

06

Влияние условий синтеза на структурные, оптические и электрофизические свойства нанокompозитов $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}$

© М.Н. Мартышов,¹ А.В. Павликов,^{1,2} Е.В. Кытина,¹ О.В. Пинчук,² Т.П. Савчук,^{1,2} Е.А. Константинова,¹ В.Б. Зайцев,¹ П.К. Кашкаров^{1,3}

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991 Москва, Россия

² Национальный исследовательский университет электронной техники — МИЭТ, 124498 Зеленоград, Москва, Россия

³ Национальный исследовательский центр „Курчатовский Институт“, 123182 Москва, Россия
e-mail: pavlikov@physics.msu.ru

Поступило в Редакцию 8 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 1 декабря 2022 г.

Принято к публикации 6 декабря 2022 г.

Сформированы нанокompозиты на основе нанотрубок анодного оксида титана с наночастицами оксида меди и исследованы их структурные, оптические и электрофизические свойства. Методом электронного парамагнитного резонанса идентифицированы дефекты в структуре образцов и показано, что в результате осаждения оксида меди происходит формирование наночастиц CuO на поверхности нанотрубок. Обнаружено, что проводимость структуры уменьшается на несколько порядков величины при увеличении числа циклов осаждения. Показано, что данный эффект может быть связан с формированием гетеропереходов TiO_2/CuO на поверхности нанотрубок. Впервые показано, что увеличение содержания оксида меди в нанокompозитах $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}$ сопровождается уменьшением проводимости и ростом количества дефектов.

Ключевые слова: оксид титана, нанотрубки, нанокompозиты, наночастицы оксида меди, дефекты, проводимость.

DOI: 10.21883/JTF.2023.02.54500.221-22n

Введение

Фотокаталитические материалы на основе наноструктурированного диоксида титана (TiO_2) привлекают внимание исследователей благодаря высокой химической стабильности и фотокоррозионной устойчивости [1,2]. Эти материалы обладают большой удельной поверхностью и могут использоваться для фотокаталитического разложения органических примесей на воздухе или в воде, и преобразования углекислого газа (CO_2) до углеводородного топлива в процессе фотокатализа. Среди морфологических разновидностей наноструктур TiO_2 можно выделить массивы нанотрубок, полученные анодным окислением [3]. Упорядоченные массивы нанотрубчатого анодного оксида титана (НТАОТ) могут демонстрировать лучшую диффузию продуктов фотокаталитических реакций и более низкую скорость рекомбинации фотоиндуцированных носителей заряда по сравнению с наночастицами TiO_2 [4–6]. В настоящее время широко исследуются одностенные (ОС) и многостенные (МС) нанотрубки TiO_2 . В частности, показано, что МС нанотрубки обладают лучшей фотокаталитической активностью в реакциях преобразования CO_2 по сравнению с ОС [7], однако эффективность подобных материалов в качестве фотокатализаторов по-прежнему остается недостаточно высокой. Для улучшения фотокаталитических свойств наноструктур на

основе TiO_2 используют различные добавки, в том числе наночастицы других полупроводниковых материалов. Известно, что TiO_2 является широкозонным полупроводником ($E_g \sim 3.2 \text{ eV}$) и не чувствителен к свету видимого диапазона. Эту проблему можно решить, например, с помощью легирования TiO_2 различными примесями как металлами, так и неметаллами, также добавлением частиц таких узкозонных полупроводников как CdS , CdSe , V_2O_5 [8]. Введение примесей в TiO_2 сопровождается образованием энергетических уровней в запрещенной зоне, и соответственно расширением спектра поглощения в видимую область [8]. Нами разработан новый оригинальный метод определения положения энергетических уровней примесных центров (дефектов) в запрещенной зоне наноструктурированных полупроводников с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса [9,10]. Комбинирование TiO_2 с узкозонными полупроводниками также приводит к поглощению видимого света с последующей инжекцией электронов в зону проводимости TiO_2 , что обеспечивает его фотокаталитическую активность. Другой способ улучшения фотокаталитических свойств TiO_2 — это добавление частиц полупроводников p -типа проводимости [11–13]. В результате в структуре образуются p – n -гетеропереходы, поскольку TiO_2 является полупроводником n -типа [14]. В области p – n -перехода возникает электрическое поле, которое способствует разделению

фотоиндуцированных зарядов и соответственно задерживает нежелательную рекомбинацию электронов и дырок [15]. Оксид меди (CuO) обладает p -типом проводимости и шириной запрещенной зоны $E_g = 1.7 \text{ eV}$ [16], а следовательно, является перспективным материалов для модификации фотокаталитических свойств наноструктур на основе TiO_2 . Поэтому целью настоящей работы был синтез массивов МС нанотрубок анодного оксида титана (МС-НТАОТ), модифицированных наночастицами оксида меди, и сравнительный анализ их структурных и оптических свойств, состояний дефектов и транспорта носителей заряда. Такого рода характеристика образцов необходима для дальнейшего успешного изучения их фотокаталитических свойств.

