

УДК 544.546.05

СЯОХУН ЦЗЯН^{1, 2}, ЖОНГДЭН ЛУ¹, БИН ЧЖОУ^{1, 2},
ЖУН ЛИ^{1, 2}, ЖУИЧИ ШЕН¹, А. В. РОГАЧЕВ²

СТРУКТУРА И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДОПИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ ПОКРЫТИЙ ДИОКСИДА ТИТАНА, НАНЕСЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ИСПАРЕНИЕМ

¹Нанкинский университет науки и технологии, Нанкин, КНР

²Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины,
Гомель, Беларусь

Методом электронно-лучевого испарения с последующим отжигом на воздухе получены тонкие пленки диоксида титана, легированного железом. С использованием методов рентгеноструктурного анализа, рентгенофотоэлектронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии установлен характер влияния концентрации железа, температуры отжига на температуру фазового перехода анатаз–рутил, размер кристаллитов и морфологию поверхности покрытий. Показано, что фотокалитическая активность тонких покрытий Fe–TiO₂ в реакции фоторазложения красителя метиловый оранжевый выше, чем у нелегированных пленок. Наиболее высокую активность проявляют покрытия, содержащие 2 моль % железа, отожженные при 600 °С.

Iron doped TiO₂ thin films (Fe–TiO₂) were prepared by electron beam evaporation (EBE) method and annealing at different temperatures in the air. The effects of the amount of Fe doping and the annealing temperature on the phase transformation, crystallite size, and surface morphology of these films were investigated by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscopy. The photocatalytic activity of the films was evaluated by degradation of methyl orange in its solution. Experimental results indicate that the optimal doping concentration was 2 mol % and the best annealing temperature was 600 °C.

Ключевые слова: электронно-лучевое испарение, покрытия, диоксид титана, легирование железом, фотокалитическая активность.

Key words: electron beam evaporation, coatings, titanium dioxide, doping with iron, photocatalytic activity.

В настоящее время тонкие слои диоксида титана широко используются в качестве тонкопленочного фотокатализатора, что обусловлено их физико-химическими свойствами: термической стабильностью, важными оптическими свойствами, нетоксичностью и низкой стоимостью [1–3]. Кроме этого, тон-

копленочные системы на основе диоксида титана могут применяться для фотодеградаций токсичных соединений [4], изготовления самоочищающихся поверхностей [5] и как краситель чувствительных фотоэлементов солнечных батарей. Вместе с тем применение тонких покрытий диоксида титана в качестве фотокатализатора в определенной степени ограничено наличием в них широкой запрещенной зоны (3,2 эВ). В последние годы с целью устранения этого недостатка активно проводятся работы по созданию тонкопленочных систем на основе TiO_2 , легированных металлами, в частности, атомами Fe, Cu, Al, V, Cr, Sn [6–11]. Допирование покрытий TiO_2 атомами железа весьма эффективно и позволяет инициировать смещение края поглощения покрытия в область видимого света. Допирование покрытий TiO_2 было успешно реализовано многими методами, такими как золь-гель [12], химическое вакуумное осаждение [13] и электронно-лучевое испарение (ЭЛИ) [14]. Отметим, что метод ЭЛИ имеет ряд преимуществ: высокая скорость роста покрытия, относительная простота технологической оснастки, возможность варьировать в широком диапазоне состав и структуру наносимых слоев [15].

Ранее в работе [14] нами установлено, что в результате допирования тонких покрытий TiO_2 , нанесенных методом ЭЛИ и подвергнутых затем отжигу при 500 °С, такими металлами, как Fe, Cu, Al, в количестве 1 моль % образуются тонкопленочные системы с высокой фотокаталитической активностью.

Целью настоящей работы является изучение влияния параметров нанесения (концентрации железа в испаряемой мишени) и температуры последующего отжига на морфологию, структуру и фотокаталитическую активность допированных железом покрытий TiO_2 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Мишени Fe– TiO_2 были изготовлены путем смешения порошка оксида титана (99,9 %) и железного порошка (99,9 %) при различном молярном соотношении компонентов (Fe : Ti = 0,2 %, 0,5 %, 1 %, 2 %, 10 %). Затем порошки были подвергнуты прессованию под высоким давлением и спеканию в муфельной печи при температуре 900 °С.

