

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

На правах рукописи

Миннеханов Антон Анурович

**Фотоэлектронные процессы в  
наноструктурированных материалах на  
основе диоксида титана с парамагнитными  
центрами**

01.04.10 – Физика полупроводников

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре общей физики и молекулярной электроники  
физического факультета Московского государственного университета  
имени М.В. Ломоносова (МГУ).

Научный руководитель: **Константинова Елизавета Александровна**  
доктор физико-математических наук, доцент,  
профессор кафедры общей физики и молекулярной  
электроники физического факультета МГУ

Официальные оппоненты: **Кульбачинский Владимир Анатольевич**  
доктор физико-математических наук, профессор,  
профессор кафедры физики низких температур и  
сверхпроводимости физического факультета МГУ

**Трахтенберг Леонид Израйлевич**  
доктор физико-математических наук, профессор,  
заведующий лабораторией функциональных нанокон-  
позитов отдела кинетики и катализа Института хими-  
ческой физики имени Н.Н. Семенова РАН

**Гаврилов Сергей Александрович**  
доктор технических наук, профессор,  
директор Института перспективных материалов и тех-  
нологий Национального исследовательского универси-  
тета «Московский институт электронной техники»

Защита состоится «19» апреля 2018 г. в 17 часов 30 минут на заседании диссертаци-  
онного совета МГУ.01.18 Московского государственного университета имени М.В. Ло-  
моносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 8, криогенный корпус,  
конференц-зал.

Email: [perov@magn.ru](mailto:perov@magn.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ  
имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»:  
<https://istina.msu.ru/dissertations/103265307/>

Автореферат разослан «\_\_\_» марта 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета МГУ.01.18,  
кандидат физико-математических наук,  
доцент

А.И. Ефимова

## Общая характеристика работы

### Актуальность работы.

За почти пятидесятилетнюю историю активного изучения диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) и структур на его основе было сделано множество фундаментальных открытий, позволивших найти для него новые и весьма неожиданные области применения. Так, диоксид титана, использующийся традиционно в качестве белого красителя, благодаря своим полупроводниковым свойствам, доступности и простоте синтеза стал одним из самых перспективных фотокатализаторов, и сегодня это направление продолжает активно развиваться. Отправной точкой изучения фотокаталитической активности диоксида титана стала публикация Фуджисимы и Хонды в журнале Nature 1972 года [1], в которой была показана возможность фотоэлектрохимического разложения молекул воды при действии ультрафиолетового (УФ) излучения в присутствии  $\text{TiO}_2$ . Уже в 1977 году была установлена фотокаталитическая активность  $\text{TiO}_2$  в отношении органических молекул [2; 3], а в 1983 году диоксид титана впервые был применен для очистки окружающей среды [4; 5]. В 1991 году Гретцель и соавторы нашли применение  $\text{TiO}_2$  в солнечной энергетике [6], создав т.н. сенсibilизированный красителем солнечный элемент (в русскоязычной литературе — ячейка Гретцеля), после чего объем публикаций по теме  $\text{TiO}_2$  значительно возрос и продолжает расти. Уникальные физико-химические свойства  $\text{TiO}_2$  нашли применение в медицине, фармацевтике, сенсорике, фотовольтаике, в создании супергидрофильных (незапотевающих) стекол и в других областях [7–10].

В то же время, широкое применение  $\text{TiO}_2$  в качестве фотоактивного материала ограничено некоторыми серьезными проблемами [11; 12]. Одна из них заключается в низкой фоточувствительности  $\text{TiO}_2$  в видимой области спектра вследствие большой ширины его запрещенной зоны ( $\sim 3,2$  эВ — соответствует УФ свету). Это не позволяет использовать устройства на ос-

нове  $\text{TiO}_2$  при естественном или искусственном освещении, что неизбежно приводит к увеличению материальных затрат на их производство, эксплуатацию и обслуживание в связи с усложнением конструкции. Существует несколько методов, позволяющих расширить область поглощения  $\text{TiO}_2$  в видимую область спектра, наиболее эффективным из которых является легирование кристаллической решетки  $\text{TiO}_2$  атомами металлов и неметаллов [13–15]. Это приводит к необходимому результату вследствие эффективного «сужения» запрещенной зоны материала за счет примесного поглощения света. Однако известен и ряд проблем, возникающих при легировании  $\text{TiO}_2$ , решить которые на сегодня не удалось — например, рекомбинация фотовозбужденных носителей заряда, участвующих в фотокаталитических реакциях, на примесных центрах. В целом, объемная и поверхностная рекомбинация носителей заряда является серьезной проблемой и для нелегированного  $\text{TiO}_2$ , особенно в форме наночастиц. Одним из подходов к решению данной проблемы является создание структур, в которых различными способами осуществляется пространственное разделение электронов и дырок. Однако и в этом случае решить проблему до конца не удастся, поскольку на первый план выходят новые и зачастую нетривиальные задачи — например, повышение стабильности фотокатализатора.

