

Взаимосвязь фотокаталитических и фотолюминесцентных свойств оксида цинка, легированного медью и марганцем

© И.А. Пронин[†], Б.В. Донкова*, Д.Ц. Димитров*, И.А. Аверин⁺, Ж.А. Пенчева[‡], В.А. Мошников^{#°}

⁺ Пензенский государственный университет,
440026 Пенза, Россия

* Софийский университет им. Св. Климента Охридского,
1164 София, Болгария

[‡] Русенский университет им. Ангела Кынчева,
7000 Русе, Болгария

[#] Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина),
197376 Санкт-Петербург, Россия

[°] Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 19 августа 2013 г. Принята к печати 2 октября 2013 г.)

Сопоставление фотокаталитических и фотолюминесцентных свойств оксида цинка, легированного малыми количествами меди и марганца, показало, что взаимосвязь между двумя этими явлениями зависит от нескольких причин, главные из которых — кристаллическое состояние материала, тип и концентрация модификатора. Увеличение концентрации легирующих добавок приводит к росту интенсивности фотолюминесценции и уменьшению фотокаталитической активности. Установлено, что механизм включения допанта оказывает существенное влияние на исследованную взаимосвязь, приводя в некоторых случаях к отклонению от указанной тенденции.

1. Введение

Благодаря своим электрическим, оптическим, структурным свойствам чистый и легированный оксид цинка (ZnO) нашел применение в качестве катализатора, люминофора, материала для газовых сенсоров и фотокатализаторов, в варисторах [1–6]. Часто это связано с особыми свойствами поверхности и межзеренных границ материала, которые могут быть дополнительно модифицированы путем целенаправленного легирования, а также изменением условий синтеза. Особенно перспективными в качестве легирующих добавок являются переходные *d*-элементы. Основные их достоинства таковы: изоморфность некоторых из них к Zn; переменная степень окисления, важная для каталитических реакций; принципиальная возможность формирования акцепторных и(или) донорных уровней в запрещенной зоне ZnO; изменение концентрации собственных дефектов при внедрении модификатора в кристаллическую решетку ZnO. Все это отражается на поверхностной электронной зонной структуре оксида цинка и соответственно на его свойствах и применении.

Люминесцентная спектроскопия — полезный метод диагностики в области фотокатализа для понимания процессов, происходящих на поверхности. С помощью спектра фотолюминесценции возможно эффективное изучение электронной структуры, оптических и фотохимических свойств полупроводниковых материалов, в том числе получение информации о поверхностных дефектах и кислородных вакансиях, эффективности захвата носителей заряда и других [7]. Во многих работах обсужда-

ется связь между фотолюминесценцией материала и его фотокаталитической активностью, упомянутый обзор [7] посвящен исключительно систематизации этой связи. Представленные результаты, описывающие чистый и легированный TiO₂, позволяют сделать вывод о том, что связь фотолюминесценции и фотокаталитической активности не всегда проста и зависит от множества факторов — дефектности структуры, степени ее кристалличности, фазового состава, типа примесей и др. Аналогичные выводы следуют для ZnO из работы [8], в которой обсуждается взаимосвязь между концентрацией кислородных вакансий, фотолюминесцентными свойствами и фотокаталитической активностью. Установлено, что с уменьшением размера частиц растет концентрация кислородных вакансий, а также усиливается фотолюминесцентный сигнал и повышается фотокаталитическая активность, что подтверждено в работе [9]. Такие же выводы следуют и из анализа фотодegradации фенола с использованием легированного TiO₂ [10]. В работе [11] исследовано влияние примесей на интенсивность фотолюминесценции и фотокаталитические свойства тонких пленок состава SiO₂–TiO₂ при фотодegradации метилового оранжевого. Установлено, что с ростом температуры отжига до 700°C интенсивность фотолюминесценции уменьшается из-за постепенной кристаллизации TiO₂, а фотокаталитическая активность растет, потому что SiO₂ создает центры адсорбции. В результате отжига при 900°C интенсивность фотолюминесценции увеличивается в связи с образованием собственных равновесных дефектов, а фотокаталитическая активность падает, что связано с фазовым переходом анатаз–рутил.

