

Электронная структура, оптические и фотокаталитические свойства анатаза, допированного ванадием и углеродом

© В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков, В.Н. Красильников, М.Ю. Янченко, Л.Ю. Булдакова, Е.В. Поляков

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: Veronika@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 13 января 2009 г.
В окончательной редакции 22 июня 2009 г.)

Ab initio методом ТВ-LMTO в приближении LSDA + U выполнены расчеты электронной структуры фазы чистого анатаза и допированной углеродом и ванадием. Показано, что при допировании TiO₂ в запрещенной щели возникают узкие зоны примесных состояний C и V. Выполнены расчеты мнимой части диэлектрической функции, позволившие оценить интенсивность оптического поглощения. Установлено, что при допировании V и C появляется оптическое поглощение в видимой области и возрастает поглощение в ультрафиолетовой области до 4 eV, что должно приводить к возрастанию фотокаталитической активности на поверхности допированного анатаза. Экспериментальное определение фотокаталитической активности вискером C,V-допированного анатаза в реакции окисления гидрохинона подтвердило рост активности допированных материалов при облучении ультрафиолетовым, видимым и синим светом. Дана интерпретация явления темнового катализа в C,V-допированном анатазе на основе представлений о низкоэнергетических электронных возбуждениях между примесными уровнями углерода.

1. Введение

Диоксид титана со структурой анатаза является широкощелевым полупроводником с запрещенной щелью ~ 3.2 eV [1]. Благодаря фотокаталитической активности TiO₂ в ультрафиолетовой части солнечного света (содержащей $\sim 5\%$ солнечной энергии), высокой химической стабильности и низкой стоимости он является перспективным материалом для создания фотокатализаторов, активных в видимой части спектра [2,3]. Поэтому в последние годы проводятся широкие исследования фотокаталитических свойств диоксида титана, в том числе изучается влияние добавок оксидов 3d- и p-элементов на эффективность действия фотокатализаторов на основе TiO₂ [4–11]. Установлено, что введение 2p- и 3d-элементов [4–11] приводит к существенному повышению фотокаталитической активности диоксида титана. Эффективность действия фотокатализатора существенно зависит от тех стадий фотокатализа, результатом которых является поглощение кванта света и появление электрон-дырочных пар. Интенсивность поглощения фотонов определяется видом электронного спектра (ЭС) поглотителя в области запрещенной щели. В своей работе мы основывались на фундаментальных положениях теории фотокатализа, которые приводятся в обзорах по этой проблеме [12–15]. Если полупроводник поглощает фотоны с большей энергией, чем энергия его запрещенной щели, то генерируются пары электрон–дырка, где электрон находится в зоне проводимости фотокатализатора, а дырка — в валентной зоне. Затем электрон и дырка диффундируют к поверхности фотокатализатора и принимают участие в химических реакциях с адсорбированными на поверхности донорными или акцепторными молекулами.

Следовательно, необходимым условием эффективности работы полупроводника в качестве фотокатализатора является его способность под действием света создавать пары электрон–дырка. В случае действия фотонов видимого света интервал значений запрещенной щели полупроводника должен находиться в диапазоне энергий от 1.6 до 3.3 eV. Для увеличения фотокаталитической активности анатаза необходимо уменьшить значение запрещенной щели, например, с помощью введения добавок 3d-, 2p-элементов. В связи с этим расчеты ЭС и оптических спектров поглощения дают возможность направленного модифицирования оптических и фотокаталитических свойств, что служит стимулом для проведения их *ab initio* расчетов.

В литературе имеется ряд теоретических работ [16–20], посвященных исследованию ЭС чистого диоксида титана со структурой анатаза с использованием разных методов расчета электронной структуры: псевдопотенциального метода Хартри–Фока (ХФ) [16], метода линейной комбинации ортогонализированных атомных орбиталей (ЛКОАО) [17], метода локализованных сферических волн (ЛСВ) [18] и полнопотенциального метода присоединенных плоских волн (ПП-ППВ) [19,20]. Основные характеристики электронного спектра TiO₂, полученные с помощью данного набора методов, суммированы в таблице. Из результатов расчетов (см. таблицу) следует полупроводниковый характер ЭС диоксида титана, однако значение запрещенной щели в разных расчетах изменяется в диапазоне от 2.0 до 10 eV. В частности, при использовании приближения Хартри–Фока [16] расчетное значение запрещенной щели почти втрое больше экспериментального значения, а применение методов теории функционала электронной плотности (ЛКОАО, ЛСВ, ПП-ППВ) приводит к ее недооценке.

Характеристики электронного спектра TiO_2 : запрещенная щель Δ_{fg} , ширина валентной зоны Δ_{vb} , ширина полосы $2s$ -состояний кислорода Δ_{2s} , ширина зоны проводимости Δ_{3d} , полученные разными методами расчета в сравнении с экспериментальными данными [1,21]

Характеристики	ХФ [16]	ЛКОАО [17]	ЛСВ [18]	ПП-ППВ [19]	ПП-ППВ [20]	LDA + U [22]	Эксперимент
Δ_{fg} , eV	10	2.04*	2.7	2.0**	2.13*	3.18	3.2
Δ_{vb} , eV	~ 6.3	5.17	5.2	5.05	4.71	~ 5.0	4.7
Δ_{2s} , eV	~ 2.5	1.76			1.77		
Δ_{3d} , eV	~ 6.5				5.2		

* Запрещенная щель соответствует непрямому переходу.

** Запрещенная щель определяется прямым переходом.

Для более точного описания электронного спектра и оптических свойств необходимо учитывать кулоновское $d-d$ -взаимодействие в атомах титана, что может быть достигнуто в методах, основанных на теории функционала электронной плотности, но учитывающих внутриатомные кулоновские и обменные взаимодействия в рамках так называемого LDA + U-подхода [23]. Подобные расчеты для диоксида титана со структурами рутила и анатаза, включающие кулоновские поправки для атомов титана, были впервые выполнены авторами работ [22,24]. Учет параметров кулоновского и обменного взаимодействий позволил авторам цитируемых работ получить значения запрещенной щели 3.3 eV для рутила [24] и 3.18 eV для анатаза [22], близкие к экспериментальным значениям 3.1 eV [25] и 3.2 eV [1] соответственно.

