

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЩЕЛИ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ZnO И TiO₂

Н. А. Скориков^{a*}, М. А. Коротин^a, Э. З. Курмаев^a, С. О. Чолах^b

^a Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия

^b Уральский федеральный университет
620002, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 3 апреля 2012 г.

Выполнены *ab initio*-расчеты электронной структуры двойных оксидов на основе ZnO и TiO₂ с целью поиска оптимальных допантов для эффективного поглощения видимой части солнечного излучения. Для анионного замещения были выбраны легкие элементы В, С и N. Катионное замещение моделировалось 3d-элементами Cr, Mn, Fe, Co и тяжелыми металлами Sn, Sb, Pb, Bi. Расчеты электронной структуры проводились полно-потенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн с использованием модифицированного обменно-корреляционного потенциала Беке–Джонса. Допирование моделировалось путем расчета сверхячеек Zn₁₅D₁O₁₆, Zn₁₆O₁₅D₁, Ti₁₅D₁O₃₂ и Ti₈O₁₅D₁, где 1/16 атомов металла (Ti, Zn) или кислорода замещались атомами допанта. Обнаружено, что наиболее эффективными допантами для ZnO являются углерод и сурьма, дающие значения энергетической щели соответственно $\Delta E = 1.78$ эВ и $\Delta E = 1.67$ эВ, а для TiO₂ — азот ($\Delta E = 1.76$ эВ).

1. ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых эффективных полупроводниковых фотокатализаторов для электрохимического расщепления воды является достаточно сложной задачей в физике конденсированного состояния. Такой материал должен иметь следующие основные технические характеристики: энергетическую щель 1.6–2.2 эВ для эффективного поглощения видимого света, высокую подвижность носителей и оптимальное расположение вершины валентной зоны и дна полосы проводимости относительно окислительно-восстановительных потенциалов воды. Ни один из существующих недопированных полупроводников не удовлетворяет этим условиям, к которым кроме оптимальной величины щели следует добавить структурную устойчивость в растворе, низкую стоимость, высокую каталитическую активность и высокую генерацию фототока.

Диоксид титана TiO₂ привлекает внимание исследователей как хороший фотокатализатор для

процессов очистки органических загрязняющих природу материалов и как генератор водорода из воды. К достоинствам диоксида титана TiO₂ относятся хорошая фотокаталитическая активность, простота синтеза, долговременная химическая стабильность [1–3]. Однако большая ширина запрещенной зоны TiO₂, примерно 3 эВ [4], не дает возможности поглощать значительную часть видимого света, что приводит к снижению эффективности преобразования солнечной энергии в водород в процессе электрохимического расщепления воды. Многочисленные экспериментальные попытки уменьшить энергетическую щель в TiO₂ и получить ее соответствующие оптимальные значения пока не привели ни к большому прогрессу, ни к обнадеживающим положительным результатам [3, 5–8]. Другим перспективным фотокатализатором является монооксид цинка ZnO, имеющий те же достоинства и недостатки, что и TiO₂. Экспериментально определенная энергетическая щель в недопированном ZnO составляет 3.37 эВ [9].

Попытки компьютерного дизайна новых фотокатализаторов на основе TiO₂ и ZnO предпринимались

*E-mail: nskorikov@gmail.com

и ранее. Влияние на электронную структуру TiO_2 легирования оловом рассмотрено в работах [10, 11], азотом — в [12, 13], бором и углеродом — в [13], $3d$ -переходными металлами — в [14]. На этом список далеко не исчерпывается. Опубликован целый ряд статей, описывающих влияние различных примесей на электронную структуру ZnO . Упомянем лишь малую часть из них. В работе [15] было теоретически исследовано влияние на электронную структуру монооксида цинка допирования кобальтом и кадмием, в [16] — кобальтом и алюминием, в [17] — азотом, в [9] — сурьмой, в [18] — хромом.

При подобных исследованиях разные авторы использовали разные приближения в рамках функционала плотности, кроме того, различались и рассмотренные кристаллические структуры. Это затрудняет сопоставление результатов разных авторов между собой и препятствует построению общей картины формирования электронной структуры исследуемых двойных оксидов.

В TiO_2 потолок валентной зоны располагается существенно ниже, чем окислительно-восстановительный потенциал $\text{H}_2\text{O}/\text{O}$ [19]. Поэтому сокращение запрещенной щели в TiO_2 необходимо проводить введением занятых состояний к потолку валентной зоны. Поскольку потолок валентной зоны сформирован p -состояниями кислорода, надо вводить анионные примеси с большей энергией p -орбиталей, чем у кислорода. Для повышения эффективности допирования размер допирующего элемента должен как можно лучше совпадать с размером атома кислорода. Таким образом, из возможных кандидатов на допирование такие элементы, как P, Si, As, Ge, S, выпадают из-за заметного отличия их радиусов от радиуса кислорода, а элементы F, Cl, Br — из-за того, что в узле кислорода они становятся акцепторами. Наиболее приемлемыми донорами признаются N и C.

