

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Оптоэлектронные свойства легированного азотом и углеродом нанокристаллического диоксида титана

В. Б. Зайцев¹, Е. А. Константинова^{1,2,a}, Д. М. Дейген^{1,b}, М. Н. Румянцева³,
Е. В. Подолько³, М. В. Пустовалов³, П. К. Кашкаров^{2,1}

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики и молекулярной электроники. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

²Российский научный центр «Курчатовский институт». Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.

³Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, кафедра неорганической химии. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

E-mail: ^aliza35@mail.ru, ^bd.m.deygen@gmail.com

Статья поступила ???.2013, подписана в печать 19.06.2013.

С помощью оптической спектроскопии и метода электронного парамагнитного резонанса изучены образцы легированного углеродом и азотом нанокристаллического диоксида титана. Установлено, что легирование данного материала приводит к появлению дополнительного поглощения в видимой области спектра. Обнаружено, что легирование примесью азота приводит к возникновению азот-содержащих парамагнитных центров — радикалов $N^{\cdot}$ и $NO^{\cdot}$. Зарегистрирован эффект перезарядки обнаруженных центров в процессе освещения. Полученные результаты могут быть полезны при разработке фотокаталитических фильтров на основе легированного нанокристаллического диоксида титана.

Ключевые слова: нанокристаллический диоксид титана, ЭПР-спектроскопия, парамагнитные центры, легирование.

УДК: 621.315.592. PACS: 76.30.-v, 76.30.-Fc.

Введение

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

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 [9]. 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 [10]. 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 эВ, что позволяет использовать спектр поглощения наночастиц TiO_2 для определения E_g по краю собственного поглощения [11].

Целью настоящей работы являлось получение наночастиц TiO_2 , легированных различными способами и последующий анализ их спектральных характеристик с целью определения изменений, вносимых в спектры поглощения наночастиц при их модификации.

1. Синтез образцов

Наночастицы были получены золь-гель методом, включающим получение золя с последующим переводом его в гель, т. е. в коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы [12–19]. Золь-гель метод является универсальным процессом, используемым для получения неорганических нанокристаллических материалов. Среди химических методов получения наноматериалов золь-гель процесс занимает особое место благодаря возможностям тонкого регулирования свойств конечного продукта, гибкого изменения условий синтеза, а также из-за невысоких требований, предъявляемых к чистоте реагентов, широкого спектра химического и физического модифицирования. Данный метод можно применять для синтеза практически всех видов легированного TiO_2 . Широта использования данного метода обусловлена рядом причин. В первую очередь

это его универсальность, как уже было отмечено выше. Далее, данный метод прост в реализации и не требует дорогостоящего оборудования. Следует отметить также, что золь-гель метод использует в своей основе легкоосуществимые химические реакции гидролиза, большинство из которых протекает достаточно быстро.

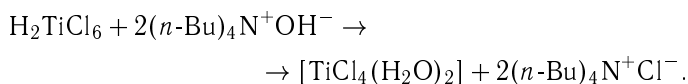
Синтез нанокристаллического диоксида титана проводился следующим образом. В концентрированный раствор соляной кислоты вводят тетрахлорид титана до достижения 15 масс. % TiCl_4 . Затем в полученный раствор добавляют по каплям при постоянном перемешивании 56 мл 25%-го раствора аммиака (плотность 0.9 г/мл), при этом наблюдается образование белого хлопьевидного осадка



Полученный осадок многократно отмывается от ионов хлора методом последовательного центрифугирования и декантации. Осадок отделяют центрифугированием и разделяют на несколько частей: первая часть сушится в сушильном шкафу при 100°C в течение суток, вторая находится в виде суспензии. Высушенный порошок перетирают в агатовой ступке и затем подвергают термическому отжигу на воздухе при температуре 300°C в течение суток. Таким образом получался нелегированный нанокристаллический диоксид титана, использовавшийся в экспериментах сравнения.

Синтез легированного азотом нанокристаллического диоксида титана проводился следующим образом. Для введения азота в структуру оксида титана суспензию полученной титановой кислоты подвергают кипячению с раствором карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с обратным холодильником в течение трех часов. Для получения образцов с различной концентрацией примеси азота использовались различные соотношения суспензии титановой кислоты и раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Образцы NTiO_2 (0.2 вес.%), NTiO_2 (0.4 вес.%), NTiO_2 (1 вес.%) были получены, используя следующие соотношения реагентов, соответственно 20 г карбоната аммония в 100 мл воды, 35 г карбоната аммония в 100 мл воды, 75 г карбоната аммония в 100 мл воды. Полученный белый осадок отделяют центрифугированием и отжигают на воздухе при температуре 300°C в течение суток.

Синтез легированного углеродом нанокристаллического диоксида титана проводился следующим образом. К 30 мл солянокислого раствора H_3TiCl_6 (15 вес.% TiCl_3) добавляется $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ до исчезновения фиолетовой окраски. Полученный раствор разбавляется водой, чтобы концентрация TiCl_4 составляла 0.25 М. Затем он охлаждается льдом, при этом по каплям добавляется стехиометрическое количество ТБА (0.25 М). Уровень pH составляет приблизительно 2. Стехиометрия рассчитывается по следующей реакции:



В смесь добавляется оставшийся раствор ТБА до уровня pH 3. Затем добавляют раствор NH_3 до увеличения уровня pH до 5.5. Суспензия оставляется на 24 ч для состаривания. Затем выполняется центрифугирование

суспензии и осуществляется сушка осадка при 70°C в течение 3 сут.

Высушенный порошок перетирают в ступке в течение 30 мин. Полученный порошок отжигают в течение 1 ч при 400°C , скорость нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. После отжига порошок еще раз перетирается. Полученные образцы имеют концентрацию углерода 0.2 вес.% (CTiO_2). В другом варианте в смесь TiCl_4 с ТБА добавляется оставшийся раствор ТБА до уровня pH 4. Затем обработка проводится аналогично первому варианту. Полученные таким способом образцы имеют концентрацию углерода 0.4 вес. % (CTiO_2). В третьем варианте на начальном этапе в смесь добавляется оставшийся раствор ТБА до уровня pH 5. Полученные образцы имеют концентрацию углерода 1 вес.% (CTiO_2).

Для исследования готовились образцы порошков TiO_2 (порошок чистого TiO_2 , изготовленного в двух различных реакциях, четыре типа порошков TiO_2 , в различной степени легированных азотом и три типа порошков TiO_2 , в различной степени модифицированных углеродом). Образцы изготавливались на двух типах подложек — прозрачных и полностью поглощающих свет видимого и ультрафиолетового диапазона (по три образца каждого типа на каждой подложке).

