

氧化锡表面的原子簇模型计算*

吴 雄 苏克和

(西北工业大学化工系, 西安 710072)

关键词: 氧化锡, 表面结构, EHMO

SnO_2 被广泛用作电极材料、光学玻璃材料、催化剂等, 而最重要的用途是制作气敏材料^[1]. 关于 SnO_2 的气敏性质已做了大量研究, 但关于它的气敏机制仍不太清楚. 目前已提出的几种气敏机制^[2,3] 都和 SnO_2 的表面结构, 以及 O_2 和还原性气体在 SnO_2 表面上的吸附及反应有关. 本文在已有的实验^[4,5] 基础上, 利用半经验的 EHMO 方法计算了 $\text{SnO}_2(110)$ 面的表面电子结构, 并研究了氧在 $\text{SnO}_2(110)$ 面的吸附以及几种氧空位缺陷的情况.

1 模型的计算方法

$\text{SnO}_2(110)$ 清洁表面可以有几种不同结构^[4]: (1×1) 、 $C(2 \times 2)$ 和 (4×1) . 形成 (1×1) 表面结构的方法和条件是: ①用溅射法清理表面; ②较高温度和较高的氧气分压. 考虑到 SnO_2 作为气敏材料都是在空气中使用, 工作温度为 300°C 左右, 所以我们根据 $\text{SnO}_2(110)-(1 \times 1)$ 结构, 设计了分子轨道计算的原子簇模型. 模型的几何数据取自晶体 X 射线衍射结果^[6].

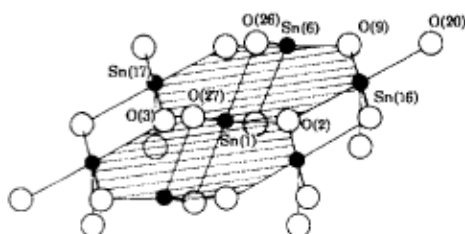


图 1 $\text{Sn}_2(110)$ 面的理想表面模型
Fig.1 Model of ideal surface of $\text{SnO}_2(110)$ face

利用分子轨道方法计算晶体表面及吸附问题, 若用严格的 *ab initio* 方法, 由于计算机内存和计算速度的限制, 对于含有重原子的体系往往难以设计出较合理的模型, 用半经验的 EHMO 法则可设计出较合理的模型. EHMO 法计算所用参数见表 1. 计算中 K 值定为 1.75. 计算工作是在西北工业大学计算中心 IBM-4381 计算机上进行的.

2 结果和讨论

2.1 $\text{SnO}_2(110)$ 表面

我们首先设计了不同大小的原子簇模型: $\text{Sn}_4\text{O}_{11}^{6-}$ 、 $\text{Sn}_7\text{O}_{18}^{8-}$ 、 $\text{Sn}_{10}\text{O}_{25}^{10-}$. 计算结果表明, 原子簇由小变大时, 各个原子的净电荷基本不变. 最低空轨道 (LUMO) 和最高占有轨道

1995-06-29 收到初稿, 1995-09-08 收到修改稿. 联系人: 吴 雄. * 航空科学基金资助项目

(HOMO) 能级之间的差值相当于禁带宽度. $\text{Sn}_4\text{O}_{11}^{6-}$ 、 $\text{Sn}_3\text{O}_{18}^{8-}$ 、 $\text{Sn}_{10}\text{O}_{25}^{10-}$ 三者的禁带宽分别为 3.72eV、3.67eV、3.64eV. 我们选择 $\text{Sn}_7\text{O}_{18}^{8-}$ 作 $\text{SnO}_2(110)$ 面的原子簇模型. $\text{Sn}_7\text{O}_{18}^{8-}$ 的禁带宽为 3.67eV, 和实验测得的 SnO_2 单晶禁带宽 3.60eV 基本吻合.

表 1 EHMO 计算参数

Table 1 The calculating parameters of EHMO

Atom	Sn		O	
Orbital	5s	5p	2s	2p
Ionization energy of orbital (eV)	15.76	17.92	28.48	13.67
Exponent of orbital	2.32	1.94	2.246	2.227

为了比较表面结构和本体结构的差别, 还计算了本体结构模型 $\text{Sn}_7\text{O}_{28}^{28-}$. 模型中 Sn 的所有空间都被 O^{2-} 结合. $\text{Sn}_7\text{O}_{18}^{8-}$ 和 $\text{Sn}_7\text{O}_{28}^{28-}$ 的能级分布见图 2. 本体模型的禁带宽 11.47eV, 远远大于表面模型的 3.67eV, 这主要是因为所有锡原子被氧原子所饱和.

