

09.03.13

Долгоживущие центры фотокатализа, создаваемые в ZnO резонансным возбуждением экситона

© В.В. Титов, А.А. Лисаченко[✉], И.Х. Акопян, М.Э. Лабзовская, Б.В. Новиков

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

[✉] E-mail: a.lisachenko@spbu.ru

Поступила в Редакцию 25 июня 2019 г.

В окончательной редакции 25 июня 2019 г.

Принята к публикации 2 июля 2019 г.

ZnO является, наряду с TiO₂ основным фотокатализатором для широкого класса окислительно-восстановительных реакций, используемых для преобразования световой энергии в химическую и очистки окружающей среды. Показано, что создание в ZnO поверхностных собственных дефектов — вакансий в анионной и катионной подрешетках (центры F-типа и V-типа) позволяет создать долгоживущие (до 10³ s) центры фотокатализа и таким образом принципиально (в десятки раз) увеличить величину квантового выхода реакций. Медленные поверхностные состояния — центры фотокатализа — создаются диффузией электронов и дырок, генерируемых при межзонных переходах в объеме фотоактивированного образца. Однако эффективность переноса резко снижается из-за рекомбинации носителей заряда и потерь при преодолении поверхностного барьера Шоттки.

В настоящей работе для снижения указанных потерь при переносе энергии на поверхность использованы нейтральные носители энергии — экситоны. Высокая (60 meV) энергия связи экситона в ZnO позволяет ему без распада перемещаться при комнатной температуре. Потери энергии экситона на излучение в наших экспериментах эффективно снижены формированием поверхностной 2D-структуры. Полученные результаты подтверждают высокую эффективность экситонного канала образования поверхностных долгоживущих F- и V-центров фотокатализа в процессах фотоадсорбции и фотодесорбции кислорода, имитирующих полный цикл окислительно-восстановительной фотокаталитической реакции.

Ключевые слова: ZnO, экситоны, кислород, фотоадсорбция, фотодесорбция, поверхностные долгоживущие центры, 2D-структура.

DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48422.537

1. Введение

ZnO широко используется при разработке фото-ячеек для преобразования солнечной энергии в химическую и электрическую, фотокатализаторов для очистки окружающей среды, функциональных элементов оптоэлектроники [1], газовых сенсоров [2].

Всестороннее обсуждение структуры, свойств и применений ZnO дано в [3]. В [4] проанализирована природа ФЛ ZnO в монокристаллах, эпитаксиальных слоях, нанокристаллитах и наностержнях, квантовых ямах. В [5] наряду с обсуждением фундаментальных свойств ZnO анализируется широкий круг вопросов применения ZnO в микро- и оптоэлектронике.

Установлено, что при УФ возбуждении ZnO/ZnO_{1-x} и TiO₂/TiO_{2-x} в них возникают 2 невзаимодействующие возбужденные электронные подсистемы — „быстрая“ электронно-дырочная в объеме полупроводника и „медленная“, связанная с поверхностными дефектами структуры — вакансиями кислорода, не захватившими ни одного, один или два электрона (F⁺⁺, F⁺ и F центры, соответственно) и вакансиями катиона, не захватившими ни одной, одну или две дырки (V⁻⁻, V⁻ и V⁰ соответственно).

УФ засветка образца вызывает фотодесорбцию поверхностного структурного кислорода и, как следствие, частичное восстановление поверхностного слоя (~ 10¹³ cm⁻² кислородных вакансий). Последующая адсорбция кислорода на поверхность ZnO_{1-x} не восстанавливает стехиометрию поверхности, но формирует поверхностную субмонослойную 2D-структуру. Как показывают данные фотоэлектронной спектроскопии (8.43 eV) [6], возникают „медленные“, запертые в этой структуре, образованной барьером Шоттки с внутренней стороны поверхности и полем дипольного слоя кислорода с внешней стороны поверхности.

