

Фотолюмінесценція та оптичне поглинання чистого нанокристалічного TiO_2 анатазу та рутилу при кімнатній температурі

Л. Кернажицький^{1,*}, В. Шимановська¹, Т. Гаврилко¹, В. Наумов², Л. Федоренко², В. Кшнякін³

¹ Інститут фізики НАН України, пр. Науки, 46, 03650 Київ, Україна,

² Інститут напівпровідників ім. В.Є. Лашкарева НАН України, пр. Науки, 41, 03028 Київ, Україна,

³ Сумський Державний Університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007, Суми, Україна

(Одержано 12.04.2013; опубліковано online 17.10.2013)

Проведено дослідження фотолюмінесценції та оптичного поглинання нанокристалічних зразків TiO_2 анатазу та рутилу при кімнатній температурі. Зразки TiO_2 синтезовано у формі чистого анатазу або рутилу та досліджено методами рентгенівської дифракції, рентгенівської флуоресценції, спектроскопії комбінаційного розсіювання світла, оптичного поглинання та фотолюмінесценції (ФЛ). ФЛ вивчали при збудженні TiO_2 інтенсивним УФ (3.68 еВ) випромінюванням азотного лазера. Вперше для нанокристалічного TiO_2 зареєстровано спектри ФЛ з високою роздільною здатністю при кімнатній температурі, у тому числі смуги екситонних і міжзонних переходів. Зроблено висновок, що процеси поглинання та випромінювання світла поблизу краю забороненої зони відбуваються за участю тих же самих електронних переходів. ФЛ смуги, включаючи піки при 2.71-2.81 еВ в анатазі і рутилі, виникають внаслідок екситонної рекомбінації за участю кисневих вакансій ґратки TiO_2 . Екситонна смуга при 2,91 еВ приписується рекомбінації автолокалізованих екситонів в анатазі або вільних екситонів в рутилі, відповідно. ФЛ смуги в спектральному діапазоні 3.0-3.3 еВ віднесено до непрямих та прямих дозволених переходів і є наслідком міжзонної $e-h^+$ рекомбінації. ФЛ смуги при 3.03 еВ та 3.26 еВ віднесено до випромінювання вільних екситонів поблизу краю фундаментального поглинання рутилу і анатазу, відповідно. Обговорюється вплив кристалічної структури TiO_2 і температури термообробки зразків на спектри фотолюмінесценції і оптичного поглинання.

Ключові слова: Діоксид титану, Анатаз, Рутил, Фотолюмінесценція, Оптичне поглинання.

PACS numbers: 61.46. + w, 61.72.Ji, 71.35. – y, 33.50.Dq

1. ВСТУП

Діоксид титану (TiO_2) належить до класу широкозонних напівпровідників і існує у трьох поліморфних кристалічних модифікаціях: рутилу, анатазу або брукиту. Завдяки своїм фізичним властивостям (наприклад, високому показнику заломлення і діелектричній проникності), а також високій активності в фотохімічних реакціях, TiO_2 інтенсивно досліджують в останні десятиліття як перспективний матеріал для широкого спектру промислових застосувань, таких як сонячні батареї, сенсори, мікроелектроніка, каталіз, фотокаталіз, електрохімія тощо [1].

Анатаз є хімічно і оптично активною метастабільною фазою TiO_2 , що широко використовується в каталізі і фотокаталізі [2]. Рутил є термодинамічне стабільною поліморфною модифікацією TiO_2 з високим показником заломлення і коефіцієнтом УФ-поглинання, який широко використовується у виробництві білого пігменту [3].

Відомо, що властивості полідисперсного TiO_2 , включаючи оптичні властивості, істотно залежать від методів його синтезу, кристалічної структури та хімічної чистоти, а також таких характеристик як розмір кристалітів, форма і розмір частинок, питома площа та хімія поверхні (дефекти, щільність гідроксильних груп тощо) [4-7]. З іншого боку, оптичні властивості TiO_2 залежать від його електронної структури, кількості і типу дефектних станів (кисневих вакансій) в кристалічній ґратці, оскільки ці дефектні стани впливають на процеси релаксації фотозбуджених носіїв [1-7]. Вплив цих факторів на оптичні вла-

стивості дисперсних порошоків TiO_2 широко досліджується, однак, часто буває важко провести пряме порівняння між результатами різних авторів у зв'язку з різними умовами експерименту, підготовки зразків, техніки і методів випробувань. Тому діоксид титану залишається предметом інтенсивних досліджень і дискусій.

У більшості випадків, визначальними факторами розбіжностей між результатами різних авторів є початкові умови синтезу TiO_2 , параметри термічної і хімічної обробки, кристалічна структура вихідної сполуки, розмір частинок, а також тип і концентрація домішок. Дуже важливим фактором, що впливає на оптичні властивості TiO_2 , є метод синтезу, який дозволяє отримувати зразки з контрольованою кристалічною фазою, розміром і морфологією частинок TiO_2 .

Метод фотолюмінесцентної спектроскопії широко використовується для вивчення ефективності міграції, переносу та захоплення носіїв заряду (пари електрон-дірка) в напівпровідникових оксидних матеріалах [5]. Було показано, що спектр фотолюмінесценції (ФЛ), що виникає в результаті рекомбінації між збудженими електрон-дірковими парами, сильно залежить від стану поверхні оксидів. Наприклад, відомо, що поверхневі групи (Ti-OH , $\text{Ti-OC}_2\text{H}_5$), що утворюють поверхневі стани, ефективно гасять ФЛ випромінювання. Ці поверхневі стани є одним з основних факторів, що впливають на випромінювання екситонів [6-9]. Важливим також є зв'язок між концентрацією дефектів і електронними процесами релаксації в TiO_2 .

* kern@iop.kiev.ua

Як відомо з літератури, практично неможливо спостерігати фотолюмінесценцію при кімнатній температурі об'ємних зразків діоксиду титану, зокрема монокристалів, внаслідок його непрямої природи [10]. При низьких температурах спостерігали широкі смуги ФЛ анатазу з максимумом при 2.3 еВ з великим стоксовим зсувом, які більшість авторів відносили до рекомбінації зв'язаних екситонів [6, 7]. М. Murakami та ін. [9] показали, що в монокристалі анатазу зв'язані екситонні стани є стабільними при температурах від 5 до 200 К, причому вище 200 К ФЛ взагалі не спостерігається. ФЛ спектри рутилу вивчені значно гірше, ніж анатазу.

