

03

## Электронная зонная структура и распределение возбужденных электронов в зоне проводимости анатаза, легированного бором, азотом, углеродом

© В.П. Жуков<sup>1</sup>, В.Г. Тютюрев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Томский государственный педагогический университет,  
Томск, Россия

E-mail: Zhukov@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 28 марта 2012 г.)

Предложен метод расчета распределения возбужденных электронов в зоне проводимости полупроводников. Метод учитывает возбуждение электронов за счет внешнего источника света и переходы к дну зоны проводимости за счет электрон-фононного взаимодействия. Взаимодействие электронов со световым полем рассчитывается первопринципным образом в дипольном приближении с использованием линейного метода muffin-tin-орбиталей. Электрон-фононное взаимодействие рассчитывается по теории возмущений функционала электронной плотности. Метод применен для расчета функции квазистационарного распределения возбужденных электронов в анатазе, легированном бором, азотом, углеродом. Обсуждаются корреляции функции распределения с фотокаталитической активностью легированного анатаза.

### 1. Введение

Диоксид титана в структуре анатаза является полупроводником, представляющим интерес с многих точек зрения. Это материал, перспективный для применения в солнечной энергетике и в устройствах памяти прямого доступа [1–3]. В особенности примечательным свойством анатаза является его высокая фотокаталитическая активность (ФКА) в области ближнего УФ, поэтому в мире ведутся широкие исследования, направленные на создание на основе анатаза фотокатализаторов, активных в видимой области, которые могли бы быть использованы для эффективной очистки окружающей среды от органических загрязнителей и патогенных бактерий [4–8]. Одним из способов создания подобных фотокатализаторов является легирование анатаза атомами как переходных, так и непереходных элементов. Подбор типа легирования осуществляется таким образом, чтобы за счет введения примесных уровней в запрещенную щель анатаза, шириной 3.2 eV, уменьшить величину этой щели и обеспечить поглощение видимого света. Для понимания результатов подобных экспериментальных работ требуется иметь такие теоретические методы, желательно на первопринципном уровне, которые позволили бы оценить эффективность оптического поглощения и скорость следующих за поглощением процессов потери энергии возбужденных электронов с переходом на дно зоны проводимости, а также процессов рекомбинации с дырками в валентной зоне или в примесных зонах полупроводника.

Расчеты оптического поглощения легированного анатаза вполне возможны на основе первопринципных методов зонной теории твердого тела, поэтому было

выполнено большое число таких исследований (см. обзор [9]). Однако в отличие от, например, процессов динамики электронных возбуждений в металлах, для которых был развит ряд успешных моделей [10–12] и проведена серия конкретных расчетов, теоретические подходы к процессам релаксации и рекомбинации возбужденных электронов в полупроводниках разработаны гораздо слабее. В работах [13,14] была разработана и приложена к арсениду и фосфиду галлия, а также к германию первопринципная методика расчета времени электрон-фононной релаксации. Аналогичная методика была разработана и приложена к оксиду цинка в работе [15] и к анатазу и рутилу в работе [16]. В работе [17] была разработана первопринципная методика расчета скорости излучательной электрон-дырочной рекомбинации и захвата возбужденных электронов примесями, которая была применена к исследованию процессов в анатазе, легированном бором, углеродом и азотом.

Важность подобных исследований для понимания процессов фотокатализа определяется тем, что процессы релаксации и рекомбинации понижают концентрацию возбужденных электронов, способных оказывать фотокаталитическое действие. Между тем, цитированные работы отнюдь не исчерпывают все разнообразие процессов рекомбинации и релаксации. Так, неохваченными исследованиями остаются процессы рекомбинации по механизмам Оже и Шокли–Рида–Холла. Что касается электрон-фононной релаксации, то связь между этим процессом и ФКА в литературе вообще не обсуждалась.

Недостатком работ [13,15,16] является то, что в них изучалась электрон-фононная релаксация одиночного возбужденного электрона, не подверженного действию нового оптического кванта. Между тем, в условиях ре-

ального фотокаталитического эксперимента имеется как постоянная подкачка электронов в зону проводимости, так и перенос на изучаемый энергетический уровень электронов с более высоких уровней. Можно ожидать, что в результате действия этих трех факторов формируется некое квазистационарное распределение возбужденных электронов в зоне проводимости. В настоящей статье мы предлагаем первопринципную методику расчета данной функции распределения, применяем методику к расчету функции распределения в анатазе, легированном бором, углеродом и азотом, и, на качественном уровне, обсуждаем связь между функцией распределения и ФКА.

## 2. Метод расчета

Мы исходим из следующего уравнения Больцмана для электронной функции распределения (ФР)  $f(t, \epsilon)$  возбужденных электронов в зоне проводимости в момент времени  $t$  и при избыточной энергии  $\epsilon$  (т.е. энергии относительно дна зоны проводимости):

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(t, \epsilon)}{\partial t} = & (1 - n(t, \epsilon)) \int_0^{\omega_m} n(t, \epsilon + \hbar\omega) F(\epsilon + \hbar\omega, \omega) d\omega \\ & - n(t, \epsilon) \int_0^{\omega_m} F(\epsilon, \omega) d\omega (1 - n(t, \epsilon - \hbar\omega)) + \frac{\partial f_{\text{inst}}(t, \epsilon)}{\partial t}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь величина  $n(t, \epsilon) = f(t, \epsilon)/N(\epsilon)$ , где  $N(\epsilon)$  — электронная плотность состояний, является заселенностью одного электронного уровня при энергии  $\epsilon$ . Первый интеграл описывает процесс переноса электронов на уровень  $\epsilon$  с уровня выше на  $\hbar\omega$ , где  $\omega$  — энергия фотона, генерируемого при таком переходе. Функция  $F(\epsilon + \hbar\omega, \omega)$ , спектральная функция электрон-фононного взаимодействия, является вероятностью перехода электронов со всех зонных состояний с энергией  $\epsilon + \hbar\omega$  на все состояния с энергией  $\hbar\omega$ , удовлетворяющих условиям сохранения момента и энергии. Аналогично второй интеграл описывает процесс перехода электронов с уровня  $\epsilon$  на уровень ниже на величину  $\hbar\omega$ . Мы обсуждаем только случай малой интенсивности освещения, поэтому считаем, что значения  $n(t, \epsilon)$  малы, и опускаем фактор  $1 - n(t, \epsilon)$ .

