

Т.О. Буско¹, О.П. Дмитренко¹, М.П. Куліш¹, М.А. Заболотний¹,
А.М. Єременко², Н.В. Вітюк², С.В. Жоховець³

Електронна структура плівок TiO_2 та його наноккомпозитів

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, вул.Володимирська, 64, 01601 Київ, Україна, tbusko@gmail.com;

²Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, 03164, Київ, Україна;
³Технічний університет м.Льменау, 98684, Німеччина.

Методом золь-гель синтезу були одержані тонкі плівки TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$. Оптичні спектри поглинання вказують на зменшення загину і зміщення краю смуги поглинання для бінарної та потрійної плівок, порівняно з індивідуальною плівкою TiO_2 . Методом спектральної еліпсометрії отримана спектральна залежність уявної частини діелектричної функції $\langle e_2(A) \rangle$. В залежності від складу наноккомпозитів уявна частина діелектричної функції $\langle e_2(A) \rangle$ та її друга похідна $\langle e_2''(A) \rangle$ мають різний характер, обумовлений поглинанням світла за рахунок наявності власних дефектів структури: кисневих вакансій, іонів Ti^{3+} , міжвузлових атомів Ti . Для плівки TiO_2 виникнення поглинання при 3,08 еВ відповідає енергії забороненої зони анатазу та приписується непряму переходу $\Gamma_3 \rightarrow X_{1b}$. У випадку бінарної та потрійної плівок даний перехід реалізується з енергією 3,1 та 3,2 еВ, відповідно. Встановлено, що крім непрямого переходу, який відповідає ширині забороненої зони, для плівок реалізуються прямі дозволені переходи, а саме $X_{1a} \rightarrow X_{1b}$, $X_{2b} \rightarrow X_{1b}$, $\Gamma_{5'a} \rightarrow \Gamma_{1b}$, енергія яких перевищує ширину забороненої зони. Ключові слова: золь-гель синтез, діоксид титану, спектральна еліпсометрія, наноккомпозити, діелектрична функція, дефекти структури.

Ключові слова: золь-гель синтез, діоксид титану, спектральна еліпсометрія, наноккомпозити, діелектрична функція, дефекти структури.

Стаття постуила до редакції 03.06.2011; прийнята до друку 15.09.2011.

Вступ

Завдяки своїй активності в УФ діапазоні спектру, значній термічній, хімічній стабільності діоксид титану є перспективним матеріалом для створення фотокаталізаторів, елементів сонячної енергетики, біологічно активних речовин, захисних оболонок космічних кораблів [1 - 5]. Важливою задачею покращення ефективності фотокаталізатора є підвищення фотоактивності плівок TiO_2 та його композитів у видимій частині спектру.

Розширення робочого діапазону діоксиду титану можна досягти шляхом його сенсibiliзації до видимого світла. Зокрема, підвищення фотокаталітичної активності, механічної, хімічної та термічної стійкості TiO_2 досягається його комбiнуванням з оксидами ZrO_2 та SiO_2 [6 - 8]. Додавання до TiO_2 оксидів цирконію, алюмінію, кремнію, як зазначається в [9 - 11], призводить до збільшення питомої поверхні при відпалі зразків за рахунок сповільнення спікання матеріалу і запобігання фазового переходу анатазу в рутил, який є менш фотоактивним. Змішані оксиди виявляються

більш активними, завдяки утворенню нових активних центрів поверхні, присутності іонів Zr , Si в кристалічній матриці TiO_2 , за рахунок зміни швидкості рекомбiнації зарядів та переносу електронів на межі розділу фаз [12]. З метою визначення механізму фотокаталізу за участю індивідуального TiO_2 та його наноккомпозитних плівок, а саме бінарних $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, потрійних $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, в роботі детально досліджено електронну структуру плівок шляхом аналізу спектрів оптичного поглинання, уявної частини діелектричної функції $\langle e_2(A) \rangle$ та її другої похідної $\langle e_2''(A) \rangle$.

I. Методика експерименту

В даній роботі непористі плівки TiO_2 синтезували золь-гель методом з використанням тетраізопропоксида титану, як джерела Ti , та ацетилацетону (асас), що використовувався в ролі комплексоутворювача для сповільнення швидкості гідролізу алкоксида Ti . Молярне співвідношення

компонентів реакційної суміші для одержання плівок було наступним: Ti(OPr)₄ : асас: H₂O : C₂H₅OH = 1: 0,87 : 3,45 : 48. Плівки TiO₂/ZrO₂/SiO₂ (49:21:30) синтезувалися золь-гель методом при спільному гідролізі тетраізопропоксиду титану і цирконію, а також тетраетоксисилану (Ti(OC₂H₅)₄, 97 % Zr(OC₂H₅)₄, 30 % Si (OC₂H₅)₄, 98 % Aldrich) в присутності ацетилацетона (асас, 9 % Aldrich) як комплексоутворювача і HCl в ролі стабілізатора. Таким чином був одержаний прекурсор для нанесення плівок на попередньо очищені кремнієві підкладки. Плівки наносили методом занурювання - витягування ("dip-coating") із швидкістю витягування 1,5 мм/с. На підкладку наносилися 8-ми шарові плівки. Після нанесення плівки гідролізувалися на повітрі протягом 2 год. і прожарювалися в муфельній печі при 500 °C на протязі 4 год. Швидкість нагріву – 2 град/хв.

