

Влияние легирования атомами бора, углерода и азота на магнитные и фотокаталитические свойства анатаза

© В.М. Зайнуллина^{1,2}, В.П. Жуков¹, М.А. Коротин², Е.В. Поляков¹

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 12 ноября 2010 г.
В окончательной редакции 27 декабря 2010 г.)

Совместное использование неэмпирического зонного метода линейризованных маффин-тин-орбиталей в приближении сильной связи и приближении локальной спиновой плотности, явным образом учитывающем кулоновские корреляции (LSDA + U), и полуэмпирического метода Хюккеля позволило изучить влияние легирования атомами бора, углерода и азота диоксида титана со структурой анатаза на его электронный спектр, магнитные и оптические свойства. Выполнены LSDA + U -расчеты электронной структуры, мнимой части диэлектрической функции, полных магнитных моментов и магнитных моментов на атомах примеси. Рассчитаны диаграммы молекулярных орбиталей кластеров Ti_3X ($X = B, C, N$); построены псевдопространственные изображения молекулярных орбиталей кластеров. На основе анализа полученных данных обсуждаются влияние легирования на природу возникновения фотокаталитической активности в видимой области спектра и особенности формирования ферромагнитных взаимодействий в легированном анатазе. Показано, что в ряду $TiO_{2-y}N_y \rightarrow TiO_{2-y}C_y \rightarrow TiO_{2-y}B_y$ ($y = 1/16$) следует ожидать повышения фотокаталитической активности за счет появления электронных возбуждений с участием примесных зон. Расчетные значения магнитных моментов для атомов бора и азота составляют $1 \mu_B$, тогда как примесные атомы углерода являются немагнитными.

1. Введение

Известно, что легирование p - или d -элементами широкощелевых полупроводников (ШП), таких как TiO_2 , ZnO , SnO_2 , приводит к существенному изменению их магнитных и оптических свойств [1–11], в связи с чем они рассматриваются в качестве перспективных материалов для получения разбавленных магнитных полупроводников (РМП) и фотокатализаторов, активных в видимой области спектра. Особое место среди оксидных полупроводников занимает диоксид титана, кристаллизующийся в три полиморфные модификации: анатаз, рутил и брукит. В частности, диоксид титана со структурой анатаза, менее изученный и наиболее перспективный немагнитный полупроводник с шириной запрещенной щели (ЗЩ) 3.2 eV [11], обладает фотокаталитической активностью в ультрафиолетовой части спектра, химической стабильностью, низкой стоимостью и является хорошей матрицей для создания магнитных материалов.

Известно, что формирование магнитных взаимодействий в немагнитных оксидных полупроводниках возможно несколькими способами: 1) допированием немагнитной матрицы магнитными d -, f -элементами, что приводит к получению большого класса соединений — РМП [1–10, 12–22]; 2) допированием немагнитной матрицы небольшим количеством немагнитных p -атомов [23–25]; 3) регулированием условий синтеза оксидного полупроводника (парциального давления кислорода, температуры и др.) с целью создания собственных

дефектов кристаллической структуры [26–30]. Впервые ферромагнетизм с температурой Кюри выше комнатной был обнаружен в тонких пленках Со-легированного диоксида титана со структурой рутила и анатаза [1,2]. Затем ферромагнитное упорядочение при температуре выше 400 К было обнаружено также в пленках V-легированного анатаза [3,4] со значением магнитного момента на атомах ванадия около $4.2 \mu_B$. На основе многочисленных экспериментальных [1–8, 12–15] и теоретических [16–22] исследований для $3d$ -легированных ШП было предложено несколько моделей, описывающих ферромагнетизм.

- 1) Кластеризация атомов магнитной добавки [7,8].
- 2) Обменное взаимодействие между магнитными моментами, локализованными на атомах переходных металлов, по известному механизму РККИ [12].
- 3) Обмен по Зенеру [13].
- 4) Двойной обмен по Зенеру [14,15].
- 5) Поляронный механизм [16], определяемый взаимодействием между примесными атомами и локализованными дефектами типа F -центров (электрон, захваченный кислородной вакансией) [17].
- 6) Сверхобменное взаимодействие [17,18].

Механизмы формирования ферромагнитных взаимодействий в немагнитных оксидах с собственными дефектами структуры впервые были рассмотрены в теоретической работе [26]. Авторы объяснили природу возникновения высокотемпературного ферромагнетизма в CaO полуметаллическим характером электронного спек-

тра (ЭС) в присутствии катионных вакансий. Позднее высокотемпературный ферромагнетизм был экспериментально обнаружен в тонких пленках CaO [27] и HfO_2 [28] и подтвержден результатами расчетов для HfO_2 [29] и TiO_2 [19,30].

Имеется ряд теоретических работ, посвященных изучению электронной структуры и некоторых физико-химических свойств анатаза и рутила, допированных атомами B, C, N, F, S, с использованием разных методов расчета: полнопотенциального метода присоединенных плоских волн (ПП ППВ) [31], псевдопотенциального метода плоских волн [32–39] и гибридного метода V3LYP на основе метода Хартри–Фока [40]. Расчеты с использованием этих методов [31–35,40] позволили получить новые данные о природе и процессах дефектообразования, структурных изменениях в B, C, N-допированных образцах диоксида титана. Однако большинство расчетов прифермиевской области электронного спектра допированного TiO_2 плохо согласуется с результатами эксперимента. В частности, в работе [31] уменьшение запрещенной щели в $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ объясняют сильной гибридизацией $2p$ -состояний атомов азота и кислорода, тогда как спектры рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии [41] и фотоэлектрхимических измерений [42] показывают наличие локализованных $2p\text{N}$ -состояний у потолка валентной зоны и отсутствие уменьшения значения ЗЩ. Расчеты магнитных моментов, электронной и спиновой плотности вблизи атомов примеси для C и N легированного диоксида титана со структурой анатаза и рутила выполнены в работах [36–39]. Из результатов расчетов для $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ со структурой рутила и анатаза [36,37] следует энергетическая предпочтительность ферромагнитного упорядочения примесных атомов с магнитным моментом в расчете на сверхячейку, равным $2\mu_B$. Авторами работ [38,39] при использовании псевдопотенциального метода для $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ был предсказан антиферромагнитный тип упорядочения с магнитным моментом около $1\mu_B$.

