

**Instytut Fizyki Jądrowej
Im. Henryka Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk**



Badanie zmian struktury elektronowej związków tytanu
wynikających z procesów utleniania oraz domieszkowania

mgr Klaudia Wojtaszek

numer albumu: 297/2017

Praca na stopień doktora nauk fizycznych wykonana pod kierunkiem

Dr. hab. Jakuba Szlachetko, prof. UJ i dr Anny Wach

Kraków 2023

Podziękowania

Przede wszystkim pragnę serdecznie podziękować mojemu Promotorowi – Panu dr. hab. Jakubowi Szlachetko, prof. UJ – za ogrom przekazanej wiedzy, opiekę, cierpliwość, wsparcie oraz wszystkie cenne uwagi i wskazówki.

Serdecznie dziękuję dr Annie Wach, pełniącej rolę promotora pomocniczego, za ogromne wsparcie podczas planowania oraz przeprowadzania pomiarów i analiz, szczerłość, a także wiele cennych uwag.

Swoją wdzięczność kieruję również do Pana Profesora Wojciecha M. Kwiatka, dr Joanny Czapl-Maszaftiak oraz dr Wojciecha Błachuckiego za wsparcie merytoryczne oraz cenne wskazówki.

Chciałabym również serdecznie podziękować Panu dr. hab. Darkowi Banasiowi, prof. UJK oraz dr. inż. Pawłowi Jagodzińskiemu z Zakład Fizyki Atomowej i Nanofizyki UJK za pomoc w pomiarach i analizie widm XRD.

Dziękuję moim przyjaciołom - doktorantom z Zakładu Spektroskopii Stosowanej, dr Krzysztofowi Tyrale, dr Michałowi Nowakowskiemu, mgr inż. Wiktorii Stańczyk za wspianą atmosferę i ogromny entuzjazmu w codziennej pracy.

Dziękuję wszystkim Pracownikom, Kolegom i Koleżankom z Zakładu Spektroskopii Stosowanej Instytutu Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk, za poświęcony mojej osobie czas i okazaną życzliwość

Dziękuję moim Rodzicom - Tacie, który od najmłodszych lat zaszczepił we mnie miłość do matematyki oraz Mamie, która nigdy nie wątpiła w to, że nauka stanie się moim drugim domem.

Mojemu Mężowi, bez którego wsparcia ta pracy nigdy by nie powstała, kochanej córce Ninie oraz siostrze Katarzynie – dziękuję za Waszą cierpliwość, wiarę we mnie i motywację do pracy na każdy dzień.

Badania zawarte w niniejszej rozprawie były częściowo finansowane przez

Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu:

Wyznaczenie powierzchniowej i objętościowej struktury elektronowej w domieszkowanych związkach TiO_2 w rzeczywistych warunkach pracy.

Sonata BIS 5 nr grantu: **2015/18/E/ST3/00444**

STRESZCZENIE

Niniejsza rozprawa doktorska została poświęcona badaniu zmian struktury elektronowej związków tytanu wynikających z procesów utleniania oraz domieszkowania. Dytlenek tytanu posiada specyficzne właściwości fotoindukcyjne, które są wykorzystywane w wielu obszarach przemysłu, między innymi w tworzeniu samoczyszczących się powierzchni, odnawialnych źródeł energii czy oczyszczaniu wody i powietrza. Szczególne zainteresowanie świata naukowego wzbudza proces fotokatalizy, czyli promowanie na powierzchni fotokatalizatora reakcji chemicznych w wyniku absorpcji kwantu światła. TiO_2 jest wydajnym fotokatalizatorem, lecz wymaga wzbudzenia światłem z zakresu promieniowania ultrafioletowego, co determinuje dużą szerokość przerwy energetycznej (3,0 – 3,2 eV). Związek ten jest od wielu lat modyfikowany w celu zwiększenia jego aktywności w zakresie światła widzialnego, co umożliwiłoby bezpośrednie wykorzystanie światła słonecznego do promowania przemian fotochemicznych z jego udziałem. Dominującą strategią modyfikacji jest domieszkowanie pierwiastkami takimi jak C, N, S lub Cu, których obecność może powodować przesunięcie energii pasma walencyjnego lub pasma przewodnictwa bądź tworzenie się stanów pułpkowych w paśmie wzbronionym fotokatalizatora. Sposób domieszkowania i skuteczność tego procesu w dużej mierze zależy od przyjętej procedury syntezy materiału, która prowadzi do specyficznych zmian jego struktury elektronowej. W wielu przypadkach zwiększenie absorpcji w zakresie światła widzialnego nie przekłada się jednak na poprawę właściwości fotokatalitycznych TiO_2 , bądź czasem nawet je pogarsza. Dlatego ustalenie zależności pomiędzy reaktywnością powierzchni fotokatalizatora a zmianami jakie zaszły w jego strukturze elektronowej ma kluczowe znaczenie w procesie jego efektywnej modyfikacji.

W prezentowanej pracy zaproponowano wykorzystanie zaawansowanych technik pomiarowych rentgenowskiej spektroskopii emisyjnej i absorpcyjnej połączonych z obliczeniami teoretycznymi w celu wyznaczenia gęstości obsadzonych i nieobsadzonych stanów elektronowych oraz określenia lokalnego otoczenia chemicznego atomu tytanu w procesie domieszkowania oraz termicznego utleniania. W pracy wykonano kompleksowe badania struktury elektronowej TiO_2 w trzech eksperymentach przeprowadzonych na synchrotronowych liniach badawczych w takich ośrodkach jak Swiss Light Source (Villingen, Szwajcaria), BESSY II (Berlin, Niemcy) oraz SOLARIS (Kraków, Polska). Pierwszy eksperyment skupiony był na zbadaniu struktury elektronowej dytlenku tytanu w formie anatazu i rutyłu oraz metalicznego tytanu. Dokładne poznanie stanów tworzący pasmo walencyjne oraz pasmo przewodnictwa tych związków stanowiło podstawę do badań nad ich modyfikacją. Drugi eksperyment polegał na zbadaniu zmian zachodzących w strukturze elektronowej metalicznego tytanu podczas procesu termicznego utleniania. Eksperyment, ze względu na konieczność wykonania niektórych pomiarów w środowisku ultrawysokiej próżni, podzielono na pomiary *ex situ* (pomiar następuje po zakończonym procesie) oraz pomiary *in situ*

prorowadzone jednocześnie z termicznym utlenianiem próbki (pomiar w czasie trwania procesu). Ostatni, trzeci eksperyment poświęcono badaniu zmian jakie zachodzą w strukturze elektronowej TiO_2 pod wpływem domieszkowania miedzią i azotem.

W pracy zbadano przemiany metal-tlenek zachodzące w czasie rzeczywistym podczas procesu termicznego utleniania tytanu. Ponadto zbadano dynamikę zmian w strukturze elektronowej zachodzących w trakcie tworzenia się tlenku i wyznaczono zakres temperatur najszybszych przemian oraz temperatury dla przejścia z fazy metalicznej do anatazu, a następnie do rutylu. Analizę danych uzupełniły badania z wykorzystaniem rentgenowskich widm emisyjnych. Badania zrealizowano dla linii emisyjnych $K\beta'$ i $K\beta_{1,3}$ oraz przejść walencyjnych. W pracy wykazano między innymi prawdopodobną obecność tytanu na +II stopniu utlenienia. Powiązано również wzrost parametru rozszczepienia w polu krystalicznym Δ_{oct} oraz stosunek intensywności struktur t_{2g}/e_g ze wzrostem temperatury utleniania. Zaproponowano, że efekty ekranowania dziur rdzeniowych dla stanów $2p_{1/2}$ i $2p_{3/2}$ są tej samej wielkości.

W pracy zbadano również zmiany struktury elektronowej ditlenku tytanu wywołane domieszkowaniem. Zastosowanie pomiarów absorpcyjnych w trybie fluorescencji rentgenowskiej oraz pomiaru prądu próbki pozwoliło na zbadanie różnic pomiędzy sygnałem pochodzącym z całej objętości TiO_2 , a sygnałem z powierzchni materiału, która odgrywa znaczącą rolę w procesie fotokatalizy. Pokazano, że mechanizm substytucyjnego domieszkowania Cu jest dominującym procesem zarówno w objętości badanej próbki, jak i na jej powierzchni i powoduje zmiany w strukturze elektronowej TiO_2 po stronie stanów walencyjnych. Miedź w badanej próbce występuje głównie w stanie Cu^{2+} , jednakże stany powierzchniowe są zdominowane przez Cu^+ co wynika z geometrii zakończenia powierzchni. Z kolei domieszkowanie TiO_2 anionami N zachodzi w całym materiale w sposób międzywęzłowy.

Wyniki otrzymane w pracy pozwoliły na wyjaśnienie jakie zmiany struktury elektronowej były odpowiedzialne za zwiększoną reaktywność TiO_2 oraz absorpcję w zakresie światła widzialnego w badanych związkach tytanu domieszkowanych azotem i miedzią, a także na wgląd w sam proces tworzenia się tlenku podczas termicznego utleniania od stanu metalicznego tytanu do stanu stabilnej formy rutylu. Otrzymane wyniki opublikowano w pracy Wojtaszek i inni, *Determination of Crystal-Field Splitting Induced by Thermal Oxidation of Titanium* w czasopiśmie *The Journal of Physical Chemistry A* nr 125 z 2021 roku oraz w pracy Wach i inni, *Towards understanding the TiO_2 doping at the surface and bulk* w czasopiśmie *X-Ray Spectrometry* w 2023 roku.

ABSTRACT

This thesis concerns the study of the electronic structure changes in titanium compounds resulting from oxidation and doping processes. Titanium dioxide has specific photoinductive properties that are used in many areas of industry, including the creation of self-cleaning surfaces, renewable energy sources or water and air purification. Special interest of the scientific world is aroused by the process of photocatalysis, i.e., the promotion of chemical reactions on the surface of the photocatalyst as a result of the absorption of a light quantum. TiO_2 is very effective photocatalyst, but it requires excitation in the UV-regime, which is determined by wide band gap energy (3,0 – 3,2 eV). For many years, research has been conducted on the modification of TiO_2 in order to increase its activity in the visible light range, which would enable the direct utilization of sunlight to promote photochemical transformations with its participation. The main modification strategy is doping with elements such as C, N, S or Cu, the presence of which can cause a shift in the valence or conduction band edge and formation of trap states within the photocatalyst's band gap. The method of doping and the effectiveness of this process largely depend on the adopted procedure for the synthesis of the material, which leads to specific changes in its electronic structure. However, in many cases, the increased absorption in the visible light range does not improve the photocatalytic properties of TiO_2 , or even often diminish them. Therefore, determining the relationship between the reactivity of the photocatalyst surface and the changes that have occurred in its electronic structure is of crucial meaning in the process of its effective modification.

In the present thesis proposes the use of advanced measurement techniques X-ray emission and X-ray absorption spectroscopy with support of theoretical calculations to determine the density of occupied and unoccupied electronic states and the local chemical environment of Ti atom in the process of doping and thermal oxidation. In this work, the electronic structure of TiO_2 was studied in three experiments carried out on synchrotron beamlines at such research facilities as Swiss Light Source (Villingen, Switzerland), BESSY II (Berlin, Germany) and SOLARIS (Krakow, Poland). The first experiment was focused on the investigation of the electronic structure of titanium dioxide in the form of anatase and rutile and metallic titanium. Accurate knowledge of the states forming the valence band and the conduction band of these compounds was the basis for research on their modification. Due to the necessity to perform some measurements in an ultra-high vacuum environment, the experiment was divided into ex situ measurements (measurement takes place after the process is completed) and in situ measurements carried out simultaneously with thermal oxidation of the sample (measurements during the process). The last, third experiment was devoted to the study of changes that occur in the electronic structure of TiO_2 under the influence of copper and nitrogen doping.

In this work, real-time metal-oxide transformations during the thermal oxidation of titanium were investigated. Moreover, the dynamics of changes in the electronic structure occurring during the formation of the oxide were examined. The temperature range of the fastest transformations and transition temperature from the metallic phase to anatase and then to rutile were determined. Data analysis was complemented by studies that utilized X-ray emission spectra. The research was performed for the $K\beta'$ and $K\beta_{1,3}$ emission lines and valence transitions. The analysis showed the probable presence of titanium in the +II oxidation state. The relationship between the crystal-field splitting parameter Δ_{oct} and the ratio of t_{2g} and e_g states and the increase in the oxidation temperature was demonstrated. It was suggested that the core hole screening effect for the $2p_{1/2}$ and $2p_{3/2}$ states are of the same magnitude.

Changes in the electronic structure of titanium dioxide caused by doping were also investigated in the work. Application of absorption measurements in total fluorescence yield mode and in a surface-sensitive total electron yield mode allowed to examine the differences between the signal coming from the bulk and from the surface of TiO_2 , which plays a significant role in the photocatalysis process. It was shown that the mechanism of substitutional Cu doping is the dominant process both in the bulk and on the surface of the tested sample, and causes changes in the electronic structure of TiO_2 on the side of valence states. In the case of Cu doping in TiO_2 the data shows the formation of Cu^{2+} in the bulk states, but the surface states are dominated by Cu^+ components resulting from surface termination geometries. On the other hand N doping was found to be interstitial and well distributed throughout the material.

The results obtained in the work allowed to explain what changes in the electronic structure were responsible for the increased TiO_2 reactivity and absorption in the visible light range in the nitrogen and copper doped titanium compounds. The research also provided insight into the process of oxide formation during thermal oxidation from the metallic state of titanium to the state of the stable rutile form. The obtained results were published in the work of Wojtaszek et al., titled “*Determination of Crystal-Field Splitting Induced by Thermal Oxidation of Titanium*” in The Journal of Physical Chemistry A No. 125 in 2021 and in the work of Wach et al., titled “*Towards understanding the TiO_2 doping at the surface and bulk*” in the journal X-Ray Spectrometry in 2023.

Spis treści

Wykaz skrótów.....	3
1. Wstęp	7
1.1. Wprowadzenie	7
1.2. Teza i struktura pracy	8
2. Charakterystyka fizykochemiczna TiO ₂	12
2.1. Struktura i właściwości fotokatalityczne TiO ₂	12
2.2. Modyfikacja właściwości fotokatalitycznych TiO ₂	17
3. Omówienie metodologii badań i układów eksperymentalnych.....	20
3.1. Absorpcyjna spektroskopia rentgenowska	20
3.2. Emisyjna spektroskopia rentgenowska	28
3.3. Metody obliczeniowe	33
3.4. Właściwości i metody wytwarzania promieniowania synchrotronowego	42
3.5. Synchrotronowe linie badawcze.....	50
3.6. Laboratoryjne układy eksperymentalne	58
4. Wyniki i dyskusja.....	63
4.1. Charakterystyka struktury elektronowej TiO ₂	63
4.2. Temperaturowe utlenianie tytanu.....	77
4.3. Domieszkowanie związku TiO ₂	106
5. Wnioski końcowe.....	126
Bibliografia	128
SPIS RYSUNKÓW	144
SPIS TABEL	153
OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE	154
Załącznik	157

Wykaz skrótów

Skrót	Rozwinięcie
ATOMS	Algorytm programu ATHENA, dedykowany danym krystalograficznym, korygujący widma absorpcyjne w obszarze EXAFS na efekt samoabsorpcji
BOOTH	Algorytm programu ATHENA korygujący widma absorpcyjne w obszarze EXAFS na efekt samoabsorpcji zakładający skończoną grubość próbki
CB	Pasmo przewodnictwa (ang. conduction band)
Cu _{int}	Domieszkowanie miedzią w sposób międzywęzłowy
Cu _{sub}	Domieszkowanie miedzią w sposób substytucyjny
Cu _{sub} -TiO _{2-x}	Ditlenek tytanu domieszkowany substytucyjnie miedzią z pojedynczą lub podwójną wakancją tlenową
Cu-TiO ₂	Ditlenek tytanu domieszkowany miedzią
DCM	Monochromator dwukrystaliczny (ang. double crystal monochromator)
DFT	Teoria Funkcjonału Gęstości (ang. Density Functiona Theory)
d _{hkl}	Odległość między sąsiednimi płaszczyznami
DOS	Funkcje gęstości stanów elektronowych (ang. Density of States)
E ₀	Wartość energetyczna zdefiniowana w maksimum I-szej pochodnej w pobliżu krawędzi absorpcji
E _{CM}	Energii środka masy (ang. Energy Center of Mass)
EDX	Spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (ang. Energy dispersive X- ray spectroscopy)
E _g	Energetyczna przerwa wzbroniona
EXAFS	Struktura subtelna ponad progiem absorpcji (ang. Extended X-Ray Absorption Fine Structure)
FEL	Lasery rentgenowskie na swobodnych elektronach (ang. Free Electron Laser)
FLUO	Algorytm programu ATHENA korygujący widma absorpcyjne w obszarze XANES na efekt samoabsorpcji
FMS	Algorytm pełnego wielokrotnego rozpraszania (ang. Full Multiple Scattering)
GIXRD	Niskokątowa dyfrakcja Rentgenowska (ang. grazing incidence X-ray diffraction, GIXRD)
GIXRF	Niskokątowa fluorescencja rentgenowska (ang. Grazing Incidence X-ray Fluorescence)
HRTEM	Wysokorozdzielcza Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (ang. High-Resolution Transmission Electron Microscopy)
HS	Stany wysokospinowe (ang. high-spin)

HZB	Niemieckie Centrum Badawcze im. Helmholtza (niem. Helmholtz-Zentrum Berlin)
ICDD	Międzynarodowe Centrum Danych Dyfrakcyjnych (ang. International Centre for Diffraction Data)
IUPAC	Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (ang. International Union of Pure and Applied Chemistry)
j.u.	Jednostka unormowana
K β	Emisyjne linie widmowe
LEED/AES	Spektrometr wykorzystujący dyfrakcje elektronów niskiej energii (ang. low-energy electron diffraction) oraz spektroskopie elektronów Auger (ang. Auger electron spectroscopy)
LS	Stany niskospinowe (ang. low-spin)
N_{in}	Domieszkowanie azotem w sposób międzywęzłowy
$N_{int-TiO_{2-x}}$	Ditlenek tytanu domieszkowany azotem w pozycji międzywęzłowej z pojedynczą wakancją tlenową
<i>NIST</i>	Narodowy Instytut Standaryzacji i Technologii w Stanach Zjednoczonych (ang. National Institute of Standards and Technology)
N_{sub}	Domieszkowanie azotem w sposób substytucyjny
N-TiO ₂	Ditlenek tytanu domieszkowany azotem
O _v	Wakancja tlenowa
PEY	Tryb detekcji sygnału częściowego uzysku elektronów (ang. partial electron yield, PEY)
PFY	Tryb detekcji sygnału w częściowej wydajności fluorescencji (ang. Partial Fluorescence Yield)
PGM	Monochromatory z siatką płaską (ang. plane grating monochromator)
pH	Ilościowa skala kwasowości roztworów wodnych
PIRX	Synchrotronowa linia badawcza synchrotronu SOLARIS (ang. Premiere Instrument for XAS)
PSD	Detektory z dyskryminacją pozycji (ang. position sensitive device detectors)
PTB	Federalny Instytut Fizyki Technicznej (niem. Physikalisch-Technische Bundesanstalt)
QEXAFS	Monochromator próżniowy (ang. Quick scanning Extended X-ray Absorption Fine Structure)
RF	Wnęka rezonansowej częstości radiowej (ang. radio frequency)
RIXS	Rezonansowe nieelastyczne rozpraszanie (ang. resonant inelastic X-ray scattering)
RPA	jeden z modeli opisujących oddziaływanie fotoelektronu i dziury rdzeniowej używany w programie FEFF (ang. Random Phase Approximation)

RXES_GUI	Program przeznaczony do kalibracji widm emisyjnych
SAXS	Rozpraszania promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami (ang. Small Angle X-ray Scattering)
SCF	Splot funkcji widmowej (ang. Spectral Function Convolution)
SDD	Krzemowe detektory dryfowe (ang. silicon drift detector)
SLS	Synchrotron Swiss Light Source (Villingen, Szwajcaria)
SR	Promieniowanie synchrotronowe (ang. synchrotron radiation)
t_{2g}/e_g	Stosunek intensywności stanów t_{2g}/e_g
TEY	Tryb detekcji sygnału w całkowitej wydajności elektronowej (ang. total electron yield, TEY) realizowana poprzez pomiar prądu wytworzonego promieniowaniem rentgenowskim w próbce
TFY	Tryb detekcji sygnału w całkowitej wydajności fluorescencji (ang. Total Fluorescence Yield)
$TiN_{1-x}O_x$	Związek częściowo utlenionego azotku tytanu
TiO_x	Niestechiometryczny tlenek tytanu
TROGET	Algorytm programu ATHENA korygujący widma absorpcyjne w obszarze EXAFS na efekt samoabsorpcji
UHV	Ultrawysoka próżnia (ang. Ultra High Vacuum)
UJ	Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Polska
UV	Promieniowanie z zakresu ultrafioletowego (ang. ultraviolet)
UV-Vis	Metoda spektroskopowa wykorzystująca promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie światła widzialnego oraz bliskiego ultrafioletu
V vs NHE	Wartość potencjału względem standardowej elektrody wodorowej
VB	Pasmo walencyjne (ang. valence band)
WDX	Spektroskopia rentgenowska z dyspersją długości fali (ang. Wavelength dispersive X-ray spectroscopy)
XANES	Spektroskopia absorpcyjna promieniowania rentgenowskiego przy krawędzi absorpcji, (ang. X-Ray Absorption Near Edge Structure)
XAS	Rentgenowska Spektroskopia Absorpcyjna(ang. X-ray Absorption Spectroscopy)
XES	Rentgenowska Spektroskopia Emisyjna (ang. X-ray Emission Spectroscopy)
XMCD	Zjawisko magnetycznego dichroizmu kołowego (ang. X-ray magnetic circular dichroism)
XMLD	Zjawisko magnetycznego dichroizmu liniowego (ang. X-ray magnetic linear dichroism)

XNLD	Zjawisko naturalnego dichroizmu liniowego (ang. X-ray natural linear dichroism)
XPS	Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów
XPS	Rentgenowskiej Spektroskopii Fotoelektronów (ang. X-ray photoemission spectroscopy, XPS)
XRD	Dyfrakcja Rentgenowska (ang. X-ray diffraction)
XRR	Reflektometria Rentgenowska (ang. X-ray reflectivity methods, XRR)
$\Delta\sigma$	Parametr rozszczepiania w polu krystalicznym
$\mu_0(E_0)$	Stała normalizacji dla widm absorpcyjnych używana w programie Athena
$E-E_f$	Energetyczna skala względna względem poziomu Fermiego

Wstęp

1.1. Wprowadzenie

Promowanie reakcji chemicznych przy użyciu światła widzialnego jest jednym z najbardziej obiecujących rozwiązań dla odnawialnych źródeł energii, ochrony środowiska oraz przemysłu. Badania nad wykorzystaniem we wspomnianych obszarach ditlenku tytanu (TiO_2) trwają od wielu lat. Zapoczątkowane zostały w 1972 roku przez Fujishimę i Hondę, którzy przy użyciu ogniwa elektrochemicznego z anodą TiO_2 oraz katodą platynową zademonstrowali, że pod wpływem światła widzialnego można rozłożyć wodę na tlen i wodór, bez stosowania jakiegokolwiek napięcia zewnętrznego (Fujishima i Honda, 1972). Jediną przeszkodą w zastosowaniu właściwości fotochemicznych i fotoelektrycznych TiO_2 np. do produkcji wodoru jest duża szerokość przerwy energetycznej (3,0 – 3,2 eV). Wartość ta odpowiada energii z zakresu promieniowania ultrafioletowego (ang. ultraviolet, UV), które stanowi mniej niż 5% spektrum światła słonecznego. Ze względu na niską wydajność w zakresie widzialnym oraz wysoki koszt prowadzenia reakcji chemicznych z zastosowaniem sztucznych źródeł promieniowania UV, TiO_2 wzbudzany promieniowaniem UV nie spełnia wystarczająco kryterium do stosowania w wielu procesach fotokatalitycznych. Wydajne wykorzystanie energii słonecznej, wymagało rozpoczęcia prac mających na celu modyfikację TiO_2 , ukierunkowanych na rozszerzenie absorpcji tego materiału w zakresie światła widzialnego. Najbardziej efektywną strategią modyfikacji jest inżynieria pasmowa, polegająca na zawężeniu pasma wzbronionego TiO_2 głównie na drodze wprowadzenia domieszek w strukturę TiO_2 . Zwiększenie absorpcji światła widzialnego przez TiO_2 po jego domieszkowaniu pierwiastkami takimi jak C, N, S lub Cu potwierdza wiele eksperymentów. Jednak w wielu przypadkach zwiększenie absorpcji światła widzialnego w wyniku domieszkowania nie przekładało się na wzrost wydajności fotokatalitycznej, często wywołując efekt odwrotny znacząco zmniejszając aktywność związku. Dodatkowo sam mechanizm procesu domieszkowania, czyli to w jaki sposób stany danego pierwiastka wpłyną na strukturę elektronową fotokatalizatora jest wciąż w dużej mierze nie znany. Z tego powodu badania mające na celu określenie zmian struktury elektronowej mogą mieć kluczowe znaczenie w rozwiązaniu problemu wydajności procesów fotochemicznych TiO_2 .

Jednym ze sposobów badania struktury pasmowej związków fotokatalitycznych jest zastosowanie metod rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej (ang. X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) i rentgenowskiej spektroskopii emisyjnej (ang. X-ray Emission Spectroscopy, XES). Podstawową zaletą obu metod jest selektywność ze względu na rodzaj badanego pierwiastka oraz wysoka czułość w określaniu struktury pasm walencyjnych i przewodnictwa badanego materiału. Pozwala to na bezpośrednią charakterystykę struktury elektronowej poprzez wskazanie stopnia utlenienia oraz lokalnego otoczenia badanego atomu poprzez określenie geometrii koordynacyjnej danego pierwiastka w dowolnej próbce w stanie stałym, ciekłym czy gazowym. Wykorzystanie w badaniach źródła

promieniowania synchrotronowego, które charakteryzuje się niezwykle intensywnością, bardzo małą rozbieżnością wiązki i szerokim, ciągłym zakresem energii widma elektromagnetycznego, pozwala na precyzyjne pomiary struktury elektronowej oraz zbadanie procesów zachodzących podczas przemian materii.

1.2. Teza i struktura pracy

W niniejszej rozprawie doktorskiej, wychodząc naprzeciw trwającym od 50 lat próbom zwiększenia aktywności fotokatalitycznej TiO_2 w zakresie światła widzialnego postawiono następującą tezę rozprawy doktorskiej: **„Rentgenowska spektroskopia emisyjna i absorpcyjna umożliwia badanie zmian w strukturze elektronowej związków tytanu, wywołanych procesem utleniania oraz domieszkowania poprzez pomiar gęstości obsadzonych i nieobsadzonych stanów elektronowych oraz określenie lokalnego otoczenia chemicznego atomu tytanu”**. W celu udowodnienia postawionej tezy wykonano szereg eksperymentów z użyciem rentgenowskiego promieniowania synchrotronowego na liniach badawczych synchrotronów Swiss Light Source (Villingen, Szwajcaria), BESSY II (Berlin, Niemcy) oraz SOLARIS (Kraków, Polska). Zbadano krawędzie absorpcji tytanu, miedzi i azotu w trybie fluorescencji rentgenowskiej oraz pomiaru prądu próbki. Ponadto, zmierzono rentgenowskie widma emisyjne w obszarze linii emisyjnych $K\beta$ oraz przejść walencyjnych wykorzystując spektrometr z dyspersją długości fali w geometrii von Hamos'a. Przygotowanie danych eksperymentalnych XAS oraz ich wstępną analizę wykonano przy pomocy programu Athena. Ponadto, w pracy wykorzystano program FEFF do obliczeń ab initio, który opiera się na teorii wielokrotnego rozpraszania w reprezentacji jednociałowej funkcji Greena. Umożliwia on m. in. symulacje widm XAS i XES oraz obliczenia gęstości stanów elektronowych w badanym materiale na podstawie informacji strukturalnych.

Rozdział 2 poświęcono charakterystyce fizykochemicznej TiO_2 . W rozdziale zawarto opis struktury i właściwości fotokatalityczne różnych odmian polimorficznych tlenku. Szczególną uwagę poświęcono pasmowej budowie anatazu i rutyłu oraz charakterystyce przerwy wzbronionej występującej w tych związkach. Podkreślono bardzo istotną rolę położenia energetycznego pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa względem potencjału standardowej elektrody wodorowej. Omówiono mechanizm fotokatalizy oraz czynniki determinujące różną aktywność fotokatalityczną odmian polimorficznych TiO_2 . W ostatniej części rozdziału przedstawiono główne metody i kierunki modyfikacji TiO_2 w celu zwiększenia wydajności fotokatalitycznej związku.

Rozdział 3, dotyczący metodologii badań oraz układów eksperymentalnych, rozpoczęto opisem absorpcyjnej spektroskopii rentgenowskiej. W podrozdziale 3.1 omówiono szczegółowo zjawisko absorpcji, strukturę widmową w pobliżu krawędzi absorpcji, a także stosowane techniki pomiarowe. Zwrócono uwagę na możliwe niepożądane efekty, które mogą wystąpić w pomiarze widm absorpcyjnych. Następnie w podrozdziale 3.2 przedstawiono emisyjną spektroskopię rentgenowską. Zawarto opis przejść elektronowych z podziałem na przejścia wewnątrz rdzenia atomu oraz na przejścia pomiędzy poziomami walencyjnymi a poziomami rdzenia. Omówiono powstające linie emisyjne, w

szczegółności linii emisyjnej $K\beta$. Przedstawiono wysokorozdzielcze techniki pomiaru widm emisyjnych zwłaszcza spektroskopię rentgenowską z dyspersją długości fali w geometrii Von Hamos'a. W podrozdziale 3.3 przedstawiono wykorzystane metody obliczeniowe. Opisano program Athena służący do przetwarzania oraz wstępnej analizy danych eksperymentalnych oraz program FEFF9.0 służący do obliczeń ab initio. Przedstawiono geometrię typu Muffin-tin, będącą przybliżeniem dla potencjału wielokrotnego rozpraszania fali fotoelektronu na sąsiadujących atomach, w reprezentacji jednociałowej funkcji Greena.. W pracy program FEFF9.0 został wykorzystany do obliczeń teoretycznych widm absorpcyjnych oraz gęstości stanów elektronowych. W podrozdziale 3.4 omówiono właściwości i metody wytwarzania promieniowania synchrotronowego. Przedstawiono budowę pierścienia akumulacyjnego oraz wykorzystywane urządzenia wstawkowe, a także szczegółową charakterystykę wiązki promieniowania synchrotronowego. Następnie, w podrozdziale 3.5 przybliżono podstawowe elementy linii badawczych oraz zobrazowano schematy, budowę oraz przeznaczenie synchrotronowych linii eksperymentalnych wykorzystanych w pracy. Przedstawiono szczegółowy opis stanowisk eksperymentalnych oraz ich elementów. Rozdział kończy opis laboratoryjnych układów eksperymentalnych - dyfraktometru X'Pert Pro MPD oraz spektrometru fotoelektronowego Prevac.

W rozdziale 4 zaprezentowano wyniki przeprowadzonych badań wraz ze szczegółową analizą danych oraz dyskusją. Wyniki podzielono na trzy główne części z których każda tworzy osobny podrozdział.

W podrozdziale 4.1. zastosowano metody absorpcyjnej i emisyjnej spektroskopii rentgenowskiej do określenia struktury elektronowej ditlenku tytanu w formie anatazu, rutylu oraz metalicznego tytanu. Wykonano pomiary rentgenowskich widm absorpcyjnych dla krawędzi K tytanu w trybie fluorescencji rentgenowskiej oraz krawędzi L tytanu w trybie pomiaru prądu próbki, a także pomiary rentgenowskich widm emisyjnych w zakresie linii emisyjnych $K\beta$ z wykorzystaniem spektrometru z dyspersją długości fali w geometrii von Hamos'a. Zbadano widma pod kątem występowania niepożądanych efektów, mogących mieć wpływ na ich kształt i jakość, a następnie zastosowano metody analizy danych do ich normalizacji oraz poprawki na efekt samoabsorpcji. Dla badanych związków wykonano obliczenia widm teoretyczny jak i gęstości stanów elektronowych w programie FEFF. Następnie, poprzez zestawienie modelu teoretycznego z widmami eksperymentalnymi przeprowadzono analizę jakościową pod względem odzwierciedlenia struktur widmowych. Korzystając z teorii pola krystalicznego dokonano analizy struktur krawędzi $L_{2,3}$ widm anatazu i rutylu, wyznaczając stosunek intensywności struktur t_{2g}/e_g oraz parametr rozszczepienia w polu krystalicznym Δ_{oct} . Przeprowadzono również analizę linii emisyjnych $K\beta_{1,3}$ oraz $K\beta'$ i pokazano, że przy użyciu wybranych w pracy metod pomiarowych i analitycznych możemy obserwować różnice w stanach wysoko i niskospinowych na powłoce 3d metalu. Uzyskane referencyjne widma eksperymentalne i teoretyczne dla rutylu, anatazu oraz metalicznego tytanu pozwoliły na dokładne zbadanie i opisanie struktur widmowych Ti oraz TiO_2 , a otrzymane wartości referencyjne pozwoliły na przygotowanie procedur analizy, które zostały wykorzystane w kolejnych rozdziałach.

Podrozdział 4.2. zawiera wyniki dla temperaturowego utleniania Ti do TiO_2 . Przedstawiono tu zarówno wyniki badań zmian struktury elektronowej zachodzących w czasie trwania procesu utleniania (tzw. pomiary in situ - dla krawędzi K tytanu oraz widm emisyjnych w zakresie linii emisyjnych $K\beta$) jak i pomiary krawędzi L tytanu w warunkach ultrawysokiej próżni wykonane po wcześniejszym utlenieniu próbek tytanowych (tzw. pomiary ex situ). Dla widm z pomiarów ex situ wykonano analizę struktur krawędzi $L_{2,3}$ korzystając z teorii pola krystalicznego i wyznaczono stosunek t_{2g}/e_g oraz parametr Δ_{oct} , które porównano z wartościami referencyjnymi. Ponadto, wykonując analizę metodą kombinacji liniowej w programie Athena określono kinetykę przejścia metal-tlenek, a wyniki wsparto badaniami metodą dyfrakcji rentgenowskiej i spektroskopii fotoelektronów. Badania dotyczące widm z pomiaru ex situ zostały opublikowane w pracy Wojtaszek i inni, *Determination of Crystal-Field Splitting Induced by Thermal Oxidation of Titanium* w czasopiśmie *The Journal of Physical Chemistry A* nr 125 w 2021 roku. Z kolei dla widm pomiarów in situ - wykazujących ciągłą zmianę kształtu i położenia pomiędzy stanem metalicznego tytanu a jego formami tlenkowymi, zbadano udział sygnału pochodzącego od metalicznego Ti, poprzez analizę zmiany intensywności w energii charakterystycznej dla krawędzi absorpcji metalicznego tytanu. Wykonano analizę widm XAS oraz ich I-szych pochodnych poprzez dopasowanie widmami referencyjnymi metalicznego tytanu, anatazu i rutyłu, co pozwoliło na obserwację przemiany metal-tlenek zachodzącej w czasie rzeczywistym badanego procesu termicznego utleniania tytanu. Ponadto, obliczono pochodne dC/dT dla zawartości komponentów metalicznego Ti, anatazu i rutyłu pozwalające na zbadanie dynamiki powstawania lub zaniku danego komponentu. Ze względu na bliskie położenie linii $K\beta'$ oraz linii głównej $K\beta_{1,3}$ w emisyjnym widmie tytanu i jego związków, wykonano analizę energii środka masy (ang. Energy Center of Mass, E_{CM}) dla tych struktur, natomiast dla linii emisyjnych $K\beta''$ oraz $K\beta_{2,5}$, reprezentujących przejścia z poziomów walencyjnych do poziomu rdzenia, przeprowadzono analizę sumy intensywności w odpowiednich zakresach energetycznych. Wykorzystując energetyczną skalę względną $E-E_f$ względem poziomu Fermiego, zestawiono razem wybrane widma z pomiarów absorpcyjnych i emisyjnych wraz z obliczeniami gęstości stanów elektronowych, co pozwoliło na kompleksowe zbadanie zmian stanów elektronowych tworzących pasmo przewodnictwa i pasmo walencyjne spowodowanych termicznym utlenieniem. W rozdziale 4.2 wykorzystano specjalnie zaprojektowaną i wykonaną komorę, służącą do badania procesów termicznego utleniania na liniach eksperymentalnych wielkoskalowych obiektów badawczych, której budowę oraz przykłady zastosowania przedstawiono w publikacji Wojtaszek, Tyrała i Wach, *Custom-Made Cell Designed for Thermal Studies and In Situ X-Ray Spectroscopy Experiments* w czasopiśmie *ACTA PHYSICA POLONICA A* nr 137 w 2020 roku.

W podrozdziale 4.3. zbadano zmiany zachodzące w strukturze elektronowej TiO_2 pod wpływem domieszkowania kationami miedzi oraz anionami azotu. W podrozdziale wykorzystując zarówno fluorescencyjne pomiary niskokątowe, pomiary w całej objętości próbki jak i w trybie pomiaru prądu próbki określono stopień utlenienia domieszek N i Cu, sposób ich domieszkowania oraz ich wpływ na strukturę pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa w TiO_2 . Podrozdział zawiera obliczenia teoretyczne gęstości stanów elektronowych dla możliwych sposobów domieszkowania oraz

szczegółową dyskusję dotyczącą wpływu gęstości stanów elektronowych na mierzony kształt widm absorpcyjnych i emisyjnych. Zmierzone widma oraz obliczenia teoretyczne gęstości stanów elektronowych dla stworzonych modeli domieszkowania porównano poprzez zestawienie wyników w energetycznej skali względnej $E-E_f$, względem poziomu Fermiego. W celu oceny procentowej zawartości poszczególnych stopni utlenienia miedzi przeprowadzono liniowe dopasowanie widm eksperymentalnych widmami referencyjnymi CuO oraz Cu₂O w programie ATHENA. Część z przedstawionych badań została opublikowana w pracy Wach i inni, *Towards understanding the TiO₂ doping at the surface and bulk* w czasopiśmie X-Ray Spectrometry w 2023 roku.

W rozdziale 5 podsumowano najważniejsze wyniki i wnioski pracy odnosząc się do postawionej tezy oraz przedstawiono możliwości dalszego rozwoju prowadzonych badań. Ostatnią część pracy stanowi Bibliografia, spis tabel i rysunków, osiągnięcia naukowe autora pracy oraz załącznik, który zawiera przykładowy plik wejściowy do programu FEFF9.0 wykorzystany w pracy.

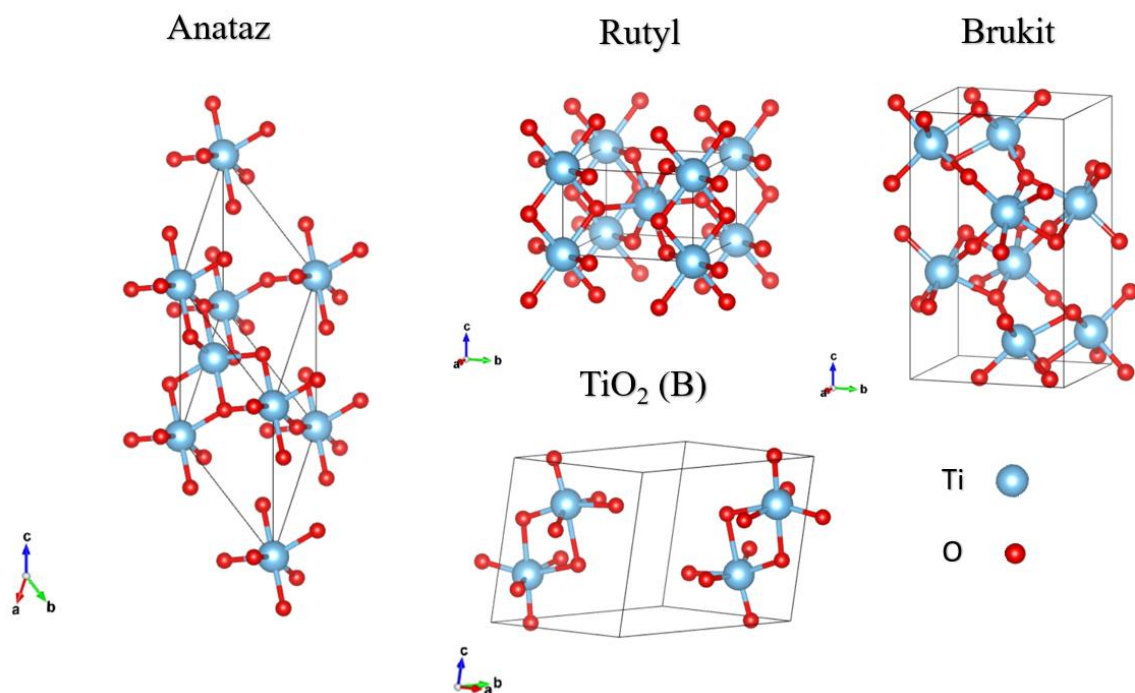
Wnioski wysunięte w pracy wnoszą duży wkład w wyjaśnienie mechanizmu domieszkowania związków tytanu, w którym ważną rolę odgrywają subtelne zmiany struktury elektronowej, determinujące właściwości wytwarzanego materiału. Uzyskane informacje mogą zostać wykorzystane już na etapie produkcji tlenku oraz w dalszym procesie jego modyfikacji. Z kolei zaproponowane metody analizy danych mogą posłużyć w badaniach innych katalizatorów oraz materiałów półprzewodnikowych, dla których zrozumienie wpływu procesu modyfikacji struktury elektronowej oraz jego wyniki mają kluczowe znaczenia w planowanym zastosowaniu tych materiałów.

2. Charakterystyka fizykochemiczna TiO_2

Ditlenek tytanu ze względu na swoją białą barwę jest stosowanym od wielu lat pigmentem nazywanym białą tytanową. Występuje on we wszystkich rodzajach farb, tuszach drukarskich, tworzywach sztucznych, papierze, włóknach syntetycznych, ceramice, elementach elektronicznych, a także w żywności i kosmetykach (Haider, Jammel i Al-Hussaini, 2019). Od momentu odkrycia jego właściwości fotokatalitycznych przez Fujishima i Honda w 1972 roku, poświęcono ogrom wysiłku nad badaniem jego właściwości fizycznych i chemicznych, co przyniosło wiele obiecujących zastosowań w energetyce, budownictwie, ochronie środowiska czy medycynie. Dzięki trzem fotoindukowanym procesom zachodzącym z jego udziałem: fotokatalizie, fotowoltaice oraz fotoindukowanej superhydrofilności, TiO_2 został wykorzystany m. in. do stworzenia samoczyszczących się szyb i samodezynfekujących powierzchni stosowanych w szpitalach, oczyszczania wody i powietrza, tworzenia paneli fotowoltaicznych, a nawet leków przeciwnowotworowych (Carp, Huisman i Reller, 2004). Wciąż jednak trwają prace mające na celu zwiększenie jego aktywności katalitycznej w zakresie światła widzialnego, co umożliwiłoby promowanie fotoindukowanych procesów z dużo większą wydajnością oraz znacząco mniejszym kosztem.

2.1. Struktura i właściwości fotokatalityczne TiO_2

Właściwości fizykochemiczne materiału mogą różnić się w zależności od struktury fazowej. W przypadku TiO_2 struktura fazowa jest również jednym z czynników decydujących o jego właściwościach fotokatalitycznych, optycznych, czy biokompatybilności. TiO_2 występuje głównie w postaci czterech odmian polimorficznych: anatazu, rutyłu, brukitu i $\text{TiO}_2(\text{B})$, których budowę przedstawia rys. 2.1.1. Struktura każdej odmiany składa się z układu oktaedrów TiO_6 gdzie każdy jon Ti^{4+} otoczony jest przez sześć jonów O^{2-} . Jednakże różnią się one między sobą wzajemnym ułożeniem i sposobem połączenia poszczególnych jednostek oktaedrycznych (Yang, Liu i Lu, 2011). W strukturze rutyłu każdy oktaedr łączy się z dziesięcioma sąsiednimi oktaedrami, poprzez dwie wspólne krawędziowe pary tlenu i osiem wspólnych narożnych atomów tlenu. Z kolei w strukturze anatazu każdy oktaedr połączony jest z ośmioma sąsiadami - czterema dzielącymi krawędź i czterema dzielącymi wierzchołek oktaedru. W brukicie natomiast trzy krawędzie są współdzielone z sąsiadującymi oktaedrami. Odmienne struktury sieciowe powodują różnice w gęstości i strukturze pasm elektronowych dla różnych form fazowych TiO_2 .



Rys. 2.1.1. Struktura czterech, głównych odmiany polimorficznych TiO_2 , - anatazu, rutylu, brukitu i $TiO_2(B)$.

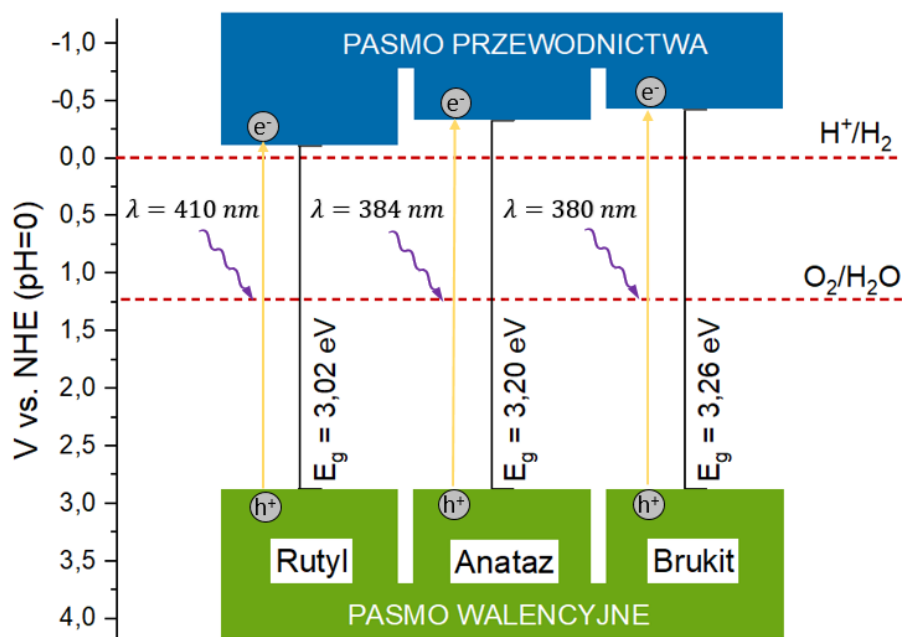
Najbardziej stabilną termodynamicznie odmianą TiO_2 , ze względu na regularność i symetrię komórki elementarnej, jest tetragonalny rutyl (Fujishima, Rao i Tryk, 2000; Cui, Wu i Jiang, 2016). Anataz, brukit i $TiO_2(B)$ są formami metastabilnymi - w wysokich temperaturach przechodzą nieodwracalnie w fazę rutylu. Dane literaturowe podają różną wartość temperatury przejścia fazowego w rutyl, w zależności m.in. od ciśnienia, wilgotności otoczenia, obecności domieszek oraz wielkości i kształtu cząsteczek. Dla anatazu nieodwracalne przejście w fazę rutylu zachodzi w temperaturze około $600^\circ C$ (Hanaor i Sorrell, 2011; Mehranpour, Askari, Sasani Ghamsari i Farzalibeik, 2010). Należy nadmienić, że miejsca defektów struktury znajdujące się na powierzchni cząstek anatazu odgrywają ważną rolę, ponieważ to od powierzchni rozpoczyna się proces przemiany fazowej. Jeśli miejsca defektu zostaną zablokowane np. przez domieszki, moment zajścia przemiany fazowej anatazu w rutyl może zostać opóźniony czasowo (Ma, Xu, Chong i Li, 2013). Przemiana fazowa z brukitu lub $TiO_2(B)$ do rutylu zachodzi zgodnie ze schematem: brukit/ $TiO_2(B)$ \rightarrow anataz \rightarrow rutyl (Li i inni, 2009), przy czym w przemianie fazowej z brukitu do anatazu zaobserwowano strukturę quasi- $H_2Ti_3O_7$ (Zhang, Xu, Li, Feng i Li, 2009). Główne parametry struktury dla najpowszechniejszych odmian TiO_2 przedstawia tab. 2.1.

Tab. 2.1. Parametry strukturalne głównych odmian TiO_2 (Ma i inni, 2014).

Odmiana TiO_2	Układ krystalograficzny	Grupa przestrzenna	Parametry komórki elementarnej [nm]			Gęstość [kg/m^3]
			a	b	c	
Rutyl	Tetragonalny	D_{4h}^{14} - $P4_2/mnm$	0,459	0,459	0,296	4240
Anataz	Tetragonalny	D_{4h}^{19} - $I4_1/amd$	0,379	0,379	0,951	3830
Brukity	Romboedryczny	D_{2h}^{15} - $Pbca$	0,918	0,545	0,515	4170
TiO_2 (B)	Jednoskośny	$C2/m$	1,216	0,374	0,651	3620

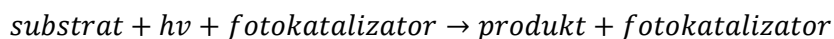
Cztery odmiany polimorficzne TiO_2 znalazły różne zastosowania ze względu na różne właściwości fizykochemiczne. Przykładowo rutyl charakteryzuje się większą biokompatybilnością od anatazu i jest pożądaną formą tlenku na implantach tytanowych. Z kolei anataz jest fazą bardziej aktywną fotokatalitycznie dlatego jest częściej wykorzystany jako materiał do konwersji energii słonecznej.

W temperaturze pokojowej i przy niskim ciśnieniu ditlenek tytanu jest półprzewodnikiem typu n. Wartość przerwy wzbronionej (ang. band gap, E_g), definiowana jako, różnica energetyczna pomiędzy maksimum pasma walencyjnego a minimum pasma przewodnictwa, wynosi dla rutylu, anatazu i brukitu odpowiednio 3,02 eV, 3,20 eV oraz 3,26 eV. Energie te odpowiadają długością fali z zakresu UV, o wartościach $\lambda = 410$ nm, 384 nm, 380 nm (patrz schemat na rys. 2.1.3.). Czyste odmiany TiO_2 (bez zanieczyszczeń i defektów) są więc przezroczyste. Pasma walencyjne (ang. valence band, VB) w TiO_2 , którego maksimum dla różnych odmian znajduje się przy tej samej energii, złożone jest głównie przez zhybrydyzowane stany 2p tlenu oraz 3d tytanu. Z kolei pasmo przewodnictwa (ang. conduction band, CB), o różnych wartościach minimum energetycznego dla poszczególnych faz krystalicznych TiO_2 , tworzone jest głównie przez stany 3d tytanu. Dodatkowo bardzo ważne znaczenie, obok wartości E_g , która determinuje zakres długości fali pochłanianego światła, ma położenie energetyczne pasm względem potencjału standardowej elektrody wodorowej. Położenie to określa zdolność materiału do katalitycznego rozkładu wody. Elektron, który w wyniku pochłonięcia kwantu promieniowania o odpowiedniej energii zostały wzbudzone do pasma przewodnictwa mogą zainicjować reakcję redukcji, a zdolność redukcji jest określona przez pozycję pasma CB. Z kolei dziury wytworzone w paśmie walencyjnym inicjują reakcję utleniania, a zdolność do jej przeprowadzenia jest określona przez pozycję pasma VB. W przypadku reakcji rozkładu wody pozycja CB fotokatalizatora półprzewodnikowego powinna być bardziej ujemna niż potencjał redoks H^+ / H_2 (0 V vs NHE, pH = 7), natomiast poziom energii VB powinien być bardziej dodatni niż potencjał redoks $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ (1,23 V vs NHE, pH = 7). W przypadku czystego TiO_2 położenie pasm walencyjnego i przewodnictwa stwarza możliwość przeprowadzenia katalitycznego rozkładu wody inicjowanego promieniowaniem z zakresu UV.

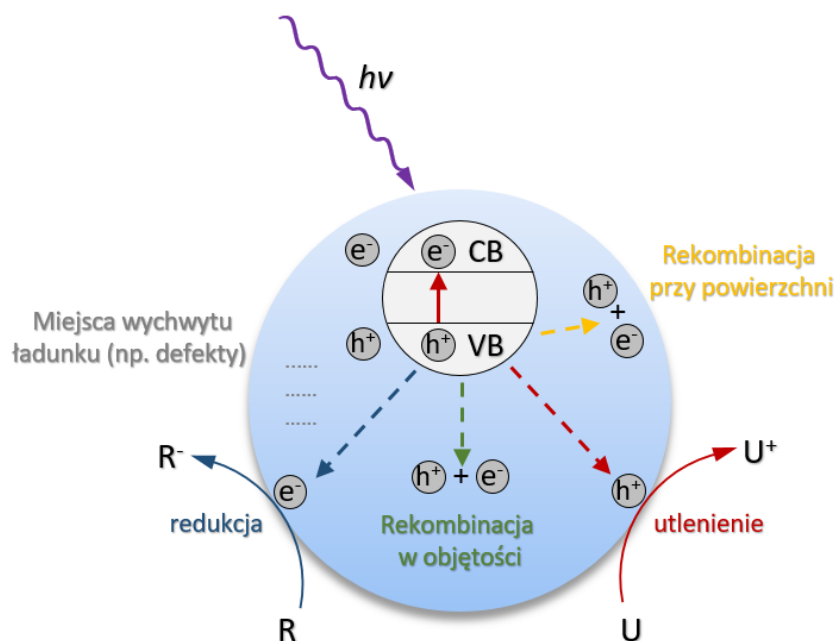


Rys. 2.1.2. Lokalizacja pasm walencyjnych i pasm przewodnictwa w stosunku do potencjału standardowej elektrody wodorowej.

Według International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) fotokatalizator jest substancją, która w wyniku absorpcji kwantu światła promuje reakcję chemiczną, poprzez wielokrotne, pośrednie wejście w oddziaływanie wytworzonego stanu wzbudzonego ze składnikami reakcji wracając do pierwotnego stanu po każdym zakończonym cyklu interakcji. Reakcja chemiczna, która zaszła w wyniku działania światła przy obecności fotokatalizatora jest zwana fotokatalizą. Schematycznie reakcję tę możemy zapisać:



Reakcja fotokatalityczna, której schemat przedstawiony jest na rys. 2.1.3, jest inicjowana przez wytworzenie par elektron-dziura w wyniku absorpcji kwantu światła przez fotokatalizator. Zaabsorbowane mogą zostać fotony o energii równej bądź większej od przerwy wzbronionej (E_g) fotokatalizatora. Na skutek absorpcji możliwe jest przejście elektronu (e^-) ze stanów walencyjnych (VB) do stanów przewodnictwa (CB) z jednoczesnym wytworzeniem dziury elektronowej (h^+) zachowującej się jak dodatni nośnik ładunku elektrycznego.



Rys. 2.1.3. Procesy zachodzące na powierzchni oraz w objętości fotokatalizatora w wyniku absorpcji światła.

Pary elektron-dziura mogą być wytwarzane w całej objętości półprzewodnika w zasięgu oddziaływania kwantu światła o wystarczającej energii. Następnie, pary te mogą być zaangażowane w trzy procesy: (1) migrację na powierzchnię półprzewodnika; (2) wychwyt przez miejsca defektów w objętości lub na powierzchni półprzewodnika oraz (3) rekombinację, ze średnim czasem życia nośników rzędu nanosekund (w objętości lub na powierzchni) czemu towarzyszy uwalnianie energii w postaci ciepła lub następuje emisja fotonu. Procesy (2) i (3) są to procesy odpowiedzialne za dezaktywację, ponieważ wychwycone lub rekombinowane elektrony i dziury nie biorą udziału w reakcji fotokatalitycznej. Miejsca defektów mogą służyć jako centra rekombinacji dla fotogenerowanych elektronów i dziur, co zmniejsza wydajność reakcji fotokatalitycznej. Ostatnim etapem jest reakcja fotokatalityczna zachodząca na powierzchni. Reakcja fotokatalityczna składa się z dwóch półokwowych reakcji redoks, czyli reakcji redukcji inicjowanej przez elektrony z pasma przewodnictwa i reakcji utleniania w której uczestniczą dziury z pasma walencyjnego.

Poszczególne formy krystaliczne TiO_2 wykazują różną aktywność fotokatalityczną. W szczególności, różnice w strukturze sieciowej anatazu i rutyłu powodują różne gęstości i struktury pasm elektronowych, co prowadzi do różnych przerw wzbronionych. Przerwa wzbroniona determinuje długość pochłanianych fal, a więc zakres aktywności fotokatalizatora. Dodatkowo pasmo przewodnictwa anatazu jest położone wyżej w porównaniu z pasmem przewodnictwa rutyłu. Wiąże się to z innymi energiami swobodnych elektronów, które dla rutyłu będą mniejsze i tym samym transfer ładunku będzie dłuższy (Luttrell i inni, 2015). Dzięki temu anataz ma dużo większą efektywność w procesach redoks niż rutil, chociaż zakres pochłaniania światła jest mniejszy o 0,18 eV. Typ pasma wzbronionego ma również znaczący wpływ na aktywność materiału. Jakościowo wyróżniamy przerwę prostą oraz przerwę skośną. W przypadku przerwy prostej najniższy punkt pasma przewodnictwa

przypada nad najwyższym punktem pasma walencyjnego. W przypadku kiedy te punkty pasm są przesunięte względem siebie, mamy do czynienia z przerwą skośną. Przejście elektronu przez przerwę skośną wymaga większej ilości energii niż w przypadku pasma prostego. Ponadto rodzaj przejścia ma wpływ na czas życia par elektron-dziura, który jest dłuższy dla pasma typu skośnego (anataz) niż typu prostego (rutyl). Anataz ma również znacznie większą powierzchnię właściwą fotokatalizatora niż rutyl, co prowadzi do zwiększonej zdolności adsorpcji, oraz tworzenia miejsc aktywnych takich jak wakancje tlenowe. Ponadto, chociaż rutyl ma lepszą mobilność nośnika ładunku ze względu na wyższą krystaliczność, anataz może generować wydajniejsze rozdzielanie ładunków ze względu na istnienie większej liczby wakancji tlenowych. W konsekwencji anataz wykazuje zwykle znacznie wyższą aktywność fotokatalityczną niż rutyl.

Ze względu na szerokość przerwy wzbronionej i absorpcję fali z zakresie UV, żadna z dotychczas przebadanych form TiO_2 nie jest wystarczająco wydajnym fotokatalizatorem do przeprowadzania reakcji utleniania i redukcji w zakresie światła widzialnego. Dlatego też, od wielu lat trwają prace mające na celu strukturalną i elektronową modyfikację TiO_2 .

2.2. Modyfikacja właściwości fotokatalitycznych TiO_2

Procesy fotokatalityczne są inicjowane przez absorpcję fotonu światła. Cząsteczka TiO_2 jako półprzewodnik, charakteryzuje się szeroką przerwę wzbronioną (3,0-3,2 eV), przez co tylko światło UV może być wykorzystywane do generowania par elektron-dziura i inicjowania procesu fotokatalitycznego utleniania i redukcji (Periyat, McCormack, Hinder i Pillai, 2009). Dlatego kluczowe jest rozszerzenie absorpcji światła przez TiO_2 w obszar widzialny, stanowiący ponad 43% całkowitej energii słonecznej (Lewis, 2001). W przeprowadzonych przez ostatnie lata badaniach przyjęto dwie najbardziej efektywne strategie, obejmujące: (1) inżynierię pasmową, polegającą na zawężeniu pasma wzbronionego TiO_2 oraz (2) metodę fotosensybilacji, która prowadzi do „uczulenia” na światło widzialne powierzchni fotokatalizatora poprzez jej modyfikację materiałami absorbującymi światło.

W literaturze wyróżnia się cztery główne metody modyfikacji ditlenku tytanu zaliczane do strategii inżynierii pasma wzbronionego: 1) domieszkowanie kationami, 2) domieszkowanie anionami, 3) współdomieszkowanie anionami i kationami oraz 4) samodomieszkowanie (Ma i inni, 2014). Badania wykazały, że kationy metali szlachetnych i półszlachetnych, w tym Pt, Au, Pd, i Ag, są bardzo skuteczne w poprawie właściwości fotokatalitycznych ditlenku tytanu (Matthey i inni, 2007; Sakthivel i inni, 2004; Liu, Qu, Han i Sun, 2004; Nada, Barakat, Hamed, Mohamed i Veziroglu, 2005). Poziomy Fermiego metali szlachetnych są niższe niż TiO_2 . Powoduje to przenoszenie elektronów z pasma przewodnictwa do cząstek metali osadzonych na powierzchni fotokatalizatora. Z drugiej strony wygenerowane dziury są zatrzymywane w paśmie walencyjnym TiO_2 . W wyniku domieszkowania, metale szlachetne i półszlachetne przyczyniają się do znacznego zmniejszenia możliwości rekombinacji elektronów, co skutkuje wydajną separacją i wzmocnieniem reakcji fotokatalitycznej (Serpone, Dondi i Albini, 2007).

Badania nad modyfikacją TiO_2 pokazały, że domieszkowanie kationami metali przejściowych jak np. nikiel (Barmeh, Nilforoushan i Otraj, 2018), miedź (Chen J.-Y. Y.-K.-Y., 2019), wanad, wolfram lub molibden (Soussi i inni, 2021; Manojkumar, Lokeshkumar, Saikiran, Govadhanan i Ashok, 2020), prowadzi do pojawienia się dodatkowych stanów elektronowych domieszki poniżej lub w minimum pasma przewodnictwa TiO_2 . Taka zmiana w strukturze elektronowej może wydłużać czas życia fotogenerowanych par elektron-dziura, a domieszkowane kationy mogą działać jako centra pułapkowania, tym samym poprawiając właściwości fotokatalityczne (Ratova, West, Kelly, Xia i Gao, 2015; Henderson M., 2011). Większość domieszek metali przejściowych może spowodować zmniejszenie pasma wzbronionego TiO_2 , co prowadzi do poprawy fotoreaktywności, a jednocześnie utrzymać silny potencjał redoks (Wang Y. Z., 2014). Badania redukcji CO_2 do CH_4 z użyciem TiO_2 domieszkowanego miedzią (Bhattacharyya K. M., 2021) wykazały, że największą aktywność fotoredukcji do CH_4 otrzymuje się dla niewielkiego stężenia domieszki Cu - na poziomie 1% w sieci TiO_2 . Aktywność fotoredukcyjna maleje wraz ze wzrostem stężenia Cu. Atomy Cu domieszkowane w TiO_2 występują w dwóch stabilnych stanach utlenienia Cu^+ i Cu^{2+} , przy czym elektroujemne formy powierzchniowe Cu^+ wraz z wakancjami tlenowymi wydają się odgrywać najważniejszą rolę w fotokatalitycznej redukcji CO_2 do CH_4 . Domieszka Cu znacznie zmniejszyła pasmo zabronione TiO_2 , dzięki czemu możliwe jest pochłanianie światła w obszarze widzialnym. Zarówno prowadzone prace eksperymentalne jak i obliczenia teoretyczne metodą Teorii Funkcjonału Gęstości, (ang. Density Functiona Theory, DFT), pokazują że domieszkowanie kationami Cu może prowadzić do pojawienia się dodatkowych stanów energetycznych zarówno w obrębie pasma walencyjnego jak i przewodnictwa (Wang Y. Z., 2014; Garlisi i inni, 2016).

Najpowszechniejszym podejściem stosowanym w celu zwiększenia absorpcji w świetle widzialnym jest domieszkowanie TiO_2 niemetalami, z których najszerzej badanymi, zarówno taoretycznie jak i eksperymentalnie, są domieszki anionowe azotu (N) i węgla (C) (Chen i Mao, 2007; Thompson i Yates, 2006). (Di Valentin, Pacchioni i Selloni, 2005; Di Valentin, Pacchioni i Selloni, 2004; Asahi, Morikawa, Ohwaki, Aoki i Taga, 2001). Wykazano, że zarówno substytucyjne, jak i międzywęzłowe domieszkowanie azotem w sieci anatazu indukuje powstawanie stanów zlokalizowanych, które znajdują się powyżej pasma walencyjnego anatazu (Di Valentin, Pacchioni i Selloni, 2004). Wzbudzenie elektronów z powstałych stanów do pasma przewodnictwa odpowiada za ftoodpowieź na światło widzialne i fotoaktywność anatazu domieszkowanego azotem. Di Valentin i współpracownicy wykazali, że domieszkowanie węglem powoduje powstawanie stanów zlokalizowanych w paśmie wzbronionym TiO_2 , które mogą odpowiadać za przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku obszaru światła widzialnego (Di Valentin, Pacchioni i Selloni, 2005). Również badania nad wprowadzeniem anionów F^- w sieć TiO_2 pokazały że domieszkowanie zwiększa potencjał redukcyjny fotowzbudzonych elektronów i tym samym sprzyja tworzeniu się jonów Ti^{3+} . Ponadto, wakancje tlenowe powstałe w wyniku domieszkowania anionami mogą być odpowiedzialne za ftoodpowieź na światło widzialne domieszkowanych materiałów TiO_2 .

Domieszkowanie TiO_2 tylko metalem lub niemetalem nie zawsze przynosi dostrzegalne efekty, dlatego w ostatnich latach coraz więcej uwagi poświęca się współdomieszkowaniu, gdzie TiO_2 jest domieszkowany jednocześnie pierwiastkiem metalu i niemetalu, czyli kationem i anionem. Jedną z obiecujących prac przedstawili niedawno (Hu, Xu, Liu i Oeser, 2021), którzy badali wpływ współdomieszkowania TiO_2 azotem i wanadem na skuteczność i szybkość reakcji oczyszczania spalin z NO_x , węglowodorów (HC), CO i CO_2 . Wykazali, że N i V są wprowadzane w strukturę TiO_2 zastępując odpowiednio O i Ti w sieci krystalicznej. Ponadto azot utworzył wiązania w postaci Ti–O–N i O–Ti–N, a wanad występował w postaci V^{5+} i V^{4+} . Jony wanadu utworzyły poziomy energii domieszki w przerwie wzbronionej, poszerzając próg fotoabsorpcji TiO_2 z 387 nm do 611 nm. Współdomieszkowanie, poprawiło dyspersję i zwiększyło powierzchnię właściwą TiO_2 oraz sprzyjało tworzeniu się defektów sieci krystalicznych. Domieszkowane próbki wykazały wyższą wydajność katalitycznego oczyszczania spalin w świetle UV i widzialnym. Podobne badania przeprowadzono w pracy (Sinhar, Setia, Kumar, Sobti i Toor, 2020) nad efektywną degradacją fenolu z użyciem TiO_2 współdomieszkowanym nikiem (Ni) i azotem (N). Przygotowane metodą impregnacji powierzchniowej oraz kalcynowane w 400°C , materiały wykazały bardzo dobre właściwości fotokatalityczne w świetle widzialnym. Aktywność fotokatalizatora znacząco zależała od stosunku domieszki Ni i N, temperatury kalcynacji i obciążenia katalizatora. Zsyntetyzowany fotokatalizator wykazał przesunięcie długości fali absorpcji w kierunku obszaru widzialnego, a włączenie domieszki spowodowało zmniejszenie rekombinacji elektron-dziura.

Wprowadzenie poziomów energetycznych pochodzących od jonów domieszki może rozszerzyć absorpcję TiO_2 do obszaru światła widzialnego. Z drugiej strony domieszki mogą działać jako centra rekombinacji, co wpływa niekorzystnie na aktywność fotokatalityczną (Choi, Termin i Hoffmann, 1994). Dlatego coraz większe zainteresowanie zyskuje samodomieszkowanie TiO_2 poprzez utworzenie jonów Ti^{3+} oraz wytworzenie wakancji tlenowych (O_v). Li i współpracownicy (Liu i inni, 2013) użyli TiH_2 i nadtlenu wodoru (H_2O_2) jako materiałów wyjściowych do wytworzenia ditlenku tytanu samodomieszkowanego jonami Ti^{3+} w postaci nanocząstek. Pod wpływem światła widzialnego próbki wykazują wyższą aktywność fotokatalityczną w procesie wytwarzania wodoru i fotooksydacji błękitu metylenowego niż komercyjne nanocząstki P25 TiO_2 . Metoda samodomieszkowania sprawdza się również w heterozłączach anatazowo-rutytowych (Fu i inni, 2014), które wykazały rozszerzoną absorpcję światła widzialnego i wyższą aktywność fotokatalityczną w fotodegradacji błękitu metylenowego i rodminy B niż komercyjny P25 TiO_2 . Heterozłącza na styku nanocząstek anatazu i nanoprętów rutyłu skutecznie zmniejszały rekombinację fotoindukowanych par elektron-dziura i 15-krotnie wydłużały żywotność nośników ładunku w porównaniu z P25 TiO_2 . Zredukowany TiO_2 (TiO_{2-x}) zawierający Ti^{3+} lub O_v zwiększa odpowiedź TiO_2 na światło widzialne poprzez powstawanie stanów zlokalizowanych w dolnej części pasma przewodnictwa (CB) (Gordon i inni, 2012; Liu i inni, 2014). Przy odpowiednio dużym stężeniu jony Ti^{3+} i O_v działają jako czynniki wychwytyjące elektrony, zwiększają przewodność elektryczną i przyspieszają przenoszenie elektronów i dziur (Zhu i inni, 2014).

3. Omówienie metodologii badań i układów eksperymentalnych

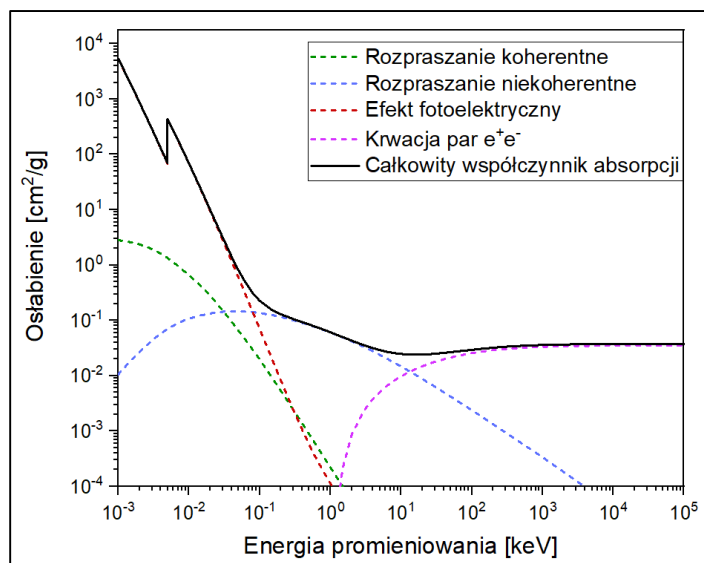
3.1. Absorcyjna spektroskopia rentgenowska

Rentgenowska spektroskopia absorcyjna (ang. X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) to metoda pomiarowa bazująca na zjawisku absorpcji promieniowania rentgenowskiego w próbce, a dokładniej na zmianie wartości współczynnika absorpcji μ danego materiału w zależności od wypadkowej liczby atomowej Z tworzących go pierwiastków oraz od energii promieniowania padającego. Analiza widm absorcyjnych dostarcza informacji o gęstości niezajętych stanów elektronowych oraz o lokalnym otoczeniu atomowym badanego elementu (Sa, 2014; Schnohr i Ridgway, 2014). Podstawową zaletą absorcyjnej spektroskopii rentgenowskiej jest selektywność ze względu na rodzaj badanego pierwiastka – centrum absorcyjnego – poprzez dobór odpowiedniej energii promieniowania wzbudzającego. Metoda ta odznacza się także wysoką czułością, dzięki czemu umożliwia badanie materiałów o bardzo małej zawartości danego pierwiastka. Ponadto, dzięki dużej przenikalności promieniowania rentgenowskiego, technika może być wykorzystywana do badania próbek w stanie stałym, ciekłym lub gazowym oraz zarówno związków krystalicznych jak i amorficznych. Dodatkowo wykorzystanie do badań promieniowania synchrotronowego, charakteryzującego się dużą intensywnością, zapewnia krótki czas pomiaru, w zakresie od milisekund do kilkudziesięciu minut w zależności od stężenia próbki (Newville, 2014).

Zjawisko absorpcji promieniowania rentgenowskiego

Podstawowym zjawiskiem w spektroskopii jest zjawisko osłabienia wiązki promieniowania podczas przejścia przez materię. Padający foton promieniowania, w zależności od posiadanej energii może oddziaływać z elektronami silnie lub słabo związanymi w atomie, a także z samym jądrem na kilka sposobów: poprzez efekt fotoelektryczny, poprzez rozproszenie w sposób koherentny (rozpraszanie Rayleigha i Thomsona) lub niekoherentny (rozproszenie Comptona), bądź wytwarzając parę elektron-pozyton. Rozpraszanie koherentne zachodzić może zarówno na jądrach jak i silnie związanych elektronach, które na skutek oddziaływania z promieniowaniem padającym zachowują się jak oscylatory, wypromieniowując fotony o tej samej częstotliwości i długości fali, lecz przesunięte w fazie (Piazza i Degiorgio, 2005). Niekoherentne rozpraszanie, zwane comptonowskim, zachodzi na elektronach swobodnych lub na elektronach bardzo słabo związanych w atomie na zewnętrznych powłokach lub w sieci krystalicznej. Zjawisko zachodzi poprzez przekazanie energii i pędu, co powoduje zmianę długości fali fotonu oraz odchylenie kierunku jego ruchu (Fernandez, 2000). W polu magnetycznym jądra atomowego lub polu elektrycznym elektronu, przy przekroczeniu pewnej energii progowej (1.022 MeV), możliwa jest kreacja par elektron-pozyton. Jednakże w rozważanym zakresie energetycznym (od 300 eV do 10 keV) efekt tworzenia par elektron-pozyton nie występuje, a dominującym procesem jest efekt absorpcji fotoelektrycznej oraz procesy rozpraszania Comptona i Rayleigha. Współczynnik absorpcji wiązki promieniowania rentgenowskiego w funkcji energii fotonu

dla wspomnianych procesów przedstawiono na rys. 3.1.1. wykonując obliczenia przy pomocy tablic National Institute of Standards and Technology (NIST) które zawierają przekroje czynne dla oddziaływania fotonów z materią dla wybranych pierwiastków lub związków.



