

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ ПЛІВОК $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ ТА $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$, ОДЕРЖАНИХ ЗОЛЬ- ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Н.В. Вітюк¹, І.С. Петрик¹, О.П. Ліннік¹, Н.П. Смірнова¹,
Г.М. Єременко¹, Т.О. Буско², О.П. Дмитренко², М.П. Куліш²

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164, E-mail: Vityuk@gmail.com

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 64 01033, Київ-33

Плівки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ та $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ синтезовано золь – гель методом. Методами еліпсометрії та спектрального аналізу розраховано показник заломлення, товщина шару та ширина забороненої зони плівок. Встановлено вплив наночастинок золота на зміну оптичних характеристик плівок $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$.

Вступ

В останні роки синтезовано та досліджено різноманітні комбіновані фотокаталізатори на основі діоксиду титана ($\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$) [1 - 4], для покращення його механічної, хімічної та термічної стійкості, а також збільшення питомої поверхні при термообробці зразків за рахунок уповільнення спікання матеріалу та запобігання фазового переходу анатазу в рутил [5]. Підвищення фотокаталітичної активності таких матеріалів в порівнянні з індивідуальними оксидами пов'язують як з підвищенням питомої поверхні так і з утворенням нових кислотних центрів.

Частинки благородних металів, які нанесені, так і введені в матрицю напівпровідників, мають високе значення енергії бар'єра Шоттки і таким чином виступають пастками електронів, що сприяє процесам розділення фотогенерованих електрон – діркових пар та міжфазного переносу електронів [6], і покращує фотокаталітичну ефективність в фотопроцесах [7, 8].

Раніше нами синтезовані багат шарові нанорозмірні плівки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ та $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ і досліджено залежність їх фотокаталітичної активності в процесі розкладу барвника родаміну Б від кількості шарів [9]. Було встановлено, що зі збільшенням шарів плівки відбувається падіння швидкості фоторозкладу барвника, в зв'язку з утворенням агрегатів на поверхні плівки, що спричиняє зниження ймовірності взаємодії частинки напівпровідника з фотоном. Метою даної роботи було дослідження оптичних властивостей багат шарових плівок $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ і $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ та встановлення впливу природи субстрату на товщину і структуру плівки.

Експериментальна частина

Плівки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, з % співвідношенням основних компонентів: 21/9/70, були синтезовані золь-гель методом при спільному гідролізі тетроїзопропоксидів титана і цирконія, а також тетраетоксисилана ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 97 % $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 70 % $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 98 % Aldrich) в присутності ацетилацетона (асас, 99 %, Aldrich) як комплексоутворювача і HCl (х.ч.), в якості стабілізатора. Для отримання плівок, які містять 3,4 % наночастинок золота, до золю $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ після прегідроліза додавали в певній кількості тетрахлорауратну кислоту ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99,9 %, Aldrich). Золь наносили на попередньо очищені скляні субстрати методом “dip-coating” зі швидкістю витягування 1,5 мм/с. Протягом

2 год плівки підвергалися гідролізу на повітрі, після чого були прокалені при температурі 500 °С протягом 4 год. Багатошарові плівки були отримані аналогічно, з послідовним повторенням процедури нанесення кожного шару і температурною обробкою між шарами при $T = 300$ °С.

Вимірювання оптичних констант проводилось методом спектральної еліпсометрії при кімнатній температурі в діапазоні 0,75 – 5,7 еВ при декількох кутах падіння променя (58°, 65°, 72°), а також обраховано на основі спектральних даних. Товщина багатошарових плівок обрахована на основі розрахунків спектрів пропускання плівок, що містили інтерференційні піки. Положення максимумів T_M і мінімумів T_m інтерференційних смуг у спектрах пропускання є функцією довжини хвилі, тобто $T_M = T_M(\lambda)$ і $T_m = T_m(\lambda)$. Показник заломлення визначається за формулою [10 – 12]:

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2}, \quad (1)$$

де s – показник заломлення субстрату, а параметр N обраховується за наступною формулою:

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2}. \quad (2).$$

Показник заломлення субстрату визначений зі спектрів пропускання за формулою:

$$s(\lambda) = \frac{1}{T_s(\lambda)} + \left(\frac{1}{T_s^2(\lambda)} - 1 \right)^{1/2}, \quad (3),$$

або зі спектрів відбивання:

$$s(\lambda) = \frac{1 + \sqrt{R(\lambda)}}{1 - \sqrt{R(\lambda)}}, \quad (4).$$

де R – відбиття.