В целом результаты анализа указывают на отсутствие соответствия между данными различных авторов и на

[†] E-mail: pronin_i90@mail.ru

неопределенность в вопросе влияния целенаправленного легирования на взаимосвязь фотокаталитических и фотолюминесцентных свойств оксидных полупроводников. В качестве объекта в настоящей работе был выбран оксид цинка, легированный медью и марганцем в низкой концентрации (не более 0.151%). Исследования образцов [12–14] свидетельствуют, что модификация ZnO ионами Cu^{n+} и Mn^{m+} приводит к повышению его каталитической активности в реакции окисления CO, но уменьшает его фотокаталитическую активность в реакции разложения метиленового синего. Одновременное рассмотрение каталитических и фотокаталитических свойств показывает, что оба процесса определяются в основном параметрами зонной структуры полупроводника [14]. Известно, что она определяет и фотолюминесцентные свойства материала. Поэтому целью настоящей работы являлось изучение взаимосвязи между фотолюминесцентными и фотокаталитическими свойствами таких образцов, выбранных в связи с тем, что их физико-химические характеристики и каталитические свойства хорошо исследованы авторами [12–14]. Кроме того, подробно изучен механизм включения выбранных примесей в ходе спонтанной кристаллизации предшественника — кристаллического осадка оксалата цинка — при выбранных условиях синтеза [15]. Механизм включения меди и марганца неодинаков и в дополнение к этому зависит от соотношения концентрации ионов Zn^{2+} и оксалат-ионов $(\text{COO})_2^{2-}$ в исходных растворах.

Понимание влияния направленного легирования на фотокаталитические и фотолюминесцентные свойства ZnO будет полезно при разработке новых полупроводниковых фотокатализаторов, а также для экспресс-оценки фотокаталитических свойств материала. Последнее оказывается особенно важным даже для классического фотокатализатора TiO_2 , поскольку понимание соотношения фотокаталитических и фотолюминесцентных свойств затруднено из-за фазового перехода анатаз-рутил при легировании [11,16–19], что также сложным образом влияет на фотокаталитические свойства [20].

2. Методика эксперимента

Методика получения прекурсора — чистого или легированного медью и марганцем оксалата цинка $\text{Zn}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — подробно описана в [12,13]. Образцы были получены методом спонтанной кристаллизации при двух различных соотношениях концентрации ионов Zn^{2+} и $(\text{COO})_2^{2-}$ в растворе — при эквимольном соотношении компонентов (серия 1:1) и избытке $(\text{COO})_2^{2-}$ (серия 1:2). Для легирования в каждой серии использовались три одинаковые концентрации каждой из примесей. Синтез происходил при температуре $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3.0$ в течение 10 дней при электрохимическом перемешивании. Оксид цинка был получен после прокалывания прекурсоров при 470°C на воздухе в течение 1 ч. Полученные образцы обозначены как

$W\text{-M}/\text{ZnO}$ (1:1 или 1:2), где W — массовое процентное содержание допанта, M — вид допанта (Cu или Mn), (1:1) или (1:2) обозначает серию.

Кристаллическая структура и фазовый состав полученных образцов определялись с использованием дифрактометра Siemens D-500 (Германия) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Изображения поверхности образцов были получены с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 5510 (Япония). Удельная поверхность определялась по адсорбции азота при 77 К с использованием уравнения Брандмауэра–Эммета–Теллера. Измерение фотолюминесценции производили при комнатной температуре с помощью люминесцентного спектрометра (VarianEclipse) при длине волны возбуждающего излучения 300 нм.

Фотокаталитические свойства полученных материалов были исследованы при фотодеградации растворов метиленового синего с концентрацией 5 мг/дм^3 . Суспензию ZnO (0.5 мг/дм^3) перемешивали в течение 50 мин при комнатной температуре до установления равновесия, после чего освещали ультрафиолетовой лампой (Sylvania, 18 Вт, BLBT8), размещенной на фиксированном расстоянии от поверхности раствора, обеспечивая интенсивность света $5 \cdot 10^{-5} \text{ Вт/см}^2$. Определение концентрации метиленового синего происходило спектрофотометрически на длине волны 661 нм [21].

3. Обсуждение результатов

3.1. Характеристики прекурсоров и оксидов

Синтезированные оксалатные прекурсоры имели низкую концентрацию легирующей примеси: для марганца 0.005–0.067%, для меди 0.003–0.021% по массе. Соотношение концентраций $\text{Zn}^{2+} : (\text{COO})_2^{2-}$ в растворе (1:1) или (1:2) определяет механизм включения до-

