

Спектрально-люмінесцентні властивості титано-марганцевих оксидів

В.В. Шимановська^{1,*}, Л.А. Кернажицький¹, В.В. Наумов²,
Л.Л. Федоренко², В.С. Кшнякін³

¹ Інститут фізики НАН України, пр. Науки, 46, 03028 Київ, Україна

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

³ Сумський державний педагогічний університет, вул. Роменська, 87, 40007 Суми, Україна

(Одержано 20.05.2017, у відредагованій формі – 13.06.2017, опубліковано online 16.10.2017)

У роботі досліджено фотолюмінесценцію (ФЛ) змішаних титано-марганцевих оксидів $\text{TiO}_2/\text{MnO}_x$ (ТМО), отриманих методом хімічного осадження гідроксиду марганцю на частинках рутилу з наступним відпалюванням. Встановлено, що спектри ФЛ, які спостерігалися в діапазоні $2,4 \div 3,4$ еВ, суттєво залежать від фазового складу ТМО. Блакитний зсув ФЛ при зменшенні розмірів нанокристалітів рутилу пов'язаний з квантово-розмірним ефектом. Гасіння ФЛ пояснюється впливом кисневих вакансій і безвишпроміновальною Оже-рекомбінацією. При невеликих концентраціях Mn ($2 \div 9$ ат. %) відносна ефективність ФЛ зростає завдяки додатковим центрам рекомбінації, але з підвищенням рівня Mn вище критичного (~ 13 ат. %) вона падає внаслідок ефекту концентраційного гасіння.

Ключові слова: Титано-марганцеві оксиди, Рутил, Фотолюмінесценція, Спектроскопія.

DOI: [10.21272/jnep.9\(5\).05019](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05019)

PACS numbers: 61.46. – w, 61.72.U–, 78.67. – n,
33.20. – t

1. ВСТУП

Діоксид титану (TiO_2) є одним з найважливіших оксидних напівпровідникових матеріалів *n*-типу, який проявляє унікальні фізичні, електронні та оптичні властивості, зокрема надзвичайну фотокаталітичну активність, тому його активно досліджують в різних наукових лабораторіях та широко використовують в різноманітних технологіях: фотокаталізі, фотовольтаїці, фотоелектрохімічних комірках, фотосенсорах, фотобіології та ін. [1, 2].

Однак у багатьох випадках потенційні застосування цього матеріалу обмежені шириною забороненої енергетичної зони TiO_2 (3,2 еВ для анатазу, 3,0 еВ для рутилу), що лімітує спектральний діапазон фотоактивності TiO_2 ультрафіолетовою (УФ) областю (< 400 нм) і не дозволяє ефективно використовувати природне сонячне або кімнатне світло [3].

Для того, щоб подолати УФ обмеження і розширити діапазон функціональних можливостей у видимій області спектру, чимало досліджень було проведено в пошуках відповідних способів модифікування структури TiO_2 шляхом легування домішками різних металевих і неметалевих елементів, застосовуючи різноманітні методи допування: золь-гель процес, імпульсне лазерне плазмове осадження, іонну імплантацію, гідротермальний синтез тощо [3, 4].

Так, було доведено, що іони перехідних металів (Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} та ін.) можуть ізоморфно замінювати іони титану Ti^{4+} в кристалічній ґратці TiO_2 і зменшувати ширину забороненої зони, роблячи можливим поглинання видимого світла і посилюючи загальну фотокаталітичну активність. Домішкові іони на поверхні TiO_2 можуть також виступати у якості пасток електронів та дірок, які генеруються при фотозбудженні, що призводить до зменшення часу життя носіїв заряду [4].

Іони марганцю вважаються досить перспективними для легування TiO_2 , так як вони мають три стана змінної валентності (Mn^{2+} , Mn^{3+} і Mn^{4+}) і можуть захоплювати електрони і/або дірки в зонній структурі TiO_2 , сприяючи ефективному переносу заряду. Згідно теоретичним і експериментальним дослідженням [5], іони Mn мають найбільший потенціал серед *3d*-перехідних металів для заміщення іонів Ti у ґратці TiO_2 і створення проміжних енергетичних станів у забороненій зоні, які забезпечують ефективне поглинання фотонів. Для обох поліморфних модифікацій TiO_2 , анатазу та рутилу, Mn-легування викликає значне звуження ширини забороненої зони і супроводжується червоним зсувом краю поглинання у видиму область спектру [5].

Як відомо, іони Mn при окисленні утворюють складну систему оксидів, що включає первинний оксид MnO, стабільні оксиди MnO_2 і Mn_2O_3 , а також змішаний оксид марганцю складу $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ або Mn_3O_4 у різних поліморфних модифікаціях [6]. Бінарні з'єднання на основі MnO_x і TiO_2 дають ще один шлях розширення функціональних можливостей діоксиду титану у видимій області спектру [7]. Серед різних метал-оксидних систем змішані оксиди $\text{TiO}_2/\text{MnO}_x$ демонструють чудові фотокаталітичні властивості [8]. Також цікавим є проявлення парамагнітних властивостей змішаних оксидів $\text{TiO}_2/\text{MnO}_x$, обумовлених формуванням оксидної фази Mn_3O_4 (гаусманіту) при підвищених концентраціях Mn [9]. Проте, дослідження таких змішаних оксидних систем є більш складним, ніж чистих оксидів. Основні труднощі пов'язані з тим, що такі системи мають змішані стани окислення, різний фазовий розподіл та межу розподілу фаз, різні поверхневі групи тощо.

