

УДК 538.95

РЕНТГЕНОВСКИЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АНАТАЗА, ДОПИРОВАННОГО ФОСФОРОМ

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

¹Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, e-mail: michael@korotin.name;

²Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург;

³Физико-технологический институт, Уральский федеральный университет, Екатеринбург

Исследование электронной структуры тонких пленок TiO_2 со структурой анатаза, имплантированных ионами фосфора, проводилось с помощью измерений рентгеновских фотоэлектронных спектров основных уровней и валентной зоны и численных расчетов, выполненных в рамках теории функционала плотности (DFT) в приближении когерентного потенциала (CPA). Обнаружено, что XPS P 2p-спектры показывают наличие двух сигналов при 134,2 и 130,3 эВ, что можно объяснить образованием связей P-O и P-Ti соответственно. Это означает, что как катионное ($\text{P} \rightarrow \text{Ti}$), так и анионное ($\text{P} \rightarrow \text{O}$) замещение происходит в системе $\text{P}:\text{TiO}_2$. Этот вывод подтверждается DFT-расчетами, которые показывают, что структура валентной зоны XPS $\text{P}:\text{TiO}_2$ может быть воспроизведена только при смешанном замещении.

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

X-RAY PHOTOELECTRON SPECTRA AND ELECTRONIC STRUCTURE OF ANATASE DOPED BY PHOSPHORUS

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

¹M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, e-mail: michael@korotin.name;

²Institute of Electrophysics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg;

³Institute of Physics and Technology, Ural Federal University, Ekaterinburg

The investigation of the electronic structure of thin TiO_2 films with anatase structure implanted with phosphorus ions was carried out using measurements of the X-ray photoelectron spectra of core levels and the valence band and numerical calculations performed within the framework of the density functional theory (DFT) in coherent potential approximation (CPA). It was found that the XPS P 2p spectra show the presence of two signals at 134.2 and 130.3 eV, which can be explained by the formation of P-O and P-Ti bonds, respectively. This means that both the cationic ($\text{P} \rightarrow \text{Ti}$) and anionic ($\text{P} \rightarrow \text{O}$) substitution occurs in the $\text{P}:\text{TiO}_2$ system. This conclusion is supported by DFT calculations, which show that the structure of the valence band of XPS $\text{P}:\text{TiO}_2$ can be reproduced only with mixed substitution.

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

Использование водородного топлива привлекает все большее внимание, поскольку нефть и другие невозобновляемые виды топлива становятся все более истощенными и дорогими. Водородное топливо может быть получено из чистых и возобновляемых источников энергии, и, следовательно, цикл его получения также является чистым и возобновляемым. Однако в настоящее время возобновляемая энергия составляет лишь около 5% от объема производства коммерческого водорода, получаемого главным образом путем электролиза воды, в то время как остальное количество водорода (95%) в основном получают из ископаемого топлива. Фотоэлектрический электролиз воды может стать конкурентоспособным и более дешевым способом получения водорода, при использовании полупроводниковых материалов с малой шириной энергетической щели. Диоксид титана TiO_2 широко используется для расщепления воды и про-

изводства водорода из-за его высокой фотокаталитической активности, фотостабильности, устойчивости к фотокоррозии, низкой стоимости и нетоксичности [1]. К сожалению, большая ширина запрещенной зоны (3,0 эВ для рутила и 3,2 эВ для анатаза) ограничивает оптическое поглощение ультрафиолетовой областью, которая составляет 3–5% от всего солнечного спектра. Таким образом, электронная структура полупроводника играет ключевую роль в полупроводниковом фотокатализе. Для уменьшения запрещенной зоны и сдвига края оптического поглощения в видимую область обычно используют легирование TiO_2 углеродом [2] и азотом [3]. Совсем недавно фосфор стал использоваться в качестве легирующей добавки для этих целей [4]. Однако в настоящее время не совсем ясно, какой тип Р-легирования реализуется в этом случае: катионное ($\text{P} \rightarrow \text{Ti}$) или анионное ($\text{P} \rightarrow \text{O}$) замещение. Согласно [4] в

P-допированном TiO_2 обнаружено катионное замещение с одним окисленным состоянием иона фосфора – P^{5+} . С другой стороны, в тонких пленках $\text{P}:\text{TiO}_2$, полученных химическим осаждением при атмосферном давлении, найдены как катионные (P^{5+}), так и анионные (P^{3-}) типы замещения [5]. В настоящей работе мы исследовали структурные конфигурации примесных атомов в анатазе, имплантированном ионами фосфора ($E = 30 \text{ кэВ}$, $D = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) с использованием как экспериментальных (XPS) измерений (основных уровней и валентных полос), так и теоретических (DFT) расчетов.

