

03,08

Динамика процессов электрон-дырочной рекомбинации и захвата носителей в анатазе, легированном бором, углеродом или азотом

© В.П. Жуков¹, E.V. Chulkov²

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Basque Country University,
San Sebastian, Spain

E-mail: Zhukov@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 18 февраля 2013 г.)

Методом теории возмущений выполнено первопринципное исследование процессов безызлучательной рекомбинации электрон-дырочных пар и связывания возбужденных носителей тока с примесными атомами в анатазе, легированном бором, углеродом, азотом. В качестве возмущения использован динамически экранированный потенциал межэлектронного взаимодействия, вычисленный в приближении случайных фаз. Показано, что при легировании бором и углеродом наиболее вероятными являются обменные процессы, при которых происходит связывание электронов с примесным атомом, а при легировании азотом наиболее вероятны обменные процессы, в результате которых с примесным атомом связываются дырки. Данные процессы происходят во временном интервале менее 2 fs. Далее следуют процессы потери энергии несвязанных электронов и дырок на генерацию фононов. Для случая легирования азотом выполнена оценка времени данного процесса, около 300 fs. Для образующихся при этом экситонов произведены оценки энергии кванта люминесценции и энергии связи электронов или дырок с примесным атомом. Обсуждается соответствие расчетных данных результатам экспериментов по фотокатализу на поверхности *N*-легированного анатаза.

1. Введение

Исследования динамики возбужденных состояний в широкозонных полупроводниках, обладающих фотокаталитическими свойствами, весьма важны для понимания физики фотокаталитических процессов и оптимизации свойств фотокатализаторов. Наиболее интересными динамическими процессами являются процессы потери энергии возбужденных носителей тока, электронов и дырок, с передачей ее фононам (релаксация носителей), процессы захвата носителей тока дефектами и примесями, а также рекомбинация электрон-дырочных пар. В отношении эффективности фотокатализатора процессы релаксации и рекомбинации являются „паразитными“; их ускорение приводит к понижению доли энергии, которая может быть использована для проведения фотокатализа. Поэтому одной из важных целей исследования является поиск таких фотокаталитических материалов, в которых скорости „паразитных“ процессов минимальны.

В серии работ [1–4] с использованием ряда спектроскопических методов с разрешением по времени были выполнены исследования процессов электрон-фононной релаксации в оксиде цинка. Было показано, в частности, что термализация возбужденных электронов, т.е. их переход на состояния вблизи дна зоны проводимости, происходит за время в пределах нескольких сотен fs. Более медленным процессом является релаксация дырок. В работах [5,6] длительность подобных процессов было оценено в 1–2 ps. Теоретические исследования

процессов электрон-фононной релаксации, с использованием первопринципных методов расчета характеристических времен, были проведены в работах [7–9]. В работе [7] изучалась релаксация одиночного возбужденного электрона в оксиде цинка, а в работе [8] — одиночного электрона в рутиле и анатазе. В [9] была предложена первопринципная методика расчета времени электрон-фононной релаксации с учетом возбуждения дополнительных электронов и каскадных процессов, а также метод расчета квазистационарного распределения возбужденных электронов в зоне проводимости и времени установления этого распределения. Предложенные методы были применены к чистому оксиду цинка, чистому анатазу, а также к анатазу, легированному бором, углеродом, азотом [10].

Существенную роль в динамике возбужденных электронов играют также процессы электрон-дырочной рекомбинации и захвата их на примесях. Обзор экспериментальных работ по рекомбинации имеется в работе [11]. Отметим также ряд работ, не охваченных обзором. В работах [2,12] была исследована электрон-дырочная рекомбинация в оксиде цинка и определено время жизни электрон-дырочных пар, до их рекомбинации. Было показано, что рекомбинация происходит значительно медленнее, чем релаксация. В работе [1] было оценено время жизни свободных электронов и дырок в оксиде цинка, величина порядка 10 ps [2], и время жизни экситонов — около 30 ps. В работе [13] было оценено время жизни двух экситонных состояний

в рутиле, 1.8 и 3.1 ns, а в работе [14] — время жизни экситонов в анатазе, около 100 ps. Измерения временной зависимости люминесценции [15,16] привели к значениям времен жизни экситонов в анатазе в пределах нескольких наносекунд.

Однако состояние теоретических работ по рекомбинации не является удовлетворительным. В частности, отсутствуют какие-либо методы, которые позволяли бы оценить из первых принципов время угасания люминесценции. Нам неизвестны также какие-либо попытки вычислить из первых принципов время рекомбинации электрон-дырочных пар или гашения экситонов.

Обзор экспериментальных исследований по захвату носителей тока на примесях также приведен в [11]. Эксперименты показывают, что захват возбужденных или инжектированных электронов происходит преимущественно на ловушках на поверхности или вблизи нее, но есть свидетельства и того, что захват имеет место и в объеме полупроводника. Время протекания процессов захвата электронов сильно зависит от конкретных условий, но соизмеримо со временем релаксации, т.е., по-видимому, короче 100 fs [17]. С другой стороны, эксперименты показывают, что время жизни захваченных электронов значительно больше времени их захвата и в зависимости от конкретных условий может изменяться в чрезвычайно широких пределах — от сотен пикосекунд до микросекунд и секунд (см. обзор [11]). Захват дырок на примесях также происходит в фемтосекундном временном интервале. Так, в работе [18] время захвата было оценено в 50 fs, а в работе [19] — в 200 fs. Теоретически процессы такого типа изучены недостаточно. В частности, на первопринципном уровне была выполнена лишь одна работа [20], в которой был рассмотрен излучательный захват возбужденных электронов на примесях бора, углерода или азота в анатазе. Было показано, что из-за запрета по локальной симметрии и из-за больших энергетических интервалов между примесными состояниями и дном зоны проводимости вероятность такого процесса чрезвычайно мала. Безызлучательные процессы захвата носителей тока на примесях в фотокаталитических оксидах на первопринципном уровне не изучались.