Таким образом, в настоящее время наиболее актуальной задачей является разработка на основе  $\text{TiO}_2$  новых материалов, удовлетворительных как с точки зрения простоты и доступности получения, так и с точки зрения получаемых фотокаталитических свойств, и последующее исследование связи морфологии образцов с их фотоэлектронными свойствами. Для фотокаталитических приложений наноструктурированного  $\text{TiO}_2$  очень важно изучить особенности протекания фотоиндуцированных реакций дефектов в данном материале, которые, как правило, парамагнитны. Поэтому одним из наиболее информативных методов исследования фо-

тоиндуцированных процессов в  $\text{TiO}_2$  является спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

### **Цель и задачи диссертационной работы.**

Целью настоящей работы являлось исследование влияния морфологии и химического состава полупроводниковых структур на основе  $\text{TiO}_2$  на фотоэлектронные процессы в них с участием парамагнитных дефектов. Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

1. Изучить влияние освещения в широком спектральном диапазоне на природу и основные параметры дефектов в образцах нано- и микрокристаллического диоксида титана, легированного различными примесями, а также в мезокристаллах  $\text{TiO}_2$  и наногетероструктурах  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$  и  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ .

2. Выявить механизмы фотоиндуцированных реакций дефектов в указанных структурах. Исследовать процессы накопления фотовозбужденных носителей заряда в образцах.

3. Исследовать на предмет деградации оптоэлектронные свойства образцов легированного диоксида титана в процессе хранения при нормальных условиях и при повышенной температуре.

4. Определить оптимальные параметры синтеза исследуемых структур, обеспечивающие их наилучшую фоточувствительность в видимой области спектра и наибольшее время жизни фотовозбужденных носителей заряда в них.

### **Научная новизна.**

В результате выполненных в диссертационной работе исследований были получены новые данные относительно природы парамагнитных центров и фотоэлектронных процессов с их участием в структурах на основе  $\text{TiO}_2$ , а именно:

1. Выявлены и изучены парамагнитные углерод-ассоциированные центры в образцах легированного углеродом  $\text{TiO}_2$ . Определены их параметры в темновых условиях и при освещении.

2. Обнаружена корреляция между концентрацией азотных дефектов в нанокристаллическом  $\text{N-TiO}_2$ , величиной фотопроводимости и скоростью фотокатализа.

3. Методом ЭПР изучены фотоиндуцированные реакции  $\text{N}^\bullet$ -радикалов в образцах легированного азотом  $\text{TiO}_2$ , синтезированных методом пиролиза гидролизованных аэрозолей. Проведено численное моделирование указанных реакций, результаты которого согласуются с экспериментом. Предложена зонная диаграмма образцов.

4. Предложена оригинальная методика исследования оптоэлектронных свойств образцов  $\text{N-TiO}_2$  на предмет стабильности, в основе которой лежит одновременный контроль концентрации дефектов и величины примесного поглощения света. При помощи данной методики выявлена трансформация парамагнитных  $\text{N}^\bullet$ -радикалов в образцах в непарамагнитные центры при сохранении неизменным общего количества азотной примеси. Установлено, что длительное хранение при температурах вплоть до  $80^\circ\text{C}$  не приводит к снижению фотокаталитической активности образцов.

5. В мезокристаллах  $\text{TiO}_2$  нового типа, синтезированных с использованием PEG-6000 в качестве матрицы, зарегистрированы парамагнитные дефекты  $\text{Ti}^{3+}$  в локальном окружении фтора, замещающего кислород в решетке  $\text{TiO}_2$ . Установлено, что с ростом времени отжига мезокристаллов снижается степень упорядоченности составляющих их нанокристаллитов  $\text{TiO}_2$ , что приводит к появлению новых типов ПЦ —  $\text{Ti}^{3+}$ /кислородная вакансия.

6. Методом ЭПР впервые изучены наногетероструктуры  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$  и  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ , содержащие азот в качестве легирующей примеси  $\text{TiO}_2$ . Установлено, что в образцах  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$  присутствуют  $\text{N}^\bullet$ -радикалы, кон-

центрация которых возрастает при освещении в широком диапазоне спектра, а также  $Ti^{3+}$ -центры (поверхностной и объемной локализации) и центры типа  $Mo^{5+}$ . В образцах  $TiO_2/MoO_3:V_2O_5$  выявлены парамагнитные ионы ванадия  $V^{4+}$  в очень высокой локальной концентрации. На основании данных ЭПР при освещении были построены зонные диаграммы оксидов, составляющих данные наногетероструктуры.

7. Разработана методика изучения процессов накопления заряда в наногетероструктурах  $TiO_2/MoO_3$  при помощи метода ЭПР-спектроскопии с использованием  $N^\bullet$ -радикалов в качестве фоточувствительной «метки». Полученные при помощи указанной методики результаты указывают на сохранение зарядового состояния ПЦ в образцах  $TiO_2/MoO_3$  в течение длительного времени (около 4 часов после прекращения освещения). Таким образом, показано, что исследуемые структуры обладают свойством накопления заряда.

8. Определены оптимальные параметры синтеза материалов различной морфологии на основе диоксида титана, обеспечивающие высокую фоточувствительность образцов при освещении светом видимого диапазона спектра.

### **Научная и практическая значимость.**

Результаты, изложенные в диссертационной работе, могут быть интересны как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Получены новые данные о фотоиндуцированных реакциях радикалов в структурах различного типа на основе  $TiO_2$ , среди которых можно выделить такие оригинальные материалы как микросферы легированного азотом  $TiO_2$ , мезокристаллы  $TiO_2$  и наногетеропереходы  $TiO_2/MoO_3$  и  $TiO_2/MoO_3:V_2O_5$  с примесью азота. Результаты диссертации также устанавливают оптимальные параметры синтеза исследованных фотокатализаторов, обеспечивающие их наилучшую фотокаталитическую активность. Также в работе реализованы две оригинальные методики, имеющие особое значение в практи-

ческом плане: первая из них позволяет исследовать стабильность оптических и функциональных свойств фотокатализаторов на основе  $\text{TiO}_2$  в процессе их хранения и эксплуатации, а вторая — изучать особенности процессов аккумуляции фотогенерированного заряда в наногетеропереходах  $\text{TiO}_2$ /металлооксид с целью его дальнейшего использования в «темновом» катализе.

