

## Катодолюминесценция порошков $\text{TiO}_2$

М. М. Михайлов, С. А. Юрьев

Исследована катодолюминесценция (КЛ) порошка диоксида титана при температуре 87 К, зарегистрированы полосы при 265, 275, 490, 515, 815 и 1080 нм. На длинноволновом крыле полосы при 515 нм обнаружен максимум при 590 нм. Наиболее интенсивными являются полосы в видимой области. Предложена интерпретация полос. Полоса при 1080 нм зарегистрирована впервые, её природа не известна. Облучение ускоренными электронами приводит к уменьшению интенсивности полос. Для полосы при 815 нм обнаружено увеличение интенсивности в начале облучения. Возгорание люминесценции объясняется очисткой поверхности порошка электронным пучком, загасание — концентрационным тушением на радиационных дефектах.

**Ключевые слова:** люминесценция, спектры, порошки, температура, гашение, облучение, кинетика, полосы, поглощение.

In this paper, at research of cathodoluminescence of titanium dioxide powder at a temperature of 87 K, bands at 265, 275, 490, 515, 815 and 1080 nm recorded. On the long wavelength wing of the strip at 515 nm, maximum at 590 nm was detected. Bands in the visible region are most intense. Interpretation of bands suggested. Band at 1080 nm was registered for the first time, its nature is not known. The irradiation with accelerated electrons results in decrease of the intensity of bands. For the band at 815 nm increase of intensity detected at the beginning of irradiation. Ignition of luminescence explained by surface cleaning, extinction — the concentration quenching on radiation defects.

**Keywords:** luminescence, powders, temperature, quenching, radiation, kinetics, bands, absorption.

### Введение

Порошки диоксида титана находят широкое применение: в фотокатализе, в отражающих слоях и покрытиях космических аппаратов, в бытовых красках, то есть там, где на них действуют ультрафиолетовое излучение солнца и заряженные частицы. Под действием излучений образуются фото- и радиационные дефекты, которые приводят к появлению полос поглощения и изменению спектров люминесценции и диффузного отражения ( $\rho_\lambda$ ).

Если для фото катализа появление таких полос является положительным фактором, приводящим к увеличению фото активности и скорости фото сенсибилизации [1 – 5], то в других областях применения это явление приводит к отрицательным последствиям — “потемнению” покрытий и их разложению [4, 5]. С целью увеличения фото- и радиационной стойкости порошки  $\text{TiO}_2$  обрабатывают различными способами [6] и исследуют закономерности накопления дефектов и центров окраски (ЦО). Эффективным может быть

один из наиболее чувствительных методов анализа — по спектрам люминесценции, изменение параметров полос которых является индикатором дефектности кристаллической структуры. Исследований спектров люминесценции диоксида титана в ближней ИК-области чрезвычайно мало, а работы, посвященные влиянию излучений на такие спектры, практически отсутствуют.

Цель настоящей работы — исследование кинетики изменения параметров полос КЛ порошков  $\text{TiO}_2$  в области 300 – 1200 нм при облучении электронами.

### Методика эксперимента

Исследовали порошки рутила квалификации ОСЧ марок P1, P2, P02 и R10. Образцы для исследований приготавливали легким прессованием (давление  $P = 1 \text{ Па/см}^2$ ) в металлические чашечки диаметром 24 мм, глубиной 2 мм, которые устанавливали на предметном столике установки Спектр [7] в вакууме  $\leq 10^{-5} \text{ Па}$ , охлаждали жидким азотом предметный

столлик и окружающий экран. Записывали спектр КЛ (энергия электронов 30 кэВ, плотность потока  $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ ) при температуре  $T = 87 \text{ К}$ . Затем облучали электронами такой же энергии и после определенного времени записывали спектры КЛ.

Для определения природы полос излучения при  $T = 87 \text{ К}$  в вакууме  $10^{-5} \text{ Па}$  исследовали зависимость интенсивности полос при 515, 815 и 1080 нм порошков  $\text{TiO}_2$  квалификации Р1, Р2, Р02 и R10, обладающих разной удельной поверхностью.

### Результаты и обсуждение

В спектрах КЛ при 87 К регистрируется несколько полос (рис. 1). В УФ-области регистрируются полосы при 365 и 375 нм. С ростом температуры от 87 до 277 К происходит значительное уменьшение их интенсивности (рис. 2). Если при 87 К эти полосы отчетливо проявляются, то при 277 К они не заметны, а интенсивность излучения в области максимумов уменьшается примерно в 3 раза для полосы при 375 нм и в 20 раз для полосы при 365 нм. В видимой области регистрируются полосы при 490 и 510 – 520 нм, в ближней ИК-области — при 815 и 1080 нм. Наиболее интенсивными являются полосы в видимой области спектра.

