

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACS numbers: 68.55.Ln, 78.30.-j, 78.55.-m, 78.66.Li, 78.67.Sc, 82.65 +r, 82.80.Pv

Вплив наночастинок золота та срібла на властивості тонких плівок TiO_2

І. В. Дубровін, Т. О. Буско*, П. П. Горбик, М. П. Куліш*,
О. П. Дмитренко*

*Институт хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна*

**Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
фізичний факультет,
вул. Володимирська, 60,
01033 Київ, Україна*

Золь-гель-методом синтезовано тонкі нанокристалічні плівки діоксиду титану та нанокомпозитні плівки TiO_2 , модифіковані наночастинками шляхетних металів Au, Ag. Методами рентгенофазової аналізи (РФА), Оже-електронної спектроскопії (ОЕС), растрової електронної мікроскопії (РЕМ), комбінаційного розсіяння світла (КРС) та фотолюмінесценції вивчено властивості плівок. Встановлено вплив наночастинок шляхетних металів Ag, Au та вихідного прекурсору на властивості плівок. Знайдено оптимальні умови формування плівок із задовільною адгезією до скла. Виявлено вплив надвисокочастотного (НВЧ) електромагнетного випромінювання на коацервацію колоїдної системи.

Corresponding author: Igor Vasylyovych Dubrovin
E-mail: dilvua@gmail.com

*O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
17 General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine*

**Taras Shevchenko National University of Kyiv,
Department of Physics,
60 Volodymyrska Str., UA-01033 Kyiv, Ukraine*

Citation: I. V. Dubrovin, T. O. Busko, P. P. Gorbyk, M. P. Kulish, and O. P. Dmytrenko, Influence of Nanoparticles of Gold and Silver on Properties of Thin Films of TiO_2 , *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 7: 967–977 (2018) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.40.07.0967.

Ключові слова: золь–гель-метода, оксид титану, анатаз, тонкі плівки, наночастинки шляхетних металів.

A sol–gel method is used to prepare thin films from titanium oxide and TiO_2 nanocomposites with noble metal (Au or Ag) nanoparticles. Properties of the films are investigated by XRF method, Auger electron spectroscopy, raster electron microscopy, Raman spectroscopy, and photoluminescence. Influence of the noble metal (Au or Ag) nanoparticles and initial precursor on the properties of films is determined. The optimal conditions for the formation of films with a good adhesion to the cover glass are found. Effect of the microwave radiation on the coacervation of the colloidal system is revealed.

Key words: sol–gel method, titanium oxide, anatase, thin films, nanoparticles of noble metals.

Золь–гель-методом синтезовані тонкі плівки діоксида титана і наноккомпозитні плівки TiO_2 , модифіковані наночастинками благородних металів Au, Ag. Методами рентгенофазового аналізу (РФА), оже-електронної спектроскопії (ОЭС), растрової електронної мікроскопії (РЭМ), комбінаційного розсіяння світла (КРС) і фотолюмінесценції досліджені властивості плівок. Визначено вплив наночастинок благородних металів Au, Ag і вихідного прекурсора на властивості плівок. Знайдені оптимальні умови формування плівок з задовільною адгезією до скла. Виявлено вплив СВЧ-випромінювання на коагуляцію колоїдної системи.

Ключевые слова: золь–гель-метод, оксид титана, анатаз, тонкі плівки, наночастинки благородних металів.

(Отримано 25 травня 2018 р.)

1. ВСТУП

Складна екологічна ситуація, зумовлена наявністю шкідливих органічних забруднювачів навколишнього середовища, потребує для їх знешкодження створення ефективних матеріалів на основі фотокатализаторів. Як відомо, перспективним фотокатализатором, здатним працювати в природних умовах, є діоксид титану TiO_2 , який має високу ефективність і хемічну стабільність. У результаті поглинання квантів світла і генерації електронно–діркових пар, нерівноважні носії зарядів захоплюються поверхнею TiO_2 та надають їй чітко виражених фотокаталітичних властивостей. Вказані заряди здатні викликати окиснювально–відновні процеси й ініціювати первинні реакції з органічними молекулами на поверхні TiO_2 . В подальшому відбуваються ланцюжки їх перетворень, ефективність яких визначається здатністю зразка до утворення пар електрон–дірка і швидкістю рекомбінації, що, в свою чергу, залежить від структури, оптичних і фотоелектричних вла-

стивостей діоксиду титану.

