

ВПЛИВ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНОГО ОПРОМІНЕННЯ НА ФОРМУВАННЯ ДЕФЕКТІВ В ІНДИВІДУАЛЬНИХ ТА ЗМІШАНИХ ОКСИДАХ $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$

Н.В. Вітюк¹, Г.М. Єременко¹, Н.П. Смірнова¹, І.П. Биков²

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

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук
України, вул. Крижанівського, 3, Київ, 03142, Україна

Методом ЕПР досліджено дефектну структуру змішаних оксидів $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ та $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$. Встановлено характер дефектів, що формуються під час золь-гель синтезу і в процесі подальшої термообробки, та вивчено вплив високоенергетичного опромінення на дефектну структуру отриманих композитів. На відміну від бінарних систем, в яких після опромінення формуються дефекти, характерні для обох компонентів, потрібна система виявляється більш стійкою (парамагнітні центри формуються тільки на поверхні діоксиду титану).

Вступ

Останнім часом велику увагу привертають фотокаталізатори на основі діоксиду титану, синтезовані з використанням золь-гель методу, внаслідок помітного зростання їх фотокаталітичної активності в порівнянні з пірогенним $\text{TiO}_2 - \text{P25}$, що виробляється в промислових обсягах [1–3]. Таке покращення фотокаталітичних властивостей, зокрема в окиснювально-відновних процесах фотомінералізації забрудників довкілля та фотовідновлення токсичних іонів важких металів [1–3], пов'язують із зростанням питомої поверхні зразків, підвищенням їх хімічної, механічної та термічної стійкості [4]. Присутність на поверхні парамагнітних центрів, а також адсорбованих молекул впливає на виникнення акцепторних та донорних центрів, які здатні захоплювати фотоіндуковані електрони в зоні провідності та дірки в валентній зоні, що призводить до запобігання їх взаємної рекомбінації. Передбачається існування декількох типів центрів захвату носіїв заряду. Одні відповідають поверхневим дефектам, які утворюють вузькі донорні зони енергетичних електронних станів поблизу дна зони провідності з глибиною залягання ~ 1 еВ і тому їх відносять до мілких пасток. Інші більш глибокі пастки пов'язують з порушенням кристалічної структури діоксиду титану, обумовленим вакансіями кисню. Глибина розташування енергетичних станів таких точкових дефектів перевищує 1,2 еВ. Оскільки вакансії кисню можуть утворюватись як в об'ємі нанокристалів, так і на їх поверхні, то можливе існування декількох локалізованих електронних станів, які відрізняються значеннями енергії [3, 5].

При дії іонізуючого опромінення, коли можливим стає зміщення атомів, дефектна структура в об'ємі та на поверхні зразка може суттєво змінюватись за рахунок радіаційного генерування нових дефектів донорного та акцепторного типів, а також релаксації існуючих точкових дефектів структури. Природньо при цьому очікувати перебудову енергетичних станів в області забороненої зони, зміну їх густини, що може призводити до стимуляції фотокаталітичних властивостей [5]. Особливо важливою є радіаційна стимуляція фотокаталітичних властивостей напівпровідників на основі діоксиду титану. Внаслідок утворення різних типів дефектів в постійно діючих полях іонізуючого опромінення, яке має місце в сховищах ядерних відходів, стає можливим

відновлення та видалення з них токсичних іонів важких металів чи інших речовин за рахунок процесів окиснення - відновлення в присутності фотокаталізаторів.

Використання α -SiO₂ в електроніці, технологічно важливих процесах та приладах обмежено тим, що при опроміненні утворюється велика кількість різних типів точкових дефектів, які в багатьох випадках є причиною неадекватної роботи приладу. Багато зусиль було присвячено тому, щоб встановити здатність точкових дефектів діяти як заряджені пастки, де E'-центри є серед основних [6–8]. E'-центр характеризували за допомогою методу електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Форма лінії таких центрів відповідає g-фактору майже аксіальної симетрії [8]. E'-центр може бути постійним при збудженні позитивно зарядженої кисневої вакансії: $\equiv\text{Si}^\bullet$, $\equiv\text{Si}^+$ (де $\equiv$ – зв'язки з трьома атомами кисню, $^\bullet$ – неспарний електрон та $^+$ – захоплена дірка). Було припущено, що в таких дефектах після іонізації вакансії позитивний заряд від атому Si в збудженому стані зсувається до атому кисню, і відбувається локалізація електронів на sp^3 гібридних орбіталях незбудженого атому кремнію [9, 10].

В роботах [11, 12] була запропонована інша структура мікрооточення для E'-центру. Автори роботи [11] вважають, що в цій моделі атом Si, на якому локалізовано неспарений електрон, має позитивний заряд та ділить атом кисню не зовнішнього шару, а загальний: $\equiv\text{Si}^\bullet\text{--O--}^+\text{Si}\equiv$. Крім того, на підставі експериментальних даних, було зроблено припущення, що в α -SiO₂ може з'являтися незбуджений центр E' та може утворюватись тільки половина E'-центру $\equiv\text{Si}^\bullet$, тобто позитивно заряджена частина відсутня. Цей дефект може утворюватись, наприклад, через розрив зв'язку з воднем $\equiv\text{Si--H}$ [12] при опроміненні.

Авторами роботи [13] встановлено, що формування кисневих вакансій впливає на активність оксидних каталізаторів. Відновлення оксидів збільшує кількість кисневих вакансій та призводить до появи центрів адсорбції кисню. Електрофільні частинки, які формуються під час інкорпорування кисню в решітку, можуть бути активними центрами в реакціях окиснення.