Облучение электронами при 87 К приводит к уменьшению интенсивности полос (рис. 3). Закономерности изменения различных полос отличаются. Для полосы при 515 нм зарегистрировано только уменьшение интенсивности. После примерно 15 мин облучения регистрируется “провал” на кинетической кривой, который может быть обусловлен наличием нескольких полос излучения в этой области спектра, интенсивность которых при облучении изменяется по различным закономерностям (рис. 1). Скорость уменьшения интенсивности на первом этапе облучения не большая, затем, после  $\tau = 4 \text{ мин}$  она увеличивается.

Для полосы при 815 нм характерно увеличение интенсивности в начале облучения и уменьшение с ростом флюенса электронов. На первом этапе при времени облучения меньше 4 мин ( $\Phi = 2,6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) скорость изменения большая, при дальнейшем облучении она сокращается. Интенсивность полосы при 1080 нм не значительная, при облучении она плавно уменьшается.

Анализ выполненных ранее работ по люминесценции и поглощению диоксида титана [8 – 11] показывает, что в спектрах фотолюминесценции пленок регистрируются полосы поглощения и люминесценции в области от 220 до 900 нм. В спектрах поглощения кристаллов рубина, активированных

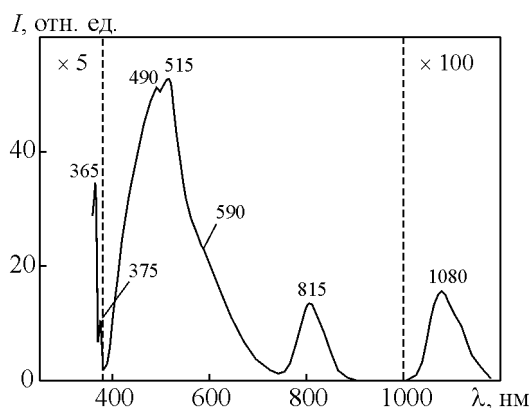


Рис. 1. Спектр КЛ  $\text{TiO}_2$  (рутил) при 87 К.

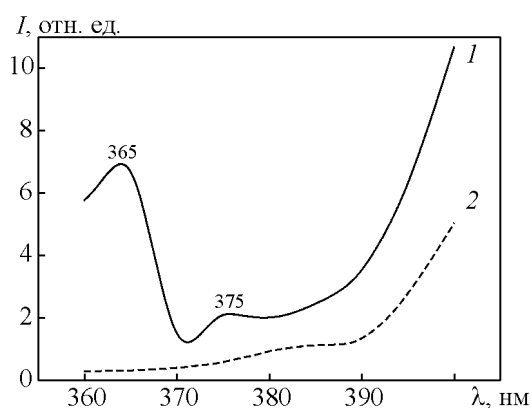


Рис. 2. Сравнение спектров КЛ рутила в УФ области при: 1 – 87 К, 2 – 277 К.

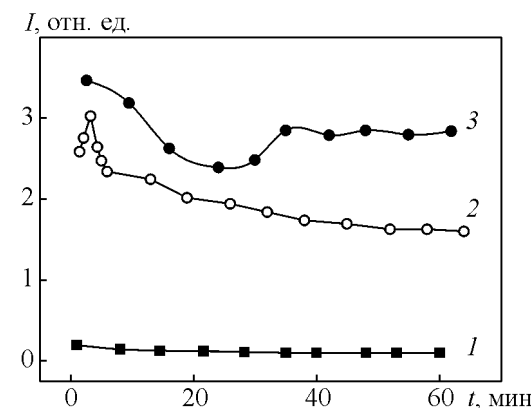


Рис. 3. Кинетика изменения интенсивности полос КЛ 1080 (1), 815 (2) и 515 (3) нм при облучении электронами ( $\Phi = 30 \text{ кэВ}$ ,  $\phi = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ ,  $T = 87 \text{ К}$ ).

титаном [8], регистрировали полосу поглощения при 230 нм, которую связывают с переходом электрона из d- в S-состояние в ионах  $\text{Ti}^{3+}$ .

