

09

Спектры термопрограммируемого отжига фотоиндуцированных центров окраски

© Н.И. Глазкова, Р.В. Михайлов, В.Н. Кузнецов

Санкт-Петербургский государственный университет,
E-mail: amber030487@gmail.com

Поступило в Редакцию 30 октября 2014 г.

С помощью приставки, разработанной для спектрофлуориметра, измерена кинетика *in situ* фотообразования и термического отжига центров окраски в фотохромной керамике рутила. Нагрев с постоянной скоростью позволил получить спектры отжига центров окраски и оценить глубину ловушек электронных дырок, ответственных за отжиг центров окраски.

Точечные дефекты определяют протекание многих физических и фотофизических процессов в реальных твердых телах. Собственные и/или примесные дефекты, поглощающие излучение в оптической области (центры окраски (ЦО)), контролируют по спектрам оптического поглощения. У твердых тел с фотохромными свойствами предметом исследования являются как образование ЦО (в результате фотообразования), так и отжиг (в ходе нагрева). Возможность кинетических оптических измерений в ходе воздействия практически не реализована. Используют преимущественно изохронный отжиг ЦО при различных температурах или серию фракционных отжигов [1].

Вместе с тем для непрозрачных материалов (порошков, керамики) изменение поглощательной способности (коэффициента поглощения A) с точностью до знака равно изменению отражательной способности (коэффициента отражения R). Это позволяет контролировать кинетику появления и отжига ЦО непосредственно в ходе воздействия, регистрируя изменения величины R на фиксированной длине волны в области полосы поглощения ЦО. В работе сообщается о простой приставке, разработанной для флуоресцентного спектрофотометра Cary Eclipse (Agilent Technologies), которая в сочетании с возможностями этого прибора позволяет контролировать кинетику фотообразования и термического отжига ЦО в керамике TiO_2 . Реализация термопрограммируемого (ТП)

нагрева открывает возможность получения информативных спектров отжига ЦО и их численного анализа.

Приставка представляет собой плату с размерами 2100×2500 mm, которую устанавливают вместо верхней крышки спектрофлуориметра. На нижней плоскости платы размещена стойка с малогабаритным нагревателем мощностью 45 W, к которому прикреплен держатель образца. На верхней плоскости платы установлен заменяемый источник света, излучение которого через отверстие в плате падает на образец под углом 35° . В качестве источников света были использованы лазерные указки типа GLP (Changchun New Industries Optoelectronics Tech. Co., Ltd.), излучающие на $\lambda = 406$ nm ($h\nu = 3.05$ eV) и $\lambda = 532$ nm ($h\nu = 2.33$ eV). Излучение источника света расфокусировалось кварцевой линзой. Освещенность образца составляла $64 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ для $h\nu = 3.05$ eV и $47 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ для $h\nu = 2.33$ eV. Приставку устанавливали так, чтобы образец оказывался в фокусе возбуждающего и регистрирующего монохроматоров. Для регистрации света, отраженного образцом, оба монохроматора настраивали на одну и ту же длину волны. Спектры диффузного отражения (СДО) $R(\lambda)$ измеряли в области 250–2500 nm с помощью спектрофотометра Cary 5000, снабженного интегрирующей сферой. Спектры поглощения рассчитывали как разность:

$$A(h\nu) = 1 - R(h\nu),$$

а спектры наведенного поглощения — как разность СДО, измеренных до и после воздействия:

$$\Delta A(h\nu) = R_1(h\nu) - R_2(h\nu).$$

Методику кинетических оптических измерений с помощью описанной приставки апробировали на образцах керамики TiO_2 , полученной термохимическим окислением технического титана [2]. При прокатке на воздухе (в муфельной печи) при 1120 K на металлическом титане с содержанием Ti 99.5 at.% образуется оксидный слой, который при охлаждении после длительной прокатки отслаивается в виде пластины толщиной $\sim 400 \mu\text{m}$, плотностью $\sim 3.4 \text{g}/\text{cm}^3$, имеющей фазовый состав рутила. Высокотемпературное окисление титана используют для получения тонкостенной керамики рутила [3].

Керамика рутила имеет желтую окраску (спектр 2 на врезке рис. 1) и проявляет отчетливо выраженные фотохромные свойства.

