

Вплив адсорбції іонів хрому на фотолюмінесцентні властивості діоксиду титану

В.В. Шимановська^{1,*}, Л.А. Кернажицький¹, Т.А. Гаврилко¹, В.В. Наумов^{1,2},
Л.Л. Федоренко², В.С. Кшнякін³

¹ Інститут фізики НАН України, пр. Науки, 46, 03680 Київ, Україна

² Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 45, 03028 Київ, Україна

³ Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

(Одержано 31.07.2015, у відредагованій формі – 02.03.2016, опубліковано online 15.03.2016)

У роботі досліджено фотолюмінесценцію (ФЛ) нанокристалічного діоксиду титану (TiO_2), синтезованого методом термічного гідролізу у кристалічній формі анатазу (A) або рутилу (R), поверхню яких модифіковано шляхом адсорбції іонів хрому (Cr^{3+}). Зразки досліджували методами дифракції рентгенівських променів, рентгенівської флюоресценції, спектроскопії комбінаційного розсіювання та оптичного поглинання світла. Спектри ФЛ збуджували випромінюванням азотного УФ лазера. Встановлено, що процеси ФЛ та оптичного поглинання поблизу краю забороненої зони анатазу і рутилу відбуваються за участі одних і тих же електронних переходів. У допованому рутилі процеси безвипромінювальної Оже-рекомбінації призводять до гасіння ФЛ. Інтенсивність ФЛ допованого анатазу при малих концентраціях Cr^{3+} (до 0.5 ат. %) зростає у порівнянні із чистим анатазом внаслідок формування додаткових центрів радіаційної рекомбінації носіїв. Допування анатазу іонами Cr^{3+} призводить до короткохвильового та довгохвильового зсувів максимумів ФЛ, зумовлених ефектом Бурштейна-Мосса та внеском радіаційних «хвостів» густини електронних станів, відповідно. Із підвищенням концентрації Cr^{3+} (~ 1.0 ат. %) інтенсивність ФЛ TiO_2 падає внаслідок ефекту концентраційного гасіння.

Ключові слова: Діоксид титану, Адсорбція хрому, Оптичне поглинання, Фотолюмінесценція.

DOI: [10.21272/jnep.8\(1\).01039](https://doi.org/10.21272/jnep.8(1).01039)

PACS numbers: 61.46. – w, 61.72.U – , 33.50. – j

1. ВСТУП

Протягом останніх десятиліть діоксид титану (TiO_2) активно досліджують у багатьох наукових лабораторіях світу внаслідок його широкого застосування в таких галузях як фотоелектрохімічний каталіз, сонячна фотовольтаїка, воднева енергетика, сенсорика та ін. [1-4]. Відомо дві основні кристалічні модифікації TiO_2 : рутил (R) та анатаз (A). В обох цих структурах кожен атом титану знаходиться в дещо деформованому октаедричному оточенні шести атомів кисню. Різні кристалічні фази відрізняються розташуванням деформованих TiO_6 октаєдрів у кристалічній ґратці, зокрема, кожна елементарна комірка рутилу знаходиться в оточенні 10 інших комірок, тоді як у структурі анатазу таких комірок лише 8. Структура рутилу має щільну упаковку, і вона є термодинамічно найбільш стабільною фазою, тоді як структура анатазу є метастабільною фазою, яка під час теплової обробки може переходити в структурну фазу рутилу.

Відомо, що допування TiO_2 хімічними елементами дозволяє зсувати спектральний діапазон його фоточутливості у видиму ділянку спектру. У роботі [5] показано, що іони металів можуть ізоморфно замінювати іони Ti^{4+} у кристалічній ґратці TiO_2 , що зменшує ширину забороненої зони і призводить до збільшення фотоактивності TiO_2 при його збудженні у видимому світлі. Іони перехідних металів (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} та ін.) можуть також виступати у якості центрів рекомбінації електронів та дірок, що призводить до зменшення часу життя носіїв заряду, що генеруються в структурі TiO_2 [6].

З метою покращення фотохімічних властивостей

TiO_2 , збільшення його фоточутливості та розширення його спектрального діапазону на видиму ділянку спектру застосовують такі методи введення іонів перехідних металів у кристалічну ґратку TiO_2 , як зольгель технологія [7], іонна імплантація [8] та гідротермальний синтез [9]. У нашій роботі ми модифікували поверхню кристалів TiO_2 (однофазний R або A) іонами хрому (Cr^{3+}) шляхом адсорбції з водних розчинів CrCl_3 . Цей метод поверхневого допування суттєво відрізняється від методів заміщення атомів Ti іонами в кристалічній ґратці TiO_2 . При застосуванні останніх методик атоми домішок впливають на енергетичні стани носіїв заряду, що в основному знаходяться всередині об'єму, тоді як при поверхневому допуванні такого впливу зазнають головним чином поверхневі енергетичні стани. Враховуючи те, що фотолюмінесценція (ФЛ) є високочутливим методом дослідження властивостей напівпровідникових структур, в нашій роботі ми застосували саме цей метод для характеристики зразків немодифікованого та модифікованого іонами хрому TiO_2 з кристалічною структурою анатазу або рутилу. Аналіз спектрів ФЛ дозволяє виявити вплив атомів домішок на електронну структуру, оптичні та фотохімічні властивості TiO_2 , а також отримати інформацію щодо кількості кисневих вакансій та дефектних станів і виявити механізми процесів міграції носіїв заряду.

У світовій науковій літературі не так багато робіт, присвячених дослідженню ФЛ допованого хромом TiO_2 , причому у більшості з них було досліджено зразки допованого TiO_2 , одержані за допомогою зольгель технології [7, 10]. Цей факт став додатковим стимулом для проведення детального дослідження

* vshymanovska@iop.kiev.ua

оптичних та ФЛ властивостей допованого хромом нанокристалічного TiO_2 , зразки якого було синтезовано за допомогою іншої методики.

У цій роботі нами синтезовано нанокристалічні полідисперсні зразки TiO_2 , доповані іонами хрому за допомогою адсорбції з водних розчинів CrCl_3 . Концентрація іонів Cr становила 2.7 ат. % для зразків рутилу та 0.5 і 1 ат. % для анатазу. Зразки чистого та допованого хромом TiO_2 було досліджено за допомогою методів дифракції рентгенівських променів (XRD), рентгенівської флуоресценції (XRF) та спектроскопії комбінаційного розсіювання світла (КРС). Також було досліджено спектри оптичного поглинання та ФЛ зразків при кімнатній температурі з метою встановлення природи максимумів, що спостерігаються у цих спектрах та їх віднесення до екситонних енергетичних станів, поверхневих та кисневих дефектів тощо. Детально досліджено вплив допування іонами хрому на ФЛ властивості нанокристалічного TiO_2 . Було показано, що ефективне гасіння ФЛ у зразках допованого Cr рутилу (R/Cr) TiO_2 пов'язане з безвипромінювальною Оже-рекомбінацією. В зразках анатазу A TiO_2 після допування хромом було зареєстровано концентраційне гасіння ФЛ. Деякі максимуми у спектрах ФЛ демонструють короткохвильовий або довгохвильовий зсув, що було віднесено до прояви ефекту Бурштейна-Мосса або внеску від радіаційних «хвостів» густини електронних станів, відповідно.

Метою даної роботи є поглиблення розуміння механізмів впливу домішок перехідних металів на фотолюмінесцентні властивості нанокристалічного TiO_2 .