2. Методики исследований

Микрофотографии образцов были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа «LEO 912 AB OMEGA».

Спектры диффузного рассеяния света от полученных образцов исследовали с помощью спектрографа «LS-55 Perkin Elmer». Прибор позволяет регистрировать диффузное рассеяние света от поверхности образцов в спектральном диапазоне 200–900 нм со спектральной шириной щелей от 2.5 до 20 нм.

Исследования парамагнитных центров (радикалов) были выполнены на ЭПР-спектрометре ELEXSYS-500 фирмы «Bruker» (рабочая частота 9.5 ГГц, чувствительность прибора $5 \cdot 10^{10}$ спин/Гс). Для расчета концентраций парамагнитных центров (ПЦ) использовался эталон ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с известным количеством спинов. Процедура определения концентрации ПЦ с помощью эталонных образцов является стандартной, и подробно описана во многих работах, например в [20]. Температура измерений составляла 300 и 110 К.

Микроструктуру материалов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе «LEO 912 AB OMEGA» (ЦКП МГУ имени М. В. Ломоносова). Ускоряющее напряжение 100 кВ, разрешение изображения 0.2 нм, увеличение 80–500 000 раз. Небольшие количества порошков помещали на золотые сетки, покрытые тонкой полимерной пленкой.

3. Экспериментальные результаты

Как следует из результатов просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1), исследуемые материалы содержат нанокристаллы неправильной сферической формы.

Для более точного определения размеров наночастиц был использован метод рентгеновской дифракции. Размеры нанокристаллитов (областей когерентного

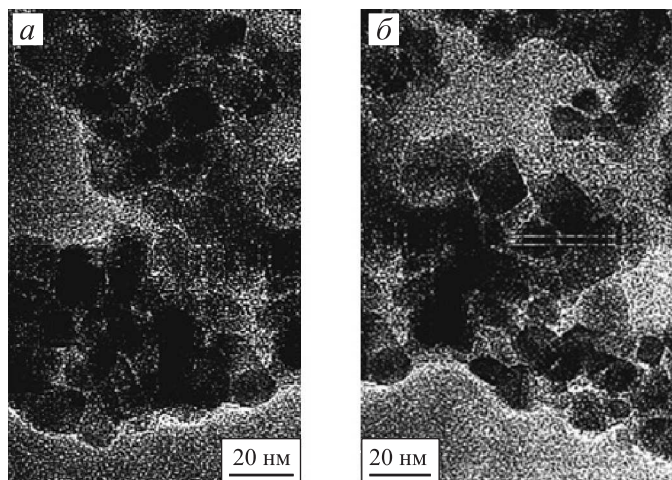


Рис. 1. Микрофотографии легированного азотом (а) и углеродом (б) нанокристаллического диоксида титана

рассеяния) оценивались из уширений дифракционных рефлексов по формуле Шерера

$$d_{\text{XRD}} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где d_{XRD} — средний размер области когерентного рассеяния, β — ширина соответствующего дифракционного пика на половине высоты, λ — длина волны используемого излучения, θ — дифракционный угол, $k = 0.9$. Для получения дифрактограмм проводилось исследование порошковых образцов при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре «ДРОН 4М» в следующих условиях: длина волны рентгеновского излучения 1.5406 Å, диапазон измерений по дифракционному углу 10–70 град, шаг 0.05 град, время накопления сигнала в каждой точке 5 с. Размеры

кристаллитов (областей когерентного рассеяния) определялись по формуле Шерера в программе Grains. Во внимание принимаются только размеры областей когерентного рассеяния, рассчитанные для трех наиболее интенсивных дифракционных максимумов. С учетом ошибки модели полученные значения округлялись до целых единиц нанометров. Относительная погрешность метода оценки составляет 10%. На рис. 2 в качестве примера приведены дифрактограммы образцов легированного нанокристаллического диоксида титана с минимальными и максимальными значениями концентраций примесей азота и углерода.

Результаты определения размера нанокристаллов диоксида титана методом рентгеновской дифракции представлены в таблице.

**Размеры нанокристаллов
нанокристаллического диоксида титана
по методу рентгеновской дифракции**

Образец	d , нм (± 1)
C-TiO ₂ -1 (0.2 вес.% C)	15
C-TiO ₂ -2 (0.4 вес.% C)	17
C-TiO ₂ -3 (1 вес.% C)	17
N-TiO ₂ -1 (0.2 вес.% N)	15
N-TiO ₂ -2 (0.4 вес.% N)	12
N-TiO ₂ -3 (1 вес.% N)	12

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

— размер нанокристаллов в образцах легированного нанокристаллического диоксида титана варьируется в пределах от 10 до 20 нм;

