

УДК 538.95

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО УГЛЕРОДОМ

¹Коротин М.А., ^{1,2}Зацепин Д.А., ³Гаврилов Н.В., ²Чолах С.О., ^{1,2}Курмаев Э.З.

¹Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург,

e-mail: michael.korotin@imp.uran.ru;

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург;

³Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург

Диоксид титана (TiO₂) широко используется в фотокатализе и преобразовании солнечной энергии. Однако его эффективность ограничена большой шириной энергетической щели (3.0–3.2 эВ), в результате чего поглощается только небольшая часть солнечного спектра (~3%) в ультрафиолетовой области. Одним из способов решения этой проблемы является уменьшение энергетической щели в TiO₂ за счет анионного допирования (В, С, N). В настоящей работе представлены результаты численных расчетов электронной структуры TiO₂ со структурой анатаза при замещении кислорода углеродом (5 ат. %) с учетом образования кислородных вакансий. Все расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности в приближении когерентного потенциала. Установлено, что замещение кислорода углеродом приводит к формированию С 2р-состояний в запрещенной зоне анатаза, что подтверждается измерениями рентгеновских фотоэлектронных валентных спектров.

Ключевые слова: диоксид титана, структура анатаза, электронная структура, энергетическая щель, рентгеновские фотоэлектронные спектры

ELECTRONIC STRUCTURE OF CARBON DOPED TITANIUM DIOXIDE

¹Korotin M.A., ^{1,2}Zatsepin D.A., ³Gavrilov N.V., ²Cholakh S.O., ^{1,2}Kurmaev E.Z.

¹M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Russian Academy of Sciences, Ural Branch, Yekaterinburg,

e-mail: michael.korotin@imp.uran.ru;

²Institute of Physics and Technology, Ural Federal University, Yekaterinburg;

³Institute of Electrophysics, Russian Academy of Sciences, Ural Branch, Yekaterinburg

Titanium dioxide (TiO₂) is widely used in photocatalysis and solar energy conversion. However, its efficiency is limited by the large width of the band gap (3.0–3.2 eV), whereby only a small portion of the solar spectrum (~3%) is absorbed in the UV region. One way to solve this problem is to reduce the band gap in TiO₂ by anion doping (B, C, N). This paper presents the results of numerical calculations of the electronic structure of TiO₂ (anatase) with oxygen substituted carbon (5 at. %) taking into account the formation of oxygen vacancies. All calculations are performed within the density functional theory in the coherent potential approximation. It is found that the substitution of oxygen by carbon leads to the formation of C 2p states in the band gap of anatase, which is confirmed by measurements of X-ray photoelectron valence spectra.

Keywords: titanium dioxide, anatase structure, electronic structure, band gap, X-ray photoelectron spectra

Диоксид титана (TiO₂) – широкозонный полупроводник с запрещенной щелью ~ 3.0–3.2 эВ является перспективным материалом для создания фотокатализаторов [1]. Однако эффективность диоксида титана для фотокатализа ограничена, так как в случае действия фотонов видимого света интервал значений запрещенной щели полупроводника должен находиться в диапазоне энергий от 1.6 до 3.3 эВ. Следовательно, для увеличения фотокаталитической активности TiO₂ необходимо уменьшить значение запрещенной щели, например, с помощью введения добавок легких элементов (В, С, N), имеющих более низкие энергии валентных 2р-орбиталей [2–4]. Было установлено, что среди этих неметаллических допантов углерод является наиболее эффективным. Так в работе [5] было показано что эффективность TiO₂:C для фотокатализа превы-

шает таковую в TiO₂:N в 5 раз. Несмотря на значительное число расчетов электронной структуры системы TiO₂:C (см. [6] они, как правило, использовали стандартное приближение для упорядоченных примесей (без учета кислородных вакансий), и, соответственно, расчет проводился для упорядоченных сверхъячеек, которые образуются при увеличении элементарной ячейки в несколько раз. В таком подходе примесные атомы и кислородные вакансии оказываются упорядоченными (тогда как в реальных материалах имеет место их неупорядоченное распределение), и расчеты в модели сверхъячейки неизбежно сталкиваются с проблемой рассмотрения большого количества возможных конфигураций примесей и вакансий внутри сверхъячейки. В этом отношении более корректным для расчетов неупорядоченных систем, к которым

принадлежит рассматриваемая система $\text{TiO}_2:\text{C}$, является использование приближения когерентного потенциала (CPA-coherent potential approximation) [7], применимое для описания как пространственно, так и структурно неупорядоченных систем [8]. В настоящей работе CPA-метод использован для расчета электронной структуры анатаза, допированного углеродом (5 ат. %), с учетом различных концентраций кислородных вакансий. Результаты проведенных расчетов сопоставлены с измерениями рентгеновских фотоэлектронных спектров тонких пленок анатаза, имплантированных ионами углерода ($E=30$ кэВ, $D=1 \cdot 10^{17}$ см^{-2}).