Главным недостатком методов, используемых в расчетах диоксида титана, является неточная оценка значения ЗЩ. Использование методов на основе приближения теории функционала электронной плотности (методы ЛКОО, ЛСВ, ПП ППВ и псевдопотенциала) приводит к недооценке запрещенной щели, а применение приближения Хартри–Фока — к существенному ее завышению в сравнении с экспериментальным значением. Для более точного описания электронного спектра и оптических свойств необходимо более правильно учитывать обменно-корреляционные $d-d$ -взаимодействия в атомах титана, что может быть достигнуто в методах, основанных на теории функционала электронной плотности, но учитывающих внутриаомные кулоновские и обменные взаимодействия в рамках так называемого $\text{LSDA} + U$ -подхода [43]. Подобные расчеты для диоксида титана со структурами рутила и анатаза были впервые выполнены авторами работ [19,20]. Учет поправок для кулоновского и обменного взаимодействий позволил

авторам цитируемых работ получить значения запрещенной щели 3.3 eV для рутила [19] и 3.18 eV для анатаза [20], близкие к экспериментальным значениям 3.1 eV [44] и 3.2 eV [11] соответственно.

Цель настоящей работы — изучить влияние легирования атомами B, C, N диоксида титана со структурой анатаза на электронный спектр, магнитные и фотокаталитические свойства. Для расчетов электронной структуры и мнимой части диэлектрической функции соединений $\text{TiO}_{2-y}\text{X}_y$ ($X = \text{B}, \text{C}, \text{N}$) использовали *ab initio* метод линейаризационных маффин-тин-орбиталей (ЛМТО) [45] в приближении сильной связи (СС) и в приближении локальной спиновой плотности, явным образом учитывающем кулоновские корреляции ($\text{LSDA} + U$). Анализ природы химических взаимодействий проводили с помощью полуэмпирического расширения метода Хюккеля (PMX) [46].

2. Кристаллическая структура и методика расчета

Расчеты электронной структуры проводились для диоксида титана со структурой анатаза, одной из трех известных полиморфных модификаций TiO_2 с тетрагональной объемно центрированной решеткой (пр. гр. $I4_1/amd$, $Z = 4$) и параметрами $a = b = 3.7845 \text{ \AA}$, $c = 9.5143 \text{ \AA}$, $u = 0.20806$ (рис. 1) [47]. В структуре анатаза атомы титана имеют сильно искаженное октаэдрическое окружение из атомов кислорода с длинами связей $d(\text{Ti}-\text{O}1) = 1.934 \text{ \AA}$, $d(\text{Ti}-\text{O}2) = 1.979 \text{ \AA}$ и углом $\text{Ti}-\text{O}2-\text{Ti}$, $2\theta = 156.18^\circ$ (рис. 1). В первом координаци-

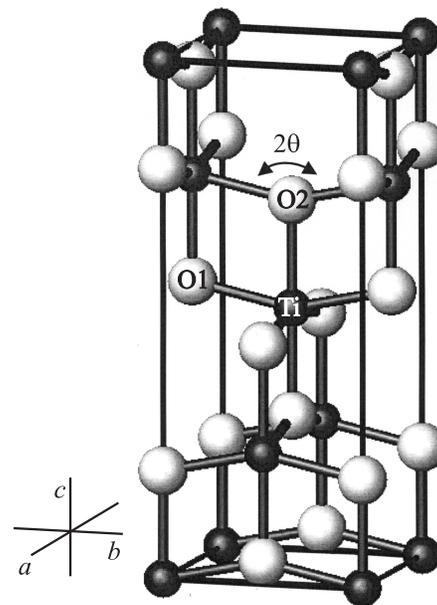


Рис. 1. Элементарная ячейка TiO_2 со структурой анатаза. Атомы кислорода обозначены светлыми кружками, атомы титана — темными.

онном окружении атома кислорода располагаются три атома титана.

Расчеты электронной структуры и магнитных моментов на атомах были выполнены для диоксида титана и соединений на его основе: $\text{TiO}_{2-y}\text{B}_y$, $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$, $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$ ($y = 1/16$) с использованием сверхъядеек состава $\text{Ti}_{16}\text{O}_{31}\text{X}$. Данные ячейки размером $(2 \times 2 \times 2)$ получены путем двукратной трансляции примитивной ячейки анатаза Ti_2O_4 в трех направлениях векторов трансляции с последующей заменой атома кислорода на атом бора, углерода или азота. Периодическое повторение дефектов замещения, положенное в основу такой модели, является погрешностью расчетов. Однако имеющиеся экспериментальные данные показывают, что периодичность в расположении дефектов не вносит недопустимых погрешностей в результаты расчетов магнитных и фотокаталитических свойств. Релаксация атомов в выбранной расчетной ячейке проводилась для постоянного объема с экспериментальными параметрами ячейки анатаза при использовании псевдопотенциального метода ESPRESSO [48] по схеме BFGS и PBE-потенциалами с точностью расчетов по энергии не ниже $1 \cdot 10^{-5}$ eV и по силам не ниже $1 \cdot 10^{-4}$ Ry/a.u. Все расчеты электронной структуры выполнены с помощью метода LMTO CC в приближении локальной спиновой плотности, явным образом учитывающем кулоновские корреляции, LSDA + U [43]. Для релаксированных сверхъядеек $\text{Ti}_{16}\text{O}_{31}\text{X}$ расчеты проводились для ферромагнитного упорядочения спинов электронов X атомов. Для соединений $\text{TiO}_{2-y}\text{B}_y$ и $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$ получены стабильные магнитные решения, в случае $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ получено немагнитное решение. В LSDA + U -расчетах для d -электронов атомов титана использовались значения параметров кулоновского взаимодействия $U = 6.2$ eV и обменного взаимодействия $J = 0.7$ eV. Выбор параметров кулоновского и обменного взаимодействия подробно описан в предыдущих работах [10,17]. В набор атомных орбиталей рассматриваемых соединений включали валентные $4s$ -, $4p$ -, $3d$ -орбитали атомов Ti и $2s$ -, $2p$ -орбитали атомов O, B, C, N.