Екситони в рутилі вважаються "вільними" [11, 12]. Одним з пояснень цього є те, що радіус екситону в рутилі набагато більший, ніж розмір елементарної комірки, тому спотворення кристалічної ґратки при утворенні екситону є мінімальним, і в процесах передачі енергії домінує розділення зарядів або їх рекомбінація. Авторами [13] було показано, що для чистого анатазу положення смуги ФЛ випромінювання знаходиться при ~ 3.18 еВ, у той час як для чистого рутилу – при ~ 3.02 еВ [14]. Також встановлено, що аморфні структури, внаслідок значної кількості дефектних станів, легко сприяють рекомбінації зарядів, і тому ФЛ для таких структур не спостерігається.

Naart і Blasse [7] приписали гострий пік при 412 нм (3.01 еВ), що спостерігається в ФЛ спектрах рутилу, випромінюванню вільних екситонів, а широку смугу при 485 нм (2.55 еВ) - випромінюванню зв'язаних екситонів, внаслідок захоплення вільних екситонів Ti-O групами поблизу дефектів. Amtout [15] припустив, що оптичний відгук у забороненій зоні TiO₂ в діапазоні 2.7-3.0 еВ відповідає фоновим реплікам 1s екситону. Відомо, що деякі зразки TiO₂ з нанометровим розміром частинок TiO₂ проявляють фотолюмінесценцію при кімнатній температурі.

Serpone та ін. [16] розглянули фотолюмінесценцію колоїдних частинок TiO₂ з різним середнім розміром. Було виявлено, що рівні пасток в анатазі розташовані на відстані 0.41-0.64 еВ від дна зони провідності (ЗП). Saraf та ін. [17] показали, що вузька смуга в спектрі ФЛ полідисперсного анатазу TiO₂ походить від екситонів, автолокалізованих на TiO₆ октаедрах. Вони також виявили, що загальна інтенсивність ширококутового спектру ФЛ збільшується з ростом температури відпалу зразків.

Низькотемпературні (5-180 К) спектри ФЛ ($\lambda_{\text{вбд}} = 260$ нм) полідисперсного TiO₂ (анатазу та рутилу) було досліджено в [18]. Було встановлено, що в спектрах люмінесценції анатазу спостерігаються дві широкі смуги з максимумами при 2.25 еВ і 3.1 еВ. Зі збільшенням температури від 5 до 140 К інтенсивність першої смуги зменшується вдвічі, в той час як інтенсивність другої падає практично до нуля. Досить великий стоксів зсув максимуму смуги ФЛ по відношенню до спектру поглинання анатазу ~ 1.1 - 1.2 еВ свідчить про важливу роль електрон-фононої релаксації в фотолюмінесценції і пояснюється принципом Франка-Кондона.

Низькотемпературні спектри ФЛ чистого рутилу при температурі 4.2 К ($\lambda_{\text{вбд}} = 280$ нм) також характеризуються широкою смугою випромінювання з центром при 3.01 еВ [18].

В роботах [19, 20] спостерігали ФЛ колоїдних наночастинок та наноструктурованих полідисперсних порошоків TiO₂ при кімнатній температурі. Zou і ін. [10] вивчали ультрадисперсні частинки TiO₂, вкриті стеариновою кислотою, і пов'язали ФЛ при кімнатній температурі з впливом стеаринової кислоти на поверхню TiO₂.

У наших попередніх роботах [21] було розроблено метод синтезу хімічно чистих однофазних нанокристалічних зразків TiO₂, що дозволило нам отримати рутил та анатаз з близькими фізико-хімічними характеристиками та провести дослідження їх оптичних властивостей [22].

У цій роботі, ми провели порівняльне дослідження ФЛ при кімнатній температурі і оптичного поглинання в діапазоні 2.7-3.4 еВ чистих нанокристалічних полідисперсних зразків TiO₂ рутилу (P) і анатазу (A), отриманих при однакових умовах експерименту. Обговорюється зв'язок між структурою, оптичним поглинанням та люмінесцентними властивостями анатазу та рутилу.

2. ЕКСПЕРИМЕНТ

2.1 Приготування зразків

Для дослідження ми синтезували полідисперсні зразки чистого TiO₂ з нанокристалічною структурою рутилу (P) або анатазу (A). Зразки рутилу (P1, P2, P3, P4, P5) були отримані шляхом термічного гідролізу солянокислих розчинів TiCl₄ в присутності колоїдних зародків рутилу [21]. Зразки були ретельно відмиті та відпалені при різних температурах. Основними відмінностями між синтезованими зразками рутилу були розмір кристалітів і питома поверхня (Таблиця 1).

Для синтезу анатазу було застосовано два різних методи: 1 – термічний гідроліз TiCl₄ розчину в присутності колоїдних зародків анатазу при 100 °С (зразок A1) і 2 – осадження аморфного гідроксиду титану з розчину TiCl₄ водним розчином аміаку (1 : 1) до рН = 6.5 з наступним термічним гідролізом при 100 °С (зразок A2). Початкова концентрація солянокислих розчинів TiCl₄ була 100-110 г/л TiO₂, відносна молярна концентрація TiO₂/HCl – 3.0-3.2; колоїдна фракція зародків титану складала 3-5 мас. %. Всі отримані зразки TiO₂ були ретельно відмиті бі-дистильованою водою до рН = 6.5, і відпалені на повітрі при різних температурах: анатаз (A1, A2) при 300 °С протягом 12 годин, рутил (P1, P2) при 300 та 600 °С, відповідно, протягом 12 годин, рутил (P3, P4, P5) при 900 °С протягом 6 годин (таблиця 1).

Частинки TiO₂ складались із агрегатів нанокристалітів (10-130 нм) та мали добре окристалізовану структуру анатазу або рутилу. Анатаз відпалювали лише при 300 °С, щоб уникнути перекристалізації в рутил. Термічна обробка рутилу при 900 °С призвела до значного збільшення розміру нанокристалітів і зменшення питомої поверхні зразків до 2-3 м²/г (таблиця 1).