Товщина плівок d розраховувалась з рівняння $2nd = m\lambda_m$, де m – порядок інтерференційного піка, λ_m – довжина хвилі, на якій спостерігається екстремум, n і d – показник заломлення і товщина плівки, відповідно. Тоді

$$d = M \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}, \quad (5)$$

де $M=1$ для двох сусідніх максимумів (мінімумів) і $M=1/2$ для двох сусідніх нерівноправних екстремумів (наприклад, максимуму і мінімуму).

Еліпсометричні експериментальні дані аналізувалися та підганялися з використанням програми WVASE32.

Спектри пропускання та відбивання плівок реєструвалися на спектрофотометрі Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS.

Результати і обговорення

Оптичні характеристики плівок. На рис. 1 представлено дисперсію показника заломлення та коефіцієнта поглинання плівок $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (а), і $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ (б) на кремнієвих субстратах. Одержані плівки є оптично однорідні та прозорі.

Визначений еліпсометрично показник заломлення плівки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ на довжині хвилі 632,8 нм, на кремнієвій підкладинці, становить 1,86, в той час як обрахований спектрально за положенням інтерференційних смуг, для такої ж плівки на скляній підкладинці, становить 1,78. Товщина одного шару даних плівок - 160 нм і 173 нм відповідно. Різниця у товщинах незначна і зумовлена різницею у поверхневих та геометричних властивостях підкладінок, що спричиняє різний поверхневий натяг меніску вихідного

розчину на етапі витягування плівок [10, 12]. Показник заломлення, з урахуванням похибки, для плівок $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ на кремнієвій та скляній підкладках говорить про майже однакові їх оптичні властивості.

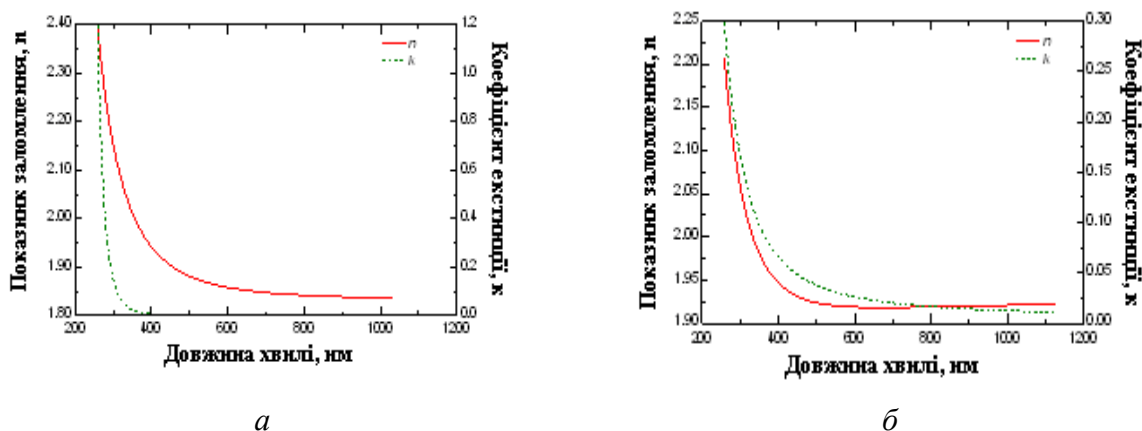


Рис. 1. Дисперсія показника заломлення та коефіцієнта поглинання плівок $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (а), а також $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ (б) на кремнієвих підкладках.

За порядком інтерференційних піків у спектрах пропускання визначено залежність товщини плівки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ від кількості шарів (рис. 2). Без втрати оптичної якості даним методом одержували плівки до 5-6 шарів.

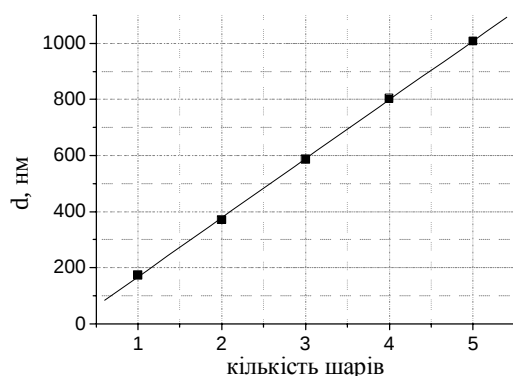


Рис. 2. Залежність товщини плівки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ від кількості шарів, обрахована спектральними методами.