В качестве подложек использовали кварцевые стекла размером 25×10×10 мм. Все подложки промывали в ацетоне и этаноле в ультразвуковой ванне в течение 15 мин, а затем очищали в дистиллированной воде. С целью дополнительной очистки подложки непосредственно перед напылением обрабатывали ионами аргона в течение 5 мин.

Нанесение тонких покрытий Fe– TiO_2 проводили методом ЭЛИ при расстоянии от мишени до подложки 400 мм, начальном рабочем давлении $4 \cdot 10^{-3}$ Па. Напряжение электронной пушки составляло 8,0 кВ, ток –800 мА. Время нанесения покрытий 20 мин. Сформированные покрытия отжигали при заданной температуре в атмосфере воздуха в течение 1 ч.

Химический состав поверхностных слоев изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе Perkin-Elmer PHI5300X

с источником AlK_{α} . Нормировку проводили по $C1s$ пику с энергией 285 эВ. Микроструктуру и фазовый состав покрытий исследовали методом рентгеноструктурного анализа (Bruker D8) с использованием CuK_{α} -источника с рабочим напряжением 40 кВ. Морфологию поверхности определяли с помощью атомно-силового микроскопа (Seiko Instruments Inc SPI-3800).

Фотокаталитические свойства покрытий оценивали путем измерения фоторазложения красителя метиловый оранжевый с начальной концентрацией 10 мг/дм^3 . Образцы размером $2,5 \text{ см}^2$ помещали в раствор и облучали в трубчатом кварцевом реакторе излучением ртутной лампы мощностью 300 Вт. Спектры поглощения красителя регистрировали в спектральном диапазоне 300–600 нм на спектрофотометре UV-2001.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные фотоэлектронной спектроскопии, свидетельствующие о химическом составе поверхностных слоев отожженных покрытий TiO_2 и $Fe-TiO_2$, нанесенных на стекло, представлены на рис. 1.

В РФЭС-спектрах покрытий TiO_2 и $Fe-TiO_2$ установлено наличие элементов Ti, O, C и Ti, O, Fe, C соответственно. Кроме этого, показано, что фотоэлектронные пики $Ti 2p_{1/2}$ и $Ti 2p_{3/2}$ при 464,1 эВ и 458,4 эВ соответственно могут быть отнесены к Ti^{4+} для покрытий TiO_2 . При этом два пика $Ti 2p_{1/2}$ и $Ti 2p_{3/2}$ в спектрах покрытий $TiO_2 + 1 \text{ моль } \% \text{ Fe}$ смешаются в область меньших энергий до 463,9 эВ и 458,2 эВ соответственно. Кроме того, как показано на рис. 1, б, наблюдаются пики при 710,3 эВ и 724,2 эВ, которые близки к энергии связи $Fe 2p_{2/3}$ и $Fe 2p_{1/2}$ для чистого Fe_2O_3 [16], что указывает на возможность образования этого соединения в покрытиях. Отметим также, что ионные радиусы Fe^{3+} ($64 \cdot 10^{-12} \text{ м}$) и Ti^{4+} ($68 \cdot 10^{-12} \text{ м}$) близки, что свидетельствует о возможности включения ионов железа в кристаллическую решетку TiO_2 [17, 18].