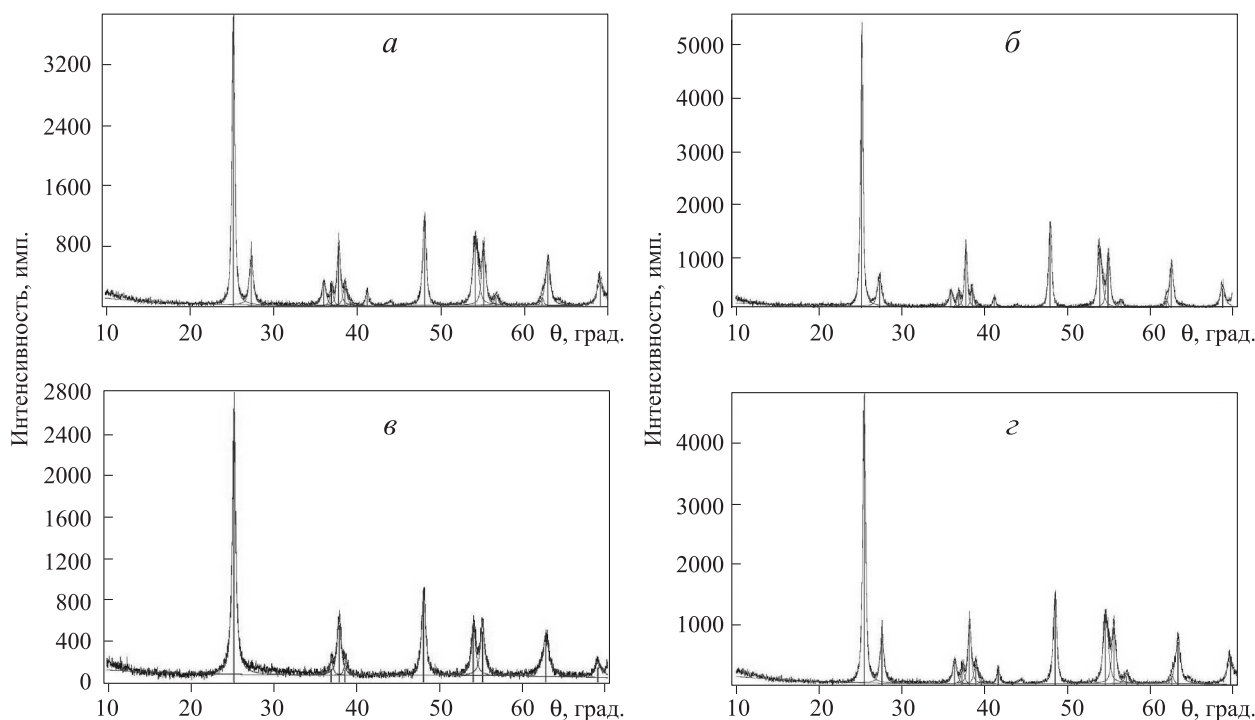


Рис. 2. Рентгенограммы: образца N-TiO₂-1 (а), N-TiO₂-3 (б), C-TiO₂-1 (в), C-TiO₂-3 (г)

— удельная площадь поверхности образцов легированного нанокристаллического диоксида титана лежит в пределах от 10 до 20 нм.

На рис. 3 приведен характерный вид спектра рассеяния света от образца чистого TiO_2 , полученный нами в диапазоне от 200 до 850 нм.

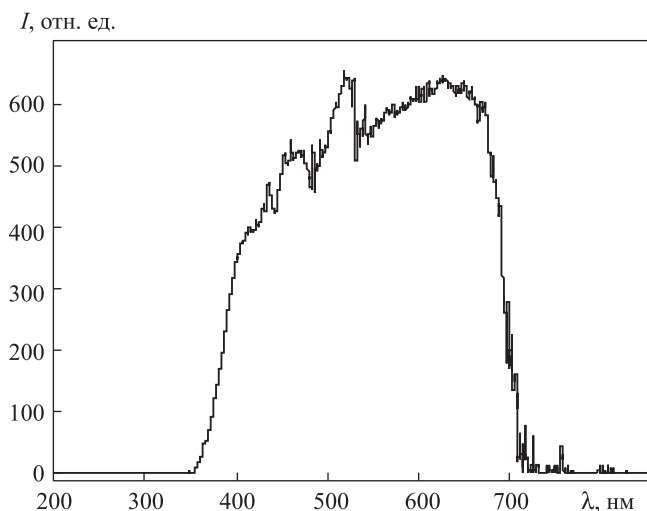


Рис. 3. Спектр рассеяния света от образца чистого TiO_2 , полученный в диапазоне от 200 до 850 нм

По так-называемому краю собственного поглощения была определена величина оптической ширины запрещенной зоны E_g нанопорошков TiO_2 . Для этого существует несколько методов.

Первый метод позволяет сделать приблизительную оценку величины E_g . Для этого необходимо по спектру рассеяния света построить зависимость коэффициента поглощения α от длины волны λ падающего света. Она должна иметь вид, подобный показанному на рис. 4, а.

Действительно, энергия кванта света связана с длиной волны соотношением

$$E_I = \frac{h \cdot c}{\lambda},$$

где h — постоянная Планка, c — скорость света. Кроме того, $E_I = \hbar\omega = h\nu$. При больших λ энергия кванта мала и поглощение отсутствует. Это отвечает правой части кривой на рис. 4, а. Как только λ достигает

величины λ_{gr} , так что

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda_{gr}},$$

начинается резкий рост поглощения. Это означает, что при $\lambda = \lambda_{gr}$ происходит резкий излом зависимости $\alpha(\lambda)$ (рис. 4, а).

Трудность этого подхода состоит в корректном определении величины коэффициента поглощения по спектрам рассеяния. Величина α у полупроводниковых материалов меняется в широких пределах: от 10^{-2} до 10^5 см^{-1} . Поэтому при измерении коэффициента поглощения обычно подбирается такая толщина образца, чтобы его оптическая плотность $D = \alpha d$ (где d — толщина образца) была порядка единицы. В этом случае можно с допустимой погрешностью пользоваться выражением

$$T = (1 - R)^2 \exp(-D),$$

которое дает возможность по измеренным значениям R (френелевский коэффициент отражения), T (пропускание) и d определить коэффициент поглощения

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1 - R)^2}{T}.$$

При регистрации рассеянного излучения ситуация осложняется. Хотя точной теории множественных рассеяний не существует, достаточно широко применяется теория диффузионного отражения и пропускания оптически непрозрачных образцов — так называемая двухкомпонентная теория, разработанная в тридцатых-сороковых годах XIX в. Кубелкой и Мунком. Для рассеивающих образцов эта теория имеет такое же значение, как закон Бугера–Бера в абсорбционной спектроскопии прозрачных образцов. В этой теории предполагается, что отраженное излучение является изотропным, т. е. не зависящим от направления, а облучающий свет — монохроматическим.

В результате решения системы уравнений Кубелки–Мунка оказывается, что диффузионное отражение R_∞ образца зависит только от отношения коэффициента поглощения $K = \alpha$ и коэффициента рассеяния S , а не отдельно от коэффициента рассеяния или коэффициента поглощения:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty).$$

Функция $F(R_\infty)$ называется функцией Кубелки–Мунка.