2. ЕКСПЕРИМЕНТ

2.1 Матеріали та зразки

Нанокристалічні зразки чистого TiO_2 із структурою рутилу (R) або анатазу (A) було синтезовано методом термічного гідролізу водного розчину тетрагидрохлориду титану TiCl_4 при температурі 100°C у присутності колоїдних зародків титану у формі рутилу чи анатазу, відповідно [11]. Процес синтезу проводили у сильно кислотному середовищі (розчин соляної кислоти HCl), що перешкоджало адсорбуванню домішок гідроксидом титану під час синтезу. Така методика дозволяє отримувати високочистий полідисперсний TiO_2 у формі рутилу або анатазу, причому вміст сторонніх домішок (таких як Cr , Fe , Co , Ni , Cu , Mn , V) у кінцевих зразках не перевищував 10^{-5} ваг. %.

Отримані зразки чистого полідисперсного TiO_2 (A та R) були хімічно модифіковані катіонами Cr^{3+} шляхом адсорбції з водного розчину CrCl_3 . Реакційну суміш витримували протягом 24 год при кімнатній температурі та постійному перемішуванні до досягнення сорбційної рівноваги. Одержаний діоксид титану було відфільтровано, висушено при 150°C протягом 5 год, після чого ретельно промито бідистильованою водою до зникнення іонів домішок у фільтраті. Надалі нанокристалічний TiO_2 піддавали термічному відпалу на відкритому повітрі при температурі 300°C протягом 8 год.

У результаті було отримано модифіковані катіонами хрому зразки однофазного нанокристалічного

TiO_2 (анатазу або рутилу), з різним відношенням TiO_2/Cr , а саме: два зразки анатазу із вмістом хрому 0.54 ат. % ($A/\text{Cr}-1$), та 0.98 ат. % ($A/\text{Cr}-2$), та один зразок рутилу (R/Cr) із вмістом хрому 2.77 ат. %. Структурні та морфологічні характеристики зразків наведені у таблиці 1. Більш детальний опис технології синтезу можна знайти у нашій роботі [12].

2.2 Методи дослідження

Рентгенограми зразків чистого та допованого Cr^{3+} TiO_2 були одержані за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-2 із кобальтовим анодом як джерелом потужного монохроматичного випромінювання $\text{CoK}\alpha$ з довжиною хвилі 0.179 нм. Середній розмір кристалітів зразків TiO_2 визначали за уширенням характеристичних рентгенівських ліній R (110) і A (101) за допомогою рівняння Дебая-Шеррера: $D = K\lambda/\beta \cos\theta$, де D – середній розмір кристалітів у ангстремах; K – константа, що дорівнює 0.89; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; β – ширина рентгенівської лінії на половині висоти (FWHM); і θ – значення кута дифракції.

Хімічний склад досліджуваних зразків TiO_2 визначали методом рентгенофлуоресцентного аналізу (XRF) за допомогою аналізатору XNAT-Control. Середня похибка результатів XRF не перевищує $\pm 5\%$.

Морфологічні характеристики одержаних зразків разом з елементним аналізом стану поверхні досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопу JEOL JSM 6490, обладнаного аналізатором енергетичного спектру емітованого рентгенівського випромінювання (EDS).

Спектри комбінаційного розсіювання зразків TiO_2 вимірювали при кімнатній температурі у спектральному інтервалі $80\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ за допомогою Фур'є ІЧ спектрометру IFS-88 фірми Bruker, обладнаного приставкою FRA-106 з лазерним збудженням на довжині хвилі $\lambda_{ex} = 1.064$ мкм генерації Nd:YAG ІЧ лазера потужністю 300 мВт, із роздільною здатністю 2 см^{-1} та накопиченням від 128 до 1032 сканувань для кожного спектру.

Спектри поглинання в УФ та видимому діапазоні та спектри ФЛ зразків TiO_2 вимірювали у спектральному діапазоні 220-750 нм за допомогою портативного багатоканального оптичного спектрального аналізатора Solar SL40-2 (3648-піксельний CCD сенсор TCD1304AP, дифракційна ґратка 600 штрихів/мм, спектральна роздільна здатність ~ 0.3 нм, час реєстрації ~ 7 мс). При дослідженні спектрів поглинання застосовували випромінювання дейтерієвої ДДС-30 ($\lambda_{1max} = 245$ нм, $\lambda_{2max} = 311$ нм) та ксенонової ДКШ-1000 ($\lambda_{max} = 472$ нм) газорозрядних ламп високого тиску. Спектри ФЛ збуджували випромінюванням імпульсного N_2 -лазера ($\lambda_{ex} = 337.1$ нм, енергія в імпульсі 50 мкДж, довжина імпульсу 7 нс, частота 50 Гц, апертура пучка ~ 3 мм). Щоб розрізнити лазерне випромінювання та індуковану лазером люмінесценцію використовували спеціальний оптичний інтерференційний фільтр. Для дослідження ФЛ використовували схему оберненої геометрії розсіювання.

Зразки для дослідження спектрів поглинання виготовляли за методикою пресування з бромистим калієм і мали вигляд прозорих дисків з співвідно-

шенням $\text{TiO}_2/\text{KBr} \sim 0.001$ ваг. %. Всі виміри проводили при кімнатній температурі.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Дифракція рентгенівських променів та спектроскопія комбінаційного розсіювання світла

Згідно з результатами рентгеноструктурного аналізу (див. таблицю 1), виготовлені зразки анатазу *A* та рутилу *R* мають добре сформовану кристалічну структуру. На рис. 1а зображено типові рентгенограми, отримані у широкому інтервалі кутів з використанням рентгенівського випромінювання $\text{CuK}\alpha$ з довжиною хвилі 0.179 нм для зразків чистого TiO_2 у формі рутилу і анатазу TiO_2 .

Максимуми характеристичних рентгенівських ліній рутилу *R* (110) і анатазу *A* (101) розташовані, відповідно, при значеннях кутів 31.8 і 29.3 град. Як можна бачити з рис. 1, дифракційна лінія *R* (110) є сильною та вузькою, що свідчить про добре сформовані нанокристаліти TiO_2 , тоді як лінія *A* (101) є значно ширшою та меншою за інтенсивністю. Отримані дані XRD свідчать про те, що синтезовані зразки чистого нанокристалічного TiO_2 складаються лише з однієї кристалічної фази – рутилу або анатазу.

Рентгенограми зразків TiO_2 , допованих Cr^{3+} , виявилися ідентичними отриманим для зразків чистого TiO_2 . Згідно з даними XRD, в досліджуваних зразках не виявлено жодних домішок сполук хрому. Середній розмір кристалітів, розрахований для зразків TiO_2 , допованого хромом, по уширенню рентгенівських ліній (110) для рутилу і (101) для анатазу, становить, відповідно, 20 нм і 16 нм.

Таким чином, як впливає з результатів рентгенографічних досліджень синтезованих зразків, адсорбція катіонів Cr^{3+} на поверхню нанокристалічного рутилу або анатазу не призводить до будь-яких змін у кристалічній ґратці TiO_2 . Кількісний вміст хрому у досліджуваних зразках визначали методом рентгенівської флуориметрії.

