

03

## Электронная структура рутила, легированного одновременно атомами углерода и азота, в приближении когерентного потенциала

© В.М. Зайнуллина<sup>1,2</sup>, М.А. Коротин<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 8 июня 2012 г.)

Методом когерентного потенциала проведены расчеты электронной структуры и магнитных свойств рутила с неупорядоченным расположением по кислородной подрешетке примесных атомов углерода и азота:  $\text{TiO}_{2-x-y}\text{C}_x\text{N}_y$ ,  $x(y) = 0, 0.03, 0.06$ . На основе полученных данных анализируются тенденции изменения магнитного момента и фотокаталитической активности в зависимости от состава углерод–азот солегированного рутила.

Работа выполнена при поддержке проектов фундаментальных исследований УрО РАН № 12-М-23-2001, 12-П-2-1021, 12-И-2-2040.

### 1. Введение

В последнее время число публикаций, посвященных экспериментальным исследованиям фотокаталитических [1–10] и магнитных [11] свойств диоксида титана, легированного *p*-элементами (В, С, N, S, F и др.), непрерывно растет. Интерес к этим системам связан с возможностью их использования в качестве материалов для получения эффективных фотокатализаторов, активных в видимой области солнечного спектра, и разбавленных магнитных полупроводников.

Введение примесей *p*-элементов в рутил приводит к изменению его электронного спектра (ЭС) в области запрещенной щели (ЗЩ). Примеси могут также участвовать в формировании магнитных взаимодействий в немагнитном  $\text{TiO}_2$ . Природа магнитных взаимодействий также определяется видом ЭС рутила.

Расчетам электронной структуры рутила и анатаза, легированных азотом [1,12–20] и углеродом [15,20–28], посвящено большое число теоретических исследований. Отметим те из них, в которых теоретическое значение энергетической щели стехиометрического  $\text{TiO}_2$  близко к экспериментальному. Наиболее интересные результаты получены в работах [20,21,24–26] при использовании приближения когерентного потенциала (СРА), приближения локальной электронной плотности и обобщенного градиентного приближения с кулоновскими и обменными поправками (LDA + *U*, GGA + *U*). ЭС нестехиометрических  $\text{TiO}_{2-y-\delta}\text{C}_y$ ,  $\text{TiO}_{2-y-\delta}\text{N}_y$ , ( $y(\delta) = 0, 0.03, 0.06$ ,  $\delta$  — нестехиометрия по кислородной подрешетке), близкие по форме и ширине полос к экспериментальным ЭС, получены в [20]. Расчеты мнимой части диэлектрической функции и магнитных моментов для С- и N-легированных анатаза и рутила проведены в работах [21,24–26]. Расчеты ЭС  $\text{TiO}_2$ , одновременно легированного азотом и углеродом, немногочисленны и требуют проверки. Так,

в работе [27] установлено, что поглощение в видимой области солнечного спектра максимально для конфигурации С–N солегированного анатаза.

Цель настоящей работы — изучить влияние солегирования кислородной подрешетки примесными атомами С, N на ЭС и магнитный момент рутила с использованием концепции СРА [29], учитывающей равновероятное распределение дефектов. Расчетная схема использованного метода СРА включает самосогласованное нахождение когерентного потенциала, описывающего эффективную среду, содержащую произвольно распределенную примесь [20,30].

### 2. Детали расчета

Расчеты ЭС и локальных магнитных моментов фаз  $\text{TiO}_{2-x-y}\text{C}_x\text{N}_y$ , где  $x(y) = 0, 0.03, 0.06$ , были проведены в рамках СРА-подхода, базовые уравнения которого представлены в работах [20,30]. Для самосогласованного нахождения когерентного потенциала необходимо иметь гамильтониан беспримесной системы  $H_0$  и параметры  $\Delta V$ , описывающие отличие примеси от узла, ею замещаемого.

