

03,09

## Электронная зонная структура и оптическое поглощение нанотрубчатого оксида цинка, допированного железом, кобальтом, медью

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

Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: zhukov@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 22 мая 2013 г.)

Изучены спектры поглощения в ультрафиолетовом и видимом диапазонах синтезированных прекурсорным способом твердых растворов состава  $Zn_{1-x}M_xO$  ( $M = Fe, Co, Cu$ ) с трубчатой морфологией агрегатов. Максимальная величина  $x$  в  $Zn_{1-x}M_xO$  для железа составила 0.075, для кобальта — 0.2, для меди — 0.1. Установлено, что оптическое поглощение и ширина запрещенной зоны  $Zn_{1-x}M_xO$  зависят от типа допанта. С целью интерпретации полученных экспериментальных данных проведены *ab initio* расчеты электронной зонной структуры и оптического поглощения.

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

### 1. Введение

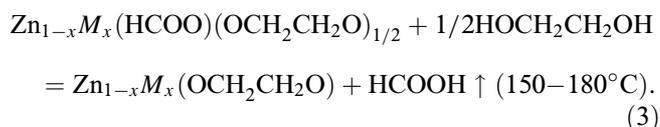
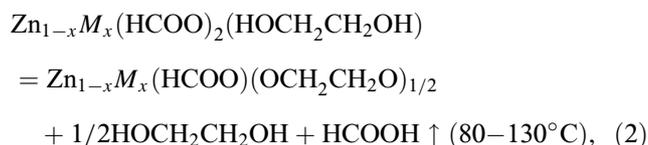
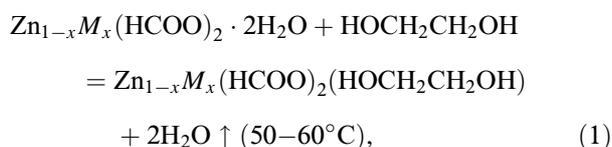
Оксид цинка относится к классу широкозонных полупроводниковых материалов многофункционального назначения и поэтому находится в центре внимания специалистов разных направлений науки и техники. В последние годы наблюдается интенсификация исследований в целях создания на основе ZnO фотокатализаторов для низкотемпературного окисления растворенных в воде токсичных и окрашенных органических веществ, причем расширение диапазона их спектральной чувствительности в длинноволновую область рассматривается как отдельная и наиболее важная задача. Согласно существующим экспериментальным данным [1,2], повышение фотокаталитической активности (ФКА) оксида цинка со структурой вюртцита возможно путем направленного изменения энергетических его электронных состояний и расширения диапазона спектральной чувствительности в длинноволновую область. Такой эффект может быть достигнут путем допирования вюртцита легирующими добавками переходных элементов, поскольку введение допантов, образующих дополнительные энергетические уровни в запрещенной зоне полупроводника, позволяет изменить ее ширину и влияние на концентрацию и подвижность свободных носителей заряда (электронов и дырок), участвующих в окислительно-восстановительных реакциях при катализе. С другой стороны, на ФКА ZnO существенно влияет изменение размеров и морфологии, а также модифицирование объемных и поверхностных свойств его частиц [3]. Задача получения фотокатализаторов с повышенными функциональными характеристиками, активных в видимом диапазоне спектра, может быть решена на базе прекурсорного метода, позволяющего синтезировать нанодисперсный допированный переходными элементами

оксид цинка с требуемой морфологией агрегатов. При получении нанотрубчатых твердых растворов состава  $Zn_{1-x}M_xO$  со структурой вюртцита в качестве прекурсора был использован  $Zn_{1-x}M_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$ , кристаллизующийся в виде иголок или волокон [4]. Введение *d*-элементов в кристаллическую структуру ZnO может не только повысить его ФКА в реакции окисления растворенных в воде токсичных органических соединений при УФ-облучении, но и сместить процесс в видимый диапазон спектра. Красный сдвиг спектров поглощения допированного оксида цинка обычно рассматривают [5] как предпосылку к его фотокаталитической активности в видимой области солнечного спектра. Основная цель настоящей работы заключалась в получении нанодисперсных твердых растворов  $Zn_{1-x}M_xO$  ( $M = Fe, Co, Cu$ ) с трубчатой морфологией агрегатов и исследовании их оптических свойств. Для интерпретации экспериментальных данных по оптическому поглощению ZnO, допированного железом, кобальтом, медью, проводились *ab initio* расчеты электронной зонной структуры и оптического поглощения.

### 2. Методика эксперимента

Синтез нанотрубчатых твердых растворов  $Zn_{1-x}M_xO$  ( $M = Fe, Co, Cu$ ) проводился прекурсорным способом [4]. В качестве прекурсора использовался формиатогликолят общего состава  $Zn_{1-x}M_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$ , который получался нагреванием смеси формиата  $Zn_{1-x}M_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  с этиленгликолем при температуре, не превышающей 130°C. Этиленгликоль брали в многократном избытке, поскольку в данном процессе он играет роль реагента и растворителя одновременно. Соблюдение температурного режима синтеза прекурсора имеет большое

значение, так как процесс взаимодействия формиата с этиленгликолем является многоступенчатым:



Образовавшиеся согласно реакции (2) волокнистые или игольчатые кристаллы формиатогликолята отделялись от маточного раствора вакуумной фильтрацией, промывались ацетоном, просушивались при  $50^\circ\text{C}$  и помещались в герметичные бюксы для хранения. С целью получения  $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$  прекурсоры нагревались до  $500^\circ\text{C}$  на воздухе и выдерживались при этой температуре в течение двух часов. Этот метод позволяет получать трубчатые квазиодномеры с диаметром порядка 100 nm, построенные из кристаллитов с размерами не более 15 nm [4].

Фазовый анализ синтезированных образцов прекурсоров и твердых растворов  $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$  проводился с помощью поляризационного микроскопа ПОЛАМ С-112 в проходящем свете и рентгеновского дифрактометра STADI-P (STOE, Germany) в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Содержание летучих компонентов в прекурсорах определялось термогравиметрически на термоанализаторе TG-DTA SETARAM-92 при нагревании в воздушной среде со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Удельная поверхность оценивалась методом низкотемпературной сорбции азота в варианте метода BET (Brunauer–Emmett–Teller) на автоматическом анализаторе TriStar 3000 (Micromeritics, USA). Элементный анализ на содержание цинка, железа, кобальта и меди выполнялся методом атомной адсорбционной спектроскопии в пламени ацетилен-воздух на приборе Perkin–Elmer и атомной эмиссии на спектроанализаторе с индуктивной плазмой JY-48. Спектры поглощения в УФ- и видимой областях были записаны на спектрометре UV-2401 PC ( $\lambda = 380\text{ nm}$ ) в диапазоне 190–700 nm с использованием сульфата бария в качестве стандарта.