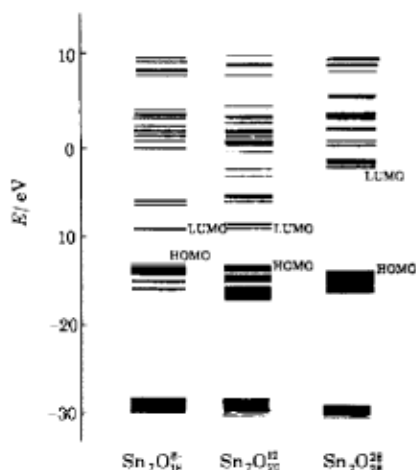


图 2 不同 SnO_2 模型的能级分布图

Fig.2 Energy levels of different models of SnO_2

由于 $\text{SnO}_2(110)-(1 \times 1)$ 面单胞不是电中性的^[8], 若在 $\text{Sn}_7\text{O}_{18}^{8-}$ 中再加上两个 O^{2-} ($\text{O}_{(26)}$ 、 $\text{O}_{(27)}$), 形成所谓理想表面结构, 从而变为电中性, 结构趋于合理. Cox^[7] 等人据此判断, $\text{SnO}_2(110)-(1 \times 1)$ 中的四配位 Sn 原子 ($\text{Sn}_7\text{O}_{18}^{8-}$ 模型中的 $\text{Sn}_{(1)}$) 的表观氧化态不应是 Sn^{4+} 而是 Sn^{2+} . 但我们的计算结果表明, 不论在表面结构中还是在理想表面结构中, 四配位的 $\text{Sn}_{(1)}$ 的净电荷基本上都是一样的 (表 2). 最近的实验结果也证明了这一点^[8].

2.2 $\text{SnO}_2(110)$ 面存在氧空位时的电子结构

SnO_2 的表面和晶体内部都存在氧空位, 从而形成 n 型半导体. 氧空位和 SnO_2 的半导体性质和气敏性有很大关系. 我们具体计算了 $\text{SnO}_2(110)$ 面上存在一个氧空位和两个氧空位的情况, 失去的氧原子 (离子) 是 $\text{O}_{(2)}$ 和 $\text{O}_{(3)}$. SnO_2 中的氧空位可能是失去了 O^{2-} 、 O^- 或 O , 所以我们计算了 $\text{Sn}_7\text{O}_{17}^{m-}$ ($m=6, 7, 8$) 和 $\text{Sn}_7\text{O}_{16}^{n-}$ ($n=4, 5, 6, 7, 8$). 当存在氧空位时, 在禁带就会出现相应的缺陷能级 (图 3). $\text{Sn}_7\text{O}_{17}^{m-}$ 的缺陷能级是 -11.32eV, $\text{Sn}_7\text{O}_{16}^{n-}$ 的缺陷能级是 -11.86eV 和 -10.26eV. 由此可知, 氧空位的多少不但决定了本征载流子的数目, 而且对缺陷能级的高低有影响. 原子簇中各原子的净电荷变化是值得注意的. 对于失去 $\text{O}_{(3)}$ 的

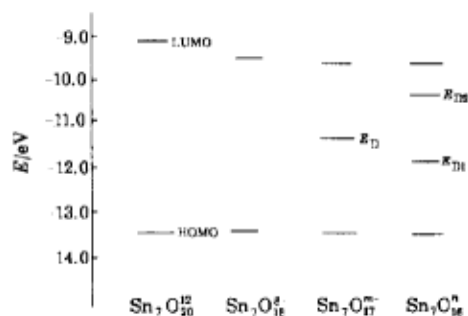


图 3 具有氧空位的 SnO_2 表面能级图

Fig.3 Energy levels of SnO_2 surface with oxygen vacancies

$\text{Sn}_7\text{O}_{17}^{m-}$, 当 $m=6、7、8$ 时, $\text{Sn}_{(1)}$ 的净电荷从 2.58 下降到 1.70, 而和氧空位近邻的 $\text{Sn}_{(17)}$ 的净电荷只从 2.62 下降到 2.53. 对于失去 $\text{O}_{(2)}$ 和 $\text{O}_{(3)}$ 的 $\text{Sn}_7\text{O}_{16}^{n-}$, 当 $n=4、5、6、7、8$ 时, 净电荷的变化见表 2. 从以上结果可以看出, 由于电子得失而引起的净电荷变化是十分定域的, 四配位锡原子的净电荷变化比其它原子大得多.

