

PACS numbers: 61.72.Uj, 71.55.Eq, 78.40.Fy, 82.30.Lp

ВПЛИВ ДОМІШКОВИХ ІОНІВ НА ОПТИЧНІ І ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АНАТАЗУ ТА РУТИЛУ

**В. Шимановська¹, Л. Кернажицький¹, Г. Пучковська¹,
В. Наумов¹, Т. Халявка², В. Кшнякін³, С. Кшнякіна³, В. Черняк⁴**

¹ Інститут фізики НАН України,
просп. Науки, 46, 03028 Київ, Україна
E-mail: kern@iop.kiev.ua

² Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
вул. Генерала Наумова, 13, 03164 Київ, Україна

³ Сумський державний педагогічний університет ім. А.С. Макаренка,
вул. Роменська 87, 40002, Суми, Україна

⁴ Національний університет ім. Тараса Шевченка,
просп. Глушкова, 2/5, 03122 Київ, Україна

Досліджено вплив домішок іонів перехідних металів Cu, Fe, Co і Cr на оптичні спектри поглинання полідисперсних порошоків нанокристалічного TiO₂ – рутилу і анатазу, синтезованих в ідентичних умовах експерименту. Для всіх досліджених зразків рутилу не спостерігалось спектрального зсуву краю оптичного поглинання, у той час як для модифікованих зразків анатазу було зареєстровано значний червоний зсув краю поглинання, який добре корелює з відносним положенням домішкових рівнів у забороненій зоні TiO₂. Вплив домішок на оптичне поглинання рутилу спостерігалось тільки для переходів в області енергій фотонів 3,0 ÷ 4,5 eV, у той час як поглинання модифікованого анатазу значно змінювалось в області 3,0 ÷ 5,5 eV. Ширина забороненої зони модифікованого рутилу практично не змінювалась, тоді як ширина забороненої зони модифікованого анатазу зменшувалась, і найбільше для зразків A/Cr та A/Fe. Досліджено фотокаталітичну активність зразків рутилу і анатазу у реакції фоторозкладу органічного барвника сафраніну при УФ опроміненні. Показано, що домішки перехідних елементів у рутилі, при їх великій концентрації, стають додатковими центрами рекомбінації фотозбуджених електрон-діркових пар, що призводить до уповільнення фотокаталізу. Збільшення швидкості фотокаталізу у присутності модифікованого анатазу добре корелює із збільшенням оптичного поглинання модифікованих зразків анатазу в області 4,0 ÷ 5,5 eV.

Ключові слова: ДІОКСИД ТИТАНУ, АНАТАЗ, РУТИЛ, ДОМІШКИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ, ОПТИЧНЕ ПОГЛИНАННЯ, ФОТОКАТАЛІЗ.

(Одержано 25.01.2011, у відредагованій формі – 09.03.2011,
опубліковано онлайн – 02.04.2011)

1. ВСТУП

Діоксид титану виявляє цікаві оптичні властивості: високу прозорість у видимому діапазоні спектру, високий показник заломлення (2,4 ÷ 2,7), в залежності від кристалічної структури ширина забороненої зони TiO₂

становить $3,0 \div 3,2$ еВ. Ці властивості дозволяють ефективно застосовувати TiO_2 у фотокаталізі, сонячних елементах, сенсорах і для фотонних кристалів. Але широка заборонена зона TiO_2 дозволяє активувати його тільки в ультрафіолетовому (УФ) світлі, що обмежує можливі застосування.

Проведено чимало досліджень з впливу різних домішкових атомів та сполук на електронні та оптичні властивості діоксиду титану з метою покращення цих властивостей та розширення робочого діапазону TiO_2 у видимому ділянку спектру [1-3]. Апро та ін. [1] показали, що імплантація іонів перехідних металів в TiO_2 зсуває край його оптичного поглинання в бік менших енергій. Незважаючи на велику кількість публікацій, присвячених впливу домішок на оптичні та електронні властивості TiO_2 , досить важко робити прямі порівняння результатів експериментів різних авторів внаслідок різних умов синтезу TiO_2 і проведення експериментів. Визначальними параметрами в даному випадку є умови синтезу, термічна та хімічна обробка TiO_2 , тип і концентрація домішок.

Метою цієї роботи було вивчення впливу домішок перехідних металів Cu, Fe, Co, Cr на оптичні і фотокаталітичні властивості полідисперсного нанокристалічного TiO_2 рутильної (R) і анатазної (A) модифікації високого ступеня хімічної чистоти, виготовлених в однакових умовах експерименту. Оптичне поглинання зразків TiO_2 досліджували у широкому діапазоні УФ та видимої області спектру від 220 до 730 нм (на ділянці енергій фотонів $1,75 \div 5,5$ еВ). Фотокаталітичну активність зразків досліджували в реакції фотодеструкції органічного барвника сафраніну під дією УФ опромінення в області 254 нм. Отримані експериментальні результати представлено і обговорено в даній роботі.

2. ЕКСПЕРИМЕНТ

2.1 Матеріали

Полідисперсний чистий діоксид титану з нанокристалічною структурою рутилу або анатазу було синтезовано способом термічного гідролізу солянокислих розчинів TiCl_4 в присутності колоїдних зародків анатазу чи рутилу [4]. Цей метод дозволяє отримати високочистий TiO_2 з вмістом домішок (Cu, Fe, Co, Cr, Mn, V, Ni) на рівні $10^{-5} \div 10^{-6}$ % мас. Далі отримані зразки нанокристалічного анатазу та рутилу було модифіковано окремими іонами перехідних елементів Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , і Cr^{3+} шляхом адсорбції з розбавлених водних розчинів відповідних солей при $\text{pH} = 7 \div 8$. Адсорбцію домішкових катіонів проводили протягом 24 годин до досягнення сорбційної рівноваги. Після цього зразки відфільтровували, висушували при температурі 120°C , ретельно промивали бідистильованою водою (до повної відсутності домішкових іонів у фільтраті) і потім прожарювали на повітрі при температурі 300°C . Зразки для оптичних досліджень готували у вигляді спресованих у таблетку сумішей порошоків TiO_2 з KBr (вміст TiO_2 становив 0,1 %).