### 3. Метод расчета

С целью теоретической интерпретации экспериментальных данных по оптическому поглощению оксида цинка в структуре вюртцита, допированного железом, кобальтом, медью, были выполнены *ab initio* расчеты

электронной зонной структуры и оптического поглощения для сверхъячеек, полученных путем двукратных трансляций примитивной ячейки  $\text{Zn}_2\text{O}_2$  вдоль каждого кристаллографического направления. Допирование моделировалось путем замещения в полученной таким образом 32-атомной сверхъячейке одного из атомов цинка атомом железа, кобальта или меди, что соответствует 6.25 at.% замещения цинка допирующим элементом. При проведении расчетов по допированию Fe, Co, Ni использовались экспериментальные значения кристаллографических параметров оксида цинка со структурой вюртцита, а искажением структуры при допировании пренебрегалось. Расчеты выполнялись по программе VASP (Vienna ab initio simulation package), версия 5.2, реализующей псевдопотенциальный метод теории функционала электронной плотности (ФЭП) в базисе плоских волн; использованные подходы в целом соответствовали опубликованным в работе [6]. Вычисления проводились на кластере УМТ Института математики и механики УрО РАН.

Существенной погрешностью теории ФЭП в расчетах электронной зонной структуры полупроводников является занижение ширины запрещенной щели. Для оксида цинка эта погрешность велика и трудноустраняема. Как показали многочисленные расчеты, в рамках „классической“, т. е. нескорректированной, теории ФЭП расчетное значение запрещенной щели не превышает 0.8 eV [7], тогда как экспериментальное значение составляет 3.37 eV. Наиболее радикальным способом компенсации этой погрешности в случае ZnO и для ряда подобных систем является применение так называемого метода гибридного потенциала [8]. В данном подходе одночастичные электронные состояния вычисляются для потенциала в кристалле, который получается смешиванием обменно-корреляционного потенциала теории ФЭП с обменным потенциалом теории Хартри–Фока (ХФ). При адекватном выборе коэффициента смешивания потенциалов, который, по сути, является варьируемым параметром расчетов, удается получить значение запрещенной щели, хорошо согласующееся с экспериментальным. Поскольку основанные на этих подходах методы расчета являются чрезвычайно трудоемкими, большинство расчетов ZnO, допированного магнитными примесями, было выполнено без учета ХФ-вклада в потенциал. Таковыми были методы расчета в случае допирования оксида цинка марганцем [9], хромом [7], кобальтом и кадмием [10], железом, кобальтом, никелем [11], элементами от хрома до меди [12]. Метод гибридного потенциала был использован в работах [13,14] для оксида цинка, допированного медью, а также литием или натрием [15]. В [16] были выполнены расчеты методом гибридного потенциала для случая допирования ZnO элементами от хрома до никеля. Заметим, что ни в одной из указанных теоретических работ оптические свойства допированного оксида цинка не анализировались.

Чрезвычайно трудоемким является и метод GW-расчета энергии возбужденных состояний, который приме-

няется почти исключительно для недопированных оксидов [17,18], тогда как расчеты в рамках „чистой“ ХФ-теории приводят к чрезмерно большому значению запрещенной щели [19]. В связи с этим нами был использован менее точный, но гораздо более быстрый метод компенсации указанной выше погрешности, пригодный для случаев магнитных примесей в ZnO [20]. Идея метода заключается в применении одноцентровых поправок хаббардовского вида к кулоновским и обменным взаимодействиям полуостовных  $3d$ -электронов атомов цинка в рамках приближения локальной спиновой плотности (LSDA +  $U$ ) или обобщенного градиентного приближения (GGA +  $U$ ), которые обычно используются для корректировки электронной зонной структуры соединений, включающих атомы с частично заполненной  $3d$ -оболочкой. В отсутствие подобных поправок зона  $3d$ -состояний атомов цинка пересекается с зоной  $2p$ -состояний атомов кислорода, тогда как, согласно данным экспериментов, указанные зоны должны быть разделены интервалом в 2eV. При вводе поправок хаббардовского типа удается понизить энергию  $3d$ Zn-зон, что приводит к ослаблению гибридизации  $3d$ Zn- и  $2p$ O-состояний, понижению энергии  $2p$ O-зон и, как следствие, к уширению запрещенной щели между потолком зоны валентных  $2p$ O-состояний и дном  $4s$ Zn-состояний зоны проводимости. При правильном выборе параметров приближений ширина запрещенной зоны увеличивается до 2.2eV, что на 30% меньше экспериментальной, тем не менее данный подход использовался в ряде расчетов энергии образования дефектов [21,22] и при анализе ферромагнитного упорядочения [23] в допированном оксиде цинка.

В расчетах использовался LSDA +  $U$ -подход в формулировке Дударева и др. [24]. Недостатком многочисленных версий LSDA +  $U$ -подхода является наличие неопределенности в выборе значений параметров  $U$  кулоновского и  $J$  обменного взаимодействий. Обычно используется калибровка параметров  $U$  и  $J$  по известным из эксперимента характеристикам электронной структуры. Преимущество подхода [24] по сравнению с иными версиями метода заключается в том, что в нем существенным и облегчающим процесс калибровки является введение разности  $U - J$ , а не отдельных параметров  $U$  и  $J$ . Разность  $U - J$  для  $3d$ -состояний атомов цинка нами была определена с помощью расчетов зонной структуры при возрастании этой разности в пределах от 6 до 12eV. Оптимальным оказалось значение  $U - J = 10.5$ eV, которое приводит к ширине запрещенной зоны, равной 2.16eV. При значении  $U - J$  выше этого предела ширина запрещенной зоны не возрастает, но при этом энергия  $3d$ Zn-состояний понижается и интервал между  $3d$ Zn-состояниями и дном валентной зоны становится чрезмерно большим (свыше 2.3eV) [20]. С целью оценки  $U - J$  для  $3d$ Fe-состояний был выполнен ряд расчетов электронной зонной структуры гематита  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при варьируемой величине  $U - J$ . В итоге была выбрана  $U - J = 4$ eV,

приводящая к согласию рассчитанной и экспериментальной ширины запрещенной щели (2.2eV) и соответствующее данным работы [25]. Для  $3d$ Cu-состояний было принято значение  $U - J = 7.5$ eV, предложенное в [26] на основании LSDA +  $U$ -расчетов для CuO. Для  $3d$ Co-состояний использовали  $U - J = 4.7$ eV — результат линейной интерполяции между разностями  $U - J$  железа и меди.

