

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАДИАЦИОННО-СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ ПЛЕНОК TiO₂ СО СТРУКТУРОЙ АНАТАЗА

Т.О. Буско, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Н.М. Белый
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, г. Киев;
E-mail: busko@univ.kiev.ua,
Н.В. Витюк, А.М. Еременко, Н.П. Смирнова
Институт химии поверхности НАН Украины, г. Киев,
В.В. Шлапацкая
ДП «Радма» ИФХ НАН Украины, г. Киев, Украина

Синтезированы золь-гель методом нанокристаллические пленки анатаза TiO₂, способные к окислительно-восстановительным процессам фотокаталитического разложения токсических веществ, включая радиоактивные ионы. Проведены исследования кристаллической структуры, колебательных спектров и фотолюминесценции, облученных электронами высокой энергии ($E_e=1,8$ МэВ), и различных доз поглощения (3,0 и 4,0 МГр) нанокристаллических пленок. Показано, что радиационные повреждения, которые способствуют накоплению кислородных вакансий, стимулируют рост фотокаталитических свойств за счет создания центров захвата электронов и уменьшения при этом рекомбинации фотогенерированных носителей заряда.

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования фотохимических свойств пленочных образцов диоксида титана TiO₂, а также его бинарных (тройных) композитов при использовании методов золь-гель синтеза показывают заметное возрастание их фотокаталитических свойств в случае окислительно-восстановительных процессов, включая фотоминерализацию, направленных на деструкцию токсических органических и неорганических веществ [1-3]. Такое улучшение свойств фотокатализа связывают с образованием высокой удельной поверхности полупроводниковых наночастиц, что способствует миграции к ней фотогенерированных носителей зарядов. Наличие на поверхности дефектов структуры, а также адсорбированных молекул приводит к созданию акцепторных и донорных центров, способных к захвату фотоиндуцированных электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне, что приводит к предотвращению их взаимной рекомбинации. Предполагается, что существует несколько типов центров захвата носителей зарядов. Одни соответствуют поверхностным дефектам, создающим узкие донорные зоны энергетических электронных состояний вблизи дна зоны проводимости с глубиной залегания ~120 МэВ и поэтому относящимся к мелким ловушкам. Другие, более глубокие ловушки связывают с нарушениями структуры кристаллической фазы анатаза TiO₂, обусловленными вакансиями кислорода. Глубина расположения энергетических состояний этих точечных дефектов превышает 1 эВ. Поскольку вакансии кислорода могут образовываться как в объеме нанокристаллов, так и на их поверхности, то возможно несколько локализованных электронных состояний, разнесенных по энергии [3, 4].

Кроме того, как показывают исследования ЭПР, в пленочных образцах TiO₂ наблюдаются ионные меж-

доузельные центры Ti³⁺, концентрация которых зависит от методов синтеза анатаза, а также свободные гидроксильные радикалы OH и анион-радикалы O²⁻. Следует также отметить, что в процессе окислительно-восстановительных фотохимических превращений идет образование новых донорных и акцепторных уровней.

Таким образом, энергетическая электронная структура в пределах запрещенной зоны в нанокристаллических пленках анатаза TiO₂ сложная. С одной стороны, это способствует сенсibilизации полупроводниковых наночастиц к видимой области света и соответственно улучшает процессы релаксации электронного возбуждения и поэтому утрудняет понимание природы и динамики фотохимических превращений, которые необходимо для создания условий, уменьшающих потери фотогенерированных носителей зарядов за счет увеличения времени жизни нерекombинирующих электрон-дырочных пар.

В связи с этим могут представлять интерес исследования структуры, колебательной и оптической спектроскопии радиационно-модифицированных пленочных нанокристаллических образцов анатаза TiO₂ и его бинарных композитов с другими оксидами. При ионизирующем облучении высокоэнергетическими частицами, когда возможным становится смещение атомов, дефектная структура в объеме и на поверхности наночастиц может существенно изменяться за счет радиационного генерирования новых дефектов донорного и акцепторного типов, свободных и заряженных радикалов и других химических групп из-за деструкции и смывок адсорбированных химических элементов, а также релаксации имеющих точечных дефектов структуры. Естественно при этом ожидать перестройки энергетических состояний в области запрещенной щели, изменения их плотности

состояний и в конечном итоге радиационной стимуляции фотокаталитических свойств. Следует отметить, что с ростом дозы поглощения можно контролировать концентрацию пар Френкеля, т.е. содержание и тип вводимых радиационных дефектов. Это дает возможность более точно оценить характер радиационных повреждений и проследить их связь с изменениями дефектной структуры.

