

І. ФЕСИЧ,^{1,2} Т. БУСКО,¹ Т. ВОЙТЕНКО,^{1,3} В. ЛЕВЧИК,¹ О. МАКАРЕНКО,¹
І. МОЙСЕЄНКО,¹ А. ПОПОВА,^{4,5} Ю. ХИЖНИЙ,^{1,2} О. ЧУКОВА,^{1,5}

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

(Вул. Володимирська, 60, Київ 01601)

² Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України

(Просп. Науки, 46, Київ 02000)

³ Yusuf Hamied Department of Chemistry, University of Cambridge

(Cambridge CB2 1EW, United Kingdom)

⁴ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

(Майдан Свободи, 4, Харків 61022)

⁵ Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY

(Notkestr. 85, 22607 Hamburg, Germany)

ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ АЛЮМІНІЄМ НА СТРУКТУРУ, МОРФОЛОГІЮ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК TiO_2

УДК 539

Недоповані та гетеровалентно модифіковані йонами алюмінію наночастинок діоксиду титану (TiO_2) отримано методом золь-гель синтезу. Досліджено вплив параметрів синтезу, температури відпалу ($500\text{--}900^\circ\text{C}$) і концентрації допувальних елементів Al^{3+} на фазовий склад, кристалографічні параметри, розмір кристалітів, дефектну структуру й оптичні властивості TiO_2 . Рентгенофазний аналіз показав фазове перетворення анатазу в рутил, зумовлене підвищенням температури в недопованому TiO_2 , тоді як введення алюмінію стабілізувало фазу анатазу за помірних температур і призупиняло утворення рутилу. За вищих температур і високих концентрацій домішки спостерігалася межа розчинності Al^{3+} у кристалічній ґратці TiO_2 , що зумовлювало утворення вторинної фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Аналіз розміру кристалітів показав, що підвищення температури відпалу сприяє росту зерен і зменшенню густини дефектів кристалічної ґратки, тоді як допування Al^{3+} сповільнює ріст кристалітів в анатазі та підвищує концентрацію дефектів. Натомість для фази рутилу TiO_2 за високих температур введення алюмінію сприяє зростанню кристалітів і впорядкуванню кристалічної ґратки. Дослідження спектрів фотолюмінесценції показало слабке власне світіння TiO_2 , зумовлене дефектними станами, зі смугами світіння, пов'язаними з поверхневими станами, кисневими вакансіями та центрами Ti^{3+} . У зразках з високим вмістом Al^{3+} виявлено додаткові смуги світіння в червоному та ближньому ІЧ-діапазоні, пов'язані із домішками Cr^{3+} , випадково внесеними разом із прекурсорами алюмінію. Отримані результати показують, що умови синтезу й гетеровалентне заміщення є ефективними інструментами керування структурними, морфологічними й оптичними властивостями наночастинок TiO_2 . Результати свідчать про важливу роль хімії дефектів, фазового складу та впливу домішок на модифікацію матеріалів на основі TiO_2 для застосування як УФ-блокаторів, у косметичі та фотоніці.

Ключові слова: діоксид титану (TiO_2), наночастинок, допування Al^{3+} , кристалічна структура, оптичні властивості.

1. Вступ

Світове виробництво TiO_2 для практичного використання щорічно досягає кількох мільйонів тонн. Майже 70% виробленого TiO_2 використовується як пігмент у фарбах, глазури, емалі, пластмасах, папері, волокнах, харчових продуктах, фармацевтиці, косметичі та зубних пастах [1–3].

На ранніх етапах використання TiO_2 як пігменту було встановлено, що пофарбовані ним поверхні

Цитування: Фесич І., Буско Т., Войтенко Т., Левчик В., Макаренко О., Мойсеєнко І., Попова А., Хижний Ю., Чукова О. Вплив легування алюмінієм на структуру, морфологію та оптичні властивості наночастинок TiO_2 . *Укр. фіз. журн.* **71**, № 10, 831 (2026).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2026.

Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Таблиця 1. Визначення масової частки TiO_2 у $(\text{NH}_4)_4[\text{TiO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

№ тигля	Маса порожнього тигля, г	Маса тигля зі зразком до прожарювання, г	Маса тигля зі зразком після прожарювання, г	Маса зразка до прожарювання (маса $(\text{NH}_4)_4[\text{TiO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$), г	Маса зразка після прожарювання (маса TiO_2), г	Масова частка TiO_2 , %
1	18,3711	18,7778	18,4392	0,4067	0,0681	16,7445
2	18,6949	19,1058	18,7633	0,4109	0,0684	16,6464
3	16,7754	17,2000	16,8461	0,4246	0,0707	16,6510

вицвітають швидше за інші під впливом сонячного випромінювання. Покриття неорганічними сполуками, такими як оксид алюмінію або кремнезем, пригнічувало каталітичну активність на поверхні та підвищувало стійкість до атмосферних впливів, завдяки чому діоксид титану широко використовувався як білий пігмент [1, 4, 5].

Золь-гель метод дає змогу впливати на структуру й морфологію наночастинок TiO_2 , оптимізувати енергетичні витрати, а також використовувати просте й доступне технологічне обладнання, але це тривалий процес. Застосування гідротермального й сольвотермального методів ускладнюється необхідністю використання автоклавів високого тиску. Сонохімічний метод, метод електроосадження та мікрохвильовий метод зазвичай не дають зразків із частинками нанометрового розміру [1, 6–8].

Іншою стратегією контролю фотокаталітичної активності напівпровідників є допування різними елементами їхньої кристалічної структури. Завдяки допуванню Mn, Co або Fe фотокаталітична активність наночастинок ZnO або TiO_2 значно знижувалася через утворення глибоких енергетичних рівнів допантів у забороненій зоні, що спричиняє рекомбінацію фотогенерованих зарядів. Однак допування перехідними металами може призвести до темного забарвлення цих наночастинок, що робить їх менш придатними для сонцезахисних кремів [9–11].

Щоб розв'язати цю проблему, можна обрати іони Al^{3+} . Оскільки Al є неперехідним металом, очікується, що наночастинок TiO_2 , допованих Al, матимуть яскравий колір і забезпечуватимуть естетичний вигляд сонцезахисних продуктів [1, 6, 12]. Метою роботи було дослідити вплив температури термічної обробки та допування іонами Al^{3+} на фазовий склад, структурно-морфологічні й оптичні властивості нанопорошків діоксиду титану.

2. Синтез та опис експерименту

2.1. Вихідні компоненти

Для синтезу TiO_2 золь-гель методом було обрано комплексну сполуку – амоній цитратний комплекс титану $(\text{NH}_4)_4[\text{TiO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Основною причиною вибору саме цього прекурсора є його висока водорозчинність, що забезпечує рівномірний розподіл титановмісних компонентів у реакційному середовищі. Це дає змогу контролювати процес гідролізу та конденсації при формуванні золю, що є ключовим етапом у золь-гель методі.

Перед проведенням основного синтезу необхідно було визначити вміст TiO_2 у вихідному прекурсорі. Для цього використано метод гравіметричного аналізу. Дослідження проводилися за такою методикою: підготовлені три порожніх тиглі зважували, у кожен тигель вносили зважену кількість $(\text{NH}_4)_4[\text{TiO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, після чого зразки прожарювали до постійної маси для повного видалення летких компонентів. Після охолодження тиглі знову зважували, а масову частку TiO_2 розраховували за залишковою масою після прожарювання (табл. 1).

Отримані дані дали змогу встановити, що масова частка діоксиду титану у вихідному комплексі становить 16,68%. Це значення використано для подальших розрахунків необхідної кількості $(\text{NH}_4)_4[\text{TiO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ для синтезу TiO_2 .

Додатково для вивчення термічної поведінки прекурсора проведено термогравіметричний аналіз (TGA) та диференційний термічний аналіз (DTA), які показали, що термічне розкладання комплексу $(\text{NH}_4)_4[\text{TiO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ відбувається у кілька етапів (рис. 1).

До 171°C спостерігається втрата 6,982% маси, що відповідає видаленню фізично зв'язаної води й аміаку. У діапазоні $150\text{--}350^\circ\text{C}$ відбувається де-

струкція карбоксильних груп лимонної кислоти з втратою 33,748% маси. Завершальний інтенсивний екзотермічний пік ($466,53^\circ\text{C}$) відображає повне вигорання залишкових органічних компонентів (25,09% втрати маси). Остаточне формування нанодисперсного TiO_2 завершується за температур понад 500°C .

Під час синтезу діоксиду титану, допованого алюмінієм (Al^{3+}), як джерело алюмінію використовували нітрат алюмінію ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) з концентрацією 0,57 моль/л. Концентрацію розчину визначали методом оберненого трилонометричного титрування з використанням ксиленолового помаранчевого (КСО) як індикатора (0,01 мас.% у KNO_3). Використання саме нітрату алюмінію пояснюється його високою розчинністю у воді, що забезпечує рівномірний розподіл йонів Al^{3+} у матриці TiO_2 [13].

Для цього ж синтезу використовувалася лимонна кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), що є органічним лігандом, який координується з іонами титану та алюмінію, сприяючи рівномірному утворенню гелю в процесі золь-гель синтезу.

Для каталізу процесу горіння в усіх синтезах до розчину додавали кілька крапель концентрованої азотної кислоти (HNO_3), що також сприяло кислотному гідролізу титанового комплексу та покращувало утворення золю.

2.2. Синтез зразків за допомогою золь-гель методу

Золь-гель метод дає змогу впливати на структуру й морфологію наночастинок TiO_2 , оптимізувати енергетичні витрати, а також використовувати відносно просте й доступне технологічне обладнання [6].

Синтез TiO_2 золь-гель методом здійснювався розчиненням $(\text{NH}_4)_4[\text{TiO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в дистильованій воді. Потім до розчину додавали кілька крапель концентрованої HNO_3 . Отриману суміш інтенсивно перемішували на магнітній мішалці з одночасним нагріванням, що сприяло повному розчиненню вихідної речовини та ініціювало процес гідролізу й конденсації оксиду титану.

Унаслідок поступового нагрівання розчину утворювалася гелеподібна в'язка субстанція. У процесі подальшого нагрівання внаслідок дегідратації гелю та вигорання органічних компонентів формувалася пористий сухий залишок (рис. 2)

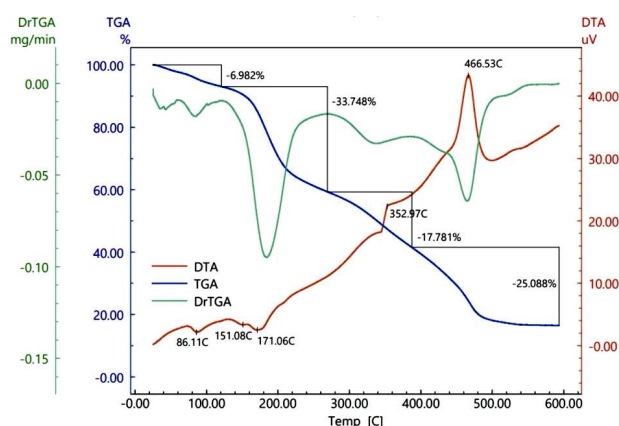


Рис. 1. Дериватограма $(\text{NH}_4)_4[\text{TiO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Отриману масу (шихту) ретельно подрібнювали в агатовій ступці. Також проведено термогравіметричний аналіз (TGA) і диференційний термічний аналіз (DTA) утвореної шихти (рис. 3).