Спектральная функция  $F(\epsilon, \omega)$ , удовлетворяющая условиям сохранения энергии и импульса, имеет вид

$$\begin{aligned} F(\epsilon, \omega) = & \sum_{qkk'} \sum_{nm'\sigma} \delta(\epsilon - e_{nk}) P(nk, n'k', \sigma q) \\ & \times \delta_{k-k'\pm q} \delta(\omega - \omega_{\sigma q}) \delta(\epsilon - \hbar\omega - e_{n'k'}), \end{aligned} \quad (2)$$

в котором  $P(nk, n'k', \sigma q)$  — вероятность одного электронного перехода между электронными состояниями  $|nk\rangle$  и  $|n'k'\rangle$ , сопровождаемого эмиссией или абсорбцией фотона с частотой  $\omega_{\sigma q}$ . Расчеты такой спектральной

функции, которая для уровня Ферми в металлах пропорциональна известной функции Элиашберга, неоднократно обсуждались в литературе [18,19]. В соответствии с „золотым правилом Ферми“ эта вероятность, на единицу времени, определяется как

$$P(nk, n'k', \sigma q) = (2\pi/\hbar) |\langle nk | \Delta V_{q\sigma} | n'k' \rangle|^2. \quad (3)$$

Здесь величина  $\Delta V_{q\sigma}$  является вариацией самосогласованного потенциала в кристалле, создаваемой фононом, а величина  $\langle nk | \Delta V_{q\sigma} | n'k' \rangle$  — матричный элемент электрон-фононного взаимодействия. Методы расчета таких матричных элементов также неоднократно обсуждались [20].

Для члена  $\partial f_{\text{inst}}(t, \epsilon)/\partial t$  в уравнении (1), описывающем появление электронов в зоне проводимости за счет поглощения света, мы принимаем приближение

$$\frac{\partial f_{\text{inst}}(t, \epsilon)}{\partial t} = S_0(t) S(\epsilon). \quad (4)$$

Здесь фактор  $S_0(t)$ , который может быть зависящим от времени, является концентрацией возбужденных электронов; он зависит от условий эксперимента (облучение ртутной лампой, лазером, импульсным лазером и т.п.). Величина  $S(\epsilon)$ , которую мы называем функцией мгновенного распределения (ФМР), описывает вероятность того, что одиночный возбужденный электрон имеет избыточную энергию  $\epsilon$ . Она должна быть нормирована:  $\int_0^{\infty} S(\epsilon) d\epsilon = 1$ .

Если линеаризовать зависимость величины  $F(\epsilon + \hbar\omega, \omega)$  от энергии, используя  $\omega$  в качестве малого параметра, то уравнение (1) может быть записано в виде

$$\frac{\partial f(t, \epsilon)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \epsilon} [N^{-1}(\epsilon) f(t, \epsilon) B(\epsilon)] + \frac{\partial f_{\text{inst}}(t, \epsilon)}{\partial t}. \quad (5)$$

Здесь функция

$$B(\epsilon) = \int_0^{\omega_m} \hbar\omega F(\epsilon, \omega) d\omega \quad (6)$$

описывает энергию, теряемую всеми электронами на уровне  $\epsilon$  при эмиссии фонона. Поэтому величина, которую мы определяем как  $\hbar\omega_0 = B(\epsilon)/N(\epsilon)$ , является энергией, теряемой одним электроном при эмиссии фонона.

Первопринципный метод расчета этой величины был описан в работах [15,16], где она была обозначена как  $\Delta\epsilon$ .

Уравнение (5) описывает временную эволюцию функции  $f(t, \epsilon)$  в условиях, когда источник света создает некоторое распределение электронов в зоне проводимости, зависящее от электронной зонной структуры кристалла. Приложение этого уравнения к расчетам времени эмиссии одного фонона, времени, необходимого

для падения возбужденного электрона на дно зоны проводимости и времени установления квазистационарного распределения электронов после включения постоянного источника света, описаны в работе [21]. В данный момент мы обсуждаем квазистационарный случай, типичный для фотокаталитических экспериментов, когда временная эволюция импульса света является медленной и  $dS_0(t)/dt \ll S_0(t)B(\varepsilon)$ . Принимая, что  $\partial f(t, \varepsilon)/\partial t = 0$ , мы находим, что решение для квазистационарной ФР имеет вид

$$f(t, \varepsilon) = S_0(t) \frac{1}{\hbar\omega_0} \int_{\varepsilon}^{\varepsilon_m} S(\varepsilon') d\varepsilon'. \quad (7)$$

Здесь  $\varepsilon_m$  — максимальная избыточная энергия возбужденных электронов. ФМР  $S(\omega)$  может быть получена из расчетов электронной зонной структуры. А именно, если энергия кванта оптического возбуждения равна  $E_{exc}$ , то для избыточной энергии  $\varepsilon$  следует просуммировать вероятности всех прямых возбуждений из состояния при энергии  $\varepsilon - E_{exc}$  в состояния при энергии  $\varepsilon$ , т.е. ненормализованная ФМР равна

$$S(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}n\mathbf{k}'} \delta(\varepsilon - e_{n\mathbf{k}}) T(n\mathbf{k}, n'\mathbf{k}') \delta(\varepsilon - E_{exc} - e_{n'\mathbf{k}}). \quad (8)$$

Здесь  $T(n\mathbf{k}, n'\mathbf{k}')$  — вероятность перехода между состояниями  $|n\mathbf{k}\rangle$  и  $|n'\mathbf{k}'\rangle$ . (В конкретных расчетах мы заменяем  $\delta$ -функции на гауссианы с шириной на полувысоте, равной 0.01 eV).

