

03

Исследование влияния нестехиометрии и легирования углеродом и азотом на электронный спектр рутила методом когерентного потенциала

© М.А. Коротин¹, В.М. Зайнуллина^{1,2}

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: michael.korotin@imp.uran.ru, veronika@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 10 июля 2012 г.

В окончательной редакции 12 ноября 2012 г.)

Методом когерентного потенциала проведены расчеты электронных спектров и магнитных свойств рутила (TiO_2), нестехиометрического рутила ($\text{TiO}_{2-\delta}$), стехиометрического и нестехиометрического рутила, легированных углеродом или азотом ($\text{TiO}_{2-y-\delta}\text{C}_y$, $\text{TiO}_{2-y-\delta}\text{N}_y$, $y(\delta)=0, 0.03, 0.06$). Использованный метод исследования впервые позволил рассчитать неупорядоченное расположение атомов примесей и вакансий по кислородной подрешетке с их произвольной концентрацией. Прослежены изменения электронного спектра и магнитных свойств в зависимости от концентрации допантов. Анализируется возможная фотокаталитическая активность рассматриваемых составов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 гг.“ (ГК 16.513.11.3007) и проектов фундаментальных исследований УрО РАН 12-М-23-2001, 12-П-2-1021, 12-И-2-2040.

1. Введение

Нестехиометрические оксиды, нитриды, карбиды, сульфиды и другие твердофазные соединения образуют большой класс неупорядоченных твердофазных систем, которые являются объектами интенсивных экспериментальных и теоретических исследований в связи с их уникальными физико-химическими свойствами. Распределение атомных дефектов (кислородных вакансий, дефектов замещения и внедрения) в решетке твердофазных систем является произвольным. Точная микроскопическая конфигурация атомных дефектов в образце, как правило, неизвестна. В физике твердого тела неупорядоченные твердофазные системы описывают с помощью модели эффективной периодической среды, обладающей трансляционной симметрией. Решение подобных моделей возможно в одноузельном приближении когерентного потенциала (Coherent Potential Approximation, CPA) [1]. Метод CPA основан на самосогласованном нахождении когерентного потенциала, описывающего эффективную среду, содержащую равномерно распределенную примесь.

Ранее нами был предложен и реализован метод расчета электронной структуры CPA, который впервые позволил описать нестехиометрические соединения с неупорядоченным расположением вакансий [2]. В настоящей работе этот метод использован для дальнейших расчетов электронной структуры и магнитных свойств нестехиометрического и легированного атомами углерода и азота диоксида титана со структурой рутила.

Известно, что нестехиометрия и легирование углеродом и азотом широкощелевых полупроводников, таких как диоксид титана и оксид цинка, существенно повышают их фотокаталитическую активность [3–9] и являются причиной возникновения ферромагнитных взаимодействий при комнатных температурах [10–13]. Это позволяет рассматривать такие полупроводники в качестве перспективных материалов для получения фотокатализаторов (ФК), активных в видимой области солнечного спектра, и разбавленных магнитных полупроводников. Стехиометрический диоксид титана со структурой рутила является полупроводником со значением запрещенной щели (ЗЩ) 3.06 eV [14] и обладает фотокаталитической активностью в ультрафиолетовой части солнечного спектра. Установлено, что интенсивность поглощения фотонов (эффективность ФК) определяется видом его электронного спектра в области ЗЩ. Для получения ФК, активного в видимой области спектра, используют его легирование углеродом и азотом.

Введение углерода и азота, изменение условий синтеза (парциальных давлений кислорода, температуры и др.) приводит к формированию магнитных взаимодействий в немагнитных полупроводниках [10–12]. В связи с этим расчеты электронных спектров нестехиометрического и легированного диоксида титана являются основой для направленного модифицирования его оптических и магнитных свойств.

Имеется большое количество теоретических работ, посвященных изучению электронной структуры и физико-химических свойств нестехиометрических рути-

ла [15–19] и анатаза [20,21], а также рутила и анатаза, легированных азотом [3,22–29] и углеродом [30–36]. Этот список далеко не полный. В упомянутых исследованиях использовались различные расчетные методики, такие как полнопотенциальный метод присоединенных плоских волн (ПП-ППВ) [3,15], псевдопотенциальный метод плоских волн (ПППВ) [16,19,21–32,36], метод линеаризованных маффин-тин орбиталей в приближении $LDA + U$ [17,20,33–35], гибридный метод Хартри–Фока [18]. Принципиальной отличительной особенностью этих исследований является метод сверхъячейки, в котором элементарная ячейка рутила или анатаза увеличивается в несколько раз и один из атомов кислорода заменяется атомом примеси или вакансией.

Результаты расчетов характеристик электронной структуры, выполненных с использованием ПП-ППВ и ПППВ, позволили установить особенности дефектообразования, структурных изменений в С-, N-легированных и нестехиометрических образцах диоксида титана. Однако расчеты прифермиевской области электронного спектра фаз на основе диоксида титана, выполненные в этих работах, плохо согласуются с результатами эксперимента. Так, результаты расчетов электронной структуры широкозонных полупроводников методами теории функционала электронной плотности (ПП-ППВ, ПППВ и др.) приводят к недооценке ЗЩ, а применение приближения метода Хартри–Фока — к существенному ее завышению по сравнению с экспериментальным значением.

Для более точного описания электронного спектра и оптических свойств широкозонных полупроводников необходимо учитывать обменно-корреляционные $d-d$ взаимодействия в атомах титана. Это может быть достигнуто в методах, основанных на теории функционала электронной плотности, дополнительно учитывающих внутриатомные кулоновские и обменные взаимодействия в рамках так называемого $LDA + U$ -подхода [37]. Подобные расчеты для диоксида титана были впервые выполнены в работах [17,38]. Были получены значения ЗЩ 3.3 eV для рутила [17] и 3.18 eV для анатаза [38], близкие к экспериментальным значениям: 3.1 [14] и 3.2 eV [39] соответственно.