1. Методика эксперимента

Синтез МС нанотрубок TiO_2 описан подробно в работе [7]. На поверхность массивов МС-НТАОТ осаждали оксид меди Cu_xO с использованием метода ионного наслаивания (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction — SILAR). Источником ионов меди являлся водный раствор $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pH которого доводили до 10 раствором 25% аммиака (NH_4OH). Как источник анионов использовали нагретый до 70°C раствор этилового спирта с деионизованной водой в соотношении 1:3. Метод SILAR состоит из трех этапов. На первом этапе происходит погружение образца в водный раствор хлорида меди, в котором присутствуют ионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$, на 30 с. На втором этапе образец погружается в раствор этилового спирта с деионизованной водой на 7 с. На третьем этапе осуществляется промывка образца в деионизованной воде в течение 30 с. Изменение количества осаждаемого на МС-НТАОТ оксида меди Cu_xO осуществлялось путем варьирования количества циклов ионного наслаивания — 10, 30 и 60 монослоев (образцы МС-НТАОТ/ Cu_xO -10, МС-НТАОТ/ Cu_xO -30, МС-НТАОТ/ Cu_xO -60 соответственно). После проведения ионного наслаивания полученные структуры были подвергнуты термической обработке в атмосфере воздуха при температуре 300°C в течение 60 min со скоростью нагрева $30^\circ\text{C}/\text{min}$.

Морфологию образцов изучали с помощью микроскопа Helios NanoLab 650 Dual Beam (FEI, Нидерланды). Исследования проводились при ускоряющем напряжении 1 kV. Регистрация спектров комбинационного рассеяния света (КРС) проводилась на микроскопической установке Horiba HR800 в геометрии обратного рассеяния с использованием десятикратного объектива. Источником возбуждения служил гелий-неоновый ($\lambda = 633 \text{ nm}$) лазер. Мощность лазера составляла $W = 10 \text{ mW}$. Использование дифракционной решетки 1800 штрихов/mm обеспечивало спектральное разрешение в 1 cm^{-1} . Спектры диффузного отражения света от исследованных образцов регистрировались с помощью спектрометра LS-55 Perkin Elmer. Особенно-

сти конструкции спектрометра и возможности управляющего программного обеспечения позволяют с большой точностью регистрировать спектры диффузного отражения света в диапазоне 200–800 nm при различных углах падения зондирующего луча на поверхность. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировали на спектрометре Bruker ELEXSYS-E500 (X-диапазон, чувствительность 10^{10} spin/G). Концентрацию парамагнитных центров (дефектов) рассчитывали с помощью эталона (монокристалл $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с известным числом парамагнитных центров). Значения g -фактора определяли с использованием стандарта $\text{MgO}(\text{Mn}^{++})$. Для измерения проводимости использовался пикоамперметр Keithley 6487. Напряжение на образец подавалось с источника, встроенного в пикоамперметр. Для контроля температуры использовался гелиевый криостат замкнутого цикла ARS DE-204SE. Перед измерениями образцы отжигались при температуре $T = 400 \text{ K}$ в вакууме в течение полутора часов для стабилизации свойств. Измерения проводимости были выполнены в диапазоне температур 240–400 K при давлении $p = 10 \text{ mbar}$. Удельная проводимость σ рассчитывалась по формуле

$$\sigma = \frac{d}{S} \times \frac{1}{R},$$

где R — полученное в эксперименте значение сопротивления структуры, S — площадь верхнего электрода, d — толщина слоя НТАОТ.

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 показаны РЭМ изображения как исходных образцов МС-НТАОТ, так и с нанесенными наночастицами оксида меди. Как видно из результатов РЭМ, с увеличением количества циклов осаждения размер осаждаемых наночастиц Cu_xO на поверхности МС-НТАОТ увеличивается. Также заметно, что осаждение в таких условиях приводит к формированию островков и неравномерному покрытию наночастицами поверхности массива НТАОТ. Средний размер осажденных наночастиц оксида меди для образцов МС-НТАОТ/ Cu_xO -10/30/60 составил 15, 22 и 20 nm соответственно. С увеличением количества циклов осаждения наночастицы Cu_xO формируют агломераты (слипаются). В то же время средний размер этих наночастиц остается примерно одинаковым и не зависит от количества циклов. Характерной особенностью образцов МС-НТАОТ/ Cu_xO -60 является наличие наночастиц оксида меди, имеющих форму игл или листов (рис. 1, *c*).

На рис. 2 представлены спектры КРС исходных образцов МС-НТАОТ и МТ-НТАОТ после 10, 30 и 60 циклов наслаивания оксида меди. Полосы на 142 cm^{-1} (E_{1g}), 394 cm^{-1} (B_{1g}), 515 cm^{-1} (A_{1g}/B_{1g}) и 635 cm^{-1} (E_g) свидетельствуют о кристаллической структуре анатаза [17]. Спектры образцов с нанесенными слоями оксида меди