Титанат марганцю MnTiO_3 (пірофаніт) також

*vshymanovska@iop.kiev.ua

привертає велику увагу через його сильне оптичне поглинання у видимій області спектру, що може бути придатним для сонячного фотоелектрохімічного каталізу [10]. При цьому MnTiO_3 може бути отриманий шляхом окислення MnO_x з TiO_2 в процесі простої термічної обробки [7, 10].

У нашій попередній роботі [7] ми повідомляли про синтез та характеристикацію змішаних титано-марганцевих оксидів (ТМО) як фотокаталізатора. Було вивчено спектрально-абсорбційні властивості ТМО на основі анатазу та рутилу і було показано, що присутність MnO_x призводить до збільшення фотокаталітичної активності TiO_2 під час фотокаталітичного розкладання органічного барвника сафраніну під дією УФ опромінення. Але, наскільки нам відомо, в науковій літературі досі бракує посилань про вплив домішок MnO_x на спектрально-фотолюмінісцентні властивості TiO_2 [8, 9].

В даній роботі нами досліджено фотолюмінесценцію (ФЛ) змішаних оксидів $\text{TiO}_2/\text{MnO}_x$ різного фазового складу і з різним вмістом Mn у порівнянні з чистим рутилом (*R*) TiO_2 . ТМО було синтезовано шляхом хімічного осадження гідроксиду марганцю на частинках нанокристалічного *R* TiO_2 з наступною термічною обробкою при різних температурах. Зразки ТМО було охарактеризовано методами рентгенівської променевої дифракції (XRD), рентгенівської флуоресценції (XRF), сканувальної електронної мікроскопії (SEM-EDS) та оптичної спектроскопії при кімнатній температурі. Дані, отримані для досліджуваних зразків, було проаналізовано на співвідношення між їх структурними та спектрально-оптичними властивостями з метою поглиблення розуміння механізмів впливу домішок MnO_x на ФЛ рутилу TiO_2 .

2. ЕКСПЕРИМЕНТ

2.1 Матеріали та зразки

Для наших досліджень зразки чистого TiO_2 зі структурою рутилу (*R1*, *R2*, *R3*, *R4*, *R5*) було синтезовано за єдиною технологією методом термічного гідролізу солянокислих розчинів тетраклориду титану TiCl_4 різної концентрації при температурі 100 °C у присутності колоїдних зародків титану у формі рутилу. Осад з частинками *R* TiO_2 відфільтровували, ретельно відмивали дистильованою водою, висушували і відпалювали на повітрі при різних температурах від 300 °C (*R1*) до 900 °C (*R5*). Така технологія дозволяє отримувати високоякісний однофазний нанокристалічний *R* TiO_2 , в якому вміст сторонніх домішок Fe, Co, Cr, Ni, Cu та ін. не перевищує 10^{-5} мас. %.

Зразки титано-марганцевих оксидів $\text{TiO}_2/\text{MnO}_x$ (ТМО-1, ТМО-2, ТМО-3, ТМО-4, ТМО-5) були синтезовані методом хімічного осадження гідроксиду марганцю на частинках нанокристалічного рутилу (*R1*). Для цього попередньо розраховану кількість 0.1 M водного розчину $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ додавали до чистого *R* TiO_2 . Після цього 0.5 M водний розчин бікарбонату амонію NH_4HCO_3 додавали до суміші невеликими порціями до $pH = 7 \div 8$ при постійному перемішуванні. Одержану суспензію гідроксиду марганцю та рутилу відфільтровували, відмивали водою, висушували і відпалюва-

ли на повітрі при різних температурах: 850, 900 і 1100 °C. У результаті було отримано зразки ТМО на основі нанокристалічного *R* TiO_2 з різним фазовим складом MnO_x і з різним вмістом Mn від 2 ат. % (ТМО-1) до 31 ат. % (ТМО-5).

Більш детальний опис технології синтезу наведено в нашій попередній роботі [7]. Склад і структурні характеристики синтезованих зразків *R* TiO_2 і ТМО наведено в Таблиці 1.

2.2 Методи дослідження

Рентгенограми зразків *R* TiO_2 і ТМО отримували методом рентгенівської променевої дифракції за допомогою дифрактометра Bruker X-ray, оснащеного джерелом інтенсивного монохроматичного рентгенівського випромінювання CuK_α ($\lambda = 0.154$ нм). Середній розмір нанокристалітів у зразках визначали за уширенням характеристичних XRD ліній методом Дебая-Шерера: $D = K \lambda / \beta \cos \theta$, де D – середній розмір кристалітів у ангстремах; K – константа, що дорівнює 0.89; λ – довжина хвилі випромінювання; β – ширина XRD лінії на половині висоти (FWHM); θ – значення кута дифракції.

Хімічний склад зразків ТМО визначали методом рентгенівської флуоресценції за допомогою аналізатору XNAT-Control. Середня похибка вимірювання XRF не перевищувала ± 5 %.