В видимой области зарегистрирована полоса поглощения при 490 нм с перегибом в области

540 нм, обусловленная переходом  ${}^2T \rightarrow {}^2E$  в ионах  $Ti^{3+}$ . Основным состоянием иона  $Ti^{3+}$  является  ${}^2D$  с электронной конфигурацией  $3d^24s^2$ . Уровень иона  $3d^2({}^2D)$  расщепляется в октаэдрическом кристаллическом поле на два уровня  ${}^2T_{2g}$  и  ${}^2E_{2g}$ , энергетический зазор между которыми зависит от силы поля.

Полоса люминесценции при 820 нм ( $T = -186^\circ C$ ) ранее зарегистрирована в спектрах фотолюминесценции тонких ориентированных пленок  $TiO_2$ , полученных термическим окислением при  $600^\circ C$  [9]. Её интенсивность сокращается в 300 раз при изменении зернистости структуры от субмикроскопической до нанокристаллической. Эффект объясняется снижением вероятности присутствия дефектов в объеме с уменьшением размеров зерен. Эти дефекты, в частности, вакансии по кислороду, под действием сил отображения должны выходить на поверхность (свободную и границ зерен). Вероятнее всего, излучение происходит при переходе центра из возбужденного состояния вблизи зоны проводимости в основное. При повышении температуры измерений интенсивность этой полосы снижается.

Полученная зависимость интенсивности полосы при 815 нм от времени облучения не является неожиданной. Ранее [10, 11] в кинетике изменения интенсивности полос люминесценции на начальных стадиях облучения порошков различных марок зарегистрировано существенное начальное увеличение и дальнейшее последующее уменьшение интенсивности полос. Максимальные значения интенсивностей различных порошков достигаются при отличающихся значениях флюенса электронов.

Рост интенсивности определяется чистотой поверхности и значением удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) порошков. Для проверки этого предположения измеряли зависимость интенсивности полос при 515 и 815 нм от удельной поверхности порошков рутила различных марок методом низкотемпературной адсорбции аргона (Институт катализа СО РАН). Измерения показали (таблица), что для отечественных порошков P1, P2, P02 и порошка R10 производства Германии такая зависимость выполняется для обеих

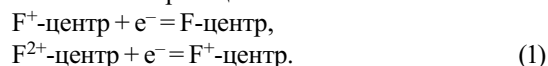
полос КЛ — с увеличением  $S_{уд}$  интенсивность полос уменьшается.

Поскольку увеличение интенсивности полос люминесценции обусловлено очисткой поверхности электронным пучком, состояние которой отличается у порошков различной квалификации, то с ростом дефектности поверхности, больше будет увеличиваться интенсивность при ее возгорании, в начальный период облучения.

Уменьшение интенсивности полос КЛ после достижения максимального значения, обусловлено, образованными в результате облучения радиационными дефектами в порошках. Чем меньше концентрация дефектов в объеме порошка до облучения, тем выше его радиационная стойкость. Чем меньше образуется радиационных дефектов при облучении, тем слабее будет рассеиваться излученный свет на таких дефектах (концентрационное тушение) и соответственно меньше изменится интенсивность люминесценции. Аналогичные результаты получены при изучении зависимости интенсивности полос КЛ от времени облучения порошков ZnO, и отражающих покрытий на их основе [12, 13].

О принадлежности полосы поглощения в ближней ИК области при 815 нм к анионным вакансиям свидетельствуют результаты исследований оптических свойств монокристаллов рутила [14 – 16]. Исследование изменений спектров  $\rho_\lambda$  порошков рутила после восстановления, до и после адсорбции кислорода показало наличие четырех элементарных полос при 1,17, 2,00, 2,55 и 2,81 эВ [17]. Кинетические кривые обесцвечивания описываются двумя экспоненциальными зависимостями, указывающими на наличие различных каналов исчезновения ЦО. Первые две полосы отнесены к кислородным вакансиям с одним и двумя электронами соответственно. Полосы при 2,55 и 2,81 эВ авторы [18] также связывают с анионными вакансиями.

