

## Электронная зонная структура, оптическое поглощение и фотокаталитическая активность допированного железом анатаза

© В.Н. Красильников, В.П. Жуков, Л.А. Переляева, И.В. Бакланова, И.Р. Шеин

Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: kras@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 12 марта 2013 г.)

Прекурсорным способом получены квазиодномерные твердые растворы состава  $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-x/2}$  ( $0.005 \leq x \leq 0.05$ ), имеющие структуру типа анатаза и характеризующиеся протяженным строением агрегатов. Изучены их спектры поглощения в УФ и видимой области, оценена фотокаталитическая активность в реакции окисления гидрохинона в воде. Установлено, что синтезированные твердые растворы функциональны как фотокатализаторы лишь при УФ-облучении, их фотоактивность повышается с ростом концентрации допанта. Псевдопотенциальным методом LSDA + U (программный комплекс VASP) проведены первопринципные расчеты электронной зонной структуры и оптического поглощения в допированных железом анатазе и рутиле. Параметры одноцентрового обмена-корреляции откалиброваны на расчетах электронной зонной структуры гематита  $\alpha-Fe_2O_3$  и ильменита  $FeTiO_3$ . Показано, что, несмотря на появление примесных состояний внутри запрещенной зоны анатаза и рутила, допирование железом не приводит к появлению существенного поглощения в видимой области, что коррелирует с возрастанием фотокаталитической активности лишь при УФ-облучении. Наиболее вероятной причиной зафиксированного в эксперименте поглощения в видимой области является присутствие в полученных образцах мелкодисперсной примеси гематита.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 12-03-00453-а, 13-03-00265-а) и частичной поддержке проектов УрО РАН № 12-У-3-1009 и Президиума РАН № 12-Т-3-1009.

### 1. Введение

Одним из важнейших направлений практического применения диоксида титана является использование его в качестве фотокатализатора окисления растворенных в воде токсичных и окрашенных органических веществ, а также дезинфекции воды [1–8]. Актуальность и эффективность фотокаталитического способа очистки воды заключается в том, что он является безопасным и экологически чистым, при его применении достигается высокая степень минерализации загрязнителей и не остается требующих утилизации или захоронения отходов. Однако для использования  $TiO_2$  в качестве фотокатализатора существует ряд ограничений, а именно, большая ширина запрещенной зоны (3.2 eV для анатаза и 3.0 eV для рутила), вследствие чего он неактивен в видимой области спектра, высокая скорость рекомбинации фотовозбужденных электронно-дырочных пар и низкая эффективность переноса заряда на поверхность. Чтобы преодолеть существующие ограничения и сместить фотокаталитическое влияние диоксида титана из характерного ультрафиолетового в видимый диапазон спектра осуществляют его допирование *d*-элементами и лантаноидами, а также фтором, иодом, бором, углеродом, азотом, висмутом, серой [1,9].

Кроме указанных энергетических факторов на эффективность диоксида титана как фотокатализатора существенное влияние оказывают морфология и размеры его агрегатов, их удельная поверхность и природа поверхностных активных центров, которые в свою

очередь сильно зависят от способа получения материала. В связи с этим в проводимых в последние годы исследованиях особое место отводится разработке методов синтеза  $TiO_2$  в нанодисперсном состоянии с заданной морфологией и микроструктурой агрегатов. Данную проблему с успехом позволяет решить так называемый прекурсорный способ, основанный на эффекте псевдоморфного превращения прекурсора в оксид при нагревании. Например [10,11], путем термолиза гликолята титана  $Ti(OCH_2CH_2O)_2$  был получен квазиодномерный (1D) диоксид титана, частицы которого наследовали протяженную форму кристаллов прекурсора. Использование в качестве прекурсора ванадийзамещенного гликолята  $Ti_{1-x}V_x(OCH_2CH_2O)_2$  позволило синтезировать квазиодномерный (1D) анатаз в виде твердых растворов  $Ti_{1-x}V_xO_2$  и  $Ti_{1-x}V_xO_{2-y}C_y$  с высокой фотокаталитической активностью в реакции окисления гидрохинона в водном растворе при облучении, как в ультрафиолетовом, так и в видимом диапазоне спектра [12]. Ab initio методом LMTO–TB<sup>1</sup> в приближении LSDA + U<sup>2</sup> были выполнены расчеты электронной структуры чистого анатаза и допированной углеродом и ванадием. Показано, что при допировании в запрещенной щели  $TiO_2$  возникают узкие зоны примесных состояний углерода и ванадия, вследствие чего появляется оптическое поглощение в видимой области

<sup>1</sup> LMTO–TB — (линейный метод muffin-tin-орбиталей в базе орбиталей сильной связи).

<sup>2</sup> LSDA + U — (теория спин-зависающего функционала электронной плотности с одноцентровыми поправками на объем и корреляцию).

и возрастает поглощение в ультрафиолетовой области до 4 eV, что приводит к повышению фотокаталитической активности на поверхности допированного анатаза [13]. Нановолокна допированного ванадием диоксида титана характеризуются высокой фотокаталитической активностью в реакции окисления метиленового голубого при облучении светом видимого диапазона спектра, что согласуется со смещением УФ-видимых спектров катализаторов в красную зону. Также путем термолитического прекурсора общего состава  $Ti_{1-x}M_x(OCH_2CH_2O)_{2-x/2}$  были получены квазиодномерные (1D) твердые растворы  $Ti_{1-x}Ce_xO_2$  и  $Ti_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$  ( $Ln=Nd, Sm, Eu, Tb, Er, Yb$ ) с различной морфологией агрегатов [14,15], однако ожидаемой высокой фотокаталитической активности  $Ti_{1-x}Ce_xO_2$  и  $Ti_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$  в реакции окисления гидрохинона в воде достигнуто не было. Для  $Ti_{1-x}Ce_xO_2$  и  $Ti_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$  фотокаталитическая активность оксида мало зависела от типа лантаноида, проявление повышенной фотокаталитической активности по сравнению с недопированным  $TiO_2$  для них наблюдалось лишь при ультрафиолетовом облучении [16]. Это противоречит выводам авторов работ [17–19], построенным на данных УФ-видимой спектроскопии и предсказывающим фотокаталитическую активность допированного лантаноида  $TiO_2$  в видимом диапазоне спектра.