2.2 Методи дослідження

Структурні властивості та фазовий склад зразків TiO_2 досліджували методом рентгенівської дифрактометрії (XRD) на дифрактометрі ДРОН-2 з $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ випромінюванням ($\lambda = 0,154$ нм). Хімічний склад зразків досліджували методом рентгенівського флуоресцентного аналізу (XRF) за

допомогою приладу XNAT-Control. Для дослідження морфології поверхні та елементного аналізу зразків було використано скануючий електронний мікроскоп (SEM) типу JEOL JSM 6490 з рентгенівським спектрометром. SEM зображення і енергетично-дисперсійні спектри (EDS) було отримано при напрузі 20 кВ.

Оптичні спектри поглинання зразків TiO_2 в УФ та видимій області спектру (у діапазоні довжин хвиль $\lambda = 220 \div 750$ нм) досліджували за допомогою багатоканального оптичного аналізатору спектру SOLAR SL40-2 (3648-піксельний CCD-приймач TCD1304AP, дифракційна ґратка 600 1/мм, спектральне розділення 0,3 нм, швидкодія 7 мс) під управлінням портативного ПК. Джерелом УФ і видимого світла слугували дейтерієва лампа DDC-30 ($\lambda_{1\text{max}} = 245$ нм і $\lambda_{2\text{max}} = 311$ нм) і ксенонова лампа ($\lambda_{\text{max}} = 472$ нм) відповідно. Вимірювання проводили в стандартних умовах при кімнатній температурі.

Фотокаталітичну активність зразків досліджували за допомогою модельної реакції фотокаталітичної деструкції органічного барвника сафраніну (розчин $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClN}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) у кварцовому реакторі під дією УФ опромінення світлом ртутної лампи БУВ-30 ($\lambda_{\text{max}} = 254$ нм, потужність 30 Вт). Зміні концентрації сафраніну у розчині через певні інтервали часу визначали за допомогою абсорбційного спектрофотометру SPECORD 20 UV-VIS.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Структурний та елементний аналіз зразків TiO_2

Структурні характеристики досліджених зразків TiO_2 наведено в Таблиці 1. Середні розміри нанокристалітів у полідисперсних порошках TiO_2 , за результатами XRD аналізу становлять $10 \div 36$ нм для рутилу і $8 \div 16$ нм для анатазу.

Таблиця 1 – Характеристики синтезованих TiO_2 зразків

Зразки TiO_2	Вміст домішки, % ат. (XRF)*	Вміст домішки, % ат. (XRF)**	Вміст домішки, % ат. (EDS)**	Розмір кристалітів, нм (XRD)	Параметри комірки a, Е (XRD)	Параметри комірки c, Е (XRD)
РУТИЛ						
R	-	-	-	21	4,591	2,968
R/Cr	2,8	1,0	2,3	36	4,591	2,968
R/Co	7,0	2,4	1,1	29	4,564	2,981
R/Fe	6,3	2,2	3,5	15	4,550	3,000
R/Cu	12,5	4,5	4,6	10	4,553	3,026
АНАТАЗ						
A	-	-	-	16	3,775	9,402
A/Cr	7,5	2,6	-	15	3,775	8,983
A/Co	9,3	3,3	-	13	3,781	9,099
A/Fe	7,5	2,6	-	9	3,787	9,015
A/Cu	15,3	5,7	-	8	3,793	9,343

*з розрахунку до кількості атомів Ti;

** з розрахунку до загальної кількості атомів у TiO_2 .

Вміст домішкових іонів в синтезованих зразках оцінювали за допомогою XRF та EDS методів аналізу. Елементний склад зразків (вміст атомів Ti, домішкових іонів, а також кисню) визначали за даними EDS. Результати EDS для модифікованого рутилу отримано за допомогою мікрозондового аналізу, що здійснювався в різних точках поверхні частинок TiO_2 . Варто відзначити, що за XRF концентрації домішок розраховано на загальну кількість атомів Ti, в той час як EDS базується на загальній кількості атомів Ti, домішкових іонів і кисню. Для порівняння з EDS даними, результати XRF аналізу було перераховано на загальний вміст атомів у TiO_2 .

На основі даних XRF і EDS проаналізовано розташування домішкових катіонів у зразках рутилу. Так, атоми Cu рівномірно розподілені як у об'ємі, так і на поверхні частинок; атоми Cr і Fe більш сегреговані на поверхні частинок TiO_2 , а атоми Co більше інкорпоровані в об'єм частинок. За даними EDS, вміст атомів Cr і Fe у рутилі у $1,5 \div 2$ рази більший, ніж за даними XRF. Такий розподіл атомів Cr і Fe на поверхні і в об'ємі частинок TiO_2 пояснюється їх низькою розчинністю (межа близько 1% мас.) в TiO_2 [5]. Слід відзначити, що вміст іонів Co на поверхні частинок TiO_2 істотно менше, ніж в об'ємі. Це обумовлено високим коефіцієнтом дифузії атомів Co з поверхні в об'єм TiO_2 , яка спостерігається навіть при низьких температурах [6].

3.2 Оптичні спектри поглинання

Спектри оптичного поглинання, виміряні в діапазоні енергій фотонів від 1,75 до 3,1 еВ для зразків чистого і модифікованого TiO_2 рутилу та аналізу наведено на рис. 1 (а, б) у вигляді коефіцієнтів поглинання α .