Плівки, що містять нанокристали Au мають товщину одного шару 120 нм і показник заломлення 1,92 на довжині хвилі 632 нм. Задля уникнення впливу суперпозиції у спектрі, положення максимуму смуги плазмонного резонансу визначалося після гауссового розкладу. Положення смуги плазмонного резонансу у спектрах пропускання багатошарових плівок, приготованих з одного вихідного розчину, зміщується у довгохвильову область зі збільшенням кількості шарів (рис. 3). Це зумовлено ростом кристалів у вихідному розчині з часом [10].

По краю поглинання обраховано ширину забороненої зони плівок $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ та $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ і наведено в таблиці.

Таблиця. Оптичні характеристики багатошарових плівок

Зразок	Показник заломлення, n $\lambda=632$ нм	Товщина одного шару, d нм	Ширина забороненої зони, еВ [13]
$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$	1,86	160	4,04
$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$	1,92	120	3,87

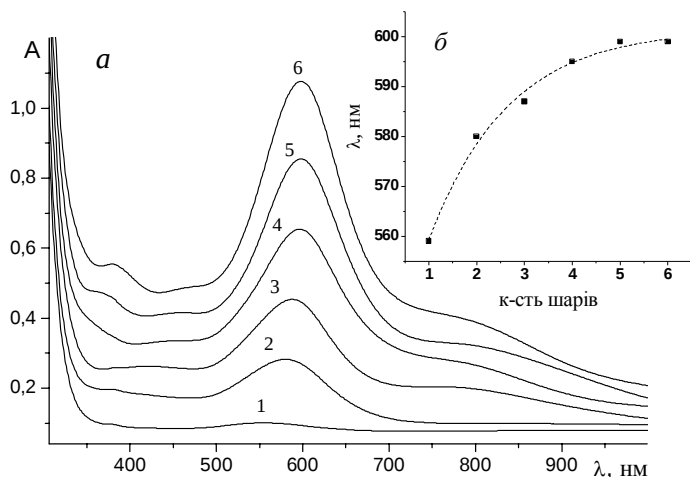


Рис. 3. Спектри поглинання плівок $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ (від 1-го до 6-ти шарів) (а) та залежність положення максимуму смуги плазмонного резонансу від кількості шарів плівки (б).

З табл. 1 видно, що модифікування плівок наночастинками золота призводить до підвищення поляризації поверхні, що підтверджує ріст чи переорієнтацію нанокристалів та зменшення відстані між ними зі збільшенням кількості шарів плівки. Зменшення товщини одного шару та ширини забороненої зони в плівках $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ є наслідком утворення кристалів TiO_2 більшого розміру в присутності наночастинок золота [14, 15].

Висновки

Розрахунок показника заломлення та товщини шару за положенням інтерференційних піків в спектрах поглинання плівок є ефективний не тільки для простих систем (TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ та інш.), а й для таких складних систем як $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ та $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$. Результати, отримані експериментальним методом, а саме еліпсометричним, та теоретичний розрахунок добре узгоджуються, що дає можливість швидкого та надійного розрахунку товщини плівок з спектрів поглинання.

В даній роботі підтверджено, що природа субстрату суттєво не впливає на структурні та оптичні властивості плівок.

Література

1. Гнатюк Ю.І., Смирнова Н.П., Єременко Г.М. Золь-гель синтез та дослідження структури мезопористих плівок бінарних цирконій-титанових оксидів// Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2004. – Вип. 10. – С. 95 – 99.
2. Золь-гель синтез $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ плівок для фото каталітичного відновлення Cr(VI) у водному середовищі / Н. Вітюк, Я. Дивінський, Г. Єременко, Н. Смирнова, О. Оранська // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2003. – Вип. 9. – С. 76 – 81.
3. Процессы фотоиндуцированного переноса электрона на поверхности титанокремнезёмов / А.М. Еременко, Н.П. Смирнова, Г.Н. Старух, О.А. Ханина. // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2006. – Вып. 11-12. – С. 298 – 311.
4. Синтез, оптические и фотокаталитические свойства наноразмерных плёнок на основе диоксидов кремния, титана и циркония с наночастицами благородных металлов. А.М. Еременко, Н.П. Смирнова, Г.В. Крылова, Ю.И. и др. // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур. – 2007. – Т. 1. – С. 333 – 365.
5. Antonelli D.M., Ying J.Y. Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO_2 by modified sol-gel method// Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 1995. – V. 34. – P. 2014 – 2017.
6. Subramanian V., Wolf E., Kamat P.V. Semiconductor-metal composite nanostructures. To what extent do metal nanoparticles improve the photocatalytic activity of TiO_2 films? // J. Phys. Chem. B. – 2001. – V. 105. – P. 11439 – 11446.