Rys. 3.1.1. Wkłady poszczególnych oddziaływań do całkowitego masowego współczynnika absorpcji na przykładzie TiO_2 . Obliczenia wykonano na podstawie tablic National Institute of Standards and Technology (NIST) (Berger i inni, 2010).

Efekt fotoelektryczny jest procesem zachodzącym na elektronach silnie związanych na wewnętrznych (rdzeniowych) powłokach atomów (1s, 2s lub 2p) przy wystarczającej do absorpcji energii padającego fotonu (energii wyższej lub równej energii wiązania elektronu na danej powłoce). W wyniku absorpcji całej energii fotonu, elektron z poziomu rdzenia jest wybijany do wyższego, nieobsadzonego stanu lub do kontinuum.

Prawdopodobieństwo wystąpienia danego zjawiska charakteryzuje wartość przekroju czynnego. Przekrój czynny na absorpcję definiuje równanie różniczkowe opisujące zmianę natężenia strumienia fotonów Φ w elemencie o grubość dx oraz liczbie centrów absorbujących na jednostkę powierzchni N :

$$\frac{d\Phi(x)}{\Phi} = -\sigma N dx \quad (3.1)$$

W powyższym wzorze, współczynnik proporcjonalności σ nosi nazwę przekroju czynnego, którego wymiar odpowiada powierzchni jaką powinno posiadać centrum rozpraszania, aby zaszło oddziaływanie z przechodzącym przez materię fotonem lub cząstką. Absorpcyjny przekrój czynny zazwyczaj jest wyrażany w centymetrach kwadratowych lub barnach ($1 \text{ b} = 10^{-24} \text{ cm}^2$) (Joly i Grenier, 2016). Przekrój czynny na absorpcję definiowany jest jako stosunek liczby fotonów zaabsorbowanych w objętości materiału do liczby wszystkich padających fotonów, podzielony przez gęstość centrów absorbujących na jednostkę powierzchni. Zakładając warunek początkowy Φ_0 jako strumień fotonów padających na powierzchnię i całkując równanie (3.1) w zakresie całkowitej grubości absorbera x otrzymujemy następującą zależność:

$$\Phi = \Phi_0 e^{-\sigma N x} \quad (3.2)$$

Wprowadzając oznaczenie $\mu = \sigma \cdot N$ oraz zastępując strumień cząstek natężeniem monochromatycznej, równoległej wiązki promieniowania rentgenowskiego, otrzymamy prawo osłabienia wiązki, zwane prawem Lamberta-Beera:

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad (3.3)$$

gdzie: I_x – natężenie promieniowania po przejściu przez warstwę materiału o grubości x , I_0 – natężenie promieniowania padającego, μ – liniowy współczynnik osłabienia wiązki zależny od gęstości materiału oraz energii promieniowania rentgenowskiego, x – grubość warstwy materiału.

Współczynnik absorpcji μ , określa prawdopodobieństwo, że promieniowanie rentgenowskie zostanie pochłonięte zgodnie z prawem Lamberta-Beera i jest proporcjonalny do gęstości nieobsadzonych stanów elektronowych w atomie. Przekształcając wzór (3.3) otrzymujemy następującą zależność:

$$\mu x = -\ln\left(\frac{I_x}{I_0}\right) \quad (3.4)$$

Całkowity liniowy współczynnik absorpcji μ jest silnie powiązany z przekrojem czynnym na absorpcję. W szczególności dla krystalicznego ciała stałego, zależność współczynnika absorpcji od przekroju czynnego na absorpcję σ_i dla n różnych pierwiastków chemicznych komórki elementarnej przyjmują następującą postać:

$$\mu = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n \sigma_i \quad (3.5)$$

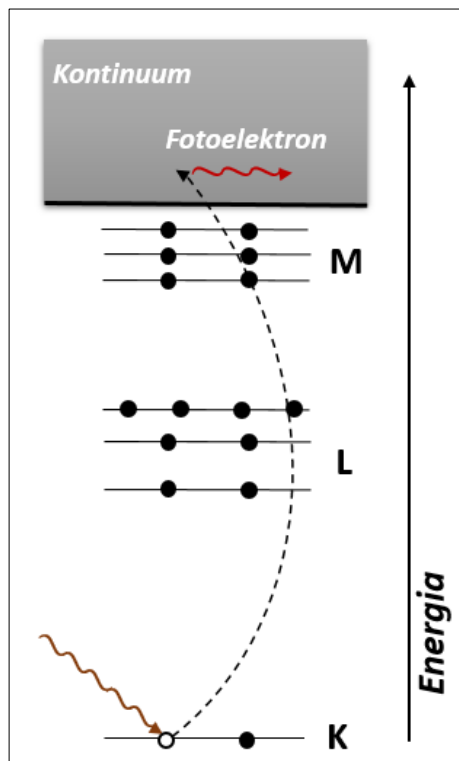
gdzie V jest objętością komórki elementarnej (Joly i Grenier, 2016). Mówiąc o osłabieniu wiązki poprzez zjawisko absorpcji ciągłej, współczynnik ten możemy przedstawić jako współczynnik absorpcji ciągłej, który jest funkcją energii i zależy od takich parametrów jak gęstość materiału ρ , liczby atomowej Z i masy atomowej A oraz energii promieniowania rentgenowskiego (Newville, Fundamentals of X-ray Absorption Fine Structure, 2004):

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{AE^3} \quad (3.6)$$

Silna zależność współczynnika absorpcji zarówno od liczby atomowej pierwiastka, jak i energii promieniowania jest podstawową właściwością zjawiska absorpcji promieniowania rentgenowskiego. Stanowi też klucz do jego szerokiego wykorzystania zarówno w medycynie, w szczególności w technikach obrazowania, jak i wielu innych dziedzinach nauki w spektroskopowych metodach pomiarowych.

Rentgenowska spektroskopia absorpcyjna wykorzystuje oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego z materią do badania struktury elektronowej danego materiału. Widmo absorpcyjne dla danego pierwiastka to zależność współczynnika absorpcji od energii promieniowania padającego $\mu(E)$. Charakteryzuje się on gwałtownym skokiem zwanym krawędzią absorpcji odpowiednio dla powłoki K, L, M itd. będącym wynikiem nagłego zwiększenia prawdopodobieństwa wzbudzenia elektronu z danej powłoki. Energie wiązania elektronów na poszczególnych poziomach energetycznych są charakterystyczne dla danego pierwiastka. Zatem, pomiary XAS to pomiary współczynnika absorpcji

w pobliżu i powyżej krawędzi absorpcji wybranego przez eksperymentatora pierwiastka, poprzez dobór odpowiedniej energii wiązki padającej (Farges i Wilke, 2016). Rysunek 3.1.2 przedstawia schemat efektu fotoelektrycznego, w wyniku którego następuje pochłanianie promieniowania rentgenowskiego oraz wzbudzenie elektronu z krawędzi K. Procesowi temu towarzyszy osłabienie intensywności wiązki promieniowania, które będzie się zmieniało w zależności od padającej energii. W widmie absorpcyjnym



Rys. 3.1.2. Schematyczny rysunek przedstawiający efekt fotoelektryczny, w którym następuje absorpcja promieniowania rentgenowskiego i wybite elektronu z poziomu $1s$ danego atomu.

promieniowania rentgenowskiego można wyróżnić dwa podstawowe obszary: strukturę w pobliżu progu absorpcji (ang. X-Ray Absorption Near Edge Structure, w skrócie XANES) oraz strukturę subtelną ponad progiem absorpcji (ang. Extended X-Ray Absorption Fine Structure, EXAFS) (Penner-Hahn, 2005). Przykładowe widmo XAS, zmierzone na linii badawczej SuperXAS synchrotronu SLS w Szwajcarii, dla krawędzi K tytanu wraz z zaznaczonymi obszarami XANES i EXAFS zostało przedstawione na rys. 3.1.3. Widma absorpcyjne są szczególnie wrażliwe na stan utlenienia pierwiastka oraz lokalne otoczenie chemiczne, w szczególności odległości i rodzaje atomów bezpośrednio otaczających wybrany pierwiastek. Zatem, pomiary XAS umożliwiają wyznaczenie stanu chemicznego i lokalnej struktury atomowej dla wybranego rodzaju atomów. Absorpcyjna spektroskopia rentgenowska jest używana w wielu dziedzinach nauki, w tym w biologii (Czapla-Masztafiak, Kwiatek, Sa i Szlachetko, 2017), naukach o środowisku (Farges i Wilke, 2016), badaniach procesów katalitycznych i katalizatorów (Szlachetko i Sa, 2016) (Boscherini, 2016) oraz materiałoznawstwie (Newville, Fundamental of XAFS, 2014).

Struktura widmowa w pobliżu progu absorpcji (XANES)

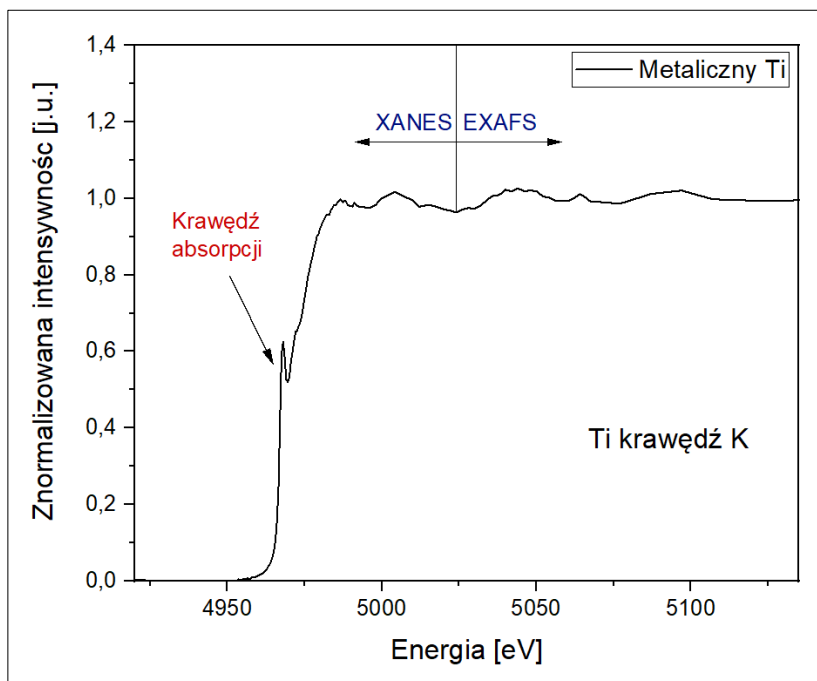
Obszar XANES jest obszarem zawierającym w swoim zakresie obszar bliski krawędzi absorpcji i rozciąga się od struktur przedkrawędziowych, zawierając tzw. białą linię (główny pik absorpcyjny odpowiadający za przejście $1s \rightarrow 4p$ w przypadku metali 3d, w tym Ti) do około 50 eV powyżej. Ten obszar widmowy XAS odzwierciedla absorpcję promieniowania rentgenowskiego przez atom dla energii bliskich energii wiązania elektronów na wewnętrznych (rdzeniowych) poziomach atomu. XANES jest modulacją prawdopodobieństwa absorpcji rentgenowskiej w atomie ze względu na chemiczny i fizyczny stan atomu. Widma XANES są szczególnie wrażliwe na stan utlenienia atomu absorbującego promieniowanie oraz jego najbliższe otoczenie. W wielu przypadkach kształt widma jest również wrażliwy na wieloelektronowe zjawiska indukowane stanem wzbudzonym (Joly i Grenier,

2016). Obszar XANES jest czuły na przejścia elektronów do wyższych stanów elektronowych oraz do kontinuum zgodnie z przyjętymi regułami wyboru dla elektronowych przejść dipolowych (Cotton, 1990):

$$\Delta l = \pm 1 \quad (3.5)$$

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad (3.6)$$

gdzie l oznacza orbitalną liczbę kwantową, a j jest liczbą kwantową całkowitego momentu pędu.



Rys. 3.1.3. Przykładowe widmo absorpcyjne z zaznaczonymi obszarami XANES i EXAFS. Pomiaru widma dokonano na linii eksperymentalnej SuperXAS (synchrotron SLS, Villigen, Szwajcaria).

Rejestrując widmo dla krawędzi K obserwuje się przejścia z najniższych stanów $1s$ do stanów typu p , natomiast absorpcja na krawędzi L związana jest z przejściami ze stanów $2s$ – krawędź L_1 oraz $2p$ – krawędzie $L_{2,3}$ odpowiednio do stanów p oraz stanów s lub d (Szlachetko i Sa, 2016; De Groot i Kotani, 2008; Laskowski i Blaha, 2010). W obszarze XANES, dla krawędzi K metali przejściowych z okresu 4 układu okresowego pierwiastków możemy także wyróżnić struktury przedkrawędziowe zwane pikami przedkrawędziowymi (De Groot F. M., 1994). Pojawiają się one wówczas, gdy dochodzi do zabronionych dipolowymi regułami wyboru przejść kwadrupolowych ze stanów $1s$ do stanów $3d$ (Cotton, 1990):

$$\Delta l = 0, \pm 2 \quad (3.7)$$

Przyczyną tego zjawiska jest hybrydyzacja niezajętych w pełni stanów $3d$ i stanów p wynikająca z obniżenia symetrii układu krystalograficznego i powstania orbitali wypadkowych, co powoduje, że przejścia ze stanu $1s$ do $3d$ stają się dozwolone (Yamamoto, 2008).

Struktura subtelna ponad progiem absorpcji (EXAFS) nie jest wykorzystywana w pracy, dlatego szczegółowy jej opis został pominięty. Należy jednak nadmienić iż uzyskanie tego obszaru widma wynika z rozpraszania fotoelektronów z atomu centralnego na atomach sąsiadujących i charakteryzuje się występowaniem oscylacyjnych zmian współczynnika absorpcji.

Metody pomiaru widm absorpcyjnych

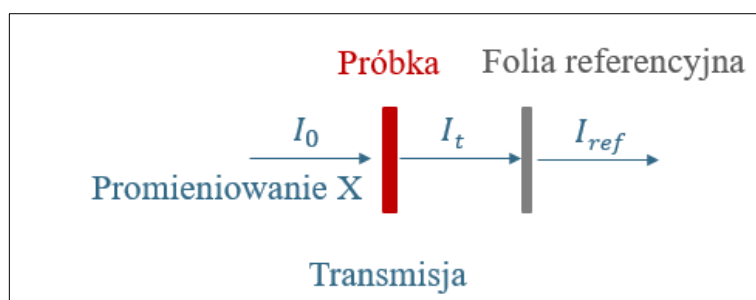
W pomiarach XAS, współczynnik absorpcji jest najczęściej wyznaczany na jeden z trzech sposobów: metodą transmisyjną, fluorescencyjną lub poprzez pomiar wyrzucanych w wyniku absorpcji elektronów czyli pomiar prądu próbki. Każda metoda pomiarowa posiada wady i zalety, a głównym czynnikiem determinującym wybór konkretnej techniki jest rodzaj badanej próbki.

Najpopularniejszą metodą pomiarów spektroskopii absorpcyjnej, pozwalającą otrzymać widma o wysokiej jakości sygnału z jednoczesnym krótkim czasem akwizycji, jest metoda transmisyjna (Gianolio, How to Start an XAS Experiment, 2016). Dla pomiarów wykonywanych w geometrii transmisyjnej, absorpcja jest określana przez pomiar natężenia promieniowania padającego na próbkę (I_0) oraz natężenie promieniowania po przejściu przez próbkę (I_t) przy pomocy dwóch komór jonizacyjnych ustawionych odpowiednio przed i za próbką (patrz. Rys. 3.1.4.). Dodatkowo do przedstawionego układu możliwe jest dołączenie metalicznej folii wraz z trzecią komorą jonizacyjną, co umożliwi jednoczesny pomiar referencyjny (I_{ref}). Rozwiązanie to przydatne jest przy kalibracji oraz kontroli stabilności warunków pomiaru w trakcie trwania całego eksperymentu. Współczynnik absorpcji w danym materiale otrzymywany jest ze wzoru:

$$\mu(E)x = \ln\left(\frac{I_0(E)}{I_t(E)}\right) \quad (3.25)$$

$$\text{lub} \quad \mu(E)x = \ln\left(\frac{I_t(E)}{I_{ref}(E)}\right) \quad (3.26)$$

Geometria transmisyjna może być stosowana dla próbek homogenicznych, dla których zawartość badanego pierwiastka jest większa niż 10% oraz o stałej grubości. Transmisja jest więc odpowiednią metodą np. dla pomiarów proszkowych pastylek, roztworów o znanym stężeniu, czy ciał stałych, których ilość lub grubość można kontrolować.



Rys. 3.1.4. Metoda rejestracji widm XAS - tryb transmisyjny z pomiarem referencyjnym.

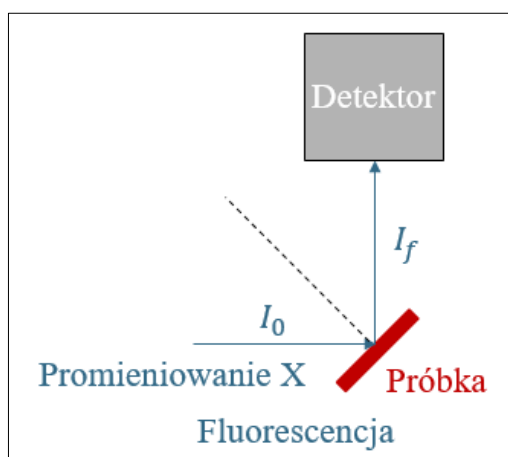
W przypadku gdy wymagania dotyczące dobrego pomiaru transmisyjnego nie są spełnione (badana próbka jest niehomogeniczna, posiada małą ilość badanego pierwiastka lub jej grubość jest znacząca), wówczas wykorzystuje się alternatywne tryby akwizycji, takie jak fluorescencja lub pomiar prądu próbki.

Zarówno tryb fluorescencji jak i pomiar elektronów wtórnych wykorzystują zjawiska procesu relaksacji atomu, które są efektami wtórnymi wzbudzenia elektronu z wewnętrznych (rdzeniowych) poziomów atomu podczas absorpcji promieniowania rentgenowskiego. W wyniku procesu absorpcji,

powstała na wewnętrznej powłoce dziura rdzeniowa, zostaje zapełniona elektronem z wyższej powłoki. Procesowi rekombinacji towarzyszy emisja kwantu promieniowania o energii równej różnicy energetycznej dwóch poziomów i charakterystycznej dla danego pierwiastka. Powstałe w ten sposób fotony fluorescencyjne mogą być mierzone w całkowitej (ang. Total Fluorescence Yield (TFY)) lub częściowej wydajności fluorescencji (ang. Partial Fluorescence Yield (PFY)) różniące się typem detekcji.

W geometrii fluorescencyjnej (Rys. 3.1.5) przy pomocy komory jonizacyjnej rejestruje się natężenie promieniowania padającego na próbkę (I_0), natomiast intensywność rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego (fluorescencji), powstającego podczas oddziaływania promieniowania X z materią (I_f), mierzy się za pomocą dedykowanego detektora. Dla pomiarów w trybie fluorescencji współczynnik absorpcji wyznaczany jest ze wzoru:

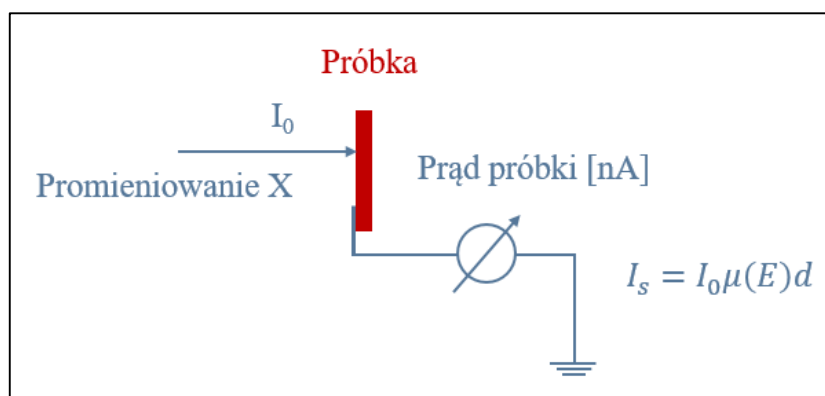
$$\mu(E) \sim \frac{I_f}{I_0} \quad (3.27)$$



Rys. 3.1.5. Metoda rejestracji widm XAS - tryb fluorescencji.

W trybie fluorescencyjnym, w celu uniknięcia promieniowania tła, układ wiązka-próbka-detektor tworzy kąt 90° , tak by kąty padania i odbicia były równe 45° do normalnej (patrz rys. 4.2,4.). Powodem jest znaczący wkład do promieniowania tła od rozpraszania elastycznego, które ze względu na izotropowe zachowanie wynikające z horyzontalnej polaryzacji wiązki synchrotronowej, silnie zależne od kąta bryłowego jest znikome pod kątem 90° . Tryb fluorescencji zalecany jest dla bardzo cienkich próbek lub próbek z niskim stężeniem pierwiastka-absorbera, takich jak silnie rozcieńczone roztwory, śladowe ilości pierwiastków w różnych matrycach, domieszki w kryształach czy katalizatory osadzone na podłożu.

Podczas procesu relaksacji atomu, uwalniane są również elektrony wzbudzone z wewnętrznych powłok atomu, oraz elektrony Augera analogicznie do fotonów fluorescencyjnych, tworząc kaskadę elektronów wtórnych. Pozwala to na zmierzenie całkowitej wydajności elektronów (TEY) czyli pomiaru prądu próbki lub częściowej wydajności elektronów (PEY) poprzez wprowadzenie analizatora i mierzenie charakterystycznych elektronów Augera (Newville, Fundamental of XAFS, 2014). Pomiar prądu próbki (Total Electron Yield) przedstawiony jest na rys. 3.1.6.



Rys. 3.1.6. Metoda rejestracji widm XAS - tryb pomiaru prądu próbki.

Liczba wyemitowanych elektronów jest proporcjonalna do liczby dziur utworzonych w próbce, a więc do liczby zaabsorbowanych fotonów. Ponieważ średnia droga swobodna elektronów jest bardzo mała, tryb detekcji TEY jest pomiarem powierzchniowym. Dlatego pomiary w trybie TEY wymagają powierzchni atomowo czystych i przewodzących. Metoda ta jest zalecana do pomiaru cienkich warstw znajdujących się na podłożu, czy obserwacji zmian, które zaszły na powierzchni próbki. Otrzymany sygnał będzie wynikiem pomiaru na głębokości jedynie kilku nanometrów, co pozwala na uniknięcie pomiaru tła od podłoża czy np. sygnału od nieutlenionego metalu pod warstwą jego tlenku.

Niepożądane efekty w pomiarze widm absorpcyjnych

Przed przeprowadzaniem pomiarów absorpcyjnych, konieczne jest rozpatrzenie możliwości wystąpienia niepożądanych efektów, mogących mieć wpływ na kształt i jakość mierzonych widm. Do takich efektów zaliczamy m.in. ładowanie się próbki podczas pomiarów w trybie TEY, czy ponowna absorpcja lub efekt samoabsorpcji w pomiarach fluorescencyjnych.

Pomiar współczynnika absorpcji w trybie fluorescencyjnym, odzwierciedla stan faktyczny jedynie dla cienkich próbek, ponieważ wraz z ze wzrostem grubości i gęstości próbki wzrasta możliwość wystąpienie efektu samoabsorpcji (Błachucki, 2017). Efekt ten jest lokalnym zniekształceniem widm absorpcyjnych spowodowanym zmianą głębokości wnikania promieniowania padającego w zależności od wartości jego energii (Ravel, 2011).

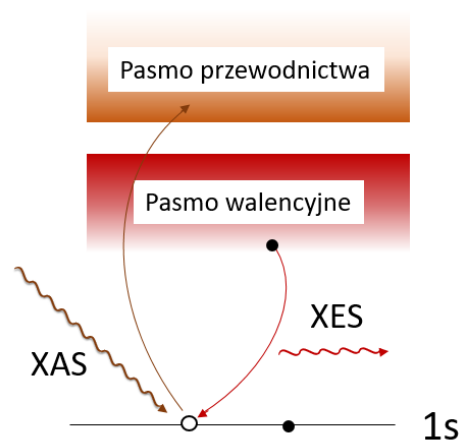
Przenikliwe promieniowanie rentgenowskie podczas padania na próbkę wzbudza fluorescencję w całej jej objętości. W przypadku, kiedy próbka jest zbyt gruba lub zbyt gęsta, wytworzone fotony mogą zostać ponownie zaabsorbowane przez próbkę – efekt ten nie zmieni jednak położenia oraz intensywności pików, ponieważ ma stały wkład w odbierany przez detektor sygnał i nie zależy od energii wiązki padającej. Inaczej jest z efektem samoabsorpcji, który może zniekształcać widmo, ze względu na nieliniowy wpływ powstałego sygnału na struktury widmowe. Efekt ten wynika z faktu różnej głębokości wnikania promieniowania rentgenowskiego w zależności od jego energii. Gdy energia promieniowania padającego jest bliska krawędzi absorpcji badanego pierwiastka, to promieniowanie jest silniej absorbowane. Wynikiem tego jest mniejsza głębokość wnikania promieniowania, a co za tym idzie wzbudzenie mniejszej objętości próbki wpływające na mniejszą

intensywność otrzymanego sygnału (Ravel, 2011). Z kolei, gdy energia jest w zakresie poza krawędzią, promieniowanie penetruje większą objętość próbki, ze względu na mniejszą absorpcję, czego efektem jest większy sygnał fluorescencyjny.

Jednym ze sposobów uniknięcia dużego wpływu efektu samoabsorpcji w mierzonych widmach, w szczególności kiedy nie można użyć cieńszych lub mniej gęstych próbek, jest wykonanie pomiarów pod małym kątem padania, co wymusza sondowanie powierzchni próbki. W przypadkach w których efekt samoabsorpcji jest nieunikniony, wyjściem jest korekta danych po pomiarze, poprzez naniesienie poprawek na widma z użyciem programów dedykowanych analizie widm XAS.

3.2. Emisyjna spektroskopia rentgenowska

Metoda rentgenowskiej spektroskopii emisyjnej (ang. X-ray Emission Spectroscopy, XES) polega na wzbudzeniu, a następnie rejestracji energii rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego, wyemitowanego w procesie relaksacji atomów badanego materiału. Widma XES są specyficzne dla danego pierwiastka i są doskonałym uzupełnieniem spektroskopii absorpcyjnej. Metody XAS i XES są ze sobą bezpośrednio powiązane i dostarczają wspólnych, a także uzupełniających się informacji o lokalnej strukturze elektronowej. Metoda XES jest w rzeczywistości konsekwencją procesu absorpcji fotonu (Bergmann i Glatzel, 2009). Widma emisyjne umożliwiają szczegółowe określenie struktury elektronowej poprzez dostarczenie cennych informacji o gęstości zajętych stanów elektronowych oraz o środowisku chemicznym badanego elementu, a dokładniej naturze związanych ligandów.

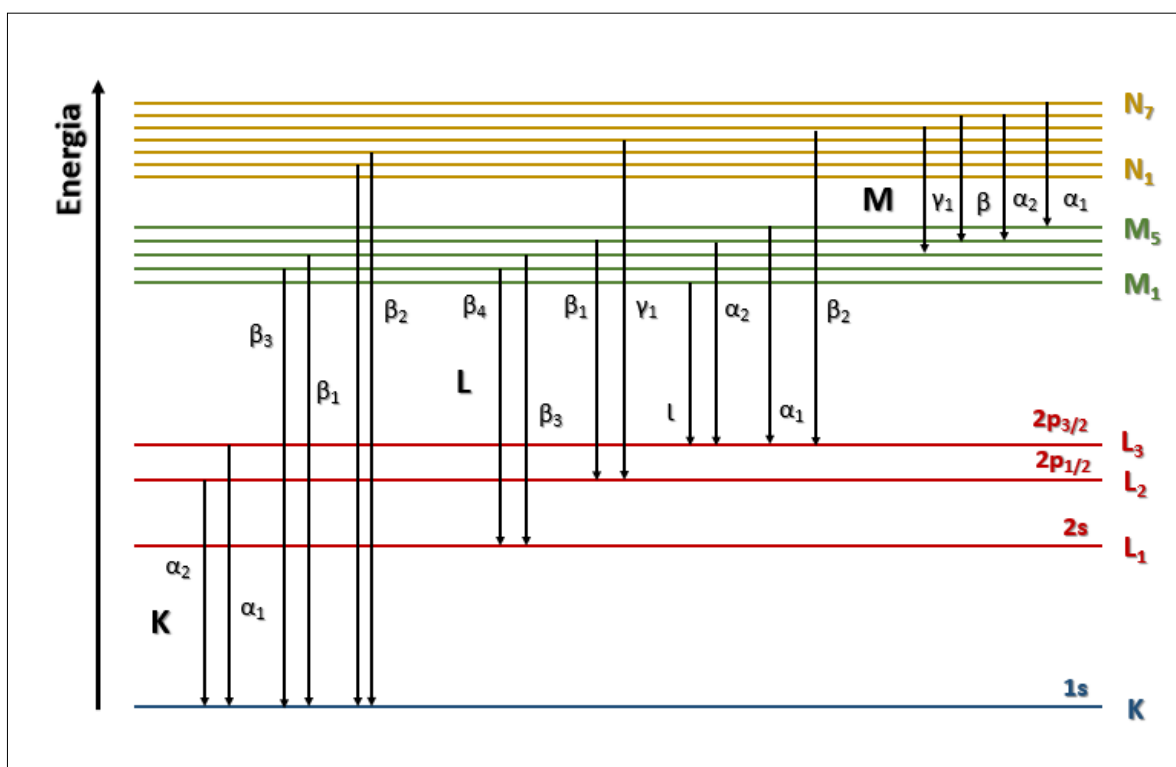


Rys. 3.2.1. Schematyczne przedstawienie procesu rozpraszania promieniowania rentgenowskiego używanego do mapowania struktury pasmowej.

W wyniku absorpcji promieniowania rentgenowskiego, elektron z poziomu rdzenia jest wzbudzony do wyższego, nieobsadzonego stanu lub do kontinuum. Atom znajdujący się wówczas w pośrednim, krótkotrwałym stanie wzbudzonym, posiada jeden nieobsadzony stan elektronowy na poziomie rdzenia zwany dziurą rdzeniową (rys. 3.2.1.). W wyniku relaksacji, w ciągu kilku femtosekund ($\tau \sim 10^{-15}$ s (Rovezzi i Glatzel, 2014)) następuje relaksacja atomu w postaci przejścia promienistego z wyższych energetycznie stanów wewnętrznych lub walencyjnych. Przejściu elektronu towarzyszy emisja fotonu fluorescencyjnego o energii równej różnicy energetycznej poziomów biorących udział w relaksacji.

Rysunek nr 3.2.2. przedstawia linie emisyjne najbardziej prawdopodobnych przejść dipolowych w czasie relaksacji atomu. W zależności od ich intensywności, wynikającej z różnego prawdopodobieństwa zajścia przejścia, linie emisyjne nazywane są α , β , γ itd., przy czym linia α jest

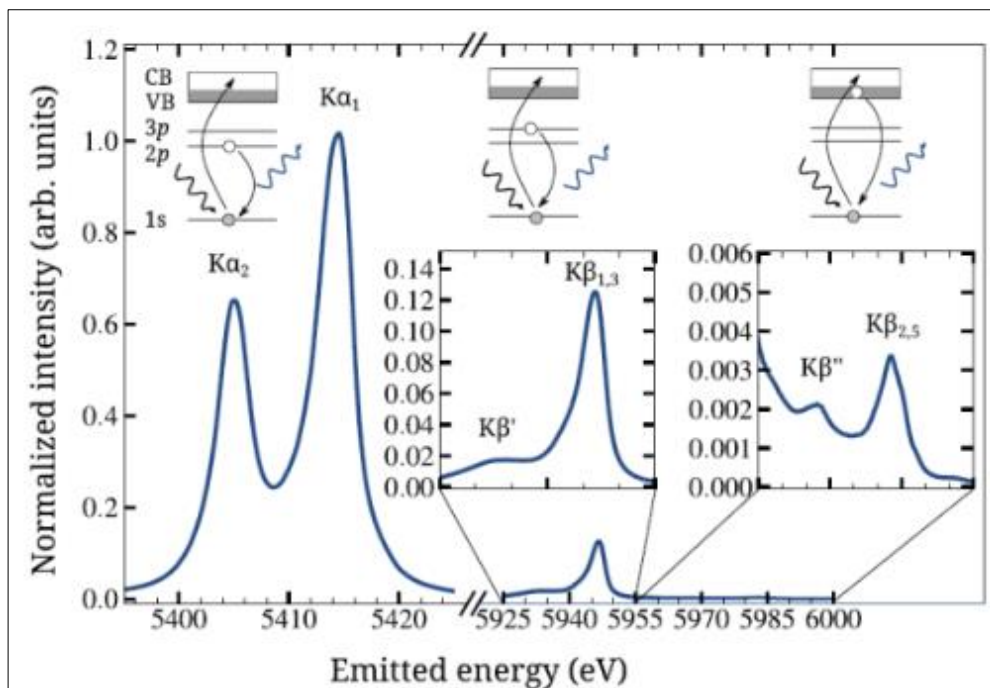
najbardziej intensywna. W niniejszej pracy skupiono się na badaniu przejść relaksacyjnych z powłok rdzenia 3p i stanów walencyjnych do stanu 1s, czyli liniach emisyjnych $K\beta_{1,3}$ i $K\beta_{2,5}$.



Rys. 3.2.2. Najbardziej prawdopodobne przejścia międzystanowe elektronów podczas emisji charakterystycznego promieniowania fluorescencji rentgenowskiej. Przejścia oznaczone zgodnie z notacją linii emisyjnych. W zależności od powłoki na której znajdowała się dziura, czyli od zapełnianej powłoki, wyróżniamy fluorescencje K, L, M itd. W zależności od intensywności linie emisyjne nazywane są α , β , γ itd., przy czym linia α jest najbardziej intensywna.

Linie emisyjne $K\alpha$ (o najmniejszej energii a zarazem największej intensywności) oddziela energetycznie od linii $K\beta$ kilkaset elektronowoltów, przy czym każda linia posiada tak zwaną strukturę subtelną, którą może być spowodowana przez dwa efekty. Pierwszy z nich to efekt oddziaływania spinu elektronu z jego własnym momentem orbitalnym, nazywany jest oddziaływaniem spin-orbita. Oddziaływanie to jest silne dla linii $K\alpha$ i znacznie słabsze dla linii $K\beta$ (Rovezzi i Glatzel, 2014). Drugi efekt dotyczy oddziaływania między elektronami. Interakcje elektron-elektron mogą zachodzić w powłoce walencyjnej lub między elektronem rdzeniowym, a elektronami walencyjnymi, co czyni linie $K\alpha$ i $K\beta$ wrażliwymi na konfigurację elektronów powłoki walencyjnej (Rovezzi i Glatzel, 2014). Linie $K\alpha$ są zdominowane przez rozszczepienie spin-orbita orbitalu 2p, podczas gdy linie emisyjne $K\beta$ wykazują silne interakcje między stanami 3p i 3d. Przejścia elektronowe obserwowane w widmie XES, przedstawione na rys. 3.2.3, można podzielić na przejścia zachodzące pomiędzy poziomami rdzenia, zwane core-to-core oraz przejścia pomiędzy stanami walencyjnymi a poziomami rdzenia, zwane valence-to-core. Do przejść typu core-to-core zaliczamy najbardziej prawdopodobne przejścia dipolowe ze stanów elektronowych $2p_{3/2}$ i $2p_{1/2}$ do stanów 1s, odpowiadające odpowiednio liniom emisyjnym $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$. Przejścia core-to-core to także przejścia ze stanów 3p na stany 1s odpowiadające linii emisyjnej

$K\beta$, która rozczepia się na linie emisyjne $K\beta'$ oraz $K\beta_{1,3}$. Rozszczepienie to jest spowodowane obecnością oddziaływania wymiennego stanów elektronowych 3p z obsadzonymi stanami 3d co powoduje, że kształt linii emisyjnych jest zależny od chemicznego otoczenia pierwiastka, które moduluje położenie stanów 3p i 3d. Przejścia rdzeniowe dostarczają informacji na temat początkowych i końcowych konfiguracji elektronowych atomu. Linie emisyjne $K\beta$ są wrażliwe na całkowity spin w powłoce walencyjnej, który przekłada się na stopień utlenienia (Rovezzi i Glatzel, 2014).



Rys. 3.2.3. Przykładowe widmo emisyjne Cr_2O_3 dla linii fluorescencyjnej K znormalizowane do linii $K\alpha_1$ z uwzględnieniem pochodzenia linii emisji (Rovezzi i Glatzel, 2014).

Do przejść valence-to-core, czyli przejść pomiędzy poziomami walencyjnymi a poziomami rdzenia, zaliczamy przejścia ze stanów walencyjnych atomu absorbera jak również ze stanów walencyjnych sąsiadujących atomów do stanu 1s. Przejścia te odpowiadają satelitarnym liniom emisyjnym $K\beta''$ oraz $K\beta_{2,5}$ występującym po wysokoenergetycznej stronie widma emisyjnego. W przypadku metali 3d jak Ti linia emisyjna $K\beta_{2,5}$ odpowiada przejściom z orbitali walencyjnych ligandów typu p na stany 1s metalu, natomiast $K\beta''$ przejściom z orbitalu 2s ligandu na orbital 1s metalu (Lee, Petrenko, Bergmann, Neese i Debeer, 2010). Przejścia valence-to-core dostarczają wiele cennych informacji ze względu na swoją czułość na otoczenie badanego atomu, szczególnie gdy jest nim metal otoczony ligandami lekkich pierwiastków, tak jak w przypadku TiO_2 . Przejścia te bezpośrednio odzwierciedlają konfiguracje orbitali elektronów, które uczestniczą w wiązaniu chemicznym, a zatem dostarczają cennych informacji na temat wiązania chemicznego (Rovezzi i Glatzel, 2014). Satelitarne linie emisyjne $K\beta''$ oraz $K\beta_{2,5}$ charakteryzują się niską intensywnością, ze względu na mniejsze prawdopodobieństwo tych przejść. Aby określić dokładny kształt struktury przejść konieczne jest zastosowanie wysokorozdzielczych energetycznie rozwiązań spektroskopowych do rejestracji sygnałów fluorescencyjnych, takich jak spektrometr dyspersyjny w geometrii von Hamos'a. Widma valence-to-core można odwzorować za

pomocą obliczeń kwantowo-chemicznych w stanie podstawowym, takich jak teoria funkcjonału gęstości (Bergmann, Bendix, Glatzel, Gray i Cramer, 2002). Dzięki temu możliwe jest dogłębne zrozumienie struktury elektronowej w kategoriach orbitali molekularnych.

Metody pomiaru widm emisyjnych

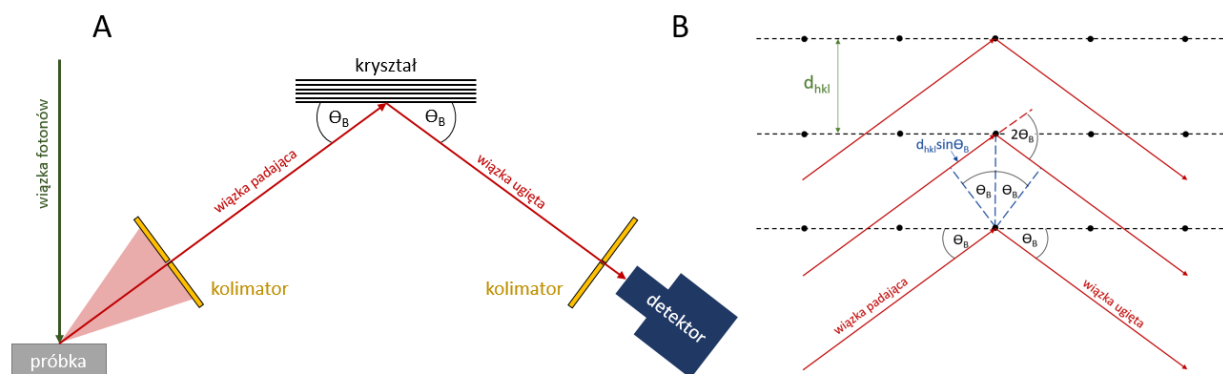
Widmo emisyjne jest zależnością intensywności linii emisyjnych w funkcji energii emitowanego charakterystycznego promieniowania fluorescencji rentgenowskiej dla zachodzących jednocześnie wszystkich przejść elektronowych w badanej próbce. W związku z tym, warunkiem koniecznym wykonania pomiarów przy użyciu spektroskopii XES jest wysoka energetyczna zdolność rozdzielcza spektrometru używanego do analizy promieniowania rentgenowskiego emitowanego z próbki. Aby rozróżnić subtelną strukturę widma XES, energetyczna zdolność rozdzielcza powinna być na poziomie naturalnego poszerzenia wynikającego z czasu życia dziury rdzeniowej rzędu eV. Wyróżnić możemy dwie metody pomiaru widm emisyjnych: spektroskopię rentgenowską z dyspersją energii (ang. energy dispersive X-ray spectroscopy, w skrócie EDX) oraz spektroskopię rentgenowską z dyspersją długości fali (ang. wavelength dispersive X-ray spectroscopy, w skrócie WDX). Metoda EDX, charakteryzuje się energetyczną zdolnością rozdzielczą rzędu 100eV – 200eV i umożliwia szybką analizę jakościową i ilościową składu pierwiastkowego w ciałach stałych z wybranego obszaru na próbce za pomocą detektora półprzewodnikowego. Z kolei, metoda WDX, charakteryzuje się energetyczną zdolnością rozdzielczą rzędu 1eV – 5eV i wykorzystuje elementy dyspersyjne, głównie kryształy, jak również pryzmaty i siatki.

Spektroskopia rentgenowska z dyspersją długości fali

W przypadku spektrometru WDX, dyspersję promieni rentgenowskich uzyskuje się z wykorzystaniem dyfrakcyjnego kryształu analizującego, a dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego następuje zgodnie z prawem Bragga (rys. 3.3.4.B):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.28)$$

gdzie λ jest długością fali promieniowania rentgenowskiego, θ jest kątem między padającym promieniowaniem rentgenowskim a normalną płaszczyzną rozpraszania kryształu, a n jest liczbą całkowitą określającą rząd odbicia. Kryształ jest modelowany jako zbiór dyskretnych, równoległych płaszczyzn, ze stałymi odległościami międzypłaszczyznowymi $d = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, gdzie a jest parametrem sieci, natomiast h , k , l są wskaźnikami Millera. Gdy różnica faz promieniowania rentgenowskiego między dwoma płaszczyznami jest konstruktywna, czyli gdy różnica dróg optycznych fal ugiętych na kolejnych płaszczyznach sieciowych jest równa całkowitej wielokrotności długości fali padającej λ , otrzymamy pik dyfrakcyjny dla określonego kąta.



Rys. 3.2.4. Schemat działania płaskiego spektrometru monokrystalicznego (A), oraz odbicie promieni rentgenowskich na płaszczyznach kryształu według prawa Bragga (B).

Regułę odbicia Bragga można wykorzystać do pomiaru rozkładu intensywności widm rentgenowskich używając płaskiego spektrometru monokrystalicznego. Zasada działania spektrometru została schematycznie przedstawiona na rys. 3.2.4. Kolimator służy do określenia kąta padającej wiązki promieniowania rentgenowskiego. Rozproszone fotony są rejestrowane przez detektor z przestrzenną zdolnością rozdzielczą (z dyskryminacją pozycji) lub z użyciem dodatkowego kolimatora przed detektorem w celu określenia kąta detekcji. Jeśli kąt padania jest zmienny, detektor otrzyma promieniowanie w określonym zakresie długości fal. Aby otrzymać widmo należy obracać kryształ o kontrolowany kąt oraz detektor o dwukrotność tego kąta. Energetyczną zdolność rozdzielczą spektrometru można oszacować za pomocą pochodnej równania Bragga:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta E}{E} = \frac{1}{\tan\theta} \Delta\theta \quad (3.29)$$

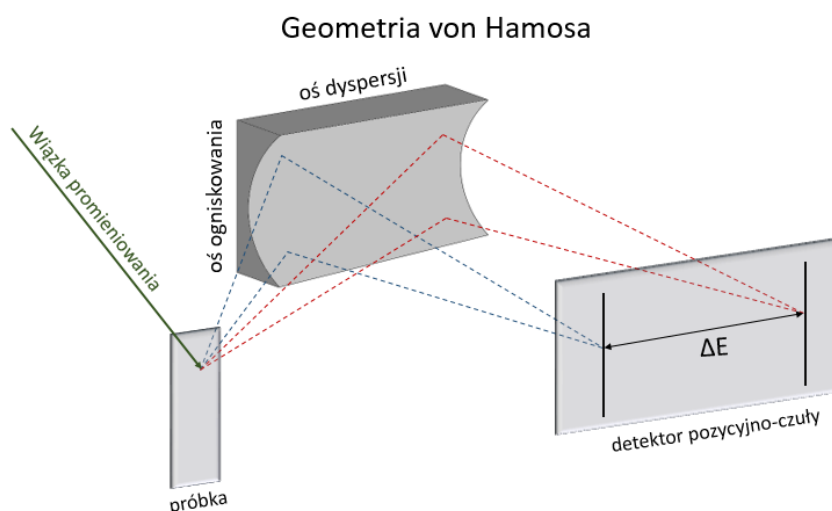
Wynika z tego, że rozdzielczość spektrometru zależy od kolimacji wiązki promieniowania.

Spektrometry rentgenowskie z dyspersją długości fali

Główny wkład w ostateczną rozdzielczość eksperymentalną ma kolimacja kątowa, która w przypadku spektrometru płaskich kryształów jest określona przez szerokość szczeliny i odległość próbka-kryształ-detektor. Należy jednak pamiętać, że zbyt mała szerokość szczeliny skutkuje bardzo małą wydajnością, co jest główną wadą spektrometrów WDX. W celu powiększenia kąta bryłowego spektrometru można zastosować zakrzywiony kryształ o różnych geometriach ogniskowania, dzięki czemu w procesie dyfrakcji zaangażowana jest znacznie większa powierzchnia kryształu. Najbardziej powszechnymi geometriami spektrometrów wykorzystujących cylindrycznie zakrzywione kryształy, są geometria von Hamosa, Johanna oraz geometria Johanssona.

W geometrii von Hamosa (Hamos, 1932) przedstawionej schematycznie na rys. 3.2.5, krzywizna kryształu jest prostopadła do płaszczyzny dyspersji i stosowane jest ogniskowanie pionowe. Różne długości fal z próbki ulegają dyfrakcji wzdłuż pionowych pasków kryształu i są skupiane w oddzielnych punktach na detektorze pozycyjno- czułym, który jest zwykle stosowany w spektrometrach von Hamosa. Spektrometr pracuje więc w trybie dyspersyjnym, dzięki czemu umożliwia jednoczesne

zebranie widma emisyjnego w pewnym zakresie energetycznym, który jest zazwyczaj rzędu kilkunastu, kilkudziesięciu elektronowoltów. Rozdzielczość spektrometru Von Hamos jest określona rozmiarem źródła promieniowania rentgenowskiego, którą określa rozmiar wiązki padającej na próbkę.



Rys. 3.2.5. Schemat spektrometru w geometrii Von Hamos z zastosowaniem ogniskowania pionowego.

3.3. Metody obliczeniowe

Program Athena

Widma XAS rejestrowane podczas eksperymentu są zależnością intensywności sygnału od energii wiązki pierwotnej. Widma zawierają wkład od tła oraz wymagają normalizacji w celu dalszego porównania z innymi danymi. Dodatkowo może dochodzić do lokalnego zniekształcenia widm absorpcyjnych wynikającego z efektów samoabsorpcyjnych. W takim przypadku niezwykle pomocne okazują się programy służące do wstępnej analizy danych takie jak program Athena systemu Demeter.

Athena jest to program o łatwym w użyciu interfejsie, służący do przetwarzania danych eksperymentalnych XAS oraz pozwalający dokonać wstępnej analizy widm. Do funkcji programu należą m.in.: kalibracja danych, normalizacja $\mu(E)$ oraz $\chi(k)$, przetwarzanie i wykreślanie wielu danych jednocześnie, konwersja surowych danych do $\mu(E)$, korekta na samoabsorpcję dla widm fluorescencyjnych, usuwanie tła, dopasowywanie widma krzywymi o wybranych parametrach, czy obliczanie różnic widmowych (Ravel i Newville, 2005).

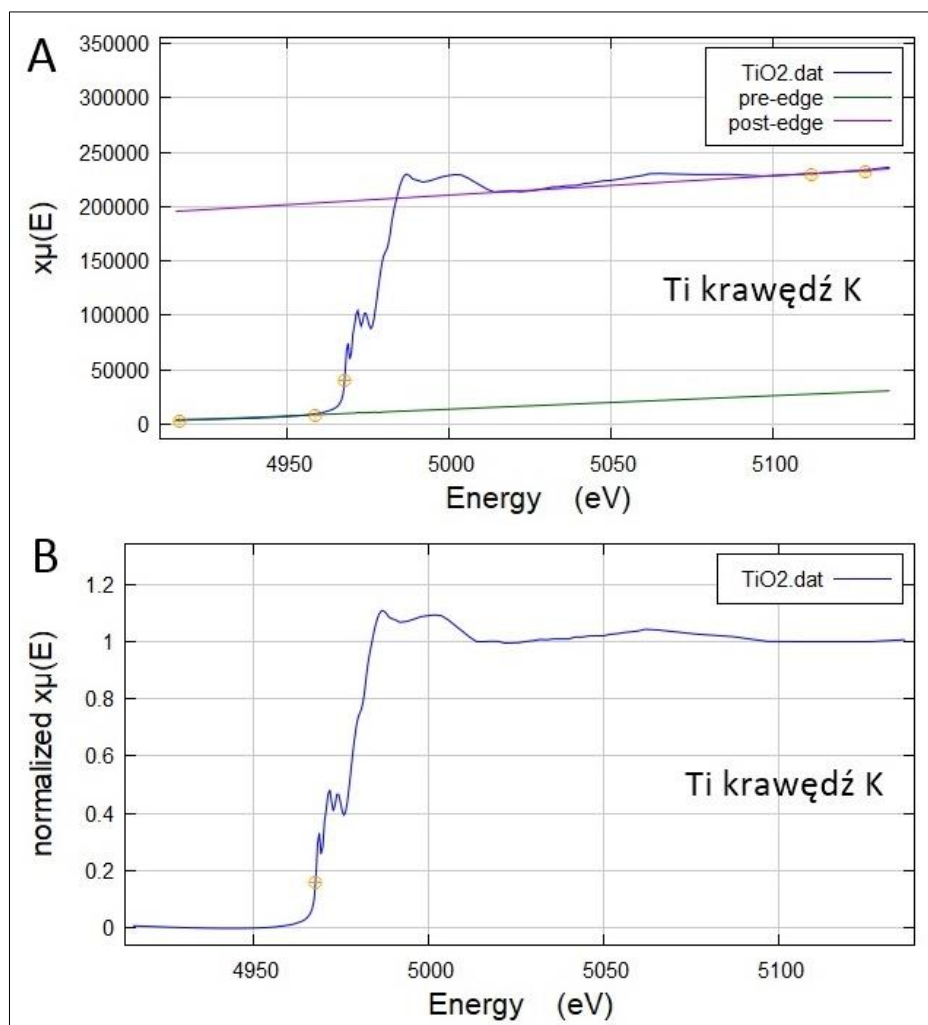
Normalizacja widm XAS

W zależności od grubości próbki czy warunków pomiaru widma XAS mierzone dla danego materiału mogą wykazywać różnice mające wpływ na możliwość porównania ich z danymi uzyskanymi na innym układzie lub z obliczeniami teoretycznymi. W celu uniezależnienia wyników od warunków w jakich wykonany został eksperyment, przeprowadza się odpowiednią normalizację widm. Obróbka danych eksperymentalnych lub wstępna analiza w programie Athena wymaga zdefiniowania obszaru

przedkrawędziowego (ang. pre-edge), obszaru normalizacji, inaczej zwanego zakrawędziowym (ang. post-edge), punktu E_0 oraz stałej normalizacji $\mu_0(E_0)$. E_0 jest punktem na krawędzi widma XAS, odpowiadająca charakterystycznej dla pierwiastka energii potrzebnej do usunięcia elektronu z powłok rdzenia. Zwykle punkt ten jest definiowany w maksimum pierwszej pochodnej najbliższej krawędzi lub z drugiej pochodnej widma z pierwszego miejsca zerowego funkcji w rejonie krawędzi absorpcji (Gianolio, 2016). W celu poprawnej normalizacji program wymaga zdefiniowania obszaru przed krawędzią oraz obszaru normalizacji poprzez ich oznaczenie a następnie ekstrapolację na cały zakres energii zmierzonego widma. Do obszaru przedkrawędziowego dopasowywana jest prosta metodą regresji liniowej, tworząca liniową funkcję pre-edge. Natomiast, obszar za krawędzią dopasowywany jest poprzez ekstrapolację wielomianem kwadratowym (trzeciego stopnia). Uzyskane funkcję wraz z oznaczonym punktem E_0 przedstawione są na rys. 3.3.1 A. Stała normalizacji $\mu_0(E_0)$ jest wyznaczana jako różnica wartości funkcji wielomianu oraz funkcji liniowej pre-edge dla argumentu w punkcie E_0 . Następnie normalizacja dokonywana jest poprzez odjęcie od danych eksperymentalnych wartości funkcji pre-edge dla danej energii, oraz podzielenie otrzymanej wartości przez stałą normalizacji co odzwierciedla wzór:

$$\text{Normalizowany } \mu(E) = \frac{\mu(E) - \text{funkcja pre-edge}}{\mu_0(E_0)} \quad (3.30)$$

Znormalizowane dane w programie Athena przedstawia rys. 3.3.1 B. W wyniku normalizacji, przed krawędzią absorpcji sygnał powinien wynosić 0, a za krawędzią zmierzać do wartości 1.



Rys. 3.3.1. Ekstrapolacja obszarów pre-edge oraz post-edge, z wyznaczonym punktem E_0 (A) oraz znormalizowane widmo (B) w programie Athena.

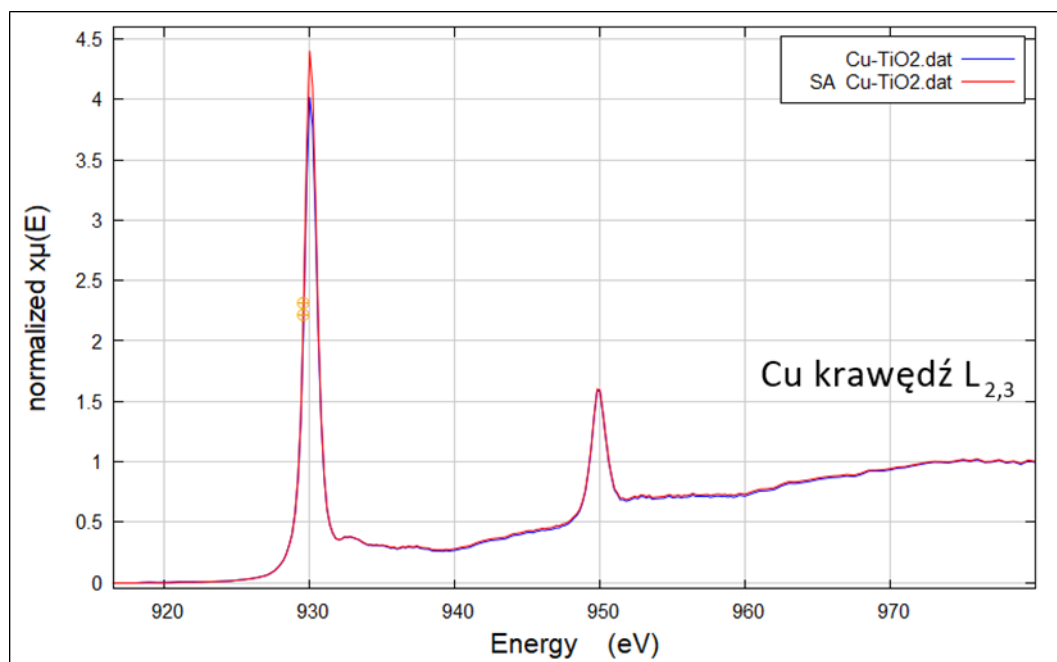
Korekcja efektu samoabsorpcji

Nie zawsze możliwe jest dostosowanie do ograniczeń dotyczących grubości oraz stężeń próbek badanych w trybie fluorescencji. W takim przypadku wpływ efektu samoabsorpcji na widma, spowodowanym zmianą głębokości wnikania promieniowania gdy jego energia jest zmieniana, może być nieunikniony. Zmiany rzeczywistego współczynnika absorpcji lub funkcji $\chi(E)$ w otrzymanych widmach wymagają korekcji na poziomie analizy danych. W tym przypadku, niezbędna jest wiedza o dokładnym składzie badanego materiału, warunkach eksperymentu oraz odpowiedni algorytm. Program Athena pozwala na wybór jednego z czterech dostępnych algorytmów: FLUO, BOOTH, TROGET oraz ATOMS korygujących widma XAS na efekt samoabsorpcji.

Algorytm FLUO (Haskel, 1999) został stworzony jako narzędzie dedykowane korekcje obszaru XANES widm absorpcyjnych. Algorytm odtwarza rzeczywisty współczynnik absorpcji, w granicach 10% błędu, wykorzystując tabelaryczny przekrój czynny na absorpcję (Elam, Ravel i Sieber, 2002). Kolejne trzy algorytmy służą do korekcji oscylacji obszaru EXAFS, przy czym ATOMS (Ravel,

2001) dedykowany jest danym krystalograficznym, TROGET (Tröger i inni, 1992) danym uzyskanym przy użyciu miękkiego promieniowania rentgenowskiego, a BOOTH (Booth i Bridges, 2005) zakłada skończoną grubość próbki.

Po wyborze algorytmu, niezbędnym do przeprowadzenia obliczeń krokiem jest poprawne wprowadzenie parametrów korekcji. Każdy z algorytmów wymaga określenia stechiometrycznego wzoru próbki w procentach atomowych. Algorytmy FLUO, BOOTH i TROGEN wymagają podania kątów wejścia i wyjścia promieniowania w stopniach, natomiast użycie algorytmu BOOTH wymusza podanie grubości próbki w mikronach oraz jej gęstości (ciężaru właściwego) w gramach na centymetr sześcienny. Rys. 3.3.2 przedstawia przykładowe widmo XANES dla krawędziach absorpcji L_3 oraz L_2 Cu zmierzone dla TiO_2 domieszkowanego 1,5% Cu oraz widmo poprawione na efekt samoabsorpcji przy pomocy algorytmu FLUO.



Rys. 3.3.2. Zarejestrowane w trybie fluorescencji widmo XANES (niebieska linia) przedstawiające absorpcje na krawędziach L_3 oraz L_2 Cu w próbce TiO_2 domieszkowanego 1,5% Cu oraz widmo skorygowane na efekt samoabsorpcji (czerwona linia) przy pomocy algorytmu FLUO.

Dopasowanie widm metodą kombinacji liniowej

Kombinacja liniowa widm referencyjnych jest metodą pozwalającą na analizę ilościową otrzymanych wyników pomiaru. Metoda ta polega na odtworzeniu widma zmierzonego podczas eksperymentu, przy wykorzystaniu widm referencyjnych związków które mogą być składowymi dla badanej próbki. Zazwyczaj jest to kilka widm absorpcyjnych dla pierwiastka-absorbera w różnym otoczeniu chemicznym. Widma referencyjne, mierzone w takich samych warunkach jak próbka analizowana, powinny być materiałami homogenicznymi zawierającymi grupę chemiczną

odpowiadającą grupie zawartej w analizowanej heterogenicznej próbce. Wszystkie widma użyte do dopasowania metodą kombinacji liniowej muszą być wcześniej znormalizowane. W programie można wybrać opcję wszystkich możliwych kombinacji widm referencyjnych lub jedno dopasowanie wszystkimi wczytanymi widmami.

Program Athena generuje wagi poszczególnych widm sumujące się do wartości 1. Poprawne dopasowanie, charakteryzuje się wysoką zgodnością z rzeczywistym, zmierzonym widmem. Jakość analizy należy ocenić w oparciu o posiadaną o układzie wiedzę oraz korzystając z wyliczonych przez program statystycznych parametrów dopasowania. W pracy użyty został parametr R, wyliczany z wzoru:

$$R = \frac{\sum(d_r - d_m)^2}{\sum(d_r)^2} \quad (3.31)$$

gdzie: d_r – rzeczywista wartość ze zmierzonych danych, d_m – modelowa wartość z dopasowania

W ocenie analizy dopasowania należy wybrać zestaw wag widm referencyjnych dla którego parametr R charakteryzują się najmniejszą wartością.

Analiza jakościowa, z użyciem dopasowania metodą kombinacji liniowej, została przeprowadzona w pracy dla widm krawędzi absorpcji L termicznie utlenionego tytanu, mierzonych metodą pomiaru prądu próbki oraz dla widm krawędzi K tytanu utlenianego w warunkach in situ w trybie fluorescencji.

Program FEFF

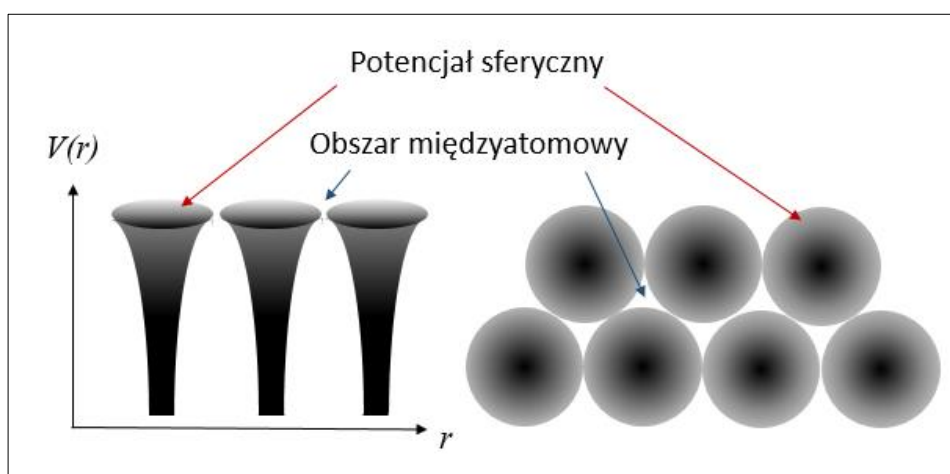
Szczegółowa analiza wyników eksperymentalnych bardzo często wymaga przedstawienia obliczeń teoretycznych, potwierdzających lub pomagających wyciągnąć odpowiednie wnioski. Także eksperymentalne widma XAS i XES, w zależności od celu badań, potrzebują niejednokrotnie zestawienia ich z widmem teoretycznym, lub obliczeniami gęstości stanów elektronowych, pozwalającymi na interpretację mierzonych struktur widmowych. Obliczenia wymagają odpowiedniego doboru parametrów mających wpływ na kształt widma teoretycznego.

Program FEFF jest to program pozwalający na obliczenia ab initio, który umożliwia obliczenie m.in. kształtów widm XAS i XES oraz odpowiadających im gęstości stanów elektronowych. Program opiera się na teorii wielokrotnego rozpraszania na sąsiadujących atomach fali fotoelektronu, która reprezentowana jest przez jednociałową funkcję Greena. Nazwa FEFF pochodzi od pierwszego zastosowania kodu do obliczenia efektywnej amplitudy rozpraszania, oznaczanej jako f_{eff} . W niniejszej pracy program został wykorzystany do obliczeń teoretycznych widm XAS oraz obliczeń gęstości stanów elektronowych DOS, zarówno dla czystego tytanu, jego krystalicznych form oraz związków domieszkowanych.

Przybliżenie dla potencjału typu Muffin-tin (Rehr i Albers, 2000; Sébilleau, 2018)

W programie FEFF obliczenia potencjału dla XAS opierają się na geometrii muffin-tin (rys. 3.3.3), Geometria ta składa się ze sferycznie symetrycznego potencjału rozpraszania, zlokalizowanego

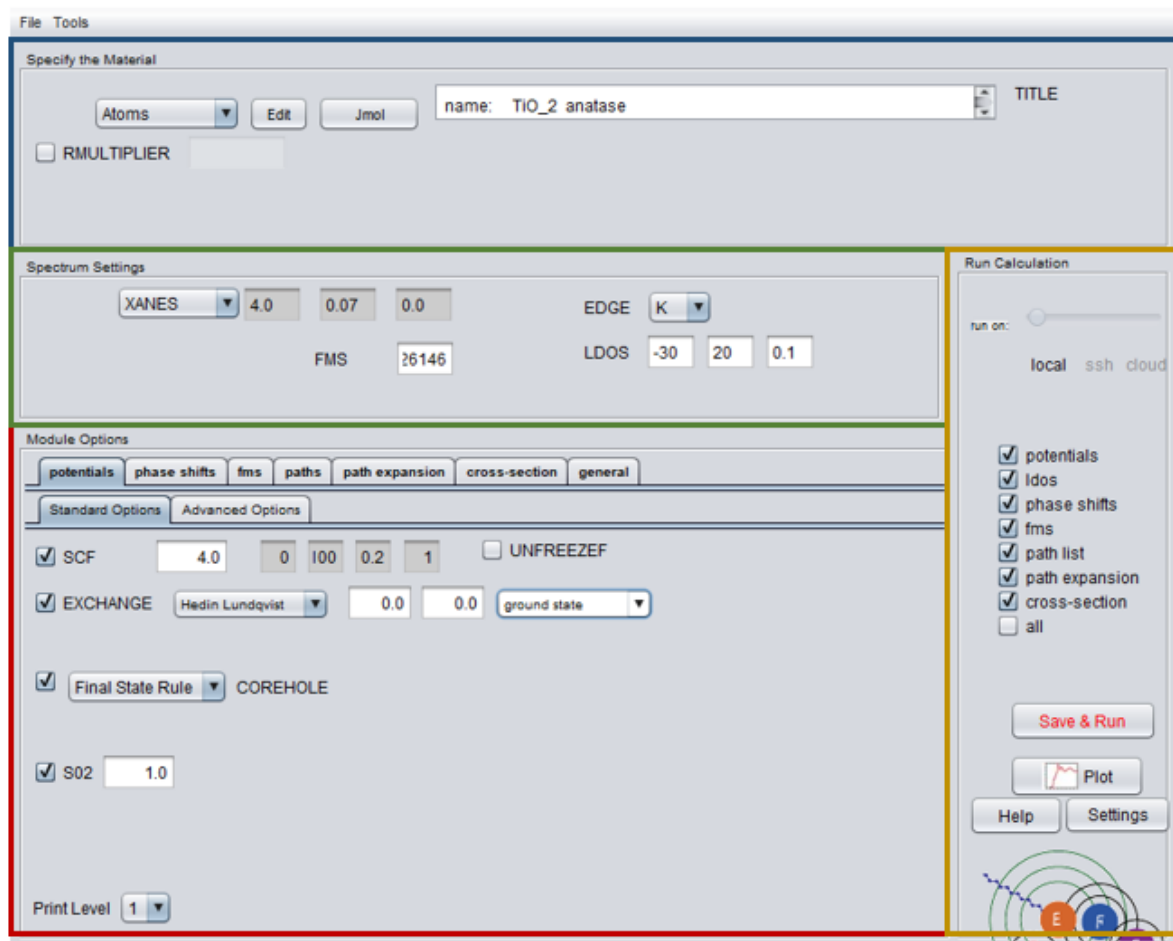
na każdym atomie i przyjmującego stałą wartości w obszarze między atomami. Kulista geometria muffin-tin umożliwia bardzo efektywne zastosowanie tego typu potencjału w obliczeniach. W podejściu wielokrotnego rozpraszania, „kubeczki” muffinów odwzorowują atomowe centra rozpraszania, które są całkowicie opisane przez przesunięcia fazowe atomów, obliczane na podstawie sferycznie symetrycznych potencjałów atomowych wewnątrz „kubeczka”. Do połączenia tych centrów rozpraszania wykorzystuje się propagatory funkcji Greena. W warunkach rzeczywistych potencjał w materiale jest bardziej skomplikowany. W pobliżu środka każdego atomu gęstość ładunku jądra atomowego będzie duża i zdominuje potencjał. Stąd potencjał jest w przybliżeniu podobny do atomu, bardzo blisko jądra, gdzie przybliżenie sferyczne jest bardzo dokładne. W zewnętrznych obszarach atomu i między atomami, właściwości wiązania materiału określają rozkład ładunku, a potencjał jest generalnie anizotropowy. Stopień anizotropii zależy od rodzaju obecnego wiązania i typów wiązanych atomów. Przykładowo w metalach funkcje fal elektronowych, silnie nakładają się na siebie, z powodu dużej gęstości metali. W konsekwencji, wiązanie jest znacznie bardziej płaskie i izotropowe, niż w innych układach, w których mogą występować silne wahania przestrzenne.



Rys.3.3.3. Reprezentatywny rysunek przedstawiający przybliżony potencjał muffinowy.

Szczegóły w kształcie potencjału międzyatomowego mają duże znaczenie w obszarze XANES, który jest bliski krawędzi absorpcji oraz dla obliczeń całkowitej energii stanu podstawowego. W rzeczywistym potencjale, występują bowiem przegięcia zwane też „wypaczeniami” spowodowane tym, że w „kubeczkach” gęstość ładunku nie jest idealnie kulista, a w obszarze międzyatomowym gęstość ładunku nie jest stała. Zamiast tego często spotyka się nagromadzenie ładunku między sąsiednimi atomami, często przedstawianych jako konsekwencja nakładania się gęstości ładunków atomowych. Przegięcia stwarzają potencjalny problem w zakresie kilku eV od krawędzi (Rehr i Albers, 2000), który należy uwzględnić w obliczeniach teoretycznych widm XANES. Nakładanie się potencjałów atomowych może być dostosowane w programie. Program FEFF wykorzystuje wyznaczone potencjały do obliczenia współczynnika absorpcji μ .

Przeprowadzenie poprawnych obliczeń z użyciem programu FEFF9.6 wymaga przygotowania pliku wejściowego oraz zapoznania się z podstawowymi funkcjami i kartami interfejsu graficznego (rys 3.3.4), takimi jak *FMS*, *SCF*, *EXCHANGE* i *COREHOLE*.

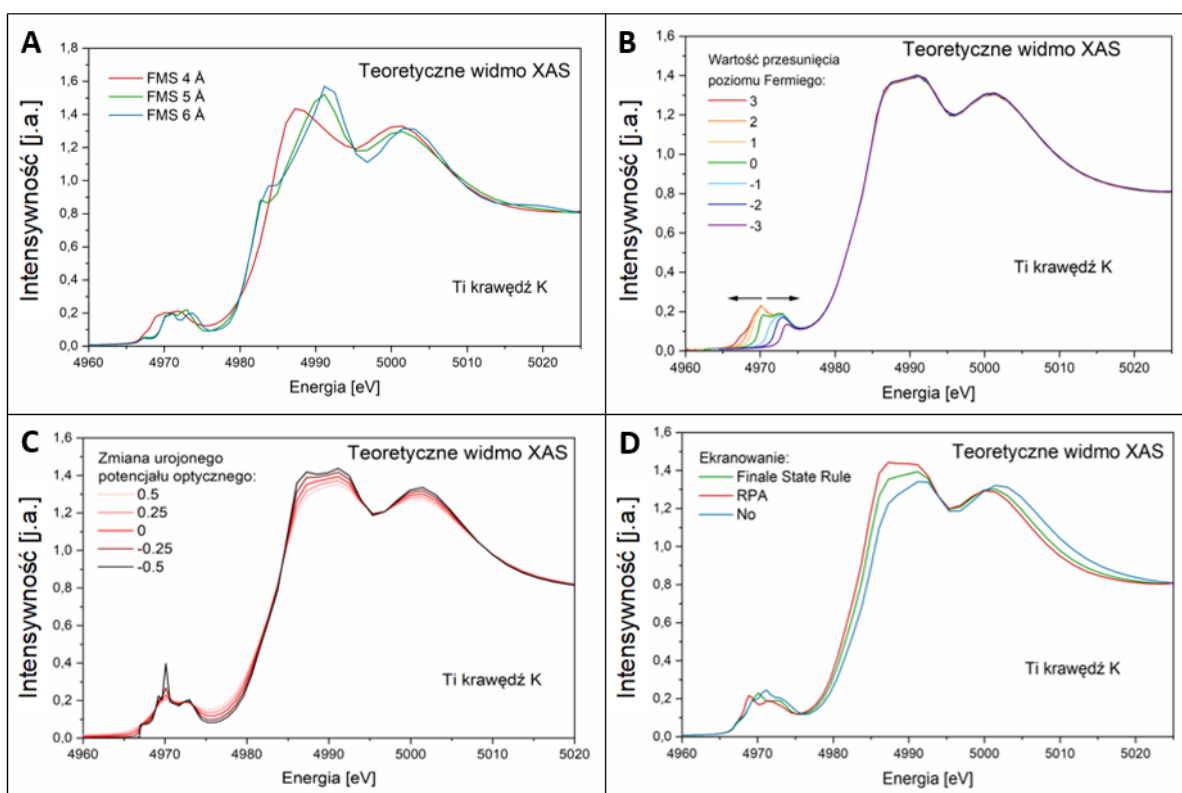


Rys. 3.3.4. Interfejs graficzny programu FEFF 9.6 z oznaczonymi poszczególnymi kartami programu oraz wczytanym plikiem wejściowym do obliczenia widma XANES TiO_2 w fazie anatazu.

Obliczenia należy rozpocząć od przygotowaniu pliku wejściowego „feff.inp.”, który zawiera informacje o strukturze badanego przez użytkownika materiału. Jest to plik tekstowy zawierający różne rodzaje danych wejściowych czytywanych przez program, uszeregowanech w tak zwane karty, rozpoczynające się słowem kluczem. Najważniejszymi kartami są POTENTIALS oraz ATOMS/OVERLAP w których określona jest fizyczna struktura badanej cząsteczki lub ciała stałego. W programie FEFF wykorzystano w tym celu kartezjański układ współrzędnych XYZ do wyznaczenia położenia atomów w przestrzeni. Odległości od atomu centralnego znajdującego się w środku układu wyrażone są w angstromach. Uszykanie struktury badanego związku, przedstawionej w kartezjańskim układzie współrzędnych i skompilowanej do pliku feff.inp umożliwiają m. in. bazy krystalograficzne, program Athema czy strona webatoms (<https://millenia.cars.aps.anl.gov/webatoms>), stworzona przez B. Ravela. Plik wejściowy zawiera również takie informacje jak: grupa przestrzenna i parametry komórki elementarnej związku, metoda spektroskopowa, badane krawędzie i zakresy energetyczne obliczeń, rodzaj ekranowania oraz potencjały, które można zmieniać w pliku tektowym lub za pomocą programu.