В публікаціях [14–19] показано, що кисневі вакансії та міжвузлові атоми є основними дефектами в ZrO₂ і можуть діяти як заряджені пастки; більш того, деякі заряджені центри на основі цих дефектів, які були прогнозовані в роботі [20], мають неспарені електрони і тому фіксуються методом ЕПР. При дослідженні методом ЕПР було встановлено утворення дефектів в окремих кристалах кубічно-стабілізованого діоксиду цирконію [21, 22] та в інших його формах. Сигнали ЕПР були віднесені до Zr^{3+} в мезопористих зразках ZrO₂/SiO₂ [19], спресованих порошках зі змішаними тетрагональними та моноклінними кристалами [15], тетрагональних чи моноклінних нанопорошках [16] та в порошкоподібному моноклінному ZrO₂ [23]. В кожному випадку був зареєстрований сигнал, який віднесено до формування центрів Zr^{3+} ($g_{\parallel} = 1,961$, $g_{\perp} = 1,974$) та сигнал, який відповідає формуванню O₂^{•-} - центрів [15, 19]. В [16] при синтезі методом осадження отримали порошок нанорозмірного ZrO₂ в тетрагональній фазі, яка трансформується в моноклінну при підвищенні температури обробки від 500 до 1200 °С. При дослідженні методом ЕПР було зафіксовано два сигнали: інтенсивний ізотропний сигнал, який віднесено до поверхневих F-центрів (з $g = 2,003$) та широкий сигнал з аксіальною симетрією, який віднесено до об'ємних Zr^{3+} центрів ($g_{\perp} = 1,974$, $g_{\parallel} = 1,961$) [16]. Формування F-центрів відбувається, коли поверхнева вакансія захоплює електрон. Іони Zr^{4+} в об'ємі нанорозмірного ZrO₂, які є суміжними з кисневими вакансіями в об'ємі, можуть захоплювати електрон з утворенням Zr^{3+} -центрів.

Для діоксиду титану згідно з [24–32] характерно утворення дефектів ґратки, таких як кисневі вакансії та трьохкоординовані атоми титану – Ti³⁺-центри. Для анатазу та рутилу сигнали в спектрах ЕПР відрізняються, тобто вони мають різні значення g-факторів (так для Ti³⁺-центрів на поверхні анатазу в залежності від оточення та стану

системи значення $g_{\perp}$ коливається від значення 1,991 до 1,925, $g_{\parallel}$ – від 1,962 до 1,885, а на поверхні рутилу $g_{\perp}$ має від 1,975 до 1,91, $g_{\parallel}$ – від 1,947 до 1,19.) [25, 27]. Виходячи з цього можна стверджувати, що у випадку рутилу відбувається більш сильна спін-орбітальна взаємодія.

Зникнення сигналів захоплених електронів та дірок при нагріванні до високих температур автори [27] пояснюють рекомбінацією пари електрон – дірка з утворенням центрів $O_2^{\cdot-}$ ($g \approx 2,059$) з поверхневих гідроксильних груп та захоплених дірок. При нагріванні відбувається взаємодія дірок та поверхневих гідроксильних груп з утворенням гідроксильного радикала, який зразу димеризується з утворенням пероксиду водню. Наступним етапом є взаємодія пероксиду з захопленою діркою та утворення $O_2^{\cdot-}$, що окиснюється іншою захопленою діркою до O_2 .

При вивченні впливу високоенергетичного опромінення на фотокаталітичні властивості системи $TiO_2/ZrO_2/SiO_2$ з різним співвідношенням компонентів було встановлено, що їх ефективність в процесі відновлення іонів Cr (VI) до іонів Cr(III) максимальна при співвідношенні компонентів 21/9/70 % мол., відповідно [2, 33]. Тому метою даної роботи було встановити за допомогою методу ЕПР природу парамагнітних центрів, що утворюються в процесі золь-гель синтезу, термічної обробки та під впливом високоенергетичного опромінення потрійної системи з заданим співвідношенням компонентів.

Експериментальна частина

В даній роботі всі зразки синтезовано золь-гель методом [1 – 3] з використанням відповідних алкоксидів титану ($Ti(OiPr)_4$ 97 %), цирконію ($Zr(OiPr)_4$ 70 %) та кремнію ($Si(OC_2H_5)_4$ 98 %) (Aldrich) в присутності ацетилацетону (99 %) як комплексоутворювача, та HCl (х.ч.) як стабілізатора. Після желювання всі зразки прожарювались при температурі 600 °C. Співвідношення компонентів в бінарних системах відповідає такому в потрійній системі.

Структуру парамагнітних центрів для одержаних зразків досліджено методом ЕПР (радіоспектрометр Bruker Elexis E-500 (в X-діапазоні) на постійній частоті – 9,867152 ГГц) при кімнатній температурі. Перед реєстрацією спектрів зразки продували аргоном. Розрахунок g-факторів проводили за формулою: $h\nu = g\beta H$, де H – напруженість магнітного поля, ν – частота, h – стала Планка, β – одиниця атомного магнетизму – магнетон Бора (відносна похибка - $g \pm 0,001$). Значення g-факторів в спектрах ЕПР визначали згідно з [34].

Високоенергетичне опромінення проводилось за допомогою приладу ИЛУ-6 (прискорювач електронів), з енергією електронів 1,9 MeV, струмом пучка електронів $I = 4$ МА та дозою опромінення 4,0 МГр. Під час опромінення зразки розміщували в реакторі, заповненому рідким азотом, щоб уникнути їх нагрівання.

Результати і обговорення

Для з'ясування впливу кожного з компонентів на утворення парамагнітних центрів, що формуються в потрійній системі ($TiO_2/ZrO_2/SiO_2$ (21/9/70 % мол.)) в процесі золь-гель синтезу, температурної обробки, високоенергетичного опромінення та для того, щоб зробити їх віднесення, синтезовані індивідуальні (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) і бінарні (TiO_2/ZrO_2 , TiO_2/SiO_2 , SiO_2/ZrO_2) оксиди з відповідним співвідношенням компонентів.