В связи с важностью физики безызлучательных процессов рекомбинации и захвата на примесях для понимания процессов фотокатализа мы предприняли теоретическое исследование процессов данного типа в анатазе, легированном бором, азотом и углеродом. В настоящей статье рассматриваются возможные процессы данного типа и приводится аргументация, позволяющая выделить наиболее вероятные из них. Предлагается первопринципная методика расчета временных характеристик таких процессов, обсуждаются результаты расчетов временных характеристик, приводится оценка характеристик экситонных состояний, которые могут возникнуть в результате безызлучательных процессов, рассматриваются соотношения между расчетными данными и имею-

щимися экспериментальными данными по фотокатализу на поверхности легированного анатаза.

2. Теория

Процессы перехода электронов, дающие вклады в захват на примесях или рекомбинацию, представляется возможным изучить на основе качественного анализа электронной структуры легированного полупроводника. На рис. 1 схематически представлена типичная зонная структура легированного полупроводника, для которой характерно присутствие узких примесных зон внутри запрещенной щели. В рамках настоящей работы мы обсуждаем только возбуждения из валентной зоны в зону проводимости и пренебрегаем возбуждениями, в которых участвуют примесные состояния. Учет этого второго рода возбуждений является отдельной сложной задачей. За возбуждением следует потеря избыточной энергии возбужденных электронов или дырок на генерацию фононов, т.е. релаксация, после чего следует рекомбинация носителей. Время релаксации электронов — величина порядка нескольких десятков фемтосекунд, а дырок — предположительно несколько пикосекунд. Поскольку время рекомбинации на несколько порядков больше времени релаксации, то по нашему мнению образовавшиеся в результате поглощения светового кванта дырки находятся только в состояниях вблизи потолка валентной зоны, а электроны — только вблизи дна зоны проводимости. Учет этого обстоятельства позволяет в значительной степени упростить теорию.

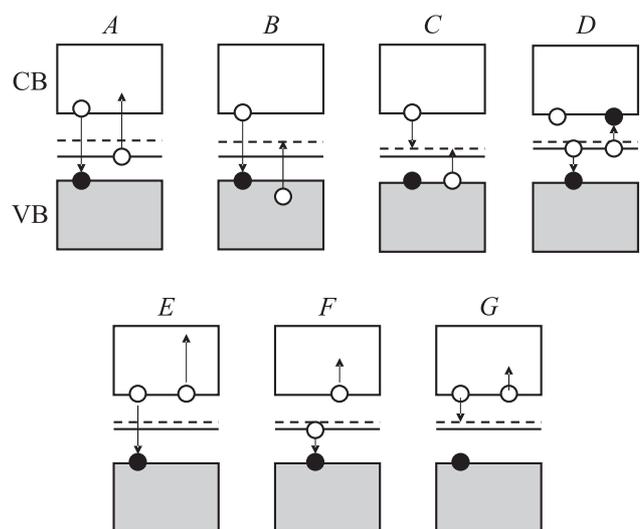


Рис. 1. Схематическое изображение электронных переходов в широкозонном полупроводнике, которые могут привести к захвату носителей на примесных атомах. Здесь VB и CB — обозначения валентной зоны и зоны проводимости соответственно. Электроны и дырки обозначены светлыми и темными кружками соответственно. Занятые примесные состояния внутри запрещенной зоны обозначены сплошными линиями, а пустые — штриховыми.

Закон сохранения полной энергии требует, чтобы каждый переход электрона в ниже расположенное дырочное состояние, рекомбинация, сопровождался вторичным возбуждением электрона с поглощением энергии, освобождаемой при первичном переходе. На рис. 1 показаны виды межзонных переходов, которые могут в этом случае приводить к захвату носителей на примесях. (Показанные схемы переходов являются упрощенными; для диаграмм *A* и *B* они уточняются ниже.)

На диаграмме *A* показан процесс рекомбинации электрона из зоны проводимости с дыркой в валентной зоне, сопровождаемый вторичным возбуждением электрона из примесной зоны в зону проводимости. За возбуждением вторичного электрона следует потеря части его энергии за счет электрон-фононного взаимодействия, вследствие чего спустя максимум несколько сотен фемтосекунд электрон оказывается у дна зоны проводимости. Результатом такого процесса является не просто рекомбинация электрона и дырки, а уничтожение дырки в валентной зоне, появление новой дырки в примесной зоне и возбужденного электрона в зоне проводимости, т.е. возникновение экситона, дырка которого находится на примесном состоянии, а электрон — в состоянии у дна зоны проводимости. Диаграмма *B* относится к аналогичному процессу, в котором вторичные возбуждения электрона происходят из валентной зоны в примесную зону. При этом в валентной зоне образуется возбужденная дырка, которая впоследствии теряет свою энергию путем генерации фононов. В конечном счете может произойти образование экситона, электрон которого захвачен примесным атомом, а дырка занимает состояние на потолке валентной зоны. Поскольку ширина валентной зоны в оксидных полупроводниках, ~ 2.5 eV, сопоставима с шириной запрещенной зоны, ~ 3 eV, условие сохранения полной энергии может выполняться при почти любом положении примесных уровней внутри запрещенной зоны, т.е. можно ожидать, что процессы типов *A* и *B* весьма вероятны.

Диаграмма *C* соответствует переходу электрона на примесный уровень, сопровождаемому появлением дополнительной дырки в валентной зоне, а диаграмма *D* — локализации дырки на примесном уровне, сопровождаемой появлением дополнительного электрона в зоне проводимости. Из закона сохранения энергии следует, что эти процессы могут происходить лишь при положении примесных уровней в центре запрещенной зоны, поэтому их вероятность по сравнению с процессами *A* и *B* невелика. В частности, в изучаемом нами случае анатаза, легированного бором, углеродом или азотом, в центре запрещенной зоны примесных уровней нет.