Спектри дифузного відбивання синтезованих плівок реєстрували за допомогою спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda Bio 35 з інтегруючою сферою Labsphere RSA-PR-20 у діапазоні довжин хвиль 200–1000 нм. У якості стандартного зразка порівняння використовували "Spectralon". Спектри оптичного поглинання були одержані із відповідних спектрів відбивання за формулою Кубелки-Мунка.

Спектральна залежність уявної частини діелектричної функції $\langle e_2(A) \rangle$ була отримана методом спектральної еліпсометрії із застосуванням еліпсометра Woollam VASE. Експеримент проводився при кімнатній температурі в діапазоні 0,75 - 5,7 еВ при куті падіння світла 72°.

II. Результати експерименту та їх обговорення

При комбінуванні діоксиду титану іншими оксидами оптичне поглинання TiO₂, TiO₂/ZrO₂, TiO₂/ZrO₂/SiO₂ має різний характер. Для бінарної та потрійної систем край смуги поглинання має більш виражений пологий загин, на відміну від індивідуального TiO₂ (рис. 1). Це можливо свідчить про формування спільних зв'язків (Ti–O–Si, Ti–O–Zr, Si–O–Zr) та про вплив ZrO₂ та SiO₂ на розмір

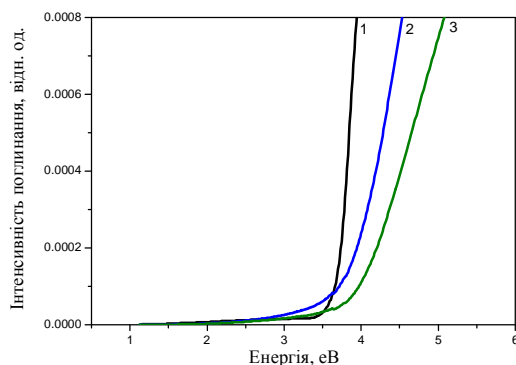


Рис. 1. Оптичні спектри поглинання плівок: 1 – TiO₂, 2 – TiO₂/ZrO₂, 3 – TiO₂/ZrO₂/SiO₂.

наночастинок діоксиду титану [2], внаслідок яких енергетичні стани, що відповідають оптичним переходам в TiO₂, змінюються.

Водночас, віднесення зсуву краю смуги поглинання для бінарної і потрійних систем в бік вищих енергій, який спостерігається при зменшенні розмірів наночастинок, не при всіх розмірах є наслідком квантово-розмірного ефекту [13]. Варто звернути увагу на те, що для наночастинок TiO₂ має місце не лише непрямий зон-зонний перехід ГЗ→Х1b, який визначає ширину забороненої зони E_g, а також прямі переходи з енергіями, які перевищують її значення [14]. В зв'язку з цим можна припустити, що зсув краю поглинання в бік вищих енергій для подвійних і потрійних оксидів є проявом наявності прямих електронних переходів в TiO₂, енергія яких більша за величину E_g. Можливість таких переходів обумовлена енергетичною будовою TiO₂. Дійсно, діоксид титану має високоіонізовану ґратку з валентною зоною, що переважно складається із 2р кисневих орбіталей з відповідними хвильовими функціями, локалізованими на вузлах ґратки O₂-. Зона провідності в основному включає енергетичні орбіталі збуджених іонів Ti⁴⁺. Ширина O₂-2р валентних зон складає близько 16 еВ, ширина Ti⁴⁺ 3d зон провідності становить ~ 27 еВ. Крім непрямого переходу ГЗ→Х1b, який відповідає фундаментальному поглинанню, для наночастинок TiO₂ мають місце прямі зон-зонні переходи Х1а→Х1b, Х2b→Х1b, Г5'а→Г1b [14]. Наявність таких переходів в TiO₂ може проявлятися у зміщенні краю смуги оптичного поглинання. Необхідно також відмітити, що присутність в TiO₂ кисневих вакансій, іонів Ti³⁺ та міжвузлових атомів Ti може призводити до зміни енергетичної структури діоксиду титану [3, 15]. Такі зміни в першу чергу мають реалізуватися в появі додаткових акцепторних та донорних рівнів в межах забороненої зони, які відповідають глибоким і мілким пасткам носіїв заряду. Присутність таких пасток впливає не лише на розширення області оптичного поглинання до видимого діапазону, але також призводить до змін випромінювальної і безвипромінювальної рекомбінації фотогенерованих носіїв заряду, а відтак впливає на фотокаталітичну активність поверхні TiO₂ [16].

Аналіз оптичного поглинання в межах енергетичної щільності (рис.1) не вказує на присутність додаткових центрів поглинання внаслідок недостатньої чутливості методу. Для встановлення енергетичних рівнів, обумовлених присутністю власних дефектів структури діоксиду титану та його наноккомпозитів, доцільно використати метод спектральної еліпсометрії. Даний метод дозволяє отримати спектральну залежність уявної частини діелектричної функції $\langle e_2(E) \rangle$, яка пропорційна коефіцієнту поглинання світла кристалом, пов'язаного з наявністю внутрішньо- і міжзонних переходів [17].