В спектрах ЕПР індивідуального порошку SiO_2 після термічної обробки сигнал відсутній (рис. 1, спектр 1), що узгоджується з літературними даними [7]. Після опромінення діоксиду кремнію електронним пучком (рис. 1, спектр 2) в спектрах ЕПР зареєстровано сигнал, який може бути віднесено згідно з [6–10] до утворення парамагнітних центрів з трьохкоординованим Si як E' - ($\equiv Si^{\cdot-} \equiv Si^{+}$ з $g_1 = 2,102$ та $g_2 = 2,008$), так і P_{α} - ($Si_3 \equiv Si^{\cdot}$ з $g = 1,998$) типу.

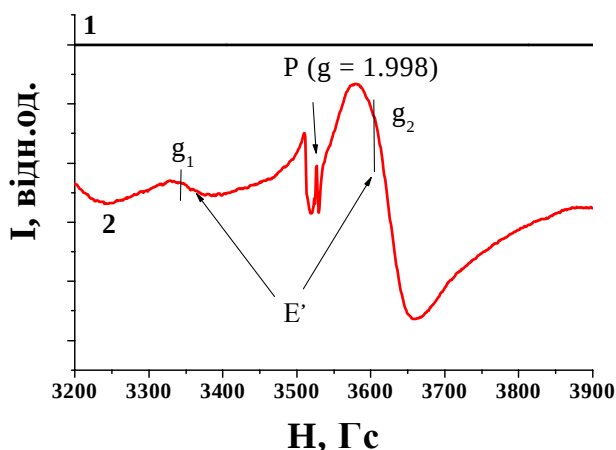


Рис.1 Спектри ЕПР порошку SiO_2 : 1 – після термічної обробки при температурі 600°C ; 2 – після високоенергетичного опромінення.

Для діоксиду титану згідно з [24–32] характерно утворення таких дефектів ґратки, як кисневі вакансії та трьохкоординовані атоми титану – Ti^{3+} -центри. Відомо, що сигнали парамагнітних центрів, які утворюються в різних кристалічних модифікаціях діоксиду титану – анатазі та рутил – відрізняються за значеннями g-факторів [25].

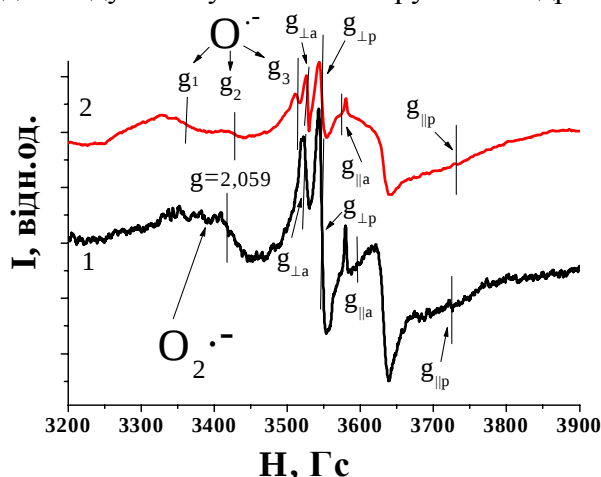
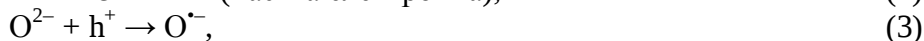
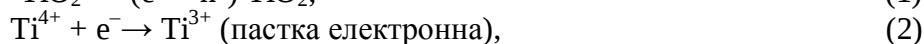


Рис. 2. Спектри ЕПР порошку TiO_2 : 1 – після термічної обробки при температурі 600°C ; 2 – після високоенергетичного опромінення.

Як бачимо з рис. 2, в спектрах ЕПР порошку індивідуального діоксиду титану, отриманого золь-гель методом, після термообробки (спектр 1) спостерігається декілька сигналів. В області високих значень магнітного поля відбувається формування двох типів Ti^{3+} -центрів [25]. Перші, відповідають фазі анатазу з g-факторами: $g_{\parallel} = 1,965$, $g_{\perp} = 1,987$, а другі – фазі рутилу, з g-факторами: $g_{\perp} = 1,990$, $g_{\parallel} = 1,962$. В низьких значеннях магнітного поля спостерігається уширений сигнал, який згідно з [30] віднесено до утворення кисневих вакансій, а саме $\text{O}_2^{\cdot-}$ -центрів з $g = 2,059$. Утворення парамагнітних центрів та радикалів згідно з [25, 26, 28] можна відобразити рівняннями:



Після опромінення діоксиду титану пучком електронів відбувається зміщення сигналів в спектрах ЕПР (рис. 2, спектр 2) в область більш високих полів: Ti^{3+} -центри, які відповідають фазі анатазу – $g_{\perp} = 1,987$, $g_{\parallel} = 1,944$ та фазі рутилу – $g_{\perp} = 1,972$, $g_{\parallel} = 1,930$. Таке явище можна пояснити зміною співвідношення Ti^{3+} -центрів для відповідних фаз діоксиду титану – анатаз / рутил [25], чи частковим руйнуванням кристалічної ґратки діоксиду титану внаслідок впливу високоенергетичного

опромінення [31]. Сигнал в низьких полях з $g_1 = 2,104$, $g_2 = 2,058$, $g_3 = 2,007$ можна згідно з [30] віднести до формування $O^{\bullet-}$ -центрів на поверхні анатазу при окисненні фотогенерованими дірками (рівняння 3).