Для всех изученных объектов были вычислены частотно-зависимые вещественная и мнимая части диэлектрической функции, с помощью которых оценены спектры поглощения. Расчеты выполнялись без учета эффектов локального поля. В данном подходе мнимая часть диэлектрической функции вычисляется как [27]

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

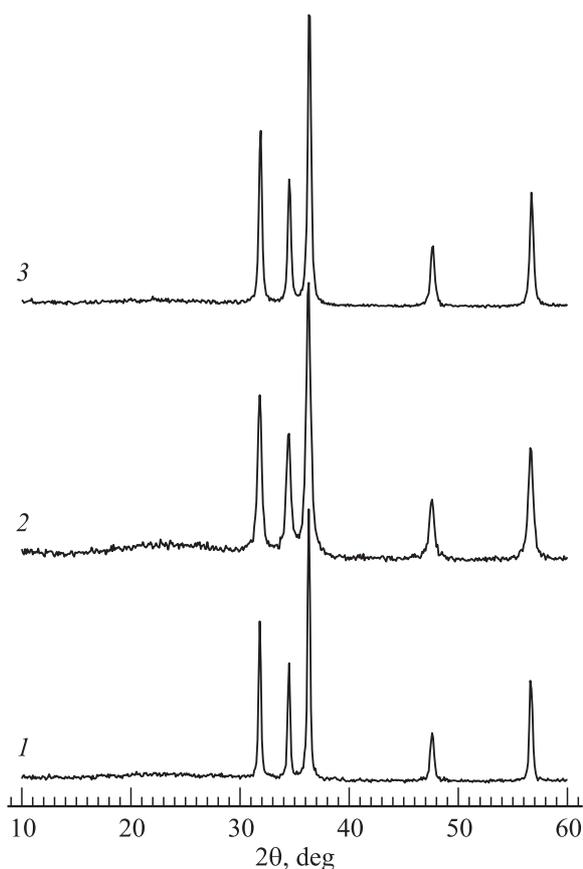
Здесь суммирование проводится по волновым векторам  $\mathbf{k}$ , включенным в неприводимую часть зоны Бриллюэна, с учетом их весов  $\omega_{\mathbf{k}}$ . Мнимая часть диэлектрической функции включает вклады всех возбуждений из занятых состояний с энергиями  $\epsilon_{\mathbf{k}}^v$  в свободные состояния с энергиями  $\epsilon_{\mathbf{k}}^c$ . Матричные элементы в уравнении являются интегралами перекрывания периодических по ячейкам частей псевдоволновых функций указанных состояний. Предел  $\lim_{q \rightarrow 0}$  означает, что длиной волнового вектора приложенного электрического поля (световой волны) пренебрегают.

Вещественная компонента диэлектрической функции находится из мнимой части путем преобразования Крамерса–Кронига [27]. Вычисляемые таким образом недиагональные матричные элементы диэлектрического тензора пренебрежимо малы по сравнению с диагональными. Поэтому при вычислении усредненной по углу диэлектрической функции  $\epsilon_1 + i\epsilon_2$  ими пренебрегали. Зная диэлектрическую функцию, легко вычислить коэффициент поглощения кристалла [28]

$$K(\omega) = 2\omega \left\{ [\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)]^{1/2} - \epsilon_1(\omega) \right\} / c. \quad (5)$$

#### 4. Результаты и их обсуждение

Термическое разложение  $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x(\text{HCOO})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1/2}$  на воздухе с образованием  $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$  протекает экзотермично в температурном интервале  $\sim 300$ – $500^\circ\text{C}$  и мало зависит от типа допанта. Удельная поверхность порошков  $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$  для  $x = 0.05$  составляла 56 м<sup>2</sup>/г (Fe), 49 м<sup>2</sup>/г (Co) и 45 м<sup>2</sup>/г (Cu), что согласуется с ростом в данном ряду размеров кристаллитов и диаметра трубчатых квазиодномеров [4]. Согласно данным рентгенофазового анализа, область гомогенности

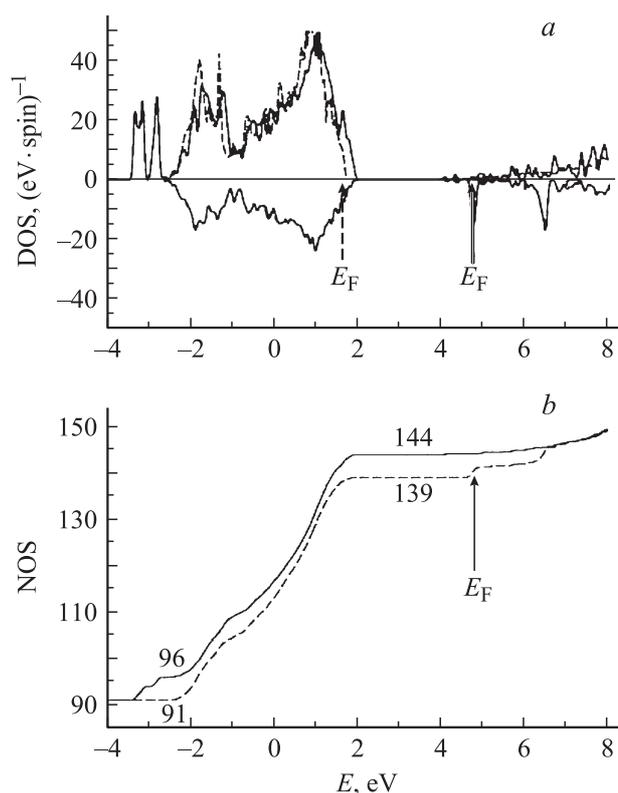


**Рис. 1.** Дифрактограммы твердых растворов  $Zn_{1-x}M_xO$  с трубчатой морфологией агрегатов, полученных термолизом  $Zn_{1-x}M_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$  при температуре  $500^\circ C$  на воздухе. 1 —  $M = Fe$ ,  $x = 0.075$ ; 2 —  $M = Co$ ,  $x = 0.2$ ; 3 —  $M = Cu$ ,  $x = 0.1$ .