Диаграммы *E*, *F* и *G* соответствуют процессам, в которых возбуждаются электроны, ранее возбужденные в зону проводимости. Дырка в валентной зоне в случае диаграммы *E* рекомбинирует с первичным возбужденным электроном, а в случае диаграммы *F* — с электроном из примесной зоны. В случае диаграммы *G* дырка в валентной зоне сохраняется, а электрон из зоны

проводимости рекомбинирует с дыркой из примесной зоны.

Анализ процессов, отображенных на диаграммах *E*, *F*, *G*, является типичной задачей физики сильно легированных полупроводников. Однако в физике фотокаталитических материалов данные процессы, по сравнению с процессами на диаграммах *A* и *B*, имеют мало значения. Причина заключается в том, что концентрация возбужденных светом электронов в зоне проводимости весьма мала в сравнении с концентрацией примесных атомов. Согласно оценкам, приведенным в [21], при возбуждении ртутной лампой или постоянным лазером концентрация возбужденных электронов не превышает 10^{14} 1/м³, что при объеме элементарной ячейки оксида порядка 100 \AA^3 соответствует величине порядка 10^{-7} на ячейку, тогда как представляющие интерес для фотокатализа и технически достижимые концентрации примесных атомов составляют несколько процентов [22,23].

Таким образом, наиболее вероятными процессами электрон-дырочной рекомбинации и сопутствующего захвата носителей на примесях в фотокаталитических оксидах с последующим образованием экситонов являются Оже-процессы обмена энергией с участием электронов в валентной зоне, примесной зоне и зоне проводимости, отображенные на диаграммах *A* и *B*. Опишем метод расчета динамики процессов, соответствующих диаграмме *A*; расчеты для процессов диаграммы *B* аналогичны.

Многочастичный подход общего вида к Оже-процессам в полупроводниках впервые был развит в работе Битти и Ландсберга [24]. Было показано, что имеется два типа Оже-процессов, прямой и обменный. Схемы электронных переходов для этих процессов показаны на рис. 2.

В случае прямого взаимодействия электрон с волновым вектором \mathbf{p}_c и энергией E_c , который был на дне зоны проводимости, рекомбинирует с дыркой с волновым вектором \mathbf{p}_v и энергией E_v , которая была на потолке валентной зоны. Это приводит к возбуждению электрона из состояния с волновым вектором \mathbf{k} и энергией E_k в примесной зоне в состояние с волновым вектором $\mathbf{k} + \mathbf{t}$ и энергией E_{k+t} в зоне проводимости. Здесь $\mathbf{t} = \mathbf{p}_c - \mathbf{p}_v$ — вектор передаваемого импульса, а энергия, переносимая на вторичное возбуждение, равна $\hbar\omega = E_c - E_v = E_{k+t} - E_k$. В случае обменного взаимодействия электрон из примесной зоны рекомбинирует с дыркой на потолке валентной зоны. Это приводит к переходу электрона с дна зоны проводимости в возбужденное состояние в зоне проводимости. Вероятность прямого процесса определяется матричным элементом динамически экранированного потенциала межэлектронного взаимодействия $W(\mathbf{r})$, параметрами которого являются передаваемые импульс и энергии

$$W_{f,f'}^{i,i'}(\omega, \mathbf{t})_{\text{dir}} = \langle i, i' | W(\omega, \mathbf{t}) | f, f' \rangle = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_{\mathbf{p}_c, E_c}^*(\mathbf{r}) \times \psi_{\mathbf{k}, E_k}^*(\mathbf{r}') W(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \omega, \mathbf{t}) \psi_{\mathbf{p}_v, E_v}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{t}, E_{k+t}}(\mathbf{r}'). \quad (1)$$

Здесь $i \equiv \{\mathbf{p}_c, E_c\}$ и $i' \equiv \{\mathbf{k}, E_k\}$ — квантовые числа исходных состояний, а $f \equiv \{\mathbf{p}_v, E_v\}$ и $f' \equiv \{\mathbf{k} + \mathbf{t}, E_{k+t}\}$ —

квантовые числа финальных состояний. Матричный элемент обменного взаимодействия $W_{f,f'}^{i,i'}(\omega, \mathbf{t})_{\text{exc}}$ отличается перестановкой волновых функций финальных состояний; он включает произведение $\psi_{k+t, E_{k+t}}(\mathbf{r})\psi_{p_v, E_v}(\mathbf{r}')$. Вероятность суммарного процесса определяется величиной [25]

$$|W|^2 = (|W_{\text{dir}}|^2 + |W_{\text{exc}}|^2 + |W_{\text{dir}} - W_{\text{exc}}|^2)/2. \quad (2)$$

Согласно „золотому правилу Ферми“ теории возмущений, вероятность перехода первичного электрона за единицу времени из состояния i в состояние f при возбуждении вторичного электрона из состояния i' в состояние f' равна

$$P_{f,f'}^{i,i'} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{f,f'}^{i,i'}(\omega, \mathbf{t})|^2 \delta(E_i + E_{i'} - E_f - E_{f'}). \quad (3)$$

Здесь наличие δ -функции обеспечивает сохранение полной энергии. Суммирование вероятностей всех возможных возбуждений вторичного электрона с учетом функции распределения дает вероятность прямого и обменного процесса рекомбинации электрона в зоне проводимости (в состоянии $i \equiv \{\mathbf{p}_c, E_c\}$) и дырки в валентной зоне (в состоянии $i \equiv \{\mathbf{p}_v, E_v\}$)

$$\Gamma(i, f) = \sum_{i', f'} P_{f,f'}^{i,i'} g(E_{i'}) [1 - g(E_{f'})]. \quad (4)$$