Для індивідуального діоксиду цирконію після термічної обробки в спектрах ЕПР (рис. 3, спектр 1) відбувається утворення F-центрів, для яких характерний сигнал у вигляді симетричного синглету із значенням $g = 2,001$, який наближається до значення g_e -фактору вільного електрона. Після високоенергетичного опромінення зразків ZrO_2 положення цього сигналу в спектрах ЕПР залишається незмінним (рис. 3 спектр 2). Зменшення інтенсивності сигналу відбувається через зменшення кількості дефектних центрів в структурі ZrO_2 в процесі опромінення, руйнування решітки діоксиду цирконію під дією опромінення не відбувається [18].

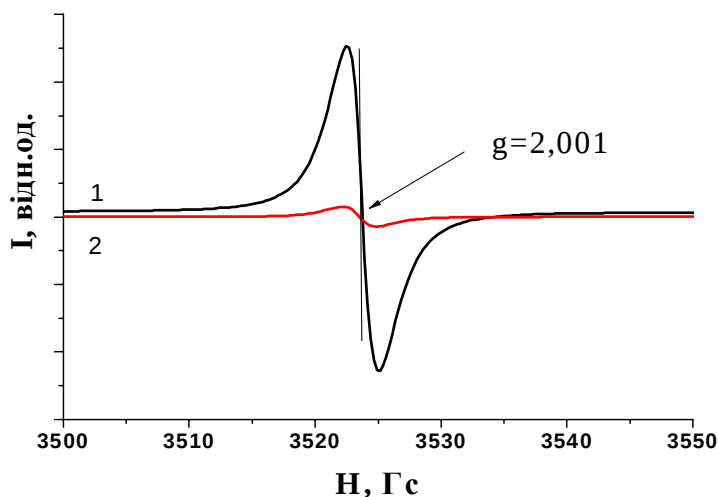


Рис. 3. Спектри ЕПР порошку ZrO_2 : 1 – після термічної обробки при температурі $600\ ^\circ C$; 2 – після високоенергетичного опромінення.

Дослідження бінарних оксидів TiO_2/ZrO_2 показало [1, 4], що при співвідношенні відповідних компонентів 70 /30 % мол. відбувається кристалізація діоксиду титану в фазі анатазу та цирконату титану ($TiZrO_4$).

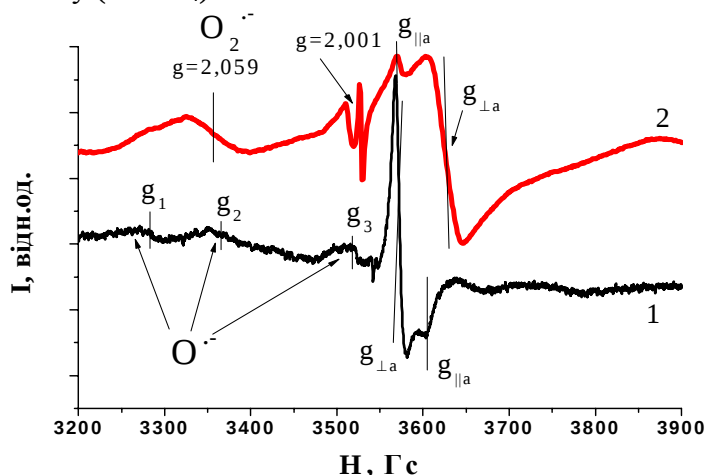


Рис. 4. Спектри. ЕПР порошку TiO_2/ZrO_2 (70 /30 % мол.): 1 – після термічної обробки при температурі $600\ ^\circ C$; 2 – після високоенергетичного опромінення.

Відомо, що введення в систему TiO_2 компонента ZrO_2 перешкоджає як утворенню в подвійній системі фази рутилу, так і фазовому переходу анатазу в рутил при підвищенні температури прожарювання [1, 4]. На рис. 4 наведено спектри ЕПР подвійної системи

TiO₂/ZrO₂. Після термічної обробки спостерігається утворення декількох дефектів, характерних для TiO₂ (спектр 1). Згідно з [25, 28] сигнал в більш високих полях – це Ti³⁺-центри з g-факторами: $g_{\perp} = 1,973$ та $g_{\parallel} = 1,957$ та кисневі вакансії типу O^{•-} з $g_1 = 2,151$, $g_2 = 2,091$, $g_3 = 2,002$ в більш низьких полях [30]. Після високоенергетичного опромінення зразків TiO₂/ZrO₂ (рис. 4, спектр 2) вигляд спектру ЕПР змінюється. По-перше, сигнал, який відповідає Ti³⁺-центрам зміщується в більш високі поля з $g_{\perp} = 1,872$ та $g_{\parallel} = 1,945$, та має вигляд асиметричного дуплету, що може бути зумовлено як впливом другого компонента – ZrO₂, так і фазовим переходом анатазу в рутил під дією опромінення. По-друге, з'являється сигнал у вигляді симетричного синглету з g-фактором, близьким до g_e , як і у випадку індивідуального діоксиду цирконію $g = 2,001$ (рис. 3).

Для подвійної системи TiO₂/SiO₂ при співвідношенні компонентів 30/70 % мол. після термічної обробки відбувається згідно з [35] кристалізація діоксиду титану в фазі анатазу. Введення другого компонента – SiO₂, як і у випадку з TiO₂/ZrO₂ не тільки уповільнює процес кристалізації діоксиду титану в фазі анатазу, а й перешкоджає температурному переходу анатазу в рутил. Тому сигнал в спектрі ЕПР системи TiO₂/SiO₂ після термічної обробки (рис. 5, спектр 1) можна віднести до центрів, які утворюються на діоксиді титану в фазі анатазу. При більш високих значеннях магнітного поля згідно з [25–32] відбувається утворення Ti³⁺-центрів: $g_{\perp} = 1,997$ та $g_{\parallel} = 1,925$ та в більш низьких полях формування кисневих вакансій O^{•-}: $g_1 = 2,069$, $g_2 = 2,058$, $g_3 = 2,034$ [30].

