

09.1

## Фото- и термоиндуцированные центры окраски в керамике $\text{TiO}_2$

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

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: nadezhda.glazkova@spbu.ru

Поступило в Редакцию 26 мая 2016 г.

С помощью камеры-криостата, разработанной для спектрофотометра, снабженного интегрирующей сферой, исследованы центры окраски (ЦО) в фотохромной керамике диоксида титана, индуцированные облучением в УФ- и видимой области спектра, выявлен канал образования и уничтожения ЦО при восстановительно-окислительной обработке и обнаружен эффект температурно-индуцированного роста поглощения центров.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.05.44360.16343

Исследование центров окраски (ЦО) в твердых телах (т.е. собственных и/или примесных точечных дефектов, поглощающих излучение в видимой области спектра), определяющих многие электронные и оптические свойства легированных материалов, остается актуальным многие десятилетия. Возможности изучения ЦО в твердых телах существенно расширяются при проведении оптических измерений *in situ* в широком диапазоне температур, в условиях, обеспечивающих создание и уничтожение ЦО, а также контроль кинетики этих процессов. ЦО в непрозрачных твердых телах (порошках, керамике) исследуют методом спектроскопии диффузного отражения (ДО) с помощью спектрофотометров, снабженных интегрирующей сферой. Измерения ДО при различных температурах в вакууме и газовых средах предполагают помещение образца в специальную камеру, которая обеспечивала бы указанные условия и наименьшие потери отраженного излучения.

Задача данной работы — продемонстрировать перспективы использования камеры-криостата, сконструированного в лаборатории, для исследования ЦО в твердых телах на примере результатов, полученных для фотохромной керамики диоксида титана.

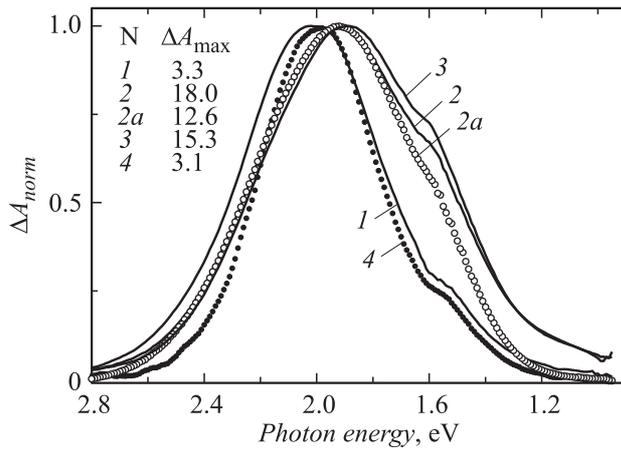
Камера, разработанная для спектрофотометра Cary 5000, снабженного интегрирующей сферой, является криостатом типа „образец

в вакууме“ и изготовлена из нержавеющей стали. Кожух камеры в виде стакана приварен к сверхвысоковакуумному фланцу Ду35 С31М. К ответному фланцу приварен L-образный полый трубчатый палец, размещенный внутри кожуха и являющийся резервуаром для жидкого азота. В нижней части кожуха расположен фланец для вакуумного уплотнения кварцевого окна. Образец диаметром 16 mm, укрепленный на торце L-образного пальца, находится на расстоянии 4 mm от окна и 9 mm от интегрирующей сферы, что обеспечивает сбор  $\sim 70\%$  отраженного образцом света. Нагреватель мощностью 45 W, помещенный в L-образный палец, обеспечивает нагрев образца до 720 K в вакууме или в газовой среде. В данной работе вакуум ( $10^{-4}$  Torr) поддерживается откачкой малогабаритным цеолитовым насосом. Камера-криостат вместе с компактной вакуумной системой может перемещаться из положения для облучения образца в положение для оптических измерений.

Камеру-криостат апробировали на образце керамики  $\text{TiO}_2$  толщиной 570  $\mu\text{m}$ , полученном окислением технического титана (99.4 at.% Ti) в атмосфере муфельной печи при 875°C в течение 40 h. По данным рентгеноструктурного анализа синтезированный  $\text{TiO}_2$  содержал только фазу рутила. Результаты характеристики образца различными методами подробно описаны в работе [1]. Полученный образец  $\text{TiO}_2$  имел желтую окраску и отчетливо выраженные фотохромные свойства. После облучения на воздухе в УФ- или видимой области спектра у синтезированного образца  $\text{TiO}_2$  появлялось дополнительное поглощение в видимой области, которое полностью исчезало в результате прогрева на воздухе при 570 K. In situ обработка фотохромного рутила и измерение его спектров ДО при различных температурах в вакууме и в присутствии кислорода позволили получить спектры поглощения ЦО, наводимого при восстановлении, и темновой обратимой термоактивации.

