

Кожевина А.В., Вохминцев А.С., Камалов Р.В., Вайнштейн И.А.

ОЦЕНКА ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ НАНОТУБУЛЯРНЫХ СТРУКТУР АНОДИРОВАННОГО ZrO_2

Аннотация. Методом анодирования в электролите на основе водного раствора этиленгликоля синтезированы нанотубулярные образцы, с толщиной оксидного слоя 10 ± 1 μm и внешним диаметром нанотрубок 80 ± 5 нм. Показано, что синтезированные образцы до (S1) и после (S2) отжига в окислительных условиях при температуре 400 $^\circ\text{C}$ состоят из 90 и 79 % тетрагональной и 10 и 21 % моноклинной фазы, соответственно. Анализ спектров диффузного отражения показал, что отжиг в воздушной атмосфере приводит к уменьшению концентрации Zr^{3+} -центров. В предположении прямых разрешенных переходов выполнены оценки ширины запрещенной зоны $E_g = 5.41 \pm 0.01$ эВ и 5.66 ± 0.01 эВ для образцов S1 и S2, соответственно.

Ключевые слова: диоксид циркония; спектроскопия диффузного отражения; край оптического поглощения; построение Тауца; прямые разрешенные переходы.

Abstract. Nanotubular samples of ZrO_2 with oxide layer thickness of 10 ± 1 μm and an outer diameter of nanotubes 80 ± 5 nm were synthesized by anodic oxidation in electrolyte of ethylene glycol aqueous solution. As-grown (S1) and annealed at 400 $^\circ\text{C}$ (S2) samples consist of 90 and 79 % tetragonal and 10 and 21 % monoclinic ZrO_2 according to XRD analysis, respectively. Analysis of the diffuse reflection spectra showed that annealing in the air leads to a decrease in the concentration of Zr^{3+} -centers. Energy gap width of $E_g \approx 5.41 \pm 0.01$ and 5.66 ± 0.01 eV was evaluated allowing for direct allowed transitions for S1 and S2, respectively.

Keywords: zirconium dioxide; diffuse reflection spectroscopy; optical absorption edge; Tauc plot; direct allowed transitions.

Введение

Самоупорядоченные нанотубулярные структуры оксидов металлов, полученные методом анодного окисления, являются перспективными матрицами для создания газовых сенсоров, солнечных батарей, фотохимических и фотоэлектрохимических ячеек [1]. Известно [2], что наибольшей фотокаталитической активностью под УФ-воздействием (254 нм) в ряду оксидов переходных металлов обладает ZrO_2 , для которого характерна ширина запрещенной зоны $E_g = 5 - 5.8$ эВ [1, 3, 4]. Однако при освещении солнечным светом фотокаталитическая эффективность ZrO_2 в значительной степени уступает, например, TiO_2 ($E_g = 3.1 - 3.2$ эВ [5]), что ограничивает его практическое использование.

Электрохимическое окисление Zr, в основном, проводят в потенциостатическом режиме при напряжении ≤ 120 В как в неорганических водных средах [6] – сульфаты [7, 8], фосфаты [1] и их смеси [9, 10], так и в органических электролитах на основе этиленгликоля [8, 11], глицерина [12],

смесей глицерина и этиленгликоля [13], глицерина и формамида [13, 14]. Однако остается неясным, как условия анодирования Zr влияют на степень дефектности синтезированных нанотубулярных слоев ZrO_2 и, следовательно, на их фотокаталитические свойства. При этом известно, что нанотубулярные структуры TiO_2 , полученные в органических электролитах на основе этиленгликоля с фтор-ионами и подвергнутые термической обработке, эффективнее осуществляют транспорт электронов и, как следствие, проявляют большую фотокаталитическую активность [15].

Основную роль в генерации электрон-дырочных пар при возбуждении материалов фотонами с энергией $h\nu < E_g$ играют примесные и/или собственные дефекты, образующие в запрещенной зоне систему разрешенных энергетических уровней и искажающих край оптического поглощения [16]. Для наноструктур ZrO_2 такими дефектами, как правило, являются поверхностные состояния, обусловленные нескомпенсированными химическими связями атомов металлов (например, Zr^{3+} -ионы) и кислородные вакансии в различном зарядовом состоянии (центры F-типа) [16]. В этой связи термическая обработка образцов в окислительных условиях может уменьшить концентрацию собственных дефектов, оказывающих влияние на край оптического поглощения.