До температури 150°C видаляється вода, а втрата маси становить 4,32%. Подальше вигорання органічних залишків відбувається у два етапи з інтенсивними екзотермічними піками за температур $319,44^\circ\text{C}$ та $434,34^\circ\text{C}$, що супроводжуються втратою 33,85% та 19,93% маси відповідно. Наявність двох екзотермічних піків замість одного свідчить про недостатню кількість нітрат-іонів для окиснення органічної фази на ранніх стадіях. Це зумовило утворення проміжного карбонізованого залишку, який догорає на другому етапі під дією кисню повітря. Таким чином, двостадійна термодеструкція могла вплинути на структурну дефектність майбутніх зразків, особливо тих, які прожарювалися за температур $400\text{--}500^\circ\text{C}$.

Потім шихту рівномірно розподіляли між тиглями для проведення подальшого прожарювання за різних температур протягом 30 хв. Оскільки температура термічної обробки має суттєвий вплив на фазовий склад, морфологію та функціональні властивості TiO_2 , а також враховуючи результати термічного аналізу шихти після висушування гелю, обрано такі температури: 400°C , 500°C , 600°C , 700°C , 800°C і 900°C . Це обґрунтовано тим, що в межах цього температурного діапазону можна контролювати фазові переходи, що впливають на фотокаталітичні, механічні та термічні властивості матеріалу.

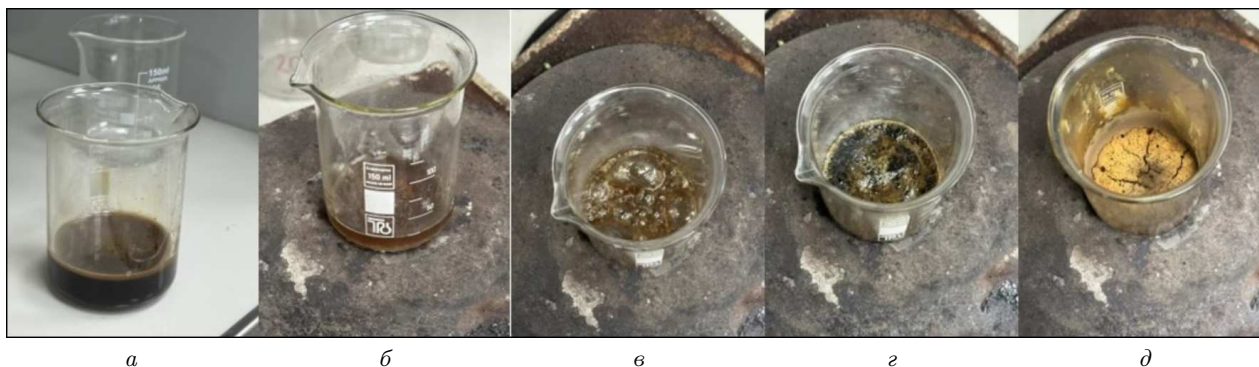


Рис. 2. Послідовні етапи золь-гель синтезу TiO_2 : вихідний розчин прекурсора (а); утворення золю після додавання HNO_3 і нагрівання (б); гелеутворення та початкове випаровування розчину (в); термічне розкладання та вигорання органічних залишків (г); утворення проміжного продукту: суміші TiO_2 із залишками органічних сполук (д)

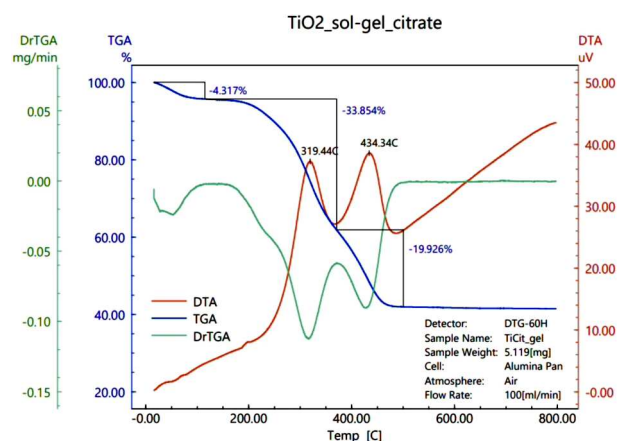


Рис. 3. Дериватограма шихти після золь-гель синтезу TiO_2

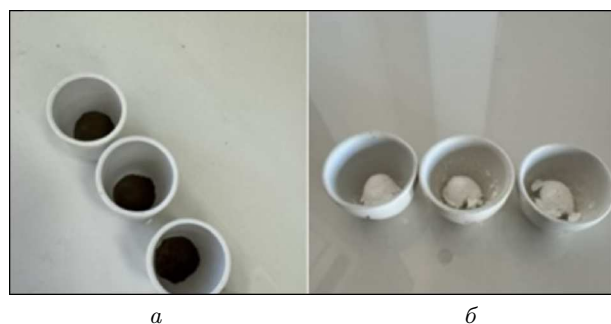


Рис. 4. Тиглі з TiO_2 до (а) і після (б) прожарювання за різних температур

За температури $400\text{ }^\circ\text{C}$ матеріал переважно містить анатазну фазу, яка характеризується високою фотокаталітичною активністю завдяки своїй великій площі поверхні та малому розміру кри-

сталітів. Підвищення температури до $500\text{ }^\circ\text{C}$ сприяє початковому переходу анатазу в рутил, що дає змогу зберегти фотокаталітичні властивості й водночас поступово поліпшити механічні характеристики. У діапазоні $600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається співіснування анатазу і рутилу, причому оптимальне співвідношення фаз забезпечує підвищену ефективність у фотокаталітичних застосуваннях. За температури $700\text{ }^\circ\text{C}$ рутил стає домінуючим, що підвищує термічну та механічну стабільність матеріалу. Прожарювання за температури $800\text{ }^\circ\text{C}$ призводить до суттєвого зменшення площі поверхні, але забезпечує значну міцність і стійкість матеріалу до високих температур [19]. Остаточний перехід у рутильну фазу відбувається за температури $900\text{ }^\circ\text{C}$, що забезпечує максимальну термічну стабільність, необхідну для застосувань в екстремальних умовах. Отриманий порошок після прожарювання набував характерного білого забарвлення (рис. 4).

Для підвищення ефективності УФ-блокування синтезовано TiO_2 з легуванням алюмінієм золь-гель методом. Для синтезу $\text{Al}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_2$, $\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ та $\text{Al}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_2$ використовували цитратний комплекс титану, розчинений у дистильованій воді, до якого додавали лимонну кислоту.

Важливим етапом є також введення алюмінієвого компонента у вигляді нітрату алюмінію, що дає змогу досягти легування TiO_2 . Вибір саме таких концентрацій алюмінію для допущання TiO_2 обґрунтовано необхідністю оптимізувати фотокаталітичну активність і здатність до УФ-поглинання. У дослідженні використано концентрації алюмінію на рівні 5–10 мол.% (що відпові-

дає 1,8–3,6 мас.%) з метою зниження фотокаталітичної активності TiO_2 зі збереженням його здатності до УФ-поглинання. Це рішення базується на результатах попередніх досліджень, які показали, що за вмісту алюмінію понад 0,5 мас.% відбувається зниження фотокаталітичної активності TiO_2 [6].

Після додавання солі алюмінію розчин перемішували на магнітній мішалці й нагрівали на плиті для ініціації гелеутворення. Потім до суміші додавали азотну кислоту. Отриманий гель сушили, після чого перетирали на порошок. Подальшу термічну обробку порошку проводили за температур 900 °C та 500 °C для стабілізації рутильної фази TiO_2 та анатазної фази TiO_2 відповідно.

2.3. Синтез TiO_2 з титан(IV) ізопропоксиду (ТТІР) методом контролюваного гідролізу

Іншим методом діоксид титану синтезували шляхом кислотного гідролізу титан(IV) ізопропоксиду (ТТІР, 98+%, Thermo Scientific Chemicals). Для отримання 5 г TiO_2 розраховано необхідну кількість ТТІР (18,7 мл, 0,0626 моль) з урахуванням стехіометрії реакції. ТТІР попередньо розчиняли в 30 мл ізопропанолу, що дало змогу уповільнити швидкість гідролізу й запобігти передчасній агрегації частинок.

Гідроліз здійснювали в кислому середовищі (рН 1–2), яке готували додаванням 1 мл концентрованої азотної кислоти (65%) до 50 мл деіонізованої води. Кисле середовище сприяло утворенню стабільних колоїдних частинок TiO_2 і запобігало їх агрегації [14–16].

Процес гідролізу здійснювали за температур 40–60 °C з повільним крапельним додаванням розчину ТТІР з інтенсивним перемішуванням (500 об/хв) протягом 1–2 годин. Отриманий гелеподібний продукт мав високу в'язкість, що ускладнювало його фільтрування під вакуумом. Тому для видалення маточного розчину використовували роторний випарник (80 °C, тиск 30 кПа), що дало змогу ефективно видалити розчинники.

Після сушіння отримали кристалічний білий продукт, який перетирали й термічно обробляли за температури 500 °C протягом 30 хв у муфельній печі. Кінцевий продукт у вигляді білого порошку був використаний як активний компонент у косметичних засобах і позначався як “ TiO_2 –ТТІР”.

2.4. Фізико-хімічні методи дослідження

Фазовий склад і параметри кристалічної ґратки синтезованих сполук аналізували за допомогою рентгенівської порошкової дифракції, використовуючи дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000 і $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання ($\lambda = 1,5406$ Å). Зйомка дифракційного спектра для фазового аналізу проводилася за схемою θ – 2θ -сканування з фокусуванням за Бреггом–Брентано в інтервалі кутів 2θ від 5 до 70° з кроком $\Delta(2\theta) = 0,02^\circ$. Час експозиції в кожній точці становив 1 с. Вимірювання проводили за напруги в трубці 35 кВ і сили струму 30 мА. Обробку отриманих дифрактограм, розрахунок параметрів кристалічної ґратки та їхнє уточнення здійснювали із використанням програмного забезпечення Match! і FullProf. Для ідентифікації фаз використовували базу даних JCPDS PDF-2.

Середній розмір кристалітів наноструктурованих порошків діоксиду титану визначали методом уширення рентгенівських ліній із використанням рівняння Шеррера [5]:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}, \quad (1)$$

де D_{hkl} (нм) – середній розмір кристалітів у напрямку, перпендикулярному до дифракційної площини (hkl); K – константа Шеррера ($K = 0,9$); λ – довжина хвилі $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання (0,15406 нм); β_{hkl} – інтегральна ширина дифракційного піка; θ_{hkl} – кут Бреґа.

Дійсну інтегральну ширину піка визначали за співвідношенням:

$$\beta_{hkl} = (\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_0^2)^{0,5}, \quad (2)$$

де β_{exp} – експериментальна ширина піка на половині максимуму, β_0 – інструментальне уширення.

Уточнення дифрактограм методом Рітвельда показало, що профілі піків у діапазоні 5–30° добре описуються функцією псевдо-Фойгта, причому домінує лоренцівська складова ($\eta \rightarrow 1$). Для визначення розміру кристалітів використовували рефлекс (101) анатазу та (110) рутилу.

Термічний аналіз проводили на синхронному термоаналізаторі Shimadzu DTG-60H. Зразки масою 3–5 мг разом із Al_2O_3 як еталоном нагрівали від 20 °C до 600 °C зі швидкістю 10 °C/хв у повітрі за витрати газу 100 мл/хв.

ІЧ-спектри поглинання ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) реєстрували на спектрофотометрі Spectrum BX FT-IR (PerkinElmer) із використанням таблеток KBr.

Спектри дифузного відбиття реєстрували на спектрофотометрі UV-2600i (Shimadzu) у діапазоні $200\text{--}900\text{ нм}$. Для аналізу використовували функцію Кубелки–Мунка:

$$F(R) = \frac{\alpha}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R}, \quad (3)$$

де R – коефіцієнт відбиття, α – коефіцієнт поглинання, S – коефіцієнт розсіювання.