Морфологічні характеристики зразків *R* TiO_2 і ТМО досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопу JEOL JSM 6490 (20 кВ), обладнаного EDS аналізатором енергетичного спектру рентгенівського випромінювання для аналізу розподілу домішок на поверхні зразків.

Спектри оптичного поглинання та фотолюмінесценції зразків *R* TiO_2 і ТМО вимірювали за допомогою багатоканального оптичного спектрометра Solar SL40-2 (3648-піксельний CCD сенсор TCD1304AP, дифракційна ґратка 600 штрихів/мм, спектральний діапазон вимірювання 200-1000 нм, спектральна роздільна здатність ~ 0.3 нм, час реєстрації ~ 7 мс).

Для вимірів абсорбційних спектрів в якості джерел випромінювання застосовували дейтерієву ДДС-30 ($\lambda_{1\text{max}} = 245$ нм, $\lambda_{2\text{max}} = 311$ нм) та ксенонову ДКШ-1000 ($\lambda_{\text{max}} = 472$ нм) газорозрядні лампи високого тиску. Зразки для дослідження оптичного поглинання готували у вигляді прозорих дисків шляхом пресування суміші з бромистим калієм у співвідношенні $\text{TiO}_2/\text{KBr} \sim 0,001$ мас. %.

Для збудження ФЛ зразків застосовували імпульсний N_2 -лазер ($\lambda_{\text{ex}} = 337,1$ нм, енергія в імпульсі 50 мкДж, час імпульсу 7 нс, частота імпульсів 50 Гц). ФЛ спектри вимірювали за схемою оберненого розсіювання. Щоб розрізнити лазерне випромінювання та індуковану лазером люмінесценцію використовували інтерференційний фільтр. Всі виміри проводили при кімнатній температурі.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

3.1 XRD спектри

На Рис. 1 зображено типові рентгенограми, отримані для зразків чистого *R* TiO_2 та ТМО. За даними

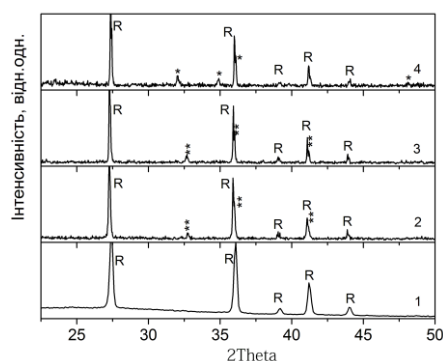


Рис. 1 – Рентгенограми зразків $R5 \text{ TiO}_2$ (1); ТМО-1 (2); ТМО-2 (3); ТМО-3 (4). ** – Mn_2O_3 , * – MnTiO_3

XRD аналізу, виготовлені зразки характеризуються добре сформованою кристалічною структурою. Як видно з XRD спектрів, синтезовані сполуки ТМО є полідисперсним нанокристалічним порошком з різ-

ним фазовим складом. Встановлено, що зразок ТМО-1 (850°C) містить як рутил, так і оксид Mn_2O_3 . Зразки ТМО-4 і ТМО-5 (900°C) містять рутил та кристалічні фази Mn_2O_3 і MnTiO_3 . Зразок ТМО-3 (1100°C) містить рутил та титанат MnTiO_3 . Ступінь окиснення Mn в ТМО варіюється від Mn^{2+} до Mn^{3+} в залежності від температури термічної обробки зразків.

Середній розмір нанокристалітів рутилу в зразках ТМО варіювався від 20 до 70 нм в залежності від температури відпалу, середній розмір нанокристалітів MnO_x був приблизно того ж порядку (див. Таблицю 1).

Нами також було досліджено EDS спектри зразків ТМО у порівнянні з чистим $R \text{ TiO}_2$. EDS спектрограми підтвердили, що зразки $R \text{ TiO}_2$ не містять домішкових елементів, а зразки ТМО, окрім титану і кисню, містять іони марганцю різної концентрації. За даними XRF аналізу вміст катіонів Mn в ТМО складав від 2 ат. % для ТМО-1 до 31 ат. % для ТМО-5 (Таблиця 1).

Таблиця 1 – Фазовий та хімічний склад і структурні характеристики зразків $R \text{ TiO}_2$ і ТМО

Зразок	Вміст Mn, XRF	Температура обробки	Фазовий склад, XRD	Вміст фази, XRD	Розмір кристалітів, XRD
	% ат.			мас. %	
$R 1$	0	300	Рутил	100	21 (110)
$R 2$	0	300	Рутил	100	16 (110)
$R 3$	0	600	Рутил	100	30 (110)
$R 4$	0	850	Рутил	100	126 (110)
$R 5$	0	900	Рутил	100	70 (110)
ТМО-1	2	850	Рутил Mn_2O_3	93 7	- -
ТМО-2	9	850	Рутил Mn_2O_3	92 8	24 (110) 19 (222)
ТМО-3	13	1100	Рутил MnTiO_3	86 14	63 (110) 40 (104)
ТМО-4	16	900	Рутил Mn_2O_3 MnTiO_3	86 12 2	121(110) 36 (222) 33 (104)
ТМО-5	31	900	Рутил Mn_2O_3 MnTiO_3	61 10 29	30 (110) - 29 (104)

3.2 Спектри оптичного поглинання

Дослідження спектрів оптичного поглинання зразків $R \text{ TiO}_2$ і ТМО було проведено для того, щоб визначити ширину забороненої зони в ТМО у порівнянні з чистим $R \text{ TiO}_2$. Для розрахунку ширини забороненої зони використовувалось співвідношення Таука для міжзонних фотопереходів:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n,$$

де $h\nu$ – енергія фотону, h – постійна Планка, α – коефіцієнт поглинання світла, E_g – ширина забороненої зони, A – константа, $n = 1/2$ показник для прямих міжзонних переходів.