Спектры ДО  $R(\lambda)$  измеряли в области 300–2500 nm с помощью камеры-криостата и спектрофотометра Cary 5000, снабженного интегрирующей сферой. Спектры поглощения  $A(h\nu)$  рассчитывали как разность спектра отражения эталона (Spectralon) и спектра отражения образца, а спектры индуцированного поглощения  $\Delta A(h\nu)$  — как разность спектров ДО, зарегистрированных до  $R_1(h\nu)$  и после  $R_2(h\nu)$  воздействия.

На рис. 1 представлены спектры поглощения (разностные спектры ДО), наводимого в керамике  $\text{TiO}_2$  монохроматическим облучением в вакууме в течение 10 min в УФ- (кривая 1) и видимой области спектра (кривые 2–4) при  $T = 90$  K. На рис. 1 спектры приведены



**Рис. 1.** Нормированные спектры поглощения (разностные спектры ДО), индуцированного в керамике  $\text{TiO}_2$  облучением светом с  $h\nu = 3.4 \text{ eV}$  (1),  $3.05 \text{ eV}$  (2, 2a),  $2.75 \text{ eV}$  (3) и  $2.33 \text{ eV}$  (4) при  $T = 90 \text{ K}$  (1–4) и  $T = 290 \text{ K}$  (2a). Приведены номера кривых и максимальные значения поглощения, на которые нормированы спектры.

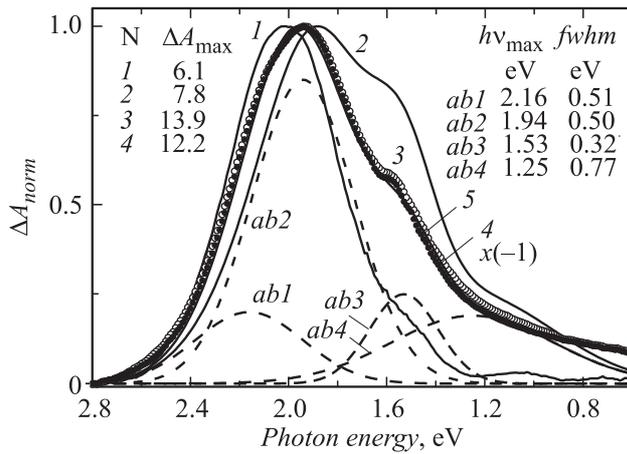
в нормированном на максимальное значение поглощения  $\Delta A_{\max}$  виде. Из рис. 1 видно, что все спектры фотоиндуцированного поглощения имеют максимум в области  $1.9\text{--}2.0 \text{ eV}$  и плечо при  $\sim 1.6 \text{ eV}$ , при этом по амплитуде ( $\Delta A_{\max}$ ) спектры различаются в 5–6 раз. Наиболее эффективным оказывается облучение вблизи края собственного поглощения рутила при  $h\nu = 3.05 \text{ eV}$ . Из рис. 1 следует также, что спектры поглощения, наводимые при комнатной температуре (кривая 2a) и  $T = 90 \text{ K}$  (кривая 2) по форме различаются мало. Спектры поглощения, представленные на рис. 1, принадлежат ЦО, которые образуются при фотовозбуждении  $\text{TiO}_2$  как в области собственного поглощения ( $h\nu = 3.4 \text{ eV}$ ), так и в области поглощения дефектов, определяющих желтую окраску керамики.

Впервые ЦО в  $\text{TiO}_2$ , поглощающие в видимой ( $\sim 2.0 \text{ eV}$ ) области спектра, были обнаружены в N-допированном анатазе после облучения в УФ- и видимой области спектра при  $T = 290 \text{ K}$  в вакууме, кислороде или водороде [2]. Фотоиндуцированные ЦО в N-допированном  $\text{TiO}_2$  [2] и

фотохромной керамике [1] были отнесены к центрам  $Ti^{3+}$ . Фотообразование таких центров в обеих модификациях  $TiO_2$  надежно установлено методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [3].