Для дослідження вмісту та розподілу адсорбованих домішок на поверхні допованого хромом рутилу застосовували також метод SEM-EDS (див. рис. 16). Для коректного порівняння результатів цих двох методів, дані SEM-EDS було перераховано у загальний вміст різних атомів в об'ємі зразку *R/Cr*. Як було встановлено з порівняння відповідних даних XRF і SEM-EDS, вміст атомів Cr на поверхні частинок модифікованого зразку рутилу у 1.5-2 рази перевищує їх вміст у об'ємі.

Таблиця 1 – Характеристика зразків TiO_2

Зразок TiO_2	Фазовий склад	Вміст Cr, ат. % (XRF)	D_{hkl} , нм (XRD)	Стехіометричне відношення O/Ti та розмір кристалітів, <i>d</i> (нм) (КРС)
<i>A</i>	<i>A</i> -100 %	0	16.2 (101)	O/Ti = 1.995, <i>d</i> = 14
<i>A/Cr-1</i>	<i>A</i> -100 %	0.54	14.7 (101)	O/Ti = 1.994, <i>d</i> = 12.2
<i>A/Cr-2</i>	<i>A</i> -100 %	0.98	10.0 (101)	O/Ti = 1.986, <i>d</i> = 9.4
<i>R</i>	<i>R</i> -100 %	0	20.8 (110)	O/Ti = 2.000
<i>R/Cr</i>	<i>R</i> -100 %	2.77	35.7 (110)	O/Ti = 2.000

Вплив адсорбції хрому на стехіометрію синтезованих зразків TiO_2 досліджено за допомогою методу комбінаційного розсіювання світла (див. таблицю 1).

На рис. 2 наведено спектри КРС чистих та допованих хромом зразків рутилу (а) і анатазу (б). Спектри КРС досліджуваних зразків містять смуги, характерні для рутильної та анатазної кристалічних фаз TiO_2 , що дозволяє віднести ці смуги до певних типів коливань кристалічної ґратки TiO_2 [13].

В спектрі КРС рутилу TiO_2 (див. рис. 2а), спостерігаються три смуги з максимумами на 144, 445 і 610 cm^{-1} . Згідно роботи [13], ці три смуги оптичних фононів відносять до коливальних мод кристалічної ґратки типу B_{1g} , E_g і A_{1g} , відповідно. Слабка фононна мода типу B_{2g} з центром на 826 cm^{-1} в наших спектрах майже не помітна. Широка смуга середньої інтенсивності з центром на 241 cm^{-1} , що спостерігається в спектрах КРС рутилу *R* TiO_2 , не співпадає з теоретичними розрахунками фундаментальних фононних мод цієї фази, дозволених за правилом відбору. Природу цієї смуги багато разів обговорювали в науковій літературі [14] і було запропоновано відносити її до прояву або розсіювання другого порядку або до розсіювання на структурних дефектах.

В спектрі КРС анатазу TiO_2 (див. рис. 2б), спостерігається шість активних фононних мод відповідно до дозволених типів симетрії $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ [15]. В роботах [13, 16] проведено детальне дослідження кореляцій між розміром нанокристалітів, стехіометричним співвідношенням O/Ti та спектральними параметрами смуги E_g низькочастотного фононного спектру КРС нанокристалічного TiO_2 і побудовано відповідні калібрувальні криві. В таблиці 2 наведено частоти основних смуг в спектрах КРС чистого та допованого хромом рутилу та анатазу та їх віднесення до оптичних фононних мод TiO_2 .

Як видно з таблиці 2, спостерігається незначна різниця між спектральними параметрами смуг КРС зразків чистого та допованого хромом TiO_2 як у випадку рутилу, так і анатазу. Відомо, що положення (ν_{max}) низькочастотної фононної моди E_g (146 cm^{-1} для анатазу і 447 cm^{-1} для рутилу) та її напівширина ($\Delta\nu_{1/2}$) є чутливими до стехіометричного співвідношення (O/Ti) та розміру кристалітів TiO_2 [14, 16]. На основі вимірювань положення та напівширини смуги E_g в спектрах КРС (див. рис. 2) досліджуваних зразків було визначено їх стехіометричний склад (див. таблицю 1). Точність визначення стехіометрії O/Ti за кореляційними діаграмами [13, 16] становить ± 0.001 .

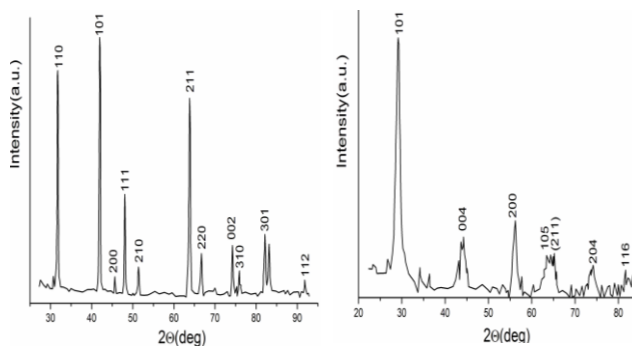


Рис. 1а – Рентгенограми нанокристалічного TiO₂ при збудженні випромінюванням СоК_α: а – анатаз, б – рутил

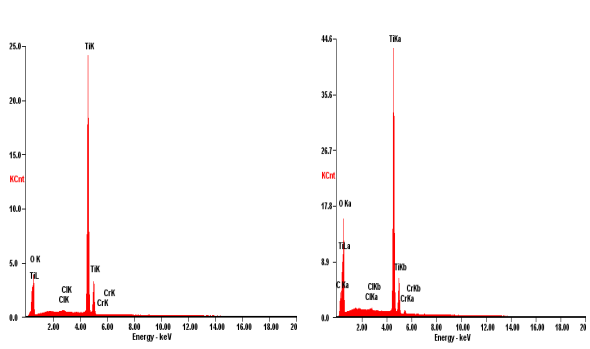


Рис. 1б – EDS спектри допованих хромом зразків TiO₂: а – анатаз, б – рутил

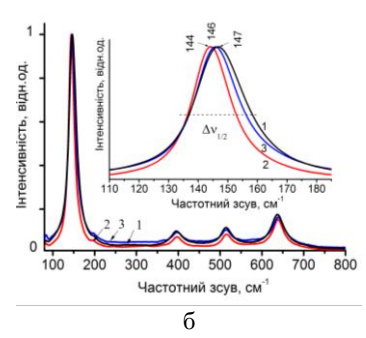
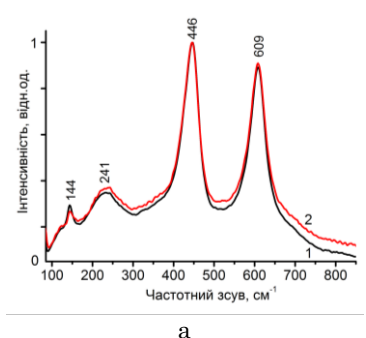


Рис. 2 – Спектри КРС зразків TiO₂: а - рутил: 1 – R, 2 – R/Cr; б – анатаз: 1 – A, 2 – A/Cr-1, 3 – A/Cr-2

Таблиця 2 – Частоти оптичних фононних мод в спектрах КРС зразків TiO₂

Рутил			Анатаз		
Віднесення	Частота (см ⁻¹)		Віднесення	Частота (см ⁻¹)	
	R	R/Cr		A	A/Cr-1
B _{1g}	144	144	E _g	146	145
-	238	241	E _g	200	197
E _g	447	446	B _{1g}	395	398
A _{1g}	609	609	A _{1g} B _{1g}	513	516
			E _g	637	639

3.2 Оптичне поглинання світла

Для вивчення оптичних властивостей синтезованих зразків TiO₂ було застосовано класичний метод УФ спектроскопії поглинання. Всі спектральні дослідження проводили при кімнатній температурі в однакових умовах (оптична схема та геометрія експерименту), для порівняння отриманих результатів застосовували стандартні методики статистичної обробки експериментальних даних.