Среди экспериментальных работ по оценке фотокалалитического поведения допированного диоксида титана весьма интересной является работа [9], в которой авторы изучали фотокалалитические и оптические свойства TiO_2 , допированного одновременно ванадием и углеродом. В частности, было обнаружено, что для некоторых составов катализатора допирование приводит к появлению „темнового катализа“, когда каталитические свойства проявляются не только при освещении, но и при нагреве в темноте. Должного объяснения это явление, однако, не нашло. Неясно, в частности, какой тип допирования приводит к появлению темного катализа, ибо эксперименты с допированием только ванадием не проводились.

Теоретические исследования ЭС TiO_2 , легированного ванадием, немногочисленны [22,26] и методически не безупречны. Известно, что допирование диоксида титана малым количеством s - или d -элемента приводит к появлению примесных состояний внутри запрещенной щели. Энергия этих состояний может быть правильно вычислена в схеме LDA + U при обязательном условии корректного выбора атомного кулоновского параметра U . В работе [22] при расчетах методом LDA + U был получен полупроводниковый характер ЭС диоксида титана, легированного ванадием $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$, $x = 0.0625$. Авторы работы [22] учитывали кулоновскую поправку U для атомов титана и ванадия, но при этом параметр $U = 7$ eV для атомов ванадия заимствован из рабо-

ты [27], где рассчитывался для атомов трехвалентного ванадия в LaVO_3 , в то время как состав $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ предполагает изовалентное замещение титана атомом ванадия. Поэтому примесные состояния, полученные в работе [22], были расположены слишком близко к дну зоны проводимости (в пределах 1 eV вместо полученных в ЭПР-экспериментах 2 eV), а ширина первой примесной зоны была в 5 раз больше, чем в [26] или в обсуждаемых далее наших расчетах. В работе [26] авторы подробно анализировали магнитную структуру и магнитные моменты на атомах ванадия для составов $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ ($x = 0.0625, 0.125; y = 0, 0.625$) с использованием метода VASP с включенными поправками на кулоновскую корреляцию для атомов ванадия. Однако параметр кулоновского взаимодействия для атомов титана в работе [26] не учитывался, и расчеты привели к неточной оценке положения состояний атомов ванадия и состояний кислородных вакансий относительно дна зоны проводимости. Кроме того, результаты данных работ нельзя использовать для оценки изменений в оптическом спектре диоксида титана при допировании, так как для описания оптического поглощения знания зонной структуры недостаточно и требуются расчеты диэлектрической функции материала.

В связи с отмеченными обстоятельствами мы приняли новое теоретическое исследование с целью изучить влияние легирования атомов V и C на электронный спектр, спектр поглощения и возможную фотокалалитическую активность диоксида титана со структурой анатаза. В работе использовали *at initio* метод теории функционала электронной плотности ТВ-LMTO [28], дополненный учетом кулоновских корреляций и обмена в приближении LSDA + U [23]. Метод позволил получить ЭС диоксида титана с учетом спиновой поляризации и изучить влияние атомов ванадия и углерода на электронный спектр и оптические характеристики TiO_2 .

Выполненные расчеты привели к выводу о том, что ЭС анатаза, допированного ванадием и/или углеродом, имеет дополнительное поглощение в видимой части спектра, поэтому можно ожидать увеличения фотокалалитической активности при действии на анатаз фотонов видимого и синего света. Мы выполнили также соответствующие экспериментальные исследования, которые

имели целью проверить выводы о положительном влиянии допирования ванадием на каталитическую активность TiO_2 .

2. Методика расчета

Расчеты электронной структуры стехиометрического диоксида титана и фаз на его основе $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$ ($0 \leq x \leq 1/16$; $0 \leq y \leq 1/16$) были выполнены в рамках теории функционала локальной спиновой плотности LSDA и метода LSDA + U [23], учитывающего одноатомные кулоновские корреляции и обмен. В расчетах использовали суперячейку ($2 \times 2 \times 2$), полученную путем двукратной трансляции примитивной ячейки анатаза в трех направлениях примитивных векторов трансляции с последующей заменой одного атома титана на атом ванадия и атома кислорода на атом углерода. Предполагалось, что атом V, занимающий позицию атома титана, приобретает его радиус, а атом C в позиции атома кислорода имеет радиус кислорода. В набор атомных орбиталей рассматриваемых соединений включали валентные ns -, np -, $(n-1)d$ -орбитали атомов Ti, V и $2s$ -, $2p$ -орбитали атомов кислорода и углерода. Поскольку метод ТВ-LMTO был разработан для плотноупакованных структур, а структура диоксида титана является довольно „рыхлой“, в расчетную ячейку диоксида титана вводились дополнительные пустые сферы (E). Для расчета соединений TiO_2 , $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$, $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$, $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$ использовались ячейки состава $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}\text{E}_{80}$, $\text{Ti}_{15}\text{VO}_{32}\text{E}_{80}$, $\text{Ti}_{16}\text{O}_{31}\text{CE}_{80}$, $\text{Ti}_{15}\text{VO}_{31}\text{CE}_{80}$. Поскольку электронные спектры TiO_2 , полученные для примитивной ячейки $\text{Ti}_2\text{O}_4\text{E}_{10}$ и суперячейки $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}\text{E}_{80}$, практически тождественны, далее обсуждаются ЭС для примитивной ячейки TiO_2 . Вклады t_{2g^-} , e_g^- , d_{xy^-} , d_{xz^-} , d_{yz^-} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ -компонентов в $3d$ -состояния атомов титана и ванадия определялись посредством построения так называемых „жирных зон“ [29] и парциальных плотностей состояний для TiO_2 и $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$.

Для составов TiO_2 , $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ проводились спин-ограниченные LDA + U-расчеты, а для соединений $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$, $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$ выполнены спин-поляризованные LSDA + U-расчеты с учетом ферромагнитного упорядочения атомов ванадия для структуры диоксида титана с параметрами тетрагональной объемно-центрированной решетки $a = b = 3.7845 \text{ \AA}$, $c = 9.5143 \text{ \AA}$ и $u = 0.20806$ [30] (рис. 1). Оптимальное отношение радиусов $r_{\text{Ti}}/r_{\text{O}}$ составило 0.95. В расчетах использовались значения параметров кулоновского взаимодействия $U = 6.2$ и 3.6 eV и обменного взаимодействия $J = 0.7$ и 0.88 eV для d -электронов атомов титана и ванадия соответственно, полученные в работе [31]. Из результатов наших расчетов следует, что данные значения параметров U и J для атомов титана и ванадия позволяют получить ЭС стехиометрического диоксида