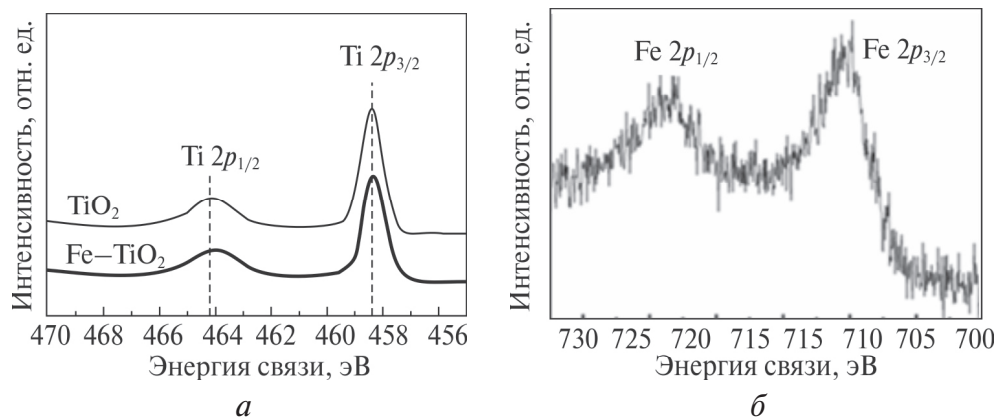


Рис. 1. РФЭС-спектры элементов в поверхностном слое покрытий TiO_2 и $TiO_2 + 1 \text{ моль } \% \text{ Fe}$, подвергнутых отжигу при $500 \text{ }^\circ\text{C}$:
 а – $Ti 2p_{1/2}$ и $Ti 2p_{3/2}$; б – $Fe 2p_{2/3}$ и $Fe 2p_{1/2}$

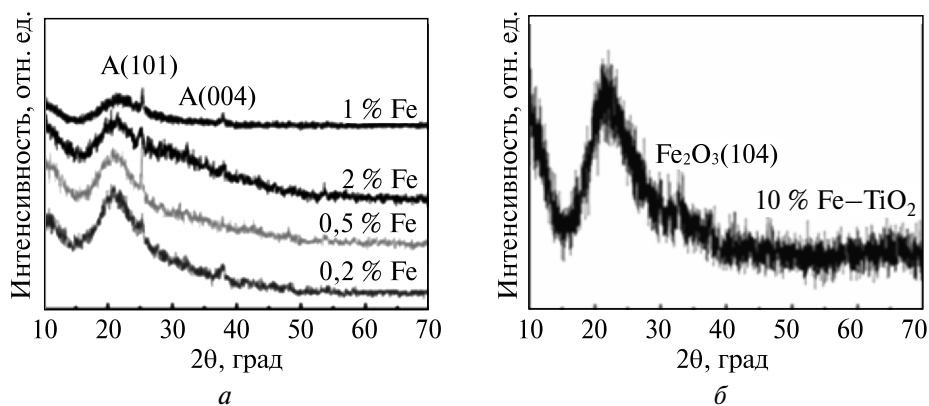


Рис. 2. Рентгенограммы покрытий Fe–TiO₂ с содержанием железа:
а – 0,2; 0,5; 1 и 2 моль %; б – 10 моль %

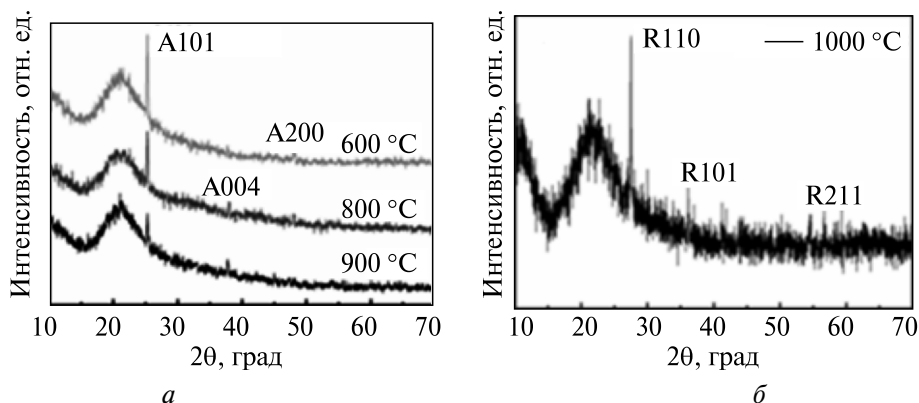


Рис. 3. Рентгенограммы покрытий TiO₂ + 1 моль % Fe, подвергнутых
отжигу при температуре: а – 600, 800 и 900 °С; б – 1000 °С

На рис. 2 показаны рентгенограммы тонких покрытий Fe–TiO₂ с различным содержанием железа, отожженных при 500 °С в течение 1 ч в атмосфере воздуха. При содержании железа менее 10 моль % не установлено присутствия характерных для Fe₂O₃ пиков. Очевидно, что при низком содержании железа не проявляется его влияние на кристаллическую структуру тонких покрытий TiO₂.