Теоретические исследования показали [19] наличие трех полос поглощения при 0,2, 0,87 и 1,78 эВ, обусловленных  $F^{2+}$ -, F- и  $F^+$ -центрами окраски, образованными в реакциях:



В [20] проводили расчеты энергии ионизации первого и второго электронов анионных вакансий диоксида титана по модели атома гелия:

$$E = \frac{V}{K_0^2}, \quad (2)$$

где  $K_0 = n^2$ ,  $n$  — показатель преломления в максимуме полосы поглощения,  $V$  — потенциал ионизации атома гелия. Для первого электрона  $TiO_2$  (рутила) при

Таблица

Зависимость интенсивности полос КЛ при 515 и 815 нм от типа порошка  $TiO_2$  и его удельной поверхности

	Марка порошка			
	P2	R10	P1	P02
Удельная поверхность, $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	3,2 – 3,4	7,6	8,7	8,8
Длина волны, $\lambda_{max}$ , нм				
515	354	332	240	252
815	150	133	107	81

$V_1 = 24,6$  эВ,  $n_1 = 2,44$  для  $\lambda = 1700$  нм [21] энергия ионизации  $E$  равна  $0,7$  эВ, что соответствует полосе поглощения при  $1780$  нм. Для второго электрона при  $V_2 = 54,4$  эВ,  $n_2 = 2,50$  при  $\lambda = 850$  нм —  $E = 1,44$  эВ или  $860$  нм.

Отличие значений энергии ионизации первого ( $0,70$  и  $0,87$  эВ) и второго ( $1,44$  и  $1,78$  эВ) электронов, рассчитанные двумя методами не такие значительные. С учетом принятых в расчетах допущений можно принять, что полоса поглощения в области  $0,70 - 0,87$  эВ ( $1771 - 1425$  нм) обусловлена F-центрами, а полоса в области  $1,44 - 1,78$  эВ ( $861 - 697$  нм) — F<sup>+</sup>-центрами рутила. Аналогичные заключения сделаны ранее при изучении монокристаллов рутила [14 – 16, 22 – 24].

Поэтому полоса КЛ при  $815$  нм, зарегистрированная в настоящих исследованиях и полоса фотолюминесценции при  $820$  нм тонких ориентированных пленок рутила [9] обусловлена анионными вакансиями. Полоса поглощения в области  $861 - 697$  нм, полученная теоретическими расчетами и оценками, может быть полосой F<sup>+</sup>-центров рутила. Можно предположить, что поглощение и излучение этих полос происходит из одного и того же центра, которым является однократно ионизованная анионная вакансия или F<sup>+</sup>-центр рутила.

Полоса в видимой области, судя по её форме и наличию максимумов, является суперпозицией двух или даже трех полос излучения (рис. 1), что подтверждается результатами работ, в которых зарегистрированы полосы излучения при  $490$  и  $540$  нм [8], интерпретируемые переходами электронов  ${}^2T \rightarrow {}^2E$  в ионах  $Ti^{3+}$ .

В спектрах поглощения кристаллов рутила и минералов, включающих ионы  $Ti^{3+}$  [25, 26] регистрировали полосу поглощения в области  $515 - 530$  нм. В спектрах поглощения порошков  $TiO_2$  (рутила), облученных ультрафиолетом и электронами, в этой области регистрировали полосу при  $500 - 520$  нм [27, 28]. По особенностям изменения интенсивности в остаточном вакууме и в атмосфере после облучения полосу приписали к поглощению ионами  $Ti^{3+}$ . Эта полоса явно не разрешается, имеет сложную форму и может состоять из двух-трех элементарных полос. Поэтому на основании сопоставления приведенных выше данных можно предположить, что также как и полосы фото- и катодолуминесценции, поглощение в этой области определяется ионами  $Ti^{3+}$ .

Полосу люминесценции в УФ области при  $365$  нм ( $3,4$  эВ) на длинноволновом крыле которой заметна полоса при  $375$  нм ( $3,31$  эВ) (рис. 1, 2) ранее не регистрировали. Наиболее близкой по энергетическому положению является полоса при  $230$  нм ( $5,39$  эВ), которую регистрировали в спектрах

поглощения кристаллов рубина, активированных титаном [8]. Не исключено, что обе полосы определяются излучением одного и того же центра, которым, судя по энергии перехода электрона из d- в S-состояние, могут быть ионы  $Ti^{3+}$ .

Полосу люминесценции при  $1080$  нм ( $1,15$  эВ) ранее не регистрировали. Отсутствие в литературе данных по этой полосе мы связываем с ограниченными возможностями регистрирующей аппаратуры, работающей, как правило, в более коротковолновой области ( $\lambda = 190 - 900$  нм) чем эта полоса.