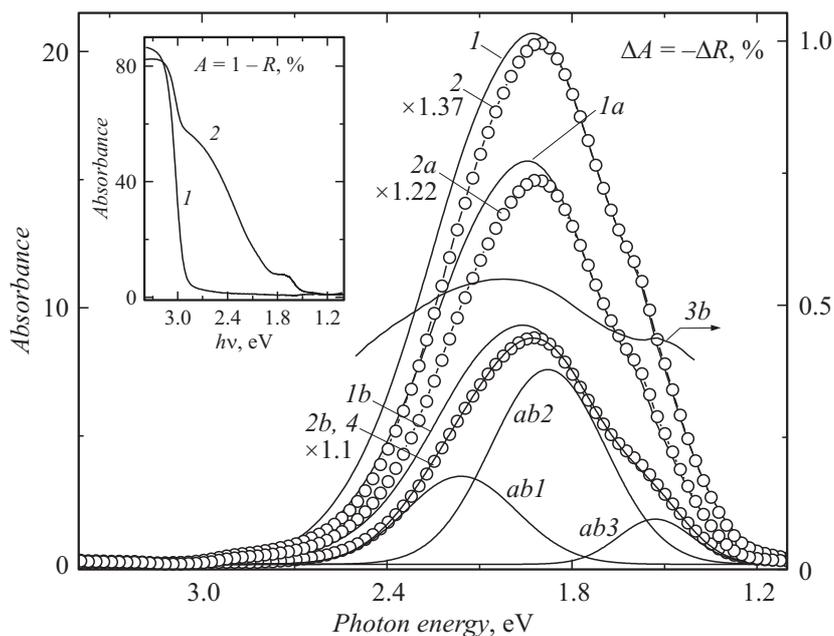


Рис. 1. Спектры поглощения, наводимого в керамике TiO_2 засветкой с $h\nu = 3.05 \text{ eV}$ ($1, 1a, 1b$) и 2.33 eV ($2, 2a, 2b$), измеренные после окончания засветки через 50 ($1, 2$), 1500 с ($1a, 2a$) и после нагрева до 410 К ($1b, 2b$). Кривая 3 является отношением спектров $2b$ и 2, а кривая 4, которая аппроксимирует спектр $2b$, является суммой полос $ab1$, $ab2$ и $ab3$. На врезке показаны спектры поглощения рутила (1) и желтой керамики TiO_2 (2).

При облучении в УФ- или видимой области в спектре наведенного поглощения появляется широкая полоса ЦО с максимумом в области 2.0 eV (рис. 1, кривые 1 и 2). Прогрев при 570 К полностью уничтожает эту полосу [2,4]. Контрастные изменения отражательной способности желтого рутила делают его идеальным объектом для апробации методики кинетических оптических измерений.

На рис. 2 показана типичная для фотохромной керамики рутила кинетика изменения коэффициента поглощения $\Delta A_\lambda(t)$, измеренная на $\lambda = 680 \text{ nm}$, в ходе засветки, после ее окончания и в ходе нагрева с

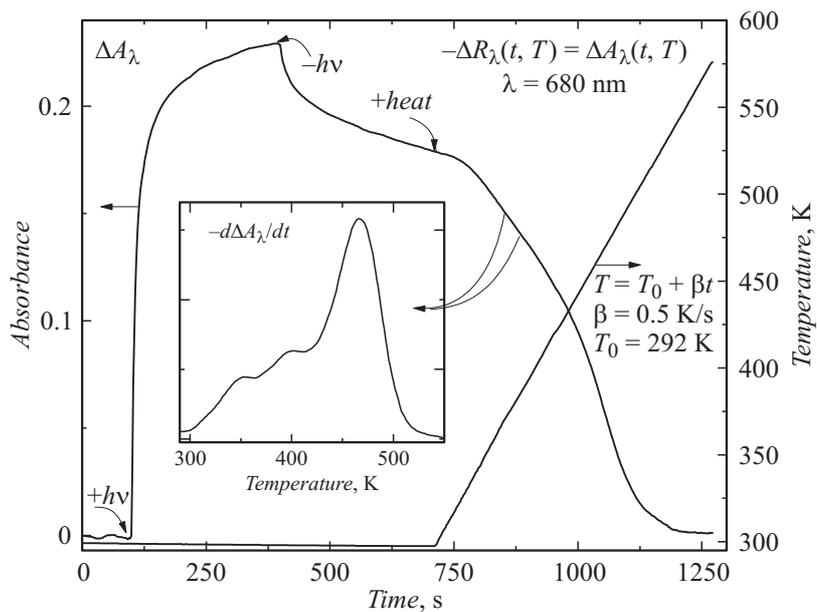


Рис. 2. Кинетика изменения коэффициента поглощения керамики TiO_2 на $\lambda = 680 \text{ nm}$ в ходе засветки (интервал $+hv \leq t \leq -hv$) и после нее (интервал $-hv \leq t \leq +heat$), а также при нагревании с постоянной скоростью (при $t \geq +heat$). Начало и окончание засветки обозначены как „ $+hv$ “ и „ $-hv$ “ соответственно. На врезке приведен спектр ТП отжига ЦО $d\Delta A_\lambda/dt$, полученный дифференцированием зависимости $\Delta A_\lambda(t)$ на этапе нагрева.