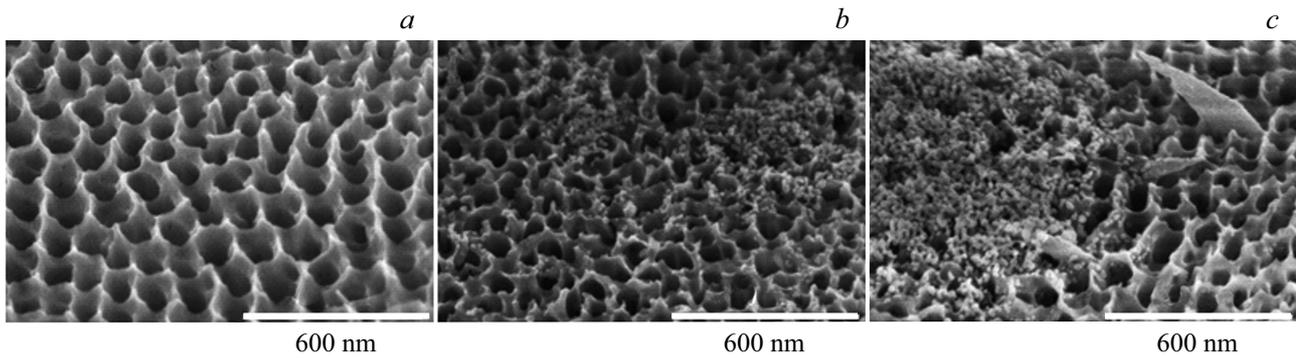


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности исходного образца МС-НТАОТ (а) и после ионного осаждения оксида меди МС-НТАОТ/ Cu_xO -30 (b), МС-НТАОТ/ Cu_xO -60 (c).

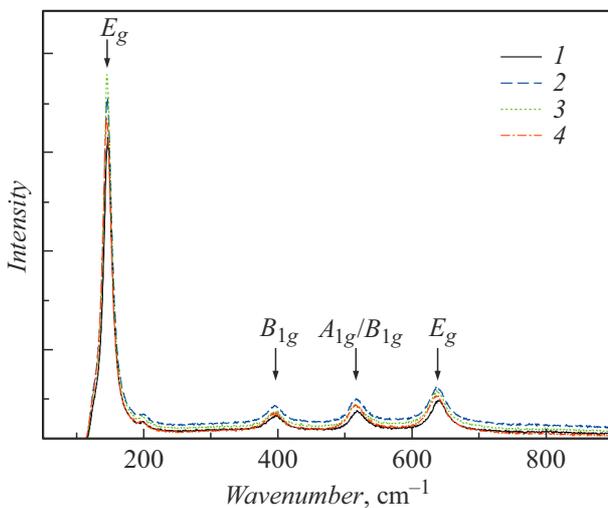


Рис. 2. Спектры КРС исходных образцов МС-НТАОТ (1) и нанокompозитов МС-НТАОТ/ Cu_xO -10 (2), МС-НТАОТ/ Cu_xO -30 (3), МС-НТАОТ/ Cu_xO -60 (4).

содержат те же линии, что и исходный образец. Это свидетельствует о том, что пористый TiO_2 имеет более высокую эффективность рассеяния, чем наночастицы Cu_xO . Согласно литературным данным [18], сигналы в спектре КРС от оксидов меди можно наблюдать на 109–110, 146–153, 215, 300, 350, 515 и 638–665 cm^{-1} . Первые три спектральные линии и широкие полосы в области 500–550 и 638–665 cm^{-1} характерны для Cu_2O , а линии 300, 350 и 640 cm^{-1} свойственны оксиду CuO . Но интенсивность линий в спектре КРС от тонких оксидных слоев существенно меньше, чем от нанотрубок диоксида титана. Более того, линии в интервалах 109–215, 370–420, 490–550 и 600–670 cm^{-1} перекрываются с интенсивными линиями МС-НТАОТ. Это может быть причиной того, что в спектрах КРС на рисунке незаметны изменения для МС-НТАОТ/ Cu_xO по сравнению с исходным образцом.

Наряду со структурными свойствами, важно определить ширину запрещенной зоны, коэффициент поглоще-

ния, в том числе определить вклад примесного поглощения исследуемых образцов. Указанные характеристики образцов были получены из спектров диффузного отражения света, поскольку все образцы являются непрозрачными и представляют собой массивы нанотрубок на поверхности титановой фольги. В частности, спектральная зависимость коэффициента поглощения была определена из спектров диффузного отражения света. Перед исследованием данных спектров предварительно была изучена зависимость интенсивности рассеяния от угла падения зондирующего излучения. Оказалось, что при изменении угла падения в пределах от 20 до 80° интенсивность рассеянного излучения практически не менялась. Для дальнейших измерений был выбран угол падения 60°.