Как показано в [7] на примере впервые обнаруженной на ZnO_{1-x} экологически важной окислительно-восстановительной реакции CO + NO + hv → 1/2N₂↑ + CO_{2ads}, именно „медленная“ подсистема благодаря большому времени жизни (до 10³ s) обеспечивает высокий квантовый выход реакции, недостижимый для „быстрой“ подсистемы. Медленная подсистема позволяет „само-сенсibilизировать“ образец к видимой области спектра, в которой собственные поверхностные дефекты оптически активны [8].

Таким образом, создание „медленных“ электронно-донорных и дырочных состояний на поверхности ZnO позволяет разработать фотокатализатор, позволяющий

принципиально увеличить эффективность преобразования световой энергии в химическую с помощью фотокаталитических окислительно-восстановительных реакций.

Для формирования поверхностной 2D-структуры необходимо электроны и дырки „быстрой“ подсистемы, сфотогенерированные в объеме, доставить на поверхность. Однако эффективность процесса снижается из-за рекомбинации носителей заряда и потерь при преодолении поверхностного барьера Шоттки.

Эти потери можно уменьшить, если для переноса энергии на поверхность использовать нейтральные носители энергии — экситоны. Большая энергия связи экситона в ZnO позволяет ему перемещаться без распада при комнатной температуре. Следует отметить, что движение экситона к поверхности может быть осложнено взаимодействием его с фононами, примесями, дефектами и электрическими полями. Для эффективной передачи энергии экситона адсорбированной фазе необходимо радикально снизить потери энергии экситона на излучение. Ранее [9] показано, что безизлучательный канал распада экситонов в ZnO резко усиливается при контакте ZnO с кислородом газовой фазы. При этом на поверхности образуются долгоживущие активные электронно-донорные и дырочные центры.

Исследование природы этих активных центров и их взаимодействия с адсорбированной фазой является целью настоящей работы.

2. Эксперимент

В работе использовались порошки ZnO высокой (99.99%) чистоты марки ОСЧ А2-12, структуры вюрцита, состоящие из агломератов (размером до 10 микрон) нанокристаллитов размером 20–500 nm, удлинённых вдоль оси *C*.

Исследовались окисленные образцы [6], которые показали более высокую фотохимическую активность при экситонном возбуждении.

Из исходного порошка ZnO прессовались диски толщиной ~ 1 mm и диаметром 24 mm. С целью удаления адсорбированных на поверхности атмосферных газов и органических загрязнений диски прогревались на воздухе при 450°C в течение 1 h, затем в камере реактора при 400°C с засветкой ртутной лампой (ДРШ-100-2) последовательно в кислороде (0.1–1 Torr) и в вакууме (10⁻⁸ Torr). Процесс десорбции загрязнений контролировали масс-спектрометрически. Система напуска позволяла производить напуск различных газов для окисления и восстановления образцов. В опытах использованы окисленные образцы, в которых излучательный канал распада экситона значительно подавлен за счет фотоактивированных реакций с кислородом (рис. 1). Также в камере возможно было проводить линейный нагрев образцов до температуры 680°K.

Масс-спектрометрические опыты проводили в проточном режиме. Кислород в реактор поступал из системы напуска через регулируемый вентиль-напекатель, обеспечивая необходимую величину входящего потока L_0 .

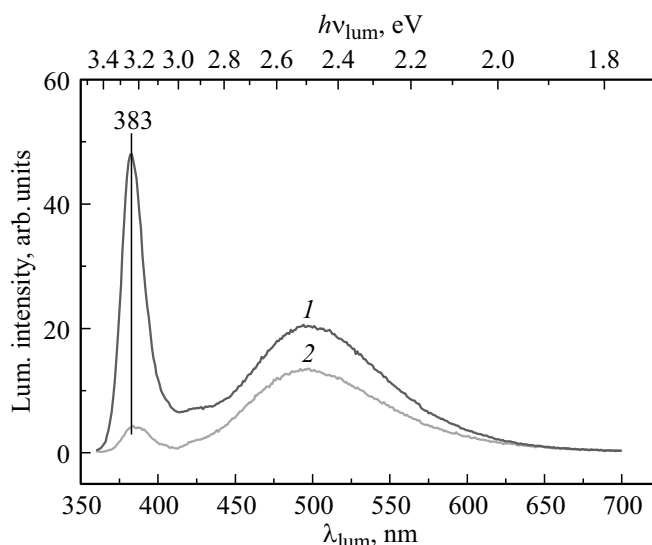


Рис. 1. Спектр ФЛ порошка ZnO при RT и возбуждении $\lambda = 325$ nm: 1 — восстановленный, 2 — окисленный образец.