постоянной скоростью β . Этап отжига является наиболее значимым, поскольку зависимость $\Delta A_\lambda(t)$, представленная в виде зависимости скорости уменьшения поглощения $d\Delta A_\lambda/dt$ от T , является спектром отжига поглощения. При однозначном соответствии величины ΔA_λ и числа ЦО, ответственных за наведенное поглощение, зависимость $d\Delta A_\lambda/dt(T)$ можно рассматривать как спектр отжига ЦО.

При описании электронных процессов, ответственных за фотохромные превращения в рутиле, мы исходили из общепризнанного положения, что при облучении в области собственного поглощения рутила, т.е. при $h\nu > E_g = 3.0 \text{ eV}$, происходит образование электронно-

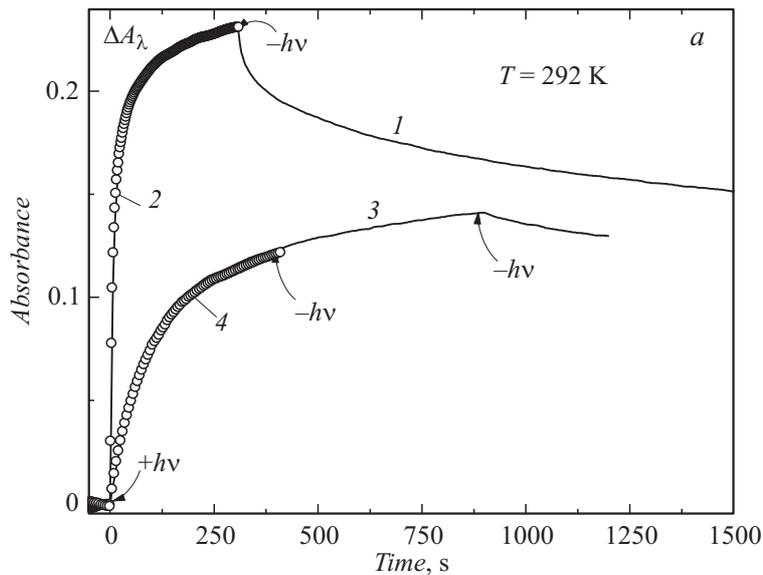


Рис. 3. Кинетика изменения поглощения ЦО в керамике рутила в ходе и после засветки (*a*) и спектры ТП отжига ЦО, полученные при нагреве с постоянной скоростью 0.5 K/s (*b*). На *a* кинетические зависимости измерены при $h\nu = 3.05$ eV (1,2) и 2.33 eV (3,4). На *b* спектры ТП отжига 1, 2 и 3 получены после окончания опытов на *a* с тем же номером, а спектры 2а и 4а получены после нагрева до 410 К.

дырочных пар [2]. В данной работе это соответствует засветке с $h\nu = 3.05$ eV. Непрорекомбинировавшие носители заряда локализуются на достаточно глубоких центрах захвата (ловушках). Заселенные ловушки электронов, поглощающие свет в области 2.0 eV, т.е. ЦО, были отнесены к Ti^{3+} -центрам [2]. Опустошение ловушек электронов или дырок в ходе нагрева и рекомбинация свободных и локализованных носителей заряда противоположного знака проявляются в отжиге ЦО.

На рис. 3, *a* показана кинетика роста поглощения ЦО в ходе засветки и спада после ее окончания. Медленное уменьшение поглощения (как на кривой 3 или кривой 1 при $t > 100$ s после $-h\nu$) наблюдается во всех опытах. Быстрая составляющая спада поглощения, заметная на

