Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Сибирский федеральный университет

Российская академия наук
Сибирское отделение
Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр»
Институт физики им. Л. В. Киренского

# ЕНИСЕЙСКАЯ ФОТОНИКА – 2020

Первая Всероссийская научная конференция
с международным участием

тезисы докладов

14 – 19 сентября 2020 г.

Красноярск
2020

# ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ПОСТОБРАБОТКИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕМНОГО $TiO_2$, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

Ж. П. Федорович*, Е. Д. Фахрутдинова, В. А. Светличный

*Томский государственный университет*
*634050, Российская Федерация, Томск, пр. Ленина, д. 36*
*zhanna.fedorovich.99@gmail.com

В данной работе исследуется влияние лазерной постобработки при синтезе импульсной лазерной абляцией металлического Ti в воде на структуру, оптические и фотокаталитические свойства $TiO_2$. Установлено, что дополнительное лазерное облучение приводит к уменьшению размеров частиц, увеличению содержания фазы анатаза при формировании структуры, и как следствие, изменению оптических свойств. При сравнительном тестировании образцов в процессе фотодеградации красителя Родамина Б и фенола под действием источника видимого излучения, показано, что наиболее активным в данных процессах является образец подвергавшейся лазерной постобработке.

Отсутствие эффективных, стабильных, дешевых и экологически безопасных фотокатализаторов, работающих в видимой области спектра на сегодняшний день является основной проблемой в области создания «зеленых» технологий солнечной энергетики. Поэтому поиск таких материалов среди широкозонных полупроводников, например, диоксида титана, является одним из разрабатываемых направлений на сегодняшний день. Диоксид титана стабилен, $TiO_2$ обладает высокой фотоактивностью, обусловленной относительно большим временем жизни фотогенерированных носителей зарядов (~250 нс), хорошей фотоустойчивостью и экологической безопасностью, что делает этот материал перспективным для очистки воды, воздуха и использования в фотовольтаике. Одним из ограничений использования диоксида титана является большая ширина запрещенной зоны, что предполагает для его фотовозбуждения только УФ-излучение. Поэтому получение материалов, на основе диоксида титана, сенсибилизированного к фотонам низкой энергии (видимое излучение) без потери его активности является одной из приоритетных задач. Существует множество способов получения наноразмерного диоксида титана, однако одним из перспективных способов получения считается метод импульсной лазерной абляции (ИЛА), который позволяет получить вещество в высокодисперсном состоянии, что влияет на его физико-химические и функциональные свойства.

Ранее методом ИЛА нами был получен темно-синий материал диоксида титана, имеющий интенсивное поглощение в видимой области за счет дефектности структуры [1]. В данной работе исследуется влияние дополнительного лазерного облучения при синтезе $TiO_2$ методом ИЛА на структуру, оптические и фотокаталитические свойства.

Синтез материалов проводился в два этапа. На первом этапе коллоидный раствор получали с использованием Nd:YAG-лазера (LOTIS TII, модель LS2131M-20, длина волны 1064 нм, частота 20 Гц, длительность импульса 7 нс). После часа абляции раствор был разделен на две части, одну из которых подвергали дополнительному облучению в течение часа при тех же параметрах лазерного излучения. На втором этапе оба коллоидных раствора высушивали при температуре 60 °C до полного высыхания. После этого порошки подвергались термообработке при температуре 250 и 400 °C для проведения дальнейших исследований. Для образцов приняты следующие условные обозначения: $TiO_2$_ini для образца без облучения и $TiO_2$_hv для образца с дополнительным облучением.