Материалы и методы исследования

Тонкие пленки TiO_2 со структурой анатаза толщиной 200 нм были приготовлены с помощью соль-гель химического процесса (прекурсоры: Ti-isopropoxide, nitric acid, и anhydrous ethanol) с осаждением на Si-пластины. После приготовления пленки отжигались при 100°C , и выдерживались в печи при 60°C в течение

сутки для удаления растворителей и затем снова отжигались при 100°C в течение 2 часов. Имплантация полученных пленок ионами углерода проводилась в вакууме ($3 \cdot 10^{-3}$ Pa) в импульсном режиме (25 герц, 0.4 мкс) с плотностью тока 0.7 mA/cm^2 при энергии $E=30$ кэВ и флюенсе $1 \cdot 10^{17}$ cm^{-2} (что соответствует 4–5 ат. % C). После ионной имплантации образцы охлаждались в вакууме в течение 20 мин.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (XPS) измерялись с помощью спектрометра PHI XPS Versaprobe 5000 (ULVAC-Physical Electronics, USA), имеющего классическую рентгено-оптическую схему с полусферическим кварцевым монохроматором и энергоанализатором, работающим в области энергий связи 0–1500 эВ. Эта система использует электростатическую фокусировку и магнитное экранирование и имеет энергетическое разрешение $\Delta E \leq 0.5$ эВ для Al K α излучения (1486.6 эВ). Перед измерениями все образцы выдерживались в вакууме (10^{-7} Pa) в течение 24 часов. Размер сфокусированного рентгеновского излучения составлял 100 мкм. Спектры обрабатывались с использованием пакета программ ULVAC-PHI MultiPak Software 9.3. Полученные XPS обзорные спектры TiO_2 и $\text{TiO}_2:\text{C}$ показаны на рис. 1, на которых четко видны сигналы O 1s,

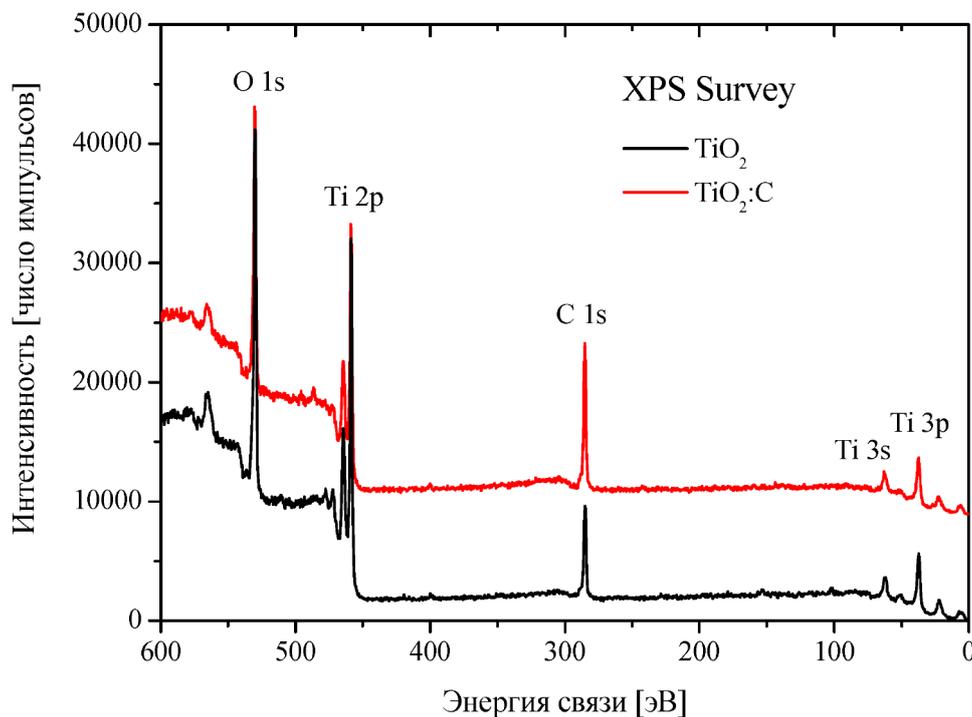


Рис. 1. XPS обзорные спектры TiO_2 и $\text{TiO}_2:\text{C}$

Ti 2p, C 1s, Ti 3s и Ti 3p без присутствия каких-либо неконтролируемых примесей, что свидетельствует о высоком качестве приготовленных образцов.

