

05:07

УФ-спектр поглощения наночастиц диоксида титана, аблированных лазерным излучением

© М.А. Пугачевский

Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДО РАН
Дальневосточный университет путей сообщения, Хабаровск
E-mail: pmaximal@mail.ru

Поступило в Редакцию 25 апреля 2012 г.

Исследуются спектры поглощения ультрафиолетового (УФ) излучения наночастицами диоксида титана, полученными методом лазерной абляции. На основе анализа спектров определяется ширина запрещенной зоны частиц и влияние на нее различных факторов, таких как интенсивность лазерного излучения при получении наночастиц и температура последующего отжига частиц в печи. Обсуждается зависимость положения пиков на УФ-спектрах от типа дефектов в структуре наночастиц.

В последнее время широкое распространение получили исследования физико-химических свойств наночастиц диоксида титана, полученных различными методами [1–3]. Данный материал отличается высокой химической активностью при ультрафиолетовом облучении, что позволяет использовать его в качестве катализаторов реакций [4,5], активного компонента солнечных элементов [6,7] и др. Как известно, активность наночастиц TiO_2 по сравнению с объемным материалом значительно выше, что связано с увеличением площади активной поверхности. В предыдущих работах [8,9] было показано, что наночастицы оксидной керамики можно получать методом лазерной абляции.

УФ-облучение наночастиц диоксида титана за счет поглощения энергии фотонов приводит к генерации электронно-дырочных пар, участвующих в каталитических процессах на поверхности частиц. Данный процесс, как правило, сопровождается обратным явлением — рекомбинацией носителей зарядов. Установлено, что вероятность рекомбинации электронно-дырочных пар зависит от ширины запрещенной зоны (E_g) полупроводника [10]. Чем больше E_g , тем меньше вероятность перехода

электронов из зоны проводимости в валентную зону. С другой стороны, использование полупроводников с малой E_g позволяет увеличить долю полезной энергии при облучении TiO_2 солнечным светом, поскольку для возбуждения электронов из валентной зоны будут требоваться фотоны с более низкой энергией [11]. В связи с этим становятся актуальными исследования, посвященные выявлению факторов, влияющих на изменение ширины запрещенной зоны наночастиц. Диоксид титана является широкозонным полупроводником с E_g порядка 3–3.3 eV, что позволяет использовать УФ-спектр поглощения наночастиц TiO_2 для определения E_g по краю собственного поглощения [12]. Целью данной статьи является получение и последующий анализ ультрафиолетового спектра поглощения наночастиц TiO_2 , а также исследование изменений УФ-спектра в результате отжига наночастиц в диапазоне температур от 400 до 1200°C.

Наночастицы были получены путем абляции мишени диоксида титана импульсным излучением с помощью твердотельного YAG : Nd³⁺ лазера с длиной волны 1.06 μm , входящего в состав лазерного комплекса КВАНТ-15. Интенсивность излучения варьировалась в пределах от 10^9 до 10^{10} W/m², длительность импульсов 4 ms, частота следования — от 1 до 25 Hz. В качестве мишени для лазерной абляции был использован сплавленный химически чистый порошок TiO_2 . В процессе лазерной абляции наночастицы диоксида титана осаждались на предметные стекла, расположенные на расстоянии 10 mm от мишени. Время распыления варьировали от 1 до 10 min.

Температурную обработку аблированных частиц TiO_2 производили на воздухе в печи СНОЛ-0.2/1250 в диапазоне температур от 400 до 1200°C. Время отжига составляло 3 h, что, как показано в работе [9], достаточно для протекания фазовых превращений.

Полученные наночастицы TiO_2 изучали с помощью атомно-силового микроскопа Ntegra Prima. Оптические свойства наночастиц Ti_2 исследовали с помощью спектрометрического комплекта оборудования „ОКБ СПЕКТР“ на основе монохроматора МДР-41, спектральный диапазон которого лежит в пределах от 200 до 25000 nm. В качестве источника излучения применялась дейтериевая лампа. Ширина запрещенной зоны наночастиц TiO_2 определялась по краю собственного поглощения полупроводника.

Исследования оптической микроскопии показали, что аблированные наночастицы TiO_2 на поверхности подложки формируют сплошное,

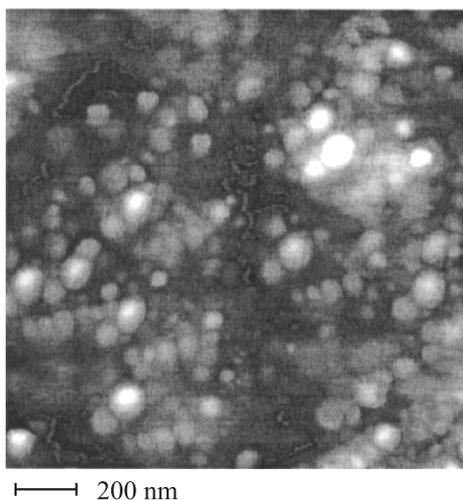


Рис. 1. АСМ изображение наночастиц TiO_2 , полученных методом лазерной абляции при мощности 10^9 W/m^2 .