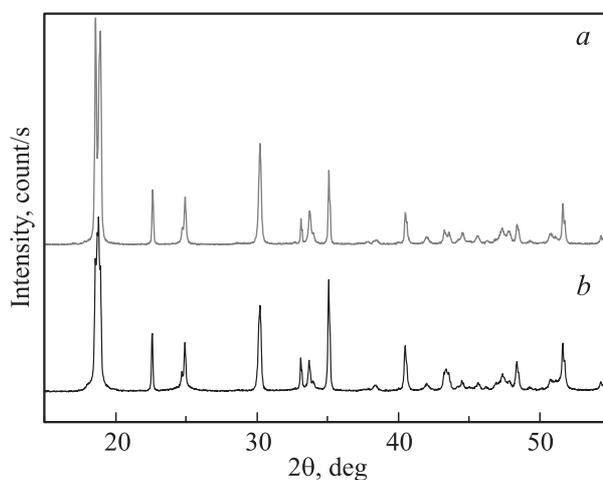


Рис. 1. Рентгенодифракционные спектры образцов: *a* — 0.007-Cu/Zn(COO)₂ · 2H₂O(1:2); *b* — 0.021-Cu/Zn(COO)₂ · 2H₂O(1:1).

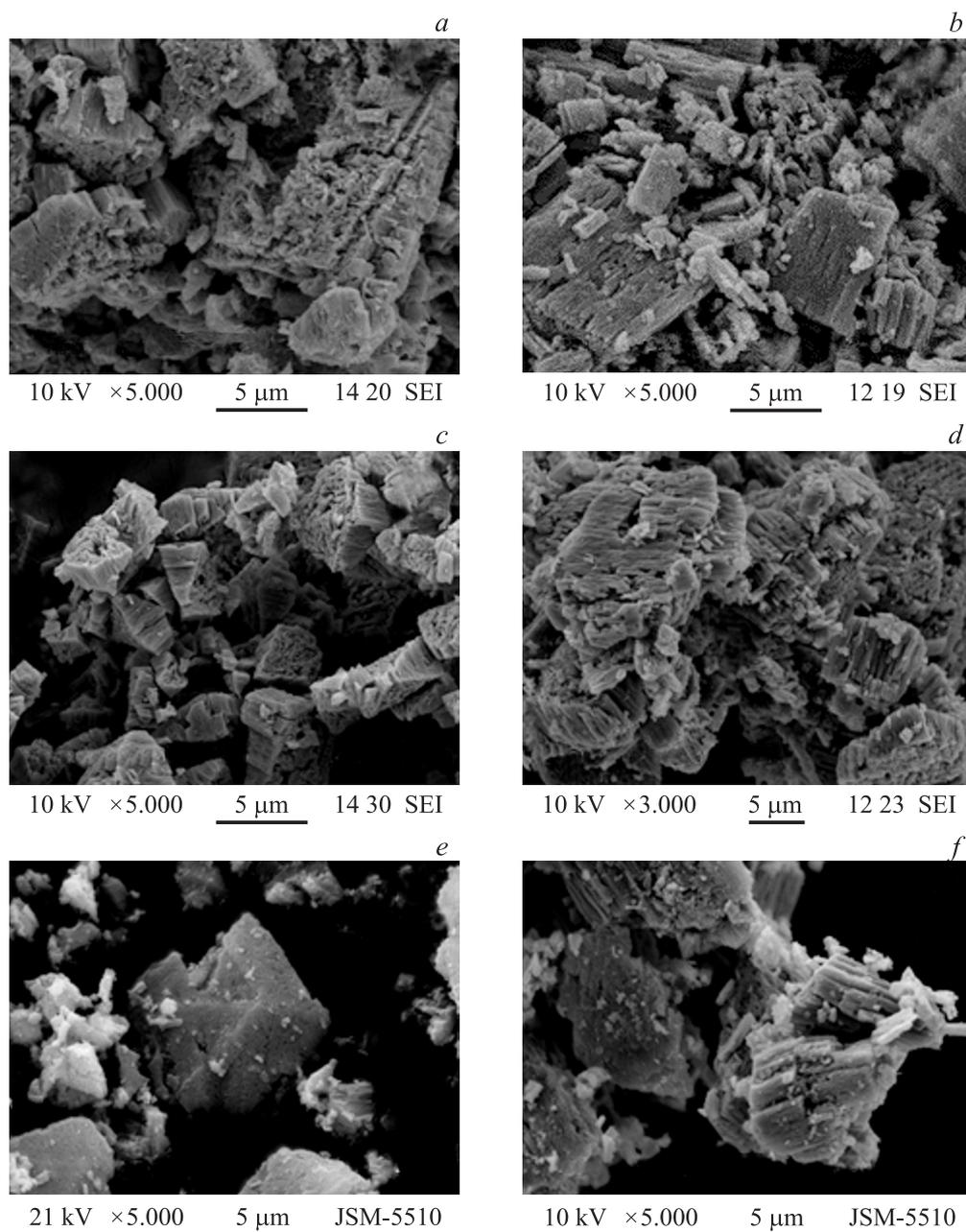


Рис. 2. Электронные микрофотографии образцов: *a* — ZnO(1:1); *b* — ZnO(1:2); *c* — 0.047-Mn/ZnO(1:1); *d* — 0.151-Mn/ZnO(1:2); *e* — 0.050-Cu/ZnO(1:1); *f* — 0.015-Cu/ZnO(1:2).