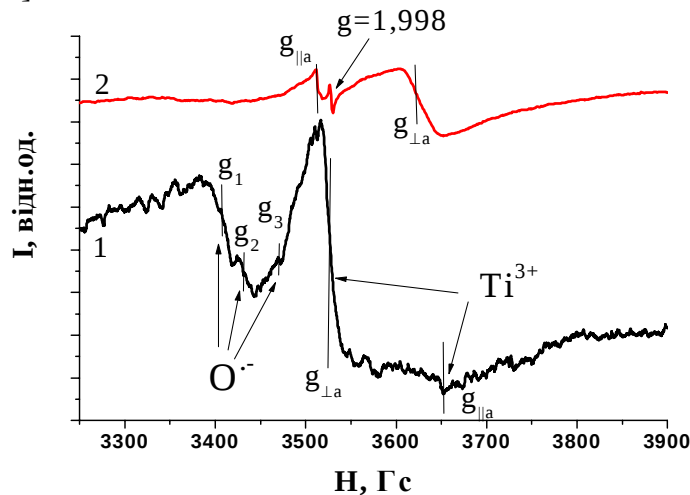


Рис. 5. Спектри ЕПР порошку TiO₂/SiO₂ (30/70 % мол.): 1 – після термічної обробки при температурі 600 °С; 2 – після високоенергетичного опромінення.

Після високоенергетичного опромінення відбувається зміна форми спектру ЕПР (рис. 5, спектр 2). Для подвійної системи TiO₂/SiO₂ спектр ЕПР після опромінення має характер, подібний до спектру індивідуального SiO₂ після опромінення (рис. 1, спектр 2). Тобто відбувається утворення, окрім Ti³⁺-центрів ($g_{\perp} = 1,916$ та $g_{\parallel} = 1,946$) характерних для TiO₂, ще й центри які згідно з [6–10] можна віднести до Р_в-центрів на діоксиді кремнію: $g = 1,998$.

Для подвійної системи SiO₂/ZrO₂ (30/70 % мол.) після термічної обробки сигнал в спектрах ЕПР (рис. 6, спектр 1) можна віднести до декількох центрів, які утворюються на ZrO₂. Через те, що на неопроміненому SiO₂ в спектрах ЕПР сигнал відсутній, як зазначено вище. Згідно з [15–19] сигнал ЕПР (рис. 6, спектр 1) можна віднести до Zr³⁺-центрів з аксіальною симетрією при більш високих значеннях магнітного поля ($g_{\perp} = 1,975$ та $g_{\parallel} = 1,957$) та кисневих вакансій типу O₂^{•-} з анізотропією g-фактора: $g_1 = 2,052$, $g_2 = 2,035$, $g_3 = 2,006$, при більш низьких значеннях поля. Після

високоенергетичного опромінення подвійної системи $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ (рис. 6, спектр 2) відбувається зміна форми спектрів ЕПР, що зумовлено впливом діоксиду кремнію, на якому після високоенергетичного опромінення відбувається формування $\text{P}_\text{в}$ -центрів ($g = 1,998$). В спектрі також присутні Zr^{3+} -центри, зі зміщенням в більш високі значення магнітного поля: $g_\perp = 1,916$ та $g_\parallel = 1,946$, та кисневі вакансії – $g = 2,083$.

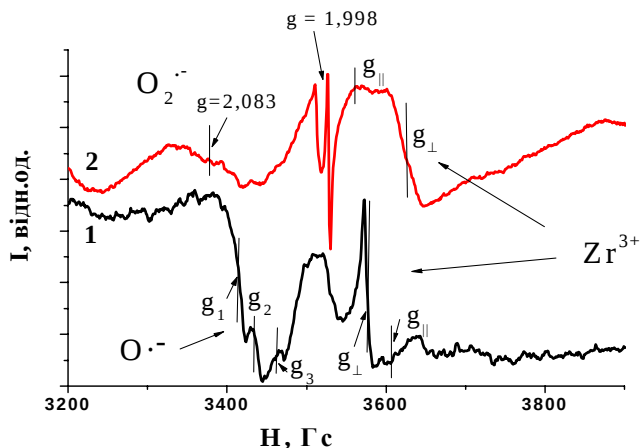


Рис. 6. Спектри ЕПР порошку $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$: 1 – після термічної обробки при температурі 600°C ; 2 – після високоенергетичного опромінення.

При дослідженні потрійної системи $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ з співвідношенням компонентів 21/9/70 % мол. відповідно, отриманої золь-гель методом, було встановлено, що відбувається кристалізація двох фаз одночасно: діоксиду титану в фазі анатазу та цирконату титану у фазі шриланкіту (Ti_2ZrO_6) [33], фаза рутилу не утворюється. З спектру ЕПР потрійної системи (рис. 7, спектр 1) бачимо, що відбувається формування лише сигналу з аксіальною симетрією у високих значеннях магнітного поля, характерного для Ti^{3+} -центрів на діоксиді титану [24 – 32] при відповідних g -факторах: $g_\perp = 1,973$ та $g_\parallel = 1,964$. Після високоенергетичного опромінення характер сигналу дещо змінюється. По-перше, зменшується інтенсивність сигналу, який відповідає Ti^{3+} -центрам, що свідчить про окиснення такого роду дефектів при опроміненні (рівняння 4). По-друге, після високоенергетичного опромінення (рис. 7, спектр 2) формуються інші дефекти – кисневі вакансії з g -факторами: $g_1 = 2,018$, $g_2 = 2,007$, $g_3 = 2,001$, які згідно з [24–32] утворюються на поверхні анатазу.