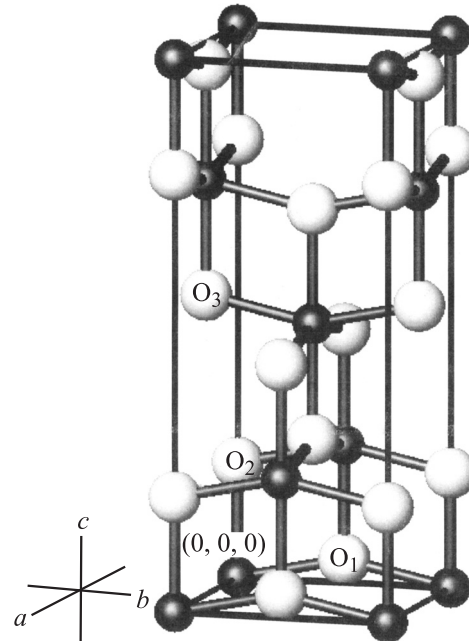


Рис. 1. Элементарная ячейка TiO_2 со структурой анатаза. Атомы кислорода обозначены светлыми шарами, атомы титана — темными.

титана и ЭС V-допированного диоксида титана, близкие к экспериментальным.

Поскольку интенсивность поглощения света определяется мнимой частью диэлектрической функции [32], для всех изученных составов нами были также выполнены расчеты диэлектрической функции. А именно мнимая часть диэлектрической функции ϵ_2 , определяющая интенсивность переходов электронов из валентной зоны (V) в зону проводимости (C) в присутствии электрического поля светового излучения, находится из уравнения

$$\epsilon_2(\mathbf{q} \rightarrow 0, \hbar\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{\mathbf{K}, \text{C}, \text{V}} |\langle \Psi_{\mathbf{K}}^{\text{C}} | \mathbf{u} r | \Psi_{\mathbf{K}}^{\text{V}} \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{K}}^{\text{C}} - E_{\mathbf{K}}^{\text{V}} - E).$$

Здесь \mathbf{u} — вектор, определяющий поляризацию электрического поля светового излучения, \mathbf{K} — вектор обратной решетки, а $\langle \Psi_{\mathbf{K}}^{\text{C}} | \mathbf{u} r | \Psi_{\mathbf{K}}^{\text{V}} \rangle$ — матричные элементы, определяющие вероятности возбуждений электронов с уровней $E_{\mathbf{K}}^{\text{V}}$ в валентной зоне на уровни $E_{\mathbf{K}}^{\text{C}}$ в зоне проводимости (моменты переходов). Наличие предела $\mathbf{q} \rightarrow 0$ означает, что в расчетах пренебрегают малым по сравнению с векторами обратной решетки кристалла импульсом света, т.е. учитываются все возможные прямые возбуждения электронов из валентной зоны в зону проводимости. Конкретные расчеты проводились в базе так называемых продукт-орбиталей, построенных из произведений базисных атомных орбиталей метода LMTO-ТВ по методике, описанной в работе [33]. Детали расчетов в целом такие же, как в расчетах диэлектрической функции для благородных металлов, представленных в работе [34].

3. Результаты расчетов и их обсуждение

3.1. Электронная структура стехиометрического TiO_2 . На рис. 2 приводятся полные и частичные плотности состояний для стехиометрического TiO_2 , полученные в приближениях LDA и LDA + U. Из результатов расчетов электронной структуры видно (рис. 2, *a*), что запрещенная щель (непрямой переход из точки Z в точку Γ) для LDA-приближения составляет 2.2 eV, т.е. занижена по сравнению с экспериментом на 1 eV. Значение запрещенной щели из LDA + U-расчетов (рис. 2, *b*), равное 3.2 eV, совпадает с ее экспериментальным значением, что позволяет использовать эти данные для расчета оптических характеристик TiO_2 .

Согласно расчетам, в ЭС TiO_2 (рис. 2) можно выделить три полосы электронных состояний: полосу валентных $2s$ -состояний кислорода в интервале энергий от -17.2 до -15.5 eV (на рисунках не показана), валентную полосу шириной 4.7 eV, образованную гибридными $3d\text{Ti}$ -, $2p\text{O}$ -состояниями и полностью занятую электронами, и зону проводимости шириной 4.5 eV, построенную в основном $3d$ -состояниями атомов титана. Гибридизация состояний титана и кислорода приводит к существенному расщеплению $3d$ -полосы на низкоэнергетические состояния t_{2g} -симметрии и высокоэнергетические состояния e_g -симметрии.

Форма, положение и природа полос в электронном энергетическом спектре TiO_2 в LDA + U-приближении хорошо согласуются с данными оптической и фотоэмиссионной спектроскопии [1,21] и с результатами предыдущих расчетов [22]. Это служит подтверждением корректности использования приведенных выше параметров обмена и корреляции.

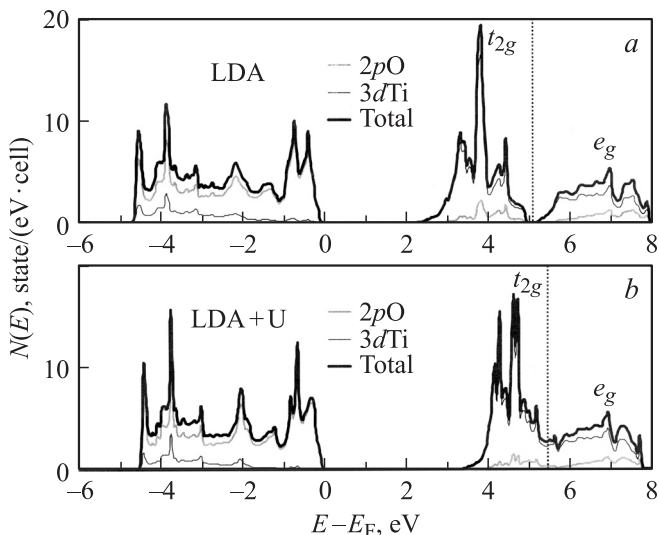


Рис. 2. Полные и частичные плотности состояний для TiO_2 в LDA-приближении (*a*) и в LDA + U-приближении (*b*).