Ширину забороненої зони визначали методом Тауца:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g), \quad (4)$$

де h – стала Планка, ν – частота фотона, A – константа, E_g – ширина забороненої зони, $n = 2$ для непрямого переходу в TiO_2 [24].

Підставляючи $F(R)$ замість α , отримуємо:

$$(F(R)h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g). \quad (5)$$

Енергію E_g визначали екстраполяцією лінійної ділянки залежності $(F(R)h\nu)^{1/n}$ від $h\nu$ до перетину з віссю енергії.

Морфологію та елементний склад досліджували методом SEM (FEI Inspect S, EDAX) за напруги 5 кВ.

Фотолюмінесцентні властивості досліджували на променевій лінії PETRA III P66 (DESY) із використанням спектрографа Кумера 328i (Andor, $200\text{--}1100\text{ нм}$, роздільна здатність $0,4\text{ нм}$). Інтенсивність коригували за еталоном саліцилату натрію [17].

3. Результати та обговорення

3.1. Фазовий склад

і кристалографічні параметри недопованого й допованого Al^{3+} TiO_2 : вплив температури й кількості допанта

Отримані дані РФА наведено на рис. 5. Для обробки даних РФА використовували структуру тетрагонального діоксиду титану в анатазній модифікації (COD no. 96-900-8214, просторова група $I4_1/amd$) та рутильної модифікації (COD no. 96-900-4142, просторова група $P4_2/mnm$) як вихідні модельні структури.

Уточнені методом Рітвельда дифрактограми порошків діоксиду титану, прожарених за різних температур, наведено на рис. 5. На дифрактограмі зразка, прожареного за температури $500\text{ }^\circ\text{C}$, спостерігається переважання рефлексів анатазної модифікації ($>99\%$), а також малоінтенсивний пік, позначений зірочкою (*), у діапазоні кутів $27,5\text{--}28,0^\circ$, що відповідає дифракційному відбиттю від рутильної фази ($<1\%$). Абсолютно чисту анатазну фазу зафіксувати не вдалося, оскільки рутильна фаза наявна у зразках, одержаних за низьких температур. Наявність рутильної фази можна пояснити її вищою термостабільністю.

Подальше підвищення температури прожарення до $600\text{ }^\circ\text{C}$ сприяє збільшенню частки рутилу до $3,9\%$, тоді як анатаз залишається домінуючою фазою ($96,1\%$). За температури $700\text{ }^\circ\text{C}$ частка анатазу зменшується до $65,6\%$, а рутилу – зростає до $32,4\%$, що свідчить про фазовий перехід між двома поліморфними модифікаціями TiO_2 .

За температури $800\text{ }^\circ\text{C}$ ($>99\%$ рутилу) фаза анатазу виявляється лише за слабким рефлексом у діапазоні $25,2\text{--}25,4^\circ$ (*). За температури $900\text{ }^\circ\text{C}$ анатазна структура повністю перетворюється на рутильну, що підтверджує її метастабільність за високих температур.

За результатами фазового аналізу піки на дифрактограмі комерційного зразка повністю збігалися з рефlekсами стандартного TiO_2 анатазної модифікації.

Кристалографічні параметри TiO_2 , уточнені методом Рітвельда, синтезованого за різних температур, наведено у таблицях 2 і 3.

Уточнені дифрактограми й кристалографічні параметри порошків діоксиду титану, допованих Al^{3+} та прожарених за різних температур ($\text{Al}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_2$ за температури $500\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ за температури $500\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{Al}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_2$ за температури $900\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ за температури $900\text{ }^\circ\text{C}$), наведено на рис. 6 та у таблиці 4 відповідно.

У зразках $\text{Al}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_2$ і $\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$, прожарених за температури $500\text{ }^\circ\text{C}$, спостерігається переважання рефлексів анатазної модифікації. Порівняно з недопованим TiO_2 , розміри кристалітів у цих зразках зменшуються, що проявляється у розширенні дифракційних піків. Введення алюмінію сприяє стабілізації анатазу, запобігаючи утворенню рутилу за цих температур.

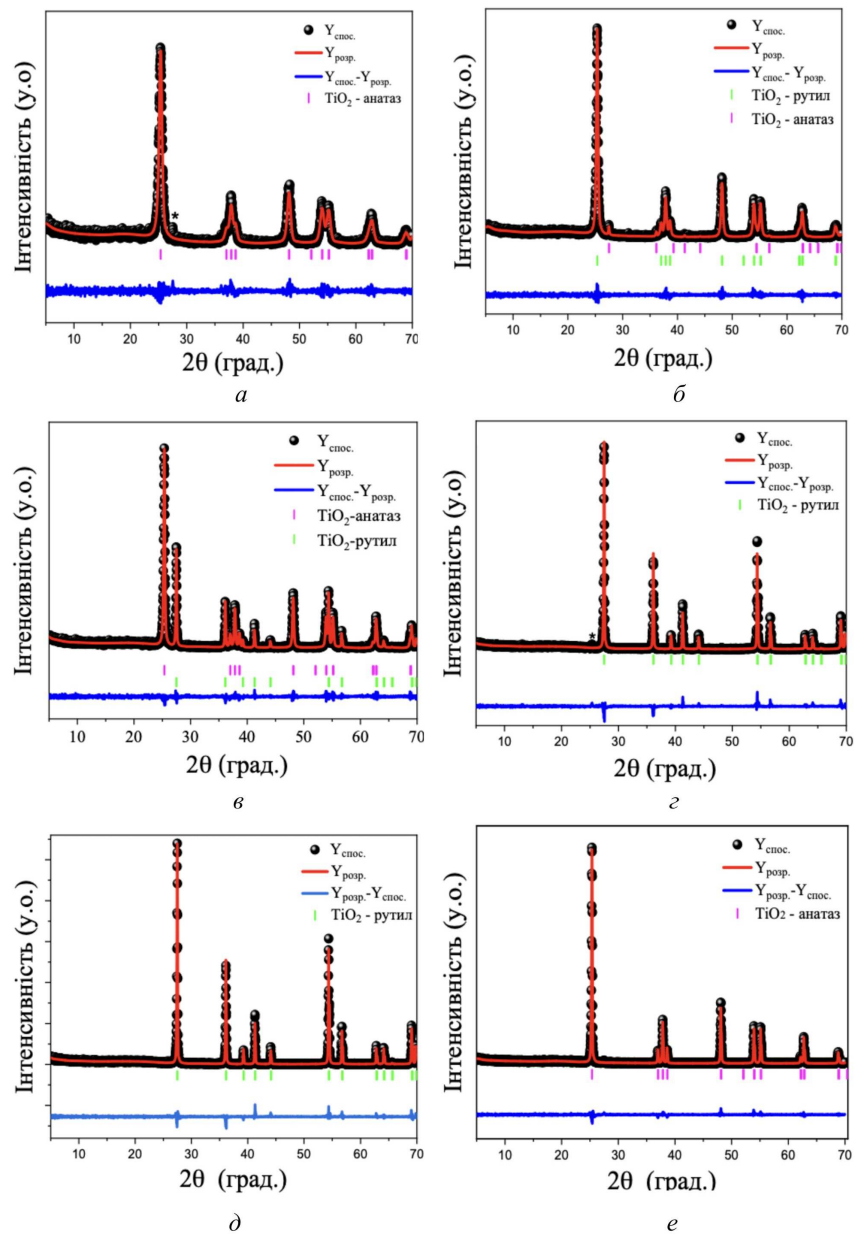


Рис. 5. Дифрактограми нанопорошку TiO_2 , одержаного за температур 500 °C (а), 600 °C (б), 700 °C (в), 800 °C (г), 900 °C (д) і комерційного (е)

За температури 900 °C у зразку $\text{Al}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_2$ відбувається повний фазовий перехід до рутилу, з вузькими рефлексамі на дифрактограмі, що вказує на збільшення розміру кристалітів. У зразку $\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ за температури 900 °C також спостерігається перехід до рутилу, однак з'являються додаткові рефлекси, що відповідають корунду. Це свідчить про те, що алюміній не повністю інтегрується в кристалічну ґратку TiO_2 ,

а утворює окрему фазу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, що становить 10,02% зразка, тоді як рутил наявний у кількості 89,98%.

3.2. Вплив температури синтезу та допущання Al^{3+} на розмір кристалів TiO_2

Розрахунок розмірів областей когерентного розсіювання, що наведені в табл. 2–4, свідчить про

Таблиця 2. Кристалографічні параметри TiO_2 , уточнені методом Рітвельда, синтезованого за температур 500 °C (TiO_2 -500), 600 °C (TiO_2 -600) і 700 °C (TiO_2 -700)

Назва зразків	TiO_2 -500		TiO_2 -600		TiO_2 -700	
Фазовий склад	TiO_2 -анатаз (<99 vol.%)	TiO_2 -рутил (<1 об.%)	TiO_2 -анатаз (96,10 об.%)	TiO_2 -рутил (3,90 об.%)	TiO_2 -анатаз (67,57 об.%)	TiO_2 -рутил (32,43 об.%)
Дифрактометр	Shimadzu XRD-6000		Shimadzu XRD-6000		Shimadzu XRD-6000	
Випромінювання	$\text{CuK}\alpha$, фільтрований		$\text{CuK}\alpha$, фільтрований		$\text{CuK}\alpha$, фільтрований	
Довжина хвилі, $K\alpha_1, K\alpha_2$ (Å)	1,54051, 1,54433		1,54051, 1,54433		1,54051, 1,54433	
2θ кутовий діапазон (°)	5–70		5–70		5–70	
Крок сканування (°)	0,02		0,02		0,02	
Фон	Поліном Чебишева		Поліном Чебишева		Поліном Чебишева	
Температура (K)	293		293		293	
Кристалічна система	тетрагональна		тетрагональна	тетрагональна	тетрагональна	тетрагональна
Просторова група	$I4_1/amd$ (No. 141)		$I4_1/amd$ (No. 141)	$P4_2/mnm$ (No. 136)	$I4_1/amd$ (No. 141)	$P4_2/mnm$ (No. 136)
Параметри кристалічної ґратки a, b, c (Å)	$a = 3,7806(2)$ Å $b = 3,7806(2)$ Å $c = 9,5024(12)$ Å		$a = 3,7813(2)$ Å $b = 3,7813(2)$ Å $c = 9,5095(6)$ Å	$a = 4,5891(10)$ Å $b = 4,5891(10)$ Å $c = 2,9570(11)$ Å	$a = 3,7812(1)$ Å $b = 3,7812(1)$ Å $c = 9,5137(5)$ Å	$a = 4,5915(1)$ Å $b = 4,5915(1)$ Å $c = 2,9578(2)$ Å
Кут ґратки α, β, γ (°)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Число формульних одиниць, Z	4		4	2	4	2
Об'єм елементарної комірки, V (Å ³)	135,82(2)		135,97(1)	62,27(3)	136,03(1)	62,36(1)
Розмір кристалітів, D_S (нм)	$13,9 \pm 0,1$		$25,0 \pm 0,2$	$68,2 \pm 22,3$	$38,4 \pm 0,4$	$82,4 \pm 3,6$
Густина дислокацій, $\delta \cdot 10^4$ (нм ⁻²)	51,5		16,2	2,2	6,8	1,5
Рентгенографічна густина, D_{XRD} (г·см ⁻³)	3,904		3,902	4,259	3,900	4,254
Rp (%)	12,1		11,2		11,5	
Rwp (%)	17,2		16,5		18,1	
Rexp (%)	15,2		15,16		15,31	
χ^2 (%)	1,28		1,18		1,40	

те, що температура прожарювання та допущання алюмінієм суттєво впливають на розміри кристалітів і густину дислокацій у зразках TiO_2 . З підвищенням температури прожарювання недопованого TiO_2 (500–900 °C) спостерігається закономірне зростання розмірів кристалітів. Цей ефект особливо виражений для рутильної модифікації, де кристаліти є значно більшими порів-