В использованной нами модификации метода когерентного потенциала [8] цикл нахождения самоогласованного когерентного потенциала начинался с вычисления одноузельной одноэлектронной функции Грина (ФГ), определяемой как

$$\hat{G}(\varepsilon) = \sum_k \left[\varepsilon - \hat{H}_0(k) - \Sigma(\varepsilon) \right]^{-1}$$

где ε – энергия, $\hat{H}_0(k)$ – гамильтониан системы без примеси, вычисленный в самоогласованном зонном расчете, суммирование ведется по векторам k обратной решетки неприводимой части зоны Бриллюэна. Σ – «затравочный» когерентный потенциал. Условия нахождения этой одноузельной ФГ является ее совпадение с ФГ однопримесной модели.

Результаты исследования и их обсуждение

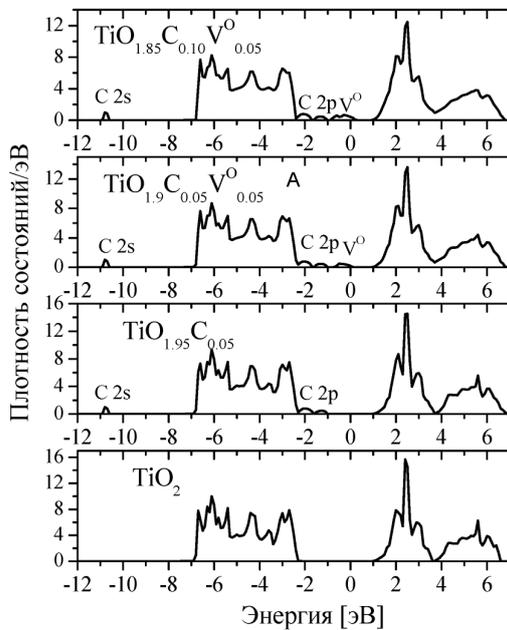


Рис. 2. Рассчитанные полные плотности состояний для различных конфигураций анатаза, допированного углеродом

Полученные в результате расчетов полные плотности электронных состояний приведены на рис. 2. В стехиометрическом TiO_2 валентная зона ($-2.2 \div -6.8$ эВ) сформирована, в основном, 2p-состояниями кислорода. Зона проводимости ($1.1 \div 6.8$ эВ) образована, в основном, незанятыми 3d-состояниями Ti. За счет гибридизации между Ti 3d и O 2p-состояниями в валентной зоне содержатся вклады Ti 3d-состояний, а в зоне проводимости – вклады O 2p-состояний. При введении 5% примесей углерода путем замещения ато-

мов кислорода (конфигурация $\text{Ti}_{1.95}\text{C}_{0.05}$) выше вершины валентной зоны появляется сдвоенный пик, сформированный C 2p-состояниями, что приводит к уменьшению энергетической щели до 1.94 эВ. Это согласуется с недавно выполненными измерениями энергетической щели в $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ методом UV-Vis абсорбционной спектроскопии [9]. Кроме того, в энергетическом спектре появляется низкоэнергетическая полоса из локализованных C 2s-состояний (~ 10.7 эВ). Учет кислородных вакансий для конфигураций $\text{TiO}_{1.9}\text{C}_{0.05}\text{V}_{0.05}^{\text{O}}$ и $\text{TiO}_{1.85}\text{C}_{0.10}\text{V}_{0.05}^{\text{O}}$ приводит к появлению дополнительного вакансионного пика V^{O} выше C 2p-состояний и уменьшению энергетической щели до 1.16 и 1.13 эВ, соответственно.