В то же время, несмотря на значительный интерес ученых к диоксиду циркония в различных структурных и фазовых состояниях [11, 16, 17] по изучению абсорбционных характеристик анодированного ZrO_2 в области края оптического поглощения имеется недостаточно данных [1, 9]. Существующие оценки $E_g = 4.8$ [1] и 4.13 эВ [9] значительно меньше указанных выше соответствующих энергий для нанопорошков и тонких пленок, полученных другими методами [1, 3, 4].

Таким образом, цель настоящей работы заключалась в аттестации и исследовании анодированного диоксида циркония, полученного в электролите на основе этиленгликоля с ионами фтора, до и после термической обработки в окислительных условиях методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и диффузного отражения.

Образцы и методика эксперимента

Перед анодированием пластины циркониевой фольги (99.6 %) толщиной 300 μm обрабатывались ацетоном, травились в смеси кислот (объемы $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$, 1:6:20), промывались дистиллированной водой и сушились на воздухе. Электрохимическое окисление проводилось в

двухэлектродной ячейке с термостатированием. Стальная пластина являлась катодом. Анодирование осуществлялось при постоянном напряжении 50 В и температуре 20 °С в течение 9 ч в электролите на основе этиленгликоля, содержащего 5 масс. % H₂O и 0.5 масс. % NH₄F. Термическая обработка образцов проводилась при температуре 400°С в течение 1 ч в воздушной атмосфере. Таким образом, были получены и исследованы исходные (S1) и отожженные (S2) образцы.

Морфология образцов анодированного циркония изучалась с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) CarlZeiss SigmaVP. Структурные свойства анализировались посредством рентгеновского дифрактометра PANalytical X'Pert PRO MPD с медным анодом методом полнопрофильного анализа Ритвельда. Шаг сканирования задавался равным 0.05°.

Исследование абсорбционных свойств проводилось с использованием двухлучевого спектрофотометра Shimadzu UV-2450 и интегрирующей сферы ISR-2200 при комнатной температуре. Сканирование велось в диапазоне 190 – 850 нм при спектральной ширине щели 2 нм со скоростью 90 нм/мин.

Результаты и обсуждение

РЭМ изображение поверхности и скола образца S1 представлено на Рисунке 1. Видно, что синтезированный оксидный слой состоит из вертикально ориентированных нанотрубок с внешним 80 ± 5 нм и внутренним 60 ± 5 нм диаметрами. Некоторые полости трубок (Рисунок 1а) закрыты, предположительно, слоем оксида металла [5] или аморфными остатками гидроксида циркония [7]. Толщина слоя ZrO₂ составляет 10 ± 1 мкм.