Материалы и методы исследования

Тонкие пленки TiO_2 были изготовлены с использованием золь-гель химического метода, в котором в качестве прекурсора, катализатора и растворителя использовали соответственно изопропоксид титана (97%), азотную кислоту (60%) и безводный этанол. Очищенную и деионизированную воду использовали для гидролиза упомянутого прекурсора, и все химические вещества использовались без какой-либо дополнительной очистки. Полученные таким образом пленки TiO_2 осаждали на Si-пластинах (100), которые предварительно подвергали ультразвуковой очистке в течение 30 мин сначала в ацетоне, а затем в этаноле. После этого их промывали деионизированной водой. Приготовленные таким образом пленки сушили при комнатной температуре и выдерживали в печи при 60°C в течение 1 дня для полного удаления оставшихся растворителей, после чего их отжигали при 100°C в течение 2 часов. Пленки анатаза аттестовались полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопией и атомно-силовой микроскопией [6].

Для имплантации ионов фосфора в the thin-film TiO_2 samples использовался ионный источник на основе разряда с полым катодом в магнитном поле, работающий в парах фосфора [7]. Испарение порошка красного фосфора производилось за счет мощности, выделяющейся на катоде разряда. Источник первоначально запускался на аргоне, после нагрева катода и достижения парциального давления паров фосфора в разряде $0,01 \text{ Па}$ подача газа прекращалась и источник стабильно работал в непрерывном режиме с током разряда 200 мА . Расходящийся ионный пучок с энергией 25 кэВ и плотностью тока на оси системы $0,02 \text{ мА/см}^2$ формировался двухэлектродной одноапертурной системой.

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 $0\text{--}1500 \text{ эВ}$. Эта система использует электростатическую фокусировку и магнитное экранирование и имеет энергетическое разрешение $\Delta E \leq 0,5 \text{ эВ}$ для $\text{Al K}\alpha$ излучения ($1486,6 \text{ эВ}$). Перед измерениями все образцы выдерживались в вакууме (10^{-7} Па) в течение 24 часов. Размер сфокусированного рентгеновского излучения составлял 100 мкм . Спектры обрабатывались с использованием пакета программ ULVAC-PHI MultiPak Software 9.3.

В неупорядоченном сплаве замещения примеси распределяются случайным образом в узлах исходной матрицы. Чтобы смоделировать электронную структуру такого сплава соответствующим образом, использовалось приближение когерентного потенциала (CPA). Расчеты $\text{P}:\text{TiO}_2$ в приближении когерентного потенциала (CPA) проводились для стехиометрического TiO_2 со структурой анатаза и 5 атомных процентов фосфора, с помощью внутренних кодов, разработанных в [8]. Приближение когерентного потенциала основано на использовании теории функционала плотности (DFT); в настоящей работе в качестве DFT-метода использовались линейаризованные muffin-tin орбитали (LMTO). Данные о кристаллической структуре анатаза взяты из [9]. Электронная структура анатаза была рассчитана с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA) в рамках метода LMTO (код Штутгарта TB-LMTO-ASA v47 [10]). Радиусы атомных сфер титана и кислорода были равны $2,40$ и $1,84 \text{ а.е.}$ соответственно. В базис LMTO-функций были включены $\text{Ti } 4s, 4p, 3d$ состояния, $\text{O } 2s, 2p, 3d$ состояния и $1s, 2p, 3d$ состояния пустых сфер (пустые сферы – это псевдоатомы с нулевым ядерным зарядом, расположенные в соответствующих вакантных кристаллографических позициях). Мы рассчитали зонную структуру для нелегированного TiO_2 и трех соединений с P-легированием: $[\text{Ti}_{0,95}\text{P}_{0,05}]\text{O}_{2,2}$, $\text{Ti}[\text{O}_{0,95}\text{P}_{0,05}]_2$ и $[\text{Ti}_{0,95}\text{P}_{0,05}][\text{O}_{0,95}\text{P}_{0,05}]_2$.