Таблиця 1 – Характеристика зразків TiO₂

Зразки	Кристалічна структура	Температура обробки	Розмір кристалітів*	O / Ti **	ВЕТ
		°C	нм		
A1	Анатаз	300	9**	1.987	137
A2	Анатаз	300	10**	1.982	240
P1	Рутил	300	21	1.999	15
P2	Рутил	600	39	2.000	8
P3	Рутил	900	70	2.000	3
P4	Рутил	900	126	2.000	2
P5	Рутил	900	126	2.000	3

* – РД-аналіз, ** – КРС-аналіз

2.2 Методи експерименту

Структурні властивості та фазовий склад синтезованих зразків TiO₂ визначали методом рентгенівської дифрактометрії (РД) за допомогою дифрактометру ДРОН-2 з використанням рентгенівського випромінювання CuK_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) і CoK_α ($\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$). Середній розмір нанокристалітів частинок анатазу та рутилу TiO₂ визначали за уширенням дифракційних максимумів анатазу (101) і рутилу (110) за формулами Дебая-Шерера:

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

де D – середній розмір кристалітів в \AA , K – константа, що дорівнює 0.89, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання ($\text{CuK}_{\alpha} = 0.15406 \text{ нм}$), β – повна ширина піку на половині максимуму, і θ – кут дифракції.

Питому поверхню зразків TiO₂ вимірювали за методом Брюнера-Еммета-Теллера (ВЕТ). Хімічний склад зразків визначали методом рентгенівського флуоресцентного аналізу за допомогою аналізатору XNAT-Control.

Спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС) вимірювали в спектральній ділянці 80-4000 см^{-1} за допомогою спектрометру з перетворенням Фур'є Bruker IFS-88, оснащеного приставкою FRA-106, при збудженні випромінюванням Nd : YAG лазера ($\lambda_{\text{збуд}} = 1.06 \text{ м}$) потужністю 300 мВт зі спектральною роздільною здатністю 2 см^{-1} при 32 скануваннях в геометрії зворотного розсіювання.

Для вимірювання спектрів оптичного поглинання в УФ і видимому діапазоні, а також для реєстрації спектрів ФЛ використовували портативний багатоканальний оптичний аналізатор SL40-2 (3648-піксельна CCD-камера з сенсором TCD1304AP, дифракційна решітка 600 ш/мм, спектральна роздільна здатність $\sim 0.3 \text{ нм}$, час реєстрації $\sim 7 \text{ мс}$).

Спектри оптичного поглинання нанокристалічних частинок TiO₂ було досліджено в спектральній області 220-750 нм (5.6-1.7 eV) і з використанням випромінювання дейтерієвої DDC-30 ($\lambda_{1\text{max}} = 245 \text{ нм}$, $\lambda_{2\text{max}} = 311 \text{ нм}$) і ксенонової DKSH-1000 ($\lambda_{\text{max}} = 472 \text{ нм}$) ламп в якості джерел світла.

Для отримання спектрів ФЛ зразки TiO₂ збуджували 7-нс імпульсами N₂-лазера ($\lambda_{\text{збудж}} = 337 \text{ нм}$) потужністю 50 мкВт, з частотою повторювання імпульсів 50 Гц. При вимірюванні спектрів ФЛ викорис-

товували оптичний фільтр для усунення розсіяного випромінювання N₂-лазера з $\lambda < 375 \text{ нм}$. Всі оптичні вимірювання проводили при кімнатній температурі. Для дослідження спектрів оптичного поглинання зразки пресували у таблетки з KBr з вмістом TiO₂ $\sim 0.1 \text{ \% мас.}$

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Рентгеноструктурний аналіз і спектри комбінаційного розсіювання TiO₂

Рентгеноструктурний аналіз синтезованих зразків показав, що всі вони мають досить гарну кристалічну структуру і являють собою чисту фазу анатазу або рутилу (рис. 1).

Спектри комбінаційного розсіювання синтезованих зразків TiO₂ є типовими для кристалічних фаз анатазу або рутилу (рис. 2а, 2б), що дозволяє віднести спостережувані смуги до певних типів коливань решітки TiO₂ [23, 24].

Відомо, що положення смуг (ν_{max}) низькочастотних коливань кристалічної ґратки симетрії E_g (143 см^{-1} для анатазу і 447 см^{-1} для рутилу) та їх напівширини ($\Delta\nu_{1/2}$) є дуже чутливими до стехіометричного співвідношення (O / Ti) та розмірів кристалітів TiO₂ (Рис. 3).

На підставі кореляцій, отриманих в [25, 26], і побудованих графіків залежностей ν_{max} від O / Ti і $\Delta\nu_{1/2}$ від O / Ti було визначено стехіометрію і розміри кристалітів в досліджуваних зразках TiO₂. Було встановлено, що зразки рутилу мають стехіометрію вищу за анатаз, а також показано, що високотемпературна обробка (900 °C) в атмосфері повітря призводить до збільшення розміру кристалітів та величини співвідношення O / Ti (Таблиця 1).

3.2 Спектри оптичного поглинання TiO₂

Оптичне поглинання зразків анатазу і рутилу (ширина забороненої зони 3.29 та 3.01 eV, відповідно [22]), досліджено в спектральній ділянці 2.7-3.6 eV при кімнатній температурі (рис. 4). Для всіх зразків TiO₂ поблизу краю поглинання (2.8-3.2 eV) ми спостерігали декілька піків поглинання. Смуги з максимумом на 2.80, 2.85, 2.91-2.93 і 2.96 eV (рис. 4, вставка) можуть бути пов'язані з наявністю дефектних рівнів в забороненій зоні діоксиду титану. Деякі з цих смуг спостерігалися раніше [27] при термічному збудженні монокристалів рутилу. Хоменко і ін. [28] також спостерігали слабкі смуги поглинання на ділянці спектру між 2.3 eV і 2.9 eV і віднесли їх до $d-d$ переходів, пов'язаних з локалізованими Ti³⁺ станами. Ці слабкі смуги оптичного поглинання можуть бути віднесені також до електронних переходів з рівнів, пов'язаних з вакансіями кисню [29].