Особенно важной радиационная модификация фотокаталитических свойств нанокристаллических полупроводников анатаза TiO_2 может оказаться в постоянно действующих полях ионизирующего облучения, которое имеет место в хранилищах ядерных отходов при необходимости удаления из них токсических ионов тяжелых металлов или других веществ за счет окислительно-восстановительных процессов в присутствии фотокатализаторов.

Однако, несмотря на очевидность осуществления радиационно-стимулированного фотокатализа в результате накопления избыточных носителей заряда в полупроводниковых нанокристаллах анатаза исследования оптических свойств, связанных с фотохимическими превращениями в случае фотогенерации электрон-дырочных пар, не проводились. Поэтому роль радиационных повреждений в протекании окислительных и восстановительных процессов, минерализации веществ, предотвращении рекомбинации зарядов не изучена.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

В данной работе исследованы структура, спектральные зависимости, фотолюминесценции, колебательных мод нанокристаллических пленок анатаза TiO_2 , полученных методом золь-гель синтеза [1-3], после внесения радиационных повреждений при высокоэнергетическом электронном облучении ($E_e=1,8 \text{ МэВ}$) с различными дозами поглощения. Пленки толщиной 100...200 нм наносились на кремниевую подложку Si (100). Дисперсия размеров нанокристаллов находилась в пределах 5...25 нм.

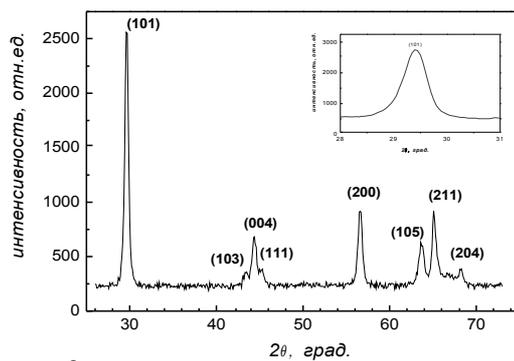
Кристаллическая структура изучалась методом рентгеновской дифракции. Оптические свойства исследовались методом рамановской спектроскопии при лазерном возбуждении с длиной волны $\lambda = 514,5 \text{ нм}$ [5-8].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез нанокристаллических полупроводниковых пленок TiO_2 предполагает получение структуры анатаза со стехиометрическим содержанием компонент и определенными, наиболее оптимальными, размерами зерен с пространственно упорядоченным размещением атомов.

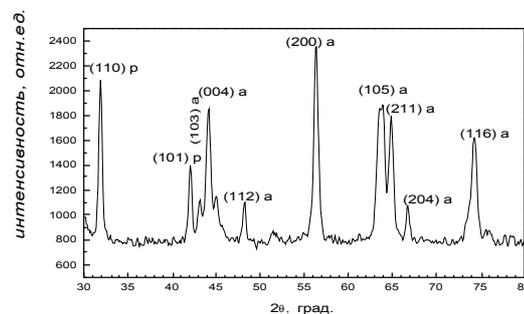
На рис. 1 приведена картина рентгеновской дифракции для порошков TiO_2 , полученных золь-гель методом. Видно, что в случае отжига порошков при 773 К в течение 4 ч имеется лишь структура анатаза, параметры решетки которого близки параметрам,

свойственным образцам TiO_2 с большими размерами кристаллитов ($a=b=3,782 \text{ \AA}$, $c=9,502 \text{ \AA}$).