Здесь g — фермиевские числа заполнения энергетических уровней, а суммируются возбуждения в состояния зоны проводимости из примесных состояний, соответствующих всем волновым векторам в зоне Бриллюэна. Величина, обратная вероятности, определяет время протекания процесса

$$\tau(i, f) = 1/\Gamma(i, f). \quad (5)$$

Наиболее сложной частью метода является расчет динамически экранированного потенциала. Мы используем метод, который был сформулирован в работах [26,27] и применен для расчета времени электрон-электронной релаксации в металлах в [28,29]. Указанные работы содержат обсуждение физических основ метода, поэтому мы приведем здесь лишь его самое краткое описание. В основе метода лежит представление величин, описывающих реакцию твердого тела на приложенное слабое электромагнитное поле (функции поляризации, функции отклика, диэлектрической функции) в виде разложения по базисному набору так называемых продукт-орбиталей. Орбиталями данного типа являются блоховские функции, построенные из ортонормированных произведений линейаризованных muffin-tin-орбиталей [27], центрированных на всех атомах, входящих в элементарную ячейку. Если описываемая функция зависит от двух радиусов-векторов, то она описывается набором матриц, которые индексируются номерами продукт-орбиталей и зависят от передаваемой энергии $\hbar\omega$ и импульса \mathbf{t} . На

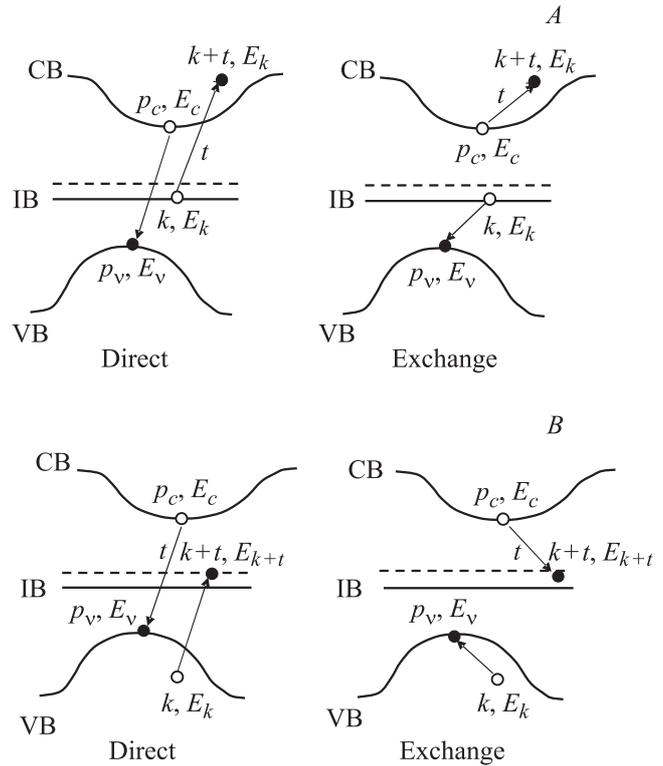


Рис. 2. Схемы электронных переходов для Оже-взаимодействий с участием электронов в валентной зоне, примесной зоне и зоне проводимости. Две верхние схемы (A) соответствуют процессам захвата дырки примесями, а две нижние (B) — процессам захвата электрона. Схемы direct соответствует прямым процессам, а схемы exchange — обменным.

первом этапе в приближении случайных фаз вычисляется функция поляризации χ_0 . Затем из вычисленных матриц функции поляризации находятся матрицы функции отклика

$$\chi(\omega, \mathbf{t}) = \chi_0(\omega, \mathbf{t}) + \chi_0(\omega, \mathbf{t})v_c(\mathbf{t})\chi(\omega, \mathbf{t}). \quad (6)$$

Здесь $v_c(\mathbf{t})$ — матрица неэкранированного кулоновского взаимодействия, также в базисе продукт-орбиталей. Введение поляризации позволяет представить экранированный потенциал как решение уравнения

$$W(\omega, \mathbf{t}) = v_c(\mathbf{t}) + v_c(\mathbf{t})\chi(\omega, \mathbf{t})v_c(\mathbf{t}). \quad (7)$$

3. Технические детали

Была исследована динамика электронных возбуждений в анатазе, легированном бором, углеродом, азотом. Фрагмент кристаллической структуры легированного анатаза показан на рис. 3. Данный фрагмент включает ближайшее окружение атома титана, искаженный октаэдр из атомов кислорода, и ближайшее окружение легирующего атома, треугольник из атомов титана. Предполагалось, что атомы легирующего элемента замещают атомы кислорода. В случае примесей углеро-

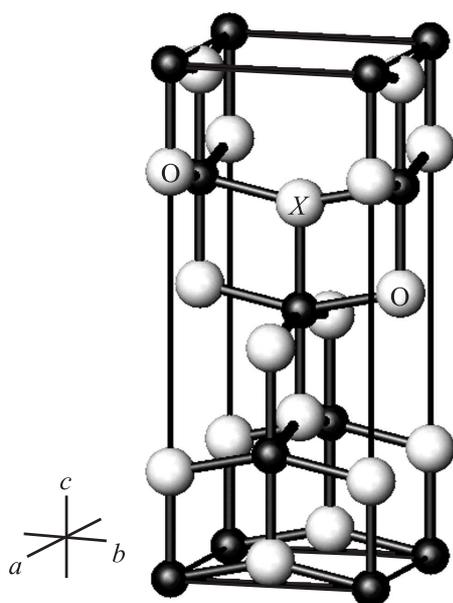


Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры анатаза, легированного бором или углеродом или азотом. Местоположение легирующего атома отмечено как X. В черном цвете показаны атомы титана, в сером — атомы кислорода.