Відповідно до [30] пік поглинання при 2.91 eV, що розрахований для TiO₂, відповідає найнижчому енергетично дозволеному непрямому переходу $O2p \rightarrow Ti3d$ з валентної зони (ВЗ) в зону провідності (ЗП) за участю фононів. Ми вважаємо, що в нашому випадку смуги поглинання при 2.91-2.93 eV представляють собою суперпозицію міжзонного фундаментального поглинання і поглинання на дефектах. Природа цих дефектних станів потребує додаткового дослідження.

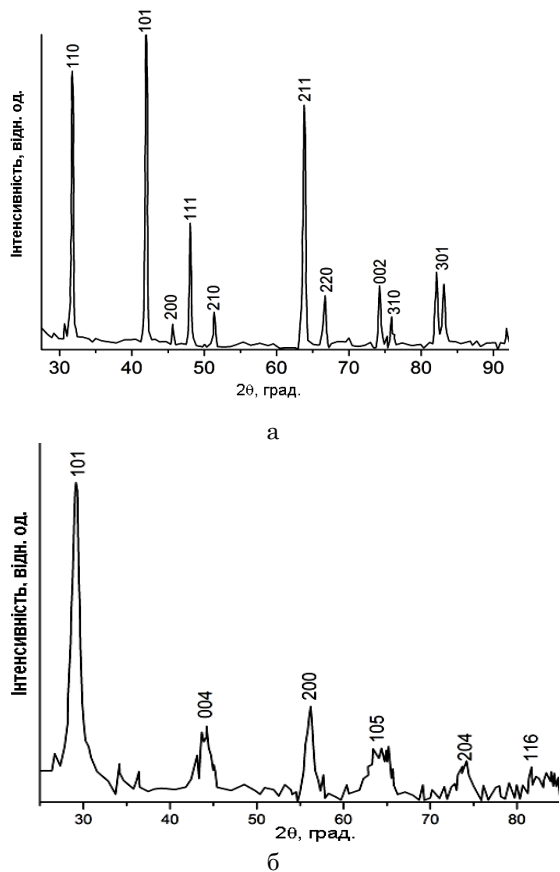


Рис. 1 – Спектри рентгенівської дифракції зразків TiO_2 при Sox_k випромінюванні: рутил – P1 (а) і анатаз – A1 (б)

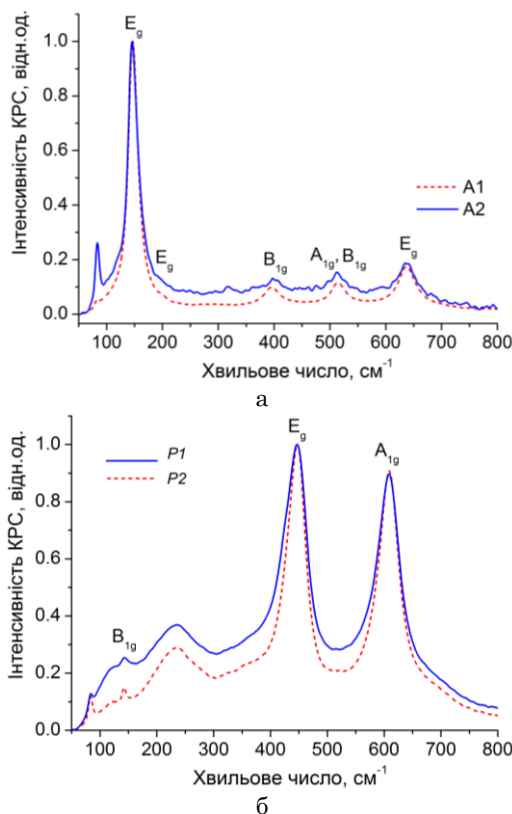


Рис. 2 – Спектри КРС TiO_2 : а – анатазу A1, A2; б – рутилу P1, P2

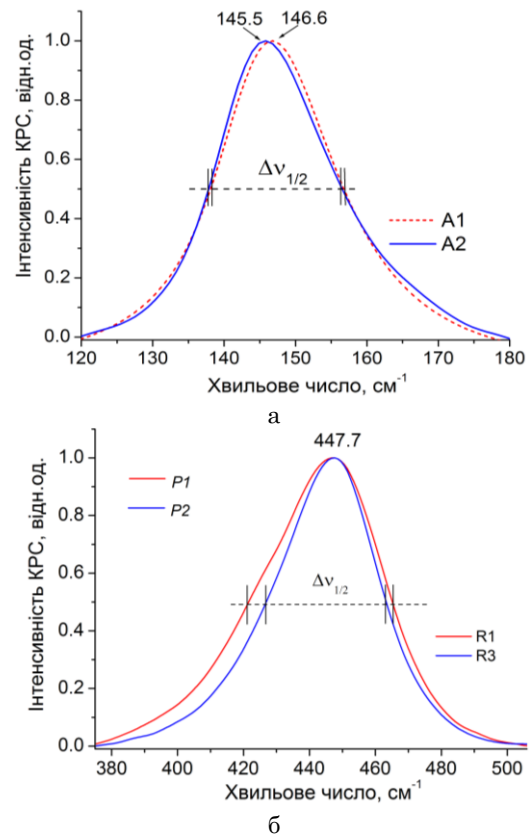


Рис. 3 – E_g смуга в спектрі КРС анатазу A1 і A2 (а) та рутилу P1, P2 (б).

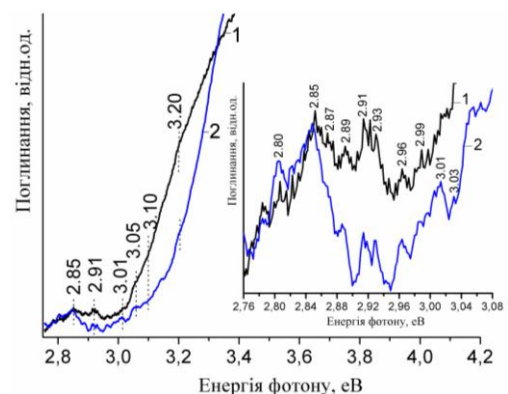


Рис. 4 – Спектри оптичного поглинання анатазу та рутилу TiO_2 (1 – P1, 2 – A1). На вставці наведено фрагмент спектру на ділянці 2.76-3.08 eV

Як видно з рис. 4, експоненційний край поглинання анатазу TiO_2 при $h\nu > 3.0$ eV значно менш крутіший, ніж рутилу. Відмінності в спектрах анатазу та рутилу на спектральній ділянці 2.7-3.2 eV є наслідком різної природи екситонів в цих двох структурах, а саме вільних екситонів в рутилі і автолокалізованих екситонів в анатазі. При низьких температурах подібні спектри спостерігали на монокристалах TiO_2 [32, 33], але, наскільки нам відомо, для нанокристалічних зразків анатазу та рутилу при кімнатній температурі ми отримали такі дані вперше.