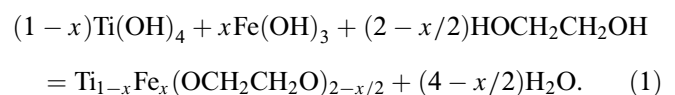
Твердые растворы  $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-x/2}$  обладают высокой степенью замещения титана на железо, что объясняется близостью радиусов катионов  $Ti^{4+}$  и  $Fe^{3+}$  [20,21]. С введением в структуру  $TiO_2$  оптимальных количеств железа связывают перспективу получения фотокатализаторов, активных в видимом диапазоне спектра. Допирование железом рассматривается в качестве одного из многообещающих путей модифицирования свойств диоксида титана, поскольку приводит к появлению дополнительных состояний в запрещенной зоне и вследствие этого к увеличению поглощения видимого света. Вместе с тем проведенный авторами настоящей работы анализ существующих на данный момент литературных источников обнаружил противоречивость сведений о влиянии допирования железом на фотокаталитические характеристики диоксида титана. Так, наряду с сообщениями об его ингибирующем влиянии [22–24] было показано, что введение железа может повысить фотокаталитическую активность анатаза в реакциях окисления органических соединений в воде и даже сдвинуть ее в видимую область спектра [5,21,25–28]. Наблюдаемая фотокаталитическая активность в видимом диапазоне спектра коррелирует с красным сдвигом УФ-видимых спектров образцов, который увеличивается с ростом концентрации железа. Выполненные в работе [29] расчеты показали, что увеличению содержания железа в  $Ti_{1-x}Fe_xO_2$  должно соответствовать сужение запрещенной зоны полупроводника и, как следствие, проявление оптического поглощения и фотокаталитической активности в видимом диапазоне спектра. Согласно [30] увеличение концентрации железа в твердых растворах  $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-x/2}$  приблизительно до 2 at.% оказывает благоприятное влияние

на их фотокаталитическую активность, но дальнейший рост концентрации приводит к ее падению. При этом для всех возможных значений  $x$  наблюдается смещение оптического поглощения образцов в длинноволновую область. В работе [31] описаны условия синтеза, оптические и фотокаталитические свойства нанопорошков рутила, включающего от 2.5 до 20 at.% Fe. Установлено, что замещение титана на железо вызывает красное смещение УФ-видимых спектров образцов, однако их фотокаталитическая активность проявляется только при ультрафиолетовом облучении и понижается с ростом концентрации железа. По мнению авторов, с увеличением концентрации железа в  $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-x/2}$  его катионы становятся ловушками для фотогенерированных электронов и дырок, препятствующими их переносу на адсорбированные молекулы, что приводит к понижению фотокаталитической активности оксида. Анализируя литературные данные, можно сделать общий вывод, что существующие противоречия в оценке свойств материалов на основе диоксида титана в большей степени обусловлены различием методик (условий) их получения. Рассматриваются объекты с сильно отличающимися характеристиками, в частности, морфологией, размерами и микроструктурой агрегатов, влияние которых на фотокаталитическую активность  $TiO_2$  может быть сопоставимо с влиянием допанта.

Имеющиеся противоречия в результатах предыдущих исследований явились основанием для выбора основной цели настоящей работы — получение допированного железом анатаза в виде квазиодномерных твердых растворов  $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-x/2}$  с протяженным строением агрегатов и изучение его оптических свойств и фотокаталитической активности в реакции окисления гидрохинона в воде. Интересным было сопоставить оптические свойства и фотокаталитическую активность квазиодномерного анатаза в зависимости от степени его допирования железом. Для интерпретации экспериментальных данных по оптическому поглощению и фотокаталитической активности проведены первопринципные расчеты электронной зонной структуры и оптического поглощения допированного железом  $TiO_2$  в форме анатаза и рутила, а также индивидуальных фаз гематита  $\alpha-Fe_2O_3$  и ильменита  $FeTiO_3$ .

## 2. Методика эксперимента

С целью получения допированного железом диоксида титана ( $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-x/2}$ ) был разработан оригинальный прекурсорный способ с использованием в качестве прекурсора гликолята состава  $Ti_{1-x}Fe_x(OCH_2CH_2O)_{2-x/2}$ , который получали согласно реакции:



Необходимые для реакции (1) гидроксиды синтезировали путем их совместного осаждения из водных

растворов  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.) при добавлении водного раствора аммиака до pH 7.5–8. Осадки промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион  $\text{SO}_4^{2-}$  как в промывных водах, так и в самих осадках, затем частично обезвоживали на вакуумном фильтре и смешивали с этиленгликолем (ч.д.а.) при мольном отношении  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} = 1/20$ . Полученные смеси нагревали в термостойких конических колбах емкостью 250 ml при температурах, не превышающих точку кипения этиленгликоля ( $197.6^\circ\text{C}$ ) в течение 2–5 h. Поскольку этиленгликоль использовали одновременно в качестве реагента и реакционной среды, то его брали в многократном избытке по отношению к гидроксидам титана и железа. Кристаллизацию  $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{2-x/2}$  проводили при пересыщении раствора за счет выпаривания избыточного этиленгликоля. Образовавшиеся осадки отделяли от непрореагировавшего этиленгликоля вакуумной фильтрацией, промывали ацетоном, сушили при температуре около  $50^\circ\text{C}$  для удаления остатков ацетона и затем нагревали на воздухе до  $500^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре в течение 4 h.

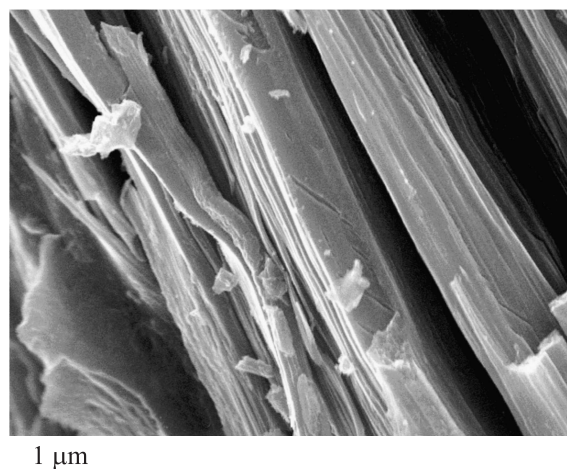
Фазовый анализ синтезированных образцов проводили с помощью поляризационного микроскопа ПОЛАМ С-112 в проходящем свете и рентгеновского дифрактометра STADI-P (STOE, Germany) в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении, термогравиметрический анализ — на термоанализаторе TG-DTA SETARAM-92 при нагревании в воздушной среде со скоростью 10 K/min. Форму и размер частиц прекурсоров и продуктов их термолитического разложения определяли методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JSM JEOL 6390LA. Удельную поверхность оценивали методом низкотемпературной сорбции азота в варианте метода БЭТ (Браннауэра–Эмметта–Теллера) на автоматическом анализаторе TriStar 3000 (Micromeritics, USA). Элементный анализ исследуемых образцов на содержание титана и железа выполняли методом атомной адсорбционной спектроскопии в пламени ацетилен-воздух на приборе Perkin-Elmer и атомной эмиссии на спектроанализаторе с индуктивной плазмой JY-48. УФ-видимые спектры поглощения были записаны на спектрометре UV-2401 PC ( $\lambda = 380 \text{ nm}$ ) в диапазоне 190–700 nm с использованием сульфата бария в качестве стандарта. УФ облучение исследуемых растворов гидрохинона проводили в кварцевых стаканах емкостью 50 ml с помощью лампы БУФ-15 ( $\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ nm}$ ), для облучения в видимом диапазоне спектра использовали люминесцентную лампу синего света с максимумом излучения в области 440–460 nm. Изменение концентрации гидрохинона в растворе в ходе его фотокаталитического окисления в присутствии катализатора  $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-x/2}$  оценивали вольтамперметрически на полярографе ПУ-1 при скорости изменения потенциалов 0.03 V/s [32]. Выбор гидрохинона в качестве субстрата был основан на том, что он является промежуточным продуктом окисления одного из важнейших

промышленных загрязнителей — хлорбензола. Продукт окисления гидрохинона — бензохинон связан с ним обратимой реакцией первого порядка и оба типа молекул хорошо фиксируются электрохимическими методами, что позволило использовать метод вольтамперметрии для оценки кинетических параметров процесса фотоокисления.