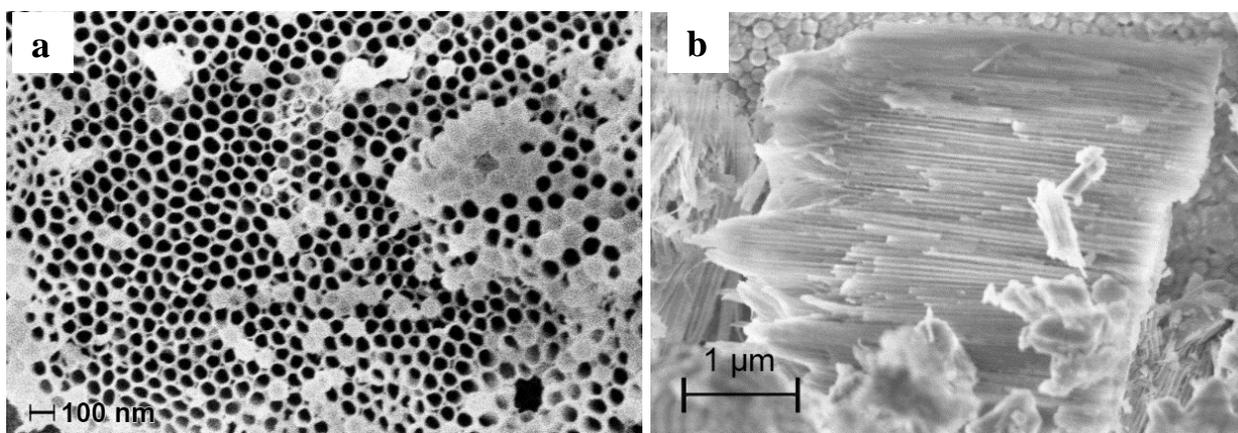


Рисунок 1 – РЭМ изображения поверхности (а) и скола (b) анодированного ZrO₂

На Рисунке 2 приведены дифрактограммы синтезированных образцов анодированного ZrO_2 . Видно, что исследуемые оксидные слои имеют кристаллическую структуру. На приведенных зависимостях присутствуют пики, характерные как для тетрагональной (t) при углах рассеяния $2\theta = 30.2, 50.2, 60.2, 74.5, 85.2^\circ$, так и для моноклинной (m) при $2\theta = 24.1, 28.2, 41.4, 55.9, 74.7, 83.1^\circ$ фаз. На Рисунке показаны также пики Zr, которые обусловлены подложкой.

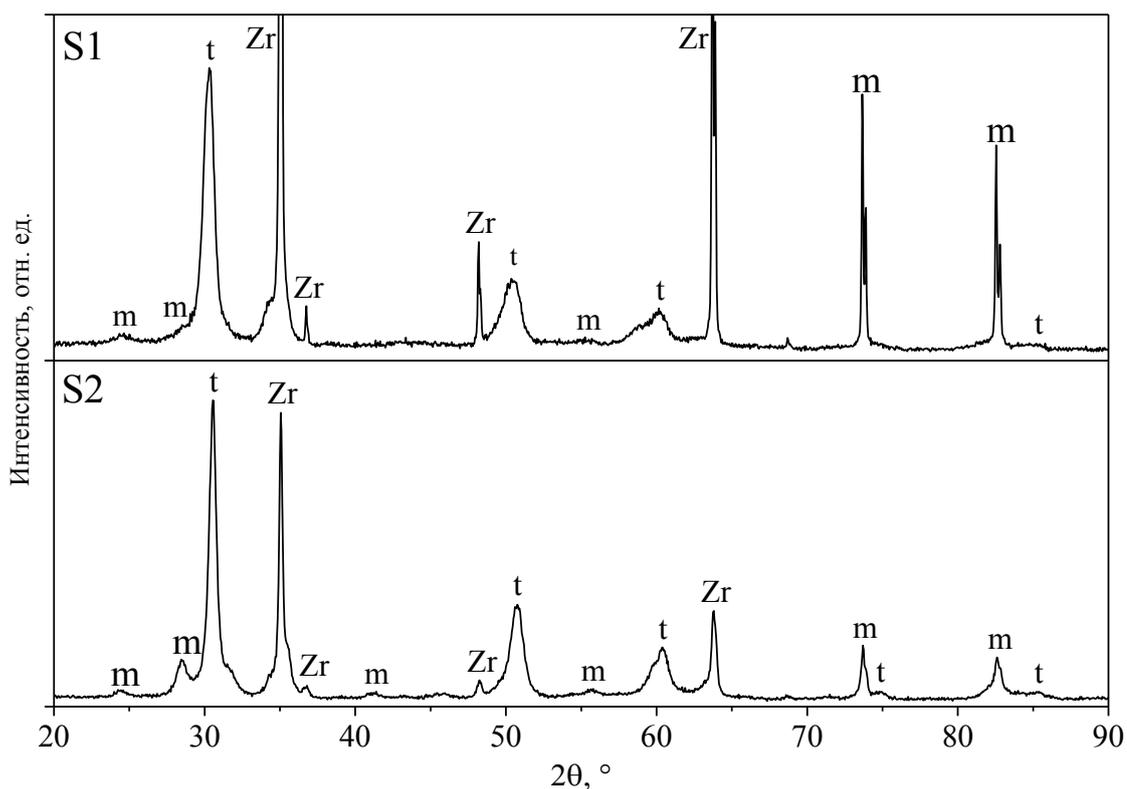


Рисунок 2 – Дифрактограммы исходного (S1) и отожженного (S2) образцов

Была выполнена количественная оценка фазового состава двухкомпонентной системы прямым методом [19]. Экспериментальные интенсивности главных пиков для t- (30.2°) и m- ZrO_2 (28.2°) сравнивались с табличными значениями. В образцах S1 и S2 обнаружено 90 и 79 % t- ZrO_2 , 10 и 21 % m- ZrO_2 , соответственно.