Дно зоны проводимости TiO_2 находится слегка выше, чем окислительно-восстановительный потенциал $\text{H}_2\text{O}/\text{O}$ [19]. Поэтому сокращение запрещенной щели в TiO_2 необходимо проводить так, чтобы дно зоны проводимости не менялось, либо даже слегка приподнималось. Дно зоны проводимости формируется d -состояниями титана. Поэтому надо вводить d -примеси с большей энергией d -орбиталей, чем у титана [19].

При замещении оловом узлов титана в структуре рутила происходит сокращение величины энергетической щели на 0.12 эВ. Это объясняет экспериментально наблюдаемое «красное смещение» края спектра оптического поглощения. В случае замещения

оловом узлов титана новые состояния в энергетической щели формируются $s(p)$ -электронами Sn [12], а не d -электронами, как ожидалось бы в случае замещения d -элемента.

Основные принципы анионного допирования соединения ZnO изложены в работе [20]. Согласно этой работе, замещение, например, кислорода азотом приводит к формированию примесной $2p$ -полосы азота выше валентной зоны, что делает возможным двухступенчатый переход в полосу проводимости при поглощении видимого света. Эти $2p$ -состояния азота гибридизуются с $2p$ -состояниями кислорода, что и приводит в конечном итоге к уменьшению энергетической щели исходного ZnO . Поскольку остальные (выбранные нами) анионные допанты, углерод и бор, имеют еще более высокие по сравнению с кислородом энергии $2p$ -орбит, можно ожидать последовательное уменьшение энергетической щели при использовании азота, бора и углерода.

Замещение атомов цинка атомами переходных $3d$ -металлов должно приводить к уменьшению энергетической щели вследствие взаимодействия между sp -состояниями цинка и d -электронами примеси [20].

В данной работе приводятся результаты теоретического исследования электронной структуры ZnO и TiO_2 при наличии примесей как по катионной, так и по анионной подрешеткам. В качестве стратегии целенаправленного допирования были выбраны три группы допантов.

1. Замещение кислорода легкими элементами (B, C, N), имеющими более высокие по сравнению с кислородными орбитальными энергиями валентных $2p$ -электронов.
2. Замещение катионов переходными элементами с недостроенной $3d$ -оболочкой (Cr, Mn, Fe, Co).
3. Замещение катионов тяжелыми элементами (Sn, Sb, Pb, Bi) с так называемыми инертными $5s^2$ - и $6s^2$ -парами (lone pairs).

Все приведенные расчеты выполнены в рамках полнопотенциального метода линеаризованных присоединенных плоских волн (FP-LAPW), реализованного в программном пакете Wien2k [21]. При расчетах использовался модифицированный обменно-корреляционный функционал Беке–Джонса (mBJ), созданный специально для более корректного воспроизведения ширины энергетической щели в полупроводниках [22]. Отметим, что хотя в приближении mBJ рассчитанная величина запрещенной щели становится гораздо ближе к экспериментальной, ни для TiO_2 , ни для ZnO нет полного совпадения значений. Но именно приближение mBJ позволяет единообразным образом провести расчет элект-

тронной структуры всего исследуемого ряда соединений без использования подгочных параметров.

Электронная структура TiO_2 вычислялась в структурной модификации рутила с экспериментальными параметрами решетки и координатами атомов [23]. Элементарная ячейка диоксида титана в структуре рутила содержит две формульных единицы. Для моделирования допирования по катионной подрешетке использовалась сверхячейка $2a_0 \times 2b_0 \times 2c_0$, где a_0 , b_0 , c_0 — экспериментально определенные параметры кристаллической структуры. В полученной сверхячейке один атом титана замещался примесью D: $\text{Ti}_{15}\text{D}_1\text{O}_{32}$. Анионное допирование проводилось в сверхячейке $2a_0 \times 2b_0 \times c_0$, $\text{Ti}_8\text{O}_{15}\text{D}_1$. В использованных сверхячейках был замещен каждый шестнадцатый атом в катионной или анионной подрешетке.

Для расчета электронной структуры ZnO использовались экспериментально определенные параметры кристаллической структуры [24], элементарная ячейка содержит две формульных единицы. Для моделирования допирования использовалась сверхячейка $2a_0 \times 2b_0 \times 2c_0$. Затем один атом в катионной или анионной подрешетке был заменен на примесь. Полученные сверхячейки описываются химическими формулами $\text{Zn}_{15}\text{D}_1\text{O}_{16}$, $\text{Zn}_{16}\text{O}_{15}\text{D}_1$; как и в случае TiO_2 , замещению подвергается каждый шестнадцатый атом в катионной или анионной подрешетке.