a

a



б

Рис. 1. Картина рентгеновской дифракции для порошков диоксида титана, полученных золь-гель методом: а – структура анатаза; б – смесь порошков TiO_2 со структурой анатаза (80%) и рутила (20%). Индекс p отвечает рутилу; а – анатазу ($\lambda_{\text{Co}}=1,7902 \text{ \AA}$)

Для пленочных образцов (рис. 2) фаза анатаза TiO_2 сохраняется, однако характеристики этой структуры изменяются, что проявляется в смещении положений дифракционных пиков, их уширении. При наличии в смеси порошков рутила картина дифракции заметно усложняется, хотя интерференционные пики для каждой из структур хорошо выражены из-за резкого отличия в параметрах решетки при сохранении одной и той же тетрагональной сингонии (параметры решетки рутила $a = b = 4,584 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$).

Изменяется также текстура образцов особенно для плоскостей, отражения от которых размещены на больших углах 2θ . Следовательно, при сохранении размеров блоков когерентного рассеяния, о чем свидетельствует малое изменение уширения дифракционной линии на сравнительно небольших углах (101) для пленок и порошков, отожженных при 773 К в течение 4 ч, в пленках возникают микронапряжения. Известно, что их наличие приводит

к возрастанию полуширины линий с увеличением модуля вектора рассеяния.

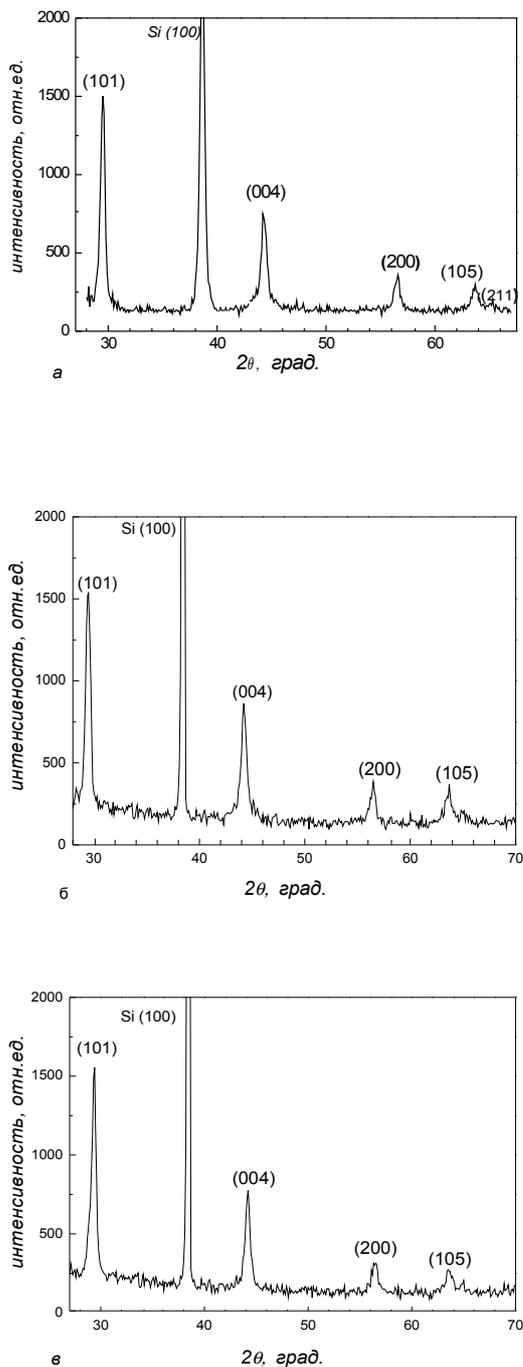


Рис. 2. Рентгеновская дифракционная картина для пленок TiO_2 , полученных методом золь-гель синтеза: а – исходное состояние после отжига при 773 К в течение 4 ч.; б – после электронного облучения с дозой 3,0 МГр; в – 4,0 МГр. На вставке приведено увеличенное изображение интерференционного пика (101). (Подложка Si (100), толщина пленки $d \sim 150$ нм, энергия электронов $E_e = 1,8$ МэВ, $\lambda_{Co} = 1,7902$ Å)

Действительно, разложение полуширины дифракционных пиков на компоненты, связанные с

размерами блоков и микронапряжениями, показывает для обоих указанных морфологических состояний TiO_2 размеры блоков ~ 15 нм. Микронапряжения в пленках больше для обоих параметров и равны $\Delta a \approx 0,0026$ и $\Delta c \approx 0,0035$.

