

06;07;12

## Корреляция частоты колебания $E_g(1)$ и полуширины пика (101) на рентгенограмме наноразмерных частиц анатаза $\text{TiO}_2$

© Ю.М. Шульга, Д.В. Матюшенко, Е.Н. Кабачков, А.М. Колесникова, Е.Н. Куркин,  
И.А. Домашнев, С.Б. Бричкин

Институт проблем химической физики РАН,  
142432 Черноголовка, Московская область, Россия  
e-mail: shulga@icp.ac.ru

(Поступило в Редакцию 5 марта 2009 г.)

Установлено, что частота колебания  $E_g(1)$  в спектре комбинационного рассеяния наноразмерных частиц анатаза  $\text{TiO}_2$  растет линейным образом с ростом полуширины пика (101) на их рентгенограмме.

Известно, что спектр комбинационного рассеяния (КР) для частиц полупроводниковых материалов меняется при изменении их размеров в нанометровой области (см., например, работы [1–3] и ссылки к ним). Однако для каждого конкретного случая вид этой зависимости может иметь свои особенности, определяемые элементарным и фазовым составом материала, а также дисперсией размеров частиц.

Целью настоящей работы является изучение экспериментальной зависимости положения наиболее интенсивного пика в спектре КР-частиц анатазной модификации  $\text{TiO}_2$  от полуширины пика (101) на соответствующей порошковой рентгенограмме —  $\delta(2\Theta_{101})$ . Актуальность такой задачи обусловлена, прежде всего, практическим использованием оксида титана в качестве основы фотокатализаторов, химических сенсоров, диэлектрического материала в конденсаторах и для других целей [4–15].

В спектре комбинационного рассеяния анатаза можно наблюдать 3  $E_g$  пика, которые располагаются при 144, 197 и  $639 \text{ см}^{-1}$  (в работе [16] они обозначены как  $E_g(1)$ ,  $E_g(2)$  и  $E_g(3)$  соответственно), 2  $B_{1g}$  пика ( $399$  и  $519 \text{ см}^{-1}$ ) и  $A_{1g}$  пик ( $513 \text{ см}^{-1}$ ). Пики, расположенные вблизи  $513$  и  $519 \text{ см}^{-1}$ , разрешаются только при низкой температуре [17], а пик  $E_g(2)$  имеет относительно малую интенсивность. Таким образом, наибольшей информативностью обладают пики, расположенные при  $144$ ,  $399$  и  $639 \text{ см}^{-1}$ . Из них наиболее интенсивным является пик  $E_g(1)$ .

В принципе, влияние размера частиц ( $D$ ) на частоту ( $\nu$ ) колебания  $E_g(1)$  наноразмерного анатаза уже изучалось. Так, например, в работе [16] были измерены спектры 4 образцов со средним размером частиц 4, 8, 20 и  $34 \text{ nm}$  соответственно и установлено, что величина  $\nu(E_g(1))$  растет с уменьшением размера частиц. Похожие зависимости были получены в работах других авторов [18–24]. Во всех случаях для определения среднего размера частиц авторы использовали рентгенограммы исследуемых образцов и формулу Шерера:  $D_{hkl} = k\lambda/\beta_{hkl} \cos \Theta_{hkl}$ , где  $k$  — константа, которая для кубической решетки близка к единице,  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения,  $\Theta_{hkl}$  — дифракционный угол,  $\beta$  — полуширина дифракционного пика (в радианах).

При этом, как правило, не сообщалось, учитывался или нет вклад в полуширины дифракционных пиков микронапряжений. Предполагалось также, что все образцы были однофазными, что в случае нанодисперсных порошков часто нельзя утверждать однозначно вследствие присутствия рентгеноаморфной составляющей. Наконец, вклад в полуширину дифракционного пика вносит также приборная функция (ширина щелей, рентгеновский источник, шумы приемника и усилителя и пр.), которая может заметно отличаться для разных приборов. Учет такого рода систематических ошибок, как правило, также отсутствует в упомянутых работах.

Нами было решено изучить корреляцию двух экспериментальных измеряемых величин  $\delta(2\Theta_{101})$  и  $\nu(E_g(1))$  для большого числа образцов, причем образцы с небольшой примесью рутила (до 30%) также не исключались из рассмотрения.

Основная часть образцов (1–19) диоксида титана была синтезирована в ИПХФ РАН золь-гель методом. Исходную гидролизную смесь получали методом управляемого гидролиза  $\text{TiCl}_4$  с последующей нейтрализацией  $\text{NaOH}$  в охлаждаемом реакторе при температуре  $30$ – $38^\circ\text{C}$ . Выпаривание досуха производилось на плитке в графитовых тиглях при постоянном помешивании. После этого в тех же тиглях происходил отжиг при заданной температуре. Отмывка  $\text{TiO}_2$  от хлорида натрия проводилась дистиллированной водой на воронке Бюхнера водоструйным насосом, дальнейшая сушка осуществлялась на воздухе при комнатной температуре.