7. Синтез, структурні та оптичні характеристики плівок TiO_2/Ag активних у фотоокисненні родаміну Б / Ю.І. Гнатюк, Є.В. Мануйлов, Н.П. Смірнова, Г.М. Єременко. // Хімія і фізика твердого тіла. – V. 7. – №1 – P. 107 – 112.
8. Arabatzis I.M., Stergiopoulos T., Andreeva D. Characterization and photocatalytic activity of Au/TiO_2 thin films for azo-dye degradation // J. of Catalysis. – 2003. – V. 220. – P. 127 – 135.
9. Синтез, оптичні та фотокаталітичні властивості плівок $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ модифікованих наночастицями золота. Н.В. Витюк, І.С. Петрик, А.М. Єременко, Н.П. Смірнова, П.П. Горбик // Фізика та хімія поверхні. – В. 13. – 2007. – С. 145 – 151.
10. Zhai Jiwei, Yao Xi, Zhang Liangying Characterization and optical propagation loss of sol-gel derived $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ films // J. Phys.D: Appl.Phys. – 2000. – V. 33. – P. 3013 – 3017.
11. Rusli and G.A.J. Amaratunga Determination of the optical constants and thickness of thin films on slightly absorbing substrates // Applied optics. – 1995. – V. 34. – P. 7914 – 7924.
12. Corrales C., Ramirez-Malo J.B., Fernandez-Pena J. Determining the refractive index and average thickness of AsSe semiconducting glass films from wavelength measurements only // Applied optics. – 1995. – V. 34. – P. 7907 – 7913.
13. XPS investigation of $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ films modified with Ag/Au nanoparticles. / M. Andrulevičius, S. Tamulevičius, Yu. Gnatyuk, N. Vityuk, N. Smirnova, A. Eremenko // J. Mater. Sci. – 2008. – V. 14, № 1. – P. 8 – 14.
14. Arabatzis I.M., Stergiopoulos T., Andreeva D. Characterization and photocatalytic activity of Au/TiO_2 thin films for azo-dye degradation. // J. Catalysis. – 2003. – V. 220. – P. 127 – 135.
15. Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO_2 under visible and UV light irradiation / H. Sung-Suh, J. Choi, H. Hah, S. Koo, Y. Bae. // J. Photochem. Photobiol. A. – V. 163. – 2004. – P. 37 – 44.

OPTICAL PROPERTIES OF NANOSIZED $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ AND $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ FILMS SYNTHESIZED BY SOL-GEL METHOD

**N.V. Vityuk¹, I.S. Petrik¹, O.P. Linnik¹, N.P. Smirnova¹,
A.M. Eremenko¹, T.O. Busko², O.P. Dmytrenko², N.P. Kulish²**

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164, E-mail: Vityuk@gmail.com*

²*Taras Shevchenko Kyiv National University
Volodymyrska Str. 64, 01033 Kyiv-33*

$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ films were obtained by sol-gel method. Applying ellipsometry method and UV-Vis spectroscopy, the refractive index, the layer thickness and band-gap energies of the films were estimated. The influence of the gold nanoparticles on the optical properties was clarified.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЁНОК $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ и $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Н.В. Витюк¹, И.С. Петрик¹, О.П. Линник¹, Н.П. Смирнова¹,
А.М. Ерёменко¹, Т.О. Буско², О.П. Дмитренко², Н.П. Кулиш²

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 17,
03164, Украина. E-mail: Vityuk@gmail.com

²Киевский национальный университет им. Т. Шевченко, физический факультет, Киев,
Украина

Плёнки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ и $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ синтезированы золь – гель методом. Методами эллипсометрии и спектрального анализа рассчитаны показатель преломления, толщина слоя и ширина запрещённой зоны плёнок. Установлено влияние наночастиц золота на изменение оптических характеристик плёнок $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$.