### **Достоверность и обоснованность результатов.**

Достоверность и обоснованность полученных в работе результатов определяется использованием комплекса современных экспериментальных методов исследования, а также сопоставлением экспериментальных данных с выводами теоретического анализа изучаемых процессов.

### **Автор защищает:**

1. Полученные новые данные о парамагнитных дефектах в образцах легированного углеродом  $\text{TiO}_2$  и о вариациях их основных параметров при освещении.

2. Обнаруженную связь между концентрацией азотных дефектов в образцах нанокристаллического N- $\text{TiO}_2$ , величиной фотопроводимости и скоростью фотокатализа.

3. Новые экспериментальные данные о фотоиндуцированных реакциях  $\text{N}^\bullet$ -радикалов в образцах легированного азотом  $\text{TiO}_2$ , синтезированных методом пиролиза аэрозолей, численную модель указанных реакций и предложенную зонную диаграмму образцов.

4. Разработанную методику исследования временной стабильности оптоэлектронных свойств структур N- $\text{TiO}_2$ , в основе которой лежит одновременный контроль концентрации дефектов и величины примесного поглощения света, а также выявленные при помощи данной методики новые данные о трансформациях  $\text{N}^\bullet$ -радикалов в образцах.

5. Установленную зависимость природы и свойств парамагнитных центров в мезокристаллах  $\text{TiO}_2$  нового типа, синтезированных с использованием PEG-6000 в качестве матрицы, от параметров синтеза образцов.

6. Впервые полученные данные о положениях уровней энергии примесных и собственных парамагнитных центров в запрещенной зоне оксидов, составляющих наногетероструктуры  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$  и  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ , содержащих азот в качестве легирующей примеси  $\text{TiO}_2$ , а также построенные зонные диаграммы указанных оксидов.

7. Разработанную методику изучения процессов накопления заряда в наногетероструктурах  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$  при помощи метода ЭПР-спектроскопии с использованием  $\text{N}^\bullet$ -радикалов в качестве фоточувствительной «метки», и полученные при помощи указанной методики результаты.

#### **Апробация результатов.**

Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях и научных школах:

1. Конференция Ломоносов (Москва, 2012, 2013, 2015, 2017).
2. VIII Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, Россия, 2012).
3. MRPM11 — The 11th International Bologna Conference on Magnetic Resonance in Porous Media (Гилфорд, Великобритания, 2012).
4. The 6th EFEPW Winter School on Advanced EPR Spectroscopy (Реховот, Израиль, 2013).
5. Международная конференция по наноструктурированным материалам NANO 2014 (Москва, 2014).
6. 57-я научная конференция МФТИ «Актуальные проблемы фундаментальных и прикладных наук в области физики» (Москва-Долгопрудный, 2014).
7. EUROMAR-2015 (Прага, Чехия, 2015).

8. X Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, Россия, 2016).

9. XIV Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа (Москва, Россия, 2016).

10. Modern Development of Magnetic Resonance 2017 (Казань, 2017).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-32-00800 «Фотоэлектронные свойства легированного диоксида титана», а также в рамках ГК № 16.513.11.3141 «Разработка нового функционального материала на основе легированного нанокристаллического диоксида титана с высокой концентрацией радикалов».

### **Публикации.**

Материалы диссертации опубликованы в 5 статьях в рецензируемых изданиях, индексируемых в базах Web of Science, Scopus и RSCI, и в 12 тезисах докладов конференций.

### **Личный вклад автора.**

Все экспериментальные исследования структур на основе  $\text{TiO}_2$ , представленные в настоящей диссертационной работе, выполнены лично автором или при его непосредственном участии. Обработка и анализ полученных результатов выполнены лично автором.

### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации составляет 134 страницы, из них 119 страниц текста, включающего 66 рисунков и 14 таблиц. Библиография содержит 177 наименований на 15 страницах.

## Содержание работы

**Во Введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель исследований, представлены выносимые на защиту научные положения.

**В первой главе** диссертации представлен обзор имеющейся литературы по наноструктурированному диоксиду титана и материалам на его основе. В разделе 1.1 описаны основные структурные и физико-химические свойства  $\text{TiO}_2$ . Раздел 1.2 посвящен аспектам практического применения диоксида титана. Особое внимание уделяется методам фотокаталитической очистки окружающей среды с использованием материалов, основанных на  $\text{TiO}_2$ . Описаны имеющиеся проблемы, связанные с шириной запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$  и процессами рекомбинации фотогенерированных носителей заряда в данном полупроводнике. В разделе 1.3 представлены способы повышения эффективности диоксида титана в качестве фотокатализатора. Отмечено, что за счет квантово-размерного эффекта, возникающего при уменьшении размера частиц  $\text{TiO}_2$ , происходит сдвиг границ валентной зоны и зоны проводимости  $\text{TiO}_2$ . Подробно рассмотрен метод легирования  $\text{TiO}_2$  атомами металлов и неметаллов, позволяющий расширить диапазон fotocувствительности данного фотокатализатора в видимую область спектра за счет примесного поглощения света. Описаны методы модификации поверхности  $\text{TiO}_2$ , также расширяющие его область поглощения либо за счет спектральной сенсбилизации, либо за счет адсорбции соединений, изменяющих электронную структуру полупроводника. Рассмотрена также возможность создания гетероструктур по типу диоксид титана / металлоксид с целью пространственного разделения фотогенерированных электронов и дырок, вследствие чего снижается скорость их рекомбинации. Приведены примеры таких соединений. В разделе 1.4 описаны различные методы формирования наноструктурированного  $\text{TiO}_2$ , такие как золь-гель