пантов, поэтому, несмотря на одинаковое начальное их количество в растворах, конечные концентрации различны. Рентгенофазовый анализ и растровая электронная микроскопия прекурсоров типа $\text{Mn/Zn}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показали схожесть их свойств со свойствами образцов $\text{Cu/Zn}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [12,13]. Во всех дифракционных спектрах проявляется только моноклинная фаза оксалата цинка, поэтому на рис. 1 показаны дифрактограммы только двух образцов из различных серий. Тем не менее наблюдается особенность, зависящая от первоначального соотношения $\text{Zn}^{2+} : (\text{COO})_2^{2-}$,

закрывающаяся в расщеплении самого мощного рефлекса для всех образцов из серии (1:2). Причина этого обсуждается в работе [12]. Также различается морфология прекурсоров, синтезированных при различных соотношениях $\text{Zn}^{2+} : (\text{COO})_2^{2-}$ (1:1) и (1:2). В первом случае наблюдается формирование октаэдрических кристаллов, во втором преобладают кристаллы призматической формы.

Оксиды получены путем прокаливании чистых и легированных прекурсоров. Были получены образцы следующих составов: серия (1:1) — ZnO, 0.028-Cu/ZnO,

0.034-Cu/ZnO, 0.050-Cu/ZnO, 0.005-Mn/ZnO, 0.035-Mn/ZnO, 0.047-Mn/ZnO; серия (1:2) — ZnO, 0.007-Cu/ZnO, 0.010-Cu/ZnO, 0.015-Cu/ZnO, 0.011-Mn/ZnO, 0.039-Mn/ZnO, 0.151-Mn/ZnO. Удельная поверхность меняется в интервале 23.7–27.4 м²/г, а радиус кристаллитов — в интервале 19.5–22.6 нм [14].

В дифракционных спектрах всех образцов наблюдаются только характерные для ZnO рефлексии [12–14]. Тем не менее существующая разница в морфологии прекурсоров, полученных в различных сериях, сохраняется (рис. 2). Таким образом, видно, что введение небольшого количества примесей в ZnO слабо влияет на фазовый состав, удельную поверхность и морфологию кристаллов. Однако влияние примесей на фотокаталитические и фотолюминесцентные свойства значительно, что будет видно из дальнейших разделов.

3.2. Исследование фотолюминесценции

Все результаты по 14 синтезированным образцам представлены далее в разд. 3.4. На рис. 3 проводится сравнение спектров фотолюминесценции для образцов ZnO, Cu/ZnO, Mn/ZnO. Спектры образцов серии (1:1)

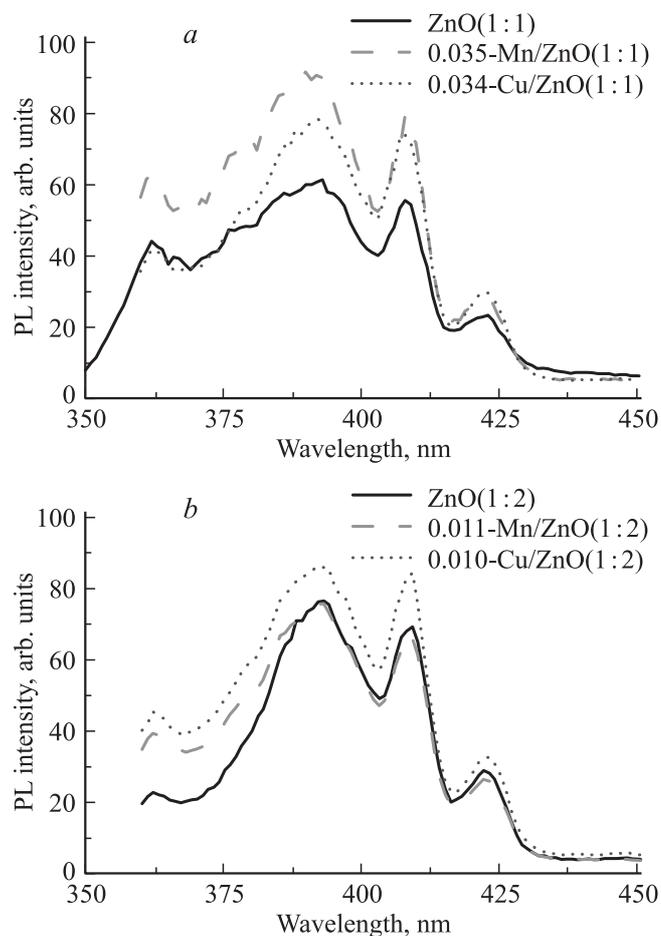


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции (PL): *a* — серия (1:1); *b* — серия (1:2).