Результаты исследования и их обсуждение

XPS обзорный спектр (рис. 1) показал сигналы $\text{O } 1s$, $\text{Ti } 2p$, $\text{C } 1s$, $\text{P } 2p$ и $\text{Si } 2s$, $2p$ -линий из Si-подложки и отсутствие неконтролируемых примесей. XPS $\text{P } 2p$ (рис. 2, а) показывает две линии при $134,2$ и $130,3 \text{ эВ}$, что можно объяснить образованием связей P-O [11] и P-Ti [12] соответственно. Спектр валентной зоны XPS (VB) $\text{P}:\text{TiO}_2$ (рис. 2, б) оказался более сложным, чем спектр нелегированного анатаза, и показал кроме $\text{O } 2s$ (А) четыре подполосы (В, С, D и Е).

Чтобы понять происхождение этих подполос, мы провели численные расчеты электронной структуры TiO_2 и $\text{P}:\text{TiO}_2$ в приближении когерентного потенциала. Вычисленная ширина запрещенной зоны в анатазе ($2,12 \text{ эВ}$) оказалась меньше экспериментально найденной величины $3,2\text{--}3,4 \text{ эВ}$, что характерно для любых зонных расчетов, которые не включают дополнительных поправок для обменно-корреляционного функционала [13]. Чтобы правильно описать щель в энергетическом спектре TiO_2 , было использовано приближение $\text{GG}\ddot{\text{A}}+\text{U}$ [14–16] с параметром кулоновского взаимодействия (U) для $\text{Ti } d$ -оболочки, равным 6 эВ . В расчетном энергетическом спектре нелегированного TiO_2 (рис. 3, а) $2s$ -состояния кислорода (А) расположены в диапазоне ($-20, -18 \text{ эВ}$); валентная зона ($-7, -2 \text{ эВ}$) содержит в основном состояния

O 2p, а зона проводимости в области (1,6) eV в основном образованы Ti 3d-состояниями. Валентная зона отделена от зоны проводимости запрещенной зоной 3,2 эВ. Напомним, что значение щели соответствует экспериментальному из-за соответствующего выбора параметра кулоновского взаимодействия U. Линия, обозначающая энергию Ферми, размещена в середине расчетной запрещенной зоны. Когда кислородная подрешетка легируется фосфором $\text{Ti}[\text{O}_{0,95}\text{P}_{0,05}]_2$ (рис. 3, б), новые состояния

(В и Е) появляются в энергетическом спектре. Низкоэнергетическая подполоса (В) сосредоточена примерно при -11 эВ (в прежнем зазоре между состояниями O 2s и O 2p для нелегированного TiO_2). В верхней части валентной зоны исходного TiO_2 в области (-2,5, -0,8 эВ) появляется высокоэнергетический двойная структура (Е). Так как Ферми проходит в этом случае в области дополнительной высокоэнергетической подполосы, то соединение $\text{Ti}[\text{O}_{0,95}\text{P}_{0,05}]_2$ представляет собой металл.