Для сверхячеек, допированных переходными $3d$ -металлами, проводился спин-поляризованный расчет, в остальных случаях спиновая поляризация не учитывалась. Решеточная релаксация рассмотренных сверхячеек не проводилась. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось на разбиении $8 \times 8 \times 12$ специальных \mathbf{k} -точек для TiO_2 и на разбиении $12 \times 12 \times 6$ специальных \mathbf{k} -точек для ZnO . Произведение минимального радиуса атомной сферы на максимальное значение \mathbf{k} -вектора было выбрано равным 7 для обоих соединений.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Влияние допирования на формирование энергетической щели в TiO_2

На рис. 1 представлены полные и парциальные плотности состояний (density of states, DOS) диоксида титана, допированного бором, углеродом и азотом. При допировании возникает примесная зона в запрещенной щели; при движении вдоль ряда от кис-

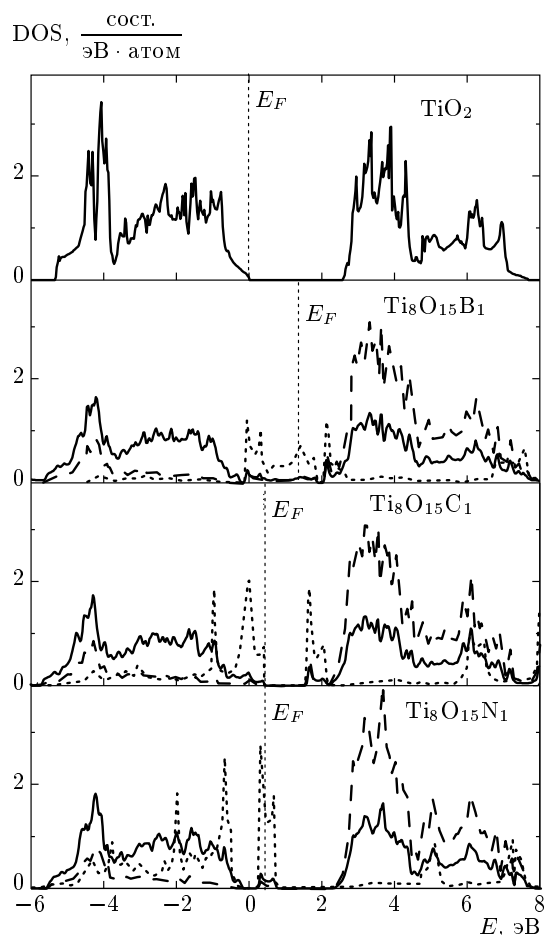


Рис. 1. Полные (сплошные кривые) и парциальные (штриховые кривые — $3d$ -состояния титана, пунктирные — $2p$ -состояния допанта D = B, C, N) плотности электронных состояний TiO_2 , допированного по анионной подрешетке

лорода к бору происходит уменьшение ширины энергетической щели.

На парциальных плотностях состояний (рис. 1) видно, что $2p$ -состояния допанта расщеплены на связывающую и несвязывающую подзоны. Связывающая $2p$ -подзона азота заполнена полностью, а несвязывающая — частично. Таким образом, энергетическая щель ограничена $2p$ -состояниями азота и $3d$ -состояниями титана. При смещении вдоль ряда от азота к бору происходит увеличение энергии $2p$ -орбитали. Несвязывающая подзона углерода полностью вакантна, и щель открывается между $2p$ -подзонами допанта. Зоны, соответствующие $2p$ -состояниям бора, лежат по энергии выше $2p$ -зон кислорода. Щель формируется между связывающими и несвязывающими состояниями допанта.

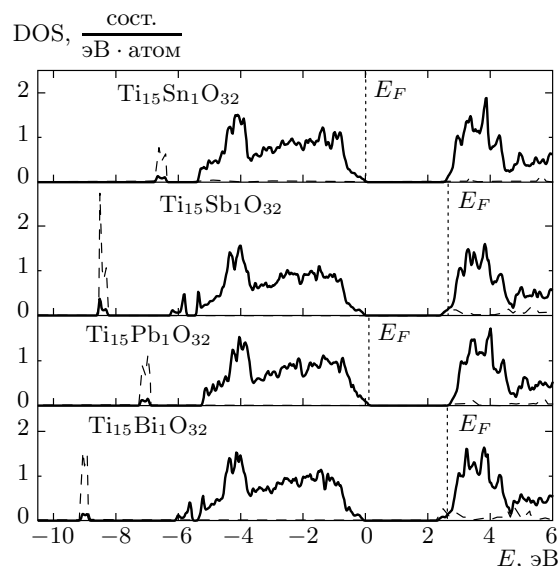


Рис. 2. Полные (сплошные кривые) и парциальные (s -состояния допанта $D = \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Pb}$ — штриховые кривые) плотности электронных состояний TiO_2 , допированного по катионной подрешетке