Расчеты зонной структуры рутила выполнялись с использованием линейаризованного метода маффинтин (МТ) орбиталей в приближении сильной связи (ТВ-LMTO) [31] с параметрами тетрагональной ячейки  $\text{TiO}_2$  (пространственная группа  $P4_2/mnm$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 4.5937 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.9587 \text{ \AA}$ ,  $u = 0.3048$ ), взятыми из работы [32]. В LMTO-расчетах были использованы значения радиусов МТ-сфер  $R_{\text{Ti}} = 2.42 \text{ a.u.}$ ,  $R_{\text{O}} = 1.85 \text{ a.u.}$  и двух типов пустых сфер (ES)  $R_{\text{ES}} = 1.89, 1.71 \text{ a.u.}$  и обменно-корреляционный потенциал в приближении локальной (спиновой) плотности L(S)DA. В LDA- и LSDA-расчетах использовались валентные  $4s$ -,  $4p$ -,

3d-орбитали атомов Ti, 2s-, 2p-орбитали атомов O, C, N и 1s-, 2p-, 3d-орбитали ES. Спин-поляризованные ТВ-LMTO-расчеты электронной структуры сверхъячеек проводились для ферромагнитного упорядочения спинов электронов атомов C и N. С использованием ножищного оператора [33] для ЗЦ получено значение 3.06 eV, совпадающее с ее экспериментальной шириной [34]. Результаты ТВ-LMTO расчетов-для элементарной ячейки рутила — собственные значения и собственные векторы для 26 зон (десять 3d-орбиталей титана и шестнадцать 2s-, 2p-орбиталей кислорода) — использовались для вычисления ортогональных функций Ванье посредством процедуры проектирования [35]. В базисе функций Ванье был построен гамильтониан размерностью  $26 \times 26$ .

Параметры расчета  $\Delta V$ , учитывающие различия в положении 2s-, 2p-полос примесей углерода (азота) и атомов кислорода, определялись как разность центров зон углерода (азота) и кислорода, наиболее удаленного от примесного атома, вычисленная из гамильтонианов сверхъячеек  $Ti_8O_{15}C$  и  $Ti_8O_{15}N$  в базисе функций Ванье. Вычисленные параметры таковы. В случае примеси C немагнитный расчет дает  $\Delta V_s = 9.06$  eV,  $\Delta V_p = 3.44$  eV; магнитный расчет —  $\Delta V_s = 9.10$  eV,  $\Delta V_p = 3.47$  eV,  $E_s^H = 1.26$  eV,  $E_p^H = 1.24$  eV. Для примеси N в случае немагнитного расчета эти параметры равны 5.17, 2.10 eV; в случае магнитного — 5.09, 2.02, 0.59, 0.58 eV соответственно. Расчеты проводились при параметре  $\beta = 40$  eV, что соответствует комнатной температуре. Обрезание матцубаровских частот проводилось при 500 eV. Для построения плотности состояний когерентный потенциал, самосогласованный на мнимой энергетической оси, аналитически продолжался на действительную энергетическую ось аппроксимантом Паде [36].

Следует отметить, что отличительной особенностью приближения когерентного потенциала является расчет любых концентраций точечных дефектов. Мы выбрали малые концентрации примесей. В связи с этим эффекты релаксации решетки в расчетах не учитывались.

### 3. Результаты расчетов

На рис. 1, 2 представлены полные плотности состояний для  $TiO_{2-x-y}C_xN_y$  при  $x(y) = 0, 0.03, 0.06$  в энергетической окрестности ЗЦ стехиометрического  $TiO_2$  в спин-ограниченном и спин-поляризованном приближениях.