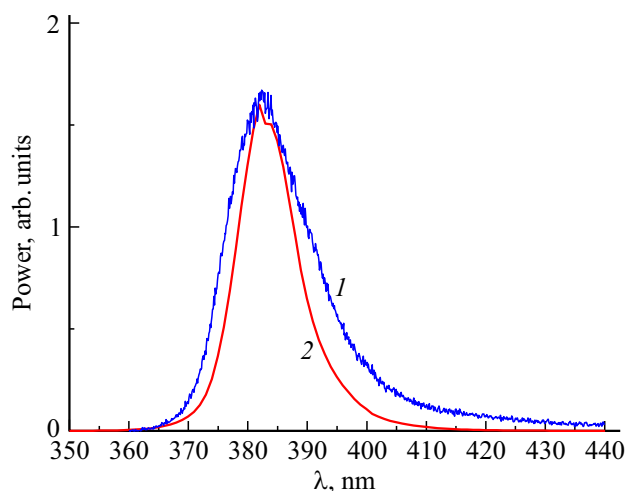


Рис. 2. Спектр резонансного экситонного излучения при RT (1) и спектр возбуждения образца ZnO с учетом отражения (2).

При прохождении над образцом величина потока уменьшается на ΔL_a за счет адсорбции на образец и увеличивается на ΔL_d за счет десорбции с образца в поток. Т.о. поток, входящий в масс-спектрометр на выходе из реактора, оказывается равным $L_{ms} = L_0 + \Delta L_d - \Delta L_a$. Наличие абсолютного манометра позволяло приводить сигнал масс-спектрометра в абсолютных единицах — mol/s. Подробности методики описаны в [6].

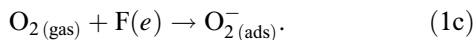
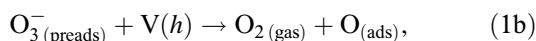
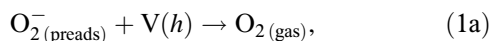
Фотолюминесценция исследовалась на спектрометре ЛОМО-ФОТОНИКА. Возбуждение образцов в наших экспериментах осуществлялось He–Cd лазером ($\lambda = 325$ nm), лампой ДРШ-100-2 и фотодиодом RF-UVXC35LN-UD (Refond) UV LED с полосой излучения с максимумом 388 nm. На рис. 2 спектр излучения фотодиода сопоставлен со спектром экситонного излучения ZnO при комнатной температуре.

3. Результаты.

Фото-адсорбционно/десорбционные процессы при возбуждении в области экситонного поглощения

Ранее эффекты фотоадсорбции и фотодесорбции и их связь с электрофизическими характеристиками ZnO интенсивно исследовались [10–13].

В частности, установлено, что оба процесса могут идти на поверхности ZnO одновременно. Именно этот вариант наблюдался в наших экспериментах (рис. 3). Фотодесорбция кислорода есть результат взаимодействия кислорода, предварительно адсорбированного на электронно-донорном центре в форме $O_{2(\text{preads})}^-$, с фотогенерированной дыркой (1a). Это слабая форма адсорбции с энергией связи ~ 1.0 eV, образованная в результате взаимодействия молекулы кислорода с электронно-донорным центром F-типа (1c). С дырочным центром O^- возможна более прочная (~ 1.5 eV) связь кислорода с образованием трехатомного комплекса O_3^- . Распад такого комплекса при фотовозбуждении дырочного центра также сопровождается фотодесорбцией кислорода (1b).