Для всех изученных составов были проведены расчеты мнимой части диэлектрической функции ϵ_2 , определяющей интенсивность поглощения света, т.е. переходы электронов из валентной зоны (V) в зону проводимости (C):

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

Здесь \mathbf{u} — вектор, определяющий поляризацию электрического поля светового излучения, K — вектор обратной решетки, а $\langle \Psi_K^C | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \Psi_K^V \rangle$ — матричные элементы, определяющие вероятности возбуждений электронов с уровней E_K^V в валентной зоне на уровни E_K^C в зоне проводимости (моменты переходов). Детали расчетов диэлектрической функции описаны в работах [49,50].

3. Результаты расчетов

Полные, парциальные плотности состояний, некоторые характеристики электронного спектра, структурные параметры для TiO_2 , $\text{TiO}_{2-y}\text{B}_y$, $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$, $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$ ($y = 1/16$) приведены на рис. 2,3 и в таблице. Для всех составов наблюдается полупроводниковый характер ЭС. Согласно LSDA + U -расчетам, потолок валентной зоны (V_3) TiO_2 , образованный в основном

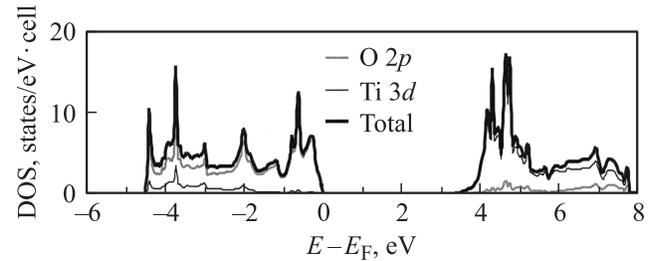


Рис. 2. Полная и парциальные плотности состояний для TiO_2 в LSDA + U -приближении в расчете на примитивную ячейку Ti_2O_4 .

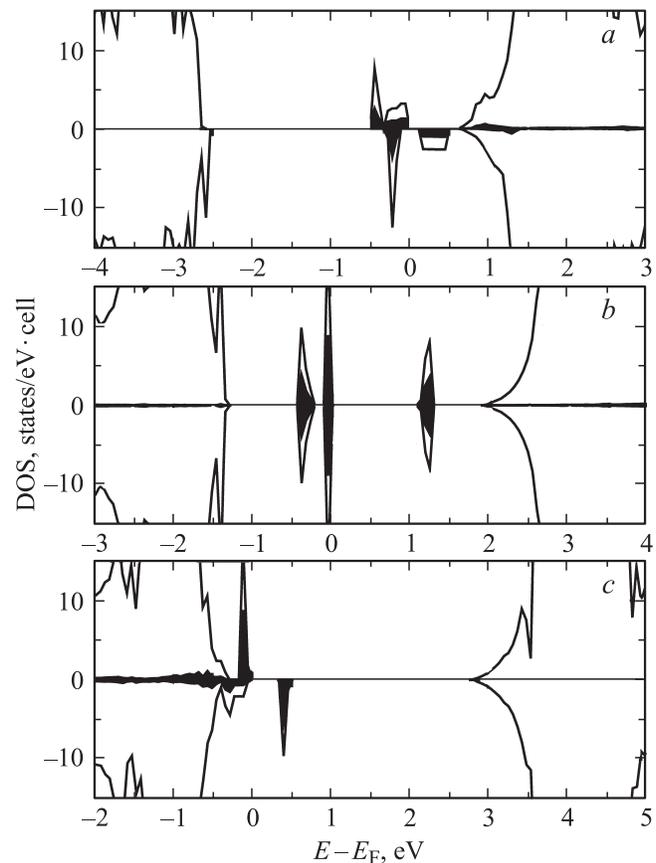


Рис. 3. Полные и парциальные плотности состояний $X2p$ ($X = \text{B}, \text{C}, \text{N}$) (темные области) для ферромагнитного $\text{TiO}_{2-y}\text{B}_y$ (a), немагнитного $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ (b) и ферромагнитного $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$ (c) составов с $y = 1/16$. Положительные и отрицательные значения плотностей состояний, DOS, отвечают электронам с противоположной проекцией спина.

Характеристики электронной и кристаллической структуры $\text{TiO}_{2-y}\text{B}_y$, $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$, $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$ с учетом релаксации атомов вблизи примеси: значение запрещенной щели Δ , ширина валентной зоны Δ_{vb} , отношение длин связей $L = d(\text{Ti}^{\text{ap}}-\text{O})/d(\text{Ti}^{\text{eq}}-\text{O})$ и угол $\gamma = \angle \text{Ti}^{\text{eq}}-\text{O}-\text{Ti}^{\text{eq}}$ (для сравнения приводятся расчетные и экспериментальные данные для TiO_2 [11,48,51])

Характеристика	$\text{TiO}_{2-y}\text{B}_y$	$\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$	$\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$	TiO_2
Δ , eV	0.1	1.1	0.4	3.2(3.2) ^a
Δ_{vb} , eV	4.8	4.6	4.7	4.7(4.7) ^b
L	1.114	1.110	1.052	1.026 ^c
γ , °	168	166	160	156 ^c

^a Экспериментальные данные [11].

^b Экспериментальные данные [51].