Ранее нами были проведены расчеты ЭС стехиометрического рутила и нестехиометрического рутила, легированного атомами углерода и азота [20]. Часть этих результатов воспроизведена в левом столбце и нижней строке рис. 1. При легировании углеродом и азотом в области ЗЦ нелегированного  $TiO_2$  появляются дополнительные состояния. В приближении когерентного потенциала не существует плотности состояний примеси в узле кислорода, поскольку рассматривается эффективная подрешетка кислорода, содержащая информацию

о примеси за счет наличия когерентного потенциала. Поэтому в дальнейшем, используя понятие „примесные состояния“, мы имеем в виду те состояния, которые отсутствовали в результатах расчета стехиометрического  $TiO_2$  и для которых когерентный потенциал имеет соответствующие особенности в обсуждаемом энергетическом интервале.

Перечислим отличия ЭС  $TiO_{2-x}C_x$ ,  $TiO_{2-y}N_y$  от ЭС  $TiO_2$  в энергетической области ЗЦ: 1) наличие примесных полос  $p$ -симметрии; 2) положение примесных полос в случае  $TiO_{2-x}C_x$  вблизи центра ЗЦ и их перекрывание с валентной полосой (ВП) для  $TiO_{2-y}N_y$ ; 3) металлический характер ЭС для всех составов с уровнем Ферми, пересекающим  $p$ -состояния примеси.

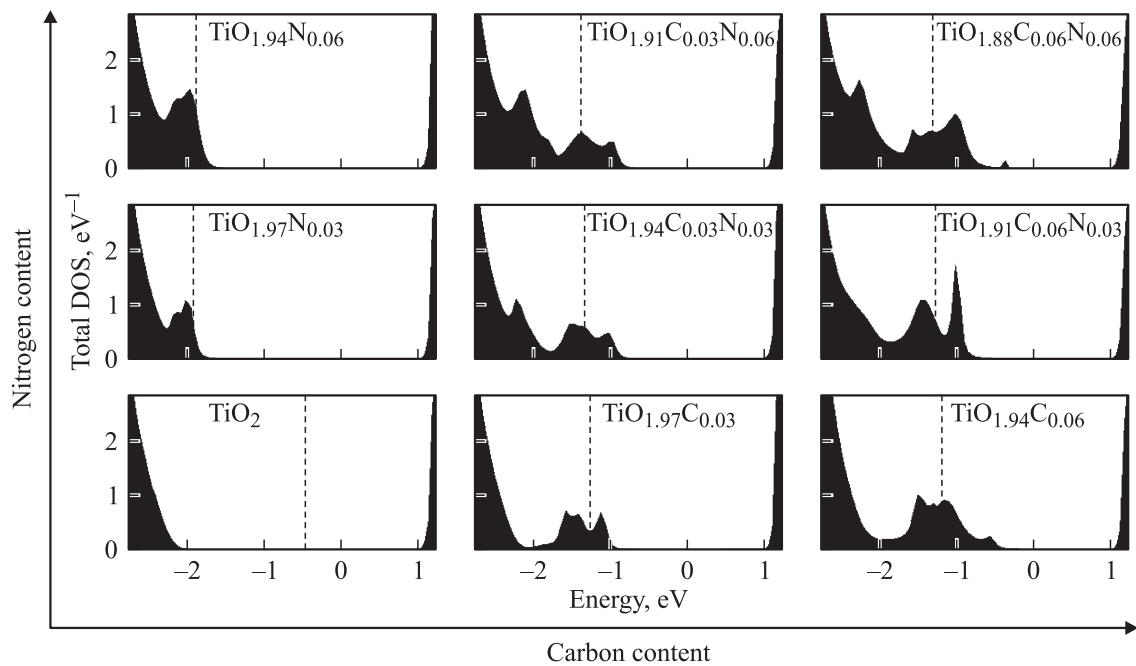
Подтверждением правильности вычисленных ЭС  $TiO_{2-x}C_x$  (нижняя строка рис. 1) является их соответствие оптическим спектрам поглощения тонких пленок C-легированного  $TiO_2$ . Экспериментальным пикам поглощения с энергией максимумов около 2 и 3 eV [2,37] соответствуют переходы электронов из ВП в свободные примесные состояния и возбуждения из занятых примесных состояний в зону проводимости (ЗП).