На рис.2 наведені спектральні залежності уявної частини діелектричної функції $\langle e_2(E) \rangle$ та її другої

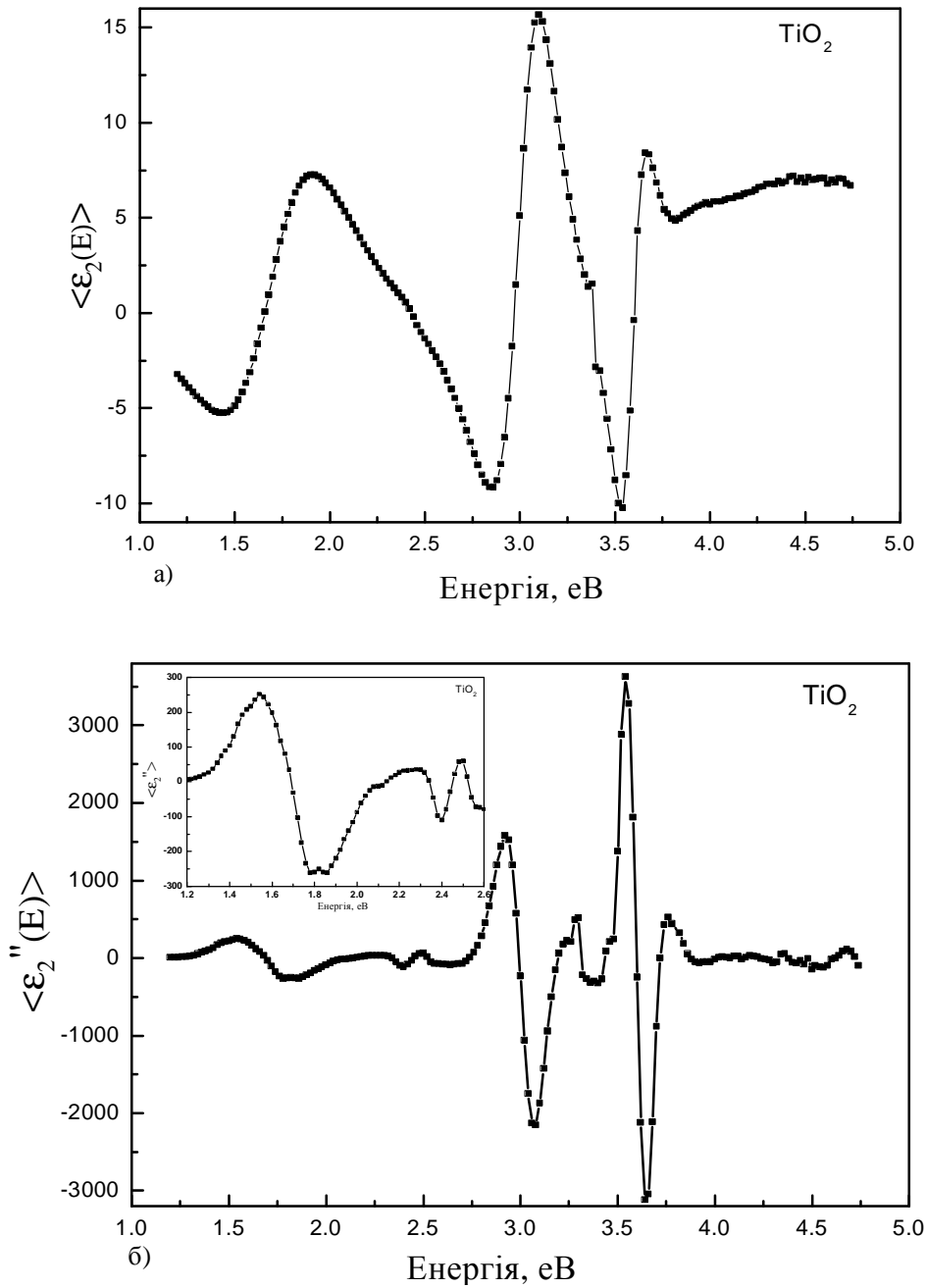


Рис. 2. Спектральна залежність уявної частини діелектричної функції $\langle \epsilon_2(E) \rangle$ (а) та її другої похідної $\langle \epsilon_2''(E) \rangle$ (б) для плівки TiO_2 . На вставці більш детально подана область енергетичної щілини.

похідної $\langle \epsilon_2''(E) \rangle$ для плівки TiO_2 . Видно, що має місце декілька смуг поглинання, які спостерігаються не лише при енергіях вищих енергетичної щілини, але і при значно менших енергіях. На спектрі $\langle \epsilon_2''(A) \rangle$ (рис. 2,б) в діапазоні енергій, які перевищують 3,0 еВ можна виявити екстремуми, що обумовлені оптичними переходами між різними критичними точками зони Бриллюена [14]. Перший з цих переходів відноситься до краю фундаментального поглинання, який визначає значення ширини забороненої зони E_g для плівки TiO_2 і відповідає непрямому зон-зонному переходу $\Gamma 3 \rightarrow X1b$. Для плівки TiO_2 значення енергетичної

щілини становить 3,08 еВ. Мінімуми функції $\langle \epsilon_2''(A) \rangle$ при 3,38, 3,65 та 3,91 еВ відповідають прямим переходам $X1a \rightarrow X1b$, $X2b \rightarrow X1b$, $\Gamma 5'a \rightarrow \Gamma 1b$, відповідно (рис. 2б).