Можно предположить, что микроискажения, которые имеют место в нанокристаллах, будучи связанными со смещением атомов Ti и O с положений решетки, в первую очередь обусловлены нестехиометрическим содержанием кислорода и междоузельными атомами, которыми в первую очередь являются ионы Ti^{3+} . Возможно, кроме вакансий кислорода имеют место более сложные функциональные группы, например, свободные гидроксильные радикалы.

Облучение исходного образца пленки TiO_2 электронами с энергиями ($E_e = 1,8$ МэВ), обеспечивающими преодоление порогового значения $E_d \approx 30$ эВ, приводит к дальнейшему увеличению микронапряжений, величина которых возрастает с дозой поглощения (см. рис. 2). Так при дозе поглощения 3 МГр $\Delta a = 0,0037$, $\Delta c = 0,0045$, а при 4 МГр $\Delta a = 0,0041$, $\Delta c = 0,0052$. Видно, что более заметными являются микроискажения вдоль направления вектора с, что приводит к нарушению стехиометрии в соединении, хотя его структура сохраняется. Несмотря на достаточно низкую температуру образца при облучении (~ 323 К) нельзя исключить и возможные релаксационные процессы как в процессе облучения, так и после его прекращения, однако оценить их роль в настоящее время не представляется возможным.

Дополнительным свидетельством образования радиационных повреждений, одним из компонентов которых есть вакансии кислорода, являются изменения параметров решетки, вычисленные из смещений положений интерференционных линий. Так, при дозе облучения 3 МГр $a = b = 3,772$ Å, $c = 9,493$ Å, а при 4 МГр $a = b = 3,767$ Å, $c = 9,485$ Å. Видно, что параметры решетки уменьшаются, что в первую очередь относится к значению с. Поскольку в анатазе линии связи Ti с окружающими атомами кислорода вдоль оси с, то можно предположить, что удаление атомов кислорода имеет преобладающее значение. Поскольку в нанокристаллах расстояние до поверхностных стоков мало, то существует большая вероятность накопления атомов кислорода на границах и соответственно рост концентрации поверхностных глубоких центров захвата электронов. Аналогичными акцепторными ловушками для электронов могут выступать радиационно-индуцированные катионы Ti^{3+} . В то же время увеличение концентрации междоузельных катионов должно было бы приводить к росту параметров решетки, что при выбранных дозах поглощения не наблюдается.

Отсутствие атомов кислорода в окружении Ti естественно влияет на существующие связи, что не может не проявляться на поведении колебательных мод, характерных для фазы анатаза. Для этой фазы имеют место три дважды вырожденные моды $3E_g$ и три невырожденные моды A_g и $2B_g$. Их частоты для объемных образцов TiO_2 в спектре рамановского рассеяния следующие: 147(E_g), 198(E_g), 398(B_g), 515

(A_{1g} , B_{1g}) и $640 (E_g) \text{ см}^{-1}$. Наиболее интенсивными являются моды E_g с частотами 147 и 640 см^{-1} . Все линии рамановского спектра хорошо выражены [9]. В случае нанокристаллических образцов TiO_2 рамановский спектр существенно изменяется [10]. В зависимости от размеров нанокристаллов изменяется не только положение и полуширина рамановских линий, но также их интенсивность. Причем это изменение затрагивает как низко- так и высокочастотную части спектра.

На рис. 3 приведен спектр рамановского рассеяния для пленок TiO_2 в исходном состоянии (отжиг 773 К в течение 4 ч) и после электронного облучения с дозами поглощения 3 и 4 МГр. Следует отметить присутствие на частотах 521 (вблизи этой частоты имеет место рассеяние на колебательных модах A_{1g} , B_{1g}) и 960 см^{-1} колебательных мод, связанных с подложкой Si (100) [11-12]. Все линии рамановского рассеяния малоинтенсивны и сильно уширены. Такой характер этого рассеяния связан с несколькими причинами и в первую очередь с наноразмерами кристаллов [10, 13, 14].