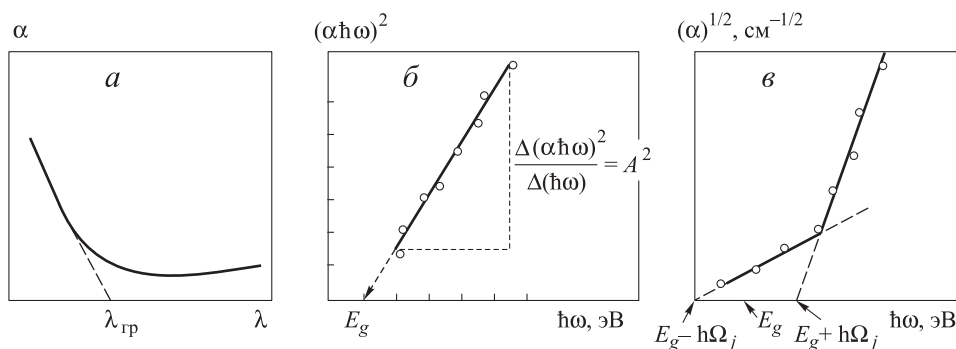


Рис. 4. Схемы определения оптической ширины запрещенной зоны по зависимости коэффициента поглощения α от длины волны λ падающего света (а), зависимости $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от $\hbar\omega$ (б) и $\sqrt{\alpha} = f(\hbar\omega)$ (в)

В спектроскопии диффузного отражения, так же как в абсорбционной и эмиссионной спектроскопии, должна быть исключена зависимость отклика аппаратуры от длины волны. Это получают путем измерения спектра диффузного отражения самого образца $\lg R(\lambda)$ и спектра рассеяния от бесконечно отражающей поверхности $R_{\text{ref}}(\lambda)$, например поверхности, покрытой тонким слоем сульфата бария, карбонатом или оксидом магния, а затем вычислением их отношения в логарифмической форме: $\lg[R(\lambda)/R_{\text{ref}}(\lambda)]$. При отсутствии отражения от нижней части образца (например, когда образец имеет достаточную толщину для полного поглощения света) оно равно $\lg R_{\infty}$.

Для практического определения ширины запрещенной зоны в случае прямых межзонных переходов экспериментальные данные представляются в виде зависимости

$$(\alpha \cdot \hbar\omega)^2 = A^2(\hbar\omega - E_g),$$

которая должна быть линейной (рис. 4, б). Как видно из рисунка, величина E_g определяется экстраполяцией прямой зависимости до пересечения с осью абсцисс.

Экспериментальные результаты измерений зависимости α от $\hbar\omega$ для непрямых межзонных переходов представляются в виде графиков $\sqrt{\alpha} = f(\hbar\omega)$ (рис. 4, в). Учитывая малую величину $\hbar\Omega_i$ по сравнению с E_g , обычно удается определить ширину запрещенной зоны.

Мы анализировали результаты измерений с помощью различных методов определения ширины запрещенной зоны. Для примера на рис. 5 показана схема графического определения ширины прямой запрещенной зоны образца чистого TiO_2 , спектр рассеяния которого представлен на рис. 3. На врезке продемонстрирована схема определения ширины непрямого перехода из реальной спектральной зависимости.

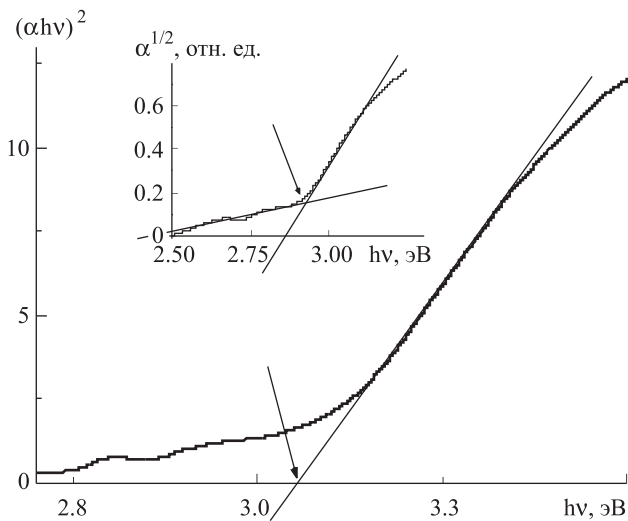


Рис. 5. Графическое определение оптической ширины запрещенной зоны образцов чистого TiO_2 из экспериментально измеренных зависимостей $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ и $\sqrt{\alpha}$ от $\hbar\omega$

Полученные нами разными методами значения ширины запрещенной зоны всех исследованных материалов лежали в диапазоне 2.9–3.2 эВ, что хорошо согласуется с литературными данными для оксидов титана [21–24]. Важно отметить, что введение примесей азота

и углерода не приводило к значительным изменениям ширины запрещенной зоны материала. В легированном материале ширина запрещенной зоны оставалась прежней с точностью ± 0.1 эВ.

Далее нам было необходимо определить изменения, происходящие в видимой области спектров поглощения образцов TiO_2 после внесения в них примесей. Для этого брались соответствующие пары спектров, полученных от чистого диоксида титана и от модифицированного материала и за счет их вычитания друг из друга был определен вклад примесей в поглощение света. Разностные спектры, полученные от различных образцов одного и того же материала усреднялись и сглаживались. На рис. 6 представлены спектры дополнительного поглощения, вызванного введением в оксид титана примеси углерода. Из рисунка видно, что по мере возрастания концентрации примеси дополнительное поглощение материала в видимой области спектра возрастает.

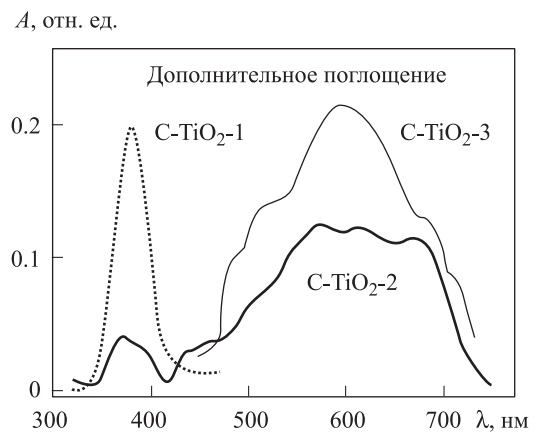


Рис. 6. Спектры дополнительного поглощения, вызванного введением в оксид титана примеси углерода

На следующем рисунке показаны спектры дополнительного поглощения оксида титана, вызванного введением в него примеси азота. На рис. 7 видно, что увеличение количества вводимой в оксид титана примеси атомов азота также повышает коэффициент поглощения света в видимой области. Величины дополнительного поглощения нормировались на максимальное значение поглощения чистого TiO_2 . Очевидно, что интегральное поглощение каждого образца в видимой области спектра пропорционально площади под соответствующим спектром.

Из результатов проведенных оптических исследований можно сделать вывод, что при увеличении концентрации примеси как азота, так и углерода поглощение света в видимой области спектра наночастицами TiO_2 повышается, хотя ширина запрещенной зоны материала при этом практически не меняется.

