ 表面值 $<\text{SnO}_2(110)$ 表面值 $<\text{GeO}_2(110)$ 表面值,这与HCl中Cl原子的3p轨道的电子转移电荷数的相对应(分别为0.03,0.04,0.06),这与Cl原子电荷布局分布的大小结

果相一致.

2.4 介电函数

介电函数反映了电介质的束缚电子的能力,其介电函数的虚部反映了材料中电子对可见光吸收时,光子从低能级跃迁至激发态的过程;而实部反映了

材料对可见光反射时,光子从高能级向低能级的跃迁过程.介电函数复数形式可用来表示,其中 $\varepsilon_r = n^2 - \kappa^2$, $\varepsilon_i = 2n\kappa$, $k = 2\pi/\lambda$, $\kappa = k \frac{c}{\omega}$, $n = k \frac{c}{\omega}$, k 为波矢, k_i 波矢的虚部, k_r 波矢的实部, κ 消光系数.则吸收系数 $I(\omega)$,反射率 $R(\omega)$ 就能通过 $\varepsilon_r(\omega)$ 和 $\varepsilon_i(\omega)$ 推导得出^[37]

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \chi_r(\omega) = \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}, \quad (1)$$

$$\varepsilon_i(\omega) = \chi_i(\omega) = \frac{\omega_p^2\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}, \quad (2)$$

$$I(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_r^2(\omega) - \varepsilon_i^2(\omega)} - \varepsilon_r(\omega) \right]^{1/2}, \quad (3)$$

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

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_i(\omega)}{[\varepsilon_r^2(\omega) + \varepsilon_i^2(\omega)]}, \quad (5)$$

其中 ω_p 为等离子体频率, ω 为角频率.

含氧空位金红石相TiO₂, SnO₂, GeO₂的(110)表面吸附HCl后的介电函数如图5所示.在可见光400~760 nm范围内, HCl吸附于含氧空位金红石相TiO₂(110)表面时,虚部在450~760 nm从0逐渐增大,在760 nm处达到2.7左右,而实部从400~720 nm由1.2下降到约-0.7. HCl吸附于含氧空位SnO₂(110)表面时,介电函数的实部基本保持在1.7左右,而虚部几乎为零. HCl吸附于含氧空位GeO₂(110)表面时,介电函数的实部保持在1.9左右,而虚部也几乎为零.由此可见, HCl吸附于含氧空位金红石相TiO₂(110)表面时,在400~760 nm范围内改善材料对可见光的利用率远大于HCl吸附于其他两种材料表面对可见光的利用率.

2.5 吸收系数与反射率

材料中电子吸收光子从低能级跃迁至高能级过程中,需要吸收一定频率的光子.吸收光子后跃迁的电子数越多,吸收率就越好,说明材料对光的响应能力越好.图6(a)为HCl吸附于含氧空位金红石相TiO₂, SnO₂, GeO₂的(110)表面的吸收谱.在可见光400~760 nm范围内, HCl吸附于含氧空位金红石相TiO₂(110)表面时,从400~450 nm略有下降,但450~700 nm对可见光的吸收系数成单调递增的趋势,其最大峰值达到约32000 cm⁻¹,而后基本保持不变.而HCl吸附于含氧空位SnO₂(110)和含氧空位GeO₂(110)表面时,仅对400~600 nm范围内的可见光略有所响应,且GeO₂表面的响应略大于SnO₂表面,到600 nm以后几乎都不响应.

材料中电子从高能级释放能量跃迁至低能级过程中,需要释放出一定频率的光子,表现为材料的反射性能.被从高能级跃迁至低能级过程中释放电子数越多,反射率就越好.图6(b)为HCl吸附于含氧空位金红石相TiO₂, SnO₂, GeO₂的(110)表面的反射率.在可见光400~760 nm范围内, HCl吸附于含氧空位金红石相TiO₂(110)表面时,在400~450 nm几乎不反射,但在450~760 nm对可见光的反射率明显增强,在650 nm左右达到最大峰值约0.3 cm⁻¹. HCl吸附于含氧空位SnO₂(110)和含氧空位GeO₂(110)表面时,在可见光范围内,其反射率均低于0.05,其GeO₂(110)表面的反射率大于SnO₂(110)表面的反射率.

综上所述,在可见光400~760 nm范围内,含氧空位金红石相TiO₂(110)吸附HCl分子后,光学性质的改变较为明显,特别是对于500~700 nm的光,吸收系数和反射率都呈显著递增的效果.