При легировании диоксида титана бором и азотом происходит металлизация энергетического спектра, а при поглощении фотонов — переход валентного электрона с уровня Ферми в полосу проводимости. Здесь и далее под энергетической щелью понимается не обязательно запрещенная зона диэлектрика, а минимальное энергетическое расстояние между заполненными и вакантными состояниями, задействованными в процессе поглощения света.

Зонная структура, полученная в результате допирования катионной подрешетки TiO_2 атомами $\text{Sn}, \text{Sb}, \text{Pb}, \text{Bi}$, представлена на рис. 2. В пределах одной группы при допировании наблюдается уменьшение щели при росте атомного номера ($\text{Sn} \rightarrow \text{Sb}, \text{Pb} \rightarrow \text{Bi}$). В энергетическом интервале, соответствующем запрещенной щели исходного TiO_2 , примесные уровни при допировании $\text{Sn}, \text{Sb}, \text{Pb}, \text{Bi}$ не возникают, поэтому уменьшение ширины щели не достаточно для эффективного поглощения видимого света.

На рис. 3 показаны плотности состояний, полученные в результате спин-поляризованного расчета TiO_2 , допированного переходными $3d$ -металлами. При таком допировании происходит существенное сокращение энергетической щели. Наблюдается значительное различие между величинами энергетической щели для разных проекций спинового магнитного момента (табл. 1).

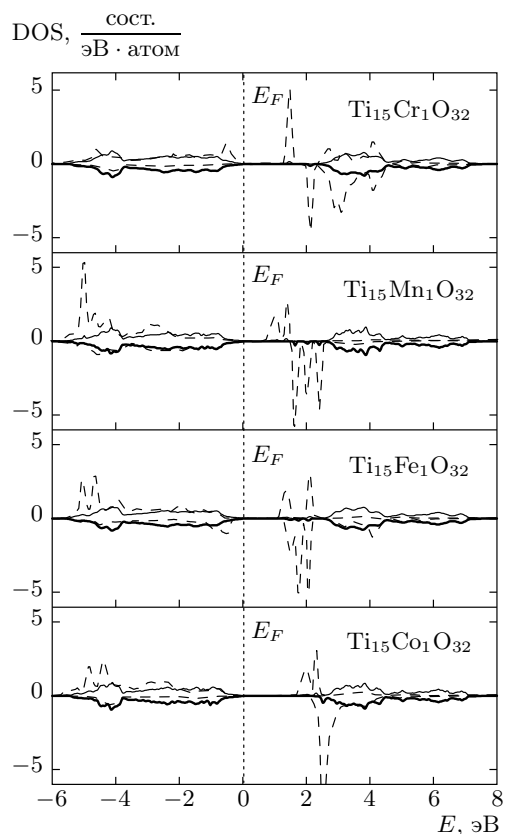


Рис. 3. Полные (сплошные кривые) и парциальные плотности электронных состояний TiO_2 , допированного по катионной подрешетке ($3d$ -состояния допанта $D = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ — штриховые кривые)

Расчет зонной структуры TiO_2 в приближении $m\text{BJ}$ дает заниженное значение энергетической щели. Из рис. 1 следует, что это значение составляет 2.55 эВ для недопированного TiO_2 , что на 0.45 эВ меньше экспериментального (3.0 эВ). Для оценки эффективности допированных соединений в аспекте поглощения видимого света отмасштабируем полученные значения ширины энергетической щели так, чтобы значение ширины щели в недопированном TiO_2 соответствовало экспериментально определенному. Полученные в результате «приведенные» (recasted) теоретические значения энергетической щели ΔE_{recast} представлены в табл. 1. Согласно этим данным, наиболее сильное влияние на ширину энергетической щели оказывают бор и углерод. Однако значения ширины энергетической щели, полученные при таком допировании, не являются оптимальными для эффективного использования видимой части спектра. Оптимальное значение приведен-

Таблица 1. Рассчитанные ΔE_{calc} и приведенные $\Delta E_{reconst}$ значения энергетической щели в исходном и допированном TiO_2 . Для соединений с магнитными примесями приведены два значения, соответствующие двум проекциям спинового магнитного момента