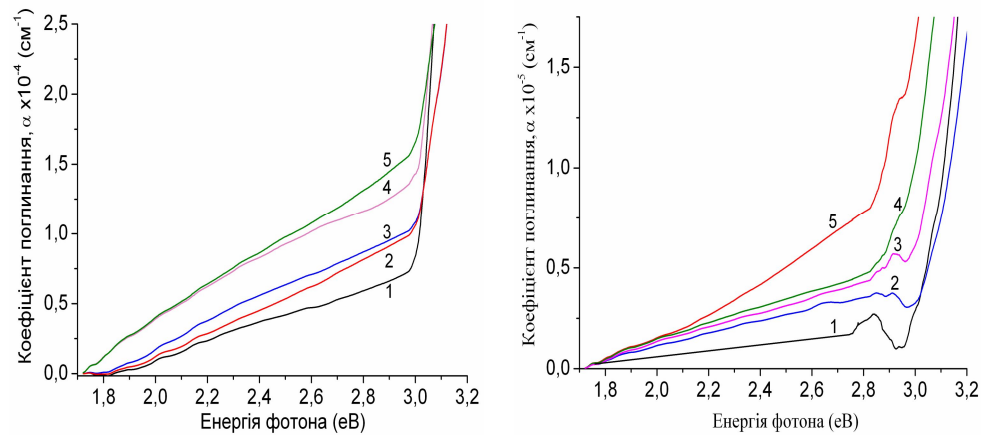


Рис. 1 – Спектри поглинання чистого і модифікованого TiO_2 в області $1,75 \div 3,1$ еВ: 1 – R, 2 – R/Cr, 3 – R/Cu, 4 – R/Co, 5 – R/Fe (а) і 1 – A, 2 – A/Cu, 3 – A/Co, 4 – A/Fe, 5 – A/Cr (б)

Для чистого TiO_2 на ділянці енергій від 2,0 до 3,0 еВ спостерігається слабе поглинання, викликане оптичними переходами між станами, розташованими вище верху валентної зони (ВЗ) і нижче дна зони провідності (ЗП). Як відомо, ці стани пов'язані з об'ємними і

поверхневими дефектами і можуть бути заселені внаслідок теплового збудження електронів ВЗ навіть при кімнатній температурі [7]. Збільшення поглинання, що спостерігається для зразків модифікованого TiO_2 може бути пов'язано як з появою додаткових домішкових станів у забороненій зоні, так і з власним поглинанням домішкових атомів. Ці додаткові стани розташовано вище верху ВЗ на 0,35 еВ для Cr [7, 8], на 0,2 еВ для Fe [2], на верхівці ВЗ для Co [2], і в середині забороненої зони для Cu [8], а всі переходи призводять до sp-d переносу заряду з цих станів до ЗП у Ti^{4+} .

Отримані спектри поглинання TiO_2 мають наступні особливості:

1. Для всіх зразків модифікованого анатазу A/Co, A/Fe і A/Cr (за винятком A/Cu), спостерігається значний червоний зсув краю поглинання в області 2,7 ÷ 3,1 еВ у порівнянні з чистим анатазом. Цей зсув корелює з відносним положенням домішкових рівнів у забороненій зоні TiO_2 . Найбільш виражене червоне зміщення спостерігається для A/Cr. Пік поглинання поблизу 2,80 ÷ 2,85 еВ (рис. 16) пов'язаний зі збільшенням структурних дефектів анатазу у порівнянні з рутилом.

2. Для всіх зразків рутилу, на відміну від анатазу, зсуву краю поглинання не спостерігається. Відсутність цього зсуву свідчить про те, що адсорбція домішок на рутилі не призводить до появи додаткових станів у забороненій зоні TiO_2 .

3. Коефіцієнти поглинання для зразків рутилу зменшуються у рядку як $R < R/Cr < R/Cu < R/Co \leq R/Fe$, а для анатазу як $A < A/Cu < A/Co < A/Fe < A/Cr$.

4. Криві поглинання для R/Fe і R/Co мало відрізняються один від одного (рис. 1а, 1б). Це пов'язано з тим, що концентрація домішкових іонів Fe^{2+} і Co^{2+} у цих зразках приблизно однакова, катіони мають ідентичні іонні радіуси і близькі власні смуги поглинання (1,9 ÷ 3,1 еВ [5, 9] і 2,25 ÷ 3,1 еВ [10], відповідно).

5. Щодо малого поглинання для R/Cr, це пов'язано з низькою концентрацією іонів Cr^{3+} у рутилі у порівнянні з іншими домішками. Велике поглинання для A/Cr пов'язано зі збільшенням концентрації іонів Cr^{3+} в анатазі (табл. 1) і сильним власним поглинанням Cr при 2,0 еВ [11-13] та 2,65 еВ [14]. Це відповідає переходам з перенесенням заряду $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ і $4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}$ в октаедричному оточенні [15].

6. Хоча концентрація іонів Cu^{2+} в зразках A/Cu і R/Cu була найвищою, поглинання цих зразків в діапазоні 1,8 ÷ 3,0 еВ є найнижчим. Це пояснюється тим, що власне поглинання Cu зсунуто в область 2,81 ÷ 3,87 еВ [16] у порівнянні з іншими домішками.

Спектри поглинання, виміряні в діапазоні енергій фотонів від 2,7 до 5,5 еВ, для зразків чистого і модифікованого TiO_2 рутилу та анатазу наведено на рис. 2 (а, б). Помітно, що вплив домішок на поглинання сильніше проявляється для анатазу, ніж для рутилу, але основні закономірності є схожими для всіх зразків.

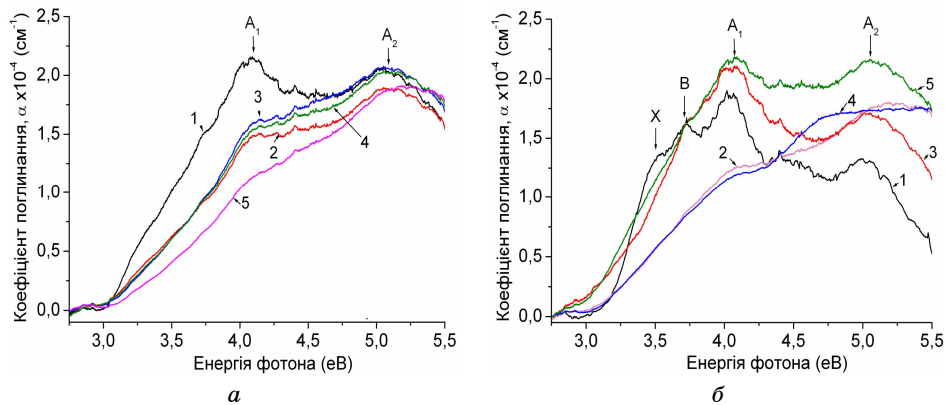


Рис. 2 – Спектри поглинання чистого і модифікованого TiO_2 в області $2,7 \div 5,5$ eV: 1 – R, 2 – R/Cr, 3 – R/Cu, 4 – R/Fe, 5 – R/Co (а) і 1 – А, 2 – А/Co, 3 – А/Cr, 4 – А/Cu, 5 – А/Fe (б)

Як в чистому, так і в модифікованому рутилі і анатазі спостерігаються дві смуги поглинання з максимумами A_1 і A_2 . Ці смуги добре корелюють зі смугами в спектрах поглинання монокристалічного TiO_2 , отриманих експериментально [17] і розрахованих теоретично [18].