^c Экспериментальные данные [48].

p -состояниями кислорода, и дно зоны проводимости (ЗП) $\text{Ti}3d$ -характера разделены запрещенной щелью 3.2 eV. Расчетный электронный спектр анатаза хорошо согласуется с данными оптической и фотоэмиссионной спектроскопии [11,51] и с результатами предыдущих расчетов [20]. При замещении атома кислорода атомами В, С, N в области ЗЩ электронного спектра анатаза появляются полосы примесных состояний (рис. 3, *a-c*). В ряду $\text{TiO}_{2-y}\text{B}_y$, $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$, $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$ примесные полосы смещаются в низкоэнергетическую область ЗЩ. Основные различия между электронными спектрами легированных составов заключаются в том, что для случая $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ характерно размещение в области запрещенной щели всех примесных полос, в то время как для N- и В-легированных составов наблюдается перекрывание части примесных полос с ВЗ и ЗП. Рассчитанные нами электронные спектры $\text{TiO}_{2-y}\text{B}_y$, $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$, $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$ (рис. 3, *a-c*) имеют следующие особенности.

1) Доминирование вклада $2p$ -состояний примесных атомов в составе двух спин-поляризованных примесных зон вблизи уровня Ферми $\text{TiO}_{2-y}\text{B}_y$; всех примесных зон в случае $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$; двух высокоэнергетических примесных зон для $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$.

2) Увеличение вклада $\text{V}2p$ -состояний, практически неизменный вклад $\text{C}2p$ -состояний и уменьшение вклада $\text{N}2p$ -состояний в составе примесных полос в направлении от высокоэнергетической к низкоэнергетической части электронного спектра (ЭС) легированных фаз.

3) Существенная $\text{Ti}3d-(\text{B}, \text{C}, \text{N})2p-\text{O}2p$ -гибридизация состояний большинства примесных зон.

4) Практически неизменное значение запрещенной щели между дном ЗП $\text{Ti}3d$ -характера и потолком ВЗ $\text{O}2p$ -характера.

Подтверждением правильности рассчитанной электронной структуры для $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ (рис. 3, *b*) является ее соответствие оптическим спектрам поглощения тонких пленок С-легированного TiO_2 . Экспериментальным пикам поглощения с энергией максимума около 2 и 3 eV [52,53] соответствуют переходы электронов из

валентной зоны в свободные примесные состояния и возбуждения из занятых примесных состояний в зону проводимости. Согласно экспериментальным спектрам рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии [41,54] и фотоэлектрохимическим измерениям для тонких пленок легированного азотом анатаза [42], локализованные $\text{N}2p$ -состояния располагаются у потолка валентной зоны, и заметных изменений значения ЗЩ между ВЗ и ЗП при N-допировании не наблюдается. Расчетные полные и парциальные плотности состояний для $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$ (рис. 3, *c*) хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Из рис. 3, *a-c*, представляющих полные и парциальные плотности состояний для $\text{TiO}_{2-y}\text{B}_y$, $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$, $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$, видно, что число возможных возбуждений электронов с участием примесных зон существенно больше для В- и С-легированных составов, чем для N-легированного анатаза. Очевидно, повышению фотокаталитической активности этих соединений, установленному экспериментально [9,52–55], способствует увеличение количества возможных переходов с участием примесных зон. Результаты расчетов мнимой части диэлектрической функции подтверждают тенденцию повышения фотокаталитической активности от $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$ к $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ и далее к $\text{TiO}_{2-y}\text{B}_y$ (рис. 4). Для всех легированных составов поглощение выше, чем поглощение для нелегированного TiO_2 , в котором оно начинается с 3.6 eV. Расчеты предсказывают наличие поглощения для состава $\text{TiO}_{2-y}\text{B}_y$ в ИК-области с энергией вблизи 0.5 eV, соответствующего переходам электронов между примесными уровнями со спином вниз. Для $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ и $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$ аналогичное поглощение с энергией ниже 1 eV пренебрежимо мало. Для $\text{TiO}_{2-y}\text{B}_y$ в видимой области заметное поглощение наблюдается начиная с энергии 1.2 eV, переходит на плато вблизи 2 eV и в дальнейшем возрастает до максимума с энергией 3 eV. В области от 1.8 до 4 eV поглощение в В-допированном анатазе значительно превышает поглощение в С- и N-допированном анатазе, т.е. для В-допированных составов можно ожидать максимальной фотокаталитиче-

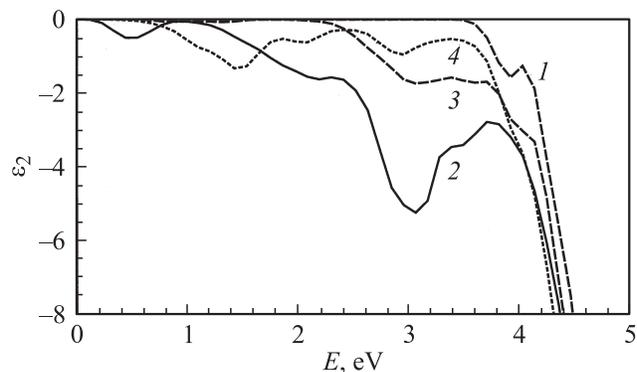


Рис. 4. Зависимость мнимой части диэлектрической функции от энергии возбуждения для TiO_2 (1), $\text{TiO}_{2-y}\text{B}_y$ (2), $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ (3) и $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$ (4).

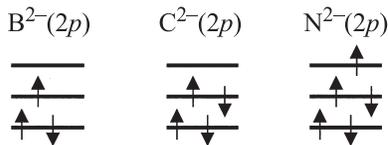


Рис. 5. Схема распределения электронов по p -орбиталям ионов примеси X^{2-} ($X = \text{B}, \text{C}, \text{N}$) для составов $\text{TiO}_{2-y}\text{B}_y$, $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$, $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$.