Далее было изучено влияние фотовозбуждения с различными энергиями квантов на парамагнитные свойства образцов легированного нанокристаллического диоксида титана. Освещение образцов осуществлялось естественным светом или светом лампы накаливания (100 Вт). На рис. 8, а в качестве примера показаны результаты освещения образцов N-TiO_2 -3 при

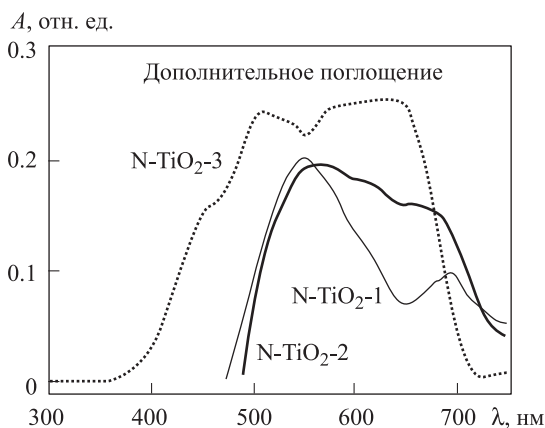


Рис. 7. Спектры дополнительного поглощения оксида титана, вызванного введением в него примеси азота

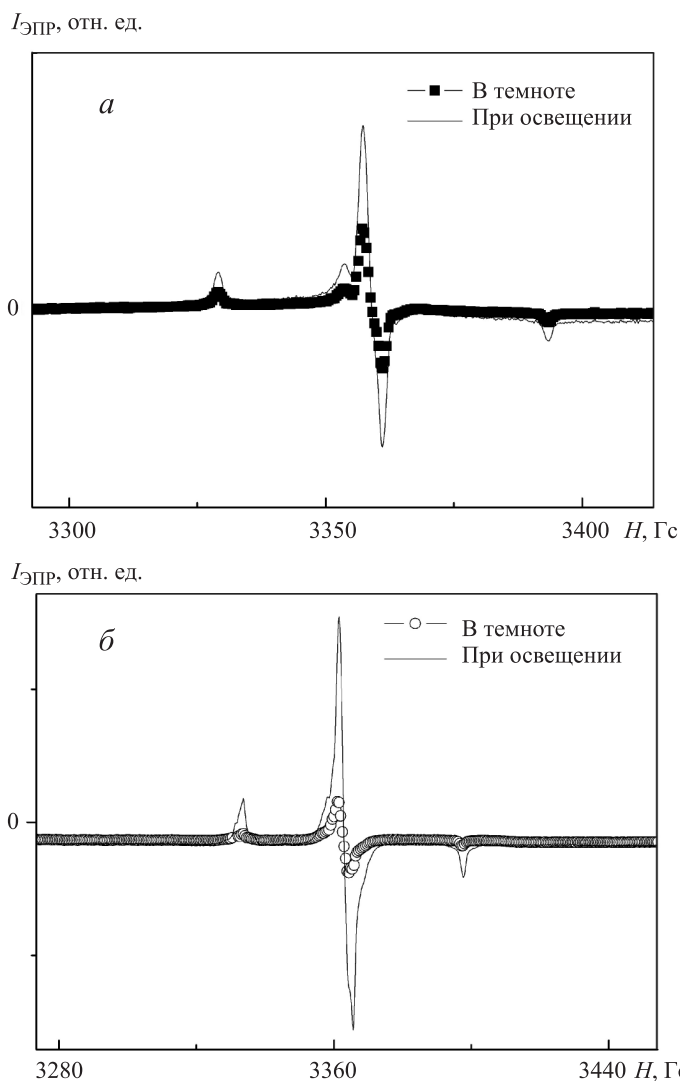


Рис. 8. Спектры ЭПР образцов N-TiO₂-3: а — в темноте и при освещении естественным светом, б — в темноте и при освещении лампой накаливания. Температура регистрации спектров ЭПР 300 К

естественном освещении в помещении, а на рис. 8, б — при освещении лампой накаливания. Как видно из данных рисунков, амплитуда спектров ЭПР и пропорциональная ей концентрация радикалов увеличиваются при

освещении, эффект был больше при фотовозбуждении лампой.

Аналогичные результаты были получены и для радикалов NO[•] (рис. 9).

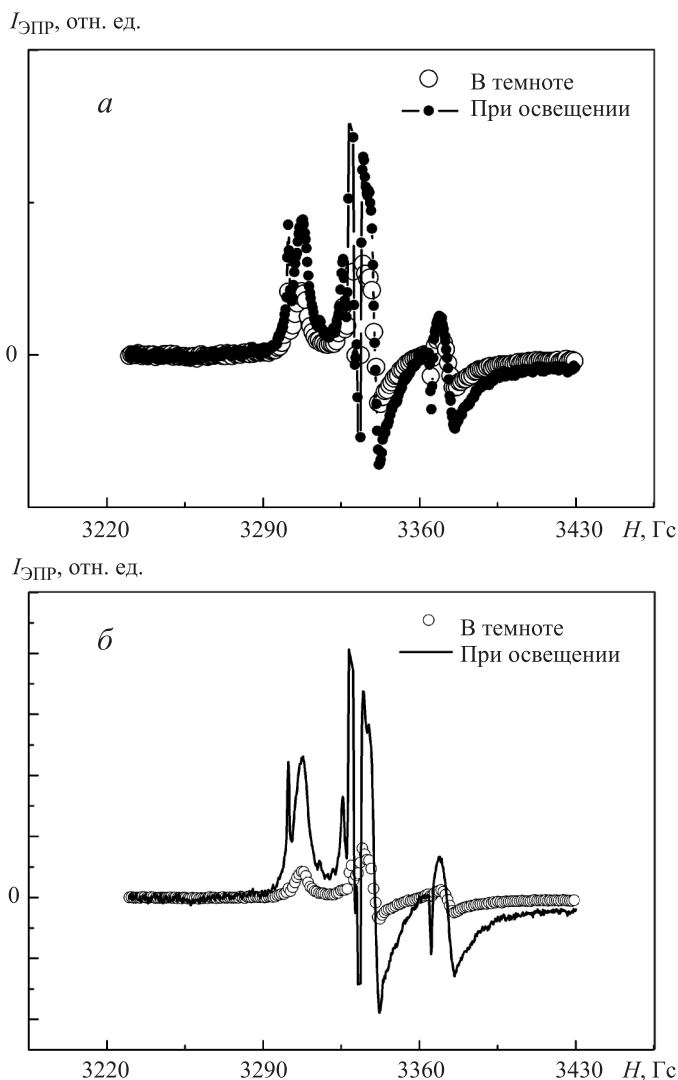


Рис. 9. Спектры ЭПР образцов N-TiO₂-3: а — в темноте и при освещении естественным светом, б — в темноте и при освещении лампой накаливания. Температура регистрации спектров ЭПР 77 К