да или азота замещение атомов кислорода является предпочтительным видом легирования [22,23]. В случае бора предпочтительным видом легирования является внедрение бора в междоузлия или на поверхность [30]. В нашей работе замещение кислорода на бор изучалось по той причине, что, по-видимому, только в этом случае легированный бором анатаз может проявлять фотокаталитическую активность в видимой области света [10]. Расчеты электронной зонной структуры выполнялись для сверх-ячейки, полученной двукратным транслированием примитивной ячейки анатаза состава Ti_2O_4 вдоль каждой кристаллографической оси. В данной сверх-ячейке замещался один атом кислорода, что соответствует 6.25% легирования. Искажения кристаллической решетки вблизи легирующего атома были учтены путем поиска минимума полной энергии сверх-ячейки (так называемой релаксации сверх-ячейки) псевдопотенциальным методом Quantum Espresso [31] — см. детали расчетов в работе [10]. Расчеты вероятностей переходов были выполнены на базе расчетов электронной зонной структуры, в которых была учтена возможность появления спиновой поляризации, однако спин-орбитальным взаимодействием пренебрегали. Это означает, что при оценке вероятностей учитывались лишь вторичные возбуждения без изменения z -проекции спина. Однако, поскольку какие-либо ограничения на передачу энергии между спиновыми каналами отсутствуют, считалось, что при рекомбинации электрон-дырочных пар в одном из спиновых каналов вторичные возбуждения могут появляться в обоих спиновых каналах, с $m_z = 1/2, -1/2$.

4. Обсуждение результатов

Схематическое представление электронной зонной структуры анатаза, легированного бором, углеродом или азотом, показано на рис. 4; конкретные данные приведены в работе [20]. Первопринципные расчеты зонной структуры в базисе линейаризованных muffin-tin-орбиталей в LSDA + U-формализме приводят к спин-поляризованным решениям для легирования бором или азотом, с магнитным моментом, равным $1 \mu_B$, и к неполяризованному решению для легирования углеродом. Состояния примеси бора расположены внутри зоны проводимости и вблизи потолка запрещенной зоны, состояния примеси углерода локализованы несколько ниже центра запрещенной зоны, а состояния примеси азота находятся у дна запрещенной зоны, в непосредственной близости от валентной зоны. Расчетная ширина запрещенной зоны $\hbar\omega$ между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости, в согласии с экспериментом, равна 3.2 eV. В случае легирования бором потолок валентной зоны и дно зоны проводимости соответствуют Γ -точке в зоне Бриллюэна, а при легировании углеродом или азотом эти состояния соответствуют X-точке [20], т.е. во всех случаях вектор переноса импульса $\mathbf{t} = 0$.

Расчеты позволяют выявить изменения характеристик динамики возбужденных состояний в зависимости от положения примесных уровней внутри запрещенной зоны. Вычисленные значения скорости и времени протекания процессов, соответствующих диаграммам A и B (рис. 1), приведены в таблице.

Даны полные вероятности процесса, почти равные вероятностям обменного процесса на рис. 2, поскольку расчеты показывают, что почти во всех случаях вероятности прямого процесса по крайней мере на 3 порядка меньше вероятности обменного процесса. Единственным

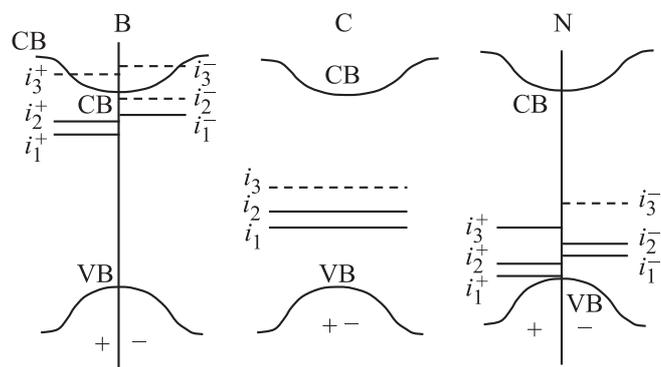


Рис. 4. Схематическое представление электронной зонной структуры анатаза, легированного бором, углеродом, азотом. Примесные состояния указаны метками $i \dots^+, i \dots^-$, метки + и - соответствуют состояниям с $m_z = 1/2$ и $m_z = -1/2$ соответственно. Сплошными линиями показаны занятые примесные состояния, штриховыми — свободные. Состояние на потолке валентной зоны обозначено как VB, а на дне зоны проводимости — как CB.

Вычисленные значения скорости Γ и времени τ захвата электронов и дырок в анатазе, легированном бором, азотом, углеродом

| Тип легирования, тип процесса | Γ (1/fs) | τ (fs) | E_{lum} (eV) | E_{ph} (eV) |
|----------------------------------|-----------------|-------------|--------------------------------|--------------------------------|
| B, захват электрона | 0.96 ↓ | 1.03 ↓ | 2.7 ↓ | 0.5 ↓ |
| B, захват дырки | 0.11 | 8.7 | 0.8, 1.0 | 2.4, 2.2 |
| | 0.016 ↓ | 59.6 ↓ | 0.8 ↓ | 2.4 ↓ |
| C, захват электрона | 0.76 | 1.31 | 2.3 | 0.9 |
| C, захват дырки | 0.025 | 39.7 | 1.7, 2.0 | 1.5, 1.2 |
| N, захват электрона | 0.58 ↓ | 1.71 ↓ | 0.9 ↓ | 2.3 ↓ |
| N, захват дырки | 2.49 | 0.4 | 2.6(i_3^+), 2.9(i_2^+) | 0.6(i_3^+), 0.3(i_2^+) |
| | 0.042 ↓ | 23.9 ↓ | 2.7, 3.0 ↓ | 0.5, 0.2 ↓ |

Примечание. Значения для $m_z = -1/2$ канала отмечены стрелками вниз. Приведены также оценочные значения энергии люминесценции E_{lum} и потери энергии на генерацию фононов E_{ph} .

исключением является процесс захвата дырки в В-легированном анатазе в канале с $m_z = 1/2$. В этом случае для прямого процесса $\Gamma_{dir} = 0.10$ 1/fs, а для обменного $\Gamma_{exc} = 0.02$ 1/fs.