Первопринципные расчеты выполнялись по программе VASP (Vienna ab initio simulation package), версия 5.2, реализующей псевдопотенциальный метод теории функционала электронной плотности в базисе плоских волн. Вычисления были проведены на кластере УМТ Института математики и механики УрО РАН.

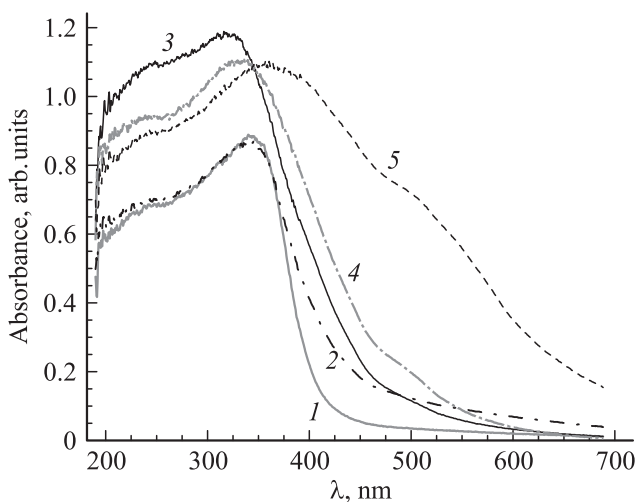
### 3. Результаты

По данным рентгенофазового анализа в результате нагревания  $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{2-x/2}$  ( $0 < x \leq 0.05$ ) на воздухе при  $500^\circ\text{C}$  происходит образование однофазных образцов диоксида титана, допированного железом со структурой анатаза. Продукт термолитического разложения прекурсора с  $x = 0.1$  наряду с анатазом содержал примесь гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Термическое разложение  $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{2-x/2}$  при нагревании на воздухе до  $500^\circ\text{C}$  протекает псевдоморфно, т.е. с передачей агрегатам образующихся оксидных твердых растворов состава  $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-x/2}$  формы кристаллов прекурсора, которые в данном случае имеют протяженное строение. Поперечное сечение этих агрегатов при  $0.005 \leq x \leq 0.01$  составляет 100–200 nm, но с увеличением концентрации железа оно возрастает, что обусловлено срастанием первичных игольчатых кристаллов прекурсора в процессе его получения (рис. 1). Причем, форма агрегатов оксида  $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-x/2}$  не изменяется в результате превращения анатаза в рутил, температура начала которого проявляет сложную зависимость от содержания железа [14].

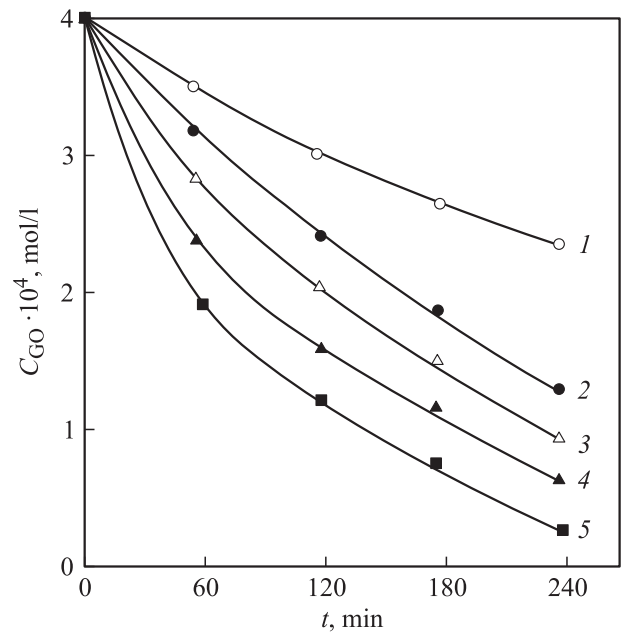


**Рис. 1.** РЭМ-изображение агрегатов твердых растворов  $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-x/2}$  ( $x = 0.05$ ), полученных путем термолитического разложения  $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{2-x/2}$ .

С целью изучения влияния твердых растворов состава  $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-x/2}$  на фотоокисление гидрохинона под действием излучения УФ и видимого диапазона спектра были приготовлены его водные растворы с концентрацией  $4 \times 10^{-4}$  mol/l и общим объемом 25 ml, в которые вводили 50 mg катализатора. Растворы подвергали облучению с экспозицией в течение 1 h без перемешивания, после чего с использованием вольтамперметрического метода [32] оценивали изменение концентрации гидрохинона, происшедшее за данный временной интервал. Для оценки стабильности  $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-x/2}$  в условиях фотокаталитического окисления гидрохинона цикл контактирования одного и того же катализатора с раствором проводили трижды. Перед повторным контактированием со свежим раствором гидрохинона катализатор промывали дистиллированной водой. Проведенные исследования показали, что квазиодномерные твердые растворы  $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-x/2}$  в отличие от  $Ti_{1-x}V_xO_2$  [12] не активируют процесс фотоокисления гидрохинона при облучении его раствора видимым светом, что согласуется со слабо выраженным красным смещением спектров поглощения  $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-x/2}$ , имеющем место при увеличении концентрации железа (рис. 2). Небольшой перегиб на кривой поглощения образца с  $x = 0.05$  можно объяснить началом выделения на поверхности его частиц примесной железосодержащей фазы, например гематита  $\alpha-Fe_2O_3$ , которая не определяется рентгенофазовым анализом [33]. Наличие в образце, содержащем 10 at.% железа, определяемой рентгенофазовым анализом примеси  $\alpha-Fe_2O_3$ , хорошо согласуется с сильным красным смещением его спектра поглощения. Из приведенных на рис. 3 экспериментальных зависимостей концентрации гидрохинона в растворе при ультрафиолетовом облучении в присутствии образцов квазиодномерных твердых растворов  $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-x/2}$  ( $x = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05$ ) видно, что скорость окисления гидрохинона возрастает с увеличением концентрации железа в катализаторе.