ской активности (ФКА). В случае $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ поглощение начинается примерно с 2.4 eV и достигает максимума около ~ 3 eV. Этому поглощению соответствуют как переходы электронов из валентной зоны в примесные незанятые состояния, так и возбуждения электронов с примесных зон в зону проводимости. Полученные расчетные данные для $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ хорошо согласуются с наличием двух пиков поглощения с энергией 2.32 eV (535 nm) и 2.82 eV (440 nm) [52,54] в тонких пленках С-допированного TiO_2 и показывают, что в видимой области ФКА С-допированного состава выше, чем ФКА N-допированного состава [52]. Для $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$ в видимой области имеется поглощение вблизи 1.5 и 2 eV за счет переходов из занятых гибридных $\text{O}2p\text{-N}2p$ -состояний валентной зоны со спином вниз в незанятые примесные состояния с тем же спином. В $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$ имеется также поглощение за счет переходов из примесных состояний в состояния зоны проводимости с максимумом около 3 eV.

На рис. 5 показан порядок заполнения электронами $2p$ -орбиталей атомов примеси с учетом рассчитанных плотностей состояний (рис. 3, $a-c$) и заселенностей примесных зон $\text{TiO}_{2-y}\text{B}_y$, $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$, $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$. Такое распределение электронов по орбиталям приводит к атомным конфигурациям $\text{B}^{2-}(2s^2 2p^2 \uparrow \uparrow \downarrow)$, $\text{C}^{2-}(2s^2 2p^2 \uparrow \downarrow \downarrow)$, $\text{N}^{2-}(2s^2 2p^3 \uparrow \downarrow \downarrow)$. Максимальные значения магнитных моментов на ионах B^{2-} , C^{2-} и N^{2-} в ионной модели соответствуют 1, 0 и $1 \mu_B$. Гибридизация $(\text{B}, \text{N})2p\text{-O}2p$ и $(\text{B}, \text{N})2p\text{-Ti}3d$ уменьшает ионные значения магнитных моментов до $0.41 \mu_B$ для бора и до $0.55 \mu_B$ для азота. Полные значения магнитных моментов в расчете на сверхъячейки $\text{Ti}_{16}\text{O}_{31}\text{B}$, $\text{Ti}_{16}\text{O}_{31}\text{C}$, $\text{Ti}_{16}\text{O}_{31}\text{N}$ равны 1, 0 и $1 \mu_B$ соответственно. Суммарная спиновая поляризация для трех атомов титана из первой координационной сферы бора составила $0.20 \mu_B$, тогда как для ближайшего окружения азота поляризация равна $0.04 \mu_B$. Существенная спиновая поляризация рассчитана для атомов кислорода из второго координационного окружения атомов В и N. Суммарное ее значение равно $0.17 \mu_B$ в случае В-легированного состава и составляет $0.26 \mu_B$ для N-легированного анатаза.

Следует отметить, что для С-легированного анатаза результаты расчетов с учетом релаксации решетки существенно отличаются от результатов расчетов без релаксации и от результатов предыдущих расчетов [36,37]. Без учета релаксации атомов вблизи углерода максимальный

полный магнитный момент составил $2.00 \mu_B$, а локальный магнитный момент на атоме углерода равен $0.89 \mu_B$. Учет эффектов релаксации решетки вблизи атома углерода приводит к исчезновению магнитного момента.

В таблице и на рис. 6 приводятся результаты расчетов релаксации трех атомов титана первой координационной сферы атома примеси X. В ряду $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y\text{-TiO}_{2-y}\text{C}_y\text{-TiO}_{2-y}\text{B}_y$ наблюдается существенное увеличение межатомных расстояний Ti-X: двух $\text{Ti}^{\text{eq}}\text{-X}$ -связей одинаковой длины в направлении кристаллографической оси a и одной $\text{Ti}^{\text{ap}}\text{-X}$ -связи в направлении оси c и угла $\gamma = \angle \text{Ti}^{\text{eq}}\text{-X-Ti}^{\text{eq}}$. Отношение длин связей $L = d(\text{Ti}^{\text{ap}}\text{-O})/d(\text{Ti}^{\text{eq}}\text{-O})$ и угол γ увеличиваются с уменьшением количества валентных электронов, т.е. происходит прогрессирующее искажение фрагмента $\text{Ti}_3(\text{N}, \text{C}, \text{B})$, что хорошо согласуется с результатами предыдущих расчетов [32–34].

Для понимания влияния релаксации на магнитное состояние атома углерода нами был выполнен анализ молекулярных орбиталей (МО) в приближении Хюккеля для фрагмента Ti_3C (рис. 5), моделирующего ближайшее окружение атома углерода, с межатомными расстояниями: $d(\text{Ti}^{\text{eq}}\text{-C}) = 1.93 \text{ \AA}$ и $d(\text{Ti}^{\text{ap}}\text{-C}) = 1.98 \text{ \AA}$ до релаксации и $d(\text{Ti}^{\text{eq}}\text{-C}) = 1.98 \text{ \AA}$ и $d(\text{Ti}^{\text{ap}}\text{-C}) = 2.20 \text{ \AA}$ после релаксации. Схема расположения четырех связывающих низкоэнергетических молекулярных уровней $1a_1$, $1b_2$, $2a_1$ и $1b_1$ -симметрии для фрагмента Ti_3C с точечной группой симметрии C_{2v} без и с учетом релаксации представлена на рис. 7. Они располагаются в порядке возрастания энергии в следующей последовательности.

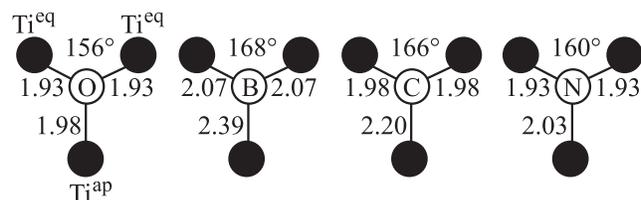


Рис. 6. Результаты расчетов релаксации трех атомов титана первой координационной сферы примеси X. Схематическое представление межатомных расстояний $\text{Ti}^{\text{ap}}\text{-O}$, $\text{Ti}^{\text{eq}}\text{-O}$, $\text{Ti}^{\text{eq}}\text{-X}$ (в \AA) и угла $\text{Ti}^{\text{eq}}\text{-O-X-Ti}^{\text{eq}}$.