На Рис. 2 наведено графік $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$ для спектрів чистого $R \text{ TiO}_2$, ТМО-4 і ТМО-5, де екстраполяція прямої лінії $(\alpha h\nu)^2$ на 0 осі дає ширину забороненої зони. Як видно з Рис. 2, край

поглинання зразків ТМО значно зрушений у видимий діапазон порівняно з чистим $R \text{ TiO}_2$.

Спектри поглинання світла для зразків ТМО-4 і ТМО-5 показують, що існують два значення ширини

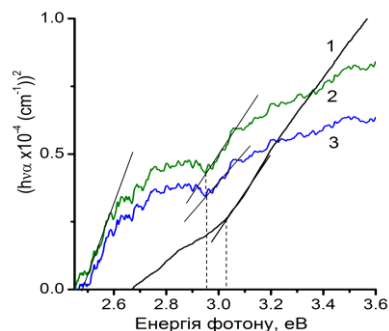


Рис. 2 – Спектр оптичного поглинання зразків $R \text{ TiO}_2$ (1), ТМО-4 (2) і ТМО-5 (3)

забороненої зони, первинна і вторинна, яким відповідають значенням енергії, що визначаються з перетину дотичних з кривими поглинання.

Відповідно до даних теоретичного моделювання [5, 11], допування TiO_2 іонами Mn через заміщення атомів Ti в кристалічній ґратці індукує проміжні енергетичні стани (ЕС) в забороненій зоні TiO_2 , що розщеплює цю зону на псевдо-пряму верхню і нижню зони. Первинна зона є в цілому заборонена зона, а вторинна зона є верхня зона над ЕС, що виникає внаслідок допування. Значення ширини первинної зони подібна значенню ширини забороненої зони чистого рутилу і відповідно до Рис. 2 зменшується від 3,02 еВ для зразків $R \text{TiO}_2$ до 2,95 еВ для зразків ТМО-4 і ТМО-5. Значення ширини вторинної зони менше ніж 2,4 еВ. Такий ефект Mn-допування ТМО зрушує край оптичного поглинання у видимій області спектру, як це було показано для золь-гель [12] і гідротермічно синтезованих нанопорошків TiO_2 [13]. Первинна і вторинна ширина забороненої зони спостерігалася також в Mn-допованих $R \text{TiO}_2$ тонких плівках [14].

3.3 Спектри ФЛ

Дослідження спектрів ФЛ зразків $R \text{TiO}_2$ і ТМО було проведено для того, щоб вивчити механізми переносу і рекомбінації носіїв заряду в ТМО у порівнянні з чистим $R \text{TiO}_2$. На Рис. 3 наведено типові спектри ФЛ для $R \text{TiO}_2$ і ТМО при збудженні УФ лазерними імпульсами при 337,1 нм (3,67 еВ).

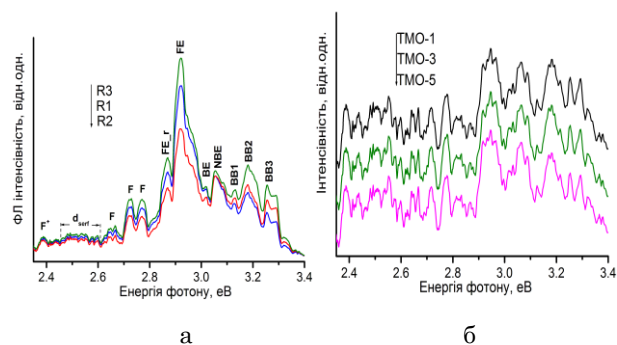


Рис. 3 – Спектри ФЛ у видимому і УФ діапазонах спектру зразків $R \text{TiO}_2$ (а) і ТМО (б)

Смуга ФЛ випромінювання, що пов'язана з дефектними станами в структурі рутилу, простягається від 2,38 до 2,80 еВ (520 ÷ 442 нм) (Рис. 3а). Піки ФЛ при 2,39 еВ (518 нм) і 2,64 ÷ 2,78 еВ (469 ÷ 446 нм), як відомо, пов'язані з наявністю кисневих вакансій з одним або двома захопленими електронами (F^+ і F^- центрів, відповідно) [15]. Кисневі вакансії є власними дефектами ґратки TiO_2 , які створюють проміжні енергетичні стани всередині забороненої зони TiO_2 [16], що діють як центри рекомбінації для фотоіндукованих електронів та дірок. Тому ця ФЛ може виникати внаслідок e^-h^+ рекомбінації через кисневі вакансії.