Вероятности переходов могут быть вычислены по теории возмущений первого порядка. Для этого мы используем приближение атомных сфер [22], в котором интегрирование по всему пространству кристалла заменяется интегрированием по атомным сферам. Для возмущения в атомной сфере мы используем дипольное приближение [23]. В данном приближении гамильтониан взаимодействия атома с электрическим полем световой волны  $\mathbf{E}(\omega)$  имеет вид

$$H_S = e\mathbf{D}_S \mathbf{E}(\omega). \quad (9)$$

Здесь  $e\mathbf{D}_S = e \sum_j \mathbf{r}_j^S$ , где  $\mathbf{r}_j^S$  — радиус-вектор относительно центра атомной сферы, является оператором дипольного момента  $j$ -сферы, т.е. взаимодействие атома с полем описывается как

$$H(\omega) = e \sum_S \mathbf{r}^S \epsilon_E E(\omega). \quad (10)$$

Мы рассматриваем случай поликристалла, поэтому для усредненной по углам вероятности перехода получаем

$$T(n\mathbf{k}, n'\mathbf{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 (E(\omega))^2 \delta(e_{n\mathbf{k}} - e_{n'\mathbf{k}} - \omega) \times \frac{1}{3} \left| \sum_S \langle \mathbf{k}, i | \mathbf{r}^S | \mathbf{k}', j \rangle \right|^2. \quad (11)$$

Здесь мы пренебрегли перекрытием атомных сфер, а коэффициент 1/3 появился из-за усреднения по углу

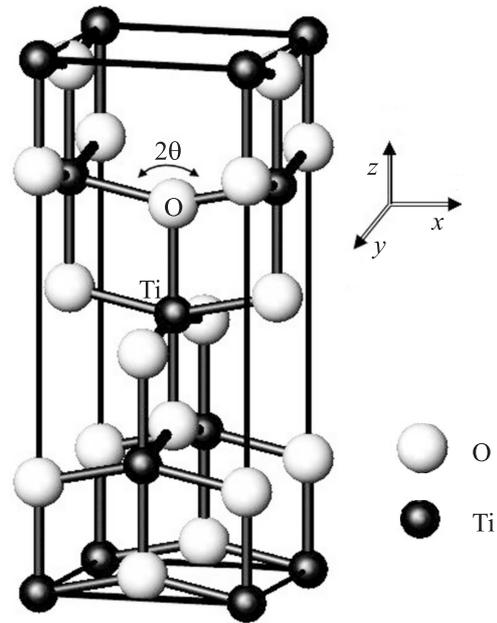


Рис. 1. Элементарная ячейка  $\text{TiO}_2$  со структурой анатаза. Атомы кислорода обозначены светлыми кружками, а атомы титана — темными.

между вектором  $\mathbf{r}^S$  и направляющим вектором поля  $\mathbf{E}$ , см. детали в [23].

Заметим, что в предложенной здесь методике расчета функции распределения неявно используется предположение о том, что возбужденный электрон может терять энергию путем эмиссии фонона с любой энергией, от нулевой до максимальной, определяемой электронной структурой полупроводника и электрон-фононным взаимодействием. Данное предположение не действует, если избыточная энергия электрона меньше максимальной энергии фонона, которая для анатаза равна  $\sim 100$  meV, т.е. методика неприменима при избыточной энергии электрона ниже этой величины. При более низкой энергии динамика электронных возбуждений определяется не только электрон-фононным взаимодействием, но и механизмами электрон-дырочной рекомбинации, излучательными и безызлучательными.

### 3. Технические детали

Технические детали исследования в основном соответствуют опубликованным в ряде цитируемых далее работ, поэтому здесь мы ограничимся лишь минимумом сведений, необходимых для обсуждения результатов.

На рис. 1 показана элементарная ячейка анатаза. Ближайшим окружением атомов титана является искаженный октаэдр атомов кислорода, а ближайшим окружением атомов кислорода — треугольник из атомов титана. На первом этапе исследований для чистого анатаза производится расчет фононного спектра и электрон-фононного взаимодействия методом теории возмуще-