Використання діоксиду титану дає змогу реалізувати ряд фізико-хімічних процесів, продуктами яких є нетоксичні речовини. Зокрема, TiO₂ здатний видаляти органічні забруднювачі із води та повітря внаслідок формування вільних ОН-радикалів [1, 2].

Підвищення квантового виходу фотокаталітичного ефекту досягається за рахунок введення йонів перехідних і шляхетних металів. Значно вищу каталітичну активність проявляють модифіковані шляхетними металами наночастинки фотокаталізатора. Використання наночастинок шляхетних металів Ag і Au для нанесення на поверхню чи введення в матрицю плівки діоксиду титану сприяє процесам просторового розділення фотогенерованих електрон-діркових пар та міжфазного перенесення зарядів [3, 4].

Інтерес до діоксиду титану пов'язаний також з його унікальними хімічними та фізичними властивостями, зокрема, оптичними та люмінесцентними. Тонувальні плівки, вироблені на основі оксиду титану, здатні затримувати до 99% ультрафіолетового випромінювання, забезпечуючи при цьому високе пропускання видимого світла, що зменшує енерговитрати на кондиціонування приміщень. Люмінесценцію вирізняє висока чутливість до наявності в кристалічній структурі домішок і дефектів. Вони змінюють як спектральний склад, так і інтенсивність люмінесценції.

Електропровідні шари діоксиду титану є компонентами не лише фотоелектричних, а й фотоелектрохімічних елементів, де вони виконують захисну роль від корозії основного напівпровідникового матеріалу.

Також варто відмітити, що здатність TiO₂ проявляти свої властивості залежить від структури, морфології, метод синтезу плівок.

При виборі способу одержання тонкоплівкових матеріалів виходять з вимог як до параметрів плівок (за структурою, субструктурою, властивостями), так і до гранично допустимих температурних режимів синтезу. Аналіза опублікованих даних вказує, що актуальними є дослідження метод вирошування плівок у відносно низькотемпературних процесах: хімічного газофазного осадження з різними прекурсорами [5], магнетронного розпорощення [6], лазерної абляції [7] тощо. Знизити температурне навантаження уможливило, зокрема, НВЧ- чи фотонна активація процесів [8–12].

Найпоширенішою технологією одержання діоксиду титану є золь-гель-технологія, яка дає змогу синтезувати наночастинки високої чистоти при відносно низьких температурах з використанням різних прекурсорів. Оскільки активність фотокаталізаторів залежить від їхньої питомої поверхні, кристалічної й електронної структур, метою даної роботи було встановлення фізико-хімічних і технологічних умов синтезу тонких нанокристалічних

плівок діоксиду титану та нанокompatитних плівок TiO_2 , модифікованих наночастинками Au, Ag при відносно низьких температурах із задовільними структурою й електричними, фотоелектричними, фотолюмінесцентними та каталітичними властивостями.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Синтезу тонких плівок діоксиду титану проводили на оптично прозорих підкладках зі скла розміром $2 \times 7 \times 0,1 \text{ см}^3$. Підкладки були очищені й знежирені сумішшю перекису водню з сірчаною кислотою протягом 90 хвилин і ретельно промиті двічі дейонізованою водою. Потім субстрати були висушені за 90°C і зберігалися в чашках Петрі з кришкою для подальшого використання.