В рамках $LDA + U$ -приближения в работах [20,33–35] рассчитана электронная структура нестехиометрического и С-легированного анатаза и рутила. В работах [20,21] электронные спектры нестехиометрического анатаза с наличием вакансионных зон с энергией -0.5 и -0.8 eV относительно дна зоны проводимости хорошо согласуются с экспериментальными спектрами поглощения нестехиометрического рутила, имеющего аналогичную полосу с максимумом около -1.0 eV [40]. Для расчета электронного спектра нестехиометрического рутила в работах [18,19] использовались методы гибридного функционала, в которых получено значение ЗЩ, равное 3.54 [18] и 3.05 eV [19], а также показано наличие зоны состояний дефекта при энергии примерно -1.1 и -0.7 eV относительно дна зоны проводимости. В работе [30] был использован метод $GGA + U$, в котором

обменно-корреляционный потенциал вычислялся в обобщенном градиентном приближении (GGA) и корректировался введением кулоновских и обменных поправок. Это позволило рассчитать электронные спектры для С-легированных анатаза и рутила, достаточно хорошо совпадающие с экспериментальными.

Магнитные свойства С- и N-легированного и нестехиометрического анатаза и рутила изучены в работах [15,17,27–29,34–36]. Здесь выполнены расчеты магнитных моментов, электронной и спиновой плотности вблизи атомов примеси и кислородной вакансии. Показано, что присутствие кислородных вакансий вблизи атомов примеси $3d$ -переходных металлов приводит к повышению их локальных магнитных моментов [15], а единичной однократно ионизированной кислородной вакансии в отсутствие легирующих добавок соответствует магнитный момент $1\mu_B$ [17]. В работах [27–29] для $TiO_{2-x}N_x$ со структурой рутила и анатаза был предсказан антиферромагнитный тип упорядочения с магнитным моментом около $1\mu_B$ в расчете на один атом азота. Из результатов расчетов для $TiO_{2-x}C_x$ со структурой рутила и анатаза [34–36] следует энергетическая предпочтительность ферромагнитного упорядочения примесных атомов с магнитным моментом $2\mu_B$ [36] и $\mu_B = 0$ [34,35] в расчете на атом углерода.

Цель настоящей работы — изучить влияние легирования атомами С, N на электронный спектр и магнитные свойства диоксида титана со структурой рутила. Для соединений $TiO_{2-y-\delta}C_y$, $TiO_{2-y-\delta}N_y$, где $y(\delta) = 0, 0.03, 0.06$, впервые выполнены *ab initio* расчеты электронной структуры и магнитных свойств с использованием метода когерентного потенциала, т.е. с неупорядоченным (равновероятным) расположением допантов в кислородной подрешетке.

2. Методика и детали расчета

В настоящей работе используется метод расчета электронной структуры концентрированных твердых растворов, предложенный нами ранее [2], основанный на CPA и по своей идеологии близкий к теории динамического среднего поля (DMFT) [41].

Цикл нахождения самосогласованного когерентного потенциала $\hat{\Sigma}$ начинается с вычисления одноузельной электронной функции Грина $\hat{G}(\epsilon)$ (ФГ), определяемой как

$$\hat{G}(i\omega_n) = \sum_k (\mu + i\omega_n - \hat{H}_0(k) - \hat{\Sigma}(i\omega_n))^{-1}, \quad (1)$$

где $\hat{H}_0(k)$ — гамильтониан системы без примеси, суммирование ведется по векторам \mathbf{k} обратной решетки неприводимой части зоны Бриллюэна, $\hat{\Sigma}$ — „затравочный“ когерентный потенциал, $\omega_n = (2n + 1)\pi T$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ — нечетные матцубаровские частоты, μ — химический потенциал, T — температура. Так же как в теории DMFT, полагается, что $\hat{\Sigma}$ не зависит от \mathbf{k} ,

что справедливо в пределе $d \rightarrow \infty$ [41]; таким образом, все вычисляемые ФГ не зависят от волнового вектора. Условием нахождения этой одноузельной ФГ является ее совпадение с ФГ однопримесной модели: $\hat{G} = \hat{G}_{\text{imp}}$. Обозначим подблок ФГ, соответствующий эффективной среде (узлам, по которым равномерно распределена примесь), как \hat{G}_{eff} . Запишем уравнение Дайсона для ФГ „резервуара“

$$\hat{G}_0 = (\hat{G}_{\text{eff}}^{-1} + \hat{\Sigma})^{-1}. \quad (2)$$

Назовем составляющие ФГ в узлах, содержащих примесь, „собственной“ (host) и „примесной“ (imp) ФГ. Они имеют следующий вид:

$$\hat{G}_{\text{host}} = \hat{G}_0, \quad (3)$$

$$\hat{G}_{\text{imp}} = \hat{G}_0(1 - \Delta V \hat{G}_0)^{-1}, \quad (4)$$

где ΔV — разность потенциалов между „примесными“ и „собственными“ атомами. Уравнение (4) предполагает диагональную форму ΔV . В спин-поляризованном случае ΔV включает в себя и разность энергий магнитного расщепления (Хунда) $\pm \frac{1}{2} \Delta E^H$ в „примесных“ и „собственных“ узлах. Новая ФГ эффективной среды конструируется следующим образом:

$$\hat{G}_{\text{eff}}^{\text{new}} = (1 - x) \hat{G}_{\text{host}} + x \hat{G}_{\text{imp}}, \quad (5)$$

где x — концентрация примеси. Новый когерентный потенциал находится из уравнения (2)

$$\hat{\Sigma}^{\text{new}} = -(\hat{G}_{\text{eff}}^{\text{new}})^{-1} + (\hat{G}_0)^{-1}. \quad (6)$$

Далее новый когерентный потенциал подставляется в уравнение (1), и процедура нахождения $\hat{\Sigma}$ проводится до самосогласования.

