

07

Точечные дефекты структуры как центры сенсibilизации TiO_2 к видимой области спектра

© А.А. Лисаченко, Р.В. Михайлов

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
С.-Петербургского государственного университета
E-mail: lisachen@photonics.phys.spbu.ru

Поступило в Редакцию 1 июля 2004 г.

Методами масс-спектрометрии и ультрафиолетовой (УФ) фотоэлектронной спектроскопии исследовано образование поверхностных точечных дефектов TiO_2 на начальной стадии восстановления ($x \leq 10^{12} \text{ cm}^{-2}$). Установлено, что прогревом до 720 К или засветкой TiO_2 в сверхвысоком вакууме создаются поверхностные центры окраски, энергетический электронный спектр которых простирается от уровня Ферми до потолка валентной зоны. В непрерывном фотоэлектронном (ФЭ) спектре выделен пик 2.7 eV, который коррелирует с оптическими полосами 2.55 и 2.81 eV, отнесенными к кислородным вакансиям. Исследовано их взаимодействие с молекулярным кислородом, выявлена специфическая форма фотоадсорбированного кислорода с $E_{des} = 1.37 \text{ eV}$. Показано, что окрашенные дефекты могут служить центрами сенсibilизации TiO_2 к видимой области спектра.

TiO_2 является одним из наиболее исследуемых оксидов [1]. Так, он широко используется для фотоэлектрического и фотокаталитического преобразования энергии УФ-излучения в спектральной области собственного поглощения оксида ($\lambda < 380 \text{ nm}$, $h\nu \geq 3.2 \text{ eV}$) [2,3]. Поскольку на эту область приходится менее трех процентов солнечного излучения, TiO_2 сенсibilизируют к видимой области, легируя органическими красителями или металлами переменной валентности [4]. Однако органические красители резко ограничивают возможности использования оксида в сверхвысоковакуумных технологиях, а металлические лиганды снижают эффективность преобразования в УФ-области [5]. В этой связи представляет интерес исследовать возможность фотосенсibilизации оксида собственными дефектами структуры, имеющими полосы поглощения в видимой области [1,6,7]. Невысокая концентрация

дефектов могла бы компенсироваться большими временами жизни их возбужденных состояний [8].

Эффективность дефектов в фотоактивированных реакциях с переносом заряда определяется совокупностью оптических, электрофизических и кинетических параметров — природой оптического перехода, положением их локальных уровней в энергетической зоне и сечением взаимодействия с реагентами. Между тем сведения о природе и свойствах центров окраски чрезвычайно скудны, поскольку подавляющая часть экспериментальных исследований ограничена стехиометрическим (не окрашенным) TiO_2 и выполнена на наиболее доступной грани (110) рутила — самой устойчивой кристаллической модификации [1].

Целью настоящей работы был анализ условий образования центров окраски в реально используемых мезо- и наноструктурах TiO_2 , изучение механизма электронного обмена дефектов на поверхности, поиск корреляций в цепи: атомная структура дефектов—энергетический электронный спектр—оптический спектр—адсорбционные характеристики.

Методика и техника эксперимента

Использовали TiO_2 марки „Degussa P-25“, наиболее широко применяемый в различных технологиях [1]. Такой образец представляет собой набор мезо- и наноструктур анатаза и рутила со средним размером ~ 50 nm и в исходном состоянии не имеет окраски. Дефекты структуры создавали „мягким“ воздействием — термо- или фотоактивацией в сверхвысоком вакууме (СВВ). Кислородный обмен с газовой фазой контролировали масс-спектрометрически по изменениям в газовой фазе. Для анализа адсорбированной фазы использовали метод термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Сопутствующие изменения энергетического спектра электронных состояний, величины загиба зон и положения уровня Ферми E_F анализировали *in situ* методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФ ФЭС) [7]. Параллельно контролировали изменение поглощения образца в области 0.5–5.0 eV методом спектроскопии диффузного отражения [7].

Использован описанный ранее [9] УФ (8.43 eV) фотоэлектронный спектрометр, специализированный для *in situ* исследований предельно низких концентраций электронных уровней в запрещенной зоне. Разрешающая сила прибора была не хуже 100 meV, точность привязки к E_F составляла 10 meV. Высокая апертура энергоанализатора (34°) и

использование высокодисперсного образца позволили получать фотоэлектронные спектры, интегрированные по всем допустимым значениям вектора \mathbf{k} , что принципиально важно для поисковых исследований.