В спектрі поглинання чистого рутилу (рис. 2а) смуги A_1 і A_2 пов'язані з розщепленням $O\ 2p_{x,y}$ орбіталі атомів кисню у валентній зоні [19, 20]. Смуга A_1 при 4,05 eV пов'язана з переходами між верхнім краєм ВЗ і дном ЗП (умовно “переходи першого типу”). Смуга A_2 при 5,08 eV відноситься до переходів між верхніми чотирма валентними станами ВЗ і першими шістьма станами t_{2g} у ЗП (“переходи другого типу”). В спектрі поглинання чистого анатазу (рис. 2б) смуги A_1 і A_2 знаходяться поблизу 4,03 і 5,00 eV, відповідно, і є наслідком переходів з ВЗ до ЗП. Для чистого анатазу спостерігаються ще смуги поглинання X і B при 3,5 і 3,7 eV, відповідно. Смуга B спостерігалася раніше для монокристалу анатазу при 3,6 eV [21], але ми не знайшли жодної інформації в літературі про смугу X. Asahi та ін. [22] віднесли смугу B до $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ переходів з переносом заряду. Вони також показали, що цей перехід є диполь-заборонений при поляризації $E \parallel c$, та диполь-дозволений при поляризації $E \perp c$.

Звертають увагу наступні особливості спектрів поглинання TiO_2 :

а) Домішки у рутилі призводять до помітного зменшення смуги поглинання A_1 і зростання смуги A_2 , і як наслідок, до перерозподілу співвідношення поглинання у смугах A_1 і A_2 . Мінімальне поглинання A_1 спостерігається для зразку R/Co. Співвідношення поглинання у смугах A_1 і A_2 для рутилу змінюється у ряду R : R/Cr : R/Cu : R/Co : R/Fe як 1 : 0,8 : 0,8 : 0,8 : 0,7. Це свідчить про зростання відносної інтенсивності переходів “другого типу”, тобто між верхніми валентними станами ВЗ і t_{2g} станами у ЗП.

б) Домішки в анатазі призводять до складних змін відносного поглинання у смугах A_1 і A_2 . Поглинання смуги A_1 для допованих зразків анатазу у порівнянні з чистим анатазом збільшується для А/Cr і А/Fe, але значно зменшується для А/Co і А/Cu. Співвідношення поглинання у смугах A_1 і A_2 змінюється у ряду А : А/Cr : А/Fe : А/Co : А/Cu як

1,4 : 1,2 : 1,0 : 0,7 : 0,7. Це свідчить про різний вплив домішок на електронні переходи в анатазі: для A/Cr і A/Fe збільшується відносна інтенсивність переходів “першого типу”, для A/Co і A/Cu вона значно зменшується. Але для всіх зразків модифікованого анатазу відносна інтенсивність переходів “другого типу” значно зростає у порівнянні з чистим анатазом.

с) На спектрах поглинання A/Cu спостерігається широкий п'єдестал в області 4,4 ÷ 4,9 еВ і зсув смуги A_2 у довгохвильову область у порівнянні з іншими зразками анатазу. Це відбувається через перекриття смуг поглинання, що відповідають переходам $O^{2-}(2p) \rightarrow Ti^{4+}(3d)$ і $O^{2-}(2p) \rightarrow Cu^{2+}(3d)$ з переносом заряду [23].

3.3 Ширина забороненої зони

Ширина забороненої зони E_g напівпровідників пов'язана з коефіцієнтом поглинання α і може бути визначена за рівнянням [24]:

$$A (h\nu - E_g)^r = \alpha h\nu, \quad (1)$$

де $h\nu$ є енергія фотону, A є константою, що корелює з упорядкуванням кристалічної структури; $r = 2$ для непрямих дозволених переходів, $r = 3/2$ для прямих заборонених переходів і $r = 1/2$ для прямих дозволених переходів. Ширина забороненої зони зразків TiO_2 рутилу та анатазу визначалась за перегином дотичної $(\alpha h\nu)^{1/r}$ до вісі енергії фотонів, як наведено на рис. 3 та рис. 4, відповідно.

Розширений край поглинання для чистого рутилу формується двома механізмами [19, 25]: нижній край α (3,03 ÷ 3,05 еВ) відповідає прямим забороненим переходам $\Gamma_3-\Gamma_1$ [19], а верхній край α (3,055 ÷ 3,12 еВ) – непрямим дозволеним переходам за участю фононів $X_2-\Gamma_1$ [26]. На рис. 3 представлено залежності $(\alpha h\nu)^{1/r}$ від $h\nu$ для рутилу, де пунктиром виділені області, що відповідають прямим і непрямим переходам, відповідно при $r = 3/2$ (а) і $r = 2$ (б).