Для расчетов методом CPA необходимо иметь гамильтониан $\hat{H}_0(k)$ для исследуемой стехиометрической беспримесной системы (см. (1)). Расчет зонной структуры рутила выполнен линеаризованным методом маффинтин (MT) орбиталей в приближениях сильной связи и атомных сфер (ТВ-LMTO-ASA) [42] с параметрами тетрагональной ячейки TiO_2 , взятыми из работы [43]. Были использованы определенные по умолчанию значения радиусов MT-сфер: $R_{\text{Ti}} = 2.42$ а.у., $R_{\text{O}} = 1.85$ а.у. — и двух типов пустых сфер (ES) $R_{\text{ES}} = 1.89, 1.71$ а.у. Тип обменно-корреляционного потенциала — LDA (приближение локальной плотности). В качестве базисных функций в расчет были включены Ti ($4s, 4p, 3d$)-состояния, O ($2s, 2p, 3d$)-состояния, ES ($1s, 2p, 3d$)-состояния. Полученный электронный спектр полупроводника TiO_2 имеет трехзонную структуру: глубоколежащие $2s$ -состояния кислорода, валентная полоса гибридных $O2p$ - $\text{Ti}3d$ -состояний шириной 5.5 eV и полоса проводимости, дно которой имеет $\text{Ti}3d$ -характер. Для увеличения расчетного значения ЗЩ 2.28 eV до ее экспериментального значения 3.06 eV [14] был использован метод ножничного оператора (scissor operator) [44], приводящий к сдвигу вверх всех состояний зоны проводимости без изменения их степени гибридизации. Собственные значения и

Вычисленные параметры ΔV и E^H (в eV).

Примесь	LDA-расчет		LSDA-расчет			
	$\Delta V(s)$	$\Delta V(p)$	$\Delta V(s)$	$\Delta V(p)$	$E^H(s)$	$E^H(p)$
E	19.54	38.78	19.54	38.78	0	0
C	9.06	3.44	9.10	3.47	1.26	1.24
N	5.17	2.10	5.09	2.02	0.59	0.58

собственные векторы для 26 зон (десяти $3d$ -орбиталей титана и шестнадцати $2s$ -, $2p$ -орбиталей кислорода на две формульные единицы TiO_2) использовались для вычисления функций Ванье посредством процедуры проектирования [45]. В базисе функций Ванье был построен гамильтониан размерностью 26×26 .

Использование для построения гамильтониана базиса функций Ванье вместо базиса MT-орбиталей преследует две цели. Во-первых, процедура проектирования позволяет не рассматривать высоколежащие по энергии состояния, такие как $3d$ -состояния кислорода и $4s$ -, $4p$ -состояния титана, что существенно сокращает размерность гамильтониана и соответственно время расчета. Во-вторых, базис функций Ванье ортогонален по построению, что значительно упрощает расчетную схему.

Параметр расчета ΔV (4), учитывающий влияние кислородных вакансий (углерода или азота) на кислородные состояния, определялся как энергетическая разность центров зон вакансии E (C или N) и кислорода, наиболее удаленного от дефекта, вычисленная с помощью гамильтониана сверхъячеек $\text{Ti}_8\text{O}_{15}\text{E}(\text{C}, \text{N})$ в базисе функций Ванье. Поскольку концентрация дефектов в изучаемых составах $\text{TiO}_{2-y-\delta}\text{C}_y(\text{N}_y)$ мала, релаксация ячейки не учитывалась. Спин-поляризованные ТВ-LMTO-ASA-расчеты электронной структуры сверхъячеек проводились для ферромагнитного упорядочения спинов электронов атомов C, N. Вычисленные значения параметров ΔV и E^H приведены в таблице.

Целью настоящей работы является описание электронной структуры и магнитных свойств рутила (TiO_2), нестехиометрического рутила ($\text{TiO}_{2-\delta}$), стехиометрического и нестехиометрического рутила, легированных углеродом или азотом ($\text{TiO}_{2-y-\delta}\text{C}_y$, $\text{TiO}_{2-y-\delta}\text{N}_y$, $y(\delta) = 0, 0.03, 0.06$), с неупорядоченным расположением дефектов (вакансий, углерода, азота) по кислородной подрешетке. Неупорядоченное расположение дефектов означает, что в элементарной ячейке вместо узлов кислорода имеются эффективные узлы $\text{O}_{1-\frac{\delta}{2}-\frac{y}{2}}\text{E}_{\frac{\delta}{2}}\text{C}_{\frac{y}{2}}(\text{N}_{\frac{y}{2}})$. Гамильтониан задачи содержит информацию о кислороде в этих эффективных узлах (а также о других состояниях, включенных в базис), а функция $\hat{\Sigma}$ (когерентный потенциал) — о дефектах. Принципиально важным моментом CPA-расчетов является рассмотрение экспериментальной элементарной ячейки, в нашем случае содержащей две формульные единицы. Расчеты проводились при параметре $\beta = 40$ eV, что соответствует комнатной