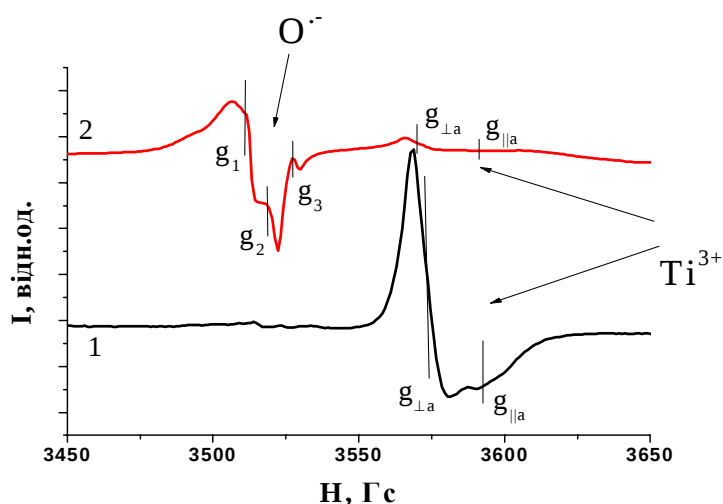


Рис. 7. Спектри ЕПР порошку $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(\text{TEOS})$ (21/9/70 % мол.): 1 – після термічної обробки при температурі 600°C ; 2 – після високоенергетичного опромінення.

В таблиці наведено парамагнітні центри, що утворюються під час золь-гель синтезу, термічної обробки та після високоенергетичного опромінення і значення визначених g -факторів.

Таблиця. Парамагнітні центри та відповідні g-фактори для індивідуальних, бінарних та потрійних оксидних систем (рис. 1-7).

Сполука	Центр до опромінення	g-фактор до опромінення	Центр після опромінення	g-фактор після опромінення
SiO ₂	–	–	P (Si ₃ ≡Si [•])	g = 1,998
			E' (≡Si [•] , ≡Si ⁺)	g ₁ =2,102, g ₂ =2,008
TiO ₂	Ti ³⁺ (анатаз)	g _⊥ = 1,987, g = 1,965	Ti ³⁺ (анатаз)	g _⊥ = 1,987, g = 1,944
	Ti ³⁺ (рутил)	g _⊥ = 1,990, g = 1,962	Ti ³⁺ (рутил)	g _⊥ = 1,972, g = 1,930
	O ₂ ^{•-} (анатаз)	g = 2,059	O ^{•-} (анатаз)	g ₁ = 2,104, g ₂ = 2,058, g ₃ = 2,007
ZrO ₂	F (на поверхні ZrO ₂)	g = 2,001	F (на поверхні ZrO ₂)	g = 2,001
TiO ₂ /ZrO ₂	Ti ³⁺ (анатаз)	g _⊥ = 1,973, g = 1,957,	Ti ³⁺ (анатаз)	g _⊥ = 1,872, g = 1,945
	O ^{•-} (анатаз)	g ₁ = 2,151, g ₂ = 2,091, g ₃ = 2,002	F (на поверхні ZrO ₂)	g = 2,001
			O ₂ ^{•-} (анатаз)	g = 2,059
SiO ₂ /TiO ₂	Ti ³⁺ (анатаз)	g _⊥ = 1,997, g = 1,925	Ti ³⁺ (анатаз)	g _⊥ = 1,916 g = 1,946
	O ^{•-} (анатаз)	g ₁ = 2,069, g ₂ = 2,058, g ₃ = 2,034	P _B	g = 1,998
SiO ₂ /ZrO ₂	O ₂ ^{•-} (ZrO ₂)	g ₁ = 2,052, g ₂ = 2,035, g ₃ = 2,006	Zr ³⁺	g _⊥ = 1,916 g = 1,946
	Zr ³⁺	g _⊥ = 1,975, g = 1,957	P _B	g = 1,998
			O ^{•-} (ZrO ₂)	g = 2,083
TiO ₂ /ZrO ₂ /SiO ₂	Ti ³⁺ (анатаз)	g _⊥ = 1,973, g = 1,964	Ti ³⁺ (анатаз)	g _⊥ = 1,973, g = 1,954
			O ^{•-} (анатаз)	g ₁ = 2,018, g ₂ = 2,007, g ₃ = 2,001

Висновки:

1. Методом ЕПР досліджено індивідуальні (SiO₂, TiO₂, ZrO₂), подвійні (TiO₂/ZrO₂, SiO₂/TiO₂, SiO₂/ZrO₂) та потрійна (TiO₂/ZrO₂/SiO₂) системи, синтезовані з використанням золь – гель методу. Встановлено, що для всіх вказаних систем, окрім індивідуального SiO₂, після термічної обробки в спектрах ЕПР спостерігаються сигнали, які свідчать про утворення парамагнітних центрів для TiO₂, таких як Ti³⁺ та O₂^{•-}; для ZrO₂ - центру, з g-фактором близьким до значення вільного електрону. Для подвійних систем TiO₂/ZrO₂, SiO₂/TiO₂, SiO₂/ZrO₂ характер отриманих спектрів змінюється внаслідок взаємного впливу компонентів та утворення спільних зв'язків. Для титано-вмісних оксидів спостерігається формування Ti³⁺-центрів та кисневих вакансій, а для SiO₂/ZrO₂ відбувається утворення Zr³⁺-центрів та кисневих вакансій типу O₂^{•-}. Для потрійної системи TiO₂/ZrO₂/SiO₂ спостерігається формування лише Ti³⁺-центрів.
2. Під дією високих енергій утворюються нові парамагнітні центри. Для індивідуального SiO₂ спостерігається поява двох типів центрів: E' (≡Si[•] ≡Si⁺) та P (Si₃≡Si[•]). Для TiO₂ спостерігається зміна співвідношення Ti³⁺-центрів для відповідних

фаз діоксиду титану – анатаз / рутил чи руйнування кристалічної ґратки TiO_2 , що призводить до зміщення положення сигналів в спектрах. Для діоксиду цирконію після опромінення зменшується кількість парамагнітних центрів. Для подвійних SiO_2 -вмісних систем ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$) після опромінення відбувається утворення, окрім Ti^{3+} - та Zr^{3+} - парамагнітних центрів, також і E' - ($\equiv\text{Si}^\cdot \equiv\text{Si}^+$) та P- ($\text{Si}_3\equiv\text{Si}^\cdot$) центрів, характерних для індивідуального SiO_2 . Для потрійної системи зменшується інтенсивність сигналу, який відповідає Ti^{3+} -центрам, і одночасно зростає сигнал, який відповідає формуванню кисневих вакансій на поверхні анатазу.