технология, гидротермальный синтез, гидролиз в обратных мицеллах и пиролиз аэрозолей. Отдельно рассмотрены методы синтеза легированного диоксида титана. Раздел 1.5 посвящен вопросам применения спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для исследования  $\text{TiO}_2$ . Показано, что указанный метод позволяет получить качественные и количественные данные о парамагнитных дефектах (как собственных, так и примесных) в кристаллической структуре данного материала. Приведено описание различных типов парамагнитных центров, наиболее часто детектируемых в  $\text{TiO}_2$  методом ЭПР. В заключении приводятся выводы из главы и ставятся задачи исследования.

**Во второй главе** изложены экспериментальные методы, использованные в работе. Раздел 2.1 посвящен описанию способов синтеза образцов. В разделе 2.2 описаны методы их характеристики — электронная микроскопия, метод Брунауэра–Эммета–Тейлора (БЭТ), спектроскопия диффузного отражения, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Раздел 2.3 посвящен ЭПР спектроскопии, дано описание ЭПР спектрометра, использованных источников освещения и эталонов. В разделе 2.4 обсуждается методика компьютерного моделирования спектров ЭПР в среде программирования MATLAB с использованием пакета функций «EasySpin». Приводится пример разработанного программного кода (с комментариями).

**В третьей главе** приведены результаты изучения фотоиндуцированных процессов в наноструктурированном диоксиде титана, легированном углеродом и азотом. В разделе 3.1 описаны наночастицы легированного углеродом  $\text{TiO}_2$ , синтезированного методом золь-гель. Показано, что исследованные образцы содержат  $\text{CO}_2^-$  радикалы (в случае объемного легирования, см. рис. 1) и оборванные связи углерода (в случае поверхностного легирования). Установлено, что легирование  $\text{TiO}_2$  углеродом приводило к образованию электронных примесных уровней в запрещенной зоне  $\text{TiO}_2$ .

Примесное поглощение света увеличивало фоточувствительность образцов. Отмечена стабильность оптоэлектронных свойств структур  $C\text{-TiO}_2$  с течением времени.

Раздел 3.2 посвящен изучению примесных дефектов в наночастицах легированного азотом диоксида титана, также синтезированных золь-гель методом. Представлены количественные данные по химическому составу образцов, полученные из анализа

спектров РФЭС. При помощи метода ЭПР спектроскопии и компьютерного моделирования полученных спектров ЭПР установлено наличие в образцах радикалов  $N^\bullet$  и  $NO^\bullet$ . Путем измерения спектров фотопроводимости образцов установлено, что наличие указанных примесных дефектов приводит к появлению фотопроводимости уже при освещении светом видимого диапазона спектра (рис. 2).

Представлены кривые фотокаталитического разложения толуола при освещении лампой накаливания в присутствии исследуемых образцов. Показано, что фотокаталитическая активность  $N\text{-TiO}_2$  возрастает с ростом концентрации легирующей азотной примеси вследствие примесного поглощения. Таким образом, была уста-

новлена корреляция между величиной фотопроводимости, фотокаталитической активностью и концентрациями радикалов в наночастицах  $N\text{-TiO}_2$ .

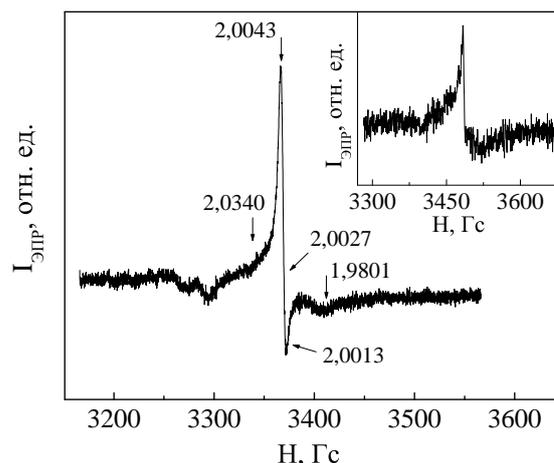


Рис. 1: Спектры ЭПР объемно-легированных образцов  $C\text{-TiO}_2$  при  $T = 5$  К. На вставке приведены спектры тех же образцов при 300 К.