Отметим, что в спектрах поглощения восстановленного порошка рутила, полученных до и после адсорбции кислорода разложением интегральной полосы получена элементарная полоса при  $1,17$  эВ [20]. В этой же области спектров поглощения, полученных по разности спектров диффузного отражения исходного и облученного флюэном электронов  $1 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$  с энергией  $30$  кэВ порошков рутила (предварительно обработанных ультрафиолетом на воздухе), помимо других, нами ранее [20] зарегистрирована полоса поглощения при  $1100$  нм ( $1,13$  эВ). Она не значительно отличается по энергии от полосы при  $1,17$  эВ [27]. Поэтому близкое совпадение энергии полос люминесценции и поглощения в этой области может свидетельствовать об идентичности центров, определяющих эти полосы. Для проверки данного предположения необходимы дальнейшие исследования.

## Выводы

1. Исследована КЛ порошка диоксида титана в вакууме при температуре  $87$  К. Установлено наличие полос в УФ, видимой и ближней ИК-областях спектра при  $365, 375, 490, 515, 815$  и  $1080$  нм. На длинноволновом крыле полосы при  $515$  нм зарегистрирован максимум при  $590$  нм. Наиболее интенсивными являются полосы в видимой области.

2. Впервые зарегистрирована полоса люминесценции диоксида титана (рутил) с максимумом  $1080$  нм при температуре  $87$  К. Природа полосы не известна.

3. Предложена интерпретация природы полос излучения. Полосы в УФ области определяются переходами электронов из d- в S-состояние в ионах  $Ti^{3+}$ , полосы в видимой области — расщеплением  $3d^2({}^2D)$  уровня в октаэдрическом кристаллическом поле и переходами  ${}^2T \rightarrow {}^2E$  в ионах  $Ti^{3+}$ . Полоса при  $815$  нм определяется излучением F<sup>+</sup>-центров.

4. Интенсивность полос люминесценции при облучении ускоренными электронами уменьшается

за счет концентрационного тушения на радиационных дефектах. Для полосы при 815 нм установлено увеличение интенсивности в начале облучения, которое объясняется очисткой поверхности порошка электронным пучком.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания №7.1778.2011 и Соглашения № 1.В37.21.0330 по ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы” Минобрнауки.*