В якості прекурсорів, що містять титан, використовували розчини золів титанвмісних сполук. Ясно-жовтий 0,3 М золь титанового прекурсорів з TiCl_4 був одержаний наступним чином: 1,0 мл TiCl_4 повільно додавали до 10 мл етанольного розчину за кімнатної температури поки не переставала виділятися велика кількість HCl .

Для синтезу Ti -прекурсорів з тетрабутоксититану (ТВОТ) 1,2 мл ТВОТ повільно додавали у 25 мл двічі дейонізованої води. Білий осад гідроксиду титану відокремлювали декантацією та ретельно промивали водою, поки не був видалений спирт, що утворюється при реакції гідролізу. Осад розчиняли в 30% перекису водню, в результаті чого одержали прозорий помаранчевий золь пероксокомплексів титану. Золь розбавляли водою до одержання прозорого жовтого стану.

Тонкі плівки TiO_2 були одержані з попередніх двох золів на оброблених підкладках методом занурення підкладок у розчин золь Ti -прекурсорів (рис. 1) та подальшим витягуванням зі швидкістю у 20–100 мм за хвилину.



Рис. 1. Розчини золів, що містять Ti .

Fig. 1. Ti -containing sol solutions.

Для синтезу плівок наноконкомпозитів TiO₂ (Ag, Au) до відповідного прекурсорю доливали 0,01 М (або 0,05 М) розчину золю Ag (або Au), одержаного відновленням гідрозином нітрату срібла (або золотохлористоводневої кислоти).

Для формування плівок TiO₂ одержані зразки піддавали обробленню в НВЧ-печі в режимі 80% шпаруватості протягом 10 хвилин, що уможливило надалі підвищити в 2 рази швидкість лінійного нагрівання зразків без погіршення (утворення пухирів і тріщин) їхньої якості. Це сприяло коацервації розчину золю і початку коагуляції. Вологі плівки сушили за кімнатної температури, потім відпалювали із лінійним підвищенням температури до 400–450°C в електричній печі опору з мікропроцесорним регулятором типу РИФ-101 на повітрі протягом 3–5 годин.

Після закінчення процесу нанесення товщину плівок TiO₂ на підкладках визначали інтерференційною методою. Залежно від концентрації застосовуваних розчинів і кількості циклів занурення–витягування зразків з розчинів золів, плівки мали товщину від 10² до 10³ нм. Також з метою ідентифікації зразки аналізували методами РФА. Елементний склад одержаних плівок досліджувався методою електронної Оже-спектроскопії за допомогою спектрометра ЕОС-3. Енергія збуджувальних електронів становила 3 кеВ, діаметер збуджувального жмута електронів — близько 5 мкм. Спектри реєструвалися в координатах: по осі Oy — похідна розподілу електронів по енергії ($dN(E)/(dE)$) у відносних одиницях; по осі Ox — кінетична енергія електронів в електронвольтах. Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) одержувались у геометрії на відбивання за кімнатної температури за допомогою потрійного спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000, оснащеного охолоджуваним CCD-детектором; використовувалася лінія неперервного He–Cd-лазера з довжиною хвилі збудження $\lambda_{36} = 325$ нм.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Наявність на поверхні плівки оксиду титану було підтверджено Оже-спектральними дослідженнями. Спектри зразків, одержаних безпосередньо після осадження плівок і після їх додаткового відпалу в кисні, представлено на рис. 2.

На спектрі невідпаленої плівки (рис. 2, а) наявний, крім основних піків Титану та Оксигену, також Оже-пік Хлору, поява якого пов'язана з вихідними реагентами, що використовували для синтезу оксиду титану в методиках із застосуванням прекурсорів TiO₂ і TiCl₄. Також у спектрі присутні слідові кількості Карбону. Після додаткового відпалу в кисні Хлор не реєструвався (рис. 2, б). Структура Оже-піків Титану досліджених плівок була близькою до відповідних в Оже-спектрах, одержаних для діокси-