Из приведенных данных следует, что в случае легирования бором наиболее быстрым является обменный захват электрона в канале с $m_z = -1/2$, т.е. переход $CB \rightarrow i_{-2}^-$ (рис. 4), сопровождаемый вторичными возбуждениями внутри валентной зоны. Аналогично, в случае легирования углеродом скорость обменного захвата возбужденного электрона, вследствие перехода $CB \rightarrow i_3$, также значительно выше скорости захвата дырки. Наоборот, при легировании азотом значительно более быстрым является обменный захват дырки в канале с $m_z = 1/2$. Он осуществляется посредством перехода электрона из примесных состояний i_1^+ или i_2^+ или i_3^+ в дырку в валентной зоне (VB), сопровождаемого вторичными возбуждениями электронов в зону проводимости (CB).

Результатом вторичных возбуждений в случае легирования бором или углеродом является появление в валентной зоне возбужденных дырок, с энергией ниже потолка зоны, а в случае легирования азотом — появление возбужденных электронов в зоне проводимости. Вероятности данных процессов весьма велики, и если бы они были необратимы, то происходили бы за время менее 2 fs. Однако существенным является то, что описываемые процессы происходят с сохранением полной энергии, являются микроскопически обратимыми, поэтому вычисленные временные характеристики относятся к вероятностям и обратных процессов. Процессом, следующим за вторичными возбуждениями дырок или электронов, является их переход, соответственно, на потолок валентной зоны или на дно зоны проводимости с передачей части их энергии в фононную подсистему. Данный процесс является необратимым. Его результатом является образование экситона с электроном в примесной i_2^- -зоне в случае легирования бором и в i_3^- -зоне в случае легирования углеродом, и с дыркой на потолке валентной зоны. В случае легирования

азотом в экситон входят дырка в примесной зоне и электрон на дне зоны проводимости. Потери энергии на генерацию фононов в процессе образования экситонов равны разности энергий начального возбужденного и конечного (на дне зоны проводимости или на потолке валентной зоны) состояний захватываемого электрона или дырки; их значения E_{ph} также приведены в таблице. Для легирования азотом имеются два значения E_{ph} , соответствующие примесным состояниям i_2^+ и i_3^+ ; состояние i_1^+ имеет энергию, весьма близкую к энергии потолка валентной зоны, и в данном случае $E_{ph} \sim 0$. Значение потери энергии на генерацию фононов равно энергии, необходимой для перевода захваченного электрона или дырки в состояние, соответственно, на дне зоны проводимости или на потолке валентной зоны, т.е. оно одновременно характеризует прочность связи захваченного электрона или дырки с примесным атомом. Энергию кванта люминесценции, которая может появиться при рекомбинации экситонов, можно оценить как $E_{lum} = \hbar\omega - E_{ph}$ (см. таблицу).

Возникает вопрос о времени образования и времени жизни экситонов, которые могут появляться в рассматриваемых процессах. Время образования определяется скоростью процесса релаксации возбужденных электронов в анатазе с передачей энергии фононам, который изучался в работах [8,9]. На рис. 5 показаны значения времени генерации одного фонона возбужденным электроном в зоне проводимости анатаза (τ_{rel}) и времени перехода электрона на дно зоны проводимости (τ_{en}) в зависимости от энергии E электрона относительно дна зоны.

Используя эти данные, можно оценить время образования экситона, т.е. время окончания процесса передачи энергии от возбужденной дырки или электрона фононам. Опираясь на принцип микроскопической обратимости, можно считать, что в случае легирования азотом время пребывания вторичного электрона в зоне проводимости равно 0.4 fs (см. таблицу). Считая, что при энергии электрона относительно дна зоны проводимости $E = 0.5$ eV значение τ_{rel} равно 4 fs, получаем, что вероятность гене-

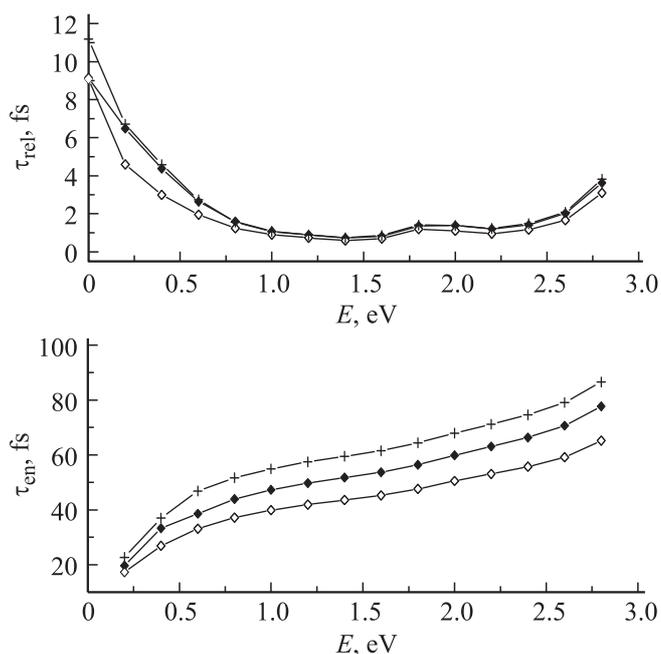


Рис. 5. Среднее по волновым векторам электронов время генерации фона при релаксации возбужденных электронов в анатазе τ_{rel} перехода электрона на дно зоны проводимости τ_{en} в зависимости от энергии электрона относительно дна зоны проводимости. Приведены данные, соответствующие разным наборам волновых векторов [8].

рации фона при этой энергии составляет 10%. Если считать, что при $E = 0.5$ eV значение τ_{en} равно 30 fs, получаем оценку времени падения вторичного электрона на дно зоны проводимости в N-легированном анатазе, равную 300 fs. Аналогичные оценки при $E = 0.25$ eV приводят к величине 350 fs. Поскольку теоретические оценки времени релаксации дырок в анатазе ранее не проводились, вопрос о времени связывания электрона и дырки в экситон в В- или С-легированном анатазе остается открытым.