Наведені на рис. 3 спектри поглинання зразків допованого хромом TiO₂ значно відрізняються від спектрів поглинання недопованих зразків як для рутилу (див. рис. 3а), так і анатазу (див. рис. 3б), що свідчить про значний вплив адсорбованих катіонів Cr на електронні процеси в TiO₂.

Поблизу краю УФ поглинання (ділянка спектру 2.81-2.93 eV) виявлено кілька максимумів поглинання та спектральних особливостей, які спостерігаються для всіх зразків TiO₂ незалежно від кристалічної модифікації - як для рутилу, так і анатазу. Деякі з цих смуг поглинання раніше спостерігали в роботі [17] при термічному збудженні монокристалів рутилу. Автори [18] також спостерігали слабкі смуги поглинання на ділянці від 2.3 до 2.9 eV, які було

віднесено до *d-d* переходів локалізованих станів Ti³⁺. Це дозволяє припустити, що зазначені максимуми УФ поглинання можуть бути пов'язані із існуванням дефектних рівнів всередині забороненої зони. Також слід зазначити, що згідно з теоретичними розрахунками авторів [19], значення енергії найнижчого власного непрямого дозволеного переходу за участі фононів з валентної зони (ВЗ) до зони провідності (ЗП) у TiO₂ становить 2.91 eV. Ми вважаємо, що в нашому випадку смуги УФ поглинання на ділянці 2.91-2.93 eV можуть бути віднесені до перекриття смуг власного поглинання з найменшою енергією і поглинання Ti³⁺ локалізованих дефектних станів.

Як можна бачити, в спектрах УФ поглинання (див. Рис. 3) зразків чистого анатазу та рутилу TiO₂ при енергіях *hν* > 3.0 eV спостерігається експоненціальний край поглинання, який у випадку анатазу є більш різким. Відмінності між спектрами УФ поглинання для чистих зразків різних кристалічних модифікацій обумовлені різною природою екситонних станів у цих двох структурах. Це – вільні екситони (ВЕ) у випадку рутилу, та самозахоплені екситони (СЗЕ) у випадку анатазу [20]. Схожі спектри поглинання спостерігали для монокристалічного TiO₂ за

низьких температур [21], проте, наскільки нам відомо, нами вперше було зареєстровано ці смуги для нанокристалічного TiO_2 за кімнатної температури.

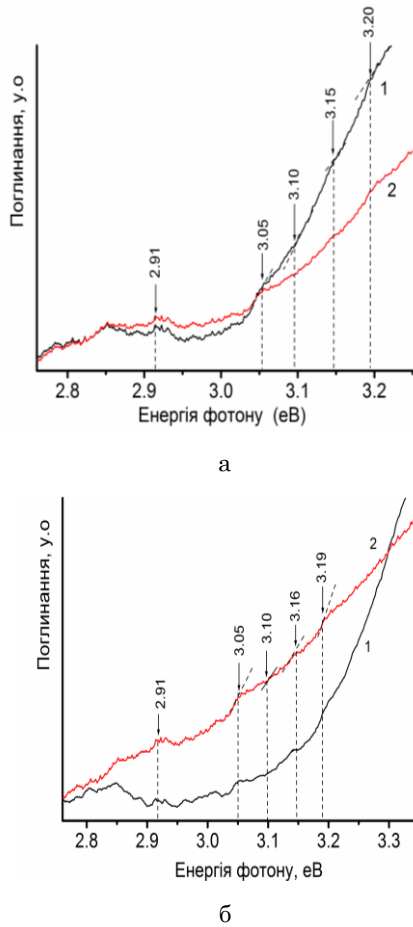


Рис. 3 – Спектри поглинання зразків чистого (1) та допованого хромом (2) нанокристалічного TiO_2 у видимому та УФ діапазонах: а – рутил; б – анатаз

В спектрах оптичного поглинання досліджуваних зразків (див. рис. 3), можна спостерігати спектральні особливості при 3.05 (R , A), 3.10 (R), 3.15 (R , A), 3.19 (A) та 3.20 eV (R) (помічені стрілками), що відрізняються зміною тангенсу кута нахилу дотичної до кривої поглинання. Згідно з теоретичними розрахунками авторів [19], ці особливості можуть бути обумовлені власним поглинанням рутилу або анатазу TiO_2 . Як відомо з [22], для монокристалічного TiO_2 низькоенергетичний край при 3.03-3.05 eV відповідає прямому дозволеному власному переходу $\Gamma_3-\Gamma_1$ [23]; високоенергетичний край при 3.05-3.12 eV обумовлений непрямым дозволеним власним переходом $X_2-\Gamma_1$ [19]. Спектральні особливості при 3.19-3.20 eV можна віднести до непрямого дозволеного власного переходу Γ_3-X_1 [19].

Як було показано нами раніше [12], ширина забороненої зони для чистого та допованого хромом рутилу практично однакова і становить відповідно 3.01 і 3.02 eV. Ці значення добре узгоджуються з даними *ab initio* розрахунків [24], що дають однакові значення ширини забороненої зони для чистого та допованого катіонами перехідних металів рутилу. Наноструктурований анатаз TiO_2 , як показано у [25],

має ті ж самі властивості, що й прямозонні напівпровідники, причому ширина забороненої зони для нього становить 3.29 eV [12]. Також нами було показано, що величина забороненої зони для допованого анатазу, є меншою, ніж для чистого анатазу, і становить 3.14 eV [12].

3.3 Лазерно-індукована фотолумінесценція

ФЛ чистих та допованих хромом зразків TiO_2 збуджувалась випромінюванням імпульсного N_2 лазера ($\lambda_{ex} = 337.1$ нм). В наших експериментах інтенсивність лазерного випромінювання N_2 -лазера в імпульсі була досить високою, що дозволило нам зареєструвати декілька смуг і піків ФЛ у видимому та УФ діапазонах.

3.4 Екситонна ФЛ

Як було нами встановлено раніше [25], тонка структура спостережуваних смуг ФЛ для недопованих зразків рутилу і анатазу TiO_2 виникає як результат сильної екситон-фононної взаємодії при досить потужній інтенсивності збудження (див. рис. 4а, 5а). В допованих Cr зразках R і A спектри ФЛ мають подібну форму, але інтенсивності піків суттєво відрізняються (див. рис. 4б, 5б, 5в) Для більш ретельного вивчення складної структури ФЛ ми провели лоренцевське розкладання спектрального контуру смуг (достовірність r^2) на 11 і 12 компонентів для рутилу і анатазу, відповідно.