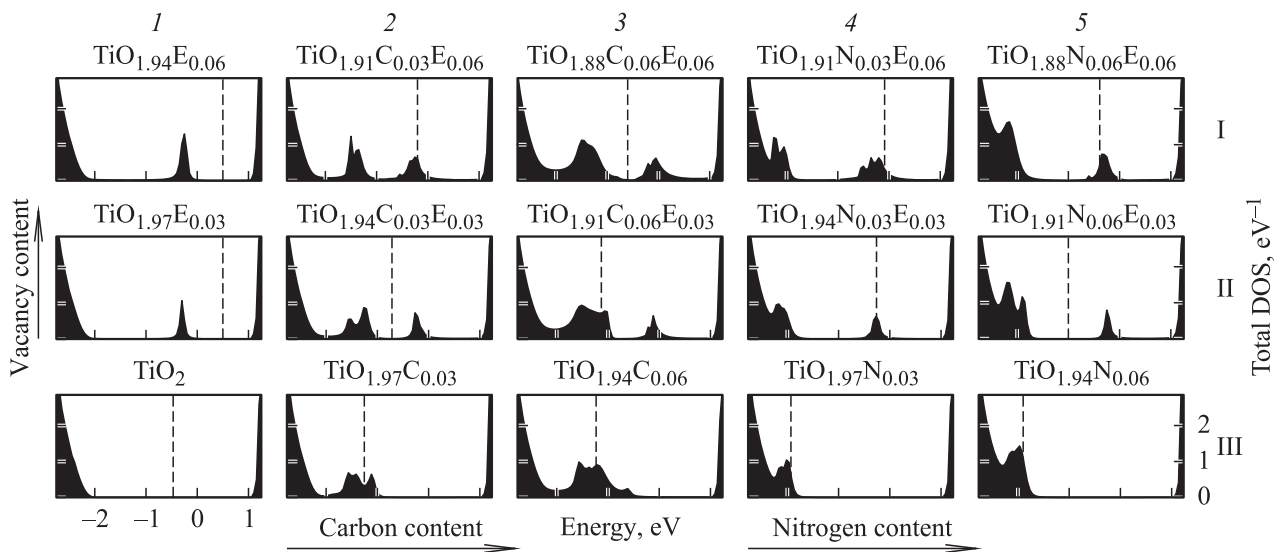


Рис. 1. Полные плотности состояний немагнитных $\text{TiO}_{2-y-\delta}\text{C}_y$, $\text{TiO}_{2-y-\delta}\text{N}_y$, ($y(\delta) = 0, 0.03, 0.06$) в окрестности запрещенной щели стехиометрического TiO_2 . В химических формулах вакансии по кислородной подрешетке обозначена буквой E . Уровень Ферми показан вертикальными штриховыми линиями.

температуре. Обрезание матцубаровских частот проводилось при 500 eV. Для построения плотности состояний когерентный потенциал Σ , самосогласованный на мнимой энергетической оси, аналитически продолжался на действительную энергетическую ось аппроксимантом Паде [46].

3. Результаты расчетов

3.1. Электронная структура в немагнитном случае. Полные плотности состояний для немагнитных $\text{TiO}_{2-y-\delta}\text{C}_y$, $\text{TiO}_{2-y-\delta}\text{N}_y$ ($y(\delta) = 0, 0.03, 0.06$) в окрестности ЗЩ стехиометрического TiO_2 , вычисленные в рамках СРА-подхода, приведены на рис. 1.

Для стехиометрического TiO_2 и нестехиометрического $\text{TiO}_{2-\delta}$ наблюдается полупроводниковый характер электронного спектра (рис. 1, столбец 1). Потолок валентной полосы TiO_2 , образованный в основном $2p$ -состояниями кислорода, и дно зоны проводимости $3d$ -характера разделены ЗЩ величиной 3.06 eV. При появлении кислородных вакансий и увеличении их концентрации в области ЗЩ стехиометрического TiO_2 появляется, растет и уширяется пик „вакансионных“ состояний. Данный пик характеризуется s -симметрией с вкладами $2p$ -состояний кислорода и $3d$ -состояний титана. Каждая кислородная вакансия высвобождает два электрона, поскольку ион кислорода в состоянии O^{2-} заменяется незаряженной вакансией. Соответственно нестехиометрия по кислородной подрешетке δ приводит к электронному легированию с концентрацией 2δ на формульную единицу $\text{TiO}_{2-\delta}$. Эти избыточные электроны полностью заполняют вакансионный пик, появляющийся в области ЗЩ безвакансионного TiO_2 . Таким образом, уровень

Ферми находится между потолком вакансионного пика и дном зоны проводимости. Величина ЗЩ составляет ~ 0.95 eV.

Расчетные электронные спектры стехиометрического TiO_2 и нестехиометрического $\text{TiO}_{2-\delta}$ хорошо согласуются с данными оптической спектроскопии [14]. Эксперименты по инфракрасному поглощению [46] свидетельствуют о том, что в $\text{TiO}_{2-\delta}$ заполненные вакансионные состояния формируют пик на 1.18 eV ниже дна зоны проводимости безвакансионного TiO_2 . Разнообразные эксперименты, выполненные в работе [47], позволяют идентифицировать соответствующий пик при 1.17 eV. Ультрафиолетовые эмиссионные спектры [48] поверхностей $\text{TiO}_{2-\delta}$ дают положение этого пика при 1.2 eV. Согласно нашим расчетам, расстояние от максимума примесного пика до первого ненулевого значения плотности состояний зоны проводимости в $\text{TiO}_{1.94}$ составляет 1.15 eV.

Как уже отмечалось выше, вакансионный пик плотности состояний в ЗЩ стехиометрического TiO_2 имеет s -симметрию. Состояния p -симметрии расположены значительно выше обсуждаемого энергетического интервала, что следует из величины параметра $\Delta V(p)$ вакансии (см. таблицу).

При легировании TiO_2 по кислородной подрешетке атомами углерода и азота в области ЗЩ электронного спектра рутила появляются широкие полосы примесных состояний (рис. 1, строка III). Примесные полосы формируются $2p$ -состояниями атомов углерода или азота с гибридными вкладами от $3d$ -состояний титана и $2p$ -состояний кислорода. Состояния s -симметрии лежат ниже обсуждаемого энергетического интервала, что следует из величины параметра $\Delta V(s)$ углерода и азота (см. таблицу), и попадают в энергетический

интервал между $2s$ -состояниями кислорода и дном валентной зоны (на рисунке не показаны). При малых концентрациях примесей ширина и форма $O2p$ -валентной полосы и $Ti3d$ -полосы проводимости меняются мало. Основные различия между электронными спектрами C -, N -легированных составов заключаются в положении примесных зон относительно потолка валентной зоны стехиометрического TiO_2 . Так, для $TiO_{1.97}C_{0.03}$ примесная зона отщеплена от потолка валентной зоны, а для $TiO_{1.97}N_{0.03}$ нет. С увеличением концентрации атомов углерода (состав $TiO_{1.94}C_{0.06}$) наблюдается перекрывание плотностей состояний валентной и примесной зон. Легированные составы $TiO_{2-y}C_y$, $TiO_{2-y}N_y$ ($y=0.03, 0.06$) имеют металлический характер электронного спектра, поскольку уровень Ферми попадает в примесные зоны. С увеличением концентрации допанта растут интенсивность и ширина примесных полос. Следствием повышения концентрации примеси углерода является плавное уменьшение энергетической щели между частично занятыми состояниями примеси и зоной проводимости. Для примеси азота этот эффект мал.