Полученные экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с исследованиями по фазовым превращениям в процесс низкотемпературного спекания ($200 - 350^\circ C$) при кристаллизации аморфного нанопорошка ZrO_2 , полученного разложением карбоната. Авторы данной работы сообщают, что кристаллизация проходит с образованием преимущественно t- с добавлением m- ZrO_2 (15 – 20 %) со средним размером зерен 36 ± 6 нм. Известно также, что для макрообразцов ZrO_2 фазовый переход

моноклинной структуры в тетрагональную происходит при температуре 1170 °С [20]. В нашем случае доминирование тетрагональной фазы даже в исходных и отожженных при 400 °С образцах анодированного ZrO₂ может свидетельствовать о наличии в материале зерен размером < 30 нм. Это согласуется с данными настоящей работы, поскольку толщина стенок, синтезированных нанотрубок ZrO₂ по данным РЭМ, составляет 20 нм.

На Рисунке 3 представлены спектры диффузного отражения $R(\lambda)$ исследуемых образцов. Видно, что спектры имеют резкий спад при $\lambda \leq 250$ нм, обусловленный краем оптического поглощения. В области $\lambda = 250 - 850$ нм коэффициент диффузного отражения у образца S2 на 5 – 15 % выше, чем у S1. Этот факт свидетельствует об уменьшении в ходе отжига концентрации центров окраски, активных в данной спектральной области.

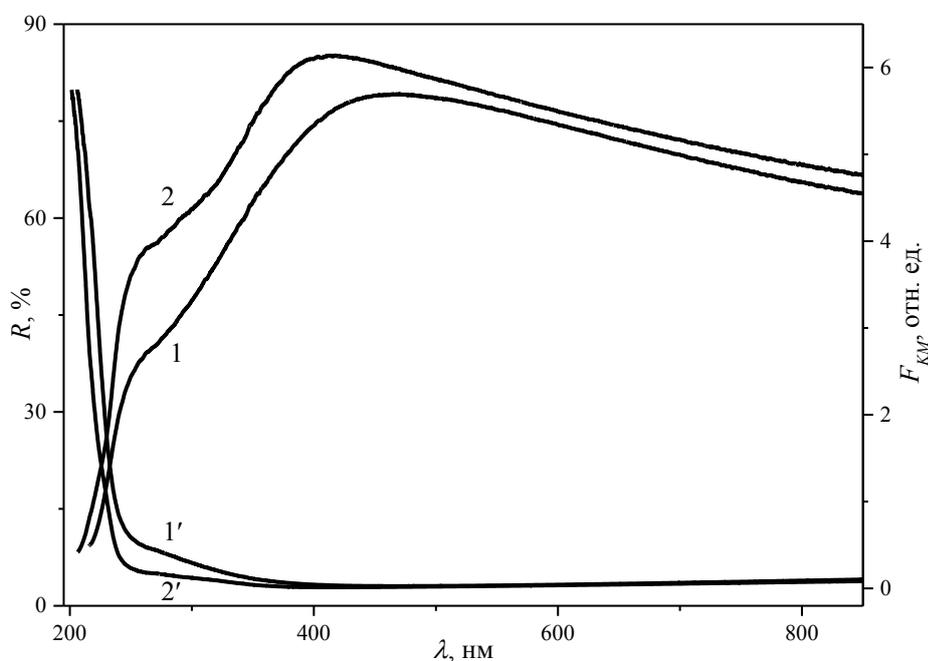


Рисунок 3 – Спектры диффузного отражения (кривые 1 и 2) и функция Кубелки-Мунка (кривые 1' и 2') образцов S1 (кривые 1 и 1') и S2 (кривые 2 и 2')

Для анализа спектров диффузного отражения использовалась функция Кубелки-Мунка, которая пропорциональна коэффициенту оптического поглощению материала:

$$F_{KM} = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

где R – диффузное отражение материала, измеренное относительно абсолютно белого тела.

Рассчитанные зависимости $F_{KM}(\lambda)$ приведены на Рисунке 3, кривые 1' и 2'. Видно, что в области $\lambda = 250 - 350$ нм для исследуемых образцов наблюдается плечо, которое наиболее ярко выражено для структуры S1. Согласно [16], полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 280$ нм обусловлена Zr^{3+} -центрами. В этой связи можно предположить, что отжиг в воздушной атмосфере приводит к окислению поверхностных дефектов и, как следствие, к уменьшению концентрации Zr^{3+} -центров.

