

## Электронная структура и оптические свойства анатаза, легированного висмутом и углеродом

© В.М. Зайнуллина<sup>1,2</sup>, В.П. Жуков<sup>1</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

(Поступила в Редакцию 3 сентября 2012 г.)

*Ab initio* методом линейаризованных маффин-тин орбиталей в приближении сильной связи (TB-LMTO) с учетом одноузельных кулоновских корреляций в рамках LSDA + *U*-модели выполнены расчеты электронной структуры чистого анатаза и анатаза, легированного углеродом и/или висмутом. На основе приближения случайных фаз вычислены диэлектрическая функция, показатели поглощения и преломления. Установлено, что при легировании в запрещенной щели возникают узкие зоны примесных состояний углерода и висмута. Расчеты показателя оптического поглощения показывают, что при C,Vi-легировании следует ожидать поглощения в видимой области и усиления поглощения в области ближнего ультрафиолета. Поэтому при C,Vi-легировании можно ожидать возрастания фотокаталитической активности на поверхности легированного анатаза.

### 1. Введение

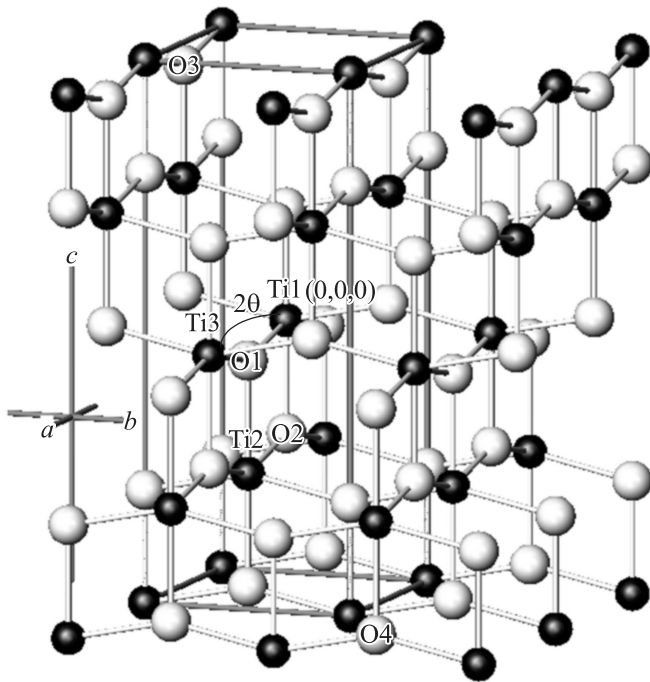
Диоксид титана со структурой анатаза (рис. 1) обладает фотокаталитической активностью (ФКА) в УФ-части солнечного света, характеризуется высокой химической стабильностью, низкой стоимостью, нетоксичен и в связи с этим является перспективным материалом для создания солнечных фотоэлементов и фотокатализаторов (ФК), активных в видимой области спектра [1,2]. Известно, что интенсивность поглощения фотонов, т.е. и эффективность ФК, определяется видом его электронного спектра (ЭС) в области запрещенной щели. Для получения ФК, активных в видимой области спектра, наиболее часто используют легирование *3d*-, *2p*-, *3p*-элементами. Установлено, что введение В, С, N, S, F, V, Fe, Co, Ni и других элементов в матрицу диоксида титана со структурой рутила и анатаза [3–20] приводит к существенному повышению его ФКА. В частности, для *3d*-легированного TiO<sub>2</sub> при добавлении переходных металлов ФКА повышается в ряду Ni → Fe → Mn → Cr → V [1,21,22].

Оптические свойства диоксида титана, легированного *np*-металлами, *n* = 4–6, такими как Bi, Pb, Sn, Sb, мало изучены экспериментально и требуют теоретического анализа. Недавно в Bi-легированных образцах диоксида титана было установлено поглощение в видимой части солнечного спектра [23–25]. Авторы работ [23–29] наблюдали сдвиг оптического поглощения в красную область и повышение ФКА в УФ-части спектра для наночастиц диоксида титана с содержанием атомов висмута от 0.1 до 6 at.%. Наночастицы разной морфологии (кристаллиты сферической формы, наноленты и др.) и размера (от 10 до 47 nm) [23–29] были синтезированы в различных условиях (температура синтеза, парциальное давление кислорода, pH среды, тип растворителя

и др.) главным образом с помощью золь-гель-метода или его гибридных аналогов.

Расчетам электронной структуры рутила и анатаза, легированных углеродом [30–39], посвящено большое число теоретических исследований. Отметим только те работы, в которых теоретическое значение энергетической щели стехиометрического TiO<sub>2</sub> близко к экспериментальному. Наиболее интересные результаты были получены авторами работ [31,32,35–37] при использовании приближения когерентного потенциала, приближения локальной электронной плотности и обобщенного градиентного приближения для описания обменно-корреляционного потенциала (LDA + *U*, GGA + *U*). ЭС соединений TiO<sub>2-y-δ</sub>C<sub>y</sub>, δ = 0, 0.03, 0.06 (δ — нестехиометрия по кислородной подрешетке), близкие по форме и ширине полос к экспериментальным ЭС, были получены авторами работ [31,32]. Расчеты мнимой части диэлектрической функции и магнитных моментов для C-легированного анатаза были проведены в работах [35–37]. Расчеты электронной структуры TiO<sub>2</sub>, легированного только висмутом или одновременно висмутом и углеродом, нами не обнаружены. Имеется теоретическая работа, посвященная изучению ЭС совместно легированного Bi и S диоксида титана [40].

В связи с отмеченными обстоятельствами мы приняли новое теоретическое исследование с целью изучить влияние легирования атомами Bi и C на электронный спектр, спектр поглощения и возможную фотокаталитическую активность диоксида титана со структурой анатаза. В работе для расчета зонных состояний использовался неэмпирический метод теории функционала электронной плотности — метод линейаризованных маффин-тин орбиталей в приближении сильной связи (TB-LMTO) [41], дополненный учетом кулоновских корреляций и обмена в приближении LSDA + *U* [42],



**Рис. 1.** Фрагмент кристаллической структуры анатаза. Атомы кислорода обозначены светлыми кружками, атомы титана — темными.

а также приближение RPA (приближение случайных фаз) [43] в расчетах диэлектрической функции. Совместное использование этих методов позволило получить ЭС легированного анатаза с учетом спиновой поляризации и изучить влияние атомов висмута и углерода на электронный спектр и оптические свойства (мнимую и действительную часть диэлектрической проницаемости, показатели поглощения и преломления).