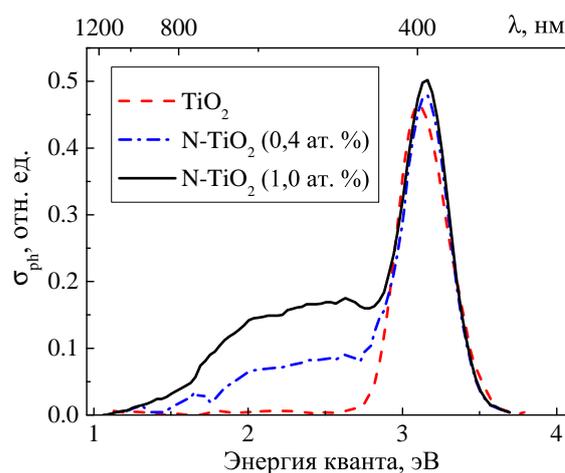
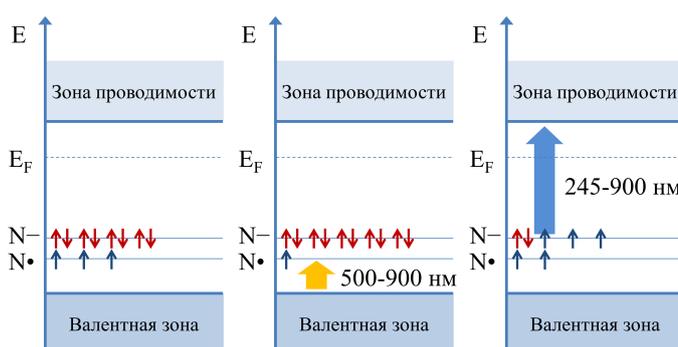


Рис. 2: Спектры фотопроводимости нелегированных и легированных азотом образцов  $TiO_2$ .

В разделе 3.3 представлены результаты исследования образцов легированного азотом диоксида титана, полученного методом пиролиза гидролизированных аэрозолей. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что образцы представляют собой частицы сферической формы диаметром порядка 1 мкм с четко выраженной структурой по типу «ядро-оболочка». Методом спектроскопии диффузного отражения света установлено наличие полосы поглощения в области 420–550 нм у легированных азотом образцов.

При помощи метода ЭПР спектроскопии установлено наличие в исследуемых структурах радикалов азота  $N^\bullet$  и  $Ti^{3+}$  центров. Предложена зонная диаграмма для данных образцов



(рис. 3). Установлено, что наи-

Рис. 3: Зонная диаграмма образцов  $N-TiO_2$ , синтезированных методом пиролиза аэрозолей.

более выраженной фотокаталитической активностью при освещении светом видимого диапазона обладают структуры  $N-TiO_2$ , синтезированные при температуре отжига  $1000^\circ C$  и концентрации прекурсора азота 1%. В разделе 3.4 приведен теоретический расчет кинетик генерации и исчезновения примесных азотных парамагнитных центров в данных образцах при освещении. Установлено взаимное соответствие результатов численного моделирования и эксперимента. Предложены пути дальнейшей оптимизации методики расчета.

Раздел 3.5 посвящен методике исследования временной стабильности оптоэлектронных свойств образцов  $N-TiO_2$ , основанной на спектроскопии ЭПР и диффузного отражения света. При помощи данной методики выявлена трансформация радикалов азота  $N^\bullet$  в образцах в непарамагнитные центры  $N^-$  при сохранении общего количества азотной примеси неизменным. Обнаружена температурная зависимость скорости данного процесса,

получена оценка энергии его активации:  $E_a = 0,45 \pm 0,24$  эВ. Предложены реакции радикалов, участвующих в данном процессе. Установлено, что хранение при температурах вплоть до  $80^\circ\text{C}$  не приводит к снижению фотокаталитической активности образцов.

**Четвертая глава** посвящена изучению влияния освещения на электронные свойства мезокристаллов и наногетероструктур на основе диоксида титана. В разделе 4.1 приводятся результаты изучения мезокристаллического  $\text{TiO}_2$ , синтезированного новым методом, основанным на температурной обработке мезокристаллов  $\text{NH}_4\text{TiOF}_3$  с использованием полиэтиленгликоля PEG-6000 в качестве матрицы. На сериях микрофотографий образцов показано, что степень упорядоченности мезокристаллов  $\text{TiO}_2$  снижается с ростом времени отжига, а при максимальном его значении, равном 8 ч, происходит их разрушение с образованием ансамблей нанокристаллов  $\text{TiO}_2$ . Методом РФЭС при этом показано снижение концентрации фтора и углерода в образцах, что можно объяснить удалением остатков матрицы (PEG-6000) в процессе отжига. Методом ЭПР установлено, что мезокристаллы  $\text{TiO}_2$  содержат дефекты  $\text{Ti}^{3+}$ , в локальном окружении которых находится фтор, замещающий атом кислорода в решетке диоксида титана. Показано, что длительный отжиг мезокристаллов  $\text{TiO}_2$  приводит к дополнительной генерации  $\text{Ti}^{3+}/\text{O}$  кислородная вакансия центров, вероятно, вследствие потери атомов фтора. Кроме того, в образцах обнаружены гидроксильные и углеродные радикалы. Установлено, что при освещении увеличивается число центров  $\text{Ti}^{3+}/\text{F}$  и происходит генерация радикалов  $\text{O}_2^-$ . Данный факт свидетельствует о том, что фотоиндуцированные реакции радикалов в мезокристаллическом  $\text{TiO}_2$  играют ключевую роль в фотокатализе, что делает подобные образцы перспективными в практических применениях.

В разделе 4.2 приведены результаты исследования методом ЭПР образцов наногетероструктур  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$  и  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ ,

а также образцов нанокристаллического N-TiO<sub>2</sub>, служившего в качестве исходного материала в процессе синтеза. Показано, что в образцах TiO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> присутствуют радикалы азота (легирующая примесь в TiO<sub>2</sub>), концентрация которых резко возрастает при освещении в широком диапазоне спектра, а также Ti<sup>3+</sup>-центры поверхностной и объемной локализации. При температуре 77 К и ниже дополнительно регистрируются центры типа Mo<sup>5+</sup>. В образцах TiO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> методом ЭПР выявлены парамагнитные ионы ванадия V<sup>4+</sup> с очень высокой локальной концентрацией. В спектрах ЭПР также были обнаружены линии слабой интенсивности, соответствующие Ti<sup>3+</sup>, Mo<sup>5+</sup> и N<sup>•</sup>-центрам. В разделе 4.3 рассматриваются особенности процессов накопления заряда в исследуемых наногетероструктурах. Показана возможность использования азотных центров в качестве фоточувствительной «метки» для изучения процессов перераспределения фотогенерированных носителей заряда в образцах TiO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> методом ЭПР.