Як видно з рис. 3. для бінарної плівки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ спектральні залежності $\langle \epsilon_2(E) \rangle$ та $\langle \epsilon_2''(A) \rangle$ в діапазоні енергій, більших за 3,0 еВ, мають різну поведінку, яка в першу чергу обумовлена зміщенням ширини забороненої зони в сторону більших енергій, що також спостерігається при дослідженнях оптичного поглинання, рис. 1. У випадку бінарної плівки ширина забороненої зони становить 3,1 еВ. Для бінарної плівки енергія переходів $X1a \rightarrow X1b$,

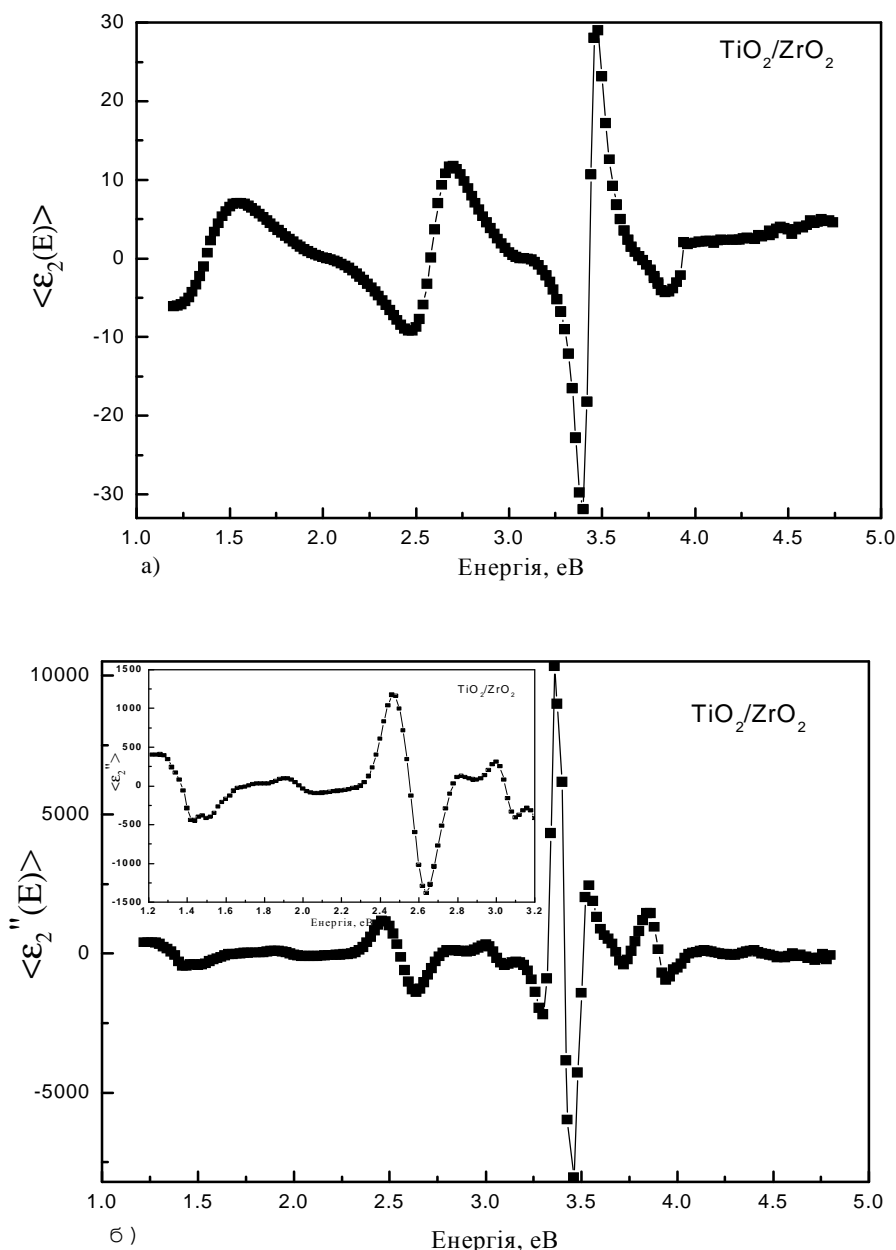


Рис. 3. Спектральна залежність уявної частини діелектричної функції $\langle \epsilon_2(E) \rangle$ (а) та її другої похідної $\langle \epsilon_2''(E) \rangle$ (б) для плівки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$. На вставці більш детально подана область енергетичної щілини.