Соединение	ΔE_{calc} , эВ	$\Delta E_{reconst}$, эВ
TiO_2	2.55	3.00
$Ti_8O_{15}N_1$	1.50	1.76
$Ti_8O_{15}C_1$	1.06	1.25
$Ti_8O_{15}B_1$	0.62	0.73
$Ti_{15}Sn_1O_{32}$	2.37	2.79
$Ti_{15}Sb_1O_{32}$	2.29	2.69
$Ti_{15}Pb_1O_{32}$	2.42	2.84
$Ti_{15}Bi_1O_{32}$	2.20	2.59
$Ti_{15}Cr_1O_{32} \uparrow$	1.06	1.25
$Ti_{15}Cr_1O_{32} \downarrow$	1.71	2.01
$Ti_{15}Mn_1O_{32} \uparrow$	1.58	1.85
$Ti_{15}Mn_1O_{32} \downarrow$	1.99	2.34
$Ti_{15}Fe_1O_{32} \uparrow$	0.84	0.99
$Ti_{15}Fe_1O_{32} \downarrow$	0.97	1.14
$Ti_{15}Co_1O_{32} \uparrow$	0.60	0.71
$Ti_{15}Co_1O_{32} \downarrow$	1.41	1.65

ной ширины энергетической щели достигается при допировании диоксида титана азотом (1.76 эВ), марганцем (1.85 эВ) или кобальтом (1.65 эВ), что точно попадает в благоприятный для поглощения видимого света интервал.

2.2. Влияние допирования на формирование энергетической щели в ZnO

На рис. 4 приведены полные и парциальные плотности $2p$ -состояний примесей в ZnO, допированном по анионной подрешетке некоторыми элементами второго ряда периодической системы. В результате допирования, как и следовало ожидать, в запрещенной щели ZnO возникают примесные уровни. При увеличении атомного номера допанта происходит смещение примесного пика в сторону больших энергий, что приводит к уменьшению ширины энер-

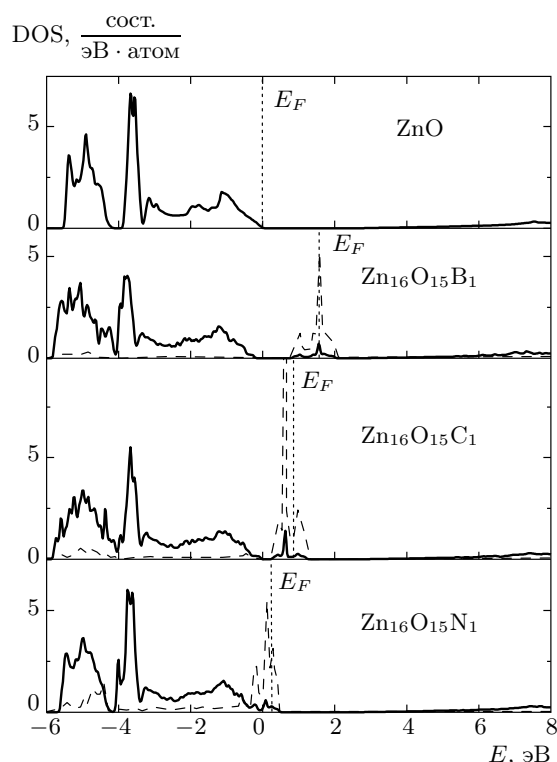


Рис. 4. Полные (сплошные кривые) и парциальные плотности электронных состояний ZnO, допированного по анионной подрешетке ($2p$ -состояния допанта D = B, C, N — штриховые кривые)

гетической щели. Видно, что примесный уровень образован электронными $2p$ -состояниями допанта. В отличие от TiO_2 , в ZnO расщепление примесной зоны не наблюдается.

Результаты легирования катионной подрешетки ZnO атомами Sn, Sb, Pb, Bi представлены на рис. 5. Как и в случае анионного допирования, в запрещенной щели возникает примесный уровень, что приводит к уменьшению ширины щели. Примесный уровень образован s -состояниями катиона. Увеличение атомного номера допанта внутри одного ряда приводит к уменьшению орбитальной энергии его ns -состояний, что вызывает смещение примесного уровня в сторону валентной зоны. Другой прослеживаемой тенденцией является уменьшение орбитальной энергии ns -состояний при переходе к следующему периоду в рамках одной группы, что также вызывает смещение примесного уровня в направлении валентной зоны.