На рис. 3 представлены рентгенограммы покрытий TiO₂ + 1 моль % Fe, отожженных при различной температуре в течение 1 ч в атмосфере воздуха. Отметим, что во всех покрытиях Fe–TiO₂, отожженных при температуре ниже 900 °С, присутствует фаза анатаза, что следует из наличия двух пиков при 2θ = 25,4° и 37,8°, соответствующих кристаллографическим плоскостям (101) и (004). Структурные изменения в тонких покрытиях Fe–TiO₂, сопровожда-

ющиеся образованием фазы рутила, наблюдаются после отжига при 1000 °С и характеризуются тремя дифракционными максимумами при $2\theta = 27,5^\circ$, $36,1^\circ$ и $54,3^\circ$, которые соответствуют плоскостям с индексами рутила (110), (101) и (211). Ранее в работе [15] нами было показано, что фазовый переход в покрытиях TiO_2 происходит при 600–700 °С. Таким образом, температура фазового перехода покрытий TiO_2 , допированных железом, значительно выше. Следует отметить, что широкий сигнал с $2\theta = 22,1^\circ$ относится к подложке.

Средний размер кристаллитов (D) пленок при различных температурах был оценен с помощью соотношения [19]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (1)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения (0,154 нм); β – ширина половины максимума пика; θ – угол Брэгга наиболее интенсивного пика для данной фазы.

Расчеты показали, что размеры кристаллитов покрытий Fe-TiO_2 , отожженных при 500, 600, 800, 900 и 1000 °С, равны 33,0, 52,9, 53,7, 61,5 и 87,0 нм соответственно. Увеличение размеров кристаллитов для покрытий Fe-TiO_2 при повышении температуры отжига можно объяснить тепловой неустойчивостью нанокристаллитов.

Типичные АСМ изображения поверхности тонких покрытий Fe-TiO_2 , отожженных при 500 °С с различным содержанием Fe (0,5, 1, 2 и 10 моль %), представлены на рис. 4. Видно, что данные покрытия достаточно однородны. Размеры структурных элементов увеличиваются при повышении содержания железа. Морфология поверхности покрытий Fe-TiO_2 с содержанием Fe 1 моль % после обработки при различной температуре показана на рис. 5. Размер зерен покрытий постепенно возрастает с повышением температуры отжига, что может быть связано с тепловой неустойчивостью наночастиц, в результате чего происходит исчезновение межфазной границы и срастание частиц. При этом в покрытиях появляются полости и дефекты. Данный экспериментальный факт показывает, что температура отжига имеет большое значение для управления морфологией тонких покрытий TiO_2 и Fe-TiO_2 .

Фотокаталитическая активность этих покрытий была оценена по кинетике процесса деградации раствора красителя метилового оранжевого. Степень разложения красителя (η) оценивали по формуле:

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где A_0 и A_t – интенсивность поглощения раствора в начальный и последующий периоды времени.

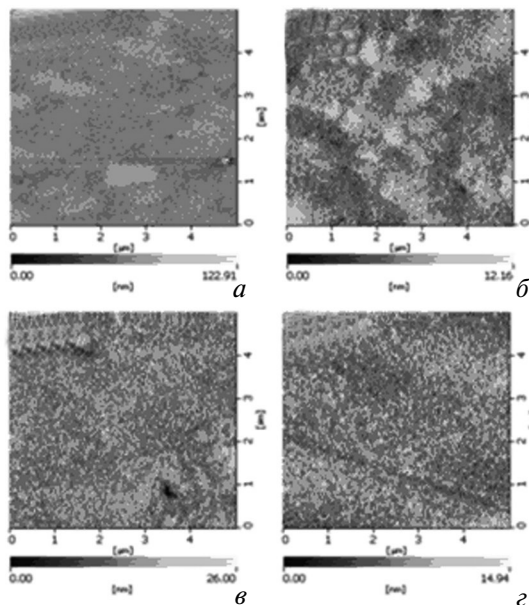


Рис. 4. АСМ изображения покрытий Fe–TiO₂ с различным содержанием Fe после отжига при 500 °С:
а – 0,5; б – 1; в – 2; г – 10 моль %

