

СПЕКТРИ КАТОДОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ТЕРМІЧНО МОДИФІКОВАНОГО  $\text{TiO}_2$ О.В. Морушко<sup>1</sup>, І.М. Будзуляк<sup>1</sup>, М.Я. Сегін<sup>2</sup>, Б.К. Остафійчук<sup>1</sup>,Р.В. Ільницький<sup>1</sup>, Л.С. Яблонь<sup>1</sup>, О.Р. Кисляк<sup>2</sup><sup>1</sup>ДВНЗ “Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника”  
(Івано-Франківськ)

Україна

<sup>2</sup>ДВНЗ “Івано-Франківський національний медичний університет”  
Україна

Надійшла до редакції 24.04.2012

Представлені результати досліджень катодолюмінесценції (КЛ) термічно модифікованого у вакуумі  $\text{TiO}_2$ . Показано, що спектри КЛ для  $\text{TiO}_2$ , отримані при температурі 295 К, складаються тільки з однієї смуги випромінювання в околі 438 нм, тоді як при температурі 78 К у спектрах появляється ще і низькоенергетична смуга в околі 610 нм. Встановлено, що зміна сталих ґратки призводить до зміщення максимумів спектрів КЛ.

**Ключові слова:** катодолюмінісценція, діоксид титану, термічна модифікація.

Представлены результаты исследований катодолюминесценции (КЛ) термически модифицированного в вакууме  $\text{TiO}_2$ . Показано, что спектры КЛ для  $\text{TiO}_2$ , полученные при температуре 295 К, состоят только из одной полосы излучения в около 438 нм, тогда как при температуре 78 К в спектрах появляется еще и низкоэнергетическая полоса в около 610 нм. Установлено, что изменение постоянных решетки приводит к смещению максимумов спектров КЛ.

**Ключевые слова:** катодолюминесценция, диоксид титана, термическая модификация.

The results of cathodoluminescence (CL) studies of thermal modified  $\text{TiO}_2$  in vacuum are presented. CL spectra of  $\text{TiO}_2$  obtained at temperature 295 K consist of only one band radiation near 438 nm whereas at 78 K in the spectrum appears the low energy band around 610 nm are shown. Changing the lattice constant leads to a shift of the maxima of the spectra of CL are established.

**Keywords:** cathodoluminescence, titanium dioxide, thermal modification.

## ВСТУП

Підсистема дефектів в нанодисперсному діоксиді титану істотно впливає на його електрохімічну поведінку у різних електролітах, оскільки зарядовий і енергетичний стан його гостьових позицій, як правило, визначається наявними дефектами і домішками. У даній роботі використовувалась термічна обробка у вакуумі, як спосіб впливу на стан точкових дефектів і структурну досконалість нанодисперсного діоксиду титану з метою вивчення електрохімічних властивостей матеріалу та можливістю цілеспрямовано впливати на дані властивості. При термообробці відбувається перетворення в системі точкових дефектів у нанокристалах, генерація нових дефектів та міграція точкових дефектів до поверхні кристала. В результаті таких процесів відбуваються не тільки структурні перетворення в матриці кристалу, але і суттєвим чином змінюється енергетичний спектр електронних станів і положення рівня Фермі  $E_F$ . Ефективність де-

фектів в інтеркаляційних струмоутворюючих реакціях визначається положенням їх локальних рівнів в енергетичній зоні. Одним з найбільш чутливих методів для вивчення дефектів і зонної структури твердого тіла є КЛ.

На сьогодні вже відомі дослідження люмінесцентних властивостей діоксиду титану, зокрема були отримані та проаналізовані фотоemisійні спектри [1] та ультрафіолетові спектри [2]. Однак, відомості про дослідження явища КЛ у  $\text{TiO}_2$ , тим паче термічно модифікованого, відсутні.

Дана робота присвячена дослідженням КЛ нанокристалічного  $\text{TiO}_2$  та пошуку кореляцій у ланці: атомна структура дефектів – енергетичний електронний спектр – рівень Фермі – електрохімічні характеристики.