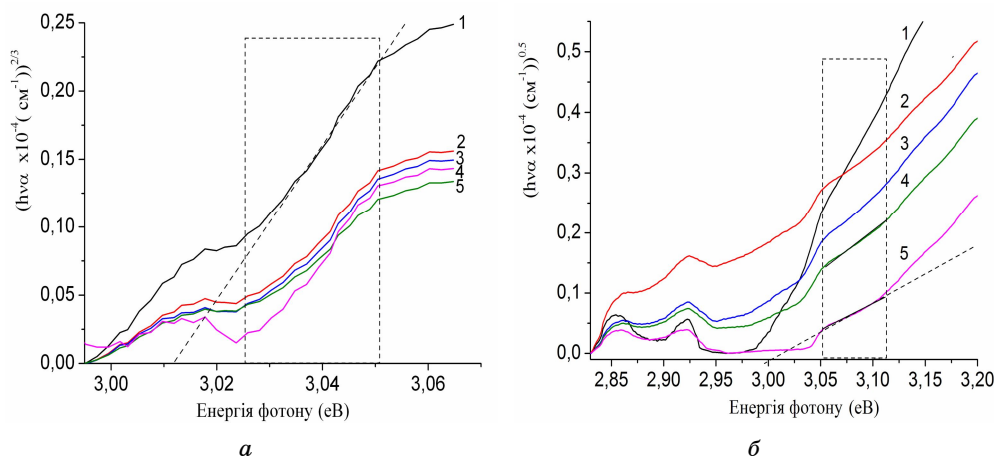


Рис. 3 – Залежність $(\alpha h\nu)^{1/r}$ від енергії фотонів для чистого і модифікованого рутилу: 1 – R, 2 – R/Cr, 3 – R/Cu, 4 – R/Co, 5 – R/Fe (а) і 1 – R, 2 – R/Cr, 3 – R/Cu, 4 – R/Fe, 5 – R/Cr (б)

Отримані значення ширини забороненої зони прямих E_{gd} і непрямих E_{gi} переходів для зразків полікристалічного рутилу у порівнянні з літературними даними представлено в Таблиці 2.

Таблиця 2 – Значення ширини забороненої зони для зразків рутилу

Зразки	E_{gd} , eВ $r = 1,5$	E_{gi} , eВ $r = 2$	E_g , eВ за літературними даними (вміст домішки, %)	Посилання
R	3,01	2,97	3,0	[29]
R/Fe	3,02	2,83	2,8 (1 % at.)	[29]
R/Cr	3,02	2,91	3,25 (1%); 3,15(10%)*	[30]
R/Co	3,03	2,99	2,72 (3 % at.)*	[31]
R/Cu	3,02	2,93	3,00 (0,5 % M); 3,06 (1,0 % M)	[32]

*дані для плівок TiO_2

Для зразків чистого рутилу знайдена ширина забороненої зони прямих переходів $E_{gd} = 3,01$ eВ. Це значення добре узгоджується з літературними даними для монокристалу рутилу [27] і обговорювалося в нашій попередній роботі [28]. З отриманих нами експериментальних даних виходить, що для модифікованих зразків рутилу, у порівнянні з чистим рутилом, ширина забороненої зони практично не змінюється.

Енергетичні стани в зонній структурі анатазу, на відміну від рутилу, мають два максимуми у верхній частині ВЗ і різниця енергій між цими двома максимумами дуже мала (0,1 eВ) [22, 33]. Перехід електронів з цих максимумів на дно ЗП може бути як прямий Γ (ВЗ) \rightarrow Γ (ЗП) [22], так і непрямий M (ВЗ) \rightarrow Γ (ЗП) [33]. Чи є цей перехід прямим або непрямим цілком залежить від кристалічної структури, параметрів ґратки та дисперсного складу напівпровідника. Хоча монокристалічний TiO_2 є непрямим напівпровідником, наноструктуровані матеріали на його основі можуть виявляти властивості “прямих” напівпровідників [34, 35].

Виходячи з наших експериментальних даних, для полідисперсних зразків анатазу ми визначили ширину забороненої зони для двох типів переходів: непрямих і прямих. На рис. 4 представлено залежності $(\alpha h\nu)^{1/r}$ від $h\nu$ для анатазу, що відповідають прямим і непрямим переходам, відповідно при $r = 2$ (а) і $r = 0,5$ (б).

Отримані значення ширини забороненої зони прямих E_{gd} і непрямих E_{gi} переходів для зразків полікристалічного анатазу у порівнянні з літературними даними представлено в Таблиці 3.

Таблиця 3 – Значення ширини забороненої зони для зразків анатазу

Зразки	E_{gd} , eВ $r = 0,5$	E_{gi} , eВ $r = 2$	E_g , eВ за літературними даними (вміст домішки, %)	Посилання
A	3,25	3,08	3,22; 3,19; 3,45; 3,29*	[36][37][32][39]
A/Cr	3,14	2,94	–	–
A/Cu	3,21	2,97	3,15 (0,5 % M); 3,37 (1,0 % M)	[32]
A/Co	3,20	2,94	3,26 \div 2,53 (0 \div 35 %)* 3,14 (4 % ваг.), 2,96*(7 % ваг.)	[38] [37]
A/Fe	3,13	2,96	2,88 (4,89 ваг.%) 2,83 (25 % ваг.)* 3,15 (2 %)	[9] [39] [37]

*дані для плівок TiO_2

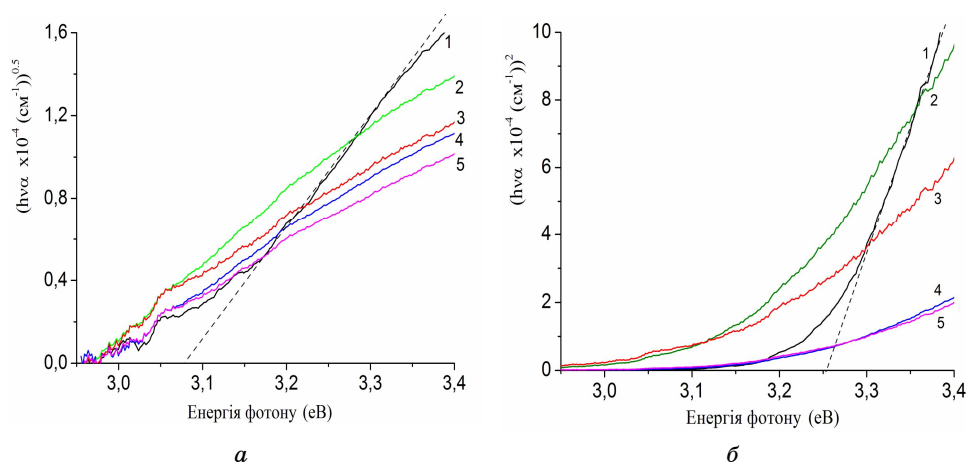


Рис. 4 – Залежність $(\alpha h\nu)^{1/r}$ від енергії фотонів для чистих і модифікованих зразків анатазу 1 – А, 2 – А/Fe, 3 – А/Cr, 4 – А/Cu, 5 – А/Co (а); і 1 – А, 2 – А/Fe, 3 – А/Cr, 4 – А/Cu, 5 – А/Co (б)

