

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ ВЫСОКОДЕФЕКТНОГО
ДИОКСИДА ТИТАНА**

А.В. Палатова, Е.Д. Фахрутдинова

Научный руководитель: доцент, канд. физ.-мат. наук В.А. Светличный

Сибирский физико-технический институт Национальный исследовательский Томский

государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: palatova@spti.tsu.ru

**STUDY OF THE OPTICAL PROPERTIES OF HIGHLY DEFECTIVE TITANIUM DIOXIDE
POWDER**

A.V. Palatova, E.D. Fakhrutdinova

Scientific Supervisor: Ph.D. V.A. Svetlychnyi

Siberian Physical-Technical Institute Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: palatova@spti.tsu.ru

***Abstract.** This work is devoted to study of the optical properties of highly defective titanium dioxide powder prepared via pulsed laser ablation of metallic titanium in water and peroxide water solution. Materials absorbs intensively in the visible range of spectrum. This additional absorption is due to the presence of defects of various nature in the structure of TiO₂.*

Введение. Диоксид титана является одним из востребованных фотокатализаторов благодаря высокой фотокоррозионной устойчивости, малой стоимости и каталитической активности, но у данного вещества есть недостатки: низкая квантовая эффективность и ограниченная ультрафиолетом (УФ) спектральная область поглощения. Поэтому сенсibilизирование диоксида титана к фотонам низкой энергии без потери его активности является одним из актуальных направлений в последнее время.

Известно, что способ синтеза TiO₂ имеет большое влияние на структуру и оптические свойства материала. Используя различные методы синтеза, а также последующие обработки материала, можно варьировать размер частиц, их форму, морфологию и фазовый состав. Ранее нами было установлено, что TiO₂, полученный методом импульсной лазерной абляции (ИЛА), имеет интенсивное поглощение в видимой области. Интенсивное поглощение связано с наличием дефектных состояний различной природы в структуре, от которых, как известно, зависит фотокаталитическая активность материала.

Данная работа связана с исследованием оптических свойств нанодисперсного порошка диоксида титана, полученного методом ИЛА в воде и в водном растворе перекиси водорода (1%).

Материалы и методы исследования. Синтез нанопорошков TiO₂ проводился в 2 этапа. На первом этапе методом импульсной лазерной абляции объемной мишени Ti (99,9 % чистоты, размеры 10×25×1 мм) в воде был получен коллоидный раствор. На втором этапе коллоидный раствор подвергался сушке. Для ИЛА использовалось излучение основной гармоники (1064 нм) Nd:YAG лазера (LOTIS ТП, модель LS2131M-20), энергия импульса до 180 мДж. Длительность импульсов и частота составляли 7 нс и 20 Гц соответственно.

Часть образцов подвергалась термообработке в муфельном шкафу при температурах 200, 400, 600, 800 и 1000 °С. Условные обозначения, принятые далее: w-TiO₂, w-200, w-400, w-600, w-800, w-1000 для TiO₂, полученного в воде. Аналогично для TiO₂, полученного в растворе перекиси: p-TiO₂, p-200, p-400, p-600, p-800, p-1000.

Результаты. Установлено, что полученные нанопорошковые материалы преимущественно состоят из частиц размером 5 – 10 нм и крупных частиц до 80 нм.

На рисунке 1а и 1б представлены спектры диффузного отражения образцов до и после термообработки. Из представленных спектров видно, что материалы полученные, как в воде, так и в водном растворе перекиси обладают интенсивным поглощением в видимой области спектра, которое уменьшается с увеличением температуры прокаливания. Образцы, полученные в воде, проявляют более интенсивное поглощение, чем аналогичные образцы, полученные в растворе перекиси. Это можно связать с тем, что при синтезе в воде структура TiO₂ больше подвержена дефектности [1, 2].

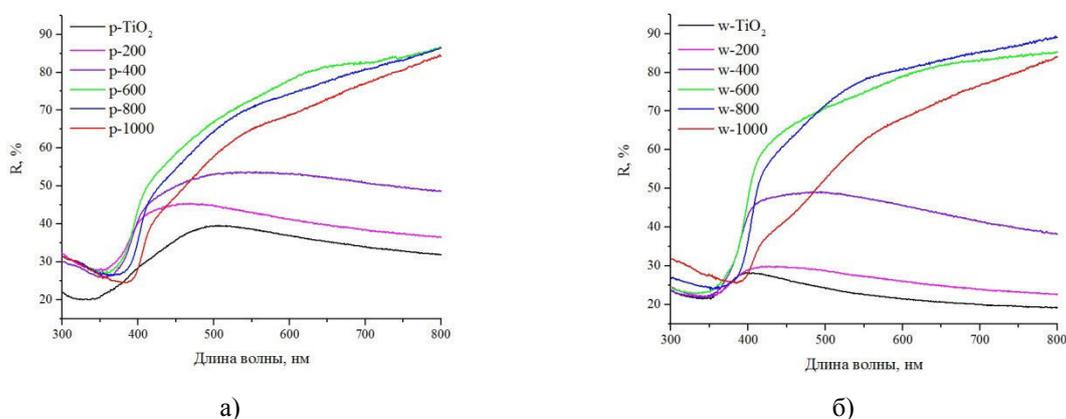


Рис. 1 Спектры поглощения TiO₂, полученного в воде (а) и в растворе перекиси (б)