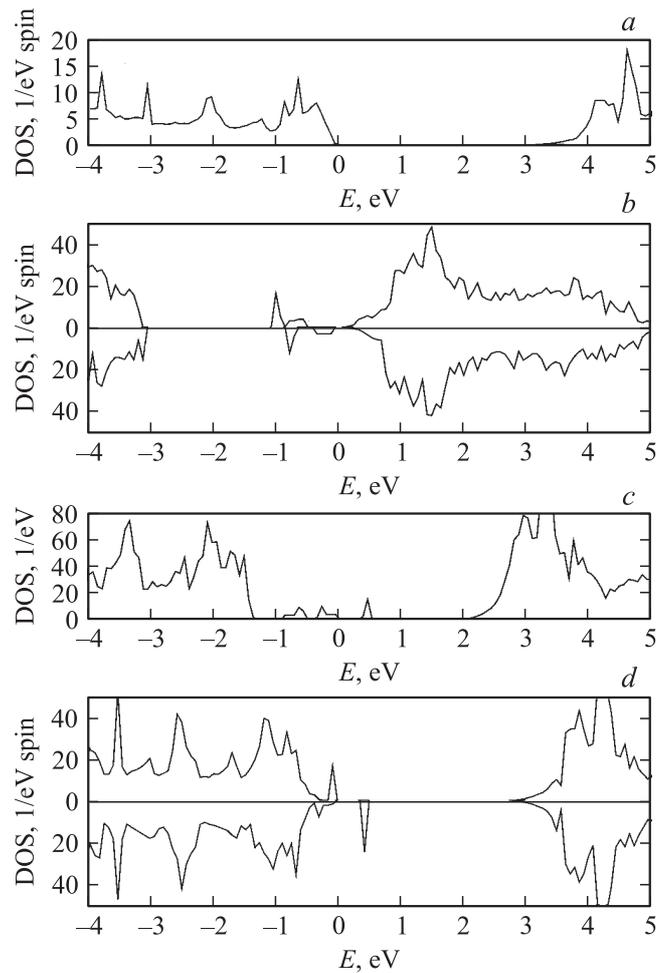
ний функционала электронной плотности, реализованном в программном комплексе Quantum Espresso [24]. На основе этих расчетов вычисляется средняя потеря энергии одиночного возбужденного электрона при эмиссии одного фонона  $\hbar\omega_0$ , которая используется в дальнейших расчетах. Влиянием легирования на величину  $\hbar\omega_0$  мы пренебрегаем. В соответствии с расчетами [15], пренебрегаем и незначительной зависимостью этой энергии от  $\varepsilon$  и принимаем, что  $\hbar\omega_0 = 80$  meV.

Моделирование легированного анатаза производится путем замещения одного из атомов кислорода сверхъядейки типа  $2 \times 2 \times 2$ , полученной двукратной трансляцией примитивной ячейки  $\text{Ti}_2\text{O}_4$  вдоль каждого вектора трансляции. Данный подход соответствует замещению 6.25% атомов кислорода на атомы бора, углерода или азота. С помощью метода Quantum Espresso производится оптимизация атомных координат путем поиска минимума полной энергии легированного анатаза [25,26]. Полученные атомные координаты используются далее в расчетах электронной зонной структуры легированного анатаза линейным методом muffin-tin-орбиталей [22] (LMTO) с учетом возможной спиновой поляризации [25,26]. Известный недостаток таких расчетов, состоящий в занижении значения запрещенной щели, компенсируется путем введения поправок на одноцентровой обмен и корреляцию в рамках LSDA+U-приближения [27]. На базе зонной структуры, полученной методом LMTO, из уравнения (11) вычисляются вероятности межзонных переходов. Затем суммированием вероятностей по уравнению (8) вычисляется функция мгновенного распределения и далее из уравнения (7) находится функция квазистационарного распределения.

#### 4. Обсуждение результатов

На рис. 2 приведены полные плотности состояний чистого и легированного бором, азотом, углеродом анатаза, полученные в LMTO-расчетах. Расчетная величина запрещенной щели между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости, 3.2 eV, соответствует экспериментальным данным и не изменяется при легировании. Расчеты приводят к спин-ограниченному решению для легирования углеродом и спин-поляризованному решению, с магнитным моментом на ячейку, равным  $1 \mu_B$ , для легирования бором и азотом. Энергия состояний бора близка к энергии дна зоны проводимости, состояния углерода расположены вблизи центра запрещенной зоны, а состояния азота — вблизи потолка валентной зоны.

В то время как для чистого анатаза поглощение начинается в УФ-области, появление примесных состояний внутри запрещенной щели приводит к уменьшению интервала между верхним занятым состоянием и дном зоны проводимости и, как следствие, к появлению поглощения в видимой области. Это обстоятельство

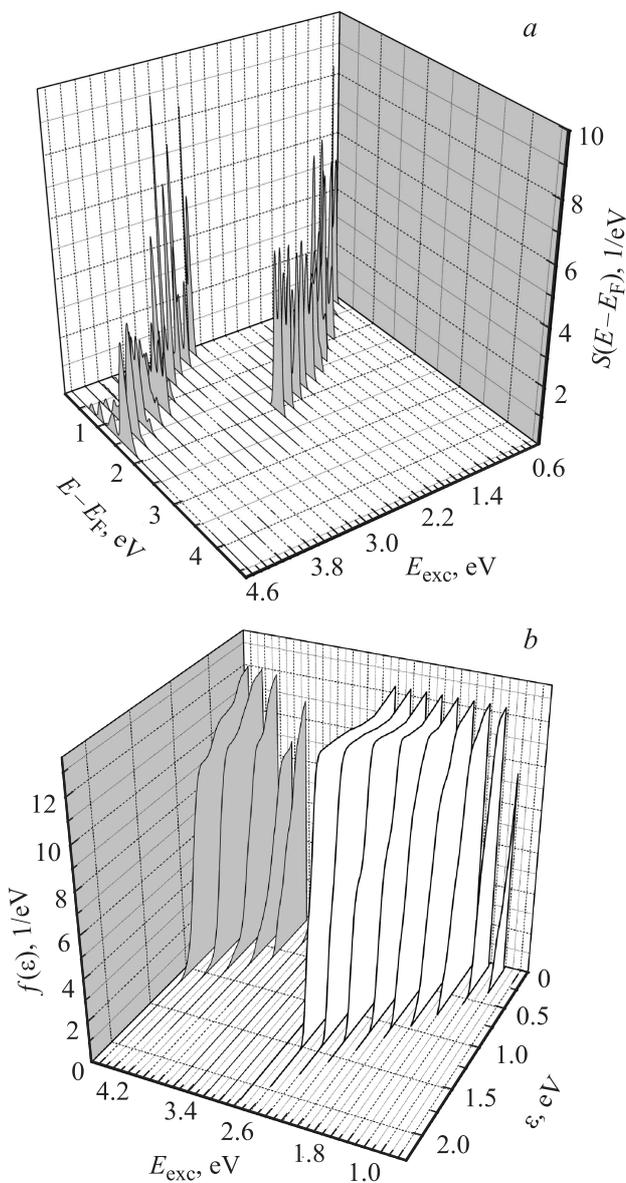


**Рис. 2.** Полная и парциальные плотности состояний для чистого  $\text{TiO}_2$  (a), а также  $\text{TiO}_2$ , легированного бором (b), углеродом (c) и азотом (d). На панелях b и d приведены результаты для спина вверх и спина вниз. Энергии состояний даются относительно уровня Ферми.