Характерный вид спектра диффузного отражения света от пленок МС-НТАОТ приведен на рис. 3, а. Спектры диффузного рассеяния света позволяют определить по так называемому краю собственного поглощения величину оптической ширины запрещенной зоны E_g полупроводниковых наноматериалов. Несмотря на то, что точной теории множественных рассеяний не существует, достаточно широко применяется теория диффузного отражения и пропускания оптически непрозрачных образцов — так называемая двухкомпонентная теория Кубелки и Мунка (см., например, [19,20]). 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 диффузное отражение R_∞ образца зависит только от отношения коэффициента поглощения α и коэффициента рассеяния S , а не отдельно от коэффициента рассеяния или коэффициента поглощения:

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

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

Для определения коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$ в широком диапазоне длин волн необходимо получить

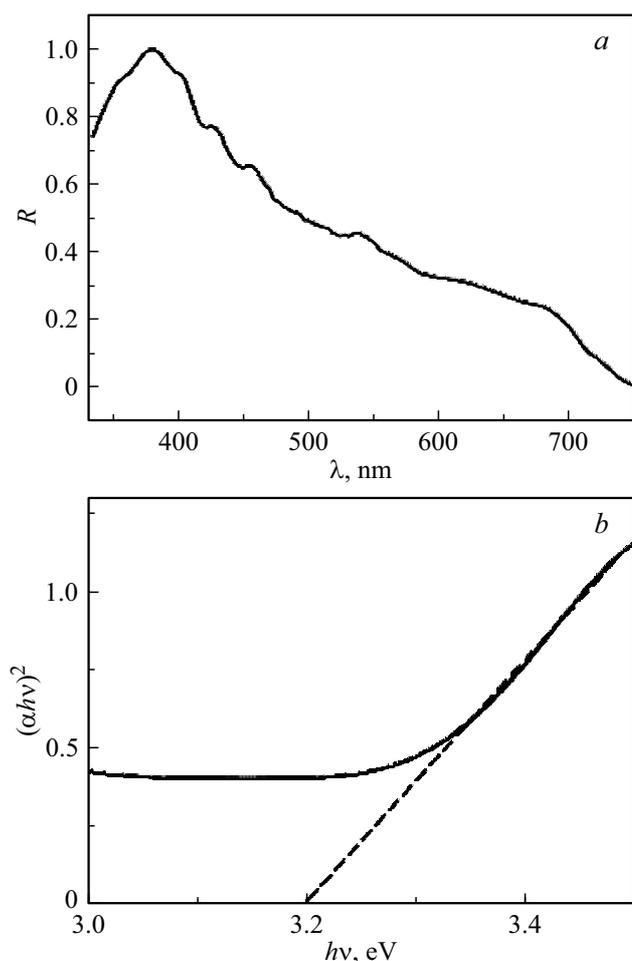


Рис. 3. Нормированный спектр диффузного отражения света от образца МС-НТАОТ (*a*). Схема определения ширины запрещенной зоны по теории Кубелки–Мунка для МС-НТАОТ (*b*).

зависимость $S(\lambda)$. Однако на практике при определении ширины запрещенной зоны всегда считают, что диапазон длин волн, в котором производится линейная аппроксимация зависимости $\alpha(\lambda)$, достаточно узок (в нашем случае — 20 nm), чтобы можно было считать S константой в этом диапазоне [19,20].

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

$$(\alpha h\nu)^2 = A^2(h\nu - E_g).$$

При анализе образцов МС-НТАОТ должен применяться подход для непрямозонных полупроводников. Однако было неоднократно показано, что применение подхода, разработанного для полупроводников с прямыми межзонными переходами, дает результаты, совпадающие с точностью до погрешности измерений с результатами для непрямозонных материалов. Это может быть объяснено тем, что за счет размерного эффекта несколько изменяется структура кристаллической решетки, что

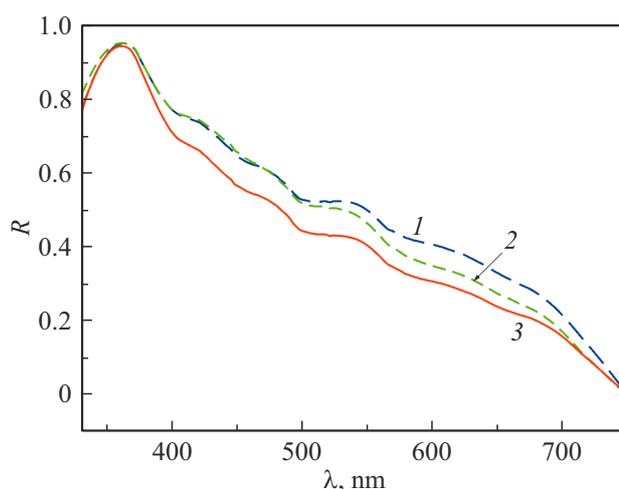


Рис. 4. Нормированные спектры диффузного отражения света нанокompозитов МС-НТАОТ/ Cu_xO -10 (1), МС-НТАОТ/ Cu_xO -30 (2) и МС-НТАОТ/ Cu_xO -60 (3).

может привести к росту вероятности прямых межзонных переходов [21].

Графические результаты анализа диффузного отражения с помощью теории Кубелки–Мунка представлены на рис. 3, *b*. Согласно выполненным расчетам, величина ширины запрещенной зоны для образцов МС-НТАОТ составляет 3.2 ± 0.1 eV. После введения в образцы оксида меди спектры диффузного отражения света зависят от количества оксида меди — соответствующие результаты для МС-НТАОТ/ Cu_xO представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что наибольшим поглощением света в видимой области обладают образцы МС-НТАОТ/ Cu_xO -60. Описанным выше способом были определены значения оптической ширины запрещенной зоны для образцов МС-НТАОТ/ Cu_xO -10, МС-НТАОТ/ Cu_xO -30 и МС-НТАОТ/ Cu_xO -60. Эти значения совпали в рамках погрешности и составили 3.3 ± 0.1 eV. Количество оксида меди на поверхности наноструктур диоксида титана настолько мало, что не может заметно повлиять на поглощение излучения.