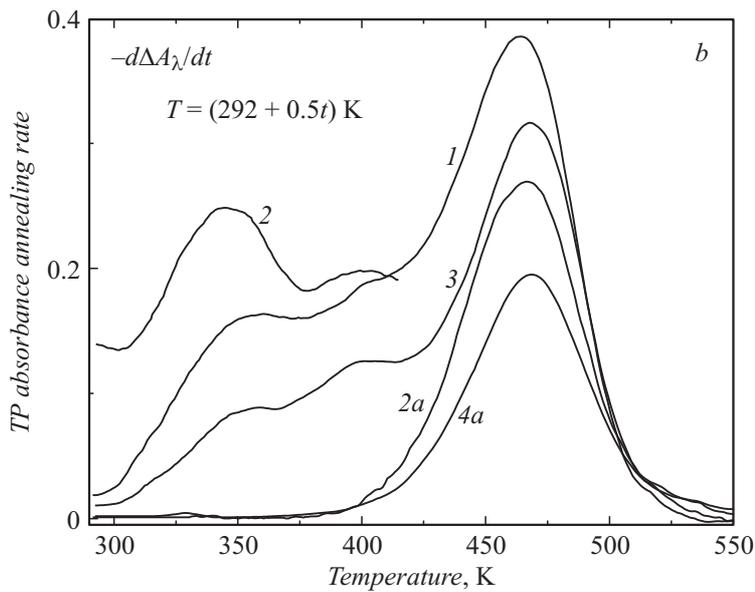


Рис. 3 (продолжение).

кривой 1 (рис. 3, *a*) в диапазоне 0– ~ 100 s после $-h\nu$, характерна только для засветки при $h\nu = 3.05$ eV и освещенности $64 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. На рис. 3, *b* представлены некоторые характерные спектры ТП отжига ЦО, наведенных засветкой в желтом рутиле. Типичные спектры отжига (кривые 1 и 3) состоят из трех пиков с максимумами при ~ 350 , ~ 400 и 468 K. Установлено, что интенсивность пика при 350 K снижается при увеличении длительности паузы между окончанием засветки и началом нагрева. На рис. 3, *a* и *b* эту зависимость иллюстрируют кривые 1 и 2. Следовательно, медленный темновой спад поглощения определяется освобождением центров захвата, дающих пик при 350 K.

Предварительный нагрев до 410 K опустошает ловушки, ответственные за низкотемпературные пики, и выделяет пик при 468 K (кривые 2*a* и 4*a* на рис. 3, *b*). Форма этого пика асимметрична (затянут низкотемпературный склон), что характерно для кинетики опустошения ловушек 1-го порядка. Энергия активации этого процесса E_a была оценена по начальным участкам спектров 2*a* и 4*a*, построенным в аррениусовских

координатах $\ln(d\Delta A_\lambda/dt)$ от $1/T$. Полученное значение составляет (0.82 ± 0.01) eV. Численное решение уравнения 1-го порядка показало, что пик при 468 К и $E_a = 0.82$ eV имеет форму, показанную на рис. 3, *b*, при предэкспоненциальном множителе $\nu = 1.34 \cdot 10^7$ s⁻¹. Оценка кинетических параметров пиков при 468 К по формулам Chen'a [5] дает значения $E_a = 0.80$ и 0.78 eV и $\nu = 0.84 \cdot 10^7$ и $0.50 \cdot 10^7$ s⁻¹, близкие к полученным при анализе формы пиков. Для пиков 350 и 400 К при $\nu = 1.34 \cdot 10^7$ s⁻¹ значения E_a равны ~ 0.6 и ~ 0.7 eV соответственно. Таким образом, к спектрам ТП отжига ЦО применимы аналитические методы, разработанные для анализа спектров термостимулированной люминесценции.

Вместе с тем формально-кинетический анализ спектров ТП отжига ЦО оставляет вопрос о типе носителей, которые освобождаются при нагревании, открытым. Для его решения необходимо, во-первых, рассмотреть изменения в спектрах поглощения ЦО, вызванные отжигом при 292 К (темновой паузой) и нагревом до 410 К (спектры 1, *1a* и *1b*, а также спектры 2, *2a* и *2b* на рис. 1). Из рис. 1 следует, что амплитуда спектров наведенного поглощения в указанных случаях снижается, а форма спектров при этом изменяется незначительно (см. кривую 3*b* на рис. 1). Во-вторых, следует учитывать, что спектры поглощения ЦО могут быть представлены в виде суперпозиции трех отдельных полос поглощения гауссовой формы [4]. На рис. 1 эти полосы обозначены как *ab1*, *ab2* и *ab3*, их сумма (кривая 4) аппроксимирует спектр поглощения 2*b*. Параметры полос $h\nu_{\max}$ и *fwhm* для кривой 4 равны: для *ab1* — 2.16 и 0.43 eV, *ab2* — 1.88 и 0.44 eV и *ab3* — 1.53 и 0.285 eV. Близкие значения имеют параметры полос, в сумме описывающих спектры поглощения, наводимого в порошке, полученном из желтой керамики рутила: для *ab1* — 2.16 и 0.58 eV, *ab2* — 1.86–1.87 и 0.45 eV и *ab3* — 1.52 и 0.27 eV [4]. Отметим также, что спектры 1 и 2, *1a* и *2a*, а также *1b* и *2b* различаются по форме только в области полосы *ab1*. Их разности, рассчитанные с коэффициентами, указанными на рис. 1, представляют собой полосы гауссовой формы с $h\nu_{\max} \approx 2.2$ eV и *fwhm* ≈ 0.5 eV. Эти результаты свидетельствуют о наличии в спектре трех составляющих. Поскольку их вклад в спектры поглощения, наведенные в различных условиях, различается в разы [4], то полосы *ab1*–*ab3* следует относить к трем различным ЦО одного типа (различным Ti³⁺-центрам).