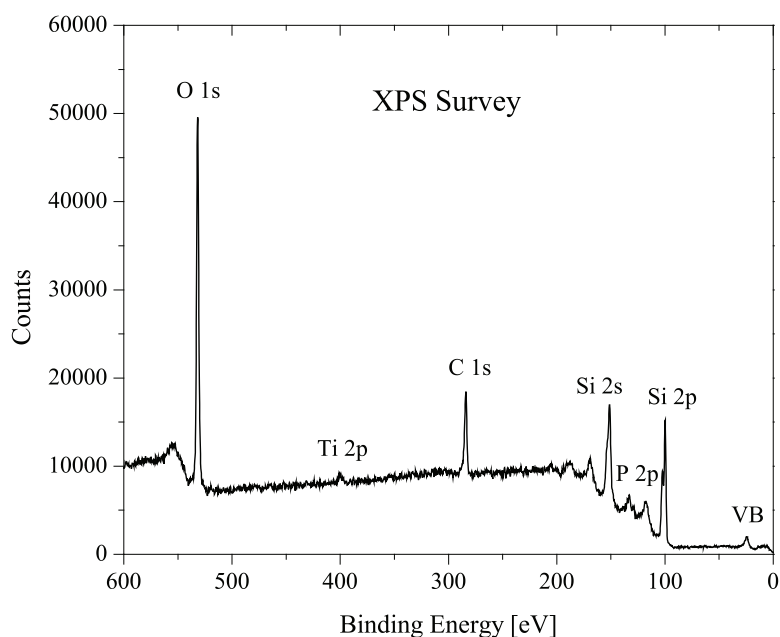


Рис. 1. XPS обзорный спектр анатаза, имплантированного ионами фосфора

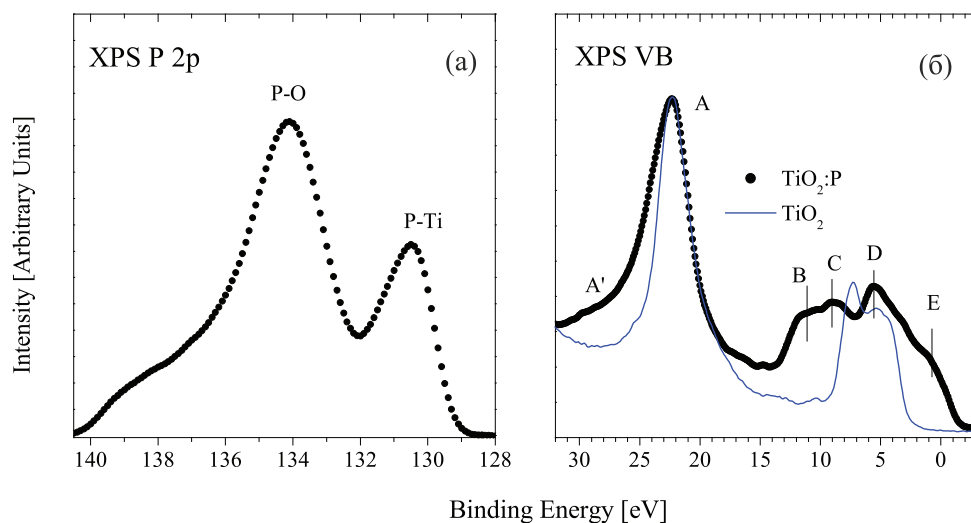


Рис. 2. XPS спектры P 2p (а) и валентной полосы (б) of P:TiO₂

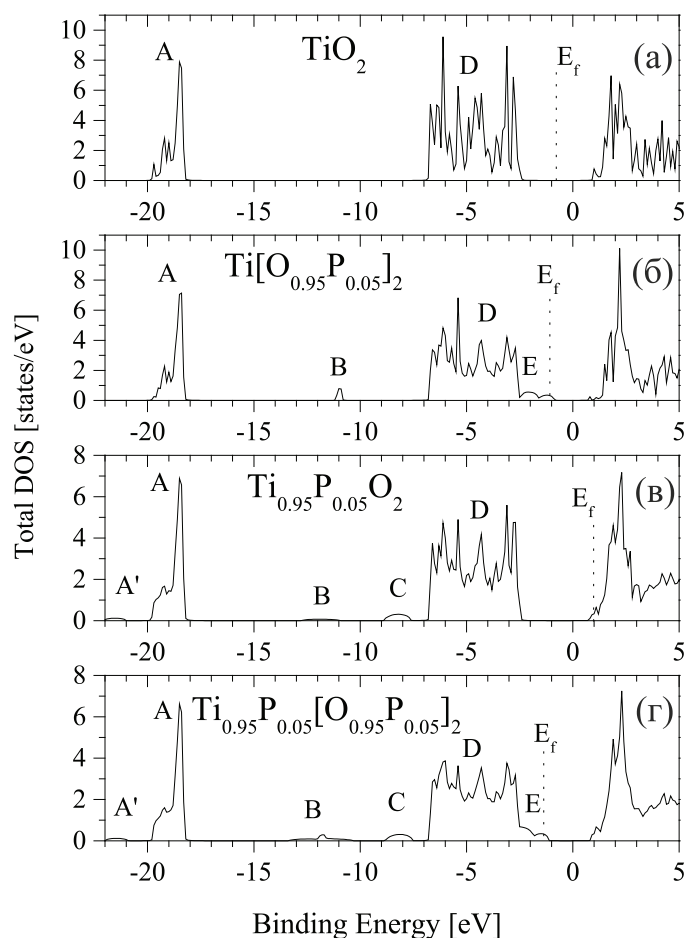


Рис. 3. Полные плотности электронных состояний для TiO_2 (а), $\text{Ti}[\text{O}_{0.95}\text{P}_{0.05}]_2$ (б), $\text{Ti}_{0.95}\text{P}_{0.05}\text{O}_2$ (в) и $[\text{Ti}_{0.95}\text{P}_{0.05}][\text{O}_{0.95}\text{P}_{0.05}]_2$ (г)

Размещение примесных атомов фосфора в титановой подрешетке $[\text{Ti}_{0.95}\text{P}_{0.05}]\text{O}_2$ приводит к большим изменениям в энергетическом спектре анатаза (рис. 3, в). Новые полосы, созданные фосфором (А'), находятся при энергии (–22, –21 эВ), т.е. ниже состояний O 2s, а также при (–13, –11 эВ) (В) и при (–9, –7,5 эВ) (С) в прежнем зазоре между состояниями O 2s и O 2p и на дне зоны проводимости около +1 эВ, где в данном случае проходит энергия Ферми. В случае примеси фосфора, распределенной по подрешеткам титана и кислорода с составом $[\text{Ti}_{0.95}\text{P}_{0.05}][\text{O}_{0.95}\text{P}_{0.05}]_2$, энергетический спектр (рис. 3, г) содержит все особенности, которые обсуждались ранее для селективного допирования в подрешетках титана и кислорода и полностью согласуются с результатами измерения рентгеновского фотоэлектронного валентного спектра (рис. 2, б). Интересно, что полоса при (–13,5, –10 эВ) (В) оказалась шире, чем полосы, центриро-