По данным просвечивающей электронной микроскопии установлено, что дополнительное лазерное облучение ведет к уменьшению размеров частиц, а именно к фрагментации крупных частиц размером от 200-300 нм, что также подтверждается данным по площади удельной поверхности. Для образца без облучения $S_{BET}$ составила 223 м$^2$/г,

а для образца с облучением – 253 м$^2$/г, соответственно. При исследовании фазового состава обнаружено, что образцы без термообработки являются рентгеноаморфными, после термообработки при 250 °С только у облученного образца на рентгенограмме начинает проявляться сигнал кристаллической фазы анатаза. После термообработки при 400°С в обоих случаях в образцах появляется упорядоченная кристаллическая решетка. Основной образующейся фазой в обоих случаях является анатаз с примесью рутила, однако установлено, что дополнительное лазерное облучение ведет к уменьшению содержания рутила в образце.

При исследовании оптических свойств спектроскопией диффузного отражения показано, что начальный образец интенсивно поглощает во всем диапазоне (рис 1а). Данное интенсивное поглощение в видимой области, связано с присутствием дефектов различной природы [1]. Также у начального образца отсутствует четкий край полосы поглощения, так как из-за дефектов размываются границы валентной зоны и зоны проводимости. Для облученного образца характерно меньшее поглощение в видимой области и присутствует более четкая граница края полосы поглощения, что можно связать с отсутствием определенных видов дефектов в структуре. После термообработки при 250 и 400 °С в обоих случаях поглощение в видимой области становится меньше. У необлученных образцов сохраняется дополнительное поглощение в области 600–800 нм, а в случае облученных образцов данное поглощение отсутствует, однако появляется дополнительное поглощение в области 400–600 нм, что может быть связано с появлением определенных видов дефектов, имеющих дополнительные уровни в запрещенной зоне.

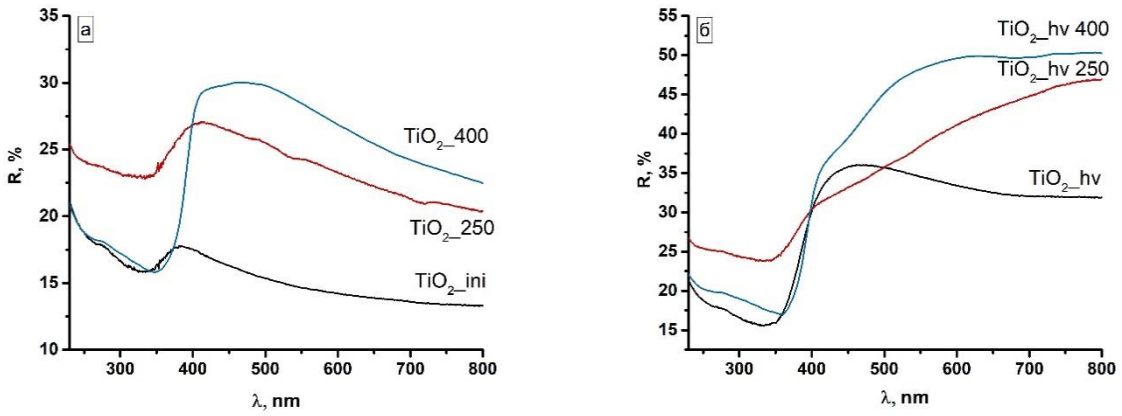


Рис. 1. Спектры поглощения материалов без дополнительного облучения (а) и после дополнительного облучения (б)

Исследование фотокаталитической активности образцов проводилось на примере фотодеградации органических загрязнителей Родамина Б и фенола под действием излучения видимой области спектра за 1 час облучения. Следует отметить, что растворы родамина Б и фенола без катализатора не подвергаются фотодеградации. В присутствии катализаторов процесс протекает более эффективно, причем наибольшую активность (примерно в 2 раза) показал катализатор $TiO_2$_hv по сравнению с необлученным образцом $TiO_2$_ini. Такую активность можно связать с увеличением площади удельной поверхности, а также с увеличением содержания фазы анатаза, которая является наиболее фотокаталитически активной фазой диоксида титана.

Список литературы

1. E.D. Fakhrutdinova, A. V. Shabalina, M. A. Gerasimova et.al. Highly Defective Dark Nano Titanium Dioxide:Preparation via Pulsed Laser Ablation and Application // Materials, vol. 13, pp. 2054 (17), 2020.