Zmiany naniesione przez program, np. zmiana krawędzi absorpcji czy wartości potencjałów są zapisywane w pliku wejściowym.

W karcie interfejsu graficznego programu dotyczącej ustawień widmowych znajdują się pola dla określenia: obszaru i zakresu energetycznego badań, krawędzi absorpcji, kroku dla obliczenia gęstości stanów elektronowych (LDOS) względem energii Fermiego oraz parametru *FMS*, czyli algorytm pełnego wielokrotnego rozpraszania (ang. Full Multiple Scattering). Parametr ten określa w angstromach (Å) promień molekuly lub klastra obliczanej struktury atomowej. Jeśli obliczenia będą wykonywane w przestrzeni rzeczywistej, zostaną wykonane dla klastra wyśrodkowanego na absorbującym atomie, natomiast w przestrzeni *k* dla macierzy zawierającej tylko atomy komórki elementarnej. Przykład różnic w obliczonych teoretycznych widmach XAS dla różnych promieni klastra przedstawiono w części A rys. 3.3.5. Obliczenie *FMS* jest zazwyczaj najdłuższą trwającą operacją programu, tym dłuższą im większy jest rozmiar klastra.



Rys. 3.3.5. Zmiany w teoretycznych widmach XAS spowodowane doбором parametrów takich jak: **A** - promienia obliczanej klastra, **B** - parametru $vr0$ odpowiadającego za przesunięcie poziomu Fermiego (stała wartość poziomu Fermiego określana jest przez program z dokładnością do 1eV, dlatego, poprzez wprowadzenie parametru $vr0$, umożliwiono niewielką korekcję tej wartości przez użytkownika. Przykład przedstawia przesunięcie poziomu Fermiego o wartości parametru ± 3 od wartości 0), **C** - parametru $vr1$ odpowiadającego za poszerzenie widmowe. **D** - parametru ekranowania.

Splot funkcji widmowej, czyli parametr *SCF* (ang. Spectral Function Convolution) jest automatyczną kalkulacją samouzbieżnienia potencjału. Znajdują się w karcie opcji standardowych, i zawiera pięć parametrów, z których *rfms1* jest konieczny do wypełnienia, natomiast reszta jest

opcjonalna i przyjmuje domyślne wartości równe $lfms1 = 0$, $nscmt = 30$, $ca = 0.2$ oraz $nmix = 1$. Parametr $rfms1$ określa promień klastra dla pełnego wielokrotnego rozproszenia podczas pętli samouzbieżnienia. Zazwyczaj przy obliczeniach konieczne jest około 30 atomów w sferze. Wartość ta powinna być mniejsza niż wartość $rfms$ używana w karcie *FMS*, ale powinna być większa niż promień drugiej powłoki koordynacyjnej (Rehr, Kas, Vila, Prange i Jorissen, 2010). Pierwszy z pozostałych parametrów – $lfms1$, domyślnie przyjmuje wartość 0 i jest to wartość odpowiednia do obliczeń potencjału dla substancji stałych. W tym przypadku środek sfery określonej przez promień zdefiniowany w $rfms1$ znajduje się na atomie, dla którego oblicza się gęstość stanów. Wartość 1 jest odpowiednia do obliczeń molekularnych i zaoszczędzi czas obliczeniowy, ale może prowadzić do niedokładnych potencjałów w przypadku substancji stałych. Gdy $lfms1 = 1$, środek kuli znajduje się na atomie absorbującym. Kolejne parametry domyślne to $nscmt$ – jest to maksymalna liczba powtórzeń, z których zostanie przeliczony potencjał, ca – czyli współczynnik przyspieszenia konwergencji oraz $nmix$, który określa, ile iteracji zostało wykonanych w ramach algorytmu.

W karcie *EXCHANGE* wymagany jest wybór modelu potencjału korelacyjno-wymiennego zależnego od energii. W karcie znajdują się dwa indeksy określające model potencjału dla obliczeń struktury subtelnej (indeks ixc) oraz funkcji tła (indeks $ixc0$). Dostępnych jest pięć modeli potencjału, które jeśli zostaną pominięte przez użytkownika, przyjmą wartości domyślne: $ixc = 0$ (model potencjału Hedin – Lundquist), $vr0 = 0,0$, $vr1 = 0,0$. W przypadku XANES potencjał stanu podstawowego ($ixc0 = 2$) jest używany jako funkcja tła, a dla EXAFS - Hedin – Lundqvist ($ixc0 = 0$). Wymienione parametry $vr0$ oraz $vr1$ są odpowiednio stałym przesunięciem poziomu Fermiego oraz czysto urojonym potencjałem optycznym, odpowiedzialnym za poszerzenie widmowe, czyli składową parametru Γ . Część B i C rys. 3.3.5 pokazują wpływ zmian parametrów $vr0$ oraz $vr1$ w obliczanym teoretycznym widmie XAS.

Ostatnią z omawianych podstawowych funkcji jest ekranowanie dziury na poziomie rdzenia, czyli parametr *COREHOLE*. Przejście elektronu z poziomu rdzenia na niezajętą orbitę w procesie XAS powoduje powstanie dziury na poziomie rdzeniu, co zmienia efektywny potencjał widziany przez pozostałe elektrony w układzie. To z kolei prowadzi do zmian funkcji fali fotoelektronowej i modyfikacji współczynnika pochłaniania promieniowania rentgenowskiego. Interakcja elektronów z pozostawioną dziurą jest bardzo silna przez co ma duży wpływ na otrzymane widmo XAS. Najprostszym modelem ekranowania używanym w programie FEFF jest reguła stanu końcowego, czyli *Final State Rule*. Możliwy jest również model obliczeń bez oddziaływania elektronu z dziurą (*No*), oraz przybliżenie RPA (ang. Random Phase Approximation), w którym ekranowanie fotoelektronu od dziury rdzeniowej jest oparte o funkcję dielektryczną. Do obliczeń w przestrzeni k zaleca się użycie modelu RPA. Część D rys. 3.3.5 przedstawia wpływ wyboru odpowiedniego parametru ekranowania, na stan końcowy widma. Potencjały oraz inne parametry należy dobrać odpowiednio w zależności od zamierzonych obliczeń, oraz zgodnie z posiadaną wiedzą na temat obiektu badań.

3.4. Właściwości i metody wytwarzania promieniowania synchrotronowego

Wstęp

Cząstki posiadające ładunek elektryczny i poruszające się z prędkością relatywistyczną w polu magnetycznym, są zmuszane przez pole do zakrzywiania swojej trajektorii prostopadle do wektora indukcji magnetycznej \vec{B} (Balerna i Mobilio, 2015). Zmiana kierunku ruchu powoduje emisję promieniowania elektromagnetycznego, stycznego do kierunku ruchu cząstki i zwanego promieniowaniem synchrotronowym (SR). Promieniowanie synchrotronowe jest rodzajem promieniowania hamowania (dokładnie - magnetycznego promieniowania hamowania, z niem. Magnetobremstrahlung) emitowanego również naturalnie w przestrzeni kosmicznej (PWN, 2021; Condon i Ransom, 2018). Na potrzeby badań naukowych, promieniowanie SR jest wytwarzane sztucznie w akceleratorach cząstek zwanych synchrotronami.

W rozdziale przedstawiona jest charakterystyka oraz omówione są właściwości i sposoby wytwarzania promieniowania synchrotronowego. Promieniowanie to charakteryzuje się niezwykłą intensywnością, o wysokiej kolimacji oraz szerokim, ciągłym zakresem widmowym - od podczerwieni, przez światło widzialne i ultrafioletowe, do zakresów miękkiego i twardego promieniowania rentgenowskiego. Promieniowanie synchrotronowe umożliwia prowadzenie badań mających na celu określenie struktury materii oraz poznanie procesów zachodzących w materii. Promieniowanie synchrotronowe jest wykorzystywane jako uniwersalne narzędzie badawcze nie tylko w zakresie fizyki fundamentalnej, ale również ma istotny wpływ na rozwój takich dziedzin nauki jak chemia, inżynieria materiałowa, biologia, medycyna a także wielu innych (Pełka, 2008).

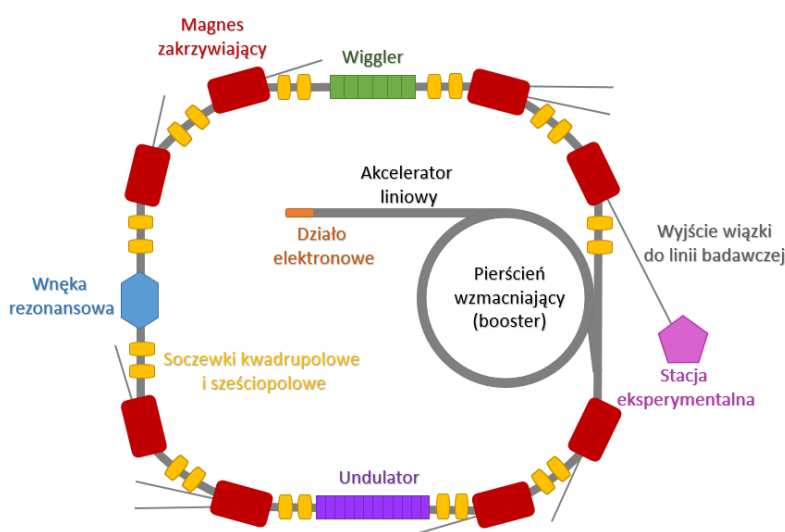
Metody wytwarzania promieniowania synchrotronowego

Promieniowanie hamowania, wytworzone podczas przejścia elektronów przez pole magnetyczne wytwarzane przez magnesy zakrzywiające w akceleratorze cząstek po raz pierwszy zaobserwowano w 1945 roku (Blewett, 1946). Obserwacji dokonano na synchrotronie General Electric w USA i przez długi czas traktowano jedynie jako niepotrzebne promieniowanie tła w pierścieniu akumulacyjnym. Warto zaznaczyć że pierwsze synchrotrony będące rozwinięciem koncepcji betatronu, były wykorzystywane do przyspieszania i zderzania cząstek głównie w badaniach z zakresu fizyki wysokich energii. Kiedy dwadzieścia lat później zdano sobie sprawę, że promieniowanie synchrotronowe może stanowić bardzo przydatne narzędzie, znacznie przewyższające możliwości układów laboratoryjnych, nastąpił gwałtowny wzrost wykorzystania promieniowania SR w badaniach materii skondensowanej z użyciem tak zwanych synchrotronów I-generacji, które służyły jednocześnie jako akceleratory cząstek (Shenoy, 2003). W latach 70' zaczęto budować dedykowane urządzenia, nazywane dziś synchrotronami II-generacji (Balerna i Mobilio, 2015). W konstrukcjach pierścieni akumulacyjnych III-generacji, które zaczęły być rozwijane w latach 90' wbudowywane zostały dodatkowe urządzenia pozwalające wytwarzać promieniowanie synchrotronowe również na

prostoliniowych odcinkach pierścienia synchrotronu (Winick, 1998). Źródła IV-generacji, nazywane laserami rentgenowskimi na swobodnych elektronach (ang. Free Electron Laser, FEL), są rozwijane w oparciu o długie, rzędu kilkuset metrów prostoliniowe sekcje undulatorów zdolne do wytwarzania bardzo krótkich spójnych impulsów rentgenowskich o bardzo wysokiej intensywności i jasności (Gawelda, Szlachetko i Milne, 2016).

Pierścień akumulacyjny

Pierwszym elementem synchrotronu jest system dostarczania wiązki elektronów do pierścienia akumulacyjnego. Elektrony są generowane w układzie iniekcji składającym się ze źródła elektronów, akceleratora liniowego lub/i pierścienia wzmacniającego oraz linii transferowej do głównego pierścienia synchrotronu. Źródłem elektronów jest głównie działo elektronowe wytwarzające wiązkę w wyniku procesu termoemisji. Katoda rozgrzana do około 1000°C emituje elektrony, które są następnie wyrzucane przy pomocy pola elektrycznego w kierunku akceleratora liniowego, w postaci tzw. paczek elektronowych. Akcelerator liniowy składa się z odcinków zawierających elementy przyspieszające cząstki (np. wnęki rezonansowe o częstości radiowej), ułożonych naprzemiennie z soczewkami kwadrupolowymi skupiającymi wiązkę, a także elementami służącymi do diagnostyki wiązki. Elektrony opuszczające akcelerator liniowy osiągają energię kilkuset MeV. Pierścień wzmacniający, jeśli budowa synchrotronu wymagała jego użycia, przyspiesza elektrony od niższej energii wytworzonej w akceleratorze linowym do energii pracy pierścienia akumulacyjnego tj. kilku GeV (Balerna i Mobilio, 2015). Następnie elektrony są przenoszone linią transferową do pierścienia akumulacyjnego. System wstrzykuje wiele paczek elektronowych, aby osiągnąć wysokie natężenia wiązki w pierścieniu akumulacyjnym. Schemat budowy pierścienia akumulacyjnego wraz z jego elementami przedstawiono na rys. 3.4.1.

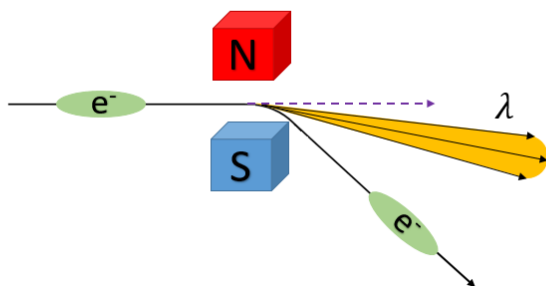


Rys. 3.4.1. Schemat budowy pierścienia akumulacyjnego III-generacji wraz z akceleratorem liniowym i pierścieniem wzmacniającym. Na rysunku oznaczono główne elementy pierścienia: magnesy zakrzywiające, soczewki, system RF oraz wyjścia wiązki do linii badawczych. Na prostych odcinkach pierścienia oznaczono urządzenia wstawkowe – wiggler oraz undulator.

Układ iniekcji wiązki (źródło elektronów, liniak , linia transferowa) oraz pierścień akumulacyjny pracują w warunkach ultrawysokiej próżni. Wiązka elektronów musi być zamknięta w komorze próżniowej, w której ciśnienie powietrza jest obniżone do około 10^{-9} Torr lub mniej, aby zapobiec utracie cząstek w wyniku rozproszenia na atomach gazu (Wiedeman, 2003). Niskie ciśnienie uzyskuje się przez umieszczenie wzdłuż toru kołowego wielu pomp próżniowych pracujących w trybie ciągłym.

Magnesy zakrzywiające w pierścieniu akumulacyjnym służą do odchylenia wiązki elektronów jak również jako źródło promieniowania synchrotronowego (Kisiel, 2006). Zasadę działania magnesu zakrzywiającego podczas przejścia przez magnes wiązki elektronów przedstawia rys. 3.4.2. Magnesy zakrzywiające umieszczone są w uporządkowany sposób, umożliwiając stałą ścieżkę paczek elektronowych wzdłuż akceleratora. Położenie i kąt odchylenia magnesów zakrzywiających określa geometrię pierścienia akumulacyjnego. Chociaż nazywamy to akceleratorem kołowym, kształt w rzeczywistości nie jest kołowy. Szereg odcinków łukowych (magnesy zakrzywiające) jest przerywany odcinkami prostymi, stanowiącymi miejsce do wprowadzenia elementów niezbędnych do diagnostyki, formowania i przyspieszania wiązki elektronów, a także do zainstalowania elementów wstawkowych (Bharti i Goyal, 2018).

Magnes zakrzywiający

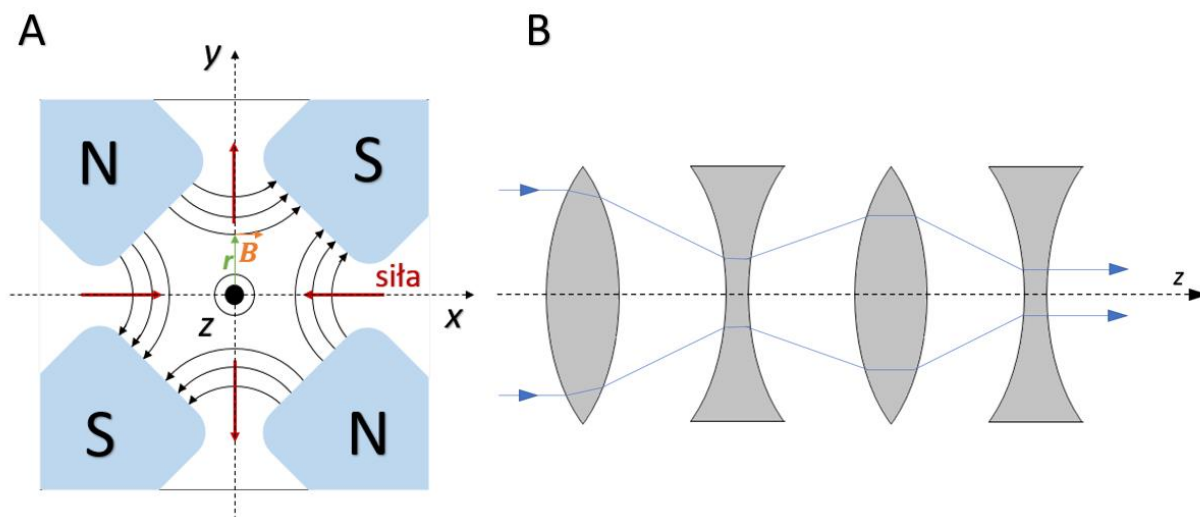


Rys. 3.4.2. Schemat zasady działania magnesu zakrzywiającego podczas przejścia przez magnes wiązki elektronów.

Energia utracona w wyniku promieniowania hamowania podczas przejścia przez magnes zakrzywiający musi zostać skompensowana przez równoważne przyspieszenie. Wzdłuż pierścienia zainstalowane są specjalne wnęki przyspieszające, generujące synchronicznie przyspieszające pole elektryczne. Przyspieszenie kompensuje straty energii na promieniowanie. Pola elektryczne oscylują przy częstotliwościach rzędu 500 MHz, a właściwe przyspieszenie następuje tylko wtedy, gdy elektrony przechodzą przez wnękę w określonym czasie. Obwód pierścienia akumulacyjnego musi być całkowitą wielokrotnością długości fali częstotliwości radiowej (ang. radio frequency, RF).

Soczewki kwadrupolowe i wyżej polowe służą do skupiania wiązek w akceleratorach. Soczewki (magnesy) kwadrupolowe są umieszczone na prostych odcinkach pomiędzy magnesami zakrzywiającymi. Kwadrupole działają podobnie jak soczewki szklane w optyce, zapewniając silne ogniskowanie wiązki cząstek, które zbyt odychylają się od idealnej orbity (względem toru referencyjnego) wokół której oscylują, ograniczając ich amplitudę. Zastosowanie soczewek kwadrupolowych zapewnia ograniczenia w stratach wiązki elektronów podczas pracy akceleratora. Pojedyncza soczewka kwadrupolowa skupia wiązkę w jednej współrzędnej i rozprasza w drugiej. Zasada ogniskowania wiązki polega na zastosowaniu układu magnesów, które na przemian skupiają i

rozpraszają wiązkę cząstek, co pozwala na otrzymanie wiązki o bardzo małych rozmiarach. Wiązka cząstek przechodzących kolejno przez magnesy skupiające i rozpraszające działa analogicznie jak wiązka optyczna przechodząca przez układ złożony z soczewek skupiających i rozpraszających. Schematyczny przekrój przez pojedynczą soczewkę kwadrupolową oraz układu soczewek optycznych, obrazujących zasadę ogniskowania wiązki promieniowania przedstawia rys. 3.4.3. Wiązka przechodząca przez układ soczewek ostatecznie ulega skupieniu. Z kolei magnesy sześciopole służą do korygowania aberracji chromatycznych spowodowanych ogniskowaniem przez magnesy kwadrupolowe cząstek o różnych energiach (Bharti i Goyal, 2018).



Rys. 3.4.3. Schematyczny przekrój przez pojedynczą soczewkę kwadrupolową (A) oraz analogia optyczna układu soczewek obrazująca zasadę ogniskowania wiązki promieniowania (B).

Urządzenia wstawkowe

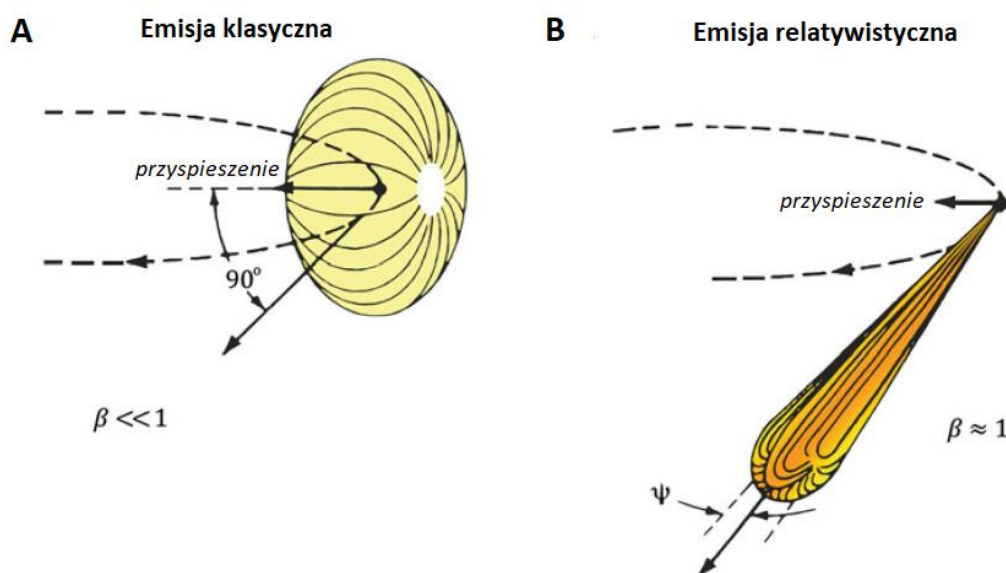
Synchrotrony trzeciej generacji pozwalają na użycie urządzeń wstawkowych wbudowanych na prostoliniowych odcinkach pierścienia akumulacyjnego. Urządzenia wstawkowe zbudowane są z ustawionych naprzemiennie identycznych, silnych magnesów trwałych wytwarzających poprzeczne, sinusoidalne pole magnetyczne (Kisiel, 2006). Przechodząc przez takie naprzemiennie struktury, elektrony oscylują prostopadle do kierunku ich ruchu, a więc emitują promieniowanie synchrotronowe podczas każdej indywidualnej zmiany kierunku ruchu, co powoduje podwyższenie natężenia wiązki promieniowania synchrotronowego nawet o kilka rzędów w porównaniu do promieniowania wytworzonego przez magnes zakrzywiający (Balerna i Mobilio, 2015). Do urządzeń tych zaliczane są magnesy wigglera (pojedyncze, wielobiegunowe i helikoidalne) oraz undulatory przedstawione schematycznie na rys. 3.4.4.

Magnesy Wigglera są używane do wytwarzania promieniowania o szerokim spektrum i wysokim natężeniu, oraz energii fotonów mogących znacznie przewyższać te dostępne tylko z magnesów zakrzywiających. Pojedynczy magnes Wigglera to układ trzech par magnesów, ułożonych naprzemiennie biegunami N i S, z których jeden (środkowy) jest magnesem korekcyjnym. Elektron po przejściu przez taki układ zachowuje pierwotny, niezaburzony kierunek ruchu (Kisiel, 2006). Magnesy

$$P_c [kW] = 0.265 E^3 [GeV] B [T] i [mA] \quad (3.33)$$

W zależności od prędkości generującej cząstki, wiązka emitowanego promieniowania różni się pod względem rozkładu kąтового i spektralnego a także intensywności. W przypadku klasycznej emisji, kiedy prędkość elektronu jest dużo mniejsza niż prędkość światła c ($v \ll c$) emituje on promieniowanie elektromagnetyczne o kątowym rozkładzie podobnym do oscylującego dipola z maksimum intensywności w kierunku prostopadłym do przyspieszenia, co schematycznie przedstawiona rys. 3.4.5 A. W przypadku efektu relatywistycznego, gdy prędkość elektronów wzrasta do wartości relatywistycznych, a więc bliskich prędkości światła ($v \approx c$), rozkład kątowny promieniowania zostaje skompresowany w wąski stożek zgodny z kierunkiem ruchu, co powoduje emisję promieniowania w kierunku stycznym do orbity cząstki, co przedstawiono na rys. 3.4.5 B. Kąt połówkowy pionowego rozwarcia kąowego Ψ w stożku emisji wyraża się wzorem (Balerna i Mobilio, 2015):

$$\Psi \approx mc^2/E \approx \gamma^{-1} \text{ gdzie dla elektronów } \gamma = 1957E [GeV] \quad (3.34)$$



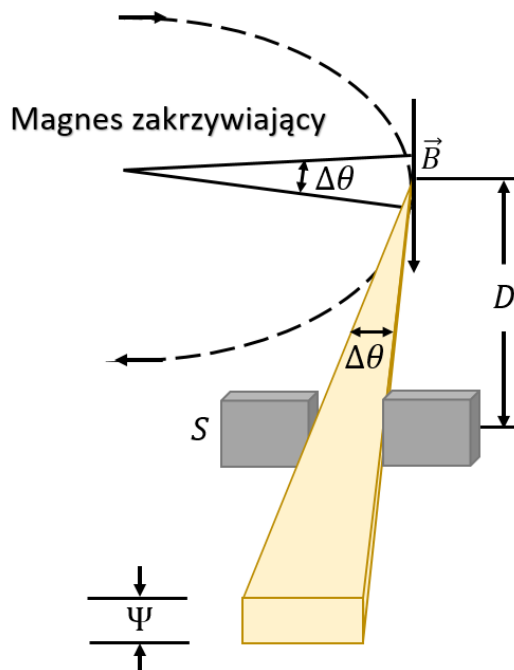
Rys. 3.4.5. Wiazka promieniowania emitowanego podczas ruchu elektronu w polu magnetycznym, na którą działa przyspieszenie dośrodkowe, poruszająca się z prędkością dużo mniejszą niż prędkość światła (A) oraz z prędkością relatywistyczną gdzie stosunek prędkości elektronu v do prędkości światła c (B) jest w przybliżeniu równy jedności (Balerna i Mobilio, 2015).

Przykładowo dla pierścienia akumulacyjnego synchrotronu Solaris, Uniwersytetu Jagiellońskiego (Kraków, Polska) o energii elektronów $E = 1,5 \text{ GeV}$ zgodnie ze wzorem 3.34 kąt połówkowy pionowego rozwarcia kąowego jest równy $\Psi \approx 0,34 \text{ mrad} \approx 0,0195^\circ$: Wartość ta pokazuje jak silnie promieniowanie synchrotronowe jest skolimowane. Ze względu na ruch elektronów po orbicie i emisję promieniowania wzdłuż stycznej nie jest możliwe zachowanie zbieżności w poziomie bez dodatkowych elementów kolimujących wiązkę. W tym celu, zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 3.4.6,

aby określić poziomą rozwartość kątową $\Delta\theta$ używa się kolimatorów S o szczeliny w i odległości D od orbity elektronu. Zatem poziomą rozwartość kątową określa wzór (Balerna i Mobilio, 2015):

$$\Delta\theta = \frac{w}{D} \gg \Psi \quad (3.35)$$

Oznacza to, że całe promieniowanie emitowane wzdłuż łuku orbity $\Delta\theta$ jest zbierane i sumowane, a naturalna wąska kolimacja ψ jest zachowana tylko w kierunku pionowym, prostopadłym do płaszczyzny orbity.



Rys. 3.4.6. Promieniowanie synchrotronowe emitowane przez relatywistyczny elektron poruszający się w polu magnetycznym prostopadle do płaszczyzny orbity elektronu. Ψ jest dwukrotnością naturalnej pionowej rozwartości kątowej, podczas gdy $\Delta\theta$ jest poziomą rozwartością kątową. $\Delta\theta$ przyjmuje zwykle wartość znacznie większą niż Ψ , którą ogranicza się poziomymi kolimatorami (S) tworzącymi szczelinę w odległości D od magnesu zakrzywiającego.

Wiązka promieniowania hamowania, wytworzona w pierścieniu akumulacyjnym jest charakterystyczna dla danego źródła. Może ona zostać scharakteryzowana na gruncie klasycznej elektrodynamiki zastosowanej do obliczeń ruchu relatywistycznych naładowanych cząstek. Wiązkę charakteryzują takie parametry jak: emitancja, jasność źródła, strumień świetlny oraz energie elektronów wytwarzających promieniowanie, które wpływają na energie wytwarzanych fotonów.

Emitancja jest parametrem charakteryzującym uporządkowanie wiązki cząstek w akceleratorze. Jest miarą rozrzutu cząstek tworzących paczki elektronowe w przestrzeni fazowej (położeń i pędów), a więc miarą nieuporządkowania w wiązce. Emitancja jest powiązana z przestrzennym rozkładem natężenia promieniowania hamowania oraz z wartościami kątowymi $\Delta\theta$ i Ψ . Rozkład natężenia jest opisywany przez rozmiary wiązki elektronów w płaszczyźnie $x(z)$, który przy założeniu rozkładu gaussowskiego jest scharakteryzowany przez odchylenia standardowe σ_x i σ_z oraz

dywergencje kątowne σ'_x i σ'_z (Kisiel, 2006). Dywergencje pozwalają na określenie emitancji poziomej ε_x i pionowej ε_z . Zwyczajowo podawanych w jednostkach [długość x kąt] np. [nm Rad]. Emitancja nie zmienia się przy przejściu wiązki przez soczewki i korektory (jest niezmiennikiem transformacji optycznej wiązki) (Kołodziej, 2017). Emitancja pozioma ze względu na działanie magnesów jest wielokrotnie większa niż emitancja pionowa.

Jednym z najistotniejszych parametrów charakteryzujących źródło jest strumień fotonów, czyli natężenie promieniowania wysyłane w pełny kąt bryłowy oraz jasność spektralna źródła. Jest ona definiowana jako strumień promieniowania na jednostkę powierzchni i jednostkę kąta bryłowego lub jako liczba cząstek na jednostkę powierzchni i jednostkę kąta bryłowego dla promieniowania monochromatycznego (o określonej energii), co przedstawia wzór (Kołodziej, 2017):

$$\Delta L = \frac{\Delta\Phi}{\Delta s \Delta\Omega} \quad [\text{W/sr m}^2] \text{ lub } [1/\text{sr m}^2] \quad (3.36)$$

gdzie Δs to jednostkowy przedział powierzchni a $\Delta\Omega$ jednostkowy kąt bryłowy. Iloraz $\Delta s \Delta\Omega$ jest niezmiennikiem optyki geometrycznej.

Jedną z głównych właściwości promieniowania synchrotronowego jest wysokie natężenie wiązki fotonów. Natężenie promieniowania wyemitowanego w zakresie widmowym $\Delta\lambda$ możemy wyrazić wzorem (Kisiel, 2006):

$$\frac{I}{\Delta I} = \frac{7,9 \cdot 10^{14} G(y) i E^2 \Delta\lambda}{R^2} \quad (3.37)$$

gdzie: R - promień toru elektronów w m, E - energia elektronów w GeV, $\Delta\lambda$ – zakres widmowy, $G(y)$ – funkcja charakterystyczna rozkładu opisana funkcją Bessela, i – natężenie prądu elektronowego w mA

Kolejną własnością wiązki promieniowania jest bardzo szerokie i ciągłe widmo, które obejmuje zakres od wysokoenergetycznej wartości granicznej, określonej przez maksymalną energię kinetyczną promieniujących cząstek w zakresie twardego promieniowania rentgenowskiego, do zakresu niskoenergetycznych fotonów, którym odpowiadają długości fali w bardzo dalekiej podczerwieni. Promieniowanie synchrotronowe wyróżnia się również wysokim stopniem polaryzacji liniowej wzdłuż kierunku stycznej do toru elektronu w akceleratorze. Polaryzacja liniowa występuje wzdłuż kierunku stycznej do toru elektronu, natomiast poza kierunkiem stycznej występuje polaryzacja kołowa (Kisiel, 2006).

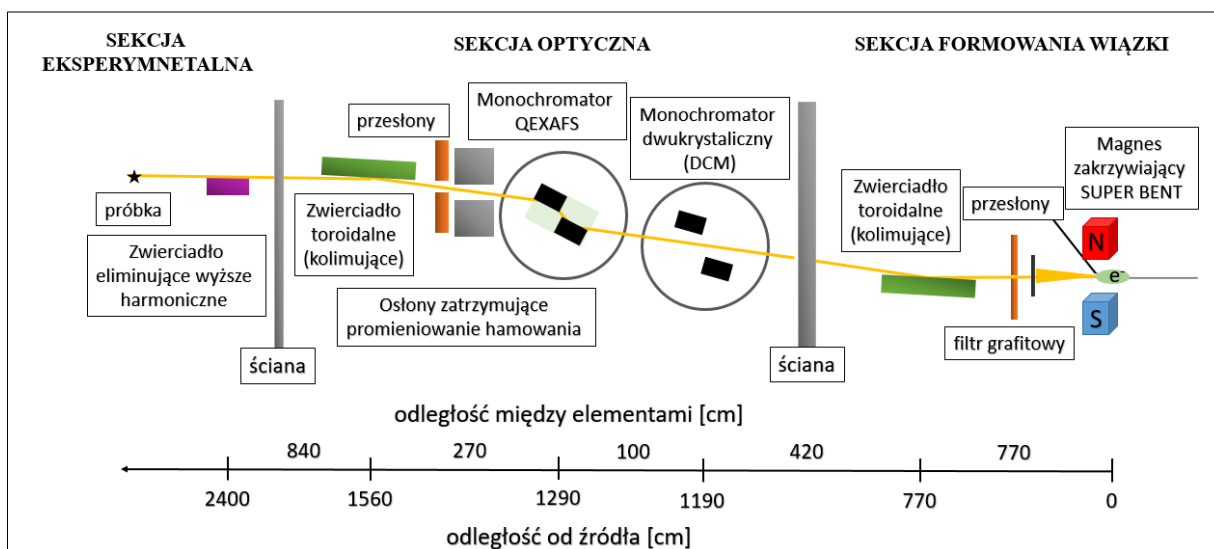
Wiązki wyemitowane w pierścieniu akumulacyjnym mają określoną charakterystykę czasową związaną z podróżowaniem elektronów w paczkach. Paczki elektronów emitują impulsy promieniowania trwające kilka ns lub ps, a w synchrotronach IV-generacji nawet rzędu fs. Ze względu na uporządkowaną strukturę paczek elektronowych w pierścieniu akumulacyjnym impulsy fotonów emitowane są w ściśle określonych odstępach czasu (Gawelda, Szlachetko i Milne, 2016; Pellegrini, 2000).

3.5. Synchrotronowe linie badawcze

Synchrotronowe pierścienie akumulacyjne, składają się z wielu sekcji zakrzywiających ruch cząstek naładowanych, generujących promieniowanie synchrotronowe. Każda sekcja zakrzywiająca otwiera się na eksperymentalną linię wiązki (z ang. beamline) zwaną linią badawczą. Linie badawcze są zbudowane stycznie do orbity wiązki elektronowej pierścienia akumulacyjnego i wychwytyują promieniowanie emitowane przez magnesy zakrzywiające, wigglery lub undulatory. Linia badawcza to zespół urządzeń składających się z początkowej sekcji formowania wiązki zwanej Front-End'em, sekcji optycznej oraz końcowego stanowiska eksperymentalnego. Dobór komponentów linii oraz elementów stanowiska eksperymentalnego zależy od wykorzystywanych metod doświadczalnych oraz zakresu widmowego planowanego do wykorzystania w eksperymentach.

Linia eksperymentalna SuperXAS synchrotronu Swiss Light Source (SLS)

Linia eksperymentalna SuperXAS synchrotronu Swiss Light Source (SLS) w Instytucie Paula Scherrera (Villigen w Szwajcarii) jest linią dedykowaną do rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej XAS oraz rentgenowskiej spektroskopii emisyjnej XES. Linia wyposażona jest w szeroką gamę układów detekcji z możliwością pomiaru próbek w różnych środowiskach, oraz badań w czasie rzeczywistym trwania procesów chemicznych, dzięki czemu jest cennym narzędziem badawczym w takich dziedzinach nauki jak: materiałoznawstwo, kataliza, nauki o środowisku, biologia, geologia i archeologia. Linia eksperymentalna SuperXAS podzielona jest na trzy sekcje stanowiące oddzielne pomieszczenia: początkową część formowania wiązki zwaną Front-End'em, sekcję optyczną oraz końcową, sekcję eksperymentalną. Schemat linii przedstawiony jest na rys. 3.5.1.

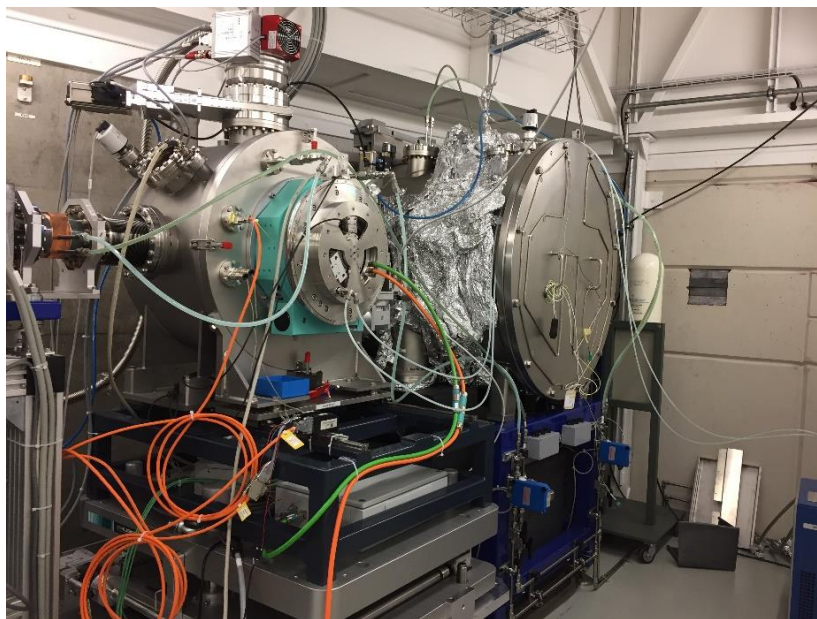


Rys.3.5.1. Schemat linii badawczej SuperXAS synchrotronu SLS z podziałem na sekcje wraz z odległościami poszczególnych elementów od źródła i względem siebie.

Sekcja formowania wiązki rozpoczyna się magnesem zakrzywiającym Super Bend o wartości indukcji magnetycznej równej 2.9 T. Wytwarzana podczas przejścia paczki elektronowej przez magnes, wiązka

fotonów o energii krytycznej 11,1 keV posiada szeroki zakres widmowy od około 4 keV do 32 keV oraz wysoką intensywność promieniowania w miejscu próbki o wartości od 10^{11} do 10^{12} fotonów na sekundę w monochromatycznej wiązce (Müller, Nachtegaal, Just, Lützenkirchen-Hecht i Frahm, 2016). Pierwszym elementem optycznym jest monokrystaliczne, krzemowe lustro kolimacyjne. Lustro to kolimuje wiązkę rentgenowską w kierunku pionowym co ma znaczenie dla otrzymania energetycznej zdolności rozdzielczej monochromatora. Ponadto odcina ono część emitowanego widma o wysokiej energii (zmniejszając obciążenie cieplne) oraz usuwa częściowo wyższe harmoniczne.

W pomieszczeniu optyki rentgenowskiej (rys. 3.5.2) znajdują się dwa monochromatory. Pierwszy z nich to podwójny, krystaliczny monochromator (ang. Double Crystal Monochromator, DCM) o stałej wysokości wyjścia wiązki w stosunku do pierwszego kryształu. Układ wyposażony jest w dwa zestawy kryształów krzemowych: pierwszy o wskaźnikach Millera Si(111) – pozwalający na uzyskanie niższych energii (4,5keV – 25 keV) oraz drugi o wskaźnikach Si(311) – dla wyższych energii (9 keV - 35keV) (Paul Scherrer Institut PSI). Dodatkowo, kryształ Si(311) zapewnia większą energetyczną zdolną rozdzielczą. Kryształy umieszczone są na goniometrze obracającym się w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara dla pozytywnych kątów Bragga i chłodzone są wodą przez obieg wykonany z miedzianego układu chłodzącego.



Rys. 3.5.2. Sekcja optyki linii SuperXAS z widocznym monochromatorem dwukrystalicznym DCM (od prawej) oraz monochromatorem QEXAFS.

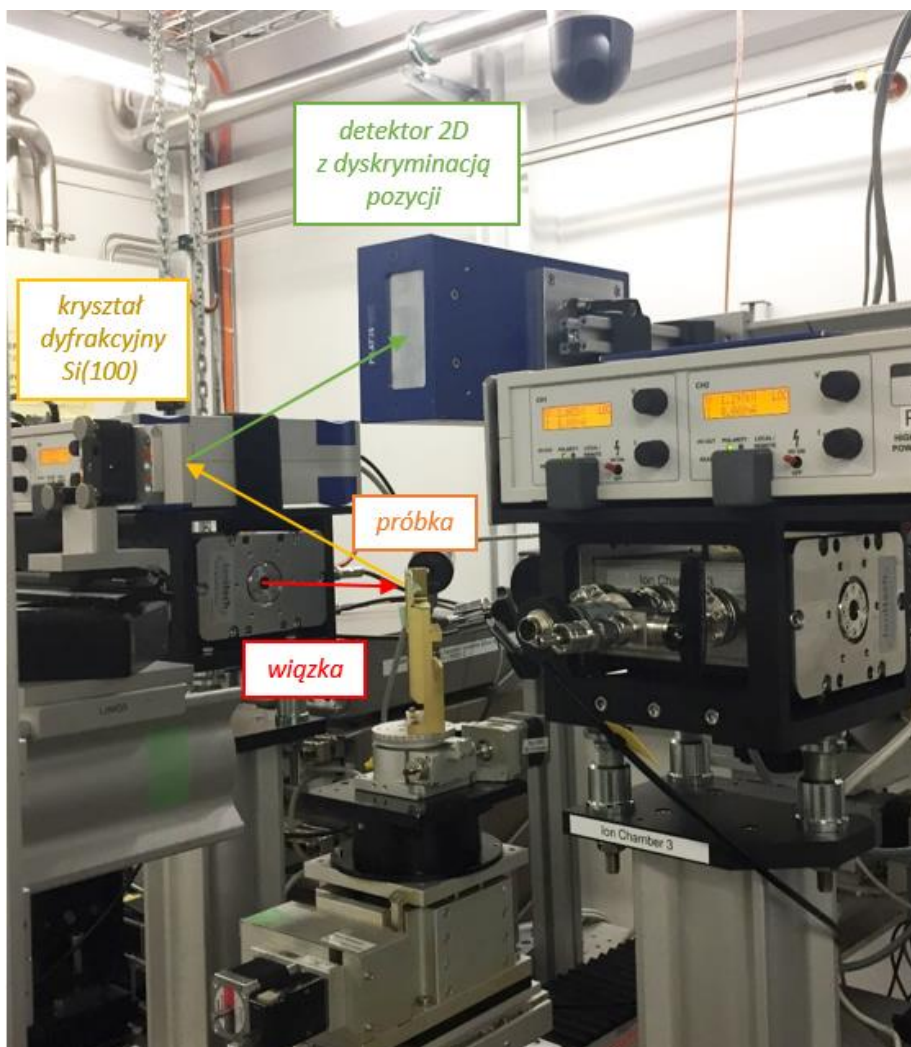
W przypadku badań w których wymagana jest szybka rejestracja widm, linia SuperXAS oferuje możliwość skorzystania z próżniowego monochromatora QEXAFS (ang. Quick scanning Extended X-ray Absorption Fine Structure) ustawionego zaraz za DCM (patrz rys. 3.5.2.). Monochromator umożliwia szybkie i ciągłe skanowanie energii z wysoką dokładnością oraz powtarzalnością. Skanowanie realizowane jest przez płynną oscylację kryształów monochromatora, zmieniającą w sposób ciągły kąt Bragga, a tym samym odbitą energię. Układ wyposażony jest w dwa kryształy, również Si(111) i Si(311), które w przypadku monochromatora QEXAFS cięte są kanałowo

(channel-cut crystals) i umieszczone obok siebie (Müller, Lützenkirchen-Hecht i Frahm, 2015). Zmiana kryształu odbywa się przez poziomy ruch komory próżniowej. Układ pozwala na skanowanie z prędkością do ok. 40 skanów na sekundę dla określonego zakresu energii rzędu nawet kilkuset elektronowoltów. Energia fotonu jest zwiększana i zmniejszana w ciągu jednego cyklu, a zatem szybkość akwizycji widm absorpcyjnych jest dwukrotnie większa od częstotliwości drgań mechanicznych (Müller, Nachtegaal, Just, Lützenkirchen-Hecht i Frahm, 2016).

Ostatnim elementem w pomieszczeniu z optyką jest drugie, toroidalne monokrystaliczne zwierciadło krzemowe, którego zadaniem jest skupienie wiązki promieniowania kierowanej do pomieszczenia eksperymentalnego. Już w sekcji eksperymentalnej znajduje się ostatnie ze zwierciadeł, mające na celu eliminację harmonicznych wyższego rzędu z wiązki.

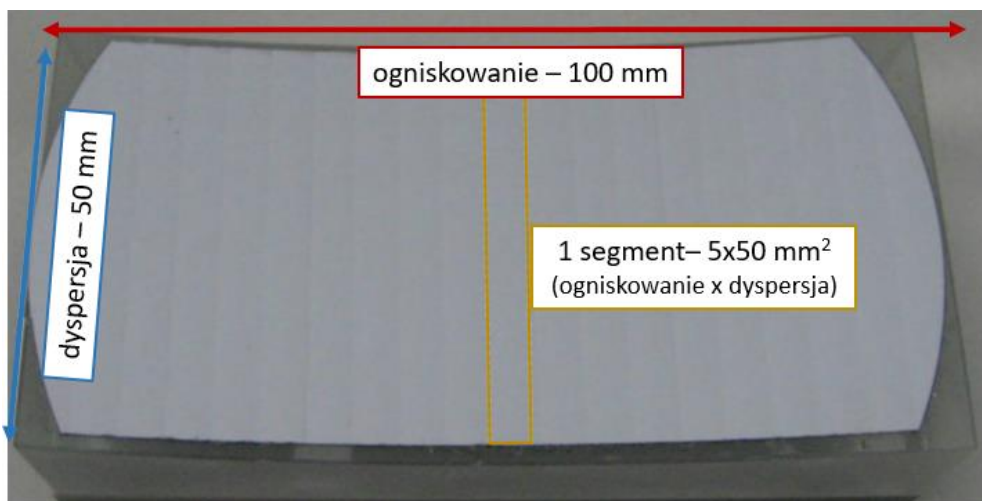
Część eksperymentalna linii badawczej SuperXAS wyposażona jest w szeroką gamę układów detekcji z możliwością pomiaru próbek w różnych środowiskach. Dostępne techniki obejmują pomiary XAS w trybie transmisji lub fluorescencji oraz quick-scanning XAS (QEXAFS) pozwalające na pomiary czasowe (Müller, Nachtegaal, Just, Lützenkirchen-Hecht i Frahm, 2016), pomiary XAS typu „pump-probe” od nasosekundowej do milisekundowej skali czasu (Smolentsev i inni, 2014; Smolentsev i inni, 2013), wysokorozdzielcze pomiary XES za pomocą spektrometrów emisyjnych promieniowania rentgenowskiego w geometrii von Hamos’a (Szlachetko i inni, 2012) lub Johanna (Kleymenov i inni, 2011; Kleimenov i inni, 2009), a także pomiary operando, czyli połączenie komplementarnych technik badawczych np. SAXS (rozpraszania promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami, ang. Small Angle X-ray Scattering) i XAFS (Povia i inni, 2018).

W prezentowanej pracy doktorskiej, na linii SuperXAS przeprowadzone zostały pomiary widm absorpcyjnych i emisyjnych. Pomiary XAS przeprowadzono wokół krawędzi K tytanu w trybie fluorescencji. Detekcja widm XAS odbyła się z użyciem pięcioelementowego krzemowego detektora dryfowego SDD. Z kolei pomiary emisyjne prowadzone były przy pomocy dyspersyjnego spektrometru w geometrii von Hamos’a z segmentowym kryształem analizującym (Szlachetko i inni, 2012), którego schemat i metoda działania opisane zostały w rozdziale 3.2. Przy użyciu spektrometru prowadzone są pomiary widm XES w trybie dyspersyjnym, pozwalającym na detekcję promieniowania rentgenowskiego w szerokim zakresie energetycznym (od kilkudziesięciu do kilkaset eV) bez elementów skanujących w czasie trwania pomiarów. Umożliwia to prowadzenie eksperymentów wymagających krótkich czasów akwizycji. Dzięki zastosowaniu kryształów dyfrakcyjnych w formie wąskich segmentów, energetyczna zdolność rozdzielcza spektrometru jest rzędu 200-300 meV z równoczesnym zapewnieniem wysokiej wydajności detekcji. Spektrometr w geometrii von Hamos'a zainstalowany na linii SuperXAS i przedstawiony na rys. 3.5.3., wyposażony jest w kryształy dyfrakcyjne pozwalające na pomiary promieniowania X w szerokim zakresie energii od 4 keV do 15 keV.



Rys. 3.5.3. Zdjęcie stacji eksperymentalnej SuperXAS w układzie dyspersyjnego spektrometru w geometrii von Hamos'a wraz z oznaczonymi elementami układu i kierunkiem padania promieniowania. Na zdjęciu układ z zastosowaniem segmentowego kryształu dyfrakcyjnego Si(100) oraz detektora pikselowego PILATUS 100K.

Spektrometr w geometrii von Hamos'a pracuje przy promieniu ogniskowania wynoszącym 25 cm. Stosowane kryształy dyfrakcyjne mają formę 20 wąskich segmentów, każdy o wymiarach $5 \times 50 \text{ mm}^2$ (ogniskowanie \times dyspersja). Rys. 3.5.4 przedstawia opisywany kryształ segmentowy z oznaczonymi kierunkami ogniskowania i rozpraszania. Zdjęcie przedstawia kryształ krzemowy Si (111). Pomiary w geometrii von Hamos'a na linii SuperXAS mogą być wykonywane z użyciem detektorów z dyskryminacją pozycji. Są to: mikro-paskowy detektor krzemowy MYTHEN II składający się z 1280 pasków o wymiarach $0,05 \times 8 \text{ mm}^2$, oraz pikselowy detektor 2D PILATUS 100K o rozmiarze piksela $0,172 \times 0,172 \text{ mm}^2$. Oba detektory pracują w trybie zliczania fotonów z progiem energii (ang. energy-thresholded photon-counting mode). Linia oferuje cztery rodzaje kryształów krzemowych: Si(111), Si(733), Si(211), Si(531) oraz trzy germanowych: Ge(111), Ge(100), Ge(311). Jeden rodzaj kryształu obejmuje zakres kilkuset eV.



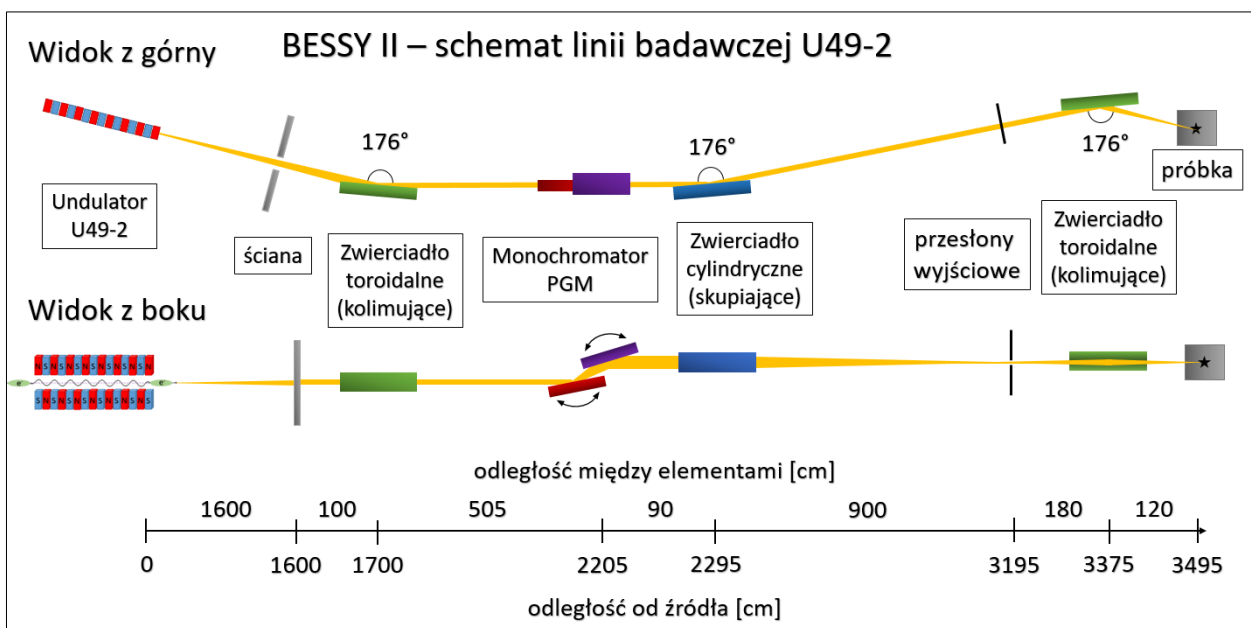
Rys. 3.5.4. Krzemowy kryształ segmentowy Si(111) z pojedynczym segmentem o rozmiarze $5 \times 50 \text{ mm}^2$.

Linia PGM dla undulatora U49-2 synchrotronu BESSY II

Linia eksperymentalna PGM U49-2 synchrotronu BESSY II w Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) w Niemczech jest linią pracującą w reżimie miękkiego promieniowania rentgenowskiego. Głównym przeznaczeniem linii jest zapewnienie bardzo wysokiego strumienia fotonów o wysokiej jasności w pozycji próbki w szerokim zakresie energii fotonów od 85 do 1600 eV (HZB, 2016) przy wysokiej rozdzielczości spektralnej. Linia wykorzystuje monochromator z płaską siatką (PGM), z trybem pracy w stałej energetycznej zdolności rozdzielczej (Senf i inni, 1998).

Budowa linii badawczej PGM U49

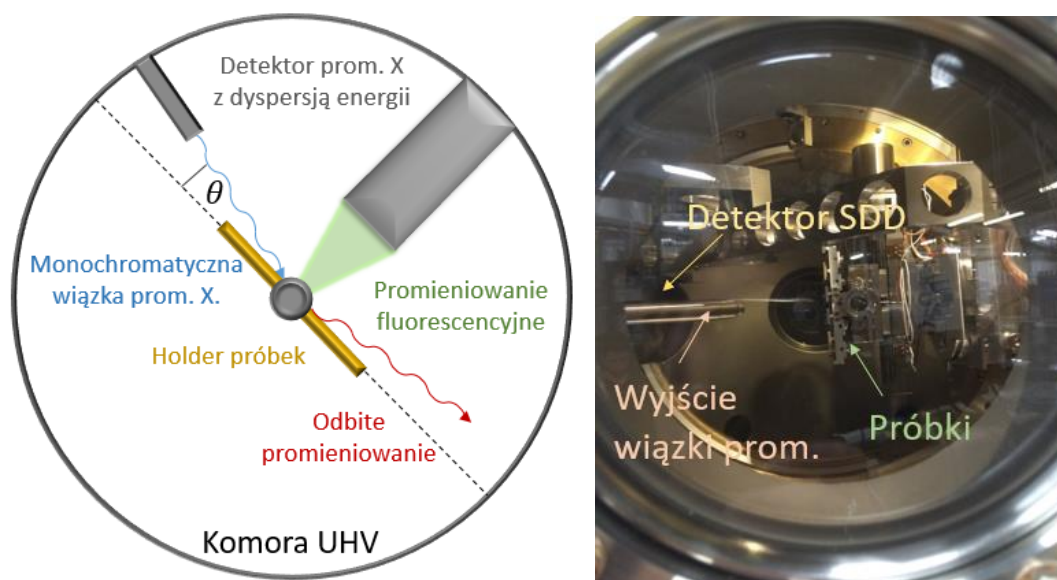
Linia badawcza PGM synchrotronu BESSY II (energia elektronów 1.7 GeV) której schemat ilustruje rys. 3.5.5, jako źródło promieniowania synchrotronowego wykorzystuje undulator U49-2 o 84 okresach i długości okresu 49.4 mm (Bahrtdt, Gaupp, Ingold, Scheer i Gudat, 1998). Pierwszym elementem optycznym linii pomiarowej jest zwierciadło toroidalne odchylające wiązkę w poziomie oraz kolimujące promieniowanie synchrotronowe zarówno w kierunku pionowym, jak i poziomym. Skolimowana wiązka jest kierowana na monochromator PGM gdzie ulega odbiciu od płaskiego zwierciadła, a następnie zostaje ugięta przez płaską siatkę o ściętym profilu (ang. blazed gratings) (Sawhney, Senf i Gudat, 2001). Aby uzyskać wysoki strumień spektralny, stosuje się dwie siatki o ściętym profilu o gęstości linii 300 linii/mm i 1200 linii/mm. Za siatką umieszczone jest skupiające zwierciadło cylindryczne, odchylające wiązkę w poziomie, które ogniskuje wiązkę skolimowaną pionowo na szczelinie wyjściowej. Ostatnim elementem optycznym jest zwierciadło toroidalne, kolimujące wiązkę wychodzącą z przesłony wyjściowej w pionie i poziomie, co skutkuje stosunkowo małym rozmiarem plamki na próbce wynoszącym 70 mm x 20 mm. Linia dostarcza do próbki wiązkę spolaryzowaną liniowo (HZB, 2016).



Rys. 3.5.5. Schemat linii eksperymentalnej U49-2 z monochromatorem PGM synchrotronu BESSY II wraz z odległościami poszczególnych elementów od źródła i względem siebie.

Stacja eksperymentalna

Stacja eksperymentalna dedykowana jest pomiarom spektroskopowym XAS, XES a także Rezonansowemu nieelastycznemu rozpraszaniu (ang. resonant inelastic X-ray scattering, RIXS) i spektroskopii fotoelektronów (XPS). Na linii prowadzone są głównie eksperymenty dotyczące badań chemii i fizyki powierzchni, ale również nad wybranymi zagadnieniami badań molekularnych i atomowych (HZB, 2016). Ze względu na reżim miękkiego promieniowania układ detekcyjny jest zainstalowany w komorze UHV wyposażonej w 9-osiowy manipulator (Müller, Hönicke, Detlefs i Fleischmann, 2014). Pozwala to na bardzo precyzyjne ustawienie próbki w odniesieniu do wszystkich odpowiednich stopni swobody. Pomiary XAS prowadzone są w trybie fluorescencyjnym, z możliwością zmiany kąta padania θ między wiązką promieniowania rentgenowskiego a powierzchnią próbki w zakresie od -5° do 110° z rozdzielczością $0,0005^\circ$. Pozwala to na pomiary fluorescencyjne z użyciem kątów padania poniżej kąta krytycznego θ_c dla próbki w geometrii niskokątowej fluorescencji rentgenowskiej zwanej z ang. Grazing Incidence X-ray Fluorescence (GIXRF). Emitowane z próbki promieniowanie fluorescencyjne jest wykrywane za pomocą skalibrowanego krzemowego detektora dryftowego (SDD) zamontowanego pod kątem 90° względem padającej wiązki. Schemat układu pomiarowego oraz zdjęcie komory przedstawia rys. 3.5.6.



Rys. 3.5.6. Od lewej: Schemat układu pomiarowego pracującego w trybie fluorescencji oraz zdjęcie środka komory UHV z oznaczonymi elementami układu.

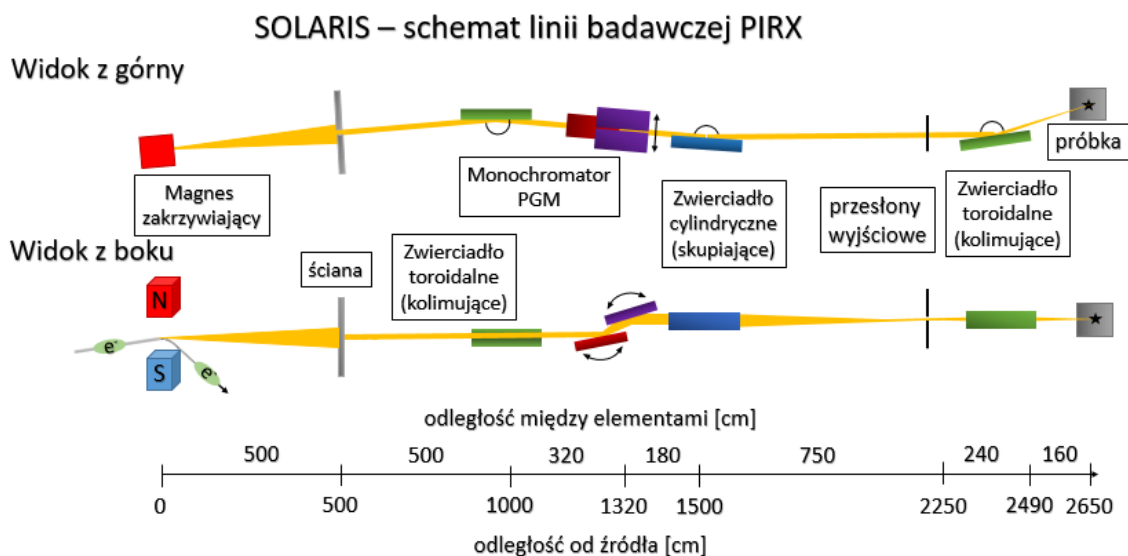
Linia eksperymentalna PIRX synchrotronu SOLARIS

Linia badawcza PIRX (ang. Premiere InstRument for Xas) Narodowego Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS Uniwersytetu Jagiellońskiego (Kraków, Polska) jest uniwersalną stacją badawczą dedykowaną pomiarom spektroskopowym widm XAS w reżimie miękkiego promieniowania rentgenowskiego. Linia pozwala na zaawansowane badania właściwości chemicznych, elektronowych, strukturalnych oraz magnetycznych, wykorzystując zjawisko rezonansowej absorpcji rentgenowskiej (XAS) oraz, poprzez kontrolę polaryzacji absorbowanego promieniowania, zjawiska: naturalnego dichroizmu liniowego (ang. X-ray natural linear dichroism, XNLD), magnetycznego dichroizmu kołowego (ang. X-ray magnetic circular dichroism XMCD) oraz liniowego (ang. X-ray magnetic linear dichroism, XMLD). Dostępny zakres energii fotonów (od 150 do 2000 eV) obejmuje krawędzie absorpcji K dla lekkich pierwiastków, od węgla do krzemu, krawędzie L pierwiastków o Z między 20 a 40, w tym pierwiastków 3d, a także krawędzie M wielu cięższych atomów, w tym pierwiastków 4f (Zając i inni, The soft X-rays spectroscopy beamline at the National Synchrotron Radiation Centre Solaris, 2020).

Budowa linii badawczej PIRX

Linia badawcza PIRX, której schemat ilustruje rys. 3.5.7, jako źródło promieniowania synchrotronowego wykorzystuje magnes zakrzywiający o wartości wektora indukcji magnetycznej równej 1.31 T. Wytworzona wiązka promieniowania po przejściu przez ścianę zewnętrzną pierścienia akumulacyjnego trafia na toroidalne zwierciadło kolimujące, którego zadaniem jest przekształcenie rozbieżnej wiązki ze źródła w wiązkę równoległą w płaszczyźnie pionowej. Przesłony wyjściowe skupiają również wiązkę w płaszczyźnie poziomej. Skolimowana wiązka światła pada na elementy optyczne monochromatora z płaską siatką (ang. plane grating monochromator, PGM), wyposażonego

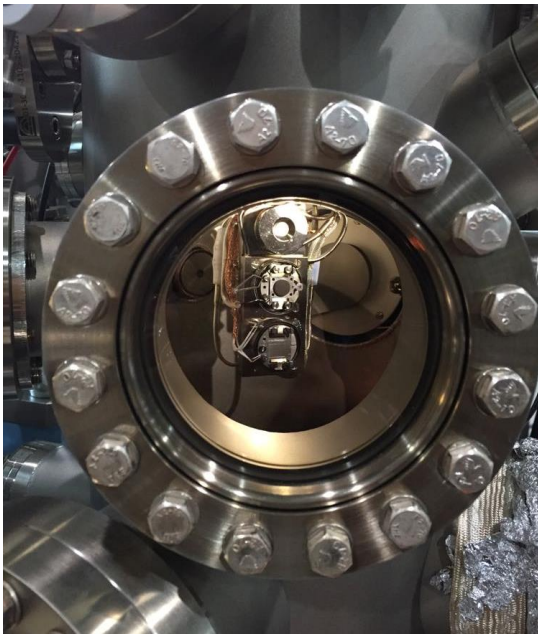
w dwie siatki dyfrakcyjne o profilu laminarnym (800 i 1600 linii/mm), umożliwiające uzyskanie energetycznej zdolności rozdzielczej ($\Delta E/E$) rzędu $2,5 \times 10^{-4}$ lub lepszej. Jest to najkorzystniejsze rozwiązanie w reżimie miękkiego promieniowania rentgenowskiego, pozwalające na zmniejszenie udziału harmonicznych wyższego rzędu oraz optymalizacji takich parametrów jak strumień i energetyczna zdolność rozdzielcza, zależnych od energii. Po przejściu przez monochromator światło pada na zwierciadło cylindryczne skupiające wiązkę w kierunku przesłon wyjściowych, które zamykają sekcje optyki linii. Otwarcie przesłon wyjściowych definiuje zdolność rozdzielczą oraz intensywność promieniowania padającego na próbkę.



Rys. 3.5.7. Schemat linii eksperymentalnej PIRX synchrotronu Solaris wraz z odległościami poszczególnych elementów od źródła i względem siebie.

Stacja eksperymentalna PIRX

Stacja badawcza XAS jest układem pracującym w ultrawysokiej próżni (UHV) i dedykowanym pomiarom w zakresie energii miękkiego promieniowania rentgenowskiego. Stacja składa się z dwóch komór: głównej komory pomiarowej oraz komory preparacyjnej. Komora preparacyjna umożliwia preparatykę próbek in situ, jak nanoszenie warstw różnego typu, czy zdzieranie z próbki powierzchniowych warstw atomowych przy użyciu argonowego działa jonowego z szeroką wiązką. W komorze preparacyjnej istnieje możliwość chłodzenia i wygrzewania próbek w zakresie temperatur od 150 K do 2000 K z układem dozującym tlen. Komora preparacyjna wyposażona jest w spektrometr LEED/AES oraz źródło par metali (Fe, Co, Au, Cr) kontrolowane wagą kwarcową. Transport próbek z i do komory preparacyjnej odbywa się przez śluzy próżniowe połączone z główną komorą pomiarową (Zając i inni, 2021). Zdjęcie próbki transportowanej do komory pomiarowej przedstawiono na rys. 3.5.8.



Rys. 3.5.8. Zdjęcie próbki w czasie transportu do komory pomiarowej stacji PIRX.

Głównym trybem detekcji sygnału w komorze pomiarowej jest całkowita wydajność elektronowa (ang. total electron yield, TEY) realizowana poprzez pomiar prądu wytworzonego promieniowaniem rentgenowskim w próbce. Sygnał rejestrowany w trybie TEY daje informację z głębokości kilku nm z powierzchni próbki. Dla próbek o niskim przewodnictwie dostępne są dwa inne tryby detekcji: tryb częściowego uzysku elektronów (ang. partial electron yield, PEY) z wykorzystaniem powielacza elektronowego (channeltron) oraz detekcja w trybie fluorescencji (partial fluorescence yield, PFY) z wykorzystaniem detektora krzemowego SDD (ang. silicon drift detector). W komorze pomiarowej możliwe jest przyłożenie do próbki zewnętrznego pola magnetycznego o indukcji do 0,14 T wzdłuż wiązki promieniowania, w celu wykorzystania efektów XMCD i XMLD. Ponadto próbka może być obracana wokół osi pionowej o $\pm 100^\circ$ w centrum elektromagnesu. Dla pomiarów w warunkach wysokiej i ultrawysokiej próżni jakie panują w komorze głównej istnieje możliwość zmiany temperatury próbki w zakresie od 20 do 660 K. Intensywność promieniowania w miejscu próbki to 10^9 - 10^{10} [fotonów/s/0.1 A] z rozmiarem plamki $250 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$.

Stacja PIRX przeznaczona jest do badania próbek litych lub proszkowych, kompatybilnych z UHV. Próbki nie powinny się ładować w czasie pomiaru. Standardowym nośnikiem próbek jest płytka Omicron dla próbek o maksymalnej wielkości 8mm x 10 mm (UJ, NARODOWE CENTRUM PROMIENIOWANIA SYNCHROTRONOWEGO SOLARIS, 2022).

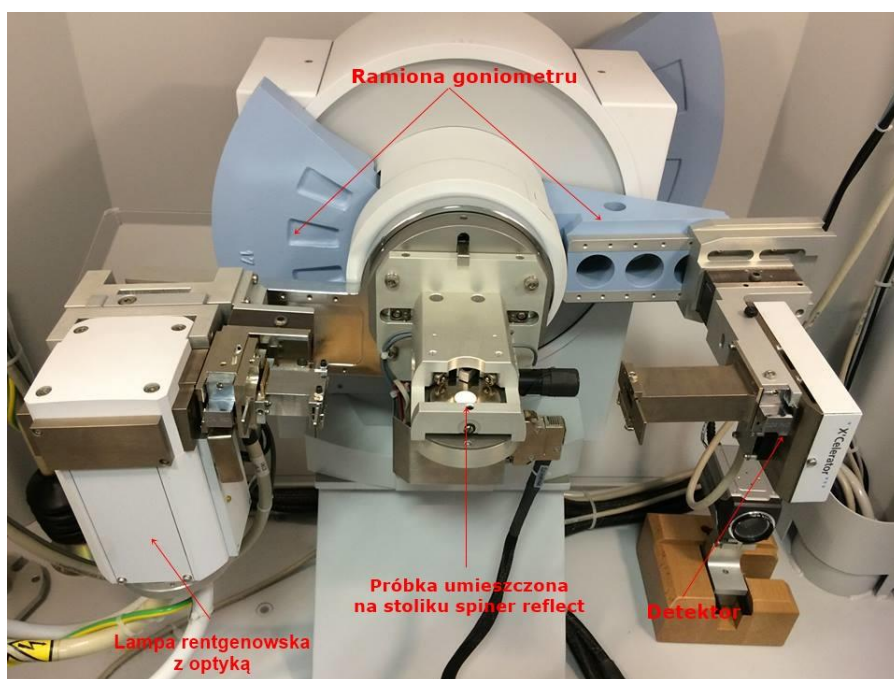
3.6. Laboratoryjne układy eksperymentalne

Dyfraktometr X'Pert Pro MPD (PANalytical)

Pomiary z zastosowaniem dyfrakcji rentgenowskiej przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru X'Pert Pro MPD (PANalytical), znajdującego się w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach. X'Pert Pro jest wielofunkcyjnym urządzeniem pozwalającym na pomiary metodami dyfrakcji rentgenowskiej (ang. X-ray diffraction, XRD), niskokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (ang. grazing

incidence X-ray diffraction, GIXRD) oraz reflektometrii rentgenowskiej (ang. X-ray reflectivity methods, XRR). Każda z metod dostarcza innych informacji o badanej próbce. Metoda XRD umożliwia identyfikację fazy materiału krystalicznego w próbce, GIXRD dostarcza informacji o strukturze krystalicznej powierzchni próbki, natomiast wykorzystując technikę XRR można uzyskać informacje o gęstości, grubości i chropowatości próbek warstwowych. Metody różnią się geometrią wykonywanego pomiaru (Stabrawa i inni, 2019).

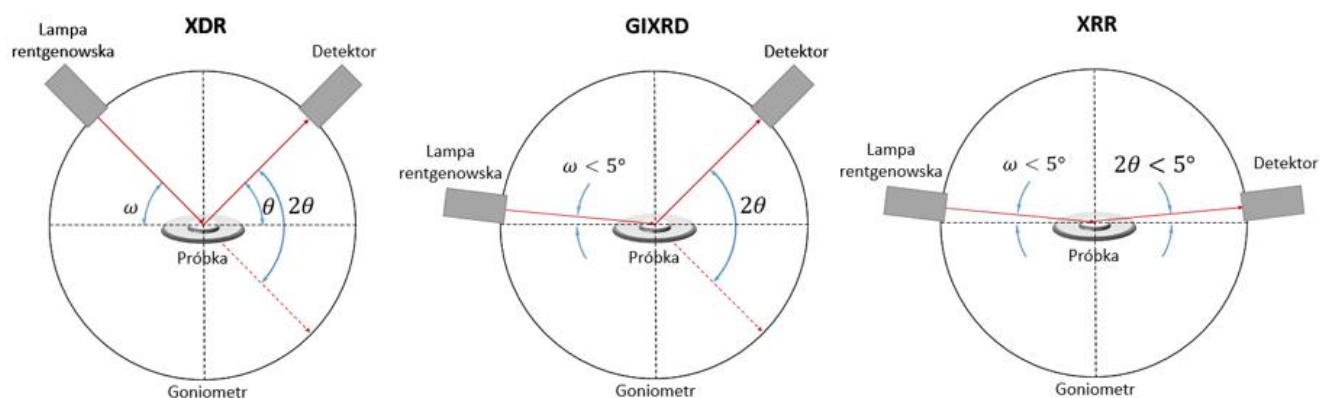
Podstawowymi elementami dyfraktometru są źródło promieniowania, uchwyt na próbki oraz detektor, których układ przedstawiony jest na rys. 3.6.1. Źródłem promieniowania dla dyfraktometru X'Pert Pro jest lampa rentgenowska z anodą Cu o mocy 1,8 kW i liniowym ogniskowaniu. Dyfraktometr wyposażony jest w uchwyt na próbki ze stolikiem pozycjonującym z możliwością ruchów w kierunkach X,Y,Z, oraz o kąty Tilt i Phi. Sygnał rejestrowany jest za pomocą 128-kanalowego, pozycjoczułego, krzemowego detektora paskowego (ang. position-sensitive silicon strip detector) X'Celerator o wymiarach kryształu 15×9 mm. Ruch źródła promieniowania rentgenowskiego i detektora do określonej pozycji, w zależności od zastosowanej techniki pomiaru (XRD, GIXRD lub XRR) umożliwia goniometr (PW3050/60) z rozdzielczością kątową $0,001^\circ$.