**Рис. 2.** Спектры поглощения в УФ и видимом диапазонах  $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-x/2}$ ;  $x$ : 1 — 0; 2 — 0.01; 3 — 0.025; 4 — 0.05; 5 — 0.1.



**Рис. 3.** Кинетические зависимости окисления гидрохинона в воде при ультрафиолетовом облучении с использованием в качестве катализатора  $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-x/2}$ ;  $x$ : 1 — 0; 2 — 0.005; 3 — 0.01; 4 — 0.025; 5 — 0.05.

Однако при  $x > 0.01$  влияние железа несколько ослабевает, что может быть обусловлено ростом размеров и изменением микроструктуры агрегатов фотокатализатора.

С целью интерпретации экспериментальных данных по оптическим свойствам и фотокаталитической активности анатаза, допированного железом, были проведены первопринципные расчеты электронной зонной структуры и оптического поглощения для сверхъячеек, полученных двух- и трехкратной трансляцией примитивной ячейки анатаза  $Ti_2O_4$  вдоль каждого кристаллографического направления. Допирование железом моделировали путем замещения в полученных таким образом 48- и 162-атомных ячейках одного из атомов титана на атом железа. Замещение в 48-атомной ячейке соответствует 6.25 at.% Fe, а в 162-атомной — 3.125 at.% Fe. Детали расчета в целом соответствуют таковым по моделированию анатаза, допированного висмутом [34], однако в расчетах по допированию диоксида титана железом использовали экспериментальные значения кристаллографических параметров анатаза, а искажением структуры под влиянием атомов железа пренебрегали. Для этого имеются следующие основания: во-первых, первопринципные оптимизированные значения параметров кристаллической структуры анатаза обычно весьма близки к экспериментальным, и оптимизация кристаллической структуры не приводит к существенным изменениям в рассчитанных оптических спектрах; во-вторых, близость радиуса иона  $Fe^{3+}$  (0.79 Å) к радиусу иона  $Ti^{4+}$  (0.75 Å) позволяет пренебречь изменениями кристаллической структуры анатаза вблизи ионов железа.

Основной погрешностью расчетов полупроводников методами теории функционала электронной плотности является широко известное занижение ширины запрещенной щели. Для компенсации этой погрешности нами был использован метод введения одноцентровых поправок хаббардовского вида к кулоновским и обменным взаимодействиям в атомах (LSDA + U) в формулировке Дударева и др. [35]. Недостатком всех версий LSDA + U-подхода является наличие неопределенности в выборе значений параметров  $U$  кулоновского и  $J$  обменного взаимодействий. Кроме того, обычно используется калибровка параметров  $U$  и  $J$  по известным из эксперимента характеристикам электронной структуры. Преимущество подхода [35] по сравнению с иными версиями метода LSDA + U, облегчающее процесс калибровки, заключается в том, что в нем существенным является значение разности  $U - J$ , а не отдельных параметров  $U$  и  $J$ . Имеющиеся в литературе экспериментальные данные по допированному железом анатазу, показывают, что Fe находится в нем в состоянии окисления 3+, а Ti — в состоянии 4+. Поэтому для атомов титана приняли значение  $U - J = 7$  eV, приводящее к согласию расчетной ширины запрещенной щели в недопированном анатазе с экспериментальными данными, 3.2 eV [34]. Для оценки значения  $U - J$  для Fe в состоянии 3+ был выполнен ряд расчетов электронной зонной структуры гематита  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при варьируемом значении данного параметра. Окончательно выбрано значение  $U - J = 4$  eV, приводящее к согласию расчетного значения ширины запрещенной щели с экспериментальным значением 2.2 eV и соответствующее выбору, предложенному в работе [36].

Как будет видно далее, рассчитанное поглощение света в допированном железом анатазе не соответствует эксперименту. Это вызвано тем, что заметный вклад в поглощение могут давать как допированный железом рутил, который, согласно нашим и литературным данным [37–39], может сопутствовать анатазу, так и высокодисперсные железосодержащие примесные фазы, не регистрируемые методом рентгеновской дифракции [38]. Априори к таким фазам могут быть отнесены гематит  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ильменит FeTiO<sub>3</sub> [27,33]. В связи с этим были выполнены дополнительные расчеты электронной зонной структуры и оптического поглощения в рутиле и ильмените. В случае допированного рутила для атомов титана значение параметра  $U - J$ , равное 7.5 eV, было получено путем подгонки расчетной ширины запрещенной щели в чистом рутиле к экспериментальному значению, 3.4 eV, а для атомов железа сохранено значение  $U - J = 4$  eV. В случае ильменита для атомов железа значение параметра  $U - J = 7$  eV было найдено в процессе подгонки расчетной величины щели к известной экспериментальной (2.4 eV), соответствующей рекомендованной в работе [40]. Все расчеты выполнены с учетом возможной спиновой поляризации.

Для всех изученных объектов были вычислены частотно-зависимые вещественная и мнимая часть диэлектрической функции, из которых были оценены

спектры поглощения. Расчеты выполнялись без учета эффектов локального поля. В данном подходе мнимая часть диэлектрической функции вычисляется как

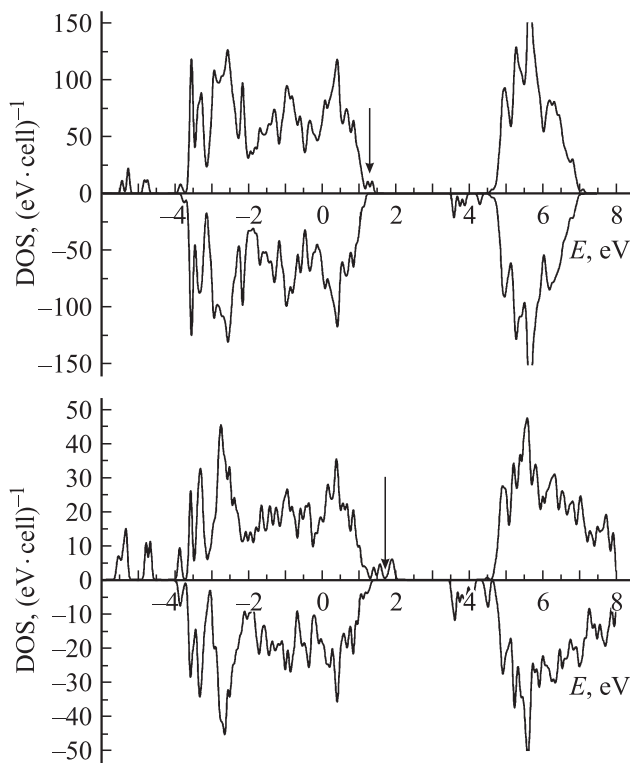
$$\epsilon_2^{ab}(\omega) = \frac{4e^2\pi^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{\mathbf{k}, c, v} 2\omega_{\mathbf{k}} \delta(\epsilon_{\mathbf{k}}^c - \epsilon_{\mathbf{k}}^v - \hbar\omega) \times \langle u_{c\mathbf{k}+\mathbf{e}_{\alpha}q} | u_{v\mathbf{k}} \rangle \langle u_{c\mathbf{k}+\mathbf{e}_{\beta}q} | u_{v\mathbf{k}} \rangle^* \quad (2)$$