равномерное покрытие белого цвета. Размер частиц, согласно исследованиям атомно-силовой микроскопии (АСМ), зависит от мощности лазерного излучения (ЛИ). Так, при мощности 10^{10} W/m^2 средний размер частиц составляет 10 nm , а при 10^9 W/m^2 — 40 nm (рис. 1).

Анализ оптических спектров пропускания и отражения в диапазоне длин волн от 200 до 400 nm позволил определить УФ-спектр поглощения наночастиц TiO_2 (рис. 2). Как показали исследования, форма спектра зависит от интенсивности лазерного излучения (ЛИ) в процессе лазерной абляции. Так, для частиц, аблированных при 10^{10} W/m^2 , на спектре (рис. 2, *a*) наблюдается пик в области 340 nm (3.64 eV). При более низких интенсивностях ЛИ 10^9 W/m^2 пик на 340 nm уменьшается, а в области 390 nm (3.18 eV) появляется другой пик (рис. 2, *b*). Согласно результатам, представленным в работах [3,13], данные пики можно отнести: 340 nm — к несвязывающим $\text{O}2\text{p}$ состояниям, а 390 nm — к $\text{Ti}3\text{d}$ состояниям в энергетической структуре наночастиц.

По краю собственного поглощения на УФ-спектре поглощения была определена E_g наночастиц TiO_2 . Для частиц, аблированных как при

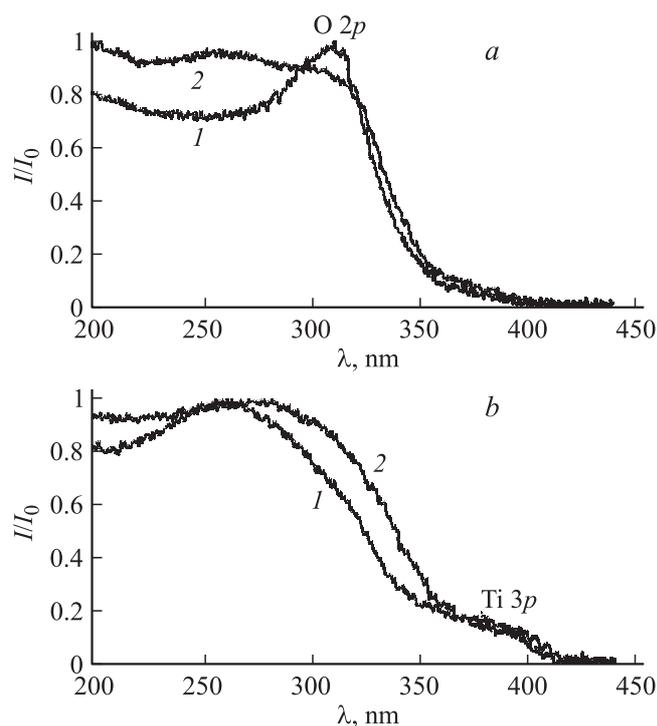


Рис. 2. Спектр поглощения наночастиц диоксида титана, аблированных при мощности лазерного излучения 10^{10} W/m^2 (a) и 10^9 W/m^2 (b). 1 — без отжига; 2 — после отжига 400°C .

10^{10} W/m^2 , так и при 10^9 W/m^2 , E_g составила $3.5 \pm 0.05 \text{ eV}$ (355 nm). Аналогичные результаты были получены в работе [14]. Они показали, что для наночастиц TiO_2 , синтезированных золь-гель технологией, E_g составляет 3.55 eV.

Исследования наночастиц TiO_2 , подвергнутых температурной обработке в печи, показали, что отжиг наночастиц в диапазоне температур от 400 до 1000°C ведет к изменению их оптических свойств. Так, с увеличением температуры цвет наночастиц TiO_2 меняется от белого к желтому, преимущественно за счет увеличения поглощения голубой части видимого спектра.

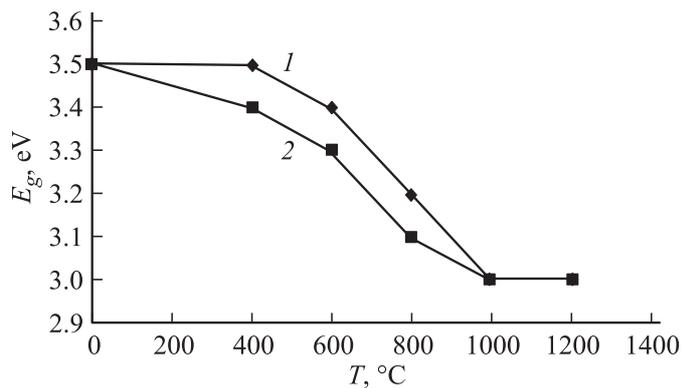


Рис. 3. Зависимость ширины запрещенной зоны от температуры отжига частиц TiO_2 , аблированных при мощности лазерного излучения: 1 — 10^{10} W/m^2 ; 2 — 10^9 W/m^2 .