图5 (网络版彩色)HCl气体吸附于含氧空位TiO₂, SnO₂, GeO₂(110)表面介电函数. (a) TiO₂; (b) SnO₂; (c) GeO₂

Figure 5 (Color online) HCl adsorption on oxygen vacancy TiO₂, SnO₂, GeO₂(110) surface dielectric function. (a) TiO₂; (b) SnO₂; (c) GeO₂

图6 (网络版彩色)HCl气体吸附于含氧空位TiO₂, SnO₂, GeO₂(110)表面光学性质. (a) 吸收谱; (b) 反射谱
Figure 6 (Color online) HCl adsorption on oxygen vacancy TiO₂, SnO₂, GeO₂(110) surface optical properties. (a) Absorption; (b) reflectivity

3 结论

采用密度泛函DFT-D体系下的第一性原理下的平面波超软赝势方法, 对HCl气体分别吸附于金红石相TiO₂, SnO₂, GeO₂三种超晶胞模型110表面的氧化性能、吸附能、态密度、电荷密度和光学性质的变化情况进行了研究. 结果显示:

(1) HCl气体吸附于含氧空位金红石相TiO₂, SnO₂和GeO₂的110表面后其距离相对于初始距离都减小, 且距离的大小关系为: $d_{\text{TiO}_2} < d_{\text{SnO}_2} < d_{\text{GeO}_2}$; 对应的吸附能大小关系为: $E_{\text{TiO}_2} > E_{\text{SnO}_2} > E_{\text{GeO}_2}$. 这表明HCl气体均易吸附于含氧空位金红石相TiO₂, SnO₂和GeO₂的110表面; 但吸附后的稳定性稳定性各不相同, 其稳定性有TiO₂ > SnO₂ > GeO₂.

(2) 三种氧化物表面对HCl气体的吸附特性表

明, 三种含氧空位的表面氧化性强弱为: TiO₂氧空位 > SnO₂氧空位 > GeO₂氧空位, 而SnO₂氧空位的氧化性和Cl₂的氧化性相近. 这与HCl分子被含氧空位金红石相TiO₂, SnO₂, GeO₂的110表面吸附后的差分电荷密度图完全吻合.

(3) 从态密度和光学性质分析, HCl分子被含氧空位金红石相TiO₂, SnO₂, GeO₂的110表面吸附后, 在400~760 nm范围内, 改善TiO₂对可见光的光学传感效应远大于HCl吸附于其他两种材料表面对可见光的光学传感效应.

(4) TiO₂对HCl气体的光学传感效应相对另外两种氧化物有更好. 特别是对于500~700nm的光具有很好的光学气敏传感效应, 可作为一种较为理想的光学气敏传感材料.

致谢 感谢重庆师范大学崔玉亭教授和梁一平教授提出的宝贵建议.

参考文献

- 1 Ashino M, Uchihashi T, Yokoyama K, et al. Atomic-scale structures on a non-stoichiometric TiO₂(110) surface studied by noncontact AFM. Appl Surf Sci, 2000, 157: 212–217
- 2 Hebenstreit E L D, Hebenstreit W, Diebold U. Adsorption of sulfur on TiO₂(110) studied with STM, LEED and XPS: Temperature-dependent change of adsorption site combined with O–S exchange. Surf Sci, 2000, 461: 87–97
- 3 Henrich V E, Cox P A. The Surface Science of Metal Oxide. Cambridge: Cambridge University Press, 1994. 45
- 4 Zhao J, Yang X D. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: A literature review. Build Envir, 2003, 38: 645–654
- 5 Yu X Y, Liang W, Cheng J J. Ways of improving photocatalytic properties. B Chin Ceram Soc, 2000, 19: 53–57
- 6 Chen X B, Liu L, Yu P Y, et al. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. Science, 2011, 331: 746–750
- 7 Zhang Z J, Gao P, Liu Q J. First-principles study on electronic structure and optical properties of anatase TiO₂ codoped with nitrogen and iron. Acta Phys Sin, 2010, 7: 4930–4938
- 8 Asahi R, Morikawa T, Ohwaki Aoki K, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. Science, 2001, 293: 269–271