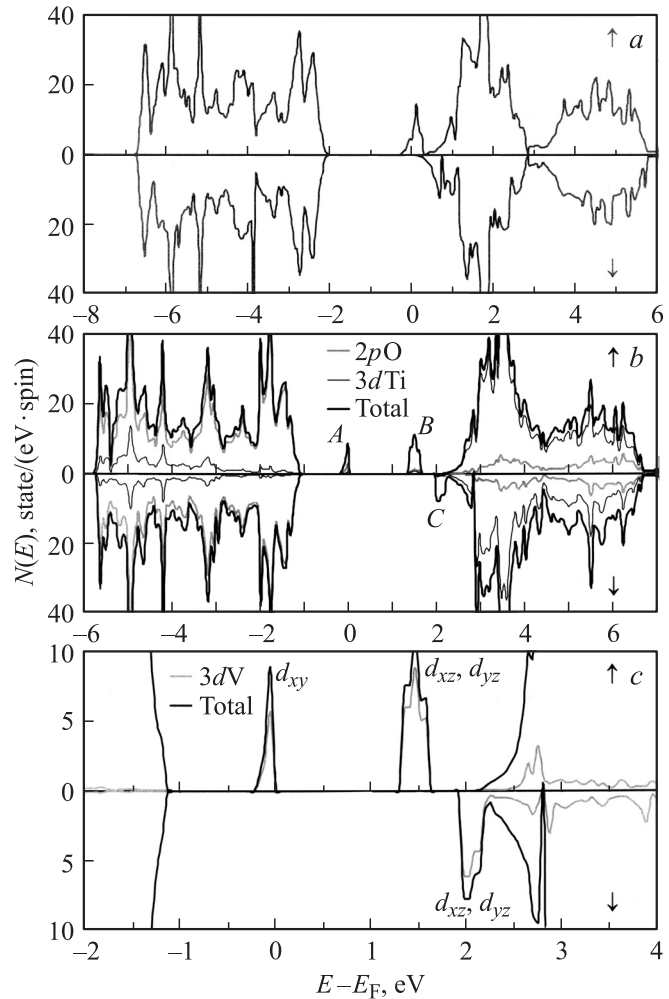


Рис. 3. Полная для LSDA-расчета (*a*) и полная и частичные для LSDA + U-расчета (*b, c*) плотности состояний для ферромагнетика $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$.

3.2. Электронные спектры соединений $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ и $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ ($x = y = 0.0625$). Полная и частичные плотности состояний для $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ ($x = 0.0625$) с одним атомом ванадия в расчете на суперячейку для LSDA- и LSDA + U-методов расчета приводятся на рис. 3, *a-c*. Из результатов LSDA-расчетов, т.е. без учета поправок на корреляцию и обмен, следует полуметаллический характер электронного спектра $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$, что противоречит наблюдаемому в эксперименте наличию полупроводниковых свойств у $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$, $x = 0.05$ [35]. Учет корреляционной поправки для атомов V и Ti в LSDA + U-схеме позволяет получить полупроводниковую электронную структуру для $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ с запрещенной щелью 1.33 eV (рис. 3, *b*). Из вида плотностей состояний для стехиометрического (рис. 2, *b*) и легированного ванадием (рис. 3, *b*) диоксида титана следует, что их спектры близки, за исключением присутствия трех полос примесных состояний A, B, C в области запрещенной щели в ЭС легированного диоксида. Примесная полоса A образована d_{xy} -орбиталью атома

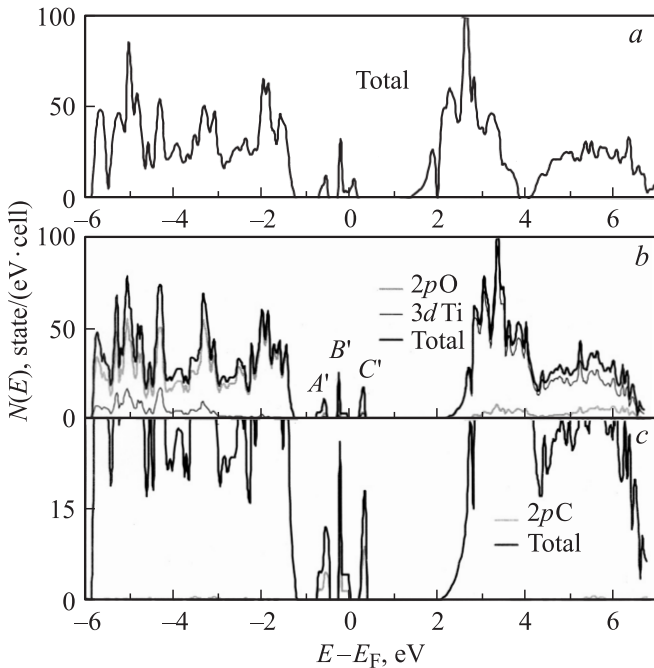


Рис. 4. Полная плотность состояний для $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ по результатам LDA-расчетов (*a*); полная и парциальные плотности состояний для $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ по результатам LDA + U-расчетов (*b, c*).

ванадия со спином вверх, содержит один электрон и находится на 0.8 eV выше валентной зоны. При энергии выше уровня Ферми на 1.3 eV располагается полоса пустых состояний *B*, построенных из d_{xz} -, d_{yz} -орбиталей атома ванадия со спином вверх, тогда как примесная полоса *C*, состоящая из d_{xz} - и d_{yz} -орбиталей V с добавкой орбитали d_{xy} , размещается у дна зоны проводимости и перекрывается с ее краем. Положение этих полос в области запрещенной щели хорошо коррелирует с положением трех уровней атома ванадия в ЭС легированного ванадием диоксида титана со структурой рутила, полученным на основе экспериментальных исследований [36]. В данных экспериментах было показано, что уровни *A* и *B* имеют относительно края зоны проводимости энергии соответственно -2.1 и -0.8 eV, а уровень *C* находится выше края зоны проводимости.

На рис. 4, *a-c* приводятся полные и парциальные плотности состояний для TiO_2 , допированного углеродом, согласно LDA- и LDA + U-схемам расчета. Электронный спектр фазы $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ (рис. 4, *a*) при $y = 0.0625$ при расчете по методу LDA соответствует металлу, в котором уровень Ферми пересекает плотность примесных состояний в минимуме электронной плотности, $n(E_F) \sim 6 \text{ states}/(\text{eV} \cdot \text{cell})$. При учете корреляционных эффектов (LDA + U-схема) в электронном спектре (рис. 4, *b, c*) над уровнем Ферми появляется небольшая, шириной примерно 0.2 eV, запрещенная щель. При переходе от TiO_2 (рис. 2, *b*) к $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ (рис. 4, *b, c*) положение и ширина валентной зоны и зоны проводимости сохраняются без существенных из-

менений. Главная особенность электронной структуры фазы $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ — это наличие трех A' -, B' - и C' -полос в области запрещенной щели, состоящих в основном из $2p$ -состояний атомов углерода. В частности, полоса заполненных состояний A' у потолка валентной зоны определяется $2p$ -орбиталями атомов углерода, $2p$ -состояниями атомов кислорода и $3d$ -состояниями атомов титана в отношении примерно 4.6 : 4.1 : 2.4 (рис. 4, *b, c*). При энергии относительно уровня Ферми -0.15 eV находится заполненная двумя электронами полоса B' , а вблизи центра запрещенной щели располагается пустая примесная полоса C' .