Какой из эффектов будет преобладать, зависит от конкретных условий эксперимента — электрофизических характеристик образца, давления кислорода над образцом, спектрального состава возбуждающего излучения. На рис. 3 (кривая 1) представлены результаты анализа кинетики фото-адсорбционно/десорбционного процесса на дисперсном образце ZnO.

В начальный момент *a* на входе в реактор создается поток L_0 . Эта величина фиксируется масс-спектрометром, если в газовой фазе установилось адсорбционно-десорбционное равновесие с образцом. Однако в момент *b* включения засветки равновесие резко смещается — поток увеличивается на ΔL_d за счет фотодесорбции кислорода. Достигнув пика, фотодесорбция ослабляется, величина потока возвращается к исходному значению и продолжает падать, что указывает на протекание фотоадсорбции кислорода, уменьшающей поток на ΔL_a . Достигнув максимального значения через ~ 200 s (когда величина суммарного потока становится минимальной) скорость фотоадсорбции начинает падать из-за уменьшения количества фотоактивируемых центров.

Как видно из рис. 3, в отличие от включения (момент *b*) при выключении засветки (момент *c*) система релаксирует достаточно медленно (сотни s). Это свидетельствует об образовании долгоживущих активных центров и подтверждается наличием эффекта послесвечения, который фиксировался фотоумножителем, включавшимся одновременно с выключением засветки

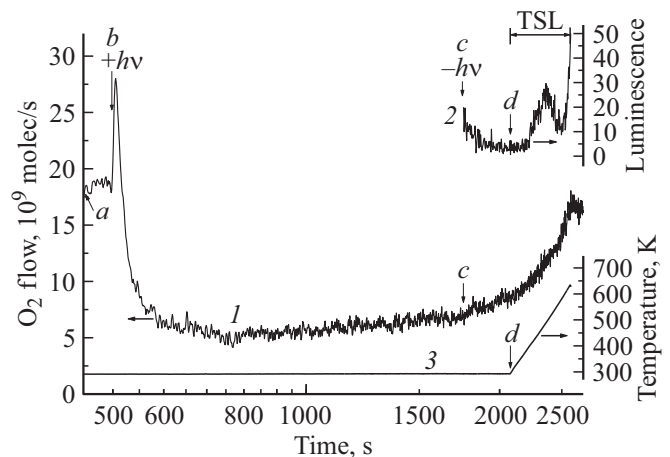


Рис. 3. Кинетика фото-адсорбционно/десорбционного процесса (кривая 1) и спектр ТСЛ после облучения $\lambda = 385$ nm при нагревании — кривая 2. Кривая 3 — характеристика нагрева. Нвчальное давление кислорода 10^{-8} Torr.

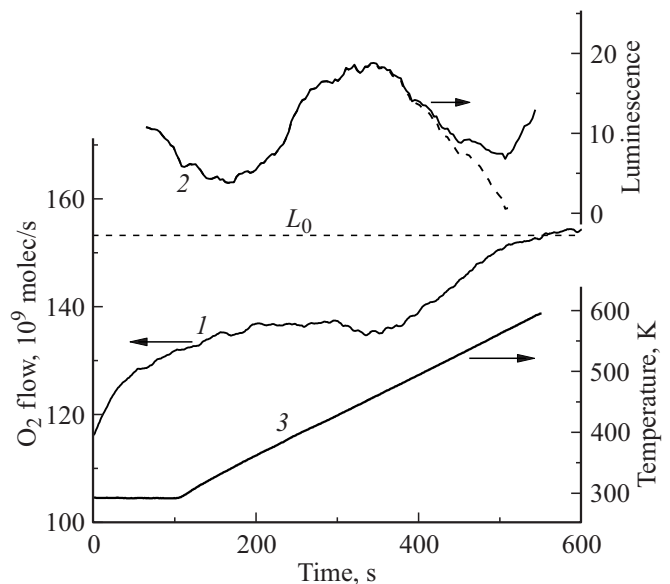


Рис. 4. Кинетика адсорбционно-десорбционного процесса на предварительно засвеченном образце в ходе нагрева в потоке кислорода при 10^{-7} Torr. Кривая 1 — изменение потока кислорода. Кривая 2 — „зеленая“ полоса термостимулированной люминесценции. Кривая 3 — характеристика нагрева.