Rys. 3.6.1. Układ pomiarowy dyfraktometru X'Pert Pro z lampą rentgenowską stolikiem próbek spinner reflect oraz detektorem wielokanałowym. Źródło promieniowania i detektor umieszczone są na ramionach goniometru umożliwiając ich ruch względem próbki.

W geometrii XRD lampa rentgenowska i detektor są obracane wokół próbki, podczas gdy kąt, pod którym promieniowanie jest kierowane w kierunku próbki (ω) oraz kąt między próbka a ugiętymi promieniami rentgenowskimi (θ) są takie same. Aby umożliwić wykonanie analizy fazowej cienkich warstw i profilowania głębokościowego próbek stosuje się technikę GIXRD, która jest modyfikacją standardowej techniki dyfrakcji rentgenowskiej, maksymalizującej sygnał z powierzchni dzięki niskiemu kątowi padania wiązki rentgenowskiej. W metodzie tej ustalany jest stały, dużo niższy kąt

padania ω , zwykle mniejszy niż 5° , a podczas pomiaru detektor obracany jest wokół próbki. Z kolei geometria XRR jest bardzo podobna do XRD, z wyjątkiem tego, że kąty padania oraz odbitego promieniowania rentgenowskiego są zwykle mniejsze niż 5° . Dostępne geometrie pomiarów przedstawia rys. 3.6.2.



Rys. 3.6.2. Geometrie pomiarów, które umożliwia dyfraktometr X'Pert Pro MPD.

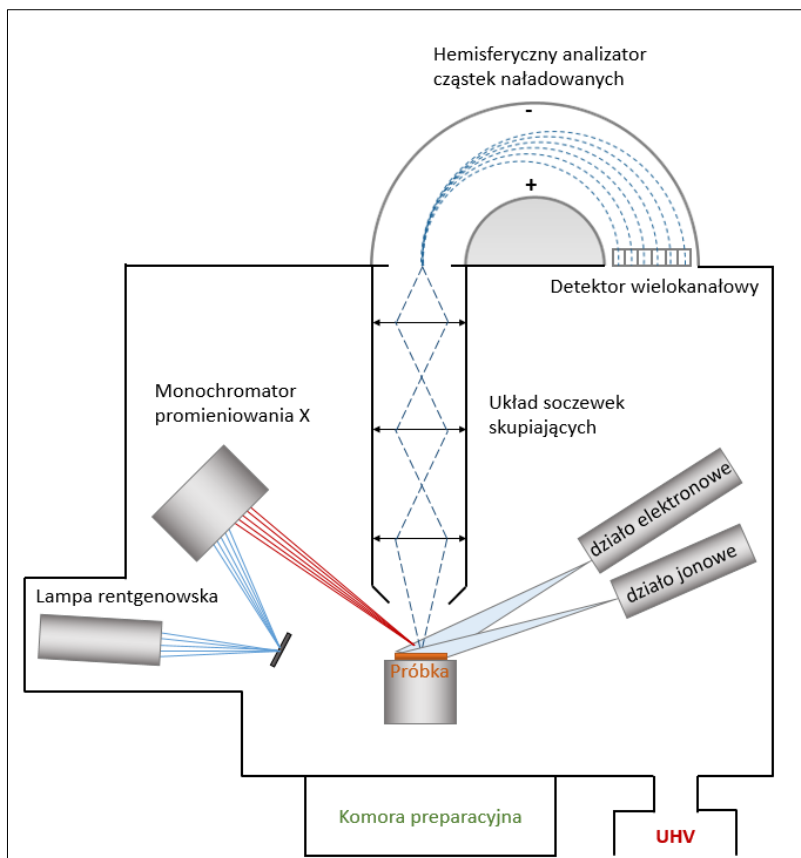
W pracy, pomiary metodą XRD wykonano wykorzystując ogniskowanie metodą Bragg-Brentano w której elementy układu (źródło, próbka oraz detektor) w trakcie pomiaru leżą na jednym okręgu ogniskowania, o zmiennym promieniu r .

Spektrometr fotoelektronowy Prevac z analizatorem VG SCIENTA R3000

Przedstawiane w pracy widma otrzymane przy użyciu Rentgenowskiej Spektroskopii Fotoelektronów (ang. X-ray photoemission spectroscopy, XPS) rejestrowano z wykorzystaniem spektrometru fotoelektronowego Prevac wyposażonego w półkulisty analizator VG SCIENTA R3000 mieszczącego się na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego (Kraków, Polska). Za pomocą metody XPS można określić skład pierwiastkowy na powierzchni próbki, określić stan chemiczny występujących pierwiastków oraz strukturę elektronową i gęstość stanów elektronowych w materiale. Dodatkową zaletą jest także możliwość wykonania profili głębokościowych badając próbkę pod różnymi kątami lub w połączeniu z wytrawianiem wiązką jonową. Metoda ta pozwala na identyfikację wszystkich możliwych pierwiastków występujących w próbce, z wyjątkiem wodoru i helu. Metoda XPS ma szczególne znaczenie w dziedzinie katalizy, inżynierii materiałowej i elektrochemii.

Metoda XPS, ze względu na odległość jaką elektrony mogą podróżować bez rozpraszania nieelastycznego, próbkuje powierzchnię na głębokości 0,5–3 nm, co odpowiada 3-8 warstwom atomowym, równym średniej nieelastycznej drodze swobodnej elektronu (Baer i Thevuthasan, 2010). Widma XPS są zależnością liczby zliczeń na sekundę w funkcji energii wiązania lub energii kinetycznej fotoelektronu (eV). Widmo przedstawia charakterystyczne piki pochodzące od fotoelektronów (węższe linie) jak również piki Augera (szersze linie), które są generowane w procesie relaksacji. Źródłem tła są niesprężyste rozproszone fotoelektrony.

Podstawowymi komponentami aparatury XPS są układ próżniowy, źródło promieniowania X, analizator energii elektronów, detektor wielokanałowy oraz działo elektronowe i jonowe. Schemat aparatury przedstawiono na rys. 3.6.3. W spektroskopii fotoelektronów XPS niezbędne jest użycie układu ultrawysokiej próżni (UHV) w celu zapewnienia dotarcia wybitych z próbki fotoelektronów do analizatora (bez kolizji z innymi cząsteczkami w fazie gazowej), a także do poprawnej pracy źródła promieniowania X. Warunki próżni są zadowalające przy wartościach około 10^{-8} Pa.

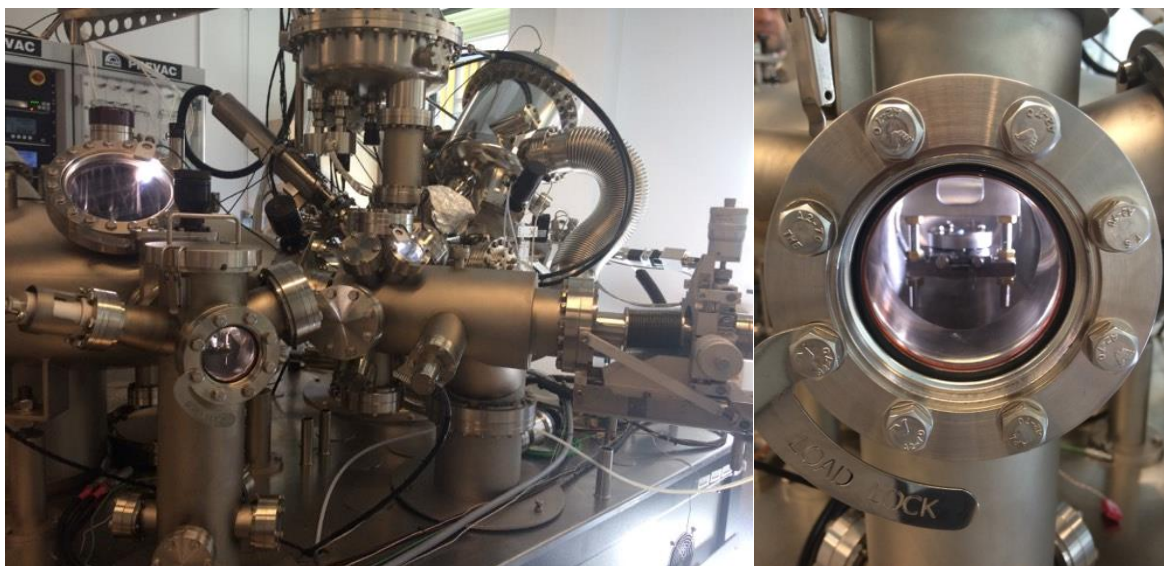


Rys. 3.6.3. Schemat układu XPS.

Ponieważ metoda XPS wymaga monochromatycznej wiązki promieniowania rentgenowskiego, jako źródło promieniowania stosowany jest zazwyczaj układ lampy rentgenowskiej wyposażonej w podwójną anodę Al/Mg o intensywność wiązki rzędu $10^{10} - 10^{12}$ fotonów s^{-1} z monochromatorem energii. W monochromatorze wykorzystuje się odbicie wiązki promieni rentgenowskich na powierzchni kryształu kwarcowego, równoległej do wybranej płaszczyzny d_{hkl} . Dzięki zastosowaniu monochromatora, można pozbyć się promieniowania hamowania oraz znacznie poprawić zdolność rozdzielczą. Zadaniem hemisferycznego analizatora jest określenie rozkładu ilości fotonów w funkcji ich energii kinetycznej. Analizator zbudowany jest z dwóch koncentrycznych półkul, przy czym wewnętrzna półkula ma dodatni potencjał względem półkuli zewnętrznej. Tory elektronów przebiegają pomiędzy okładkami kondensatora, a ich kształty zbliżone są do półokręgów zależnych od energii elektronów. Pomiędzy próbką a wejściem do analizatora znajduje się układ soczewek. Spełnia on rolę układu opóźniającego elektrony w celu uzyskania odpowiednio wysokiej rozdzielczości (Turczyniak, 2012). Dodatkowo układ XPS może zawierać działo neutralizujące ładunek na

powierzchni próbek nieprzewodzących, działo jonowe (zwykle Ar i Xe) do wykonywania profili głębokościowych oraz dodatkową komorę preparacyjną umożliwiającą np. aktywację termiczną próbki przed pomiarem.

Główną częścią spektrometru Prevac znajdującego się w Laboratorium Spektroskopii Fotoelektronowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego jest hemisferyczny analizator cząstek naładowanych XPS i AES (VG SCIENTA R3000). Spektrometr (przedstawiony na rys. 3.6.4) wyposażony jest w próżniową komorę analityczną w raz z precyzyjnym manipulatorem pięcioosiowym z możliwością chłodzenia i grzania próbek w zakresie od 90 do 1473 K. Układ pracuje w warunkach ultrawysokiej próżni na poziomie 10^{-8} Pa zapewniając dotarcie wybitych z próbki fotoelektronów do analizatora, którego zadaniem jest określenie rozkładu ilości fotonów w funkcji ich energii kinetycznej. Źródłem promieniowania dla spektrometru Prevac jest lampa rentgenowska dwu antykadowa Mg/Al o mocy odpowiednio 400/600 W. Układ posiada monochromator promieniowania rentgenowskiego wraz ze źródłem promieniowania z pojedynczą antykadą Al. (UJ, 2022). W celu kompensowania ładunku na powierzchni próbek nieprzewodzących, układ wyposażony jest w działo neutralizujące ładunek o zakresie energii do 500 eV oraz natężeniu prądu elektronowego do 500 μ A. Ponadto system posiada działo jonowe do wykonywania profili głębokościowych (IS 40E1) oraz działo elektronowe do spektroskopii elektronów Augera (ES 40C1).



Rys. 3.6.4. Spektrometr fotoelektronowy Prevac z analizatorem VG SCIENTA R3000 w Laboratorium Spektroskopii Fotoelektronowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Spektrometr fotoelektronowy Prevac jest dostosowany do pomiarów próbek w formie monokryształów, blaszek i granulek oraz proszków i umożliwia aktywację termiczną bądź chemiczną preparatów. Aktywacja termiczna dokonywana jest w komorze preparacyjnej z manipulatorem czteroosiowym z kolei wysokociśnieniowy reaktor przepływowy pozwala na aktywację chemiczną w temperaturze do 920 K oraz ciśnieniu 1.6 MPa z zastosowaniem czterech różnych gazów reakcyjnych. Możliwa jest analiza gazowych produktów w kwadrupolowym spektrometrze masowym.

4. Wyniki i dyskusja

4.1. Charakterystyka struktury elektronowej TiO₂

Wstęp

Właściwości chemiczne oraz fizyczne materiału, takie jak m. in. absorpcja optyczna, nadprzewodnictwo, czy aktywność katalityczna i fotokatalityczna determinowane są przez strukturę pasma walencyjnego i przewodnictwa oraz wielkość przerwy wzbronionej, (Marcelino i Amorim, 2019). Wiedza o strukturze elektronowej danego materiału ma kluczowe znaczenie dla zrozumienia jego właściwości i wykorzystania potencjalnych zastosowań. Z tego względu takie metody jak rentgenowska spektroskopia absorpcyjna oraz rentgenowska spektroskopia emisyjna umożliwiające badanie najwyższych obsadzonych i najniższych nieobsadzonych stanów elektronowych w atomie, stanowią idealne narzędzie do analizy pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa.

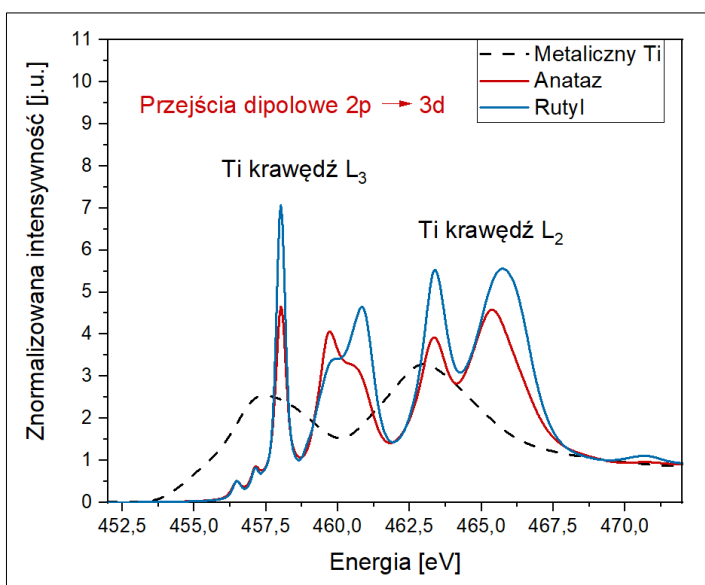
W celu określenia stanów elektronowych związków tytanu wykonano pomiary rentgenowskich widm absorpcyjnych dla krawędzi K oraz L tytanu oraz rentgenowskich widm emisyjnych w zakresie linii emisyjnych K β . Ponadto wykonano analizę jakościową struktur widmowych wykorzystując obliczenia teoretyczne kształtu widm eksperymentalnych oraz gęstości stanów elektronowych (ang. density of state, DOS). Eksperymentalne i teoretyczne widma referencyjne otrzymane dla rutylu, anatazu oraz metalicznego tytanu pozwoliły na przygotowanie procedur analizy danych, które zostały wykorzystane w kolejnych rozdziałach do badania zmian zachodzących podczas termicznego utleniania tytanu oraz domieszkowania TiO₂.

Pomiary widm referencyjnych związków tytanu

Referencyjne związki anatazu i rutylu, zakupione zostały w postaci proszków z firmy Sigma-Aldrich, natomiast metaliczny dysk tytanowy o wysokiej czystości (>99.99%) oraz średnicy 10mm i grubości 1mm, zakupiono z firmy Goodfellow.

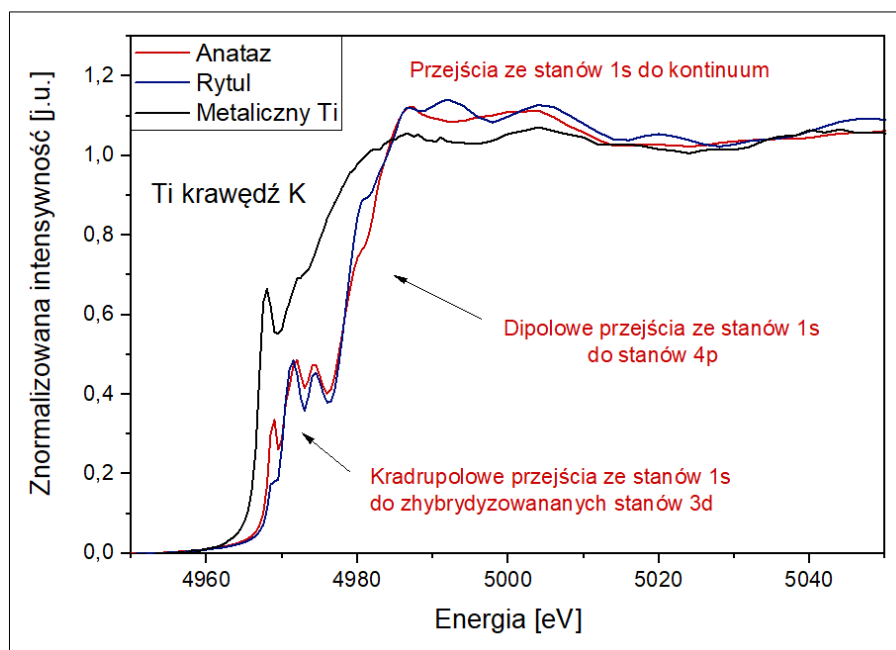
Pomiary XANES krawędzi L tytanu dla próbek ditlenku tytanu oraz metalicznego tytanu wykonano na linii PIRX synchrotronu SOLARIS (Narodowe Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS, Kraków, Polska). Eksperyment wykonano wykorzystując metodę detekcji opartą na pomiarze prądu próbki (TEY) w warunkach UHV z rozmiarem wiązki promieniowania padającego na próbkę wynoszącym 2 mm x 2 mm. Każdy pomiar był skanem spektralnym w obszarze krawędzi Ti L oraz krawędzi O K z zakresem energii od 380 eV do 620 eV z energetyczną zdolnością rozdzielczością rzędu 100 meV i czasem pomiaru 1h/widmo. Zebrane widma referencyjne krawędzi L_{2,3} tytanu dla anatazu, rutylu i czystego metalicznego dysku Ti przedstawiono na rys. 4.1.1. Wyniki przedstawione zostały w zakresie energetycznym od 452 eV do 476 eV zawierającym regiony przypisywane przejściom dipolowym ze stanów 2p_{3/2} (krawędź L₃) i 2p_{1/2} (krawędź L₂) do nieobsadzonych stanów 3d tytanu. Krawędzie absorpcji L₂ oraz L₃ stanowią pojedyncze struktury dla

metalicznego Ti, natomiast w przypadku TiO_2 widoczne jest rozszczenie krawędzi w polu krystalicznym spowodowane obecnością jonów tlenkowych. W przypadku widma metalicznego Ti, widoczne jest przesunięcie w stronę niższych energii w porównaniu do TiO_2 ze względu na niższy stopień utlenienia. Należy nadmienić, że stopień utlenienia jest wynikiem zgromadzonego na atomie ładunku, a więc jest ściśle związany z jego strukturą elektronową. Im wyższy stopień utlenienia tym większy zgromadzony ładunek i tym większej energii trzeba użyć, aby wybić elektron z atomu. Krawędź absorpcji Ti na 4+ stopniu utlenienia, będzie zatem przesunięta w stronę wyższych energii względem metalicznego Ti na 0 stopniu utlenienia i dotyczy to zarówno krawędzi absorpcji K i L. Szczegółowa analiza struktury zmierzonych widm jest przedstawiona w dalszej części rozdziału.



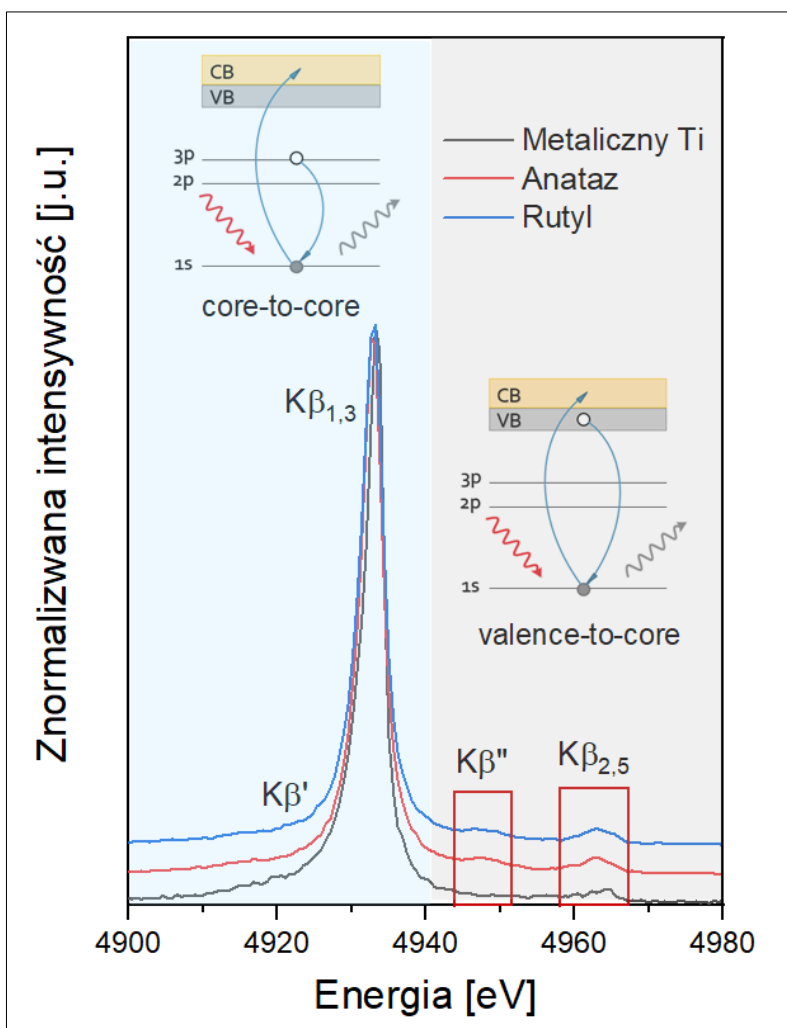
Rys. 4.1.1. Widma eksperymentalne XANES dla krawędzi $L_{2,3}$ tytanu dla anatazu, rutyli i metalicznego tytanu zmierzone w geometrii TEY. Widma dla związków TiO_2 oznaczono kolorowymi liniami ciągłymi, natomiast widmo metalicznego Ti czarną linią przerywaną.

Powierzchniowe pomiary na krawędzi L tytanu w trybie TEY zostały uzupełnione o pomiary na krawędzi K, które umożliwiają badania tytanu w warunkach ciśnienia atmosferycznego oraz próbują większą objętość próbki. Pomiary XANES przeprowadzone wokół krawędzi K tytanu (4966 eV) dla próbek ditlenku tytanu oraz metalicznego tytanu wykonane zostały w trybie fluorescencyjnym na linii SuperXAS synchrotronu Swiss Light Source (Villigen, Szwajcaria). Akwizycja widm została wykonana z krokiem 5 eV, 0,5 eV i 2 eV w zakresie energii odpowiednio: 4926 eV – 4951 eV; 4952 eV – 4991 eV oraz 4992 eV – 5136 eV z czasem pomiaru 1s/punkt. Pomiary wykonano z użyciem podwójnego krystalicznego monochromatora Si(111) oraz rozmiarem wiązki promieniowania padającego na próbkę wynoszącym 100 μm x 100 μm . Dane rejestrowano przy pomocy detektora półprzewodnikowego SDD. W celu przedstawienia danych eksperymentalnych zsumowano 5 kolejnych pomiarów dla próbek ditlenku tytanu. Następnie przy pomocy programu Athena, usunięto tło i znormalizowano widma. Otrzymane w ten sposób widma referencyjne dla anatazu, rutyli i metalicznego Ti ilustruje rys. 4.1.2. W przedstawionych widmach wyróżnić możemy obszar krawędzi absorpcji będący wynikiem dipolowych przejść ze stanów 1s do stanów 4p oraz przejścia ze stanów 1s do kontinuum (Baker i inni, 2017). Dodatkowo, dla widm absorpcyjnych anatazu i rutyli wyróżnić możemy obszar przedkrawędziowy obejmujący zakres energii 4965–4980 eV.



Rys. 4.1.2. Widma eksperymentalne XANES dla krawędzi K tytanu dla anatazu, rutyłu i metalicznego tytanu zmierzone w geometrii fluorescencyjnej. W widmie wyróżnić można strukturę przedkrawędziową, dipolowe przejściami ze stanów 1s do stanów p na krawędzi absorpcji oraz przejścia ze stanów 1s do kontinuum.

Dla pomiarów rentgenowskich widm emisyjnych, również przeprowadzanych na linii SuperXAS synchrotronu SLS, wykorzystano spektrometr w geometrii von Hamosa z dyspersją długości fali, wyposażony w segmentowy kryształ dyfrakcyjny Si (100) o promieniu krzywizny 25 cm (Jagodziński i inni, 2021). Pomiar został przeprowadzony w zakresie 4832,85 eV do 5115,67 eV z krokiem energetycznym równym 0,58 eV (487 punktów pomiarowych) i przy energii wiązki padającej równej 5,1 keV. Otrzymane dane emisyjne były kalibrowane w dedykowanym programie RXES_GUI. Rys. 4.1.3. przedstawia zmierzone widma emisyjne dla metalicznego Ti, anatazu oraz rutyłu jak również schematy przejść elektronowych pomiędzy poziomami rdzenia (typu "core-to-core") oraz przejść pomiędzy stanami walencyjnymi a poziomami rdzenia (typu "valence-to-core") odpowiadające widocznym strukturalom linii emisyjnych $K\beta$. Przedstawione widma, powstały z uśrednienia 30 kolejnych akwizycji dla próbek anatazu i rutyłu oraz 5 kolejnych akwizycji dla metalicznego tytanu. Widma zostały znormalizowane w zakresie energetycznym 4918-4943 eV, w taki sposób, że pole pod krzywą wykresu w tym zakresie równe jest 1, czyli w tzw. wartościach absolutnych.

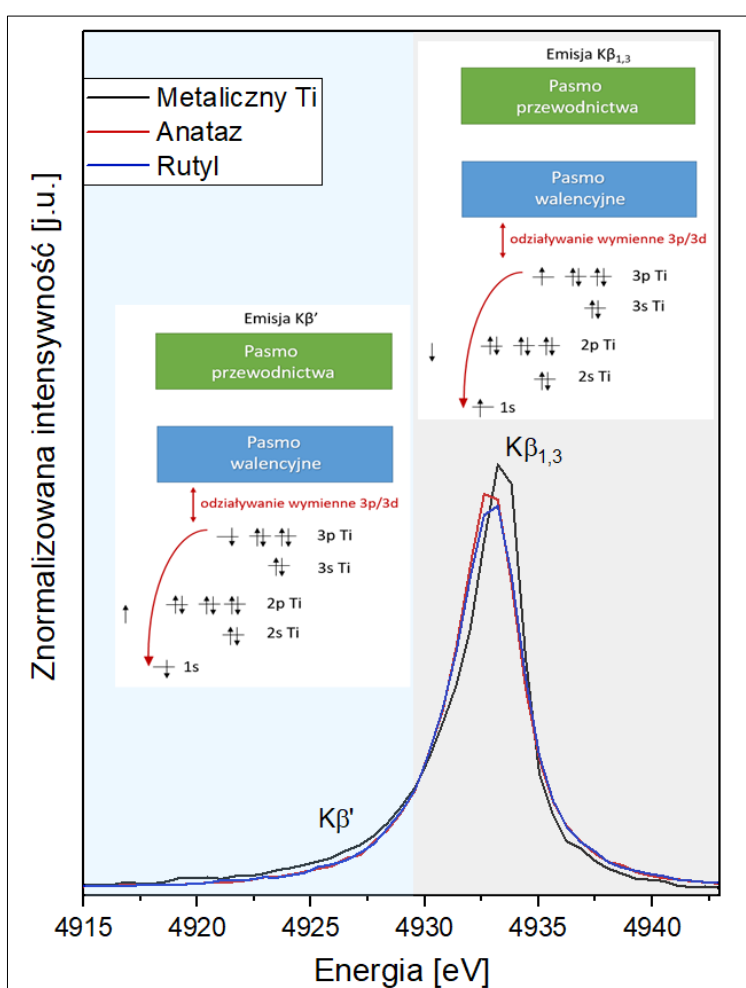


Rys. 4.1.3. Eksperymentalne widma XES dla anatazu, rutylu i metalicznego tytanu zmierzone w wysokorozdzielczej geometrii von Hamosa z energią wiązki padającej 5,1 keV. Liniją emisyjnym przyporządkowano schematy przejść elektronowych odpowiedniego typu.

Oznaczone na rysunku struktury $K\beta_{1,3}$, $K\beta'$ oraz $K\beta''$ i $K\beta_{2,5}$ wynikają z emisji promieniowania rentgenowskiego przy przejściu elektronu z wyższej powłoki do dziury rdzenia na poziomie 1s. Tak zwana linia główna $K\beta_{1,3}$ oraz towarzysząca jej linia satelitarna $K\beta'$ reprezentują przejścia między stanami rdzeniowymi atomu ze stanu 3p do stanu 1s. Ich separacja energii jest spowodowana oddziaływaniem wymiennym między stanami 3p i 3d tytanu (Glatzel i inni, 2013). Jednocześnie linie emisyjne $K\beta''$ i $K\beta_{2,5}$ odpowiadają przejściu elektronów z powłok walencyjnych (absorbera oraz atomów sąsiadujących) do stanu rdzenia 1s absorbera.

Linie emisyjne $K\beta_{1,3}$ zawierają informację o stanie spinowym układu (Vanko i inni, 2006). Przedstawienie danych w wartościach absolutnych umożliwiło przeprowadzenie różnicowej analizy powierzchni scałkowanych (ang. Integrated Area Difference) wprowadzonej przez (Vanko i inni, 2006) w celu badania oraz jakościowego śledzenia zmian spinu głównie poprzez zmiany intensywności satelity $K\beta'$. Rys. 4.1.4 przedstawia widma XES dla metalicznego Ti, anatazu i rutylu wyrysowane w zakresie energetycznym 4915-4943 eV, który odpowiada energetycznemu obszarowi linii emisyjnych $K\beta_{1,3}$ oraz $K\beta'$, wraz ze schematem odpowiednich przejść elektronowych. Po niskoenergetycznej stronie głównej linii $K\beta_{1,3}$ (~4934 eV), szczególnie w widmie metalicznego Ti, obserwuje się niewielką linie satelitarną $K\beta'$ (~4925 eV). Obecność tej linii wynika z oddziaływania wymiennego między elektronami 3d a dziurą w rdzeniu 3p pozostawioną w końcowym stanie procesu emisji. Schematycznie zostało to

zobrazowane na rys. 4.1.4. nad odpowiednimi liniami emisyjnymi. W momencie zapełniania dziury w stanie rdzeniowym 1s, orientacja spinu elektronów na powłoce 3p i powłoce 3d może być równoległa lub przeciwna (antyrownoległa.). Te dwa stany mają różne energie i dlatego w widmie obserwuje się dwie linie emisyjne $K\beta'$ oraz $K\beta_{1,3}$, odzwierciedlające odpowiednio stany wysoko (ang. high-spin, HS) i niskospinowe (ang. low-spin, LS). Wraz ze zmianą stopnia utlenienia z Ti^0 (metaliczny) do Ti^{4+} (anataz, rutyl) zaobserwowano mniejszą intensywność sygnału w obszarze linii satelitarnej $K\beta'$. Potwierdza to, że struktura satelitarna odzwierciedla różnice stanów spinowych, ponieważ malejąca intensywnością $K\beta'$ jest związana ze zmniejszającą się liczbą niesparowanych elektronów. Wraz ze zmianą konfiguracji elektronowej obserwuje się zmianę po stronie linii głównej $K\beta_{1,3}$. Przesunięcie głównej linii emisyjnej w kierunku niższych energii jest spowodowane zmianą stopnia utlenienia atomu, zmienia się również intensywność linii, co jest charakterystyczne podczas przejścia ze stanu LS do stanu HS.



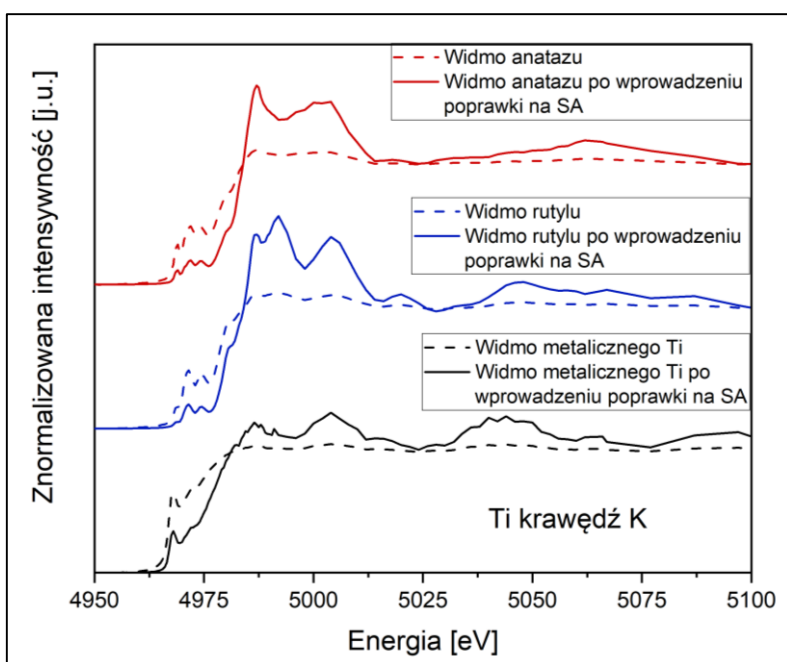
Rys. 4.1.4. Widma emisyjne dla metalicznego Ti, anatazu i rutylu w obszarze linii $K\beta$ obrazujące różnice stanów spinowych.

Korekta efektu samoabsorpcji oraz ocena efektu ładowania próbki.

Zgodnie z opisem zamieszczonym w podrozdziale 3.1. (*Niepożądane efekty w pomiarze widm absorpcyjnych*) widma dla krawędzi K i L zmierzony w trybie fluorescencji oceniono pod względem wystąpienia zmiany kształtu widma i relatywnej intensywności struktur absorpcyjnych, spowodowanych efektem samoabsorpcji. Dodatkowo, widma zmierzone z wykorzystaniem trybu detekcji TEY oceniono

pod kątem efektu ładowania próbki pod wpływem promieniowania pierwotnego, gdzie efekty zmian kształtu widma mogą być również obserwowane.

W przypadku widm dla krawędzi K tytanu zmierzonych w trybie fluorescencyjnym (jak również krawędzi L, które w pracy zostały przedstawione dla miedzi), widoczny jest wpływ efektu samoabsorpcji ze względu na dużą głębokość wnikania promieniowania (od 80 nm dla kąta 1° do 4000 nm dla 45° dla energii krawędzi absorpcji tytanu), który powoduje lokalne zniekształcenie intensywności widma. Efekt samoabsorpcji spowodowany jest zmianą głębokości wnikania promieniowania przy różnych energiach wiązki padającej na próbkę. W wyniku tego zjawiska kształt zmierzonego widma nie odpowiada rzeczywistemu współczynnikowi absorpcji i analiza widma wymaga wprowadzenia procedur korygujących kształt z wykorzystaniem dostępnych algorytmów jak na przykład algorytmu FLUO w oprogramowaniu Athena. Rys. 4.1.5. przedstawia wynik wprowadzenia poprawki na efekt samoabsorpcji dla widm zmierzonych na krawędzi K Ti dla metalicznego tytanu, anatazu i rutylu, które są wyrysowane w zakresie energetycznym 4950-5100 eV. Korekta na efekt samoabsorpcji, powoduje zmianę relatywnych intensywności struktur przedkrawędziowych oraz struktur przy energiach powyżej krawędzi absorpcji. Warto podkreślić, że efekty samoabsorpcji mogą być minimalizowane poprzez przygotowanie badanych materiałów w niskim, kilkuprocentowym stężeniu. Jednak, procedura taka nie jest możliwa w przypadku materiału w formie metalicznej. Dodatkowo, w tym samym eksperymencie prowadzono pomiary widm emisyjnych o wysokiej energetycznej zdolności rozdzielczej z wykorzystaniem spektrometru krystalicznego. Spektrometry krystaliczne dostarczają widm z bardzo szczegółową strukturą jednak charakteryzują się niską wydajnością. Dlatego też, pomiary o wysokiej energetycznej zdolności rozdzielczej wymagają, aby badany materiał bym w możliwie największym stężeniu, pozwalając na stosunkowo szybką akwizycję słabych sygnałów takich jak $K\beta_{1,3}$ czy $K\beta_{2,5}$. Dlatego też, nie można było w przeprowadzonych badaniach zminimalizować efektu samoabsorpcji poprzez pomiar próbek o niskim stężeniu.

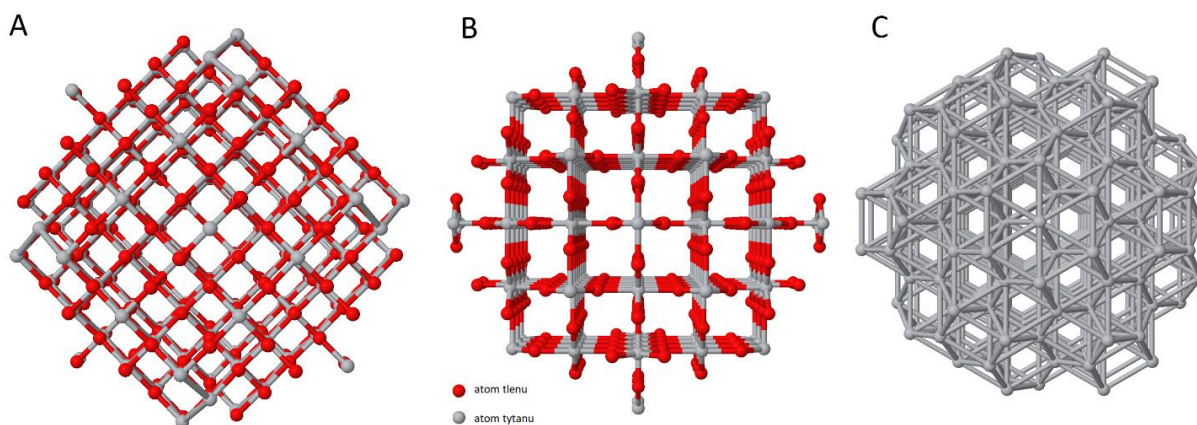


Rys. 4.1.5. Eksperymentalne widma XAS dla krawędzi K tytanu, zmierzone w trybie fluorescencji dla anatazu, rutylu i metalicznego tytanu oraz widma po wprowadzonej poprawce na efekt samoabsorpcji w programie Athena.

W przypadku widm dla krawędzi L mierzonych w trybie TEY efekt ładowania został zniwelowany poprzez dobre przewodnictwo ładunku elektrycznego przez folię tytanową. Natomiast w przypadku próbek proszkowych poprzez osadzenie próbek proszkowych w formie cienkich pastylek na przewodzącej folii węglowej co umożliwiło swobodny odpływ ładunku z powierzchni próbki. Zniekształcenia widmowe dla pomiarów w trybie TEY, spowodowane są głównie efektem saturacji (Achkar J. et al., 2011; Nakajima R, 1999). W niniejszej pracy, zgodnie z panującą praktyką, nie korygowano widm na efekt samoabsorpcji, ponieważ pomiar TEY charakteryzuje się sygnałem z nanometrowych głębokości i efekty samoabsorpcji są niezauważalne. Wyjątek w literaturze stanowi przypadek pomiarów niskokątowych (Schroeder, Moggridge, Lambert i Rayment, 1997), gdzie pokazano występowanie efektu analogicznego do samoabsorpcji w pomiarach fluorescencyjnych poprzez pomiary pod małymi kątami, gdzie wiązka padającego promieniowania jest prawie równoległa do stycznej próbki.

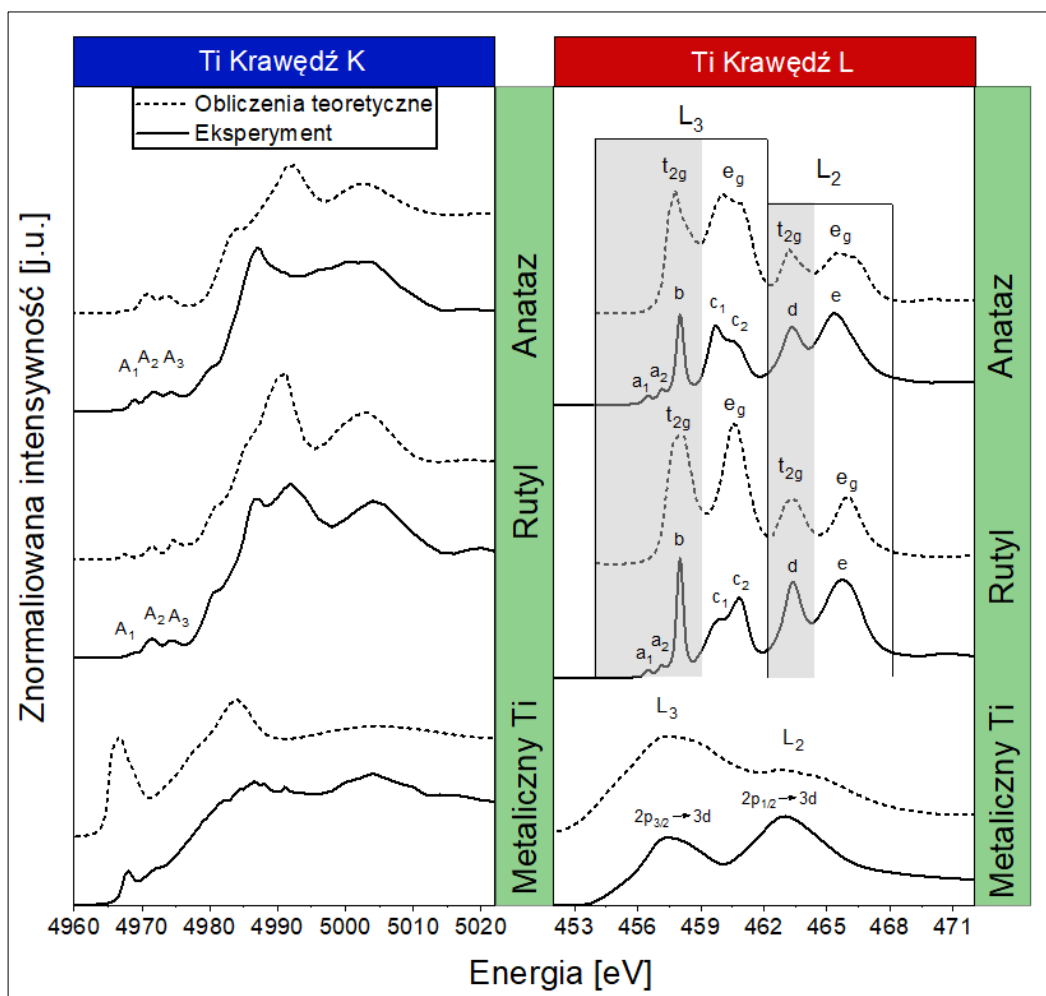
Modelowanie kształtu widm absorpcyjnych

W celu przeprowadzenia analizy jakościowej zebranych widm absorpcyjnych dokonano obliczeń przy pomocy programu FEFF9.0. Korzystając ze strony WebAtoms (<https://millenia.cars.aps.anl.gov/webatoms/>), dedykowanej konwertowaniu danych krystalograficznych do struktury wymaganej przez program feff, pobrano z dostępnej bazy danych struktury: heksagonalnego, metalicznego tytanu (o stałych sieciowych komórki elementarnej $a=2.95 \text{ \AA}$, $b=2.9 \text{ \AA}$, $c=4.6846 \text{ \AA}$, kątach $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, grupie przestrzennej $P6_3/mmc$, (ang. hexagonal close packed, hcp,)), tetragonalnego anatazu (o stałych sieciowych komórki elementarnej $a=3.785 \text{ \AA}$, $b=3.785 \text{ \AA}$, $c=9.514 \text{ \AA}$, kątach $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma=90^\circ$, grupie przestrzennej $I4_1/amd$, (ang. distorted oxygen-octahedra) oraz rutyłu o strukturze kasyterytu (o stałych sieciowych komórki elementarnej $a=4.5936 \text{ \AA}$, $b=4.5936 \text{ \AA}$, $c=2.9586 \text{ \AA}$, kątach $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma=90^\circ$, grupie przestrzennej $P4_2/mnm$). W celu dobrania podczas symulacji odpowiedniej wielkości współczynnika FMS (określającego w angstromach (\AA) promień molekuly lub klastra obliczanej struktury atomowej) wygenerowano dane dla klastra o promieniu 10 \AA . Rozmiar klastra musi być dobrany optymalnie tzn. być wystarczająco duży aby uwzględnić właściwości badanego ciała stałego, a jednocześnie na tyle mały, aby nie wydłużać niepotrzebnie czasu obliczeń. Wykorzystane w obliczeniach klastry zostały zilustrowane na rys. 4.1.6.



Rys. 4.1.6. Struktura (A) anatazu (B) rutyłu oraz (C) metalicznego tytanu dla klastra o promieniu 10 Å.

Widma teoretyczne XANES dla krawędzi K oraz L_2 i L_3 tytanu, obliczono dla optymalnych wartości parametrów wejściowych. Wielkość promienia klastra (FMS) oraz splot funkcji widmowej (SCF) wynosiły w obliczeniach 5 Å. Należy nadmienić, że dla promieni większych niż 5 Å, struktura widma nie zmieniła się, natomiast znacząco wydłużył się czas obliczeń. Dlatego też dobrana wartość 5 Å stanowi kompromis pomiędzy jakością obliczeń a czasem potrzebnym na ich wykonanie. Modelowi ekranowania dziury na poziomie rdzenia (parametr COREHOLE), przypisano regułę stanu końcowego (Final State Rule). Dla modelu potencjału korelacyjno-wymennego (karta EXCHANGE) wybrano odpowiednio indeksy: dla obliczeń struktury subtelnej $ixc=0$ (Hedin – Lundquist), oraz $ixc0=0$ dla funkcji tła. Jediną różnicą między obliczeniami dla krawędzi K tytanu a krawędziami L_2 i L_3 , była zmiana parametrów vr_0 oraz vr_1 . Są to indeksy oznaczające odpowiednio stałe przesunięciem poziomu Fermiego oraz parametr odpowiadający za naturalne poszerzanie stanów atomowych. Dla krawędzi K wartości parametrów wynosiły: $vr_0=3.0$, $vr_1=0.0$, natomiast dla krawędzi L_2 i L_3 : $vr_0=-0.3$, $vr_1=0.1$. Należy nadmienić, że krawędzie L_2 i L_3 w programie FEFF są wyliczane oddzielnie. Widmo całkowite wynika z sumy widm L_2 i L_3 w stosunku 1:2. Wyniki obliczeń teoretycznych oraz porównanie do danych eksperymentalnych przedstawiono na rys. 4.1.7.



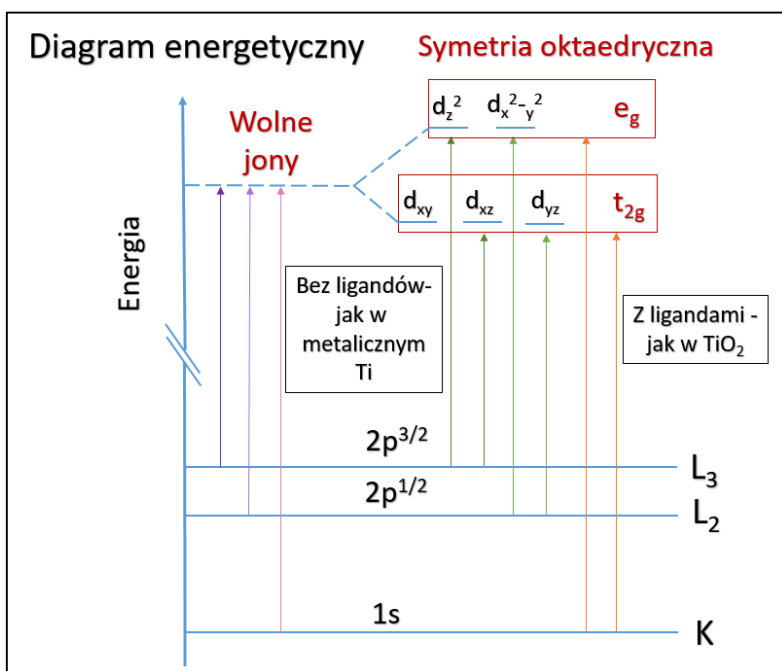
Rys. 4.1.7. Obliczenia teoretyczne obszaru XANES dla krawędzi K oraz L_{2,3} tytanu dla anatazu, rutylu i metalicznego tytanu zestawione z danymi eksperymentalnymi.

Zestawienie modelu teoretycznego z widmami eksperymentalnymi (rys. 4.1.7.) umożliwia analizę jakościową pod kątem odzwierciedlenia struktur widmowych oraz położenia energetycznego poszczególnych pików. Przeprowadzone symulacje pozwoliły na odwzorowanie prawie wszystkich cech widmowych. W obliczonych widmach można zauważyć różnice w strukturze pików przedkrawędziowych oznaczonych jako a₁ i a₂ dla krawędzi L₃ anatazu i rutylu oraz w podwójnej strukturze c dla rutylu. Ponadto, można zaobserwować nieznaczną rozbieżność w położeniu energetycznym niektórych struktur. Niemniej jednak należy stwierdzić, że stosunkowo prosty model teoretyczny wykorzystany w obliczeniach, opierający się na przybliżeniu dla potencjału typu Muffin-tin oraz wielokrotnym rozpraszaniu i funkcji Greena, dobrze opisuje kształt zmierzonych widm. Ze względu na zmianę stopnia utlenienia z Ti⁰ w metalicznym tytanie na Ti⁴⁺ w związkach TiO₂, zarówno krawędź absorpcji K jak i L jest przesunięta w kierunku wyższej energii, co jest zgodne z zasadą zachowania energii.

Porównując widmo dla krawędzi L zmierzone dla tytanu z widmami anatazu i rutylu można zauważyć, że w przypadku formy Ti⁴⁺ pojawia się podwójna struktura krawędzi Ti L₂ i L₃ wynikająca z rozszczepienia stanów Ti 3d na t_{2g} i e_g. Zgodnie z teorią pola krystalicznego, otoczenie atomu tytanu

punktowymi ładunki jonów tlenkowych, powoduje zmianę w energii pięciu zdegenerowanych orbitali d. Elektrony z orbitali d znajdujące się bliżej jonów tlenu będą miały większą energię niż te bardziej oddalone. Opisany efekt wynikający z geometrycznego ułożenia orbitali elektronowych i wzajemnego oddziaływania międzyelektronowego powoduje rozczepienie energetyczne orbitali d. W symetrii oktaedrycznej orbitale d rozszczepiają się na dwie grupy z różnicą energii Δ_{oct} (parametr rozszczepiania w polu krystalicznym), gdzie orbitale d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} będą miały mniejszą energię niż d_z^2 i $d_{x^2-y^2}$ (schematycznie przedstawione na rys. 4.1.8) tworząc odpowiednio stany e_g i t_{2g} . W widmach ditelnku tytanu krawędzi L, wyróżnić możemy zatem następujące struktury elektronowe: struktury przedkrawędziowe a_1 , a_2 (związane z dipolowo zabronionymi przejściami i możliwe dzięki hybrydyzacji stanów (Chen i inni, 2015) oraz struktury rezonansowe b, c, d i f (oznaczone na rys. 4.1.7). Struktura b, znajdująca się przy energii 458 eV, odpowiada przejściu od $2p_{3/2}$ do stanu końcowego t_{2g} . Jak widać, pik ten jest najbardziej intensywny w fazie rutylu. Struktura c, wynikająca z przejścia ze stanów $2p_{3/2}$ do stanów e_g , jest podzielona na dwa wyróżniające się piki: c_1 - przejście do d_z^2 i c_2 - przejście do $d_{x^2-y^2}$. Należy wspomnieć, że stosunek intensywności pików c_1 i c_2 zmienia się w zależności od fazy TiO_2 . Różnica w stosunku c_1/c_2 jest charakterystyczna dla faz rutylu i anatazu (Liu i Sham, 2018) i jest spowodowana zniekształceniem strukturalnym oraz modulacją nieobsadzonych stanów elektronowych orbitalu e_g . Struktury d i f są przypisane odpowiednio do przejść ze stanów $2p_{1/2}$ do stanów t_{2g} i e_g .

Korzystając z teorii pola krystalicznego, dla widm absorpcyjnych anatazu i rutylu, które w dalszej części pracy posłużą jako widma referencyjne, wyznaczono dwa istotne parametry dla krawędzi L_2 i L_3 . Z maksymalnych intensywności i energii struktur odpowiadającym przejściom t_{2g} i e_g w widmach XAS krawędzi Ti $L_{2,3}$ wyodrębniono współczynniki intensywności t_{2g}/e_g oraz Δ_{oct} , czyli parametr rozszczepienia pola krystalicznego w polu oktaedrycznym.



Rys. 4.1.8. Schemat przejść elektronowych dla metalicznego Ti oraz TiO_2 z uwzględnieniem oktaedrycznego rozszczepienia pola krystalicznego.

Dokładne położenie energetyczne maksimum struktur t_{2g} i e_g określono za pomocą profilu Voigta. Położenie struktur wyznaczono na dwa sposoby. W przypadku pojedynczych struktur krawędzi L_2 , piki odpowiadające stanom t_{2g} i e_g zostały dopasowane przy użyciu profilu Voigta metodą najmniejszych kwadratów. W tym przypadku wartość energii dla maksimum profilu determinuje pozycję pików. Z wyznaczonych energetycznych pozycji pików ($p_1 - t_{2g}$ oraz $p_2 - e_g$) obliczono parametr Δ_{oct} jako różnicę w energii ($\Delta_{oct} = p_2 - p_1$) oraz wyznaczono niepewność: $error(\Delta_{oct}) = \sqrt{error(p_1)^2 + error(p_2)^2}$, gdzie $error(p_1)$ i $error(p_2)$ są błędami standardowymi z oszacowania pozycji pików, uzyskanymi w procedurze dopasowania. Stosunek intensywności t_{2g}/e_g obliczono poprzez podzielenie amplitud pików dla uzyskanych pozycji p_1 i p_2 : $t_{2g}/e_g = amp_1/amp_2$ oraz wyznaczono błąd zgodnie ze wzorem: $error(t_{2g}/e_g) = \frac{amp_1}{amp_2} \sqrt{\left(\frac{error(amp_1)}{amp_1}\right)^2 + \left(\frac{error(amp_2)}{amp_2}\right)^2}$ gdzie $error(amp_1)$ oraz $error(amp_2)$ są błędami standardowymi. Wyznaczenie parametrów Δ_{oct} oraz stosunku intensywności t_{2g}/e_g w przypadku krawędzi L_3 tytanu było analogiczne jak dla krawędzi L_2 , jednak ze względu na podwójną strukturę pików pochodzącego od stanu e_g pozycja pików p_2 oraz jego amplituda amp_2 zostały wyznaczone jak następuje. Stan e_g został dopasowany dwoma profilami Voigta w wyniku czego uzyskano pozycję p_{2c1} oraz p_{2c2} oraz wyznaczono $p_2 = \frac{p_{2c1} + p_{2c2}}{2}$ oraz $amp_2 = \frac{amp_{2c1} + amp_{2c2}}{2}$, a także odpowiednio błędy $error(p_2) = \frac{1}{2} \sqrt{error(p_{1c1})^2 + error(p_{2c2})^2}$ oraz $error(amp_2) = \frac{1}{2} \sqrt{error(amp_{1c1})^2 + error(amp_{2c2})^2}$. Z kolei wartości p_1 i amp_1 wyznaczono ze struktury b pojedynczym profilem Voigta tak jak w przypadku pików d krawędzi L_2 . Parametr Δ_{oct} oraz stosunek intensywności t_{2g}/e_g wyznaczono analogicznie. Otrzymane wartości parametrów Δ_{oct} oraz stosunków intensywności t_{2g}/e_g anatazu i rutylu przedstawiono w tabeli 4.1.

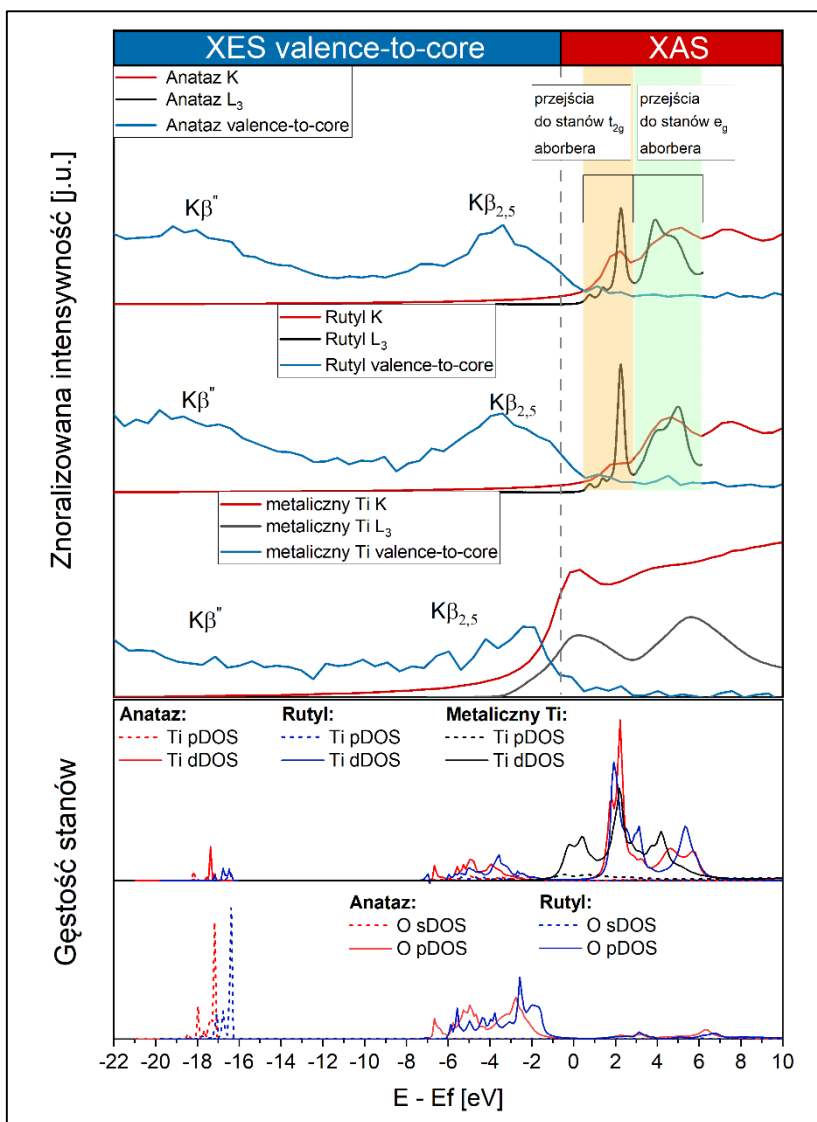
Tab. 4.1. Wartości wyznaczonych parametrów Δ_{oct} oraz stosunków intensywności t_{2g}/e_g dla anatazu i rutylu wraz z błędem.

	Ti krawędź L_3				Ti krawędź L_2			
	Δ_{oct} [eV]	$error(\Delta_{oct})$ [eV]	t_{2g}/e_g	$error(t_{2g}/e_g)$	Δ_{oct} [eV]	$error(\Delta_{oct})$ [eV]	t_{2g}/e_g	$error(t_{2g}/e_g)$
Anataz	2,11	0,01	1,58	0,02	2,13	0,01	0,89	0,02
Rutyl	2,42	0,01	2,15	0,02	2,41	<0,01	1,08	0,01

Wyniki przedstawione w tab.4.1 są wartościami, które reprezentują różnice pomiędzy widmem absorpcyjnym krawędzi $L_{2,3}$ anatazu i rutylu. Po pierwsze parametr Δ_{oct} przyjmuje większe wartości dla rutylu i wynosi 2,42 eV dla krawędzi L_3 oraz 2,41 eV dla krawędzi L_2 . Z kolei dla anatazu parametr rozszczepienia w polu krystalicznym wynosi 2,11 eV oraz 2,13 eV odpowiednio dla krawędzi L_3 i L_2 . Po drugie rutyl charakteryzuje się dużo większą intensywnością struktury t_{2g} w stosunku do struktury e_g . W przypadku anatazu wartość t_{2g}/e_g dla krawędzi L_3 wynosi 1,58 a dla rutylu 2,15 i jest o 35% większa. Wartości stosunku intensywności t_{2g}/e_g dla krawędzi są mniejsze dla krawędzi L_2 .

Przechodząc do krawędzi K tytanu, przedstawionej na rys 4.1.7. należy zwrócić w szczególności uwagę na strukturę przedkrawędziową w widmie absorpcyjnym anatazu i rutyłu. Struktura przedkrawędziowa TiO_2 stanowi kompozycję przejść dipolowych ze stanów 1s do stanów p i kwadropolowych przejść ze stanów 1s do stanów 3d. Warto podkreślić że przejście kwadropolowe s-d jest przejściem zabronionym dla przejść elektronowych. Obserwacja eksperymentalna takiego wzbudzenia jest możliwa dzięki hybrydyzacji nieobsadzonych stanów p z nieobsadzonymi stanami d, w których występują zarówno stany absorbera, najbliższych metalicznych sąsiadów (Ti) oraz stany pochodzące od najbliższych atomów tlenu. Należy tu nadmienić, że przejścia do orbitalu walencyjnego, który powstaje między sąsiednimi atomami metali, nazywa się wzbudzeniami zdelokalizowanymi (Glatzel, Sikora i Fernande-Garcia, 2009) i pojęcie to jest często używane w opisie struktur przedkrawędziowych widm absorpcyjnych. Badając strukturę przedkrawędziową w obszarze krawędzi K widm TiO_2 zgodnie z wcześniejszymi opracowaniami (De Groot F. M., 2007) rozróżnić możemy trzy rodzaje przejść elektronowych: 1) zlokalizowane przejścia kwadropolowe ze stanów 1s do stanów 3d; 2) zdelokalizowane przejścia dipolowe ze stanów 1s do stanów p, gdzie nieobsadzone stany p atomu absorbera są zhybrydyzowane z nieobsadzonymi stanami 3d najbliższych sąsiadów metalu poprzez nieobsadzone stany p ligandów; oraz 3) zlokalizowane przejścia dipolowe ze stanów 1s do stanów p, gdzie nieobsadzone stany p absorbującego atomu są zhybrydyzowane z pustymi stanami 3d atomu absorbera. W strukturze przedkrawędziowej charakterystyczne trzy piki odpowiadają nieco innym stanom w zależności od fazy krystalicznej TiO_2 .

Przeprowadzenie pomiarów absorpcyjnych przy różnych krawędziach absorpcji oraz pomiarów z wykorzystaniem spektroskopii emisyjnej pozwala na kompleksowe zbadanie stanów elektronowych tworzących pasmo przewodnictwa i pasmo walencyjne. W celu porównania widm absorpcyjnych dla krawędzi K i L oraz przejść walencyjnych z pomiarów emisyjnych można przedstawić otrzymane dane względem poziomu Fermiego (zamiast w funkcji mierzonej energii). Przygotowany wykres (rys. 4.1.9) wykorzystujący energetyczną skalę względną $E-E_f$, zawiera również obliczone gęstości stanów elektronowych (ang. density of state, DOS) dla badanych związków.



Rys. 4.1.9. Zestawienie struktur “valence-to-core” pochodzących od linii emisyjnych $K\beta''$ oraz $K\beta_{2,5}$ z widmami absorpcyjnymi dla krawędzi K i L w zakresie struktur przedkrawędziowych dla widm referencyjnych anatazu, rutyłu oraz metalicznego Ti. Wyniki eksperymentalne połączono z obliczeniami gęstości stanów elektronowych dla stanów pochodzących od Ti oraz O.

Rysunek porównujący kształt widm eksperymentalnych XAS i XES z obliczeniami teoretycznymi wskazuje, że pasmo przewodnictwa jest uformowane głównie przez stany 3d tytanu. Z kolei pasmo walencyjne TiO_2 składa się ze stanów 3d tytanu i stanów 2p tlenu. Z obserwacji wynika, że są to stany zhybrydyzowane, ponieważ częściowo nakładają się na siebie w skali energetycznej. Ponadto stany 3d tytanu i stany 2p tlenu tworzą pojedynczą strukturę walencyjną bez specyficznych podstruktur. Przy niższej względnej energii emisji -18 eV obserwuje się drugą strukturę, która jest związana z przejściem ze stanu 2s tlenu do stanu 1s tytanu. To przejście jest możliwe dzięki częściowej hybrydyzacji stanów tlenu 2s ze stanami d tytanu.

Podsumowanie

Celem badań przedstawionych w powyższym rozdziale było zastosowanie metod absorpcyjnej i emisyjnej spektroskopii rentgenowskiej, a także metod obliczeniowych i analizy danych do określenia struktury elektronowej ditlenku tytanu w formie anatazu i rutyłu oraz metalicznego tytanu. Dokładne poznanie struktury elektronowej tych związków stanowi fundamentalne znaczenie i podstawy do badań

nad ich zmianami. W rozdziale opracowano metody i analizy wykorzystane w dalszej części pracy. W ramach badań wykonano:

- Obliczenia widm teoretyczny jak i gęstości stanów elektronowych DOS, które pozwoliły na analizę jakościową i określenie struktur widmowych dla krawędzi K i L tytanu
- Dokonano oceny widm absorpcyjnych pod kątem wystąpienia niepożądanych efektów zmiany kształtu widma i relatywnej intensywności struktur absorpcyjnych, spowodowanych efektem samoabsorpcji (pomiar TFY) oraz ładowania próbki pod wpływem promieniowania pierwotnego (pomiar TEY).
- Wykonano analizę struktur emisyjnych linii głównej $K\beta_{1,3}$ oraz towarzyszącej jej linii satelitarnej $K\beta'$ oraz linii $K\beta''$ i $K\beta_{2,5}$, a także porównano fazy krystaliczne anatazu i rutyłu z widmem XES metalicznego tytanu. Analiza linii emisyjnych $K\beta_{1,3}$ oraz $K\beta'$ pokazała, że przy użyciu wybranych w pracy metod pomiarowych i analitycznych możemy obserwować różnice w stanach wysoko i niskospinowych. Pokazano, że zmiana położenia linii głównej świadczy o zmianie stopnia utlenienia badanego pierwiastka.
- Korzystając z teorii pola krystalicznego dokonano analizy struktur krawędzi $L_{2,3}$ widm anatazu i rutyłu i metalicznego Ti. Dopasowano widma profilem Voigta i wyznaczono dokładne położenie energetyczne stanów t_{2g} i e_g , Z maksymalnych intensywności i położenia energetycznego struktur odpowiadającym przejściom t_{2g} i e_g wyznaczono stosunek intensywności stanów t_{2g}/e_g oraz parametr rozszczepienia w polu krystalicznym Δ_{oct} dla badanych widm. Pokazano, że struktura t_{2g} krawędzi L_3 ma największą intensywność dla fazy rutyłowej. Z kolei struktura e_g dla krawędzi L_3 (zarówno dla anatazu jak i rutyłu) jest podzielona na dwa wyróżniające się piki, które są przejściami do stanów d_z^2 (pik o mniejszej energii) oraz do stanów $d_{x^2-y^2}$ (pik o większej energii). Różnica w intensywności tych struktur jest charakterystyczna i zmienia się w zależności od fazy krystalicznej. Fakt ten stanowi ważny krok w analizie widm krawędzi $L_{2,3}$ tytanu. Wyznaczając parametry t_{2g}/e_g oraz Δ_{oct} otrzymano wartości charakterystyczne dla anatazu i rutyłu, które w dalszej części pracy posłużyły jako wartości referencyjne.
- W celu kompleksowego zbadania stanów elektronowych tworzących pasmo przewodnictwa i pasmo walencyjne zestawiono widma dla krawędzi K i L w zakresie struktur przedkrawędziowych z przejściami dla poziomów walencyjnych dla związków anatazu, rutyłu i metalicznego Ti wykorzystując energetyczną skalę względną $E-E_f$, względem poziomu Fermiego. Uwzględniono również obliczone gęstości stanów elektronowych (ang. density of state, DOS) co pozwoliło na określenie pochodzenia struktur widmowych oraz dokładną analizę pików przedkrawędziowych w związkach anatazu i rutyłu.

4.2. Temperaturowe utlenianie tytanu

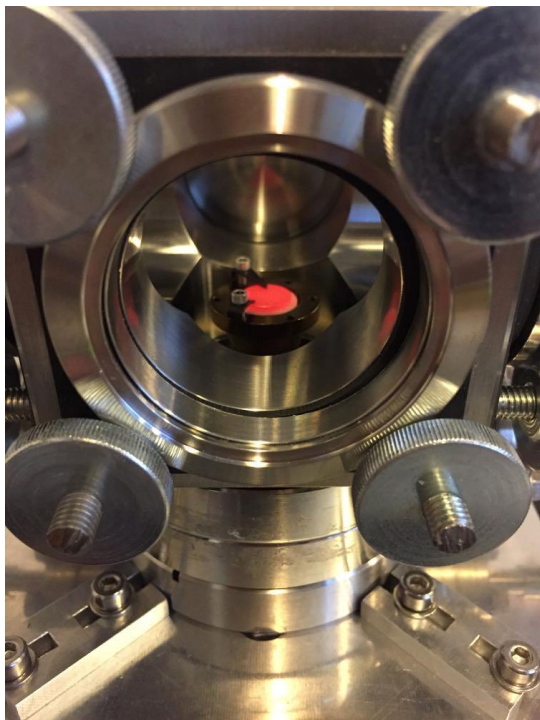
Unikalne właściwości ditlenku tytanu oraz szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, zainicjowały opracowanie wielu metod jego syntezy, których wybór determinuje przeznaczenie produktu. Najbardziej znanymi metodami wytwarzania TiO_2 są: proces zol-żel, utlenianie termiczne, piroliza płomieniowa oraz chemiczne i fizyczne osadzanie z fazy gazowej (Pardon Nyamukamba, 2018). Spośród tych technik, utlenianie termiczne metalicznego tytanu uważane jest za relatywnie prostą i ekonomiczną metodę produkcji TiO_2 . Utlenianie termiczne nie tylko zwiększa grubość pasywnej warstwy tlenkowej na metalicznym tytanie, ale także sprzyja tworzeniu się TiO_2 w fazie rutylowej, która charakteryzuje się bardzo dobrą przyczepnością, niskim tarcieniem i wysoką odpornością na ścieranie. Właściwości te mają szczególne znaczenie w implantologii, gdzie faza rutylu na powierzchni implantu tytanowego zapewnia doskonałe warunki tribologiczne między oddziałującymi ze sobą powierzchniami (Siva Rama Krishna, Brama i Sun, 2007). Procesy utleniania termicznego (TO) przeprowadza się głównie w powietrzu (Diamanti, Codeluppi, Cordioli i Pedferri, 2009) lub parze wodnej (Rodionov, 2012) i nazywane są odpowiednio utlenianiem na sucho i mokro. Utlenianie na mokro wykorzystuje parę wodną pod bardzo wysokim ciśnieniem i prowadzi do powstania grubej warstwy tlenku na powierzchni metalu ($55\mu\text{m}$ po 3h utleniania w temperaturze 550°C). W porównaniu do utleniania na sucho, proces ten charakteryzuje się większym tempem wzrostu warstwy tlenkowej, jednakże otrzymuje się tlenek o mniejszej gęstości oraz niższej wytrzymałości dielektrycznej. Z tego względu, w celu utworzenia cienkiej warstwy tlenku, wykorzystuje się proces utleniania termicznego na sucho, który zapewnia jednocześnie równomierny wzrost tlenku. W niniejszej pracy, utlenianie termiczne na sucho wybrano ze względu na możliwość przeprowadzenia tego procesu z jednoczesnym śledzeniem zmian na synchrotronowych liniach badawczych (badania w warunkach *in situ*).

Poniższy rozdział przedstawia wyniki badań procesu wytwarzania warstwy tlenkowej podczas termicznego utleniania metalicznego tytanu. Celem było zbadanie zmian zachodzących w widmach absorpcyjnych zarówno na krawędzi K jak i L tytanu oraz w strukturze rentgenowskich widm emisyjnych. Ze względu na fakt, że pomiary krawędzi L przeprowadza się w warunkach UHV, badania podzielono na pomiary *ex situ* oraz pomiary *in situ*. Pomiary *ex situ* polegały na wcześniejszym utlenieniu próbek w różnych temperaturach, a następnie pomiarze krawędzi L tytanu w warunkach UHV. Z kolei pomiary *in situ*, były prowadzone z jednoczesnym utlenianiem termicznym próbki, czyli w czasie trwania procesu i składały się na pomiary XAS na krawędzi K tytanu oraz pomiary XES. W badaniach wykorzystano specjalnie zaprojektowaną i wykonaną komorę, służącą do badania procesów termicznego utleniania na synchrotronowych liniach badawczych (Wojtaszek, Tyrała i Wach, 2020). Przeprowadzone badania pozwoliły na śledzenie zmian zachodzących w strukturze elektronowej oraz określenie dynamiki przemiany metal-tlenek podczas termicznego utleniania tytanu w przedziale temperaturowym $30\text{-}800^\circ\text{C}$ w powietrzu w warunkach normalnego ciśnienia. Wnioski wysunięte z

poniższych badań mogą przyczynić się do zrozumienia procesu utleniania na poziomie elektronowym oraz do ulepszenia procesów wytwarzania TiO₂.