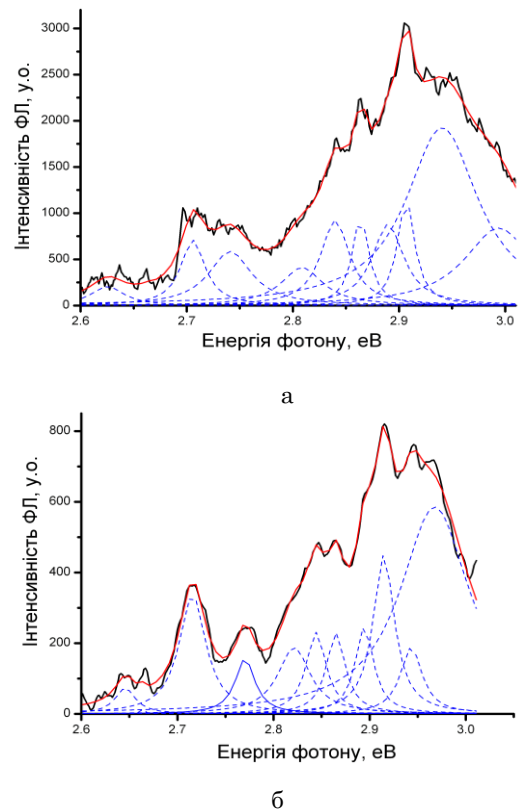


Рис. 4 – Спектри ФЛ чистого і модифікованого хромом зразків рутилу у видимому діапазоні: а – R , $r^2 = 0.9920$; б – R/Cr , $r^2 = 0.9939$

Сильну смугу випромінювання з максимумом 2.91 eV (425 nm) в спектрах ФЛ TiO_2 обох кристалічних форм згідно з [21] можна віднести до рекомбінації ВЕ у рутилі або до рекомбінації СЗЕ у анатазі, відповідно. В спектрах ФЛ як рутилу, так і анатазу, спостерігаються два максимуми випромінювання на ділянці 2.71-2.77 eV (457-447 nm). Ці смуги ФЛ зазвичай відносять до переходів з дефектних центрів, що утворюються внаслідок захоплення двох електронів на кисневих вакансіях (F-центрах) [27]. Однак, як можна бачити з лоренцевського розкладання спектру ФЛ (див. рис. 4а, 4б), в допованому R/Cr TiO_2 положення максимумів цих піків зміщується в синю область на 10 і 30 MeV, відповідно. Ми можемо пояснити цей зсув внеском власного випромінювання при переході $^4T_1 \rightarrow ^4A_2$ в Cr^{3+} [12, 7]. У випадку анатазу внесок власного випромінювання Cr^{3+} призводить до деякого уширення піків ФЛ (див. рис. 5б, 5в). Відзначимо, що положення всіх інших піків в допованих зразках рутилу і анатазу TiO_2 практично не змінюється в порівнянні з недопованим TiO_2 .

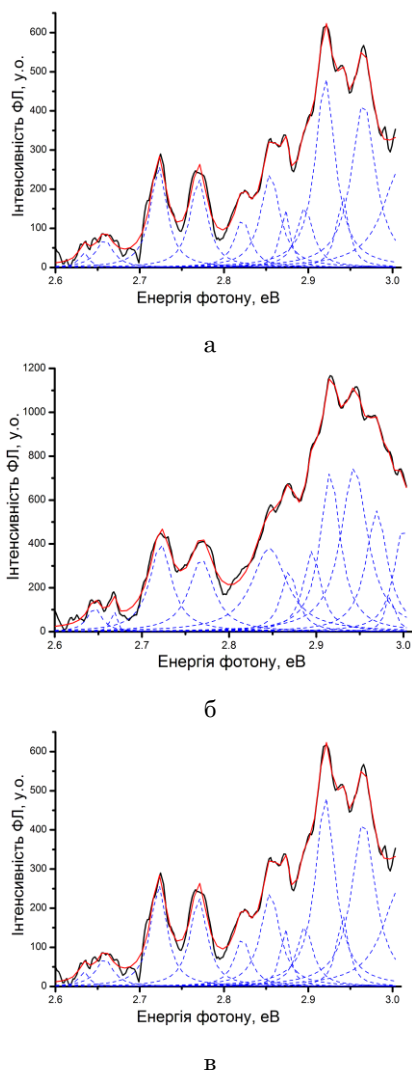


Рис. 5 – Спектри ФЛ чистого і модифікованого хромом зразків анатазу (А) у видимому діапазоні: а – А, $r^2 = 0.9929$; б – А/Сr-1, $r^2 = 0.99648$; в – А/Сr-2, $r^2 = 0.99387$

3.5 Зона-зонна ФЛ

Смуги ФЛ допованих та недопованих зразків TiO_2 при енергії фотону $h\nu > 3.0$ eV, що представлені на рис. 6, 7, можуть бути приписані зона-зонним (ЗЗ) електронним переходам з ЗП до ВЗ з поглинанням або випромінюванням фотону. Раніше нами було встановлено [26], що смуги ФЛ з центром при 3.03 eV в спектрі рутилу (див. рис. 6) і в спектрі анатазу при 3.26 eV (див. рис. 7) відповідають переходам поблизу фундаментального краю забороненої зони, ширина якої становить відповідно 3.01 eV для R TiO_2 і 3.29 eV для А TiO_2 . Інші максимуми, що спостерігаються в спектрах ФЛ рутилу та анатазу при 3.05 eV (406 nm), 3.08 eV (402 nm), 3.17-3.19 eV (391-388 nm) та 3.24 eV (382 nm) можна віднести до непрямих дозволених переходів [19].

Для більш ретельного аналізу спектру ФЛ випромінювання ми виконали лоренцевське розкладання спектральних смуг. Як видно з рис. 6а і рис. 7а, у чистому рутилі і анатазі можна виділити 8 піків ($r^2 = 0.9992$) і 12 піків ($r^2 = 0.9934$), відповідно. Піки при 3.07, 3.10, 3.19, 3.23 eV у рутилі та 3.06, 3.10, 3.16 і 3.19 eV у анатазі добре корелюють із спектральними особливостями, що спостерігаються в спектрі оптичного поглинання рутилу і анатазу (див. рис. 3).

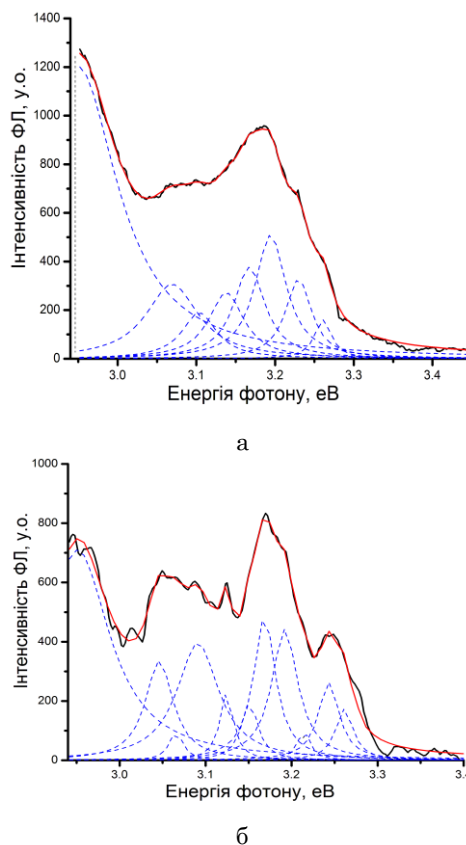


Рис. 6 – Спектри ФЛ чистого і модифікованого хромом зразків рутилу в УФ діапазоні: а – R, $r^2 = 0.9992$; б – R/Cr, $r^2 = 0.9977$

Для зразків R/Cr (див. рис. 6б) спектр ФЛ стає більш складним, і при його лоренцевському розкладанні можна виділити 12 піків ($r^2 = 0.9977$). Допування рутилу хромом призводить до того, що замість

слабких піків при 3.14 і 3.23 еВ, спостерігаються більш інтенсивні піки при 3.12, 3.15, 3.21 і 3.24 еВ. При цьому спектр розширюється в антистоксову область на 20 меВ. Таким чином, ми вважаємо, що основний внесок іонів хрому у спектрі ФЛ R/Cr проявляється на ділянці 3.12-3.28 еВ.