Установлено, что время релаксации парамагнитных центров в структуре TiO<sub>2</sub> резко увеличивается до нескольких часов в случае, когда данный по-

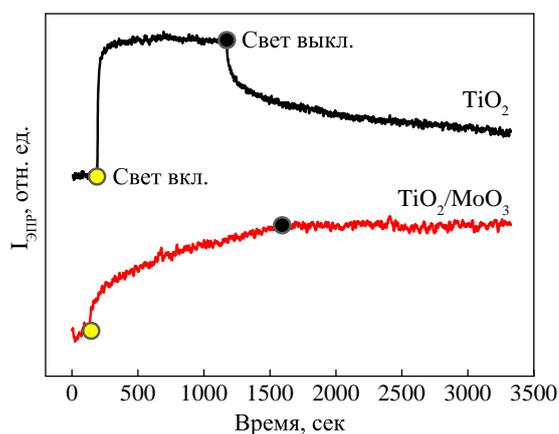


Рис. 4: Кинетики релаксации сигнала ЭПР, соответствующего N<sup>•</sup>-радикалам, для образцов TiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>.

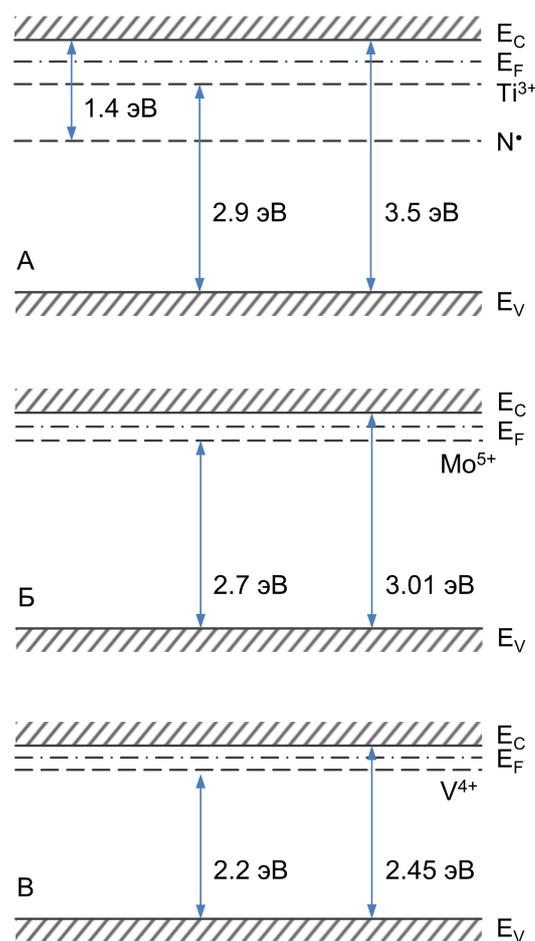


Рис. 5: Схемы зонной структуры оксидов TiO<sub>2</sub> (А), MoO<sub>3</sub> (Б) и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (В).

лупроводник входит в состав гетероперехода (рис. 4). Рост времени жизни фотоиндуцированных носителей заряда можно объяснить подавлением рекомбинации вследствие их пространственного разделения, что в свою очередь приводит к эффекту накопления заряда в таких структурах, который подтверждается фотокаталитическими экспериментами. Также путем регистрации спектров ЭПР при освещении квантами различных энергий было определено положение энергетических уровней дефектов в запрещенных зонах оксидов, составляющих наногетеропереходы  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$  и  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ , что позволило построить для них соответствующие зонные диаграммы (рис. 5).

**В Заключение** диссертации приводятся основные результаты и выводы работы.

## Заключение

В работе исследованы фотоэлектронные процессы с участием парамагнитных дефектов в образцах на основе диоксида титана различного типа (нано- и микрокристаллы, мезокристаллы, наногетероструктуры) и с варьируемым химическим составом. Получены следующие основные результаты:

1. Установлено, что основными типами парамагнитных центров в легированном углеродом  $\text{TiO}_2$  являются  $\text{CO}_2^-$  радикалы и оборванные связи углерода. Предложены механизмы их формирования. Показано, что данные дефекты меняют свое зарядовое состояние при освещении светом видимого диапазона спектра.

2. Продемонстрирована корреляция между концентрацией азотных дефектов в образцах нанокристаллического N- $\text{TiO}_2$ , величиной фотопроводимости в них и скоростью фотокатализа.

3. Методом ЭПР изучены фотоиндуцированные реакции  $N^{\bullet}$ -радикалов в образцах легированного азотом  $TiO_2$ , синтезированных методом пиролиза аэрозолей. Проведено численное моделирование указанных реакций, результаты которого соответствуют эксперименту. Предложена зонная диаграмма образцов, выявлены оптимальные параметры их синтеза.