$X_{2b} \rightarrow X_{1b}$ змінюється. Вказані зміни величини E_g і енергії переходів між критичними точками валентної зони і зони провідності можливо зв'язані зі зміщенням енергетичних станів, що обумовлено заміщенням вузлів тетрагональної ґратки іонами Zr^{4+} , встановленням зв'язків між частинками, а також перебудовою поверхневих рівнів [16].

Для потрійної плівки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ виникнення нових зв'язків Zr і Si з киснем в результаті заміщення іонів Ti^{4+} вказаними елементами, зв'язків між частинками, а також квантово-розмірного ефекту за рахунок зменшення розмірів нанокристалів TiO_2 , чому сприяє допування плівок оксидами SiO_2 , приводить, як це видно з рис. 4., до змін енергетичного спектру в порівнянні з аналогічним

спектром для плівок TiO_2 і $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$.

Можна припустити, що у випадку створення потрійних нанокompatитів внаслідок додавання діоксиду кремнію відбувається зміщення рівнів X_3 і X_{1b} , внаслідок чого енергетична щілина зростає до величини 3,2 еВ. Необхідно відмітити, що аналогічне збільшення значення E_g також спостерігається в дослідженнях оптичного поглинання, але в останньому випадку вказане зростання ширини забороненої зони було значно більшим.

Таким чином, вивчення міжзонних переходів методом спектральної еліпсометрії вказує на незначні зміни енергетичної щілини для індивідуальної TiO_2 , подвійної $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ та потрійної $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ плівок. Як було показано, ці зміни

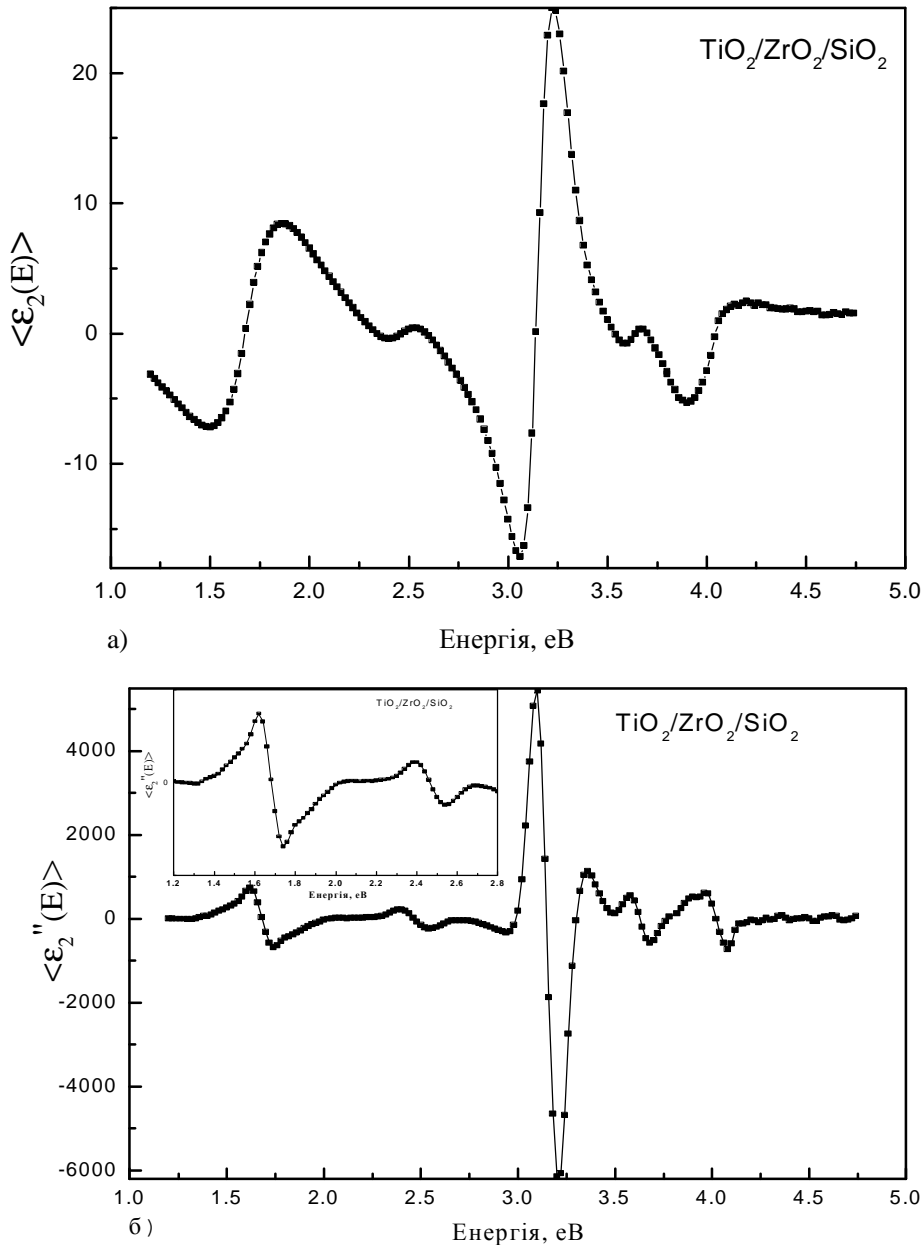


Рис. 4. Спектральна залежність уявної частини діелектричної функції $\langle \epsilon_2(E) \rangle$ (а) та її другої похідної $\langle \epsilon_2''(E) \rangle$ (б) для плівки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$. На вставці більш детально подана область енергетичної щілини.