Збільшення інтенсивності для смуги ФЛ в межах 2,45-2,60 еВ (506-476 нм) в рутилі може бути пов'язано з люмінесценцією з енергетичних станів, локалізованих на поверхні TiO_2 [17], і з переносом

заряду від Ti^{3+} до кисневого аніону в TiO_6^{8-} комплексі, що пов'язане з кисневими вакансіями на поверхні TiO_2 [18].

В ФЛ спектрах $R \text{TiO}_2$ (Рис. 3а) спостерігається широкий пік з максимумом 2,91-2,92 еВ (426 ÷ 424 нм). Такий пік зазвичай приписують рекомбінації вільних екситонів (FE), оскільки аналогічне випромінювання спостерігали в спектрах ФЛ різних структур TiO_2 [19]. ФЛ пік (FE_r) з максимумом 2,87 еВ (432 нм) є фоновною реплікою екситонного піку 2,91 еВ [20].

Пік ФЛ при 3,01 еВ (412 нм) відповідає крайовому переходу (BE) в $R \text{TiO}_2$ [20]. Інші піки в діапазоні 3,0-3,4 еВ (413-364 нм) в ФЛ спектрах $R \text{TiO}_2$ загалом приписують переходу поблизу краю смуги поглинання (NBE) при 3,05 еВ (406 нм) і зона-зонним непрямым дозволеним переходам [20]: 3,12 еВ (397 нм – BB1), 3,19 еВ (388 нм – BB2) і 3,25 еВ (381 нм – BB3).

В ФЛ спектрах ТМО (Рис. 3б) спостерігається сильне падіння інтенсивності випромінювання в видимій області і помітний перерозподіл інтенсивності випромінювання в УФ області.

Для більш детального вивчення ФЛ спектрів зразків $R \text{TiO}_2$ і ТМО ми виконали розкладання Гауса для піків випромінювання окремо в областях 2,85-3,0 еВ та 3,0-3,3 еВ. Отримані дані були апроксимовані лінійною залежністю за методом найменших квадратів.

Як слідує з аналізу спектрів ФЛ $R \text{TiO}_2$ і ТМО у видимій області, позиція усіх піків випромінювання залишається практично незмінною.

В УФ області спектрів ФЛ $R \text{TiO}_2$ і ТМО були розглянуті піки BE, NBE, BB1 і BB2.

На Рис. 4 наведені залежності положення піків ФЛ від розміру нанокристалітів рутилу в зразках $R \text{TiO}_2$. Як видно, зсув положення піків ФЛ не спостерігається (з точністю 0,5 meV).

На відміну від $R \text{TiO}_2$ для ТМО при зменшенні розмірів нанокристалітів R спостерігається значний блакитний зсув положення піків BB1 і BB2, тоді як положення піків BE і NBE не змінюється (Рис. 5). Такий зсув може бути пояснений квантово-розмірним ефектом [21]. Рис. 6 показує залежність положення піків ФЛ від концентрації Mn в зразках ТМО. Відносно малий зсув положення піків ФЛ вказує на те, що розмір нанокристалітів рутилу в ТМО грає більш значну роль, ніж концентрація домішок Mn.

Як відомо, допування напівпровідників робить зміни в структурі смуг ФЛ. Одна зі змін це явище звуження забороненої зони через утворення хвостів щільності станів, що відбуваються в результаті неоднорідного розподілу домішок, відомого як ефект перенормування забороненої зони (BGR) [22]. Інше явище, що має місце в сильно допованих напівпровідниках, це зростання енергії міжзонних переходів внаслідок заповнення зони провідності електронами, що відомо як ефект Бурштейн–Мосса (BM) [23]. Слід зазначити, що червоний зсув через BM ефект конкурує з протилежним зсувом через BGR ефект. Разом ці два ефекти, BGR і BM, також відповідають за зсув положення смуг ФЛ випромінювання.

Для вивчення впливу домішок Mn на ФЛ зразків

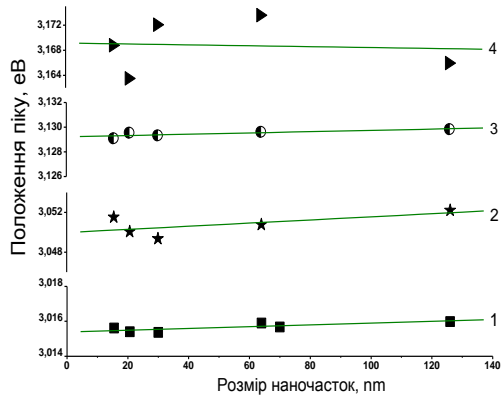


Рис.4 – Зсув положення піків ФЛ $R \text{TiO}_2$ в залежності від розміру нанокристалітів R : BE (1), NBE (2), BV1 (3), BV2 (4)