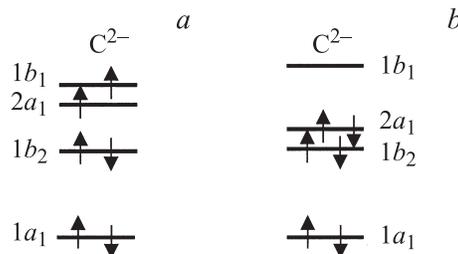


Рис. 7. Схема расположения четырех связывающих низкоэнергетических молекулярных уровней $1a_1$, $1b_2$, $2a_1$ - и $1b_1$ -симметрии для кластера Ti_3C без учета (a) и с учетом (b) релаксации.

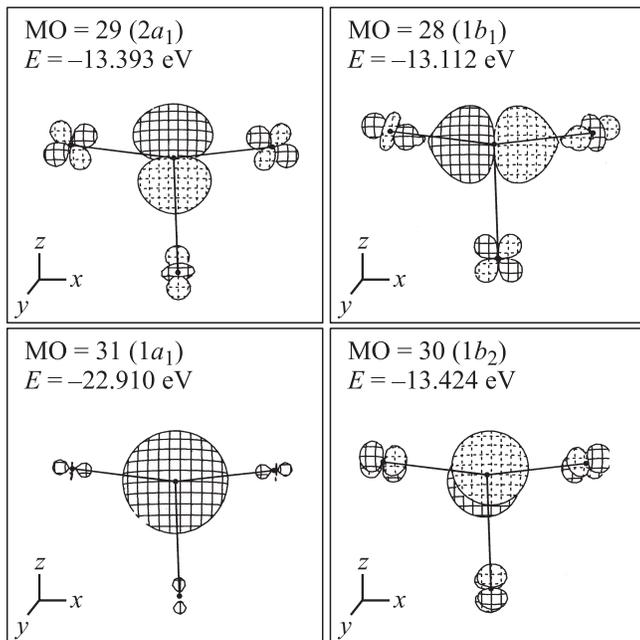


Рис. 8. Псевдопространственные изображения четырех молекулярных орбиталей кластера Ti_3C . Результаты расчетов РМХ.

Сначала следует низкоэнергетический уровень симметрии $1a_1$, затем следуют три невырожденных, но близких по энергии уровня симметрии $1b_2$, $2a_1$ и $1b_1$, им соответствуют три примесные зоны в $TiO_{2-y}C_y$ (рис. 3, *b*). Основным эффектом при учете релаксации является существенное увеличение величины расщепления двух высокоэнергетических уровней ($2a_1$ - и $1b_1$ -типа) с близкой энергией. В результате два низкоэнергетических уровня $1b_2$ - и $2a_1$ -типа приобретают близкие энергии, а один высокоэнергетический уровень симметрии $1b_1$ располагается существенно выше на энергетической шкале, что наблюдается также и на рис. 3, *a, b* для полных плотностей состояний $TiO_{2-y}V_y$ и $TiO_{2-y}C_y$. Здесь для C-, B-легированного анатаза максимум высокоэнергетического пика со спином вверх сдвинут вверх по шкале энергий от максимума ближайшего примесного пика на 1.2 eV. Увеличение интервала между верхним $1b_1$ и средним $2a_1$ состояниями при релаксации положения атомов ближайшего окружения примеси приводит к исчезновению магнитного момента в C-легированном анатазе и стабилизации магнитного состояния с магнитным моментом $1\mu_B$ в B-легированном TiO_2 , когда энергетически предпочтительным является заполнение в первую очередь четырех низкоэнергетических зон со спином вверх и спином вниз. Вследствие значительного смещения состояния $1b_1$ от состояний $2a_1$ и $1b_2$ стабилизирующий эффект спинового расщепления оказывается недостаточно сильным для появления магнитного состояния в случае C-легированного анатаза и магнитного состояния с магнитным моментом $3\mu_B$ в случае $TiO_{2-y}V_y$.

На рис. 8 представлены псевдопространственные изображения четырех связывающих МО кластера Ti_3C с учетом релаксации, имеющих вклад атомных $Ti3d$ -орбиталей более 5% и атомных $C2p$ -орбиталей более 45%. Низкоэнергетический уровень симметрии $1a_1$ ($E = -22.91$ eV) на 76% состоит из $2s$ -орбитали атома углерода с добавками $4s$, $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталей (около 4%) от трех атомов титана. МО симметрии $1b_2$ с энергией -13.42 eV является связывающей орбиталью π -типа и образована вкладом атомных орбиталей вида $C2p_y$ и $Ti^{ap}3d_{yz}$ в процентном отношении 48 : 14 с добавкой 18% вкладов от $3d_{xy}$ -атомных орбиталей двух атомов титана типа Ti^{eq} . Гибридизация $C2p_z$ -орбитали с d_{xz} -орбиталью двух атомов титана Ti^{eq} и d_{z^2} -орбиталью атома Ti^{ap} в процентном отношении 52 : 16 : 9 приводит к образованию МО симметрии $2a_1$. Высокоэнергетическая молекулярная орбиталь симметрии $1b_1$ представляет собой комбинацию орбиталей Cp_x , $Ti^{ap}d_{xz}$, где гибридные орбитали $Ti^{eq}d_{x^2-y^2}$, $Ti^{eq}d_{xz}$ образуют две σ -связи с p -орбиталью C, а орбиталь $Ti^{ap}d_{xz}$ гибридизуется с $C2p_z$ -орбиталью с образованием π Ti^{ap} -C-связи. При замещении атома углерода атомами бора и азота и увеличении размера кластера взаимное расположение четырех МО в диаграмме практически не меняется. В направлении от азота к бору наблюдаются повышение энергии МО орбиталей $2s$ - и $2p$ -характера, уменьшение вклада $2s$ - и $2p$ -состояний примеси и возрастание доли $3d$ -состояний атомов титана. С учетом полученной схемы расположения МО в кластере Ti_3B один неспаренный электрон из трех в $TiO_{2-y}V_y$ будет располагаться на МО симметрии $2a_1$ с доминирующим вкладом от Vp_z -орбитали и существенным вкладом от $3d_{z^2}-d_{x^2-y^2}$ -гибридной орбитали атома Ti^{ap} . В кластере Ti_3C для состава $TiO_{2-y}C_y$ две пары спаренных электронов будут располагаться на МО типа $1b_2$ и $2a_1$, соответствующих гибридным орбитальям с участием Cp_y - и Cp_z -орбиталей. Для кластера Ti_3N для состава $TiO_{2-y}N_y$ один неспаренный электрон из пяти электронов будет находиться на Np_x -орбитали симметрии $1b_1$.