В літературі ми виявили декілька робіт, пов'язаних із непрямою забороненою зоною для полідисперсного TiO_2 , і тільки в одній роботі [9] наведено дані для прямої забороненої зони анатазу. У випадках, коли ми не знайшли дані для порошоків TiO_2 , були взяті дані для плівок TiO_2 .

Отримані значення ширини забороненої зони для прямих переходів в чистому анатазі $E_{gd} = 3,25$ eВ добре узгоджується з даними [36, 37] для TiO_2 з таким самим розміром частинок, як і в наших зразках. Наша оцінка прямої забороненої зони для А/Сu і А/Fe також добре корелює з даними [32, 37] для анатазу з аналогічним розміром частинок і концентрацією домішок.

3.4 Фотокаталітична активність

Для оцінки фотокаталітичної активності зразків чистого і модифікованого анатазу та рутилу TiO_2 було досліджено реакцію фотодеструкції органічного барвника сафраніну під дією УФ опромінення ($\lambda_{\text{max}} = 254$ нм). На рис. 5 показано залежність відносної концентрації сафраніну у розчині від часу УФ опромінення.

У відсутності каталізатору фоторозкладання сафраніну іде дуже повільно, але процес значно прискорюється у присутності анатазу чи рутилу, особливо у перші 30-60 хвилин. Найбільша швидкість фотодеструкції сафраніну спостерігалась для чистого рутилу: через 30 хвилин УФ опромінення – до 60 %, а через 180 хвилин – близько 90 % барвника розкладається. Для модифікованого рутилу спостерігалось уповільнення фотокаталітичної реакції. Модифікування катіонами перехідних металів анатазу, на відміну від рутилу, призводить до збільшення швидкості реакції фотодеструкції сафраніну. Так, після 60 хвилин УФ опромінення відносна концентрація сафраніну зменшувалась на: 25 % для чистого анатазу, на 30 % для А/Со, на 35 % для А/Сu, на 40 % для А/Fe. Після 180 хвилин УФ опромінення для всіх зразків анатазу спостерігалась приблизно однакова ступінь фоторозкладання барвника (55 ÷ 60 %).

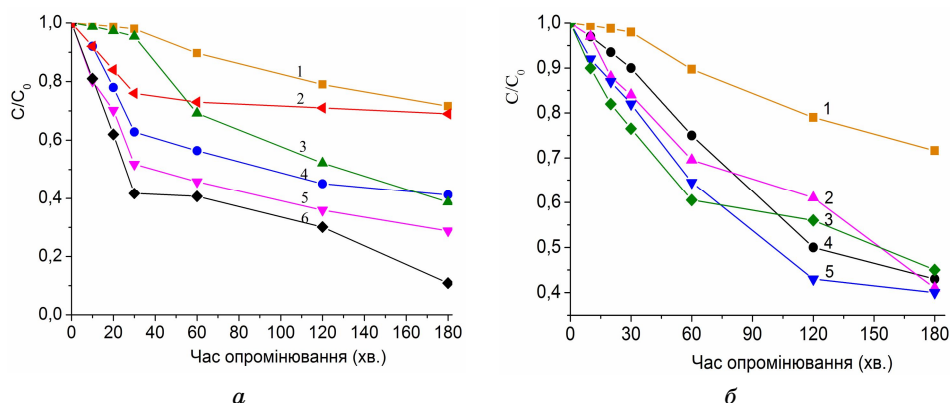


Рис. 5 – Фотодеструкція сафраніну: (а) 1 – без каталізатору, 2 – R/Cr, 3 – R/Fe, 4 – R/Cu, 5 – R/Co, 6 – R; (б) 1 – без каталізатору, 2 – A/Co, 3 – A/Fe, 4 – A, 5 – A/Cu

Отримані результати з фотодеструкції сафраніну у присутності TiO_2 добре корелюють з даними по фотопоглинанню анатазу і рутилу. Відомо, що швидкість фотокаталітичної реакції залежить від багатьох факторів: величини кристалітів, питомої поверхні частинок, концентрації домішок та ін. Важливу роль відіграє співвідношення між швидкістю переносу фотоіндукованих носіїв заряду із об'єму на поверхню частинки TiO_2 та швидкістю рекомбінації фотозбуджених електронів і дірок. Домішки іонів перехідних металів, в залежності від їх концентрації, можуть являти собою додаткові пастки фотогенерованих електронів та дірок, або бути центрами їх рекомбінації. Існує оптимальна концентрація домішок перехідних елементів, вище якої ці домішки діють як рекомбінаційні центри [3].

Наші експериментальні дані показують, що домішки у рутилі (рис. 5а) призводять до гальмування реакції фоторозкладання сафраніну, так як їх велика кількість призводить до появи додаткових центрів рекомбінації фотогенерованих електрон-діркових пар. Для зразків анатазу (рис. 5б) сповільнення фоторозкладання сафраніну за рахунок додаткових центрів рекомбінації компенсується збільшенням швидкості фотокаталітичної реакції за рахунок збільшення фотопоглинання модифікованого анатазу. Тому спостерігається кореляція між відносною швидкістю фотокаталізу і відносним коефіцієнтом оптичного поглинання зразків анатазу в області $4,0 \div 5,5$ еВ.