Прежде чем перейти к анализу транспорта носителей заряда, необходимо изучить природу и свойства дефектов в исследуемых структурах. Одним из чувствительных методов детектирования дефектов, в том числе ионов меди, является спектроскопия ЭПР. На рис. 5 представлены результаты исследования данным методом. В спектре ЭПР исходных образцов TiO_2 доминирует сигнал от оборванных связей углерода ($\text{C}\cdot$), g -фактор Ланде $g = 2.0027$ [20]. Присутствие углерода в составе образцов, вероятно, обусловлено наличием этиленгликоля в электролите и также подтверждается данными элементного анализа. Спектры ЭПР нанокompозитов $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}$ представляют собой суперпозицию нескольких сигналов ЭПР. Во-первых, регистрируется мощный сигнал ЭПР от ионов меди Cu^{2+} ($g = 2.1612$) [22], что свидетельствует о наличии фазы CuO . В левой

части спектра ЭПР от ионов меди наблюдается „плечо“ (обозначенное на рис. 5 знаком *). Данное „плечо“ может быть обусловлено неразрешенным сигналом от ионов меди Cu^{2+} , замещающих ионы титана в решетке TiO_2 . Поскольку титан в решетке диоксида титана находится в состоянии Ti^{4+} , то при замещении его ионами меди Cu^{2+} будет происходить образование вакансий кислорода. В спектре ЭПР мы их не наблюдаем, поэтому можно сделать вывод, что они являются непарамагнитными. Также в правой части спектра ЭПР (рис. 5) наблюдается суперпозиция линий от дефектов типа C^{\cdot} , наблюдавшихся в исходных структурах, и от O_2^- радикалов ($g_1 = 2.029$, $g_2 = 2.009$, $g_3 = 2.003$). Появление O_2^- радикалов можно объяснить адсорбцией кислорода на вакансиях кислорода на поверхности TiO_2 и, возможно, на поверхности наночастиц оксида меди с последующим захватом электронов из зоны проводимости. Это может приводить к ограничению электронного транспорта и соответственно к уменьшению проводимости в нанокompозитах $\text{MC-HTAOT/Cu}_x\text{O}$ по сравнению с исходными структурами MC-HTAOT . С ростом количества циклов нанесения оксида меди интенсивность линии от ионов Cu^{2+} увеличивается. Кроме того, растет интенсивность сигнала ЭПР от O_2^- радикалов, что можно объяснить формированием данных радикалов не только на поверхности диоксида титана, но и на поверхности наночастиц меди.

Перейдем к обсуждению электрофизических свойств полученных структур. Методом измерения знака термо-ЭДС был определен тип проводимости в исследуемых структурах. Было обнаружено, что все образцы обладают проводимостью n-типа, что совпадает с литературными данными для нелегированного TiO_2 . Температурные зависимости проводимости исходного образца MC-HTAOT и образцов, модифицированных наночастицами Cu_xO , приведены на рис. 6. Для измерения проводимости использовались структуры, схематично изображенные на

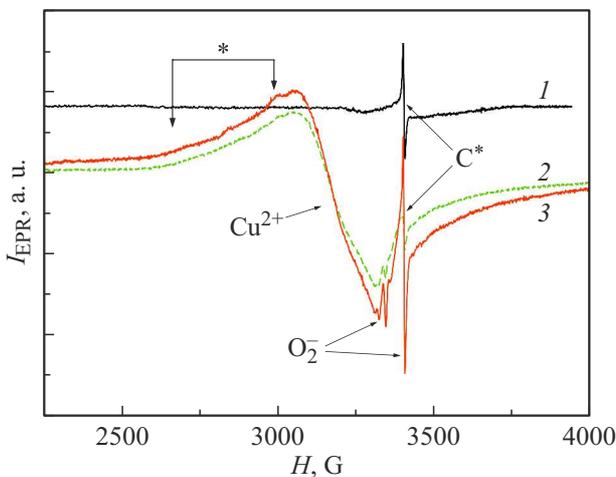


Рис. 5. Спектры ЭПР исходного образца MC-HTAOT (1) и нанокompозитов MC-HTAOT после 30 (2) и 60 (3) циклов осаждения оксида меди.