На відміну від рутилу, при допуванні анатазу (див. рис. 7б, 7в) кількість піків лоренцевського розкладання спектру ФЛ залишається незмінною, однак спостерігається їх деякий зсув поблизу фундаментального краю забороненої зони (див. рис. 8). Цей зсув спостерігається як у коротко-, так і у довгохвильову область спектру, причому його величина пропорційна концентрації іонів Cr. Максимальний синій зсув близько 12 меВ зареєстрований для піку при 3.14 еВ, протилежний червоний зсув близько 10 меВ – для піку при 3.25 еВ.

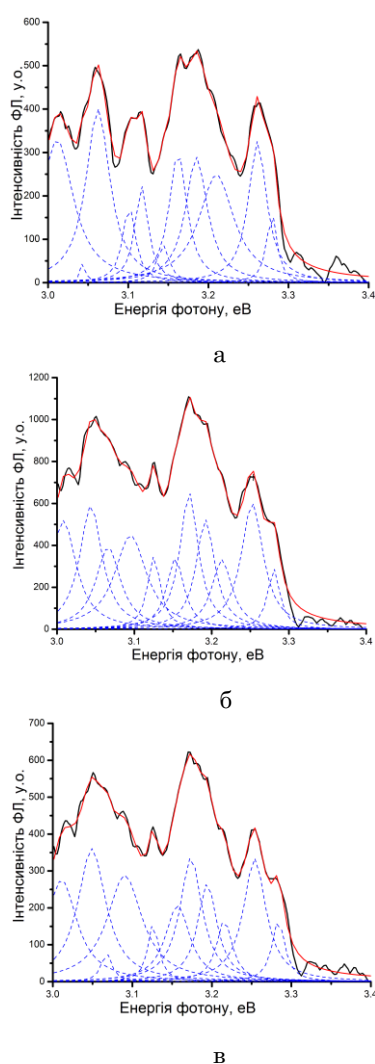


Рис. 7 – Спектри ФЛ чистого і модифікованого хромом зразків анатазу у УФ діапазоні: а – А, $r^2 = 0.9936$; б – А/Cr-1, $r^2 = 0.9949$; в – А/Cr-2, $r^2 = 0.9951$

Як відомо, для наночастинок TiO_2 положення піків поблизу краю полоси ФЛ може змінюватися внаслідок квантово-розмірного ефекту, якщо характеристичний діаметр частинок є порівняним або меншим за величину радіуса Бора для екситонів. З теоретичного

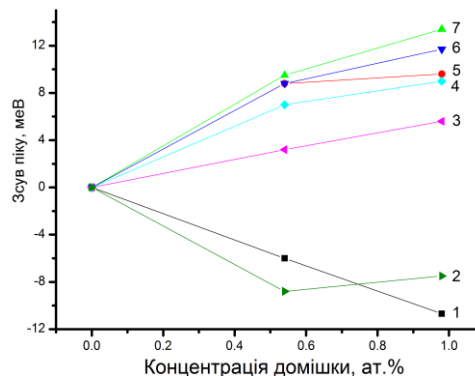


Рис. 8 – Зсув положення піків ФЛ у зразках А/Cr: 1 - 3.10 еВ; 2 - 3.26 еВ; 3 - 3.21 еВ; 4 - 3.18 еВ; 5 - 3.11 еВ; 6 - 3.16 еВ; 7 - 3.14 еВ

аналізу збуджених енергетичних станів вільних екситонів в анатазі [28] було визначено величину енергії зв'язку екситону, що становить 10 меВ, та значення радіуса Бора для екситонів, який дорівнює 2.35 нм. Оскільки розмір нанокристалітів у досліджуваних нами зразках TiO_2 перевищував 10 нм (див. таблицю 1), квантово-розмірний ефект в нашому випадку не повинен спостерігатися. Отже, будь-які зміни в енергетичному спектрі нанокристалітів TiO_2 після допування мають бути віднесені виключно на рахунок впливу домішкових атомів Cr. Загально відомо, що сильне допування напівпровідників може призводити до змін у їх зонній структурі [29]. Одним з таких ефектів є зменшення ширини забороненої зони внаслідок утворення «хвостів» густини електронних станів, що є результатом нерівноважного розподілу домішок. Іншим важливим явищем, що виникає у випадку сильно допованих напівпровідників, є явище збільшення енергії міжзонних переходів внаслідок заповнення зони провідності вільними електронами, яке носить назву ефекту Бурштейна-Мосса [30]. Слід відзначити, що обидва ці ефекти конкурують між собою, і тому спостережувані нами короткохвильовий та довгохвильовий зсуви смуг крайового випромінювання в спектрах ФЛ допованих зразків TiO_2 можна віднести до ефекту Бурштейна-Мосса та внеску радіаційних «хвостів» густини електронних станів, відповідно.

3.6 Вплив іонів Cr^{3+} на інтенсивність ФЛ TiO_2

Як можна бачити зі спектрів ФЛ рутилу TiO_2 (див. рис. 4б), інтенсивність смуг випромінювання зона-зонної (ЗЗ), крайової (КЛ) та екситонної люмінесценції, а також випромінювання, що пов'язане з дефектними станами, різко зменшується для допованих хромом зразків. Таке гасіння власної та екситонної люмінесценції можна пояснити формуванням під дією потужного лазерного випромінювання каналів безвипромінювальної рекомбінації типу Оже-процесів [31]. За таким типом рекомбінаційних процесів енергія, що вивільняється при рекомбінації електронів і дірок, передається вторинному електрону або дірці замість перетворення на енергію фотону, що випромінюється. Ймовірність процесів Оже-рекомбінації залежить від концентрації домішок та кількості дефектів у кристалічній ґратці [32]. При

допуванні катіонами Cr^{3+} , в кристалічній ґратці TiO_2 утворюються додаткові вільні електрони. Вони зменшують ефективність радіаційного випромінювання внаслідок створення безвипромінювальних каналів релаксації, що асоціюються з процесами Оже-рекомбінації [33]. В такий спосіб безвипромінювальні процеси Оже-рекомбінації призводять до гасіння смуг люмінесценції на УФ ділянці спектру. Гасіння екситонної люмінесценції є також результатом взаємодії вільних екситонів з дефектами ґратки, домішками тощо. Така взаємодія призводить до руйнування екситону та його перетворення на вільний електрон та дірку, що зменшує ймовірність його радіаційного випромінювання.

Як видно з рис. 4б, випромінювальна здатність допованих Cr і чистих зразків рутилу в УФ області змінюється менше в порівнянні з видимою областю. Для розуміння можливих причин спектральних змін ми побудували графік залежності відношення нормованої інтенсивності (I) смуг ФЛ випромінювання на УФ ділянці при 3.10 eV (З31) і 3.17 eV (З32), а також смуги крайової люмінесценції при 3.27 eV (КЛ) і смуги вільних екситонів при 2.91 eV (ВЕ) до інтенсивності смуги випромінювання кисневих дефектів при 2.72 eV ($I_{2.72}$) у видимій ділянці спектру чистого та допованого рутилу (див. рис. 9).