3. В потрійних системах як до, так і після високоенергетичного опромінення відбувається формування парамагнітних центрів саме на поверхні анатазу, що при впровадженні такого типу фотокаталізаторів буде сприяти підвищенню їх ефективності в окиснювально-відновних процесах.

Автори роботи висловлюють подяку співробітнику радіологічного центру Інституту фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України к.х.н. Шлапацькій В.В. за допомогу при проведенні високоенергетичного опромінення зразків та співробітнику Інституту магнетизму НАН України, д.ф.-м.н. Голубу В.О. за допомогу в роботі на радіоспектрометрі Brucker Elexis E-500.

Література:

1. Вітюк Н., Дивінський Я., Смірнова Н., Єременко Г., Оранська О. Золь-гель синтез $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ плівок для фотокаталітичного відновлення Cr(VI) в водному середовищі // Хімія, фізика та технологія поверхні – 2003. – Вип. 9. – С. 76–81.
2. Вітюк Н.В., Єременко Г.М., Смірнова Н.П., Горбик П.П., Буско Т., Кулиш М.П., Дмитренко О.П., Шлапацька В.В., Хижний В.А. Вплив високоенергетичного опромінення на структурні та фотокаталітичні властивості нанорозмірних $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ композитів // Хімія і фізика твердого тіла. – 2007. – Т. 8, № 4. – С. 776–781.
3. А.М. Єременко, Н.П. Смірнова, І.П. Петрик, Ю.І. Гнатюк, Г.В. Кримова. Синтез та властивості пористих наноструктурних плівок, активних в екологічному фотокаталізі // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2004. – Т. 3, № 2. – С. 477–488.
4. 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.
5. А.А. Лисаченко, Р.В. Михайлов. Точечные дефекты структуры как центры стабилизации TiO_2 в видимой области спектра // Письма в журн. техн.физики. – 2005. – Т. 31, В. 1. – С. 42–49.
6. Sushko P.V., Mukhopadhyay S., Stoneham A.M. and Shluger A.L. Oxygen vacancies in amorphous silica: structure and distribution of properties. // Microelectronic Engineering. – 2005. – V. 80. – P. 292–295.
7. Angello S., Chiodini N., Paleari A., Parlato A. E_γ centers induced by γ irradiation in sol – gel synthesized oxygen deficient amorphous silicon dioxide // J. Non-Cryst. solids. – 2007. – V. 353. – P. 573–576.
8. Buscarino G., Agnello S. Experimental evidence of E_γ centers generation from oxygen vacancies in a – SiO_2 . // J. Non-Cryst. solids. – 2007. – V. 353. – P. 577–580.
9. Pierreux D., Stesmans A. Interface strain in thermal Si/SiO₂ analysed by frequency – dependent electron spin resonance // Phys. B. – 2001. – V. 308 – N 310. – P. 481–484.
10. Pierreux D., Stesmans A., Jaccodine R.J., Lin M.-T., Delph T.J. Electron spin resonance study of the effect of applied stress during thermal oxidation of (111) Si on inherent P_b interface defects // Microel. Eng. – 2004. – V. 72. – P. 76–80.