Для исследования природы дефектов в структуре были получены спектры фотолюминесценции. Установлено, что все материалы обладают достаточно широкой полосой люминесценции в области 450-740 нм. Для примера на рис. 2 приведен спектр эмиссии образца, полученного в воде при длине волны возбуждения $\lambda=405$ нм [3].

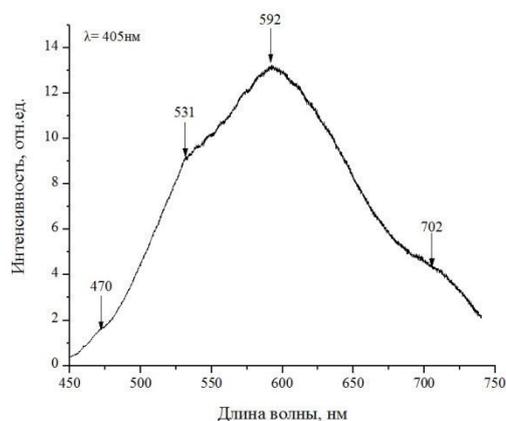


Рис. 2 Спектр фотолюминесценции образца w-200

Полоса люминесценции с максимумом в области 470 нм (2,64 эВ) возникает при не прямых запрещенных зонных рекомбинационных процессах. Также данная полоса может быть отнесена к экситонам, локализованным на октаэдрах TiO_6 [4]. Полосу люминесценции с максимумом в области 531 нм (2,33 эВ) относят к, так называемым, F центрам, то есть к вакансиям по кислороду с двумя захваченными электронами. Интенсивная полоса с максимумом при 592 нм (2,09 эВ) обусловлена наличием вакансий по кислороду с одним захваченным электроном – F^+ центр [5]. Полосы в области 600-680 нм возможно наблюдать при переносах носителей заряда связанные с дефектными состояниями в диоксиде титана интерпретация которых до сих пор вызывает дискуссию. Полосу люминесценции с максимумом в области 702 нм (1,77эВ) относят к F^{2+} центрам, то есть к вакансиям по кислороду с двумя захваченными электронами [5].

Дефектные состояния типа F^+ и F^{2+} центры могут выступать в качестве ловушек, связывающих фотовозбужденные электроны, и могут продлевать время жизни фотогенерированных носителей заряда, препятствуя их рекомбинации. Что должно благотворно сказываться на фотокаталитическом процессе в целом. Установлено, что при увеличении температуры прокаливании образцов происходит уменьшение количества дефектных состояний, что оказывает влияние на интенсивность полос фотолюминесценции.

Заключение. Таким образом, в работе представлен способ получения нанокристаллического диоксида титана, полученного методом импульсной лазерной абляции металлического титана в воде и водном растворе перекиси (1%). Данные материалы имеют интенсивное поглощение в видимой области спектра, которое уменьшается с увеличением температуры обработки. По спектрам фотолюминесценции установлена природа дефектных состояний. Определено, что интенсивное поглощение в видимой области связано с наличием вакансий по кислороду различного типа: F, F^+ , F^{2+} центров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Choudhury B. Shallow and deep trap emission and luminescence quenching of TiO_2 nanoparticles on Cu doping // Applied Nanoscience. – 2014. – V. 4. – P. 499–506.
2. Tompsett G.A. The Raman spectrum of brookite, TiO_2 (Pbca, $Z = 8$) // Journal of Raman Spectroscopy. 1995. – V. 26. – P. 57-62.
3. Tengvall P. FT-Raman spectroscopic studies of the degradation of titanium peroxy gels made from metallic titanium and hydrogen pyroxide // Journal of colloid and interface science. 1993. – V. 160. – P. 10-15.
4. Serpone N. Second generation visible-light-active photocatalysts: preparation, optical properties, and Consequences of Dopants on the Band Gap Energy of TiO_2 // Chapter 3 In Book Environmentally Benign Photocatalysts. 2010, P.757
5. Choudhury B. Tailoring luminescence properties of TiO_2 nanoparticles by Mn doping // Journal of Luminescence, 2013. – V. 136. – P. 339-346.