В данном уравнении суммирование проводится по волновым векторам  $\mathbf{k}$ , включенным в неприводимую часть зоны Бриллюэна, с учетом их весов  $w_{\mathbf{k}}$ . Мнимая часть диэлектрической функции включает вклады всех возбуждений из занятых состояний с энергиями  $\epsilon_{\mathbf{k}}^v$  в свободные состояния с энергиями  $\epsilon_{\mathbf{k}}^c$ . Матричные элементы в уравнении (1) являются интегралами перекрывания периодических по ячейкам частям псевдоволновых функций указанных состояний. Предел  $q \rightarrow 0$  означает, что длиной волнового вектора приложенного электрического поля (световой волны) пренебрегают. Вещественную компоненту диэлектрической функции находили из мнимой части путем преобразования Крамерса–Кронига [41]. Вычисляемые таким образом недиагональные матричные элементы диэлектрического тензора пренебрежимо малы по сравнению с диагональными, что позволило ими пренебречь при вычислении усредненной по углу диэлектрической функции  $\epsilon_1 + i\epsilon_2$ . Зная диэлектрическую функцию, легко вычислить коэффициент поглощения кристалла [42]

$$K(\omega) = 2\omega \{ [\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)]^{1/2} - \epsilon_1(\omega) \}^{1/2} / c \quad (3)$$

На рис. 4 приведены рассчитанные плотности электронных состояний для анатаза, допированного железом. При обеих изученных степенях замещения титана на железо имеется группа из 5 состояний со спином вверх в интервале от  $-6$  до  $-4$  eV, построенных из  $3d$ -орбиталей железа. Выше по энергии, в интервале от  $-4$  до 1.5 eV расположены слабо поляризованные состояния валентной зоны, состоящие, в основном, из кислородных  $2p$ -орбиталей. В интервале энергии от 3.5 до 4.5 eV расположены 5 состояний  $3d$ Fe-типа со спином вниз, а при энергии выше 4.5 eV — состояния зоны проводимости, построенные в основном из  $3d$ -орбиталей атомов Ti.

Таким образом, согласно проведенным расчетам, атомы железа в анатазе находятся в высокоспиновом состоянии с пятью неспаренными по спину электронами и имеют формальную степень окисления +3, что соответствует имеющимся экспериментальным данным, полученным методами ЭПР [43] и фотоэмиссионной спектроскопии [38]. Расчеты также показывают, что для состояний валентной зоны характерна тенденция к слабой спиновой поляризации в направлении, противоположном направлению поляризации  $3d$ Fe-электронов. В результате расчетный магнитный момент атома железа в анатазе оказывается при замещении 3.125 at.% равным  $3.8 \mu_B$ , а при замещении 6.25 at.% —  $3.6 \mu_B$ .



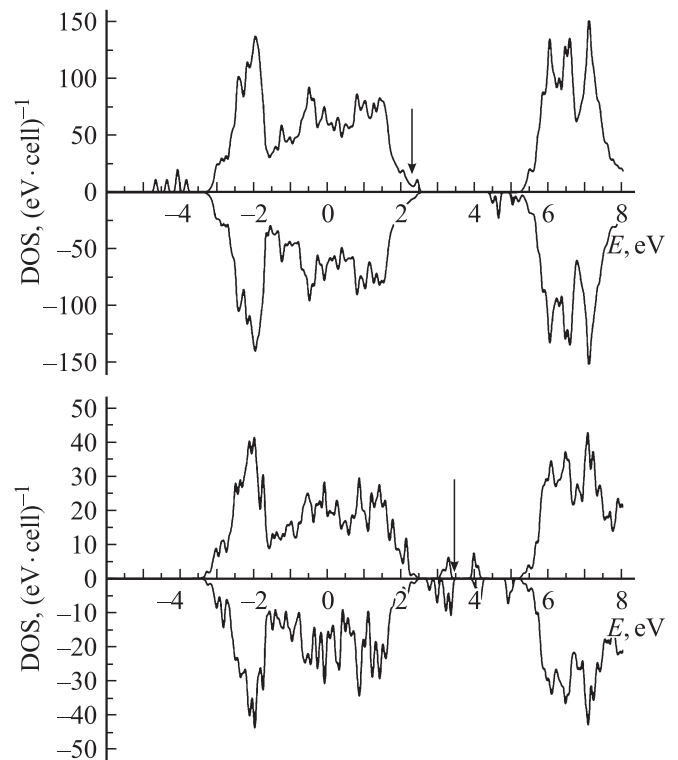
**Рис. 4.** Плотности электронных состояний для анатаза, допированного железом. На верхнем и нижнем рисунках приведены результаты для соответственно 3.125 и 6.25 at.% замещения титана на железо. Кривые над осями энергии соответствуют положительной проекции спинового магнитного момента электрона („спин вверх“), а под осями энергии — отрицательной проекции („спин вниз“). Стрелками отмечены положения уровня Ферми.

Заметим, что  $3d$ -состояния атомов железа со спином вверх слабо гибридованы с состояниями валентной зоны. Поскольку их энергия меньше энергии состояний валентной зоны, то они являются связывающими относительно взаимодействия между атомами железа и кислорода. Их антисвязывающие партнеры, построенные в основном из  $2p$ -орбиталей кислорода, выпадают из континуума состояний валентной зоны; при концентрации железа, равной 3.125 at.% — это состояния в интервале от 1 до 1.5 eV, а при концентрации, равной 6.25 at.% — состояния в интервале от 0.8 до 2.1 eV. При степени окисления +3 количество электронов, которые атомы железа могут передать состояниям валентной зоны, недостаточно для заполнения всех состояний валентной зоны, и самое верхнее состояние со спином вверх оказывается пустым.