Выполненные расчеты привели к выводу о том, что спектру электронных состояний анатаза, легированного висмутом и/или углеродом, соответствует дополнительное поглощение в видимой части спектра и усиленное поглощение в области ближнего УФ, поэтому можно ожидать увеличения их ФКА при воздействии на Bi-и/или C-легированный анатаз фотонов видимого или ближнего УФ-света.

## 2. Методика расчета

Были выполнены расчеты электронной структуры стехиометрического диоксида титана и фаз на его основе  $Ti_{1-x}Bi_xO_{2-y}C_y$  ( $x, y = 0, 1/16$ ) с помощью метода ТВ-LMTO [41] с использованием модели LSDA +  $U$  [42], учитывающей одноатомные кулоновские корреляции и обмен. В расчетах использовалась суперъячейка ( $2 \times 2 \times 2$ ), полученная путем двукратной трансляции примитивной ячейки анатаза в трех направлениях примитивных векторов трансляции с последующей заменой одного (двух) атома(ов) титана на атом(ы) висмута и атома кислорода на атом углерода.

Составам  $TiO_2$ ,  $TiO_{2-y}C_y$ ,  $Ti_{1-x}Bi_xO_2$ ,  $Ti_{1-x}Bi_xO_{2-y}C_y$ ,  $Ti_{1-2x}Bi_{2x}O_{2-y}C_y$  соответствовали ячейки с атомным базисом  $Ti_{16}O_{32}$ ,  $Ti_{16}O_{31}C$ ,  $Ti_{15}BiO_{32}$ ,  $Ti_{15}BiO_{31}C$ ,  $Ti_{14}Bi_2O_{31}C$ . Данным расчетам для легированного анатаза предшествовало определение позиций атомов в выбранных ячейках методом поиска минимума полной энергии (релаксации позиций атомов) при фиксированных параметрах тетрагональной ячейки  $a = b = 3.7845 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.5143 \text{ \AA}$ ,  $u = 0.20806$  [44]. Релаксационные расчеты выполнялись псевдопотенциальным методом QUANTUM ESPRESSO [45] с псевдопотенциалами типа BFGS и PBE. Окончательные вариации полной энергии были не хуже  $1 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ , а вариации сил — не хуже  $1 \cdot 10^{-4} \text{ Ry/a.u.}$  Спин-поляризованные LSDA +  $U$ -расчеты электронной структуры сверхъячек  $Ti_{16}O_{31}C$ ,  $Ti_{15}BiO_{31}C$ ,  $Ti_{14}Bi_2O_{31}C$  с оптимизированными позициями атомов проводились для ферромагнитного упорядочения спинов электронов атомов С. В LSDA +  $U$ -расчетах для  $d$ -электронов атомов титана использовались значения параметров кулоновского взаимодействия  $U = 6.2 \text{ eV}$  и обменного взаимодействия  $J = 0.7 \text{ eV}$ . Выбор параметров кулоновского и обменного взаимодействий подробно описан в предыдущих работах [37,46,47]. Следует отметить, что электронный спектр и оптические свойства изученных составов изменяются незначительно при существенном изменении значений параметров кулоновского и обменного взаимодействий. Так, для параметров кулоновского  $U = 3.2 \text{ eV}$  и обменного  $J = 0.61 \text{ eV}$  взаимодействий для атомов титана, взятых из работы [48] по  $LaTiO_3$ , значение запрещенной щели уменьшилось лишь на  $0.25 \text{ eV}$ , а спектр поглощения сдвинулся примерно на  $0.26 \text{ eV}$  в низкоэнергетическую область. Все расчеты электронной структуры и оптических характеристик были выполнены для температуры  $0 \text{ K}$ . Размытие ЭС при комнатной температуре мало, составляет примерно  $0.03 \text{ eV}$  и не вносит недопустимых ошибок в результаты расчетов.

Оптические постоянные, такие как диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая функция)  $\epsilon$ , показатель оптического поглощения  $K$  и показатель преломления  $n$ , были вычислены в приближении случайных фаз с использованием зонных состояний, рассчитанных с помощью ТВ-LMTO-метода в LSDA +  $U$ -приближении. Мнимая часть диэлектрической функции  $\epsilon_2$ , определяющая интенсивность переходов электронов из валентной зоны  $V$  в зону проводимости  $C$  в присутствии электрического поля светового излучения, находилась из уравнения [49]

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

Здесь  $\mathbf{u}$  — вектор, определяющий поляризацию электрического поля светового излучения,  $\mathbf{K}$  — вектор обратной решетки, а  $\langle \Psi_{\mathbf{K}}^C | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \Psi_{\mathbf{K}}^V \rangle$  — матричные элементы,

определяющие вероятности возбуждений электронов с уровней  $E_K^V$  в валентной зоне на уровни  $E_K^C$  в зоне проводимости (моменты переходов). Наличие предела  $q \rightarrow 0$  означает, что в расчетах пренебрегают импульсом света, малым по сравнению с векторами обратной решетки кристалла, т.е. учитываются все возможные прямые возбуждения электронов из валентной зоны в зону проводимости. Затем посредством преобразования Крамерса–Кронига из зависимости  $\varepsilon_2$  от частоты находилась действительная часть диэлектрической функции  $\varepsilon_1$  и вычислялись показатели преломления  $n$  и поглощения  $K$ . Конкретные расчеты проводились в базе так называемых продукт-орбиталей, построенных из произведений базисных атомных орбиталей метода ТВ–LMTO по методике, описанной в [50]. Детали расчетов в целом такие же, как в расчетах диэлектрической функции для благородных металлов, описанных в работе [51].