Дослідження КЛ наноматеріалів при кімнатних температурах показують, що їх спектр люмінесценції утворює широку елементарну смугу, форма якої залежить від умов модифікації. Отримані залежності інтенсивності від

довжини хвилі не відображають більш складні процеси переходів, які відбуваються в кристалі при катодному збудженні. Причина полягає у участі фононів в оптичних переходах електронів між близько розташованими енергетичними рівнями (наприклад, між глибокими рівнями структурних дефектів та валентною зоною). Квазічастинки, поглинаючи значну долю енергії електронів, унеможливають їх оптичні переходи, а отримані спектри не відображають енергетичне положення рівнів та зміни в топології. Таким чином, при кімнатній температурі матеріали на певних довжинах хвиль володіють досить слабким світінням, що в більшості випадків призводить до візуального перекривання двох сусідніх смуг. Такі спектри світіння є малоінформативними, а важливу інформацію можна отримати визначивши параметри окремих індивідуальних смуг, які входять до складу спектру. У зв'язку з цим виникає необхідність визначення кількості елементарних смуг, їх форми і положення на шкалі довжин хвиль. В даній роботі частковий розклад спектрів на індивідуальні смуги здійснено провівши катодолюмінесценцію при низькій температурі, що знижує імовірність появи теплових коливань ґратки.

### МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

У формі спресованих таблеток нанопорошку діаметром 1 см термічна обробка  $\text{TiO}_2$  (анатаз концерну "Aldrich") проводилася у вакуумі  $10^{-6}$  Па при температурах 300, 500 та 700 °С протягом 1 год.

Аналіз форми отриманих дифракційних піків КЛ здійснювався у псевдо наближенні Войта, в апроксимації Томпсона-Кокса-Гастінґса [3]. Анізотропне уширення піків, пов'язане з розміром наночастинок та дефектами, розглянуто з використанням загальної феноменологічної моделі в якій розмірне уширення записане як лінійна комбінація сферичних гармонік. В якості еталона порівняння використовували мікродисперсний  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

КЛ збуджували імпульсним потоком електронів ( $t = 3$  мкс,  $f = 20$  Гц). Енергія електронного пучка становила 9,5 кеВ, струм у пучку – 200 мкА, діаметр електронного пучка на зразку – 1 мм. Люмінесцентне світіння проходило через монохроматор ДМР-4 і реєструвалось за допомогою фотопомножувача ФЭУ-

106. Спектри КЛ реєстрували при температурах 78 та 295 К.

Нанорозмірний діоксид титану інтеркалювався протилежним за окисно-відновною дією елементом – літєм. Процес проводили шляхом гальваностатичного розряду в трьох-електродній електрохімічній комірці з літєвим анодом, в якості електроліту використовували 1 М розчин  $\text{LiBF}_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоні.

### РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

До характеристик сигналу КЛ, які несуть корисну інформацію про об'єкт, відносять повну інтенсивність КЛ, або так звану інтегральну інтенсивність, спектральний склад сигналу КЛ та динаміку підйому і спаду кривих КЛ. Спектри КЛ для модифікованого  $\text{TiO}_2$ , записані при температурах 295 і 78 К, наведені на рис. 1 та 2. Як видно з цих рисунків, на всіх спектрах, незалежно від режимів модифікації, при температурі 295 К спостерігається тільки одна фундаментальна (власна) смуга випромінювання, яка відповідає рекомбінаціям зона-зона та вільних екситонів [4].