Полные плотности состояний для  $TiO_{2-y}N_y$  (левый столбец рис. 1) также хорошо согласуются с экспериментальными данными. Согласно спектрам рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии [1,5,38] и фотоэлектрохимическим измерениям для тонких пленок рутила, легированного азотом [39], локализованные N 2p-состояния располагаются у потолка ВП, и заметных изменений значения ЗЦ между ВП и ЗП при легировании азотом не наблюдается.

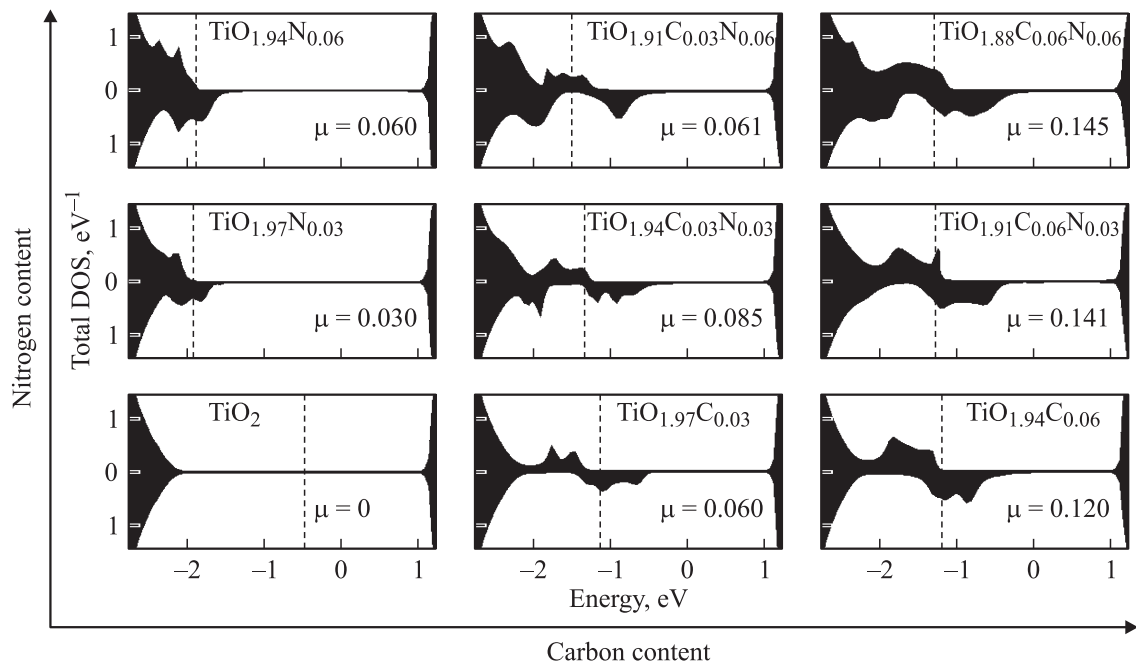
Из левого столбца и нижней строки рис. 1 полных плотностей состояний для  $TiO_{2-x}C_x$ ,  $TiO_{2-y}N_y$  видно, что энергия переходов электронов существенно меньше для C-легированных составов, чем для N-легированного и чистого рутила. Поэтому фотокаталитическая активность будет повышаться в ряду  $TiO_2 \rightarrow TiO_{2-y}N_y \rightarrow TiO_{2-x}C_x$ , что подтверждается экспериментальными данными [2] и хорошо согласуется с результатами наших предыдущих расчетов мнимой части диэлектрической функции для C, N-легированного анатаза [25,26].