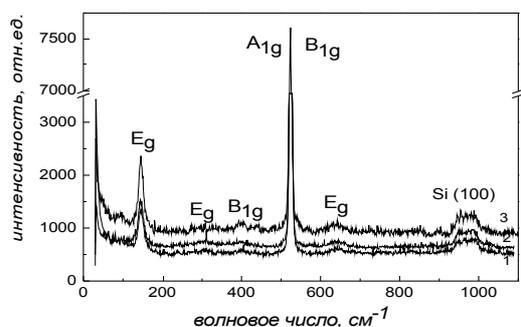


Рис. 3. Спектр рамановского рассеяния нанокристаллических пленок анатаза TiO_2 , синтезированного золь-гель методом после электронного облучения: 1 – исходное состояние (отжиг 773 К в течение 4 ч); 2 – после облучения с дозой поглощения $3,0 \text{ МГр}$; 3 – $4,0 \text{ МГр}$. (Подложка Si (100) $d \approx 150 \text{ нм}$, энергия электронов $E_e = 1,8 \text{ МэВ}$, длина волны возбуждения $\lambda = 514,5 \text{ нм}$)

При малых размерах нанокристаллов имеет место квантово-размерный эффект рамановского рассеяния, возникающий из-за нарушения условия неизменности импульса фононов (волновой вектор фононов $k \sim 0$) [15]. Поэтому в случае малых нанокристаллов в создании рамановского рассеяния первого порядка принимают участие фононы всей зоны Бриллюэна. Это является проявлением существенной роли периферийных (граничных) фононов, вклад которых возрастает с уменьшением размеров нанокристаллов. Частоты колебательных мод, интенсивности полуширины соответствующих им пиков при этом становятся дисперсионно зависимыми, что и приводит к уменьшению интенсивности, размытию и смещению полос рамановского рассеяния.

Однако на поведение рамановского рассеяния влияют не только описанные процессы фононного за-

хвата обусловленного границами нанокристаллов. По мере отклонения содержания кислорода от стехиометрии, когда отношение O/Ti становится меньше 2, также имеет место смещение пиков E_g в фиолетовую область спектра, существенное уширение линий и изменение их интенсивности [15, 16]. Следует отметить, что наиболее заметные превращения в рамановском спектре наблюдаются при малых отклонениях от стехиометрии. Таким образом, влияние фононного захвата и нестехиометрии компонент в нанокристаллических соединениях анатаза TiO_2 является результатом их комбинированного воздействия.

Поскольку радиационные повреждения при электронном облучении ограничиваются лишь созданием пар Френкеля, то изменения фононного захвата из-за размерного эффекта отсутствуют. Это позволяет предположить, что наиболее вероятной причиной модификации спектра рамановского рассеяния при облучении является нарушение стехиометрии кислорода за счет образования его вакансий. Действительно, с ростом дозы облучения электронами (см. рис. 3) пики рамановского рассеяния смещаются и расширяются, что свидетельствует о смещениях атомов кислорода. Кроме того, возвышающееся плато вблизи 300 см^{-1} указывает на образование новых функциональных групп, которые наиболее вероятно связаны с кислородом.

Исследования спектра фотолюминесценции при гелиевых температурах и возбуждающем излучении аргонового лазера ($\lambda = 514,5 \text{ нм}$) показывают, что его максимум соответствует области вблизи $2,0 \text{ эВ}$. Он имеет широкую форму в виде слабого дублета, компоненты которого находятся вблизи $1,9$ и $2,1 \text{ эВ}$. Учитывая автолокализованный характер фотолюминесценции в полупроводниках TiO_2 можно предположить, что эмиссия экситонов Френкеля осуществляется на глубоких ловушках, которыми выступают кислородные вакансии. Причем фотолюминесценция чувствительна как к объемным, так и поверхностным ловушкам этого типа. По мере увеличения дозы поглощения электронного облучения от $3,0$ до $4,0 \text{ МГр}$ максимум излучения вблизи $2,1 \text{ эВ}$ уменьшается и становится более асимметричным.