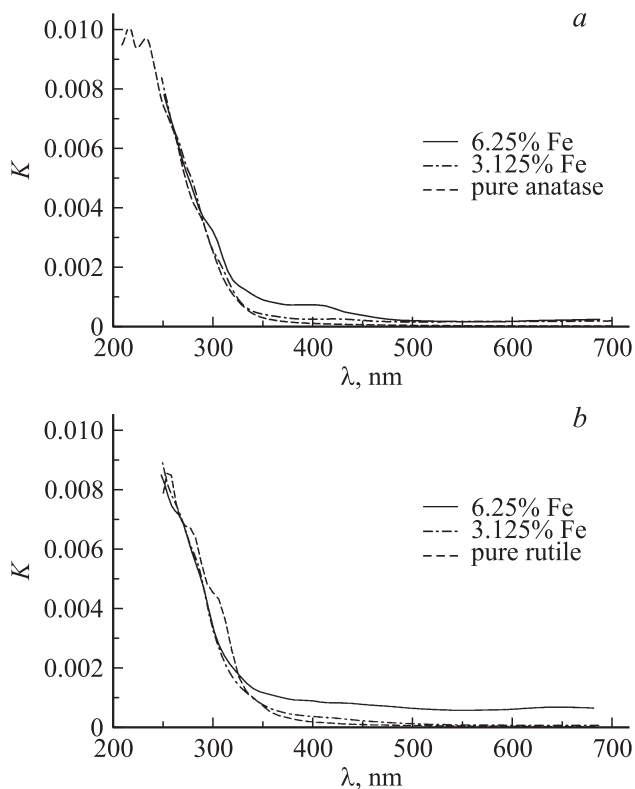
В ряде работ [38,44–46] некоторые фотокаталитические свойства анатаза, допированного железом, объяснялись быстрой локализацией возбужденных при облучении светом электронов и дырок на состояниях железа. Проведенные нами расчеты показывают, что данное положение справедливо для возбужденных электронов, по-

скольку энергетическая щель между  $3dFe$ -состояниями со спином вниз и состояниями зоны проводимости отсутствует и поэтому локализация электронов возможна. Предположение о быстрой локализации возбужденных дырок на состояниях железа также справедливо, но с поправкой. Отмеченные выше антисвязывающие  $2pO-3dFe$ -состояния вблизи потолка валентной зоны не отделены от прочих состояний валентной зоны, поэтому переход дырок на эти состояния из валентной зоны вполне возможен, однако данные состояния, локализованные вблизи атомов железа, построены преимущественно из  $2p$ -орбиталей соседних атомов кислорода.

На рис. 5 приведены рассчитанные плотности состояний для допированного железом рутила. При концентрации железа, равной 3.125 at.%, плотности состояний весьма близки к тем же для допированного анатаза. Т.е. при такой концентрации атомы Fe в рутиле имеют формальную степень окисления 3+ и находятся в высокоспиновом состоянии; значение спинового магнитного момента на расширенную ячейку составляет  $4.2\mu_B$ . Однако для концентрации, равной 6.25 at.%, расчеты предсказывают, что атомы Fe находятся в низкоспиновом состоянии со значением магнитного момента, равным  $2\mu_B$ , но из-за наличия противоположной малой спиновой поляризации состояний валентной зоны значение магнитного момента на расширенную ячейку составляет  $1.9\mu_B$ . Это означает, что они сохраняют четыре  $3d$ -электрона, и четыре электрона передают на



**Рис. 5.** Плотности электронных состояний для рутила, допированного железом. Обозначения те же, что и на рис. 4.



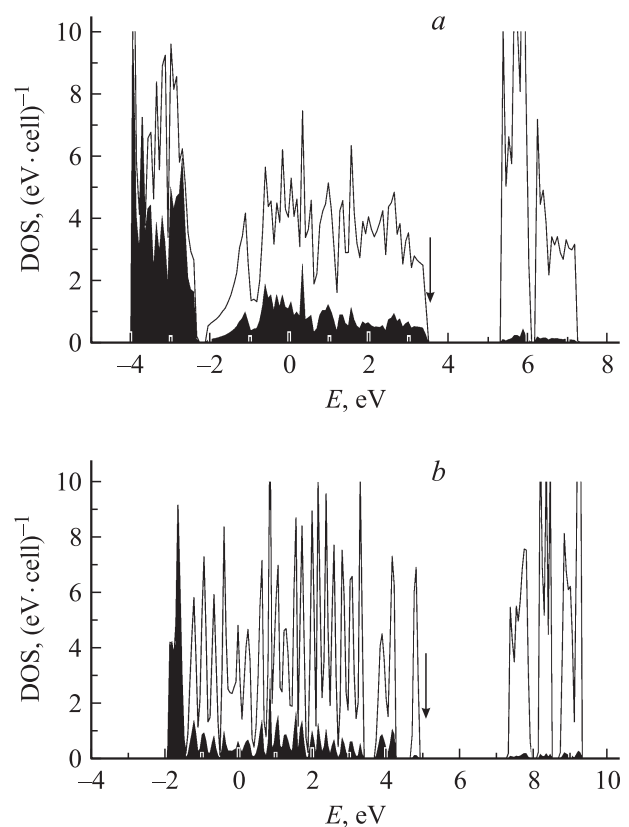
**Рис. 6.** Расчетные значения коэффициента поглощения света в анатазе (а) и рутиле (б), допированных железом. Для сравнения приведены коэффициенты поглощения чистого анатаза и рутила.

состояния валентной зоны. Все состояния валентной зоны в этом случае заняты, а атом железа имеет степень окисления 4+. Полученный результат не противоречит экспериментальным данным, свидетельствующим о возрастании поглощения в видимом диапазоне спектра при росте концентрации фазы со структурой рутила. Тем не менее он требует дополнительной проверки в силу известной склонности методов теории функционала электронной плотности к недооценке спиновой поляризации.

Сравнение рассчитанных значений коэффициента поглощения в допированных железом анатазе и рутиле (рис. 6) с экспериментальными спектрами поглощения (рис. 2) демонстрирует ряд важных различий. При концентрации железа, равной 3.125 at.%, расчет демонстрирует почти полное отсутствие поглощения в видимой области для обеих модификаций. Однако эксперимент показывает, что при степени допирования 2.5 at.% поглощение в видимой области существенное: при длине волны  $\lambda = 500$  nm оно достигает 10% от максимума при  $\lambda = 200$  nm. При степени допирования 6.25 at.% расчет приводит к наличию поглощения в видимой области в допированном анатазе и рутиле, но отношение коэффициента поглощения в видимой области к максимальному коэффициенту поглощения при  $\lambda = 220$  nm

значительно меньше, чем в эксперименте. И наконец, согласно расчетам, при допировании железом сдвиг края фундаментального поглощения в длинноволновую область отсутствует, тогда как согласно эксперименту он довольно значителен.