- 9 Zhao Z Y, Liu Q J, Zhu Z Q. Effects of S doping on electronic structures and photocatalytic properties of anatase TiO₂. *Acta Phys Sin*, 2008, 57: 3760–3768
- 10 Tian Y, Feng Q, Ding S B, et al. Study on nonmetallic impurity C, N, S co-doping rutile TiO₂ causing the effect of spectrum red shift. *Act Opt Sin*, 2014, 33: 174–181
- 11 Zhu H Q, Feng Q, Zhou Q, et al. A study on adsorption law and characteristics of SP3 hybrid gas molecules in the rutile titanium dioxide TiO₂(110) surface. *Sci Sin Phys Mech Astron*, 2015, 7: 077301
- 12 Zeng W, Liu T M, Li T M, et al. First principles study of oxygen adsorption on the anatase TiO₂(101) surface. *Phys E*, 2015, 67: 59–64
- 13 Morgade C I N, Vignatti C I, Avila M S, et al. Theoretical and experimental analysis of the oxidation of CO on Pt catalysts supported on modified TiO₂(101). *J Mole Catal A: Chem*, 2015, 407: 102–112
- 14 Srivastava R K, Dwivedi R, Srivastava S K. Sensing mechanism in tin oxide-based thick film gas sensors. *Sens Actua B*, 1994, 21: 213–218
- 15 Wang P W, Shan X D, Zhang X Z, et al. Synthesis, structure and optical properties of Ag doped SnO₂ nanowires. *J Chin Electr Micros Soc*, 2008, 27: 261–266
- 16 Wang L J, Lin J Y, Su Y J, et al. Effect of substrates on field emission properties of SnO₂ nanomaterials. *J Funct Mat*, 2011, 42: 1380–1382
- 17 Kumar V, Muthe K P, Sen S, et al. Copper doped SnO₂ nanowires as highly sensitive H₂S gas sensor. *Sens Act B: Chem*, 2009, 138: 587–590
- 18 Homola J, Yee S S, Gauglitz G. Surface plasmon resonance sensors: Review. *Sens Act B*, 1991, 54: 3–15
- 19 Abdelgani A, Chovelon J M, Jaffrezic-Renault N, et al. Surface plasmon resonance fibre-optic sensor for gas detection. *Sens Act B*, 1997, 38-39: 407–410
- 20 Podgorsek R P, Sterkenburgh T, Wolters J, et al. Optical gas sensing by evaluating ATR leaky mode Spectra. *Sens Act B*, 1997, 38-39: 349–352
- 21 Galdikas A, Mironas A, Senulienc D, et al. Gas sensitivity studies by optical spectroscopy below the absorption edge in tin oxide thin film sensors. *Thin Solid Films*, 1998, 323: 275–284
- 22 Harris R D, Wilkinson J S. Waveguide surface plasmon resonance sensors. *Sens Act B*, 1995, 29: 261–267
- 23 Wang Y L, Jiang X C, Xia Y N. A solution-phase, precursor route to polycrystalline SnO₂ nanowires that can be used for gas sensing under ambient conditions. *Jam Chem Sor*, 2005, 125: 16176–16177
- 24 Ghobadi E, Capobianco J A. Crystal properties of α -quartz type GeO₂. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, 2: 5761–5763
- 25 Li J S, Jia D G. Novel electro-optical modulator utilizing GeO₂-doped silica waveguide. *Trans Tianjin Univ*, 2009, 15: 222–224
- 26 Xia H P, Zhang J L, Wang J H, et al. Luminescent properties and energy transfer mechanism of Gd³⁺ and Eu²⁺ Co-doped Phosphate Glasses. *Acta Opt Sin*, 2005, 25: 1515–1518
- 27 Yang Y, Zhou G, Hou Z, et al. Study on transmitting character in GeO₂ dielectric hollow waveguides. *Chin J Lasers*, 2004, 31: 301–304
- 28 Ravindra N M, Weeks R A, Kinser D L. Optical properties of GeO₂. *Phys Res B*, 1987, 36: 6132–6134
- 29 Sebastiani S, Nunzi Conti G, Pelli S, et al. Characterization of a highly photorefractive RF-sputtered SiO₂-GeO₂ waveguide. *Optic Expr*, 2005, 13: 1696–1701
- 30 Smith K H, Shero E, Chizmeshya A, et al. The equation of state of polyamorphic germania glass: A two-domain description of the viscoelastic response. *T Jour Chem Phys*, 1995, 102: 6851–6857
- 31 Guido G, Modone E, Parisi G, et al. GeO₂ doped high Na multimode fibre made by pressurized MCVD. *Proc Spie Opt*, 1985, 584: 26–32
- 32 Lòpez-Gejo F, Busso M, Pisani C. Quantum mechanical ab initio study of mixed SiO₂-GeO₂ crystals as reference models for Ge-doped silica glasses. *T J Phys Chem B*, 2003, 107: 2944–2952
- 33 Kojima K, Tsuchiya K, Wada N. Sol-gel synthesis of Nd³⁺-doped GeO₂ glasses and their optical properties. *J Sol Gel Sci Technol*, 2000, 19: 511–514
- 34 Sugai S, Onodera A. Medium-range order in permanently densified SiO₂ and GeO₂ glass. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 4210–4213
- 35 Broqvist P, Binder J F, Pasquarello A. Atomistic model structure of the Ge(100)–GeO₂ interface. *Microel Eng*, 2009, 86: 1589–1591
- 36 Han Y, Liu C J, Ge Q F. Interaction of Pt clusters with the Anatase surface: A First Principles study. *Phys Chem B*, 2006, 110: 7463–7472
- 37 Shen X C. Semiconductor Spectrum and Optical Properties. 2nd ed. Beijing: Science Press, 1992