Pomiary ex situ termicznego utleniania tytanu

Przygotowanie próbek

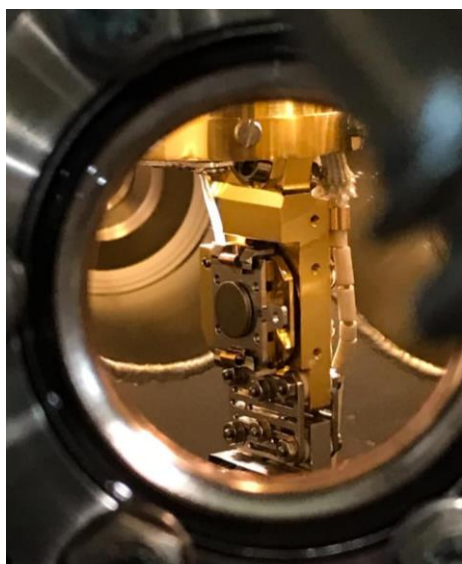


Rys. 4.2.1. Dysk tytanowy w komorze podczas termicznego utleniania do 800 °C.

Na podstawie wcześniejszych badań przedstawionych w literaturze (Wang i inni, 2016; Hristova, Arsov, Popov i White, 1997). W szczególności czas wygrzewania dobrano tak, aby zapewnić powstanie jednorodnej warstwy tlenku o odpowiedniej grubości, która jest większa niż głębokość sondowania w trybie TEY, a mianowicie kilka nanometrów. Po obróbce termicznej, utlenione próbki tytanu umieszczono w szczelnie zamkniętych pojemnikach, co zapobiegło ekspozycji badanego materiału na czynniki zewnętrzne. Następnie tak przygotowane próbki przeniesiono do komory spektroskopowej na linii badawczej PIRX synchrotronu Solaris.

Pomiary widm XAS na synchrotronie Solaris

Widma absorpcyjne zostały uzyskane na linii badawczej PIRX synchrotronu Solaris (Narodowe Centrum Promieniowania Synchrotronowego Solaris, Kraków, Polska). Wiązka promieniowania rentgenowskiego została wytworzona przy użyciu magnezu zakrzywiającego o wartości indukcji magnetycznej 1,31 T i poddana monochromatyzacji za pomocą monochromatora PGM z płaską siatką. Strumień fotonów wynosił 10⁹-10¹⁰ fotonów/s /0.1A przy rozmiarze wiązki na próbce 2 mm x 2 mm (Zajac i inni, 2020). Stacja badawcza PIRX jest systemem UHV wyposażonym w główną komorę spektroskopową oraz dodatkową komorę służącą do preparatyki próbek. Zdjęcie próbki transportowanej do komory spektroskopowej na stacji PIRX przedstawia rys. 4.2.2.



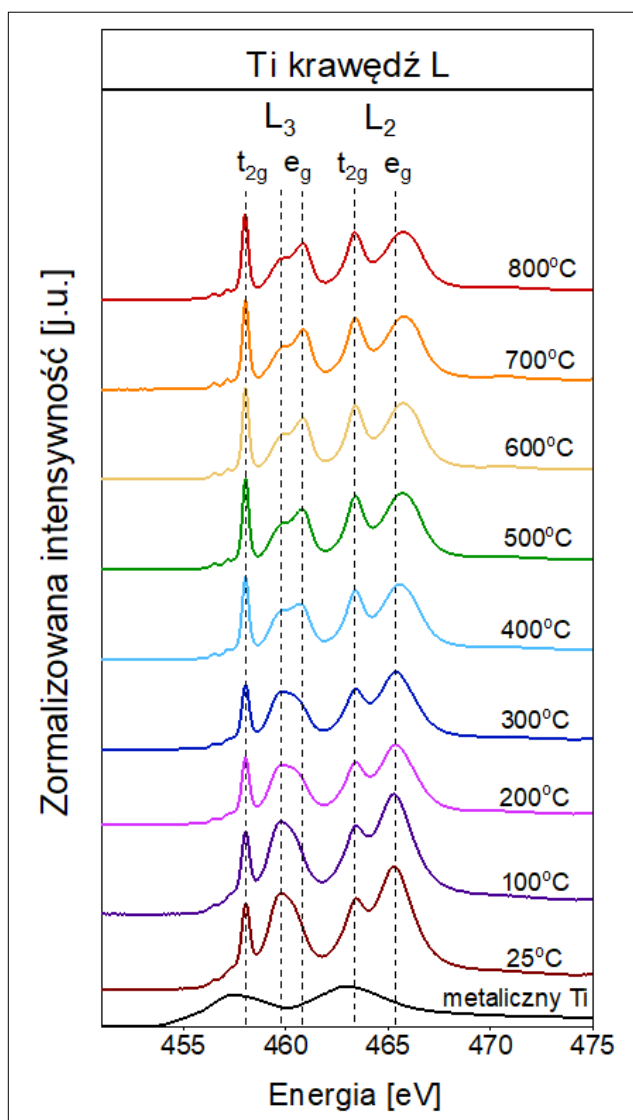
Rys. 4.2.2. Dysk tytanowy podczas instalacji do komory spektroskopowej stacji pomiarowej XAS.

Układ eksperymentalny pracował w trybie Total Electron Yield (TEY), czyli w trybie pomiaru prądu próbki. Metoda pomiaru TEY jest czuła na powierzchnię i dostarcza informacji z głębokości kilku nm. Każdy pomiar był skanem widma absorpcyjnego dla krawędzi L tytanu, w zakresie energii od 380 eV do 620 eV z czasem akwizycji przypadającym na jedno widmo równym 1h i z energetyczną zdolnością rozdzielczą równą 100 meV. Widma XAS zostały zmierzone dla dysków tytanowych utlenionych w różnych temperaturach oraz dla materiałów referencyjnych tj. anatazu, rutylu, metalicznego tytanu (opisane w rozdziale 4.1.) oraz pasywnej warstwy tlenku utworzonej na dysku Ti. Czysty, metaliczny dysk tytanowy uzyskano poprzez 3-godzinne usuwanie

powierzchniowych warstw z dysku Ti z pasywną warstwą tlenku za pomocą argonowego działka jonowego o szerokiej wiązce. Metoda zdzierania, kolejnych warstw atomowych z powierzchni próbki, zwana z ang. Sputtering, polega na oddziaływaniu wiązki rozprzeczonych jonów gazu szlachetnego, w tym przypadku argonu, z powierzchnią próbki. W wyniku tego oddziaływania następuje wybicie atomów z powierzchni. Dzięki zastosowaniu działka Ar o szerokiej wiązce jest możliwe jednoczesne usuwanie warstwy z całej próbki, a nie tylko jej fragmentów.

Wyniki pomiarów ex situ termicznego utleniania tytanu

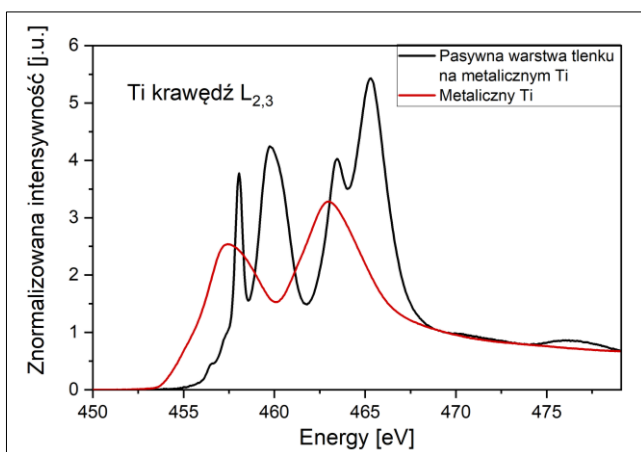
Rentgenowskie widma absorpcyjne krawędzi L tytanu dla dysków tytanowych utlenionych w różnych temperaturach, jak również referencji metalicznego tytanu oraz dysku z pasywną warstwą tlenkową zostały przedstawione na Rys. 4.2.3. W celu porównania, widma zostały przesunięte względem siebie na skali intensywności. Ponadto, skala energetyczna widma została zawężona tak aby obejmowała zakres od 450 eV do 480 eV, zawierający regiony przypisywane dipolowemu wzbudzeniu elektronów ze stanów $2p_{3/2}$ (krawędź L_3) i $2p_{1/2}$ (krawędź L_2) do nieobsadzonych stanów 3d tytanu. Różnica między widmami metalicznego tytanu i utlenionych form Ti polega na przesunięciu krawędzi absorpcji oraz zmianie kształtu widm. W szczególności zmiana kształtu widma dotyczy braku rozszczepienia na stany t_{2g} i e_g w widmie metalicznego tytanu. Z kolei ciągłą zmianę cech widmowych obserwuje się dla próbek utlenionych w temperaturach do 500°C, podczas gdy w wyższych temperaturach są widoczne tylko niewielkie zmiany.



Rys. 4.2.3. Widma XAS dla krawędzi L tytanu zarejestrowane dla metalicznego dysku Ti, dysku Ti z pasywną warstwą tlenku (25°C) i dysków Ti utlenionych termicznie w atmosferze otoczenia do różnych temperatur (100°C -800°C).

w kształcie widm, związana jest z występowaniem pojedynczych struktur dla krawędzi L₃ i L₂, w przypadku metalicznego tytanu. Nie obserwuje się ich rozszczepienia na stany t_{2g} i e_g, jak w przypadku widm utlenionych dysków, ponieważ za rozszczepienie odpowiada obecność jonów tlenkowych, których brak w metalu.

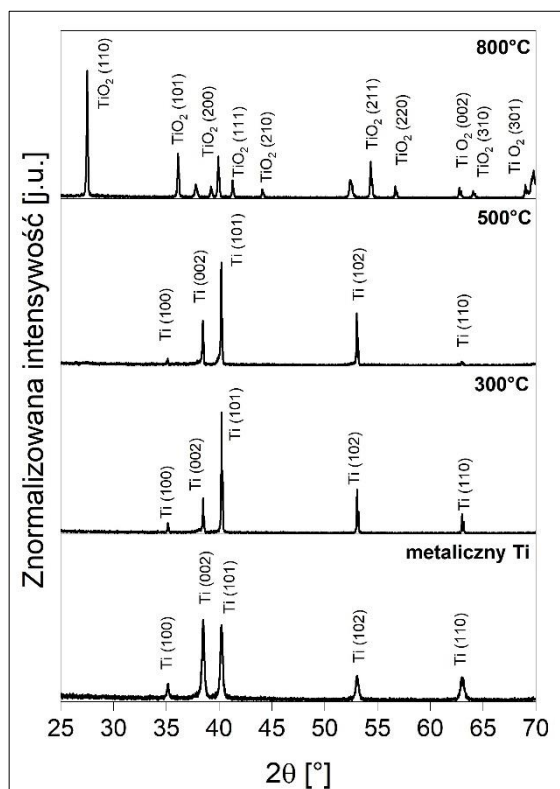
Metoda pomiaru XAS w TEY jest metodą czułą na głębokość rzędu kilku nm. Z tego względu, dysk tytanowy z pasywną warstwą tlenku, która wytwarzana jest na skutek naturalnego procesu wynikającego z kontaktu powierzchni dysku z powietrzem, poddano procesowi sputteringu. Według danych literaturowych pasywny tlenek na powierzchni tytanu stanowi warstwę od 3 - 7 nm (Wang i inni, 2016). Usunięcie powierzchniowych warstw atomowych umożliwiło otrzymanie referencyjnego widma dla metalicznego tytanu. Po procesie sputteringu, próbka została przetransportowana do komory pomiarowej bez ponownego kontaktu z powietrzem. Rys. 4.2.4. przedstawia porównanie widm XAS przed (z pasywną warstwą tlenku – czarna linia) i po procesie usuwania powierzchniowej warstwy (czerwona linia) w zakresie energetycznym 450 eV – 479 eV. Przedstawione widma odniesienia wykazują wyraźne różnice w kształcie widma oraz energetycznym położeniu krawędzi absorpcji, która wynosi 456,38 eV dla metalicznego tytanu, oraz 457,78 eV dla widma z pasywną warstwą tlenku (widma mierzone były z krokiem 0,05 eV przy krawędziach absorpcji). Zasadnicza różnica



Rys. 4.2.4. Widma XAS przed i po usunięciu powierzchniowej warstwy atomowej argonowym działem jonowym. Efekt sputtering widoczny poprzez zmianę spektralną – zestawienie widm XAS z pasywną warstwą tlenku (czarna linia) z uzyskanym widmem metalicznego tytanu (czerwona linia) w wyniku 3h sputtering.

Pomiary metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD)

Do określenia struktury krystalicznej faz powstających na powierzchni dysków tytanowych przed i po termicznym utlenieniu wykorzystano metodę dyfrakcji rentgenowskiej. Pomiary XRD wykonano w geometrii Bragg-Brentano przy użyciu dyfraktometru X'Pert Pro MPD (PANalytical). Układ wyposażony jest w anodę Cu o mocy 1,8 kW oraz paskowego detektora z dyskryminacją pozycji (ang. Position Sensitive Device, PSD) X'Celerator. Pomiary wykonywano w zakresie kąta 2θ : 20° - 70° z krokiem $0,0083^\circ$ i czasem pomiaru około 45 s na krok. Zebrane obrazy XRD zostały podane analizie jakościowej za pomocą oprogramowania highscore 3.0e przy użyciu bazy danych PDF-2 Release 2020 Międzynarodowego Centrum Danych Dyfrakcyjnych (ICDD). Wzorce referencyjne użyte do interpretacji obrazu dyfrakcyjnego były następujące: heksagonalny α -Ti (PDF 00-044-1294) oraz TiO_2 w formie rutyłu (PDF 01-072-4821). Rentgenowskie obrazy dyfrakcyjne zostały zebrane dla czterech próbek: dysku tytanowego z pasywną warstwą tlenku (bez żadnej obróbki) i dysków tytanowych utlenionych w temperaturze 300, 500 i 800 °C. Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku 4.2.5.



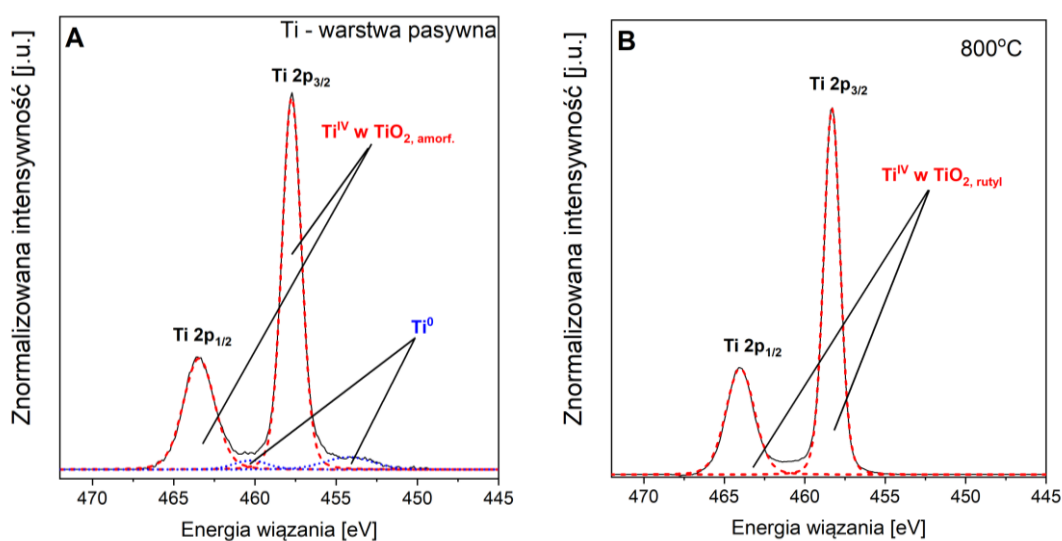
Rys. 4.2.5. Rentgenowskie obrazy dyfrakcyjne zebrane dla dysku Ti z pasywną warstwą tlenku (bez żadnej obróbki) i dysku Ti utlenionego w temperaturze 300, 500 i 800 °C.

Na podstawie analizy położenia refleksów dyfrakcyjnych dla dysku Ti z pasywną warstwą tlenku, piki dyfrakcyjne zostały przypisane do metalicznego Ti. Jak pokazano na rys. 4.2.5., piki dyfrakcyjne przy kątach 2θ wynoszących: 35,1 °, 38,5 °, 40,2 °, 53,1 ° i 63,0 ° odpowiadają płaszczyznom krystalicznym (100), (002), (101), (102) i (110) charakterystycznym dla heksagonalnego α -Ti (PDF 00-044-1294). W przypadku dysków utlenionych do temperatur pośrednich (300°C i 500°C), nie zaobserwowano refleksów charakterystycznych dla TiO₂ ani dla niestechiometrycznych tlenków tytanu, a piki dyfrakcyjne przypisano do fazy metalicznej. Widoczna różnica we względnych intensywnościach pików może być związana ze zwiększoną krystalicznością próbek po obróbce cieplnej. Brak refleksów charakterystycznych dla faz tlenkowych tytanu w badanych materiałach (300°C i 500°C), wynika z głębokości próbkowania promieniowania rentgenowskiego w

miarach XRD, którą szacuje się na 4-17 μm dla kątów dyfrakcji od 20° do 70°. Należy w tym miejscu podkreślić, że zgodnie z literaturą (Wang i inni, 2016) utlenianie termiczne czystego tytanu w temperaturach pośrednich w atmosferze otoczenia przez 2 i 4 godziny powoduje powstanie warstwy tlenku o grubości w zakresie 30- 50 nm. Niemniej jednak otrzymany obraz dyfrakcyjny potwierdził tworzenie się TiO₂ w formie rutylu dla próbki utlenionej w 800°C. Jak pokazano na rys. 4.2.5., refleksy dyfrakcyjne dla kąta $2\theta = 27,5^\circ, 36,2^\circ, 39,3^\circ, 41,3^\circ, 44,1^\circ, 54,4^\circ, 56,7^\circ, 62,8^\circ, 64,1^\circ$ i $69,1^\circ$ można przypisać fazie rutylowej (PDF. 01-072-4821, tetragonalny, P42 / mmm) dla płaszczyzn (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310) i (301). Otrzymane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi (Mehranpour, Askari, Sasani Ghamsari i Farzalibeik, 2010) wskazującymi, że w temperaturach powyżej 600°C obserwuje się nieodwracalną przemianę innych faz krystalicznych w fazę rutylową.

Pomiary przy użyciu rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS)

W celu określenia składu i zidentyfikowania stanów chemicznych na powierzchni próbek tytanu, przeprowadzono analizę XPS. Widma XPS rejestrowano przy użyciu spektrometru Prevac wyposażonego w hemisferyczny analizator cząstek naładowanych XPS i AES (VG SCIENTA R3000) znajdującego się w Laboratorium Spektroskopii Fotoelektronowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Podstawowe ciśnienie w komorze analitycznej podczas pomiarów mieściło się w przedziale $6\text{-}8\cdot 10^{-9}$ mbar. Pomiar XPS wykonano za pomocą monochromatycznego źródła promieniowania rentgenowskiego (Al K α 1486,6 eV), z rejestracją widm przy energii kinetycznej analizowanych elektronów równej 30 eV. Kalibrację energii wiązania wykonano na linii C1s węgla występującego w układzie. Pik ten znajduje się przy energii wiązania równej 284,8 eV. Skład powierzchni próbki oraz otoczenie chemiczne pierwiastków określono na podstawie pola powierzchni i energii wiązania pików na widmach Ti 2p, O 1s i C 1s. Dopasowanie widm o wysokiej rozdzielczości zostało wykonane przy zastosowaniu oprogramowania CasaXPS. Widma dla poziomu rdzenia Ti 2p zmierzone metodą XPS dla dysku Ti z pasywną warstwą tlenku i dysku Ti utlenionego w 800°C przedstawiono na rysunku 4.2.6. XPS jest metodą czułą na powierzchnię, zdolną do dostarczenia ilościowych i jakościowych informacji do 10 nm od powierzchni.



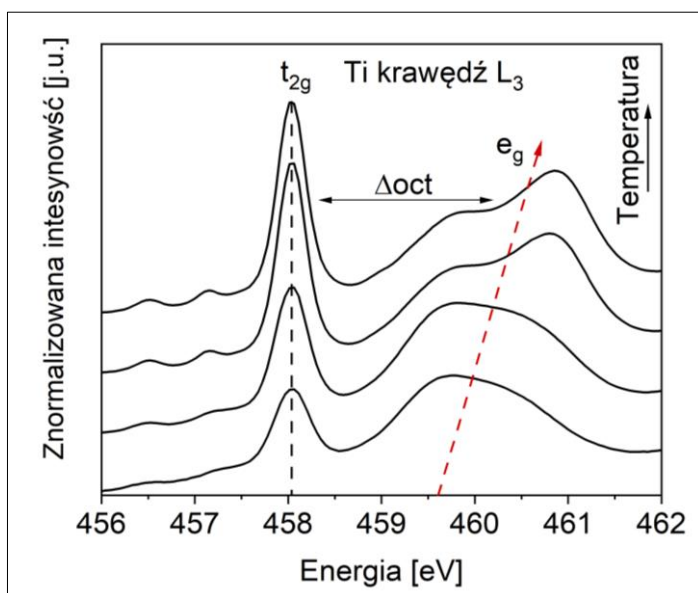
Rys. 4.2.6. Widma Ti 2p XPS zarejestrowane dla (A) dysku Ti z pasywną warstwą tlenku i (B) dysku Ti utlenionego w 800 °C.

W analizie danych XPS skupiono się na wysokorozdzielczych widmach Ti 2p. Widma Ti 2p zarejestrowane dla dysku Ti z pasywną warstwą tlenku (rys. 4.2.6 A) charakteryzują dwa dublety, składające się z dwóch pików składowych, reprezentujących stany Ti 2p_{3/2} i Ti 2p_{1/2}. Piki zlokalizowane przy energiach 454,3 eV i 460,3 eV odpowiadają metalicznemu tytanowi. Natomiast, piki położone przy energiach wiązania 457,7 eV i 463,4 eV przypisuje się bezpostaciowemu (amorficznemu) ditlenkowi tytanu. Należy również wspomnieć, że w próbce może występować niewielka ilość niestechiometrycznego TiO_x którego sygnał ze względu na bardzo zbliżoną wartość energii wiązania

tytanu oraz niewielkie stężenie, może być nierozróżnialny przy pomocy metody XPS. Analiza ilościowa widma pasywnej warstwy tlenku na powierzchni tytanu wskazuje, że większość, bo aż 92,27 %at tytanu występuje w formie bezpostaciowego ditlenku tytanu, a pozostałe 7,73 %at jest w stanie metalicznym. Widmo Ti 2p zmierzone dla dysku Ti utlenionego w 800°C zostało dopasowane za pomocą dwóch pików składowych przy energiach wiązania 458,3 eV i 464,40 eV. Pozycja energetyczna dopasowanego dubletu Ti 2p oraz odległość między poszczególnymi pikami (równa 5,7 eV), odpowiada wartościom podawanym w literaturze dla fazy rutyłowej TiO₂ ((Pouilleau, Devilliers, Garrido, Durand-Vidal i Mah, 1997) (Oswald, 2014)). Należy podkreślić, że w zmierzonym widmie Ti 2p nie zaobserwowano dodatkowych struktur, co potwierdza, że rutil jest dominującą fazą krystaliczną na powierzchni materiału utlenionego w temperaturze 800°C.

Wyznaczenie parametru Δ_{oct} oraz stosunku t_{2g}/e_g z widm absorpcyjnych Ti krawędzi L

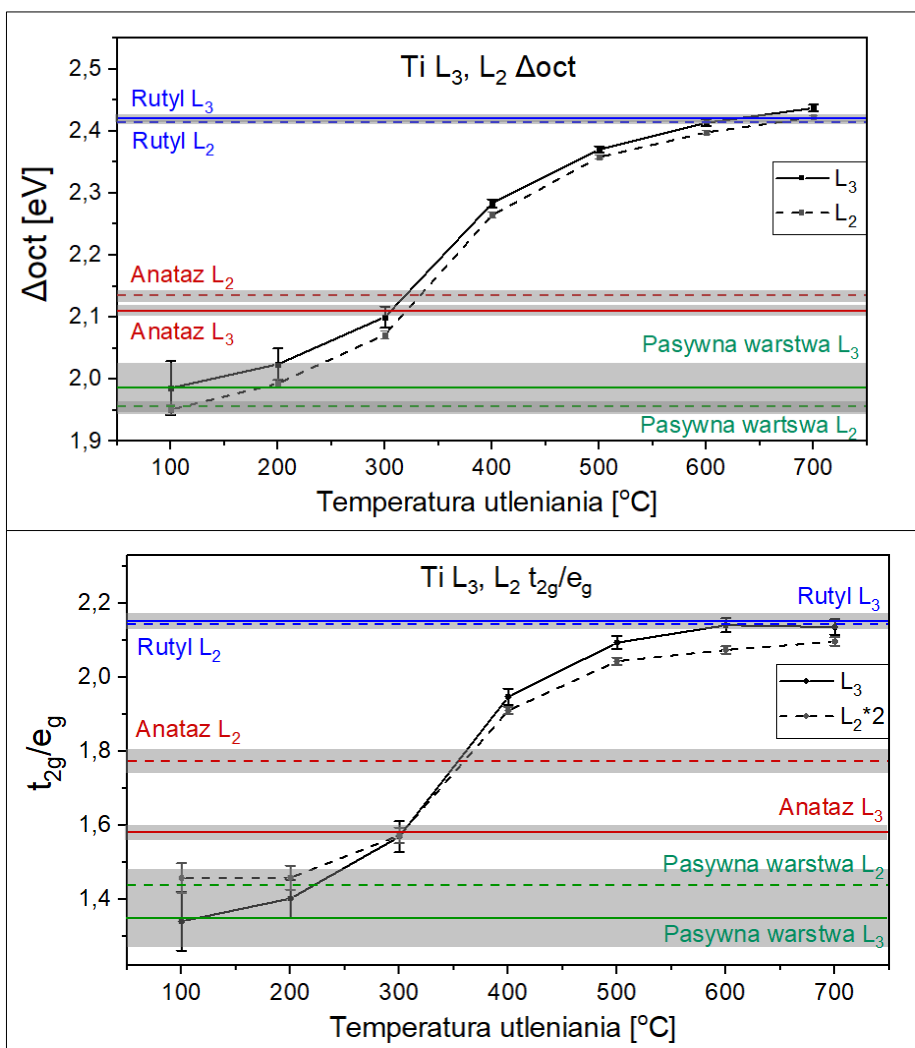
Na podstawie maksimum intensywności i wartości energii poszczególnych struktur odpowiadającym przejściom t_{2g} i e_g w widmach XAS krawędzi Ti L_{2,3} wyodrębniono współczynniki intensywności t_{2g}/e_g oraz Δ_{oct} , czyli parametr rozszczepienia w polu krystalicznym (w przypadku TiO₂ – w oktaedrycznym polu krystalicznym). Rys. 4.2.7 przedstawia schemat zmian zachodzących w widmach krawędzi L₃ tytanu materiałów poddanych procesowi termicznego utlenienia do 4 różnych temperatur (100, 300, 500 i 700°C). Widma przedstawiono w unormowanej intensywności w zakresie energii 456-462eV oraz przesunięto wraz z rosnącą wartością temperatury utleniania. Na rysunku oznaczono strzałkami zmieniające się położenie energetyczne struktur t_{2g} i e_g a co za tym idzie rosnący wraz z temperaturą parametr Δ_{oct} .



Rys. 4.2.7. Schemat zmian zachodzących w widmach XAS podczas termicznego utlenienia dysków tytanowych obrazujący stopniowe zwiększenie parametru Δ_{oct} wraz ze wzrostem temperatury.

Dokładne położenie maksimum struktury określono za pomocą konwolucji funkcji Gaussa i Lorentza (profilu Voigta). Otrzymane współczynniki intensywności t_{2g}/e_g oraz parametr Δ_{oct} dla: pasywnej warstwy tlenkowej, anatazu, rutyłu oraz dla próbek po utlenianiu termicznym przedstawiono na rysunku 4.2.8. Należy zwrócić uwagę, że intensywność białych linii dla krawędzi L₃ i L₂ pierwiastków

przejściowych $3d$ zależy od liczby niezajętych stanów w paśmie d . Co więcej, obliczenia jednoelektronowe przewidują, że względny stosunek natężenia krawędzi L_3 i L_2 jest bliski wartości 2:1, w oparciu o degenerację $2j+1$ początkowych stanów rdzeniowych $2p$. Oznacza to, że statystycznie początkowy stan dla poziomu $2p_{3/2}$ ma dwa razy więcej elektronów niż poziom $2p_{1/2}$. W literaturze można znaleźć prace dotyczące badań metali przejściowych i ich tlenków wykazujące, że związek między stosunkiem L_3/L_2 a zajętością pasma d nie wykazuje korelacji (Sparrow, Williams, Ra i Thomas, 1984) (Laskowski i Blaha, 2010). Intensywność białej linii widmowej jest wysoka dla metali przejściowych z mniej niż w połowie wypełnionym pasmem d , oraz bardzo niska w przypadku pierwiastków z prawie całkowicie zapełnionym pasmem d . Sparrow i in. zaobserwowali duże zmiany stosunku intensywności L_3/L_2 w szeregu tlenków metali przejściowych. Z ich badań wynika, że intensywność L_3/L_2 jest określona nie tylko przez wielokrotność j , ale także przez naturę niezajętych stanów końcowych wynikającą z oddziaływania spin-spin. W ich modelu, prawdopodobieństwo przejścia L_2 maleje dla metali przejściowych przechodząc od konfiguracji d^0 do d^5 , podczas gdy spadek stosunku L_3/L_2 następuje powyżej d^5 . Z drugiej strony, przejście elektronu z poziomu rdzenia do wyższych, nieobsadzonych stanów powoduje powstanie dziury rdzeniowej, która z kolei zmienia efektywny potencjał widziany przez resztkowy elektron. Prowadzi to do zmian funkcji fali fotoelektronowej i modyfikacji współczynnika absorpcji promieniowania rentgenowskiego. Dlatego różnicę w stosunku intensywności L_3/L_2 można zrozumieć w ramach teorii sprzężenia pośredniego w zakresie ekranowania dziury rdzeniowej (Weigel, Calas, Cormier, Galois i Henderson, 2008). Zwiększone ekranowanie zmniejsza energię wymiany, która dostarcza informacji o przyciąganiu między rdzeniem a fotoelektronem. Ze względu na większe ekranowanie dziury rdzeniowej w symetrii oktaedrycznej niż w tetraedrycznej, stosunek intensywności L_3/L_2 powinien być bliższy statystycznej wartości 2:1 dla ditlenku tytanu o oktaedrycznej symetrii. Zatem dla badanych związków TiO_2 można przyjąć wartość statystyczną 2:1 jako stosunek intensywności L_3/L_2 . Z tego względu, w celu porównania wyników dla krawędzi L_2 i L_3 na rysunku 4.2.8, uzyskany stosunek t_{2g}/e_g dla krawędzi L_2 pomnożono przez 2.



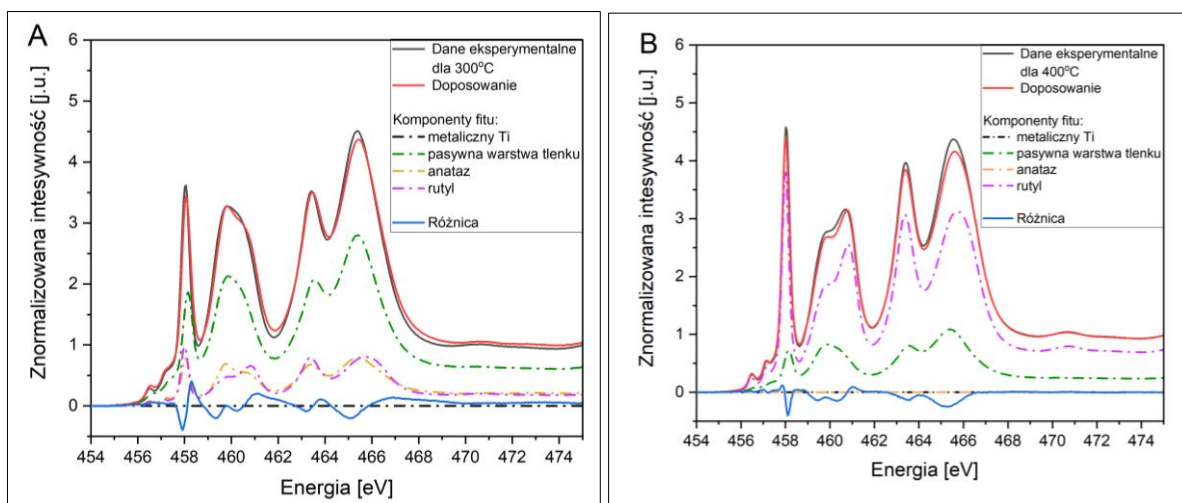
Rys. 4.2.8. Parametr Δ_{oct} (A) i stosunek intensywności t_{2g}/e_g (B) wyznaczone z widm XAS dla krawędzi $L_{2,3}$ Ti dla dysków tytanowych utlenionych termicznie w różnych temperaturach wraz z wartościami wyznaczonymi dla materiałów referencyjnych, tj. pasywnej warstwy tlenkowej, anatazu i rutylu. Ze względu na fakt, że stosunek intensywności L_3/L_2 dla związków o oktaedrycznej symetrii, takich jak TiO_2 , jest bliski wartości statystycznej 2:1, dla zachowania przejrzystości uzyskany stosunek t_{2g}/e_g dla krawędzi L_2 pomnożono przez 2.

Rys. 4.2.8. przedstawia wartości parametru Δ_{oct} oraz współczynnik intensywności t_{2g}/e_g wyznaczone na podstawie rozszczepienia energetycznego stanów t_{2g} i e_g z widm XAS dla krawędzi $L_{2,3}$ Ti dla dysków tytanowych utlenionych w różnych temperaturach. Dla porównania na rysunku przedstawiono także wartości wyznaczone dla materiałów referencyjnych, tj. pasywnej warstwy tlenkowej (Δ_{oct} : $L_3=1,99$ eV; $L_2= 1,96$ eV ; t_{2g}/e_g : $L_3= 1,35$; $L_2= 1,44$), anatazu (Δ_{oct} : $L_3=2,11$ eV; $L_2= 2,13$ eV; t_{2g}/e_g : $L_3=1,58$; $L_2=0,89$) i rutylu (Δ_{oct} : $L_3=2,42$ eV; $L_2=2,41$ eV ; t_{2g}/e_g : $L_3=2,15$; $L_2=1,08$). Zgodnie z teorią pola krystalicznego, względne intensywności i rozszczepienie energetyczne par dubletów: b, c i d, f (struktury oznaczone na rys. 4.1.7.) w widmach Ti L-krawędzi XAS są związane z siłą pola

krystalicznego (10 Dq) (Chen i inni, 2015). Wraz ze wzrostem pola krystalicznego wzrastają współczynniki intensywności t_{2g}/e_g oraz Δ_{oct} , co jest zgodne z wcześniejszymi wynikami (Liu i Sham, 2018; Henderson, Liu i Fleet, 2002). Obliczenia przedstawione na rys. 4.2.8 wyraźnie wskazują na znaczny wzrost współczynników intensywności t_{2g}/e_g oraz Δ_{oct} dla próbek utlenionych w wyższych temperaturach, tj. powyżej 300 °C. W pobliżu 300 °C wartości parametrów są zbliżone do wartości uzyskanych dla anatazu. Z kolei, dla próbki utlenionej w wyższej temperaturze (600 °C) obserwuje się przesunięcie w kierunku wartości charakterystycznej dla rutylu. Wyznaczone dla różnych temperatur wartości parametru Δ_{oct} wykazują podobny trend zmian dla krawędzi L_3 i L_2 . Wynik ten sugeruje, że efekty ekranowania dziur rdzeniowych dla stanów $2p_{1/2}$ i $2p_{3/2}$ są tej samej wielkości a wzbudzenie elektronu ze stanu $2p$ do stanów $3d e_g$ i $3d t_{2g}$ można traktować jako proces samo-ekranowania. Wynika to z położenia energetycznego obu orbitali, które jest wystarczająco bliskie, i tak samo ekranują dziurę rdzeniową.

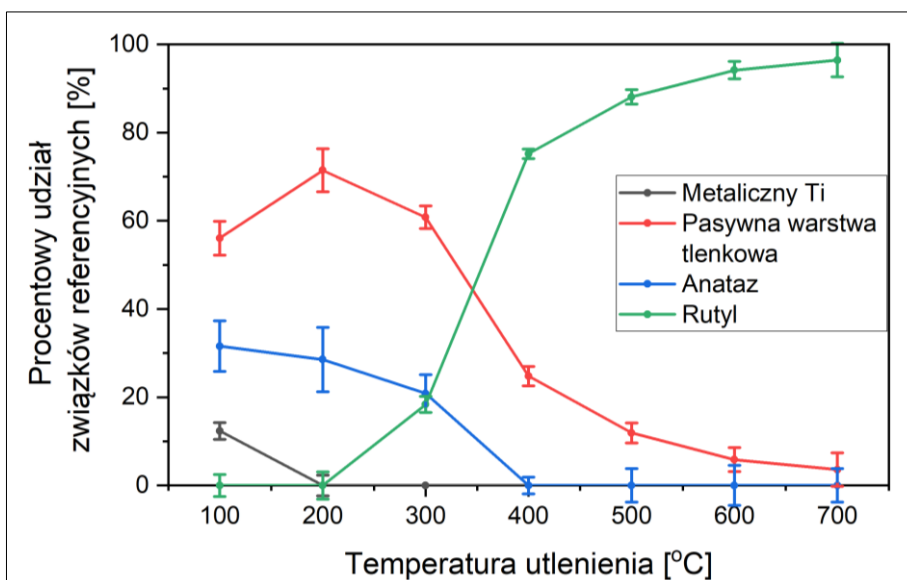
W celu zbadania kinetyki tworzenia warstwy tlenkowej otrzymane widma dla termicznie utlenionych dysków tytanowych zostały poddane analizie metodą kombinacji liniowej w programie Athena. Kombinacja liniowa z użyciem widm referencyjnych jest metodą pozwalającą na analizę ilościową otrzymanych wyników. Polega ona na odtworzeniu rzeczywistego widma zmierzonego podczas eksperymentu, poprzez przypisanie odpowiednich wag związkom (komponentom), które mogą w zmierzonym widmie występować. W badanym przypadku wykorzystano widma referencyjnego anatazu, rutylu, metalicznego tytanu oraz widmo otrzymane dla dysku z pasywną warstwą tlenkową. Pozwoliło to na oszacowanie względnej zawartości każdego z wyżej wymienionych związków referencyjnych w widmach utlenionych dysków. Dopasowanie przeprowadzono w zakresie energii 454 – 469 eV, wymuszając wagę poszczególnych komponentów w zakresie od zera do jedności. Suma wag była następnie przeliczana do wartości 1. Przykładowe wyniki dopasowania referencjami metalicznego tytanu, pasywnej warstwy tlenku, anatazu i rutylu widm dla dysków otrzymanych podczas utleniania ex situ w temperaturze 300 °C (A) oraz 400 °C (B) przedstawia rys. 4.2.9. Dopasowane widma przedstawiono w zakresie energetycznym 454-475 eV. W tym zakresie znajduje się wyznaczony energetyczny obszar liniowego dopasowania wykazujący największą dynamikę zmian. Wyniki otrzymane przy użyciu programu Athena, przedstawiają dane eksperymentalne (czarna linia), wynik dopasowania (czerwona linia), a także różnice pomiędzy fitem a danymi (niebieska linia). Widmo powstałe w wyniku dopasowania (czerwona linia) jest sumą komponentów w proporcjach odwzorowujących dane eksperymentalne. Poszczególne wkłady od komponentów, reprezentowane są na rysunku przez linie przerywane uwzględnione w legendzie wykresu. Wyniki dopasowania widm XAS dla krawędzi L tytanu bardzo dobrze odwzorują dane eksperymentalne, wykazując niewielkie różnice. Podczas procedury dopasowania jakość analizy została oceniona w oparciu o wiedzę posiadaną o układzie oraz na podstawie wyliczonego przez program statystycznego parametru dopasowania R. Parametr R opisuje różnice pomiędzy modelem a widmem i powinien charakteryzować się jak najmniejszą wartością, przy czym wartości poniżej $R=0,05$ przyjmuje się za dobre dopasowanie. Dla wybranych i przedstawionych na rys. 4.2.9 fitów parametr R wynosi: $R_{300^{\circ}C} = 0.006$ oraz $R_{400^{\circ}C} = 0.004$.

Dodatkowo dla każdego wkładu od widma referencyjnego jest wyliczony błąd dopasowania, który został uwzględniony na rys. 4.2.10.



Rys. 4.2.9. Przykładowe wyniki dopasowania dla widm otrzymanych podczas utleniania *ex situ* w temperaturze 300°C (A) oraz 400°C (B). Widma dopasowane zostały referencjami metalicznego tytanu, pasywnej warstwy tlenku, anatazu i rutylu (linie przerywane).

Uzyskane dane przedstawiono na rys. 4.2.10 który obrazuje procentową zawartość poszczególnych widm referencyjnych w funkcji temperatury wygrzewania próbek w zakresie od 100°C do 700°C z uwzględnionym błędem dopasowania generowanym przez program. Wyznaczony względny udział związków referencyjnych wskazuje na początkową obecność trzech faz w badanej objętości - metalicznego Ti, pasywnej warstwy tlenkowej i anatazu. Należy podkreślić, że sygnał ze względu na drogę elektronów w pomiarach TEY zbierany jest z głębokości kilku nm. Wraz ze wzrostem temperatury składowa metaliczna szybko zanika (całkowicie w 200°C), przy czym obserwuje się znacznie wolniejszy spadek pasywnej warstwy tlenkowej oraz anatazu. Temu procesowi towarzyszy pojawienie się fazy rutylowej w temperaturach powyżej 200°C. Jak można zauważyć, szybkie przejście od anatazu i pasywnej warstwy tlenkowej do fazy rutylowej obserwuje się w temperaturach między 300 °C a 400 °C. Względne stężenie rutylu wynosi około 90% w temperaturze 500°C. Ponadto z otrzymanych danych wynika, że pasywna warstwa tlenkowa jest obecna do momentu osiągnięcia krystalicznej postaci rutylu, tj. do temperatury około 600°C. Uzyskane wyniki są zgodne z danymi podawanymi w literaturze (Diamanti, Codeluppi, Cordioli i Pedferri, 2009). Na przykład Diamanti i in. wykazali, że faza rutylowa powstaje w wysokich temperaturach (600°C lub wyższych) podczas obróbki cieplnej tytanu w atmosferze powietrza.



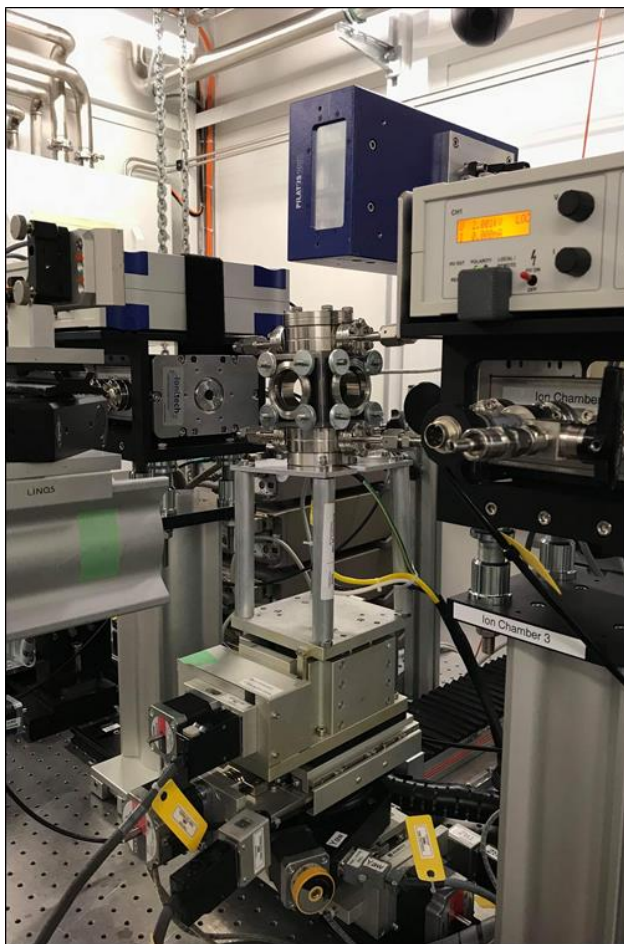
Rys. 4.2.10. Temperaturowa ewolucja zawartości związków referencyjnych dla widm XAS krawędzi L tytanu otrzymanych podczas termicznego utleniania dysków Ti.

Pomiary in situ termicznego utleniania tytanu

Pomiary ex situ pozwoliły na zbadanie kinetyki przemiany metal-tlenek podczas procesu termicznego utleniania dla krawędzi L tytanu. Możliwości pomiaru były jednak ograniczone, ze względu na konieczność pracy w warunkach UHV. Natomiast zastosowanie twardego promieniowania rentgenowskiego umożliwia wykonanie pomiarów widm absorpcyjnych oraz widm emisyjnych w warunkach in situ. Daje to możliwość na zbadanie dynamiki przemiany metal-tlenek zachodzącej podczas termicznego utleniania, zarówno od strony stanów nieobsadzonych (XAS) jak również od strony stanów walencyjnych (XES).

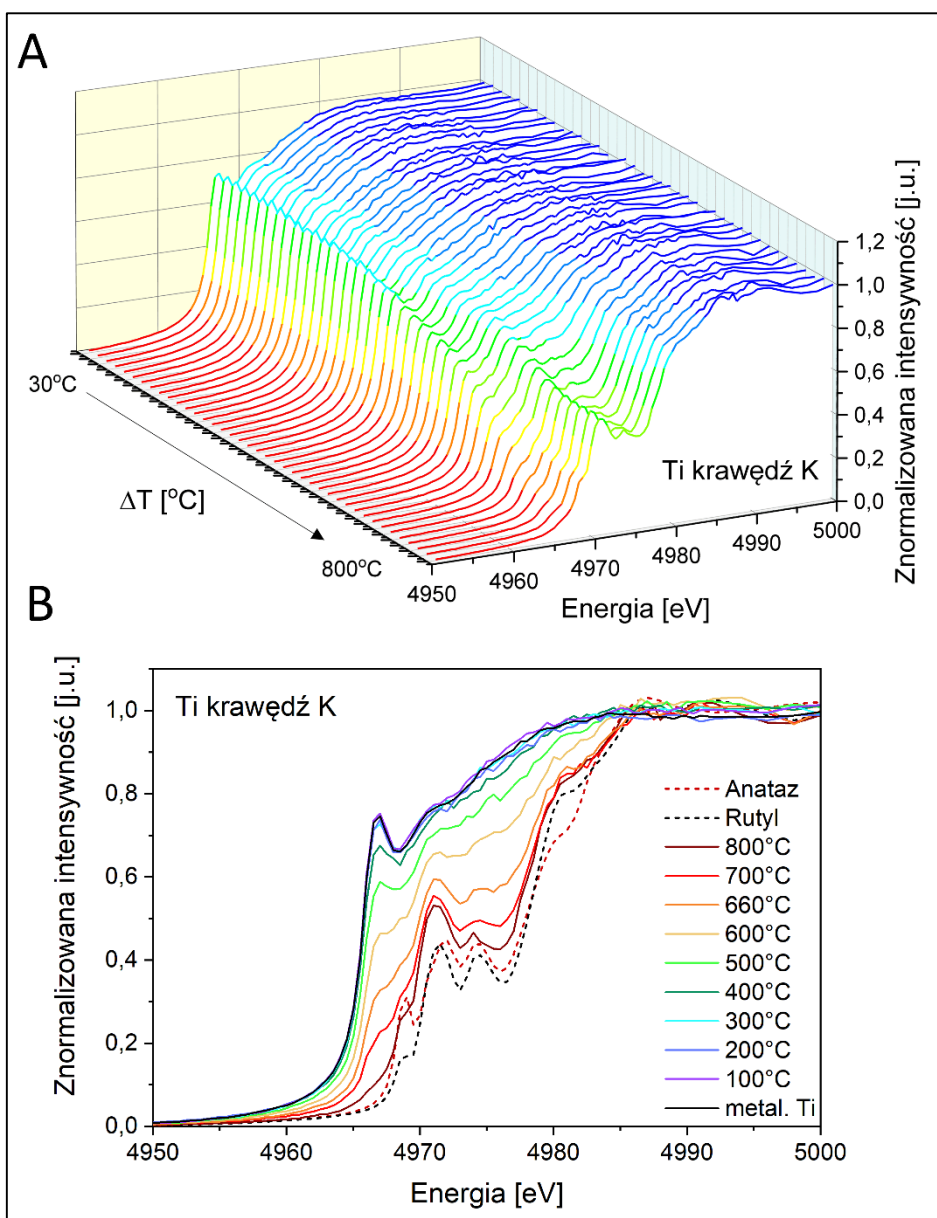
Widma absorpcyjne wokół krawędzi K tytanu (4966 eV) oraz widma emisyjne dla linii głównych K β i przejść walencyjnych zostały zmierzone na linii badawczej SuperXAS synchrotronu Swiss Light Source (Instytut Paula Scherrera, Villingen, Szwajcaria). Wiązka promieniowania rentgenowskiego została wytworzona przy użyciu magnesu zakrzywiającego o wartości indukcji magnetycznej 2,9 T oraz monochromatora DCM z kryształem Si (111). Widma XAS rejestrowane były w trybie fluorescencyjnym, natomiast pomiary XES zostały wykonywane przy użyciu wiązki fotonów o energii 5136 eV za pomocą spektrometru z dyspersją długości fali w geometrii von Hamos'a, działającego w pionowej geometrii rozpraszania. Po wyemitowaniu promieniowania z próbki dyfrakcja następowała na krzemowym kryształ segmentowym Si (100) o promieniu krzywizny 25 cm przy 67 °, po czym sygnał był rejestrowany przy użyciu pikselowego detektora 2D PILATUS 100K. Pomiary in situ widm absorpcyjnych oraz widm emisyjnych: głównych linii K β oraz przejść walencyjnych, zostały wykonane przy użyciu komory do termicznego utleniania zamontowanej na linii pomiarowej pod kątem 1°, co determinowało kąt padania wiązki na wygrzewany dysk tytanowy oraz głębokość penetracji

próbki przez wiązkę promieniowania rentgenowskiego (do 50 nm dla tytanu). Ustawienie układu obrazuje zdjęcie przedstawione na rys. 4.2.11. Na tak przygotowanym układzie wykonano dwa osobne pomiary dla widm absorpcyjnych i widm emisyjnych rejestrowanych podczas termicznego utleniania in situ dysku tytanowego w warunkach atmosferycznych. Wzrost temperatury następował w zakresie 30-800 °C z szybkością 5 °C/min, ze zmianą temperatury przypadającą na pomiar pojedynczego widma równą: $\Delta T/\text{widmo} \approx 20^\circ\text{C}$. Wykonano również pomiary widm referencyjnych TiO_2 anatazu i rutylu w formie proszków. Akwizycję widm absorpcyjnych przeprowadzono z krokiem 5 eV, 0,5 eV i 2 eV w zakresie energii odpowiednio: 4916 eV – 4951 eV; 4952 eV – 4991 eV oraz 4992 eV – 5136 eV natomiast widm emisyjnych z krokiem co 0,6 eV w zakresie 4772-5067 eV .



Rys. 4.2.11. Komora do termicznego utleniania zamontowana na linii SuperXAS w układzie pionowej geometrii von Hamosa.

Widma XAS dla krawędzi K tytanu zebrane w warunkach in situ podczas termicznego utleniania dysku tytanowego przedstawiono na rys. 4.2.12. Część **A** przedstawia w formie 3D wszystkie 40 widm XAS zmierzone podczas wygrzewania do 800 °C. Część **B** przedstawia 9 wybranych widm (100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 800 °C) w rzucie 2D wraz z referencyjnymi widmami metalicznego Ti, anatazu i rutylu. Widma przedstawiono w zakresie energetycznym od 4950-5000 eV.

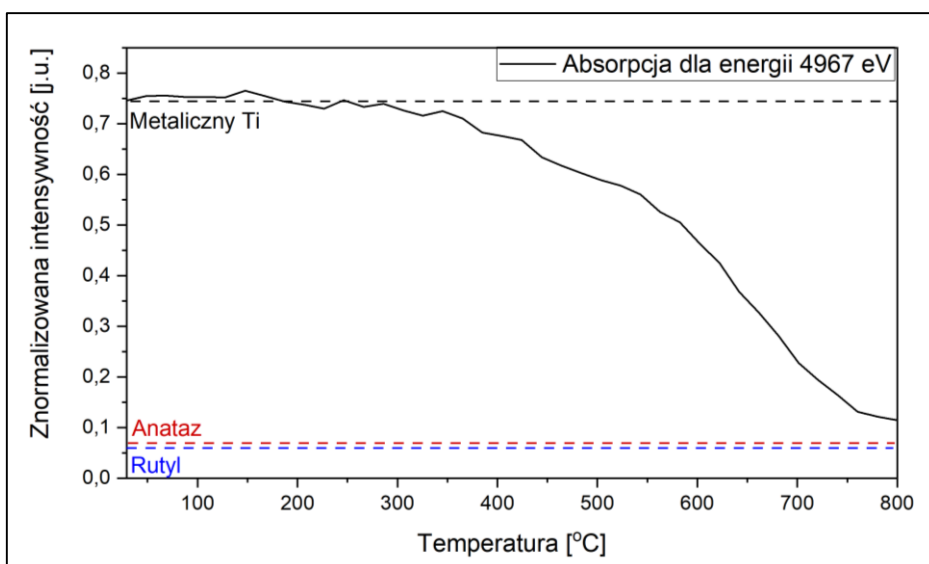


Rys. 4.2.12. Widma XAS dla krawędzi K tytanu zebrane podczas pomiarów *in situ* termicznego utleniania dysku tytanowego. Wykres w formie 3D (A) przedstawia wszystkie 40 widm XAS zmierzone podczas wygrzewania do 800°C. Część B przedstawia 9 wybranych widm w rzucie 2D wraz z referencyjnymi widmami metalicznego Ti, anatazu i rutylu.

Na widmie absorpcyjnym dla TiO_2 wokół krawędzi K można wyróżnić charakterystyczne struktury: obszar przedkrawędziowy, obejmujący zakres energii 4965–4980 eV, następnie obszar krawędzi absorpcji będący wynikiem przejść dipolowych ze stanów 1s do stanów p oraz przejścia ze stanów 1s do kontinuum. Z kolei w widmie dla krawędzi K metalicznego Ti nie wyróżnia się struktur przedkrawędziowych, a próg absorpcji przesunięty jest względem widm TiO_2 w stronę niższych energii i zlokalizowany w 4966 eV (dokładny opis: podrozdział 4.1.). Widma przedstawione na rys. 4.2.12. reprezentują ciągłą zmianę kształtu i położenia, które są wynikiem przejścia pomiędzy stanem metalicznego tytanu a jego formami tlenkowymi. Widma zebrane podczas procesu termicznego utlenienia różnią się kształtem od referencyjnych form krystalicznych anatazu i rutylu. Może być to

spowodowane bardzo cienką warstwą powstałego tlenku, przez co niżej położony metaliczny tytan jest wciąż sondowany przez padającą wiązkę promieniowania rentgenowskiego. W związku z tym, aby określić skład, a także kinetykę i dynamikę zmian zachodzących podczas termicznego utleniania dysku tytanowego otrzymane wyniki poddano szczegółowej analizie.

W celu interpretacji wyników pod kątem udziału metalicznego tytanu w otrzymanych widmach zbadano zmiany intensywności w punkcie o energii 4967 eV. Wartość ta odpowiada energii charakterystycznej dla pików przy krawędzi absorpcji widm dla metalicznego tytanu ($E_0 = 4966$ eV (Thompson i inni, 2009)). Rys. 4.2.13 przedstawia wartości intensywności w punkcie o energii 4967 eV w funkcji temperatury dla wszystkich widm absorpcyjnych otrzymanych w czasie utleniania. Wykres obrazuje zmiany w absorpcji jakie zachodzą w trakcie utlenienia od temperatury początkowej 30 °C do 800 °C z krokiem co 20 °C (zmiana temperatury w trakcie rejestracji jednego widma). Na rysunku zostały oznaczone wartości intensywności widm w energii 4967 eV dla związków referencyjnych: metalicznego Ti - 0,746 j.u., anatazu - 0,070 j.u. oraz rutylu - 0,056 j.u.

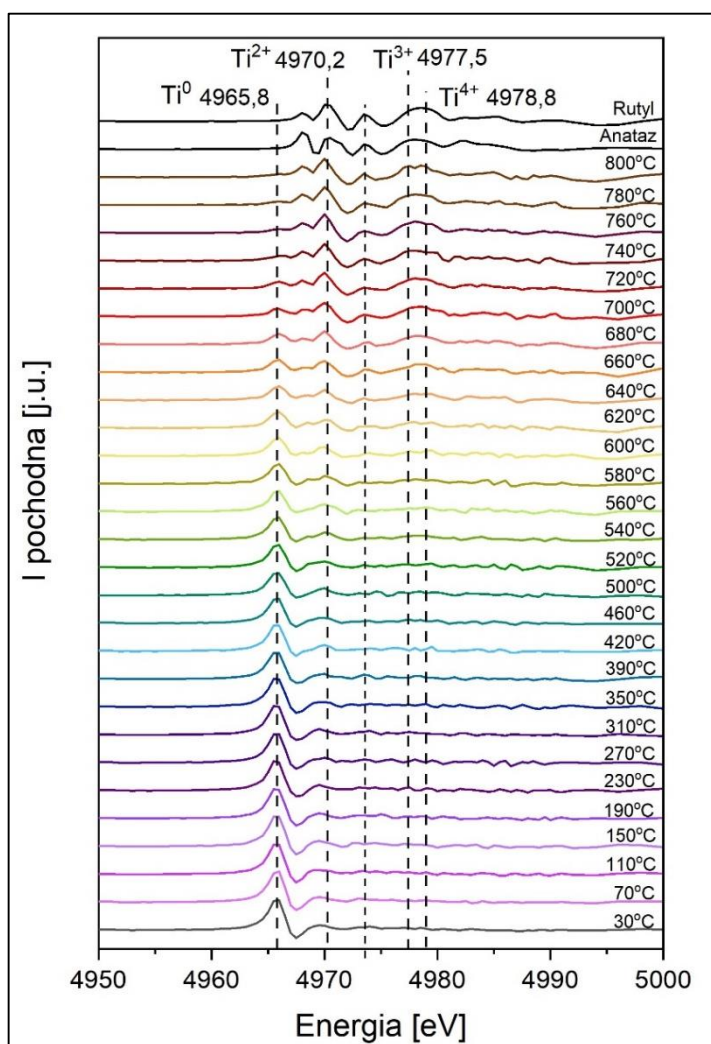


Rys. 4.2.13. Zmiana intensywności w punkcie o energii 4967 eV w funkcji temperatury dla wszystkich widm absorpcyjnych otrzymanych w czasie utleniania. Kolorowymi liniami przerywanymi oznaczono wartości intensywności dla widm referencyjnych metalicznego Ti, anatazu oraz rutylu.

Na wykresie zmian intensywności przedstawionym na rys. 4.2.13 można wyodrębnić cztery charakterystyczne obszary. Obszar I – znajdujący się w zakresie temperatur od 30 °C do 300 °C, charakteryzuje się niemal stałą wartością intensywności, która zmienia się jedynie nieznacznie i przyjmuje wartość zbliżoną do referencji metalicznego Ti. Obszar II - znajdujący się w zakresie temperatur od 300 °C do 550 °C, cechują się powolnym, jednostajnym spadkiem intensywności. Obszar III – w zakresie temperatur od 550 °C do 760 °C charakteryzujący się szybkim spadkiem intensywności od wartości 0,554 j.u. do wartości 0,128 j.u.. Ostatnie 40 °C tworzy obszar IV, w którym intensywność zmienia się już tylko nieznacznie, aż do osiągnięcia wartości 0,114 j.u. w temperaturze 800 °C. Dane przedstawione na wykresie nie osiągają jednak wartości charakterystycznych dla referencji anatazu i rutylu. Analiza wartości intensywności w energii charakterystycznej dla metalicznego Ti pozwala

oszacować do jakiej temperatury metal jest sondowany przez promieniowanie rentgenowskie podczas pomiarów absorpcyjnych w trybie fluorescencji.

Rys. 4.2.14. przedstawia wyniki wyznaczenia I-szej pochodnej dla widm XAS w zakresie od 4950 eV do 5000 eV obejmującym obszar przedkrawędziowy oraz krawędź absorpcji. Analiza z wykorzystaniem I-szej pochodnej jest standardową procedurą wykorzystywaną w pomiarach absorpcyjnych, a pozwalającą na określenie średniego stopnia utlenienia badanego materiału. Widma przedstawiają ciągłe zmiany w I-szej pochodnej w trakcie procesu utleniania od metalicznego tytanu (30 °C) do fazy

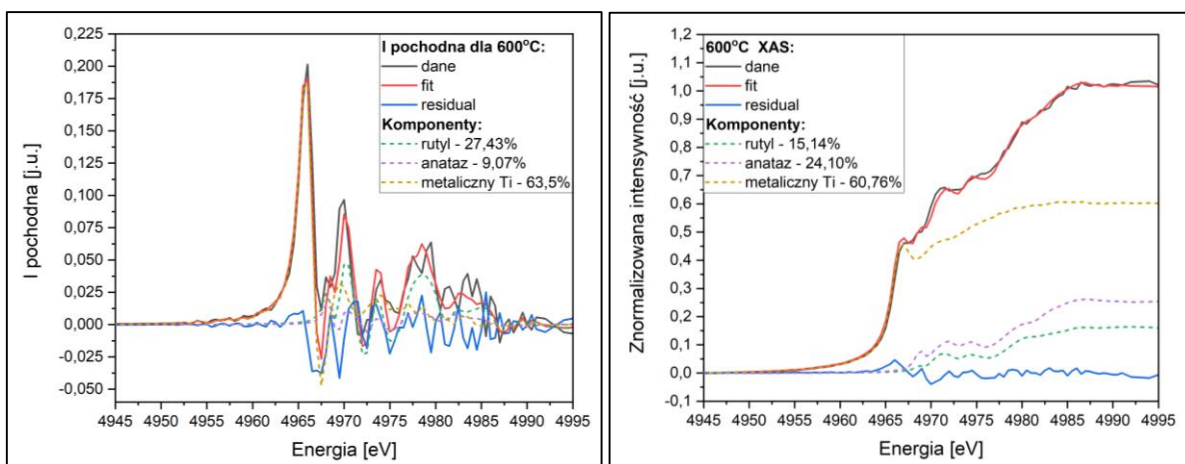


Rys.4.2.14. Wyniki obliczeń I-szej pochodnej dla widm XAS zebranych w trakcie pomiarów *in situ* w zależności energetycznej w zakresie obszaru przedkrawędziowego oraz krawędzi absorpcji. Na rys. oznaczono liniami przerywanymi wartości energii charakterystyczne dla krawędzi absorpcji związków Ti na różnych stopniach utlenienia.

przy energii 4970,2 eV, na rysunku zauważalna od 420 °C, charakterystyczna dla tytanu na +II stopniu utlenienia; oraz 3) prawdopodobnie podwójna struktura w pobliżu energii 4978 eV, gdzie charakterystyczne struktury wykazują I-sze pochodne widm dla tytanu na +III i +IV stopniu utlenienia.

rutylu (800 °C). Widma przedstawiono w zakresie 30 °C – 500 °C z krokiem co 40 °C oraz co 20 °C w zakresie 500 °C – 800 °C ze względu na zwiększoną dynamikę obserwowanych zmian. Na rysunku oznaczono (czarną, przerywaną linią) wartości E_0 , charakterystyczne dla tytanu na czterech różnych stopniach utlenienia: Ti^0 – 4965,8 eV; Ti^{2+} – 4970,2 eV; Ti^{3+} – 4977,5 eV oraz Ti^{4+} – 4978,8 eV. Tak jak wspomniano, I-sza pochodna widm XAS pokazuje dynamikę zmiany intensywności widma względem energii i (wraz z II-gą pochodną) jest wykorzystywana do wyznaczania wartości E_0 , która jest definiowana w maksimum I-szej pochodnej najbliższemu krawędzi absorpcji. I-sze pochodne na rys. 4.2.14 wykazują trzy charakterystyczne struktury, dominujące w określonych zakresach temperatur. Są to: 1) struktura dla energii 4965,8 eV, która jest specyficzna dla metalicznego Ti, dominująca w zakresie temperatur od 30 °C do około 600 °C; 2) struktura

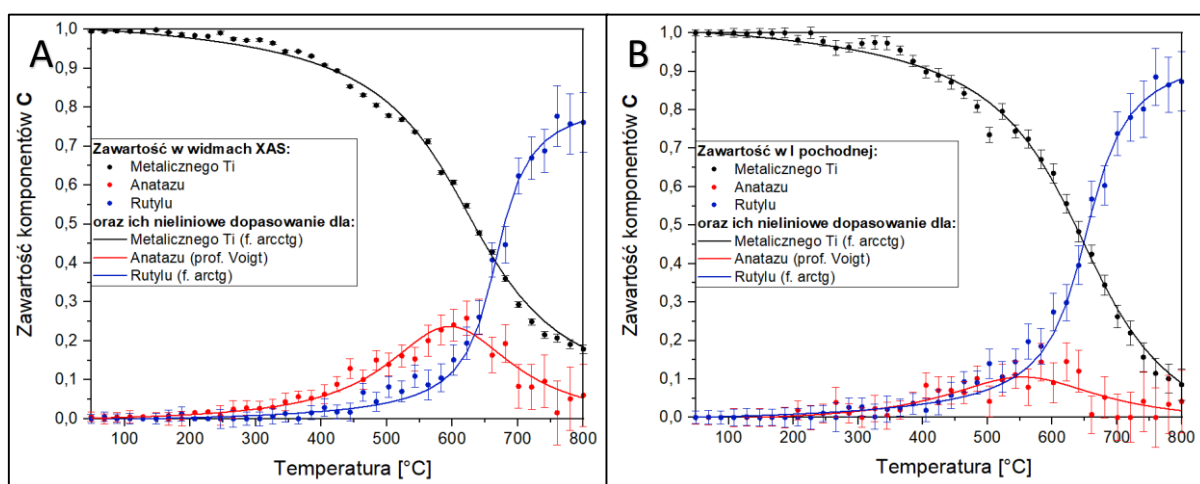
Analiza widm XAS uzyskanych w pomiarach in situ, nie jest w stanie wykluczyć obecności innych składowych np. tytanu na +3 stopniu utlenienia ze względu na bardzo szybką dynamikę zmian oraz bardzo zbliżone położenia energetyczne struktur. Z tego względu, dla widm zebranych podczas pomiarów in situ wykonano analizę widm XAS i ich I-szych pochodnych poprzez dopasowanie widmami referencyjnymi metalicznego tytanu, anatazu i rutylu, podobnie jak w przypadku pomiarów ex situ. Analizie w programie Athena poddano wszystkie 39 widm z utleniania dysku tytanowego. Rys. 4.2.15 przedstawia przykładowy wynik dopasowania widma XAS (A) otrzymanego w 600 °C referencjami metalicznego tytanu, anatazu i rutylu. Przez wzgląd na większą czułość zmian widmowych dopasowaniu poddano również I-sze pochodne widm (B). Dopasowywane widma przedstawiono w zakresie energetycznym zadanym podczas liniowego fitowania tj. 4945 eV – 4995 eV wykazującym największą dynamikę zmian. Wyniki dopasowania, otrzymane przy użyciu programu Athena, przedstawiają dane eksperymentalne (czarna linia), wynik fitowania (czerwona linia), a także różnice pomiędzy fitem a danymi (residual). Wkład komponentów, na rysunku reprezentowanych przez linie przerywane (żółte (metaliczny Ti), fioletowe (anataz) i zielone (rutyl)), uzgodniono w legendzie wykresu. Wyniki dopasowania widm XAS dla krawędzi K tytanu odwzorują dane ekperymentalne, wykazując niewielkie różnice. Analizie poddano również I-szą pochodną wykorzystywaną standardowo do określenia wartości E_0 . Zmiany intensywności w funkcji energii, które przedstawia I-sza pochodna pozwalają na komplementarną analizę struktur widmowych, ze względu na różny wpływ efektów eksperymentalnych takich jak efekt samoabsorpcji. Dodatkowo, widmo otrzymane z I-szej pochodnej jest bardziej czułe na położenie krawędzi absorpcji a w mniejszym stopniu uwypukla struktury przed- i zakrawędziowe.



Rys. 4.2.15. Przykładowe wyniki dopasowania dla widm otrzymanych podczas utleniania in situ w temperaturze 600°C dla widm XAS (A) oraz I pochodnej (B). Widma dopasowane zostały referencjami metalicznego tytanu, anatazu i rutylu (linie przerywane).

Otrzymane zawartości komponentów (ozn. C) – metalicznego Ti, anatazu i rutylu – przedstawiono w funkcji temperatury utlenienia (49-800 °C) na rys. 4.2.16. Dane otrzymane z dopasowania widm XAS (A) i ich I-szych pochodnych (B) w programie Athena reprezentowane są przez wykresy punktowe, wraz

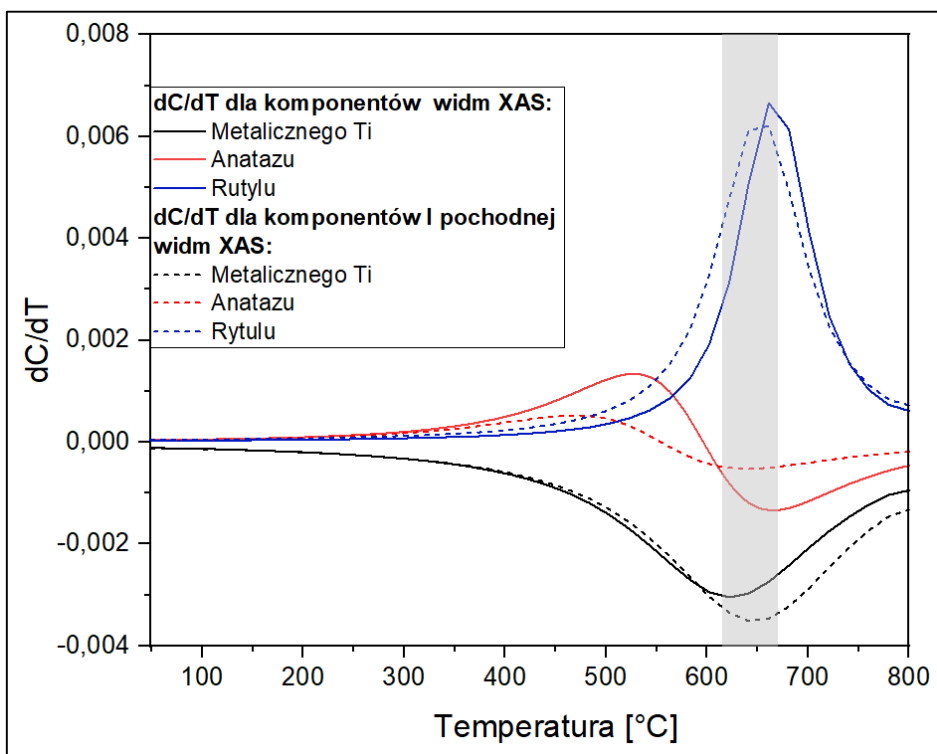
z uzgłędniwym możliwym błędem wynikającym z przeprowadzonej procedury (przedstawionym jako słupki błędu). Dodatkowo otrzymane grupy punktów dla konkretnych komponentów dopasowano przy pomocy programu Origin następującymi matematycznymi funkcjami: punkty reprezentujące zawartość anatazu – konwolucja funkcji Gaussa i Lorentza (profil Voigta), punkty reprezentujące zawartość metalicznego Ti – funkcją arcus cotangens, oraz punkty reprezentujące zawartość rutylu – funkcją arcus tangens. Otrzymane wyniki odwzorowują przemianę metal-tlenek podczas badanego procesu termicznego utleniania tytanu. Przemiana ta charakteryzuje się przejściem od niemal 100% zawartości metalicznego tytanu. Następnie pojawia się faza anatazu, którego maksymalna zawartości przypada w temperaturze 650 °C i wynosi 26,13 % oraz 12,10 % odpowiednio dla dopasowania widm XAS i I-szej pochodnej. Przemiana postępuje aż do osiągnięcia stabilnej formy rutylu. W końcowej fazie procesu, próbka utleniona charakteryzowała się następującą zawartością poszczególnych komponentów: widma XAS: rutyl - 76,51 %, anataz – 6,13 %, metaliczny Ti – 17,26; I-sza pochodna XAS: rutyl - 87,48 %, anataz – 4,03%, metaliczny Ti – 8,49 %.



Rys. 4.2.16. Zawartość komponentów C – metalicznego Ti, anatazu i rutylu - w funkcji temperatury oksydacji (49-800°C), która jest wynikiem dopasowania widm XAS (A) oraz ich I-szych pochodnych (B) przy pomocy programu Athena. Wykresy punktowe, wraz z uzgłędniwym błędem wynikającym z procedury dopasowania zostały dodatkowo dopasowane przy pomocy programu Origin funkcjami arcus cotangens (metaliczny Ti), arcus tangens (rutyl) oraz profilem Voigta (anataz).