Оптические постоянные — показатель преломления  $n$  и главный показатель поглощения  $k$  — находили из системы уравнений [52]

$$n^2 - k^2 = \varepsilon_1, \quad (1)$$

$$2kn = \varepsilon_2, \quad (2)$$

т.е. по формулам

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_1}{2}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_2}{2}\right)^2}}, \quad (3)$$

$$k = \frac{\varepsilon_2}{2n} = \frac{\varepsilon_2}{2} \frac{1}{\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_1}{2}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_2}{2}\right)^2}}}, \quad (4)$$

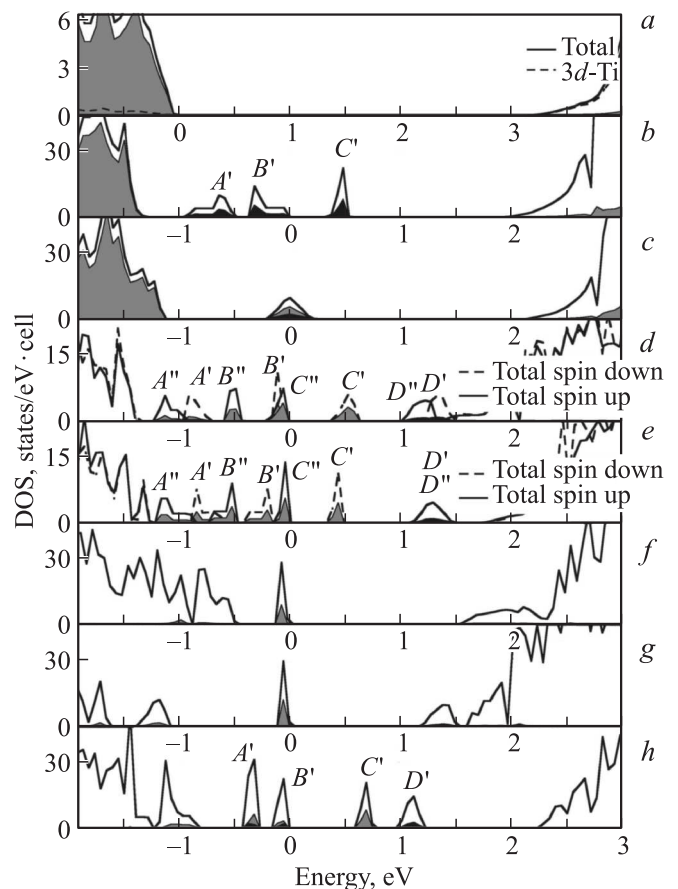
$$K = \frac{2\omega k}{c}, \quad (5)$$

где  $c$  — скорость света.

В расчетах электронной структуры и оптических свойств использовалось разбиение неприводимой части зоны Бриллюэна (НЧЗБ) типа (4 4 4) для легированных составов и (8 8 8) для чистого анатаза. Расчеты диэлектрической функции вместо  $q \rightarrow 0$  проводились для волновых векторов минимальной длины, входящих в состав указанных сеток в НЧЗБ.

### 3. Результаты расчетов и их обсуждение

3.1. Электронная структура стехиометрического и легированного углеродом или висмутом  $\text{TiO}_2$ . На рис. 2, *a–c* приводятся полные и частичные плотности состояний для анатаза стехиометрического состава, а также легированного углеродом ( $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ ) или висмутом ( $\text{Ti}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$ ), полученные в приближении LSDA +  $U$ .



**Рис. 2.** Результаты LSDA +  $U$ -расчета: полные и частичные плотности состояний  $\text{TiO}_2$  (*a*),  $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$  (*b*),  $\text{Ti}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$  (*c*),  $\text{Ti}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$  для конфигурации 1 (*d*) и конфигурации 2 (*e*),  $\text{Ti}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{O}_{2-y}\text{C}_y$  для конфигурации I (*f*), конфигурации II (*g*) и конфигурации III (*h*) в расчете на примитивную ячейку  $\text{Ti}_2\text{O}_4$  (*a*) и сверхъячейку  $\text{Ti}_{16-x}\text{Bi}_x\text{O}_{32-y}\text{C}_y$  (*b–h*). Серым цветом показаны частичные плотности состояний  $2p\text{-O}$  (*a–c*) и  $2p\text{-C}$  (*d–h*), черным цветом — частичные плотности состояний  $2p\text{-C}$  (*b*) и  $6s\text{-Bi}$  (*c–h*). Нуль на шкале энергии соответствует уровню Ферми.

В ЭС  $\text{TiO}_2$  (рис. 2, *a*) можно выделить три полосы электронных состояний: полосу полуустовных  $2s$ -состояний кислорода в интервале энергий от  $-17.2$  до  $-15.5$  eV (на рисунке не показана), валентную полосу шириной 4.7 eV, образованную гибридными  $\text{O}2p\text{-Ti}3d$ -состояниями и зону проводимости, построенную в основном  $3d$ -состояниями атомов титана. Значение запрещенной щели, найденное из LSDA +  $U$ -расчетов (рис. 2, *a*), равное 3.2 eV, совпадает с ее экспериментальным значением, что позволяет использовать эти данные для расчета оптических характеристик  $\text{TiO}_2$ . Форма, положение и природа полос в электронном энергетическом спектре  $\text{TiO}_2$  в LSDA +  $U$ -приближении хорошо согласуются с данными оптической и фотоэмиссионной спектроскопии [53,54], а также с результатами более ранних расчетов [55].

На рис. 2, *b* приводятся полные и парциальные плотности состояний для анатаза, легированного углеродом, согласно LSDA +  $U$ -схеме расчета. При учете корреляционных эффектов в ЭС появляется небольшая (шириной примерно 0.37 eV) запрещенная щель. При переходе от  $\text{TiO}_2$  (рис. 2, *a*) к  $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$  (рис. 2, *b*) положение и ширина валентной зоны и зоны проводимости сохраняются без существенных изменений. Главная особенность электронной структуры фазы  $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$  — наличие трех полос в области запрещенной щели ( $A'$ ,  $B'$  и  $C'$ ), состоящих в основном из  $2p$ -состояний атомов углерода. В частности, максимум полосы заполненных состояний  $A'$ , на 0.7 eV выше потолка валентной зоны стехиометрического анатаза и определяется  $2p$ -состояниями атомов углерода,  $2p$ -состояниями атомов кислорода и  $3d$ -состояниями атомов Ti в процентном отношении 38:37:20 (рис. 2, *b*). Около энергии  $-0.25$  eV относительно уровня Ферми  $E_F$  находится заполненная двумя электронами полоса  $B'$ , а выше  $E_F$  располагается примесная полоса  $C'$ .

Полная и парциальные плотности состояний для  $\text{Ti}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.0625$ ) с одним атомом висмута в расчете на сверхъячейку в LSDA +  $U$ -приближении приводятся на рис. 2, *c*. Из вида плотностей состояний для стехиометрического (рис. 2, *a*) и легированного висмутом (рис. 2, *c*) анатаза следует, что их ЭС близки, за исключением присутствия частично занятой  $D$ -полосы примесных состояний шириной 0.45 eV внутри запрещенной щели  $\text{TiO}_2$ . Состояния максимума примесной  $D$ -зоны образованы  $2p$ -состояниями атомов кислорода,  $6s$ -состояниями атомов висмута и  $3d$ -состояниями атомов Ti в процентном отношении 59:22:13, и находятся на  $\sim 1.2$  eV выше валентной полосы стехиометрического анатаза. Вклад  $2p$ -состояний кислорода в полную плотность примесных состояний существенно больше, чем вклад  $6s$ -состояний висмута. Отсюда следует, что  $D$ -полоса соответствует антисвязывающим  $\text{Bi}6s\text{--O}2p$ -состояниям с доминирующим вкладом  $2p$ -состояний кислорода. Связывающие  $\text{Bi}6s\text{--O}2p$ -состояния располагаются в низкоэнергетической части ЭС  $\text{Ti}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$  вблизи энергии  $-10.2$  eV (не показаны на рис. 2, *c*). Поскольку  $6s$ -состояния висмута полностью заполнены, а  $6p$ -состояния висмута располагаются выше потолка зоны проводимости, формальная валентность атома висмута равна трем. Возбуждения электронов состояний примесной  $D$ -зоны в состояния зоны проводимости не изменяют степень окисления атомов висмута.