Подтверждением правильности вычисленной электронной структуры для $TiO_{2-y}C_y$ является ее соответствие оптическим спектрам поглощения тонких пленок C -легированного TiO_2 . Экспериментальным пикам поглощения с энергией максимума около 2 и 3 eV [4,49] соответствуют переходы электронов из валентной зоны в свободные примесные состояния и возбуждения из занятых примесных состояний в зону проводимости. Полные плотности состояний для $TiO_{2-y}N_y$ хорошо согласуются с экспериментальными данными. Согласно экспериментальным спектрам рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии [3,7,50] и фотоэлектрохимическим измерениям для тонких пленок рутила, легированного азотом [51], локализованные $N2p$ -состояния располагаются у потолка валентной зоны и заметных изменений значения $Z\Phi$ между валентной зоной и зоной проводимости при N -допировании не наблюдается.

Из рис. 1 (строка III) видно, что энергия переходов электронов для C -легированных составов существенно меньше, чем для N -легированного и чистого рутила. Таким образом, возможная величина фотокаталитической активности (ФКА) будет повышаться в ряду $TiO_2 \rightarrow TiO_{2-y}N_y \rightarrow TiO_{2-y}C_y$, что подтверждается экспериментальными данными (в видимой области ФКА C -легированного состава выше, чем ФКА N -легированного состава [4]) и хорошо согласуется с результатами наших более ранних расчетов мнимой части диэлектрической функции для C -, N -легированного анатаза [34,35].

Электронные спектры нестехиометрических $TiO_{2-y-\delta}C_y$, $TiO_{2-y-\delta}N_y$, $y(\delta) = 0.03, 0.06$ (пересечение строк I, II и столбцов 2–5 на рис. 1), могут рассматриваться в первом приближении как суперпозиция электронных спектров нестехиометрического $TiO_{2-\delta}$ и легированного рутила $TiO_{2-y}C_y$, $TiO_{2-y}N_y$.

Обратим внимание на энергетическую разность положений примесных зон вакансии и углерода (например, в составах $TiO_{1.97}E_{0.03}$ и $TiO_{1.97}C_{0.03}$) и вакансии и азота ($TiO_{1.97}E_{0.03}$ и $TiO_{1.97}N_{0.03}$). Поскольку в первом случае эта разность меньше, а следовательно взаимодействие между вакансией и углеродом больше, для $TiO_{2-y-\delta}C_y$ наблюдаются большие изменения в ширинах примесных зон с изменением концентрации примесей, чем для $TiO_{2-y-\delta}N_y$.

Каждая кислородная вакансия является донором двух электронов, а атом углерода (азота) — акцептором двух дырок (одной дырки), в связи с чем в присутствии кислородных вакансий уровень Ферми смещается в высокоэнергетическую часть электронного спектра. Это прослеживается в каждом из столбцов 2–5 на рис. 1. Вместе с тем при фиксированной концентрации вакансий с увеличением концентрации C (N) происходит уменьшение числа валентных электронов, поэтому уровень Ферми смещается в низкоэнергетическую часть электронного спектра. Это прослеживается в каждой паре составов, например $TiO_{1.94}C_{0.03}E_{0.03}-TiO_{1.91}C_{0.06}E_{0.03}$, $TiO_{1.94}N_{0.03}E_{0.03}-TiO_{1.91}N_{0.06}E_{0.03}$ и др.

Для C -легированных составов (пересечение строк I, II и столбцов 2, 3 на рис. 1) с одинаковой концентрацией кислородных вакансий и углерода ($TiO_{1.94}C_{0.03}E_{0.03}$ и $TiO_{1.88}C_{0.06}E_{0.06}$) наблюдается полупроводниковый характер электронного спектра с энергетической щелью между заполненными примесными состояниями углерода и пустыми вакансионными состояниями. Остальные C -легированные составы характеризуются металлическим типом проводимости с частично заселенной примесной полосой углерода ($TiO_{1.91}C_{0.06}E_{0.03}$) или s -состояний кислородных вакансий ($TiO_{1.91}C_{0.03}E_{0.06}$).

В случае $TiO_{2-y-\delta}N_y$, $y(\delta) = 0.03, 0.06$ (пересечение строк I, II и столбцов 4, 5 на рис. 1), металлический тип проводимости сохраняется для трех из четырех составов. В сравнении с их стехиометрическими аналогами (пересечение строки III и столбцов 4, 5 на рис. 1) в этих случаях уровень Ферми пересекает не только примесные азотные состояния у потолка валентной полосы, но и пик вакансионных состояний.

Таким образом, как кислородная нестехиометрия, так и C -, N -легирование приводят к уменьшению энергии электронных переходов в рутиле. Одновременно увеличивается число примесных полос, принимающих участие в электронных переходах, что способствует повышению ФКА нестехиометрических составов $TiO_{2-y-\delta}N_y$, $TiO_{2-y-\delta}C_y$ (по сравнению с их стехиометрическими аналогами $TiO_{2-y}N_y$, $TiO_{2-y}C_y$).