W celu zbadania dynamiki zmian zachodzących podczas termicznego utleniania dysku tytanowego, obliczono pochodne dC/dT dla zawartości komponentów metalicznego Ti, anatazu i rutylu korzystając z dopasowanych matematycznych funkcji. Wyniki obrazujące szybkość powstawania lub zaniku danego komponentu przedstawiono na rys. 4.2.17 w zakresie temperaturowym 49 – 800 °C. Liniami ciągłymi oznaczono I-szą pochodną dC/dT dla komponentów widm XAS, natomiast liniami przerywanymi dla komponentów uzyskanych z I-szej pochodnej. Maksima i minima otrzymanych pochodnych reprezentują temperatury, w których zmiana zawartości referencyjnych komponentów zachodziła najszybciej. Uzyskane wyniki dla widm XAS (ciągłe linie) pokazują, że zakres temperaturowy od 622

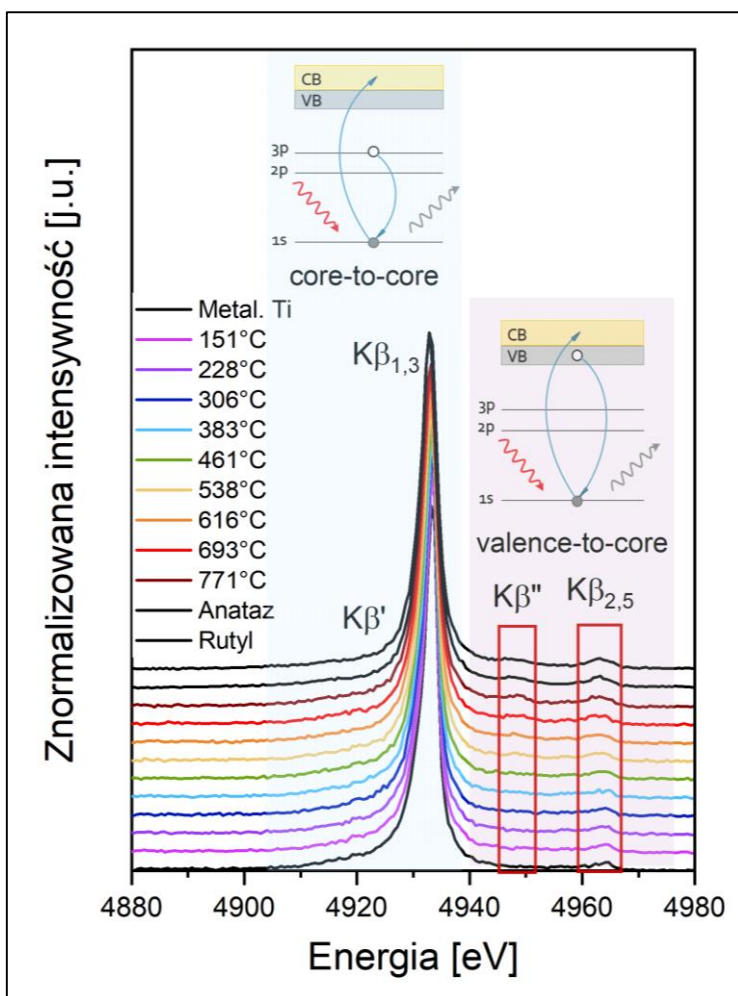
– 661 °C charakteryzował się największą dynamiką zmian. W zakresie tym (oznaczonym na rys. 4.2.17. kolorem szarym) obserwujemy zarówno najszybszy spadek zawartości metalicznego Ti (622 °C), oraz wytworzonego anatazu (665°C), jak również najszybszy wzrost zawartości rutylu (661 °C). Należy nadmienić, że najszybszy wzrost zawartości anatazu następuje w temperaturze 526 °C. Nieco inaczej przedstawia się dynamika zmian wyznaczona z I-szej pochodnej. Najszybszy wzrost anatazu obserwuje się dla I-szej pochodnej w temperaturze 471 °C, a jego najszybszy spadek w temperaturze 641 °C. Najszybszy spadek metalicznego tytanu oraz wzrost rutylu zaobserwowano odpowiednio w temperaturach: 641 °C oraz 661 °C.



Rys. 4.2.17. Dynamika zmian zachodzących podczas termicznego utleniania dysku tytanowego, uzyskana przez obliczenie pochodnych z funkcji matematycznych (arctg, arcctg oraz profilu Voigta) dopasowanych do danych eksperymentalnych. Szary obszar został zaznaczony dla zakresu temperatur wykazującego największą dynamikę zmian.

Termiczne utlenienie dysku tytanowego zostało przeprowadzone również podczas pomiaru rentgenowskich widm emisyjnych. Widma emisyjne rejestrowano in situ podczas wzrostu temperatury z szybkością 5 $^{\circ}C/min$ w zakresie od 30-800 $^{\circ}C$. Zmierzonych zostało 40 widm emisyjnych, które ze względu na niską jakość statystyczną zostały dodane (po 4 następujące po sobie w czasie wygrzewania widma XES) i uśrednione. W wyniku tej operacji powstało widmo metalicznego Ti oraz 9 widm dla różnych temperatur. Zmiana temperatury przypadająca na pojedyncze widmo wynosi średnio: $\Delta T/widmo \approx 80^{\circ}C$. Widma XES zostały także zmierzone dla referencji metalicznego Ti, anatazu i rutylu. Na rysunku 4.2.18 przedstawiono wyniki pomiarów emisyjnych jak również schematy przejść

elektronowych typu "core-to-core" (z poziomu rdzenia do poziomu rdzenia) oraz "valence-to-core" (ze stanów walencyjnych do poziomu rdzenia) opisane przez cztery typy linii emisyjnych $K\beta$ widoczne w przedstawionych strukturach widmowych. Jak już wspomniano w poprzednim rozdziale linie $K\beta'$ i $K\beta_{1,3}$, reprezentują przejścia „core-to-core” ze stanu 3p do stanu 1s. Ich separacja energii jest spowodowana oddziaływaniem wymiennym elektronowych stanów 3p z obsadzonymi stanami 3d tytanu. Jednocześnie linie emisyjne $K\beta''$ i $K\beta_{2,5}$ odpowiadają przejściu elektronów z powłok walencyjnych do stanu 1s. Linie główne oraz przejścia valence-to-core oznaczono na rysunku oraz przypisano do odpowiednich schematów przejść elektronowych.

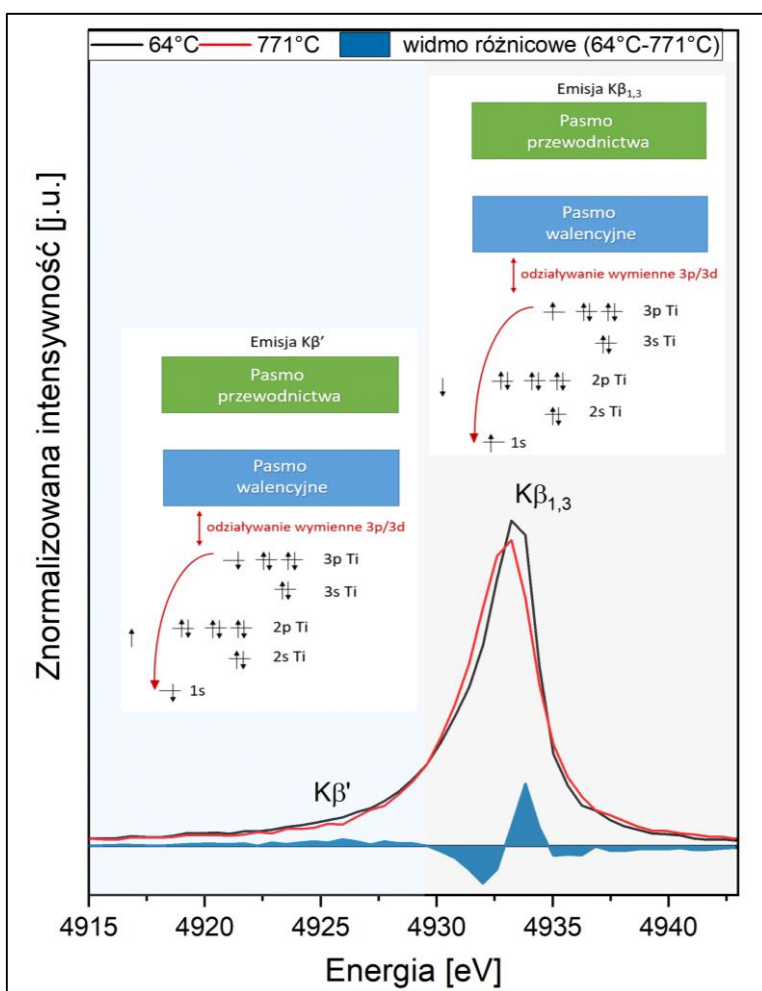


Rys. 4.2.18. Wyniki pomiarów widm emisyjnych oraz schematy przejść elektronowych typu "core-to-core" i "valence-to-core" opisane przez cztery typy linii emisyjnych $K\beta$.

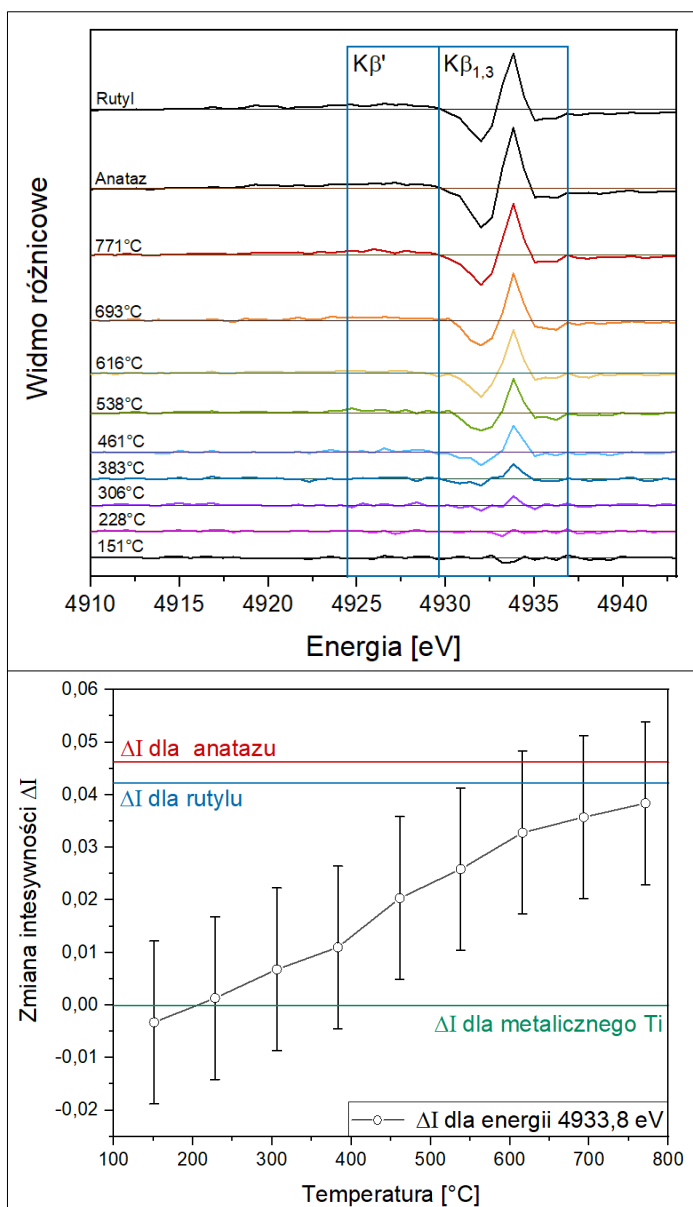
Otrzymane widma emisyjne charakteryzują się kilkoma zmianami zachodzącymi w czasie utleniania dysku. Wraz ze wzrostem temperatury zauważa się wzrost intensywności w zakresie linii widmowej $K\beta''$, a także zmianę kształtu linii emisyjnej $K\beta_{2,5}$. Linie te reprezentują przejścia emisyjne ze stanów walencyjnych, odpowiednio 2s oraz 2p do stanów 1s tytanu, przy czym przejścia następują zarówno ze stanów tytanu jak innych pierwiastków biorących udział w wiązaniu chemicznym z centrum metalicznym. W tym przypadku zmiany intensywności i kształtu linii są spowodowane zwiększającą się ilością jonów tlenkowych w badanej próbce wraz z jej utlenieniem. Zaobserwowano również przesunięcie się struktury głównej linii emisyjnej $K\beta_{1,3}$ w kierunku niższych energii co jest

charakterystyczne dla zmiany stopnia utlenienia. Dość subtelną, ale również zauważalną zmianą jest powolny zanik struktury $K\beta'$ wraz ze wzrostem temperatury utleniania.

Na rys. 4.2.19 zestawiono widma emisyjne zebrane dla metalicznego tytanu (średnia temperatura 64 °C) oraz najbardziej utlenionej formy dysku tytanowego (utlenionego w średniej temperaturze 771 °C). Widma zostały wyrysowane w zakresie energetycznym 4915-4943 eV, który przedstawia linię emisyjną $K\beta_{1,3}$ oraz $K\beta'$ dla tytanu. W celu określenia różnic widmowych (w tym stanów spinowych), widma emisyjne przedstawiono w wartościach absolutnych poprzez normalizację całkowitej intensywności do 1 w zakresie 4918-4943 eV. Na rysunku zaznaczone zostały linie emisyjne $K\beta_{1,3}$ oraz $K\beta'$ wraz ze schematami przejść elektronowych. Ponadto na wykresie przedstawiono widmo różnicowe, które zostało obliczone poprzez odjęcie widma metalicznego od utlenionego (64 °C – 771 °C). Jak przedstawiono w poprzednim rozdziale, różnicowe widma emisyjne obrazują zmiany jakie zachodzą podczas przejścia od stanu wysokospinowego do niskospinowego. Wraz ze zmianą stopnia utlenienia z Ti^0 do Ti^{4+} można zauważyć zmniejszającą się intensywność w regionie linii satelitarnej $K\beta'$, która odzwierciedla różnice stanów spinowych. Zauważalna jest również zmiana intensywności po stronie linii głównej $K\beta_{1,3}$. Przesunięcie linii $K\beta_{1,3}$ dla widma utlenionego w kierunku niższych energii wynika głównie ze zmiany stopnia utlenienia. Analogiczną analizę przeprowadzono dla wszystkich widm emisyjnych otrzymanych podczas utleniania in situ oraz widm referencyjnych anatazu i rutylu.



Rys. 4.2.19. Widma emisyjne dla metalicznego Ti oraz dysku tytanowego utlenionego w temperaturze 771°C w obszarze linii $K\beta$ obrazujące różnice stanów spinowych.



Rys. 4.2.20. Różnice widmowe dla uśrednionych pomiarów XES w obszarze emisyjnych linii widmowych $K\beta'$ oraz $K\beta_{1,3}$ (górny panel) oraz wartość zmiany intensywności dla energii 4933 eV (dolny panel).

dla energii 4933 eV przedstawia dolny panel na rys. 4.2.20. Wynik obrazuje ciągły wzrost wartości różnicy w intensywności pomiędzy widmem metalicznego Ti a widmami dla wygrzewanego dysku. Wartość zmiany intensywności przechodzi liniowo od wartości charakterystycznej dla metalicznego Ti do wartości zbliżonych dla referencyjnego rutylu, która nie zostaje w pełni osiągnięta.

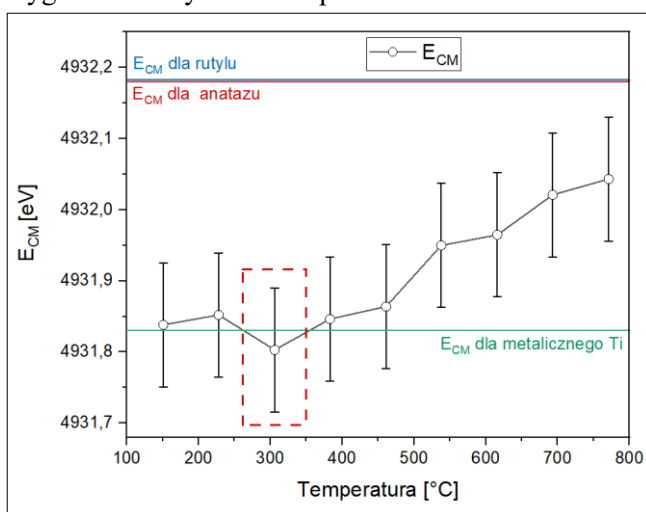
Ze względu na bliskie położenie głównych linii $K\beta'$ oraz $K\beta_{1,3}$ w emisyjnym widmie tytanu i jego związków, nie wykonano klasycznej analizy fitowania struktur widmowych, natomiast skupiono się na analizie energii środka masy (ang. Energy Center of Mass, E_{CM}). W tym celu widma emisyjne, dla których pole pod wykresem funkcji znormalizowano do wartości 1 w zakresie energetycznym od

Rys. 4.2.20. (górny panel) przedstawia wyniki obliczenia różnic widmowych w zakresie energii 4910-4943 eV dla widm XES zmierzonych in situ. Różnice otrzymano w wyniku odjęcia widma metalicznego tytanu od widm powstałych w procesie utlenienia oraz widm referencyjnych - anatazu i rutylu. Na rysunku oznaczono zakresy linii emisyjnych $K\beta'$ oraz $K\beta_{1,3}$. Analiza różnic widmowych pozwala na określenie subtelnych zmian zachodzących w strukturze elektronowej utlenianego tytanu takich jak zmiany zachodzące dla linii $K\beta'$ zauważalne od temperatury 693°C. Zmiana odzwierciedla zmniejszającą się intensywność linii $K\beta'$ wraz ze wzrostem temperatury utlenienia. Kolejna charakterystyczna zmiana zachodzi w intensywności oraz położeniu linii emisyjnej $K\beta_{1,3}$. Wraz ze wzrostem temperatury obserwuje się zmniejszenie intensywności linii oraz przesunięcie w stronę niższych energii. Na wykresie jest to obserwowane poprzez wzrost wartości różnic dla energii około 4933 eV, a także spadek w kierunku niższych wartości energii. Wartość zmiany intensywności

4918-4943 eV, poddano następującym obliczeniom z wykorzystaniem średniej ważonej zgodnie ze wzorem:

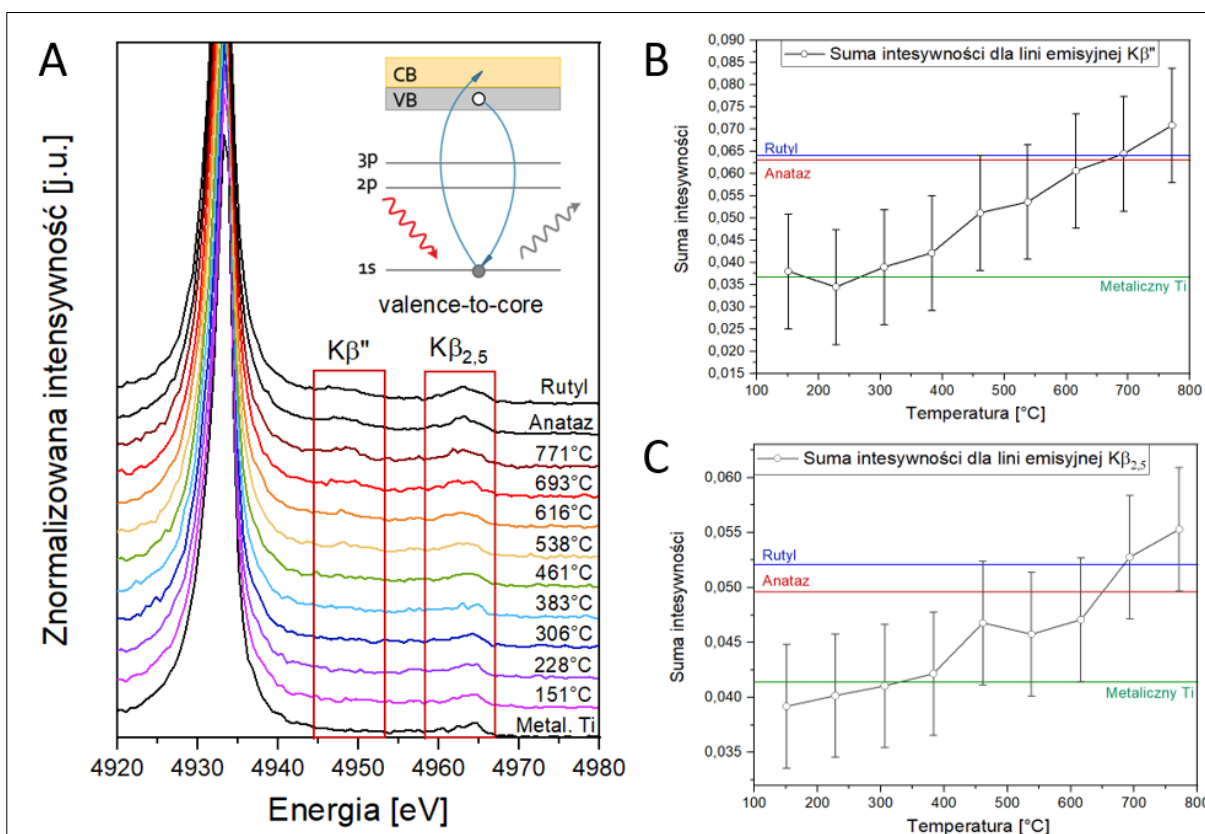
$$E_{CM} = \frac{\sum_{4918eV}^{4943eV} energia * intensywność}{\sum_{4918eV}^{4943eV} intensywność}$$

Obliczone w ten sposób wartości E_{CM} dla widm dysku tytanowego zebranych podczas badań in situ (wykres liniowo-punktowy) oraz dla referencji metalicznego Ti, anatazu i rutylu (kolorowe, ciągłe, poziome linie) przedstawiono na rys. 4.2.21. Wyznaczone wartości E_{CM} zmieniają się wraz ze wzrostem temperatury utleniania. Mianowicie, zaobserwowano przejście od wartości charakterystycznych dla metalicznego Ti ($E_{CM} = 4931,83$ eV) do wartości zbliżonych do referencji TiO_2 , ale nie osiągając tych wartości ($E_{CM} = 4932,181$ eV – anataz, $E_{CM} = 4932,183$ eV - rutyl). Związane jest to z głębokością wnikania promieniowania rentgenowskiego w badany materiał, zbudowany z warstwy tlenkowej występującej na metalicznym Ti. Co warto zauważyć wartość E_{CM} dla temperatury 306°C (punkt zaznaczony na wykresie) spada poniżej wartości charakterystycznej dla metalicznego Ti. Może zostać to potraktowane jako błąd statystyczny, jednak dalsza analiza wykazała, iż spadek wartości może być nieprzypadkowy. W tym celu wykonano dodatkową analizę E_{CM} korzystając z danych literaturowych. Wykorzystano zmierzone i opublikowane przez (Wansleben, Vinson, Holfelder, Kayser i Beckhoff, 2018) widma emisyjne dla metalicznego Ti, TiO, oraz TiO_2 . Widma w skali dziesiętnej poddano analogicznej analizie E_{CM} z unormowaniem do wartości 1 pola pod krzywą w zakresie energetycznym od 4903-4941 eV. Średnią ważoną obliczono w zakresie 4917-4941 eV, otrzymując następujące wartości dla E_{CM} : **Ti**: 4931,7 eV, **TiO**: 4931,5 eV oraz **TiO₂**: 4932,2. Dane te jednoznacznie wskazują, że wartość E_{CM} jest mniejsza w przypadku tytanu na +II stopniu utlenienia (także liczona dla innego zakresu średniej ważonej, ale zawierającego tylko struktury widmowe $K\beta'$ oraz $K\beta_{1,3}$). Na podstawie otrzymanych wyników można wnioskować, że w uzyskanych widmach emisyjnych może występować sygnał pochodzący od tytanu na +II stopniu utlenienia, którego największa ilość pojawiła się podczas wygrzewania dysku w temperaturze około 306°C.



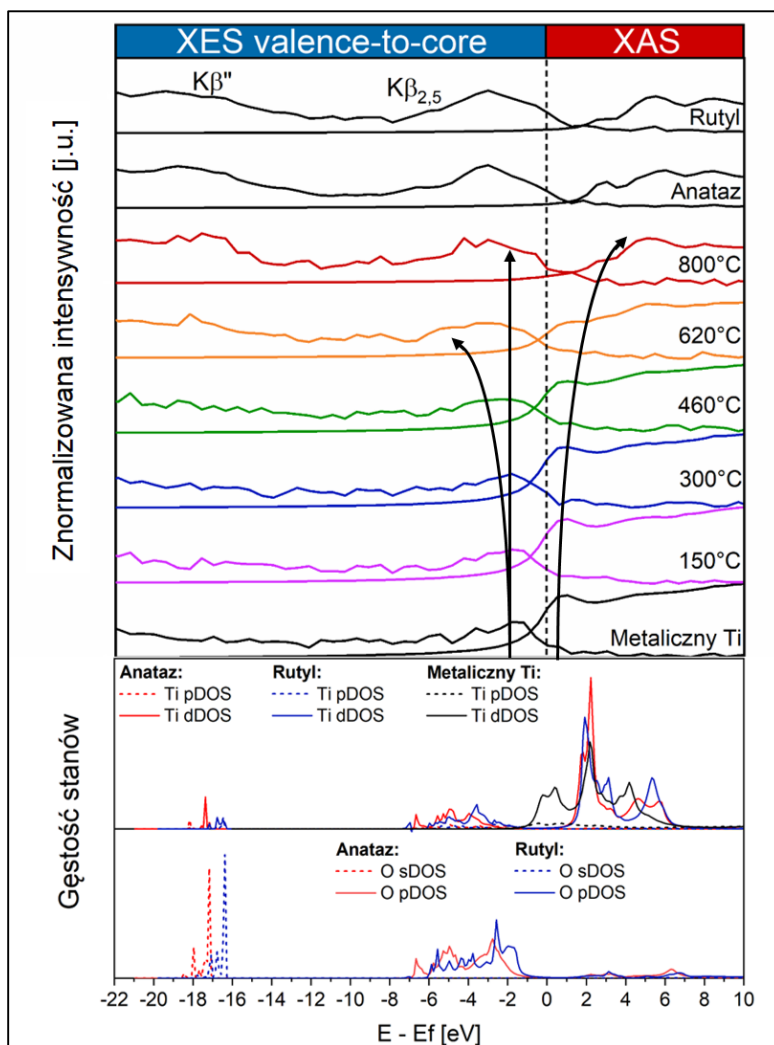
Rys. 4.2.21. Obliczone wartości energii środka masy (E_{CM}) dla widm utlenianego dysku (wykres liniowo-punktowy) oraz dla referencji metalicznego Ti, anatazu i rutylu (kolorowe, ciągłe, poziome linie) obrazujące zmiany tej wartości w trakcie wygrzewania. Na rysunku oznaczono czerwoną ramką wartość E_{CM} dla temperatury 306°C, w której wartość funkcji spada poniżej wartości charakterystycznej dla metalicznego Ti.

Zmiany zachodzące podczas termicznego utleniania dysku tytanowego zarejestrowane in situ w zakresie energetycznym 4944,7-4953,2 eV oraz zakresie 4958,7-4967,2 eV zostały przedstawione na rys.4.2.22. Są to zakresy występowania linii emisyjnych odpowiednio $K\beta''$ oraz $K\beta_{2,5}$. Wykresy B i C przedstawiają sumy intensywności w zadanych obszarach energetycznych w funkcji temperatury wraz z wartościami wyznaczonymi dla związków referencyjnych (przedstawione jako poziome linie). Dla sumy intensywności linii $K\beta''$ wartości referencyjne wynoszą: metaliczny Ti = 0,037, anataz = 0,063, rutil = 0,064. Wartości sum w zakresie linii $K\beta''$ dla widm pochodzących od wygrzewanej próbki wykazują ciągłą zmianę w zależności od temperatury. Wartości na wykresie są charakterystyczne dla metalicznego Ti do 306 °C po czym wzrastają niemal liniowo przekraczając w 693 °C wartość referencyjnego rutilu. Podobne zmiany widmowe obrazuje wykres dla linii emisyjnej $K\beta_{2,5}$. Wartości referencyjne wynoszą tu odpowiednio: metaliczny Ti = 0,0414; anataz = 0,0496; rutil = 0,0521. W przypadku linii $K\beta_{2,5}$ wykres dla sumy intensywności zaczyna wzrastać od wartości mniejszych od referencji metalicznego Ti. Wykazuje również szybki wzrost sumy intensywności w temperaturze 461 °C. Wartości sum intensywności obliczone dla widm z pomiarów in situ różnią się od wartości dla widm referencyjnych. Wynika to z większego błęd wyznaczenia tych wartości dla widm z pomiarów in situ ze względu na słabszy sygnał pomiaru.



Rys. 4.2.22 Zmiany zachodzące podczas termicznego utleniania in situ dysku tytanowego w zakresie energetycznym 4944,7-4953,2 eV oraz zakresie 4958,7-4967,2 eV (lewy panel) oraz zmiany sumy intensywności obliczone dla tych zakresów obrazujące ewolucje linii emisyjnych $K\beta''$ oraz $K\beta_{2,5}$ zachodzących podczas termicznego utleniania.

Na rys. 4.2.23. zestawiono wyniki pomiarów in situ XES i XAS (dla wybranych temperatur) zebranych podczas termicznego utleniania wraz z widmami referencyjnymi metalicznego Ti, anatazu i rutylu. Zestawienie umożliwia jednocześnie odwzorowanie struktur pasm elektronowych dla stanów obsadzonych i nieobsadzonych, dla wybranych widm w temperaturach 150 °C, 300 °C, 460 °C, 620 °C oraz 800 °C. Stany elektronowe uzyskane metodą XAS obrazują strukturę pasma przewodnictwa półprzewodnika, natomiast przejścia „valence-to-core” odzwierciedlają strukturę pasma walencyjnego. Dodatkowo dane eksperymentalne zestawiono z obliczeniami gęstości stanów, wykonanymi przy pomocy programu FEFF9.0 dla metalicznego Ti, anatazu i rutylu. Na podstawie obliczeń teoretycznych i kształtu widm eksperymentalnych można stwierdzić, że pasmo walencyjne składa się ze stanów 3d tytanu oraz w przypadku form utlenionych także ze stanów 2p tlenu. Pasma te wykazują strukturę formy utlenionej od temperatury 460 °C. Warto zauważyć, że stany 3d tytanu oraz 2p tlenu są stanami zhybrydyzowanymi, ponieważ częściowo nakładają się na siebie w skali energetycznej tworząc pojedynczą strukturę. Ponadto obserwuje się poszerzenie struktury linii emisyjnej $K\beta_{2,5}$ wraz ze wzrostem temperatury, co jest szczególnie widoczne w widmie zebranym w temperaturze 620 °C. Widoczny jest też wzrost intensywności pomiędzy liniami emisyjnymi $K\beta'$ i $K\beta_{2,5}$ (w pobliżu energii - 9 eV). Może być to wynikiem występowania tytanu na innym (II+ i/lub III+) niż IV+ stopniu utlenienia, co sugerują również dane opublikowane w (Miaja-Avila L, 2020) dla związków Ti na różnych stopniach utlenienia. Przy niższej względnej energii emisji -18 eV obserwuje się drugą strukturę $K\beta''$, która jest związana z przejściem ze stanu 2s tlenu do stanu 1s tytanu. To przejście jest możliwe dzięki częściowej hybrydyzacji stanów tlenu 2s ze stanami d tytanu. Wzrost tej struktury, związany z pojawieniem się utlenionej formy tytanu, jest obserwowany w sposób ciągły już od pierwszego widma w formie utlenionej (150 °C). Analizując rys. 4.2.23 po stronie stanów przewodnictwa możemy zaobserwować tworzenie się pasma wzbronionego pomiędzy strukturami pasmowymi, co obrazuje spadek intensywności dla energii 4967 eV, oraz tworzenie się struktur przedkrawędziowych tlenku tytanu.



Rys. 4.2.23. Zestawienie struktur "valence-to-core" pochodzących od linii emisyjnych $K\beta''$ oraz $K\beta_{2,5}$ z widmami absorpcyjnymi w zakresie struktur przedkrawędziowych dla wybranych widm zebranych w temperaturach utleniania 150°C, 300°C, 460°C, 620°C oraz 800°C oraz widm referencyjnych. Zestawienie umożliwia odwzorowanie struktury pasma elektronowego stanów obsadzonych i nieobsadzonych otrzymanych form odpowiedzialnych za tworzenie się pasm odpowiednio walencyjnego i przewodnictwa. Dodatkowo dane eksperymentalne zostały zestawione z obliczeniami teoretycznymi dla gęstości stanów elektronowych.

Zmiany widmowe, zaobserwowane po stronie stanów nieobsadzonych podczas otrzymywania lub modyfikacji związków TiO₂ są zmianami zachodzącymi w pasmie przewodnictwa. Z kolei zmiany w stanach obsadzonych będą konsekwencją modyfikacji stanów walencyjnych. Otrzymane informacje są bardzo cenne, ponieważ właściwości fotochemiczne oraz wydajność fotokatalityczna półprzewodnika są zależne od położenia energetycznego pasm elektronowych.

Podsumowanie

Celem badań przedstawionych w powyższym rozdziale było kompleksowe zbadanie zmian zachodzących w strukturze elektronowej tytanu wywołanych procesem termicznego utlenienia. Przeprowadzone badania podzielono na dwie części: pomiary *ex situ* obejmujące pomiary XAS krawędzi L tytanu w trybie pomiaru prądu próbki, XPS i XRD, oraz pomiary *in situ* metodą XAS krawędzi K tytanu oraz pomiary XES w zakresie linii emisyjnych $K\beta$. Analiza otrzymanych danych pozwoliła na otrzymanie następujących wyników:

- Wykorzystując teorię pola krystalicznego do analizy struktur widmowych dla krawędzi $L_{2,3}$ tytanu, wykazano, wzrost wartości współczynnika intensywności t_{2g}/e_g oraz parametru Δ_{oct} , wraz z temperaturą utleniania. Pokazano, że parametr Δ_{oct} wykazuje podobny trend zmian dla krawędzi L_3 i L_2 . Otrzymany wynik sugeruje, że efekty ekranowania dziur rdzeniowych dla stanów $2p_{1/2}$ i $2p_{3/2}$ są tej samej wielkości oraz że wzbudzenie elektronu ze stanu $2p$ do stanów $3d e_g$ i $3d t_{2g}$ można traktować jako proces samo-ekranowania
- Określono kinetykę przejścia metal-tlenek, poddając analizie metodą kombinacji liniowej widma dla krawędzi $L_{2,3}$ tytanu. Dopasowanie wskazuje na początkową obecność trzech faz w badanej objętości - metalicznego Ti, pasywnej warstwy tlenkowej i anatazu. Wraz ze wzrostem temperatury składowa metaliczna szybko zanika i nie jest wykrywalna powyżej 200°C . Z otrzymanych danych wynika, że pasywna warstwa tlenkowa jest obecna do momentu osiągnięcia krystalicznej postaci rutylu, tj. do temperatury około 600°C . Anataz, którego początkowa koncentracja wynosiła około 32%, nie był już wykrywalny powyżej temperatury 400°C . Należy podkreślić, że prezentowane dane są sygnałem z głębokości kilku nm ze względu na drogę swobodną elektronów.
- Wykorzystując badania metodą XRD potwierdzono obecność fazy rutylowej na powierzchni utlenionych próbek. Przeprowadzając analizę jakościową i ilościową wysokorozdzielczych widm XPS dla obszaru Ti $2p$ również potwierdzono, że na powierzchni próbki wygrzanej w 800°C jest obecny tlenek odpowiadający wartościom podawanym w literaturze dla fazy rutylowej
- Wykazano, że klasyczna metoda wyznaczenia E_0 , polegająca na określeniu średniego stanu utlenienia badanego materiału przy pomocy I-szej pochodnej, nie sprawdza się w przypadku próbek w których zachodzą dynamiczne zmiany struktury elektronowej. Metoda ta została więc zastąpiona analizą z wykorzystaniem metody kombinacji liniowej. Otrzymane wyniki pozwoliły na obserwację przemiany metal-tlenek zachodzącej w czasie rzeczywistym badanego procesu termicznego utleniania tytanu. Ponadto, obliczenie pochodnych dC/dT z zawartości metalicznego Ti, anatazu i rutylu pozwoliło na zbadanie szybkość powstawania lub zaniku danego komponentu. Stwierdzono, że obszarem największej dynamiki zmian jest przejście pomiędzy 600°C a 700°C , gdzie obserwuje się najszybszy spadek metalicznego tytanu oraz

najszybszy wzrost rutylu. Dodatkowo, najszybszy wzrost fazy anatazu przypada w temperaturze około 500 °C po czym szybko przechodzi do stabilnej formy rutylu.

- Przeprowadzono analizę różnic widmowych w zakresie linii emisyjnych $K\beta'$ oraz $K\beta_{1,3}$ co pozwoliło na zobrazowanie przejścia od stanu wysokospinowego do niskospinowego, podczas termicznego utleniania. Ze względu na bliskie położenie linii $K\beta'$ oraz $K\beta_{1,3}$ w emisyjnym widmie tytanu i jego związków, zaproponowano także analizę energii środka masy (ang. Energy Center of Mass, E_{CM}). Wykazano, że wartości E_{CM} zmieniają się wraz ze wzrostem temperatury utleniania. Zmiana cechuje się przejściem od wartości charakterystycznych dla metalicznego Ti, do wartości zbliżonych do referencji TiO_2 . Wykorzystując dane literaturowe wykazano również, że wartość E_{CM} dla temperatury 306°C, która spada poniżej wartość E_{CM} charakterystycznej dla metalicznego Ti, może świadczyć o obecności tytanu na +II stopniu utlenienia w utlenionej próbce.
- Wykorzystując analizę sumy intensywności w zakresie występowania linii emisyjnych $K\beta''$ oraz $K\beta_{2,5}$ reprezentujących przejścia z poziomów walencyjnych do poziomu rdzenia, zaobserwowano, ciągłą zmianę widmową od stanu metalicznego tytanu do fazy rutylu w funkcji temperatury. Wartości sumy intensywności są charakterystyczne dla metalicznego Ti do osiągnięcia temperatury 306 °C po czym wzrastają niemal liniowo przekraczając w 693°C wartość referencyjnego rutylu.
- Połączenie pomiarów XES i XAS dla wybranych widm wraz z obliczeniami gęstości stanów przy użyciu energetycznej skali względnej $E-E_f$ umożliwiło obserwację najwyższych stanów obsadzonych i najniższych stanów nieobsadzonych podczas tworzenie się TiO_2 w procesie termicznego utleniania. Określono pochodzenie badanych struktur widmowych oraz zaobserwowano tworzenie się pasma wzbronionego pomiędzy strukturami pasmowymi z jednoczesnym tworzeniem się struktur przedkrawędziowych tlenku tytanu. Przy pomocy przeprowadzonej analizy nie można wykluczyć występowania tytanu na innych (II+ i/lub III+) niż IV+ stopniu utlenienia.

4.3. Domieszkowanie związku TiO_2

Wstęp

Metody spektroskopii rentgenowskiej oraz zaawansowane metody obliczeniowe i analizy danych pozwalają na dokładne zbadanie struktury elektronowej TiO_2 a także zmian zachodzących w trakcie jego tworzenia.. Kolejnym ważnym aspektem jest kontrolowana modyfikacja struktury elektronowej TiO_2 . Szerokość przerwy wzbronionej ditlenku tytanu wynosi od 3,0 do 3,2 eV w zależności od fazy krystalicznej, co odpowiada energii promieniowania z zakresu UV stanowiącego mniej niż 5% spektrum światła słonecznego. Aby w pełni wykorzystać zdolności fotochemiczne i fotokatalityczne TiO_2 , należy tak zmodyfikować jego strukturę, aby procesy te mogły zachodzić w zakresie światła widzialnego. Umożliwiłoby to na wydajne i efektywne przeprowadzanie takich procesów jak produkcja wodoru czy oczyszczanie wody, z wykorzystaniem energii słonecznej. Zwiększenie zakresu absorpcji w kierunku światła widzialnego wiąże się z koniecznością zmniejszenia przerwy wzbronionej TiO_2 . Jedną ze strategii modyfikacji TiO_2 mającą na celu jego wzbudzenie w świetle widzialnym jest inżynieria pasmowa. Zaliczamy do niej domieszkowanie kationami, domieszkowanie anionami, współdomieszkowanie anionami i kationami oraz samodomieszkowanie. Wprowadzenie domieszek skutkuje pojawieniem się dodatkowych stanów elektronowych w strukturze TiO_2 . Dodatkowe stany mogą wystąpić w maksimum lub powyżej pasma walencyjnego jak również poniżej lub w minimum pasma przewodnictwa TiO_2 w zależności od rodzaju domieszki. Pożądanym efektem jest zmniejszenie przerwy wzbronionej jak i zmniejszenie możliwości rekombinacji elektronów, co skutkuje wydajną separacją i zwiększoną wydajnością fotokatalityczną.

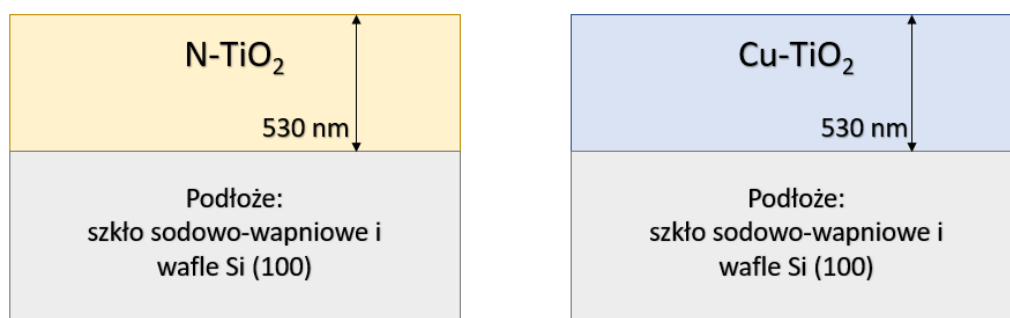
Niniejszy rozdział pracy poświęcono badaniu zmian jakie zachodzą w strukturze elektronowej TiO_2 pod wpływem domieszkowania kationami miedzi oraz anionami azotu. Wykonano kompleksowe badania z wykorzystaniem spektroskopii XAS i XES, wykonując pomiar zarówno kilku powierzchniowych warstw jak i pomiary w całej objętości tlenku. Przeprowadzone badania pozwoliły na określenie stopnia utlenienia atomów domieszek oraz czy domieszkowanie zaszło w sposób substytucyjny czy międzywęzłowy. Określono również wpływu wprowadzenia domieszek N i Cu na pasmo przewodnictwa, pasmo walencyjne oraz wielkości przerwy wzbronionej w próbkach TiO_2 .

Badane materiały

Próbki ditlenku tytanu domieszkowanego azotem (N-TiO_2) oraz ditlenku tytanu domieszkowanego miedzią (Cu-TiO_2) w postaci cienkich filmów zostały wykonane na Uniwersytecie Nauki i Technologii w Khalifie (Abu Dhabi, Zjednoczone Emiraty Arabskie) w ramach współpracy z grupą z Zakładu Inżynierii Chemicznej według opisanej poniżej procedury (Garlisi i inni, 2017).

Cienkie warstwy na bazie TiO_2 w formie anatazu o wysokiej czystości (99,9%) osadzano na podłożach ze szkła sodowo-wapniowego (25x75 mm, Sigma-Aldrich) i waflach Si (100) przy użyciu techniki rozpylania magnetronowego (ang. magnetron sputtering) o częstotliwości radiowej (RF) (seria

AJA ATC Orion) z argonem jako gazem rozpylającym. Przed procesem osadzania, podłoża były czyszczone w łaźni ultradźwiękowej, kolejno przez 10 min w acetonie i 10 min w izopropanolu. Cienkie warstwy domieszkowanego ditlenku tytanu o grubości 530 nm otrzymano rozpylając odpowiednio przygotowane metaliczne targety o stosunkach atomowych $\text{TiO}_2:\text{Cu} = 98,5:1,5$ (Cu-TiO_2) oraz $\text{TiO}_2:\text{N} = 98,5:1,5$ (N-TiO_2). Grubość warstw TiO_2 została określona na podstawie pomiarów wykonanych za pomocą profilometru stykowego (Veeco Dektak 150). Następnie otrzymane próbki poddano procesowi kalcynacji w następujących etapach: grzanie do 475°C (z szybkością grzania wynoszącą $10^\circ\text{C}/\text{min}$), utrzymywanie w 475°C przez 5 minut, a następnie grzanie do 500°C (z szybkością $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$) i utrzymywanie zadanej temperatury przez 4 godziny. Schematyczny przekrój przez otrzymane filmy N-TiO_2 oraz Cu-TiO_2 przedstawia rys. 4.3.1.



Rys. 4.3.1. Schematyczny przekrój przez filmy N-TiO_2 oraz Cu-TiO_2 o grubości warstwy domieszkowanej 530nm otrzymane metodą rozpylania magnetronego RF na podłożu ze szkła sodowo-wapniowego i wafli Si (100).

Grupa z Zakładu Inżynierii Chemicznej na Uniwersytecie Nauki i Technologii w Khalifie wykonała szereg badań wstępnych charakteryzujących przygotowane próbki. Badania przy pomocy wysokorozdzielczej Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej (ang. High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) ujawniły, że domieszkowany TiO_2 występuje głównie w postaci polikrystalicznej. Ponadto najbardziej powtarzalną płaszczyzną jest płaszczyzna charakterystyczna dla anatazu (101) o odległościach międzypłaszczyznowych 0,358 nm. Krystaliczność filmów została dodatkowo potwierdzona za pomocą spektroskopii XRD i spektroskopii Ramana, a anataz był jedyną wykrytą fazą TiO_2 . Właściwości optyczne badanych filmów zostały określone za pomocą spektroskopii UV-Vis. Wyznaczona wielkość przerwy energetycznej (E_g) dla czystego TiO_2 wyniosła 3,37 eV. Domieszkowanie azotem powoduje nieznaczne obniżenie szerokości przerwy energetycznej o 0,02 eV ($E_g=3,35$ eV), podczas gdy wprowadzenie atomów Cu powoduje zmniejszenie przerwy wzbronionej o 0,15 eV. Ponadto, pomiary rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) dostarczyły informacji o stężeniu atomowym oraz stanie chemicznym domieszek na powierzchni badanych filmów. Na podstawie analizy zebranych widm stwierdzono, że energie wiązania dla pików $\text{Ti}2p_{3/2}$ i $\text{O}1s$ są zgodne z wartościami oczekiwanymi dla TiO_2 . Natomiast energia wiązania dla $\text{N}1s$ wynosząca ok. 399–400 eV odpowiada N^{3-} substytucyjnie podstawionemu w miejsce O^{2-} . Sygnały Cu XPS są trudne do przypisania

wyłącznie na podstawie ich energii wiązania, ale nie niemożliwe. W pracy zasugerowano, w oparciu o interpretację Cu 2p_{3/2}, że sygnał pochodzi od Cu¹⁺.

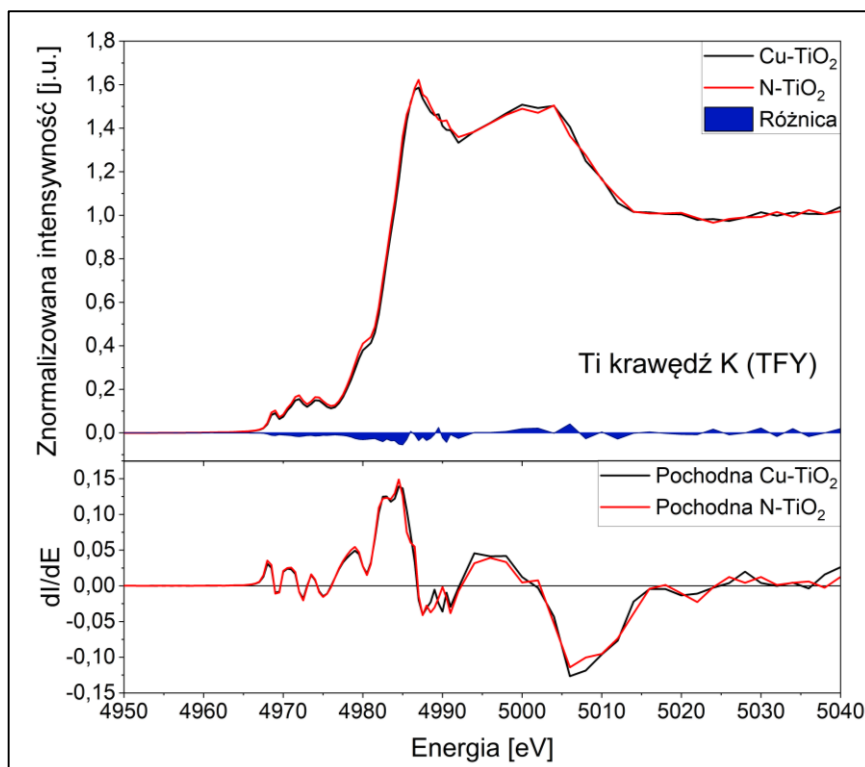
W niniejszym rozdziale pracy postawiono następujące cele badawcze:

- 1) Zbadanie stopnia utlenienia atomów N i Cu stanowiących domieszki ditlenku tytanu
- 2) Określenie czy TiO₂ jest domieszkowany w sposób substytucyjny, gdzie atomy/jony domieszki wchodzi w pozycje węzłowe w badanym materiale, czy może próbki wykazują cechy domieszkowania międzywęzłowego.
- 3) Zbadanie zmian zachodzących w strukturze pasmowej – określenie wpływu wprowadzenia domieszek na pasmo przewodnictwa, pasmo walencyjne oraz wielkości przerwy wzbronionej TiO₂.

Pomiary rentgenowskich widm absorpcyjnych i emisyjnych dla filmów N-TiO₂ oraz Cu-TiO₂

Pomiar krawędzi K tytanu w modzie TFY

Pomiary widm XAS wokół krawędzi K tytanu (4966 eV) dla próbek Cu-TiO₂ oraz N-TiO₂ w trybie TFY wykonane zostały na linii SuperXAS synchrotronu SLS (Villigen, Szwajcaria). Pomiary wykonano z użyciem podwójnego krystalicznego monochromatora Si(111), a wiązka promieniowania padającego na próbkę wynosiła 100 μm x 100 μm. Dane rejestrowano przy pomocy detektora SDD. W programie Athena, wykonano procedurę normalizacji oraz zastosowano korekty na efekt samoabsorpcji. Otrzymane w ten sposób widma absorpcyjne, w zakresie energetycznym 4950 - 5040 eV, zostały przedstawione na rys. 4.3.2. Dodatkowo, widma XAS zestawiono wraz z ich I-szą pochodną dI/dE oraz obliczoną różnicą widmową. Zakres energii 4965–4980 eV obejmuje obszar przedkrawędziowy widm, który jest charakterystyczny dla fazy anatazu, o czym świadczy intensywność pierwszego pików. Przejścia tworzące obszar przedkrawędziowy TiO₂ są możliwe dzięki hybrydyzacji niezajętych stanów 3d tytanu ze stanami p tlenu. Powyżej energii struktur przedkrawędziowych znajduje się obszar krawędzi absorpcji będący wynikiem dipolowych przejść ze stanów 1s do stanów 4p, a dalej obszar przejść ze stanów 1s do kontinuum. Mimo niewielkiego poziomu domieszkowania wynoszącego 1,5%at w widmie różnicowym można zaobserwować minimalne, ale w granicach błędu, różnice w kształcie widm absorpcyjnych. Nie stwierdzono różnic w położeniu energetycznym krawędzi absorpcji widm względem siebie.



Rys. 4.3.2. Widma XAS krawędzi K tytanu mierzone w modzie TFY dla filmu TiO_2 domieszkowanego miedzią (Cu-TiO_2) (czarna linia) oraz domieszkowanego azotem (N-TiO_2) (czerwona linia) wraz z obliczoną różnicą widmową i 1-szą pochodną dI/dE .

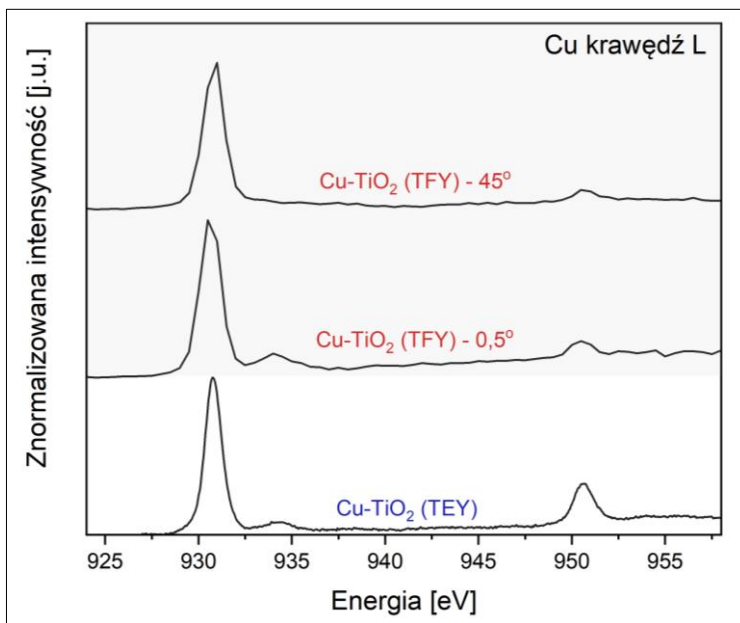
Pomiar krawędzi L miedzi oraz K azotu w modzie TFY oraz krawędzi L miedzi w modzie TEY

Pomiary widm XAS krawędzi L miedzi oraz K azotu w trybie TFY dla filmów Cu-TiO_2 oraz N-TiO_2 wykonano na linii eksperymentalnej U49 Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), synchrotronu BESSY II (Berlin, Niemcy). Pomiary wykonano dla kątów 45° oraz w czulej na powierzchnię geometrii grazing incidence, w warunkach UHV, z rozmiarem wiązki promieniowania padającego na próbkę wynoszącym 0.14 mm^2 . Dla filmu Cu-TiO_2 pomiar wykonano w zakresie energetycznym obejmującym krawędź Cu L ($915 \text{ eV} - 1000 \text{ eV}$) z rozdzielczością energetyczną 300 meV . Dla filmu N-TiO_2 pomiar wykonano w zakresie od 390 eV do 430 eV obejmującym krawędź N K z energetyczną zdolnością rozdzielczą 300 meV .

Ponadto widma XAS krawędzi L dla miedzi (Cu-TiO_2) zmierzono na linii PEEM/XAS synchrotronu SOLARIS (Narodowe Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS, Kraków, Polska). Pomiary wykonano w czulej na powierzchnię geometrii detekcji całkowitej wydajności elektronów (TEY), w warunkach UHV z rozmiarem wiązki promieniowania padającego na próbkę wynoszącym $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$. Widmo zmierzono w zakresie energetycznym obejmującym krawędź Cu $L_{2,3}$ ($927 \text{ eV} - 960 \text{ eV}$) z energetyczną zdolnością rozdzielczą 100 meV .

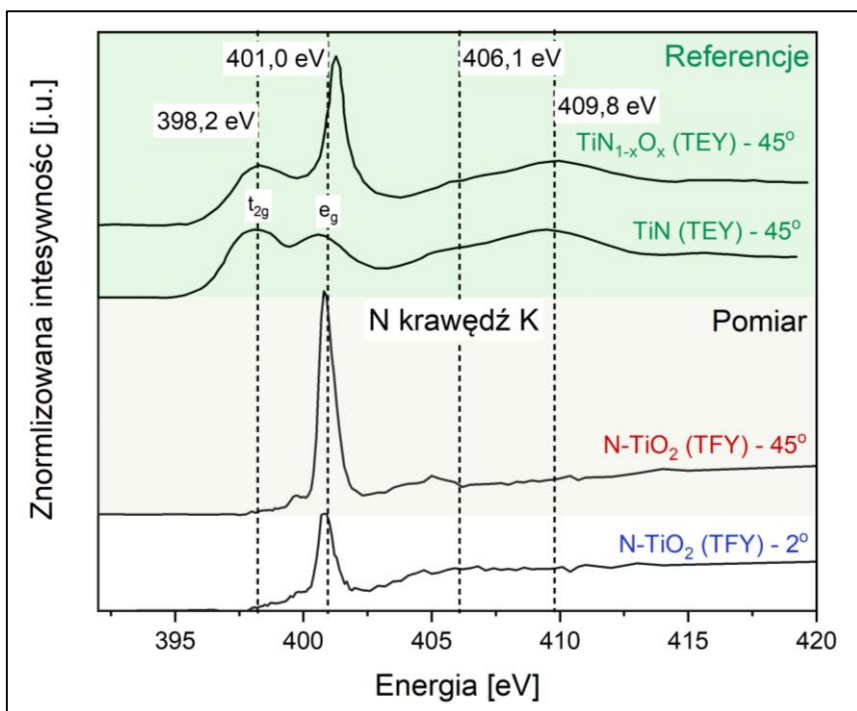
Wyniki pomiarów dla filmów Cu-TiO_2 przedstawione zostały na rys. 4.3.3 w zakresie energetycznym od 924 eV do 958 eV zawierającym regiony przypisywane przejściom dipolowym ze stanów $2p_{3/2}$ (krawędź L_3) i $2p_{1/2}$ (krawędź L_2) do nieobsadzonych stanów $3d$ miedzi. Widma dla

krawędzi L mierzone w trybie TFY pod kątem 45° reprezentują pomiary objętościowe filmu Cu-TiO₂ natomiast pomiary mierzone w geometrii grazing incidence pod kątem padania (próbka-wiązka) $0,5^\circ$ reprezentują wraz z pomiarami w trybie TEY pomiary powierzchni filmu dla których głębokość próbkowania wynosi odpowiednio: około 23 nm oraz około 5 nm. Nie zaobserwowano przesunięć w energii dla zmierzonych widm. Obserwowany jest natomiast wzrost absorpcji w zakresie energii 932,5-936 eV dla widma mierzonego w trybie TEY oraz widma mierzonego w geometrii grazing incidence pod kątem $0,5^\circ$.



Rys. 4.3.3. Widma XAS krawędzi L miedzi mierzone dla filmu TiO₂ domieszkowanego miedzią (Cu-TiO₂) w modzie TFY pod kątem 45° i w geometrii grazing incidence pod kątem padania (próbka-wiązka) $0,5^\circ$ oraz w trybie TEY czułym na powierzchnię filmu.

Wyniki pomiarów dla filmów N-TiO₂ przedstawione zostały na rys. 4.3.4 w zakresie energetycznym od 390 eV do 425 eV zawierającym regiony przypisywane przejściom dipolowym ze stanów s do nieobsadzonych stanów p azotu. Widma dla krawędzi K mierzone w trybie TFY pod kątem 45° reprezentują pomiary w objętości filmu N-TiO₂ natomiast pomiary mierzone w geometrii grazing incidence pod kątem padania (próbka-wiązka) 2° reprezentują pomiary dla powierzchni filmu. W przypadku azotu kąt padania na próbkę został zwiększony, w celu zmniejszenia stosunku sygnału pochodzącego od zaabsorbowanego azotu z powietrza na powierzchni próbki. Nie zaobserwowano przesunięcia w energii dla głównej struktury (około 400,8 eV) względem zmierzonych widm powierzchniowych i w objętości. Natomiast, zaobserwowano znaczne zmiany w intensywności widm, dla których pomiar powierzchniowy wykazuje dużo mniejszą intensywność w granicy progu absorpcji. W przypadku pomiarów objętościowych obserwowana jest struktura dla wartości energii około 405 eV, której nie da się wyróżnić w widmie powierzchniowym.

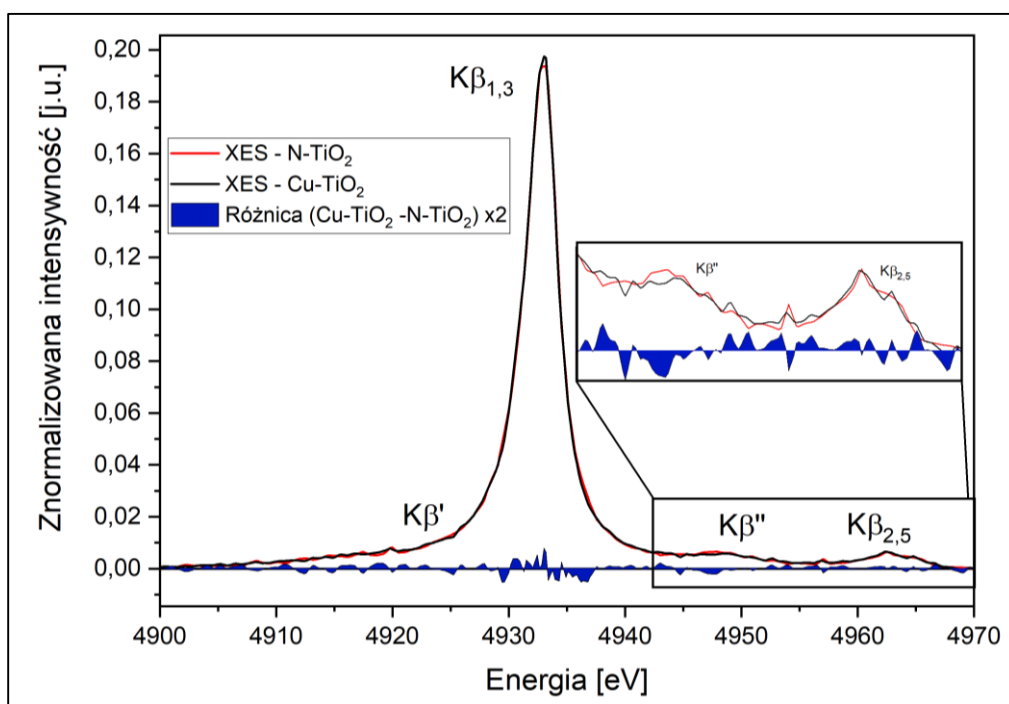


Rys. 4.3.4. Widma XAS krawędzi K azotu mierzone dla filmu TiO_2 domieszkowanego azotem (N-TiO_2) w modzie TFY pod kątem 45° i w geometrii grazing incidence pod kątem padania (próbka-wiązka) 2° . Widma zestawiono z danymi literaturowymi jako referencjami (Esaka i inni, 1997).

Otrzymane widma dla krawędzi K azotu, zestawiono z pomiarami referencyjnymi (Esaka i inni, 1997). W cytowanej pracy zmierzono widma XAS w trybie TEY dla filmów TiN (2,5 μm grubości) przed oraz po powierzchniowym utlenieniu do temperatur 200°C , 300°C i 400°C . Widma dla folii TiN przed utlenieniem oraz dla próbki utlenionej w 400°C , przedstawiono na rys 4.3.4. Widmo dla folii TiN przed utlenieniem powierzchni ma cztery struktury przy energiach 398,2, 401,0, 406,1 i 409,8 eV. Struktury przy energiach 398,2 i 401,0 eV są przypisane do stanów N 2p zhybrydowanych z niezajętymi stanami Ti 3d, natomiast struktury przy 406,1 i 409,8 eV są przypisane do niezajętych stanów N 2p zhybrydowanych z orbitalami Ti 4sp (Esaka i inni, 1997). Są to struktury t_{2g} oraz e_g rozdzielone w wyniku efektu pola krystalicznego (Chen i inni, 2013). Wraz ze wzrostem temperatury, rośnie poziom utlenienia związku $\text{TiN}_{1-x}\text{O}_x$ (utleniający się TiN, w którym atomy N są stopniowo zastępowane przez atomy O). Utlenieniu towarzyszy pojawienie się dominującej struktury w okolicach 401 eV i nakładającej się z pikiem e_g . Podobne badania zostały przeprowadzone z wykorzystaniem tlenu pod różnym ciśnieniem, w pomiarach in situ w trybie TFY (Chen i inni, 2013). Uzyskali oni podobny efekt utlenienia, w wyniku którego otrzymano w końcowej fazie widmo charakteryzujące się pojedynczą strukturą o energii 401,4 eV, przesuniętą w stronę wyższych energii w porównaniu do struktury e_g (400,7eV) w widmie TiN. W obu pracach struktura w okolicy energii 401 eV została zidentyfikowana jako sygnał od azotu uwolnionego ze struktury TiN, który został zastąpiony przez atomy tlenu w wyniku procesu utleniania. Zatem autorzy wykazali, że pik przy energii 401 eV można przypisać do azotu będącego w stanie niezwiązanym z $\text{TiN}_{1-x}\text{O}_x$ ale znajdującego się wciąż w matrycy utlenionego filmu w pozycji międzywęzłowej. Na podstawie powyższej analizy oraz porównania z widmami referencyjnymi można wnioskować, że azot w strukturze badanego w pracy filmu N-TiO₂ znajduje się głównie w pozycji międzywęzłowej Ti i nie jest podstawiony w miejsce tlenu.

Pomiary emisyjne w obszarze głównych linii emisyjnych $K\beta$ oraz przejść „valence-to-core”

Pomiary XES przeprowadzone zostały na linii badawczej SuperXAS synchrotronu SLS (Villigen, Szwajcaria). Do rejestracji widm w obszarze głównej linii emisyjnej $K\beta_{1,3}$ oraz przejść „valence-to-core” wykorzystano spektrometr w geometrii von Hamosa z dyspersją długości fali, wyposażony w segmentowy kryształ dyfrakcyjny Si (111) o promieniu krzywizny 25 cm. Pomiar został przeprowadzony w zakresie energii emisji od 4833 eV do 5116 eV z krokiem energetycznym 0,6 eV dla energii wiązki padającej równej 5,1 keV. Otrzymane dane emisyjne zostały skalibrowane przy pomocy programu RXES_GUI. Dane znormalizowano do wartości 1 dla pola pod krzywą w zakresie energii 4918-4943 eV i przedstawiono na rys. 4.3.5. wraz z widmem różnicowym (Cu-TiO₂ – N-TiO₂ pomnożonym x2). Przejścia ze stanów walencyjnych, ze względu na dużo niższą intensywność zostały przybliżone dla lepszej czytelności.



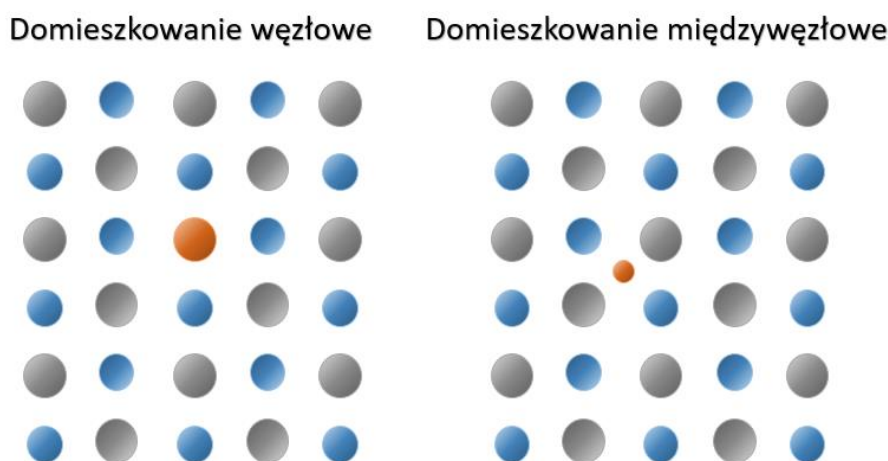
Rys. 4.3.5. Widma emisyjne ditlenku tytanu w obszarze głównych linii emisyjnych $K\beta$ oraz przejść „valence-to-core” dla filmów TiO₂ domieszkowanego azotem (N-TiO₂) (czerwona linia ciągła) oraz miedzią (Cu-TiO₂) (czarna linia przerywana) w formie anatazu wraz z różnicą widmową (wartość różnicy pomnożona x2).

Ze względu na niewielką ilość wprowadzonych domieszek, wynoszących około 1,5% at., obserwowane różnice widm emisyjnych dla próbek Cu-TiO₂ oraz N-TiO₂ są niewielkie. Niemniej jednak, domieszki powodują zauważalne różnice widmowe dla głównej linii emisyjnej $K\beta_{1,3}$ odpowiadającej przejściu ze stanów 3p na stany 1s. Różnice te prawdopodobnie są spowodowane wprowadzeniem atomów Cu do sieci krystalicznej TiO₂, ale także niewielką ilością wakancji tlenowych. W wyniku domieszkowania miedzią wakancje tlenowe tworzą się przy atomach Ti sąsiadującymi z atomami miedzi (Snehamol i inni, 2018). Przy ilości domieszki na poziomie 1,5% at. powstałe wakancje tlenowe mogą mieć jednak

niewielki wpływ na kształt widm. Ponadto, nie zaobserwowano znaczących różnic między N-TiO₂ a Cu-TiO₂ po stronie linii satelitarnej Kβ' co może wskazywać na zgodny stan spinu, lub też, że różnice są zbyt małe by zostały zauważone. Z kolei znaczne różnice widmowe zarejestrowane zostały dla przejść „valence-to-core” odpowiadającym przejściom elektronów z powłok walencyjnych wszystkich pierwiastków związku do stanu 1s, co zostanie rozwinięte w dalszej części tego rozdziału.

Badanie stopnia utlenienia atomów domieszek

Sposób wbudowania się domieszki w sieć krystaliczną TiO₂ związany jest m.in. z wielkością atomów/jonów domieszki. Wbudowanie atomu w pozycje węzłowe, czyli tak zwane domieszkowanie substytucyjne zachodzi, gdy atom domieszkowany ma porównywalny promień z atomem sieci macierzystej. Zatem, atom domieszki może zostać podstawiony w miejsce atomu sieci, jeżeli różnica promieni nie przekracza 15%. Gdy domieszka ma promień dużo mniejszy od promienia atomu sieci macierzystej zachodzi tak zwane domieszkowanie międzywęzłowe. Proces ten schematycznie przedstawiono na rys. 4.3.6. Z kolei atom/ion o dużo większym promieniu niż atom sieci macierzystej, nie wbuduje się do sieci krystalicznej materiału, tworząc materiał wielofazowy.

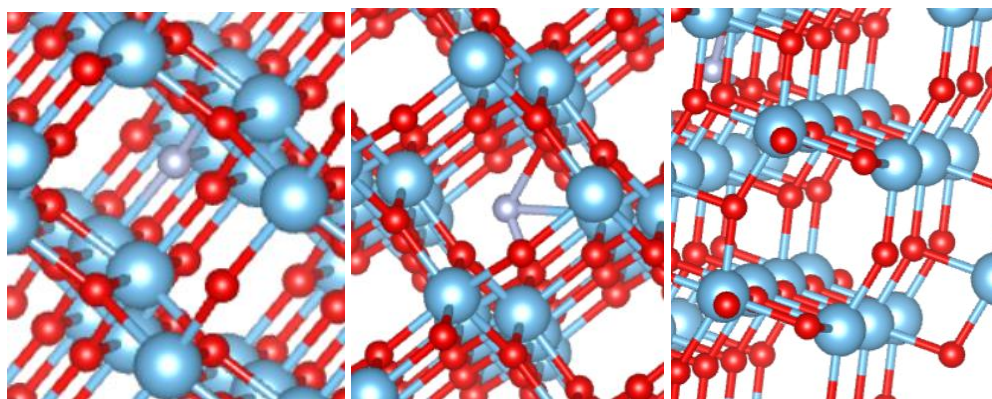


Rys. 4.3.6. Schemat ilustrujący różne możliwości domieszkowania poprzez wbudowanie w sieć krystaliczną związku. Szare i niebieskie kule reprezentują atomy kryształu natomiast kule pomarańczowe to atomy domieszek wbudowanych węzłowo (substytucyjnie) oraz w pozycji międzywęzłowej.

Dotychczasowe prace teoretyczne i eksperymentalne pokazują (Zhao i Liu, 2007; Lynch i inni, 2015; Foo i inni, 2021), że w przypadku TiO₂ domieszkowanie azotem może mieć zarówno charakter substytucyjny (N_{sub}) jak i międzywęzłowy (N_{int}). Natomiast najbardziej prawdopodobną formą występowania domieszki jest azot w pozycji międzywęzłowej (Zhao i Liu, 2007). W literaturze potwierdzono również występowanie podwójnego rodzaju domieszkowania ($N_{sub-N_{int}}$) przy czym warunki syntezy i stechiometria mają istotny wpływ na uzyskany stosunek azotu substytucyjnego do międzywęzłowego (Lynch i inni, 2015). Ponadto, na podstawie badań (Foo i inni, 2021) stosunek ten jest zależny od temperatury wygrzewania próbki. Autorzy wykazali, że w niskich temperaturach

dominuje azot w pozycji międzywęzłowej. Dopiero od temperatury 600°C ilość azotu w pozycji substytucyjnej zaczyna wzrastać, a od około 620°C dominować w próbce. Zależność tą potwierdzają również inni autorzy (Zhang i inni, 2010). Azot wbudowany w sieć krystaliczną anatazu w pozycji węzłowej utworzy formę O-Ti-N, natomiast w pozycji międzywęzłowej formę wiązania Ti-O-N (Cheng, Yu, Z. i Yang, 2016). Ponadto w anatazie domieszkowanym substytucyjnie odległość wiązania Ti-N jest większa niż Ti-O (Di Valentin i inni, 2007). Zgodnie z danymi literaturowymi w każdym z przedstawionych wiązań azot jest na -3 stopniu utlenienia (N^{3-}) a jego obecność sprzyja tworzeniu się wakancji tlenowych oraz Ti^{3+} w warstwie podpowierzchniowej związku (Foo i inni, 2021).

W niniejszej pracy, porównując widmo dla krawędzi K azotu zmierzone dla próbki N-TiO₂ z widmami referencyjnymi (patrz rys. 4.3.4), stwierdzono, że atomy azotu w badanym materiale występują w pozycjach międzywęzłowych. Jest to zgodne z przedstawionymi powyżej pracami, zgodnie z którymi w próbce kalcynowanej w temperaturze 475°C-500°C powinien dominować azot w pozycji międzywęzłowej. Informacje uzyskane na podstawie powyższej analizy zostały wykorzystane w tworzeniu modelu struktury dla obliczeń teoretycznych. Rys. 4.3.7 przedstawia strukturę TiO₂ w formie anatazu z azotem domieszkowanym substytucyjnie N_{sub}-TiO₂ (lewy panel) oraz międzywęzłowo N_{int}-TiO₂ (środkowy panel) a także międzywęzłowo z wakancją tlenową. Dla przedstawionych modeli zostały wykonane obliczenia gęstości stanów elektronowych wykorzystane w dalszej analizie w celu interpretacji zmian jakie wywołuje domieszkowanie po stronie stanów walencyjnych oraz stanów przewodnictwa.