(рис. 3, кривая 2, *c–d*). В момент *d* включали линейный нагрев образца. Как видно из рис. 3, нагрев приводит к появлению сигнала термостимулированной люминесценции (ТСЛ) (полоса излучения с максимумом ~ 500 nm).

На рис. 4 приведен фрагмент кривой релаксации потока после предварительной засветки аналогичной предыдущей (рис. 3), но реализуемой при более высоком давлении. Началу отсчета на рис. 4 соответствует момент *c*) на рис. 3. Как видно из рис. 4 (кривая 1), при этом давлении поток релаксирует также достаточно медленно (сотни секунд) к начальному значению L_0 .

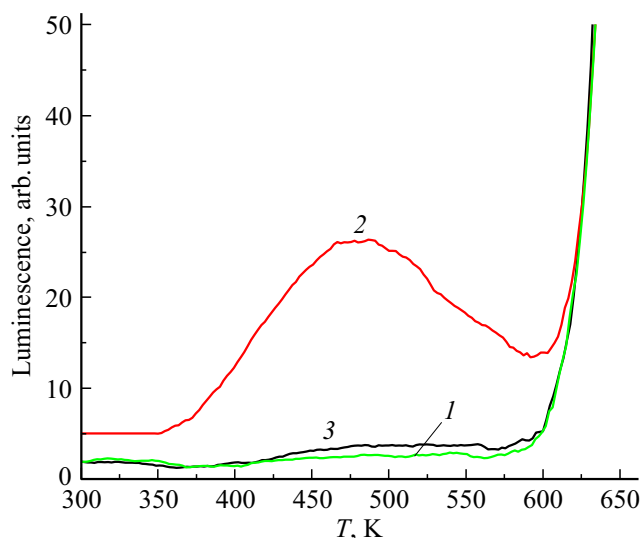


Рис. 5. ТСЛ порошка ZnO в вакууме после засветки и последующего нагрева. Кривая 1 — $\lambda_{\text{засветки}} = 365$ nm, кривая 2 — $\lambda_{\text{засветки}} = 385$ nm, кривая 3 — ТСЛ после засветки предварительно выдержанного в атмосфере кислорода образца ($\lambda_{\text{засветки}} = 385$ nm, давление O_2 — 10^{-1} Torr).

Как видно из рис. 4, нагрев приводит к синхронному падению потока кислорода и к росту ТСЛ. Экстремумы пиков совпадают и лежат при ~ 450 K. После падения интенсивности свечения, начиная с ~ 570 K (кривая 2), интенсивность сигнала растет, но рост вызван коротковолновым хвостом температурного ИК свечения оксида. Это свидетельствует, что оба эффекта обусловлены одной причиной — развалом долгоживущих активных центров, наведенных фотоактивацией образца. Развал центров сопровождается генерацией свободных носителей, что является причиной увеличения скорости адсорбции при нагреве образца и появлении зеленой люминесценции (500 nm). Этот эффект не проявился на кривой 1 рис. 3 из-за более низкого давления кислорода, использованного в эксперименте.

Таким образом, засветка в области излучения экситона приводит к появлению на поверхности ZnO долгоживущих электронно-донорных и дырочных центров.

Проведены опыты по фотогенерации центров ТСЛ. Ранее ТСЛ зеленой полосы ZnO исследовалась в ряде работ. Низкотемпературная ТСЛ в интервале 10–300 K изучалась в [14,15] при рентгеновском возбуждении образца. Особенности на кривой ТСЛ связывают с процессом ионизации мелких доноров со средней энергией 60 meV. Высокотемпературные спектры ТСЛ исследовались в работе [16] также при рентгеновском возбуждении. Было обнаружено два максимума при температурах 420 K (0.8 eV) и 490 K (1.2 eV). В данной работе исследовалась высокотемпературная ТСЛ зеленой полосы ZnO при засветке длинами волн — 365 nm (область межзонных переходов) и 385 nm (экситонное возбуждение).