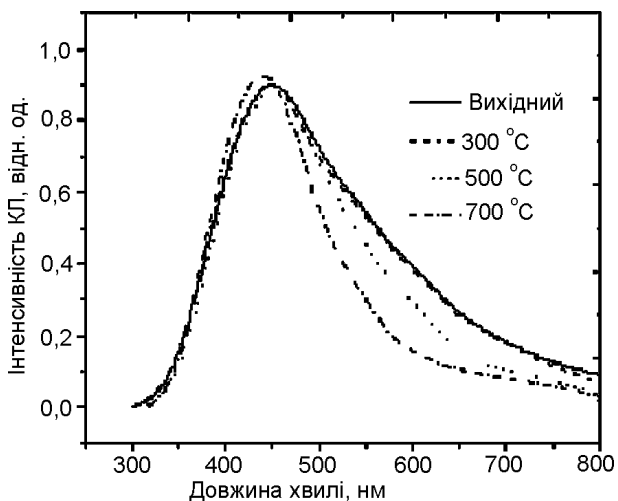


Рис. 1. Спектри КЛ для вихідного  $\text{TiO}_2$  (анатаз) та термічно модифікованого при 300 °С, 500 °С та 700 °С (запис спектрів при 295 К).

Положення всіх максимумів смуг випромінювання КЛ, зафіксованих на рис. 1 і 2, наведені у табл. 1. При детальному аналізі можна зауважити деякі закономірності в положенні максимумів смуг ( $\lambda_{\text{max}}$ ) для окремих зразків. Наприклад, для зразків, модифікованих при 500 та 700 °С, проявляється слабка тенденція

Таблиця 1  
Положення максимумів випромінювання КЛ нанокристалічного TiO<sub>2</sub> при температурах 295 і 78 К

Температура, К		Вихідний	300 °С	500 °С	700 °С
295	л, нм	438	440	436	422
78	л, нм	514	514	512	510

до збільшення енергетичного максимуму зі збільшенням температури модифікації. Щоб пояснити зсув  $\lambda_{\max}$  енергетичних максимумів зі зміною режимів обробки, варто зіставити їх з відповідними змінами параметрів кристалічної ґратки TiO<sub>2</sub> (див. табл. 2). Як видно, зі зміною температури модифікації синхронно зменшуються параметри ґратки *a* та *c*. Потрібно зазначити, що при зміні кристалічної структури буде змінюватися положення країв валентної зони і зони про-відності. При зменшенні відстані Ti-O, що спостерігається для анатазу, збільшується перекривання O:2p<sub>π</sub> – Ti:3d(t<sub>2g</sub>) – орбіталей, що приводить до збільшення ковалентності зв'язку і підйому дна зони провідності. Тому шири-на енергетичної щілини для анатазу зростає.

Таблиця 2  
Структурні характеристики термічно модифікованого TiO<sub>2</sub> (анатаз)

Температура термічної обробки, °С	Параметри ґратки, Å		Залишкові мікронапруги, Па
	<i>a</i>	<i>c</i>	
0	3,7884	9,5086	6·10 <sup>-4</sup>
300	3,7886	9,509	7·10 <sup>-4</sup>
500	3,787	9,508	22·10 <sup>-4</sup>
700	3,7869	9,5076	27·10 <sup>-4</sup>

Набагато виразніше проявляються зміни інтенсивності смуг випромінювання. На рис. 2 наведені спектри КЛ для TiO<sub>2</sub>, записані при фіксованій температурі 78 К. Як видно з рис. 2, інтенсивність енергетичного максимуму для зразка, модифікованого при температурі 700 °С, дещо вища порівняно із вихідним матеріалом. Це пояснюється зменшенням аморфної складової при даному режимі модифікації, що і збільшує відгук сигналу [5].

При зниженні температури об'єкта інтенсивність рекомбінаційного випромінювання різко зростає. Це відбувається через зменшення частки безвипромінювальних переходів при температурі, де енергія виділяється у ви-

гляді фононів (безвипромінювальна рекомбінація). Тому перехід до азотних температур дає можливість більш детально дослідити люмінесценцію матеріалів [6]. Крім цього, при низьких температурах смуги, як правило, звужуються і зменшується їх взаємне перекривання. На рис. 2 на спектрах КЛ, знятих при 78 К, спостерігаються дві смуги випромінювання: власна смуга та смуга, локалізована в області 610 нм (2 еВ). Це пов'язано з тим, що в діоксиді титану “глибокі” двозарядні кисневі вакансії V<sub>O</sub> [7] створюють дозволені для знаходження електронів енергетичні рівні в забороненій зоні і рекомбінація електронів і дірок відбувається за участі цих рівнів.