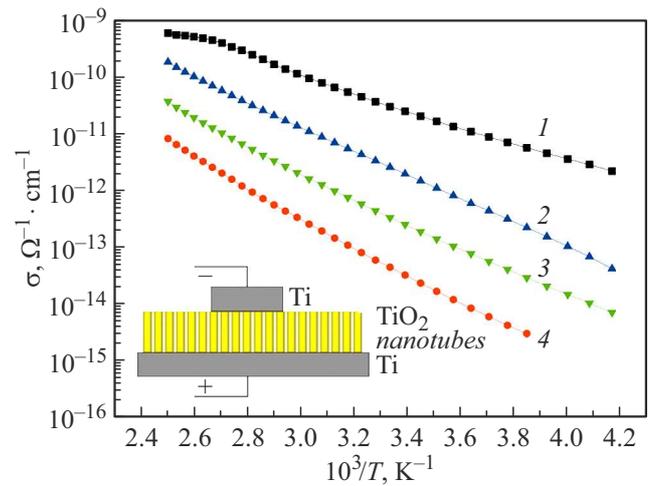


Рис. 6. Температурные зависимости удельной проводимости исходного образца MC-HTAOT (1) и нанокompозитов $\text{MC-HTAOT/Cu}_x\text{O-10}$ (2), $\text{MC-HTAOT/Cu}_x\text{O-30}$ (3) и $\text{MC-HTAOT/Cu}_x\text{O-60}$ (4). На вставке — схематичный вид структуры, используемой для измерения проводимости.

Удельная проводимость образцов при комнатной температуре и значения энергии активации проводимости

Образец	Удельная проводимость, $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	E_A , eV
MC-HTAOT	$3.0 \cdot 10^{-11}$	0.31
$\text{MC-HTAOT/Cu}_x\text{O-10}$	$2.5 \cdot 10^{-12}$	0.43
$\text{MC-HTAOT/Cu}_x\text{O-30}$	$3.2 \cdot 10^{-13}$	0.45
$\text{MC-HTAOT/Cu}_x\text{O-60}$	$4.3 \cdot 10^{-14}$	0.51

вставке рис. 6. В качестве нижнего электрода выступала титановая подложка, на которой непосредственно формировались образцы HTAOT . Верхний электрод размером $3 \times 4 \text{ mm}$ был также выполнен из материала подложки и плотно прижимался сверху к слою HTAOT . Как видно из рис. 6, температурные зависимости проводимости являются линейными в координатах $\ln(\sigma)$ от $1000/T$. Это означает, что их можно описать активационной зависимостью:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_A}{kT}},$$

где σ_0 — предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры, k — постоянная Больцмана, E_A — энергия активации.

В таблице представлены значения удельной проводимости образцов MC-HTAOT , измеренные при температуре 300 К, а также полученные в результате аппроксимации температурных зависимостей проводимости значения энергии активации, в зависимости от числа циклов наслаивания оксида меди. Видно, что модификация массивов нанотрубок частицами Cu_xO приводит к значительному уменьшению проводимости всей структуры. Для образцов с максимальным числом циклов обработки

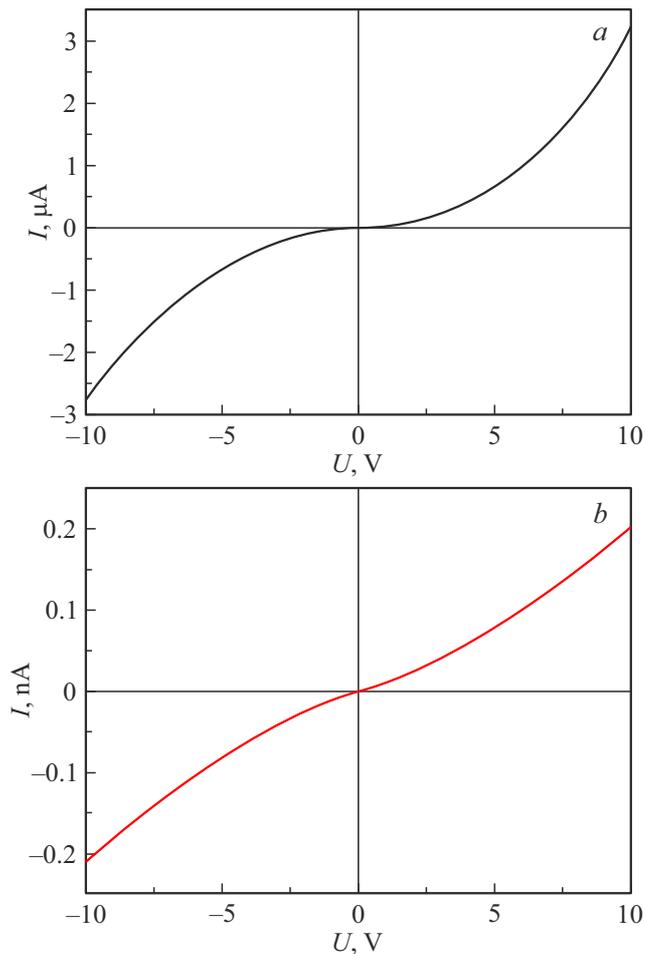


Рис. 7. ВАХ исходного образца МС-НТАОТ (а) и нанокompозита МС-НТАОТ/ Cu_xO -60 (b).

проводимость уменьшается на 3 порядка по сравнению с исходными образцами МС-НТАОТ. Также было обнаружено, что при добавлении в структуру Cu_xO , помимо уменьшения проводимости, происходит постепенное изменение энергии активации, которая увеличивается от 0.31 eV для исходного образца МС-НТАОТ до 0.51 eV для образца МС-НТАОТ/ Cu_xO -60.