ЭС для рутила, солегированного атомами углерода и азота,  $TiO_{2-x-y}C_xN_y$  при  $x(y) = 0.03, 0.06$  (квадрат  $2 \times 2$  в правом верхнем углу рис. 1) можно представить в первом приближении как суперпозицию ЭС  $TiO_{2-x}C_x$  и  $TiO_{2-y}N_y$ . Для этих составов наблюдается металлический характер ЭС. При повышении концентрации углерода и азота примесная полоса  $p$ -состояний углерода перекрывается с полосой  $p$ -состояний азота. Солегирование рутила атомами C и N приводит к увеличению числа электронных возбуждений с участием  $p$ -состояний примесных атомов.

Таким образом, фотокаталитическая активность может повышаться в ряду  $TiO_2 \rightarrow TiO_{2-y}N_y \rightarrow TiO_{2-x}C_x \rightarrow TiO_{2-x-y}C_xN_y$ , что подтверждается экспериментальными данными [2,27,40] и хорошо согласуется с резуль-



**Рис. 1.** Полные плотности состояний немагнитных  $\text{TiO}_{2-x-y}\text{C}_x\text{N}_y$ ,  $x(y) = 0, 0.03, 0.06$  в окрестности запрещенной щели стехиометрического  $\text{TiO}_2$ . Уровень Ферми показан вертикальными штриховыми линиями.



**Рис. 2.** Полные плотности состояний ферромагнитных  $\text{TiO}_{2-x-y}\text{C}_x\text{N}_y$ ,  $x(y) = 0, 0.03, 0.06$  в окрестности запрещенной щели стехиометрического  $\text{TiO}_2$ . Уровень Ферми показан вертикальными штриховыми линиями. Значения вычисленных спиновых магнитных моментов приведены в  $\mu_B / f.u.$

татами предыдущих расчетов [25,26]. Однокомпонентное С- либо N-легирование  $\text{TiO}_2$  приводит к уменьшению энергии электронных переходов, а одновременное легирование рутила атомами С и N — к увеличению числа примесных полос, принимающих участие в электронных переходах, что способствует повышению фотокатали-

тической активности  $\text{TiO}_{2-x-y}\text{C}_x\text{N}_y$  по сравнению с  $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$  и  $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$ .

Полные плотности состояний в окрестности ЗЩ стехиометрического  $\text{TiO}_2$  и значения магнитных моментов (ММ) ферромагнитных  $\text{TiO}_{2-x-y}\text{C}_x\text{N}_y$  при  $x(y) = 0, 0.03, 0.06$  в спин-поляризованном приближении приве-

дены на рис. 2. Спиновое расщепление  $p$ -состояний азота и углерода увеличивается от  $\sim 0.4$  eV для N-легированных составов (левый столбец рис. 2) до  $\sim 1$  eV для C-легированных соединений (нижняя строка рис. 2). По сравнению с немагнитным случаем (рис. 1) примесные зоны стали шире за счет спиновой поляризации состояний примеси. Этот эффект более выражен для C-легированных и солегированных составов. Это приводит к уменьшению значения ЗЩ между потолком примесной зоны и дном полосы проводимости стехиометрического  $\text{TiO}_2$ . Для солегированных составов (правый верхний  $2 \times 2$  квадрат на рис. 2) наблюдается не сумма, а интерференция плотностей состояний за счет не простого сложения когерентных потенциалов азота и углерода в кислородной подрешетке, а изменения гибридизации состояний эффективного кислородного узла с  $d$ -состояниями титана.