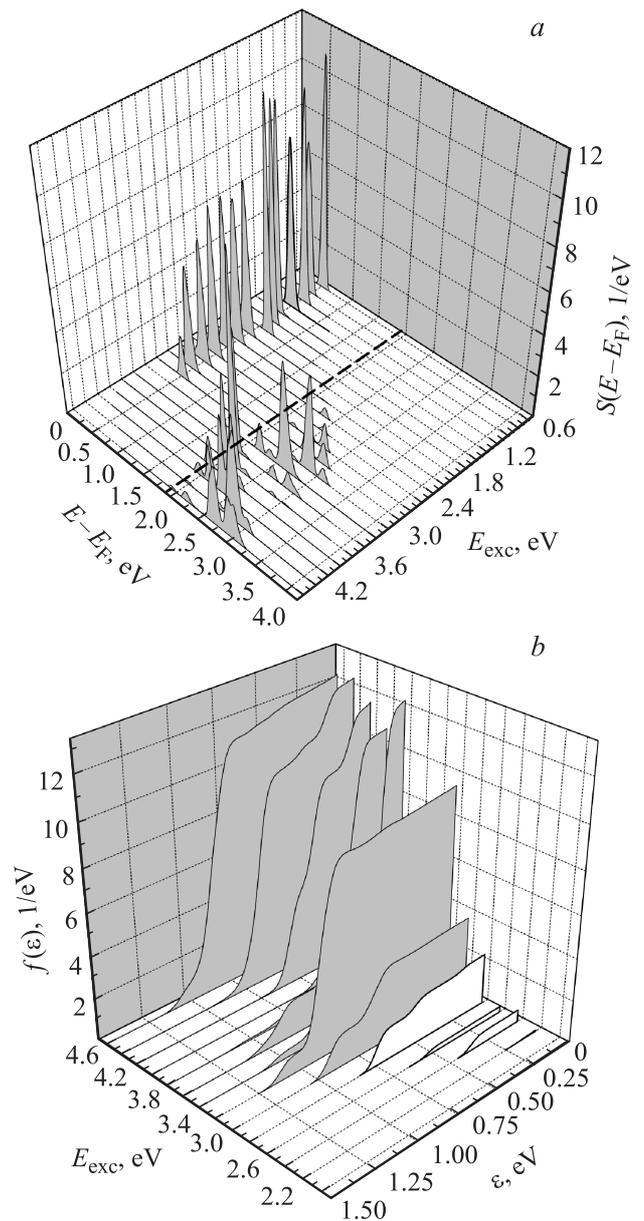
объясняет отмеченное в ряде работ [28–38] появление ФКА В,С,Н-легированного анатаза в видимой области.

Вычисленные нами функции электронного распределения возбужденных электронов в В,С,Н-легированном анатазе в зависимости от энергии возбуждения  $E_{\text{exc}}$  и энергии возбужденного состояния, взятых с интервалом 0.2 eV, приведены на рис. 3–5. Для функции моментального распределения, чтобы показать кроме возбуждений электронов в зону проводимости также и возбуждения в примесные зоны, в качестве аргумента используется не избыточная энергия электрона  $\varepsilon$ , а интервал  $E - E_F$  между истинной энергией возбужденного состояния  $E$  и энергией Ферми  $E_F$ , т.е. в данном случае энергией высшего занятого примесного состояния. Листы функции  $f(\varepsilon)$ , соответствующие возбуждениям в оптическом диапазоне, показаны в белом цвете, а листы, соответствующие возбуждениям в УФ-области, — в сером цвете.

Для анатаза, легированного бором, функция  $S(E - E_F)$  имеет две ветви. Низкоэнергетическая ветвь, для интервала энергии возбуждения от 0.6 до 2.6 eV, соответствует возбуждениям из состояний атомов бора в состоянии зоны проводимости. Эта ветвь имеет малое двукратное расщепление из-за наличия спиновой поляризации состояний бора. При энергии возбуждения выше 3.2 eV подключаются возбуждения из валентной зоны в зону проводимости. Вероятности таких возбуждений гораздо выше вероятностей возбуждения из состояний бора в зону проводимости, поэтому высокоэнергетическая ветвь при  $E_{exc} > 3.2$  eV отвечает



**Рис. 3.** Функция моментального распределения (a) и функция квазистационарного распределения (b) возбужденных электронов в анатазе, легированном бором, в зависимости от энергии возбуждения  $E_{exc}$ , энергии относительно уровня Ферми  $E - E_F$  и энергии относительно дна зоны проводимости  $\epsilon$ .

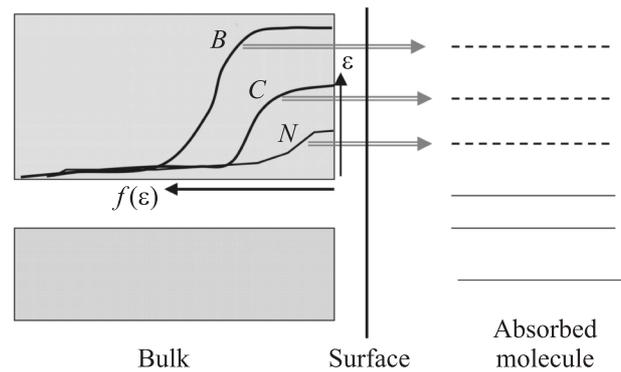


**Рис. 4.** Функция моментального распределения (a) и функция квазистационарного распределения (b) возбужденных электронов в анатазе, легированном углеродом.