Деякі особливості спектрів оптичного поглинання нанокристалічного TiO_2 на ділянці власного поглинання позначено пунктиром на рис. 4. Згідно до [30], максимуми поглинання при 2.91 та 3.05 eV можуть бути

віднесені до дозволених непрямих переходів від краю зони Брілюена до її центру, а саме X_{1a} - Γ_{1b} , і X_{2b} - Γ_{1b} , відповідно. Перехід на 3.10-3.20 еВ може бути віднесений до непрямого дозволеного переходу Γ_3 - X_1 , який спостерігали при 3.11-3.13 еВ в [34]. Особливості спектру поглинання в області енергії ~ 3.2 еВ і вище пов'язані з початком прямих оптичних переходів в TiO_2 .

3.3 Спектри фотолюмінесценції TiO_2 при кімнатній температурі

На рис. 5 наведено спектри ФЛ нанокристалічних зразків рутилу та анатазу TiO_2 . В спектральному діапазоні від 2.5 до 3.5 еВ спостерігається широка смуга випромінювання, що має чітко виражену тонку структуру. Наскільки нам відомо, таку тонку структуру в спектрах ФЛ нанокристалічного TiO_2 не спостерігали раніше в роботах інших авторів ні при низьких, ані при кімнатній температурах.

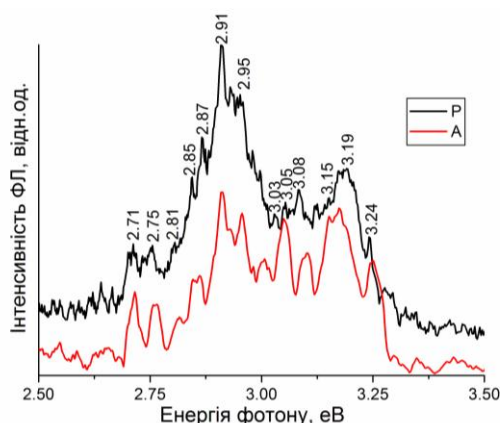


Рис. 5 – Спектри ФЛ TiO_2 рутилу P1 (R) і анатазу A2 (A)

Відомо, що інтенсивність і структура спектрів ФЛ залежить від потужності джерела збудження. При використанні звичайних комерційних флуорометрів в спектрах ФЛ при кімнатній температурі реєстрували лише широку смугу випромінювання з максимумом 2.91 еВ [7, 16, 35, 19, 36], або широку безструктурну смугу [11, 18, 37, 38]. Як було показано в [20], піки випромінювання TiO_2 з максимумами при 2.9 і 2.88 еВ реєстрували коли вихідна потужність Nd:YAG лазера зростала до 70 мВт.

Автори [15] для збудження ФЛ в монокристалі рутилу використовували перестроюваний лазер на барвнику з інтенсивністю в імпульсі близько $2,5 \cdot 10^6$ Вт см^{-2} . При низьких температурах (12-200 К) вони спостерігали спектр ФЛ з тонкою структурою із шести піків. У нашому випадку, інтенсивність N_2 -лазера була значно вища ($4,4 \times 10^{10}$ Вт см^{-2} в імпульсі), що дозволило нам отримати спектри ФЛ випромінювання TiO_2 з тонкою структурою при кімнатній температурі.

Як видно з рис. 5, положення піків ФЛ в спектрі випромінювання анатазу майже ті ж самі, що й для рутилу, але відносні інтенсивності цих піків є різними. Ми вважаємо, що така різниця в спектрах ФЛ пов'язана з різною природою екситонів в анатазі і рутилі, що беруть участь у процесі ФЛ.

Ми вважаємо, що спектри ФЛ нанокристалічних зразків TiO_2 на спектральній ділянці 2.5-3.0 еВ (рис. 5) можуть бути обумовлені наявністю кисневих

вакансій і / або дефектів кристалічної ґратки. Кисневі вакансії є власними дефектами ґратки TiO_2 які створюють проміжні енергетичні рівні у забороненій зоні [39], формуючи центри рекомбінації для фотоіонізованих електронів і дірок. Положення піків ФЛ з максимумами близько 2.71, 2.75 і 2.81 еВ добре збігається з енергетичними рівнями пасток пов'язаних з наявністю кисневих вакансій з двома захопленими електронами (F-центрами), [20, 40]. Інтенсивну смугу з максимумом 2.91 еВ в спектрі ФЛ нанокристалічного анатазу та рутилу (рис. 5), можна віднести до випромінювання автолокалізованих (анатаз) або вільних (рутил) екситонів [12], оскільки аналогічне випромінювання спостерігали також в спектрах ФЛ різних структур TiO_2 , зокрема, монокристалів [7, 11], наночастинок [17], а також колоїдних наночастинок [16]. Слід зазначити, що спостережувана в спектрі ФЛ тонка структура смуг ФЛ при 2.71, 2.75 і 2.91 еВ вимагає подальшого дослідження.

Як видно з рис 5, пік випромінювання TiO_2 при 3.03 еВ, що відповідає ширині забороненої зони рутилу [22], слабо проявляється в отриманому нами спектрі ФЛ. Цей пік було віднесено до випромінювання вільних екситонів [7, 15], і його раніше не спостерігали при кімнатній температурі.

На основі порівняння отриманих нами спектрів оптичного поглинання та ФЛ нанокристалічних зразків TiO_2 (рис. 4 і рис. 5) можна зробити висновок, що процеси поглинання та випромінювання світла поблизу краю забороненої зони відбуваються за участі тих же самих електронних переходів. Фотолюмінесценція анатазу і рутилу TiO_2 у високоенергетичній частині спектру (з енергіями вище за ширину забороненої зони) можна віднести до зона-зонних переходів з ЗП до ВЗ.