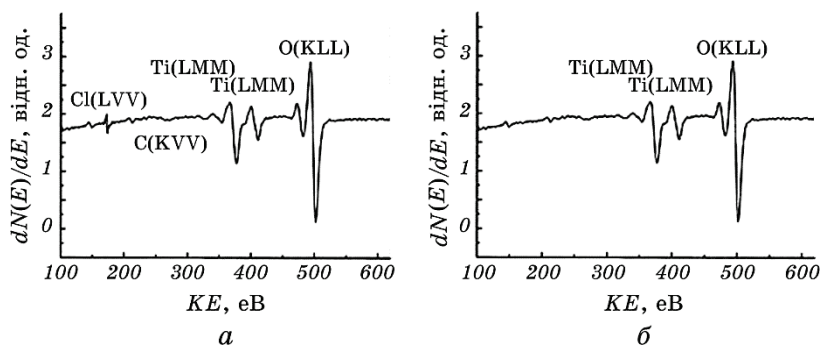


Рис. 2. Оже-спектри поверхні плівок діоксиду титану (*a* — після синтезу; *б* — після відпалу протягом 3 годин за температури у 450°C).

Fig. 2. Auger spectra of the surface of titanium dioxide films (*a*—after synthesis; *б*—after annealing for 3 hours at 450°C).

ду титану з кристалічною структурою анатазу.

Аналіза структури проводилася методом рентгенівської дифракції з використанням дифрактометра ДРОН-2М (CuK_α-випромінювання, Ni-фільтер). Знайдені значення параметрів структури діоксиду титану відповідають літературним даним для кристалічної модифікації анатазу.

Досліджено кристалічну структуру тонких плівок TiO₂, які бу-

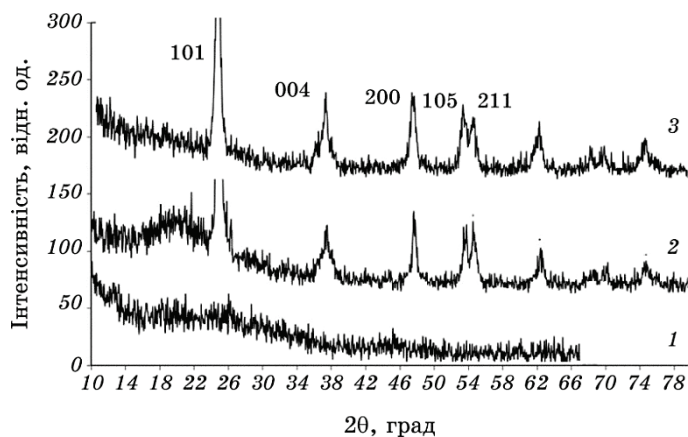


Рис. 3. Рентгенівські дифракційні спектри плівок діоксиду титану (*1* — без відпалу; *2* — відпал за температури у 400°C; *3* — температура відпалу — 450°C).

Fig. 3. X-ray diffraction pattern from titanium dioxide films fabricated by the method of pulling from a solution (*1*—without annealing; *2*—annealing at 400°C; *3*—annealing at 450°C).

ли створені методом золь-гель-синтези, при термічному відпалі за 400°C та 450°C. Виявлено, що з підвищенням температури відпалу розмір кристалітів збільшувався від 12,1 нм до 15,7 нм.

На рисунку 3 зображено спектер рентгенівської дифракції плівки TiO₂ після термічного відпалу.

Рентгенівські дифрактограми плівок свідчать про те, що одержані плівки є однофазними, мають тетрагональну кристалічну структуру анатазу. Плівка TiO₂ відповідає модифікації анатазу. Видно, що невідпалена плівка є аморфною. Підтверджено, що 3-годинного відпалу за температури у 450°C є достатньо для повної кристалізації аморфної фази оксиду титану. Алгоритм процесу термолізи складався з нагрівання до досягнення заданої температури та подальшого остигання печі, що необхідно для запобігання порушенню цілісності підкладинок і плівок. Після термічного оброблення одержані плівки характеризувалися високою адгезією до поверхні підкладинок.

