

В.А. Шотина, Д.Г. Фукина,
А.В. Боряков, Е.В. Сулейманов
Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет имени Н. И. Лобачевского
(г. Нижний Новгород, Россия)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ и $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ СО СТРУКТУРОЙ β -ПИРОХЛОРА

Соединения со структурой типа β -пирохлора уже несколько десятилетий представляют исследовательский интерес благодаря различным практически важным физическим свойствам. В настоящее время наибольший интерес среди них вызвали фотокаталитическая активность и термоэлектрические свойства.

Замечено, что β -пирохлоры с поливалентными элементами в октаэдрическом каркасе, вероятно, поглощают видимый свет [1]. Поэтому система оксидов ванадия и теллура $((\text{Rb}/\text{Cs})_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-2\text{TeO}_3)$ привлекает внимание, поскольку оба элемента способны принимать более одной степени окисления с октаэдрической координацией ($\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$, $\text{Te}^{4+}/\text{Te}^{6+}$). Ранее нами были получены β -пирохлоры с составом $\text{Rb}^+\text{V}^{3+}_{0.125}\text{V}^{5+}_{0.625}\text{Te}^{6+}_{1.25}\text{O}_6$ и $\text{Cs}^+\text{V}^{3+}_{0.125}\text{V}^{5+}_{0.625}\text{Te}^{6+}_{1.25}\text{O}_6$, который был подтвержден методами рентгеновского микроанализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Чтобы оценить возможность использования полученных соединений $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ и $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ в качестве фотокаталитических материалов, необходимо исследовать их электронную структуру. Таким образом, оптическая ширина запрещенной зоны E_g была определена методом Тауца $((F(R_\infty) \cdot h\nu)^2 \sim \alpha^2)$ с использованием спектров диффузного отражения для случая прямозонного полупроводника (рис. 1) [2,3].

Полученное сильное поглощение обнаружено в ближнем ИК-диапазоне при $\sim 0,55$ эВ для $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ и $\sim 0,6$ эВ для $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$, тогда как в видимом свете и УФ-диапазоне нет наблюдаемых полос поглощения.

Такая узкая оптическая ширина запрещенной зоны коррелирует с цветом порошков $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ и $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$, темно-зеленым и близким к черному для обоих образцов.

Из-за узкой запрещенной зоны ожидается появление электронной проводимости $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ и $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ при температурах близких к комнатной, поэтому она была измерена методом импедансной спектроскопии.

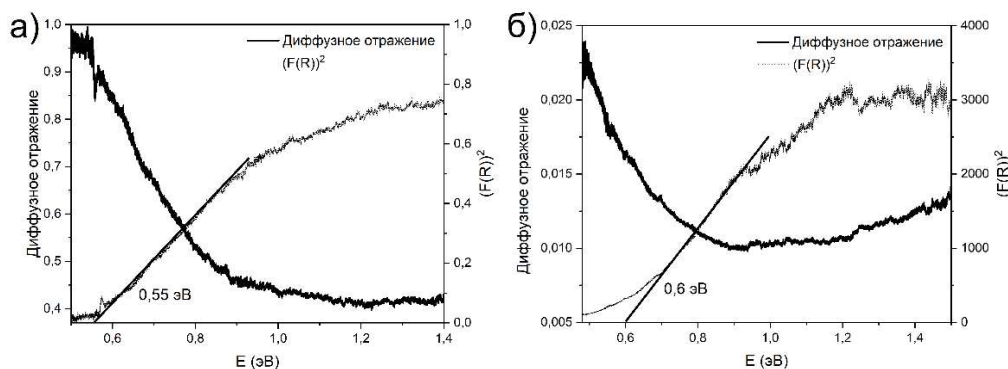


Рисунок 1 – Спектры диффузного отражения и функция Тауца для RbV_{0.75}Te_{1.25}O₆ (а) и CsV_{0.75}Te_{1.25}O₆ (б)

Энергия активации была определена из уравнения Аррениуса по зависимости $\ln(\sigma) = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ и равна 0,45 эВ и 0,37 эВ для RbV_{0.75}Te_{1.25}O₆ и CsV_{0.75}Te_{1.25}O₆ соответственно. Энергия активации RbV_{0.75}Te_{1.25}O₆ близка к энергии его запрещенной зоны, что характерно для собственных полупроводников. Однако соединение CsV_{0.75}Te_{1.25}O₆ обладает заметно более низким значением E_a , чем E_g , что может быть связано со сложной структурой запрещенной зоны. Различие между оптической шириной запрещенной зоны и энергией активации могут быть объяснены дефектной кристаллической структурой, а также присутствием ванадия в нескольких степенях окисления одновременно (+3 и +5).

Узкая запрещенная зона, энергия активации (<1 эВ) и однозначное увеличение проводимости с температурой позволяют рассматривать соединения как новые термоэлектрические материалы, которые могли бы преобразовывать отработанное тепло в электричество.

Используя спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФС), были определены положения края валентной зоны и дна зоны проводимости относительно уровня вакуума. Спектр УФС позволяет определить сродство к электрону (EA) соединения, которое совпадает с положением E_c и зависит от энергии возбуждения, ширины запрещенной зоны и ширины спектра испускаемых электронов [4] (таблица 1).