представлены на рис. 3, *a*, а серии (1:2) — на рис. 3, *b*. Из каждой серии сопоставляются образцы с одинаковым содержанием допанта с целью выявления эффекта от типа модификатора.

Известно [22], что марганец замещает катионы цинка в кристаллической решетке в форме Mn^{2+} с наполовину заполненной $3d$ -орбиталью. Аналогичные результаты получены для наших образцов [14], но стоит отметить, что в дополнение к форме Mn^{2+} в кристаллической решетке в некоторых минимальных количествах, вероятно, содержатся ионы марганца и в других степенях окисления — Mn^{3+} , Mn^{4+} . Из рис. 3, *a* видно, что в серии (1:1) при одинаковом содержании допанта фотолюминесцентные характеристики образца 0.035-Mn/ZnO лучше, чем образца 0.034-Cu/ZnO. Самые худшие характеристики показал образец нелегированного оксида цинка.

В серии (1:2) (рис. 3, *b*) картина изменяется. Наибольшей эффективностью фотолюминесценции обладают образцы 0.010-Cu/ZnO. Образцы 0.011-Mn/ZnO и ZnO проявляют практически одинаковые свойства. Если сравнивать свойства нелегированного ZnO, то лучшие фотолюминесцентные характеристики имеют те образцы, для которых соотношение $Zn^{2+} : (COO)_2^{2-}$ составляло (1:2).

Анализ рис. 3 показывает, что легированные и нелегированные образцы имеют подобные формы кривых спектров люминесценции, т.е. введение выбранных модификаторов в используемых количествах не приводит к новым переходам, а влияет только на интенсивность излучения оксида цинка. Аналогичный эффект наблюдается при легировании TiO_2 лантаном [10].

3.3. Фотокаталитические свойства

Фотокаталитические свойства образцов исследовались в модельной реакции фотодегradации метиленового синего. В целом реакция фотодегradации является реакцией псевдо-первого порядка, которую можно описать следующим кинетическим уравнением:

$$\frac{C(t)}{C_0} = \exp[-k(t - t_0)],$$

где $C(t)$ — концентрация в момент времени t , C_0 — концентрация до начала освещения, в момент t_0 , k — экспериментально определенная константа скорости реакции.

На рис. 4 приведены кривые фотодегradации метиленового синего для образцов, фотолюминесцентные свойства которых представлены на рис. 3. Видно, что введение допантов понижает фотокаталитическую активность ZnO и этот эффект зависит не только от вида модификатора, но и от серии. В серии (1:1) лучшими фотокаталитическими характеристиками обладают нелегированные образцы ZnO(1:1). При одинаковом содержании допантов худшие показатели наблюдались для образца 0.034-Cu/ZnO(1:1), а образец 0.035-Mn/ZnO(1:1)