3.2. Электронная структура  $\text{C}_y\text{Bi}$ -соле-гированных соединений  $\text{Ti}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$ ,  $\text{Ti}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{O}_{2-y}\text{C}_y$  при  $x = y = 0.0625$ . Изменение ЭС при совместном присутствии двух типов дефектов — атома углерода в кислородной подрешетке  $\text{C}_O$  и дефекта замещения атома титана атомом висмута  $\text{Bi}_{\text{Ti}}$  — мы рассматривали на примере составов  $\text{Ti}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$  и  $\text{Ti}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{O}_{2-y}\text{C}_y$  при  $x = 0.0625$  и  $y = 0.0625$ .

Расчет электронного спектра  $\text{Ti}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$  был выполнен для двух пространственных конфигураций дефектов  $\text{C}_O$  и  $\text{Bi}_{\text{Ti}}$ , в которых атом висмута занимал постоянную позицию  $\text{Bi}(0, 0, 0)$ , а атом углерода помещался в разные позиции (рис. 1): в позицию  $\text{O}2$  в первой координационной сфере атома висмута на расстоянии  $d(\text{Bi}\text{--O}2) = 2.184 \text{ \AA}$  (конфигурация 1) и в позицию  $\text{O}3$  на максимальном расстоянии  $d(\text{Bi}\text{--O}3) = 5.29 \text{ \AA}$  (конфигурация 2). В обоих случаях расчеты привели к ферромагнитному решению. На рис. 2, *d, e* приводятся полные и парциальные плотности состояний для конфигурации 1 и конфигурации 2. ЭС  $\text{Ti}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$  соответствует полупроводниковой проводимости со значением запрещенной щели 0.38 eV для конфигурации 1 и 0.35 eV для конфигурации 2. Из рисунков 2, *d, e* для плотностей состояний  $\text{Ti}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$  видно, что  $A''$ -,  $B''$ -,  $C''$ -полосы для спина вверх и соответствующие им  $A'$ -,  $B'$ -,  $C'$ -полосы для спина вниз, состоящие из гибридных  $\text{C}2p\text{--O}2p$ -состояний, располагаются в низкоэнергетической части запрещенной щели стехиометрического  $\text{TiO}_2$ . Состояния  $D'$ - и  $D''$ -полос построены из  $2p$ -состояний кислорода и добавок  $6s$ -состояний висмута и располагаются у дна зоны проводимости. По сравнению с положением их аналога —  $D$ -полосы в ЭС соединения  $\text{Ti}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$  (рис. 2, *c*) — в ЭС  $\text{Ti}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$  (рис. 2, *d, e*)  $D'$ -,  $D''$ -полосы антисвязывающих  $\text{Bi}6s\text{--O}2p$ -состояний смещены в высокоэнергетическую область запрещенной щели.

На примере расчетов для трех пространственных конфигураций дефектов нами был изучен эффект увеличения концентрации примесных атомов Bi в соединении  $\text{Ti}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{O}_{2-y}\text{C}_y$ . В конфигурациях I, II, III один атом висмута  $\text{Bi}1$  помещался в позицию  $\text{Ti}1$  и его положение не изменялось для всех конфигураций, а второй атом  $\text{Bi}2$  помещался в позиции  $\text{Ti}3$  или  $\text{Ti}2$  (рис. 1). При этом в конфигурации I атом углерода находился в позиции  $\text{O}1$ , мостиковой между позициями  $\text{Ti}1$  и  $\text{Ti}3$ , в конфигурации II — в позиции  $\text{O}2$ , мостиковой между позициями  $\text{Ti}1$  и  $\text{Ti}2$ , а в конфигурации III — в позиции  $\text{O}4$ , удаленной от атомов  $\text{Ti}1$  и  $\text{Ti}2$  (рис. 1). В данном ряду конфигураций расстояние между атомами висмута изменяется от 3.742 до 3.145 и 3.448  $\text{ \AA}$ , а расстояние  $\text{Bi}1(\text{Bi}2)\text{--C}$  монотонно увеличивается от 2.02(2.02) до 2.06(2.11) и 5.54(5.13)  $\text{ \AA}$ . Для всех конфигураций  $\text{Ti}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{O}_{2-y}\text{C}_y$  полученное ТВ–ЛМТО-решение немагнитно.

Полные и парциальные плотности состояний для конфигураций I–III  $\text{Ti}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{O}_{2-y}\text{C}_y$  представлены на рис. 2, *f–h*. Из результатов расчета следует, что в отличие от ранее рассмотренного случая одного атома висмута на сверхъячейку  $\text{Ti}_{15}\text{BiO}_{31}\text{C}$  спиновая поляризация для конфигураций I–III с двумя атомами висмута на сверхъячейку  $\text{Ti}_{14}\text{Bi}_2\text{O}_{31}\text{C}$  маловероятна. В этом случае реализуется полная компенсация переноса заряда между матрицей и атомами примеси: два атома висмута являются донорами двух электронов, а один атом углерода — донором двух дырок. Полупроводниковый

характер электронных спектров (рис. 2, *f–h*) сохраняется для всех конфигураций  $Ti_{1-2x}Bi_{2x}O_{2-y}C_y$ . В ряду конфигурация I  $\rightarrow$  конфигурация II  $\rightarrow$  конфигурация III значение запрещенной щели изменяется от 1.52 через 1.19 и 0.62 eV. ЭС конфигураций I, II сильно отличаются от ЭС конфигурации III по форме, положению и количеству примесных полос в области запрещенной щели. Для конфигураций I и II в области энергий около  $-0.1$  eV находится полностью заполненный пик состояний с доминирующим вкладом  $2p$ -состояний углерода. Полосы гибридных  $S2p-O2p$ -состояний с добавками  $6s$ -состояний Bi располагаются вблизи потолка валентной полосы и дна зоны проводимости. Для конфигурации III (при большом расстоянии между атомами углерода и висмута) в ЭС  $Ti_{1-2x}Bi_{2x}O_{2-y}C_y$  можно выделить четыре пика, расположенных вблизи центра запрещенной щели. Две заполненные низкоэнергетические полосы  $A', B'$ , состоящие из  $2p$ -состояний O с вкладами от  $2p$ -состояний C и  $6s$ -состояний Bi, размещаются вблизи энергий  $-0.4$  и  $-0.1$  eV относительно уровня Ферми. Две свободные примесные полосы типа  $C'$  и  $D'$  с доминирующим вкладом  $2p$ -состояний C и  $2p$ -состояний O и с добавкой  $6s$ -состояний атомов Bi располагаются выше на энергетической шкале с максимумами при энергиях 0.7 и 1.2 eV.