відбуваються в межах 3,08 – 3,2 еВ. Як і для бінарної плівки, в плівках $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ виникають нові енергетичні переходи і відбувається зміщення енергетичних рівнів, які відповідають критичним точкам, що представлено в табл. 1.

З табл. 1 видно, що у випадку прямих переходів $X1a \rightarrow X1b$, $X2b \rightarrow X1b$ для подвійних і потрійних плівок в порівнянні з оксидом TiO_2 має місце незначне зростання енергії електронного переходу від 3,3 і 3,46 до 3,52 і 3,68 еВ, відповідно. Це вказує на малі зміщення енергій в розглянутих критичних точках внаслідок додавання до TiO_2 іонів Zr і Si . Водночас, можна відмітити різні значення ймовірностей розглянутих переходів. В той час як ймовірність переходу $X1a \rightarrow X1b$ для всіх оксидів не висока, то для переходу $X2b \rightarrow X1b$ вона суттєва лише

для плівки TiO_2 . На відміну від плівок TiO_2 і $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ для потрійного оксиду спостерігається зсув прямого міжзонного переходу $\Gamma 5'a \rightarrow X1b$ від 3,91 до 4,07 еВ. Не виключено, що зміна величини енергій переходів та їх ймовірностей обумовлена не лише додаванням до TiO_2 оксидів цирконію та кремнію, але і зміною дефектної структури нанокристалів TiO_2 .

Як відмічалось раніше, в спектрах $\langle \epsilon_2(E) \rangle$ та $\langle \epsilon_2''(A) \rangle$ також мають місце смуги поглинання в енергетичному діапазоні нижче краю фундаментального поглинання.

Очевидно, що смуги в межах забороненої зони є результатом присутності в ній локальних станів, обумовлених появою власних дефектів структури

Таблиця 1

Значення енергій електронних переходів між критичними точками зони Брілюена для плівок TiO₂, TiO₂/ZrO₂ та TiO₂/ZrO₂/SiO₂.

Енергії електронних переходів, eV			
Перехід	TiO ₂	TiO ₂ /ZrO ₂	TiO ₂ /ZrO ₂ /SiO ₂
$\Gamma_3 \rightarrow X_{1b}$	3,08	3,1	3,2
$X_{1a} \rightarrow X_{1b}$	3,38	3,3	3,52
$X_{2b} \rightarrow X_{1b}$	3,65	3,46	3,68
$\Gamma_{5'a} \rightarrow \Gamma_{1b}$	3,91	3,91	4,07

Таблиця 2

Значення енергій електронних переходів в плівках TiO₂, TiO₂/ZrO₂, TiO₂/ZrO₂/SiO₂ при наявності власних дефектів структури

Плівки	Власні дефекти структури	Енергія, eV
TiO ₂	i_o (Ti)	1,78
	i_m (Ti)	1,86
	Ti ³⁺	2,1
	F ⁺	2,41
	F	2,65
TiO ₂ /ZrO ₂	i_o (Ti)	1,43
	i_m (Ti)	1,51
	Ti ³⁺	1,81
	F ⁺	2,63
	F	2,91
TiO ₂ /ZrO ₂ /SiO ₂	i_o (Ti)	1,73
	F ⁺	2,54
	F	2,94

TiO₂ [3, 15, 16]. В результаті адсорбції кисню інтенсивність цих смуг змінюється різним чином, що свідчить про їх різну природу [17]. Із досліджень ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії витікає, що наявність цих дефектів в плівках супроводжується значним ростом густини електронних станів і появою окремих максимумів з енергіям 1,17; 2,55; 2,81 і 2,0 eV [17]. Перші три значення пов'язують з кисневими вакансіями, які можуть утворювати три типи F-центрів: без захоплення електронів F²⁺, із захопленням одного електрона F⁺ та із захопленням двох електронів F. Енергетичні рівні, які відповідають F і F⁺ заповнені електронами і тому можуть бути центрами забарвлення. Смугою поблизу 2,0 eV пов'язують з утворенням домішкових центрів Ti³⁺ [3, 17]. Крім того, в ґратці TiO₂ можливе виникнення міжвузлових атомів Ti, які створюють додаткові енергетичні стани в межах забороненої зони [15].

На спектрі $\langle e_2 \rangle$ для плівки TiO₂ (рис. 2,б) поблизу енергій 1,78 та 1,86 eV спостерігаються два екстремума, які, як можна припустити, пов'язані з донорними рівнями обумовленими присутністю міжвузлових атомів Ti [15] в тетраедричних (i_o (Ti)) та октаедричних i_t (Ti) порах тетрагональної ґратки анатазу TiO₂. Для бінарної плівки TiO₂/ZrO₂ дані екстремуми зсуваються до енергій 1,43 та 1,51 eV

(рис. 3,б). Для потрійної плівки спостерігається один екстремум при 1,73 eV, що відповідає наявності міжвузлових атомів Ti (рис. 4б).