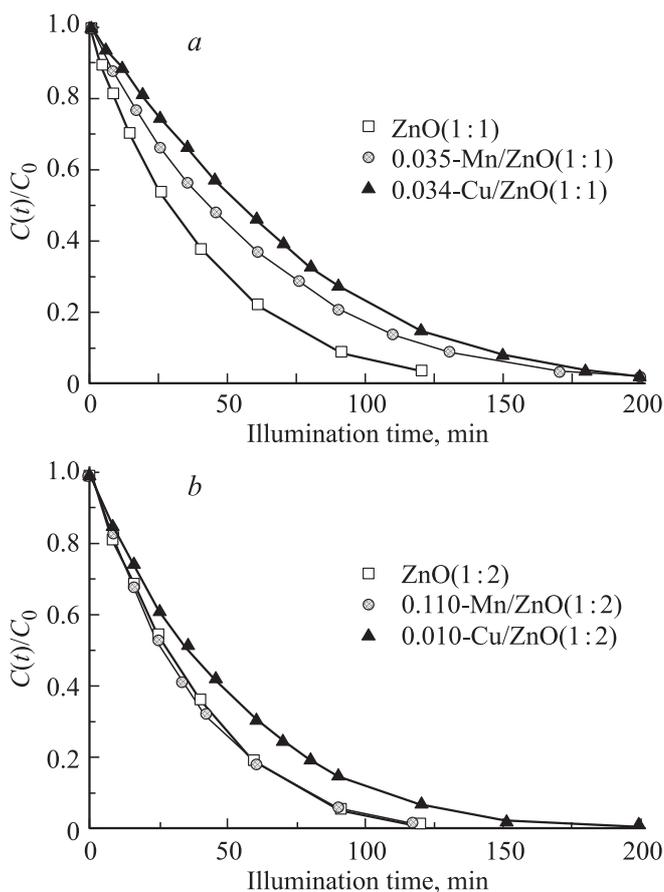


Рис. 4. Фотодеградация метиленового синего: *a* — серия (1:1); *b* — серия (1:2).

заял промежуточное место по фотокаталитической активности. Следует отметить, что нелегированный образец ZnO имел худшие фотолюминесцентные характеристики, но лучшие фотокаталитические. Образец 0.034-Cu/ZnO показал худшие фотолюминесцентные характеристики по сравнению с образцом 0.035-Mn/ZnO и одновременно более низкую фотокаталитическую активность.

В серии (1:2) ситуация несколько отличается. Образцы ZnO(1:2) и 0.011-Mn/ZnO(1:2), фотолюминесцентные свойства которых близки, оказались одинаково самыми лучшими с точки зрения фотокаталитической активности (рис. 4, *b*). Образец 0.010-Cu/ZnO(1:2) характеризуется пониженной фотоактивностью, но более интенсивной фотолюминесценцией.

3.4. Сравнение фотокаталитических свойств и фотолюминесценции

Результаты сравнения фотокаталитической активности и интенсивности фотолюминесценции представлены на рис. 5. В верхней части рисунка показана гистограмма фотокаталитической активности к окислению метило-

вого синего (в виде константы скорости реакции k), в нижней — интенсивность фотолюминесценции.

Из анализа рисунка следует, что увеличение содержания легирующих примесей уменьшает фотокаталитическую активность и вызывает рост интенсивности фотолюминесценции, за исключением только образцов Mn/ZnO(1:2). Главная возможная причина этих эффектов заключается в снижении высоты потенциального барьера $\Delta\Phi$ между кристаллитами. В связи с этим повышается вероятность рекомбинации фотоиндуцированных электронов и дырок, поскольку электрическое поле, рассеивающее фотоиндуцированные заряды, будет меньше. Это в свою очередь увеличивает интенсивность фотолюминесценции. Высоту потенциального барьера можно определить из уравнения [23, 24]

$$\Delta\Phi = \frac{k_B T}{6q} \left(\frac{r_0}{L_D} \right)^2,$$

где k_B — постоянная Больцмана, T — температура, q — элементарный заряд, r_0 — радиус кристаллита, L_D — длина экранирования Дебая, $L_D = \sqrt{\varepsilon\varepsilon_0 kT / \sqrt{q^2 n}}$, ε — диэлектрическая проницаемость материала, ε_0 — электрическая постоянная, n — концентрация носителей заряда. Собственный оксид цинка является полупроводником n -типа проводимости. Легирование его ак-