Для лучшего понимания наблюдаемого эффекта уменьшения проводимости нанокompозитов МС-НТАОТ/ Cu_xO были исследованы их вольт-амперные характеристики (ВАХ). На рис. 7,а показана ВАХ исходного образца МС-НТАОТ, а на рис. 7,б — для МС-НТАОТ/ Cu_xO -60. Из рисунков видно, что ВАХ является симметричной и нелинейной. Нелинейность ВАХ, вероятно, связана с образованием барьера Шоттки на контакте Ti/TiO_2 [23]. Симметричность полученной зависимости говорит о том, что аналогичные барьеры образуются как на нижнем, так и на верхнем электроде.

Анализируя вышеприведенные данные, можно сделать вывод, что наблюдаемое значительное уменьшение проводимости нанокompозитов МС-НТАОТ/ Cu_xO можно связать с образованием p - n -гетероперехода

CuO/TiO_2 . Можно предположить, что данный гетеропереход CuO/TiO_2 образуется вблизи верхнего контакта в результате наслаивания частиц CuO на верхний слой нанотрубок TiO_2 , в результате чего может образоваться структура с p - n -переходом $\text{Ti}/\text{CuO}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$. Однако в этом случае ВАХ должна иметь ярко выраженный диодный характер [24]. В нашем же случае даже для структуры МС-НТАОТ/ Cu_xO -60 с максимальным количеством циклов обработки медью (рис. 7, б) ВАХ является симметричной, как и в случае с исходным образцом. Более линейный вид ВАХ для образцов МС-НТАОТ/ Cu_xO -60 по сравнению с исходными структурами, по-видимому, объясняется значительным ростом сопротивления самих нанотрубок диоксида титана, в результате чего контактное сопротивление на границах Ti/TiO_2 оказывает меньшее влияние на транспорт носителей заряда в структуре.

Таким образом, полученные экспериментальные данные указывают на то, что уменьшение проводимости нанокompозитов МС-НТАОТ/ Cu_xO по сравнению с исходными МС-НТАОТ связано с образованием p - n -гетеропереходов на поверхности нанотрубок диоксида титана. Чтобы лучше понять механизм влияния гетеропереходов на проводимость структуры, рассмотрим их энергетическую диаграмму. На рис. 8, а схематично изображена зонная диаграмма TiO_2 и CuO до их контакта. Положения краев энергетических зон относительно уровня вакуума (E_0) взяты из работы [16].

При контакте двух материалов разного типа проводимости происходит диффузия электронов из n -области в p -область и диффузия дырок из p -области в n -область. За счет процессов диффузии, а также рекомбинации с основными носителями заряда, вблизи перехода образуются области, обедненные свободными носителями заряда шириной x_n и x_p (рис. 8, б). Если ширина обедненных областей становится сопоставимой с толщиной стенок нанотрубок, то проводимость такой структуры в перпендикулярном подложке Ti направлении должна значительно падать, что и наблюдается в эксперименте. Следует отметить, что перенос заряда в образцах, модифицированных оксидом меди, по-прежнему идет по нанотрубкам TiO_2 , обладающих n -типом проводимости. Носители заряда в этом случае не преодолевают p - n -переход, а двигаются вдоль стенок нанотрубок. Наличие

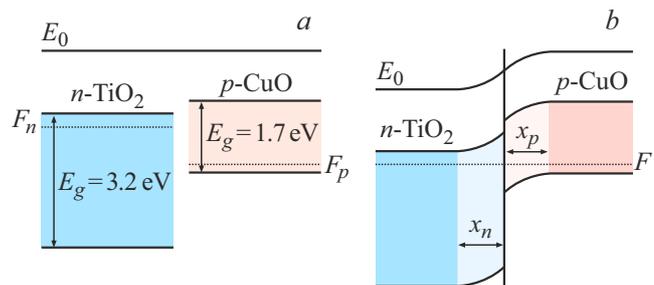


Рис. 8. Зонная диаграмма TiO_2 и CuO до контакта (а), после контакта и установления равновесия (b).

p - n -перехода влияет лишь на концентрацию свободных носителей в нанотрубках. Поэтому ВАХ такой структуры имеет симметричный, а не типичный для p - n -перехода выпрямляющий вид. Кроме того, вклад в уменьшение проводимости нанотрубок TiO_2 (n -тип) могут давать дефекты. На поверхности образцов адсорбируются молекулы кислорода с последующим захватом электронов из зоны проводимости, что приводит к формированию O_2^- радикалов, детектируемых методом ЭПР (см. выше), и уменьшению концентрации электронов в зоне проводимости. Полученные результаты дают ключ к лучшему пониманию электронных процессов и механизмов, определяющих изменение фотокаталитических и сенсорных свойств, в подобных структурах.