Время жизни экситона, до момента рекомбинации его электрона и дырки, качественно можно оценить по характеру зонной структуры полупроводника и энергии кванта люминесценции. Поскольку примесный уровень, на котором оказывается электрон, связанный с атомами бора или углерода, является низшим свободным, рекомбинация путем однофононной потери энергии с переходом на более низкий уровень исключена. Из-за высоких значений энергии E_{ph} многофононными механизмами передачи энергии также можно пренебречь. С другой стороны, излучательная рекомбинация электрона и дырки может быть эффективной в случае, если энергетический интервал между электронным и дырочным уровнем (энергия кванта люминесценции) не превышает 0.2–0.3 eV [20]. Поскольку энергия кванта люминесценции для всех рассматриваемых типов легирования гораздо выше, можно ожидать, что захваченные на этих примесях экситоны будут иметь большое время

жизни и, соответственно, малую интенсивность люминесценции. Присутствие таких экситонов можно идентифицировать по энергии кванта люминесценции, 2.7 eV в случае В-легирования, 2.3 eV в случае С-легирования, 2.6 и 2.9 eV при легировании азотом. Нам неизвестны какие-либо экспериментальные данные по люминесценции в рассматриваемых объектах. Заметим, однако, что при температуре ниже 200 К доминирующей чертой в спектре люминесценции чистого анатаза является пик с максимумом при 2.3 eV, относящийся к гашению автолокализованного экситона. При таких температурах присутствие примесных атомов, по-видимому, приведет лишь к малым изменениям формы этого пика. Известно, что при температуре выше 200 К люминесценция, относящаяся к гашению автолокализованного экситона, отсутствует [32], поэтому люминесценция в легированном анатазе при такой температуре может быть найдена с большей вероятностью.

Несмотря на то, что полученные нами результаты относятся к возбуждениям с энергией выше ширины запрещенной щели, они могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных по фотокаталитической активности N-легированного анатаза. (Подобные данные для В- или С-легированного анатаза отсутствуют.) Начиная с первой работы по фотокатализу на N-легированном анатазе [22], считается, что N-легированный анатаз является эффективным фотокатализатором в видимой области. Однако это не всегда верно. Так, в работе [33] было показано, что при возбуждении как в видимом свете, так и в УФ, процесс окисления изопропанола на поверхности как чистого, так и N-легированного анатаза замедляется при увеличении концентрации азота в образце. Авторы предположили, что это происходит из-за того, что атомы азота служат центрами электрон-дырочной рекомбинации. По нашему мнению — это не так. При возбуждении дырка может образоваться на примесном состоянии атома азота или в валентной зоне, однако во втором случае дырка за время менее 1 fs переходит тоже на примесный уровень азота. Из-за большого энергетического интервала между зоной проводимости и зоной азотных состояний, 2.6 eV, быстрая рекомбинация является маловероятной. В работе [34] изучалось фотоокисление муравьиной кислоты и ионов аммония на поверхности N-легированного анатаза. Авторы не обнаружили следов такого процесса и объяснили это тем, что дырки локализируются на примесных состояниях азота, которые имеют энергию выше потолка валентной зоны и поэтому обладают окислительным потенциалом, недостаточным для проведения такого процесса. При возбуждении в видимой области локализация дырок на примесных состояниях азота — процесс очевидный, а при возбуждении в УФ-области это следует из наших расчетов. Локализация дырок на примесных уровнях атомов азота позволяет объяснить и уменьшение окислительной способности при увеличении концентрации азота, наблюдавшееся в работе [33]. Данный тип локализации был подтвержден

и работой [35], в которой было показано, что во многих случаях фоторазложение органики на поверхности N-легированного анатаза происходит за счет переноса возбужденных электронов, а не дырок. В работах [17,36] изучалось фоторазложение этиленгликоля на поверхности чистого и N-легированного анатаза при возбуждении как в УФ-области (3.5 eV), так и в видимом свете (2.7 eV). При УФ возбуждении перенос дырок от анатаза к этиленгликолю наблюдался как для чистого, так и, в меньшей степени, для легированного анатаза, что в случае легированного анатаза также соответствует локализации дырок на примесных состояниях азота. При возбуждении в видимом свете наблюдался слабый перенос дырок. В целом, несмотря на отсутствие прямых данных о времени локализации дырок, перечисленные экспериментальные данные служат косвенным, но достаточным подтверждением их локализации на примесных состояниях атомов азота.

5. Заключение

По закону сохранения энергии безызлучательная рекомбинация электрон-дырочных пар, возбужденных светом в легированных оксидных полупроводниках, должна сопровождаться возбуждением вторичных электрон-дырочных пар. Если примесные состояния расположены внутри запрещенной зоны, то наиболее вероятными процессами могут быть процессы, в которых вторичные возбуждения электронов происходят из валентной зоны в примесные состояния или из примесных состояний в зону проводимости. В нашей работе было выполнено первопринципное исследование скоростей данных процессов в анатазе, легированном бором, азотом или углеродом, при энергии возбуждения выше ширины запрещенной зоны. Расчеты выполнялись на основе теории возмущений с динамически экранированным потенциалом взаимодействия электрон-дырка, вычисляемым в приближении случайных фаз. Для двух видов вторичных возбуждений были исследованы оба возможных процесса, прямой и обменный. Было показано, что в случае легирования бором или углеродом наиболее быстрым процессом является обменная рекомбинация, при которой происходит перенос возбужденного электрона на примесный уровень, т.е. захват его, чему сопутствует возбуждение дырки в валентной зоне. В случае легирования азотом наиболее быстрым процессом является обменная рекомбинация, при которой происходит перенос дырки из валентной зоны в примесное состояние, т.е. захват дырки, чему сопутствует возбуждение электрона в зоне проводимости. Данные процессы осуществляются за время порядка 1–2 fs.