3.2. Спин-поляризованная электронная структура и магнитные свойства. Полные плотности состояний и значения магнитных моментов для $TiO_{2-y-\delta}C_y$, $TiO_{2-y-\delta}N_y$, $y(\delta) = 0, 0.03, 0.06$, вычисленные в подходе СРА в спин-поляризованном приближении, приведены на рис. 2.

Нестехиометрический нелегированный $TiO_{2-\delta}$ (рис. 2, столбец 1) является немагнитным, поскольку для него

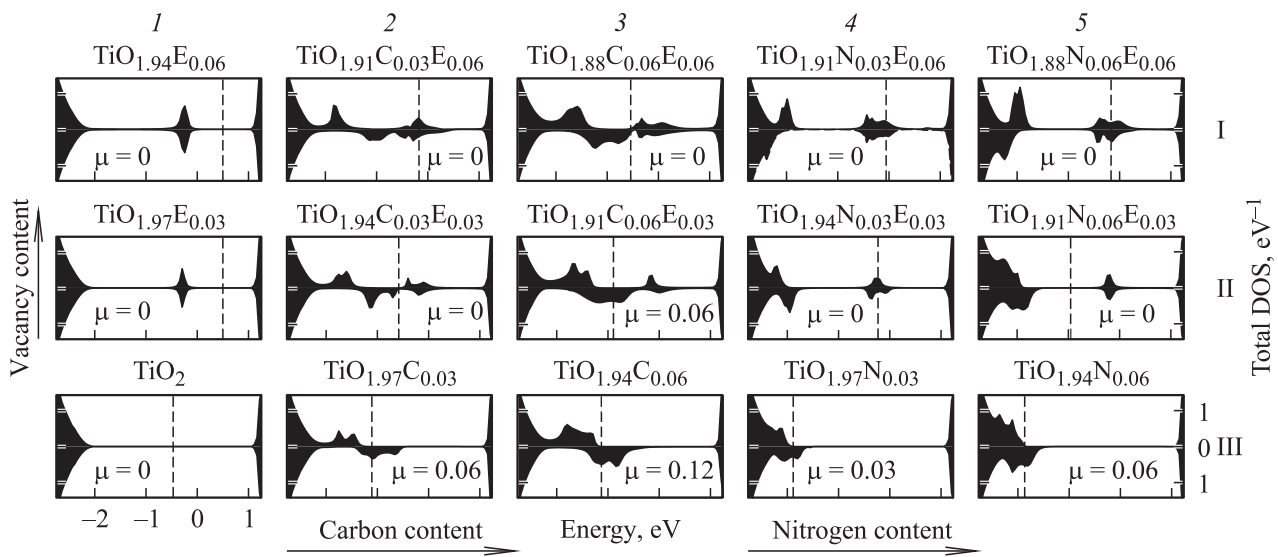


Рис. 2. Полные плотности состояний магнитных $\text{TiO}_{2-y-\delta}\text{C}_y$, $\text{TiO}_{2-y-\delta}\text{N}_y$ ($y(\delta) = 0, 0.03, 0.06$) в окрестности запрещенной щели стехиометрического TiO_2 . В химических формулах вакансии по кислородной подрешетке обозначена буквой E. Уровень Ферми показан вертикальными штриховыми линиями. Значения вычисленных спиновых магнитных моментов приведены в $\mu_B/\text{f.u.}$.

оба параметра $E^H(s)$, $E^H(p)$ равны нулю (см. таблицу). Наличие магнитного момента, равного $1\mu_B$, найденное в [17] при исследовании вакансии в нелегированном TiO_2 , было связано с введением в расчет внешней ионизации вакансионных состояний. В настоящей работе подобных предположений о дополнительных внешних воздействиях не делалось, поэтому основное состояние нелегированного $\text{TiO}_{2-\delta}$ оказалось немагнитным.

Рассмотрим стехиометрические легированные составы $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$, $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$ (рис. 2, строка III). Как и в немагнитном случае, они обладают металлической проводимостью. Для каждого состава полные плотности состояний со спином вверх и вниз существенно разные. Спиновое расщепление $2p$ -состояний углерода и азота уменьшается от $\sim 1\text{eV}$ для C-легированных составов до $\sim 0.4\text{eV}$ для N-легированных соединений. Это является следствием соотношения величин $E^H(p)$ для примесей C и N в сверхъячейке (см. таблицу). По сравнению с немагнитным случаем (рис. 1) примесные зоны стали шире за счет дополнительной спиновой поляризации состояний примеси. Таким образом, величина энергетической щели от потолка примесной зоны до дна полосы проводимости стехиометрического нелегированного TiO_2 стала еще меньше. Наблюдаемая локализация $2p$ -состояний азота со спином вниз вблизи потолка валентной зоны хорошо согласуется с экспериментальными данными [7] и результатами наших расчетов [34,35].

Составы $\text{TiO}_{1.97}\text{C}_{0.03}$ и $\text{TiO}_{1.94}\text{C}_{0.06}$ обладают спиновыми магнитными моментами 0.06 и $0.12\mu_B/\text{f.u.}$ Соответствующее значение магнитного момента в пересчете на один атом углерода составляет $2\mu_B$. Этот результат совпадает со значением, полученным в [36]. Значение $2\mu_B$ — это величина магнитного момента иона C^{2-} ($2s^2p^3\uparrow\downarrow$). При появлении кислородных ва-

кансий в $\text{TiO}_{1.91}\text{C}_{0.06}\text{E}_{0.03}$ значение магнитного момента ($0.06\mu_B/\text{f.u.}$) уменьшается до $1\mu_B$ на атом углерода (ион C^{1-} с конфигурацией $2s^2p^2\uparrow\downarrow$). Это можно интерпретировать как уход C p -электрона со спином вверх в полосу проводимости при наличии кислородной вакансии, что соответствует виду плотности состояний вакансионной зоны состава $\text{TiO}_{1.91}\text{C}_{0.06}\text{E}_{0.03}$ при энергиях $\sim 0\text{eV}$.