Згідно з Daude та ін. [30] смуги ФЛ при 3.05-3.08 еВ та 3.15-3.19 еВ можуть бути віднесені до непрямих дозволених переходів $X_2 \rightarrow \Gamma_1$ і $\Gamma_3 \rightarrow X_1$, відповідно. Пік при 3.24 еВ в рутилі TiO_2 можна віднести до прямих дозволених переходів $X_1 \rightarrow X_1$. Пік випромінювання при 3.26 еВ відповідає ширині забороненої зони в анатазі TiO_2 (3.29 еВ) [22] і може бути віднесений до емісії вільних екситонів поблизу краю забороненої зони.

На рис. 6 показано спектри ФЛ зразків анатазу TiO_2 A1 і A2, віддалених при 300 °С. Зразки було синтезовано двома різними методами і вони відрізнялись питомою поверхнею та стехіометрією (таблиця 1).

Видно, що в спектральному діапазоні 2.7-3.3 еВ інтенсивність випромінювання зразку A2 є майже вдвічі меншою у порівнянні з A1. Це можна пояснити впливом розміру кристалітів, стехіометричного складу і питомої поверхні зразків анатазу на величину інтенсивності ФЛ. Як відомо, чим менший розмір кристалітів, тим більший вміст кисневих вакансій і дефектів [41, 42]. Збільшення питомої поверхні пов'язано з більшою кількістю поверхневих дефектних станів та більшим ступенем гідратації поверхні зразків.

В зразках рутилу TiO_2 поведінка ФЛ сигналу суттєво відрізняється від тієї, що спостерігається для зразків анатазу. Рис. 7 ілюструє залежність спектру ФЛ зразків рутилу P1, P2 і P3 від температури відпалу. При збільшенні температури відпалу від 300 до 600 °С інтенсивність ФЛ випромінювання зменшується (P2), а при подальшому збільшенні темпе-

ратури до 900 °С збільшується (P3). Цей ефект може бути пов'язаний як зі зміною розмірів кристалітів (таблиця 1), так і з різним ступенем гідратації поверхні зразків TiO₂. Крім того, зміна інтенсивності

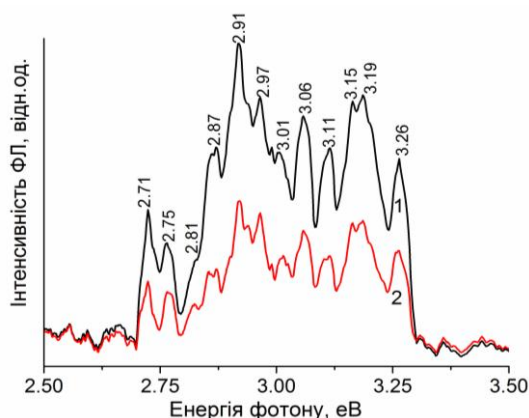


Рис. 6 – Спектр ФЛ анатазу A1 і A2 з різним розміром кристалітів

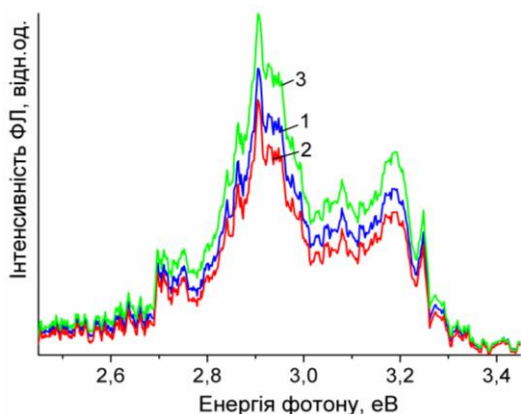


Рис. 7 – Спектри ФЛ рутилу: P1 – 300 °С, P2 – 600 °С, P3 – 900 °С

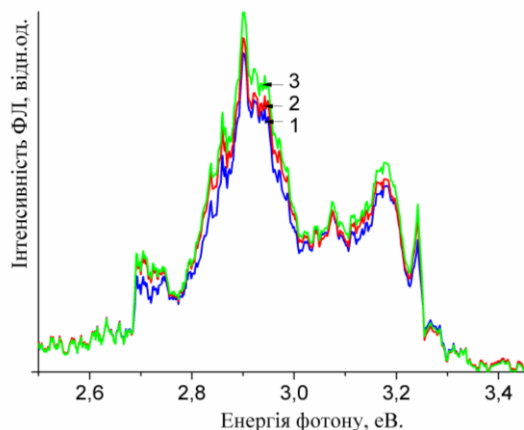


Рис. 8 – Спектри ФЛ рутилу: 1 - P3, 2 - P4 та 3 - P5

ФЛ в залежності від температури відпалу зразків може бути пов'язана з наявністю неконтрольованих домішок на поверхні та в об'ємі частинок TiO₂ [43, 44], які десорбують в процесі термообробки зразків.

На рис. 8 наведено спектри ФЛ зразків рутилу P3, P4 та P5, відпалених при температурі 900 °С, що мають різний розмір кристалітів і близькі значення

питомої поверхні (таблиця 1). Видно, що спектри ФЛ цих зразків ідентичні.

Як показано в [45], на поверхні TiO₂ можуть бути присутні поверхневі ОН-групи і молекули води, пов'язані з двома типами поверхневих активних центрів (АЦ), енергія зв'язку з якими різна. Анатаз та рутил мають подібні морфологічні характеристики, але різну кількість таких поверхневих АЦ. На поверхні анатазу, відпаленого при 300 °С, до 70 % складають "сильні" АЦ з енергією зв'язку $\Delta H \sim 7$ ккал/моль і до 30 % "слабкі" АЦ з $\Delta H \sim 5$ ккал/моль. На поверхні рутилу, відпаленого при 300 °С "сильних" АЦ ~ 30 %, а внаслідок термообробки при 900 °С їх кількість скорочується до 7 %.

Фотоіндуковані дірки можуть бути легко захоплені хемосорбованими поверхневими гідроксильними групами з утворенням •ОН гідроксильних радикалів. Ефекти гасіння ФЛ гідроксилами були зареєстровані для рідкоземельних іонів [46] і водних суспензій наночастинок [47]. При термічній обробці (300-900 °С) ступінь гідратації поверхні зразків TiO₂ (кількість поверхневих гідроксильних груп) значно зменшується. Це призводить до зниження ефективності гасіння ФЛ, тобто збільшення її інтенсивності у спектрі випромінювання рутилу.