Таким образом, при совместном присутствии двух типов дефектов — атома углерода в кислородной подрешетке и атомов висмута в позициях атомов титана — наблюдается увеличение числа примесных полос и понижение энергии возможных электронных переходов по сравнению с Bi- или C-легированным анатазом и, как следствие, возможно повышение поглощения и ФКА C, Bi-солегированных составов.

3.3. Диэлектрическая функция, коэффициенты поглощения и преломления для соединений  $TiO_2$ ,  $Ti_{1-x}Bi_xO_2$ ,  $TiO_{2-y}C_y$ ,  $Ti_{1-x}Bi_xO_{2-y}C_y$ ,  $Ti_{1-2x}Bi_{2x}O_{2-y}C_y$ . Более точные данные о влиянии легирования на оптические свойства и ФКА диоксида титана могут быть получены из мнимой  $\epsilon_2$  и действительной  $\epsilon_1$  частей диэлектрической функции, показателей оптического поглощения  $K$  и преломления  $n$ . Результаты таких расчетов для чистого анатаза и анатаза, легированного только висмутом, только углеродом и совместно висмутом и углеродом, показаны на рис. 3–6.

Из зависимости  $\epsilon_2$  от энергии фотона (рис. 3) видно, что для анатаза, легированного углеродом, поглощение вблизи энергии 0.7 eV, обусловленное, как следует из сопоставления с рис. 2, *b*, возбуждением электронов из примесной зоны  $B'$  в примесную зону  $C'$ , и поглощение при энергии около 1.3 eV, связанное с возбуждениями из зоны  $A'$  в зону  $C'$ , мало. При увеличении энергии начиная с 1.7 eV наблюдается заметное возрастание поглощения, которое выходит на плато при энергии около 2.3 eV. Сопоставление с плотностью состояний (рис. 2, *b*) указывает на то, что начало данной зоны поглощения обусловлено возбуждениями электронов из состояний вблизи потолка валентной зоны в состояния

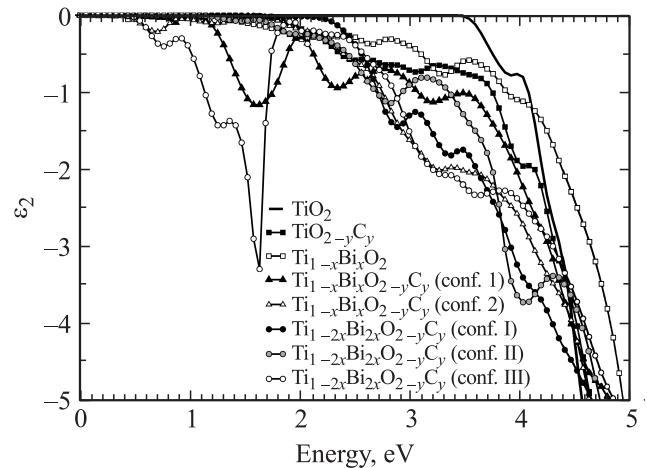


Рис. 3. Зависимость мнимой части диэлектрической функции от энергии возбуждения для  $TiO_2$ ,  $TiO_{2-y}C_y$ ,  $Ti_{1-x}Bi_xO_2$ ,  $Ti_{1-x}Bi_xO_{2-y}C_y$  (конфигурации 1, 2) и  $Ti_{1-2x}Bi_{2x}O_{2-y}C_y$  (конфигурации I–III).

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. 3 следует, что C-легирование приводит к более сильному, чем Bi-легирование, поглощению в видимой и УФ-областях спектра до энергии 4.1 eV.

Легирование анатаза висмутом приводит к появлению полос поглощения с максимумами около 2 и 2.6 eV. Данным полосам соответствуют возбуждения электронов из валентной полосы в примесную зону  $D$  и переходы электронов из примесной зоны в зону проводимости. Начиная с энергии 3.3 eV добавляются переходы из валентной полосы в зону проводимости. Таким образом, для Bi-легированного анатаза расчеты предсказывают наличие оптического поглощения в видимой области и возрастание поглощения (по сравнению со стехиометрическим диоксидом титана) в УФ-области до 4.1 eV.

Выше было отмечено, что при легировании анатаза совместно углеродом и висмутом из-за эффекта спиновой поляризации появляются примесные зоны со спином вниз, качественно подобные трем примесным зонам в анатазе, легированном только углеродом, и высокоэнергетической гибридной  $Bi6s, O2p$ -полосе. Низкоэнергетическое поглощение при совместном C, Bi-легировании, оцененное для конфигураций 1 и 2, подобно таковому при C-легировании: наблюдаются пик поглощения при энергии 0.6 или 0.8 eV и возрастание поглощения начиная с 1.2 eV, обусловленные соответственно возбуждениями электронов со спином вниз из зоны  $B'$  в зону  $C'$  и из зоны  $A'$  в зону  $C'$ . Однако пик поглощения в совместно легированном анатазе с максимумом около 1.6 eV (для конфигурации 1) и существенное поглощение с энергии 1.9 eV (для конфигурации 2) не имеют аналогов в спектре C-легированного анатаза, так как они обусловлены возбуждениями электронов со

спином вверх из примесной зоны  $C''$  в зону проводимости. Наиболее сильное поглощение в  $C$ ,  $Bi$ -легированном анатазе превышает поглощение при  $C$ -легировании вблизи энергий 1.6 eV и 2.4 eV для конфигурации 1 и с энергии  $\sim 2.6$  eV для конфигурации 2. Обусловлено это тем, что при  $C$ ,  $Bi$ -легировании поглощение при этих энергиях вызвано возбуждениями в состоянии зоны проводимости из состояний примесных зон  $C''$ ,  $B''$  и  $A''$  со спином вверх, и из зон  $B'$ ,  $A'$  со спином вниз, тогда как при  $C$ -допировании при этих энергиях имеются только переходы из зон  $B'$ ,  $A'$  в зону проводимости.