Для составов $\text{TiO}_{1.97}\text{N}_{0.03}$ и $\text{TiO}_{1.94}\text{N}_{0.06}$ магнитный момент равен 0.03 и $0.06\mu_B/\text{f.u.}$, что соответствует $1\mu_B$ в пересчете на один атом азота. Рассчитанное значение магнитного момента совпадает с магнитным моментом иона N^{2-} ($2s^2p^3\uparrow\downarrow$). Наши результаты согласуются со значениями, вычисленными в работах [27–29].

Магнитное решение получено для пяти легированных составов: $\text{TiO}_{1.97}\text{C}_{0.03}$, $\text{TiO}_{1.94}\text{C}_{0.06}$, $\text{TiO}_{1.91}\text{C}_{0.06}\text{E}_{0.03}$, $\text{TiO}_{1.97}\text{N}_{0.03}$, $\text{TiO}_{1.94}\text{N}_{0.06}$ с ферромагнитным упорядочением спинов атомов C и N. Наличие магнитного решения для этих пяти составов и отсутствие для остальных семи (рис. 2, столбцы 2–5) легко объяснимо с учетом положения уровня Ферми в немагнитных расчетах (соответствующие столбцы на рис. 1). Только в этих пяти случаях уровень Ферми пересекает примесную зону, что приводит к спиновой поляризации примесных зон в спин-поляризованном расчете. В остальных случаях уровень Ферми лежит либо в энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости нелегированного TiO_2 ($\text{Ti}_{1.94}\text{C}_{0.03}\text{E}_{0.03}$, $\text{Ti}_{1.88}\text{C}_{0.06}\text{E}_{0.06}$, $\text{Ti}_{1.91}\text{N}_{0.06}\text{E}_{0.03}$), либо пересекает вакансионную зону ($\text{Ti}_{1.91}\text{C}_{0.03}\text{E}_{0.06}$, $\text{Ti}_{1.94}\text{N}_{0.03}\text{E}_{0.03}$, $\text{Ti}_{1.91}\text{N}_{0.03}\text{E}_{0.06}$, $\text{Ti}_{1.88}\text{N}_{0.06}\text{E}_{0.06}$), что не способствует формированию магнитного решения при спин-поляризованном расчете.

Тип спектра (металлический или полупроводниковый) также наследуется из немагнитного расчета для всех составов. Отметим изменения для составов $\text{Ti}_{1.94}\text{C}_{0.03}\text{E}_{0.03}$

и $Ti_{1.88}C_{0.06}E_{0.06}$. Если в немагнитном расчете это были полупроводники с конечной шириной ЗЩ, то в спин-поляризованном расчете они становятся бесщелевыми полупроводниками. Также интересным фактом является то, что обсуждаемые выше пять составов с ненулевым магнитным моментом имеют энергетический спектр полуметаллического ферромагнетика.

4. Заключение

С использованием метода когерентного потенциала СРА впервые изучено влияние нестехиометрии и легирования атомами углерода и азота на электронный спектр и магнитные свойства рутила с неупорядоченным расположением допантов по кислородной подрешетке. Подробно исследованы причины изменения электронного спектра в зависимости от концентрации допантов. Показано, что фотокаталитическая активность повышается в ряду $TiO_2 \rightarrow TiO_{2-y-\delta}N_y \rightarrow TiO_{2-y-\delta}C_y$ и в направлениях $TiO_{2-y}C_y \rightarrow TiO_{2-y-\delta}C_y$ и $TiO_{2-y}N_y \rightarrow TiO_{2-y-\delta}N_y$. Это связано с уменьшением энергии электронных переходов при появлении полос примесных $2p$ -состояний в области запрещенной щели стехиометрического нелегированного TiO_2 и с увеличением числа электронных возбуждений с участием s -состояний кислородных вакансий при кислородной нестехиометрии. Для полуметаллических ферромагнетиков $TiO_{1.97}C_{0.03}$, $TiO_{1.97}N_{0.03}$ и $TiO_{1.94}C_{0.06}$, $TiO_{1.94}N_{0.06}$ вычисленные значения спиновых магнитных моментов совпали со значениями магнитных моментов ионов $C(N)^{2-}$. Кислородная нестехиометрия в $TiO_{1.91}C_{0.06}E_{0.03}$ приводит к уменьшению значения магнитного момента в 2 раза за счет перехода с $2p$ -электрона со спином вверх в вакансионные состояния полосы проводимости.

Авторы благодарят Н.А. Скорикова за участие в разработке программных кодов и их адаптации к используемому вычислительному комплексу.