Заключение

Таким образом, в работе синтезированы массивы нанотрубок анодного оксида титана, на их основе сформированы наноконпозиты с наночастицами оксида меди, которые наносились с использованием метода ионного наплаивания (SILAR), и выполнено их детальное исследование с помощью комплекса методов, включающих микроскопию, оптическую и ЭПР спектроскопию, электрофизические методы. Полученные широкозонные образцы характеризуются поглощением в видимой области спектра вследствие наличия дефектов, что важно для практических применений, например, в фотокатализе, поскольку не требуются источники ультрафиолетового диапазона. Состояния дефектов изучены с помощью ЭПР спектроскопии. Установлено, что основным типом парамагнитных центров в наноконпозитах являются ионы меди (Cu^{2+}) и анион-радикалы кислорода (O_2^-), количество которых увеличивается с ростом содержания оксида меди в конпозитах. Методом ЭПР установлено, что в исследуемых образцах наночастицы оксида меди присутствуют в виде фазы CuO . Исследование электрофизических свойств показало, что проводимость структуры уменьшается на несколько порядков величины при увеличении числа циклов осаждения оксида меди. Предложена модель, объясняющая уменьшение проводимости, которая предполагает образование p - n -гетеропереходов TiO_2/CuO и хемосорбцию кислорода в виде O_2^- радикалов на поверхности образцов, что приводит к формированию слоев, обедненных носителями заряда. Впервые в работе продемонстрировано влияние числа циклов осаждения оксида меди на величину проводимости и концентрацию дефектов в наноконпозитах $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}$.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00494, <https://rscf.ru/en/project/21-19-00494/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Zubair, H. Kim, A. Razzaq, C.A. Grimes, S.-I. In. *J. CO₂ Util.*, **26**, 70 (2018).
- [2] J. Xiong, M. Zhang, M. Lu, K. Zhao, C. Han, G. Cheng, Z. Wen. *Chinese Chem. Lett.*, **33**, 1313 (2022).
- [3] C.A. Grimes, G.K. Mor. *TiO₂ Nanotube Arrays* (Springer US, Boston, MA, 2009)
- [4] Z. Liu, X. Zhang, S. Nishimoto, T. Murakami, A. Fujishima. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 8547 (2008).
- [5] J. Low, S. Qiu, D. Xu, C. Jiang, B. Cheng. *Appl. Surf. Sci.*, **434**, 423 (2018).
- [6] O.K. Varghese, M. Paulose, T.J. LaTempa, C.A. Grimes. *Nano Lett.*, **9**, 731 (2009).
- [7] T. Savchuk, I. Gavrilin, E. Konstantinova, A. Dronov, R. Volkov, N. Borgardt, T. Maniecki, S. Gavrilov, V. Zaitsev. *Nanotechnology*, **33**, 55706 (2022).
- [8] S. Rehman, R. Ullah, A.M. Butt, N.D. Gohar, J. Hazard. *Mater.*, **170**, 560 (2009).
- [9] E.A. Konstantinova, A.A. Minnekhanov, A.I. Kokorin, T.V. Sviridova, D.V. Sviridov. *J. Phys. Chem. C*, **122** (18), 10248 (2018).
- [10] E.A. Konstantinova, E.V. Kytina, V.B. Zaitsev, M.N. Martyshov, T.P. Savchuk, M.F. Kamaleev. *Russ. J. Phys. Chem. B*, **16** (4), 797 (2022).
- [11] P. Ravi, V. Navakoteswara Rao, M.V. Shankar, M. Sathish. *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 7517 (2020).
- [12] M.M. Jasim, O. A.A. Dakhil, E.H. Hussein, H.I. Abdullah. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **31**, 10707 (2020). DOI: 10.1007/s10854-020-03620-3
- [13] Y. Zhao, J. Chen, W. Cai, Y. Bu, Q. Huang, T. Tao, J. Lu. *Chem. Phys. Lett.*, **725**, 66 (2019).
- [14] I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara, K. Takeuchi. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **161**, 205 (2000).
- [15] H. Liu, Y. Wang, G. Liu, Y. Ren, N. Zhang, G. Wang, T. Li. *Acta Metall. Sin. (English Lett.)*, **27**, 149 (2014).
- [16] R. Marschall. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 2421 (2014).
- [17] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki. *J. Raman Spectrosc.*, **7**, 321 (1978).
- [18] L. Debbichi, M.C. Marco de Lucas, J.F. Pierson, P. Krüger. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 10232 (2012).
- [19] A.V. Shabalina, A.G. Golubovskaya, E.D. Fakhrudinova, S.A. Kulinich, O.V. Vodyankina, V.A. Svetlichyi. *Nanomaterials*, **12**, 4101 (2022). <https://doi.org/10.3390/nano12224101>
- [20] U.I. Gaya. *Europ. J. Chem.*, **2** (2), 163 (2011).
- [21] K. Byung-Hyun, P. Mina, K. Gyubong, K. Hermansson, P. Broqvist, C. Heon-Jin, L. Kwang-Ryeol. *J. Phys. Chem. C*, **122** (27), 15297 (2018).
- [22] A.I. Kokorin. In *Chemical Physics of Nanostructured Semiconductors* (CRC Press, London, 2003), p. 203–261.
- [23] P.A. Mini, A. Sherine, K.T. Shalumon, A. Balakrishnan, S.V. Nair, K.R.V. Subramanian. *Appl. Phys. A.*, **108**, 393 (2012).
- [24] O. Alev, E. Şennik, Z.Z. Öztürk. *J. Alloys Compd.*, **749**, 221 (2018). DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.03.268