Для определения положения уровней радикалов в запрещенной зоне были выполнены эксперименты по облучению образцов различными энергиями квантов. Для этой цели использовалась ртутная лампа высокого давления BRUKER ELEXSYS ER 203 (100 Вт). Нужную длину волны выделяли с помощью монохроматора МДР-204. Спектры ЭПР образцов N-TiO₂-3 в темноте и при освещении с различными энергиями квантов в качестве примера представлены на рис. 10. Видно, что резкое увеличение интенсивности сигнала ЭПР наступает при $h\nu = 2.3$ эВ. Более подробно этот эффект иллюстрирует рис. 11. Такие вариации амплитуды сигнала ЭПР от N-радикалов можно объяснить, предположив, что в исследуемых образцах имеет место примесное поглощение света: $N^- + h\nu \rightarrow N^0 + e$ (в зоне проводимости). Таким образом, количество

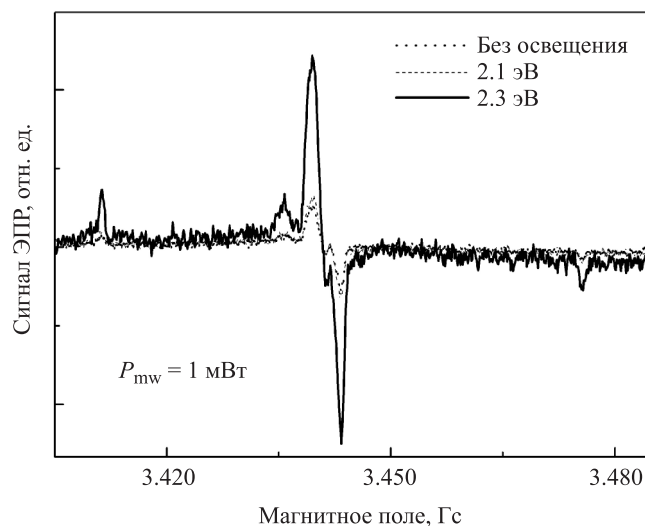


Рис. 10. Спектры ЭПР N-TiO₂-3 в темноте и при освещении с различными энергиями квантов

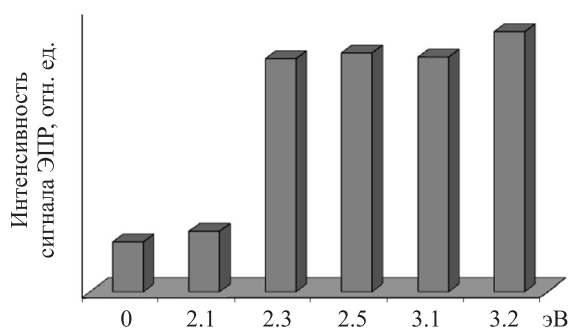


Рис. 11. Диаграмма зависимости интенсивности сигнала ЭПР от энергии кванта падающего излучения

парамагнитных центров увеличивается. Процесс изменения амплитуды сигнала ЭПР был полностью обратим. Энергетическая схема данного процесса представлена

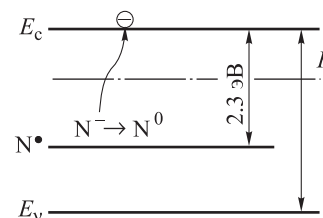


Рис. 12. Энергетическая схема процесса примесного поглощения света в N-TiO₂

на рис. 12. В пользу реализации указанного процесса свидетельствует полная обратимость эффекта освещения.

Также было изучено влияние фотовозбуждения с различными энергиями квантов на поведение радикалов NO[•]. При освещении светом с $h\nu = 2.1$ эВ наблюдалось увеличение амплитуды сигнала ЭПР радикалов NO[•] (рис. 13, кривая *b*) и соответственно их концентрации.

Аналогичные измерения были выполнены и при освещении с другими энергиями квантов. Результаты представлены в виде диаграммы на рис. 14.

Можно предположить, что при поглощении кванта света электрон переходит с NO⁻ уровня в зону проводимости и центр становится парамагнитным. Процесс был полностью обратим при выключении освещения. Данные свидетельствуют о том, что NO[•]-уровень расположен примерно на 2 эВ ниже дна зоны проводимости (рис. 15).

Для образцов легированного углеродом нанокристаллического диоксида титана были выполнены аналогичные исследования. На рис. 16, *a* и *b* представлены результаты влияния освещения на спектры ЭПР данных образцов при освещении естественным светом и лампой накаливания соответственно.

Как следует из данных рисунков, амплитуда спектров ЭПР и пропорциональная ей концентрация ради-

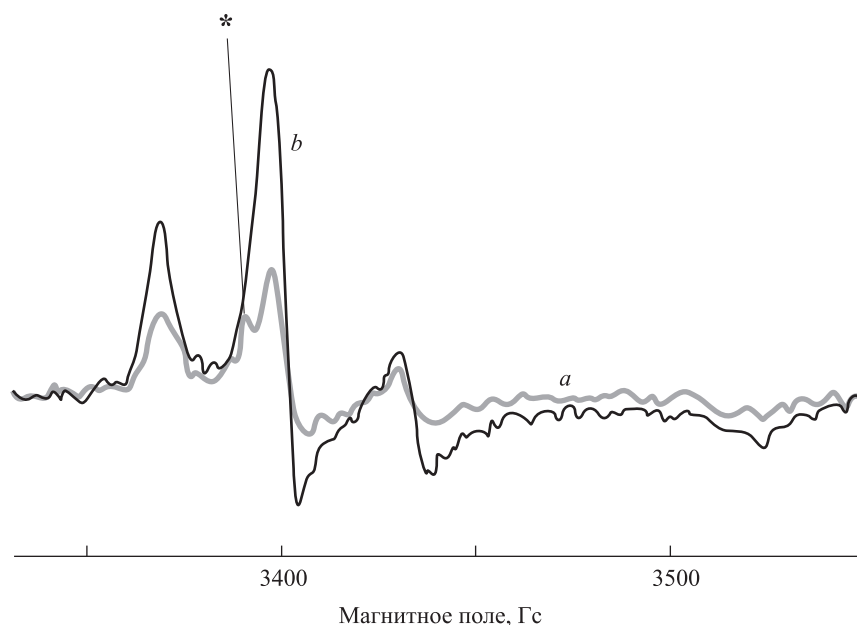


Рис. 13. Изменения спектра ЭПР образцов N-TiO₂-3 при температуре 77 К до (*a*) и после освещения светом с $h\nu = 2.1$ эВ (*b*). Звездочкой показан узкий пик линии ЭПР от N-радикалов