## Литература

1. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителя. Л.: Наука, 1967, 336 с.
2. Артемьев Ю.М., Рябчук В.К. Введение в гетерогенный фотокатализ. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1999, 304 с.
3. Иевлев В.М., Кунцев С.Б., Латышев А.Н. и др. Люминесценция тонких пленок диоксида титана. Конденсированные среды и межфазные границы, 2012, т.14, №2, с. 141 – 149.
4. Котов А.Г. Громов В.В. Радиационная химия гетерогенных систем. М.: Энергоиздат, 1988, с. 232.
5. Тюрин Ю.И. Хемовозбуждение поверхности твердых тел. Томск: Изд-во Томского ун-та, 2001, 622 с.
6. Михайлов М.М. Фотостойкость терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Томск: Издательство Томского университета, 2007, 380 с.
7. Михайлов М. М. Спектры отражения терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Т. 1. Томск: Издательство Томского университета, 2007, 314 с.
8. Михайлов М.М. Особенности образования дефектов катионной и анионной подрешеток при облучении модифицированных различными способами порошков диоксида титана. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2013, № 8, с. 45 – 52.
9. Михайлов М.М. О возможности повышения радиационной стойкости порошков  $TiO_2$ . Обработка ультрафиолетом в кислороде. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2007, № 8, с. 82 – 87.
10. Косицын Л.Г., Михайлов М.М., Кузнецов Н.Я., Дворецкий М.И. Установка для исследования спектров диффузного отражения и люминесценции твердых тел в вакууме. Приборы и техника эксперимента, 1985, № 4, с. 176 – 180.
11. Брызгалов А.И., Колотилов А.В., Акимова В.М. Сенсibilизация в кристаллах рубина, активированных высокой концентрацией ионов титана. Вестник ЮУрГУ. Серия “Математика, Механика, Физика”, 2010, № 30, вып. 3, с. 51 – 55.
12. Иевлев В.М., Солнцев К.А., Солдатенков А.А. и др. Субструктура и оптические свойства тонких ориентированных пленок рутила. Материаловедение, 2011, № 11, с. 32 – 37.
13. Cronemeyer D.C. Electrical and optical property of rutile single crystals. Phys. Rev, 1952, v. 87, no. 5, p. 876 – 885.
14. Атучин В.В., Григорьева Т.И., Мутилин С.В. Оптические свойства пленок  $TiO_2$ . Фундаментальные проблемы современного материаловедения, 2006, т. 3, вып. 2, с. 109 – 111.
15. Михайлов М.М. Изменение параметров полос ультрафиолетовой люминесценции окиси цинка, облученной электронами. Радиационно-стимулированные явления в твердых телах. Межвузовский сборник научных трудов. Свердловск, УПИ, 1983, вып. 5, с. 68 – 75.
16. Михайлов М.М. Светимость космических аппаратов. Катодолюминесценция терморегулирующих покрытий, Физика и химия обработки материалов, 2010, № 4, с. 12 – 18.
17. Богомолов В.Н., Мирлин Д.Н., Решина И.И. Поглощение света поляронами в кристаллах рутила ( $TiO_2$ ). Труды IX Международной конференции по физике полупроводников. Т. 1, М.: Наука, 1969, с. 165 – 172.
18. Богомолов В. Н., Мирлин Д. Н. Инфракрасное поглощение в проводящих кристаллах рутила. Письма в ЖЭТФ, 1967, т. 5, вып.9, с. 293-296.
19. Богомолов В.Н., Смирнов И. А., Шадричев Е. В. Теплопроводность, термо-э.д.с. и электропроводность чистых и легированных монокристаллов рутила ( $TiO_2$ ). ФТТ, 1969, т. 11, № 11, с. 3214 – 3218.
20. Лисаченко А.А., Кузнецов В.Н., Захаров М.Н., Михайлов Р.В. Взаимодействие  $O_2$ ,  $NO$ ,  $N_2O$  с поверхностными дефектами дисперсного диоксида титана. Кинетика и катализ, 2004, т. 45, № 2, с. 205 – 213.
21. Кузнецов В. Н., Крутицкая Т.К. Природа центров окраски в восстановленном оксиде титана. Кинетика и катализ. 1996, т. 37, № 3, с. 472 – 430.
22. Chen J., Lin L. B., Jing F-Q. Theoretical study of F-type color center in rutile  $TiO_2$ . J. of Physics and Chemistry of Solids, 2001, v. 62, p. 1257 – 1262.
23. Михайлов М.М., Дворецкий М.И. Кинетика накопления центров окраски в рутиле при облучении электронами. Известия Вузов. Физика, 1983, № 7, с. 30 – 34.
24. Воронкова Е.Н. Оптические материалы для ИК-техники. М.: Наука, 1965, 237 с.
25. Михайлов М.М., Дворецкий М.И. Изменение спектральной отражательной способности и интегрального коэффициента поглощения порошков  $TiO_2$  под действием излучения, имитирующего солнечное. Гелиотехника, 1981, № 3, с. 31 – 34.
26. Cronemeyer D.C. Infrared absorption of reduced rutile  $TiO_2$  single crystals. Phys. Rev. 1959, v. 113, no. 5, p. 1222 – 1226.
27. Кудинов Е. К., Мирлин Д.Н., Фирсов Ю. А. Частотная зависимость полярного поглощения в проводящих кристаллах  $TiO_2$ . ФТТ, 1969, т. 11, № 10, с. 2789 – 2801.

28. Чесноков Б.В. Кривые спектрального поглощения некоторых минералов, окрашенных титаном. ДАН СССР, 1959, т. 129, № 3, с. 647 – 649.
29. Ботяев И.М., Голодова И. В. Спектрально-люминесцентные свойства ионов  $Nd^{3+} Ti^{3+}$  в натрийгаллийфосфатном стекле. Оптика и спектроскопия, 1995, т. 78, № 3, с. 468 – 470.
30. Михайлов М.М., Гордиенко П.С., Сенько И.В. Отражательная способность пигментов диоксида титана со структурой анатаза и рутила и ее изменение под действием электронного облучения и излучения, имитирующего солнечное. Перспективные материалы, 2002, № 2, с. 40 – 43.
31. Михайлов М.М., Крутиков В.Н. Прогнозирование оптической деградации терморегулирующих покрытий космических летательных аппаратов по результатам наземных испытаний. Перспективные материалы, 1997, № 2, с. 18 – 26.

*Статья поступила в редакцию 27.02.2013 г.*

**Михайлов Михаил Михайлович** — Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, доктор физико-математических наук, профессор, специалист в области радиационной физики, материаловедения.  
E-mail: [membrana2010@mail.ru](mailto:membrana2010@mail.ru).

**Юрьев Семен Александрович** — Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, аспирант, специализируется в области радиационной физики, материаловедения.