Образцы „as received“ предварительно очищали *in situ* в потоке чистого (99.99% на входе в реактор) кислорода при давлении 0.5 Torr и $T = 750$ К с непрерывным масс-анализом газа на выходе из реактора. На начальных стадиях прогрева регистрировали значительную примесь H_2O , CO , NO и NO_2 . Прогрев продолжали не менее 200 h, пока содержание кислорода не достигало 99.9% при $T = 750$ К. Такое состояние образца принимали за исходное „окисленное“. „Восстановленные“ образцы получали прогревом в СВВ до $T = 750$ К „окисленных“ образцов. Выбранные режимы термообработки позволяли сохранить исходное содержание фаз анатаза и рутила и обеспечили высокую воспроизводимость экспериментальных результатов.

Для засветки образцов использовали ртутную лампу высокого давления ДРТ-120 с тепловым фильтром и стандартным набором светофильтров ЛОМО. Более подробно методика эксперимента описана ранее [7].

Анализ форм адсорбированного кислорода методом ТДС

Прогрев или засветка исходного „окисленного“ образца в СВВ сопровождаются десорбцией кислорода и появлением оптического поглощения в области 0.5–3.2 eV. Окраска отнесена к поглощению свободными электронами (континуум при $h\nu \leq 1.5$ eV), ионами Ti^{+3} (полоса 2.0 eV) и кислородными вакансиями (полосы 1.17, 2.55 и 2.81 eV) [7]. Эффект обратного значка — адсорбция и обесцвечивание образца — наблюдается при последующем прогреве или засветке в атмосфере кислорода. Количество адсорбированного и фотоадсорбированного кислорода в наших опытах не превышали 10^{-4} монослоя, но кардинально изменяли оптические и фотоэлектронные спектры TiO_2 .

На рис. 1 представлен типичный термодесорбционный (ТД) спектр кислорода (кривая I), адсорбированного на „восстановленном“ (см. выше) образце. Кроме основного максимума на 510 К проявляются локальные максимумы на 360 и 425 К. Пик при 410–430 К, характерный для восстановленного TiO_2 , связывают с анион-радикальной формой адсорбции O_2 , его интенсивность можно использовать для оценки количества электронно-донорных центров на поверхности [7].

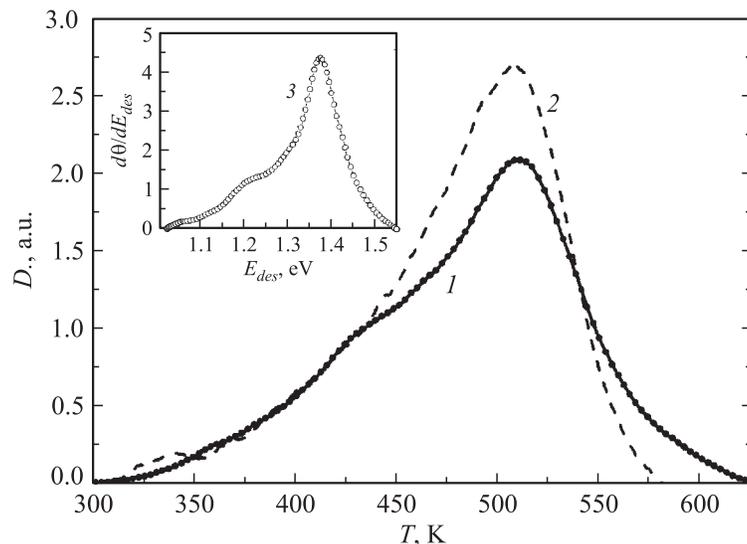


Рис. 1. Термодесорбционные спектры кислорода, адсорбированного на TiO_2 , восстановленном прогревом (1) или засветкой (2) в СВВ. На врезке — результат вычисления зависимости $d\theta/dt$ от (E_{des}) по уравнению Поляни–Вигнера.

Пик 360–380 К остается и на окисленных (не имеющих окраски) образцах. Десорбцию в интервале 460–600 К связывают с разрушением комплексов $[\text{O}_s^- \dots \text{O}_2]$, образуемых при взаимодействии O_2 с дырочными центрами широкозонных оксидов [8]. Эта форма специфична для фотоадсорбции (рис. 1, кривая 2). Изменения ТД-спектра в высокотемпературной области $T > 540$ К при засветке образца будут обсуждены отдельно.