Результаты спин-поляризованного расчета полной плотности состояний для ZnO:Cr, ZnO:Mn, ZnO:Fe и ZnO:Co приведены на рис. 6. Из данных

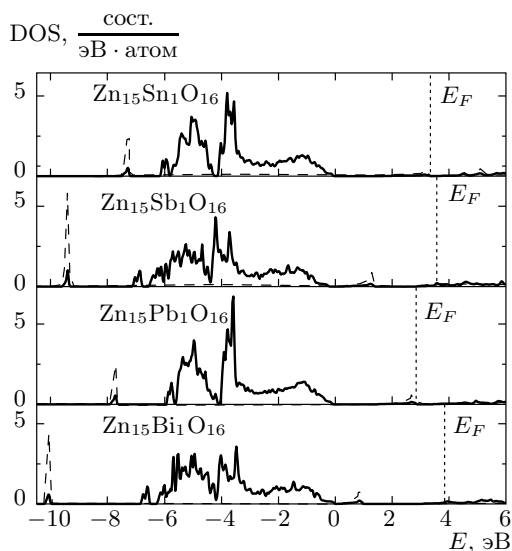


Рис. 5. Полные (сплошные кривые) и парциальные плотности электронных состояний ZnO, допированного по катионной подрешетке (s -состояния допанта $D = \text{Sn, Sb, Bi, Pb}$ — штриховые кривые)

следует, что в целом допирование ZnO переходными элементами с недостроенной $3d$ -оболочкой уменьшает энергетическую щель исходного полупроводника. Во всех случаях щель формируется между занятыми и вакантными $3d$ -состояниями допанта. При увеличении числа $3d$ -электронов допанта происходит сужение примесной $3d$ -зоны (см. рис. 6).

Как и в случае TiO_2 , расчет зонной структуры ZnO в приближении mBJ дает заниженное значение ширины энергетической щели. Так, для недопированного ZnO это значение составляет 2.69 эВ, что на 0.68 эВ меньше экспериментального (3.37 эВ). Значения приведенных ширин энергетической щели в допированных соединениях приведены в табл. 2. Согласно этим данным, наиболее эффективными допантами являются бор и олово, введение которых дает максимальное уменьшение энергетической щели в ZnO. Однако их использование не является оптимальным, так как не позволяет максимально эффективно реализовать видимую часть солнечного спектра. Наши расчеты показывают, что наиболее оптимальными в этом отношении являются такие допаны, как углерод и сурьма. Их приведенные значения энергетической щели соответственно составляют 1.78 и 1.67 эВ и попадают в благоприятный для поглощения видимого света интервал этих значений.

Полученные результаты показывают, что введение одних и тех же допантов в одной и той же концентрации оказывает существенно различное влия-

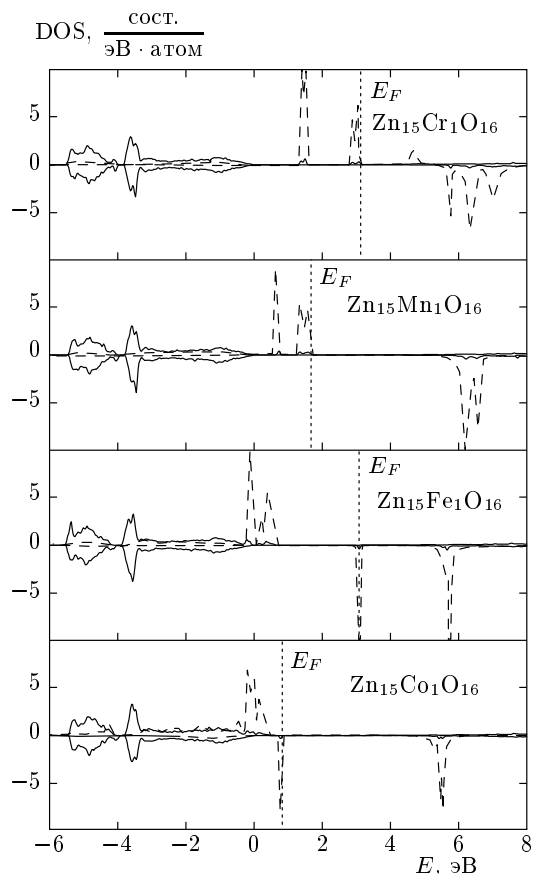


Рис. 6. Полные (сплошные кривые) и парциальные плотности электронных состояний ZnO, допированного по катионной подрешетке ($3d$ -состояния допанта $D = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$ — штриховые кривые)

ние на изменение исходной величины энергетической щели в ZnO и TiO_2 (см. табл. 1 и 2). Рассмотрим этот эффект более подробно на примере замещения цинка и титана оловом, которое приводит к уменьшению рассчитанной энергетической щели соответственно до 0.14 и 2.37 эВ.

Сопоставление рассчитанных парциальных плотностей состояний для $\text{Sn}_{1/16}\text{Zn}_{15/16}\text{O}$ и $\text{Sn}_{1/16}\text{Ti}_{15/16}\text{O}_2$ приведено на рис. 7. В случае ZnO:Sn олово замещает двухвалентный цинк и имеет формальную валентность два, а в случае TiO_2 :Sn олово замещает четырехвалентный титан и имеет валентность четыре. Двухвалентное олово имеет заполненную $5s$ -оболочку, электроны которой формируют примесную зону в энергетической щели ZnO; $5s$ -состояния четырехвалентного олова полностью вакантны и не образуют примесного уровня в энергетической щели.