Как видно из рис. 2, полуметаллический характер проводимости наблюдается для соединений  $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$  ( $x = 0.03, 0.06$ ) и  $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$  ( $y = 0.03, 0.06$ ); для остальных составов наблюдается металлическая проводимость по обеим спиновым проекциям полной плотности состояний. Вычисленные значения ММ для полуметаллических  $\text{TiO}_{1.97}\text{C}_{0.03}$  и  $\text{TiO}_{1.94}\text{C}_{0.06}$  соответствуют  $2\mu_{\text{В}}$  в пересчете на один атом углерода и совпадают с ММ иона  $\text{C}^{2-}$  ( $2s^2 2p^3 \uparrow \downarrow$ ). То же значение ММ ( $2\mu_{\text{В}}$ ) было получено в работах [20,28] при изучении ЭС упорядоченных примесей углерода методом сверхъядейки. Для полуметаллических  $\text{TiO}_{1.97}\text{N}_{0.03}$  и  $\text{TiO}_{1.94}\text{N}_{0.06}$  вычисленные значения ММ составили  $1\mu_{\text{В}}$  на атом азота и совпадают с ММ иона  $\text{N}^{2-}$  ( $2s^2 2p^3 \uparrow \downarrow$ ). Этот результат также совпадает с вычисленным в работах [17–20] методом сверхъядейки значением ММ примесного атома азота ( $1\mu_{\text{В}}$ ). Для остальных солегированных составов с металлической проводимостью (правый верхний  $2 \times 2$  квадрат на рис. 2) вычисленные значения ММ меньше суммы ионных значений ММ примесей, взвешенных в соответствии с концентрацией примесей.

#### 4. Заключение

Использование метода когерентного потенциала позволило впервые изучить влияние равновероятного распределения примесей углерода и азота в кислородной подрешетке (при легировании примесями по отдельности и одновременно) на электронный спектр и магнитный момент рутила. Результаты проведенных расчетов позволяют предложить тенденцию повышения фотокаталитической активности в направлении  $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{TiO}_{2-y}\text{N}_y \rightarrow \text{TiO}_{2-x}\text{C}_x \rightarrow \text{TiO}_{2-x-y}\text{C}_x\text{N}_y$ . Это связано с уменьшением энергии электронных переходов и с увеличением числа электронных возбуждений с участием  $p$ -состояний примеси. Для легированных составов с полуметаллическим характером ЭС вычисленные значения ММ совпадают с ионными значениями ММ примесей. Для солегированных составов с

металлической проводимостью вычисленные значения ММ оказались меньше суммы ионных значений ММ примесей, взвешенных в соответствии с концентрацией примесей.

#### Список литературы

- [1] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga. *Science* **293**, 269 (2001).
- [2] Sh.U.M. Khan, M. Al-Shahry, W.B. Ingler, Jr. *Science* **297**, 2243 (2002).
- [3] Y. Huang, W. Ho, Sh. Lee, L. Zhang, G. Li, J.C. Yu. *Langmuir* **24**, 3510 (2008).
- [4] X. Yang, Ch. Cao, K. Hohn, L. Erickson, R. Maghirang, D.Hamal, K. Klabunde, J. Catal. **252**, 296 (2007).
- [5] M. Batzill, E.H. Morales, U. Diebold. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 026 103 (2006).
- [6] S. Livraghi, A.M. Czoska, M.C. Paganini, E. Giamello. *J. Solid State Chem.* **182**, 160 (2009).
- [7] В.Н. Красильников, А.П. Штин, О.И. Гырдадова, Е.В. Поляков, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко, В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков. *ЖНХ* **55**, 1 (2010).
- [8] S. In, A. Orlov, R. Berg, F. Garcia, S. Pedrosa-Jimenez, M.S. Tikhov, D.S. Wright, R.M. Lambert. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13 790 (2007).
- [9] G. Wu, J. Wang, Dan F. Thomas, A. Chen. *Langmuir* **24**, 3503 (2008).
- [10] M.F. Smith, K. Setwong, R. Tongpool, D. Onkaw, S. Naphattalung, S. Limpijumnong, S. Rujirawat. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 142 107 (2007).
- [11] X.J. Ye, W. Zhong, M.H. Xu, X.S. Qi, C.T. Au, Y.W. Du. *Phys. Lett. A* **373**, 3684 (2009).
- [12] C.Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni. *Phys. Rev. B* **70**, 085 116 (2004).
- [13] Z. Zhao, Q. Liu. *J. Phys. D* **41**, 025 105 (2008).
- [14] L. Mi, P. Xu, H. Shen, P.-N. Wang, W. Shen. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 171 909 (2007).
- [15] J.-Y. Lee, J. Park, J.-H. Cho. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 011 904 (2005).
- [16] M. Long, W. Cai, Zh. Wang, G. Liu. *Chem. Phys. Lett.* **420**, 71 (2006).
- [17] J.G. Tao, L.X. Guan, J.S. Pan, C.H.A. Huan, L. Wang, J.L. Kuo, Z. Zhang, J.W. Chai, S.J. Wang. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 062 505 (2009).
- [18] Y. Bai, Q. Chen. *Solid State Commun.* **147**, 169 (2008).
- [19] K. Yang, Y. Dai, B. Huang, M.-H. Whangbo. *Chem. Phys. Lett.* **481**, 99 (2009).
- [20] М.А. Коротин, В.М. Зайнуллина. <http://michael.korotin.name/unpublished/TiO2.ECN.pdf>
- [21] K. Yang, Y. Dai, B. Huang, M.-H. Whangbo. *J. Phys. Chem. C* **113**, 2624 (2009).
- [22] C.Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni. *Chem. Mater.* **17**, 6656 (2005).
- [23] H. Wang, J. Lewis. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, L209 (2005).
- [24] В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков, В.Н. Красильников, М.Ю. Янченко, Л.Ю. Булдакова, Е.В. Поляков. *ФТТ* **52**, 253 (2010).
- [25] V.P. Zhukov, V.M. Zainullina, E.V. Chulkov. *Int. J. Mod. Phys. B* **24**, 6049 (2010).
- [26] В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков, М.А. Коротин, Е.В. Поляков. *ФТТ* **53**, 1284 (2011).