На рисунку 4 наведено електронно-мікроскопічне зображення поверхні плівки TiO₂.

Плівки TiO₂ оптично прозорі, мають гладку дзеркальну поверхню і, залежно від товщини, відповідне інтерференційне забарвлення.

Примітивна елементарна комірка фази анатазу, структура якого описується просторовою групою D_{4h}^{19} ($I4_1/amd$), включає дві хемічні одиниці TiO₂. Згідно з аналізою за теорією груп для анатазу маємо дві смуги КРС при 144 і 639 см⁻¹, які належать коливним модам E_g , смугу при 401 см⁻¹, що відповідає B_{1g} , а також смугу при 525 см⁻¹, яка включає дві дублетні моди A_{1g} і B_{1g} . На рисунку 5 зображено спектер комбінаційного розсіяння світла плівки TiO₂. Зі зменшенням розмірів кристалітів з'являлося зна-

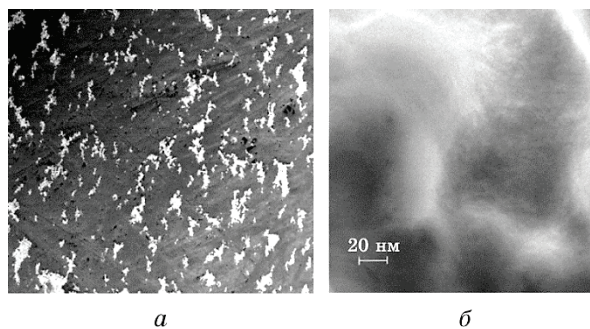


Рис. 4. Електронно-мікроскопічне зображення поверхні плівки TiO₂ (*a* — багатошарове покриття; *б* — одношарове покриття).

Fig. 4. TiO₂ film morphology (*a*—multilayer coating, *b*—single-layer coating).

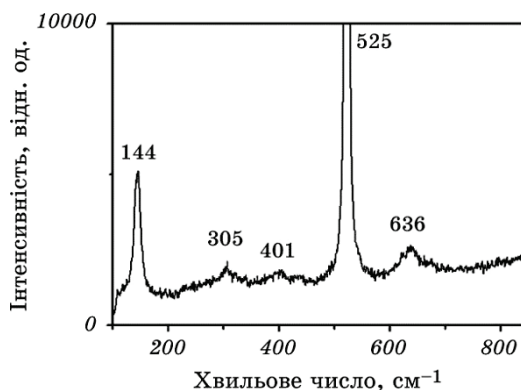


Рис. 5. Спектр комбінаційного розсіяння світла плівки TiO_2 .

Fig. 5. Raman spectrum of TiO_2 thin film.

чне розширення всіх смуг КРС. Всі моди КРС малоінтенсивні та розширені; це пов'язано зі зменшенням розмірів нанокристалітів.

Інформативною метою щодо електронної структури плівок TiO_2 є дослідження фотолюмінесценції. У випадку виготовлення плівки TiO_2 при використанні прекурсорі TiCl_4 спостерігається сильне гасіння фотолюмінесценції, що є ознакою підвищення їхньої фотокаталітичної активності, порівняно зі зразками, виготовленими з прекурсорі ТВОТ (рис. 6).

Було досліджено зміни спектру фотолюмінесценції плівок TiO_2 , допованих наночастинками шляхетних металів Ag та Au . На рисунку 7 наведено спектр фотолюмінесценції наноконкомпозиту на

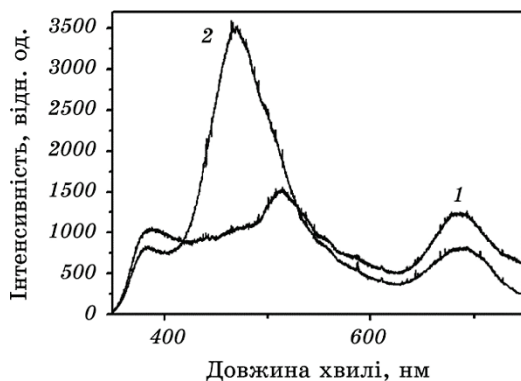


Рис. 6. Спектри фотолюмінесценції для тонких плівок TiO_2 (1 — прекурсор TiCl_4 , 2 — прекурсор ТВОТ).