Таким образом, электронное облучение способствует созданию поверхностных ловушек из-за нарушения стехиометрии кислорода, что уменьшает рекомбинацию захваченных электронов с дырками и должно повышать эффективность фотокатализа пленками нанокристаллического анатаза TiO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для повышения эффективности фотокатализа методом золь-гель синтеза приготовлены пленки полупроводникового диоксида титана TiO_2 . Рентгеноструктурные исследования свидетельствуют, что при данном методе изготовления пленок, включая отжиг при 773 К в течение 4 ч, формируется нанокристаллическая фаза со структурой анатаза и размером блоков когерентного рассеяния около 15 нм . Отмечено присутствие микронапряжений, которые связываются с наличием в нанокристаллах вакансий

кислорода. При облучении электронами с энергиями $E_e=1,8$ МэВ и различными дозами поглощения отмечается рост микронапряжений за счет радиационных повреждений, вызванных смещениями ионов кислорода и титана. Эти результаты находят подтверждение при исследованиях интенсивности, положения и уширения полос рамановского рассеяния. Облучение электронами, не затрагивая процессы, связанные с фоновым захватом, способствует нестехиометрии компонент соединения TiO_2 при образовании вакансий кислорода. Наличие поверхностных вакансий кислорода приводит к тушению фотолюминесценции, тем самым увеличивая эффективность фотокатализа нанокристаллического анатаза TiO_2 вследствие уменьшения взаимной рекомбинации электронно-дырочных пар.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Вітюк, Я. Дивінський, Г. Єременко, Н. Смірнова, О. Оранська. Золь-гель синтез TiO_2/ZrO_2 плівок для фотокаталітичного відновлення $Cr(VI)$ у водному середовищі // *Хімія, фізика та техніка поверхні*. 2001, в. 9, с. 76–81.
2. А.М. Єременко, Н.П. Смірнова, І.П. Петрик, Ю.І. Гнатюк, Г.В. Кримова. Синтез та властивості пористих наноструктурних плівок, активних в екологічному фотокаталізі // *Наносистеми, наноматеріали, нано технології*. 2004, т. 3, № 2, с. 477–488.
3. В.Я. Гайворонський, М.С. Бродин, А.В. Галас, Е.В. Шепелявый, П.И. Будник, Н.П. Смирнова, И.С. Петрик, А.М. Єременко, В.Ю. Тимошенко. Нелинейно-оптический мониторинг фотокаталитической активности пористых наночастиц анатаза // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. 2004, т. 3, № 2, с. 489–501.
4. А.А. Лисаченко, Р.В. Михайлов. Точечные дефекты структуры как центры стабилизации TiO_2 в видимой области спектра // *Письма в ЖТФ*. 2005, т. 31, в. 1, с. 42–49.
5. О.Р. Dmytrenko, М.М. Bilyi, V.O. Gubanov, М.Р. Kulish, Т.І. Rodionova, Ya.I. Vertsimakhа, L.A. Matveeva, Yu.I. Prylutskyu, P. Scharff, T. Braun. Structural peculiarities and Raman vibrational modes in the C_{60} films // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2002, v. 385, p. [163]/43–[169]/49.
6. О.Р. Dmytrenko, N.M. Belyi, I.N. Dmytruk, N.P. Kulish, Yu.I. Prylutskyu, E.M. Shpilevskiy, M. Hietschold, S. Schulze, P. Scharff. Structure and photoluminescence of single-emulsion C_{60} and Cu– C_{60} films // *Fullerens, nanotubes, carbon nanostruct.* 2004, v. 12, N 1, p. 317–323.
7. О.Р. Dmytrenko, N.P. Kulish, Yu.I. Prylutskyu, E.M. Shpilevskiy, M.M. Bilyi, V.A. Gubanov, M. Hietschold, S. Schulze, J. Ulanski, R. Wojciechowski, M. Kozanecki, P. Scharff. Raman spectra and structure of thin Cu– C_{60} films // *Thin Sol. Films*. 2004, v. 459, p. 254–257.
8. О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Ю.И. Прилуцкий, Н.М. Белый, В.В. Шлапацкая, Э.М. Шпилевский, В.Г. Порошин, П. Шарф. Радиационные повреждения и оптические свойства твердых пленок C_{60} с медью // *Металлофизические новейшие технологии*. 2004, т. 26, № 8, с. 1051–1061.
9. U. Balachandran, N.G. Eror. Raman spectra of titanium dioxide // *J. Sol.stat.chem.* 1982, v. 42, p. 276–282.
10. D. Bersani, P.P. Lottici. Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO_2 nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* 1998, v. 72(1), p. 912–916.
11. D.S. Knight, R. Weimer, L. Pilione, W.B. White. Surface-enhanced Raman spectroscopy of chemical vapor deposited diamond films // *Appl. Phys. Lett.* 1990, v. 56, №14, p. 1320–1322.
12. F.M. Liu, B. Ken, J.H. Wu, J.W. Yan, X.F. Xue, B.W. Mao, Z.Q. Tian. Enhanced-Raman scattering silicon nanoparticle substrates // *Chem. Phys. Lett.* 2003, v. 382, p. 502–507.
13. S. Kelly, F.H. Pollak, M. Tomkiewicz. Raman spectroscopy as a morphological probe for TiO_2 aerogels // *J. Phys. Chem. B*. 1997, v. 101, p. 2730–2734.
14. D. Bersani, P.P. Lottici, T. Lopez, X.-Z. Ding. A Raman scattering study of $PbTiO_3$ and TiO_2 obtained by sol-gel // *J. Sol-gel Scienc.Tehnolog.* 1998, v. 13, p. 849–853.
15. W.F. Zhang, Y.L. He, M.S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen. Raman scattering study on anatase TiO_2 nanocrystals // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2000, v. 33, p. 912–916.
16. J.C. Parker, R.W. Siegel. Calibration of the Raman spectrum to the oxygen stoichiometry of nanophase TiO_2 // *Appl. Phys. Lett.* 1990, v. 57, № 9, p. 943–945