в основном возбуждениям из валентной зоны в зону проводимости, а низкоэнергетическая ветвь исчезает. Согласно уравнению (7), двум указанным ветвям соответствует наличие двух групп листов функции  $f(\epsilon)$ , для возбуждений в видимой и УФ-области. Для видимой области распределение возбужденных электронов имеет сходство с распределением Ферми: с возрастанием энергии возбуждения возрастает максимальная избыточная энергия возбужденных электронов  $\epsilon_{max}$ , но при  $\epsilon < \epsilon_{max}$  значение  $f(\epsilon)$  почти неизменно.

Для анатаза, легированного углеродом (рис. 4), также имеются две ветви функции  $S(E - E_F)$ . Низкоэнергетические возбуждения, при энергии  $E_{exc}$  от 0.6 до 3.2 eV,

приводят к появлению пиков функции  $S(E - E_F)$  вблизи  $E - E_F = 0.6$  eV; они соответствуют возбуждениям электронов из валентной зоны в незаполненные состояния атомов углерода. Высокоэнергетическая ветвь начинается при энергии возбуждения 2.4 eV. При  $E_{exc} < 3.2$  eV она соответствует возбуждению электронов из занятых углеродных состояний, но при энергии возбуждения свыше 3.2 eV подключаются возбуждения и из валентной зоны, и при таких энергиях зависимость  $S(E - E_F)$  имеет возбуждения сложный многопиковый характер. Число листов функции квазистационарного распределения, соответствующих возбуждению в оптической области, при

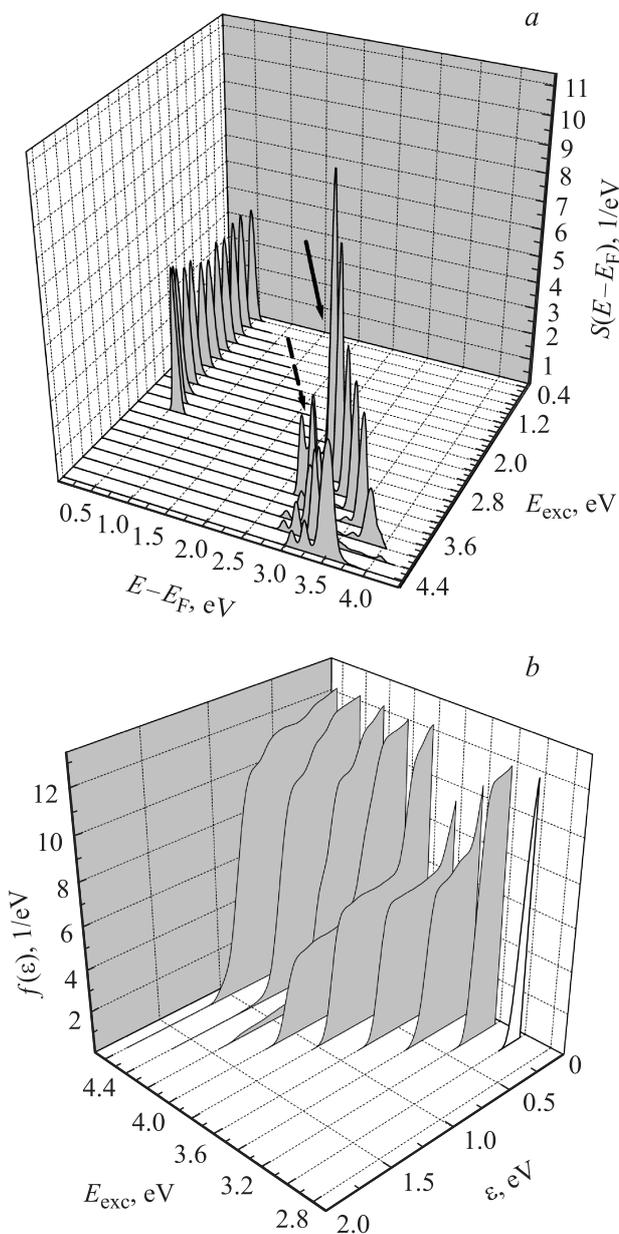


**Рис. 6.** Схематическое представление переходов возбужденных электронов из зоны проводимости полупроводника (CB) на молекулы, адсорбированные на поверхности.

легировании углеродом оказывается гораздо меньше, чем при легировании бором.

Для анатаза, легированного азотом, функция моментального распределения на рис. 5 также состоит из низко- и высокоэнергетической части. Низкоэнергетическая ветвь, при энергии возбуждения от 0.6 до 2.8 eV, соответствует возбуждениям электронов со спином вниз из валентной зоны в незанятую зону атомов азота. Высокоэнергетическая ветвь, при энергии возбуждения выше 2.8 eV, сама состоит из двух ветвей. Ветвь, помеченная на рис. 5 сплошной стрелкой, соответствует возбуждениям из состояний на потолке валентной зоны в состояния на дне зоны проводимости. Ветвь, помеченная штриховой стрелкой, соответствует возбуждениям из состояний ниже потолка валентной зоны в состояния на дне зоны проводимости. Как видно из рис. 2, в зонной структуре анатаза, легированного азотом, выше потолка валентной зоны присутствует узкая примесная зона со спином вверх. Возбуждения из этой зоны в зону проводимости имеют энергию около 3 eV, т.е. попадают на край видимой области. На рис. 5 этим возбуждениям соответствуют „белые листы“ при  $\epsilon$  от 0 до 0.4 eV.