При увеличенной концентрации примесных атомов  $Bi$  в  $Ti_{1-2x}Bi_{2x}O_{2-y}C_y$ , максимумы поглощения наблюдаются при энергии 1.5, 2.0, 2.8 eV для конфигурации I, при энергии 2.9 eV для конфигурации II и при 0.8, 1.3, 1.6 eV для конфигурации III. Этим максимумам соответствуют переходы электронов между примесными зонами в области запрещенной щели и возбуждения электронов из примесных полос в зону проводимости. Начиная с энергии  $\sim 3.2$  eV добавляются переходы электронов из валентной полосы в зону проводимости, при этом наблюдается существенное поглощение около 4.0 eV для конфигурации I, 3.3 eV для конфигурации II и 3.2, 3.6 eV для конфигурации III.

Таким образом, расчеты  $\epsilon_2$  показывают, что при легировании анатаза висмутом и углеродом по отдельности и одновременно висмутом и углеродом можно ожидать (по сравнению с нелегированным анатазом) возрастания поглощения до энергии примерно 4.1 eV. На основе результатов расчетов можно выделить две области поглощения легированного анатаза. Первой области соответствует интервал энергий от 1 до 2 eV с существенным поглощением вблизи энергии 1.6 eV для состава  $Ti_{1-x}Bi_xO_{2-y}C_y$  в случае конфигурации 1 и состава  $Ti_{1-2x}Bi_{2x}O_{2-y}C_y$  в случае конфигурации III. Второй области отвечает диапазон энергий возбуждения электронов от 2 до 4 eV, с повышением поглощения в ряду  $TiO_2 \rightarrow Ti_{1-x}Bi_xO_2 \rightarrow TiO_{2-y}C_y \rightarrow Ti_{1-x}Bi_xO_{2-y}C_y$ ,  $Ti_{1-2x}Bi_{2x}O_{2-y}C_y$ .

Результаты расчетов оптического поглощения (рис.4) соответствуют результатам расчетов  $\epsilon_2$  и подтверждают возможность использования мнимой части диэлектрической функции для анализа оптического поглощения. Из рис. 4 видно, что для  $C, Bi$ -солегированного анатаза поглощение в видимой области почти вдвое, а в УФ-области почти втрое больше, чем поглощение  $C$ - или  $Bi$ -легированного диоксида титана.

На рис. 5 представлена зависимость действительной части диэлектрической функции  $\epsilon_1$  от энергии фотона для  $C$ - или  $Bi$ -легированных и  $C, Bi$ -солегированных соединений. Видно, что форма и положение основных максимумов на кривой зависимости  $\epsilon_1(E)$  подобны для легированных составов, за исключением  $Ti_{1-x}Bi_xO_2$  и  $Ti_{1-2x}Bi_{2x}O_{2-y}C_y$  в конфигурации III. Значение статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$  (действительной части диэлектрической функции при 0 eV) для стехиометрического диоксида титана равно 10.8.

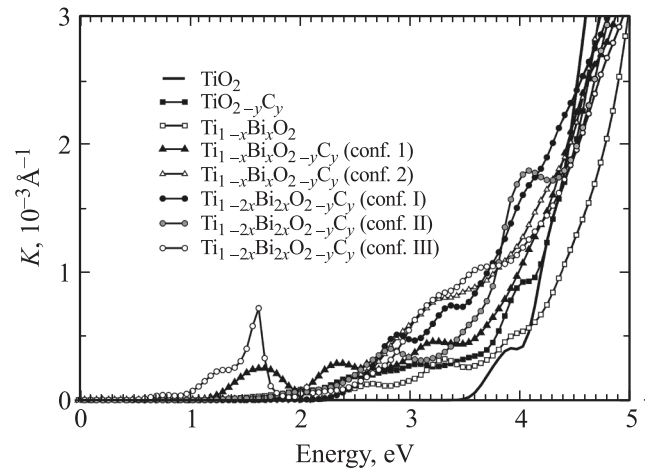


Рис. 4. Зависимость оптического поглощения от энергии падающего фотона для  $TiO_2$ ,  $TiO_{2-y}C_y$ ,  $Ti_{1-x}Bi_xO_2$ ,  $Ti_{1-x}Bi_xO_{2-y}C_y$  (конфигурации 1, 2),  $Ti_{1-2x}Bi_{2x}O_{2-y}C_y$  (конфигурации I–III).

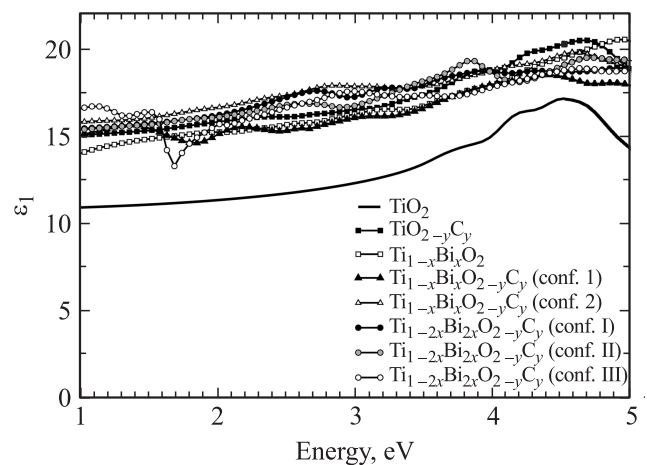
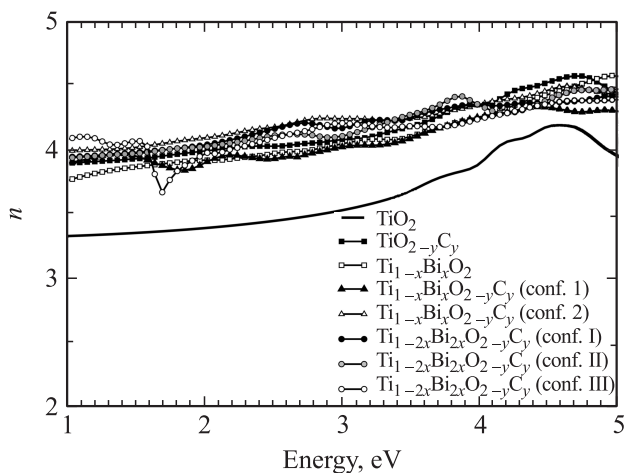


Рис. 5. Зависимость действительной части диэлектрической функции от энергии возбуждения для  $TiO_2$ ,  $TiO_{2-y}C_y$ ,  $Ti_{1-x}Bi_xO_2$ ,  $Ti_{1-x}Bi_xO_{2-y}C_y$  (конфигурации 1, 2),  $Ti_{1-2x}Bi_{2x}O_{2-y}C_y$  (конфигурации I–III).