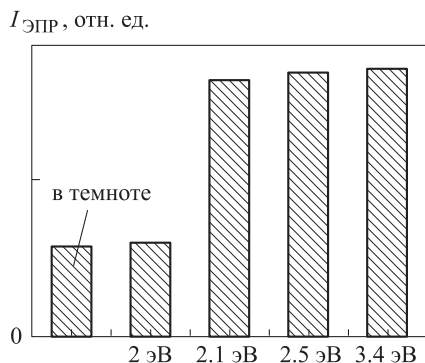


Рис. 14. Диаграмма зависимости интенсивности сигнала ЭПР $\text{NO}^\bullet$ -радикалов от энергии кванта падающего излучения

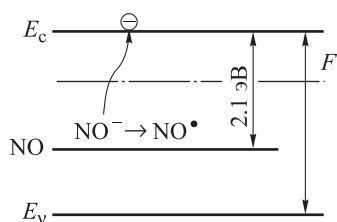


Рис. 15. Процесс фотовозбуждения электрона с уровня NO в зону проводимости

калов увеличиваются при освещении, эффект был больше при фотовозбуждения лампой и был полностью обратим. Результаты облучения углеродных образцов квантами с различной энергией представлены на диаграмме рис. 17.

Полученные данные можно объяснить переходом электрона с CO_2^{2-} уровня в зону проводимости при поглощении кванта света. В результате дефект становится парамагнитным и амплитуда сигнала ЭПР увеличивается. Уровень CO_2^- расположен примерно на 2.5 эВ ниже дна зоны проводимости.

Для всех исследуемых образцов были рассчитаны концентрации радикалов N_s .

1. Концентрации всех радикалов при естественном освещении:

$$\begin{aligned} \text{N-TiO}_2 - 1 - N_s &= (2 \pm 0.2) \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}, \\ \text{N-TiO}_2 - 2 - N_s &= (4.5 \pm 0.5) \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}, \\ \text{N-TiO}_2 - 3 - N_s &= (1.7 \pm 0.2) \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}, \\ \text{C-TiO}_2 - 1 - N_s &= (2 \pm 0.2) \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}, \\ \text{C-TiO}_2 - 2 - N_s &= (3 \pm 0.5) \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}, \\ \text{C-TiO}_2 - 3 - N_s &= (1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}; \end{aligned}$$

2. Концентрации всех радикалов при освещении лампой накаливания (100 Вт):

$$\begin{aligned} \text{N-TiO}_2 - 1 - N_s &= (3.5 \pm 0.4) \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}, \\ \text{N-TiO}_2 - 2 - N_s &= (8.0 \pm 0.8) \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}, \\ \text{N-TiO}_2 - 3 - N_s &= (3.2 \pm 0.3) \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}, \\ \text{C-TiO}_2 - 1 - N_s &= (2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}, \\ \text{C-TiO}_2 - 2 - N_s &= (5.0 \pm 0.5) \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}, \\ \text{C-TiO}_2 - 3 - N_s &= (2.9 \pm 0.3) \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}. \end{aligned}$$

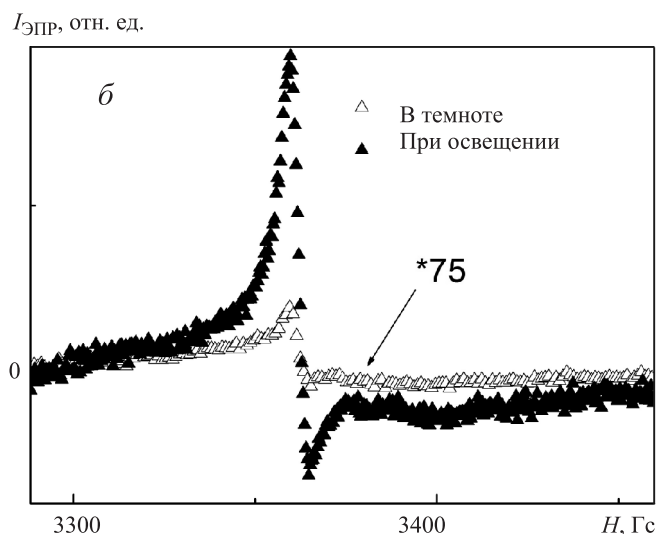
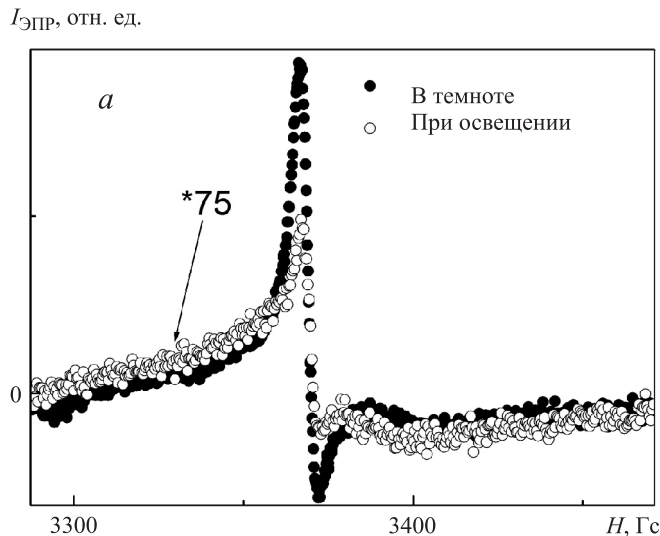


Рис. 16. Спектры ЭПР образцов C-TiO₂-3: а — в темноте и при освещении естественным светом, б — в темноте и при освещении лампой накаливания. Температура регистрации спектров ЭПР 77 К

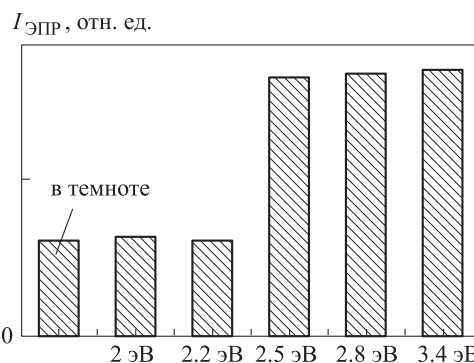


Рис. 17. Диаграмма зависимости интенсивности сигнала ЭПР радикалов CO_2^- от энергии кванта падающего излучения

Выводы

1. Амплитуда спектров ЭПР и пропорциональная ей концентрация радикалов увеличиваются при освеще-

нии, эффект был больше при фотовозбуждения лампой и был полностью обратим.