Положение края валентной зоны (E_v) материалов определялось путем линейной аппроксимации края спектра валентной зоны, полученной методом РФЭС, с учетом работы выхода электронов из Au (4.96 эВ) (таблица 1).

Значения E_v и E_c , рассчитанные с использованием экспериментальных E_c и E_v по данным УФС и РФЭС, соответственно, составляют -7.55 эВ и -6.98 эВ для RbV_{0.75}Te_{1.25}O₆ и -7.36 эВ и -6.79 эВ для

$\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ и близки к экспериментально определённым, что подтверждает правильность экстраполяции.

Таблица 1 – Значения ширины запрещенной зоны (E_g), энергии активации (E_a), электроотрицательности атома (χ), рассчитанные края валентной зоны на поверхности «полупроводник/вода» ($E_v(\text{H}_2\text{O})$), нижней границы зоны проводимости (E_c (вак, УФС), полученные по данным УФС, верхнего валентного края (E_v (вак, РФЭС)), полученного из данных РФЭС

Соединение	E_g , эВ	E_a , эВ	χ	$E_v(\text{H}_2\text{O})$, эВ	E_c (вак, УФС), эВ	E_v (вак, РФЭС), эВ
$\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$	0.55	0.45	5.96	-6.23	-7.00	-7.53
$\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$	0.60	0.37	5.91	-6.21	-6.76	-7.39

Расположение края валентной зоны и дна зоны проводимости, определенное по результатам УФС и РФЭС, характеризует электронную структуру соединений в вакууме, которая близка к состоянию на воздухе. Однако полупроводники в водном растворе изменяют положения E_v и E_c относительно уровня вакуума из-за образования границы раздела «полупроводник/электролит». Поэтому положения E_v и E_c были рассчитаны, используя теоретическое приближение для оксидных соединений [5], которое учитывает, что уровень Ферми лежит в середине запрещенной зоны соединения, и есть никаких специфических квантовых состояний на поверхности (таблица 1).

Принципиальная схема зонной структуры полученных соединений показана на рисунке 2.

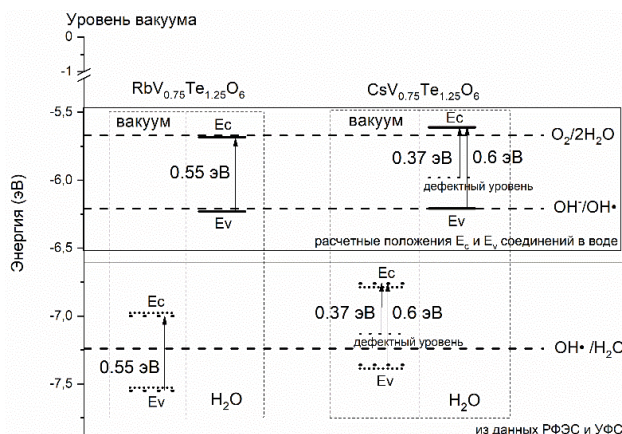


Рисунок 2 – Схематическая диаграмма электронного строения для $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ и $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ относительно уровня вакуума

Согласно рисунку 2, соединения $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ и $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ могут действовать как фотокатализаторы при облучении видимым светом в условиях воздуха и воды. Они способны генерировать электронно-дырочные пары, которые приводят к образованию гидроксильных радикалов и разложению органических соединений.

Образование гидроксильных радикалов было подтверждено экспериментально реакцией с терефталевой кислотой (ТА). Эксперимент показал слабую фотолюминесценцию раствора после облучения в случае $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$, т.о. в системе образуются радикалы $\text{OH}\cdot$, но их количество невелико. Эксперимент с $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ показал, что $\text{OH}\cdot$ радикалы в системе практически не образуются, что может быть связано с наличием дефектного уровня в запрещенной зоне $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$.

Таким образом, согласно исследованиям электронной структуры, только соединение $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ является перспективным для процесса фотокаталитического окисления или для генератора гидроксильных радикалов в процессе полимеризации.

Тем не менее, узкая запрещенная зона позволяет эффективно поглощать весь видимый диапазон света, поэтому эти соединения могут быть использованы для создания гетероструктурных фотокатализаторов с широкополосными полупроводниками (например, TiO_2 , ZnO), чтобы перенести их рабочий диапазон в область видимого света.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского) при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть госзадания, проект FSWR-2023-0024)

ЛИТЕРАТУРА

1. D.G. Fukina, A.V. Koryagin, A.V. Koroleva, E.V. Zhizhin, E.V. Suleimanov, N.S. Volkova and N.I. Kirillova, J. Solid State Chem. 2022, 308, 122939.
2. a) J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, Phys. Stat. Solid. (B) 1966, 15, 627 – 637.
3. P. Kubelka and F. Munk, Z. Techn. Phys. 1931, 12, 593 – 601.
4. a) G. Shao, Energy Environ. Mater. 2021, 4, 273 – 276.
5. a) M.A. Butler and D.S. Ginley, J. Electrochem. Soc 1978, 125, 228-232.