Для оценки ширины запрещенной зоны E_g использовалось построение Тауца [20]:

$$h\nu \cdot F_{KM}^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

где n – константа, зависящая от типа электронного перехода в материале; A – коэффициент пропорциональности.

Анализ спектров оптического поглощения в предположении прямых разрешенных переходов ($n = 1/2$) представлен на Рисунке 4. Оценки ширины запрещенной зоны для образцов S1 и S2 составили $E_g = 5.41 \pm 0.01$ и 5.66 ± 0.01 эВ, соответственно. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с независимыми исследованиями кристаллических $E_g = 5.65 - 5.74$ эВ и аморфных $E_g = 5.65$ эВ пленок ZrO_2 на Si, полученных методами магнетронного распыления [3] и атомно-слоевого осаждения [4], соответственно. Однако для кристаллических пленок анодированного ZrO_2 сообщается о более низких значениях $E_g = 4.8$ [1] и 4.13 эВ [9]. Этот факт указывает на значительное влияние методов и условий синтеза образцов анодированного ZrO_2 на характеристики края оптического поглощения.

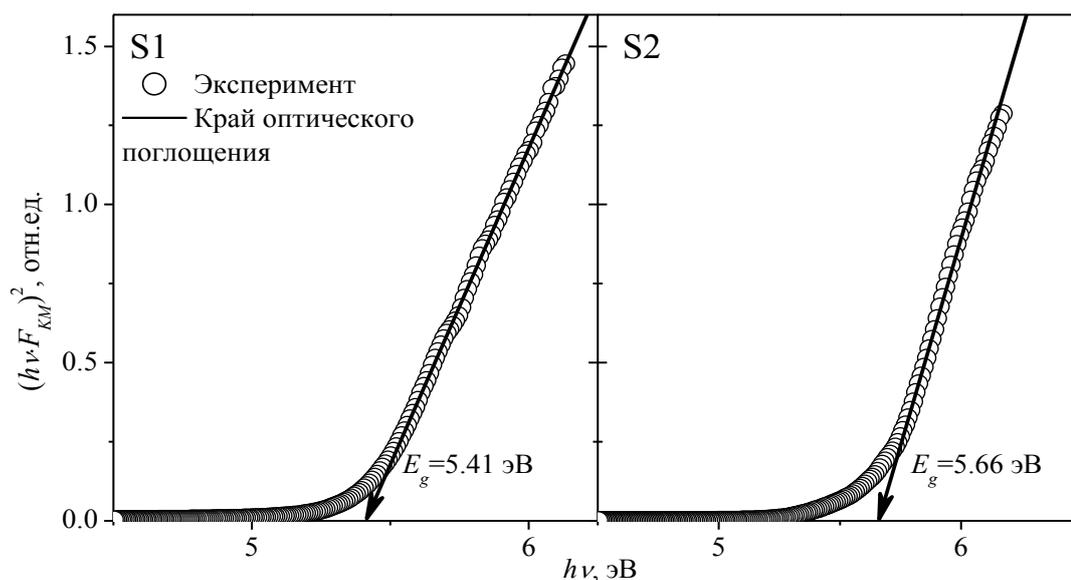


Рисунок 4 – Определение края оптического поглощения образцов до (S1) и после (S2) отжига в модели прямых разрешенных переходов

Заключение

В результате исследований проведен синтез образцов нанотубулярного ZrO_2 методом анодного окисления. Методом электронной микроскопии исследована морфология анодированного оксида. Толщина нанотубулярного слоя составила 10 ± 1 μm , внешний диаметр нанотрубок – 80 ± 5 нм, внутренний – 60 ± 5 нм. Методом рентгенофазового анализа показано, что образцы до и после отжига состоят из смеси тетрагональной и моноклинной фаз. Выполнен анализ спектров диффузного отражения. При помощи построения Тауца в предположении прямых разрешенных переходов определена ширина запрещенной зоны $E_g = 5.41$ и 5.66 эВ для образцов нанотубулярного ZrO_2 до и после отжига, соответственно. Сделано заключение, что отжиг исследованных образцов в воздушной атмосфере приводит к окислению поверхностных дефектов и уменьшению концентрации Zr^{3+} -центров.

Благодарность

Работа была выполнена при частичной поддержке в соответствии с Актом 211 Правительства РФ, договор № 02.A03.21.0006, и в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России №16.5544.2017/7.8.