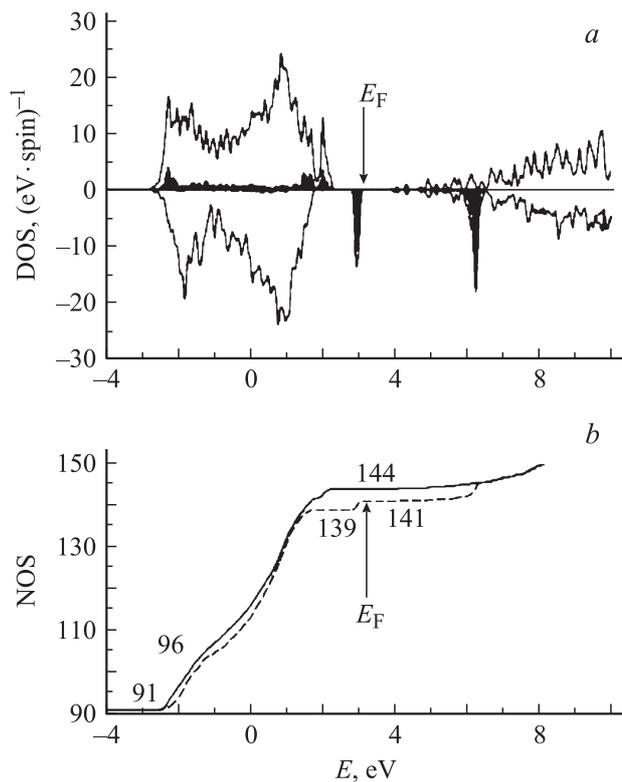
твердых растворов  $Zn_{1-x}M_xO$ , полученных термолизом прекурсоров  $Zn_{1-x}M_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$  при  $500^\circ C$ , сохраняется вплоть до значений  $x = 0.2$  ( $M = Co$ ),  $x = 0.075$  ( $M = Fe$ ) и  $x = 0.1$  ( $M = Cu$ ). Рис. 1 демонстрирует дифрактограммы образцов твердых растворов  $Zn_{1-x}M_xO$  для крайних составов.

На рис. 2 приведены рассчитанные плотности состояний для чистого и допированного железом оксида цинка, для которого представлены также зависимости от энергии чисел состояний со спином вверх и вниз. Зона валентных состояний, составленных в основном из  $2p$ -орбиталей атомов кислорода, простирается от  $-2.5$  до  $+1.76$  eV в отсутствие железа и до  $+2$  eV при его наличии. В недопированном  $ZnO$  зона электронов проводимости начинается с  $3.37$  eV, т.е. расчетная ширина запрещенной зоны составляет  $2.1$  eV. В присутствии атомов Fe уровень Ферми сдвигается до  $4.74$  eV и оказывается в зоне проводимости. Основным ответственным за этот сдвиг является эффект спиновой поляризации  $3d$ -электронов железа. Анализ зависимости чисел состояний от энергии позволяет выяснить характер спиновой поляризации в отдельных участках

спектра электронных состояний и объяснить полученные в расчетах значения намагниченности. Сравнение чисел состояний со спином вверх и вниз показывает, что все пять  $3d$ Fe-подобных состояний со спином вверх расположены ниже состояний валентной зоны, — в интервале  $-3.4$ – $2.6$  eV. Уровень Ферми почти совпадает с максимумом пика плотности состояний при  $4.73$  eV, обусловленного присутствием двух вырожденных  $3d$ Fe-подобных зонных состояний со спином вниз. Состояния зоны проводимости в этом энергетическом интервале слабо спин-поляризованы; их плотность мала, и в сумме они содержат  $0.4$  электрона. Поскольку атом железа, замещающий атом цинка, отдает два своих электрона в валентную зону проводимости, на состояниях пика вблизи  $4.7$  eV расположены  $0.6$  электрона. В результате суммарная спиновая поляризация составляет  $\sim 4.4 \mu_B$ , полное число электронов на атоме железа равно  $5.6$ , т.е. состояние окисления атома железа равно  $+2.4$ . Полученные расчетные значения соответствуют результатам работы [29], в которой методами рентгеновской дифрак-



**Рис. 2.** а) Плотности электронных состояний чистого (штриховая линия) и допированного железом (сплошная линия)  $ZnO$ . Плотности состояний недопированного  $ZnO$  приведены в расчете на оба направления спина, для допированного  $ZnO$  плотности состояний со спином вниз соответствует отрицательный знак. б) Числа электронных состояний со спином вверх (сплошная линия) и со спином вниз (штриховая линия) для Fe-допированного  $ZnO$ . Энергия Ферми отмечена стрелками (штриховой для чистого и сплошной для Fe-допированного оксида цинка.)



**Рис. 3.** *a)* Плотности электронных состояний (сплошные линии) и плотности  $3d$ -состояний (штриховые линии) для  $\text{ZnO}$ , допированного кобальтом. Плотности состояний со спином вниз соответствует отрицательный знак. *b)* Числа электронных состояний со спином вверх (сплошная линия) и со спином вниз (штриховая линия) для  $\text{Co}$ -допированного  $\text{ZnO}$ . Энергия Ферми отмечена стрелками.

ции и фотоэмиссии было показано, что при допировании железом на месте ионов  $\text{Zn}^{2+}$  присутствуют ионы железа в степени окисления  $2+$  и  $3+$ . Спектральные линии  $2p^{1/2-}$  и  $2p^{3/2-}$  имеют энергию, промежуточную между энергией аналогичных линий ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Этот результат может быть интерпретирован как пребывание ионов железа в промежуточной степени окисления [29]. Существование в структуре  $\text{ZnO}$  ионов железа в состояниях  $2+$  и  $3+$  подтверждено также данными спектроскопии Мессбауэра  $^{57}\text{Fe}$  [30]. Полученная нами оценка спиновой поляризации по числам электронов со спином вверх и вниз лишь незначительно отличается от значения полного вычисленного магнитного момента ячейки, которое составляет  $4.24\mu_B$ . При этом  $3.98\mu_B$  относятся к спиновому моменту атома железа. Данные, полученные методом ЭПР, подтверждают, что атомы железа в структуре  $\text{ZnO}$  находятся в высокоспиновом состоянии [31].