няно з кристалітами анатазної модифікації. За високих температур (від 700 °C і вище) відбувається подальше збільшення розміру доменів, що супроводжується зменшенням дефектності кристалічної структури. Збільшення температури сприяє кращому впорядкуванню кристалічної ґратки, що проявляється у зменшенні густини дислокацій (табл. 2 та 3). Варто зауважити,

Таблиця 3. Кристалографічні параметри TiO_2 , уточнені методом Рітвельда, синтезованого за температур 800 °C (TiO_2 -800), 900 °C (TiO_2 -900) і комерційного (TiO_2 -commercial)

Назва зразків	TiO_2 -800		TiO_2 -900	TiO_2 -commercial
Фазовий склад	TiO_2 -рутил (<99 об.%)	TiO_2 -анатаз (>1 об.%)	TiO_2 -рутил (100 об.%)	TiO_2 -анатаз (100 об.%)
Дифрактометр	Shimadzu XRD-6000		Shimadzu XRD-6000	Shimadzu XRD-6000
Випромінювання	$\text{CuK}\alpha$, фільтроване		$\text{CuK}\alpha$, фільтроване	$\text{CuK}\alpha$, фільтроване
Довжина хвилі, $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ (Å)	1,54051, 1,54433		1,54051, 1,54433	1,54051, 1,54433
2θ кутовий діапазон (°)	5–70		5–70	5–70
Крок сканування (°)	0,02		0,02	0,02
Фон	Поліном Чебишева		Поліном Чебишева	Поліном Чебишева
Температура (К)	293		293	293
Кристалічна система	тетрагональна		тетрагональна	тетрагональна
Просторова група	$P4_2/mnm$ (No. 136)		$P4_2/mnm$ (No. 136)	$I4_1/amd$ (No. 141)
Параметри кристалічної ґратки a , b , c (Å)	$a = 4,5907(1)$ Å $b = 4,5907(1)$ Å $c = 2,9576(1)$ Å		$a = 4,5901(1)$ Å $b = 4,5901(1)$ Å $c = 2,9574(1)$ Å	$a = 3,7822(1)$ Å $b = 3,7822(1)$ Å $c = 9,5081(3)$ Å
Кут ґратки α , β , γ (°)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Число формульних одиниць, Z	2		2	4
Об'єм елементарної комірки, V (Å ³)	62,33(2)		62,31(2)	136,02(1)
Розмір кристалітів, DS (нм)	101,6 ± 2,8		104,8 ± 3,3	85,9 ± 1,7
Густина дислокацій, $\delta \cdot 10^4$ (нм ⁻²)	1,0		0,9	1,4
Рентгенографічна густина, DXRD (г · см ⁻³)	4,255		4,257	3,900
Rp (%)	13,6		10,7	9,8
Rwp (%)	19,3		16,9	16,6
Rexp (%)	15,14		12,82	12,62
χ^2 (%)	1,63		1,74	1,73

що незважаючи на відносно низькі температури синтезу, розміри кристалітів для рутильної фази приблизно вдвічі більші, ніж для анатазної фази. Це може бути пов'язано з більшою швидкістю зростання зародків термодинамічно стійкої фази діоксиду титану.

Допування Al^{3+} також суттєво впливає на розміри кристалітів, проте ефект є різним для анатазної та рутильної модифікацій. Для анатазу (за температури 500 °C) спостерігається значне зменшення розмірів кристалітів у разі введення Al^{3+} , причому чим більший вміст алюмінію, тим менші розміри доменів. Водночас густина дислокацій у

допованих зразках вища, ніж у чистому TiO_2 , що свідчить про збільшення дефектності. Це підтверджується даними на рис. 7, де видно, що у разі допування алюмінієм пік на графіку стає ширшим, що свідчить про зменшення розміру частинок. Для рутильної модифікації (за температури 900 °C) ситуація протилежна: допування сприяє збільшенню розмірів кристалітів за високих температур прожарювання, водночас зменшуючи густину дислокацій (табл. 4).

Співвідношення напівширини рентгенівських піків $\beta_{\text{II}}/\beta_{\text{I}}$, які є двома різними порядками відбиття від однієї площини, наприклад (110) і (220) для

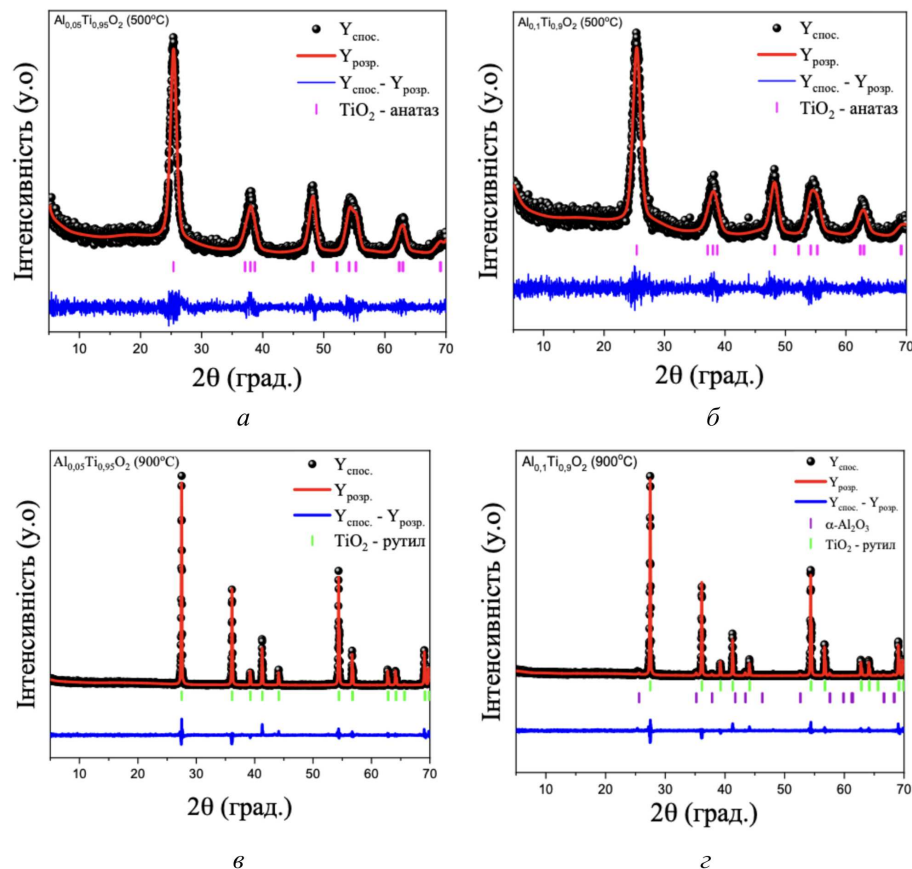


Рис. 6. Дифрактограми нанопорошку TiO_2 допованого Al^{3+} , одержаного за температур 500 °C і 900 °C

рутильного TiO_2 , допованого Al^{3+} , збігається зі співвідношенням $\cos \theta_{\text{I}} / \cos \theta_{\text{II}}$ (θ_{I} — бреггівський кут з індексами Міллера (110), θ_{II} — бреггівський кут з індексами Міллера (220)) і свідчить про те, що на розширення ліній впливає обмежений розмір кристалітів.

3.3. Дослідження морфології та рівномірності розподілу домішок за допомогою сканувальної електронної мікроскопії

Для аналізу змін у морфології наночастинок зі зміною температури відпалу та для вивчення рівномірності розподілу домішок проведено дослідження синтезованих зразків за допомогою СЕМ. Отримані зображення показали, що досліджувані зразки складаються з наночастинок розміром 100–200 нм, агрегованих у мікроагломерати, діаметр яких може сягати кількох мікрометрів.

СЕМ-зображення частинок TiO_2 , як у невідпаленому порошку, так і у зразках після відпалу, де-

монструють зміну структури цих агрегатів із підвищенням температури відпалу. Так, до відпалу частинки мають щільну структуру й гладеньку поверхню, на якій спостерігаються поодинокі маленькі області з гранулярною структурою (рис. 9). З початком відпалу відбувається ерозія поверхні й утворення всередині частинок порожнин. Найімовірніше, вони виникають внаслідок розширення повітря, яке містилося всередині частинок. Окрім того, їхня поверхня стає пористою, що можна інтерпретувати як утворення каналів виходу газу. Унаслідок подальшого підвищення температури відпалу вся поверхня частинки набуває гранулярної структури.

Особливо виразно цей перехід простежується в частинках найменшого розміру (рис. 10).

Інша закономірність простежується під час відпалу порошків $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$. Як за температури 500 °C, так і 900 °C гранулярна структура не утворюється, натомість спостерігається ерозія поверхні частинок (рис. 11).

Таблиця 4. Кристалографічні параметри TiO_2

допованого Al^{3+} , уточнені методом Рітвельда, синтезованого за температур 500°C ($\text{Al}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_2\text{-500}$, $\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2\text{-500}$) і 900°C ($\text{Al}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_2\text{-900}$, $\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2\text{-900}$)

Назва зразків	$\text{Al}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_2\text{-500}$	$\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2\text{-500}$	$\text{Al}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_2\text{-900}$	$\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2\text{-900}$	
Фазовий склад	TiO_2 -анатаз (100 vol.%)	TiO_2 -анатаз (100 об.%)	TiO_2 -рутил (100 об.%)	TiO_2 -рутил (89,98 об.%)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10,02 об.%)
Дифрактометр	Shimadzu XRD-6000	Shimadzu XRD-6000	Shimadzu XRD-6000	Shimadzu XRD-6000	
Випромінювання	$\text{CuK}\alpha$, фільтроване	$\text{CuK}\alpha$, фільтроване	$\text{CuK}\alpha$, фільтроване	$\text{CuK}\alpha$, фільтроване	
Довжина хвилі, $\text{K}\alpha_1$, $\text{K}\alpha_2$ (Å)	1,54051, 1,54433	1,54051, 1,54433	1,54051, 1,54433	1,54051, 1,54433	
2θ кутовий діапазон ($^\circ$)	5–70	5–70	5–70	5–70	
Крок сканування ($^\circ$)	0,02	0,02	0,02	0,02	
Фон	Поліном Чебишева	Поліном Чебишева	Поліном Чебишева	Поліном Чебишева	
Температура (K)	293	293	293	293	
Кристалічна система	тетрагональна	тетрагональна	тетрагональна	тетрагональна	тетрагональна (гексагональні осі)
Просторова група	$I4_1/amd$ (No. 141)	$I4_1/amd$ (No. 141)	$P4_2/mnm$ (No. 136)	$P4_2/mnm$ (No. 136)	$R\text{-}3c$ (No. 167)
Параметри кристалічної ґратки a , b , c (Å)	$a = 3,7775(5)$ Å $b = 3,7775(5)$ Å $c = 9,4801(24)$ Å	$a = 3,7767(6)$ Å $b = 3,7767(6)$ Å $c = 9,4742(31)$ Å	$a = 4,5897(1)$ Å $b = 4,5897(1)$ Å $c = 2,9582(1)$ Å	$a = 4,5904(1)$ Å $b = 4,5904(1)$ Å $c = 2,9582(1)$ Å	$a = 4,7567(7)$ Å $b = 4,7567(7)$ Å $c = 2,9582(36)$ Å
Кут ґратки α , β , γ ($^\circ$)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$
Число формульних одиниць, Z	4	4	2	2	6
Об'єм елементарної комірки, V (Å ³)	135,28(4)	135,14(6)	62,31(2)	62,33(2)	254,59(9)
Розмір кристалітів, DS (нм)	$7,0 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,1$	$137,1 \pm 6,3$	$224,9 \pm 22,1$	–
Густина дислокацій, $\delta \cdot 10^4$ (нм ⁻²)	206	317	0,5	0,2	–
Рентгенографічна густина, DXRD (г · см ⁻³)	3,922	3,926	4,256	4,255	3,992
Rp (%)	11,7	11,3	12,8	12,8	
Rwp (%)	15,9	15,3	18,8	18,4	
Rexp (%)	14,62	14,58	15,29	14,96	
χ^2 (%)	1,18	1,11	1,50	1,52	

Дослідження елементного складу показали рівномірний розподіл домішок алюмінію для всіх зразків.