11. Uchino T. E' centers in amorphous SiO₂ revisited: a new look at an old problem / T. Uchino, M. Takahashi and T. Yoko // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 86. – P. 5522–5525.
12. Afanas'ev V.V. Charge state of paramagnetic E' centre in thermal SiO₂ layers on silicon / V.V. Afanas'ev, A. Stesmans // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2000. – V. 12. – P. 2285–2290.
13. Antoine A. EPR study of ceria – silica and ceria – alumina catalysts: localization of superoxide radical anions. / A. Antoine, E.A. Zhilinskaya, J. Lamonier – Francois, Filimonov Igor N. // *Coll. and surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2005. – V. 260. – P. 199–207.
14. Frolova E.V., Ivanovskaya M.I.. The origin of defects formation in nanosized zirconia//*Mater. Sci. and Eng. C.* – 2006. – V. 26. – P. 1106–1110.
15. Zhao Q., Wang X., Cai T.. The study of surface properties of ZrO₂. // *Appl. Surf. Sci.* – 2004. – V. 225. – P. 7–13.
16. Liu H., Feng L., Zhang X., Xue Q. ESR characterization of ZrO₂ nanopowder. // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – P. 332–334.
17. Chen H.-R., Shi J.-L., Zhang W.-H., Ruan M.-L., Yan D.-Sh..Preparation and characterization of manganese oxide confined within ordered porous zirconium oxide channels // *Microporous and mesoporous material.* – 2001 – V. 47. – P. 173–178.
18. E. Rosa - Cruz. Luminescence and thermoluminescence induced by Gamma and UV – irradiation in pure and earth doped zirconium oxide. / E. Rosa-Cruz, L.A. Diaz-Torres, P. Salas, D. Mendoza, J.M. Hernandez, V.M. Castano. // *J. Opt. Mater.* – 2002. – V. 19. – P. 195–199.
19. Structure and redox behavior of zirconium in microporous Zr – Silicates studied by EXAFS and ESR techniques. / V. Ramaswamy, Bh. Tripathi, D. Srinivas, A.V. Ramaswamy, R. Cattaneo, R. Prins. // *J. Catal.* – 2001. – V. 200. – P. 250–258.
20. Foster A.S. Structure and electrical levels of point defects in monoclinic zirconia / A.S. Foster, V.B. Sulimov, F. Lopez Gejo, A.L. Shluger, R.M. Nieminen // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 64. – P. 224108–224118.
21. Azzoni C.B. Disorder-induced optical and paramagnetic properties in zirconium dioxide: Role of low-symmetry crystal fields / C.B. Azzoni, L. Bolis, A. Paleari, G. Samoggia, F. Scardina // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 51. – P. 15942–15946.
22. Azzoni C.B. Sevenfold- and sixfold-coordinated Zr³⁺ ions in cubic stabilized zirconia: Crystal-field approach / C.B. Azzoni, A. Paleari // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 44. – P. 6858–6863.
23. Morterra Cl. Formation and reactivity of zirconium (3+) centers at the surface of vacuum-activated monoclinic zirconia / Cl. Morterra, El. Giamello, L. Orio, M. Volante // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94. – P. 3111–3116.
24. Magnetic resonance study of the defects influence on the surface characteristics of nanosize anatase. / Soria J., Sanz J., Sobrados I., Coronado J.M., Fresno F., Hernandez – Alonso M.D. // *Catal. Today.* – 2007. – V. 129. – P. 240–246.
25. Photocatalytic mineralization of phenol catalyzed by pure and mixed phase hydrothermal titanium dioxide. / R. Scotti, M. Arienzo, A. Testino, Fr. Morazzoni. // *Appl. Catal. B: Enviromental.* – 2009. – V. 88, N. 3,4 – P. 497–504.
26. Coronado J.-M., Maira A. J., Martinez– Arias A., Conesa J. C., Soria J. EPR study of the radicals formed upon UV irradiation of ceria-based photocatalysts // *J. Photochem. and photobiol. A.* – 2002. – V. 150. – P. 213–221.
27. Kumar C.P., Gopal N.O., Wang T.Ch., Wong M.-Sh., Ke S.C. EPR Investigation of TiO₂ nanoparticles with temperature-dependent properties // *J. Phys.Chem. B* – 2006. – V 110. – P. 5223–5229.
28. Howe R.F. and Gratzel M. EPR observation of trapped electron in colloidal TiO₂ // *J. Phys.Chem.* – 1985. – V. 89. – P. 4495–4499.

29. Meriaudeau P., Che M., Jorgensen C.K. Angular overlap treatment and electron spin resonance of titanium(III) in anatase // Chem. Phys. Lett. – 1970 – V 5. – P. 131–133.
30. Yeung K.L., Yau S.T., Maira A.J., Coronado J.M., Soria J., Yue P.L. The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO_2 // J. Catal. – 2003. – V. 219. – P. 107–116.
31. Jun J., Dhayal M., Shin J. – H., Kim J. – C., Getoff N. Surface properties and photoactivity of TiO_2 treated with electron beam // Rad. Phys. and Chem. – 2006. – V. 75. – P. 583–589.
32. Aundaithai M., Kutty T.R.N. EPR study of trap-centres produced on TiO_2 particles during water photolysis. // Mater. Res. Bull. – 1988. – V. 23. – P. 1675–1683.
33. Витюк Н.В., Еременко А.М., Смирнова Н.П., Оранская Е.И. Структура, оптические и фотокаталитические свойства наноразмерных $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ композитов // Тез. докл. Междунар. симп. «Нанопотоника». Ужгород, 28.09. – 03.10.2008. С. 53.
34. Блюменфельд Л.А. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. / Л.А. Блюменфельд, В.В. Воеводский, А.Г. Семёнов // Новосибирск. Сибир. отделение АН СССР, – 1962. – С. 240.
35. Ерёменко А.М., Смирнова Н.П., Старух Г.Н., Ханина О.А. Процессы фотоиндуцированного переноса электрона на поверхности титанокремнезёмов // Химия, физика и технология поверхности. – 2006. – В. 11, 12. – С. 298–311.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СМЕШАННЫХ ОКСИДАХ $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$

Н.В. Витюк¹, А.М. Еременко¹, Н.П. Смирнова¹, И.П. Быков²

¹*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

²*Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, Киев, Украина, 03142*

Методом ЭПР исследована дефектная структура смешанных оксидов $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ и $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$. Установлен характер дефектов, которые формируются в процессе золь-гель синтеза и дальнейшей термообработки, и исследовано влияние высокоэнергетического облучения на дефектную структуру синтезированных композитов. В отличие от бинарных систем, в которых после облучения формируются дефекты, характерные для обоих компонентов, тройная система более устойчива (парамагнитные центры формируются только на поверхности диоксида титана).

INFLUENCE OF HIGH-ENERGY IRRADIATION ON FORMATION OF DEFECTS IN INDIVIDUAL AND MIXED OXIDES $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$

N.V. Vityuk¹, N.P. Smirnova¹, A.M. Eremenko¹, I.P. Bukov²

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

²*Francevich Institute of Problems of Material Science, National Academy of Sciences of
Ukraine, 3 Krzhizhanivsky Str. Kyiv, 03142, Ukraine*

Defective structures of the mixed oxides $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ are studied by EPR method. The character of defects formed during the sol-gel synthesis and subsequent heat treatment, and the influence of high-energy radiation on the defect structure of the obtained composites were determined. Ternary system is more stable (paramagnetic centers are formed only on titania surface) unlike the binary systems where the appropriate defects of both components are observed after irradiation.