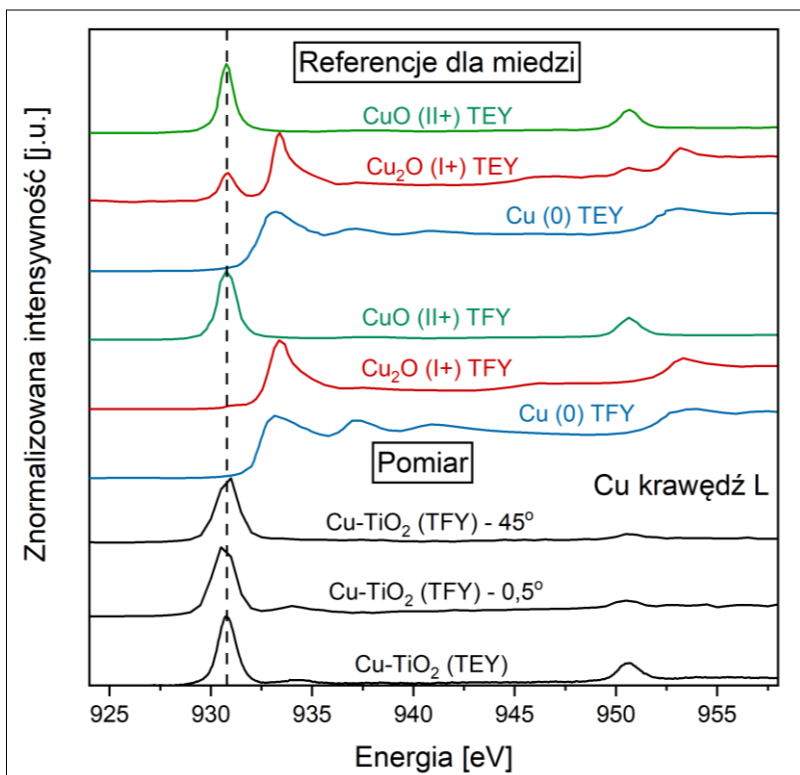


Rys. 4.3.7. Proponowane w obliczeniach struktury TiO₂ w formie anatazu domieszkowane substytucyjnie poprzez podstawienie za atom tlenu atomu azotu tworząc model związku N_{sub}-TiO₂ (lewy panel), międzywęzłowo tworząc związek N_{int}-TiO₂ (środkowy panel) oraz międzywęzłowo N_{int}-TiO₂ z wakancją O w warstwie podpowierzchniowej. Błękitne atomy reprezentują Ti, czerwone O, natomiast podstawiony atom N został przedstawiony w kolorze szarym. Model zilustrowany przy pomocy programu VESTA z pliku wejściowego feff.inp.

Przechodząc do analizy stopnia utleniania domieszki w widmach otrzymanych dla Cu-TiO₂ skorzystano z dostępność dobrej jakości widm referencyjnych krawędzi L miedzi dla tlenków miedzi. Rys. 4.3.8. przedstawia zestawienie wyników pomiarów widm XAS dla krawędzi L miedzi oraz referencyjnych związków miedzi zmierzonych w trybie TEY oraz TFY, występujących odpowiednio na

2+, 1+ oraz 0 stopniu utlenienia (Jiang i inni, 2013; Thakur i inni, 2010). W celu lepszej wizualizacji, wykres podzielono na obszar: referencyjny oraz zawierający wyniki pomiarów dla badanych materiałów. Ponadto widma znormalizowano do wartości 1 w maksimum intensywności przy progu absorpcji oraz przedstawiono w zakresie energetycznym 924 -958 eV zawierającym regiony przypisywane przejściom dipolowym ze stanów $2p_{3/2}$ i $2p_{1/2}$ do nieobsadzonych stanów $3d$ miedzi.

Porównanie wyników pomiaru z danymi referencyjnymi sugeruje na obecność miedzi na 2+ stopniu utlenienia, na co wskazuje struktura, dla której maksimum intensywności przy progu absorpcji znajduje się przy energii 930,5 eV. Jednak wzrost absorpcji w granicach energii 932,5-936 eV dla widma mierzonego w trybie TEY oraz widma mierzonego w geometrii grazing incidence pod kątem $0,5^\circ$ wskazuje na obecność dodatkowego komponentu znajdującego się głównie przy lub na powierzchni próbki. W celu jego identyfikacji oraz oceny procentowego składu zawartości Cu na różnym stopniu utlenienia przeprowadzono liniowe dopasowanie zmierzonych widm widmami referencyjnymi w programie ATHENA. Dopasowanie wykonano w zakresie energii 925 - 945eV obejmującym krawędź L miedzi z użyciem komponentów CuO (Cu^{2+}) oraz Cu_2O (Cu^+) z możliwością niewielkiego przesunięcia E_0 dla widm referencyjnych ze względu na możliwe różnice w kalibracji. Liniowe dopasowanie wykorzystuje widma znormalizowane w programie Athena. Wyniki dopasowania przedstawiono w tabeli 4.3.



Rys. 4.3.8. Zestawienie wyników pomiarów widm XAS w trybach TFY oraz TEY dla krawędzi L miedzi dla próbki Cu-TiO_2 oraz referencyjnych związków miedzi zmierzonych w trybie TEY (Thakur i inni, 2010) oraz TFY (Jiang i inni, 2013).

Tab. 4.3. Wyniki liniowego dopasowania widmami referencyjnymi CuO oraz Cu₂O widm krawędzi L Cu, mierzonych w trybie TFY pod kątami 45° oraz 0,5° oraz w trybie TEY dla próbki Cu-TiO₂. Tabela przedstawia procentową zawartość komponentów oraz wartość współczynnika R-factor.

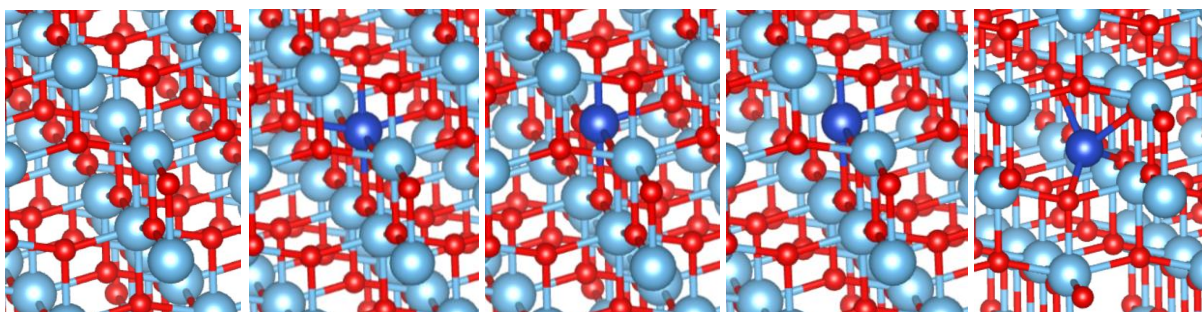
Komponent dopasowania	Widmo Cu-TiO ₂ , krawędź Cu L, tryb TFY, kąt 45°		Widmo Cu-TiO ₂ , krawędź Cu L, tryb TFY, kąt 0,5°		Widmo Cu-TiO ₂ , krawędź Cu L, tryb TEY	
		R-factor =		R-factor =		R-factor =
CuO (Cu ²⁺)	82,03%	0,0238280	50,05%	0,0214573	62,47%	0,0185581
Cu ₂ O (Cu ⁺)	17,97%		49,95%		37,53%	

Wyniki liniowego dopasowania widmami referencyjnymi wykazały, że w objętości badanego fotokatalizatora domieszkowana miedź występuje głównie na 2+ stopniu utlenienia. W szczególności, analiza dla widma zarejestrowanego pod kątem 45° (sygnał zarówno z powierzchni jak i objętości badanego materiału), wykazała aż 82,03% znajduje się w postaci jonów Cu²⁺ oraz 17,97% w postaci Cu⁺. Z kolei analiza dla danych zbieranych pod niskim kątem 0,5° oraz w trybie TEY, wykazała dużo większą zawartość miedzi na 1+ stopniu utlenienia, z czego najwięcej aż 49,95% uzyskano pomiarem niskokątowym w trybie TFY. Zgadza się to z wynikami pomiarów metodą XPS dla tej próbki, które wykryły na powierzchni miedź na 1+ stopniu utlenienia (Garlisi i inni, 2017). Jest to zgodne również z badaniami (Bhattacharyya, Mane, Rane, Tripathi i Tyagi, 2021) którzy poprzez pomiary XRD, Ramana, XPS, EPR i CV wykazali, że Cu jest substytucyjnie domieszkowana w sieć anatazowego TiO₂. Według tych badań miedź występuje w materiale na 1+ i 2+ stopniu utlenienia, jednakże to występująca na powierzchni miedź w formie Cu⁺ wraz z wakancjami O stanowi główne miejsca aktywne, odpowiedzialne za zwiększoną wydajność fotokatalityczną. Dla materiałów TiO₂ domieszkowanych Cu odgrywają one kluczową rolę w adsorpcji i fotoredukcji CO₂. Podobne wyniki uzyskali (Kim i inni, 2010), pokazując, że Cu istnieje w postaci zarówno stanów Cu⁺, jak i Cu²⁺ w cienkich warstwach TiO₂ domieszkowanego Cu.

Kolejnym krokiem pracy badawczej jest określenie czy domieszkowanie miedzią nastąpiło w sposób międzywęzłowy (Cu_{int}) czy substytucyjny (Cu_{sub}). Należy wspomnieć, że domieszkowanie substytucyjne może nastąpić, jeżeli atom domieszki nie różni się o więcej niż o 15%-20% od atomu, który ma zastąpić w sieci krystalicznej. Różnice te dotyczą między innymi takich parametrów jak elektryczność czy promień jonowy. Zgodnie z zasadami Hume-Rothery'ego, substytucja sieciowa między atomami może nastąpić tylko wtedy, gdy różnice między nimi są mniejsze niż 20% (Hu i inni, 2016). Biorąc więc pod uwagę różnicę w wartościach promieni jonowych (Ti⁴⁺ = 0,0605 nm, Cu²⁺ i Cu⁺ odpowiednio 0,073 nm i 0,077 nm), i elektryczność atomów (Ti= 1,54 i Cu=1,90), proces substytucji tytanu przez Cu byłby trudny. Z kolei wyniki przedstawione przez (Chen, Yan i Gan, 2019) pokazują, że w fazach rutylu i anatazu w sieci TiO₂ niektóre atomy O oraz Cu tworzą międzywęzłowe wiązanie Cu-O, a inne atomy Cu substytucyjnie zastępują atomy Ti w sieci TiO₂ tworząc wiązanie Cu-O z atomami O w sieci TiO₂. W przypadku domieszkowania substytucyjnego, wprowadzenie Cu do sieci TiO₂ powoduje zastąpienie Ti⁴⁺ jonem Cu²⁺ (Ganesh i inni, 2014). W odpowiedzi na nierównowagę

ładunku, spowodowaną tą wymianą z wyższej na niższą wartościowość, układ jest kompensowany poprzez tworzenie wakancji tlenowych (Mathew i inni, 2018). W tym przypadku domieszkowana miedź może występować na obu stopniach utlenienia (Cu^+ i Cu^{2+}) powodując powstawanie pojedynczych i podwójnych wakancji tlenowych. Wykorzystując obliczenia teoretyczne metodą Teorii Funkcjonału Gęstości, (ang. Density Functiona Theory, DFT), stwierdzono (Mathew i inni, 2018), że najbardziej stabilnym miejscem do wytworzenia wakancji tlenowej jest miejsce O sąsiadujące z domieszką Cu w położeniu horyzontalnym, z obliczoną energią formacji wynoszącą $-0,35$ eV. Równocześnie najbardziej stabilnym miejscem dla kolejnej wakancji tlenowej jest drugie miejsce w położeniu horyzontalnym sąsiadujące zarówno z domieszką jak i z pierwszą wakancją, z energią formacji wynoszącą $+3,27$ eV.

Na podstawie wyników literaturowych, w niniejszej pracy stworzono model struktury do obliczeń teoretycznych w programie FEFF9.0. Wykonano obliczenia gęstości stanów dla niedomieszkowanego TiO_2 w formie anatazu, domieszkowanego substytucyjnie $\text{Cu}_{\text{sub}}\text{-TiO}_2$ bez wakancji tlenowych, domieszkowanego substytucyjnie $\text{Cu}_{\text{sub}}\text{-TiO}_{2-x}$ z pojedynczą oraz podwójną wakancją tlenową (gdzie x oznacza, pomniejszoną ilość tlenu ze względu na wakancje), a także domieszkowanego międzywęzłowo $\text{Cu}_{\text{int}}\text{-TiO}_2$ zgodnie z obliczeniami (Mathew i inni, 2018). Utworzone struktury przedstawiono na rys. 4.3.9. Obliczenia dla wszystkich modeli zostały wykorzystane do dalszej analizy zmian jakie wywołuje domieszkowanie po stronie stanów walencyjnych oraz stanów przewodnictwa.



Rys. 4.3.9. Proponowane w obliczeniach struktury TiO_2 w formie anatazu domieszkowanego substytucyjnie poprzez podstawienie za atom Ti atomu Cu tworząc model związku $\text{Cu}_{\text{sub}}\text{-TiO}_2$. Od lewej: niedomieszkowany TiO_2 w formie anatazu, domieszkowany $\text{Cu}_{\text{sub}}\text{-TiO}_2$ bez wakancji tlenowych, domieszkowany $\text{Cu}_{\text{sub}}\text{-TiO}_{2-x}$ z pojedynczą oraz podwójną wakancją tlenową, domieszkowany międzywęzłowo $\text{Cu}_{\text{int}}\text{-TiO}_2$. Błękitne atomy reprezentują Ti, czerwone O, natomiast podstawiony atom Cu przedstawiony jest w kolorze ciemno niebieskim. Model zilustrowany przy pomocy programu VESTA z pliku wejściowego feff.inp.

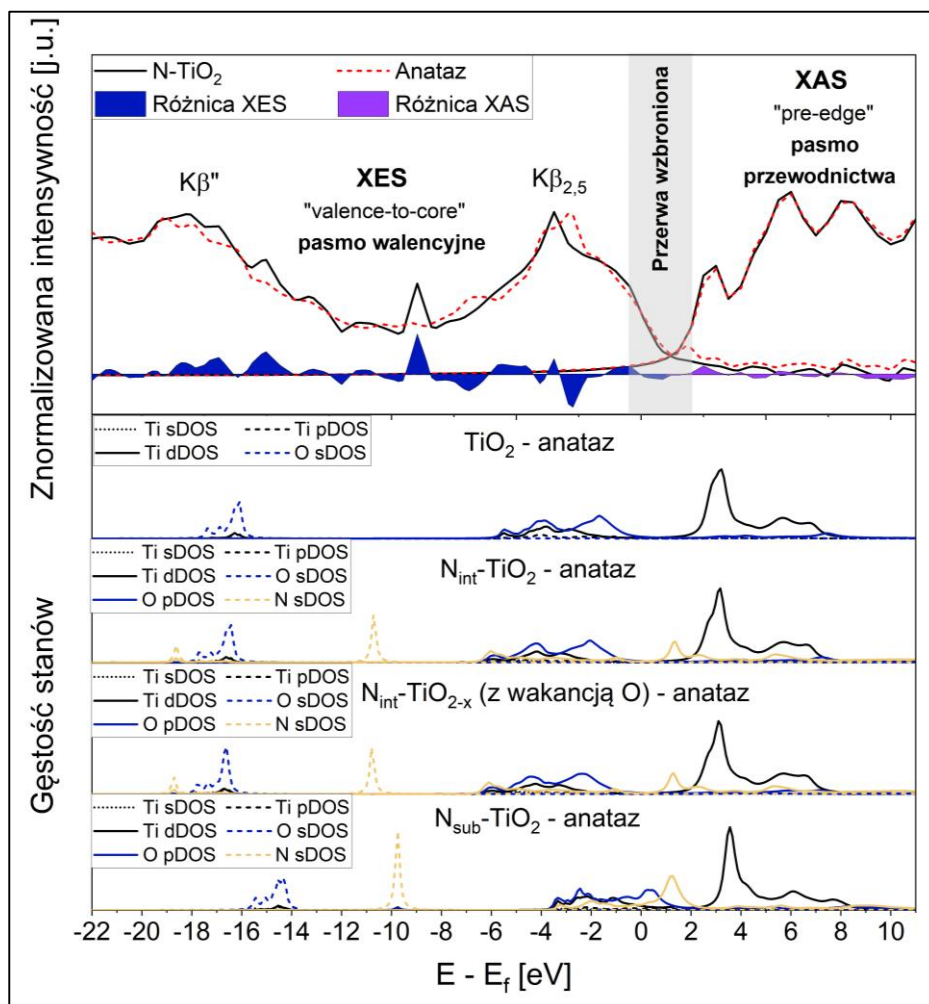
Wpływ domieszkowania na strukturę elektronową pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego TiO_2

W celu zbadania wpływu domieszkowania azotem na strukturę elektronową pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego anatazu zestawiono widma emisyjne z obszaru przejść „valence-to-core”, czyli linii emisyjnych $\text{K}\beta$ ” oraz $\text{K}\beta_{2,5}$ oraz pików przedkrawędziowych widm absorpcyjnych dla krawędzi K tytanu dla niedomieszkowanego TiO_2 oraz anatazu domieszkowanego azotem N-TiO_2 .

Zestawienie wykonano poprzez odjęcie energii progu absorpcji dla tytanu (4966 eV) od energii w każdym punkcie widma XAS oraz XES. Ponadto, zgodnie z wcześniejszymi rozważaniami, dotyczącymi sposobu domieszkowania azotem oraz jego wpływu na tworzenie się podpowierzchniowych wakancji tlenowych, wykonano obliczenia gęstości stanów dla TiO_2 w formie anatazu: niedomieszkowanego (TiO_2), domieszkowanego azotem w pozycji międzywęzłowej ($\text{N}_{\text{int}}\text{-TiO}_2$), domieszkowanego azotem w pozycji międzywęzłowej z pojedynczą wakancją tlenową ($\text{N}_{\text{int}}\text{-TiO}_{2-x}$) oraz (dla porównania) domieszkowanego azotem substytucyjnie ($\text{N}_{\text{sub}}\text{-TiO}_2$). Zmierzone widma absorpcyjne i emisyjne oraz obliczenia teoretyczne zostały przedstawione z wykorzystaniem energetycznej skali względnej $E-E_f$, względem poziomu Fermiego na rys. 4.3.10 w zakresie -22 eV – 11 eV co odpowiada energii 4944 eV – 4977 eV. Na rysunku oznaczono przybliżone położenie przerwy wzbronionej oraz wyrysowano różnice widmowe dla zmierzonych widm. Widma zostały znormalizowane do całki jednostkowej pod wykresem w zakresach XES: 4942 eV – 4967 eV oraz XAS: 4967 eV – 4976,5 eV.

Przejścia pomiędzy poziomami walencyjnymi a poziomami rdzenia, które są reprezentowane przez satelitarne linie emisyjne $K\beta''$ oraz $K\beta_{2,5}$ dotyczą zarówno przejść ze stanów walencyjnych absorbera jak i stanów walencyjnych sąsiadujących atomów do stanów 1s tytanu. W przypadku metali 3d jak Ti, linia emisyjna $K\beta_{2,5}$ odpowiada przejściom z orbitali walencyjnych typu p na stany 1s metalu, natomiast $K\beta''$ przejściom z orbitalu 2s na orbital 1s metalu (Lee, Petrenko, Bergmann, Neese i Debeer, 2010). Badane w pracy widma N-TiO₂ wykazują znaczne różnice widmowe w rejonie linii emisyjnej $K\beta''$, które są przejściami ze stanów O 2s (częściowo zhybrydyzowanymi ze stanami d tytanu) do stanów Ti 1s. Wykreślone różnice widmowe wskazują na większą intensywność widma N-TiO₂ z ewentualnym poszerzeniem struktur w kierunku wyższych energii, ale bez wyraźnego przesunięcia w tym kierunku całej struktury. Badania literaturowe (Kollebk i inni, 2015) wskazują na substytucyjne podstawienie azotu w miejsce tlenu w strukturze związku TiO₂, które prowadzi do pojawiania się ramienia po wysokoenergetycznej stronie linii emisyjnej $K\beta''$ zbliżonej do pozycji obserwowanych dla związku TiN, gdzie Ti jest na 3+ stopniu utlenienia. Widma przedstawione przez autorów dla niestechiometrycznego TiO_{2-x}:N nie wykazały jednak zwiększenia się intensywności, lecz zmniejszenie oraz przesunięcie linii. Brak przesunięcia całej struktury w mierzonych widmach N-TiO₂ można wyjaśnić międzywęzłowym charakterem domieszkowania, w którym azot tworzy wiązania z tlenem (Ti-O-N). Obliczone i wyrysowane wspólnie dla porównania gęstości stanów dla TiO₂, $\text{N}_{\text{int}}\text{-TiO}_2$ oraz $\text{N}_{\text{sub}}\text{-TiO}_2$ pozwalają wyjaśnić te różnice. Obliczenia dla TiO₂ domieszkowanego substytucyjnie (na wykresie $\text{N}_{\text{sub}}\text{-TiO}_2$) wykazują, zgodnie z literaturą, przesunięcie stanów O sDOS w kierunku wyższej energii. W odróżnieniu od nich stany O sDOS dla domieszkowania międzywęzłowego $\text{N}_{\text{int}}\text{-TiO}_2$ nie wykazują przesunięcia względem niedomieszkowanego TiO₂, natomiast charakteryzują się obecnością dodatkowych stanów N sDOS. Ponadto dla $\text{N}_{\text{int}}\text{-TiO}_2$ z wakancją tlenową obserwuje się nieznaczne, dodatkowe różnice w stanach O sDOS, które charakteryzują się węższymi, ale bardziej intensywnymi strukturami. Należy tu nadmienić, iż dodatkowe obliczenia $\text{N}_{\text{int}}\text{-TiO}_{2-x}$ zostały wykonane, ponieważ zgodnie z literaturą (Foo i inni, 2021; Di Valentin i inni, 2007) w przypadku niskiego poziomu domieszkowania azotu w anatazie,

włączenie atomów azotu, zarówno w pozycjach międzywęzłowych jak i węzłowych, może zwiększyć stężenie wakancji tlenowych i jonów Ti^{3+} oraz zawęzić pasmo zabronione. Dla widm XES zmierzonych dla TiO_2 domieszkowanego azotem w pozycji międzywęzłowej nie zaobserwowano jednak przesunięcia w rejonie linii emisyjnej $K\beta''$ spowodowanego obecnością Ti^{3+} . Należy również podkreślić, że zarówno obliczenia wykonane dla domieszkowania międzywęzłowego jak i substytucyjnego, wykazują obecność struktury w pobliżu energii -11 lub -10 eV, która pochodzi od stanów N sDOS. Zmierzone widma również wykazują obecność dodatkowych stanów w tym rejonie energetycznym co potwierdza wzrost intensywności w tym zakresie energii.



Rys. 4.3.10. Zestawienie struktur "valence-to-core" pochodzących od linii emisyjnych $K\beta''$ oraz $K\beta_{2,5}$ z widmami absorpcyjnymi w zakresie struktur przedkrawędziowych dla widm anatazu oraz anatazu domieszkowanego azotem. Pomiarów zestawiono są z obliczeniami gęstości stanów dla niedomieszkowanego TiO_2 oraz domieszkowanego międzywęzłowo $N_{int}-TiO_2$, międzywęzłowo z wakancją tlenową $N_{int}-TiO_{2-x}$, a także substytucyjnie $N_{sub}-TiO_2$.

Obszar linii emisyjnych $K\beta_{2,5}$ odpowiada przejściom z orbitali walencyjnych typu p na stany 1s metalu. Na podstawie obliczeń teoretycznych dla niedomieszkowanego TiO_2 , można obszar ten przypisać do stanów O 2p częściowo zhybrydyzowanych ze stanami d tytanu. W przypadku $N_{sub}-TiO_2$ domieszkowanie powoduje wprowadzenie stanów N 2p, tuż powyżej stanów O 2p, zachodzących na

maksimum pasma walencyjnego TiO_2 . Substytucyjne domieszkowanie azotem wpływa dodatkowo na pasmo wzbronione, które zostaje zawężone do stanów akceptorowych utworzonych przez obecność stanów N 2p w maksimum pasma walencyjnego. Z drugiej strony, obliczenia dla domieszkowanego międzywęzłowo azotu wskazują na podwójny wpływ domieszki. Stany N 2p międzywęzłowo azotu w mniejszym stopniu wpływają na zhybrydyzowane stany O p i Ti d w paśmie walencyjnym, natomiast stany te tworzą pasmo od międzywęzłowego N^{3-} powyżej stanu O^{2-} , które przypada w paśmie wzbronionym co pozwala na fotowzbudzenie o niższej energii do orbitali Ti 3d (Di Valentin i inni, 2007). W przypadku domieszkowania międzywęzłowego, azot N^{3-} może również ułatwiać tworzenie się wakancji tlenowej i towarzyszącą redukcję Ti^{4+} do Ti^{3+} , które uważa się za centra aktywne w procesach fotokatalitycznych. Jak wynika z przeprowadzonych obliczeń zarówno dla $\text{N}_{\text{int}}\text{-TiO}_2$ jak i $\text{N}_{\text{int}}\text{-TiO}_{2-x}$, azot powinien mieć wpływ również na stany przewodnictwa. W widmach może być to odwzorowane w nieco większej intensywności pierwszego pikę przedkrawędziowego, który odpowiada przejściu ze stanu 1s do stanów $3d\text{-}t_{2g}$ absorbera Ti. Dodatkowo obliczenia uwzględniające wakancje tlenową charakteryzują się niewielkim poszerzeniem stanów O 2p tlenu w paśmie walencyjnym. Otrzymane wyniki obliczeń są bardzo zbliżone do przeprowadzonych przez (Zhao i Liu, 2007) zaawansowanych obliczeń z wykorzystaniem teorii DFT, gdzie wykazano, że: (i) anataz domieszkowany substytucyjnym azotem ma stany akceptorowe powyżej wysokoenergetycznej część pasma walencyjnego nie wchodzące głęboko w to pasmo; (ii) anataz domieszkowany azotem w pozycji międzywęzłowej charakteryzuje się wyizolowanymi stanami domieszki w środku pasma wzbronionego.

Analizując zmiany zachodzące w widmach po stronie przejść „valence-to-core” oraz pików przedkrawędziowych widm absorpcyjnych, a także informację jakie niosą ze sobą obliczenia wykonane dla badanych struktur domieszkowanego TiO_2 można przedstawić następujące wnioski:

1. Filmy N- TiO_2 w formie anatazu wykazują zmiany po stronie pasma walencyjnego półprzewodnika Domieszkowanie wpływa na intensywności linii emisyjnej $\text{K}\beta$ ”, co przypisuje się obecności stanów N 2s. Ponadto obserwuje się zmianę kształtu widma w maksimum pasma walencyjnego spowodowaną obecnością stanów N 2p zhybrydyzowanych ze stanami O 2p;
2. Nie zaobserwowano znaczących zmian po stronie pasma przewodnictwa. Niewielka zmiana intensywności pierwszego pikę przedkrawędziowego, który odpowiada przejściu ze stanu 1s do stanów $3d\text{-}t_{2g}$ absorbera Ti, może wskazywać na obecność azotu domieszkowanego międzywęzłowo;
3. Na podstawie widm emisyjnych oraz absorpcyjnych dla krawędzi K tytanu nie można jednoznacznie potwierdzić rodzaju domieszkowania (substytucyjnego lub międzywęzłowego) ani wykluczyć podwójnej natury domieszkowania azotem w badanych filmach.

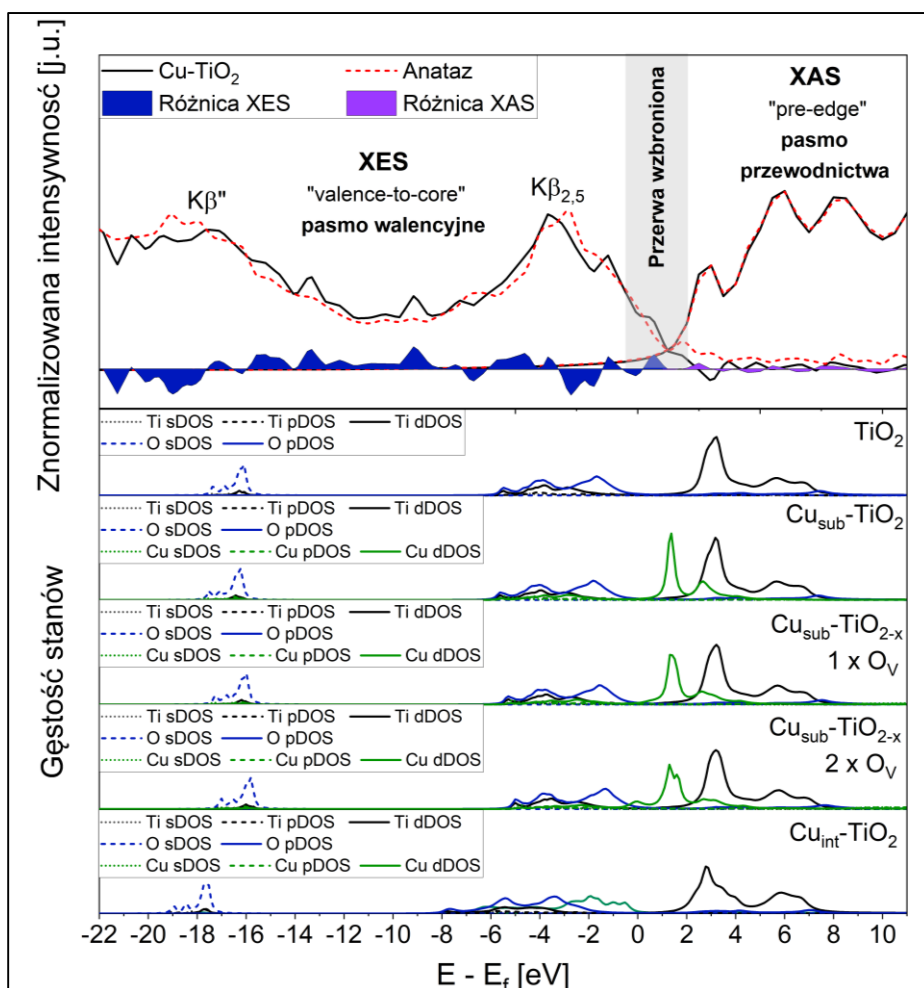
Badając wpływ domieszkowania miedzią na strukturę elektronową pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego anatazu wykonano, tak jak w przypadku N- TiO_2 , zestawienia widm emisyjnych z obszaru przejść „valence-to-core”, oraz pików przedkrawędziowych widm absorpcyjnych dla krawędzi K tytanu dla niedomieszkowanego TiO_2 oraz anatazu domieszkowanego substytucyjnie miedzią Cu-

TiO₂. Zestawienie wykonano poprzez odjęcie energii progu absorpcji dla tytanu (4966 eV) od energii w każdym punkcie widma XAS oraz XES. Dodatkowo, zgodnie z wcześniejszymi ustaleniami, dotyczącymi sposobu domieszkowania miedzią oraz jej wpływu na tworzenie się pojedynczych i podwójnych wakancji tlenowych, dokonano obliczeń gęstości stanów dla: niedomieszkowanego TiO₂ w formie anatazu, domieszkowanego substytucyjnie Cu_{sub}-TiO₂ bez wakancji tlenowych, oraz domieszkowanego substytucyjnie Cu_{sub}-TiO_{2-x} z pojedynczą oraz podwójną wakancją tlenową. Dodatkowo, wykonano obliczenia dla miedzi domieszkowanej międzywęzłowo Cu_{int}-TiO₂. Zestawienie struktur “valence-to-core” pochodzących od linii emisyjnych Kβ” oraz Kβ_{2,5} z widmami absorpcyjnymi w zakresie struktur przedkrawędziowych dla widm anatazu oraz anatazu domieszkowanego miedzią, wraz obliczonymi gęstościami stanów elektronów przedstawiono na rys. 4.3.11 w zakresie -22 eV – 11 eV co odpowiada energii 4944 eV – 4977 eV. Na rysunku oznaczono przybliżone położenie przerwy wzbronionej oraz wyrysowano różnice widmowe Cu-TiO₂ – Anataz dla zmierzonych widm absorpcyjnych i emisyjnych (kolorem granatowym zaznaczono różnice w widmie XES (do 1,3 eV), a kolorem fioletowym w XAS). Widma zostały znormalizowane do całki jednostkowej pod wykresem w zakresach XES: 4942 eV – 4967 eV oraz XAS: 4967 eV – 4976,5 eV. Należy wspomnieć, że w przedstawionych obliczeniach dla anatazu domieszkowanego miedzią substytucyjnie, intensywność stanów dDOS dla Cu podzielono przez 2 ze względu na jej dużą wartość. Zmiana ta nie miała wpływu na interpretację otrzymanych wyników, a jedynie na przejrzystość zaprezentowania otrzymanych wyników. Zabieg ten nie był konieczny dla obliczeń wykonanych dla struktury Cu_{int}-TiO₂.

Wpływ domieszkowania miedzią na strukturę elektronową TiO₂ badano w pracach eksperymentalnych jak i teoretycznych. Wiele z prac wskazuje na substytucyjny charakter domieszkowania, który powoduje zniekształcenie struktury, wytworzenie wakancji tlenowych oraz zmniejszenie się przerwy wzbronionej wraz z pojawieniem się Cu (Wang, H.-C. i Yen, 2006). Dla przykładu (Navas i inni, 2014) w swojej pracy udowadniają, iż włączenie Cu w strukturę anatazu implikuje kowalencyjny charakter oddziaływania Cu–O, co wiąże się z pojawieniem nowych stanów w maksimum pasma walencyjnego z zawężeniem pasma wzbronionego. Przeprowadzone przez nich badania gęstości stanów wyraźnie wskazują, że stany Cu 3d i O 2p odgrywają kluczową rolę w zmniejszaniu energii przerwy wzbronionej po zwiększeniu zawartości procentowej domieszki w strukturze TiO₂.

Wykonane w pracy obliczenia, przedstawione na rys. 4.3.11 pokazują wpływ rodzaju domieszkowania oraz wytworzonych wakancji tlenowych na kształt widm. Uzyskane gęstości stanów zostały zestawione z obliczeniami dla TiO₂ w formie anatazu, którego pasmo przewodnictwa (CB) tworzą stany Ti 3d, natomiast pasmo walencyjne (VB) stany O 2p częściowo zhybrydyzowane ze stanami Ti 3d (dokładnie 3d t_{2g}). Z kolei strukturę przy energii -15 eV - -17 eV tworzą stany O 2s zhybrydyzowane głównie ze stanami d tytanu. Pasma wzbronione jest definiowane jako separacja między maksimum pasma walencyjnego (VBM) a minimum pasma przewodnictwa (CBM). Wprowadzenie do struktury TiO₂ kationów miedzi skutkuje poszerzeniem się DOS, oraz przesunięciem VB w stronę niższych energii. Jednocześnie i niezależnie od sposobu domieszkowania zauważa się

zmniejszenie przerwy wzbronionej poprzez pojawienie się stanów pochodzących od miedzi oraz przesunięcie się wraz z całym pasmem struktury pochodzącej od stanów O 2s. Domieszkowanie kationami Cu w sposób substytucyjny, powoduje pojawianie się stanów poniżej pasma przewodnictwa TiO_2 , częściowo pokrywając się z jego minimum. Ponadto zauważalne jest dalsze przesunięcie stanów Cu dDOS w stronę niższych energii w zależności od ilości wakancji tlenowych. Wakancje mają też wpływ na kształt Ti dDOS i wraz ze zwiększającą się ilością wakancji zmniejsza się intensywność tych stanów. Z drugiej strony domieszkowanie miedzią o charakterze międzywęzłowym skutkuje pojawieniem się stanów Cu 3d powyżej pasma walencyjnego pokrywając się częściowo z jego maksimum. Zgodnie z wnioskami (Wang, Zhang, Li, Li i Li, 2014; Zhao i Liu, 2008) tego rodzaju domieszki mogą działać jako centra pułapek dla fotowzbudzonych dziur, co może również zmniejszać szybkość rekombinacji nośników ładunku. Należy również wspomnieć, że niezależnie od sposobu domieszkowania, stany O 2p są częściowo zhybrydyzowane ze stanami Cu 3d.



Rys. 4.3.11. Zestawienie struktur "valence-to-core" pochodzących od linii emisyjnych $K\beta$ oraz $K\beta_{2,5}$ z widmami absorpcyjnymi w zakresie struktur przedkrawędziowych dla widm anatazu oraz anatazu domieszkowanego miedzią. Zestawienie umożliwia odwzorowanie struktury pasma elektronowego stanów obsadzonych i nieobsadzonych otrzymanych form odpowiedzialnych za tworzenie się pasm odpowiednio walencyjnego i przewodnictwa. Pomiaru zestawione są z obliczeniami gęstości stanów.

Informację jakie niosą ze sobą wykonane obliczenia mają swoje odzwierciedlenie w zmierzonych widmach. Przyglądając się zestawieniu widm emisyjnych z rejonu przejść „valence-to-core”, oraz pików przedkrawędziowych widm absorpcyjnych dla krawędzi K tytanu zauważamy kilka istotnych zmian: 1) struktura odpowiadająca linii emisyjnej $K\beta_{2,5}$ jest przesunięta dla Cu-TiO₂ względem anatazu w stronę niższych energii co wyraźnie pokazują wyrysowane różnice widmowe - jest to zgodne z obliczeniami i związane jest z wprowadzeniem Cu do sieci TiO₂ bez względu na rodzaj domieszkowania; 2) zauważa się zmianę kształtu struktury $K\beta_{2,5}$ w widmie Cu-TiO₂ względem anatazu – struktura ta w przypadku Cu-TiO₂ ma charakter podwójny co może świadczyć o udziale stanów 3d miedzi w tworzeniu pasma walencyjnego; 3) zaobserwowano przesunięcie struktury odpowiadającej linii emisyjnej $K\beta$ w stronę wyższych energii względem anatazu, co pokazują wyrysowane różnice widmowe – struktury te są przejściami z orbitalu 2s ligandu na orbital 1 s metalu. Zmiany tej nie zaobserwowano –w przedstawionych obliczeniach. Co ważne, wykorzystane metody spektroskopii rentgenowskiej nie wykazały zmian po stronie pasma przewodnictwa spowodowanych domieszkowaniem. Przeprowadzona analiza może wskazywać, że domieszkowana miedź na Cu⁺ oraz Cu²⁺ może mieć w głównej mierze charakter międzywęzłowy. Niemniej jednak, nie można wykluczyć, zgodnie z przedstawianą wcześniej literaturą, podwójnego charakteru domieszkowania z przewagą domieszkowania międzywęzłowego

Podsumowanie

W niniejszym rozdziale wykorzystano metody spektroskopii rentgenowskiej oraz zaawansowane metody obliczeniowe i analizy danych do zbadania zmian zachodzących w strukturze elektronowej TiO₂ pod wpływem domieszkowania kationami miedzi oraz anionami azotu. Za cele badawcze postawiono określenie stopnia utlenienia atomów domieszek oraz czy domieszkowanie zaszło w sposób substytucyjny czy międzywęzłowy. Określono również wpływ wprowadzenia domieszek N i Cu na pasmo przewodnictwa, pasmo walencyjne oraz wielkości przerwy wzbronionej w próbkach TiO₂. W ramach badań wykonano następujące pomiary:

- Niskokątowe (1°) pomiary krawędzi K tytanu w trybie fluorescencji rentgenowskiej oraz pomiary emisyjne w obszarze głównych linii emisyjnych $K\beta$ tytanu oraz przejść „valence-to-core”
- Niskokątowe (0,5°) oraz objętościowe (45°) pomiary krawędzi L miedzi w trybie fluorescencji rentgenowskiej w warunkach UHV
- Pomiary krawędzi L miedzi w trybie pomiaru prądu próbki
- Niskokątowe (2°) oraz objętościowe (45°) pomiary krawędzi K azotu w trybie fluorescencji rentgenowskiej w warunkach UHV

Z przeprowadzonego badań zawierających dane eksperymentalne oraz obliczenia teoretyczne dla TiO₂ w formie anatazu domieszkowane azotem wysunięto następujące wnioski:

- Ocena jakościowa widm uzyskanych w powierzchniowych i objętościowych pomiarach krawędzi K azotu z widmami referencyjnymi utlenianego TiN sugeruje, że azot w strukturze badanego w pracy filmu N-TiO₂ znajduje się głównie w pozycji międzywęzłowej na -3 stopniu utlenienia (N³⁻) co może sprzyjać tworzeniu się wakancji tlenowych.
- Poprzez zestawienie widma emisyjnego z obszaru przejść „valence-to-core” oraz struktury przedkrawędziowej widm absorpcyjnych krawędzi K tytanu oraz obliczeń teoretycznych pokazano, że filmy N-TiO₂ wykazują zmiany po stronie pasma walencyjnego półprzewodnika. Domieszkowanie wpływa na intensywności linii emisyjnej Kβ”, co przypisuje się obecności stanów N 2s. Ponadto obserwuje się zmianę kształtu widma w maksimum pasma walencyjnego spowodowaną obecnością stanów N 2p zhybrydowanych ze stanami O 2p;
- Nie zaobserwowano znaczących zmian po stronie pasma przewodnictwa. Niewielka zmiana intensywności pierwszego piku przedkrawędziowego, który odpowiada przejściu ze stanu 1s do stanów 3d-t_{2g} absorbera Ti, może wskazywać, jak pokazują wykonane obliczenia, na obecność azotu domieszkowanego międzywęzłowo;
- Na **podstawie widm emisyjnych oraz krawędzi K tytanu** nie można jednoznacznie określić czy domieszkowanie jest substytucyjne czy międzywęzłowe ani wykluczyć podwójnej natury domieszkowania azotem w badanych filmach.

Z przeprowadzonych badań dla TiO₂ w formie anatazu domieszkowanego miedzią wysunięto następujące wnioski:

- Jakościowa analiza porównawcza wykazała jednoznacznie i niezależnie od pomiaru, że miedź występuje głównie w stanie Cu²⁺ o czym świadczy maksimum intensywności przy progu absorpcji w energii 930,5 eV. Dodatkowo, w pomiarach powierzchniowych widoczny jest wzrost absorpcji w granicach energii 932,5-936 eV co może świadczyć o obecności dodatkowego komponentu Cu⁺. Wykonana w związku z tym ocena procentowej zawartości Cu²⁺ oraz Cu⁺ (lioniowe dopasowanie) wykazała, że w objętości badanego fotokatalizatora domieszkowana miedź występuje głównie jako Cu²⁺, natomiast stany powierzchniowe, są zdominowane przez Cu⁺ co wynika z geometrii zakończenia powierzchni.
- Poprzez zestawienie widm emisyjnych z obszaru przejść „valence-to-core” oraz struktury przedkrawędziowej widm absorpcyjnych krawędzi K tytanu oraz obliczeń teoretycznych pokazano, że filmy Cu-TiO₂ w formie anatazu wykazują zmiany po stronie pasma walencyjnego półprzewodnika co świadczy o udziale stanów 3d miedzi w tworzeniu maksimum pasma walencyjnego
- Wykorzystane metody eksperymentalne nie wykazały zmian po stronie pasma przewodnictwa w zakresie struktur przedkrawędziowych spowodowanych wprowadzeniem kationów miedziowych.
- Przeprowadzona analiza wskazuje, że domieszkowana miedź w stanach Cu⁺ oraz Cu²⁺ może mieć w głównej mierze charakter międzywęzłowy. Nie można jednak wykluczyć, zgodnie z

przedstawianą wcześniej literaturą, podwójnego charakteru domieszkowania z przewagą domieszkowania międzywęzłowego

5. Wnioski końcowe

Wychodząc naprzeciw wieloletnim próbom zwiększenia aktywności fotokatalitycznej TiO_2 w niniejszej pracy postawiono następującą tezę rozprawy doktorskiej: „Rentgenowska spektroskopia emisyjna i absorpcyjna umożliwiła badanie zmian w strukturze elektronowej związków tytanu wywołanych procesem utleniania oraz domieszkowania poprzez śledzenie ich wpływu na gęstość obsadzonych i nieobsadzonych stanów elektronowych oraz lokalne otoczenie atomu tytanu.”. Wykorzystane w pracy metody spektroskopii rentgenowskiej w połączeniu ze źródłami promieniowania synchrotronowego, umożliwiły szczegółowy wgląd w strukturę i procesy zachodzące w badanych próbkach. W pracy przeprowadzono kompleksowe badania struktury elektronowej TiO_2 w trzech eksperymentach, prowadząc pomiary na liniach badawczych synchrotronów Siwss Light Source (Villingen, Szwajcaria), BESSY II (Berlin, Niemcy) oraz SOLARIS (Kraków, Polska) oraz wykonując szereg obliczeń teoretycznych w szczególności gęstości stanów elektronowych dla badanych związków.

W pracy pokazano, że teorię pola krystalicznego można wykorzystać do badania zmian zachodzących w próbce pod wpływem termicznego utleniania metalu przeprowadzając analizę struktur widmowych w tym przypadku krawędzi $L_{2,3}$ tytanu. Wykazano, wzrost wartości współczynnika intensywności t_{2g}/e_g oraz parametru Δ_{oct} , wraz z temperaturą utleniania, oraz pokazano, że parametr Δ_{oct} wykazuje podobny trend zmian dla obu krawędzi L_3 i L_2 . Dzięki przeprowadzonym badaniom zasugerowano, że efekty ekranowania dziur rdzeniowych dla stanów $2p_{1/2}$ i $2p_{3/2}$ są tej samej wielkości i że wzbudzenie elektronu ze stanu $2p$ do stanów $3d e_g$ i $3d t_{2g}$ można traktować jako proces samo-ekranowania

Ważnym aspektem przeprowadzonych badań było wykazanie, że klasyczna metoda wyznaczenia E_0 , polegająca na określeniu średniego stanu utlenienia badanego materiału przy pomocy I-szej pochodnej, nie sprawdza się w przypadku próbek w których zachodzą dynamiczne zmiany struktury elektronowej. Zamiast tego zaproponowano analizę z wykorzystaniem metody kombinacji liniowej. Otrzymane wyniki pozwoliły na obserwację przemiany metal-tlenek zachodzącej w czasie rzeczywistym badanego procesu termicznego utleniania tytanu. Dodatkowo obliczone pochodne dC/dT z zawartości komponentów pozwoliły na zbadanie dynamiki zmian zachodzących w próbce oraz wyznaczenie zakresu temperatur najszybszych przemian metal-tlenek oraz przejścia z fazy krystalicznej anatazu do rutylu.

W pracy zaproponowano analizę energii środka masy E_{CM} jako metodę badania struktur w bliskim położeniu energetycznym, jak w przypadku badania położenia linii $K\beta'$ oraz $K\beta_{1,3}$ w emisyjnym widmie tytanu i jego związków. Wykazano, że wartości E_{CM} zmieniają się wraz ze wzrostem temperatury utleniania przechodząc od wartości charakterystycznej dla metalu do stabilnej formy rutylu. Wykorzystując dane literaturowe wykazano również możliwość obecności tytanu na +II stopniu utlenienia w utlenionej próbce.

Badania przeprowadzone w pracy pokazały, że metody laboratoryjne jak XRD i XPS w wielu przypadkach mogą być niewystarczające do określenia rzeczywistego stanu próbki. Przykładem są badania przeprowadzone dla określenia stopnia utlenienia miedzi. Pierwsze badania metodami laboratoryjnymi (XPS) wskazały na to, że miedź znajduje się na powierzchni na I+ stopniu utlenienia. Badania absorpcyjne pokazały, że jest to tylko cienka (rzędu paru nm) warstwa, natomiast miedź w badanej próbce występuje głównie w stanie Cu^{2+} o czym świadczy maksimum intensywności przy progu absorpcji w energii 930,5 eV w widmie dla krawędzi L miedzi. Wyniki występowania miedzi w stanie Cu^+ na samej powierzchni próbki potwierdziły również dane otrzymane pod niskim kątem $0,5^\circ$ w trybie TFY oraz w trybie TEY co wskazuje na to, że metody XAS są wystarczające do opisu rzeczywistego stanu próbki w porównaniu do klasycznych metod laboratoryjnych. Podobnie wnioski można wyciągnąć odnośnie metody XRD, przy której użyciu wykazano obecność fazy krystalicznej dopiero dla próbki wygrzanej w 800°C .

Badania przeprowadzone w pracy inspirują do formułowania kolejnych pytań odnośnie struktury elektronowej związków tytanu i jej wpływu na aktywność w świetle widzialnym. Jednym z kierunków badań, do którego motywują otrzymane wyniki, jest pomiar transportu ładunków na powierzchnię związków TiO_2 domieszkowanych miedzią. Pomiaru te mogą być wykonane przy użyciu ultraszybkich (femtosekundowych) źródeł promieniowania rentgenowskiego jakimi są rentgenowskie lasery na swobodnych elektronach, które pozwalają na monitorowanie w czasie rzeczywistym zarówno procesów chemicznych jak i zmian stanów elektronowych. Przeprowadzenie takich pomiarów pozwoliłoby na zbadanie dynamiki przenoszenia ładunku oraz dynamii zmian stanu spinowego, co ma ogromne znaczenia w przypadku procesów fotoindukowanych.

Bibliografia

- Achkar J. et al. (2011). Determination of total x-ray absorption coefficient using non-resonant x-ray emission. *Scientific Reports 1* (182).
- Adachi, K., Ohta, K. i Mizuno, T. (1994). Photocatalytic reduction of carbon dioxide to hydrocarbon using copper-loaded titanium dioxide. *Sol Energy 53*, str. 187e90.
- Aquilanti, G., Vaccari, L., Plaisier, J. R. i Goldoni, A. (2015). Instrumentation at Synchrotron Radiation Beamlines. W S. M. (eds.), *Synchrotron Radiation. Basics, Methods and Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. i Taga, Y. (2001). *Science 293*, str. 269.
- Baer, D. R. i Thevuthasan, S. (2010). Characterization of Thin Films and Coatings. W P. M. Martin, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* (strony 749-864). Amsterdam: Elsevier.
- Bahrtdt, J., Gaupp, A., Ingold, G., Scheer, M. i Gudat, W. (1998). Insertion devices for BESSY II. *Journal of Synchrotron Radiation 5*, strony 443-444.
- Baker, M. L., Mara, M. W., Yan, J. J., Hodgson, K. O., Hedman, B. i Solomon, E. I. (2017). K- and L-edge X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) and Resonant Inelastic X-ray Scattering (RIXS) Determination of Differential Orbital Covalency (DOC) of Transition Metal Sites. *Coordination Chemistry Reviews 15*, strony 345:182-208.
- Balerna, A. i Mobilio, S. (2015). Introduction to Synchrotron Radiation. W S. B. Mobilio, *Synchrotron Radiation. Basics, Methods and Applications*. Springer – Verlag Berlin Heidelberg.
- Barmeh, A., Nilforoushan, M. R. i Otraj, S. (2018). Wetting and photocatalytic properties of Ni-doped TiO₂ coating on glazed ceramic tiles under visible light. *Thin Solid Films 666*, strony 137-142.
- Baron, A. i inni, i. (2006). Silicon avalanche photodiodes for direct detection of X-rays. *Journal of Synchrotron Radiation 13*, strony 131–142.
- Berger, M., Hubbell, J., Seltzer, S., Chang, J., Coursey, J., Sukumar, R., . . . Olsen, K. (2010). *NIST Standard Reference Database 8 (XGAM)*.
- Bergmann, U. i Glatzel, P. (2009). X-ray emission spectroscopy. *Photosynthesis Research 102* (255).
- Bergmann, U., Bendix, J., Glatzel, P., Gray, H. B. i Cramer, S. P. (2002). Anisotropic valence -> core x-ray fluorescence from a [Rh(en)₃][Mn(N)(CN)₅]center dot H₂O single crystal: experimental results and density functional calculations. *J Chem Phys 116*, strony 2011–2015.

- Bharti, A. i Goyal, N. (2018). Fundamental of Synchrotron Radiations . W D. Joseph, *Synchrotron Radiation - Useful and Interesting Applications*. IntechOpen.
- Bhattacharyya, K. M. (2021). Selective CO₂ Photoreduction with Cu-Doped TiO₂ Photocatalyst: Delineating the Crucial Role of Cu-Oxidation State and Oxygen Vacancies. *J. Phys. Chem. C* 125, str. 1793–1810.
- Bhattacharyya, K., Mane, G., Rane, V., Tripathi, A. i Tyagi, A. (2021). Selective CO₂ Photoreduction with Cu-Doped TiO₂ Photocatalyst: Delineating the Crucial Role of Cu-Oxidation State and Oxygen Vacancies. *J. Phys. Chem. C* 125, str. 1793–1810.
- Blewett, J. P. (1946). Radiation Losses in the Induction Electron Accelerator. *Phys. Rev.* 69, strony 87-95.
- Błachucki, W. (2017). High energy resolution off-resonant spectroscopy: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 136, strony 23-33.
- Błachucki, W., Kayser, Y., Wach, A., Fanselow, R., Milne, C., Sá, J. i Szlachetko, J. (2021). Resonant X-ray Emission Spectroscopy with a SASE Beam. *Applied Sciences* 11, str. 8775.
- Booth, C. H. i Bridges, F. (2005). Improved self-absorption correction for fluorescence measurements of extended x-ray absorption fine-structure. *Physica Scripta*, str. 202.
- Boscherini, F. (2016). Semiconductors, X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy Theory and Applications. W J. A. Van Bokhoven i C. Lamberti, *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy: Theory and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Bosman, E. i Thieme, J. (2009). Modeling of XANES-spectra with the FEFF-program. *J. Phys.: Conf. Ser.* 186, str. 012004.
- Cabaret, D. i inni, i. (2010). First-principles calculations of X-ray absorption spectra at the K-edge of 3d transition metals: An electronic structure analysis of the pre-edge. *Physical Chemistry Chemical Physics* 12, strony 5619-33.
- Caciuffo, R., Melone, S., Rustiehell, F. i Boeuf, A. (1987). *Phys. Reports* 152.
- Carp, O., Huisman, C. L. i Reller, A. (2004). Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Prog. Solid. State Ch.* 32, strony 33-177.
- Chen, C. L., Dong, C.-L., Chen, C.-H., Wu, J.-W., Lu, Y.-R., Lin, C.-J., . . . Wu, M.-K. (2015). Electronic properties of freestanding TiO₂ nanotube arrays fabricated by electrochemical anodization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, strony 22064-22071.

- Chen, C. L., Dong, C.-L., Chen, C.-H., Wu, J.-W., Lu, Y.-R., Lin, C.-J., . . . Wu, M.-K. (2015). Electronic properties of free-standing TiO₂ nanotube arrays fabricated by electrochemical anodization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, strony 22064-22071.
- Chen, J.-Y. Y.-K.-Y. (2019). The Effect of Cu Doping on the Transformation from Rutile to Anatase and Cu Occupation Tendency in TiO₂ Solid Solution. *Journal of Spectroscopy*, str. 5.
- Chen, J.-Y., Yan, J.-K. i Gan, G.-Y. (2019). The Effect of Cu Doping on the Transformation from Rutile to Anatase and Cu Occupation Tendency in TiO₂ Solid Solution. *Journal of Spectroscopy 2019*, str. 5.
- Chen, S. C. i inni, i. (2013). Microstructure and magnetic properties of oxidized titanium nitride thin films in situ grown by pulsed laser deposition. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 , str. 075002.
- Chen, X. i Mao, S. S. (2007). Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* 107 , strony 2891–2959.
- Cheng, X., Yu, X., Z., X. i Yang, L. (2016). Synthesis and characterization of N-doped TiO₂ and its enhanced visible-light photocatalytic activity. *Arabian Journal of Chemistry* 9, strony S1706-S1711.
- Choi, W. Y., Termin, A. i Hoffmann, M. R. (1994). The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *J. Phys. Chem.* 98, str. 13669.
- Clozza, A. i inni, i. (1989). Apparatus for time-resolved X-ray absorption spectroscopy using flash-photolysis. *Review of Scientific Instruments* 60, strony 2519–2521.
- Condon, J. i Ransom, S. (2018). Essential Radio Astronomy.
- Cotton, F. A. (1990). *Chemical Applications of Group Theory*. Wiley.
- Cui, Z.-H., Wu, F. i Jiang, H. (2016). First-principles study of relative stability of rutile and anatase TiO₂ using the random phase approximation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, strony 29914-29922.
- Czapla-Masztafiak, J., Kwiatek, W. M., Sa, J. i Szlachetko, J. (2017). X-Ray Spectroscopy on Biological Systems. W A. E. Ares, *X-ray Scattering* (strony 183-206). IntechOpen.
- De Groot, F. i Kotani, A. (2008). *Core level spectroscopy of solids*. CRC press.
- De Groot, F. M. (1994). X-ray absorption and dichroism of transition metals and their compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 67 (4), strony 529-622.
- De Groot, F. M. (2007). Novel techniques and approaches to unravel the nature of X-ray absorption spectra. *AIP CONFERENCE PROCEEDINGS* 882, (strony 37 - 43).

- Di Valentin, C. i inni, i. (2007). N-doped TiO₂: theory and experiment. *Chem. Phys.* 339, strony 44–56.
- Di Valentin, C., Pacchioni, G. i Selloni, A. (2004). Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO₂. *Phys. Rev. B* 70, str. 085116.
- Di Valentin, C., Pacchioni, G. i Selloni, A. (2005). Theory of Carbon Doping of Titanium Dioxide. *Chem. Mater.* 17, strony 6656–6665.
- Diamanti, M. V., Codeluppi, S., Cordioli, A. i Pedferri, M. P. (2009). Effect of thermal oxidation on titanium oxides' characteristics. *J Exp Nanosci* 4, strony 365-372.
- Diamanti, M. V., Codeluppi, S., Cordioli, A. i Pedferri, M. P. (2009). Effect of thermal oxidation on titanium oxides' characteristics. *J Exp Nanosci* 4, strony 365-372.
- Diamanti, M. V., Codeluppi, S., Cordioli, A. i Pedferri, M. P. (2009). Effect of thermal oxidation on titanium oxides' characteristics. *J Exp Nanosci* 4,, strony 365-372.
- Elam, W. T., Ravel, B. D. i Sieber, J. R. (2002). A new atomic database for X-ray spectroscopic calculations. *Radiation Physics and Chemistry* 63, strony 121–128.
- Esaka, F. i inni, i. (1997). Comparison of surface oxidation of titanium nitride and chromium nitride films studied by x-ray absorption and photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 15, str. 2521.
- Farges, F. i Wilke, M. (2016). Planetary, Geological and Environmental Sciences. W J. A. Van Bokhoven i C. Lamberti, *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy Theory and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Fermi, E. (1950). *Nuclear Physics*. University of Chicago Press.
- Fernandez, J. E. (2000). Interaction of X-rays with matter. W K. Janssens, F. Adams i A. Rindby, *Microscopical X-Ray Fluorescence Analysis*. John Wiley & Sons Limited.
- Foo, C., Li, Y., Lebedev, K., Chen, T., Day, S., Tang, C. i S.C.E., T. (2021). Characterisation of oxygen defects and nitrogen impurities in TiO₂ photocatalysts using variable-temperature X-ray powder diffraction. *NATURE COMMUNICATIONS* 12, str. 661.
- Fu, R., Gao, S., Xu, H., Wang, Q., Wang, Z., Huang, B. i Dai, Y. (2014). Fabrication of Ti³⁺ self-doped TiO₂(A) nanoparticle/TiO₂(R) nanorod heterojunctions with enhanced visible-light-driven photocatalytic properties. *RSC Adv.* 4, strony 37061-37069.
- Fujishima, A. i i Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 238, strony 37-38.

- Fujishima, A., Rao, T. i Tryk, D. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 1, strony 1–21.
- Ganesh, I., Kumar, P., Annapoorna, I., Sumliner, J., Ramakrishna, M., Hebalkar, N., . . . Sundararajan, G. (2014). Preparation and characterization of Cu-doped TiO₂ materials for electrochemical, photoelectrochemical, and photocatalytic applications. *Appl. Surf. Sci.* 293, strony 229–247.
- Garbarczyk, J. E. (2017). *Wstęp do fizyki ciała stałego*. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
- Garlisi, C. i inni, i. (2017). N-TiO₂/Cu-TiO₂ double-layer films: Impact of stacking order on photocatalytic properties. *Journal of Catalysis* 353, strony 116–122.
- Garlisi, C. i inni, i. (2017). N-TiO₂/Cu-TiO₂ double-layer films: Impact of stacking order on photocatalytic properties. *Journal of Catalysis* 353, strony 116–122.
- Garlisi, C., Scandura, G., Szlachetko, J., Ahmadi, S., Sa, J. i Palmisano, G. (2016). E-beam evaporated TiO₂ and Cu-TiO₂ on glass: Performance in the discoloration of methylene blue and 2-propanol oxidation. *Applied Catalysis A: General* 526, strony 191–199.
- Gawelda, W., Szlachetko, J. i Milne, C. (2016). X-Ray Spectroscopy at Free Electron Lasers. W J. Van Bokhoven i C. Lamberti, *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy: Theory and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd. .
- Gianolio, D. (2016). How to Start an XAS Experiment. W J. A. Van Bokhoven i C. Lamberti, *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy Theory and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Gianolio, D. (2016). How to Start an XAS Experiment. W J. A. Van Bokhoven i C. Lamberti, *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy (Theory and Applications)* (strony 99-124). John Wiley & Sons.
- Ginter, J. (1986). *Wstęp do fizyki atomu, cząsteczki i ciała stałego*. Warszawa: PWN.
- Glatzel, P., Sikora, P. i Fernande-Garcia, M. (2009). Resonant X-ray spectroscopy to study K absorption. *Eur. Phys. J. Special Topics* 169, strony 207–214.
- Glatzel, P., Weng, T., Kvashnina, K., Swarbrick, J., Sikora, M., Gallo, E., . . . Alonso, R. (2013). Reflections on hard X-ray photon-in/photon-out spectroscopy for electronic structure studies. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, strony 17-25.
- Gordon, T. R., Cargnello, M., Paik, T., Mangolini, F., Weber, R. T., Fornasiero, P. i Murray, C. B. (2012). Nonaqueous Synthesis of TiO₂ Nanocrystals Using TiF₄ to Engineer Morphology, Oxygen Vacancy Concentration, and Photocatalytic Activity. *J. Am. Chem. Soc.* 134, strony 6751–6761.

- Haider, A., Jammel, Z. i Al-Hussaini, I. (2019). Review on: Titanium Dioxide Applications. *Energy Procedia* 157, strony 17-29.
- Haken, H. i Wolf, H. C. (1997). *Atomy i kwanty. Wprowadzenie do współczesnej spektroskopii atomowej*. Warszawa: PWN.
- Hamos, L. (1932). *Naturwissenschaften* 20, strony 707-706.
- Hanaor, D. A. i Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Mater. Sci.* 46, strony 855-874.
- Haskel, D. (1999). FLUO: Correcting XANES for self-absorption in fluorescence measurements. University of Washington .
- Henderson, G. S., Liu, X. i Fleet, M. E. (2002). A Ti L-edge X-ray absorption study of Ti-silicate glasses. *Phys Chem Miner* 29, strony 32-42.
- Henderson, M. (2011). *Surf. Sci. Rep.* 66, strony 185–297.
- Hrdý, J. (1989). Fixed-exit channel-cut crystal x-ray monochromators for synchrotron radiation. *Czechoslovak Journal of Physics* 39, strony 261–265.
- Hristova, E., Arsov, L., Popov, B. N. i White, R. E. (1997). Ellipsometric and Raman Spectroscopic Study of Thermally Formed Films on Titanium. *J. Electrochem. Soc.* 144, 2318–2323.
- Hu, Q., Huang, J., Li, G., Jiang, Y., Lan, H., Guo, W. i Cao, Y. (2016). Origin of the improved photocatalytic activity of Cu incorporated TiO₂ for hydrogen generation from water. *Appl. Surf. Sci.* 382, , strony 170–177.
- Hu, Z., Xu, T., Liu, P. i Oeser, M. (2021). Microstructures and optical performances of nitrogen-vanadium co-doped TiO₂ with enhanced purification efficiency to vehicle exhaust. *Environmental Research* 193, str. 110560.
- HZB. (2016). The plane grating monochromator beamline U49/2 PGM1 at BESSY II. *Journal of large-scale research facilities* 2, str. A72.
- J.J. Kas, J. R. (2011). Real Space Green's Function Approach to RIXS. *arXiv:1101.4248*, strony 1-22.
- Jaeger, D. i Patscheider, J. (2012). *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 185, strony 523–534.
- Jagodziński, P., Pajek, M., Banaś, D., Kubala-Kukuś, A., Szlachetko, J., Cotte, M. i Salomé, M. (2021). Properties of polycapillary optics dedicated to low-energy parallel-beam wavelength-dispersive spectrometers for synchrotron-based X-ray fluorescence study. *Opt. Express* 29, strony 27193-27211.

- Jiang, P. i inni, i. (2013). Experimental and theoretical investigation of the electronic structure of Cu₂O and CuO thin films on Cu(110) using x-ray photoelectron and absorption spectroscopy. *J. Chem. Phys.* 138, str. 024704.
- Johann, H. H. (1931). *Zeitschrift fur Physics* 69, strony 185-206.
- Johansson, H. (1933). *Zeitschrift fur Physics* 82, strony 507-528.
- Joly, Y. i Grenier, S. (2016). Theory of X-Ray Absorption Near Edge Structure. W J. A. Van Bokhoven i C. Lamberti, *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy Theory and Applications* (strony 73-97). John Wiley & Sons, Ltd.
- Kim, T., Ha, H.-W., Peak, M.-J., Hyun, S.-H., Choy, J.-H. i S.-J., H. (2010). Unique phase transformation behavior and visible light photocatalytic activity of titanium oxide hybridized with copper oxide. *J. Mater. Chem.* 20, strony 3238–3245.
- Kisiel, A. (2006). Synchrotron jako narzędzie: zastosowania promieniowaia synchrotronowego w spektroskopii ciała stałego. *Synchrotron Radiation in Natural Science Vol. 5*.
- Kleimenov, E., Bergamaschi, A., van Bokhoven, J., Janousch, M., Schmitt, B. i Nachtegaal, M. (2009). High- resolution hard-X-ray fluorescence spectrometer. *JOURNAL OF PHYSICS: CONFERENCE SERIES* 190, str. 012035.
- Kleymenov, E., van Bokhoven, J., David, C., Glatzel, P., Markus, J., Alonso-Mori, R., . . . Nachtegaal, M. (2011). Five-element Johann-type X-ray emission spectrometer with a single-photon-counting pixel detector. *Review of Scientific Instruments* 82, str. 065107.
- Kollebk, K., Sikora, M., C., K., Trenczek-Zajęc, A., Radecka, M. i K., Z. (2015). Study of N-doped TiO₂ thin films for photoelectrochemical hydrogen generation from water. *Open Chem.* 13, strony 857–868.
- Kołodziej, J. J. (2017). Promieniowanie synchrotronowe i jego zastosowanie. WFAiS, UJ.
- Kowalkińska, M. i Zielińska-Jurek, A. (2020). <https://laborant.pl/index.php/rozne-oblicza-nanostruktur-tlenku-tytanu-iv>. Pobrano z lokalizacji Różne oblicza nanostruktur tlenku tytanu(IV).
- Laskowski, R. i Blaha, P. (2010). Understanding the L_{2,3} x-ray absorption spectra of early 3d transition elements. *PHYSICAL REVIEW B* 82, 205104.
- Laskowski, R. i Blaha, P. (2010). Understanding the L_{2,3} x-ray absorption spectra of early 3d transition elements, . *Phys. Rev. B* 82, strony 205104-1-6.

- Lee, N., Petrenko, T., Bergmann, U., Neese, F. i Debeer, S. (2010). Probing valence orbital composition with iron $K\beta$ x-ray emission spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* *132*, strony 9715–9727.
- Lewis, N. S. (2001). Light work with water. *Nature* *414*, strony 589-590.
- Li, W., Bai, Y., Liu, C., Yang, Z. H., Feng, X., Lu, X. H., . . . Chan, K. Y. (2009). Highly Thermal Stable and Highly Crystalline Anatase TiO_2 for Photocatalysis. *Environ. Sci. Technol.* *43*, str. 5423.
- Liu, L. i Sham, T. K. (2018). Luminescence from TiO_2 Nanotubes and Related Nanostructures Investigated Using Synchrotron X-Ray Absorption Near-Edge Structure and X-Ray Excited Optical Luminescence. W D. Yang, *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*. London: IntechOpen.
- Liu, L. i Sham, T. K. (2018). Luminescence from TiO_2 Nanotubes and Related Nanostructures Investigated Using Synchrotron X-Ray Absorption Near-Edge Structure and X-Ray Excited Optical Luminescence. W D. E. Yang, *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*. London: IntechOpen.
- Liu, S., Qu, Z., Han, X. i Sun, C. (2004). A mechanism for enhanced photocatalytic activity of silver-loaded titanium dioxide. *Catal Today* *93*, str. 877e84.
- Liu, X., Gao, S. M., Xu, H., Lou, Z. Z., Wang, W. J., Huang, B. B. i Dai, Y. (2013). Green synthetic approach for Ti^{3+} self-doped TiO_2 -nanoparticles with efficient visible light photocatalytic activity. *Nanoscale* *5*, str. 1870.
- Liu, X., Xu, H., Grabstanowicz, L., Gao, S., Lou, Z., Wang, W., . . . Xu, T. (2014). Ti^{3+} self-doped TiO_2 -x anatase nanoparticles via oxidation of TiH_2 in H_2O_2 . *Catal. Today* *225*, strony 80–89.
- Luttrell, T., Halpegamage, S., Tao, J., Kramer, A., Sutter, E. i Batzill, M. (2015). Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO_2 films epitaxial TiO_2 films. *Scientific Reports.* *4*, strony 1-8.
- Lynch, J. i inni, i. (2015). Substitutional or interstitial site-selective nitrogen doping in TiO_2 nanostructures. *J. Phys. Chem. C.* *119*, strony 7443–7452.
- Ma, Y., Wang, X., Jia, Y., Chen, X., Han, H. i Li, C. (2014). Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations. *Chem. Rev.* *114*, strony 9987–10043.
- Ma, Y., Wang, X., Jia, Y., Chen, X., Han, H. i Li, C. (2014). Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations. *Chem. Rev.* *114*, str. 9987–10043.

- Ma, Y., Xu, Q., Chong, R. F. i Li, C. (2013). Photocatalytic H₂ production on TiO₂ with tuned phase structure via controlling the phase transformation. *Journal of Materials Research* 28, str. 394.
- Maisano, M., Dozzi, M. i Selli, E. (2016). Searching for facet-dependent photoactivity of shape-controlled anatase TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 28, strony 29-43.
- Manojkumar, P., Lokeshkumar, E., Saikiran, A., Govadhanan, B. i Ashok, M. R. (2020). Visible light photocatalytic activity of metal (Mo/V/W) doped porous TiO₂ coating fabricated on Cp-Ti by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Alloys and Compounds* 5, str. 154092.
- Marcelino, R. B. i Amorim, C. C. (2019). Towards visible-light photocatalysis for environmental applications: band-gap engineering versus photons absorption—a review. *Environmental Science and Pollution Research* volume 26, strony pages4155–4170.
- Mathew, S. i inni, i. (2018). Cu-Doped TiO₂: Visible Light Assisted Photocatalytic Antimicrobial Activity. *Appl. Sci.* 8, str. 2067.
- Matthey, D. i inni, i. (2007). Enhanced bonding of gold nanoparticles on oxidized TiO₂(110). *Science* 315, str. 1692e6.
- Mehranpour, H., Askari, M., Sasani Ghamsari, M. i Farzalibeik, H. (2010). Study on the phase transformation kinetics of sol-gel derived TiO₂ nanoparticles. *J. Nanomater.* , str. 626978.
- Mehranpour, H., Askari, M., Sasani Ghamsari, M. i Farzalibeik, H. (2010). Study on the Phase Transformation Kinetics of Sol-Gel Derived TiO₂ Nanoparticles. *J. Nanomater.*
- Miaja-Avila L, O. G. (2020). Valence-to-core X-ray emission spectroscopy of titanium compounds using energy dispersive detectors. *X-Ray Spectrom.*, strony 1-12.
- Milne, C. (2017). X-ray Sources and Detectors. W J. Sa, *High-Resolution XAS/XES: Analyzing Electronic Structures of Catalysts*. CRC Press.
- Müller, M., Hönicke, P., Detlefs, B. i Fleischmann, C. (2014). Characterization of High-k Nanolayers by Grazing Incidence X-ray Spectrometry. *Materials* 7, strony 3147–3159.
- Müller, O., Lützenkirchen-Hecht, D. i Frahm, R. (2015). Quick scanning monochromator for millisecond in situ and in operando X-ray absorption spectroscopy. *Review of Scientific Instruments* 86, str. 093905.
- Müller, O., Nachtegaal, M., Just, J., Lützenkirchen-Hecht, D. i Frahm, R. (2016). Quick-EXAFS setup at the SuperXAS beamline for in situ X-ray absorption spectroscopy with 10 ms time resolution. . *Journal of Synchrotron Radiation* 23, strony 260–266.

- Nada, A., Barakat, M., Hamed, H., Mohamed, N. i Veziroglu, T. (2005). Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO₂ photocatalysts. *Int J Hydrogen Energy* 30, str. 687e91.
- Nakajima R, , S. (1999). Electron-yield saturation effects in L-edge x-ray magnetic circular dichroism spectra of Fe, Co, and Ni. *Physical Review B* 59, str. 6421.
- Navas, J. i inni, i. (2014). Experimental and theoretical study of the electronic properties of Cu-doped anatase TiO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 , strony 3835--3845.
- Newville, M. (2004). Fundamentals of X-ray Absorption Fine Structure. *Consortium for Advanced Radiation Sources*. University of Chicago.
- Newville, M. (2014). Fundamental of XAFS. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 78 (1), strony 33–74.
- Oswald, S. e. (2014). XPS and AES sputter-depth profiling at surfaces of biocompatible passivated Ti-based alloys: concentration quantification considering chemical effects. *Surf. Interface Anal.* 46, strony 683-688.
- Owen, R. i inni, i. (2009). Determination of X-ray flux using silicon pin diodes. *Journal of Synchrotron Radiation* 16, strony 143–151.
- Pardon Nyamukamba, O. O. (2018). Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review. W D. Yang, *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*. IntechOpen.
- Parratt, L. G. (1954). Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. *Phys. Rev.* 95.
- Pascarelli, S. (2016). FUNDAMENTALS OF X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE: DATA ANALYSIS. *HERCULES 2016*. European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France.
- Paul Scherrer Institut PSI. (brak daty). *PSI Research, Labs & User Services*. Pobrano z lokalizacji Beamline at SLS/SuperXAS : <https://www.psi.ch/en/sls/superxas/optics>
- Peatman, W. (1997). *Gratings, Mirrors and Slits - Beamline Design for Soft-X-ray Synchrotron Radiation Sources*. Amsterdam,: Gordon and Breach Science Publishers.
- Pellegrini, C. (2000). High power femtosecond pulses from an X-ray SASE-FEL. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 445, strony 124–127.
- Pełka, J. (2008). Synchrotron Radiation in Biology and Medicine. *ACTA PHYSICA POLONICA A* 114, str. 309.
- Penner-Hahn, J. E. (2005). *X-ray Absorption Spectroscopy*. The University of Michigan: Wiley Online Library.
- Penner-Hanh, J. (1999). X-ray absorption Spectroscopy. *Coord. Chem. Rev.* 192.