Следующим после возбуждения вторичных электрон-дырочных пар этапом эволюции возбужденных состояний является потеря энергии возбужденными дырками в валентной зоне (при В- или С-легировании) или возбужденными электронами в зоне проводимости (при

N-легировании) на генерирование фононов. Используя результаты ранее выполненных расчетов электрон-фононного взаимодействия, мы оценили продолжительность данного процесса в N-легированном анатазе как 300–350 fs.

Результатом указанных обменных процессов и последующей передачи энергии фононам является образование двух типов экситонов. При В- или С-легировании экситонный электрон занимает примесное состояние, а дырка — состояние на потолке валентной зоны. При N-легировании электрон занимает состояние на дне зоны проводимости, а дырка — примесное состояние. Наличие подобных экситонов может быть зафиксировано по спектрам люминесценции. На основании расчетов зонной структуры были оценены значения энергии квантов люминесценции, величины потерь энергии на генерацию фононов и энергии связи захваченных носителей тока с примесным атомом.

Экспериментальные исследования динамики возбужденных состояний проводились ранее лишь для N-легированного анатаза. Они показали, что дырки локализуются на состояниях азота, что соответствует результатам наших оценок. Локализация дырок на состояниях азота приводит к понижению фотокаталитической активности легированного анатаза.

Список литературы

- [1] A. Yamamoto, T. Kido, T. Goto, Y. Chen, T. Yao, A. Kasuya. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 469 (1999).
- [2] C.-K. Sun, S.-Z. Sun, K.-H. Lin, K.Y.-J. Zhang, H.-L. Liu, S.-C. Liu, J.-J. Wu. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 023 106 (2005).
- [3] X. Wen, J. Davis, D. McDonald, L. Dao, P. Hannaford, V. Coleman, H. Tan, C. Jagadish, K. Koike, S. Sasa. *Nanotechnology* **18**, 315 403 (2007).
- [4] E. Hendry, M. Koeberg, M. Bonn. *Phys. Rev. B* **76**, 045 214 (2007).
- [5] Q. Shen, K. Katayama, M. Yamaguchi, T. Sawada, T. Toyoda. *Thin Solid Films* **486**, 15 (2005).
- [6] Q. Shen, K. Katayama, T. Sawada, M. Yamaguchi, Y. Kumagai, T. Toyoda. *Chem. Phys. Lett.* **419**, 464 (2006).
- [7] V. Zhukov, P. Echenique, E. Chulkov. *Phys. Rev. B* **82**, 094 302 (2010).
- [8] V. Zhukov, E. Chulkov. *J. Phys.: Cond. Matter* **22**, 435 802 (2010).
- [9] V. Zhukov, V. Tyuterev, E. Chulkov. *J. Phys.: Cond. Matter* **24**, 405 802 (2012).
- [10] В.П. Жуков, В.Г. Тютюрев. *ФТТ* **54**, 11, 27 (2012).
- [11] M. Henderson. *Surf. Sci. Rep.* **66**, 185 (2011).
- [12] F. Bertram, J. Christen, A. Dadgar, A. Krost. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 041 917 (2007).
- [13] A. Amtout, R. Lionelly. *Phys. Rev. B* **51**, 6842 (1995).
- [14] T. Sekiya, M. Tasaki, K. Wakabayashi, S. Kurita. *J. Lumin.* **108**, 69 (2004).
- [15] K. Fujihara, S. Izumi, T. Ohno, M. Matsumura. *J. Photochem. Photobiology A* **132**, 99 (2000).
- [16] H. Ghosh, S. Adhikari. *Langmuir* **17**, 4129 (2001).
- [17] T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Sekino, T. Majima. *J. Phys. Chem. B* **110**, 14 055 (2006).

- [18] X. Yang, N. Tamai. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 3393 (2001).
- [19] Y. Tamaki, A. Furube, M. Murai, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1453 (2007).
- [20] V. Zhukov, E. Chulkov. *Phys. Status Solidi* **249**, 5, 1063 (2012).
- [21] R. Loudon. *The quantum theory of light*. Oxford University Press Inc., N.Y. (1983) 487 p.
- [22] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga. *Science* **293**, 269 (2001).
- [23] В.Н. Красильников, А.П. Штин, О.В. Гырдасова, Е.В. Поляков, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко, В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков. *ЖНХ* **55**, 8, 1258 (2010).
- [24] A.R. Beattie, P.T. Landsberg. *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **249**, 16 (1959).
- [25] S. Picozzi, R. Asahi, A. Freeman. *J. Comput. Electron.* **2**, 197 (2003).
- [26] F. Aryasetiawan, O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B* **49**, 16 214 (1994).
- [27] F. Aryasetiawan, O. Gunnarsson. *Rep. Prog. Phys.* **61**, 237 (1998).
- [28] V.P. Zhukov, E. Chulkov, P. Echenique. *Phys. Rev. B* **65**, 115 116 (2002).
- [29] V.P. Zhukov, E. Chulkov, P. Echenique. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 9, 096 401 (2004).
- [30] N. Feng, A. Zheng, Q. Wang, P. Ren, X. Gao, S.-B. Liu, Z. Shen, T. Chen, F. Deng. *J. Phys. Chem. C* **115**, 2709 (2011).
- [31] <http://www.quantum-espresso.org>; <http://www.pwscf.org> (2010).
- [32] M. Murakami, Y. Matsumoto, K. Nakajima, T. Makino, Y. Segawa, T. Chikyow, P. Ahmet, M. Kawasaki, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2664 (2001).
- [33] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto. *J. Phys. Chem. B* **107**, 5483 (2003).
- [34] M. Mrowetz, W. Balcerski, A. Colussi, M. Hoffmann. *J. Phys. Chem. B* **108**, 17 269 (2004).
- [35] H. Fu, L. Zhang, S. Zhang, Y. Zhu, J. Zhao. *J. Phys. Chem. B* **110**, 3061 (2006).
- [36] T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima. *J. Phys. Chem. C* **111**, 5259 (2007).