Из приведенного выше анализа локальных взаимодействий и распределения магнитного момента следует, что магнитные взаимодействия в $TiO_{2-y}V_y$ и $TiO_{2-y}N_y$ определяются как (B, N) $2p-O2p$ -, так и (B, N) $2p-Ti3d$ -гибридизацией, в которой принимают участие p -орбитали B и N с неспаренным электроном, располагающиеся в плоскости $Ti_3(B, N)$. Благодаря этой гибридизации спиновая плотность фрагмента $Ti_3(B, C, N)$ распределяется таким образом, что магнитные моменты появляются в ближайшем окружении атома примеси на орбиталях, лежащих в плоскости этого фрагмента. Вклады в полный магнитный момент от трех ближайших атомов титана и атомов кислорода из второй координационной сферы примеси определяются составом гибридных примесных зон в ЭС соединений. Для N-легированного анатаза максимальный вклад (26%) наблюдается от атомов кислорода и существенно меньший (4%) от атомов

титана; для В-замещенного состава эти вклады почти одинаковы — 20 и 17%.

4. Заключение

С использованием неэмпирического метода ЛМТО СС в приближении локальной спиновой плотности LSDA + U , явным образом учитывающем кулоновские корреляции, изучено влияние легирования анатаза атомами бора, углерода и азота на его электронный спектр, фотокаталитические и магнитные свойства. Установлена тенденция повышения фотокаталитической активности от $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$ к $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ и далее к $\text{TiO}_{2-y}\text{B}_y$ за счет возбуждений электронов с участием примесных зон в области запрещенной щели электронного спектра легированного анатаза. Рассчитанные значения полных магнитных моментов равны $1 \mu_B$ для $\text{TiO}_{2-y}\text{B}_y$, $0 \mu_B$ для $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$ и $1 \mu_B$ для $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$. Сильная (B, N) $2p$ - $O2p$ - и (B, N) $2p$ - $Ti3d$ -гибридизация существенно понижает ионные значения магнитных моментов примеси до $0.41 \mu_B$ для бора и до $0.55 \mu_B$ для азота. Эффекты релаксации решетки вблизи атома примеси приводят к исчезновению магнитного момента в С-легированном анатазе и стабилизации магнитного состояния с магнитным моментом $1 \mu_B$ в В-легированном TiO_2 .

Замещение кислорода азотом, углеродом, бором в анатазе соответствует введению одной, двух и трех дырок. Эти дырки, как следует из расчетов диаграммы МО для кластера Ti_3C , располагаются на гибридных (B, C, N) $2p_{x,z}$ - $Ti3d$ -орбиталях $2a_1$ - и $1b_1$ -симметрии и соответствуют незанятым высокоэнергетическим примесным зонам в ЭС $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$, $\text{TiO}_{2-y}\text{C}_y$, $\text{TiO}_{2-y}\text{B}_y$. В $\text{TiO}_{2-y}\text{N}_y$ дырка располагается на локализованном состоянии, соответствующем орбитали симметрии $1b_1$ с преобладанием Np_x -вклада. В случае В-замещенного состава три дырки располагаются на уровнях симметрии $2a_1$ и $1b_1$ с доминирующим вкладом от Vp_z - и Vp_x -состояний. В этом случае три дырки распределяются по трем атомам титана и делокализуются, что приводит к уширению четырех высокоэнергетических зон в ЭС $\text{TiO}_{2-y}\text{B}_y$. В экспериментальных работах [23–25] для С, N-легированного ZnO и С-легированного TiO_2 предлагался механизм ферромагнетизма, аналогичный зенеровскому взаимодействию в полупроводниках (Ga, Mn)As, (ZnCu)O. В данной модели считается, что ферромагнитное упорядочение возникает вследствие взаимодействия p -орбиталей примесных и кислородных атомов, образующих ЭС полуметаллического типа. В случае изученных нами соединений ЭС имеют полупроводниковый характер. Кроме того, магнитные взаимодействия являются следствием не только (B, N) $2p$ - $O2p$ -гибридизации, но и (B, N) $2p$ - $Ti3d$ -гибридизации. Вследствие этого предложенный в [23–25] механизм должен быть пересмотрен и уточнен для случая В, С, N-легированного анатаза.