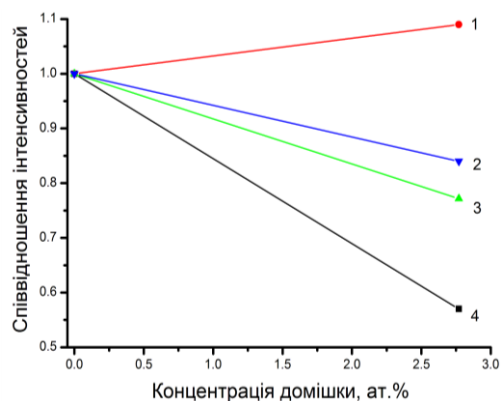


Рис. 9 – Відношення нормованих інтенсивностей смуг ФЛ на ділянці 2.-3.3 eV та смуги випромінювання кисневих дефектів при 2.72 eV ($I_{2.72}$) для зразків чистого та допованого хромом рутилу: 1 - КЛ (3.27 eV); 2 - З32 (3.17 eV); 3 - З31 (3.08 eV); 4 - ВЕ (2.91 eV)

З отриманих результатів можна зробити висновок, що допування хромом порушує структурну регулярність і зонну структуру зразку TiO_2 внаслідок формування великої кількості дефектів [34]. Ці дефекти відповідальні за підвищення інтенсивності видимого випромінювання в досліджуваних зразках в порівнянні з УФ-випромінюванням.

Проте цей механізм не може пояснити особливості спектру ФЛ анатазу, які спостерігаються після його допування катіонами хрому (див. рис. 10). Як виявилось, відношення інтенсивностей $I/I_{2.72}$ спочатку збільшується із збільшенням вмісту Cr до ~ 0.5 ат. %, а потім трохи зменшується із підвищенням концентрації Cr до ~ 1 ат. % Така залежність є добре відомою як ефект концентраційного гасіння ФЛ [35]. Відомо [36], що в чистому нанокристалічному TiO_2 кисневі вакансії та інші дефекти виступають

в якості підсилювачів ФЛ випромінювання, і тому інтенсивність ФЛ нанокристалічного TiO_2 вища за інтенсивність монокристалу.

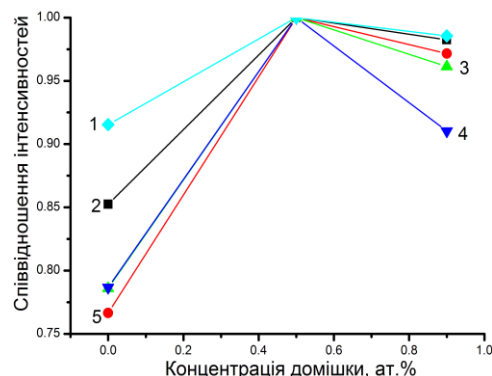


Рис. 10 - Відношення нормованих інтенсивностей смуг ФЛ на ділянці 2.9-3.3 eV та смуги випромінювання кисневих дефектів при 2.72 eV ($I_{2.72}$) для зразків чистого та допованого хромом анатазу: 1 - КЛ (3.26 eV); 2 - СЗЕ (2.91 eV); 3 - З31 (3.06 eV); 4 - З32 (3.12 eV); 5 - З33 (3.17 eV)

З іншого боку, допування катіонами Cr створює додаткові центри рекомбінації, внаслідок чого ФЛ може як підсилюватись, так і гаситись. Іншим фактором, що впливає на інтенсивність ФЛ, є рухливість носіїв заряду [32]. Домішки та дефекти, що присутні у об'ємі, на границях зерен та на поверхні зразків, зменшують рухливість носіїв заряду. Носії заряду також можуть розсіюватись, коли вони наближуються до заряджених домішок або дефектів. Зменшення рухливості носіїв заряду збільшує відстань між ними, що зменшує ймовірність їх радіаційної рекомбінації, а отже і інтенсивність ФЛ зменшується. Ми припускаємо, що при низькій концентрації домішок Cr (менше за 0.5 ат. %), допування призводить до формування додаткових радіаційних центрів рекомбінації в анатазі, тобто інтенсивність ФЛ збільшується. Підвищення концентрації домішок (до 1.0 ат. %) призводить до зменшення рухливості носіїв заряду та збільшення ймовірності безвипромінювальної рекомбінації, що призводить до зменшення інтенсивності ФЛ. Слід відмітити, що вплив домішок Cr слабо змінює інтенсивність смуги крайової люмінесценції в спектрі ФЛ зразків нанокристалічного рутилу та анатазу TiO_2 .

4. ВИСНОВКИ

Досліджено вплив допування поверхні нанокристалічних зразків TiO_2 (рутил або анатазу) іонами хрому на спектри ФЛ та оптичного поглинання. Вперше зареєстровано екситонну та зона-зонну люмінесценцію нанокристалічних зразків TiO_2 , допованих іонами хрому (рутил R/Cr та анатазу A/Cr) при збудженні випромінюванням імпульсного азотного N_2 лазера при кімнатній температурі. Проведено детальний аналіз спектрів поглинання та ФЛ зразків R/Cr та A/Cr . Показано, що процеси ФЛ та оптичного поглинання поблизу краю забороненої зони відбуваються за участі одних і тих же електронних переходів у TiO_2 . Зроблено висновок, що ефективно гасіння ФЛ допованих зразків рутилу відбувається внаслідок формування каналів

безвипромінювальної Оже-рекомбінації. Допування поверхні зразків анатазу іонами Cr^{3+} призводить до короткохвильового та довгохвильового зсувів окремих максимумів ФЛ, що зумовлено ефектом Бурштейна-Мосса та внеском радіаційних «хвостів» густини електронних станів, відповідно. Немонотонна залежність інтенсивності максимумів ФЛ допованих зразків анатазу від концентрації хрому в УФ та видимому діапазоні пояснюється ефектом концентраційного гасіння.

ПОДЯКА

Роботу виконано за підтримки НАН України в рамках цільової комплексної програми фундаментальних досліджень «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» 2010-2014 рр., проект ВЦ-157.

Влияние адсорбции ионов хрома на фотолуминесцентные свойства диоксида титана

В.В. Шимановская¹, Л.А. Кернажицкий¹, Т.А. Гаврилко¹, В.В. Наумов^{1,2},
Л.Л. Федоренко², В.С. Кшнякин³

¹ *Институт физики НАН Украины, пр. Науки, 46, 03680 Киев, Украина*

² *Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, пр. Науки, 45, 03028 Киев, Украина*

³ *Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина*

В работе исследована фотолуминесценция (ФЛ) нанокристаллического диоксида титана (TiO_2), синтезированных методом термического гидролиза в форме анатаза (A) или рутила (R), поверхность которых была модифицирована путём адсорбции ионов хрома (Cr^{3+}). Образцы исследовали методами рентгеновской дифракции, рентгеновской флуоресценции, спектроскопии комбинационного рассеяния света и оптического поглощения. Спектры ФЛ возбуждали излучением азотного УФ лазера. Установлено, что процессы ФЛ и оптического поглощения света вблизи края запрещённой зоны анатаза и рутила происходят с участием одних и тех же электронных переходов. В допированном рутиле процессы безызлучательной Оже-рекомбинации приводят к тушению ФЛ. Допирование анатаза ионами Cr^{3+} приводит к коротковолновому и длинноволновому сдвигу максимумов ФЛ, обусловленных эффектом Бурштейна-Мосса и вкладом радиационных «хвостов» плотности электронных состояний, соответственно. Интенсивность ФЛ допированного анатаза при малых концентрациях Cr^{3+} (до 0.5 ат. %) растёт по сравнению с чистым анатазом вследствие формирования дополнительных центров радиационной рекомбинации носителей. С повышением концентрации Cr^{3+} (~ 1.0 ат. %) интенсивность ФЛ TiO_2 падает вследствие эффекта концентрационного тушения.