4. ВИСНОВКИ

В роботі вивчено вплив домішок іонів перехідних металів Cu, Fe, Co, Cr на оптичні і фотокаталітичні властивості полідисперсних порошків нанокристалічного TiO_2 рутильної і анатазної модифікації високого ступеня хімічної чистоти, синтезованих в ідентичних умовах експерименту.

Досліджено спектри оптичного поглинання чистих та модифікованих зразків анатазу і рутилу в широкому діапазоні енергій фотонів $1,75 \div 5,5$ еВ.

Показано, що в області 2 ÷ 3 еВ поглинання TiO_2 пов'язано з оптичними переходами між дефектними станами, локалізованими між вершиною валентної зони та дном зони провідності. Значне підвищення поглинання для всіх зразків TiO_2 обумовлено поглинанням домішкових іонів.

Для всіх зразків рутилу не спостерігалось спектрального зсуву краю поглинання, у той час як для допованих зразків анатазу (окрім А/Сu) було зареєстровано значний червоний зсув краю поглинання, який добре корелює з положенням домішкових рівнів у забороненій зоні TiO_2

В області 3,0 ÷ 5,5 еВ поглинання TiO_2 обумовлено електронними переходами між валентною зоною та t_{2g} станами зони провідності. Вплив домішок у рутилі спостерігається тільки для переходів в області 3,0 ÷ 4,5 еВ, тоді як поглинання допованого анатазу значно змінюється в області 3,0 ÷ 5,5 еВ у порівнянні з чистим анатазом.

Визначено ширину забороненої зони полідисперсних зразків TiO_2 . В допованому рутилі вона практично не змінюється, тоді як для допованого анатазу ширина забороненої зони зменшується, і найбільше для зразків А/Сr та А/Fe.

Досліджено фотокаталітичну активність зразків TiO_2 у реакції фотокаталітичного розкладання органічного барвника сафраніну при УФ опроміненні. Показано, що для модифікованого рутилу швидкість фотокаталітичної реакції уповільнюється внаслідок того, що при великій концентрації домішок вони стають додатковими центрами рекомбінації фотозбуджених електрон-діркових пар. Для модифікованого анатазу навпаки спостерігається прискорення фотокаталітичної реакції. Відносна швидкість фотокаталізу у присутності модифікованого анатазу добре корелює з відносним коефіцієнтом оптичного поглинання зразків анатазу в області 4,0 ÷ 5,5 еВ.

Роботу виконано за проектом «Нанофізика і наноелектроніка» НАН України (No. VC-138).

THE IMPURITY ION INFLUENCE ON THE OPTICAL AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF ANATASE AND RUTILE

V. Shymanovska¹, L. Kernazhitsky¹, G. Puchkovska¹, V. Naumov¹,
T. Khalyavka², V. Kshnyakin³, S. Kshnyakina³, V. Chernyak⁴

¹ Institute of Physics, National Academy of Sciences of Ukraine,
46 Nauki Prosp., 03028 Kiev, Ukraine
E-mail: kern@iop.kiev.ua

² Institute for Sorption and Problems of Endoecology,
National Academy of Sciences of Ukraine,
13 Gen. Naumov Str., 03164 Kiev, Ukraine

³ Sumy State Pedagogical University,
87, Romens'ka Str., 40002, Sumy, Ukraine

⁴ Taras Shevchenko National University,
2/5 Acad. Glushkova Prosp., 03122, Kiev, Ukraine

The influence of Cu, Fe, Co, and Cr transition metal ion impurities on the optical absorption spectra of polydisperse powders of nanocrystalline TiO_2 rutile and anatase synthesized in identical experimental conditions is studied. For all rutile samples, no

spectral shift of the absorption edge is observed, while a significant red shift of the absorption edge for modified anatase is detected. The shift value correlates well with the relative position of the impurity levels in the TiO₂ band gap. The effect of the impurities on the rutile optical absorption is observed only in the region 3,0 ÷ 4,5 eV, whereas the modified anatase absorption changes significantly in the region 3,0 ÷ 5,5 eV. The band gap remains practically unchanged for modified rutile, whereas it decreases for modified anatase, being the largest for A/Cr and A/Fe samples. The photocatalytic activity of rutile and anatase samples in the reaction of photodestruction of organic dye safranin under UV irradiation is investigated. It is shown that the transition metal impurities in rutile, at their high concentration, become additional recombination centers for photoexcited electron-hole pairs that leads to the inhibition of photocatalysis. Increase in the rate of photocatalysis in the presence of modified anatase correlates well with the increasing optical absorption of modified anatase in the region 4,0 ÷ 5,5 eV.

Keywords: TITANIUM DIOXIDE, ANATASE, RUTILE, TRANSITION METAL IMPURITIES, OPTICAL PROPERTIES, PHOTOCATALYSIS.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНАТАЗА И РУТИЛА

*В. Шимановская*¹, *Л. Кернажицкий*¹, *Г. Пучковская*¹, *В. Наумов*¹,
*Т. Халявка*², *В. Кшнякин*³, *С. Кшнякина*³, *В. Черняк*⁴

¹ Институт физики НАН Украины,
просп. Науки, 46, 03028 Киев, Украина
E-mail: kern@iop.kiev.ua

² Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 13, 03164, Киев, Украина

³ Сумской государственной университет,
ул. Римского-Корсакова, 2, 40007, Сумы, Украина

⁴ Национальный университет им. Тараса Шевченко,
просп. Академика Глушкова, 2/5, 03122, Киев, Украина

Исследовано влияние примесей ионов переходных металлов Cu, Fe, Co, и Cr на оптические спектры поглощения полидисперсных порошков нанокристаллического TiO₂ рутила и анатаза, синтезированных в идентичных условиях эксперимента. Для всех исследованных образцов рутила не наблюдалось спектрального смещения края оптического поглощения, тогда как для модифицированных образцов анатаза было зарегистрировано значительное красное смещение края поглощения, которое хорошо коррелирует с относительным положением примесных уровней в запрещенной зоне TiO₂. Влияние примесей на поглощение рутила наблюдалось только для переходов в области энергий фотонов 3,0 ÷ 4,5 эВ, тогда как поглощение модифицированного анатаза значительно изменялось в области 3,0 ÷ 5,5 эВ. Ширина запрещенной зоны модифицированного рутила практически не менялась, в то время как ширина запрещенной зоны модифицированного анатаза уменьшалась, и больше всего для образцов A/Cr и A/Fe. Исследована фотокаталитическая активность образцов рутила и анатаза в реакции фоторазложения органического красителя сафранина при УФ облучении. Показано, что примеси переходных элементов в рутиле, при их большой концентрации, становятся дополнительными центрами рекомбинации фотовозбужденных электронно-дырочных пар, что приводит к замедлению фотокатализа. Увеличение

скорости фотокатализа в присутствии модифицированного анатаза хорошо коррелирует с увеличением оптического поглощения модифицированных образцов анатаза в области 4,0 ÷ 5,5 эВ.