2. Вариации амплитуды сигналов ЭПР в циклах темнота — освещение — выключение источника света объясняются процессами перезарядки дефектных центров.

3. Установлено, что уровни радикалов $N^{\cdot}$ расположены примерно на 2.3 эВ, $NO^{\cdot}$ — на 2.1 эВ, $CO_2^{\cdot-}$ — на 2.5 эВ ниже дна зоны проводимости.

4. Рассчитаны концентрации радикалов в легированном азотом и углеродом нанокристаллическом диоксиде титана. Максимальные величины концентраций зарегистрированы в образцах с наибольшим содержанием примеси и составили для азотных образцов $N_s = (1.7 \pm 0.2) \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}$ (или $(1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$) при естественном освещении, $N_s = (3.2 \pm 0.3) \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}$ (или $(2.8 \pm 0.3) \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$) при освещении лампой накаливания и для углеродных образцов $N_s = (1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}$ (или $(1.36 \pm 0.14) \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$) при естественном освещении, $N_s = (2.9 \pm 0.3) \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}$ (или $(2.6 \pm 0.3) \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$) при освещении лампой накаливания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 гг.» (ГК № 16.513.11.3141 от 22 мая 2012 г.) и на оборудовании ЦКП МГУ имени М. В. Ломоносова.

Список литературы

1. Пугачевский М.А. // Письма в ЖТФ. 2012. **38**, № 24. С. 53.
2. Choi H.C., Ahn H.J., Jung Y.M. et al. // Appl. Spectrosc. 2004. **58**. P. 598.

3. Sakai N., Ebina Y., Takada K. et al. // Amer. Chem. Soc. 2004. **126**. P. 5851.
4. Chen X., Mao S. // Chem. Rev. 2007. **107**. P. 2891.
5. Snider G., Ariya P. // Chem. Phys. Lett. 2010. **491**. P. 23.
6. Peng T., Zhao D., Dai K. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. **109**. P. 4947.
7. Richards B.S. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2003. **79**. P. 369.
8. Gratzel M.J. // Photochem. Photobiol. C. 2003. **4**. P. 145.
9. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. et al. // Chem. Rev. 1995. **95**. P. 69.
10. Зайнулина В.М., Жуков В.П., Красильников В.Н. и др. // ФТТ. 2010. **52**, № 2. С. 253.
11. Пухтин А.Н., Хегазин Х.Х. // ФТП. 2009. **43**, № 10. С. 1301.
12. Chen X., Mao S.S. // Chem. Rev. 2007. **107**. P. 2891.
13. Bessekhouad, Y., Robert D., Weber J.V. // J. Photochem. Photobiol. A. 2003. **157**. P. 47.
14. Oskam G., Nellore A., Penn R.L., Searson P.C. // J. Phys. Chem. B. 2003. **107**. P. 1734.
15. Sugimoto T., Zhou X., Muramatsu A. // J. Colloid and Interface Sci. 2002. **252**. P. 339.
16. Sugimoto T., Zhou X., Muramatsu A. // J. Colloid and Interface Sci. 2003. **259**. P. 53.
17. Zhang H., Banfield J.F. // Chemistry of Materials. 2002. **14**. P. 4145.
18. Zhang H., Banfield J.F. // Chemistry of Materials. 2005. **17**. P. 3421.
19. Miao L., Tanemura S., Toh S. et al. // J. Cryst. Growth. 2004. **264**. P. 246.
20. Atkins P. W., Symons M. C. R. The Structure of Inorganic Radicals. Amsterdam; L.; N. J., 1967.
21. Pascual J., Camassel J., Mathieu H. // Phys. Rev. B. 1978. **18**. P. 5605.
22. Sanjines R., Tang H., Berger H. et al. // J. Appl. Phys. 1994. **75**. P. 2945.
23. Tang H., Levy F., Berger H., Schmid P.E. // Phys. Rev. B. 1995. **52**. P. 7771.
24. Mo S.D., Ching W.Y. // Phys. Rev. 1995. **51**. P. 13023.

Optoelectronic properties of nitrogen and carbon doped nanocrystalline titanium dioxide

V. B. Zaitsev¹, E. A. Konstantinova^{1,2,a}, D. M. Deygen^{1,b}, M. N. Rumyantseva³, E. V. Podol'ko³, M. V. Pustovalov³, P. K. Kashkarov^{2,1}

¹Department of General Physics and Molecular Electronics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

²Russian Research Center «Kurchatov Institute», Akademika Kurchatova sq. 1, Moscow 123182, Russia.

³Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, N. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^aliza35@mail.ru, ^bd.m.deygen@gmail.com.

Using optical spectroscopy and an electronic paramagnetic resonance method we studied samples of carbon and nitrogen doped nanocrystalline titanium dioxide. It is established that the alloying of this material leads to an additional absorption in the visible region of the spectrum. Found nitrogen doping leads to the emergence of nitrogen-containing paramagnetic centers, N and NO radicals. We registered the effect of recharge detected centers in the process of lighting. The obtained results can be useful for development of photocatalytic filters on the basis of doped nanocrystalline titanium dioxide.

Keywords: nanocrystalline titanium dioxide, EPR spectroscopy, paramagnetic centers, doping.

PACS: 76.30.-v, 76.30.-Fc.

Received ?? Month? 2013.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 5(2013).

Сведения об авторах

1. Зайцев Владимир Борисович — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-21-93, e-mail: vzaitsev@phys.msu.ru.
2. Константинова Елизавета Александровна — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-21-93, e-mail: liza35@mail.ru.
3. Дейген Дарья Михайловна — аспирант; тел.: (495) 939-21-93, e-mail: d.m.deygen@gmail.com.
4. Румянцева Марина Николаевна — доктор хим. наук, доцент; тел.: (495) 939-54-71, e-mail: room@inorg.chem.msu.ru.
5. Подолько Елена Владимировна — студентка; тел.: (495) 939-54-71, e-mail: suhofrukt91@mail.ru.
6. Пустовалов Максим Владиславович — студент; тел.: (495) 939-54-71, e-mail: xnastyx@bk.ru.
7. Кашкаров Павел Константинович — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-21-93, e-mail: pavel@vega.phys.msu.ru.