Экспериментальные ТД-спектры указывают на энергетическую неравноценность адсорбционных связей. Для получения кинетических параметров из экспериментальных ТД-спектров воспользуемся общей формой уравнения Поляни–Вигнера

$$-d\theta/dt = \nu(\theta^n/\beta) \exp(-E_{des}/(RT)),$$

где θ — покрытие, ν — частотный фактор, n — порядок десорбции ($n = 1$ для молекулярной и $n = 2$ для ассоциативной десорбции), β — скорость линейного нагрева для ТД-спектров.

Функцию $E_{des}(\theta)$ находим численным решением системы уравнений для значений $d\theta/dt$, θ и T в каждой точке экспериментального ТД-спектра. Параметры ν и n подобраны так, чтобы погрешность аппроксимации не превосходила погрешности эксперимента. Полученная функция распределения представлена на рис. 1, кривая 3. На непрерывном фоне можно выделить три максимума с энергиями десорбции 1.05, 1.25 и 1.37 eV.

УФ ФЭС. На рис. 2 представлена эволюция ФЭ-спектров в ходе различных обработок образца. Образец „as received“ имел величину термоэлектрической работы выхода $\varphi_1 = 4.1$ и фотоэлектрическую работу выхода $\varphi_2 = 4.6$ eV, спектр заполненных состояний начинался на 0.5 eV ниже уровня Ферми E'_F (рис. 2, кривая 1). После стандартной тренировки (т.е. в исходном „окисленном“ образце) уровень Ферми опустился на 0.5 eV (E_F), увеличив φ_1 до 4.6 eV, и не смещался в последующих экспериментах, а φ_2 практически не изменилась (рис. 2 кривая 2). При прогреве „окисленного“ образца в СВВ масс-спектрометрически фиксировали десорбцию кислорода, а плотность заполненных состояний в ФЭ-спектре возросла во всей области, проявив пики на 1.95, 2.3, 2.75, 3.15 и 3.75 eV (рис. 2, кривые 3 и 5). Последующий напуск кислорода возвращает спектр в исходное состояние (рис. 2, кривая 2) и уничтожает наведенную прогревом окраску. Циклы восстановление–окисление можно проводить многократно, получая воспроизводимые характеристики образца.

Плотность состояний можно увеличить также засветкой образца в СВВ (рис. 2, кривые 4 и 6). Специфика фотовосстановления состоит в появлении состояний в области 3.8–4.3, пиков 0.7 и 0.1 eV и возрастании относительного вклада состояний в интервале 2.7–3.2 eV. С особенностями 2.7–3.2 eV, по-видимому, следует связывать увеличение покрытия кислородом засвеченных образцов (рис. 1, кривая 2). Действительно, электронные состояния 2.7–3.2 eV в ФЭС и адсорбционная форма кислорода с $E_{des} = 1.37$ eV (рис. 1, кривая 2) образуются как при темновой, так и при фотоадсорбции, в то время как состояния 3.8–4.3 и пики 0.7 и 0.1 eV не появляются при термовосстановлении.

По способу наведения и характеру взаимодействия с кислородом ФЭ-спектры коррелируют также с оптическими спектрами наведенного поглощения, исследованными нами в предыдущей работе [7]. С полосами в оптическом поглощении 2.55 и 2.81 eV, отнесенными к кислород-