- [27] R.H. Zhang, Q. Wang, Q. Li, J. Dai, D.H. Huang. *Physica B* **406**, 3417 (2011).
- [28] Q.K. Li, B. Wang, Y. Zheng, Q. Wang, H.Wang. *Phys. Status Solidi* **1**, 217 (2007).
- [29] P. Soven. *Phys. Rev.* **156**, 809 (1967).
- [30] М.А. Коротин, Н.А. Скориков, В.М. Зайнуллина, Э.З. Курмаев, А.В. Лукоянов, В.И. Анисимов. *Письма в ЖЭТФ* **94**, 884 (2011).
- [31] O.K. Andersen, Z. Pawlowska, O. Jepsen. *Phys. Rev. B* **34**, 5253 (1986).
- [32] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein. *J. Chem. Phys.* **55**, 3206 (1971).
- [33] Z.H. Levine, D.C. Allan. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1719 (1989).
- [34] J. Pascual, J. Camassel, H. Mathieu. *Phys. Rev. B* **18**, 5606 (1978).
- [35] V.I. Anisimov, D.E. Kondakov, A.V. Kozhevnikov, I.A. Nekrasov, Z.V. Pchelkina, J.W. Allen, S.-K. Mo, H.-D. Kim, P. Metcalf, S. Suga, A. Sekiyama, G. Keller, I. Leonov, X. Ren, D. Vollhardt. *Phys. Rev. B* **71**, 125 119 (2005).
- [36] H.J. Vidberg, J.W. Serene. *J. Low. Temp. Phys.* **29**, 179 (1977).
- [37] S. Sakthivel, H. Kisch. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4908 (2003).
- [38] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto. *J. Phys. Chem. B* **107**, 5483 (2003).
- [39] T. Lindgren, J.M. Mwabora, E. Avendano, J. Jonsson, A. Hoel, C.-G. Granqvist, S.-E. Lindqvist. *J. Phys. Chem. B* **107**, 5709 (2003).
- [40] D. Chen, Zh. Jiang, J. Geng, Q. Wang, D. Yang. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 2741 (2007).