Данные по ТП отжигу ЦО в сочетании с результатами анализа спектров их поглощения позволяют предложить механизм отжига ЦО. Если отжиг ЦО, т.е. электронных Ti^{3+} центров, происходит в результате их термической ионизации, то одновременность отжига оптически различающихся ЦО означает, что каждый из трех ЦО реализован в виде трех ловушек с различной энергией активации опустошения. Поскольку этот случай маловероятен, то отжиг ЦО следует связывать с опустошением ловушек электронных дырок. Появление дырок в валентной зоне будет сопровождаться их рекомбинацией с каждым из трех Ti^{3+} -центров, и спектр опустошения ловушек электронных дырок будет проявляться как спектр отжига (исчезновения) ЦО.

Полученные результаты позволяют также сопоставить проявление фотохромизма желтого TiO_2 при фотовозбуждении в области собственного поглощения рутила при $h\nu = 3.05$ eV и в области поглощения собственных дефектов при $h\nu = 2.33$ eV. Собственные дефекты, связанные с кислородными вакансиями, определяют спектр поглощения (кривая 2 на рис. 1) и фотоактивность желтой керамики рутила в видимой области спектра [2,4,6]. Различия в спектрах поглощения, наведенного при фотовозбуждении TiO_2 по разным каналам, сводятся к незначительно меньшему относительному вкладу полосы *ab1* при 2.16 eV (рис. 1). Не выявлены качественные различия и между спектрами ТП отжига ЦО для этих случаев (рис. 3, *b*). Это означает, что фотовозбуждение TiO_2 по каждому из каналов приводит к фотогенерации носителей заряда обоих знаков, локализации электронов с образованием одних и тех же ЦО, т.е. Ti^{3+} -центров, и захвату электронных дырок на одни и те же ловушки. Этот вывод имеет принципиальное значение для подтверждения предложенной ранее модели фотоактивации TiO_2 при поглощении видимого света *F*-центрами (кислородными вакансиями, захватившими два электрона) [2,4,6].

Таким образом, спектры ТП отжига ЦО могут выступать новой количественной характеристикой локализации фотогенерированных носителей заряда в твердом теле. Характеризация фотохромного TiO_2 по спектрам оптического поглощения ЦО и спектрам их отжига позволяет выявить роль как электронных, так и дырочных центров захвата. Для TiO_2 это имеет особое значение, поскольку механизм первичного фотопроцесса при поглощении квантов света в видимой области спектра остается дискуссионным в значительной мере из-за от-

сутствия физических методов контроля динамики фотогенерированных носителей заряда.

Работа выполнена в рамках исследований по гранту Правительства РФ для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых (№ 14.Z50.31.0016) и при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-00620-а).

Авторы благодарят ресурсный центр „Нанофотоника“ Санкт-Петербургского госуниверситета за содействие в реализации разработанной методики на спектрофлуориметре Cary Eclipse.

Список литературы

- [1] Кудрявцева И., Луцки А., Непомнящих А.И., Савихин Ф., Васильченко Е., Лисовская Ю. // ФТТ. 2008. Т. 50. С. 1603–1606.
- [2] Kuznetsov V.N., Ryabchuk V.K., Emeline A.V., Mikhaylov R.V., Rudakova A.V., Serpone N. // Chem. Mater. 2013. V. 25. P. 170–177.
- [3] Солнцев К.А., Зуфман В.Ю., Аладьев Н.А. Шевцов С.В., Чернявский А.С., Стецовский А.П. // Неорг. матер. 2008. Т. 44. С. 969–975.
- [4] Kuznetsov V.N., Emeline A.V., Rudakova A.V., Aleksandrov M.S., Glazkova N.I. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 25 852–25 864.
- [5] Chen R. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. P. 570–585.
- [6] Kuznetsov V.N., Serpone N. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 15 110–15 123.