3.3. Электронная структура $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$ ($x = y = 0.0625$). Изменение ЭС при совместном присутствии двух типов дефектов, атома углерода в кислородной подрешетке C_O и дефекта замещения атома титана на атом ванадия V_Ti рассматривали на примере состава $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$ при $x = 0.0625$ и $y = 0.0625$. Расчет электронного спектра ферромагнитного $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$ был выполнен для трех конфигураций дефектов C_O и V_Ti (рис. 1), в которых атом ванадия занимал постоянную позицию V (0,0,0), а атом углерода помещали в разные позиции: O1 (конфигурация 1), O2 (конфигурация 2) и O3 (конфигурация 3). Результаты LSDA + U-расчетов полной энергии E_{tot} для трех конфигураций дефектов показывают, что при увеличении расстояния ванадий-углерод от $d(\text{V}-\text{C}_{\text{O1}}) = 1.934 \text{ \AA}$ к $d(\text{V}-\text{C}_{\text{O2}}) = 1.979 \text{ \AA}$ и до $d(\text{V}-\text{C}_{\text{O3}}) = 5.492 \text{ \AA}$ наблюдается уменьшение E_{tot} по абсолютной величине, при этом образование диполя V-C_{O1}, где C_{O1} — атом углерода в позиции атома кислорода в базовой плоскости VO₅C-октаэдра, оказывается энергетически выгодным. Энергия диссоциации диполя V-C_{O1} составила 1.33 eV. Большое значение энергии диссоциации такого диполя позволяет предположить, что в синтезируемых нами фазах $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$ (раздел 4) с концентрациями ванадия и углерода ($0 \leq x \leq 0.50$; $0 \leq y \leq 0.15$), близкими к моделируемому составу $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$, $x = y = 0.0625$, атомы ванадия и углерода образуют преимущественно C-V-диполи. На рис. 5 представлены полная и парциальные плотности состояний для конфигурации $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$ с диполем C-V. Электронный спектр $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$ соответствует полупроводнику с значением запрещенной щели 0.38 eV. Присутствие атома ванадия в $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$ в сравнении с составом $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ приводит к спиновой поляризации электронного спектра и появлению дополнительных A'' -, B'' -, C'' -полос со спином вниз, которые сдвинуты в более высокоэнергетическую область ЭС по отношению к A'' -, B'' -, C'' -полосам со спином вверх. Большой вклад от $2p\text{C}$ -состояний наблюдается для всех шести полос, за исключением полосы C'' , где вклад $3d_{xy}$ -состояний атомов ванадия оказывается существенным (рис. 5), что объясняется простым наложением ЭС двух составов $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ (рис. 3, *b*) и $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ (рис. 4, *b*). Присутствие атома ванадия в ближайшем окружении атома углерода приводит к уширению (в сравнении с ЭС состава

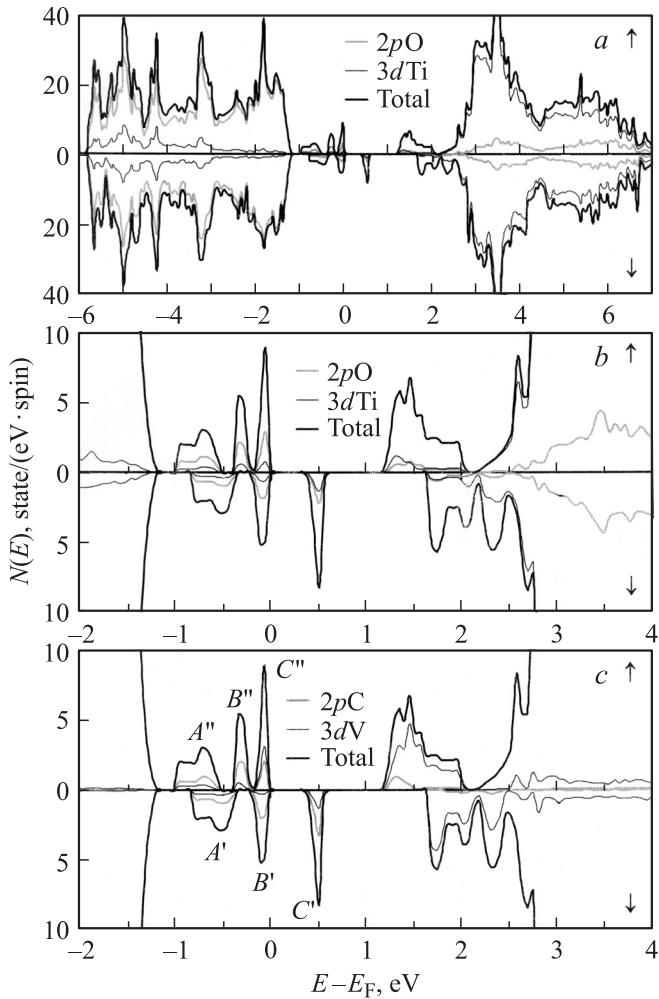


Рис. 5. Полная и парциальные плотности состояний для $Ti_{1-x}V_xO_{2-y}C_y$ в диапазоне энергий основных состояний (a) и в прифермионской области (b, c) по результатам LSDA + U-расчетов.

$Ti_{1-x}V_xO_2$) более чем в 2 раза незанятых d_{xz} -, d_{yz} -полос со спином вверх и спином вниз и их перекрытию с металлической зоной проводимости, что существенно понижает энергию возможных электронных переходов.