Основной результат, следующий из расчетов функций распределения, который имеет отношение к ФКА легированного анатаза, состоит в том, что как концентрация возбужденных электронов в зоне проводимости, так и максимальная энергия электронов возрастают от легирования азотом к легированию углеродом и бором. Соотношение между функцией распределения и ФКА мы поясняем схемой, приведенной на рис. 6. Схема на качественном уровне характеризует связь между функцией распределения и вероятностью перехода возбужденных электронов из объема полупроводника на молекулы, адсорбированные на поверхности. Заметим, что какие-либо количественные оценки скоростей таких процессов отсутствуют, хотя первопринципные расчеты скоростей обратных процессов, т.е. переноса от сенсбилизирующих молекул на поверхности в объем полупроводника, проводились неоднократно [39].



**Рис. 5.** Функция моментального распределения (a) и функция квазистационарного распределения (b) возбужденных электронов в анатазе, легированном азотом.

Условием, необходимым для появления фотокатализа, является возможность перехода электронов из объема полупроводника на антисвязывающие состояния адсорбированной молекулы. Тогда, если время жизни возбужденного электрона в молекуле больше периода ее собственных колебаний, появляется вероятность распада адсорбированной молекулы [40]. В силу закона сохранения энергии, переходы возбужденных электронов на молекулу имеют квази-резонансный характер: они могут осуществляться при условии, что разность между энергией электрона и энергией антисвязывающего состояния молекулы не превышает суммы максимальных энергий объемного фона и колебательного состояния молекулы. Чем выше максимум функции распределения электронов в объеме, тем больше число антисвязывающих состояний, удовлетворяющих этому условию, тем выше вероятность перехода.

Исходя из этого, мы можем заключить, что вероятность переноса возбужденных электронов к молекулам на поверхности выше в случае легирования анатаза бором, чем углеродом и тем более азотом. Ранее на базе первопринципных расчетов было показано, что при замещении атомов кислорода на атомы бора анатаз может проявлять гораздо более сильное поглощение в оптической области, чем при замещении на атомы углерода или азота [26]. Поэтому в [26] было сделано предположение о том, что легирование бором может быть перспективным способом создания фотокатализаторов более эффективных, чем многочисленные катализаторы, получаемые при легировании углеродом или азотом. Выполненные расчеты функций распределения служат подтверждением этого предположения.

Имеется ряд экспериментальных работ по синтезу фотокатализаторов на основе анатаза, легированного бором [28–31,37,38], но их результаты весьма противоречивы. В первой работе по легированию бором [28] было отмечено лишь незначительное увеличение ФКА, однако существенное ее повышение было зафиксировано в работе [30]. Сдвиг поглощения в В-легированном анатазе в видимую область и усиление ФКА были отмечены также в работе [29]. Однако в работах [31,37] был зафиксирован сдвиг оптического поглощения в В-легированном анатазе в УФ-сторону. По-видимому, такие противоречия можно объяснить имевшимся в разных экспериментах разным местоположением атомов бора в структуре анатаза, которое трудно выявить методом рентгеновской дифракции. В работе [37] методом ЯМР было показано, что атомы бора могут занимать две разные междоузельные положения и три различные позиции на поверхности. Теоретический анализ электронной зонной структуры при разных типах внедрения атомов бора в анатаз был выполнен в работах [37,41,42]. Расчеты энергии внедрения бора в разные позиции были выполнены в работе [41]. Было показано, что наиболее вероятным является внедрение атомов бора в междоузельные положения, но энергия внедрения атомов бора в эти положения отличается от энергии замещения кислорода на

бор не более чем на 0.1 eV, т. е. замещение атомов кислорода на атомы бора тоже вероятно. Энергия замещения атомов титана на атомы бора выше почти на 5 eV, т. е. вероятность такого замещения крайне мала. С другой стороны, расчеты [37,42] показали, что при внедрении атомов бора в междоузельные позиции состояния атомов бора оказываются погруженными внутрь зоны проводимости. Поскольку ширина запрещенной зоны при этом не уменьшается, наличие атомов бора в междоузельных позициях не может объяснить зафиксированное в экспериментах появление ФКА в видимой области. Единственно возможным способом объяснения этого явления остается тогда замещение атомов кислорода атомами бора, приводящее к появлению поглощения в видимой области.

## 5. Заключение

Мы предложили первопринципный подход к расчету функции распределения возбужденных электронов в полупроводниковых оксидах. Были выполнены расчеты функций квазистационарного распределения для анатаза, легированного бором, углеродом, азотом, соединений, перспективных для использования в качестве фотокатализаторов, активных в видимом свете. Рассматривался лишь случай замещения атомов кислорода на данные типы атомов. Расчеты показали, что концентрация возбужденных электронов и их максимальная энергия при легировании бором значительно выше, чем при легировании углеродом или азотом. На качественном уровне была рассмотрена связь между функцией распределения и вероятностью переноса возбужденных электронов к молекулам, адсорбированным на поверхности. Было показано, что вероятность такого переноса должна быть максимальной при легировании бором. В совокупности с ранее выполненными расчетами оптического поглощения это показывает, что замещение атомов кислорода на атомы бора может быть эффективным методом повышения фотокаталитической активности.

Анализ ранее выполненных экспериментальных и теоретических работ по легированию анатаза бором показывает, что наиболее вероятным типом легирования анатаза бором является внедрение атомов бора в междоузлия или в узлы вблизи поверхности кристалла. Однако и замещение атомов кислорода на атомы бора также может иметь место. Наиболее важным аргументом в пользу этого положения является то, что внедрение атомов бора только в междоузлия не может обеспечить появление поглощения в видимой области.