3.4. Оптичні характеристики зразків в УФ–Вид діапазоні

Спектральні вимірювання для досліджуваних зразків в УФ–видимому діапазоні були проведе-

ні з метою визначення ширини забороненої зони. Результати розрахунку ширини забороненої зони (E_g , eV) для зразків TiO_2 , синтезованих за різних температур, свідчать про залежність цього параметра від фазового складу матеріалу (табл. 5, рис. 13 і 14, а).

Комерційний TiO_2 (анатаз) має найбільшу ширину забороненої зони (3,2 eV) (рис. 13 і 14, а).

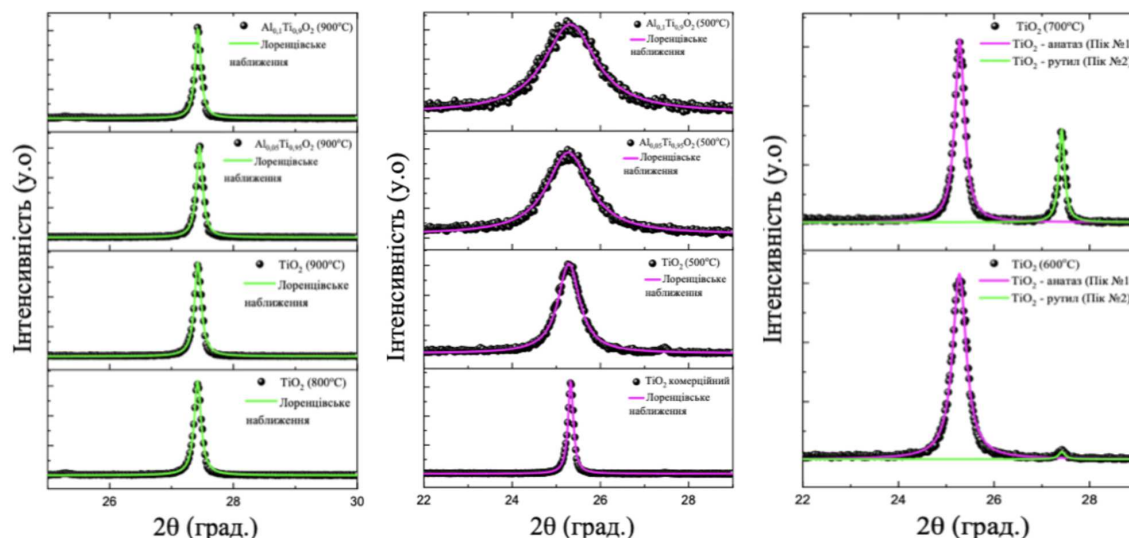


Рис. 7. Пік (011) анатазної фази (графіки ліворуч) і пік (110) рутильної фази (графіки праворуч) наноструктурованих порошків допованого Al^{3+} і недопованого TiO_2 , апроксимовані за допомогою функції Лоренца

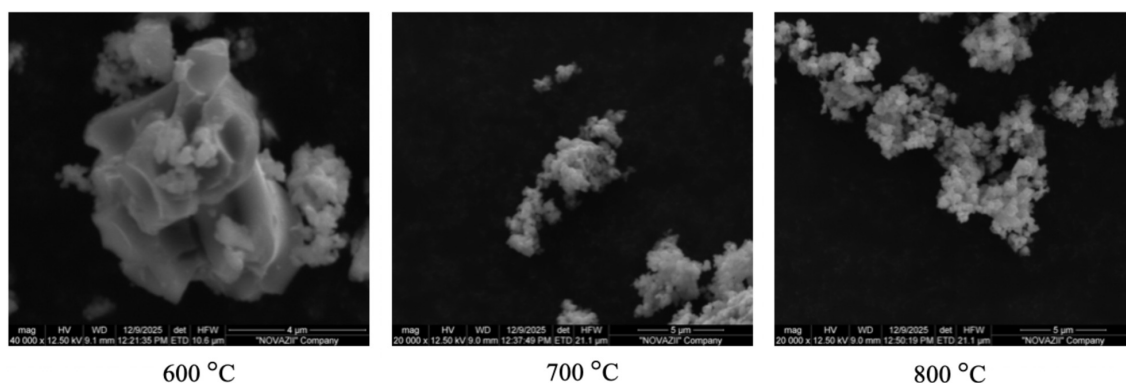


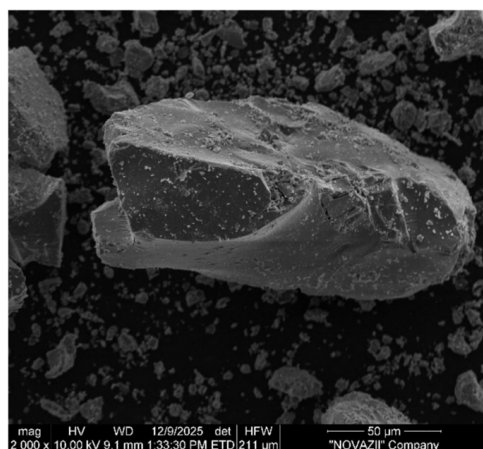
Рис. 8. СЕМ зображення TiO_2 , одержаного після прожарювання за різних температур

Менше значення E_g зразка, прожареного за температури 600 °C, пояснюється впливом незначної кількості рутильної домішки на його електронні властивості. TiO_2 , одержаний за температури 500 °C, незважаючи на майже повну відсутність рутильної фази, має ще меншу величину E_g , що може бути пов'язано з формуванням домішкових дефектних рівнів за наявності вуглецевмісних залишків. За температур 700–900 °C, коли процес фазового переходу анатазу в рутил завершується, ширина забороненої зони стабілізується на рівні 2,96–2,98 еВ (табл. 5), що корелює зі значенням E_g для чистого рутилу (~3,0 еВ) (рис. 14, а).

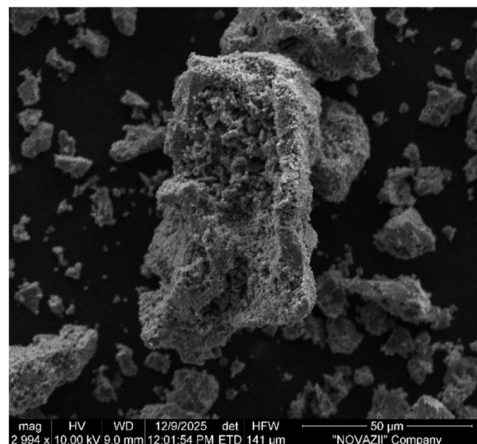
Допування алюмінієм також впливає на величину E_g . Ширина забороненої зони зразків

$\text{Al}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_2$, $\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ і $\text{Al}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_2$, синтезованих за температури 500 °C, значно вища, ніж у недопованого TiO_2 (3,01 еВ). Це свідчить про розширення забороненої зони через включення Al^{3+} , який може впливати на електронну структуру матеріалу. Однак з підвищенням температури до 900 °C ширина зони знижується до 2,94–2,95 еВ, що узгоджується зі зростанням частки рутилу (рис. 14, б).

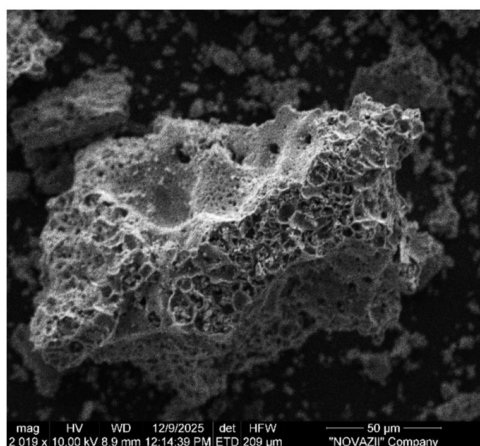
Для застосування в сонцезахисних кремах, зразки, синтезовані за температури 500 °C, особливо доповані алюмінієм, можуть бути більш ефективними щодо поглинання УФ-В-променів завдяки розширенню забороненої зони. Водночас зразки, отримані за вищих температур, із більшою



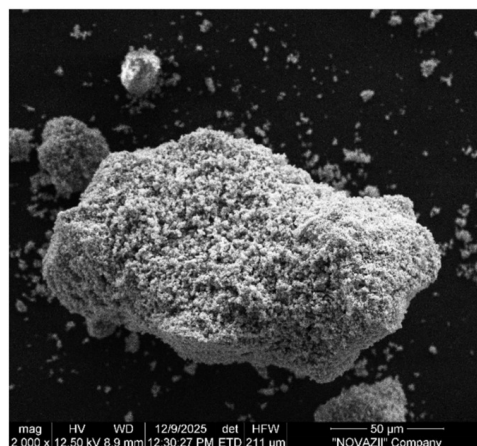
a



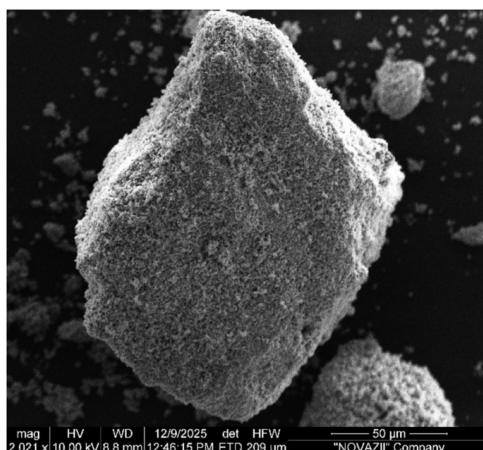
б



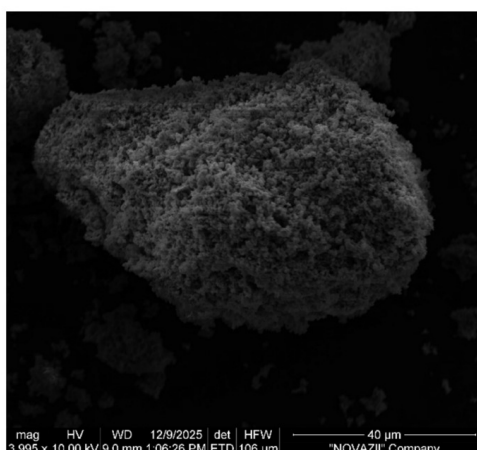
в



г

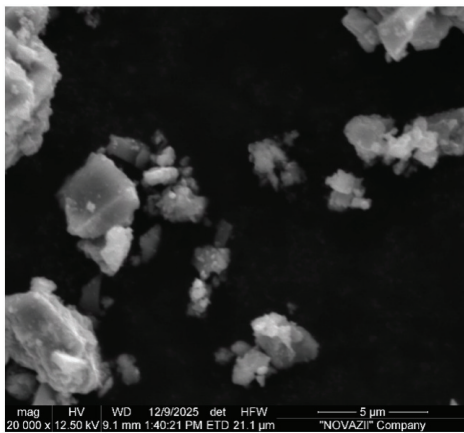


д

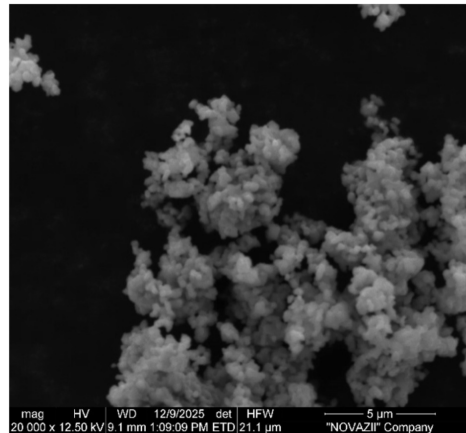


е

Рис. 9. СЕМ зображення частинок TiO_2 , отриманих за різних умов відпалу: без відпалу (*a*), 500 °C (*б*), 600 °C (*в*), 700 °C (*г*), 800 °C (*д*), 900 °C (*е*)