4. ВИСНОВКИ

У цій роботі проведено дослідження оптичного поглинання в діапазоні 2.7-3.6 еВ і фотолюмінесценції нанокристалічних зразків TiO₂ анатазу та рутилу при кімнатній температурі. При збудженні TiO₂ імпульсним азотним лазером вперше зареєстровано смуги екситонної і зона-зонної люмінесценції при кімнатній температурі. Встановлено, що процеси поглинання та випромінювання світла поблизу краю забороненої зони відбуваються за участі тих же самих електронних переходів. В спектрах ФЛ анатазу та рутилу TiO₂ смуги випромінювання в інтервалі 2.71-2.81 еВ виникають в результаті екситонної e^-h^+ рекомбінації через кисневі вакансії. Інтенсивна смуга екситонної ФЛ при 2.91 еВ обумовлена рекомбінацією автолокалізованих екситонів в анатазі та вільних екситонів в рутилі. Смуги ФЛ з максимумами 3.03 еВ в рутилі і 3.26 еВ в анатазі відповідають краєвій анігіляції вільних екситонів. Смуги ФЛ в діапазоні 3.0-3.3 еВ відносяться до прямих та непрямих переходів в анатазі і рутилі TiO₂.

Показано, що збільшення розміру нанокристалітів зі збільшенням температури термообробки не призводить до помітної зміни спектрів ФЛ рутилу. Це може бути обумовлено конкуренцією двох ефектів: зменшення інтенсивності ФЛ внаслідок зменшення кількості дефектних станів, та зниження ефективності гасіння ФЛ поверхневими ОН-групами. Інтенсивність екситонної ФЛ зразків анатазу TiO₂ зменшується зі збільшенням питомої поверхні, що може бути пов'язано з гасінням люмінесценції за рахунок збільшення кількості поверхневих ОН груп.

ПОДЯКИ

Роботу виконано за підтримки Національної академії наук України в рамках цільової програми "Нанофізика і наноелектроніка" (проект No.ВЦ-157).

Фотолюминесценция и оптическое поглощение чистого нанокристаллического TiO₂ анатаза и рутила при комнатной температуре

Л. Кернажицкий¹, В. Шимановская¹, Т. Гаврилко¹, В. Наумов², Л. Федоренко², В. Кшнякин³

¹ *Институт физики НАН Украины, пр. Науки, 46, 03650 Киев, Украина,*

² *Институт полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, пр. Науки, 41, 03028 Киев, Украина,*

³ *Сумской Государственный Университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина*

Проведено исследование фотолюминесценции и оптического поглощения нанокристаллических образцов TiO₂ анатаза и рутила при комнатной температуре. Образцы TiO₂ синтезированы в форме чистого анатаза или рутила и исследованы методами рентгеновской дифракции, рентгеновской флуоресценции, спектроскопии комбинационного рассеяния света, оптического поглощения и фотолюминесценции (ФЛ). ФЛ изучали при возбуждении TiO₂ интенсивным УФ (3.68 эВ) излучением азотного лазера. Впервые для нанокристаллического TiO₂ зарегистрированы спектры ФЛ с высокой разрешающей способностью при комнатной температуре, в том числе полосы экситонных и межзонных переходов. Сделан вывод, что процессы поглощения и излучения света вблизи края запрещенной зоны протекают с участием одних и тех же электронных переходов. ФЛ полосы, включая пики при 2.71-2.81 эВ в анатазе и рутиле возникают вследствие экситонной рекомбинации с участием кислородных вакансий решетки TiO₂. Экситонный пик при 2.91 эВ приписывается рекомбинации автолокализованных экситонов в анатазе или свободных экситонов в рутиле, соответственно. ФЛ полосы в спектральном диапазоне 3.0-3.3 эВ отнесены к непрямым и прямым разрешенным переходам и являются следствием e⁻h⁺ рекомбинации. ФЛ полосы при 3.03 эВ и 3.26 эВ отнесены к излучению свободных экситонов вблизи края фундаментального поглощения рутила и анатаза, соответственно. Обсуждается влияние кристаллической структуры TiO₂ и температуры прокалывания образцов на спектры фотолюминесценции и оптического поглощения.

Ключевые слова: Диоксид титана, Анатаз, Рутил, Фотолюминесценция, Оптическое поглощение.

Photoluminescence and Optical Absorption of Pure Nanocrystalline TiO₂ Anatase and Rutile at Room Temperature

L. Kernazhitsky¹, V. Shymanovska¹, T. Gavrilo¹, V. Naumov², L. Fedorenko², V. Kshnyakin³

¹ *Institute of Physics, NAS of Ukraine, 46, Pr. Nauky, 03650 Kyiv, Ukraine*

² *Institute of Semiconductor V.E. Lashkareva, NAS of Ukraine, 41, Pr. Nauki, 03028 Kyiv, Ukraine*

³ *Sumy State University, 2, Rimsky-Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine*

The optical absorption and photoluminescence of nanocrystalline TiO₂ samples of anatase and rutile were investigated at room temperature. Nanocrystalline TiO₂ samples were synthesized in the form of pure anatase or rutile and studied by X-ray diffraction, X-ray fluorescence, Raman spectroscopy, optical absorption and photoluminescence (PL). PL was studied at room temperature when excited by intense UV (3.68 eV) by a nitrogen laser. For the first time for nanocrystalline TiO₂ a features in the high-resolution PL spectra, including the exciton band and interband transitions were registered. It is concluded that the processes of absorption and emission of light near the edge of the forbidden zone occur with the participation of the same electronic transitions. PL bands, including the peaks at 2.71-2.81 eV in the anatase and rutile arise due to exciton recombination in the TiO₂ lattice oxygen vacancies. The exciton peak at 2.91 eV is attributed to the recombination of self-trapped excitons in anatase or to the free exciton in rutile, respectively. PL bands within 3.0-3.3 eV attributed to indirect and direct allowed transitions due to electron-hole recombination. PL bands at 3.03 eV and 3.26 eV, attributed to the emission of free excitons near the fundamental absorption edge of rutile and anatase, respectively. The influence of TiO₂ crystal structure and calcination temperature of the samples on the PL spectra and optical absorption is discussed.