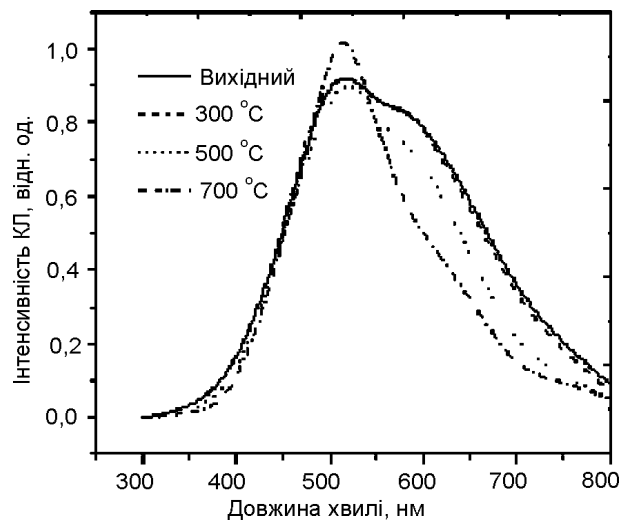


Рис. 2. Спектри КЛ для вихідного TiO<sub>2</sub> (анатаз) та термічно модифікованого при 300 °С, 500 °С та 700 °С (запис спектрів при 78 К).

Крім того, в TiO<sub>2</sub> може мати місце безвипромінювальна рекомбінація носіїв через рівні на поверхні кристала, тобто відтік носіїв до поверхні з їх наступною безвипромінювальною рекомбінацією. Центрами безвипромінювальної рекомбінації зазвичай являються структурні дефекти типу дислокацій та точкові дефекти. Гасіння смуги люмінесценції в області 610 нм з ростом температури модифікації пов'язане зі збільшенням концентрації структурних дефектів в TiO<sub>2</sub>. Наявність структурних дефектів, які зазвичай створюють глибокі енергетичні рівні і проявляють себе як центри безвипромінювальної рекомбінації, приводить до зниження інтенсивності КЛ даної смуги.

На рис. 2 показано динаміку спектрів КЛ, з якої видно як впливає на спад КЛ поверхнева рекомбінація. Поверхневі дислокації ведуть себе як ефективні центри втрати теплової енергії електронів, що супроводжується збуд-

женням теплових коливань кристалічної ґратки, за рахунок чого суттєво падає інтенсивність КЛ, що проявляється тим сильніше, чим більша їх концентрація.

Одержані нами результати показують, що спектри люмінесценції  $\text{TiO}_2$  при 78 К складаються з двох елементарних смуг з максимумами при 514 і 610 нм (рис. 2). При цьому, зміна умов модифікації показує, що смуга з максимумом при 610 нм пов'язана із свіченням центрів, до складу яких входить киснева вакансія. Зокрема, при переході до зразків, відпалених у вакуумі при 500 і 700 °С, у спектрах люмінесценції інтенсивність свічення смуги з максимумом при 610 нм різко спадає, що пов'язано з рекомбінацією на центрах, зумовлених дефектами структури, до складу яких входить киснева вакансія. Смуга люмінесценції з максимумом в області 514 – 510 нм незначним чином змінює своє спектральне положення, що зумовлено зміною структури.

Оцінка термопружних мікронапруг (табл. 2) показує, що при даних режимах модифікації виникає додатний прямий зв'язок між системою вакансій і полем механічних мікронапруг, що приводить до утворення дислокацій у місцях локалізації вакансій.

## ВИСНОВКИ

Встановлено, що спектри КЛ для модифікованого  $\text{TiO}_2$  при температурі 295 К складаються тільки з однієї смуги випромінювання біля 438 нм, тоді як при температурах 78 К в спектрах появляється низькоенергетична смуга в околі 610 нм. Якщо високоенергетична смуга спостерігається при всіх механізмах збудження люмінесценції, то низькоенергетична смуга фактично виявлена нами вперше.