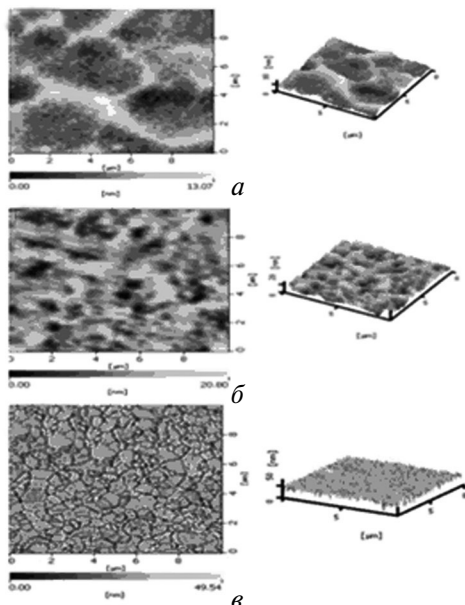


Рис. 5. АСМ изображения покрытий TiO₂ + 1 моль % Fe, отожженных при температуре:
а – 600; б – 800; в – 900 °С

Деградикация метилового оранжевого в присутствии подготовленных покрытий в зависимости от продолжительности УФ-облучения представлена на рис. 6 и 7.

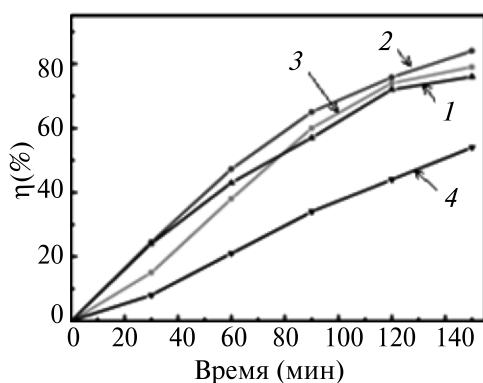


Рис. 6. Фотодеградация метилоранжа в присутствии покрытий TiO₂ + 1 моль % Fe, отожженных при различной температуре:
1 – 500; 2 – 600; 3 – 800; 4 – 1000 °С

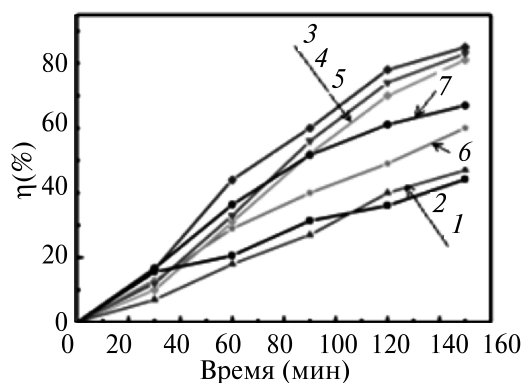


Рис. 7. Фотодеградация метилоранжа в присутствии отожженных при 600 °С покрытий Fe–TiO₂ с различным содержанием железа:
1 – без покрытия; 2 – 10 %; 3 – 2 %; 4 – 1 %; 5 – 0,5 %; 6 – 0,2 %; 7 – TiO₂