ванные при –11 эВ для $[\text{Ti}_{0.95}\text{P}_{0.05}]\text{O}_2$ и при (–13, –11 эВ) для $[\text{Ti}_{0.95}\text{P}_{0.05}]\text{O}_2$. Это произошло из-за гибридизации между состояниями фосфора в двух разных подрешетках. Энергия Ферми расположена в данном случае вблизи верхней части полностью заполненной кислородной зоны, как это и наблюдается на эксперименте (рис. 2, б). Таким образом, CPA расчеты показывают, что XPS валентный спектр P:TiO₂ может быть воспроизведен только при смешанном замещении. Этот вывод подтверждается расчетами энергий образования для различных структурных конфигураций примесных атомов, которые показывают, что чисто анионное или катионное замещение менее вероятно, чем смешанное замещение. Так установлено, что замещение кислорода примесными атомами фосфора соответствует энергии образования +6,60 эВ/Р, в то время как смешанная конфигурация дает энергию образования +4,18 эВ/Р.

Заключение

В данной работе мы провели теоретическое и экспериментальное исследование электронной структуры анатаза, имплантированного Р-ионами. Основываясь на измерениях рентгеновских фотоэлектронных спектров и расчетах электронной структуры DFT, можно заключить, что в пленках анатаза, имплантированных ионами фосфора, реализуется возможность как анионного, так и катионного замещения с формированием P^{5+} и P^{3+} ионов соответственно. Пятивалентный фосфор (P^{5+}) вызывает синее смещение в оптическом спектре и увеличение числа свободных носителей, в то время как P^{3+} ионы стимулируют быструю рекомбинацию фотогенерируемых зарядов. Следовательно, комбинация P^{5+} и P^{3+} ионов может быть полезна для создания многофункциональных материалов с варьируемыми свойствами для широкого спектра приложений.

Авторы выражают благодарность Д.А. Зацепину за помощь в проведении измерений XPS спектров. Работа была выполнена при поддержке ФАНО (Проект 0089-2014-0036).