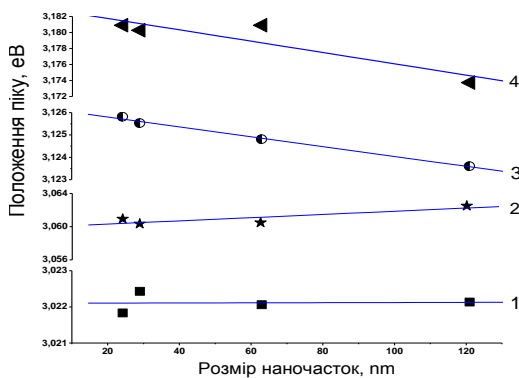


Рис. 5 – Зсув положення піків ФЛ ТМО в залежності від розміру нанокристалітів R : BE (1), NBE (2), BV1 (3), BV2 (4)

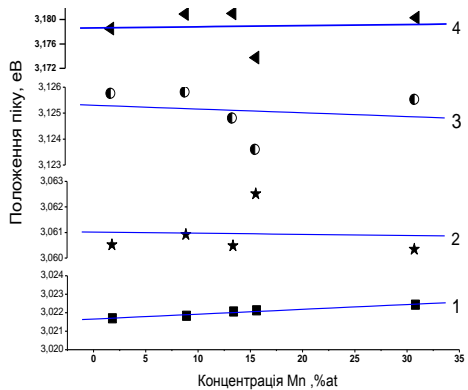


Рис. 6 – Зсув положення піків ФЛ ТМО в залежності від концентрації Mn: BE (1), NBE (2), BV1 (3) і BV2 (4)

ТМО у видимої області спектра ми побудували залежність нормованої інтенсивності смуг випромінювання, пов'язаних з кисневими вакансіями 2,72 eV (OX1) і 2,78 eV (OX2), та випромінювання вільних екситонів (FE) 2,92 eV як функцію концентрації Mn (Рис. 7).

Як видно з Рис. 7, інтенсивність смуг OX1, OX2 і FE швидко зменшується по мірі зростання концентрації Mn до ~ 2 ат. % і залишається практично незмінною при подальшому збільшенні концентрації Mn. Так як ці смуги випромінювання відбуваються завдяки e^-h^+ рекомбінації через кисневі вакансії або рекомбінації, пов'язаної з екситонами, то це

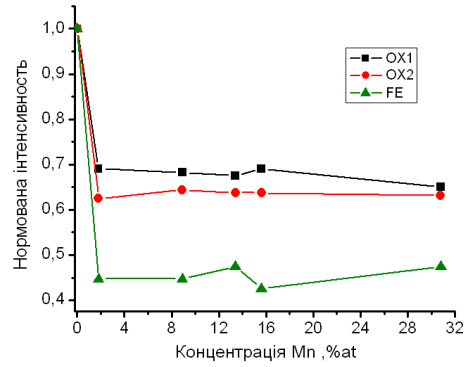


Рис. 7 – Нормована інтенсивність смуг ФЛ ТМО у видимому діапазоні в залежності від концентрації Mn

спостереження означає, що в частинках ТМО відбуваються процеси безвипромінювальної Оже-рекомбінації.

Цей процес пов'язаний з виродженими електронами, в яких енергія, що виділяється при рекомбінації електронів негайно поглинається іншим електроном, а потім ця енергія розсіюється фононами. Саме Оже-процес є головною причиною безвипромінювальної рекомбінації в тонких плівках [24] і кристалах [25]. Гасіння УФ і екситонних смуг ФЛ в Mn-допованих наночастинках TiO_2 також пояснюється рекомбінацією Оже-типу [26].

Для вивчення впливу концентрації Mn на ФЛ ТМО в УФ області спектру ми побудували співвідношення інтенсивностей випромінювання смуг BV1 (3,12 eV), BV2 (3,17 eV) і BV3 (3,25 eV) до інтенсивності смуги випромінювання при 2,72 eV (OX1) в залежності від концентрації Mn (Рис. 8).

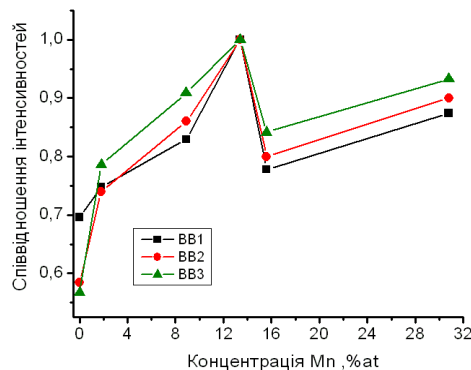


Рис. 8 – Співвідношення нормованих інтенсивностей смуг ФЛ ТМО в УФ діапазоні в залежності від концентрації Mn

Як відомо [26], зменшення співвідношення інтенсивностей (I_{UV}/I_{vis}) вказує на погіршення люмінесцентної активності TiO_2 при добуванні. Це відбувається внаслідок створення великої кількості дефектів при інкорпорації домішок. У нашому випадку, як показує Рис. 8, співвідношення нормованих інтенсивностей $I_{2.72}$ спочатку зростає зі збільшенням концентрації Mn від 2 до 13 ат. %, потім дещо зменшується при більш високому вмісті Mn. Цей ефект зазвичай відомий як концентраційне гасіння [27], тобто зниження люмінесцентної ефективності Mn центрів, коли їхня концентрація збільшується понад межі критичного значення.