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РАДІАЦІЙНО-СЕНСИБІЛІЗОВАНИХ ПЛІВОК TiO_2 ЗІ СТРУКТУРОЮ АНАТАЗУ

Т.О. Буско, О.П. Дмитренко, М.П. Кулиш, М.М. Білий, Н.В. Вітюк, Г.М. Єременко, Н.П. Смирнова, В.В. Шлапацка

Нанокристалічні плівки анатазу TiO_2 , синтезовані золь-гель методом, здатні до окисно-відновних процесів фотокаталітичного розкладу токсичних речовин, включаючи радіоактивні іони. Проведені дослідження кристалічної структури, коливних спектрів та фотолюмінесценції нанокристалічних плівок, опромінених електронами високої енергії ($E_e=1,8$ МеВ) і різних доз поглинання (3,0 МГр та 4,0 МГр). Показано, що радіаційні пошкодження, які сприяють накопиченню кисневих вакансій, стимулюють ріст фотокаталітичних властивостей за рахунок створення центрів захвату електронів і зменшення при цьому рекомбінації фотогенерованих носіїв заряду

OPTICAL PROPERTIES OF RADIATIVE SENSIBILIZED TiO_2 FILMS WITH ANATASE STRUCTURE

T.O. Busko, O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, N.M. Belyi, N.V. Vityuk, A.M. Eremenko, N.P. Smirnova, V.V. Shlapatskaya

The nanocrystalline films of TiO_2 were prepared by sol-gel method. The films capable to the redox process of photocatalysis destruction of toxic substances, including radioactive ions. The crystal structure, vibration spectrum and photoluminescence of nanocrystalline films at electron irradiation ($E_e=1,8$ MeV) and different absorption doses (3,0 MGy and 4,0 MGy) were investigated. It was shown, that radiation damages, that lead to increase of the oxygen vacancies, stimulate the growth of photocatalytic properties at the cost of generation of the absorption center of electron and degrease of recombination of the carrier photogeneration.