3.4. Диэлектрическая функция соединений TiO_2 , $Ti_{1-x}V_xO_2$, $TiO_{2-y}C_y$, $Ti_{1-x}V_xO_{2-y}C_y$. Более точные данные о влиянии допирования на оптическое поглощение, а следовательно, и на фотокаталитическую активность диоксида титана, могут быть получены из мнимой части диэлектрической функции (МЧДФ), пропорциональной коэффициенту поглощения света кристаллом [37]. Результаты таких расчетов для чистого анатаза и анатаза, допированного ванадием, показаны на рис. 6, а для анатаза, допированного только ванадием, только углеродом и совместно ванадием и углеродом, — на рис. 7.

Из рис. 6 видно, что допирование ванадием приводит к появлению дополнительной зоны поглощения с началом при энергии около 2 eV и максимумом при энергии

около 3 eV, т.е. в видимой области. При отнесении этого поглощения к определенным переходам между занятыми и виртуальными состояниями возникают трудности, поскольку, согласно рис. 3, b, c, энергию около и выше 2 eV могут иметь как переходы из состояний верха валентной зоны в примесную зону B, так и переходы из первой примесной зоны A в состояния у дна зоны проводимости. Эта проблема разрешается путем удаления из расчетов второй примесной зоны B. Редуцированная таким образом МЧДФ учитывает лишь возбуждения из валентной зоны в зону проводимости и из примесной зоны A в зону проводимости, а разность между полной и редуцированной МЧДФ характеризует интенсивность возбуждений из валентной зоны во вторую примесную зону (B). Из рис. 6 видно, что редуцированная МЧДФ лишь незначительно (не более чем на 25%) ниже полной МЧДФ, поэтому пик поглощения в видимой области определяется в основном возбуждениями электронов со спином вверх из примесной зоны A в зону проводимости. Очевидно также, что возбуждения из валентной зоны

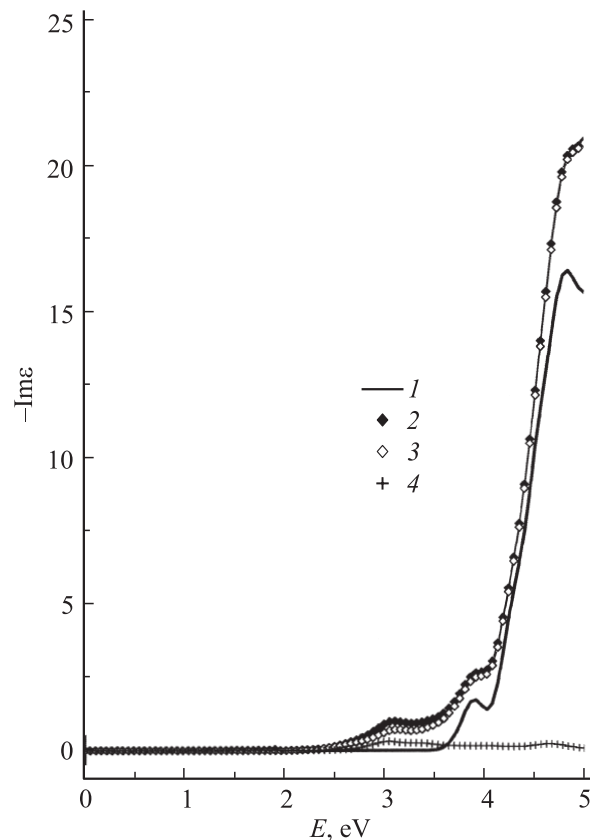


Рис. 6. Зависимость мнимой части диэлектрической функции от энергии возбуждения для TiO_2 и $Ti_{1-x}V_xO_2$. 1 — чистый анатаз; 2 — анатаз с примесью ванадия с учетом всех возможных возбуждений; 3 — анатаз с примесью ванадия с учетом возбуждений только из валентной зоны и первой примесной зоны (A) в зону проводимости; 4 — анатаз с примесью ванадия с учетом возбуждений только из валентной зоны во вторую примесную зону (B).

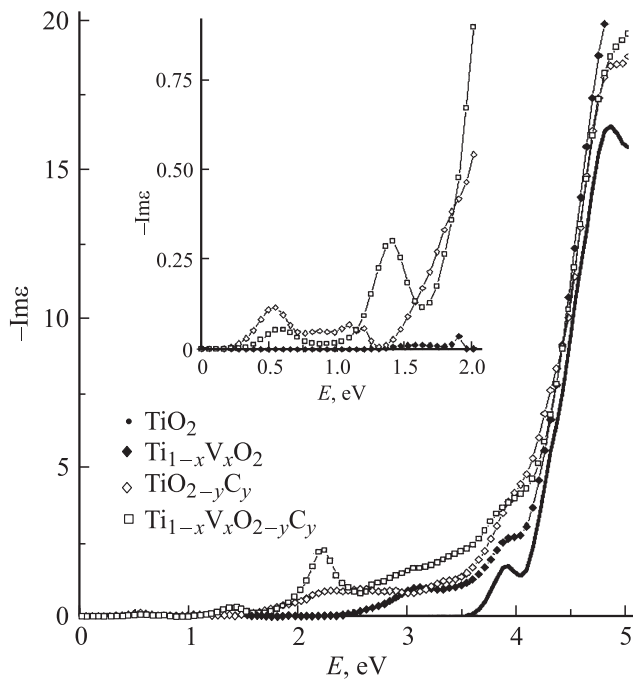


Рис. 7. Зависимость мнимой части диэлектрической функции от энергии возбуждения для TiO_2 , $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$, $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ и $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$.

в примесную зону B вносят незначительный вклад в поглощение в видимой области.

Для анатаза, допированного углеродом, вблизи энергии 0.5 eV наблюдается поглощение, обусловленное, как следует из сопоставления с рис. 4, b , возбуждением электронов из примесной зоны B' в примесную зону C' , а при энергии около 1.1 eV — поглощение, обусловленное возбуждениями из зоны A' в зону C' . При увеличении энергии, начиная с 1.5 eV , наблюдается заметное возрастание поглощения, которое выходит на плато при энергии около 2.3 eV . Сопоставление с плотностью состояний на рис. 4, b недвусмысленно указывает на то, что начало данной зоны поглощения обусловлено возбуждениями электронов из состояний вблизи потолка валентной зоны в состояния примесной зоны C' . Начиная с энергии 2.1 eV , добавляются также возбуждения из состояний зоны B' в состояния у дна зоны проводимости, а с энергии 2.6 eV — из зоны A' в зону проводимости. В целом, из рис. 7 следует, что C -допирование приводит к более сильному, чем V -допирование, поглощению в видимой области.