Голубую окраску восстановленного номинально чистого  $TiO_2$  также связывают с центрами  $Ti^{3+}$ -типа. Однако выявление отдельных полос поглощения  $Ti^{3+}$ -центров затруднено из-за плохого разрешения спектров поглощения [4–6]. Так, в спектрах поглощения монокристаллов рутила, восстановленных прогревом в  $H_2$  [4] или бомбардировкой нейтронами [5], на фоне бесструктурного поглощения проявлялись только слабо выраженные максимумы при 1.70 eV [4] или 1.63 eV [5]. В спектрах поглощения синего монокристалла рутила наблюдали пять полос поглощения в ближней ИК- и в видимой области спектра при 0.34, 0.86, 1.49, 2.3 и 2.91 eV [6], которые были отнесены к  $d-d$ -переходам в  $Ti^{3+}$ -ионах и переходам с переносом заряда в  $Ti^{3+}-Ti^{4+}$ -комплексах. Однако полоса при 1.49 eV, сопоставимая по положению в спектре с плечом при  $\sim 1.6$  eV на рис. 1, имеет полуширину 1.03 eV, которая превышает полуширину спектров поглощения, показанных на рис. 1. Полуширина наиболее широкого спектра 3 составляет 0.78 eV. Для спектров поглощения  $Ti^{3+}$ -ионов в монокристаллах сапфира типичны две перекрывающиеся полосы при  $\sim 2.5$  и  $\sim 2.2$  eV [7,8], а также полоса при 1.55 eV, которую связывают с комплексами  $Ti^{3+}-Ti^{4+}$  [8]. Таким образом, отнесение ЦО, фотоиндуцированных в  $TiO_2$ , к центрам  $Ti^{3+}$  на основании литературных спектральных данных носит сугубо качественный характер.

В связи с этим весьма результативным оказалось использование камеры-криостата для *in situ* высокотемпературной обработки образца в вакууме или кислороде. На рис. 2 приведены спектры поглощения, наведенного в результате двух последовательных прогревов при 720 K в течение 30 min (кривые 1 и 2), а также суммарный результат обработки (кривая 3). Спектры поглощения восстановленного образца имеют максимум при 1.9–2.0 eV и плечо при  $\sim 1.6$  eV, типичные для фотоиндуцированных спектров, показанных на рис. 1, а также плечо в области  $h\nu < 1.3$  eV. Представляет интерес также спектральное проявление окисления восстановленного образца. Прогрев в  $O_2$  при 670 K в течение 25 min на  $\sim 90\%$  уничтожает ЦО, созданные при восстановлении, при этом спектры поглощения (рис. 2, кривая 3) и просветления поглощения (кривая 4) практически идентичны. Общеизвестно (см., например, [3]), что восстановление  $TiO_2$  в вакууме сопровождается

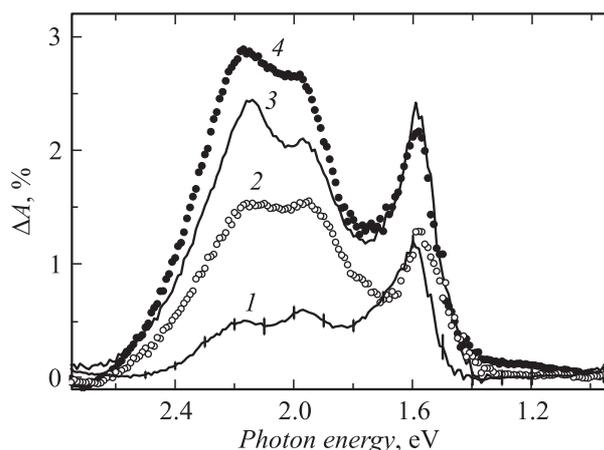


**Рис. 2.** Нормированные спектры поглощения, индуцированного прогревом окисленного образца керамики  $\text{TiO}_2$  в вакууме при  $T = 720 \text{ K}$  в течение 30 min (1), в течение следующих 30 min (2), в течение 60 min (суммарный результат, 3), а также спектр просветления после дополнительного прогрева в  $\text{O}_2$  ( $P = 1 \text{ Torr}$ ) при 670 K в течение 25 min (4). Спектр 4 приведен с обратным знаком; кривая 5, аппроксимирующая спектр 4, является суммой полос  $ab1$ ,  $ab2$ ,  $ab3$  и  $ab4$ . Приведены номера кривых и максимальные значения поглощения, на которые нормированы спектры. Все спектры ДО были зарегистрированы при  $T = 290 \text{ K}$ .

удалением структурного кислорода и образованием кислородной вакансии, а также двух электронов, локализованных в виде  $\text{Ti}^{3+}$ . Таким образом, отнесение фотоиндуцированных ЦО к центрам, связанным с ионами  $\text{Ti}^{3+}$ , подтверждается обратимым изменением спектров поглощения этих ЦО при восстановлении и окислении керамики  $\text{TiO}_2$ .