- Periyat, P., McCormack, D. E., Hinder, S. J. i Pillai, S. C. (2009). One-pot synthesis of anionic (nitrogen) and cationic (sulfur) codoped high-temperature stable, visible light active, anatase photocatalysts. *J. Phys. Chem. C* 113, str. 3246.
- Piazza, R. i Degiorgio, V. (2005). Scattering, Rayleigh. W F. Bassani i G. L. Liedl, *Encyclopedia of Condensed Matter Physics* (strony 234-242).
- Pouilleau, J., Devilliers, D., Garrido, F., Durand-Vidal, S. i Mah, E. (1997). Structure and composition of passive titanium oxide films. *Materials Science and Engineering*, B47, strony 235-243.
- Povia, M. i inni, i. (2018). Combining SAXS and XAS To Study the Operando Degradation of Carbon-Supported Pt-Nanoparticle Fuel Cell Catalysts. *ACS Catalysis* 8, strony 7000–7015.
- PWN, E. (2021). promieniowanie synchrotronowe.
- Ratova, M., West, G., Kelly, P., Xia, X. i Gao, Y. (2015). *Vacuum* 114, strony 205–212.
- Ravel, B. (2001). ATOMS: crystallography for the X-ray absorption spectroscopist. *Journal of Synchrotron Radiation* 8, strony 314–316 .
- Ravel, B. (2005). A practical introduction to multiple scattering theory. *J. Alloy. Compd.* 401, strony 118–126.
- Ravel, B. (2011). Understanding self-absorption in fluorescence XAS. *Advanced EXAFS Data Analysis workshop 2011*. Universiteit Gent.
- Ravel, B. i Newville, M. (2005). ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation* 12, strony 537–541 .
- Rehr, J. J. i Albers, R. C. (2000). Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Rev. Mod. Phys.* 72 , strony 621–654.
- Rehr, J. J., Kas, J. J., Prange, M. P., Sorini, P., A., Takimoto, Y. i Vila, F. (2009). Ab initio theory and calculations of X-ray spectra 10. *Comptes Rendus Physique*, strony 548–559.
- Rehr, J. J., Kas, J. J., Vila, F. D., Prange, M. P. i Jorissen, K. (2010). Parameter-free calculations of X-ray spectra with FEFF9. *Physical Chemistry Chemical Physics* 12, strony 5503–5513.
- Rehr, J., Jorissen, K., Ankudinov, A. i Ravel, B. (2013). *The FEFF Project*. University of Washington.
- Rodionov, I. (2012). Steam-Thermal Oxide Coatings for Titanium Medical Implants. *Biomed. Eng.* 46, strony 58-61.
- Rovezzi, M. i Glatzel, P. (2014). Hard x-ray emission spectroscopy: a powerful tool for the characterization of magnetic semiconductors. *Semicond. Sci. Technol.* 29, str. 023002.

- Sa, J. (2014). *High-resolution XAS/XES: analyzing electronic structures of catalysis*. CRC Press: Taylor and Francis Group.
- Sa, J. (2015). In situ time-resolved HEROS study of Pt electronic structure during regenerative H₂-O₂ cycles. *Recycl. Catal.* 2, strony 23–26.
- Sakthivel, S., Shankar, M., Palanichamy, M., Arabindoo, B., Bahnemann, D. i Murugesan, V. (2004). Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst. *Water Res* 38, str. 3001e8.
- Sawhney, K. J., Senf, F. i Gudat, W. (2001). PGM beamline with constant energy resolution mode for U49-2 undulator at BESSY-II. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, strony 466-469.
- Schnohr, C. S. i Ridgway, M. C. (2014). Introduction to X-Ray Absorption Spectroscopy. W *X-Ray Absorption Spectroscopy of Semiconductors*. Springer.
- Schroeder, S. L., Moggridge, G. D., Lambert, R. M. i Rayment, T. (1997). 'Self-Absorption' Effects in Grazing-Incidence Total Electron-Yield XAS. *J. Phys. IV France* 7, strony C2-91-C2-96.
- Sébilléau, D. (2018). Introduction to (Multiple) Scattering Theory. W D. Sébilléau, K. Hatada i H. Ebert, *Multiple Scattering Theory for Spectroscopies*. Springer Proceedings in Physics.
- Senf, F., Flechsig, U., Eggenstein, F., Gudat, W., Klein, R., Rabus, H. i Ulm, G. (1998). A plane-grating monochromator beamline for the PTB undulators at BESSY II. *Journal of Synchrotron Radiation* 5, strony 780–782.
- Serpone, N., Dondi, D. i Albini, A. (2007). Inorganic and organic UV filters: their role and efficacy in sunscreens and suncare products. *Inorganica Chim Acta* 360, str. 794e802.
- Shenoy, G. (2003). Basic characteristics of synchrotron radiation. *Structural Chemistry* 14, strony 3-14.
- Shvyd'ko, Y. (2004). High-Resolution X-Ray Monochromators. W S. Y., *X-Ray Optics* (strony 215-286). Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Sinhmar, A., Setia, H., Kumar, V., Sobti, A. i Toor, A. (2020). Enhanced photocatalytic activity of nickel and nitrogen codoped TiO₂ under sunlight. *Environmental Technology & Innovation* 18, str. 100658.
- Siva Rama Krishna, D., Brama, Y. L. i Sun, Y. (2007). Thick rutile layer on titanium for tribological applications. *Tribol Int* 40, strony 329-334.

- Smolentsev, G. i inni, i. (2013). Pump-Flow-Probe X-ray Absorption Spectroscopy as a Tool for Studying Intermediate States of Photocatalytic Systems. *The Journal of Physical Chemistry C* 117, strony 17367–17375.
- Smolentsev, G., Guda, A. A., Janousch, M., Friehe, C., Jud, G., Zamponi, F., . . . Nachtegaal, M. (2014). X-ray absorption spectroscopy with time-tagged photon counting: application to study the structure of a Co(i) intermediate of H₂ evolving photo-catalyst. *Faraday Discuss.* 171, strony 259–273.
- Soussi, A., Ait hssi, A., Bouladdat, L., Boujnah, M., Abouabassi, K., Haounati, R., . . . El Biaze, N. (2021). First principle study of electronic, optical and electrical properties of Mo doped TiO₂. *Computational Condensed Matter* 29, str. e00606.
- Sparrow, T. G., Williams, B. G., Ra, C. N. i Thomas, J.-M. (1984). L₃/L₂, white-line intensity ratios in the electron energy-loss spectra of 3d transition-metal oxides. *Chem. Phys. Lett.* 108, strony 547-550.
- Stabrawa, I., Kubala-Kukuś, A., Banaś, D., Pepponi, G., Braziewicz, J., Pajek, M. i Teodorczyk, M. (2019). Characterization of the morphology of titanium and titanium (IV) oxide nanolayers deposited on different substrates by application of grazing incidence X-ray diffraction and X-ray reflectometry techniques. *Thin Solid Films* 671, strony 103–110.
- Szlachetko, J. i inni, i. (2013). In situ hard X-ray quick RIXS to probe dynamic changes in the electronic structure of functional materials. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 188, strony 161– 165.
- Szlachetko, J. i Sa, J. (2014). *CrystEngComm* 15,, strony 2583–2587.
- Szlachetko, J. i Sa, J. (2016). X-Ray Spectroscopy — The Driving Force to Understand and Develop Catalysis. W L. E. Norena i J.-A. Wang, *Advanced Catalytic Materials - Photocatalysis and Other Current Trends*. IntechOpen.
- Szlachetko, J., Nachtegaal, M., de Boni, E., Willmann, M., Safonova, O., Sa, J., . . . Lücke, A. (2012). A von Hamos x-ray spectrometer based on a segmented-type diffraction crystal for single-shot x-ray emission spectroscopy and time-resolved resonant inelastic x-ray scattering studies. *Review of Scientific Instruments* 83, str. 103105.
- Thakur, T. i inni, i. (2010). Electronic structure of Cu-doped ZnO thin films by x-ray absorption, magnetic circular dichroism, and resonant inelastic x-ray scattering. *J. Appl. Phys.* 107, str. 103915.
- Thompson, A. i inni, i. (2009). *X-ray data booklet*. Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California: Center for X-ray Optics and Advanced Light Source.

- Thompson, T. L. i Yates, J. T. (2006). Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO₂New Photochemical Processes. *Chem. Rev.* 106, strony 4428–4453.
- Tröger, L., Arvanitis, D., Baberschke, K., Michaelis, H., Grimm, U. i Zschech, E. (1992). Full correction of the self-absorption in soft-fluorescence extended x-ray-absorption fine structure. *Phys. Rev. B*, 46, strony 3283–3289.
- Turczyniak, S. (2012). Rentgenowska Spektroskopia Fotoelektronów. W J. Ryczkowski, *Adsorbenty i katalizatory : wybrane technologie a środowisko*. Rzeszów: Uniwersytet Rzeszowski.
- UJ. (2022). *NARODOWE CENTRUM PROMIENIOWANIA SYNCHROTRONOWEGO SOLARIS*. Pobrano z lokalizacji Stacja badawcza XAS: <https://synchrotron.uj.edu.pl/linie-badawcze/04bm/stacja-xas>
- UJ. (2022). *Zespół Technologii Organicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego*. Pobrano z lokalizacji Pracownia spektroskopii fotoelektronów (XPS).
- Vanko, G., Neusius, T., Molnar, G., Renz, F., Karpati, S., Shukla, A. i De Groot, F. M. (2006). Probing the 3d Spin Momentum with X-ray Emission Spectroscopy: The Case of Molecular-Spin Transitions. *J. Phys. Chem. B* 110, strony 11647-11653.
- Wach, A., Zou, X., Wojtaszek, K., Kayser, Y., Garlisi, C., Palmisano, G., . . . Szlachetko, J. (2023). Towards understanding the TiO₂ doping at the surface and bulk. *X-Ray Spectrom.*, strony 1-8.
- Wang, D.-Y., H.-C., L. i Yen, C.-C. (2006). *Thin Solid Films* 515, strony 1047–1052.
- Wang, G., Li, J., Lv, K., Zhang, W., Ding, X., Yang, G. i Liu, X. (2016). Surface thermal oxidation on titanium implants to enhance osteogenic activity and in vivo osseointegration. *Scientific Reports*, 6,.
- Wang, G., Li, J., Lv, K., Zhang, W., Ding, X., Yang, G., . . . Jiang, X. (2016). Surface thermal oxidation on titanium implants to enhance osteogenic activity and in vivo osseointegration. *Sci. Rep.* 6 , str. 31769.
- Wang, G., Li, J., Lv, K., Zhang, W., Ding, X., Yang, G., . . . Jiang, X. (2016). Surface thermal oxidation on titanium implants to enhance osteogenic activity and in vivo osseointegration. *Sci.Rep.* 6 , str. 31769.
- Wang, Y. Z. (2014). First-principles study on transition metal-doped anatase TiO₂. *Nanoscale Research Letters* 9, str. 46.
- Wang, Y., Zhang, R., Li, J., Li, L. i Li, S. (2014). First-principles study on transition metal-doped anatase TiO₂. *Nanoscale Research Letters* 9, str. 46.

- Wansleben, M., Vinson, J., Holfelder, I., Kayser, Y. i Beckhoff, B. (2018). Valence-to-core X-ray emission spectroscopy of Ti, TiO, and TiO₂ by means of a double full-cylinder crystal von Hamos spectrometer. *X-Ray Spectrometry*, strony 1–5.
- Weigel, C., Calas, G., Cormier, L., Galois, L. i Henderson, G. S. (2008). High-resolution Al L_{2,3}-edge x-ray absorption near edge structure spectra of Al-containing crystals and glasses: coordination number and bonding information from edge components. *J. Phys.: Condens. Matter* 20, str. 13521.
- Wiedeman, H. . (2003). Synchrotron Radiation. W *Particle Accelerator Physics*. Stanford Linear Accelerator Center, Stanford University, Stanford, CA 94309.
- Winick, H. (1998). Synchrotron Radiation Sources - Present Capabilities and Future Directions,. *J. Synchrotron Rad.* 5, strony 168-175.
- Wojtaszek, K., Błachucki, W., Tyrała, K., Nowakowski, M., Zając, M., Stępień, J., . . . Wach, A. (2021). Determination of Crystal-Field Splitting Induced by Thermal Oxidation of Titanium. *J. Phys. Chem. A* 125, strony 50-56.
- Wojtaszek, K., Tyrała, K. i Wach, A. (2020). Custom-Made Cell Designed for Thermal Studies and In Situ X-Ray Spectroscopy Experiments. *ACTA PHYSICA POLONICA A* 137, strony 54-58.
- Wu, N.-L. i Lee, M.-S. (2004). Enhanced TiO₂ photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution. *Int J Hydrogen Energy* 29, str. 1601e5.
- Yamamoto, T. (2008). Assignment of pre-edge peaks in K-edge x-ray absorption spectra of 3d transition metal compounds: electric dipole or quadrupole? *X-ray Spectrometry* 37 (6), strony 572-584.
- Yang, H. G., Liu, G. i Lu, G. Q. (2011). Synthetic chemistry of titanium dioxide. *The Chemistry of Nanostructured Materials*, strony 281-328.
- Zachariasen, W. (1945). *Theory of X-ray Diffraction in Crystals*. New York: Dover.
- Zając, M. i inni, i. (2021). The first experimental results from the 04BM (PEEM/XAS) beamline at Solaris. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 492, strony 43-48.
- Zając, M., Giela, T., Freindl, K., Korecki, J., Madej, E., Sikora, M., . . . Wilgocka-Ślęzak, D. (2020). The soft X-rays spectroscopy beamline at the National Synchrotron Radiation Centre Solaris. *Synchrotron Radiation in Natural Science* 19, strony 1-4.
- Zając, M., Giela, T., Freindl, K., Korecki, J., Madej, E., Sikora, M., . . . Wilgocka-Ślęzak, D. (2020). The soft X-rays spectroscopy beamline at the National Synchrotron Radiation Centre Solaris. *Synchrotron Radiation in Natural Science* 19, strony 1-4.

- Zhang, J., Xu, Q., Li, M. J., Feng, Z. C. i Li, C. (2009). UV Raman Spectroscopic Study on TiO₂. II. Effect of Nanoparticle Size on the Outer/Inner Phase Transformations. *J. Phys. Chem. C* 113, str. 1698.
- Zhang, Z. i inni, i. (2010). Nitrogen-doped titanium dioxide visible light photocatalyst: spectroscopic identification of photoactive centers. *J. Catal.* 276, strony 201–214.
- Zhao, Z. i Liu, Q. (2007). Mechanism of higher photocatalytic activity of anatase TiO₂ doped with nitrogen under visible-light irradiation from density functional theory calculation. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, str. 025105.
- Zhao, Z. i Liu, Q. (2008). Effects of lanthanide doping on electronic structures and optical properties of anatase TiO₂ from density functional theory calculation. *J Phys D Appl Phys* 41, str. 085417.
- Zhu, Q., Peng, Y., Lin, L., Fan, C. M., Gao, G. Q., Wang, R. X. i Xu, A. W. (2014). Stable blue TiO₂-x nanoparticles for efficient visible light photocatalysts. *J. Mater. Chem. A* 2, strony 4429–4437.

SPIS RYSUNKÓW

Rys. 2.1.1	<i>Struktura czterech, głównych odmiany polimorficznych TiO_2, - anatazu, rutyłu, brukitu i $TiO_2(B)$</i>	13
Rys. 2.1.2	<i>Lokalizacja pasm walencyjnych i pasm przewodnictwa w stosunku do potencjału standardowej elektrody wodorowej</i>	15
Rys. 2.1.3.	<i>Procesy zachodzące na powierzchni oraz w objętości fotokatalizatora w wyniku absorpcji światła.</i>	16
Rys. 3.1.1.	<i>Wkłady poszczególnych oddziaływań do całkowitego masowego współczynnika absorpcji na przykładzie TiO_2. Obliczenia wykonano na podstawie tablic National Institute of Standards and Technology (NIST) (Berger i inni, 2010)</i>	21
Rys. 3.1.2.	<i>Schematyczny rysunek przedstawiający efekt fotoelektryczny, w którym następuje absorpcja promieniowania rentgenowskiego i wybitcie elektronu z poziomu $1s$ danego atomu.</i>	23
Rys. 3.1.3.	<i>Przykładowe widmo absorpcyjne z zaznaczonymi obszarami XANES i EXAFS. Pomiaru widma dokonano na linii eksperymentalnej SuperXAS (synchrotron SLS, Villigen, Szwajcaria).</i>	24
Rys. 3.1.4.	<i>Metoda rejestracji widm XAS - tryb transmisji wraz pomiarem referencyjnym.</i>	25
Rys. 3.1.5.	<i>Metoda rejestracji widm XAS - tryb fluorescencji.</i>	26
Rys. 3.1.6.	<i>Metoda rejestracji widm XAS - tryb pomiaru prądu próbki</i>	27
Rys. 3.2.1.	<i>Schematyczne przedstawienie procesu rozpraszania promieniowania rentgenowskiego używanego do mapowania struktury pasmowej.</i>	28
Rys. 3.2.2.	<i>Najbardziej prawdopodobne przejścia międzystanowe elektronów podczas emisji charakterystycznego promieniowania fluorescencji rentgenowskiej. Przejścia oznaczone zgodnie z notacją linii emisyjnych. W zależności od powłoki na której znajdowała się dziura, czyli od zapełnianej powłoki, wyróżniamy fluorescencje K, L, M itd. W zależności od intensywności linie emisyjne nazywane są α, β, γ itd., przy czym linia α jest najbardziej intensywna.</i>	29
Rys. 3.2.3.	<i>Przykładowe widmo emisyjne Cr_2O_3 dla linii fluorescencyjnej K znormalizowane do linii $K\alpha_1$ z uwzględnieniem pochodzenia linii emisji (Rovezzi i Glatzel, 2014).</i>	30
Rys. 3.2.4.	<i>Schemat działania płaskiego spektrometru monokrystalicznego (A), oraz odbicie promieni rentgenowskich na płaszczyznach kryształu według prawa Bragga (B).</i>	32

Rys. 3.2.5	<i>Schemat spektrometru w geometrii Von Hamos z zastosowaniem ogniskowania pionowego.</i>	33
Rys. 3.3.1	<i>Ekstrapolacja obszarów pre-edge oraz post-edge, z wyznaczonym punktem E_0 (A) oraz znormalizowane widmo (B) w programie Athena.</i>	35
Rys. 3.3.2.	<i>Zarejestrowane w trybie fluorescencji widmo XANES (niebieska linia) przedstawiające absorpcje na krawędziach L_3 oraz L_2 Cu w próbce TiO_2 domieszkowanego 1,5% Cu oraz widmo skorygowane na efekt samoabsorpcji (czerwona linia) przy pomocy algorytmu FLUO</i>	36
Rys.3.3.3.	<i>Reprezentatywny rysunek przedstawiający przybliżony potencjał muffinowy.</i>	38
Rys. 3.3.4.	<i>Interfejs graficzny programu FEFF 9.6 z oznaczonymi poszczególnymi kartami programu oraz wczytanym plikiem wejściowym do obliczenia widma XANES TiO_2 w fazie anatazu.</i>	40
Rys. 3.3.5.	<i>Zmiany w teoretycznych widmach XAS spowodowane doбором parametrów takich jak: A - promienia obliczanego klastra, B - parametru $vr0$ odpowiadającego za przesunięcie poziomu Fermiego (stała wartość poziomu Fermiego określana jest przez program z dokładnością do 1eV, dlatego, poprzez wprowadzenie parametru $vr0$, umożliwiono niewielką korekcję tej wartości przez użytkownika. Przykład przedstawia przesunięcie poziomu Fermiego o wartości parametru +/-3 od wartości 0), C - parametru $vr1$ odpowiadającego za poszerzenie widmowe. D - parametru ekranowania.</i>	42
Rys. 3.4.1.	<i>Schemat budowy pierścienia akumulacyjnego III-generacji wraz z akceleratorem liniowym i pierścieniem wzmacniającym. Na rysunku oznaczono główne elementy pierścienia: magnesy zakrzywiające, soczewki kwadrupolowe, wnękę rezonansową częstości radiowej (system RF) oraz wyjścia wiązki do linii badawczych. Na prostych odcinkach pierścienia oznaczono urządzenia wstawkowe – wiggler oraz undulator.</i>	43
Rys. 3.4.2.	<i>Schemat zasady działania magnesu zakrzywiającego podczas przejścia przez magnes wiązki elektronów.</i>	44
Rys. 3.4.3.	<i>Schematyczny przekrój przez pojedynczą soczewkę kwadrupolową (A) oraz analogia optyczna układu soczewek obrazująca zasadę ogniskowania wiązki promieniowania (B).</i>	45
Rys. 3.4.4.	<i>Schemat działania wielobiegunowych magnesów wigglera oraz undulatora wraz z widmem promieniowania hamowania wyemitowanego podczas przejścia przez urządzenia.</i>	46

Rys. 3.4.5	<i>Wiązka promieniowania emitowanego podczas ruchu elektronu w polu magnetycznym, na którą działa przyspieszenie dośrodkowe, poruszająca się z prędkością dużo mniejszą niż prędkość światła (A) oraz z prędkością relatywistyczną gdzie stosunek prędkości elektronu v do prędkości światła c (B) jest w przybliżeniu równy jedności (Balerna i Mobilio, 2015).</i>	47
Rys. 3.4.6.	<i>Promieniowanie synchrotronowe emitowane przez relatywistyczny elektron poruszający się w polu magnetycznym prostopadle do płaszczyzny orbity elektronu. Ψ jest dwukrotnością naturalnej pionowej rozwartości kątowej, podczas gdy $\Delta\theta$ jest poziomą rozwartością kątową. $\Delta\theta$ przyjmuje zwykle wartość znacznie większą niż Ψ, którą ogranicza się poziomymi kolimatorami (S) tworzącymi szczelinę w odległości D od magnetu zakrzywiającego.</i>	48
Rys.3.5.1.	<i>Schemat linii badawczej SuperXAS synchrotronu SLS z podziałem na sekcje wraz z odległościami poszczególnych elementów od źródła i względem siebie.</i>	50
Rys. 3.5.2	<i>Sekcja optyki linii SuperXAS z widocznym monochromatorem dwukrystalicznym DCM (od prawej) oraz monochromatorem QEXAFS.</i>	51
Rys. 3.5.3.	<i>Zdjęcie stacji eksperymentalnej SuperXAS w układzie dyspersyjnego spektrometru w geometrii von Hamos'a wraz z oznaczonymi elementami układu i kierunkiem padania promieniowania. Na zdjęciu układ z zastosowaniem segmentowego kryształu dyfrakcyjnego Si(100) oraz detektora pikselowego PILATUS 100K.</i>	53
Rys. 3.5.4	<i>Krzemowy kryształ segmentowy Si(111) z pojedynczym segmentem o rozmiarze 5x50 mm².</i>	54
Rys. 3.5.5.	<i>Schemat linii eksperymentalnej U49-2 z monochromatorem PGM synchrotronu BESSY II wraz z odległościami poszczególnych elementów od źródła i względem siebie.</i>	55
Rys. 3.5.6	<i>Od lewej: Schemat układu pomiarowego pracującego w trybie fluorescencji oraz zdjęcie środka komory UHV z oznaczonymi elementami układu.</i>	56
Rys. 3.5.7	<i>Schemat linii eksperymentalnej PIRX synchrotronu Solaris wraz z odległościami poszczególnych elementów od źródła i względem siebie.</i>	57
Rys. 3.5.8.	<i>Zdjęcie próbki w czasie transportu do komory pomiarowej stacji PIRX.</i>	58
Rys. 3.6.1.	<i>Układ pomiarowy dyfraktometru X'Pert Pro z lampą rentgenowską stolikiem próbek spinner reflect oraz detektorem wielokanałowym. Źródło promieniowania i detektor umieszczone są na ramionach goniometru umożliwiającego ich ruch względem próbki.</i>	59
Rys. 3.6.2	<i>Geometrie pomiarów, które umożliwia dyfraktometr X'Pert Pro MPD</i>	60

Rys. 3.6.3	<i>Schemat układu XPS.</i>	61
Rys. 3.6.4.	<i>Spektrometr fotoelektronowy Prevac z analizatorem VG SCIENTA R3000 w Laboratorium Spektroskopii Fotoelektronowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego.</i>	62
Rys. 4.1.1.	<i>Widma eksperymentalne XANES dla krawędzi $L_{2,3}$ tytanu dla anatazu, rutyłu i metalicznego tytanu zmierzone w geometrii TEY. Widma dla związków TiO_2 oznaczono kolorowymi liniami ciągłymi, natomiast widmo metalicznego Ti czarną linią przerywaną.</i>	64
Rys. 4.1.2	<i>Widma eksperymentalne XANES dla krawędzi K tytanu dla anatazu, rutyłu i metalicznego tytanu zmierzone w geometrii fluorescencyjnej. W widmie wyróżnić można strukturę przedkrawędziową, dipolowe przejściami ze stanów $1s$ do stanów p na krawędzi absorpcji oraz przejścia ze stanów $1s$ do kontinuum.</i>	65
Rys. 4.1.3.	<i>Eksperymentalne widma XES dla anatazu, rutyłu i metalicznego tytanu zmierzone w wysokorozdzielczej geometrii von Hamosa z energią wiązki padającej 5,1 keV. Linią emisyjnym przyporządkowano schematy przejść elektronowych odpowiedniego typu.</i>	66
Rys. 4.1.4.	<i>Widma emisyjne dla metalicznego Ti, anatazu i rutyłu w obszarze linii $K\beta$ obrazujące różnice stanów spinowych.</i>	67
Rys. 4.1.5.	<i>Eksperymentalne widma XAS dla krawędzi K tytanu, zmierzone w trybie fluorescencji dla anatazu, rutyłu i metalicznego tytanu oraz widma po wprowadzonej poprawce na efekt samoabsorpcji w programie Athena.</i>	68
Rys. 4.1.6	<i>Struktura (A) anatazu (B) rutyłu oraz (C) metalicznego tytanu dla klastra o promieniu 10 Å.</i>	70
Rys. 4.1.7.	<i>Obliczenia teoretyczne obszaru XANES dla krawędzi K oraz $L_{2,3}$ tytanu dla anatazu, rutyłu i metalicznego tytanu zestawione z danymi eksperymentalnymi.</i>	71
Rys. 4.1.8.	<i>Schemat przejść elektronowych dla metalicznego Ti oraz TiO_2 z uwzględnieniem oktaedrycznego rozszczepienia pola krystalicznego.</i>	72
Rys. 4.1.9.	<i>Zestawienie struktur “valence-to-core” pochodzących od linii emisyjnych $K\beta$” oraz $K\beta_{2,5}$ z widmami absorpcyjnymi dla krawędzi K i L w zakresie struktur przedkrawędziowych dla widm referencyjnych anatazu, rutyłu oraz metalicznego Ti. Wyniki eksperymentalne połączono z obliczeniami gęstości stanów elektronowych dla stanów pochodzących od Ti oraz O.</i>	75
Rys. 4.2.1.	<i>Dysk tytanowy w komorze podczas termicznego utleniania do 800 °C.</i>	78
Rys. 4.2.2.	<i>Dysk tytanowy podczas instalacji do komory spektroskopowej stacji pomiarowej XAS.</i>	79

- Rys. 4.2.3. *Widma XAS dla krawędzi L tytanu zarejestrowane dla metalicznego dysku Ti, dysku Ti z pasywną warstwą tlenku (25°C) i dysków Ti utlenionych termicznie w atmosferze otoczenia do różnych temperatur (100°C -800°C).* 80
- Rys. 4.2.4. *Widma XAS przed i po usunięciu powierzchniowej warstwy atomowej argonowym działem jonowym. Efekt sputteringu widoczny poprzez zmianę spektralną – zestawienie widm XAS z pasywną warstwą tlenku (czarna linia) z uzyskanym widmem metalicznego tytanu (czerwona linia) w wyniku 3h sputteringu.* 81
- Rys. 4.2.5. *Rentgenowskie obrazy dyfrakcyjne zebrane dla dysku Ti z pasywną warstwą tlenku (bez żadnej obróbki) i dysku Ti utlenionego w temperaturze 300, 500 i 800 ° C.* 82
- Rys. 4.2.6. *Widma Ti 2p XPS zarejestrowane dla (A) dysku Ti z pasywną warstwą tlenku i (B) dysku Ti utlenionego w 800 ° C.* 83
- Rys. 4.2.7. *Schemat zmian zachodzących w widmach XAS podczas termicznego utlenienia dysków tytanowych obrazujący stopniowe zwiększenie parametru Δ_{oct} wraz ze wzrostem temperatury.* 84
- Rys. 4.2.8. *Parametr Δ_{oct} (A) i stosunek intensywności t_{2g}/e_g (B) wyznaczone z widm XAS dla krawędzi $L_{2,3}$ Ti dla dysków tytanowych utlenionych termicznie w różnych temperaturach wraz z wartościami wyznaczonymi dla materiałów referencyjnych, tj. pasywnej warstwy tlenkowej, anatazu i rutyłu. Ze względu na fakt, że stosunek intensywności L_3/L_2 dla związków o oktaedrycznej symetrii, takich jak TiO_2 , jest bliski wartości statystycznej 2:1, dla zachowania przejrzystości uzyskany stosunek t_{2g}/e_g dla krawędzi L_2 pomnożono przez 2.* 86
- Rys. 4.2.9. *Przykładowe wyniki dopasowania dla widm otrzymanych podczas utleniania ex situ w temperaturze 300°C (A) oraz 400°C (B). Widma dopasowane zostały referencjami metalicznego tytanu, pasywnej warstwy tlenku, anatazu i rutyłu (linie przerywane).* 88
- Rys. 4.2.10. *Temperaturowa ewolucja zawartości związków referencyjnych dla widm XAS krawędzi L tytanu otrzymanych podczas termicznego utleniania dysków Ti.* 89
- Rys. 4.2.11. *Komora do termicznego utleniania zamontowana na linii SuperXAS w układzie pionowej geometrii von Hamosa.* 90
- Rys. 4.2.12. *Widma XAS dla krawędzi K tytanu zebrane podczas pomiarów in situ termicznego utleniania dysku tytanowego. Wykres w formie 3D (A) przedstawia wszystkie 40 widm XAS zmierzone podczas wygrzewania do 800°C. Część B przedstawia 9 wybranych widm w rzucie 2D wraz z referencyjnymi widmami metalicznego Ti, anatazu i rutyłu.* 91

- Rys. 4.2.13 *Zmiana intensywności w punkcie o energii 4967 eV w funkcji temperatury dla wszystkich widm absorpcyjnych otrzymanych w czasie utleniania. Kolorowymi liniami przerywanymi oznaczono wartości intensywności dla widm referencyjnych metalicznego Ti, anatazu oraz rutylu.* 92
- Rys.4.2.14. *Wyniki obliczeń I-szej pochodnej dla widm XAS zebranych w trakcie pomiarów in situ w zależności energetycznej w zakresie obszaru przedkrawędziowego oraz krawędzi absorpcji. Na rys. oznaczono liniami przerywanymi wartości energii charakterystyczne dla krawędzi absorpcji związków Ti na różnych stopniach utlenienia.* 93
- Rys. 4.2.15 *Przykładowe wyniki dopasowania dla widm otrzymanych podczas utleniania in situ w temperaturze 600°C dla widm XAS (A) oraz I pochodnej (B). Widma dopasowane zostały referencjami metalicznego tytanu, anatazu i rutylu (linie przerywane).* 94
- Rys. 4.2.16. *Zawartość komponentów C – metalicznego Ti, anatazu i rutylu - w funkcji temperatury oksydacji (49-800°C), która jest wynikiem dopasowania widm XAS (A) oraz ich I-szych pochodnych (B) przy pomocy programu Athena. Wykresy punktowe, wraz z uzględnionym błędem wynikającym z procedury dopasowania zostały dodatkowo dopasowane przy pomocy programu Origin funkcjami arcus cotangens (metaliczny Ti), arcus tangens (rutyl) oraz profilem Voigta (anataz).* 95
- Rys. 4.2.17. *Dynamika zmian zachodzących podczas termicznego utleniania dysku tytanowego, uzyskana przez obliczenie pochodnych z funkcji matematycznych (arctg, arcctg oraz profilu Voigta) dopasowanych do danych eksperymentalnych. Szary obszar został zaznaczony dla zakresu temperatur wykazującego największą dynamikę zmian.* 96
- Rys. 4.2.18. *Wyniki pomiarów widm emisyjnych oraz schematy przejść elektronowych typu "core-to-core" i "valence-to-core" opisane przez cztery typy linii emisyjnych K β .* 97
- Rys. 4.2.19. *Widma emisyjne dla metalicznego Ti oraz dysku tytanowego utlenionego w temperaturze 771°C w obszarze linii K β obrazujące różnice stanów spinowych.* 98
- Rys. 4.2.20. *Różnice widmowe dla uśrednionych pomiarów XES w obszarze emisyjnych linii widmowych K β ' oraz K $\beta_{1,3}$ (górny panel) oraz wartość zmiany intensywności dla energii 4933 eV (dolny panel).* 99
- Rys. 4.2.21. *Obliczone wartości energii środka masy (E_{CM}) dla widm utlenianego dysku (wykres liniowo-punktowy) oraz dla referencji metalicznego Ti, anatazu i rutylu (kolorowe, ciągłe, poziome linie) obrazujące zmiany tej wartości w trakcie wygrzewania. Na rysunku oznaczono czerwoną ramką wartość E_{CM}* 100

dla temperatury 306°C, w której wartość funkcji spada poniżej wartości charakterystycznej dla metalicznego Ti.

- Rys. 4.2.22 *Zmiany zachodzące podczas termicznego utleniania in situ dysku tytanowego w zakresie energetycznym 4944,7-4953,2 eV oraz zakresie 4958,7-4967,2 eV (lewy panel) oraz zmiany sumy intensywności obliczone dla tych zakresów obrazujące ewolucję linii emisyjnych $K\beta$ ” oraz $K\beta_{2,5}$ zachodzących podczas termicznego utlenienia.* 101
- Rys. 4.2.23. *Zestawienie struktur “valence-to-core” pochodzących od linii emisyjnych $K\beta$ ” oraz $K\beta_{2,5}$ z widmami absorpcyjnymi w zakresie struktur przedkrawędziowych dla wybranych widm zebranych w temperaturach utleniania 150°C, 300°C, 460°C, 620°C oraz 800°C oraz widm referencyjnych. Zestawienie umożliwia odwzorowanie struktury pasma elektronowego stanów obsadzonych i nieobsadzonych otrzymanych form odpowiedzialnych za tworzenie się pasm odpowiednio walencyjnego i przewodnictwa. Dodatkowo dane eksperymentalne zostały zestawione z obliczeniami teoretycznymi dla gęstości stanów elektronowych.* 103
- Rys. 4.3.1. *Schematyczny przekrój przez filmy N-TiO₂ oraz Cu-TiO₂ o grubości warstwy domieszkowanej 530nm otrzymane metodą rozpylania magnetronowego RF na podłożu ze szkła sodowo-wapniowego i wafla Si (100).* 107
- Rys. 4.3.2. *Widma XAS krawędzi K tytanu mierzone w modzie TFY dla filmu TiO₂ domieszkowanego miedzią (Cu-TiO₂) (czarna linia) oraz domieszkowanego azotem (N-TiO₂) (czerwona linia) wraz z obliczoną różnicą widmową i I-szą pochodną dI/dE.* 109
- Rys. 4.3.3 *Widma XAS krawędzi L miedzi mierzone dla filmu TiO₂ domieszkowanego miedzią (Cu-TiO₂) w modzie TFY pod kątem 45° i w geometrii grazing incidence pod kątem padania (próbka-wiązka) 0,5° oraz w trybie TEY czułym na powierzchnię filmu* 110
- Rys. 4.3.4. *Widma XAS krawędzi K azotu mierzone dla filmu TiO₂ domieszkowanego azotem (N-TiO₂) w modzie TFY pod kątem 45° i w geometrii grazing incidence pod kątem padania (próbka-wiązka) 2°. Widma zestawiono z danymi literaturowymi jako referencjami (Esaka i inni, 1997)* 111
- Rys. 4.3.5. *Widma emisyjne ditlenku tytanu w obszarze głównych linii emisyjnych $K\beta$ oraz przejść „valence-to-core” dla filmów TiO₂ domieszkowanego azotem (N-TiO₂) (czerwona linia ciągła) oraz miedzią (Cu-TiO₂) (czarna linia* 112

przerywana) w formie anatazu wraz z różnicą widmową (wartość różnicy pomnożona x2).

- Rys. 4.3.6. Schemat ilustrujący różne możliwości domieszkowania poprzez wbudowanie w sieć krystaliczną związku. Szare i niebieskie kule reprezentują atomy kryształu natomiast kule pomarańczowe to atomy domieszek wbudowanych węzłowo (substytucyjnie) oraz w pozycji międzywęzłowej. 113
- Rys. 4.3.7. Proponowane w obliczeniach struktury TiO_2 w formie anatazu domieszkowane substytucyjnie poprzez podstawienie za atom tlenu atomu azotu tworząc model związku $N_{\text{sub}}\text{-TiO}_2$ (lewy panel), międzywęzłowo tworząc związek $N_{\text{int}}\text{-TiO}_2$ (środkowy panel) oraz międzywęzłowo $N_{\text{int}}\text{-TiO}_2$ z wakancją O w warstwie podpowierzchniowej. Błękitne atomy reprezentują Ti, czerwone O, natomiast podstawiony atom N został przedstawiony w kolorze szarym. Model zilustrowany przy pomocy programu VESTA z pliku wejściowego feff.inp. 114
- Rys. 4.3.8. Zestawienie wyników pomiarów widm XAS w trybach TFY oraz TEY dla krawędzi L miedzi dla próbki Cu-TiO₂ oraz referencyjnych związków miedzi zmierzonych w trybie TEY (Thakur i inni, 2010) oraz TFY (Jiang i inni, 2013) 115
- Rys. 4.3.9. Proponowane w obliczeniach struktury TiO_2 w formie anatazu domieszkowanego substytucyjnie poprzez podstawienie za atom Ti atomu Cu tworząc model związku $\text{Cu}_{\text{sub}}\text{-TiO}_2$. Od lewej: niedomieszkowany TiO_2 w formie anatazu, domieszkowany $\text{Cu}_{\text{sub}}\text{-TiO}_2$ bez wakancji tlenowych, domieszkowany $\text{Cu}_{\text{sub}}\text{-TiO}_{2-x}$ z pojedynczą oraz podwójną wakancją tlenową, domieszkowany międzywęzłowo $\text{Cu}_{\text{int}}\text{-TiO}_2$. Błękitne atomy reprezentują Ti, czerwone O, natomiast podstawiony atom Cu przedstawiony jest w kolorze ciemno niebieskim. Model zilutrowany przy pomocy programu VESTA z pliku wejściowego feff.inp. 117
- Rys. 4.3.10. Zestawienie struktur “valence-to-core” pochodzących od linii emisyjnych $K\beta$ ” oraz $K\beta_{2,5}$ z widmami absorpcyjnymi w zakresie struktur przedkrawędziowych dla widm anatazu oraz anatazu domieszkowanego azotem. Pomiary zestawione są z obliczeniami gęstości stanów dla niedomieszkowanego TiO_2 oraz domieszkowanego międzywęzłowo $N_{\text{int}}\text{-TiO}_2$, międzywęzłowo z wakancją tlenową $N_{\text{int}}\text{-TiO}_{2-x}$, a także substytucyjnie $N_{\text{sub}}\text{-TiO}_2$ 119

Rys. 4.3.11. Zestawienie struktur "valence-to-core" pochodzących od linii emisyjnych $K\beta$ oraz $K\beta_{2,5}$ z widmami absorpcyjnymi w zakresie struktur przedkrawędziowych dla widm anatazu oraz anatazu domieszkowanego miedzią. Zestawienie umożliwia odwzorowanie struktury pasma elektronowego stanów obsadzonych i nieobsadzonych otrzymanych form odpowiedzialnych za tworzenie się pasm odpowiednio walencyjnego i przewodnictwa. Pomiarów zestawione są z obliczeniami gęstości stanów.

SPIS TABEL

Tab. 2.1	<i>Parametry strukturalne głównych odmian TiO_2 (Ma i inni, 2014).</i>	14
Tab. 4.1	<i>Wartości wyznaczonych parametrów $\Delta\sigma$ oraz stosunków intensywności t_{2g}/e_g dla anatazu i rutylu wraz z błędem.</i>	73
Tab. 4.3	<i>Wyniki liniowego dopasowania widmami referencyjnymi CuO oraz Cu_2O widm krawędzi L Cu, mierzonych w trybie TFY pod kątami 45° oraz $0,5^\circ$ oraz w trybie TEY dla próbki $Cu-TiO_2$. Tabela przedstawia procentową zawartość komponentów oraz wartość współczynnika R-factor.</i>	116

OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE

Mrg Klaudia Wojtaszek

ORCID: 0000-0002-5938-5828

Publikacje

Ilość: 9 Cytowania: 43

1. Wach, A., Zou, X., Wojtaszek, K., Kayser, Y., Garlisi, C., Palmisano, G., Sa, J., Szlachetko, J. *Towards understanding the TiO₂ doping at the surface and bulk*, X-ray Spectrometry 52, 5, 261-268 (2023)
2. Wojtaszek, K., Błachucki, W., Tyrała, K., Nowakowski, M., Zając, M., Stępień, J., Stańczyk, W., Czapla-Masztafiak, J., Kwiatek, W. M., Szlachetko, J., Wach, A. *Determination of crystal-field splitting induced by thermal oxidation of titanium*, The Journal of Physical Chemistry A. 125, 1, 50–56 (2021)
3. Wach, A., Błachucki, W., Czapla-Masztafiak, J., Abreu Fernandes, D. L., Banaś, D., Wojtaszek, K., Tyrała, K., Kwiatek, W. M., Sá, J. and Szlachetko, J. *In situ observation of charge transfer and crystal field formation via high energy resolution X-ray spectroscopy during temperature programmed oxidation*, Phys. Chem. Chem. Phys. 22, 14731-14735 (2020).
4. Wojtaszek, K., Tyrała, K., Wach, A. *Custom-Made Cell Designed for Thermal Studies and In Situ X-Ray Spectroscopy Experiments*, Acta Phys. Pol. 137, 54-58 (2020).
5. Tyrała, K., Milne, C., Wojtaszek, K., Wach, A., Czapla-Masztafiak, J., Kwiatek, W. M., Kayser, Y., and Szlachetko, J. *Cross-section determination for one- and two-photon absorption of cobalt at hard-x-ray energies*, Phys. Rev. A 99, 052509 (2019).
6. Wojtaszek, K., Wach, A., Czapla-Masztafiak, J., Tyrała, K., Sá, J., Yıldız Özer, L., Garlisi, C., Palmisano, G. and Szlachetko, J. *The influence of nitrogen doping on the electronic structure of the valence and conduction band in TiO₂*, J. Synchrotron Rad. 26, 145-151 (2019).
7. Błachucki, W., Hoszowska, J., Dousse, J.-C., Kayder, Y., Stachura, R., Tyrała, K., Wojtaszek, K., Sá, J. and Szlachetko, J. *High energy resolution off-resonant spectroscopy: A review*, Spectrochim Acta Part B At Spectrosc 136, 23-33 (2017).
8. Tyrała, K., Wojtaszek, K., Pajek, M., Kayser, Y., Milne, C., Sá, J., and Szlachetko, J. *State-Population Narrowing Effect in Two-Photon Absorption for Intense Hard X-ray Pulses*, Appl. Sci. 7, 653 (2017).
9. Wojtaszek, K., Tyrała, K., Czapla-Masztafiak, J., Sá, J., and Szlachetko, J. *Cr-doping effects on unoccupied d-band electronic structure of TiO₂*, Chem. Phys. Lett. 664, 73-76 (2016).

Wygłoszone referaty

1. Rearrangement of the electronic structure induced by oxidation of titanium probed by means of X-ray spectroscopy methods, 12.07.2021 – XAFS2021Virtual, International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure, Sydney, Australia, 11-13.07.2021.
2. Changes in the structure of XAS spectra and kinetics of phase transformation for thermal oxidized titanium at different temperatures, 9-14 Czerwca 2019, Zakopane, Polska, "14th International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science", konferencja międzynarodowa, organizator: Polskie Towarzystwo Promieniowania Synchrotronowego,
3. Ex Situ Measurements of Titanium Thermal Oxidation at PEEM/XAS Beamline at SOLARIS, 21-25 Maja 2019, Zakopane, Polska, LIV Zakopane School of Physics - "Breaking Frontiers: Submicron Structures in Physics and Biology", konferencja międzynarodowa, organizator: Institute of Nuclear Physics Polish Academy of Sciences

Plakaty Konferencyjne:

- *Determination of crystal-field splitting mechanism resulting from temperature programmed oxidation of Ti*, DESY Photon Science Users' Meeting and European XFEL Users' Meeting 2020, 29–31 Stycznia 2020, Hamburg, Niemcy
- *Tracking changes in electronic structure at real-time during temperature-induced oxidation of titanium*, Joint Meeting of Polish Synchrotron Radiation Society and SOLARIS Users, 9-11 września 2020, Kraków, Polska
- *Comparison of dipole and quadrupole excitation in TiO₂ by L-edge and K-edge spectroscopy*, DESY Photon Science Users' Meeting and European XFEL Users' Meeting 2019", 23–25 Stycznia 2019, Hamburg, Niemcy, “
- Surface sensitive L-edge XAS of TiO₂ doped materials, 17th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure, 22–27.07.2018, Kraków, Poland.

Udział w projektach badawczych

- Stypendysta w projekcie NCN: "Determination of surface and bulk electronic structure in doped TiO₂ under real working conditions." – SonataBis 2015/18/E/ST3/00444,
- Stypendysta w projekcie NCN: "Investigation of the two-photon absorption process in a solid state by use of free electron laser beam." – OPUS 2015/19/B/ST2/00931,
- Uczestnik projektu Funduszu Wyszehrackiego V4: „Development of time-resolved X-ray spectroscopy methodologies at Extreme Light Infrastructure (ELI)” – Visegrad Fund 2017,

Ukończone kursy i szkolenia

- Udział w wirtualnym workshopie Larch for XAFS data processing and Analysis, prowadzący: Matt Newville, 11.07.2021 r.
- Udział w szkole HERCULES (Higher European Research Course for Users of Large Experimental Systems) – SOLARIS Regional School w dniach 5-9.11.2018r.
- Kurs online, zakończony pozytywnie zdanym egzaminem „SynchrotronsX: Synchrotrons and X-Ray Free Elektron Lasers” zainicjowany przez Ecole Politechnique Federale de Lausanne, lektor: Philip Willmott.
- Udział w warsztatach dydaktycznych prowadzone w ramach Ars Docendi “Edukacyjne nagrania audio-wideo” – Kraków, 17.05.2023 r.
- Kurs ZintegrUJ 2022/2023 – „Uczenie się oprate o problem jako aktywizująca metoda dydaktyczna”- Kraków, luty-marzec 2023

Pomiary na międzynarodowych liniach badawczych:

- Linia badawcza SuperXAS, synchrotronu Swiss Light Source w Instytucie Paula Scherrera (Villigen, Szwajcaria)
- Linia badawcza Alvra, Szwajcarskiego Lasera Rentgenowskiego na Swobodnych Elektronach (SwissFEL) w Instytucie Paula Scherrera (Villigen, Szwajcaria)
- Linia badawcza U49 Physikalish-Technische Bundesanstalt (PTB), synchrotronu BESSY II (Berlin, Niemcy).
- Linia badawcza PEEM/XAS, synchrotronu SOLARIS Uniwersytetu Jagiellońskiego (Kraków, Polska)

Załącznik

Struktura przykładowego pliku wejściowego do programu FEFF9.0 wykorzystanego w pracy

```
* This feff8 file was generated by Demeter 0.9.26
* Demeter written by and copyright (c) Bruce Ravel, 2006-2019
* -----
*-----
* space = i 41/a m d
* a      =   3.78500    b      =   3.78500    c      =   9.51400
* alpha =  90.00000    beta   =  90.00000    gamma  =  90.00000
* rmax   = 10.00000    core   = Ti1
* polarization = 0 0 0
* shift  = 0 0 0
* atoms
* # el.    x          y          z          tag
* Ti      0.00000    0.25000    0.87500    Ti1
* O       0.00000    0.25000    0.08160    O1
* -----
*-----
* -----
*-----
* total mu*x=1: 6.005 microns, unit edge step: 7.218 microns
* specific gravity: 3.894
* -----
*-----
* normalization correction: 0.00048 ang^2
* -----
*-----
* Ti K edge energy = 4966 eV
EDGE K
S02 1.0

*          pot    xsph  fms    paths genfmt ff2chi
CONTROL 1 1 1 1 1 1

PRINT 1 0 0 0 0 3

*          ixc [ Vr Vi ]          *** ixc=0 means to use Hedin-Lundqvist
EXCHANGE 0 3.0 0.0 2
*** Radius for self-consistent pots (2 shells is a good choice)
*          r_scf [ l_scf  n_scf  ca ] *** l_scf = 0 for a solid,
1 for a molecule
SCF 4 0 100 0.2 1
*          kmax [ delta_k delta_e ] *** Upper limit of XANES
calculation.
* XANES      4.0
*          r_fms    l_fms          *** Radius for Full Mult. Scatt.
l_fms = 0 for a solid, 1 for a molecule
* FMS      8.25451 0
*          emin emax eimag *** Energy grid over which to
calculate DOS functions
* LDOS      -30 20 0.1
```

```

*** for EXAFS: RPATH 10.0 and uncomment the EXAFS card
* POLARIZATION 0 0 0
COREHOLE FSR
RMULTIPLIER 1

```

```

LDOS 0 10 0.1
XANES 4.0 0.07 0.0

```

```

FMS 5 0
POTENTIALS
0 22 Ti 2 2 0.001
1 22 Ti 2 2 1.0
2 8 O 1 1 2.0

```

```

ATOMS
0.00000 0.00000 0.00000 0 Ti1 0.00000
-1.33820 1.33820 0.41291 2 O1.1 1.93702
1.33820 -1.33820 0.41291 2 O1.1 1.93702
1.33820 1.33820 -0.41291 2 O1.1 1.93702
-1.33820 -1.33820 -0.41291 2 O1.1 1.93702
0.00000 0.00000 1.96559 2 O1.2 1.96559
0.00000 0.00000 -1.96559 2 O1.2 1.96559
-1.33820 1.33820 2.37850 1 Ti1.1 3.03954
1.33820 -1.33820 2.37850 1 Ti1.1 3.03954
1.33820 1.33820 -2.37850 1 Ti1.1 3.03954
-1.33820 -1.33820 -2.37850 1 Ti1.1 3.03954
2.67640 2.67640 0.00000 1 Ti1.2 3.78500
-2.67640 2.67640 0.00000 1 Ti1.2 3.78500
2.67640 -2.67640 0.00000 1 Ti1.2 3.78500
-2.67640 -2.67640 0.00000 1 Ti1.2 3.78500
2.67640 0.00000 2.79141 2 O1.3 3.86718
-2.67640 0.00000 2.79141 2 O1.3 3.86718
0.00000 2.67640 2.79141 2 O1.3 3.86718
0.00000 -2.67640 2.79141 2 O1.3 3.86718
2.67640 0.00000 -2.79141 2 O1.3 3.86718
-2.67640 0.00000 -2.79141 2 O1.3 3.86718
0.00000 2.67640 -2.79141 2 O1.3 3.86718
0.00000 -2.67640 -2.79141 2 O1.3 3.86718
4.01460 1.33820 0.41291 2 O1.4 4.25185
1.33820 4.01460 0.41291 2 O1.4 4.25185
-4.01460 -1.33820 0.41291 2 O1.4 4.25185
-1.33820 -4.01460 0.41291 2 O1.4 4.25185
-4.01460 1.33820 -0.41291 2 O1.4 4.25185
-1.33820 4.01460 -0.41291 2 O1.4 4.25185
4.01460 -1.33820 -0.41291 2 O1.4 4.25185
1.33820 -4.01460 -0.41291 2 O1.4 4.25185
2.67640 2.67640 1.96559 2 O1.5 4.26495
-2.67640 2.67640 1.96559 2 O1.5 4.26495
2.67640 -2.67640 1.96559 2 O1.5 4.26495
-2.67640 -2.67640 1.96559 2 O1.5 4.26495
2.67640 2.67640 -1.96559 2 O1.5 4.26495
-2.67640 2.67640 -1.96559 2 O1.5 4.26495
2.67640 -2.67640 -1.96559 2 O1.5 4.26495
-2.67640 -2.67640 -1.96559 2 O1.5 4.26495
-1.33820 1.33820 4.34409 2 O1.6 4.73843
1.33820 -1.33820 4.34409 2 O1.6 4.73843
1.33820 1.33820 -4.34409 2 O1.6 4.73843

```

-1.33820	-1.33820	-4.34409	2	O1.6	4.73843
4.01460	1.33820	2.37850	1	Ti1.3	4.85438
1.33820	4.01460	2.37850	1	Ti1.3	4.85438
-4.01460	-1.33820	2.37850	1	Ti1.3	4.85438
-1.33820	-4.01460	2.37850	1	Ti1.3	4.85438
-4.01460	1.33820	-2.37850	1	Ti1.3	4.85438
-1.33820	4.01460	-2.37850	1	Ti1.3	4.85438
4.01460	-1.33820	-2.37850	1	Ti1.3	4.85438
1.33820	-4.01460	-2.37850	1	Ti1.3	4.85438
5.35280	0.00000	0.00000	1	Ti1.4	5.35280
-5.35280	0.00000	0.00000	1	Ti1.4	5.35280
0.00000	5.35280	0.00000	1	Ti1.4	5.35280
0.00000	-5.35280	0.00000	1	Ti1.4	5.35280
2.67640	0.00000	4.75700	1	Ti1.5	5.45822
-2.67640	0.00000	4.75700	1	Ti1.5	5.45822
0.00000	2.67640	4.75700	1	Ti1.5	5.45822
0.00000	-2.67640	4.75700	1	Ti1.5	5.45822
2.67640	0.00000	-4.75700	1	Ti1.5	5.45822
-2.67640	0.00000	-4.75700	1	Ti1.5	5.45822
0.00000	2.67640	-4.75700	1	Ti1.5	5.45822
0.00000	-2.67640	-4.75700	1	Ti1.5	5.45822
1.33820	1.33820	5.16991	2	O1.7	5.50541
-1.33820	-1.33820	5.16991	2	O1.7	5.50541
-1.33820	1.33820	-5.16991	2	O1.7	5.50541
1.33820	-1.33820	-5.16991	2	O1.7	5.50541
-4.01460	4.01460	0.41291	2	O1.8	5.69250
4.01460	-4.01460	0.41291	2	O1.8	5.69250
4.01460	4.01460	-0.41291	2	O1.8	5.69250
-4.01460	-4.01460	-0.41291	2	O1.8	5.69250
5.35280	0.00000	1.96559	2	O1.9	5.70228
-5.35280	0.00000	1.96559	2	O1.9	5.70228
0.00000	5.35280	1.96559	2	O1.9	5.70228
0.00000	-5.35280	1.96559	2	O1.9	5.70228
5.35280	0.00000	-1.96559	2	O1.9	5.70228
-5.35280	0.00000	-1.96559	2	O1.9	5.70228
0.00000	5.35280	-1.96559	2	O1.9	5.70228
0.00000	-5.35280	-1.96559	2	O1.9	5.70228
4.01460	1.33820	4.34409	2	O1.10	6.06456
1.33820	4.01460	4.34409	2	O1.10	6.06456
-4.01460	-1.33820	4.34409	2	O1.10	6.06456
-1.33820	-4.01460	4.34409	2	O1.10	6.06456
-4.01460	1.33820	-4.34409	2	O1.10	6.06456
-1.33820	4.01460	-4.34409	2	O1.10	6.06456
4.01460	-1.33820	-4.34409	2	O1.10	6.06456
1.33820	-4.01460	-4.34409	2	O1.10	6.06456
-4.01460	4.01460	2.37850	1	Ti1.6	6.15559
4.01460	-4.01460	2.37850	1	Ti1.6	6.15559
4.01460	4.01460	-2.37850	1	Ti1.6	6.15559
-4.01460	-4.01460	-2.37850	1	Ti1.6	6.15559
5.35280	2.67640	2.79141	2	O1.11	6.60360
-5.35280	2.67640	2.79141	2	O1.11	6.60360
2.67640	5.35280	2.79141	2	O1.11	6.60360
-2.67640	5.35280	2.79141	2	O1.11	6.60360
5.35280	-2.67640	2.79141	2	O1.11	6.60360
-5.35280	-2.67640	2.79141	2	O1.11	6.60360
2.67640	-5.35280	2.79141	2	O1.11	6.60360
-2.67640	-5.35280	2.79141	2	O1.11	6.60360
5.35280	2.67640	-2.79141	2	O1.11	6.60360

-5.35280	2.67640	-2.79141	2	O1.11	6.60360
2.67640	5.35280	-2.79141	2	O1.11	6.60360
-2.67640	5.35280	-2.79141	2	O1.11	6.60360
5.35280	-2.67640	-2.79141	2	O1.11	6.60360
-5.35280	-2.67640	-2.79141	2	O1.11	6.60360
2.67640	-5.35280	-2.79141	2	O1.11	6.60360
-2.67640	-5.35280	-2.79141	2	O1.11	6.60360
-4.01460	1.33820	5.16991	2	O1.12	6.68100
-1.33820	4.01460	5.16991	2	O1.12	6.68100
4.01460	-1.33820	5.16991	2	O1.12	6.68100
1.33820	-4.01460	5.16991	2	O1.12	6.68100
4.01460	1.33820	-5.16991	2	O1.12	6.68100
1.33820	4.01460	-5.16991	2	O1.12	6.68100
-4.01460	-1.33820	-5.16991	2	O1.12	6.68100
-1.33820	-4.01460	-5.16991	2	O1.12	6.68100
-6.69100	1.33820	0.41291	2	O1.13	6.83599
-1.33820	6.69100	0.41291	2	O1.13	6.83599
6.69100	-1.33820	0.41291	2	O1.13	6.83599
1.33820	-6.69100	0.41291	2	O1.13	6.83599
6.69100	1.33820	-0.41291	2	O1.13	6.83599
1.33820	6.69100	-0.41291	2	O1.13	6.83599
-6.69100	-1.33820	-0.41291	2	O1.13	6.83599
-1.33820	-6.69100	-0.41291	2	O1.13	6.83599
-4.01460	4.01460	4.34409	2	O1.14	7.14879
4.01460	-4.01460	4.34409	2	O1.14	7.14879
4.01460	4.01460	-4.34409	2	O1.14	7.14879
-4.01460	-4.01460	-4.34409	2	O1.14	7.14879
-6.69100	1.33820	2.37850	1	Ti1.7	7.22617
-1.33820	6.69100	2.37850	1	Ti1.7	7.22617
6.69100	-1.33820	2.37850	1	Ti1.7	7.22617
1.33820	-6.69100	2.37850	1	Ti1.7	7.22617
6.69100	1.33820	-2.37850	1	Ti1.7	7.22617
1.33820	6.69100	-2.37850	1	Ti1.7	7.22617
-6.69100	-1.33820	-2.37850	1	Ti1.7	7.22617
-1.33820	-6.69100	-2.37850	1	Ti1.7	7.22617
2.67640	0.00000	6.72259	2	O1.15	7.23577
-2.67640	0.00000	6.72259	2	O1.15	7.23577
0.00000	2.67640	6.72259	2	O1.15	7.23577
0.00000	-2.67640	6.72259	2	O1.15	7.23577
2.67640	0.00000	-6.72259	2	O1.15	7.23577
-2.67640	0.00000	-6.72259	2	O1.15	7.23577
0.00000	2.67640	-6.72259	2	O1.15	7.23577
0.00000	-2.67640	-6.72259	2	O1.15	7.23577
1.33820	1.33820	7.13550	1	Ti1.8	7.38220
-1.33820	-1.33820	7.13550	1	Ti1.8	7.38220
-1.33820	1.33820	-7.13550	1	Ti1.8	7.38220
1.33820	-1.33820	-7.13550	1	Ti1.8	7.38220
0.00000	0.00000	7.54841	2	O1.16	7.54841
0.00000	0.00000	-7.54841	2	O1.16	7.54841
5.35280	5.35280	0.00000	1	Ti1.9	7.57000
-5.35280	5.35280	0.00000	1	Ti1.9	7.57000
5.35280	-5.35280	0.00000	1	Ti1.9	7.57000
-5.35280	-5.35280	0.00000	1	Ti1.9	7.57000
5.35280	2.67640	4.75700	1	Ti1.10	7.64491
-5.35280	2.67640	4.75700	1	Ti1.10	7.64491
2.67640	5.35280	4.75700	1	Ti1.10	7.64491
-2.67640	5.35280	4.75700	1	Ti1.10	7.64491
5.35280	-2.67640	4.75700	1	Ti1.10	7.64491

-5.35280	-2.67640	4.75700	1	Ti1.10	7.64491
2.67640	-5.35280	4.75700	1	Ti1.10	7.64491
-2.67640	-5.35280	4.75700	1	Ti1.10	7.64491
5.35280	2.67640	-4.75700	1	Ti1.10	7.64491
-5.35280	2.67640	-4.75700	1	Ti1.10	7.64491
2.67640	5.35280	-4.75700	1	Ti1.10	7.64491
-2.67640	5.35280	-4.75700	1	Ti1.10	7.64491
5.35280	-2.67640	-4.75700	1	Ti1.10	7.64491
-5.35280	-2.67640	-4.75700	1	Ti1.10	7.64491
2.67640	-5.35280	-4.75700	1	Ti1.10	7.64491
-2.67640	-5.35280	-4.75700	1	Ti1.10	7.64491
4.01460	4.01460	5.16991	2	O1.17	7.67867
-4.01460	-4.01460	5.16991	2	O1.17	7.67867
-4.01460	4.01460	-5.16991	2	O1.17	7.67867
4.01460	-4.01460	-5.16991	2	O1.17	7.67867
6.69100	4.01460	0.41291	2	O1.18	7.81389
4.01460	6.69100	0.41291	2	O1.18	7.81389
-6.69100	-4.01460	0.41291	2	O1.18	7.81389
-4.01460	-6.69100	0.41291	2	O1.18	7.81389
-6.69100	4.01460	-0.41291	2	O1.18	7.81389
-4.01460	6.69100	-0.41291	2	O1.18	7.81389
6.69100	-4.01460	-0.41291	2	O1.18	7.81389
4.01460	-6.69100	-0.41291	2	O1.18	7.81389
5.35280	5.35280	1.96559	2	O1.19	7.82103
-5.35280	5.35280	1.96559	2	O1.19	7.82103
5.35280	-5.35280	1.96559	2	O1.19	7.82103
-5.35280	-5.35280	1.96559	2	O1.19	7.82103
5.35280	5.35280	-1.96559	2	O1.19	7.82103
-5.35280	5.35280	-1.96559	2	O1.19	7.82103
5.35280	-5.35280	-1.96559	2	O1.19	7.82103
-5.35280	-5.35280	-1.96559	2	O1.19	7.82103
-6.69100	1.33820	4.34409	2	O1.20	8.08897
-1.33820	6.69100	4.34409	2	O1.20	8.08897
6.69100	-1.33820	4.34409	2	O1.20	8.08897
1.33820	-6.69100	4.34409	2	O1.20	8.08897
6.69100	1.33820	-4.34409	2	O1.20	8.08897
1.33820	6.69100	-4.34409	2	O1.20	8.08897
-6.69100	-1.33820	-4.34409	2	O1.20	8.08897
-1.33820	-6.69100	-4.34409	2	O1.20	8.08897
6.69100	4.01460	2.37850	1	Ti1.11	8.15743
4.01460	6.69100	2.37850	1	Ti1.11	8.15743
-6.69100	-4.01460	2.37850	1	Ti1.11	8.15743
-4.01460	-6.69100	2.37850	1	Ti1.11	8.15743
-6.69100	4.01460	-2.37850	1	Ti1.11	8.15743
-4.01460	6.69100	-2.37850	1	Ti1.11	8.15743
6.69100	-4.01460	-2.37850	1	Ti1.11	8.15743
4.01460	-6.69100	-2.37850	1	Ti1.11	8.15743
-4.01460	1.33820	7.13550	1	Ti1.12	8.29597
-1.33820	4.01460	7.13550	1	Ti1.12	8.29597
4.01460	-1.33820	7.13550	1	Ti1.12	8.29597
1.33820	-4.01460	7.13550	1	Ti1.12	8.29597
4.01460	1.33820	-7.13550	1	Ti1.12	8.29597
1.33820	4.01460	-7.13550	1	Ti1.12	8.29597
-4.01460	-1.33820	-7.13550	1	Ti1.12	8.29597
-1.33820	-4.01460	-7.13550	1	Ti1.12	8.29597
2.67640	2.67640	7.54841	2	O1.21	8.44421
-2.67640	2.67640	7.54841	2	O1.21	8.44421
2.67640	-2.67640	7.54841	2	O1.21	8.44421

-2.67640	-2.67640	7.54841	2	O1.21	8.44421
2.67640	2.67640	-7.54841	2	O1.21	8.44421
-2.67640	2.67640	-7.54841	2	O1.21	8.44421
2.67640	-2.67640	-7.54841	2	O1.21	8.44421
-2.67640	-2.67640	-7.54841	2	O1.21	8.44421
8.02920	2.67640	0.00000	1	Ti1.13	8.46352
-8.02920	2.67640	0.00000	1	Ti1.13	8.46352
2.67640	8.02920	0.00000	1	Ti1.13	8.46352
-2.67640	8.02920	0.00000	1	Ti1.13	8.46352
8.02920	-2.67640	0.00000	1	Ti1.13	8.46352
-8.02920	-2.67640	0.00000	1	Ti1.13	8.46352
2.67640	-8.02920	0.00000	1	Ti1.13	8.46352
-2.67640	-8.02920	0.00000	1	Ti1.13	8.46352
8.02920	0.00000	2.79141	2	O1.22	8.50059
-8.02920	0.00000	2.79141	2	O1.22	8.50059
0.00000	8.02920	2.79141	2	O1.22	8.50059
0.00000	-8.02920	2.79141	2	O1.22	8.50059
8.02920	0.00000	-2.79141	2	O1.22	8.50059
-8.02920	0.00000	-2.79141	2	O1.22	8.50059
0.00000	8.02920	-2.79141	2	O1.22	8.50059
0.00000	-8.02920	-2.79141	2	O1.22	8.50059
6.69100	1.33820	5.16991	2	O1.23	8.56085
1.33820	6.69100	5.16991	2	O1.23	8.56085
-6.69100	-1.33820	5.16991	2	O1.23	8.56085
-1.33820	-6.69100	5.16991	2	O1.23	8.56085
-6.69100	1.33820	-5.16991	2	O1.23	8.56085
-1.33820	6.69100	-5.16991	2	O1.23	8.56085
6.69100	-1.33820	-5.16991	2	O1.23	8.56085
1.33820	-6.69100	-5.16991	2	O1.23	8.56085
8.02920	2.67640	1.96559	2	O1.24	8.68877
-8.02920	2.67640	1.96559	2	O1.24	8.68877
2.67640	8.02920	1.96559	2	O1.24	8.68877
-2.67640	8.02920	1.96559	2	O1.24	8.68877
8.02920	-2.67640	1.96559	2	O1.24	8.68877
-8.02920	-2.67640	1.96559	2	O1.24	8.68877
2.67640	-8.02920	1.96559	2	O1.24	8.68877
-2.67640	-8.02920	1.96559	2	O1.24	8.68877
8.02920	2.67640	-1.96559	2	O1.24	8.68877
-8.02920	2.67640	-1.96559	2	O1.24	8.68877
2.67640	8.02920	-1.96559	2	O1.24	8.68877
-2.67640	8.02920	-1.96559	2	O1.24	8.68877
8.02920	-2.67640	-1.96559	2	O1.24	8.68877
-8.02920	-2.67640	-1.96559	2	O1.24	8.68877
2.67640	-8.02920	-1.96559	2	O1.24	8.68877
-2.67640	-8.02920	-1.96559	2	O1.24	8.68877
6.69100	4.01460	4.34409	2	O1.25	8.93071
4.01460	6.69100	4.34409	2	O1.25	8.93071
-6.69100	-4.01460	4.34409	2	O1.25	8.93071
-4.01460	-6.69100	4.34409	2	O1.25	8.93071
-6.69100	4.01460	-4.34409	2	O1.25	8.93071
-4.01460	6.69100	-4.34409	2	O1.25	8.93071
6.69100	-4.01460	-4.34409	2	O1.25	8.93071
4.01460	-6.69100	-4.34409	2	O1.25	8.93071
5.35280	2.67640	6.72259	2	O1.26	9.00049
-5.35280	2.67640	6.72259	2	O1.26	9.00049
2.67640	5.35280	6.72259	2	O1.26	9.00049
-2.67640	5.35280	6.72259	2	O1.26	9.00049
5.35280	-2.67640	6.72259	2	O1.26	9.00049

-5.35280	-2.67640	6.72259	2	O1.26	9.00049
2.67640	-5.35280	6.72259	2	O1.26	9.00049
-2.67640	-5.35280	6.72259	2	O1.26	9.00049
5.35280	2.67640	-6.72259	2	O1.26	9.00049
-5.35280	2.67640	-6.72259	2	O1.26	9.00049
2.67640	5.35280	-6.72259	2	O1.26	9.00049
-2.67640	5.35280	-6.72259	2	O1.26	9.00049
5.35280	-2.67640	-6.72259	2	O1.26	9.00049
-5.35280	-2.67640	-6.72259	2	O1.26	9.00049
2.67640	-5.35280	-6.72259	2	O1.26	9.00049
-2.67640	-5.35280	-6.72259	2	O1.26	9.00049
4.01460	4.01460	7.13550	1	Ti1.14	9.11863
-4.01460	-4.01460	7.13550	1	Ti1.14	9.11863
-4.01460	4.01460	-7.13550	1	Ti1.14	9.11863
4.01460	-4.01460	-7.13550	1	Ti1.14	9.11863
5.35280	0.00000	7.54841	2	O1.27	9.25370
-5.35280	0.00000	7.54841	2	O1.27	9.25370
0.00000	5.35280	7.54841	2	O1.27	9.25370
0.00000	-5.35280	7.54841	2	O1.27	9.25370
5.35280	0.00000	-7.54841	2	O1.27	9.25370
-5.35280	0.00000	-7.54841	2	O1.27	9.25370
0.00000	5.35280	-7.54841	2	O1.27	9.25370
0.00000	-5.35280	-7.54841	2	O1.27	9.25370
1.33820	1.33820	9.10109	2	O1.28	9.29578
-1.33820	-1.33820	9.10109	2	O1.28	9.29578
-1.33820	1.33820	-9.10109	2	O1.28	9.29578
1.33820	-1.33820	-9.10109	2	O1.28	9.29578
8.02920	0.00000	4.75700	1	Ti1.15	9.33258
-8.02920	0.00000	4.75700	1	Ti1.15	9.33258
0.00000	8.02920	4.75700	1	Ti1.15	9.33258
0.00000	-8.02920	4.75700	1	Ti1.15	9.33258
8.02920	0.00000	-4.75700	1	Ti1.15	9.33258
-8.02920	0.00000	-4.75700	1	Ti1.15	9.33258
0.00000	8.02920	-4.75700	1	Ti1.15	9.33258
0.00000	-8.02920	-4.75700	1	Ti1.15	9.33258
-6.69100	4.01460	5.16991	2	O1.29	9.36026
-4.01460	6.69100	5.16991	2	O1.29	9.36026
6.69100	-4.01460	5.16991	2	O1.29	9.36026
4.01460	-6.69100	5.16991	2	O1.29	9.36026
6.69100	4.01460	-5.16991	2	O1.29	9.36026
4.01460	6.69100	-5.16991	2	O1.29	9.36026
-6.69100	-4.01460	-5.16991	2	O1.29	9.36026
-4.01460	-6.69100	-5.16991	2	O1.29	9.36026
9.36740	1.33820	0.41291	2	O1.30	9.47150
-6.69100	6.69100	0.41291	2	O1.30	9.47150
1.33820	9.36740	0.41291	2	O1.30	9.47150
-9.36740	-1.33820	0.41291	2	O1.30	9.47150
6.69100	-6.69100	0.41291	2	O1.30	9.47150
-1.33820	-9.36740	0.41291	2	O1.30	9.47150
-9.36740	1.33820	-0.41291	2	O1.30	9.47150
6.69100	6.69100	-0.41291	2	O1.30	9.47150
-1.33820	9.36740	-0.41291	2	O1.30	9.47150
9.36740	-1.33820	-0.41291	2	O1.30	9.47150
-6.69100	-6.69100	-0.41291	2	O1.30	9.47150
1.33820	-9.36740	-0.41291	2	O1.30	9.47150
0.00000	0.00000	9.51400	1	Ti1.16	9.51400
0.00000	0.00000	-9.51400	1	Ti1.16	9.51400
9.36740	1.33820	2.37850	1	Ti1.17	9.75685

-6.69100	6.69100	2.37850	1	Ti1.17	9.75685
1.33820	9.36740	2.37850	1	Ti1.17	9.75685
-9.36740	-1.33820	2.37850	1	Ti1.17	9.75685
6.69100	-6.69100	2.37850	1	Ti1.17	9.75685
-1.33820	-9.36740	2.37850	1	Ti1.17	9.75685
-9.36740	1.33820	-2.37850	1	Ti1.17	9.75685
6.69100	6.69100	-2.37850	1	Ti1.17	9.75685
-1.33820	9.36740	-2.37850	1	Ti1.17	9.75685
9.36740	-1.33820	-2.37850	1	Ti1.17	9.75685
-6.69100	-6.69100	-2.37850	1	Ti1.17	9.75685
1.33820	-9.36740	-2.37850	1	Ti1.17	9.75685
6.69100	1.33820	7.13550	1	Ti1.18	9.87297
1.33820	6.69100	7.13550	1	Ti1.18	9.87297
-6.69100	-1.33820	7.13550	1	Ti1.18	9.87297
-1.33820	-6.69100	7.13550	1	Ti1.18	9.87297
-6.69100	1.33820	-7.13550	1	Ti1.18	9.87297
-1.33820	6.69100	-7.13550	1	Ti1.18	9.87297
6.69100	-1.33820	-7.13550	1	Ti1.18	9.87297
1.33820	-6.69100	-7.13550	1	Ti1.18	9.87297

END