Выше было отмечено, что при допировании анатаза совместно углеродом и ванадием из-за эффекта спиновой поляризации появляются примесные зоны со спином вниз, качественно подобные примесным зонам в анатазе, допированном только углеродом. Поэтому низкоэнергетическое поглощение при совместном C,V -допировании подобно тому же при C -допировании: наблюдаются пик поглощения при энергии 0.6 eV и воз-

растание поглощения, начиная с 1.2 eV , обусловленные возбуждениями электронов со спином вниз из зоны B' в зону C' и из зоны A' в зону C' соответственно. Однако пик поглощения в совместно допированном анатазе с максимумом около 1.4 eV не имеет аналога в спектре углерод-допированного анатаза, так как он обусловлен возбуждениями электронов со спином вверх из примесной зоны C'' в зону проводимости. Наиболее сильно поглощение в C,V -допированном анатазе превышает поглощение при углеродном допировании вблизи энергии 2.2 eV . Обусловлено это тем, что при C,V -допировании поглощение при этой энергии обусловлено возбуждениями из примесных зон B'' , A'' со спином вверх и из зоны B' со спином вниз в состояния зоны проводимости, тогда как при C -допировании при этой энергии имеются только переходы из зоны B' в зону проводимости.

Таким образом, расчеты МЧДФ показывают, что при допировании анатаза ванадием, углеродом и одновременно ванадием и углеродом имеется последовательное возрастание поглощения в видимой области. Возрастает и поглощение в ультрафиолетовой области при энергии до 4 eV . Корреляции между этим эффектом и фотокаталитической активностью обсуждаются далее.

4. Синтез и фотокаталитическая активность диоксида титана, допированного ванадием и углеродом ($\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$)

В целях проверки следствий, полученных нами по результатам квантово-химических расчетов ЭС анатаза, в настоящей работе путем термоллиза $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ был синтезирован диоксид титана, допированный одновременно ванадием и углеродом $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$ ($0 \leq x \leq 0.50$; $0 \leq y \leq 0.15$) [38,39] в форме микро- и нановискеров ($0.1\text{--}0.5\ \mu\text{m}$); изучена его фотокаталитическая активность в реакции окисления гидрохинона в водной среде при облучении фотонами ультрафиолетового и синего света. Ультрафиолетовое облучение проводили 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 $440\text{--}460\text{ nm}$. Степень превращения субстрата (гидрохинона) в ходе процесса оценивали с помощью вольт-амперной характеристики [40]. Фазовый контроль осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении и поляризационного микроскопа ПОЛАМ С-112 в проходящем свете. Форму и размер частиц исследуемых образцов определяли методом растровой электронной микроскопии на приборе Tesla BS-301.

На рис. 8 приведены экспериментальные данные по изменению концентрации гидрохинона в присутствии вискеров $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$ под действием ультрафиолетового и синего излучения. В совокупности с данными

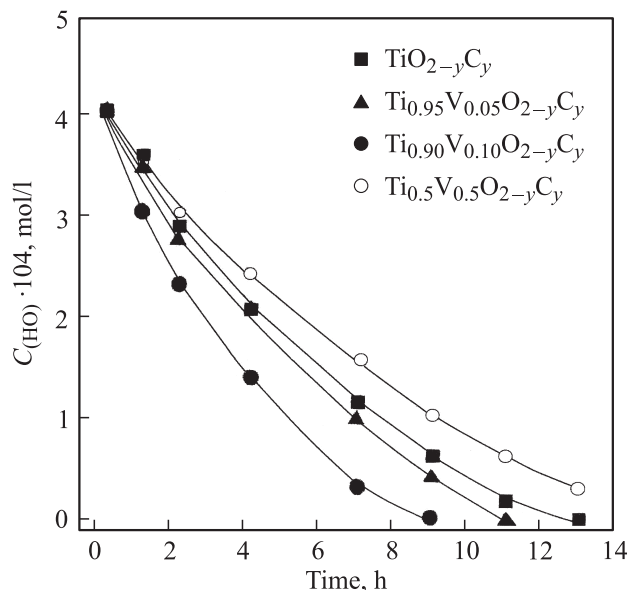


Рис. 8. Временная зависимость концентрации гидрохинона $C_{(HQ)}$ под действием ультрафиолетового и синего излучения при разном содержании допирующего ванадия.

работы [9] они дают достаточно полное представление о влиянии примесей ванадия и углерода на каталитическую активность. Как видно из рис. 8, при УФ-облучении для составов $Ti_{1-x}V_xO_{2-y}C_y$ наблюдается четкая зависимость увеличения скорости окисления гидрохинона от концентрации ванадия. Скорость окисления в синем свете также повышается при увеличении концентрации ванадия в катализаторе и является максимальной для образца состава $Ti_{0.50}V_{0.50}O_{2-y}C_y$, косвенно указывая на существенное изменение спектральных характеристик поглощения фотонного излучения образцами анатаза, допированными ионами ванадия и углерода.

5. Заключение

Основные этапы фотокаталитических реакций на поверхности оксидных полупроводников и корреляции между интенсивностью реакций и электронной структурой были рассмотрены ранее на качественном уровне в работах [2,18,41,42]. Была отмечена сложность фотокаталитических реакций, которые включают как поглощение света катализатором, т.е. полупроводником, так и последующие динамические процессы релаксации возбужденных электрон-дырочных состояний, аннигиляции электрон-дырочных пар, передачи электронов и (или) дырок от катализатора к адсорбированной молекуле и последующие химические превращения возбужденной молекулы. В целом, задача количественной оценки интенсивности реакции в зависимости от состава катализатора и вида адсорбированной молекулы на основе *ab initio* расчетов еще далека от разрешения.

Однако проблема упрощается, если рассматривается только зависимость скорости фотокаталитической реакции от состава и структуры катализатора при фиксированном виде адсорбированной молекулы. В этом случае можно ожидать корреляции между интенсивностью фотокаталитической реакции и количеством поглощенных квантов света, т.е. интенсивностью оптического поглощения катализатора. Примером такой зависимости может служить изученное в работах [43–45] возрастание фотокаталитической активности анатаза при допировании его азотом.