表 2 $\text{SnO}_2(110)$ 面原子的净电荷
Table 2 Net charge of atoms on $\text{SnO}_2(110)$ surface

Model		Atom							
		$\text{Sn}_{(1)}$	$\text{Sn}_{(6)}$	$\text{Sn}_{(16)}$	$\text{O}_{(2)}$	$\text{O}_{(4)}$	$\text{O}_{(7)}$	$\text{O}_{(9)}$	$\text{O}_{(24)}$
Ideal SnO_2 surface	$\text{Sn}_7\text{O}_{20}^{12-}$	2.59	2.62	2.62	-1.18	-1.43	-1.30	-1.72	-1.51
SnO_2 surface	$\text{Sn}_7\text{O}_{18}^{8-}$	2.59	2.64	2.62	-1.03	-1.43	-1.26	-1.72	-1.34
SnO_2 surface with oxygen vacants	$\text{Sn}_7\text{O}_{16}^{4-}$	2.58	2.64	2.62		-1.16	-1.11	-1.71	-0.94
	$\text{Sn}_7\text{O}_{16}^{5-}$	2.18	2.63	2.60		-1.18	-1.12	-1.71	-1.17
	$\text{Sn}_7\text{O}_{16}^{6-}$	1.77	2.62	2.59		-1.19	-1.13	-1.71	-1.40
	$\text{Sn}_7\text{O}_{16}^{7-}$	1.57	2.63	2.48		-1.26	-1.16	-1.71	-1.41
	$\text{Sn}_7\text{O}_{16}^{8-}$	1.37	2.63	2.36		-1.32	-1.19	-1.72	-1.42

2.3 氧在 $\text{SnO}_2(110)$ 面上的吸附

氧在 SnO_2 上的吸附和 SnO_2 的气敏特性及催化活性有很大关系. 氧分子在 SnO_2 表面吸附并解离为氧原子, 所以氧吸附模型是 $\text{Sn}_7\text{O}_{18}^{8-}\cdot\text{O}$. 氧的吸附位置有两种, 一种是在四配位的 $\text{Sn}_{(1)}$ 的斜上方 $\text{O}_{(26)}$ 附近 (A 位). 一种是在五配位的 $\text{Sn}_{(17)}$ 上方 (B 位). 氧原子和锡原子的距离根据总能量最低原则确定. A 位吸附, 氧和 $\text{SnO}_2(110)$ 面的距离是 139pm. B 位吸附, 氧和 $\text{Sn}_{(16)}$ 的距离是 235pm. A 位吸附的总能量比 B 位吸附的总能量要低 15.2J, 所以 A 位吸附在能量上更有利. n 型半导体表面存在空间电荷层, 表面吸附为耗竭吸附, 只能提供较小的覆盖度, 所以在 SnO_2 表面主要的吸附形式是氧在四配位锡上的吸附.

3 结论

$\text{SnO}_2(110)$ 面的吸附中心是四配位的锡原子. 这一方面是因为氧原子在此位置吸附时能量更低, 另一方面也表现在四配位锡原子比五配位锡原子更易得失电子.

SnO_2 存在氧空位时, 产生相应的缺陷能级. 这时由电子得失而引起的净电荷变化是十分定域的, 特别是四配位锡原子的净电荷变化要比其它原子大得多.

$\text{SnO}_2(110)$ 面并不是电中性的, 因此可形成理想表面. 但是在这两种表面情况下, 锡原子都是 Sn^{4+} , 净电荷基本相同.

参 考 文 献

- 1 Chang S, Hicks D S. *Fundamentals and Applications of Chemical Sensors*. Amer. Chem.Soc., 1986. 58-71
- 2 Göpel D W. *Sensors and Actuators*. 1989, 16:167
- 3 Kohl D. *Sensors and Actuators*. 1989, 17:309
- 4 Cox D F, Fryberger T B, Semancick S. *Surf. Sci.*, 1989, 224:121
- 5 刘洪霖, 陈念贻. 大自然探索, 1989, 6:51
- 6 Wyckoff W G Ralph. *Crystal Structures*. John Wiley and Sons, 1963. V1.253

7 Cox P A, *et al. Surf. Sci.*, **1982**, **123**:179

8 王大志, 温树林等. *自然科学进展*, **1994**, **4**(1):41

Calculation on Cluster Models of SnO₂(110) Surface

Wu Xiong Su Kehe

(Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract Cluster models of SnO₂(110) face and oxygen vacancies and oxygen adsorption on its surface have been calculated by EHMO method. The results show that a tin atom with a coordination number of four is the adsorption center, because the total energy of cluster model becomes lower when an oxygen atom adsorpts on the tin atom with a coordination number of four. The tin atom with this coordination number gains and loses electrons more easily than tin atoms with a coordination number of five. All tin atoms in the cluster of SnO₂(110) face are Sn⁴⁺.

Keywords: Tin oxide, Surface structure, EHMO