Список литературы

- [1] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, K. Nakajima, T. Chikyow, H. Koinuma. *Appl. Surf. Sci.* **189**, 344 (2002).
- [2] M.S. Park, S.K. Kwon, B.I. Min. *Physica B* **328**, 120 (2003).
- [3] N.H. Hong, J. Sakai, W. Prellier, A. Ruyter. *Physica B* **355**, 295 (2005).
- [4] N.H. Hong, J. Sakai, A. Hassini. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2602 (2004).
- [5] S.B. Ogale, R.J. Choudhary, J.P. Buban, S.E. Lofland, S.R. Shinde, S.N. Kale, V.N. Kulkarni, J. Higgins, C. Lanci, J.R. Simpson, N.D. Browning, S. Das Sarma, H.D. Drew, R.L. Greene, T. Venkatesan. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 077 205 (2003).
- [6] L.M. Huang, A.L. Rosa, R. Ahuja. *Phys. Rev. B* **74**, 075 206 (2006).
- [7] J.-Y. Kim, J.-H. Park, B.-G. Park, H.-J. Noh, S.-J. Oh, J.S. Yang, D.-H. Kim, S.D. Bu, T.-W. Noh, H.-J. Lin, H.-H. Hsieh, C.T. Chen. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 017 401 (2003).
- [8] Л.А. Балагуров, Е.А. Ганьшина, С.О. Климонский, С.П. Кобелева, А.Ф. Орлов, Н.С. Перов, Д.Г. Яркин. *Кристаллография* **50**, 740 (2005).
- [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] В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков, В.Н. Красильников, М.Ю. Янченко, Л.Ю. Булдакова, Е.В. Поляков. *ФТТ* **52**, 253 (2010).
- [11] H. Tang, H. Berger, P.E. Schnid, F. Levy, G. Burri. *Solid State Commun.* **87**, 847 (1993).
- [12] T. Story, R.R. Gałazka, R.B. Frankel, P.A. Wolff. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 777 (1986); P. Łazarczyk, T. Story, M. Arciszewska, R.R. Gałazka. *J. Magn. Magn. Mater* **169**, 151 (1997).
- [13] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura. *Phys. Rev. B* **63**, 195 205 (2001).
- [14] P.W. Anderson, H. Hasegawa. *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
- [15] Z. Wilamowski. *Acta Phys. Pol. A* **77**, 133 (1990).
- [16] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald. *Nature Mater.* **4**, 173 (2005).
- [17] V.M. Zainullina, M.A. Korotin, V.P. Zhukov. *Physica B* **405**, 2110 (2010).
- [18] R. Janisch, N.A. Spaldin. *Phys. Rev. B* **73**, 035 201 (2006).
- [19] V.I. Anisimov, M.A. Korotin, I.A. Nekrasov, A.S. Mylnikova, A.V. Lukoyanov, J.L. Wang, Z. Zeng. *J. Phys.: Cond. Matter* **18**, 1695 (2006).
- [20] Y. Wang, D.J. Doren. *Solid State Commun.* **136**, 142 (2005).
- [21] X. Du, Q. Li, H. Su, J. Yang. *Phys. Rev. B* **74**, 233 201 (2006).
- [22] K.H. He, G. Zheng, G. Chen, T. Lü, M. Wan, G.F. Ji. *Solid State Commun.* **144**, 54 (2007).
- [23] H. Pan, J.B. Yi, L. Shen, R.Q. Wu, J.H. Yang, J.Y. Lin, Y.P. Feng, J. Ding, L.H. Van, J.H. Yin. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 127 201 (2007).
- [24] L. Shen, R.Q. Wu, H. Pan, G.W. Peng, M. Yang, Z.D. Sha, Y.P. Feng. *Phys. Rev. B* **78**, 073306-4 (2008).
- [25] X.J. Ye, W. Zhong, M.H. Xu, X.S. Qi, C.T. Au, Y.W. Du. *Phys. Lett. A* **373**, 3684 (2009).
- [26] I.S. Elfimov, S. Yunoki, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 216 403 (2002).
- [27] J. Osorio-Guillen, S. Lany, S.V. Barabash, A. Zunger. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 107 203 (2006).

- [28] M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, J.M.D. Coey. *Nature* **430**, 630 (2004).
- [29] C. DasPemmaraju, S. Sanvito. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 217 205 (2005).
- [30] Y. Bay, Q. Chen. *Phys. Status Solidi* **2**, 25 (2008).
- [31] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga. *Science* **293**, 269 (2001).
- [32] K. Yang, Y. Dai, B. Huang. *Phys. Rev. B* **76**, 195 201 (2007).
- [33] C.Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni. *Phys. Rev. B* **70**, 085 116 (2004).
- [34] K. Yang, Y. Dai, B. Huang, M.-H. Whangbo. *J. Phys. Chem. C* **113**, 2624 (2009).
- [35] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni. *Chem. Mater.* **17**, 6656 (2005).
- [36] Q.K. Li, B. Wang, Y. Zheng, Q. Wang, H. Wang. *Phys. Status Solidi* **1**, 217 (2007).
- [37] X.F. Wang, X.S. Chen, H.B. Shu, R.B. Dong, Y. Huang, W. Lu. *Solid State Commun.* **149**, 1717 (2009).
- [38] 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).
- [39] Y. Bai, Q. Chen. *Solid State Commun.* **147**, 169 (2008).
- [40] E. Finazzi, C.Di Valentin, G. Pacchioni. *J. Phys. Chem. C* **113**, 220 (2009).
- [41] M. Batzill, E.H. Morales, U. Diebold. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 026 103 (2006).
- [42] T. Lindgren, J.M. Mwabora, E. Avendano, J. Jonsson, A. Hoel, C.-G. Granqvist, S.-E. Lindquist. *J. Phys. Chem. B* **107**, 5709 (2003).
- [43] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 767 (1997).
- [44] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma. *Science* **291**, 854 (2001).
- [45] O.K. Andersen, O. Jepsen. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2571 (1984).
- [46] R. Hoffmann, W.N. Lipscomb. *J. Chem. Phys.* **36**, 2179 (1962).
- [47] C.J. Howard, T.M. Sabina, F. Dickson. *Acta Cryst. B* **47**, 462 (1991).
- [48] <http://www.quantum-espresso.org>.
- [49] F. Aryasetiawan, O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B* **49**, 7219 (1994).
- [50] V.P. Zhukov, F. Aryasetiawan, E.V. Chulkov, I.G. de Gurtubay, P.M. Echenique. *Phys. Rev. B* **64**, 195 122 (2001).
- [51] R. Sanjines, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, F. Levy. *J. Appl. Phys.* **75**, 2945 (1994).
- [52] S.U.M. Khan, M. Al Shahry, W.B. Ingler. *Science* **297**, 2243 (2002).
- [53] S. Sakthive. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4908 (2003).
- [54] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto. *J. Phys. Chem. B* **107**, 5483 (2003).
- [55] 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).