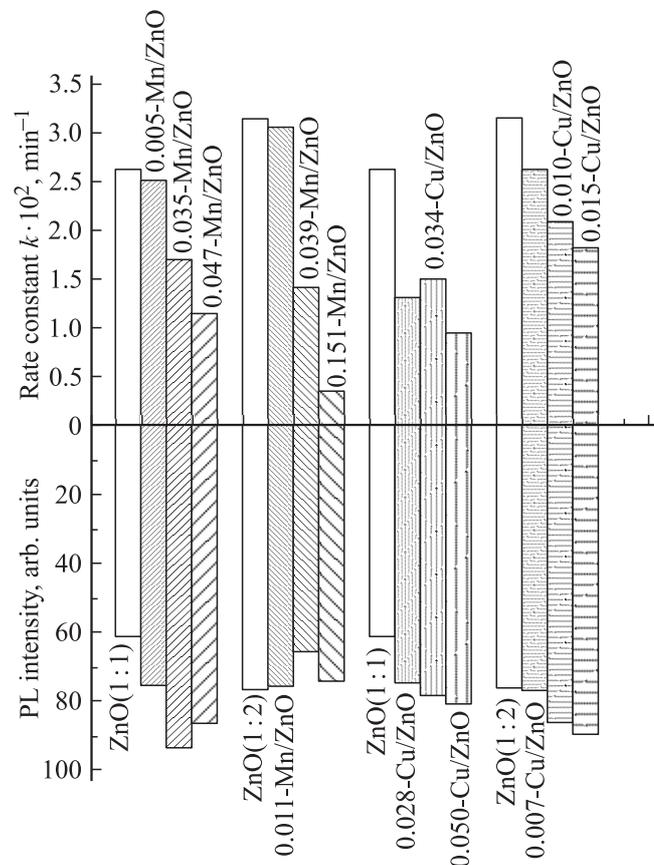


Рис. 5. Сравнение результатов фотокаталитической активности и фотолюминесценции.

цепторной примесью приводит к эффекту компенсации и снижению концентрации свободных электронов n . Это в свою очередь увеличивает длину экранирования Дебая L_D и снижает высоту потенциального барьера $\Delta\Phi$. В конечном итоге происходит увеличение скорости рекомбинации носителей заряда. Согласно этой модели, с ростом концентрации модификаторов уменьшается фотокаталитическая активность материалов и растет интенсивность фотолюминесценции. Этот факт находится в соответствии с [7], где отмечено, что, чем выше интенсивность фотолюминесценции, тем больше скорость рекомбинации фотоиндуцированных электронно-дырочных пар. Это имеет место для всех исследованных образцов, за исключением Mn/ZnO из серии (1:2), несмотря на то что это образец с максимальным содержанием допанта. Такое поведение образцов Mn/ZnO(1:2) говорит о том, что существует еще одна причина, помимо введения допанта, влияющая на потенциальный барьер между кристаллитами, которая заключается в механизме включения допанта в оксалатные прекурсоры. Несмотря на то что оксалаты марганца и цинка изоморфны, в серии (1:2) марганец включается в процессе зародышеобразования и роста кристаллов оксалатного осадка, а в сериях (1:1) он не участвует в процессе образования зародышей, а включается только посредством ионного обмена после формирования оксалатных кристаллов [15]. В целом представленные выше результаты показали, что существующую взаимосвязь между фотолюминесцентными и фотокаталитическими свойствами не всегда легко выявить. Эта связь может зависеть от специфики конкретной системы [25–30].

4. Заключение

Выяснено, что соотношение фотокаталитических и фотолюминесцентных свойств модифицированного оксида цинка зависит от нескольких причин, главные из которых — тип и концентрация модификатора, кристаллическое состояние материала. В целом с увеличением концентрации модификаторов будет уменьшаться фотокаталитическая активность материалов и расти интенсивность фотолюминесценции. Однако следует заметить, что не всегда удается установить однозначную корреляцию между фотолюминесценцией и фотоактивностью, поскольку существует влияние других факторов на эту взаимосвязь, о которых не сообщалось ранее в литературе.

Авторы из Болгарии выражают благодарность проекту „FP7 Beyond Everest“. Работа российских ученых проводилась в рамках ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ при выполнении государственного контракта № 14.В37.21.1089. Все авторы благодарны также Российской Президентской программе повышения квалификации инженерных кадров за финансирование совместных исследований и стажировок.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Министерства образования и науки России в рамках базовой части государственного задания № 2014/151 (код проекта 117).