Summary for “金红石相氧化物 TiO₂, SnO₂ 和 GeO₂ 表面氧化性对 HCl 气体光学气敏传感特性的影响”

Effect of optical gas sensing properties rutile phase oxide TiO₂, SnO₂ and GeO₂ surface oxidation with HCl molecules

TIAN Yun^{1,2}, FENG Qing^{1,2*}, ZHOU Kang^{1,2} & LIU Peng^{1,2}

¹ College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China;

² Chongqing Key Laboratory on Optoelectronic Functional Materials, Chongqing 401331, China

* Corresponding author, E-mail: fengq_126@163.com

Recently, optical gas sensing materials become a research hotspot, which can detect the concentration of environment gas sensitively and quickly. Environment gas molecule adsorbed on gas sensing materials surface will cause changes in the optical properties of materials, so as to achieve the parameters of gas composition and concentration. Rutile phase TiO₂, SnO₂ and GeO₂ are widely used in optical gas sensing semiconductor materials. The three semiconductor have the same structure type, and the (110) surface has the lowest energy. The band gap of the three are 3.0, 3.6, 5.04 eV, and their photo-chemical properties have been used in many fields. Hydrogen chloride is a dangerous gas, which has a very strong odor, colorless, non-flammable, easily soluble in water and strong corrosive. So detection the concentration of HCl gas in environment is very important. In this paper, the microscopic mechanism of HCl gas adsorption on TiO₂, SnO₂ and GeO₂(110) surface is studied, which adopted first-principles plane-wave ultrasoft pseudo-potential method based on density functional theory (DFT-D). The calculation used the castep module in Material Studio software. The DFT-D method deal with electron-related energy of HCl gas, TiO₂, SnO₂ and GeO₂ surface by Perdew-Burke-Ernzerh (PBE) exchange correlation functional under generalized gradient approximation (GGA) respectively. After HCl molecule adsorbed on three kinds oxide surface, micro-change and optical gas sensing properties of the three surface were researched including adsorption energy, adsorption distance, density of states, charge population distribution, differential charge density, dielectric function, absorption coefficient and reflectivity, et al. The results showed that: after HCl gas adsorbed on rutile TiO₂, SnO₂ and GeO₂(110) surface, the distance of molecule and surface is reduced respect to the initial distance, and the order of distance is: $d_{(\text{TiO}_2)} < d_{(\text{SnO}_2)} < d_{(\text{GeO}_2)}$. The corresponding adsorption energy order is: $E_{(\text{TiO}_2)} > E_{(\text{SnO}_2)} > E_{(\text{GeO}_2)}$. This results indicates that HCl gas molecule on oxygen vacancies are easily adsorbed by rutile TiO₂, SnO₂ and GeO₂(110) surface. Adsorption stability is as follows: TiO₂ > SnO₂ > GeO₂. Oxidation-reduction reaction of molecule and surface is an important factor influencing adsorption energy and optical gas sensing properties. By charge population analysis, it found on TiO₂(110) surface, HCl molecules charge number increased, and on SnO₂ and GeO₂ surface, HCl molecules charge number decreased. In addition, the HCl molecule decrease charge on GeO₂ surface was larger than on SnO₂ surface. This conclusion illustrated that the oxidation ability when HCl gas molecules adsorbed on surface are as follows: TiO₂ > SnO₂ > GeO₂. From state density analysis, the 3p electrons peak value of Cl atom near the Fermi level order is: TiO₂(110) surface < SnO₂(110) surface < GeO₂(110) surface, which corresponds to the number of electron transfer charges in the 3p orbital of the Cl atom (0.03, 0.04, 0.06). This result is consistent with the Cl atom charge population distribution. On the analysis of optical properties, it found that HCl molecules when adsorption on TiO₂(110) surface oxygen vacancies, optical properties including dielectric function, absorption coefficient and reflectivity changed the most obvious. Especially for light of 500–700 nm, TiO₂ having excellently optical sensing effect, it can be used as an ideal optical gas sensing material.

rutile phase, HCl, metallic oxide, DFT-D, optical gas sensing material

doi: 10.1360/N972017-00080