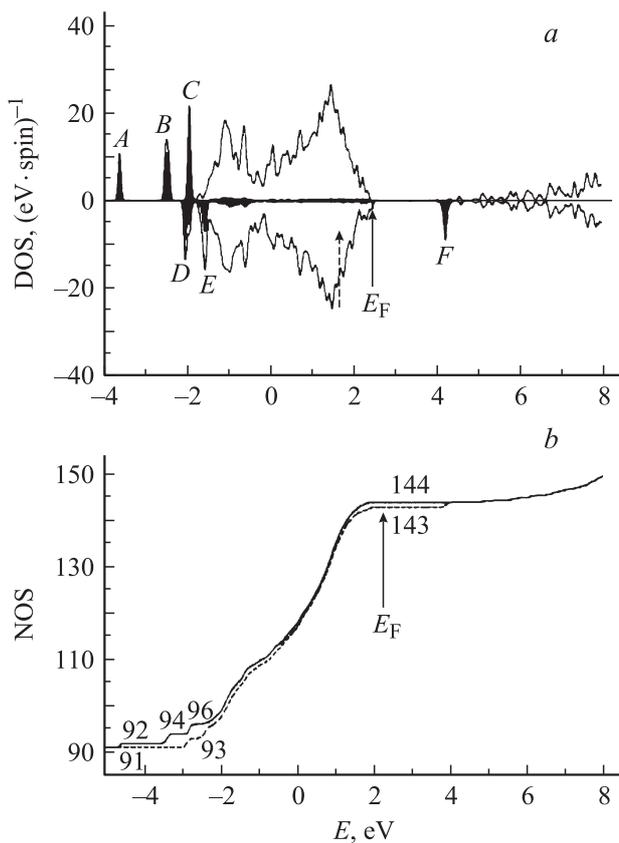
Полные плотности состояний, плотности  $3d$ -состояний кобальта и числа состояний для оксида цинка, допированного кобальтом, свидетельствуют о том, что электронные структуры  $\text{Co}$ -допированного и  $\text{Fe}$ -допированного  $\text{ZnO}$  имеют существенные различия (рис. 3).

В электронной структуре  $\text{Co}$ -допированного  $\text{ZnO}$  невозможно выделить пики состояний со спином вверх, которые можно было бы однозначно отнести к  $3d$ -орбиталям кобальта.

Вследствие сильной  $3d\text{Co}-2p\text{O}$ -гибридизации плотность  $3d$ -состояний кобальта „размазана“ по всему энергетическому интервалу валентной зоны — от  $-2.2$  до  $2.2\text{eV}$ , причем доминирующими в этом интервале являются вклады  $2p$ -состояний кислорода. Напротив, в случае состояния  $\text{Co}$  спином вниз вблизи  $2.95$  и  $6.25\text{eV}$  четко выделяются 2 пика плотности состояний, которые почти на  $100\%$  построены из  $3d$ -орбиталей кобальта. Пик при  $2.95\text{eV}$  является аналогом прифермиевского пика  $\text{Fe}$ -допированного  $\text{ZnO}$ , но в случае  $\text{Co}$ -допирования электронами заняты все состояния пика. Уровень Ферми приходится на правый край пика, выше которого присутствует полупроводниковая щель шириной  $0.76\text{eV}$ . Присутствие пика  $3d\text{Co}$ -подобных состояний внутри запрещенной зоны  $\text{ZnO}$  подтверждается рядом экспериментальных данных. Например, наблюдаемый в спектре люминесценции  $\text{Co}$ -допированных наночастиц оксида цинка пик авторы [32] объяснили переходами с участием примесных зон кобальта. Фотолюминесценцию этого типа можно отнести к рекомбинации электронов, возбужденных в зону проводимости, с дырками в зоне  $3d\text{Co}$ -состояний со спином вниз. В работе [33] в спектре люминесценции наночастиц  $\text{ZnO} + \text{Co}$  также были найдены широкие полосы люминесценции с максимумом в пределах  $2.2$  до  $2.4\text{eV}$ , положение которого зависело от размера частиц материала.

По результатам выполненных нами расчетов при энергии  $2.26\text{eV}$ , равной энергии потолка валентной зоны, спиновая поляризация, определенная по разности чисел состояний со спином вверх и вниз, составляет  $5\mu_B$ . Следовательно, с учетом двух электронов со спином вниз на прифермиевском пике полная спиновая поляризация должна быть равной  $\sim 3\mu_B$ , а степень окисления кобальта равной  $2+$ , что согласуется с экспериментальными данными [34]. Полный расчетный магнитный момент суперъядейки оказывается равным  $\sim 2.87\mu_B$ , причем  $2.68\mu_B$  принадлежит атому кобальта.

На рис. 4 приведены полные плотности состояний, плотности  $3d$ -состояний меди и числа состояний для  $\text{ZnO}$ , допированного медью. Из зависимостей чисел заполнения от энергии видно, что пикам  $A$ ,  $B$ ,  $C$  плотности  $3d\text{Cu}$ -подобных состояний со спином вверх соответствуют числа заполнения  $1, 2, 2$ , а пикам  $D$  и  $E$  для спина вниз — числа заполнения  $2$  и  $2$ . Выше (вплоть до энергии Ферми) расположены слабо поляризованные состояния валентной зоны. Из чисел заполнения следует, что атом меди, отдавая в валентную зону  $2$  электрона и сохраняя  $9$  электронов, находится в состоянии со спиновым магнитным моментом, близким к  $1\mu_B$ , и степенью окисления  $+2$ . Уровень Ферми совпадает с потолком валентной зоны, а выше присутствует полупроводниковая щель шириной  $1.8\text{eV}$ . Несколько ниже дна зоны проводимости располагается пик плотности



**Рис. 4.** *a)* Плотности электронных состояний (сплошные линии) и плотности  $3d$ -состояний (штриховые линии) для ZnO, допированного медью. Плотности состояний со спином вниз соответствует отрицательный знак. *b)* Числа электронных состояний со спином вверх (сплошная линия) и со спином вниз (штриховая линия) для Cu-допированного ZnO. Энергия Ферми отмечена стрелками.

пустых  $3d$ Cu-состояний со спином вниз. Рассчитанная нами ширина запрещенной зоны в Cu-допированном оксиде цинка близка к величине 2.0 eV, полученной в расчетах с гибридным потенциалом [14]. Присутствие зоны  $3d$ Cu-подобных состояний со спином вниз вблизи дна зоны проводимости также соответствует результатам работы [14]. Наличие подобной зоны вполне согласуется с имеющимися экспериментальными данными [35–37].