Для плівки TiO₂ та TiO₂/ZrO₂ при енергіях 2,1 та 1,81 eV, відповідно, спостерігаються екстремуми, які відповідають поглинанню іонами Ti³⁺ [17]. У випадку потрійної плівки електронні переходи, що відповідають присутності іонів Ti³⁺ не спостерігаються.

Разом з тим, на кривих $\langle e_2(E) \rangle$ спостерігаються перегини, а на залежності $\langle e_2 \rangle$ мінімуми при більш високих енергіях. Так для плівок TiO₂ з'являються додаткові екстремуми $\langle e_2 \rangle$ (рис. 2,б) при енергіях 2,41 та 2,65 eV, які можна віднести до присутності в оксиді нестехіометричного складу TiO_x кисневих вакансій, які відповідають центрам забарвлення F⁺ і F, заповнених одним і двома електронами, відповідно [3, 17]. Аналогічні мінімуми $\langle e_2 \rangle$ також спостерігаються для інших двох композитів (рис. 3,б, рис. 4,б).

Значення енергій електронних переходів, обумовлених наявністю власних дефектів, наведено в таблиці 2.

Таким чином, в TiO₂ та його композитах в межах енергетичної щільності з'являються додаткові рівні,

обумовлені присутністю іонів Ti^{3+} , міжвузлових атомів Ti , центрів забарвлення F^+ і F , ймовірність електронних переходів до яких змінюється в залежності від типу оксиду. Водночас, вона є достатньою для того, щоб розширення області поглинання до видимого діапазону було помітним.

Крім того, можна очікувати, що шляхом зовнішнього впливу, наприклад, опроміненням бомбардуючими частинками при енергіях, які забезпечують утворення пар Френкеля, можна змінювати концентрацію вказаних дефектів і таким чином впливати на сенсibiliзацію оксидів і його композитів до видимого світла.

Висновки

Оптичні спектри поглинання плівок TiO_2 , TiO_2/ZrO_2 , $TiO_2/ZrO_2/SiO_2$, одержаних методом золь-гель синтезу вказують на зміщення краю смуги поглинання для бінарної та потрійної плівок. Показано, що спектральні залежності уявної частини діелектричної функції $\langle e_2(\lambda) \rangle$ та спектр її другої похідної для $\langle e_2(\lambda) \rangle''$ плівок є складними в усьому діапазоні енергій, що обумовлено наявністю прямих та непрямих електронних переходів між окремими

критичними точками зони Брилюена, а також наявністю власних дефектів структури TiO_2 та композитів. Для плівки TiO_2 виникнення поглинання при 3,08 еВ приписується непрямому переходу, $\Gamma_3 \rightarrow X_{1b}$, та відповідає енергії забороненої зони анатазу. Для бінарної та потрійної плівок наноккомпозитів TiO_2/ZrO_2 , $TiO_2/ZrO_2/SiO_2$ даний перехід реалізується з енергією 3,1 та 3,2 еВ, відповідно. Показано, що наявність прямих переходів $X_{2b} \rightarrow X_{1b}$, $X_{1a} \rightarrow X_{1b}$, $\Gamma_{5'a} \rightarrow \Gamma_{1b}$, які реалізуються при енергіях, що перевищують ширину забороненої зони визначають зміщення краю смуги оптичного поглинання. Енергетичні зміщення прямих і непрямих переходів обумовлені заміщенням у вузлах ґратки TiO_2 іонів Ti^{4+} іонами Zr та Si , встановленням зв'язків між частинками окремих оксидів, а також зміною дефектної структури в плівках бінарних та потрійних наноккомпозитів в порівнянні з плівками вихідної фази анатазу TiO_2 .

Встановлено, що наявність та ймовірність енергетичних переходів за участю електронних станів, які належать власним дефектам структури TiO_2 та їх енергетичне положення залежать від складу наноккомпозитів, що проявляється на поведінці уявної частини діелектричної функції $\langle e_2(\lambda) \rangle$.