Библиографический список

1. Trivinho-Strixino F. Zirconium oxide anodic films: Optical and structural properties / F. Trivinho-Strixino, F. E. G. Guimarães, E. C. Pereira // Chemical Physics Letters. – 2008. – Vol. 461, I. 1/3. – P. 82–86.
2. Karunakaran C. Photocatalysis with ZrO_2 : Oxidation of aniline / C. Karunakaran, S. Senthilvelan // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2005. – Vol. 233, I. 1/2. – P. 1–8.
3. Optical properties and structural characterization of bias sputtered ZrO_2 films / S. Zhao // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 453, I. 1/2. – P. 453–457.
4. Puthenkovilakam R. Valence band structure and band alignment at the ZrO_2/Si interface / R. Puthenkovilakam, J. P. Chang // Applied Physics Letters. – 2004. – Vol. 84, I. 8. – P. 1353–1355.
5. Roy P. TiO_2 nanotubes: Synthesis and applications / P. Roy, S. Berger, P. Schmuki // Angewandte Chemie – International Edition. – 2011. – Vol. 50, I. 13. – P. 2904–2939.
6. Lee W.-J. Oxide nanotube arrays fabricated by anodizing processes for advanced material application / W.-J. Lee, W. H. Smyrl // Current Applied Physics. – 2008. – Vol. 8, I. 6 : Nano Korea 2006 Symposium (Ilsan, AUG 30 – SEP 01 2006). – P. 818–821.

7. Self-organized high-aspect-ratio nanoporous zirconium oxides prepared by electrochemical anodization / H. Tsuchiya [et al.] // *Small*. – 2005. – Vol. 1, I. 7. – P. 722–725.
8. Metallurgical aspects on the formation of self-organized anodic oxide nanotube layers / H. Tsuchiya [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2009. – Vol. 54, I. 22 : 59th Annual Meeting of the International-Society-of-Electrochemistry (Seville, SEP 07–12 2008). – P. 5155–5162.
9. Preparation and photocatalytic performance of ZrO₂ nanotubes fabricated with anodization process / W. Jiang [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2014. – № 307. – P. 407–413.
10. Hahn R. Bright visible luminescence of self-organized ZrO₂ nanotubes / R. Hahn, S. Berger, P. Schmuki // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2010. – Vol. 14, I. 2. – P. 285–288.
11. Shin Y. A freestanding membrane of highly ordered anodic ZrO₂ nanotube arrays / Y. Shin, S. Lee // *Nanotechnology*. – 2009. – Vol. 20, I. 10. – P. 105301.
12. Anodic zirconia nanotubes: Composition and growth mechanism / F. Muratore // *Electrochemistry Communications*. – 2010. – Vol. 12, I. 12. – P. 1727–1730.
13. Enhanced self-ordering of anodic ZrO₂ nanotubes in inorganic and organic electrolytes using two-step anodization / S. Berger // *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters*. – 2008. – Vol. 2, I. 3. – P. 102–104.
14. Photoluminescence properties and photocatalytic activities of zirconia nanotube arrays fabricated by anodization / D. Fang // *Optical Materials*. – 2013. – Vol. 35, № 7. – P. 1461–1466.
15. Excited state properties of anodic TiO₂ nanotubes / A. Kahnt [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 102, I. 23. – P. 233109.
16. Spectroscopic and photoluminescence studies of a wide band gap insulating material: Powdered and colloidal ZrO₂ sols / A. Emeline [et al.] // *Langmuir*. – 1998. – Vol. 14, I. 18. – P. 5011–5022.
17. Singh A. K. Microwave synthesis, characterization, and photoluminescence properties of nanocrystalline zirconia / A. K. Singh, U. T. Nakate // *The Scientific World Journal*. – 2014. – № 2014. – Article ID 349457.
18. Штольц А. К. Рентгеновский фазовый анализ : метод. указ. к лаборатор. работам по курсам «Физика твердого тела», «Материаловедение» и «Физические методы исследования материалов» для студентов / А. К. Штольц, А. И. Медеведев, Л. В. Курбатов. – Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2006. – 24 с.
19. Ackermann R. J. High-Temperature Phase Diagram for the System Zr / R. J. Ackermann, S. P. Garg, E. G. Rauh // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1977. – Vol. 60, I. 7/8. – P. 341–345.
20. Tauc J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu // *Physica status solidi*. – 1966. – Vol. 2, I. 15. – P. 627–637.