Ключевые слова: ДИОКСИД ТИТАНА, АНАТАЗ, РУТИЛ, ПРИМЕСИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ, ФОТОКАТАЛИЗ.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. M. Anpo, Y. Ichihashi, M. Takauchi, H. Yamashita, *Res. Chem. Intermediat.* **24**, 143 (1998).
2. T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 454 (2002).
3. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Ch.* **32**, 33 (2004).
4. В. Шимановская, А. Двернякова, В. Стрелко, *Изв. АН СССР. Неорг. Мат.* **24**, 1188 (1988).
5. C. Adan, A. Bahamonde, M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, *Appl. Catal. B: Environ.* **72**, 11 (2007).
6. S.A. Chambers, S. Thevuthasan, R.F.C. Farrow, R.F. Marks, J.U. Thiele, L. Folks, M.G. Samant, A.J. Kellock, N. Ruzycki, D.L. Ederer, U. Diebold, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3467 (2001).
7. K. Mizushima, M. Tanaka, A. Asai, S. Iida, *J. Phys. Chem. Solids* **40**, 1129 (1979).
8. K. Ding, J. Li, Y. Zhang, *J. Mol. Struct. Theochem.* **728**, 123 (2005).
9. M. Asilturka, F. Sayilkan, E. Arpac, *J. Photoch. Photobio. A* **203**, 64 (2009).
10. K. Das, Sh.N. Sharma, M. Kumar, S.K. De, *J. Phys. Chem. C* **113**, 14783 (2009).
11. E. Borgarello, J. Kiwi, M. Gratzel, E. Pelizzetti, M. Visca, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2996 (1982).
12. N. Serpone, D. Lawless, J. Disdier, J.M. Herrmann, *Langmuir* **10**, 643 (1994).
13. L. Palmisano, V. Augugliaro, A. Sclafani, M. Schiavello, *J. Phys. Chem.* **92**, 6710 (1988).
14. R.C. da Silva, E. Alves, M.M. Cruz, *Nucl. Instrum. Meth. B* **191**, 158 (2002).
15. J.C. Yu, G. Li, X. Wang, X. Hu, Ch.W. Leung, Zh. Zhang, *Chem. Commun.* **2006**, 2717 (2006).
16. M. Iwamoto, H. Yahiro, N. Mizuno, W.X. Zhang, Y. Mine, H. Furukawa, S. Kagawa, *J. Phys. Chem.* **96**, 9360 (1992).
17. M. Cardona, G. Harbeke, *Phys. Rev.* **137**, 1467 (1965).
18. F.M. Hossain, L. Sheppard, J. Nowotny, G.E. Murch, *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 1820 (2008).
19. J. Pascual, J. Camassel, H. Mathieu, *Phys. Rev. B* **18**, 5606 (1978).
20. K.M. Glassford, J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **46**, 1284 (1992).
21. N. Hosaka, T. Sekiya, C. Satoko, S. Kurita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 877 (1997).
22. R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* **61**, 7459 (2000).
23. H. Praliand, Y. Kodratoff, G. Coudurier, M.V. Mathieu, *Spectrochim. Acta A* **30**, 1389 (1974).
24. J. Tauc, *Optical Properties of Solids* (North-Holland: Amsterdam: 1970).
25. H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, F. Levy, G. Burri, *Solid State Commun.* **87**, 847 (1993).
26. N. Daude, C. Gout, C. Jouanin, *Phys. Rev. B* **15**, 3229 (1977).
27. T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1909 (2002).
28. L. Kernazhitsky, V. Shymanovska, V. Naumov, V. Chernyak, T. Khalyavka, V. Kshnyakin, *Ukr. J. Phys. Opt.* **9**, 197 (2008).
29. L. Diamandescu, F. Vasiliu, D. Tarabasanu-Mihaila, M. Feder, A.M. Vlaicu, C.M. Teodorescu, D. Macovei, I. Enculescu, V. Parvulescu, E. Vasile, *Mater. Chem. Phys.* **112**, 146 (2008).
30. G.H. Takaoka, T. Nose, M. Kawashita, *Vacuum* **83**, 679 (2009).

31. N. Popovici, E. Jimenez, R.C. da Silva, W.R. Branford, L.F. Cohen, O. Conde. *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 1486 (2006).
32. G. Colon, M. Maicu, M.C. Hidalgo, J.A. Navio, *Appl. Catal. B: Environ.* **67**, 41 (2006).
33. S. Mo, W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* **51**, 13023 (1995).
34. N. Serpone, D. Lawless, V. Khairutdinov, *J. Phys. Chem.* **98**, 16646 (1995).
35. K.M. Reddy, S.V. Manorama, A.M. Reddy, *Mater. Chem. Phys.* **78**, 239 (2002).
36. H. Lin, C.P. Huang, W. Li, C. Ni, S.I. Shah, Y.H. Tseng, *Appl. Catal. B: Environ.* **68**, 1 (2006).
37. J.C. Colmenares, M.A. Aramendia, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano, *Appl. Catal. A: Gen.* **306**, 120 (2006).
38. W.B. Mi, E.Y. Jiang, H.L. Bai, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 2472 (2009).
39. M.Ch. Wang, H.J. Linb, T.S. Yang, *J. Alloy. Compd.* **473**, 394 (2009).