Keywords: Titanium dioxide, Anatase, Rutile, Photoluminescence, Optical absorption.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. M Diebolt, *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53 (2003).
2. A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* **63**, 515 (2008).
3. M. Anpo, Y. Kubokawa, *Rev. Chem. Intermed.* **8**, 105 (1987).
4. M.A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* **66**, 185 (2011).
5. T. Sekiya, S. Kamei, S. Kurita, *J. Lumin.* **87-89**, 1140 (2000).
6. Y.C. Zhu, *J. Solid State Chem.* **145**, 711 (1999).
7. L.G.J. De Haart, G. Blasse, *J. Solid State Chem.* **61**, 135 (1986).
8. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schmid, F. Levy, *J. Appl. Phys.* **75**, 2042 (1994).
9. M. Murakami, Y. Matsumoto, K. Nakajima, T. Makino, Y. Segawa, T. Chikyow, P. Ahmet, M. Kawasaki, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2664 (2001).
10. B. Zou, L. Xiao, T. Li, J. Zhao, Z. Lai, S. Gu, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1826 (1991).
11. H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, F. Levy, *Solid-State Commun.* **92**, 267 (1994).
12. H. Tang, F. LeBy, H. Berger, P.E. Schmid, *J. Phys. Rev. B* **52**, 7771 (1995).
13. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjin'es, P.E. Schmid, F. L'evy, *J. Appl. Phys.* **75**, 2024 (1994)

14. J.H. Jho, *J. Alloy. Compd.* **459**, 386 (2008).
15. A. Amtout, R. Leonelli, *Phys. Rev. B* **51**, 6842 (1994).
16. N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, *J. Phys. Chem.* **99**, 16646 (1995).
17. L.V. Saraf, S.I. Patil and S.B. Ogale, *J. Mod. Phys. B* **12**, 2635 (1998).
18. V. Melnyk, V. Shymanovska, G. Puchkovska, T. Bezrodna, G. KlisheBich, *J. Mol. Str.* **744-747**, 573 (2005).
19. Y. Zhu, C. Ding, G. Ma, Z. Du, *J. Solid State Chem.* **139**, 124 (1998).
20. N.D. Abazovic, M.I. Comor, M.D. Dramicanin, D.J. Jovanovic, S.P. Ahrenkiel, and J.M. Nedeljkovic, *J. Phys. Chem. B* **110**, 25366 (2006).
21. V.V. Shimanovskaya, A.A. Dvernyakova, V.V. Strelko, *Izv. AN SSSR, Neorg. Mater.* **24**, 1188 (1988).
22. L. Kernazhitsky, V. Shymanovska, T. Gavrilko, V. Naumov, V. Kshnyakin, T. Khalyavka, *J. Solid State Chem.* **198**, 511 (2013).
23. P.S. Narayanan, *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A* **32**, 279 (1950).
24. S.P.S. Porto, P.A. Fleury, T.C. Damen, *Phys. Rev.* **154**, 522 (1967).
25. J.C. Parker, R.W. Siegel, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 943 (1990).
26. W.F. Zhang, Y.L. He, M.S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, 912 (2000).
27. A.K. Ghosh, F.G. Wakim, R.R. Addiss, Jr., *Phys. Rev.* **184**, 979 (1969).
28. V.M. Khomenko, K. Langer, H. Rager, A. Fett, *Phys. Chem. Miner.* **25**, 338 (1998).
29. M. Watanabe, T. Hayashi, H. Yagasaki, S. Sasaki, *Intern. J. Mod. Phys. B* **15**, 3997 (2001).
30. N. Daude, C. Gout, and C. Jouanin, *Phys. Rev. B* **15**, 3229 (1977).
31. L. Jing, B. Xin, F. Yuan, L. Xue, B. Wang, H. Fu, *J. Phys. Chem. B* **110**, 17860 (2006).
32. H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, F. Levy, *Solid-State Commun.* **92**, 267 (1994).
33. M. Watanabe, S. Sasaki, T. Hayashi, *J. Lumin.* **87-89**, 1234 (2000).
34. K. Vos, H.J. Krusemeyer, *Solid-State Commun.* **15**, 949 (1975).
35. M. Anpo, N. Aikawa, Y. Kubokawa, M. Che, C. Louis, E. Giamello, *J. Phys. Chem.* **89**, 5017 (1985).
36. F. Dong, W. Zhao, Z. Wu, S. Guo, *J. Hazard. Mater.* **162**, 763 (2009).
37. T. Sekiya, M. Igarashi, S. Kurita, S. Takekawa, M. Fujisawa, *J. Electron. Spectrosc.* **92**, 247 (1998).
38. K. V. Baiju, A. Zachariah, S. Shukla, S. Biju, M.L.P. Reddy, K.G.K. Warriar, *Catal Lett.* **130**, 130 (2009).
39. M. Gratzel, *Heterogeneous Photochemical Electron Transfer* (XRC Press, Inc.: 1989).
40. Y. Lei, D. Zhang, G.W. Meng, G.H. Li, X.Y. Zhang, C.H. Liang, W. Chen, S.X. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1125 (2001).
41. D.Z. Li, Y. Zheng, X.Z. Fu, *Chin. J. Mater. Res.* **14**, 639 (2000).
42. L.D. Zhang, J.M. Mou, *Nanomaterials and Nanostructure* (Science Press: Beijing: 2001).
43. J.A. Nelson, E.L. Brant, M.J. Wagner, *Chem. Mater.* **15**, 688 (2003).
44. T. Bezrodna G. Puchkovska, V. Shymanovska, J. Baran, H. Ratajcz, *J. Mol. Struct.* **700**, 175 (2004).
45. T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shymanovska, I. Chashecnikova, T. Khalyavka, J. Baran, *Appl. Surf. Sci.* **214**, 222 (2003).
46. W.D. Horrocks Jr., D.R. Sudnick, *Acc. Chem. Res.* **14**, 384 (1981).
47. R. Schmechel, M. Kennedy, H. von Seggern, H. Winkler, M. Kolbe, R.A. Fischer, L. Xiaomao, A. Benker, M. Winterer, H. Hahn, *J. Appl. Phys.* **89**, 1679 (2001).