Результаты представлены на рис. 5. Облучение в вакууме при $\lambda = 365$ nm не привело к образованию центров ТСЛ (рис. 5, кривая 1). Напротив, после облучения при $\lambda = 385$ nm отчетливо проявился пик ТСЛ с максимумом на ~ 470 K, что совпадает с пиком на рис. 3. Эффект исчезает после адсорбции O_2 при давлении 0.1 Torr. Рост излучения при $T > 570$ K также связан с проявлением коротковолнового хвоста температурной светимости ZnO (см. рис. 4), которая не исчезает при кислородной обработке.

4. Заключение

Проведен сравнительный анализ механизмов переноса энергии возбуждения из объема фотоактивированного ZnO на поверхность по каналам диффузии электронов и дырок, фотогенерированных при межзонных переходах, и экситонов, генерированных в области экситонного резонанса. Показано, что образование „медленных“ центров фотокатализа в окислительно-восстановительных процессах намного эффективнее при экситонном возбуждении. Обнаружена релаксация фотоактивированной системы, которая вызывается распадом активных центров с излучением зеленой люминесценции. В потоке кислорода наблюдается динамический фото-адсорбционно/десорбционный процесс, имитирующий полный цикл окислительно-восстановительной реакции.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам Ресурсных центров СПбГУ: „Нанокompозиты“, „Физические методы исследования поверхности“, „Рентгенодифракционные методы исследования“, „Нанопотоника“.

Финансирование работы

Работа финансируется грантом РФФИ 18-03-00754.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov. *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- [2] J.R. Sanchez-Valencia, M. Alcaire, P. Romero-Gómez, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Barranco. *J. Phys. Chem. C* **118**, 18, 9852 (2014).
- [3] C. Jagadish, S. Pearton. *Zinc Oxide: Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Elsevier (2006). 590 с.
- [4] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider, H. Kalt. *Phys. Status Solidi B* **247**, 6, 1424 (2010).
- [5] Norbert H. Nickel, Evgenii Terukov. *Zinc Oxide — A Material for Micro- and Optoelectronic Applications*. Springer (2005).

- [6] V.V. Titov, A.A. Lisachenko, I.Kh. Akopyan, M.E. Labzovskaya, B.V. Novikov. *J. Lumin.* **195**, 153 (2018).
- [7] I.V. Blashkov, L.L. Basov, A.A. Lisachenko. *J. Phys. Chem. C* **121**, 51, 28364 (2017).
- [8] A.A. Lisachenko. *J. Photochem. Photobiology A* **354**, 47 (2018).
- [10] A.A. Lisachenko. *Physica B: Condens. Matter* **404**, 23, 4842 (2009).
- [11] A.A. Lisachenko. *Phys. Low-Dim. Struct.* 7/8, 1 (2000).
- [12] V.E. Drozd, V.V. Titov, I.A. Kasatkin, L.L. Basov, A.A. Lisachenko, O.L. Stroyuk, S.Y. Kuchmiy. *Thin Solid Films* **573**, 128-133 (2014).
- [13] A.A. Lisachenko. *J. Photochem. Photobiology A* **196**, 127 (2008).
- [14] Y. Wang, B. Yang, N. Can, P.D. Townsend. *J. Appl. Phys.* **109**, 053508 (2011).
- [15] П.А. Родный, К.А. Черненко, А. Золотарюв, Л. Григорьева, Е.И. Горохова, И.Д. Веневцев. *ФТТ* **58**, 10, 1982 (2016).
- [16] U. Pal, R. Melendrez, V. Chernov, M. Barboza-Flores. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 183118 (2006).

Редактор К.В. Емцев