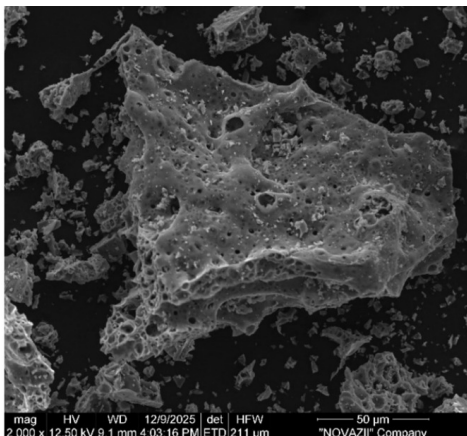


a

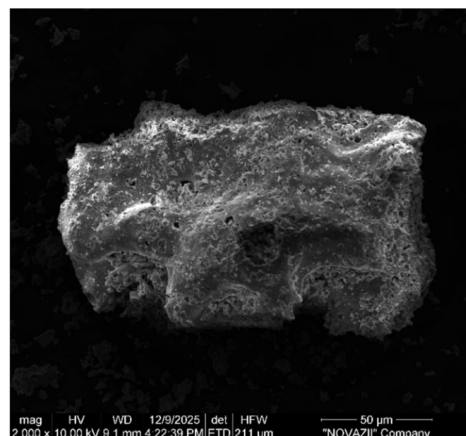


б

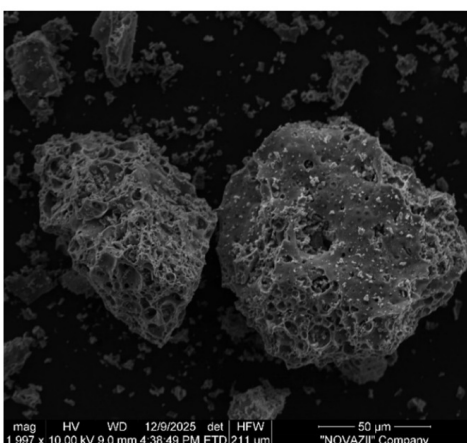
Рис. 10. СЕМ зображення дрібних частинок TiO_2 : без відпалу (*a*), відпал за температури 900°C (*б*)



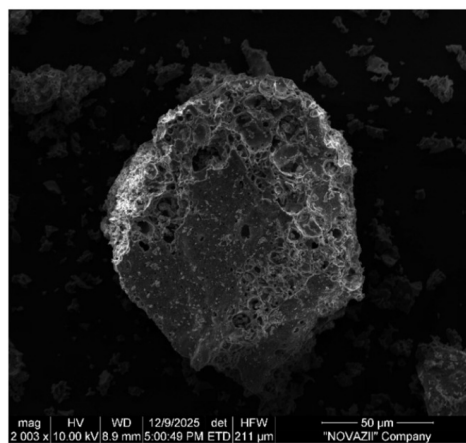
a



б



а



б

Рис. 11. СЕМ зображення частинок $\text{Al}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_2$, отриманих за різних умов відпалу: 500°C (*a*), 600°C (*б*) і частинок $\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ за температур 500°C (*а*) і 900°C (*б*)

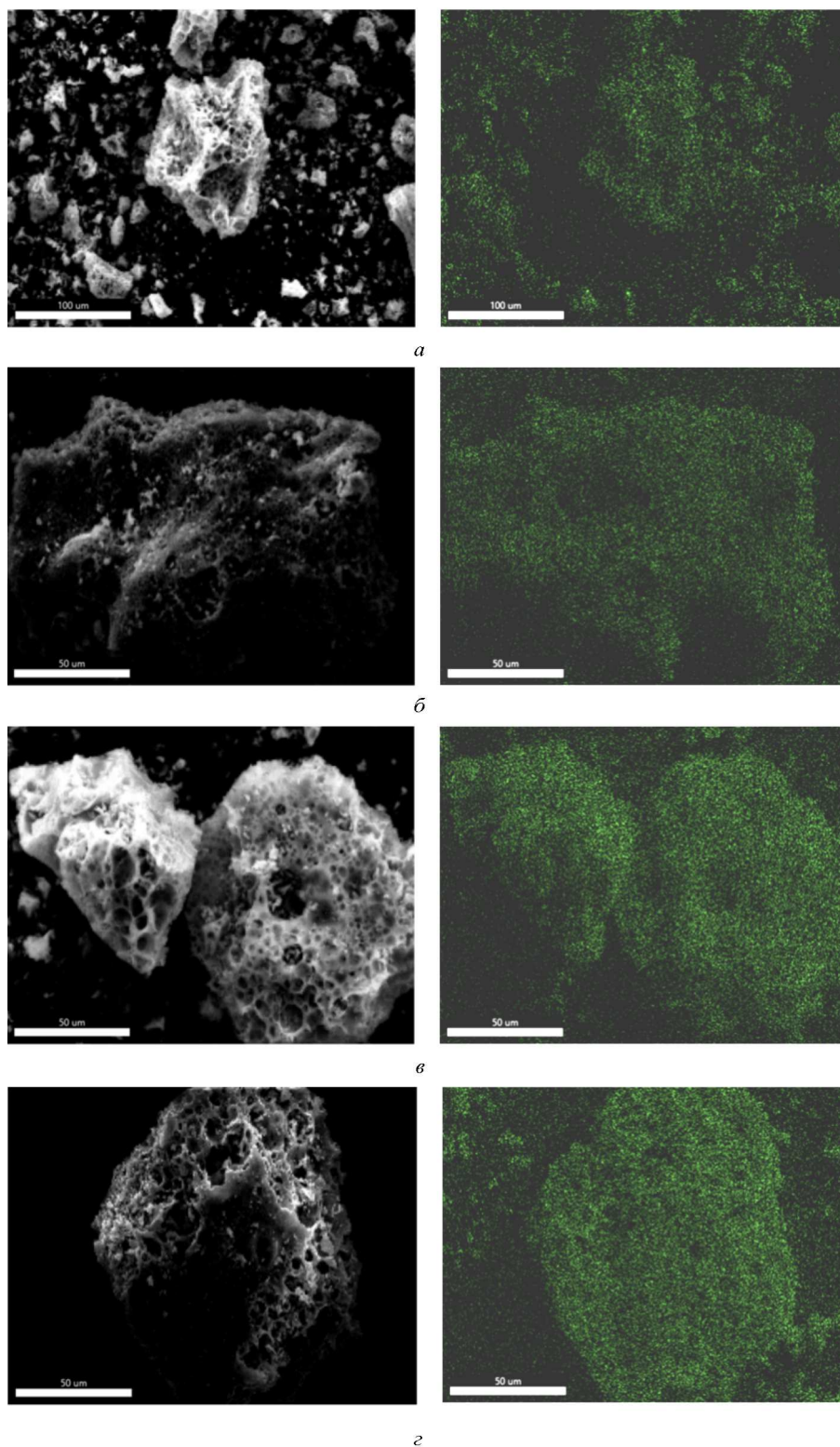


Рис. 12. СЕМ зображення зразків $\text{Al}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_2$, отриманих за різних умов відпалу: $500\text{ }^\circ\text{C}$ (а), $900\text{ }^\circ\text{C}$ (б) і частинок $\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ за температур $500\text{ }^\circ\text{C}$ (в) і $900\text{ }^\circ\text{C}$ (г) і розподіл алюмінію в них

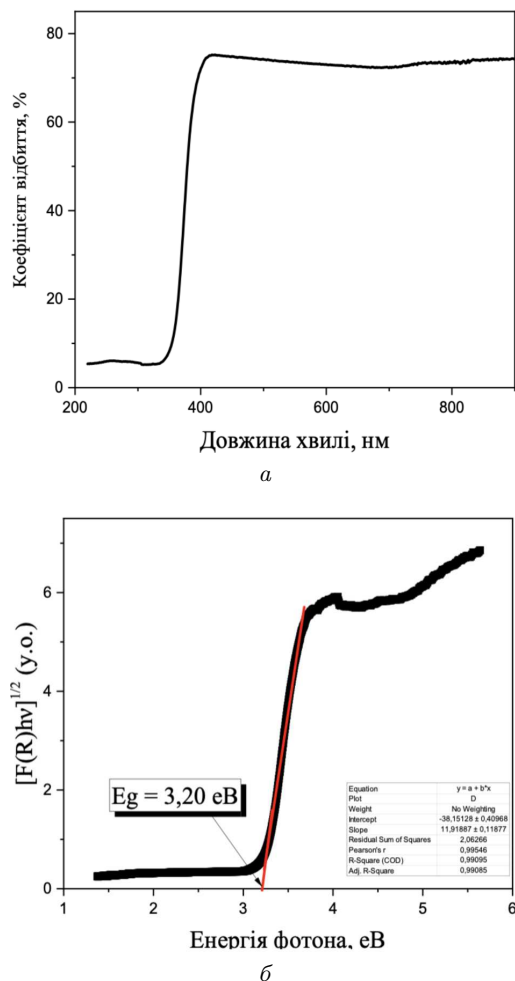


Рис. 13. Залежність коефіцієнта дифузного відбиття R комерційного TiO_2 від довжини хвилі електромагнітного випромінювання (а). Графік Таука для визначення ширини забороненої зони комерційного TiO_2 (б)

часткою рутилу можуть краще поглинати довші УФ-А-хвилі, що робить можливим комбіноване використання матеріалів для широкоспектрального захисту.

3.5. Люмінесцентні властивості синтезованих наночастинок TiO_2

Спектри фотолюмінесценції синтезованих наночастинок TiO_2 характеризуються незначною інтенсивністю емісії, яка ефективно збуджується лише високоенергетичними фотонами. У спектрах фотолюмінесценції зразків TiO_2 , відпалених за температури 500°C , спостерігаються дві основні широкі смуги з центрами приблизно рівними 430 та

560 нм. Інтенсивність цих смуг зростає для зразків, відпалених за температури 700°C , і суттєво зменшується для зразків, відпалених за температури 900°C (рис. 15).

Підвищення температури відпалу також зумовлює появу слабкої смуги в ближньому інфрачервоному діапазоні поблизу 850 нм. Крім того, температурно залежні зміщення короткохвильового краю спостерігаються як для чистих, так і для допованих алюмінієм наночастинок TiO_2 . Ці зміщення свідчать про наявність додаткової слабкої смуги поблизу 375 нм, яка поступово зникає зі зростанням температури відпалу.

За нижчих температур відпалу та низьких концентрацій алюмінію допування Al^{3+} істотно не впливає на смуги з максимумами поблизу 375, 430 і 560 нм. Однак для наночастинок $\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ з високим ступенем допування спостерігаються суттєві зміни. У цьому випадку смуга з максимумом поблизу 430 нм виразно підсилюється, а в ближньому інфрачервоному діапазоні з'являється інтенсивна смуга з максимумом близько 850 нм. Поряд із цією смугою спостерігається менш інтенсивна й порівняно вузька спектральна компонента поблизу 695 нм (рис. 15).