Кривая 5 на рис. 2 является аппроксимацией спектра просветления 4 суммой полос  $ab1$ – $ab4$  гауссовой формы. Параметры полос  $h\nu_{\max}$  и полуширина (FWHM) приведены на врезке. Полоса  $ab4$  при 1.25 eV присутствует и в некоторых спектрах фотоиндуцированного поглощения (рис. 1, кривые 2 и 3).

Принципиально новые сведения о центрах  $\text{Ti}^{3+}$  в керамике  $\text{TiO}_2$  дал обнаруженный в данной работе эффект температурного индуди-



**Рис. 3.** Разности спектров ДО, зарегистрированных при различных температурах (спектры температурно-индуцированного поглощения) в вакууме: 1 — 90 и 290 К, 2 — 90 и 420 К, 3 — 90 и 485 К, 4 — 90 и 520 К. Для спектра 1 приведена погрешность усреднения по 5 разностным спектрам.

рования (ТИ) поглощения ЦО. Установлено, что в атмосфере при  $290 \leq T \leq 620$  К и в вакууме в интервале  $\sim 200 \leq T \leq 520$  К рост температуры приводит к монотонному уменьшению отражательной способности образца  $R$  (в окисленном состоянии), а при снижении температуры — к полностью обратимому росту  $R$ . Уменьшение  $R$  носит спектрально-селективный характер. Разности спектров ДО, измеренных при температурах  $T_1$  и  $T_2$ ,  $\Delta A = R_{T_1} - R_{T_2}$ , если  $T_2 > T_1$ , показаны на рис. 3. Кривые имеют особенности при  $\sim 2.16$ ,  $\sim 1.97$  и  $\sim 1.58$  eV, которые очень близки к положению максимумов полос  $ab1$ ,  $ab2$  и  $ab3$  на рис. 2. Исходя из этого, считаем, что кривые, представленные на рис. 3, являются спектрами ТИ поглощения  $Ti^{3+}$ -центров. У окисленного образца  $TiO_2$  величина ТИ поглощения при  $\sim 2.16$  eV достигает 5% при  $T = 520$  К в атмосфере и 3% в вакууме (спектр 4 на рис. 3). В вакууме изменения  $\Delta A$  полностью обратимы, если температура не превышает  $\sim 520$  К, выше которой происходит восстановление образца. У восстановленного образца нагрев не приводит к регистрируемому росту поглощения,  $|\Delta A| \leq 0.35\%$ .

Отличительной особенностью полос в спектрах ТИ поглощения является малая полуширина, которая оценочно составляет 0.24–0.27 eV для полос при  $\sim 2.16$  и  $\sim 1.97$  eV и  $\sim 0.16$  eV для полосы при  $\sim 1.58$  eV. Таким образом, эти полосы оказываются в  $\sim 2$  раза уже, чем полосы  $ab1-ab3$  на рис. 2, кривая 5. Такую специфику полос ТИ поглощения  $Ti^{3+}$ -центров и его полную обратимость при снижении температуры можно связывать с вызванными нагревом искажениями кристаллического поля вблизи дефекта, включающего ионы Ti. Изучение природы обнаруженного эффекта является задачей отдельной работы.

Таким образом, использование новой камеры-криостата позволило в фотохромном  $TiO_2$  выявить оптически контролируемое образование/уничтожение центров окраски при восстановительной/окислительной обработке и обнаружить эффект обратимого температурного индуцирования их поглощения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00495 мол\_а). Работа Михайлова Р.В. поддержана грантом Правительства РФ для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых, № 14.Z50.31.0016. Авторы благодарят РЦ „Нанопотоника“ СПбГУ за содействие в проведении исследований.

## Список литературы

- [1] *Kuznetsov V.N., Ryabchuk V.K., Emeline A.V.* et al. // Chem. Mater. 2013. V. 25. P. 170–177.
- [2] *Emeline A.V., Sheremetyeva N.V., Khomchenko N.V.* et al. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111 (30). P. 11456–11462.
- [3] *Chiesa M., Paganini M.C., Livraghi S., Giamello E.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013, V. 15. P. 9435.
- [4] *Lu T.-C., Wu S.-Y., Lin L.-B., Zheng W.-C.* // Physica B. 2001. V. 304. P. 147–151.
- [5] *Lu T.-C., Lin L.-B., Wu S.-Y.* et al. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2002. V. 191. P. 236–240.
- [6] *Khomenko V.M., Langer K., Rager H., Fett A.* // Phys. Chem. Minerals. 1998. V. 25. P. 338.
- [7] *Grinberg M., Mandelis A., Fjeldsted K., Othonos A.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 5922–5934.
- [8] *Нижанковский С.В., Сидельникова Н.С., Баранов В.В.* // ФТТ. 2015. Т. 57. С. 763–767.