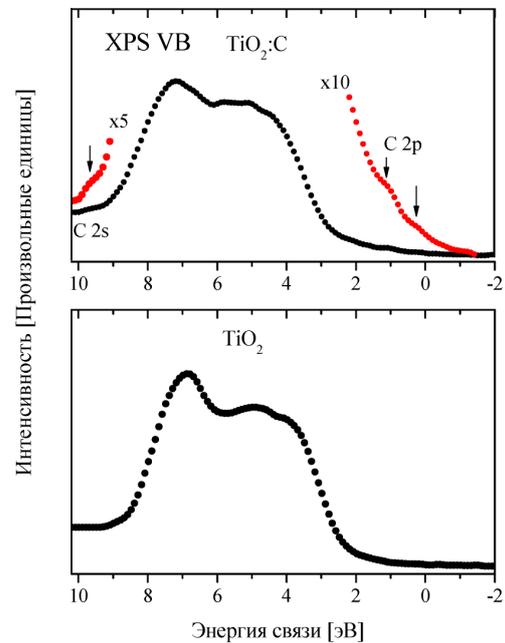


Рис. 3. XPS валентные спектры TiO_2 и $\text{TiO}_2:\text{C}$

Измерения рентгеновских фотоэлектронных валентных спектров (XPS VB) дают информацию о распределении полной плотности занятых электронных состояний и могут быть непосредственно сопоставлены с результатами CPA-расчетов. Результаты таких измерений для стехиометрического (TiO_2) и допированного углеродом анатаза ($\text{TiO}_2:\text{C}$) приведены на рис. 3. Из этих измерений следует, что форма и энергетическая протяженность XPS VB спектра стехиометрического диоксида титана (с учетом размытия, вносимого энергетическим разрешением спектрометра) в целом соответствует результатам расчета. Допирование TiO_2 углеродом ($\text{TiO}_2:\text{C}$) сопровождается появлением низкоэнергетической

полосы (~9.5 эВ) и дополнительной двухпиковой структуры у вершины валентной зоны. Эти изменения в экспериментальных XPS-спектрах полностью соответствуют результатам теоретических расчетов, представленных на рис. 2.

Заключение

В данной работе приведены результаты первопринципного расчета электронной структуры анатаза, допированного углеродом (5 ат. %) методом когерентного потенциала. Замещение кислорода углеродом (5 ат.%) в $\text{TiO}_2\text{:C}$ приводит к формированию C 2p-состояний в запрещенной зоне и уменьшению энергетической щели, что согласуется с результатами измерений UV-Vis и XPS VB спектров.

Работа была выполнена при поддержке Уральского Отделения РАН (Проект 15-17-2-15).

Список литературы

1. Nakata K. TiO_2 photocatalysis: Design and applications/ K. Nakata, A. Fujishima // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews – 2012. – V. 13. – P. 169.
2. Asahi R. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides/ R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga // Science – 2001. – V. 293. – P. 269.
3. Palanivelu K. Carbon Doping of TiO_2 for Visible Light Photo Catalysis – A review / K. Palanivelu, Ji Sun Im and Young-Seak Lee // Carbon Science – 2007. – V. 8. – P. 214.
4. Grabowska E. Boron-doped TiO_2 : Characteristics and photoactivity under visible light / E. Grabowska, A. Zaleska, J.W. Sobczak, M. Gazda, J. Hupka // Procedia Chemistry – 2009. – V. 1. – P. 1553.
5. Sakthivel S. Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide/ S. Sakthivel, H. Kisch // Angew. Chem., Int. Ed. – 2003. V. 42. P. 4908.
6. Zainullina V.M. Influence of oxygen nonstoichiometry and doping with 2p-, 3p-, 6p- and 3d-elements on electronic structure, optical properties and photocatalytic activity of rutile and anatase: ab initio approaches/ V. M. Zainullina, V. P. Zhukov, and M. A. Korotin // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews – 2015. V. 22. P. 58.
7. Soven P. Coherent-Potential Model of Substitutional Disordered Alloys / P. Soven // Phys. Rev. – 1967. V. 156. P. 809.
8. Коротин М.А. Электронная структура нестехиометрических соединений в приближении когерентного потенциала / М.А. Коротин, Н.А. Скориков, В.М. Зайнуллина, Э.З. Курмаев, А.В. Лукоянов // Письма в ЖЭТФ – 2011, том 94, С. 884.
9. Jun H.J. Tuning the band-gap energy of $\text{TiO}_2\text{-xCx}$ nanoparticle for high performance photo-catalyst / H.J. Yun, H. Lee, J.B. Joo, N.D. Kim, J. Yi // Electrochemistry Communications – 2010. V. 12. P. 769.