3.6. Походження смуг фотолюмінесценції та кореляція зі структурними властивостями

Фотолюмінесценція наночастинок TiO_2 зумовлена електронними станами, пов'язаними з дефе-

Таблиця 5. Ширини забороненої зони (E_g) недопованих та Al-допованих зразків TiO_2 , визначена графічним методом Таука

Зразок	E_g , eV
TiO_2 , 500°C	3,01
TiO_2 , 600°C	3,10
TiO_2 , 700°C	2,97
TiO_2 , 800°C	2,98
TiO_2 , 900°C	2,96
TiO_2 комерційний (анатаз)	3,20
$\text{Al}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_2$, 500°C	3,12
$\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$, 500°C	3,09
$\text{Al}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_2$, 900°C	2,94
$\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$, 900°C	2,95
$\text{Al}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_2$, 500°C	3,12
TiO_2 -TTIP	2,91

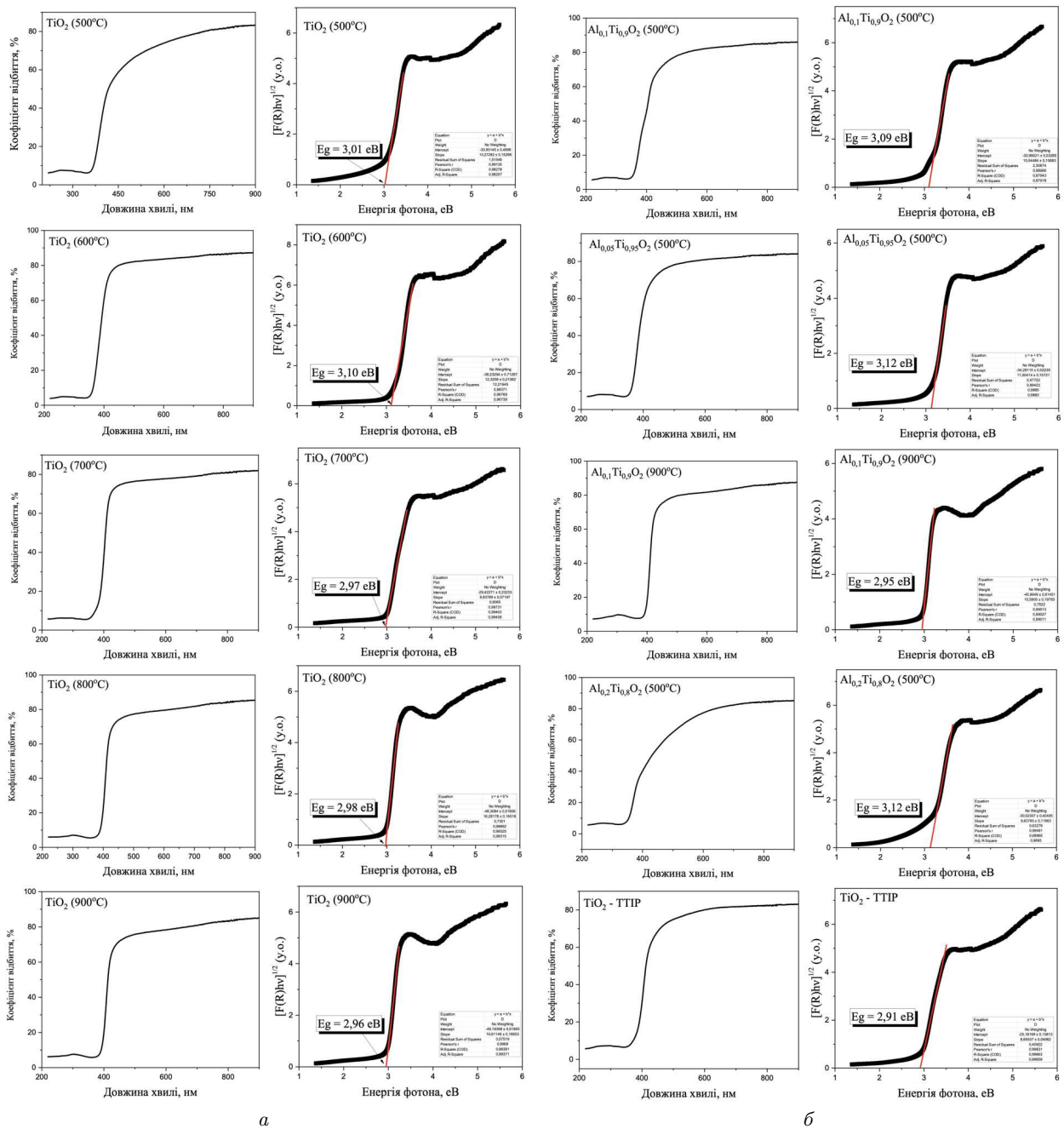


Рис. 14. *а* – залежність коефіцієнта дифузного відбиття R зразка від довжини хвилі електромагнітного випромінювання (зліва); графік Тауца для визначення ширини забороненої зони (справа); *б* – залежність коефіцієнта дифузного відбиття R зразка від довжини хвилі електромагнітного випромінювання (зліва); графік Тауца для визначення ширини забороненої зони (справа)

ктами, заселення та ефективність випромінювання яких значною мірою залежать від розміру кристалітів, фазового складу, температури

відпаду й концентрації домішки. Слабка смуга власного випромінювання TiO_2 свідчить про непряму заборонену зону й домінування про-

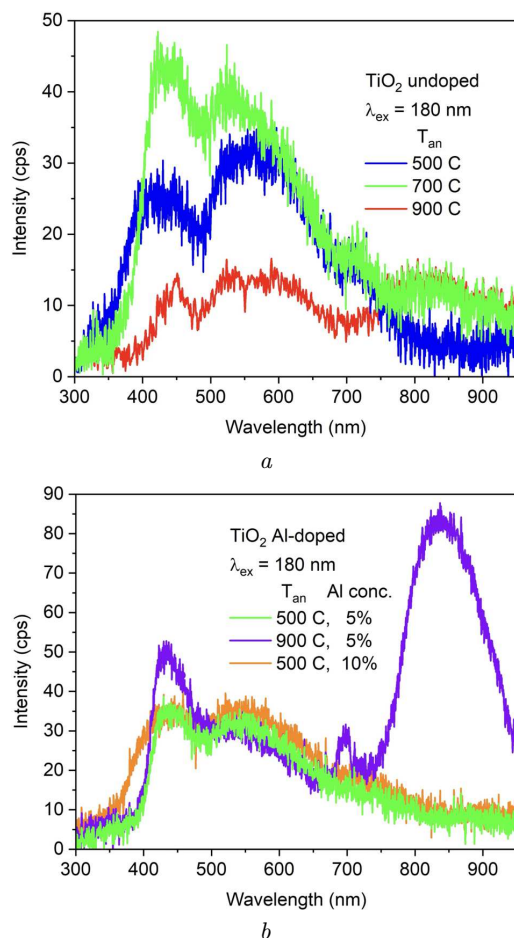


Рис. 15. Спектри фотолюмінесценції для чистих (а) та допованих Al наночастинок TiO_2 (збудження синхротронним випромінюванням (180 нм)) (б)

цесів рекомбінації, що не супроводжуються випромінюванням.

Слабку смугу УФ-випромінювання, що спостерігається поблизу 375 нм, пов'язують із рекомбінацією поблизу краю забороненої зони за участю екситонних станів або мілких дефектних станів [18–21]. Її наявність за низьких температур відпалу й подальше зникнення зі збільшенням температури свідчить про те, що це випромінювання зумовлено поверхневими дефектами. З підвищенням температури відпалу збільшується розмір зерен і зменшується площа поверхні, що зумовлює зникнення поверхневих станів Ti^{3+} і, відповідно, гасіння цієї смуги.

Широка синя смуга з максимумом близько 430 нм зазвичай пов'язана з рекомбінацією через

мілкі пастки, пов'язані з вакансіями кисню, та донорні рівні, пов'язані з Ti^{3+} [21–25]. Ці дефекти стабілізуються переважно у фазі анатазу й численніші у дрібних кристалітах через більше відношення площі поверхні до об'єму. Відповідно, інтенсивність смуги поблизу 430 нм зростає у зразках, відпалених за середніх температур ($\approx 700 \text{ }^\circ\text{C}$), у яких наявні як фаза анатазу, так і рутилу. Подібний ефект раніше спостерігався для інших двофазних оксидних наночастинок на основі LaVO_4 з диморфним складом: двофазні зразки зазвичай демонструють максимальну інтенсивність світіння [26–28].

У зразках, легованих Al^{3+} , особливо $\text{Al}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$, інтенсивність цієї смуги значно підвищується, що може бути спричинено ефектами компенсації заряду, пов'язаними із заміщенням Ti^{4+} іонами Al^{3+} , що зумовлює збільшення концентрації центрів Ti^{3+} і вакансій кисню.

Зелено-жовту смугу близько 560 нм пов'язують із глибокими дефектними станами, зумовленими кластерами вакансій кисню та об'ємними комплексами дефектів. Це світіння зазвичай спостерігається в нанокристалічному анатазі й зменшується зі зростанням температури відпалу при рекомбінації на дефектах і фазовому перетворенні матеріалу в більш термодинамічно стабільну фазу рутилу. Зменшення інтенсивності цієї смуги за температури $900 \text{ }^\circ\text{C}$ корелює зі зростанням кристалітів, анігіляцією дефектів і фазовим переходом.

Смуги світіння в ближньому ІЧ-діапазоні поблизу 695 нм і 850 нм не можна повністю пояснити власними дефектними станами TiO_2 . Найімовірніше, що ці смуги зумовлені незначною концентрацією домішок Cr^{3+} , які зазвичай наявні як неконтрольовані забруднення в нітраті алюмінію та інших алюмінієвих прекурсорах і можуть давати люмінесценцію за надзвичайно низьких концентрацій [29].

Характерні електронні переходи Cr^{3+} , зокрема переходи ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ і ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, лежать у червоному й ближньому ІЧ-діапазонах і добре відомі тим, що зумовлюють випромінювання поблизу цих довжин хвиль [30]. Поява цих смуг виключно в допованих алюмінієм зразках і їх відсутність у недопованому TiO_2 підтверджує правильність такої інтерпретації. Крім того, помітна інтенсивність смуги поблизу 850 нм у $\text{Al}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$ свідчить про ефективну інтеграцію іонів Cr^{3+} в октаедричні по-

зиції, ймовірно, в областях з високим вмістом Al або у вторинних фазах, що формуються за високих концентрацій домішки.

Таким чином, дослідження фотолюмінесценції синтезованих наночастинок TiO_2 свідчить про складну взаємодію між власними дефектними станами, домішково індукованими дефектами, зміною розміру кристалітів і фазовим складом. Допування алюмінієм сприяє стабілізації видимого випромінювання, пов'язаного з дефектами за помірних температур, тоді як високотемпературний відпал пригнічує власну люмінесценцію TiO_2 і сприяє появі світіння, зумовленого домішками в ближньому ІЧ-діапазоні.

4. Висновки

Недоповані й доповані Al^{3+} нанопорошки TiO_2 успішно синтезовано золь-гель методом з використанням як прекурсорів цитрату титану й титан(IV) ізопропоксиду, з подальшою контролюваною термічною обробкою в широкому температурному діапазоні. Термічний аналіз показав багатоступеневе розкладання органічних компонентів з утворенням TiO_2 , що завершувалося за температур понад 500°C . Варіювання температури відпалу давало змогу систематично контролювати фазовий склад, розмір кристалітів та дефектну структуру.

Метод рентгенівської дифракції показав, що недопований TiO_2 із підвищенням температури відпалу поступово переходить із фази анатазу у фазу рутилу. Фаза анатазу переважає за температури 500°C , змішані фази анатазу та рутилу спостерігаються за температур 600–700 $^\circ\text{C}$, а повне перетворення на рутил відбувається за температури 900 $^\circ\text{C}$. Допування алюмінієм стабілізує фазу анатазу за середніх температур і призупиняє формування рутилу, тоді як за високих температур досягається межа розчинності, що призводить до утворення фази рутилу.