Следовательно, изменения экспериментальных спектров поглощения при возрастании концентрации железа невозможно объяснить лишь поглощением света в допированном анатазе и сопутствующем рутиле. В работе [38] было предположено, что аномальный сдвиг края поглощения в видимую область обусловлен наличием в образцах мелкодисперсной фазы гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ширина запрещенной зоны которого значительно меньше, чем у анатаза и рутила. Можно предположить также, что фазой, ответственной за сдвиг края поглощения, является и ильменит  $\text{FeTiO}_3$ . В соответствии с экспериментом, вычислительные процессы самосогласования электронной структуры привели к антиферромагнитной структуре этих фаз. Вычисленная плотность электронных состояний в гематите и ильмените приведена на рис. 7. Для гематита состояния в интервале энергии от  $-4$  eV до  $-2.2$  eV образованы преимущественно 3d-орбиталями железа; в данном энергетическом интервале присутствует, в расчете на один атом и одно

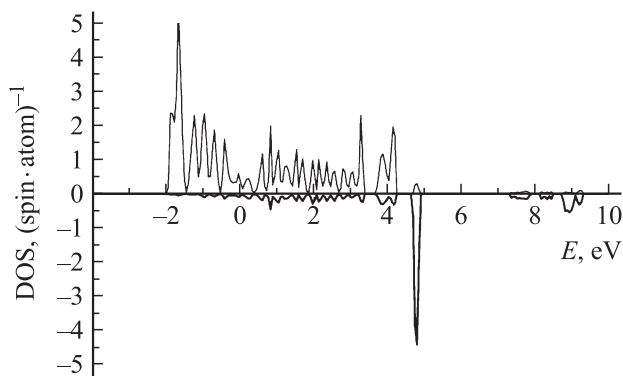


**Рис. 7.** Рассчитанные плотности электронных состояний в гематите  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (а) и ильмените  $\text{FeTiO}_3$  (б). Стрелками отмечены положения уровня Ферми. Черным цветом залита плотность 3d-состояний железа, просуммированная по числу атомов в ячейке и по проекции спина.

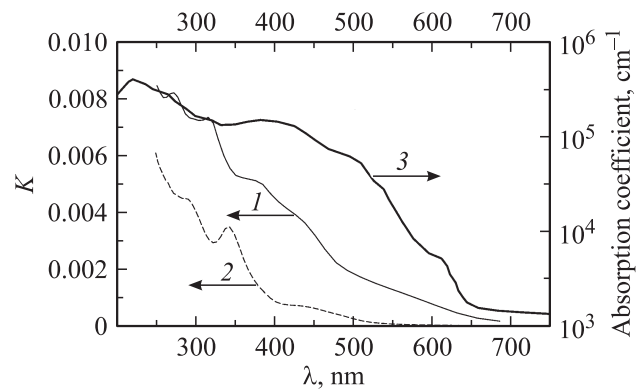
направление спина, 5 состояний. Это означает, что атом железа в гематите находится в высокоспиновом состоянии с  $Z$ -проекцией спина, равной  $5\mu_B$  и при формальной степени окисления  $3+$ . Проекция спинового момента всей расширенной элементарной ячейки уменьшена за счет гибридизации между  $3d$ -орбиталями железа  $2p$ -орбиталями кислорода и равна  $4.2\mu_B$ .

Ситуация с ильменитом более сложна. Чтобы ее прояснить, на рис. 8 приведены разрешенные по спину плотности  $3d$ -состояний для одного атома железа. Зона электронных состояний в интервале от  $-2$  до  $-1.4$  eV содержит 2 электрона, для которых (рис. 7) вклад  $3d$  Fe-орбиталей является доминирующим. Зона состояний в интервале от  $-1.4$  до  $4.3$  eV содержит 21 электрон, из них 18 следует отнести к  $2p$ -состояниям кислорода, а 3 — к  $3d$ -состояниям железа. В зоне от  $4.7$  eV до уровня Ферми  $E_F = 4.92$  eV имеется один электрон с противоположной спиновой поляризацией. Т.е. атомы железа в ильмените находятся в состоянии с проекцией спина  $Z = 4\mu_B$  и при формальной степени окисления  $2+$ . Расчетное значение магнитного момента на расширенную ячейку составляет  $3.8\mu_B$ . Следует учесть существенную роль  $3d$ Fe- $2p$ O-гибридизации, из-за которой вклад  $2p$ O-орбиталей является доминирующим при энергии выше  $-1.4$  eV.

Полученные расчетные значения коэффициента поглощения для гематита и ильменита приведены на рис. 9, здесь же для  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> они сопоставлены с экспериментальными [47]. Поглощение в ильмените начинается с  $\lambda \sim 550$  nm, тогда как в допированном железом анатазе — с  $\lambda \sim 700$  nm (рис. 9). Следовательно, примесь фазы ильменита является плохим кандидатом для объяснения экспериментальных спектров поглощения, представленных на рис. 2. Наоборот, резкое возрастание поглощения в гематите при уменьшении длины волны начиная с  $700$  nm, наблюдаемое в эксперименте и следующее из расчетов, показывает, что наличие примесей фазы гематита является весьма вероятным объяснением аномального роста оптического поглощения в образцах



**Рис. 8.** Разрешенные по спину плотности  $3d$ -состояний в ильмените FeTiO<sub>3</sub>. Плотности состояний для спина вниз показаны с отрицательным знаком.



**Рис. 9.** Расчетные значения коэффициента поглощения для гематита (1) и ильменита (2). 3 — экспериментальные данные по поглощению света в гематите [47].

номинального состава  $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-x/2}$  при увеличении содержания железа.

#### 4. Заключение

Проведенные экспериментальные исследования показали, что синтезированные прекурсорным способом квазиодномерные твердые растворы  $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-x/2}$  ( $0 < x \leq 0.05$ ) активируют процесс окисления гидрохинона в воде при УФ-облучении, их фотокаталитическая активность проявляет четкую зависимость от концентрации введенного железа. Экспериментальные данные свидетельствуют также о сдвиге края фундаментального поглощения в красную сторону и о появлении поглощения в видимой области при допировании диоксида титана железом.

Первопринципные расчеты электронной зонной структуры допированного железом анатаза и рутила выявили наличие внутри запрещенной зоны примесных состояний. Однако расчетное поглощение допированного анатаза и рутила в видимой области в сравнении с экспериментальными данными весьма незначительно. Сопоставление расчетного поглощения в допированных железом анатазе и рутиле, в гематите и в ильмените с экспериментальными спектрами показывает, что наиболее вероятной причиной наблюдаемого в эксперименте поглощения в видимой области является присутствие в образцах примеси гематита. Данный результат коррелирует с тем обстоятельством, что возрастание фотокаталитической активности при допировании железом наблюдается лишь при УФ-облучении. Расчеты электронной зонной структуры показывают также, что ввиду близости примесных зон к потолку валентной зоны и к дну зоны проводимости можно ожидать быстрой локализации возбуждаемых при облучении светом электронов и дырок на примесных состояниях. Это обстоятельство также может препятствовать появлению высокой фотокаталитической активности допированного железом анатаза.