- [1] H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, F. Levy, G. Burri. Photoluminescence in TiO_2 anatase single crystals // *Solid State Commun.* **87**(9), pp. 847-850 (1993).
- [2] M. Andrulavicius, S. Tamulevicius, Yu. Gnatyuk, N. Vityuk, N. Smirnova, A. Eremenko/ XPS Investigation of $TiO_2/ZrO_2/SiO_2$ Films Modified with Ag/Au Nanoparticles // *Materials science*, **14**(1), pp. 8-14 (2008).
- [3] А.А. Лисаченко, Р.В. Михайлов. Точечные дефекты структуры как центры стабилизации TiO_2 к видимой области спектра // *Письма в ЖЭТФ*, **31**(1), сс. 42-49 (2005).
- [4] Р.Ф. Хайрутдинов. Химия полупроводниковых наночастиц // *Успехи химии.*, **67**(2), pp. 125-139 (1998).
- [5] H. Luo, T. Takata, Y. Lee, K. Domen, J. Zhao, Y. Yan. Photocatalytic activity enhancing for titanium dioxide by co-doping with bromine and chlorine // *Chem. Mater.*, **16**, pp. 846-849 (2004).
- [6] F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, G. Battaglin, A. Quaranta, G. De, M. Montecchi. Structural and optical properties of silver – doped zirconia and mixed zirconia-silica matrices obtained by sol-gel processing // *Chem.Mater*, **11**, pp. 814 – 821 (1999).
- [7] M.D. Hernandez-Alonso, I. Tejedor-Tejedor, J.M. Coronado, J. Soria, M.A. Anderson. Sol-gel preparation of $TiO_2 - ZrO_2$ thin films supported on glass rings: Influence of phase composition on photocatalytic activity // *Thin Sol. Films.*, **502**, pp. 125 – 131 (2006).
- [8] Н. Вітюк, Я. Дивінський, Г. Єременко, Н. Смірнова, О. Оранська Золь-гель синтез TiO_2/ZrO_2 плівок для фотокаталітичного відновлення $Cr(VI)$ у водному середовищі // *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **9**, сс.76-81 (2003).
- [9] L. Byung-Yong, P. Sang-Hyuk, K. Misook, L. Sung-Chul, C. Suk-Jin. Preparation of Al/TiO_2 nanometer photocatalyst film and the effect of H_2O addition on photo-catalytic performance for benzene removal // *Appl. Catal. A:General.*, **253**, pp. 371-380 (2003).
- [10] M.E. Zorn, D.T. Tompkins, W.A. Zelter, M.A. Anderson. Catalytic and photocatalytic oxidation of ethylene on titania-based thin films // *Environ. Sci. Technol.*, **34**, pp. 5206-5210 (2000).
- [11] Ю.І. Гнатюк, Н.П. Смірнова, Г.М. Єременко. Золь-гель синтез та дослідження структури мезопористих плівок бінарних цирконій-титанових оксидів // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. **10**, pp. 95-99 (2004).
- [12] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. // *J. Phys. Chem.*, **98**, pp. 13669-13679 (1994).
- [13] А.Л. Строюк, А.И. Крюков, С.Я. Кучмій, В.Д. Походенко. Квантовые размерные эффекты в фотонике полупроводниковых наночастиц // *Теоритическая и Экспериментальная химия*. **41**(2), (2005).

- [14] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO₂ Particles: Size Quantization or Direct Transitions in This Indirect Semiconductor? // *J.Phys.Chem.*, **99**, pp. 16646-16654 (1995).
- [15] J. Nowotny, T. Bak, M.K. Nowotny, L.R. Sheppard. TiO₂ surface active sites for water splitting // *J.Phys. Chem. B.* **110**, pp. 18492-18495 (2006).
- [16] B. Neppolian, Q. Wang, H. Yamashita, H. Choi. Synthesis and characterization of ZrO₂-TiO₂ binary oxide semiconductor nanoparticles: Application and interparticle electron transfer process // *Appl. Catal. A: General*, **333**, pp. 264-271 (2007).
- [17] Дж. Займан. *Принципы теории твердого тела*. Мир, М. 472 с. (1974).
- [18] А.А. Лисаченко, В.Н. Кузнецов, М.Н. Захаров, Р.В. Михайлов. Взаимодействие O₂, NO, N₂O с поверхностными дефектами дисперсионного диоксида титана // *Кинетика и катализ*. **45**(2), сс. 205-213 (2004).

T.O. Busko¹, O.P. Dmytrenko¹, M.P. Kulish¹, M.A. Zabolotnyy¹, N.V. Vityuk²,
A.M. Eremenko², S.V. Shokhovets³

Electronic Structure of TiO₂ Films and its Nanocomposites

¹Kiev National Taras Shevchenko University, 64 Volodymyrska Str., 01601 Kyev, Ukraine

²Chuiiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine, 17 Gen. Naumov Str., 03164, Kyiv, Ukraine

³Ilmenau University of Technology, 98684 Ilmenau, Germany

TiO₂, TiO₂/ZrO₂, TiO₂/ZrO₂/SiO₂ films were derived by sol-gel method. Optical absorption spectra indicate on decrease of bending and shift of absorption bands for binary and ternary films compared to individual TiO₂ film. The dependence of the imaginary part of dielectric function $\langle e_2(\lambda) \rangle$ was obtained by spectral ellipsometry method.

Depending on the structure of nanocomposites the imaginary part of dielectric function $\langle e_2(\lambda) \rangle$ and its second derivative $\langle e_2''(\lambda) \rangle$ have a different behavior conditioned by absorption of light due to the presence of its own defects: oxygen vacancies, Ti interstitial atoms and Ti³⁺ ions. For TiO₂ film the absorption at 3.08 eV corresponds to the band gap in anatase and attributed to indirect transition, $\Gamma_3 \rightarrow X_{1b}$. For binary and ternary films this transition is realized with energies 3,1 and 3,2 eV, respectively. It is identified that besides the indirect transition which corresponds to the band gap, there are direct allowed transitions: $X_{1a} \rightarrow X_{1b}$, $X_{2b} \rightarrow X_{1b}$, $\Gamma_{5'a} \rightarrow \Gamma_{1b}$, the energy of which exceeds the band gap.