Список литературы

- [1] V.V. Malyshev, A.V. Pisyakov. *Sensors Actuators B*, **123**, 71(2007).
- [2] A. Dodd, A. McKinley, M. Saunders, T. Tsuzuki. *Nanotechnology*, **17**, 692 (2006).
- [3] *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures. Processing, Properties, and Applications*, ed. by C. Jagadish, S. Pearton (Elsevier, Oxford, 2006).
- [4] S.C. Pillai, J.M. Kelly, D.E. McCormack, R. Ramesh. *J. Mater. Chem.*, **14**, 1572 (2004).
- [5] И.А. Пронин, И.А. Аверин, Д.Ц. Димитров, Л.К. Крастева, К.И. Папазова, А.С. Чаначев. *Нано- и микросистемная техника*, **3**, 6 (2013).
- [6] С.Ю. Давыдов, В.А. Мошников, А.А. Федотов. *Письма ЖТФ*, **30**, 39 (2004).
- [7] L.Q. Jing, Q. Yichun, W. Baiqi, L. Shudan, J. Baojiang, Y. Libin, F. Wei, F. Honggang, S. Jiazhong. *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **90**, 1773 (2006).
- [8] L.Q. Jing, F.L. Yuan, H.G. Hou, B.F. Xin, W.M. Cai, H.G. Fu. *Sci. Chin. B*, **48**, 25 (2005).
- [9] В.А. Мошников, И.Е. Грачева, И.А. Пронин. *Нанотехника*, **2**, 46 (2011).
- [10] L.Q. Jing, X.J. Sun, B.F. Xin, B. Wang, W.M. Cai, H.G. Fu. *J. Solid State Chem.*, **177**, 3375 (2004).
- [11] J.-G. Yu, H.-G. Yu, B. Cheng, X.-J. Zhao, J.C. Yu, W.-K. Ho. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13 871 (2003).
- [12] B. Donkova, K. Milenova, D. Mehandjiev. *Cent. Eur. J. Chem.*, **6**, 115 (2008).
- [13] B.V. Donkova, K.I. Milenova, D. Mehandjiev. *Oxyd. Commun.*, **32**, 579 (2009).
- [14] B. Donkova, D. Dimitrov, M. Kostadinov, E. Mitkova, D. Mehandjiev. *Mater. Chem. Phys.*, **123**, 563 (2010).
- [15] B. Donkova, J. Pencheva, M. Djarova. *Cryst. Res. Technol.*, **3**, 207 (2004).
- [16] A.R. Bally, E.N. Korobeinikova, P.E. Schmid, F. Lévy, F. Bussy. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31**, 1149 (1998).
- [17] J. Lin, J.C. Yu. *J. Photochem. Photobiology A: Chem.*, **116**, 63 (1998).
- [18] I. Atribak, I. Such-Basáñez, A. Bueno-López, A. Garcia. *Catal. Commun.*, **8**, 476 (2007).
- [19] P.A. Tikhonov, M.Yu. Arsent'ev, M.V. Kalinina, L.I. Podzorova, A.A. Il'icheva, V.P. Popov, N.S. Andreeva. *Glass Phys. Chem.*, **34**, 319 (2008).
- [20] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller. *Progr. Solid State Chem.*, **32**, 33 (2004).
- [21] С.С. Карпова, В.А. Мошников, С.В. Мякин, Е.С. Коловангина. *ФТП*, **47**, 369 (2013).
- [22] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç. *J. Appl. Phys.*, **98**, 1 (2005).
- [23] M.Yu. Arsent'ev, P.A. Tikhonov, M.V. Kalinina. *Glass Phys. Chem.*, **37**, 450 (2011).
- [24] A. Hagfeldt, M. Grätzel. *Chem. Rev.*, **95**, 49 (1995).
- [25] T.I. Panova, M.Yu. Arsent'ev, L.V. Morozova, I.A. Drozdova. *Glass Phys. Chem.*, **36**, 470 (2010).

- [26] G. Korotcenkov. Mater. Sci. Eng. B, **139**, 1 (2007).
- [27] G. Korotcenkov, B.K. Cho. Sensors Actuators B, **142**, 321 (2009).
- [28] V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, E.A. Khachaturyan, G.E. Shahnazaryan, M.S. Aleksanyan, L. Forro, A. Magrez, K. Hernadi, Z. Nemeth. Sensors Actuators B, **173**, 890 (2012).
- [29] M.I. Ivanovskaya, D.A. Kotsikau, A. Taurino, P. Siciliano. Sensors Actuators B, **124**, 133 (2007).
- [30] E.V. Frolova, M.I. Ivanovskaya. Mater. Sci. Eng. C, **26**, 1106 (2006).

Редактор Л.В. Шаронова

Relationship between photoluminescent and photocatalytic properties of zinc oxide doped with copper and manganese

I.A. Pronin⁺, B.V. Donkova^{*}, D.Tz. Dimitrov^{*},
I.A. Averin⁺, J.A. Pencheva[‡], V.A. Moshnikov^{#°}

⁺ Penza State University,
440026 Penza, Russia

^{*} Sofia University „St. Kliment Ohridski“,
1164 Sofia, Bulgaria

[‡] Ruse University „Angel Kanchev“,
700 Ruse Bulgaria

[#] Saint-Petersburg State Electrotechnical University
(LETI),
197376 St. Petersburg, Russia

[°] St.Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract The comparison of photocatalytic and photoluminescent properties of zinc oxide lightly doped with copper and manganese reveals that the relationship between these two processes depends on few reasons, the two most important of which are the crystal state of the material and the nature and amount of the admixture. Increasing the amount of dopant increases the intensity of photoluminescence and reduces the photocatalytic activity. In addition, it was established that mechanism of dopant inclusion also affects the studied relationship, causing in some cases deviation from the trend mentioned above.