Сопоставление теоретических (рис. 5), экспериментальных (рис. 6) и литературных экспериментальных данных позволяет сделать ряд выводов о природе оптического поглощения в полученных нами образцах и фотокаталитических свойствах допированного оксида цинка. Исследование влияния Mn, Fe, Co, Ni и Cu на ФКА оксида цинка с трубчатой морфологией агрегатов показало [38–41], что допированный этими металлами ZnO активирует окисление гидрохинона при облучении его растворов светом не только ультрафиолетового, но и видимого диапазона спектра. Экспериментальные данные по допированию оксида цинка железом свидетельствуют (рис. 6) о возрастании поглощения в

видимой области по мере роста концентрации допанта. Расчетные же данные показывают, что в этом случае не следует ожидать появления поглощения в видимой области; наоборот, можно ожидать сдвига края поглощения в высокоэнергетическую область. Согласно литературным источникам по оптическому поглощению в Fe-допированном ZnO, не содержащем примесных фаз, поглощение в видимой области не наблюдается, а энергия края поглощения изменяется в очень малых пределах (порядка 0.1 eV) [29]. Одной из причин появления поглощения в видимой области является присутствие в образцах дополнительных фаз с меньшей шириной запрещенной щели. В Fe-допированном ZnO (рис. 2) электроны могут возбуждаться в зону проводимости как из состояний валентной зоны, так и из  $3d$ Fe-подобных состояний прифермиевского пика. Расчетная минимальная энергия возбуждений первого типа равна 2.7 eV, что гораздо больше расчетной ширины запрещенной зоны в недопированном оксиде цинка. Что касается возбуждений второго рода, то они не являются фотокаталитически активными. Причина заключается в том, что, будучи возбужденными из состояний вблизи дна зоны проводимости, электроны быстро релаксируют на дно этой зоны и рекомбинируют с дырками за период времени в пределах нескольких десятков фемтосекунд [42]. Таким образом, согласно расчетным данным допирование ZnO железом не должно способствовать повышению ФКА. И если в эксперименте все же наблюдается некоторый рост ФКА и сдвиг края полосы поглощения в видимый диапазон спектра, то это может быть также отнесено к эффекту присутствия примесных фаз, таких, например, как  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с шириной запрещенной щели 2.2 и 1.9 eV соответственно [43], которые обладают собственной ФКА или приводят к ее возрастанию за счет эффекта разделения электронов и дырок. Другим фактором, способствующим повышению ФКА при допировании оксида цинка, может быть увеличение поверхности фотокатализатора или изменение морфологии и микроструктуры его агрегатов, а также собственной дефектной структуры.

Экспериментальные спектры поглощения для Co-допированного ZnO, представленные на рис. 6, демонстрируют наличие трех пиков поглощения Co<sup>2+</sup> в видимой области, при длинах волн 650, 610 и 560 nm. Установлено, что они соответствуют переходам между мультиплетными термами иона Co<sup>2+</sup> в тетраэдрическом кристаллическом поле ближайших соседей [44]. Пик, наблюдаемый при 650 nm, относится к возбуждению из основного состояния  $^4A_2$  в возбужденное  $^2E$ , а два других пика — к переходам  $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$  и  $^4A_2 \rightarrow ^2A_1$ . Теория функционала электронной плотности, рассматривающая движение одиночного электрона в эффективном обменно-корреляционном поле, создаваемом всеми другими электронами, не предназначена для расчета возбуждений между мультиплетными атомными термами. Однако расчеты на основе этой теории правильно предсказывают появление межзонного поглощения при

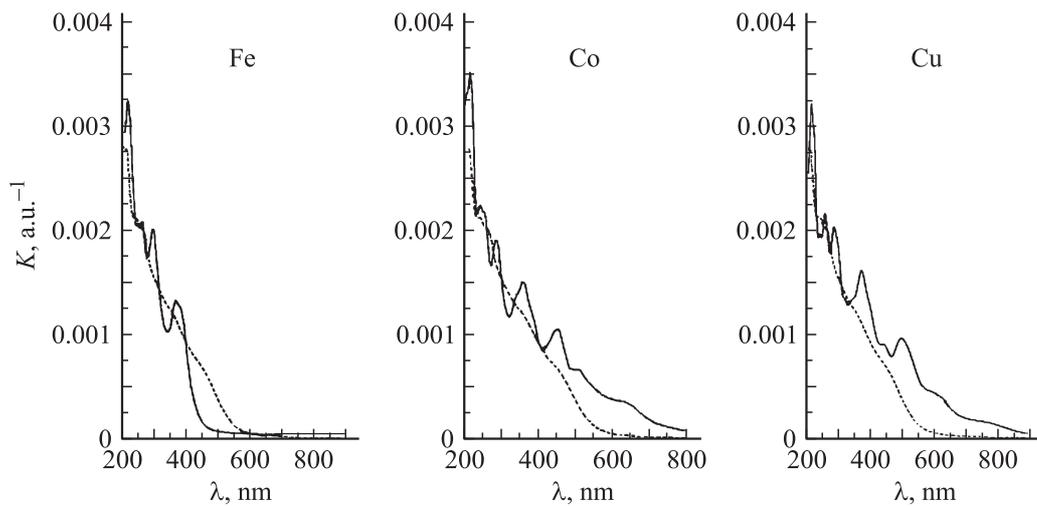


Рис. 5. Вычисленные значения коэффициента поглощения в чистом (штриховая линия) и Fe-, Co- или Cu-допированном оксиде цинка (сплошная линия).

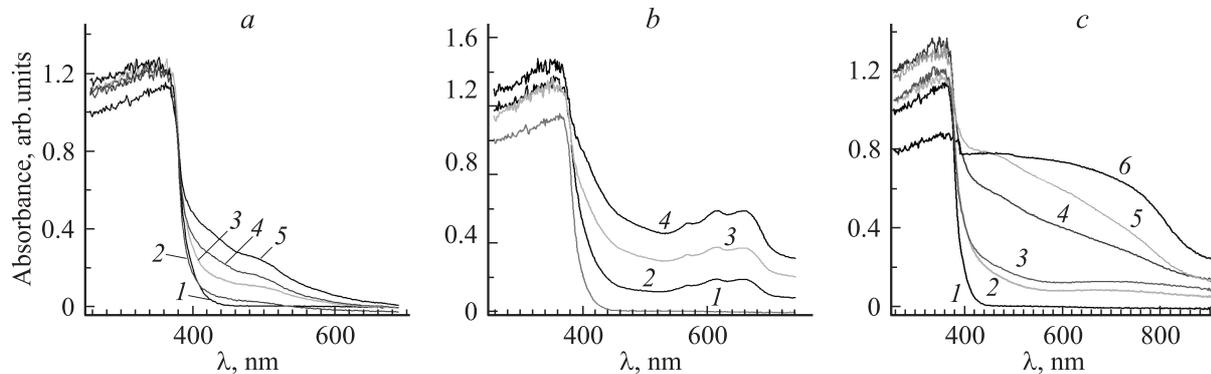


Рис. 6. Экспериментальные спектры поглощения в ультрафиолетовом и видимом диапазонах  $Zn_{1-x}M_xO$ : *a* —  $M = Fe$ ,  $x$ : 1 — 0, 2 — 0.005, 3 — 0.01, 4 — 0.025, 5 — 0.05; *b* —  $M = Co$ ,  $x$ : 1 — 0, 2 — 0.01, 3 — 0.05, 4 — 0.1; *c* —  $M = Cu$ ,  $x$ : 1 — 0, 2 — 0.005, 3 — 0.01, 4 — 0.025, 5 — 0.05, 6 — 0.1.