На рис. 6 представлены кинетические зависимости разложения метилового оранжевого под действием излучения, катализируемого тонкими покрытиями Fe-TiO_2 , отожженными при различных температурах. Покрытие Fe-TiO_2 после отжига при $600\text{ }^\circ\text{C}$ обладает самым высоким фотокаталитическим действием (до 84 %), что объясняется более высокой дисперсностью покрытия после такой термообработки. Установлено также, что, кроме температуры отжига, существенное влияние на фотокаталитическую активность нанесенных покрытий оказывает концентрация железа. Результаты испытания образцов с различным содержанием Fe после отжига при $600\text{ }^\circ\text{C}$ представлены на рис. 7. Скорость разложения метилового оранжевого в присутствии покрытий Fe-TiO_2 значительно больше по сравнению с покрытиями TiO_2 . Исключение составляют образцы с содержанием железа 0,2 и 10 моль %. Можно отметить, что ионы Fe^{3+} могут быть ловушками пары электрон – дырка, так как энергии переходов $\text{Fe}^{2p}/\text{Fe}^{3p}$ и $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ приблизительно равны, что способствует разделению фотогенерированных пар электрон – дырка и, следовательно, снижению скорости их рекомбинации. Отметим, что покрытие, содержащее 2 моль % Fe, характеризуется самой высокой фотокаталитической эффективностью. Можно сделать вывод, что введение в покрытие 2 моль % Fe-ионов приводит к более эффективному захвату электронов или дырок и продлевает время жизни •ОН, а следовательно, увеличивает фотоквантовый эффект [20, 21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены морфология, структура и фотокаталитическая активность осажденных методом электронно-лучевого испарения тонких покрытий TiO_2 , легированных железом. Легирование железом покрытий TiO_2 улучшает их термостойкость, повышает температуру фазового перехода TiO_2 анатаза в рутил. Фотокаталитическая активность тонких покрытий Fe-TiO_2 , оцениваемая по деградации красителя метиловый оранжевый, выше, чем у нелегированных слоев. Наиболее высокая активность проявляется при введении в покрытия 2 моль % железа и температуре отжига $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Работа была поддержана Национальным фондом естественных наук Китая (проект № 50972059), Межправительственной комиссией по сотрудничеству в области науки и технологий Министерства науки и технологий КНР и РФ на 2010–2012 (проекты № 5 и № 6), Китайским советом по стипендиям (проекты № 2009307141 и № 2008684010).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Takeuchi M., Sakai S., Matsuoka M.* [et al.] // Res. Chem. Intermet. 2009. Vol. 35. P. 973–983.
2. *Eshaghi A., Mozaffarinia R., Pakshir M.* [et al.] // Ceram. Int. 2011. Vol. 37. P. 327–331.

3. Meng F. M., Song X. P., Sun Z. Q. // *Vacuum*. 2009. Vol. 83. P. 1147–1151.
4. Pyuna M. W., Kimb E. J., Yooc D. H. [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 257. P. 1149–1152.
5. Xua J., Wang L., Liang G. J. [et al.] // *Spectrochim. Acta. Part A*. 2011. Vol. 78. P. 287–293.
6. Zhan J. C., Zheng X., Liang X. Y. [et al.] // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 2011. Vol. 21. P. 150–156.
7. Senthilkumar V., Jayachandran M., Sanjeeviraja C. // *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 519. P. 991–994.
8. Ollis D. // *Appl. Catal. B*. 2010. Vol. 99. P. 478–484.
9. Zhang X. T., Fujishim A., Jin M. [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. 2006. Vol. 110. P. 25142–25148.
10. Katsumata K., Okazaki S., Cordonier C. E. J. [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2010. Vol. 2. P. 1236–1241.
11. Cernigoj U., Kete M., Stangar U. L. // *Catal. Today*. 2010. Vol. 151. P. 46–52.
12. Eiamchai P., Chindaudom P., Horprathum M. [et al.] // *Mater. Design*. 2009. Vol. 30. P. 3428–3435.
13. Wang B., Li Q., Wang W. [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* 2011. Vol. 257. P. 3473–3479.
14. Zhou B., Jiang X. H., Shen R. Q. [et al.] // *J. Nanjing University of Science and Technology (Natural Science)*. 2010. Vol. 34. P. 547–552.
15. Lu Zh. D., Jiang X. H., Zhou B. [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* 2011. Vol. 257. P. 10715–10720.
16. Yoshinaga M., Yamamoto K., Sato N. [et al.] // *Appl. Catal. B*. 2009. Vol. 87. P. 239–244.
17. Sauthie G., Ferrer F. J., György E. // *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 519. P. 1464–1469.
18. Lin Y., Wu J. S., Quan X. [et al.] // *Desalination*. 2010. Vol. 252. P. 143–148.
19. Su Y., Chen S., Quan X. [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* 2008. Vol. 255. P. 2167–2172.
20. Jin R. B., Wu Z. B., Liu Y. [et al.] // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 161. P. 42–48.
21. Lin S. S., Hung Y. H., Chen S. C. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2009. Vol. 9. P. 3599–3605.

Поступила в редакцию 15.03.2012.