Для состава, легированного только углеродом, и составов, одновременно легированных углеродом и висмутом,  $\epsilon_0$  изменяется в узком интервале значений от 14.8 до 15.8 и достигает максимального значения 19.3 для  $Ti_{1-x}Bi_xO_2$ . Таким образом, величина статической диэлектрической функции повышается в ряду  $TiO_2 \rightarrow Ti_{1-2x}Bi_{2x}O_{2-y}C_y \rightarrow Ti_{1-x}Bi_xO_2$ . Имеющиеся экспериментальные данные по диэлектрической постоянной сильно различаются между собой. Так, в работе [56] экспериментальное значение  $\epsilon_0$  для стехиометрического анатаза равно 6.13 для  $E \parallel c$  и 5.99 для  $E \perp c$ . Из других литературных источников [57] величина статической диэлектрической функции для анатаза существенно выше и составляет 22.7 для  $E \parallel c$  и 45.1 для  $E \perp c$ .



**Рис. 6.** Зависимость показателя преломления от энергии возбуждения для  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ ,  $\text{Ti}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$ ,  $\text{Ti}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$  (конфигурации 1, 2),  $\text{Ti}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{O}_{2-y}\text{C}_y$  (конфигурации I–III).

Результаты расчетов зависимости показателя преломления  $n$  от энергии падающего фотона представлены на рис. 6. Вычисленные значения показателя преломления при длине волны падающего фотона  $\lambda = \infty$  составили  $n(\text{TiO}_2) = 3.3$ ,  $n(\text{Ti}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2) = 4.4$ ,  $n(\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y) = 3.8$ ,  $n(\text{Ti}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y) \cong n(\text{Ti}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{O}_{2-y}\text{C}_y) = 3.8\text{--}4.0$ . Наблюдается тенденция повышения значения показателя преломления в направлении  $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{O}_{2-y}\text{C}_y \rightarrow \text{Ti}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$ . Экспериментальные значения показателя преломления, взятые из работы [58], соответствуют  $n_{x,y} = 2.38$  и  $n_z = 2.33$  для анатаза и  $n_{x,y,z} = 2.3, 2.4, 2.5$  для  $\lambda\text{-Bi}_2\text{O}_3$  при  $\lambda = \infty$ . Несколько завышенные расчетные значения показателя преломления для C, Bi-легированного анатаза обусловлены приближениями, используемыми в расчетах (описаны в разделе 2).

#### 4. Заключение

Основные этапы фотокатализа на поверхности оксидных полупроводников включают как поглощение света полупроводником, так и последующие динамические процессы релаксации возбужденных электрон-дырочных состояний, аннигиляции электрон-дырочных пар, передачи электронов и (или) дырок от субстрата к адсорбированной молекуле и дальнейшие полезные химические превращения возбужденной молекулы. При всей сложности фотокаталитических реакций наблюдается корреляция между интенсивностью реакций и электронной структурой полупроводника [1,22,23,59]. В настоящей работе мы основывались на фундаментальных положениях теории фотокатализа, которые приводятся в обзорах по этой проблеме [1,22,59,60]. В частности, необходимым условием эффективности работы полупроводника в качестве фотокатализатора является его способность под действием света создавать пары электрон-дырка. Интенсивность поглощения фотонов определяется ви-

дом электронного спектра поглотителя в области запрещенной щели. Примером такой зависимости может служить изученное в работах [4,10,36,61,62] возрастание фотокаталитической активности анатаза при легировании его азотом и одновременно углеродом и ванадием.

В настоящей работе предпринята попытка установить взаимосвязь электронного строения чистого анатаза и анатаза, легированного углеродом и/или висмутом, с их фотокаталитическими свойствами с помощью неэмпирического метода TB-LMTO в LSDA +  $U$ - и RPA-приближениях. Проведена оценка влияния типа, концентрации и конфигурации собственных и примесных атомных дефектов на количественные параметры оптических свойств диоксида титана. Показано, что при совместном присутствии двух типов дефектов — атома углерода в кислородной подрешетке и атома висмута в титановой подрешетке — увеличивается число примесных полос в прифермиевской области, по сравнению с Bi- или C-легированным анатазом, понижается энергия возможных электронных переходов и, как следствие, повышается поглощение в видимой области спектра. Установлено, что в диапазоне энергий возбуждения электронов примерно от 2 до 4 eV поглощение повышается в ряду  $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_{2-y}\text{C}_y \rightarrow \text{Ti}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$ ,  $\text{Ti}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{O}_{2-y}\text{C}_y$ . Максимальную фотокаталитическую активность следует ожидать для Bi,C-солегированных составов.

Авторы благодарят М.А. Коротина за обсуждение результатов.

#### Список литературы

- [1] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller. *Progr. in Solid State Chem.* **32**, 33 (2004).
- [2] Y. Matsumoto, U. Unal, N. Tanaka, Ak. Kudo, H. Kato. *J. Solid State Chem.* **177**, 4205 (2004).
- [3] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga. *Science* **293**, 269 (2001).
- [4] Sh.U.M. Khan, M. Al-Shahry, W.B. Ingler, Jr. *Science* **297**, 2243 (2002).
- [5] Y. Huang, W. Ho, Sh. Lee, L. Zhang, G. Li, J.C. Yu. *Langmuir* **24**, 3510 (2008).
- [6] X. Yang, Ch. Cao, K. Hohn, L. Erickson, R. Maghirang, D. Hamal, K. Klabunde/ *J. Catalis* **252**, 296 (2007).
- [7] M. Batzill, E.H. Morales, U. Diebold. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 026 103 (2006).
- [8] S. Livraghi, A.M. Czoska, M.C. Paganini, E. Giamello. *J. Solid State Chem.* **182**, 160 (2009).
- [9] В.Н. Красильников, А.П. Штин, О.И. Гырдадова, Е.В. Поляков, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко, В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков. *ЖНХ* **55**, 1 (2010).
- [10] 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).
- [11] G. Wu, J. Wang, Dan F. Thomas, A. Chen. *Langmuir* **24**, 3503 (2008).