Несколько образцов (11, 12) было получено путем разложения  $\text{TiCl}_4$  в токе СВЧ-разряда в кислородсодержащей атмосфере. Подробности плазмохимического синтеза описаны в работе [25].

Образец 13 был закуплен (торговая марка Nambicat). Происхождение трех образцов (14–16) не установлено.

Все рентгенограммы были записаны на приборе ДРОН АДП-2-02 (монохроматическое  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Полуширину дифракционного пика (101)  $\delta(2\Theta)$  определяли как полуширину подгоночного гауссиана, описывающего профиль пика с линейной аппроксимацией фона. Описание профиля этого дифракционного пика с помощью функции Лоренца было менее удовле-

творительным, особенно при больших значениях полуширины. Отметим, что  $\beta_{101}$  определяли как  $\beta_{101} = \{\pi \times \delta(2\Theta_{101})\} / 180$ .

Спектры комбинационного рассеяния (КР) возбуждали лазерным излучением с  $\lambda = 976$  nm и регистрировали с помощью прибора NXT FT-Raman 9650. Положение максимума пика определяли с использованием программы OMNIC. Воспроизводимость измеряемого значения  $\nu(E_g(1))$  для одного и того же материала в течение времени выполнения настоящей работы укладывалась в пределы  $\pm 0.1$   $\text{cm}^{-1}$ .

На рис. 1 представлена зависимость  $\nu(E_g(1))$  от  $\delta(2\Theta_{101})$  для изученных образцов. Видно, что наблюдаемую зависимость можно описать прямой линией  $\nu(E_g(1)) = k \times \delta(2\Theta_{101}) + A$ , где  $k = 6.101 \pm 0.428$   $\text{cm}^{-1}\text{deg}^{-1}$ ,  $A = 142.47 \pm 0.30$   $\text{cm}^{-1}$ . Прежде всего, обращает на себя внимание то обстоятельство, что отклонение экспериментальных точек от среднестатистической зависимости нельзя приписать недостаточно высокой точности эксперимента. Отсюда следует, что небольшой сдвиг пика  $E_g(1)$  в спектре комбинационного рассеяния не обязательно означает, что изменился размер частицы  $\text{TiO}_2$ . Факторами, влияющими на положение пика  $E_g(1)$ , могут быть, например, вакансии в кислородной подрешетке, внутренние микронапряжения, состояние поверхности частиц и т. п.

По физическому смыслу значение  $A$  должно совпадать с положением пика  $E_g(1)$  в хорошо закристаллизованном порошке анатаза [ $\delta(2\Theta_{101}) = 0$ ]. В литературе, однако, часто сообщается, что пик  $E_g(1)$  в анатазе расположен при  $144$   $\text{cm}^{-1}$  (см., например, [19–21]). Скорее всего, значение  $144$   $\text{cm}^{-1}$  — это дань исторической традиции, связанной с необходимостью различать положения пиков  $E_g(1)$  в анатазе и  $B_{1g}$  в рутиле. С другой стороны, понятно также, что дифракционный пик с нулевой полушириной — это также абстракция. Однако полученные нами данные позволяют утверждать, что экспериментально определенное значение  $143$   $\text{cm}^{-1}$

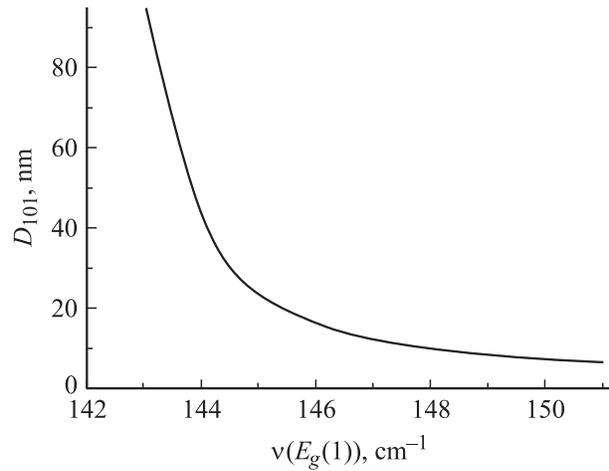


Рис. 2. Зависимость  $D_{101}$  от  $\nu(E_g(1))$ .

для пика  $E_g(1)$  в хорошо закристаллизованном анатазе нельзя *a priori* считать ошибкой. Отметим здесь, что в публикациях, посвященных спектрам КР диоксида титана, можно найти значение  $142$   $\text{cm}^{-1}$  для  $\nu(E_g(1))$  в анатазе [18].

Заметные сдвиги максимума пика  $E_g(1)$  можно вполне обоснованно связывать с изменением среднего размера частиц анатаза. В этом случае желательно иметь методику экспресс-оценки наблюдаемого эффекта. Для этой цели линейная зависимость  $\nu(E_g(1)) = k \times \delta(2\Theta_{101}) + A$  с определенными выше численными значениями коэффициентов  $k$  и  $A$  с помощью уравнения Шерера была перестроена в зависимость  $D_{101} = D_{101}(\nu(E_g(1)))$  (рис. 2). При этом преобразовании считалось  $k = 0.9$  и  $\lambda = 0.154$  nm.