Список литературы

1. Yasuda M., Matsumoto T., Yamashita T., Sacrificial hydrogen production over TiO_2 -based photocatalysts: Polyols, carboxylic acids, and saccharides // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2018. – vol. 81. – P. 1627–1635.
2. Kwon H., Mota F.M., Chung K., Jin Jang Y.J., Hyun J.K., Lee J., Kim D.H. Enhancing Solar Light-Driven Photocatalytic Activity of Mesoporous Carbon- TiO_2 Hybrid Films via Upconversion Coupling // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2018. – vol. 6. – P. 1310–1317.
3. Matejova L., Koci K., Troppova I., Sihor M., Edelmanova M., Lang J., Capek L., Matej Z., Kustrowski P., Obalova L. TiO_2 and Nitrogen Doped TiO_2 , Prepared by Different Methods; on the (Micro)structure and Photocatalytic Activity in CO_2 Reduction and N_2O Decomposition // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2018. – vol. 18. – P. 688–698.
4. Korosi L., Papp S., Bertoti I., Dekany I. Surface and bulk composition, structure, and photocatalytic activity of phosphate-modified TiO_2 // *Chem Mater.* – 2007. – vol. 19. – P. 4811–4819.
5. Sotelo-Vazquez C., Noor N., Kafizas A., Quesada-Cabrera R., Scanlon D.O., Taylor A., Durrant J.R., Parkin I.P. Multifunctional P-Doped TiO_2 Films: A New Approach to Self-Cleaning, Transparent Conducting Oxide Materials // *Chem. Mater.* – 2015. – vol. 27. – P. 3234–3242.
6. Segota S., Curkovic L., Ljubas D., Svetlicic V., Houara I.F., Tomasic N., Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol-gel TiO_2 films // *Ceramics International*. – 2011. – vol. 37. – P. 1153–1160.
7. Gavrilov N.V., Men'shakov A.I. Generation of a pulsed high-current low-energy beam in a plasma electron source with a self-heated cathode // *Tech. Phys.* – 2016. – vol. 61. – P. 669.
8. Korotin M.A., Skorikov N.A., Zainullina V.M., Kurmaev E.Z., Lukoyanov A.V., Anisimov V.I. Electronic Structure of Nonstoichiometric Compounds in the Coherent Potential Approximation // *JETP Lett.* – 2012. – vol. 94. – P. 806–810.
9. Howard J.C., Sabine T.M., Dickson F. Structural and thermal parameters for rutile and anatase // *Acta Crystallogr. B*. – 1991. – vol. 47. – P. 462.
10. Andersen O.K., Jepsen O. Explicit, first-principles tight-binding theory // *Phys. Rev. Lett.* – 1984. – vol. 53. – P. 2571–2574.
11. Zhao D., Zhang H., Xie Z., Zhang W.L., Yang S.L., Cheng W.D. Syntheses, crystal and electronic structures of compounds $AM(PO_4)_2$ ($A = Sr, M = Ti, Sn; A = Ba, M = Sn$) // *Dalton Trans.* – 2009. – vol. 28. – P. 5310–5318.
12. Boukhvalov D.W., Korotin D.M., Efremov A.V., Kurmaev E.Z., Borchers Ch., Zhidkov I.S., Gunderov D.V., Valiev R.Z., Gavrilov N.V., Cholakh S.O. Modification of titanium and titanium dioxide surfaces by ion implantation: Combined XPS and DFT study // *Phys. Status Solidi B*. – 2015. – vol. 252. – P. 748–754.
13. Zainullina V.M., Zhukov V.P., Korotin M.A. 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 // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* – 2015. – vol. 22. – P. 58.
14. Anisimov V.I., Zaanen J., Andersen O.K. Band theory and Mott insulators – Hubbard U instead Stoner I // *Phys. Rev. B*. – 1991. – vol. 44. – P. 943.
15. Li J., Meng S., Qin L. and Lu H., Optical properties of anatase and rutile TiO_2 studied by GGA+U // *Chinese Physics B*. – 2017. – vol. 26. – P. 087101–087106.
16. Kiarri E.M., Govender K.K., Ndungu P.G., Govender P.P. The generation of charge carriers in semi conductors – A theoretical study // *Chem. Phys. Lett.* – 2017. – vol. 678. – P. 167–176.
17. Mattioli G., Alippi P., Filippone F., Caminiti R., Bonapasta A.A., Deep versus Shallow Behavior of Intrinsic Defects in Rutile and Anatase TiO_2 Polymorphs // *J. Phys. Chem. C*. – 2010. – vol. 114. – P. 21694–21704.