4. Разработана методика исследования временной стабильности опто-электронных свойств образцов  $N-TiO_2$ , основанная на спектроскопии ЭПР и диффузного отражения света. При помощи данной методики выявлена трансформация парамагнитных  $N^{\bullet}$ -радикалов в образцах в непарамагнитные при сохранении неизменным общего количества азотной примеси. Обнаружена температурная зависимость скорости данного процесса, получена оценка энергии его активации:  $E_a = 0,45 \pm 0,24$  эВ. Установлено, что длительное хранение при температурах вплоть до  $80^{\circ}C$  не приводит к снижению фотокаталитической активности образцов.

5. В мезокристаллах  $TiO_2$ , синтезированных с использованием PEG-6000 в качестве матрицы, зарегистрированы следующие парамагнитные дефекты:  $Ti^{3+}$ -центры в локальном окружении фтора, замещающего кислород в решетке  $TiO_2$ ,  $OH^{\bullet}$ -радикалы, оборванные связи углерода а также  $O_2^-$ -радикалы, зарегистрированные только при освещении. Установлено, что с ростом времени отжига мезокристаллов снижается степень упорядоченности составляющих их нанокристаллитов  $TiO_2$ . В частности, при времени отжига 8 часов происходит разрушение мезокристаллов и образование ансамблей наночастиц оксида титана, в результате чего в данном образце появляется новый тип ПЦ —  $Ti^{3+}$ /кислородная вакансия.

6. Методом ЭПР изучены наногетероструктуры  $TiO_2/MoO_3$  и  $TiO_2/MoO_3:V_2O_5$ . Установлено, что в образцах  $TiO_2/MoO_3$  присутствуют  $N^{\bullet}$ -радикалы (легирующая примесь в  $TiO_2$ ), концентрация которых резко возрастает при освещении в широком диапазоне спектра, а так-

же  $Ti^{3+}$ -центры поверхностной и объемной локализации. При низкой температуре дополнительно регистрируются центры типа  $Mo^{5+}$ . В образцах  $TiO_2/MoO_3:V_2O_5$  выявлены парамагнитные ионы ванадия  $V^{4+}$  в очень высокой локальной концентрации и с сильным обменным взаимодействием, а также  $Ti^{3+}$ ,  $Mo^{5+}$  и  $N^\bullet$  центры в значительно более низкой концентрации. Методом ЭПР было установлено положение энергетических уровней дефектов в запрещенных зонах указанных оксидов, что позволило построить для них соответствующие зонные диаграммы.

7. Разработана методика изучения процессов накопления заряда в наногетероструктурах  $TiO_2/MoO_3$  на основе метода ЭПР-спектроскопии с использованием  $N^\bullet$ -радикалов в качестве фоточувствительной «метки». Полученные при помощи указанной методики релаксационные кривые интенсивности сигнала ЭПР до и после освещения однозначно указывают на сохранение зарядового состояния ПЦ в образцах  $TiO_2/MoO_3$  в течение длительного времени (порядка 4 часов после прекращения освещения), в то время как в образцах  $TiO_2$  процессы релаксации занимают не более 1 часа. Данный результат показывает, что исследуемые структуры обладают важным с практической точки зрения свойством накопления фотовозбужденных носителей заряда.

## Список публикаций

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ.01.18 по специальности 01.04.10 — физика полупроводников:

1. Minnekhanov A.A., Deygen D.M., Konstantinova E.A., Vorontsov A.S., Kashkarov P.K. Paramagnetic properties of carbon-doped titanium dioxide // *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7:333. DOI: 10.1186/1556-276X-7-333

2. A. Tarasov, G. Trusov, A. Minnekhanov, D. Gil, E. Konstantinova, E. Goodilin, Yu. Dobrovolsky. Facile preparation of nitrogen-doped nanostructured titania microspheres by a new method of Thermally Assisted Reactions in Aqueous Sprays // *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 3102–3109.

3. A. Tarasov, A. Minnekhanov, G. Trusov, E. Konstantinova, A. Zyubin, T. Zyubina, A. Sadovnikov, E. Goodilin, Yu. Dobrovolsky. Shedding light on aging of N-doped titania photocatalysts // *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, vol. 119 (32), pp. 18663–18670.

4. A.A. Minnekhanov, N.T. Le, E.A. Konstantinova, P.K. Kashkarov. Influence of Defects on Photoconductivity and Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped Titania // *Applied Magnetic Resonance*, 2017, vol. 48 (4), pp. 335–345.

5. А.А. Миннеханов, Е.В. Вахрина, Е.А. Константинова, П.К. Кашкаров. Особенности процессов накопления заряда в наногетероструктурах на основе оксидов титана и молибдена // *Письма в ЖЭТФ*, 2018, том 107 (4), с. 270–275.

Иные публикации:

1. А.А. Миннеханов. Исследование спиновых центров в диоксиде титана // XIX Конференция Ломоносов (Москва, Россия, 9–14 апреля 2012 г.): сборник тезисов, с. 84.

2. А.А. Миннеханов, Е.А. Константинова, А.В. Емельянов и П.К. Кашкаров. Парамагнитные свойства легированного азотом диоксида титана // VIII международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, Россия, 2–5 июля 2012 г.): сборник тезисов, с. 327–328.

3. A.A. Minnekhanov, E.A. Konstantinova and P.K. Kashkarov. Paramagnetic properties of N-doped porous titanium dioxide // MRPM11 — The 11th International Bologna Conference on Magnetic Resonance in Porous Media (Гилфорд, Англия, 9–13 сентября 2012 г.): book of abstracts, p. 8.3.