Одержані результати показують, що спектри КЛ залежать від структури матриці. Зміна сталих ґратки приводить до зміни ширини забороненої зони  $E_g$  і зміщення спектральних максимумів.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Hebenstreit, E.L.D., Hebenstreit, W., Geisler H., Thornburg S.N., Ventrice C.A.Jr., Hite D.A., Sprunger P.T., Diebold U. Sulfur on  $\text{TiO}_2$  (110) studied with resonant photoemission//Physical review B.– Vol. 64, № 11.– 2001. – P. 115418-1-115418-11.
2. Лисаченко А.А., Михайлов Р.В. Точечные дефекты структуры как центры сенсibilизации

- $\text{TiO}_2$  к видимой области спектра//Письма в ЖТФ. – Т. 31, Вып. 1. – 2005. – С. 42-49.
3. Rodriguez-Carvajal J. Program FullProf. 2k (Version 2.90. Sep. 2004. LLB JRC).
4. Петров В.И. Катодолюминесцентная микроскопия//Успехи физических наук. – Т. 166, № 8. – 1996. – С. 859-871.
5. Battiston S., Leto A., Minella M., Gerbasi R., Miorin E., Fabrizio M., Daolio S., Tondello E., Pezzotti G. Cathodoluminescence evaluation of oxygen vacancy population in nanostructured titania thin films for photocatalytic applications// J. Phys. Chem. A. – Vol. 114(16). – 2010. – P. 5295-5298.
6. Спивак Г.В., Петров В.И., Антогиин М.В. Локальная катодолюминесценция и ее возможности для исследования зонной структуры твердых тел//Успехи физических наук. – Т. 148, Вып. 4. – 1986. – С. 689-717.
7. Forro L., Chauvet O., Emin D., Zuppiroli L., Berger H., Ljvy F. High mobility *n*-type charge carriers in large single crystals of anatase ( $\text{TiO}_2$ ) //J. Appl. Phys. – 1994. – Vol. 75. – P. 633-636.

## LITERATURA

1. Hebenstreit, E.L.D., Hebenstreit, W., Geisler H., Thornburg S.N., Ventrice C.A.Jr., Hite D.A., Sprunger P.T., Diebold U. Sulfur on  $\text{TiO}_2$  (110) studied with resonant photoemission//Physical review B.– Vol. 64, № 11.– 2001. – P. 115418-1-115418-11.
2. Lisachenko A.A., Mihajlov R.V. Tochechnye defekty struktury kak centry sensibilizacii  $\text{TiO}_2$  k vidimoy oblasti spektra//Pisma v ZhTF. – Т. 31, Vyp. 1. – 2005. – S. 42-49.
3. Rodriguez-Carvajal J. Program FullProf. 2k (Version 2.90. Sep. 2004. LLB JRC).
4. Petrov V.I. Katodolyuminescentnaya mikroskopiya//Uspehi fizicheskikh nauk. – Т. 166, № 8. – 1996. – S. 859-871.
5. Battiston S., Leto A., Minella M., Gerbasi R., Miorin E., Fabrizio M., Daolio S., Tondello E., Pezzotti G. Cathodoluminescence evaluation of oxygen vacancy population in nanostructured titania thin films for photocatalytic applications// J. Phys. Chem. A. – Vol. 114(16). – 2010. – P. 5295-5298.
6. Spivak G.V., Petrov V.I., Antogiin M.V. Lokal'naya katodolyuminescenciya i ee vozmozhnosti dlya issledovaniya zonnoj struktury tverdykh tel// Uspehi fizicheskikh nauk. – 1986. – Т. 148, Vyp. 4. – S. 689-717.
7. Forro L., Chauvet O., Emin D., Zuppiroli L., Berger H., Ljvy F. High mobility *n*-type charge carriers in large single crystals of anatase ( $\text{TiO}_2$ ) //J. Appl. Phys. – 1994. – Vol. 75. – P. 633-636.