- [12] M.F. Smith, K. Setwong, R. Tongpool, D. Onkaw, S. Na-phattalung, S. Limpijumngong, S. Rujirawat. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 142 107 (2007).
- [13] E.P. Reddy, L. Davydov, P.G. Smirniotis. *J. Phys. Chem. B* **106**, 3394 (2002).
- [14] F. Gracia, J.P. Holgado, A. Caballero, A.R. Gonzalez-Elipe. *J. Phys. Chem. B* **108**, 17466 (2004).
- [15] M. Sathish, B. Viswanathan, R.P. Viswanath, C.S. Gopinath. *Chem. Mater.* **17**, 6349 (2005).
- [16] D. Chen, Zh. Jiang, J. Geng, Q. Wang, D. Yang. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 2741 (2007).
- [17] 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).
- [18] H. Tada, Q. Jin, H. Nishijima, H. Yamamoto, M. Fujishima, S. Okuoka, T. Hattori, Y. Sumida, H. Kobayashi. *Angew. Chem. Int. Edit.* **50**, 3501 (2011).
- [19] H. Luo, T. Takata, Y. Lee, J. Zhao, K. Domen, Y. Yan. *Chem. Mater.* **16**, 846 (2004).
- [20] J.L. Gole, J.D. Stout, C. Burda, Y. Lou, X. Chen. *J. Phys. Chem. B* **108**, 1230 (2004).
- [21] U. Diebold. *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53 (2003).
- [22] X. Chen, S.S. Mao. *Chem. Rev.* **107**, 7, 2891 (2007).
- [23] T. Ji, F. Yang, Y. Lv, J. Zhou, J. Sun. *Mater. Lett.* **63**, 2044 (2009).
- [24] J. Xu, M. Chen, D. Fu. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 7381 (2011).
- [25] H. Li, D. Wang, P. Wang, H. Fan, T. Xie. *Chem. Eur. J.* **15**, 12521 (2009).
- [26] J.H. Xin, Sh.-M. Zhang, G.-D. Qi, X.-Ch. Zheng, W.-P. Huang, Sh.-H. Wu. *React. Kinet. Catal. Lett.* **86**, 291 (2005).
- [27] J. Yu, S. Liu, Zh. Xiu, W. Yu, G. Feng. *J. Alloys Comp.* **461**, L17 (2008).
- [28] H.-H. Wu, Y. Yu, B.-L. Zhu, Sh.-R. Wang, W.-P. Huang, Sh.-H. Wu, Sh.-M. Zhang. *J. Dispersion Sci. Technol.* **29**, 1471 (2008).
- [29] S. Rengaraj, X.L. Li, P.A. Tanner, Z.F. Pan, G.K.H. Pang. *J. Mol. Catalys. A* **247**, 36 (2006).
- [30] J.-Y. Lee, J. Park, J.-H. Cho. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 011904 (2005).
- [31] В.М. Зайнуллина, М.А. Коротин. *ФТТ* **55**, 19 (2013).
- [32] K. Yang, Y. Dai, B. Huang, M.-H. Whangbo. *J. Phys. Chem. C* **113**, 2624 (2009).
- [33] C.Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni. *Chem. Mater.* **17**, 6656 (2005).
- [34] H. Wang, J. Lewis. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, L209 (2005).
- [35] В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков, В.Н. Красильников, М.Ю. Янченко, Л.Ю. Булдакова, Е.В. Поляков. *ФТТ* **52**, 253 (2010).
- [36] V.P. Zhukov, V.M. Zainullina, E.V. Chulkov. *Int. J. Mod. Phys. B* **24**, 6049 (2010).
- [37] В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков, М.А. Коротин, Е.В. Поляков. *ФТТ* **53**, 1284 (2011).
- [38] R.H. Zhang, Q. Wang, Q. Li, J. Dai, D.H. Huang. *Physica B* **406**, 3417 (2011).
- [39] Q.K. Li, B. Wang, Y. Zheng, Q. Wang, H. Wang. *Phys. Status. Solidi.* **1**, 217 (2007).
- [40] R. Long, N.J. English. *Mol. Simulation* **36**, 618 (2010).
- [41] O.K. Andersen, Z. Pawłowska, O. Jepsen. *Phys. Rev. B* **34**, 5253 (1986).
- [42] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 767 (1997).
- [43] J.C. Inkson. *Many-body theory of solids*. Plenum Press, N. Y. (1986).
- [44] C.J. Howard, T.M. Sabina, F. Dickson. *Acta Cryst. B* **47**, 462 (1991).
- [45] <http://www.quantum-espresso.org>
- [46] M.A. Korotin, I.S. Elfimov, V.I. Anisimov, M. Troyer, D.I. Khomskii. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1387 (1999).
- [47] V.M. Zainullina, M.A. Korotin, V.P. Zhukov. *Physica B* **405**, 2110 (2010).
- [48] I.V. Solovyev. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 293 201 (2008).
- [49] D. Pines. *Elementary excitations in solids*. Addison–Wesley, N. Y. (1963). 312 p.
- [50] F. Aryasetiawan, O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B* **49**, 7219 (1994).
- [51] V.P. Zhukov, F. Aryasetiawan, E.V. Chulkov, I.G. de Gurtubay, P.M. Echenique. *Phys. Rev. B* **64**, 195 122 (2001).
- [52] Дж. Займан. *Принципы теории твердого тела*. Физматлит, М. (1988). 472 с.
- [53] H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, F. Levy, G. Burri. *Solid State Commun.* **87**, 847 (1993).
- [54] R. Sanjines, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, F. Levy. *J. Appl. Phys.* **75**, 2945 (1994).
- [55] Y. Wang, D.J. Doren. *Solid State Commun.* **136**, 142 (2005).
- [56] S.H. Wempel. *J. Chem. Phys.* **67**, 2151 (1977).
- [57] R.J. Gonzalez, R. Zallen, H. Berger. *Phys. Rev. B* **55**, 7014 (1997).
- [58] R.D. Shannon, R.C. Shannon, O. Medenbach, R.X. Fischer. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **31**, 931 (2002).
- [59] F.M.F. Groot, J. Faber, J.J.M. Michiels, M.T. Czyżyk, M. Abbate, J.C. Fuggle. *Phys. Rev. B* **48**, 2074 (1993).
- [60] M. Kaneko, I. Okura. *Photocatalysis. Science and technology*. Springer, N. Y. (2002). P. 13.
- [61] S. Sato. *Chem. Phys. Lett.* **123**, 126 (1986).
- [62] Z. Zhao, Q. Liu. *J. Phys. D* **41**, 025 105 (2008).