Аналіз розмірів кристалітів показав, що збільшення температури відпалу зумовлює значне зростання кристалітів і зменшення густини дислокацій, особливо для рутилу TiO_2 . Допування алюмінієм проявляє фазово залежний ефект: в анатазі включення Al^{3+} зменшує розмір кристалітів і підвищує густину дефектів, тоді як у рутилі за високих температур це сприяє зростанню кристалітів і кращому впорядкуванню кристалічної ґратки. Ці

ефекти були підтверджені аналізом ширини піків рентгенівської дифракції та визначенням когерентної довжини кристалічних доменів. СЕМ і ЕДХ підтвердили однорідний розподіл іонів Al у допованих зразках.

Дослідження фотолюмінесценції показали, що наночастинок TiO_2 мають слабе власне світіння, зумовлене наявністю дефектів структури. Смуги світіння поблизу ~ 375 нм, ~ 430 нм і ~ 560 нм пов'язують відповідно з поверхневими станами поблизу краю забороненої зони, мілкими пастками, зумовленими Ti^{3+} та кисневими вакансіями, і глибокими пастками, пов'язаними з комплексами кисневих вакансій. Інтенсивність цих смуг сильно залежить від розмірів кристалітів, фазового складу й температури відпалу. Водночас максимальна інтенсивність світіння, пов'язана з дефектами, спостерігається в нанокристалічному анатазі за перехідних температур.

У допованих зразках із високою концентрацією Al^{3+} виявлено додаткові смуги світіння в червоному та ближньому ІЧ-діапазонах поблизу ~ 695 нм і ~ 850 нм. Ці смуги не можна пов'язати з власними дефектами структури TiO_2 і, найімовірніше, вони пов'язані зі слідами домішок Cr^{3+} , випадково внесеними разом із прекурсорами алюмінію. Зростання інтенсивності цих смуг за високих температур відпалу зумовлено формуванням фази рутилу TiO_2 і збагачення алюмінієм фаз, що забезпечують сприятливе середовище для люмінесценції Cr^{3+} .

Загалом, результати цієї роботи показують, що структурні, оптичні та люмінесцентні властивості наночастинок TiO_2 можна ефективно оптимізувати контролем умов синтезу, температури відпалу й допуванням алюмінієм. Результати дослідження свідчать про важливу роль хімії дефектів, фазового складу та домішок у формуванні люмінесцентних властивостей, що необхідно враховувати під час оптимізації матеріалів на основі TiO_2 для застосування як блокаторів УФ-випромінювання, у косметичці та фотоніці.

Ця робота була профінансована Європейським Союзом у межах проекту 101120397 – APPROACH. Вимірювання на променевій лінії P66 DESY PETRA III були проведені за підтримки пропозиції I-20250367. Автори висловлюють подяку DESY (Гамбург, Німеччина), члену Асо-

ціації Гельмгольца (Helmholtz Association HGF), за надану підтримку. Оксана Чукова дякує за фінансування в межах DESY Philipp Schwartz Initiative та Фонду Александра фон Гумбольдта (Alexander von Humboldt Foundation). Аліна Попова висловлює вдячність за фінансову підтримку Літній студентській програмі DESY (DESY Summer Student Program). Тетяна Войтенко висловлює подяку Кембриджському університету за підтримку в рамках Схеми академічної підтримки України (Ukrainian Academic Support Scheme). Ігор Фесич і Валентина Левчик висловлюють подяку II Європейській школі хімії для українців за надання всебічного огляду сучасних тенденцій європейської хімічної науки.

1. S. Ghosh, A.P. Das. Modified titanium oxide (TiO₂) nanocomposites and its array of applications: a review. *Toxicol. Environ. Chem.* **97**, 491 (2015).
2. EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food. Re-evaluation of titanium dioxide (E 171) as a food additive. *EFSA Journal* **14**, e04545 (2016).
3. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. *Compendium of Food Additive Specifications*, FAO JECFA Monographs (2013).
4. A. Weir, P. Westerhoff, L. Fabricius, K. Hristovski, N. Von Goetz. Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 2242 (2012).
5. S. Tanemura, L. Miao, W. Wunderlich, M. Tanemura, Y. Mori, S. Toh, K. Kaneko. Fabrication and characterization of anatase/rutile TiO₂ thin films by magnetron sputtering. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **6**, 11 (2005).
6. T.A.N. Ngoc, T.Q.T. Ly, V.Q.G. Vo, N.B. Nguyen, Q.T. Nguyen, H.V. Doan, T.K. Le. Sol-gel synthesis of Al-doped TiO₂ nanoparticles as UV filters with diminished photocatalytic activity. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **108**, 900 (2023).
7. M. Lal, P. Sharma, C. Ram. Calcination temperature effect on titanium oxide (TiO₂) nanoparticles synthesis. *Optik* **241**, 166934 (2021).
8. S. Mahshid, M. Askari, M.S. Ghamsari. Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution. *J. Mater. Process. Technol.* **189**, 296 (2007).
9. D. Jiang. A review on metal ions modified TiO₂ for photocatalytic applications. *Catalysts* **11**, 1039 (2021).
10. D. Zhang, J. Chen, Q. Xiang, Y. Li, M. Liu, Y. Liao. Transition-metal-ion (Fe, Co, Cr, Mn, etc.) doping of TiO₂ nanotubes: A general approach. *Inorg. Chem.*, **58** (19), 12511 (2019).
11. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science* **293**, 269 (2001).

12. H. Kozak *et al.* Al-doped TiO₂ pigments: influence of doping on photocatalytic degradation. *J. Photochem. Photobiol. A* **139**, 243 (2001).
13. N. Areerachakul, S. Sakulkhaemaruethai, M.A.H. Johir, J. Kandasamy, S. Vigneswaran. Photocatalytic degradation of organic pollutants from wastewater using aluminium-doped titanium dioxide. *J. Water Process Eng.* **27**, 177 (2019).
14. S. Mahshid, M. Askari, M.S. Ghamsari. Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution. *J. Mater. Process. Technol.* **189**, 296 (2007).
15. D. Bahnemann, A. Henglein, L. Spanhel. Colloidal TiO₂: preparation by hydrolysis of titanium alkoxides in acidic media. *J. Colloid Interface Sci.* **100**, 145 (1984).
16. H.S. Shin, H.S. Jung, J.-K. Lee. Hydrolysis of titanium tetraisopropoxide in acidic aqueous solutions and formation of TiO₂ nanoparticles. *Chem. Lett.* **33**, 1382 (2004).
17. Y. Smortsova, O. Chukova, M. Kirm, V. Nagirnyi, V. Pankratovs, A. Kataev, A. Kotlov. The P66 time-resolved VUV spectroscopy beamline at PETRA III storage ring of DESY. *J. Synchrotron Radiat.* **32**, 1539 (2025).
18. L. Kernazhitsky *et al.* Room temperature photoluminescence of anatase and rutile TiO₂ powders. *J. Lumin.* **146**, 199 (2014).
19. L. Chetibi *et al.* Photoluminescence properties of TiO₂ nanofibers. *J. Nanopart. Res.* **19**, 129 (2017).
20. A. Nemashkalo *et al.* Electronic band structure studies of anatase TiO₂ thin films modified with Ag, Au, or ZrO₂ nanophases. *Phys. Status Solidi B* **253**, 1754 (2016).
21. W.F. Zhang, M.S. Zhang, Q.Z. Yin. Photoluminescence in anatase TiO₂ nanocrystals. *Appl. Phys. B* **70**, 261 (2000).
22. S. Nedilko *et al.* Luminescent monitoring of metal dititanium triphosphates. *J. Nucl. Mater.* **385**, 479 (2009).
23. R.S. Boyko *et al.* Origin of red luminescence of sodium titanium phosphate crystals. *Phys. Status Solidi C* **2**, 712 (2005).
24. G. Jin *et al.* Structure and photoluminescence of TiO₂ films grown by atomic layer deposition. *Nanoscale Res. Lett.* **10**, 95 (2015).
25. G.K.Q. Ganharul, A. Tofanello, A. Bonadio *et al.* Presence of Ti³⁺ ions in TiO₂ crystal structures synthesized at low temperature. *J. Mater. Res.* **36**, 3353 (2021).
26. O. Chukova, S.A. Nedilko, S.G. Nedilko, T. Voitenko, A. Slepets, M. Androulidaki, A. Papadopoulos, E. Stratakis, W. Paszkowicz. Strong Eu³⁺ luminescence in La_{1-x-y}Er_{x/2}Eu_{x/2}Ca_yVO₄ nanocrystals: The result of co-doping optimization. *J. Lumin.* **242**, 118587 (2022).
27. O. Chukova, S.A. Nedilko, S.G. Nedilko, T. Voitenko *et al.* Structure, morphology, and spectroscopy studies of La_{1-x}RE_xVO₄ nanoparticles. *Springer Proc. Phys.* **221**, 211 (2019).
28. S.G. Nedilko, O. Chukova, A. Dorofieieva *et al.* Evolution of phase composition and luminescent characteristics of nanocrystalline phosphors. *Opt. Mater.: X* **25**, 100390 (2025).

29. R. Mogilevsky, S. Nedilko, L. Sharafutdinova *et al.* Luminescence of sapphire single crystals. *Opt. Mater.* **31**, 1880 (2009).
30. S. Adachi. Spectroscopy of Cr^{3+} activator: Tanabe–Sugano diagram and Racah parameter analysis. *J. Lumin.* **232**, 117844 (2021).

Одержано 10.04.26

*I. Fesych, T. Busko, T. Voitenko,
V. Levchyk, O. Makarenko, I. Moiseienko,
A. Popova, Y. Khyzhnyi, O. Chukova*

INFLUENCE OF Al DOPING ON STRUCTURE, MORPHOLOGY AND OPTICAL PROPERTIES OF TiO_2 NANOPARTICLES

Titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles, both undoped and heterovalently substituted with aluminum ions, were synthesized using sol–gel routes. The influence of synthesis parameters, annealing temperature (500–900 °C), and Al^{3+} doping concentration on the phase composition, crystallographic parameters, crystallite size, defect structure, and optical properties of TiO_2 was systematically investigated. X-ray diffraction analysis revealed a temperature-driven anatase-to-rutile phase transformation in undoped TiO_2 , while aluminum incorporation stabilized the anatase phase at moderate temper-

atures and suppressed rutile formation. At elevated temperatures and high dopant concentrations, a solubility limit of Al^{3+} in the TiO_2 lattice was observed, leading to the formation of secondary $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phases. Crystallite size analysis showed that increasing annealing temperature promotes grain growth and reduces lattice defect density, whereas Al^{3+} doping inhibits crystallite growth in anatase and increases defect concentration. In contrast, for rutile TiO_2 at high temperatures, aluminum incorporation enhances crystallite growth and lattice ordering. Photoluminescence studies demonstrated weak intrinsic emission of TiO_2 governed by defect-related states, with emission bands attributed to surface states, oxygen vacancies, and Ti^{3+} centers. Highly Al^{3+} -doped samples exhibited additional red and near-infrared emission bands, which were assigned to trace Cr^{3+} impurities unintentionally introduced with aluminum precursors. The results demonstrate that synthesis conditions and heterovalent substitution provide effective tools for tuning the structural, morphological, and optical properties of TiO_2 nanoparticles. The findings highlight the critical role of defect chemistry, phase composition, and impurity-related effects in tailoring TiO_2 -based materials for UV-blocking, cosmetic, and photonic applications.

Keywords: titanium dioxide (TiO_2), nanoparticles, Al^{3+} -doping, crystal structure, optical properties.