В досліджуваних зразках $R\text{TiO}_2$ кисневі вакансії та інші дефекти діють як підсилювачі люмінесценції, які збільшують інтенсивність випромінювання у порівнянні з монокристалічним TiO_2 [28]. У зразках ТМО катіони Mn створюють додаткові центри рекомбінації, які можуть діяти або як підсилювачі люмінесценції, або як її гасителі.

Іншим фактором, що впливає на інтенсивність ФЛ, є мобільність носіїв заряду [29]. Домішки та дефекти, які розташовані в об'ємі, на межі зерен і на поверхні частинок, знижують рухливість вільних носіїв заряду, так як рухомі носії заряду розсіюються, коли вони наближаються до заряджених домішок або дефектних ділянок. Зменшення рухливості збільшує розподіл носіїв заряду, що обмежує їх рекомбінацію, і тому інтенсивність ФЛ зменшується.

Отже, ми вважаємо, що при збільшенні концентрації Mn в ТМО відносна люмінесцентна ефективність спочатку зростає завдяки додатковим центрам рекомбінації, але потім з підвищенням вмісту Mn вище критичного люмінесцентна ефективність падає внаслідок ефекту концентраційного гасіння.

4. ВИСНОВКИ

В роботі показано, що фотолюмінесцентні властивості нанокристалічного рутилу TiO_2 в змішаних титано-марганцевих оксидах $\text{TiO}_2/\text{MnO}_x$ суттєво змінюються внаслідок присутності оксидів марганцю. Аналіз XRD спектрів ТМО підтвердив утворення кристалічних фаз оксиду марганцю Mn_2O_3 та титанату марганцю MnTiO_3 разом з нанокристалічним рутилом TiO_2 в залежності від температури відпалювання зразків.

Доведено, що край оптичного поглинання в ТМО

зсувається в довгохвильову область спектру в порівнянні з чистим рутилом. Знайдено, що первинна ширина забороненої зони E_g зменшується від 3,02 eV для чистого $R\text{TiO}_2$ до 2,95 eV для $R\text{TiO}_2$ в ТМО.

В ФЛ спектрах ТМО спостерігаються емісійні смуги фотопереходів, пов'язаних з поверхневими дефектними станами (2,38-2,85 eV), екситонами (2,85-3,0 eV), а також зона-зонними переходами (3,0-3,4 eV). З'ясовано, що спектри ФЛ залежать від фазового складу і вмісту Mn в ТМО, причому розмір нанокристалітів R/TiO_2 грає більш значну роль, ніж концентрація домішок. Блакитний зсув піків ФЛ при зменшенні розмірів нанокристалітів пов'язаний з квантово-розмірним ефектом. Гасіння екситонної ФЛ пов'язано з кисневими вакансіями в структурі ТМО і відбувається внаслідок безвипромінювальної Оже-рекомбінації.

При невеликих концентраціях Mn (2-13 ат. %) в ТМО відносна люмінесцентна ефективність зростає завдяки формуванню додаткових центрів випромінювальної рекомбінації. З підвищенням вмісту Mn вище критичного рівня (~ 13 ат. %) люмінесцентна ефективність ТМО падає внаслідок ефекту концентраційного гасіння.

ПОДЯКА

Роботу виконано за підтримки НАН України в рамках цільової комплексної програми досліджень «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» 2016 – 2020 рр. (проект III-22-11 В/180 «Оптичні, електрофізичні і структурні властивості невпорядкованих молекулярних систем та нанокомпозитів»). Автори висловлюють подяку Гаврилко Тетяні Анатоліївні за плідні дискусії при обговоренні результатів роботи.

Спектрально-люмінесцентные свойства титано-марганцевых оксидов

В.В. Шимановская¹, Л.А. Кернажицкий¹, В.В. Наумов²,
Л.Л. Федоренко², В.С. Кшнякин³

¹ *Институт физики НАН Украины, пр. Науки, 46, 03028 Киев, Украина*

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

³ *Сумской государственной педагогической университет, ул. Роменская, 87, 40007 Сумы, Украина*

В работе исследовано фотолюминесценцию (ФЛ) смешанных титано-марганцевых оксидов $\text{TiO}_2/\text{MnO}_x$ (ТМО), полученных путём химического осаждения гидроксида марганца на частицах рутила с последующим отжигом. Установлено, что спектры ФЛ, которые наблюдались в диапазоне 2,4 ÷ 3,4 эВ, существенно зависят от фазового состава ТМО. Синий сдвиг ФЛ при уменьшении размеров нанокристаллитов связан с квантово-размерным эффектом. Тушение ФЛ объясняется влиянием кислородных вакансий и безизлучательной Оже-рекомбинацией. При небольших концентрациях Mn (2 ÷ 9 ат.%) эффективность ФЛ растёт благодаря добавочным центрам рекомбинации, но с повышением уровня Mn выше критического (~ 13 ат.%) она падает вследствие эффекта концентрационного тушения.

Ключевые слова: Титано-марганцевые оксиды, Рутил, Фотолюминесценция, Спектроскопия.