Со-допированию и позволяют отнести его к переходам с  $3dCo$ -подобных прифермиевских уровней со спином вниз в зону проводимости. В оправдание ограниченной точности выполненных нами расчетов добавим, что внутриатомные возбуждения не влияют на ФКА, поскольку они не создают подвижных электронов в зоне проводимости, которые могут пройти сквозь поверхность на адсорбированные на ней молекулы и инициировать фотокаталитические реакции.

Расчетные спектры поглощения Cu-допированного оксида цинка показывают, что этот тип допирования подобно допированию кобальтом должен приводить к сдвигу края полосы поглощения в видимую область. Экспериментальными методами оптическое поглощение в системе  $ZnO + Cu$  исследовалось многократно [38,45–50]. При допировании медью происходит небольшой сдвиг края поглощения в сторону меньшей энергии (в пределах 0.1–0.2 eV). Очевидно, что его наличие можно связать с появлением  $3dCu$ -подобных состояний со спином вниз. Однако по смещению края полосы поглощения в видимую область представлены противоречивые экспе-

риментальные данные. Согласно [38,40,41], поглощение в видимой области отсутствует (менее 3 eV), а край полосы поглощения наблюдается при 3.2–3.4 eV в УФ-области. Наоборот, по данным работ [29,48,50], при допировании медью фиксируется край полосы поглощения в видимой области, который простирается вплоть до 500 nm (2.5 eV). Наряду с этим имеются противоположные и противоречивые представления о величине степени замещения цинка медью в  $Zn_{1-x}Cu_xO$  и о влиянии меди на ФКА оксида цинка. Согласно [51], увеличению концентрации меди вплоть до 15 at.% соответствуют красный сдвиг спектров поглощения и рост ФКА  $Zn_{1-x}Cu_xO$  при УФ-облучении. В то же время исследование влияния малых количеств меди (0.01–1 at.% Cu) на ФКА ZnO показало [52], что наиболее оптимальной является концентрация 0.5 at.% Cu. В ряде работ сообщается, что допирование медью обуславливает ФКА нанодисперсного ZnO при облучении видимым светом, коррелирующую с красным сдвигом спектров поглощения [51]. Природа существующих различий в экспериментальных данных требует дополнительного

исследования и анализа, необходимо также учесть возможность влияния собственной дефектной структуры ZnO [21,53,54] и восстановления  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$  [46].

Сопоставим некоторые из полученных данных по электронной зонной структуре с результатами ранее выполненных расчетов. В работах [10,12] в LSDA +  $U$ -приближении проведены расчеты зонной структуры для оксида цинка, допированного  $3d$ -элементами от хрома до меди. Авторами были приняты параметры одноцентровых поправок к обменно-корреляционному потенциалу гораздо меньшие, чем в наших расчетах, поэтому для ширины запрещенной зоны ими были получены заниженные значения. За исключением этого момента, результаты расчетов [10] находятся в хорошем согласии с нашими результатами. Например, показано наличие двух узких пиков плотности  $3d$ Со-подобных состояний со спином вниз, один из которых находится около дна запрещенной зоны, а другой — в зоне проводимости. В плотностях состояний, полученных в работе [12], нет пиков, которые можно было бы отнести к  $3d$ -состояниям железа, меди и других  $3d$ -элементов со спином вверх. Очевидно, это является результатом сильной гибридизации  $3d$ -состояний с  $2p$ -состояниями кислорода. Аналогично расчеты [16] методом гибридного потенциала в варианте Хейда—Суцерия—Эрцзенхофа (HSE) приводят к отсутствию пиков  $3d$ Fe-состояний со спином вверх, однако введение одноцентровых обменно-корреляционных поправок  $U$  в варианте HSE +  $U$  приводит к восстановлению этих пиков. Согласно [13], сильная  $3d-2p$ O-гибридизация несовместима с экспериментальными оценками степени ионности химической связи (около 90%).

## 5. Заключение

Проведенное совместное экспериментальное и теоретическое исследование оптических свойств полученных твердых растворов  $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$ ) показало, что красный сдвиг в видимую область в их спектрах поглощения в большей мере проявляют медьсодержащие образцы. Это согласуется со сравнительно более высокой фотокаталитической активностью  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$  в реакции окисления гидрохинона при воздействии светом видимого диапазона спектра [41]. Правильный выбор параметров одноцентрового обмена-корреляции LSDA +  $U$ -расчетов электронной зонной структуры приводит к результатам более близким к экспериментальным оценкам запрещенной зоны допированного оксида цинка по сравнению с расчетами с использованием гибридных потенциалов.