В нашем случае исследования анатаза, допированного ванадием и углеродом, возрастание скорости фотоокисления гидрохинона согласуются с прогнозируемым появлением электронных состояний внутри запрещенной зоны, приводящем к увеличению оптического поглощения в видимой и УФ-области. Возрастание интенсивности фотокаталитической реакции при допировании анатаза углеродом или одновременно ванадием и углеродом было отмечено также в работе [9], в которой изучалось разложение ацетальдегида. Отметим, что наличие в работе [9] процесса „темнового катализа“, т.е. катализа при нагреве в отсутствие света, согласуется с результатами наших расчетов, указывающих на наличие низкоэнергетического поглощения с максимумом при 0.5 eV (рис. 7). Данное поглощение соответствует переходам между состояниями, локализованными преимущественно на примесных атомах углерода. Согласно расчетам, начало поглощения имеет место при 0.2 eV, т.е. в диапазоне, близком к энергии тепловых возбуждений.

Список литературы

- [1] H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, F. Levy, G. Burri. *Solid State Commun.* **87**, 847 (1993).
- [2] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller. *Progress Solid State Chem.* **32**, 33 (2004).
- [3] Y. Matsumoto, U. Unal, N. Tanaka, Ak. Kudo, H. Kato. *J. Solid State Chem.* **177**, 4205 (2004).
- [4] E.P. Reddy, L. Davydov, P.G. Smirniotis. *J. Phys. Chem. B* **106**, 3394 (2002).
- [5] F. Gracia, J.P. Holgado, A. Caballero, A.R. Gonzalez-Elipe. *J. Phys. Chem. B* **108**, 17466 (2004).
- [6] M. Sathish, B. Viswanathan, R.P. Viswanath, C.S. Gopinath. *Chem. Mater.* **17**, 6349 (2005).
- [7] D. Chen, Zh. Jiang, J. Geng, Q. Wang, D. Yang. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 2741 (2007).
- [8] T. Tachikawa, S. Tojo, K. Kawai, M. Endo, M. Fujitsuka, T. Ohno, K. Nishijima, Z. Miyamoto, T. Majima. *J. Phys. Chem. B* **108**, 19299 (2004).
- [9] X. Yang, Ch. Cao, K. Hohn, L. Erickson, R. Maghirang, D. Hamal, K. Klabunde. *J. Catalysis* **252**, 296 (2007).
- [10] H. Luo, T. Takata, Y. Lee, J. Zhao, K. Domen, Y. Yan. *Chem. Mater.* **16**, 846 (2004).
- [11] J.L. Gole, J.D. Stout, C. Burda, Y. Lou, X. Chen. *J. Phys. Chem. B* **108**, 1230 (2004).
- [12] M. Kaneko, I. Okura. *Photocatalysis. Science and technology*. Springer, N.Y. (2002). P. 13.

- [13] R. Benedix, F. Dehn, J. Quaas, M. Orgass. *LACER* **5**, 160 (2000).
- [14] E.P. Reddy, L. Davydov, P.G. Smirniotis. *J. Phys. Chem. B* **106**, 3394 (2002).
- [15] S. Amemiya. *ThreeBond Technical News* **62**, 1 (2004).
- [16] A. Fahmi, Ch. Minot, B. Silvi, M. Causa. *Phys. Rev. B* **47**, 11 717 (1993).
- [17] S.-D. Mo, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B* **51**, 13023 (1995).
- [18] F.M.F. Groot, J. Faber, J.J.M. Michiels, M.T. Czyżyk, M. Abbate, J.C. Fuggle. *Phys. Rev. B* **48**, 2074 (1993).
- [19] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A.J. Freeman. *Phys. Rev. B* **61**, 7459 (2000).
- [20] Ch. Qiang, C. Hong-Hong. *Chinese Phys.* **13**, 2121 (2004).
- [21] R. Sanjines, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, F. Levy. *J. Appl. Phys.* **75**, 2945 (1994).
- [22] Y. Wang, D.J. Doren. *Solid State Commun.* **136**, 142 (2005).
- [23] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 767 (1997).
- [24] 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).
- [25] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma. *Science* **291**, 854 (2001).
- [26] X. Du, Q. Li, H. Su, J. Yang. *Phys. Rev. B* **74**, 233 201 (2006).
- [27] I. Solovyev, N. Hamada, K. Terakura. *Phys. Rev. B* **53**, 7158 (1996).
- [28] O.K. Andersen, O. Jepsen, M. Sob. In: *Electronic band structure and its applications* / Ed. M. Yussouff. Springer, Heidelberg (1987). V. 283. 1 P.
- [29] O. Jepsen, O.K. Andersen. *Z. f. Physik* **97**, 35 (1995).
- [30] C.J. Howard, T.M. Sabina, F. Dickson. *Acta Cryst. B* **47**, 462 (1991).
- [31] M.A. Korotin, I.S. Elfimov, V.I. Anisimov, M. Troyer, D.I. Khomskii. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1387 (1999).
- [32] D. Pines. *Elementary excitations in solids*. Addison-Wesley, N.Y. (1963). 312 p.
- [33] F. Aryasetiawan, O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B* **49**, 7219 (1994).
- [34] V.P. Zhukov, F. Aryasetiawan, E.V. Chulkov, I.G. de Gurtubay, P.M. Echenique. *Phys. Rev. B* **64**, 195 122 (2001).
- [35] N.H. Hong, J. Sakai, A. Hassini. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2602 (2004).
- [36] K. Mizushima, M. Tanaka, A. Asai, S. Iida. *J. Phys. Chem. Solids* **40**, 1129 (1979).
- [37] Дж. Займан. *Принципы теории твердого тела*. Мир, М. (1974). 472 p.
- [38] В.Н. Красильников, А.П. Штин, Л.А. Гырдадова, Л.А. Перелева, И.В. Бакланова. *Рос. нанотехнол.* **3**, 109 (2008).
- [39] В.Н. Красильников, А.П. Штин, Л.А. Гырдадова, Е.С. Поляков, Г.П. Швейкин. *ЖНХ* **53**, 1146 (2008).
- [40] О.И. Гырдадова, В.Н. Красильников, Г.В. Базуев, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко, О.В. Корякова. В сб. 11-го Междунар. симп. „Порядок, беспорядок и свойства оксидов“. Ростов н/Д., пос. Лоо (2008). Т. 1. С. 128.
- [41] U. Diebold. *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53 (2003).
- [42] S. Banerjee, J. Gopal, P. Muraleedharan, A.K. Tyagi, B. Raj. *Current Sci.* **90**, 1378 (2006).
- [43] S. Sato. *Chem. Phys. Lett.* **123**, 126 (1986).
- [44] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga. *Science* **293**, 269 (2001).
- [45] Z. Zhao, Q. Liu. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 025 105 (2008).