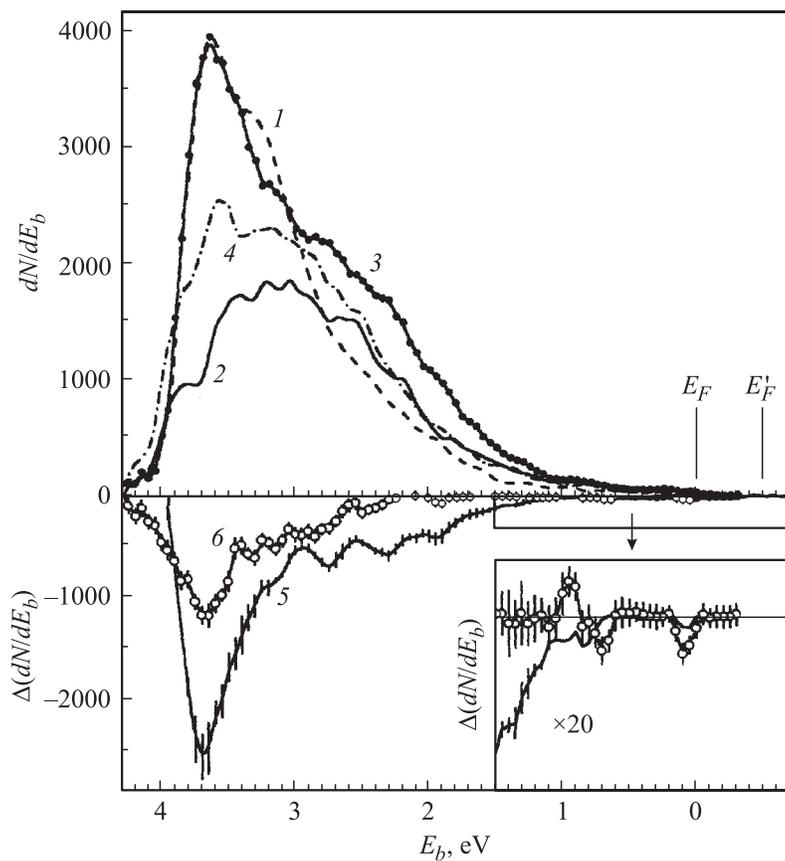


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры TiO_2 исходного (1) и после очистки: „окисленного“ (2), восстановленного в СВВ прогревом при 723 К (3) или засветкой (4). Разностные спектры: [кр. 2–кр. 3] = кр. 5 и [кр. 2–кр. 4] = кр. 6 соответственно — показывают влияние обработок. Энергия связи E_b отсчитывается от уровня Ферми. E_F' и E_F — положения уровня Ферми для исходного и очищенных образцов соответственно.

ным вакансиям в TiO_2 , можно сопоставить пик 2.7 eV в ФЭ спектрах. Отметим, что в работе [10] методом ЭПР обнаружено образование парамагнитных комплексов $[\text{O}_s^- \dots \text{O}_2]$ при облучении TiO_2 кванта-

ми 2.8 eV в кислороде. Дырочные центры O_s^- образуются в результате переноса электрона с соседнего аниона на резонансно-возбужденную кислородную вакансию. Адсорбции на дырочных центрах соответствует пик в ТД спектре с $E_{des} = 1.37$ eV. Для этой формы фотоадсорбированного кислорода характерна высокая активность в реакциях окисления и изотопного обмена [8].

Таким образом, термо- или фотоактивацией TiO_2 в вакууме можно создать локальные центры окраски во всей видимой области. Им соответствует непрерывный спектр электронных состояний, простирающийся от потолка валентной зоны до уровня Ферми. Все центры окраски взаимодействуют с молекулярным кислородом, образуя двух- и трехатомные комплексы с переносом заряда. Выявлены корреляции в цепи: атомная структура дефектов—энергетический электронный спектр—оптический спектр—адсорбционные характеристики. Показано, что при взаимодействии молекулярного кислорода с фотоактивированными центрами F -типа образуется специфическая форма активного кислорода с $E_{des} = 1.37$ eV. Совокупность полученных результатов указывает на возможность использовать собственные дефекты F -типа для сенсбилизации TiO_2 к видимой области спектра.

Работа частично поддержана ФЦНТП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки на 2002–2006 гг.“ в рамках Госконтракта с Министерством науки и образования № 40.012.1.1.1152 и грантом INTAS 03–51–6088.

Список литературы

- [1] Diebold U. // Surf. Sci. Rep. 2003. V. 48. P. 53–230.
- [2] Anpo M. // Studies in Surf. Sci. and Catal. 2000. V. 130. P. 157–166.
- [3] Formenti M., Courbon H., Lissatchenko A. et al. // J. Vac. Sci. Tech. 1972. V. 9. N 2. P. 947–952.
- [4] Yamashita H., Harada M., Tanii A. et al. // Catalysis Today. 2000. V. 63. P. 63–69.
- [5] Serpone N., Lawless D., Disdier J. et al. // Langmuir. 1994. V. 10. P. 643–652.
- [6] Nakamura I., Negishi N., Kutsuna S. et al. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2000. V. 161. P. 205–212.

- [7] Лисаченко А.А., Кузнецов В.Н., Захаров М.Н., Михайлов Р.В. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. В. 2. С. 205–213.
- [8] Lisachenko A.A. // Phys. Low-Dim. Struct. 2000. V. 7/8. P. 1–26.
- [9] Артамонов П.О., Лисаченко А.А. // Химическая физика. 1992. Т. 11. № 3. С. 344–350.
- [10] Черкашин А.Е., Володин А.М., Коцеев С.В. и др. // Успехи фотоники. 1980. В. 7. С. 86–142.