Fig. 6. Photoluminescence spectra of TiO_2 thin films (1— TiCl_4 precursor, 2—ТТВО precursor).

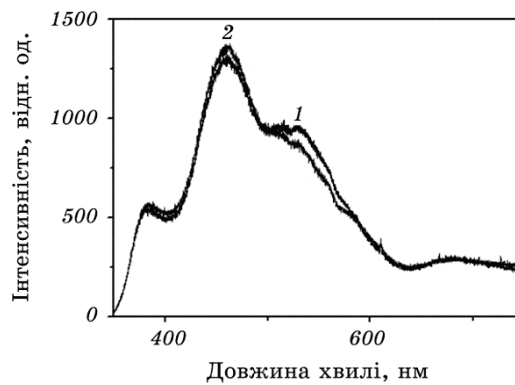


Рис. 7. Спектри фотолюмінесценції для тонких плівок TiO₂/Ag (1 — прекурсор TiCl₄, 2 — прекурсор ТВОТ).

Fig. 7. Photoluminescence spectra of TiO₂/Ag thin films (1—TiCl₄ precursor, 2—ТТВО precursor).

основі діоксиду титану, допованого наночастинками срібла. Даний спектр є подібним до спектру фотолюмінесценції діоксиду титану. Можна бачити, що відбувається незначне гасіння інтенсивності фотолюмінесценції для плівки TiO₂, допованої наночастинками Ag та виготовленої із використанням прекурсору TiCl₄.

Істотне гасіння спектру фотолюмінесценції спостерігається для одержаних плівок TiO₂/Au при використанні прекурсору TiCl₄ (рис. 8).

Порівняння особливостей фотолюмінесценції досліджених на-

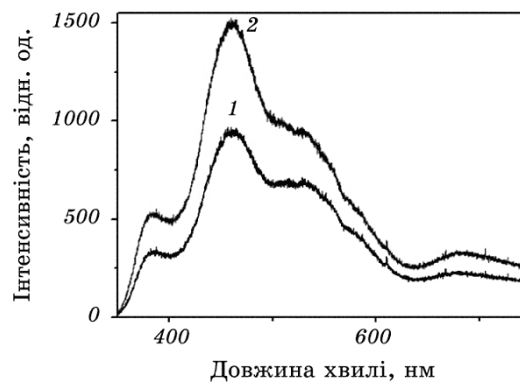


Рис. 8. Спектри фотолюмінесценції для тонких плівок TiO₂/Au (1 — прекурсор TiCl₄, 2—прекурсор ТВОТ).

Fig. 8. Photoluminescence spectra of TiO₂/Au thin films (1—TiCl₄ precursor, 2—ТТВО precursor).

нокомпозитів свідчить, що найбільше гасіння спектру фотолюмінесценції спостерігається для плівок, допованих наночастинками шляхетних металів. З цього можемо зробити висновок, що легування тонких плівок наноккомпозитів діоксиду титану наночастинками шляхетних металів поліпшує фотокаталітичну активність досліджених плівок. Найвищою фотокаталітичною активністю характеризується тонка плівка TiO_2/Ag , виготовлена з використанням прекурсору TiCl_4 .