## Список литературы

- [1] Соболева Н.М., Носович А.А., Гончарук В.В. Химия и технология воды **29**, 125 (2007).
- [2] A. Zaleska. *Rec. Patents Eng.* **2**, 157 (2008).
- [3] S.M. Gupta, M. Tripathi. *Chinese Sci. Bull.* **56**, 1639 (2011).
- [4] M.A. Henderson. *Surf. Sci. Rep.* **66**, 185 (2011).
- [5] S.G. Kumar, L.G. Devi. *J. Phys. Chem. A* **115**, 13211 (2011).
- [6] K.-C. Chena, Y.-H. Wanga, Y.-C. Lua. *Catalysis Today* **175**, 276 (2011).
- [7] H. Dimitroula, V.M. Daskalakis, Z. Frontistis, D.I. Kondarides, P. Panagiotopoulou, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos. *Appl. Catalysis B: Environmental* **117**, 283 (2012).
- [8] Y. Izumi. *Coord. Chem. Rev.* **257**, 171 (2013).
- [9] H. Sun, S. Wang, H.M. Ang, M.O. Tade, Q. Li. *Chem. Eng. J.* **162**, 437 (2010).
- [10] D. Wang, R. Yu, Y. Chen, N. Kumada, N. Kinomura, M. Takano. *Solid State Ionics* **172**, 101 (2004).
- [11] В.Н. Красильников, А.П. Штин, О.И. Гырдасова, Е.В. Поляков, Г.П. Швейкин. *ЖНХ* **53**, 1146 (2008).
- [12] В.Н. Красильников, А.П. Штин, О.И. Гырдасова, Е.В. Поляков, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко, В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков. *ЖНХ* **55**, 1258 (2010).
- [13] В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков, В.Н. Красильников, Е.В. Поляков, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко. *ФТТ* **52**, 253 (2010).
- [14] И.В. Бакланова, В.Н. Красильников, Л.А. Переляева, О.И. Гырдасова. *Теорет. и эксперим. химия* **47**, 208 (2011).
- [15] В.Н. Красильников, А.П. Штин, О.И. Гырдасова, Л.А. Переляева, И.В. Бакланова, В.Г. Бамбуров. *Докл. АН. Сер. хим.* **437**, 647 (2011).
- [16] И.В. Бакланова, В.Н. Красильников, В.П. Жуков, И.Р. Шейн, Л.А. Переляева, О.И. Гырдасова. Оптическое поглощение и электронная зонная структура диоксида титана, допированного редкоземельными элементами. Тр. Межд. симпозиум „Порядок, беспорядок и свойства оксидов“. Ростов н/Д (2011). Т. 1. С. 167.
- [17] Q.G. Zeng, Z.J. Ding, Z.M. Zhang. *J. Luminescence.* **118**, 301 (2006).
- [18] Q.G. Zeng, Z.J. Ding, Z.M. Zhang. *J. Mater. Sci.* **42**, 3778 (2007).
- [19] P. Yang, C. Lu, N. Hua, Y. Du. *Mater. Lett.* **57**, 794 (2002).
- [20] C. Wang, C. Bottcher, D.W. Bahneman, J.K. Dohrmann. *J. Mater. Chem.* **13**, 2322 (2003).
- [21] N. Wetchakum, P. Piirakitikulr, K. Caing, S. Phanichphant. 2<sup>nd</sup> IEEE Int. Nanoelectron. conf. (INEC). (2008). P. 836.
- [22] Z. Li, W. Shen, W. He, X. Zu. *J. Hazard. Mater.* **155**, 590 (2008).
- [23] C. Fabrega, T. Andreu, A. Cabot, J.R. Morante. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* **210**, 170 (2010).
- [24] I. Ganesh, P.P. Kumar, A.K. Gupta, P.S.C. Sekhar, K. Radha, G. Padmanbham, G. Sundararajan. *Pros. Appl. Ceram.* **6**, 21 (2012).
- [25] S. Nahar, K. Hasegawa, S. Kagaya, S. Kuroda. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **8**, 286 (2007).
- [26] J.G. Carriazo, M. Moreno-Forero, R.A. Molina, S. Moreno. *Appl. Clay Sci.* **50**, 401 (2010).
- [27] P. Sathishkumar, S. Anandan, P. Maruthamuthu, T. Swaminathan, M. Zhou, P. Ashokkumar. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **375**, 231 (2011).
- [28] P. Pongwan, B. Inceesungvorn, K. Wetchakun, S. Phanichphant, N. Wetchakun. *Eng. J.* **16**, 144 (2012).
- [29] H.-C. Wu, S.-H. Li, S.-W. Lin. *Int. J. Photoenergy.* **2012**, Art. ID, 823 498 (2012).
- [30] M.A. Ahmed, E. El-Katorri, Z.H. Gharni. *J. Alloys Comp.* **533**, 19 (2013).
- [31] N.D. Abazovic, L. Mirengi, I.A. Jankovic, N. Bibic, B. Sojic, M. Abramovic, M.I. Comor. *Nanoscale Res. Lett.* **4**, 518 (2009).
- [32] В.Н. Красильников, О.И. Гырдасова, И.В. Бакланова, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко, Р.Ф. Самигуллина, О.В. Корякова. *ЖНХ* **58**, 154 (2013).
- [33] S. Zhu, T. Shi, W. Liu, S. Wie, Y. Xie, C. Fan, Y. Li. *Physica B* **396**, 177 (2007).
- [34] V. Zhukov, I. Shein, V. Zainullina. *J. Alloys Comp.* **548**, 46 (2013).
- [35] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton. *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
- [36] R. Grau-Crespo, A.Y. Al-Baitai, I. Saadoun, N.H.D. Leeuw. *J. Phys.: Cond. Matter.* **22**, 255401 (2010).
- [37] X. Wang, J.-G. Li, H. Kamiyama, T. Ishigaki. *Thin Solid Films* **506–507**, 278 (2006).
- [38] Z. Ambrus, N. Balazs, T. Alapi, G. Wittmann, P. Sipos, A. Dombi, K. Mogyorosi. *Appl. Catal. B: Environmental.* **81**, 27 (2008).
- [39] M. Abdulla-Al-Mamun, Y. Kusumoto, M.S. Islam. *J. Mater. Chem.* **22**, 5460 (2012).
- [40] H.S. Nabi, R. Pentcheva. *J. Appl. Phys.* **106**, 073 912 (2009).
- [41] M. Gajdos, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmiller, F. Bechstedt. *Phys. Rev. B.* **73**, 045 112 (2006).
- [42] Дж. Займан. *Принципы теории твердого тела.* Физматлит, М. (1972). 472 с.
- [43] L. Xiao, J. Zhang, Y. Cong, B. Tian, F. Chen, M. Anpo. *Catal. Lett.* **111**, 207 (2006).
- [44] J. Zhu, W. Zheng, B. He, J. Zhang, M. Anpo. *J. Mol. Catal. A* **216**, 35 (2004).
- [45] M. Zhoua, J. Yu, B. Chenga. *J. Hazard. Mater. B* **137**, 1838 (2006).
- [46] W.-C. Hung, S.-H. Fu, J.-J. Tseng, H. Chu, T.-H. Ko. *Chemosphere* **66**, 2142 (2007).
- [47] L. Marusak, R. Messier, W. White. *J. Phys. Chem. Solids* **41**, 981 (1980).