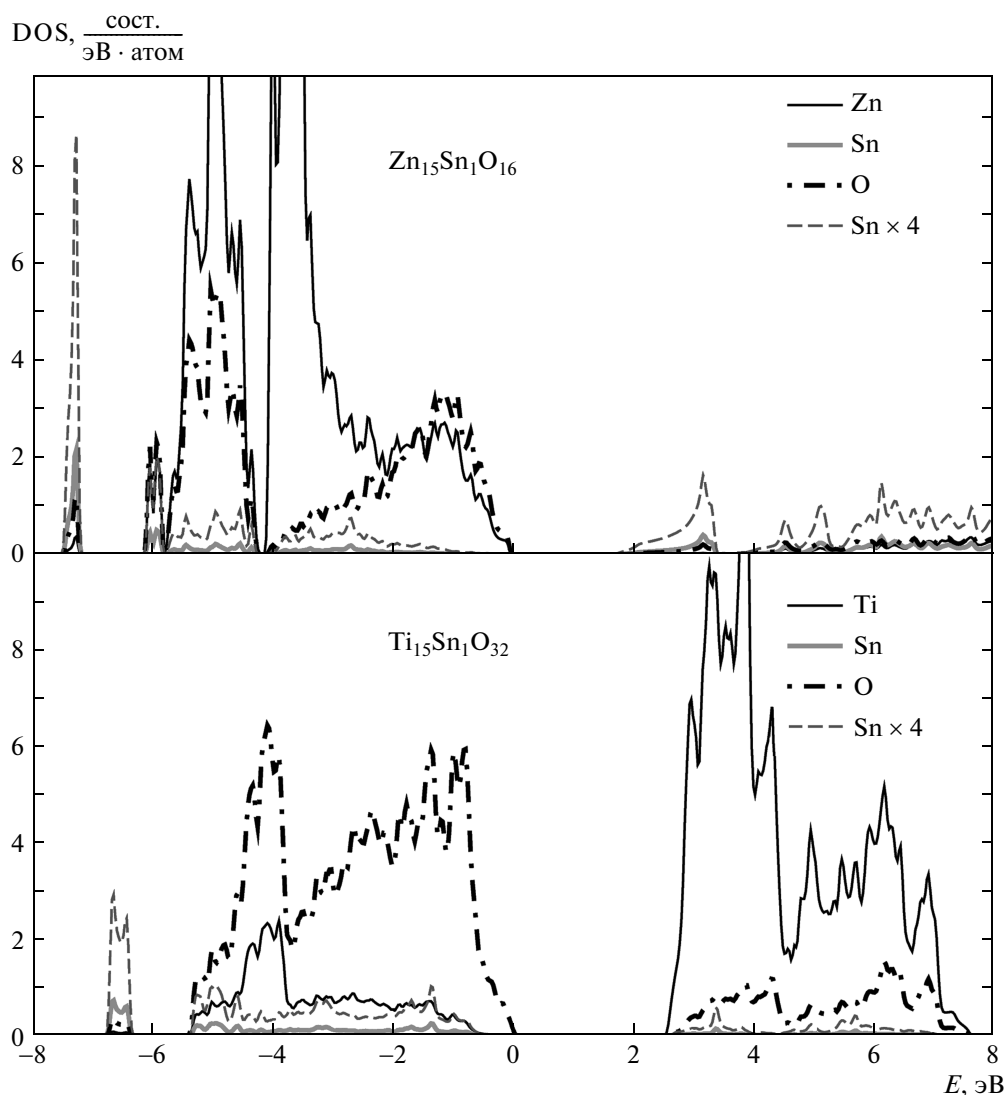


Рис. 7. Сопоставление парциальных плотностей состояний ZnO и TiO₂, допированных оловом. Для наглядности на рисунке дополнительно приведена парциальная плотность состояний олова, увеличенная в четыре раза

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием численных расчетов электронной структуры из первых принципов (*ab initio*) в рамках единого подхода впервые осуществлен систематический и многоплановый компьютерный дизайн допированных полупроводниковых фотокатализаторов на основе ZnO и TiO₂. Отличительными особенностями этой серии расчетов являются: 1) использование одного и того же вычислительного полнопотенциального метода линейаризованных присоединенных плоских волн; 2) использование одной и той же концентрации допантов — замещалась 1/16 часть атомов титана, цинка или кис-

лорода; 3) использование широкого круга допантов в анионной и катионной подрешетках; 4) использование магнитного решения при допировании магнитными 3*d*-примесями. В совокупности это позволило получить уникальную информацию об электронной структуре допированных полупроводников ZnO и TiO₂. На основе анализа обнаруженных тенденций в формировании энергетической щели (band-gap engineering) можно выделить наиболее перспективные допанты для получения эффективных полупроводниковых фотокатализаторов для солнечно-водородной энергетики.