4. А.А. Миннеханов. ЭПР-спектроскопия легированного азотом диоксида титана // XX Конференция Ломоносов (Москва, Россия, 8–13 апреля 2013 г.): сборник тезисов, с. 220–221.

5. А.А. Minnekhanov, G.V. Trusov, A.B. Tarasov and E.A. Konstantinova. Doping influence on photoelectronic properties of titanium dioxide // XII International Conference on Nanostructured Materials NANO 2014 (Москва, Россия, 13–18 июля 2014 г.): book of abstracts, p. 59.

6. А.А. Миннеханов, Е.А. Константинова. Влияние легирования азотом на фотоэлектронные свойства диоксида титана // 57-я научная конференция МФТИ «Актуальные проблемы фундаментальных и прикладных наук в области физики» (Москва-Долгопрудный, 24–29 ноября 2014 г.): сборник трудов, с. 44.

7. А.А. Миннеханов. Выявление возможной деградации фотокаталитических свойств диоксида титана, используемого в системах фотокаталитической очистки воздуха // XXII Конференция Ломоносов (Москва, Россия, 13–17 апреля 2015 г.): сборник тезисов, с. 222–224.

8. А.А. Minnekhanov, E.A. Konstantinova and P.K. Kashkarov. Shedding light on ageing of N-doped titania photocatalyst // EUROMAR-2015 (Прага, Чехия, 5–10 июля 2015 г.): book of abstracts, p. 844–845.

9. А.А. Миннеханов, Е.А. Константинова. Изучение влияния дефектов на фотопроводимость нанокристаллического диоксида титана, легированного азотом // X Международная конференция «Аморфные и микроструктурные полупроводники» (Санкт-Петербург, Россия, 4–7 июля 2016 г.): сборник тезисов, с. 305–306.

10. Миннеханов А.А., Константинова Е.А. и Кашкаров П.К. Влияние дефектов на фотопроводимость и фотокаталитические свойства диоксида титана, легированного азотом // XIV Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа (Москва, Россия, 8–11 ноября 2016 г.): сборник тезисов, с. 152.

11. Вахрина Е.В., Миннеханов А.А. Исследование методом ЭПР процессов накопления заряда в наногетероструктурах  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$  // XXIV Конференция Ломоносов (Москва, Россия, 10–14 апреля 2017 г.): сборник тезисов, с. 525–527.

12. A.A. Minnekhanov, E.V. Vakhrina and E.A. Konstantinova. Investigation of charge accumulation processes in  $\text{TiO}_2$ -based nanoheterostructures // Modern Development of Magnetic Resonance 2017 (Казань, Россия, 25–29 сентября 2017 г.): book of abstracts, p. 160–161.

## Цитированная литература

1. Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // Nature. 1972. Vol. 238. P. 37.
2. Frank S. N., Bard A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder // Journal of the American Chemical Society. 1977. Vol. 99, no. 1. P. 303–304.
3. Frank S. N., Bard A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders // The Journal of Physical Chemistry. 1977. Vol. 81, no. 15. P. 1484–1488.
4. Hsiao C.-Y., Lee C.-L., Ollis D. F. Heterogeneous photocatalysis: Degradation of dilute solutions of dichloromethane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), and carbon tetrachloride ( $\text{CCl}_4$ ) with illuminated  $\text{TiO}_2$  photocatalyst // Journal of Catalysis. 1983. Vol. 82, no. 2. P. 418–423.
5. Pruden A. L., Ollis D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water // Journal of Catalysis. 1983. Vol. 82, no. 2. P. 404 – 417.
6. O'Regan B., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $\text{TiO}_2$  films // Nature. 1991. — Oct. Vol. 353. P. 737.

7. Pan J., Leygraf C., Thierry D., Ektessabi A. M. Corrosion resistance for biomaterial applications of TiO<sub>2</sub> films deposited on titanium and stainless steel by ion-beam-assisted sputtering // *Journal of Biomedical Materials Research*. 1997. Vol. 35, no. 3. P. 309–318.
8. Heidenau F., Mittelmeier W., Detsch R. et al. A novel antibacterial titania coating: Metal ion toxicity and in vitro surface colonization // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2005. — Oct. Vol. 16, no. 10. P. 883–888.
9. Karunagaran B., Uthirakumar P., Chung S. et al. TiO<sub>2</sub> thin film gas sensor for monitoring ammonia // *Materials Characterization*. 2007. Vol. 58, no. 8. P. 680 – 684. XIV International Materials Research Congress.
10. Wang R., Hashimoto K., Fujishima A. et al. Light-induced amphiphilic surfaces // *Nature*. 1997. Vol. 388. P. 431.
11. Carp O., Huisman C., Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide // *Progress in Solid State Chemistry*. 2004. Vol. 32, no. 1. P. 33 – 177.
12. Henderson M. A. A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis // *Surface Science Reports*. 2011. Vol. 66, no. 6. P. 185 – 297.
13. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T. et al. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides // *Science*. 2001. Vol. 293, no. 5528. P. 269–271.
14. Zaleska A., Grabowska E., Sobczak J. W. et al. Photocatalytic activity of boron-modified TiO<sub>2</sub> under visible light: The effect of boron content, calcination temperature and TiO<sub>2</sub> matrix // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. Vol. 89, no. 3. P. 469 – 475.
15. Anpo M. Use of visible light. Second-generation titanium oxide photocatalysts prepared by the application of an advanced metal ion-implantation method // *Pure. Appl. Chem*. 2000. Vol. 72. P. 1787.