На рис. 3 представлен график зависимости от температуры отжига E_g наночастиц TiO_2 , аблированных при различной мощности ЛИ. Как показывают результаты исследований, с увеличением температуры отжига E_g уменьшается. Данный результат можно объяснить следующим образом. В работе [9] было установлено, что температурный отжиг ведет к увеличению размеров наночастиц. С другой стороны, в работах [3,15,16] отмечено, что увеличение размеров наночастиц сопровождается уменьшением E_g , что согласуется с нашим экспериментом. Как видно из рисунка, обработка частиц в печи при 1000°C приводит к уменьшению E_g до $3 \pm 0.05 \text{ eV}$.

Форма УФ-спектра поглощения после температурной обработки также изменяется. После отжига при 400°C пик O2p значительно уменьшается по интенсивности, в то время как пик Ti3d практически не изменяется (рис. 2). К постепенному снижению интенсивности пика Ti3d приводит отжиг лишь при температуре свыше 600°C . Динамика изменений пиков O2p и Ti3d на УФ-спектрах поглощения может свидетельствовать о наличии структурных дефектов титана или кислорода в поверхностных слоях наночастиц [13]. В работах [17–19] показано, что энергия активации дефектов кислорода значительно меньше, нежели титана. Как видно из рис. 2, после отжига при 400°C

пик O2p значительно уменьшается, в то время как пик Ti3d практически не изменяется. Данный факт позволяет предположить, что пик O2p преимущественно связан с дефектами кислорода, в то время как Ti3d главным образом с дефектами титана.

Таким образом, можно заключить, что в процессе лазерной абляции формируются наночастицы TiO₂ с шириной запрещенной зоны 3.5 ± 0.05 eV. Температурный отжиг аблированных частиц ведет к уменьшению E_g до 3 ± 0.05 eV (при 1000°C). Пики O2p и Ti3d, выявляемые на спектрах поглощения наночастиц, связаны с дефектами кислорода и титана соответственно.

Работа выполнена при поддержке Президиума ДВО РАН (грант № 12-III-B-02-019).

Список литературы

- [1] *Choi H.C., Ahn H.J., Jung Y.M.* et al. // *Appl. Spectrosc.* 2004. V. 58. P. 598–602.
- [2] *Sakai N., Ebina Y., Takada K.* et al. // *Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 5851–5858.
- [3] *Chen X., Mao S.* // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 2891–2959.
- [4] *Snider G., Ariya P.* // *Chem. Phys. Lett.* 2010. V. 491. P. 23–28.
- [5] *Peng T., Zhao D., Dai K.* et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. P. 4947–4952.
- [6] *Richards B.S.* // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2003. V. 79. P. 369–378.
- [7] *Gratzel M.J.* // *Photochem. Photobiol. C.* 2003. V. 4. P. 145–154.
- [8] *Пугачевский М.А., Заводинский В.Г., Кузьменко А.П.* // *ЖТФ.* 2011. Т. 81. В. 2. С. 98–102.
- [9] *Пугачевский М.А.* // *Письма в ЖТФ.* 2012. Т. 38. В. 7. С. 56–63.
- [10] *Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W.* et al. // *Chem. Rev.* 1995. V. 95. P. 69–96.
- [11] *Зайнулина В.М., Жуков В.П., Красильников В.Н.* и др. // *ФТТ.* 2010. Т. 52. В. 2. С. 253–261.
- [12] *Пухтин А.Н., Хегазин Х.Х.* // *ФТП.* 2009. Т. 43. В. 10. С. 1301–1307.
- [13] *Laidani N., Cheyssac P., Perriere J.* et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. V. 43. P. 485402–485414.
- [14] *Karthik S.N., Prabakar K., Subramania A.* et al. // *Powder Technology.* 2011. V. 205. P. 36–41.
- [15] *Li Y., White T.J., Lim S.H.* // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. P. 1372–1381.
- [16] *Reddy K.M., Reddy C.V.G., Manorama S.V.J.* // *Solid State Chem.* 2001. V. 158. P. 180–186.

- [17] *Na-Phattalung S., Smith M.F., Kim K.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. P. 125205–125217.
- [18] *Mowbray D.J., Martinez J.I., Garcia J.M.* et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 12301–12308.
- [19] *Aschauer U., He Y., Cheng H.* et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. P. 1278–1284.