Видно, что зависимость, представленная на рис. 2, будет давать не надежные оценки размера частиц при  $\nu(E_g(1)) < 144$   $\text{cm}^{-1}$ . При малых размерах частиц анатаза (менее 10 nm) контрастность дифракционной картинки резко падает. Возможно, что более надежные оценки относительного размера частиц в этом случае можно получить при использовании спектров КР. Рис. 2 также свидетельствует о том, что вид зависимости положения пика  $E_g(1)$  в спектре КР анатаза от размера частиц трудно установить экспериментально при ограниченном числе точек.

### Список литературы

- [1] Manciu F.S., Sahoo Y., Carreto F., Prasad P.N. // J. Raman Spectrosc. 2008. Vol. 39. P. 1135.
- [2] Swamy V. // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. P. 195 414.
- [3] Liang L.H., Shen C.M., Chen X.P. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. Vol. 16. P. 267.
- [4] O'Regan B., Grätzel M. // Nature. 1991. Vol. 353. P. 737.
- [5] Pawlewicz W.T., Exarhos G.J., Conaway W.E. // Appl. Opt. 1983. Vol. 22. P. 1837.
- [6] Kormann C., Bahnemann D.W., Hoffmann M.B. // J. Phys. Chem. 1988. Vol. 92. P. 5196.

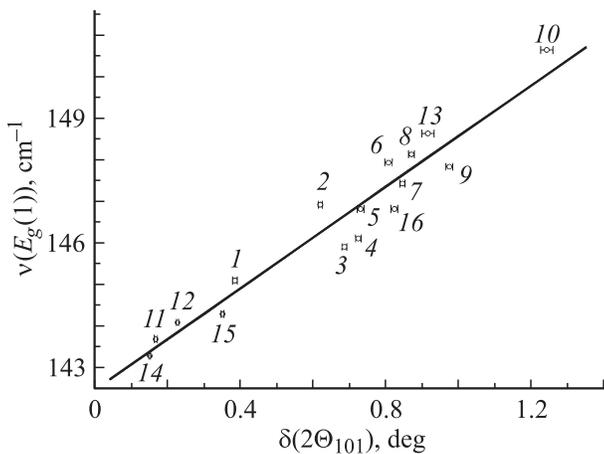


Рис. 1. Зависимость положения пика  $E_g(1)$  в спектре КР от полуширины дифракционного максимума  $\delta(2\Theta_{101})$  для изученных образцов диоксида титана (анатазная модификация).

- [7] *Kamat P.V., Dimitrijevic N.M.* // Sol. Energy 1990. Vol. 44. P. 83.
- [8] *Kimer U., Schierbaum K.D., Gopel W.* et al. // Sensors and Actuators B. 1990. Vol. 1. P. 103.
- [9] *Desu S.B.* // Mater. Sci. Eng. B. 1992. Vol. 13. P. 299.
- [10] *Takao Y., Iwanaga Y., Shimizu M.* et al. // Sensors and Actuators B. 1993. Vol. 10. P. 229.
- [11] *Lobl P., Huppertz M., Mergel D.* // Thin Solid Films. 1994. Vol. 251. P. 72.
- [12] *Ha H.K., Yosimoto M., Koinuma H.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 68. P. 2965.
- [13] *Natarajan C., Nogami G.* // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. P. 1547.
- [14] *Gao L., Li Q., Song Z., Wang J.* // Sensors and Actuators B. 2000. Vol. 71. P. 179.
- [15] *Grätzel M.* // Nature. 2001. Vol. 414. P. 338.
- [16] *Swamy V., Kuznetsov A., Dubrovinsky L.S.* et al. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 184302.
- [17] *Mikami M., Nakamura S., Kitao O., Arakawa H.* // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66. P. 155213.
- [18] *Kelly S., Pollak F.H., Tomkiewicz M.* // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101. P. 2730.
- [19] *Barsani D., Lottici P.P., Ding X.-Z.* // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 72. P. 73.
- [20] *Zhang W.F., He Y.L., Zhang M.S.* // J. Phys. D. 2000. Vol. 33. P. 912.
- [21] *Barbaroni E., Kholmanov I.N., Piseri P.* // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81. P. 3052.
- [22] *Li Bassi A., Cattaneo D., Russo V.* // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98. P. 074305.
- [23] *Zhu K.-R., Zhang M.-S., Chen Q., Yin Z.* // Phys. Lett. A. 2005. Vol. 340. P. 220.
- [24] *Lei Y., Zhang L.D., Fan J.C.* // Chem. Phys. Lett. 2001. Vol. 338. P. 231.
- [25] *Куркин Е.Н., Шульга Ю.М., Домашнев И.А.* и др. // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 8. С. 27.