Spectral-Luminescent Properties of Titanium-Manganese Oxides

V.V. Shimanovska¹, L.A. Kernazhitsky¹, V.V. Naumov²,
L.L. Fedorenko², V.S. Kshnyakin³

¹ Institute of Physics, NAS of Ukraine, 46, Nauka Prosp., 03028 Kyiv, Ukraine

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

³ Sumy State Pedagogical University, 87, Romenska Str., 40007 Sumy, Ukraine

We studied the photoluminescence (PL) of titanium-manganese mixed oxides TiO₂/MnO_x (TMO) obtained by chemical precipitation of manganese hydroxide on particles of rutile followed by annealing at different temperatures. It is found that the PL spectra, which were observed in the range 2.4 ÷ 3.4 eV, depend essentially on the phase composition of TMO. The blue shift of PL with decreasing nanocrystallite dimensions is related to the quantum-size effect. The PL quenching is due to the effect of oxygen vacancies and nonradiative Auger recombination. At low concentration of Mn (2 ÷ 9 at%), the PL efficiency increases due to the additional centers of recombination, but with increasing Mn level above the critical value (~ 13 at%) the efficiency falls down due to the effect of concentration quenching.

Keywords: Titanium-manganese oxides, Rutile, Photoluminescence, Spectroscopy.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Y. Liu, Z. Li, M. Green, M. Just, Y.Y. Li, X. Chen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 193003 (2017).
2. X. Chen, S.S. Mao, *Chem. Rev.* **107**, 2891 (2007).
3. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Ch.* **32**, 33 (2004).
4. J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **114**, 9919 (2014).
5. Q.R. Deng, X.H. Xia, M.L. Guo, Y. Gao, G. Shao, *Mater. Lett.* **65**, 2051 (2011).
6. M. Augustin, D. Fenske, I. Bardenhagen, A. Westphal, M. Knipper, T. Plaggenborg, J. Kolny-Olesiak, J. Parisi, *Beilstein J. Nanotechnol.* **6**, 47 (2015).
7. L. Kernazhitsky, V. Shymanovska, T. Gavrilko, G. Puchkovska, V. Naumov, T. Khalyavka, V. Kshnyakin, V. Chernyak, J. Baran, *Mater. Sci. Eng. B* **175**, 48 (2010).
8. K. Zhuang, J. Qiu, F. Tang, B. Xu, Y. Fan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 4463 (2011).
9. B. Choudhury, A. Choudhury, *Curr. Appl. Phys.* **13**, 1025 (2013).
10. Z.Q. Song, S.B. Wang, W. Yang, M. Li, H. Wang, H. Yan, *Mater. Sci. Eng. B* **113**, 121 (2004).
11. L. Lu, X. Xia, J.K. Luo, G. Shao, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 485102 (2012).
12. M. Guo, Y. Gao, G. Shao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 2818 (2016).
13. Z.V. Saponjic, N.M. Dimitrijevic, O.G. Poluektov, L.X. Chen, E. Wasinger, U. Welp, D.M. Tiede, X. Zuo, T. Rajh, *J. Phys. Chem. B* **110**, 25441 (2006).
14. C.Y.W. Lin, D. Channei, P. Koshy, A. Nakaruk, C.C. Sorrell, *Physica E* **44**, 1969 (2012).
15. K.V. Baiju, A. Zachariah, S. Shukla, S. Biju, M.L.P.Reddy, K.G.K. Warriar, *Catal. Lett.* **130**, 130 (2009).
16. A. Janotti, J.B. Varley, P. Rinke, N. Umezawa, G. Kresse, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **81**, 085212 (2010).
17. N.M. Rahman, K.M. Krishna, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 201 (1999).
18. J.C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang, *Chem. Mater.* **14**, 3808 (2002).
19. N.D. Abazović, M.I. Ćomor, M.D. Dramićanin, D.J. Jovanović, S.P. Ahrenkiel, J.M. Nedeljković, *J. Phys. Chem. B* **110**, 25366 (2006).
20. L. Kernazhitsky, V. Shymanovska, T. Gavrilko, V. Naumov, L. Fedorenko, V. Kshnyakin, J. Baran, *J. Lumin.* **146**, 199 (2014).
21. J.S. Junior, F.A. La Porta, M.S. Liu, J. Andrés, J.A. Varela, E. Longo, *Dalton Trans.* **44**, 3159 (2015).
22. J.D. Ye, S.L. Gu, S.M. Zhu, S.M. Liu, Y.D. Zheng, R. Zhang, Y. Shi, *J. Appl. Phys.* **86**, 192111 (2005).
23. A. Walsh, L.F. Da Silva, S.H. Wei, *Phys. Rev. B* **78**, 075211 (2008).
24. X.B. Wang, C. Song, K.W. Geng, F. Zeng, F. Pan, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 6905 (2007).
25. W.Q. Peng, S.C. Qu, G.W. Cong, Z.G. Wang, *J. Cryst. Growth* **279**, 454 (2005).
26. B. Choudhury, A. Choudhury, *J. Lumin.* **136**, 339 (2013).
27. E. Zaleta-Alejandre, M. Zapata-Torres, M. García-Hipólito, M. Aguilar-Frutis, G. Alarcón-Flores, J. Guzmán-Mendoza, C. Falcony, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 195002 (2009).
28. N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* **110**, 24287 (2006).
29. R. Chen, J.L. Lawless, V. Pagonis, *Radiat. Measur.* **46**, 1380 (2011).