Список литературы

- [1] P. Soven. Phys. Rev. **156**, 809 (1967).
- [2] М.А. Коротин, Н.А. Скориков, В.М. Зайнуллина, Э.З. Курмаев, А.В. Лукоянов, В.И. Анисимов. Письма в ЖЭТФ **94**, 884 (2011).
- [3] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga. Science, **293**, 269 (2001).
- [4] Sh.U.M. Khan, M. Al-Shahry, W.B. Ingler, Jr. Science **297**, 2243 (2002).
- [5] Y. Huang, W. Ho, S. Lee, L. Zhang, G. Li, J.C. Yu. Langmuir **24**, 3510 (2008).
- [6] X. Yang, C. Cao, K. Hohn, L. Erickson, R. Maghirang, D. Hamal, K. Klabunde. J. Catal. **252** 296 (2007).
- [7] M. Batzill, E.H. Morales, U. Diebold. Phys. Rev. Lett. **96**, 026 103 (2006).
- [8] S. Livraghi, A.M. Czoska, M.C. Paganini, E. Giamello. J. Solid State Chem. **182**, 160 (2009).
- [9] В.Н. Красильников, А.П. Штин, О.И. Гырдадова, Е.В. Поляков, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко, В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков. ЖХХ **55**, 1258 (2010).
- [10] N.H. Hong, J. Sakai, N. Poirot, V. Brizé. Phys. Rev. B **73**, 132 404 (2006).
- [11] H. Pan, J.B. Yi, L. Shen, R.Q. Wu, J.H. Yang, J.Y. Lin, Y.P. Feng, J. Ding, L.H. Van, J.H. Yin. Phys. Rev. Lett. **99**, 127 201 (2007).
- [12] L. Shen, R.Q. Wu, H. Pan, G.W. Peng, M. Yang, Z.D. Sha, Y.P. Feng. Phys. Rev. B **78**, 073 306 (2008).
- [13] X.J. Ye, W. Zhong, M.H. Xu, X.S. Qi, C.T. Au, Y.W. Du. Phys. Lett. A **373**, 3684 (2009).
- [14] J. Pascual, J. Camassel, H. Mathieu. Phys. Rev. B **18**, 5606 (1978).
- [15] L.A. Errico, M. Rentería, M. Weissmann. Phys. Rev. B **72**, 184 425 (2005).
- [16] E. Cho, S. Han, H.-S. Ahn, K.-R. Lee. Phys. Rev. B **73**, 193 202 (2006).
- [17] V.I. Anisimov, M.A. Korotin, I.A. Nekrasov, A.S. Mylnikova, A.V. Lukoyanov, J.L. Wang, Z. Zeng. J. Phys.: Cond. Matter. **18**, 1695 (2006).
- [18] M.M. Islam, T. Bredow, A. Gerson. Phys. Rev. B **76**, 045 217 (2007).
- [19] A. Janotti, J.B. Varley, P. Rinke, N. Umezawa, G. Kresse, C.G.V. de Welle. Phys. Rev. B **81**, 085 212 (2010).
- [20] V.M. Zainullina, M.A. Korotin, V.P. Zhukov. Phys. B **405**, 2110 (2010).
- [21] J. Osorio-Guillén, S. Lany, A. Zunger. Phys. Rev. Lett. **100**, 036 601 (2008).
- [22] C.Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni. Phys. Rev. B **70**, 085 116 (2004).
- [23] Z. Zhao, Q. Liu. J. Phys. D: Appl. Phys. **41**, 025 105 (2008).
- [24] L. Mi, P. Xu, H. Shen, P.-N. Wanga. Appl. Phys. Lett. **90**, 171 909 (2007).
- [25] J.-Y. Lee, J. Park, J.-H. Cho. Appl. Phys. Lett. **87**, 011 904 (2005).
- [26] M. Long, W. Cai, Z. Wang, G. Liu. Chem. Phys. Lett. **420**, 71 (2006).
- [27] J.G. Tao, L.X. Guan, J.S. Pan, C.H.A. Huan, L. Wang, J.L. Kuo, Z. Zhang, J.W. Chai, S.J. Wang. Appl. Phys. Lett. **95**, 062 505 (2009).
- [28] Y. Bai, Q. Chen. Solid State Commun. **147**, 169 (2008).
- [29] K. Yang, Y. Dai, B. Huang, M.-H. Whangbo. Chem. Phys. Lett. **481**, 99 (2009).
- [30] K. Yang, Y. Dai, B. Huang, M.-H. Whangbo. J. Phys. Chem. C **113**, 2624 (2009).
- [31] C.Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni. Chem. Mater. **17**, 6656 (2005).
- [32] H. Wang, J. Lewis. J. Phys.: Cond. Matter **17**, L209 (2005).
- [33] В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков, В.Н. Красильников, М.Ю. Янченко, Л.Ю. Булдакова, Е.В. Поляков. ФТТ **52**, 253 (2010).
- [34] V.P. Zhukov, V.M. Zainullina, E.V. Chulkov. Int. J. Mod. Phys. B **31**, 6049 (2010).
- [35] В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков, М.А. Коротин, Е.В. Поляков. ФТТ **53**, 1284 (2011).
- [36] Q.K. Li, B. Wang, Y. Zheng, Q. Wang, H. Wang. Phys. Status Solidi **1**, 217 (2007).
- [37] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. J. Phys.: Cond. Matter **9**, 767 (1997).
- [38] Y. Wang, D.J. Doren, Solid State Commun. **136**, 142 (2005).

- [39] H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, F. Levy, G. Burri. *Solid State Commun.* **87**, 847 (1993).
- [40] D. Cronemeyer. *Phys. Rev.* **113**, 1222 (1959).
- [41] W. Metzner, D. Vollhardt. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 324 (1989).
- [42] O.K. Andersen, Z. Pawlowska, O. Jepsen. *Phys. Rev. B* **34**, 5253 (1986).
- [43] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein. *J. Chem. Phys.* **55**, 3206 (1971).
- [44] Z.H. Levin, D.C. Allan. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1719 (1989).
- [45] V.I. Anisimov, D.E. Kondakov, A.V. Kozhevnikov, I.A. Nekrasov, Z.V. Pchelkina, J.W. Allen, S.-K. Mo, H.-D. Kim, P. Metcalf, S. Suga, A. Sekiyama, G. Keller, I. Leonov, X. Ren, D. Vollhardt. *Phys. Rev. B* **71**, 125 119 (2005).
- [46] H.J. Vidberg, J.W. Serene, J. Low. *Temp. Phys.* **29**, 179 (1977).
- [47] A.K. Ghosh, F.G. Wakim, R.R. Addiss, Jr. *Phys. Rev.* **184**, 979 (1969).
- [48] V.E. Henrich, R.L. Kurtz. *Phys. Rev. B* **23**, 6280 (1981).
- [49] S. Sakhiv. *Angew. Chem.* **42**, 4908 (2003).
- [50] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto. *J. Phys. Chem. B* **107**, 5483 (2003).
- [51] T. Lindgren, J.M. Mwabora, E. Avendano, J. Jonsson, A. Hoel, C.-G. Granqvist, S.-E. Lindqvist. *J. Phys. Chem. B* **107**, 5709 (2003).