Из приведенных данных следует, что наиболее перспективными для фотокаталитического расщеп-

Таблица 2. Рассчитанные и приведенные значения энергетической щели в исходном и допированном ZnO. Для соединений с магнитными примесями приведены два значения, соответствующие двум проекциям спинового магнитного момента

Соединение	ΔE_{calc} , эВ	ΔE_{recast} , эВ
ZnO	2.69	3.37
Zn ₁₆ O ₁₅ N ₁	2.04	2.56
Zn ₁₆ O ₁₅ C ₁	1.42	1.78
Zn ₁₆ O ₁₅ B ₁	0.79	0.99
Zn ₁₅ Sn ₁ O ₁₆	0.14	0.17
Zn ₁₅ Sb ₁ O ₁₆	1.33	1.67
Zn ₁₅ Pb ₁ O ₁₆	0.40	0.50
Zn ₁₅ Bi ₁ O ₁₆	1.96	2.45
Zn ₁₅ Cr ₁ O ₁₆ ↑	1.11	1.39
Zn ₁₅ Cr ₁ O ₁₆ ↓	5.3	6.64
Zn ₁₅ Mn ₁ O ₁₆ ↑	1.17	1.47
Zn ₁₅ Mn ₁ O ₁₆ ↓	2.94	3.68
Zn ₁₅ Fe ₁ O ₁₆ ↑	2.15	2.69
Zn ₁₅ Fe ₁ O ₁₆ ↓	3.1	3.88
Zn ₁₅ Co ₁ O ₁₆ ↑	2.48	3.11
Zn ₁₅ Co ₁ O ₁₆ ↓	3.4	4.26

ления воды с использованием солнечного излучения являются системы ZnO : C, ZnO : Sb и TiO₂ : N.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 гг.» (ГК № 16.513.11.3007) и Проекта фундаментальных исследований УрО РАН (№ 12-И-2-2040).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Fujishima and K. Honda, *Nature (London)* **238**, 37 (1972).
2. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi et al., *Chem. Rev.* **95**, 69 (1995).
3. X. Chen and S. S. Mao, *Chem. Rev.* **107**, 2891 (2007).
4. J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **109**, 3639 (1987).
5. W. Choi, A. Termin, and M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **98**, 13669 (1994).
6. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki et al., *Science* **293**, 269 (2001).
7. K. Nishijima, B. Ohtani, X. L. Yan et al., *Chem. Phys.* **339**, 64 (2007).
8. H. Irie, Y. Watanabe, and K. Hashimoto, *Chem. Lett.* **32**, 772 (2003).
9. F.-Ch. Zhang, Zh.-Y. Zhang, W.-H. Zhang et al., *Chin. Phys. Lett.* **25**, 3735 (2008).
10. X. Yu, Ch. Li, H. Tang et al., *Comput. Mater. Sci.* **49**, 430, (2010).
11. R. Long, Y. Dai, and B. Huang, *J. Phys. Chem. C* **113**, 650 (2009).
12. J. Graciani, L. J. Alvarez, J. A. Rodriguez et al., *J. Phys. Chem. C* **112**, 2624 (2008).
13. В. М. Зайнуллина, В. П. Жуков, М. А. Коротин и др., *ФТТ* **53**, 1284 (2011).
14. T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh et al., *J. Phys. Chem. Sol.* **63**, 1909 (2002).
15. P. Palacios, I. Aguilera, and P. Wahnö, *Thin Sol. Films* **518**, 4568 (2010).
16. D. Iusan, R. Knut, B. Sanyal et al., *Phys. Rev. B* **78**, 085319 (2008).
17. F. Gallino, C. Di Valentin, G. Pacchioni et al., *J. Mater. Chem.* **20**, 689 (2010).
18. L. Li, W. Wang, H. Liu et al., *J. Phys. Chem. C* **113**, 8460 (2009).
19. W.-J. Yin, H. Tang, S.-H. Wei et al., *Phys. Rev. B* **82**, 045106 (2010).
20. S. Rehman, R. Ullah, A. M. Butt, and N. D. Gohar, *J. Hazard. Mater.* **179**, 560 (2009).
21. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen et al., *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties*, Techn. Univ. Wien, Austria (2001).
22. F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009).
23. S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **55**, 3206 (1971).
24. H. Schulz and K. H. Thiemann, *Sol. St. Comm.* **32**, 783 (1979).