4. ВИСНОВКИ

Розроблено методику синтезу тонких плівок TiO_2 із використанням прекурсорів тетрабутоксититану і TiCl_4 , надвисокочастотного електромагнетного випромінення та термічних оброблянь, допування наночастинками шляхетних металів Ag, Au. Застосуванням вказаних прекурсорів із комбінуванням надвисокочастотного електромагнетного випромінення та термічних оброблянь і додаванням наночастинок шляхетних металів (Ag, Au) поліпшено комплекс каталітичних, оптичних і люмінесцентних властивостей плівок діоксиду титану.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. В. Воронцов, Д. В. Козлов, П. Г. Смирниотис, В. Н. Пармон, *Кинетика и катализ*, **46**, № 2: 203 (2005).
2. В. А. Осипова, И. Е. Филатов, Ю. Г. Ятлук, Е. И. Андрейков, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **9**, вип. 4: 873 (2011).
3. Т. О. Буско, М. П. Куліш, О. П. Дмитренко, В. С. Стащук, Н. В. Вітюк, А. М. Єременко, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **10**, вип. 4: 0873 (2012).
4. R. Goei and T. T. Lim, *Water Res.*, **59**: 207 (2014).
5. L. Moro, A. Paul, D. C. Lorents, R. Malhotra, R. S. Ruoff, P. Lazzeri, L. Vanzetti, A. Lui, and S. Subramoney, *J. Appl. Phys.*, **81**, Iss. 9: 6141 (1997).
6. A. Ordine, *Surf. Coat. Technol.*, **133–134**: 583 (2000).
7. M. Diegel, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **66**, Iss. 2: 183 (1998).
8. F. Huisken, *J. Nanopart. Research*, **1**: 293 (1999).
9. M. Losurdo, M. M. Giangregorio, G. Bruno, T.-H. Kim, S. Choi, A. Brown, *phys. status solidi (a)*, **203**, Iss. 7: 1607 (2009).
10. M. S. Ghamsari and A. R. Bahramian, *Mater. Lett.*, **62**: 361 (2008).
11. І. В. Дубровін, П. П. Горбик, Г. М. Кашин, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **6**, вип. 2: 239 (2015).
12. П. П. Горбик, И. В. Дубровин, Г. Н. Кашин, *Тези доповідей конференції «Фізика, хімія та технологія поверхні» (13–15 травня 2015, Київ)* (Київ: 2015), с. 111.

REFERENCES

1. A. V. Vorontsov, D. V. Kozlov, P. H. Smirniotis, and V. N. Parmon, *Kinetika i Kataliz*, **46**, No. 2: 203 (2005) (in Russian).
2. V. A. Osipova, I. E. Filatov, Yu. H. Yaltuk, and E. I. Andreykov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **9**, Iss. 4: 873 (2011) (in Russian).
3. T. O. Busko, M. P. Kulish, O. P. Dmytrenko, V. S. Stashchuk, N. V. Vitiuk, and A. M. Yeremenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **10**, Iss. 4: 0873 (2012) (in Ukrainian).
4. R. Goei and T. T. Lim, *Water Res.*, **59**: 207 (2014).
5. L. Moro, A. Paul, D. C. Lorents, R. Malhotra, R. S. Ruoff, P. Lazzeri, L. Vanzetti, A. Lui, and S. Subramoney, *J. Appl. Phys.*, **81**, Iss. 9: 6141 (1997).
6. A. Ordine, *Surf. Coat. Technol.*, **133–134**: 583 (2000).
7. M. Diegel, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **66**, Iss. 2: 183 (1998).
8. F. Huisken, *J. Nanopart. Research*, **1**: 293 (1999).
9. M. Losurdo, M. M. Giangregorio, G. Bruno, T.-H. Kim, S. Choi, A. Brown, *phys. status solidi (a)*, **203**, Iss. 7: 1607 (2009).
10. M. S. Ghamsari and A. R. Bahramian, *Mater. Lett.*, **62**: 361 (2008).
11. I. V. Dubrovin, P. P. Gorbyk, and H. N. Kashyn, *Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, **6**, Iss. 2: 239 (2015) (in Ukrainian).
12. P. P. Gorbyk, I. V. Dubrovin, and H. N. Kashyn, *Abstr. of Conf. 'Physics, Chemistry and Technology of Surface' (May 13–15, 2015, Kyiv)* (Kyiv: 2015), p. 111 (in Ukrainian).