Ключевые слова: Диоксид титана, Адсорбция хрому, Оптическое поглощение, Фотолуминесценция.

Effect of the Chromium Ion Adsorption on the Photoluminescent Properties of Titanium Dioxide

V.V. Shimanovska¹, L.A. Kernazhitsky¹, T.A. Gavrilo¹, V.V. Naumov^{1,2},
L.L. Fedorenko², V.S. Kshnyakin³

¹ *Institute of Physics NAS of Ukraine, 46, Nauki Prosp., 03680 Kyiv, Ukraine*

² *Lashkarev Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, 45, Nauki Prosp., 03028 Kyiv, Ukraine*

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

We have studied the photoluminescence (PL) of nanocrystalline titanium dioxide (TiO_2), synthesized by the thermal hydrolysis in the form of anatase (A) or rutile (R), the surface of which has been modified by adsorption of chromium ions (Cr^{3+}). The samples were characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence, Raman spectroscopy and optical absorption. PL spectra were excited by a nitrogen UV laser. It was found that the processes of the PL emission and optical absorption near the band gap edge of anatase and rutile TiO_2 occur with the same electronic transitions. In the Cr^{3+} -doped R/TiO_2 , the process of nonradiative Auger recombination leads to the quenching of the PL intensity. The Cr^{3+} ion doping in A/TiO_2 leads to short-wave and long-wave shifts of the PL peaks due to the Burstein-Moss effect and due to the contribution of radiation "tails" of the electron density of states, respectively. PL intensity of the Cr^{3+} -doped A/TiO_2 at low concentration of Cr^{3+} (up to 0.5 at. %) increases in comparison with the undoped A/TiO_2 due to the formation of additional centers of radiative recombination of carriers. With increasing concentration of Cr^{3+} (~ 1.0 at. %), the TiO_2 PL intensity decreases due to the concentration quenching.

Keywords: Titanium dioxide, Adsorption of Chromium ions, Optical adsorption, Photoluminescence.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* **63**, 515 (2008).
2. Arafat C. Xu, J. Wu, U.V. Desai, D. Cao, *Nano Lett.* **12**, 2420 (2012).
3. M.I. Baraton, *Recent Pat. Nanotechnol.* **6**, 10 (2012).
4. M.M. Arafat, B. Dinan, S.A. Akbar A.S.M.A. Haseeb, *Sensors* **12**, 7207 (2012).
5. H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, K. Ikeue, M. Anpo, *J. Photochem. Photobiol. A* **148**, 257 (2002).
6. W.Y. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **33**, 1091 (1994).
7. B. Choudhury, A. Choudhury, *Mater. Chem. Phys.* **132**, 1112 (2012).
8. M. Anpo, M. Takeuchi, *J. Catal.* **216**, 505 (2003).
9. J. Zhu, Z. Deng, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo, J. Huang, L. Zhang, *Appl. Catal. B-Environ.* **62**, 329 (2006).
10. K.B. Jaimy, S. Ghosh, S. Sankar, K.G.K. Warriar, *Mater. Res. Bull.* **46**, 914 (2011).
11. V.V. Shimanovskaya, A.A. Dvernyakova, V.V. Strelko, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.* **24**, 1188 (1988).
12. L. Kernazhitzky, V. Shymanovska, T. Gavrilko, V. Naumov, V. Kshnyakin, T. Khalyavka, *J. Solid State Chem.* **198**, 511 (2013).
13. S.P.S. Porto, P.A. Fleury, T.C. Damen, *Phys. Rev.* **154**, 522 (1967).
14. J.C. Parker, R.W. Siegel, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 943 (1990).
15. U. Balachandran, N.G. Error, *J. Solid State Chem.* **42**, 276 (1982).
16. W.F. Zhang, Y.L. He, M.S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen, *J. Phys. D Appl. Phys.* **33**, 912 (2000).
17. A.K. Ghosh, F.G. Wakim, R.R. Addiss Jr., *Phys Rev.* **184**, 979 (1969).
18. V.M. Khomenko, K. Langer, H. Rager, A. Fett, *Phys. Chem. Mineral.* **25**, 338 (1998).
19. N. Daude, C. Gout, C. Jouanin, *Phys. Rev. B* **15**, 3229 (1977).
20. L. Chiodo, J.M. García-Lastra, A. Iacomino, S. Ossicini, J. Zhao, H. Petek, A. Rubio, *Phys. Rev. B* **82**, 045207 (2010).
21. H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, F. Levy, *J. Solid State Comm.* **92**, 267 (1994).
22. H. Tang, F. Levy, H. Berger, P.E. Schmidt, *Phys. Rev. B* **52**, 7771 (1995).
23. N. Hosaka, T. Sekiya, C. Satoko, S. Kurita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 877 (1997).
24. S. Karvinen, P. Hirva, T.A. Pakkanen, *J. Mol. Struct. Theochem.* **626**, 271 (2003).
25. X.H. Wang, J.G. Li, H. Kamiyama, M. Katada, N. Ohashi, Y. Moriyoshi, T. Ishigaki, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10982 (2005).
26. L. Kernazhitzky, V. Shymanovska, T. Gavrilko, V. Naumov, V. Kshnyakin, J. Baran, *J. Lumin.* **146**, 199 (2014).
27. K.V. Baiju, A. Zachariah, S. Shukla, S. Biju, M.L.P. Reddy, K.G.K. Warriar, *Catal. Lett.* **130**, 130 (2009).
28. U. Hormann, U. Kaiser, M. Albrecht, J. Geserick, N. Husing, *J. Phys. Conf. Ser.* **209**, 012039 (2010).
29. H.C. Casey Jr., F. Stern, *J. Appl. Phys.* **47**, 631 (1976).
30. E. Burstein, *Phys. Rev. B* **93**, 632 (1954).
31. L. Huld, *phys. status solidi a* **8**, 173 (1971).
32. X.B. Wang, C. Song, K.W. Geng, F. Zeng, F. Pan, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 6905 (2007).
33. S.B. D`un, T.C. Lu, Y.W. Hu, Q. Hu, L.Q. Yu, Z. Li, N.K. Huang, S.B. Zhang, B. Tang, J.L. Dai, L. Resnick, I. Shlimak, *J. Lumin.* **128**, 1363 (2008).
34. R.S. Zeferino, M.B. Flores, U. Pal, *J. Appl. Phys.* **109**, 014308 (2011).
35. R. Chen, J.L. Lawless, V. Pagonis, *Radiation Measurement.* **46**, 1380 (2011).
36. N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* **110**, 24287 (2006).