## Список литературы

- [1] S.J. Pearton, D.P. Norton, M.P. Ivill, A.F. Hebard, J.M. Zavada, W.M. Chen, I.A. Buyanova. *IEEE Trans. Electron Devices* **54**, 1040 (2007).
- [2] S. Baruah, S.K. Pal, J. Dutta. *Nanosci. Nanotechnol. Asia* **2**, 90 (2012).
- [3] S. Xu, Z.L. Wang. *Nano Res.* **4**, 1013 (2011).
- [4] О.И. Гырдасова, Е.В. Шалаева, В.Н. Красильников. Патент RU 2451579 C2.
- [5] Y. Lu, Y. Lin, D. Wang, L. Wang, T. Xie, T. Jiang. *Nano. Res.* **4**, 1144 (2011).
- [6] V. Zhukov, I. Shein, V. Zainullina. *J. Alloys Comp.* **548**, 46 (2013).
- [7] L. Li, W. Wang, H. Liu, X. Liu, Q. Song, S. Ren. *J. Phys. Chem. C* **113**, 8460 (2009).
- [8] C.J. Cramer, D.G. Truhlar. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 10 757 (2009).
- [9] S. Lisenkov, A.N. Andriotis, R.M. Sheetz, M. Menon. *Phys. Rev. B* **83**, 235 203 (2011).
- [10] P. Palacios, I. Aguilera, P. Wahryn. *Thin Solid Films* **518**, 4568 (2010).
- [11] H. Raebiger, S. Lany, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **79**, 165 202 (2009).
- [12] P. Gopal, N.A. Spaldin. *Phys. Rev. B* **74**, 094 418 (2006).
- [13] F. Gallino, C.D. Valentin. *J. Chem. Phys.* **134**, 144 506 (2011).
- [14] X. Feng. *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, 4251 (2004).
- [15] M.-H. Du, S. Zhang. *Phys. Rev. B* **80**, 115 217 (2009).
- [16] S.K. Nayak. A treatise on first-principles studies of ZnO as diluted magnetic semiconductor. Ph.D. thesis. Universität Duisburg-Essen, Duisburg, Germany (2012).
- [17] M. Oshikiri, F. Aryasetiawan. *Phys. Rev. B* **60**, 10 754 (1999).
- [18] S. Lany, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **81**, 113 201 (2010).
- [19] P. Schyman. Theoretical studies of benzoquinones on zinc oxide surfaces. Ph.D. thesis. Uppsala University, Uppsala, Sweden (2008).
- [20] P. Erhart, K. Albe, A. Klein. *Phys. Rev. B* **73**, 205 203 (2006).
- [21] A. Janotti, J.B. Varley, P. Rinke, N. Umezawa, G. Kresse, G.V. de Walle. *Phys. Rev. B* **76**, 165 202 (2007).
- [22] W. Adeagbo, G. Fizcher, A. Ernst, W. Hergert. *J. Phys.: Cond. Matter* **22**, 436 002 (2010).
- [23] L. Huang, A. Rosa, R. Ahuja. *Phys. Rev. B* **74**, 075 206 (2006).
- [24] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton. *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
- [25] R. Grau-Crespo, A.Y. Al-Baitai, I. Saadoune, N.H.D. Leeuw. *J. Phys.: Cond. Matter* **22**, 255 401 (2010).
- [26] D. Wu. A first-principle study on bulk CuO: electronic structures and native point defects. Master's thesis. University of Texas at Arlington, USA (2005).
- [27] M. Gajdos, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt. *Phys. Rev. B* **73**, 045 112 (2006).
- [28] Дж. Займан. Принципы теории твердого тела. Физматлит, М. (1972). 472 с.
- [29] X.M.W. Cheng. *J. Phys.: Conf. Ser.* **152**, 012 039 (2009).
- [30] Y. Lin, D. Jiang, F. Lin, W. Shi, X. Ma. *J. Alloys Compd* **436**, 30 (2007).
- [31] A.J. Reddy, M.K. Kokila, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, J.L. Rao, C. Shivakumara, B.M. Nagabhushana, R.P.S. Chakradhar. *Mater. Chem. Phys.* **133**, 876 (2012).
- [32] A. Sivagamasundari, R. Pugaze, S. Chandrasekar, S. Rajagopan, R. Kannan. *Appl. Nanosci.* DOI 10.1007/s 13204-012-0146-0.
- [33] P. Lommens, P.F. Smet, C. de Mello Donega, A. Meijerink, L. Piraux, S. Michotte, D. Poelman, Z. Hens. *J. Lumin.* **118**, 245 (2006).

- [34] C. Liu, F. Yun, H. Morkog, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **16**, 555 (2005).
- [35] X. Peng, J. Xu, H. Zang, B. Wang, Z. Wang. J. Lumin. **128**, 297 (2008).
- [36] G.H. Kim, D. Kim, B. Ahn, S. Lee, H. Kim. Microelectron. J. **40**, 272 (2009).
- [37] K. Das, S. Ray, S. Chaudhury, A. Maity. Ind. J. Pure Appl. Phys. **47**, 377 (2009).
- [38] В.Н. Красильников, О.И. Гырдасова, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко. ЖНХ **56**, 179 (2011).
- [39] В.Н. Красильников, О.И. Гырдасова, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко, В.Г. Бамбуров. ДАН **437**, 496 (2011).
- [40] О.И. Гырдасова, В.Н. Красильников, Е.В. Шалаева, М.В. Кузнецов, А.П. Тютюнник. ЖНХ **57**, 78 (2012).
- [41] О.И. Гырдасова, В.Н. Красильников, М.А. Мелкозерова, Е.В. Шалаева, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко, В.Г. Бамбуров. ДАН **447**, 288 (2012).
- [42] V. Zhukov, P. Echenique, E. Chulkov. Phys. Rev. B **82**, 094 302 (2010).
- [43] Y. Zhang, M.K. Ram, E.K. Stefanakos, D.Y. Goswami. J. Nanomater. **2012**, ID 624 520 (2012).
- [44] M. Ivill, S. Pearton, S. Rawal, L. Leu, P. Sadik, R. Das, A. Hebard, M. Chisholm, J. Budai, D.P. Norton. New J. Phys. **10**, 065 002 (2008).
- [45] H.-J. Lee, B.-S. Kim, C.R. Cho, S.-Y. Jeong. Phys. Status Solidi (b) **241**, 1533 (2004).
- [46] G. Shukla. Appl. Phys. A **97**, 115 (2009).
- [47] Y. Chen, X.L. Xu, G.H. Zhang, H. Xuea, S.Y. Ma. Physica B **404**, 3645 (2009).
- [48] R. Chauhan, A. Kumar, R.P. Chaudhary. J. Chem. Pharm. Res. **2**, 4, 178 (2010).
- [49] Z. Wu, Q. Xu, X. Wu, L. Zhuge, B. Hong, Q. Chen, Advanced Mater. Res. **97–101**, 1198 (2010).
- [50] R. Elilarassi, G. Chandrasekaran. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **21**, 1168 (2010).
- [51] R. Mohan, K. Krishnamoorthy, S.-J. Kim. Solid State Commun. **152**, 375 (2012).
- [52] M. Fu, Y. Li, S. Wu, P. Lu, J. Liu, F. Dong. Appl. Surf. Sci. **258**, 1587 (2011).
- [53] V. Ishenko, S. Polarz, D. Grote, V. Stavarache, K. Fink, M. Driess. Adv. Funct. Mater. **15**, 1945 (2005).
- [54] М.А. Мелкозерова, В.Н. Красильников, О.И. Гырдасова, Е.В. Заболоцкая, Е.В. Шалаева, Р.Ф. Самигуллина. Теорет. и эксперим. химия **48**, 139 (2012).