Таким образом, для повышения фотокаталитической активности анатаза, легированного бором, является желательной разработка таких методов синтеза, которые обеспечили бы максимальную концентрацию атомов бора в позициях кислородных атомов.

## Список литературы

- [1] C.K. Maiti, S.K. Samanta, G.K. Dalapati, S.K. Nandi, S. Chatterjee. *Microelectron. Eng.* **72**, 253 (2004).
- [2] S.K. Kim, W.-D. Kim, K.M. Kim, C.S. Hwang. *J. Jeong. Appl. Phys. Lett.* **85**, 4112 (2004).
- [3] M.W. Lane, C.E. Murray, F.R. McFeely. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4112 (2004).
- [4] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann. *Chem. Rev.* **95**, 69 (1995).
- [5] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller. *Prog. Solid State Chem.* **32**, 33 (2004).
- [6] H.B. Lu, H. Li, L. Liao, Y. Tian, M. Shuai, J.C. Li, M.F. Hu, Q. Fu, B.P. Zhu. *Nanotechnology.* **19**, 045605 (2008).
- [7] Y. Ni, X. Cao, G. Wu, G. Hu, Z. Yang, X. Wei. *Nanotechnology.* **18**, 155603 (2007).
- [8] О.И. Гырдасова, В.Н. Красильников, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко, О.В. Корякова. *Известия РАН. Сер. физ.* **73**, 1176 (2009).
- [9] Y. Cui, H. Du, L. Wen. *J. Mater. Sci. Technol.* **24**, 675 (2008).
- [10] R. Knorrern, G. Bouzerar, K.H. Bennemann. *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, R739 (2002).
- [11] V.P. Zhukov, E.V. Chulkov, P.M. Echenique. *Phys. Rev. B*, **65**, 115116 (2002).
- [12] V.P. Zhukov, E.V. Chulkov, P.M. Echenique. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 096401 (2004).
- [13] J. Sjakste, V. Tyuterev, N. Vast. *Phys. Rev. B*, **74**, 235216 (2006).
- [14] V.G. Tyuterev, S.V. Obukhov, N. Vast, J. Sjakste. *Phys. Rev. B*, **84**, 035201 (2011).
- [15] V.P. Zhukov, E.V. Chulkov. *J. Phys.: Condens. Matter.* **22**, 435802 (2010).
- [16] V.P. Zhukov, P.M. Echenique, E.V. Chulkov. *Phys. Rev. B*, **82**, 094302 (2010).
- [17] V.P. Zhukov, E.V. Chulkov. *Phys. Status Solidi*, DOI 10.1002/pssb.201147424, 1–9 (2012).
- [18] G.D. Mahan. *Many-particle physics*. Plenum Press, New York (1990). 1031 p.
- [19] G. Grimvall. *The Electron-Phonon Interactions in Metals*. North-Holland, Amsterdam (1981). 304 p.
- [20] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
- [21] ar Xiv: submit/0436083 [cond-mat.mtrl-sci] 14 Mar 2012.
- [22] O.K. Andersen, O. Jepsen, M. Sob. *Linearized band structure methods*. In *Electronic band structure and its applications*, Lecture Notes in Physics / Ed M. Yussouff. Springer, Berlin (1987). P. 1.
- [23] R. Loudon. *The quantum theory of light*. Oxford University Press Inc., New York (1983). 201 p.
- [24] <http://www.quantum-espresso.org> and <http://www.pwscf.org>.
- [25] В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков, В.Н. Красильников, М.Ю. Янченко, Л.Ю. Булдакова, Е.В. Поляков. *ФТТ* **52**, 253 (2010).
- [26] V.P. Zhukov, V.M. Zainullina, E.V. Chulkov. *Int. J. Mod. Phys.* **24**, 6049 (2010).
- [27] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. *J. Phys.: Condens. Matter.* **9**, 767 (1997).
- [28] W. Zhao, W. Ma, Ch. Chen, J. Zhao, Zh. Shuai. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4782 (2004).
- [29] C.-H. Wei, X.-H. Tang, J.-R. Liang, S.-Y. Tan. *J. Environ. Sci. (China)* **19**, 90 (2007).
- [30] M. Bettinelli, V. Dallacasa, D. Falcomer, P. Fornasiero, V. Gombac, T. Montini, L. Romany, A. Speghini. *J. Hazard. Mater.*, **146**, 529 (2007).
- [31] D. Chen, D. Yang, Q. Wang, Z. Jiang. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 4110 (2006).
- [32] K.Y. Jung, S.B. Park, S.-K. Ihm. *Appl. Catal. B*, **51**, 239 (2004).
- [33] X. Yang, Ch. Cao, K. Hohn, L. Erickson, R. Maghirang, D. Hamal, K. Klabunde. *J. Catalys* **252**, 296 (2007).
- [34] 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).
- [35] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga. *Science*, **293**, 269 (2001).
- [36] J. Zhang, Zh. Jin, C. Feng, L. Yu, J. Zhang, Zh. Zhang. *J. Solid State Chem.* **184**, 3066 (2011).
- [37] N. Feng, A. Zheng, Q. Wang, P. Ren, X. Gao, Sh.-B. Liu, Zh. Chen, F. Deng. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 2709 (2011).
- [38] X. Zhou, F. Peng, H. Wanga, H. Yu. *J. Solid State Chem* **184**, 3002 (2011).
- [39] W.R. Duncan, O.V. Prezhdo. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **58**, 143 (2007).
- [40] J.W. Gadzuk. *Surf Sci* **342**, 345 (1995).
- [41] H. Geng, Sh. Yin, X. Yang, Zh. Shuai, B. Liu. *J. Phys. C: Condens. Matter.* **18**, 87 (2006).
- [42] K. Yang, Y. Dai, B. Huang. *Phys. Rev. B*, **76**, 195201 (2007).