

ФИЗИКА РАДИАЦИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ И ЯВЛЕНИЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

УДК 539.12.04

РАДІАЦІЙНА МОДИФІКАЦІЯ ЦЕНТРІВ РЕКОМБІНАЦІЙНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ В TiO₂-ПЛІВКАХ

*Т.О. Буско¹, О.П. Дмитренко¹, М.П. Куліш¹, М.А. Заболотний¹, О.О. Приходько¹,
Н.В. Вітюк², А.М. Єременко², Н.П. Смірнова², А.С. Ніколенко³, В.В. Стрельчук³,
Б.М. Романюк³, В.В. Шлапацька⁴*

¹*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ;*

²*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ;*

³*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ;*

⁴*ДП «Радма» Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Пісаржевського НАН України,
Київ, Україна*

Досліджувалися плівки TiO₂, одержані методом золь-гель-синтезу. Спектри рентгенівської дифракції та комбінаційного розсіювання світла свідчать про формування в цих плівках нанокристалічної фази анатазу TiO₂, яка зберігається після радіаційного опромінення високоенергетичними електронами (E_e=1,8 MeV, доза 3,0 МГр) та іонами Ti⁺ (E=140 кеВ, флюєнс 1·10¹² іон/см²). Спектри фотолюмінесценції TiO₂-плівки вказують на існування кількох центрів рекомбінаційного випромінювання: автолокалізованих екситонів на октаедрах TiO₆ та кисневих вакансій. Після радіаційної модифікації TiO₂-плівок центри випромінювання зберігаються, але спостерігається загальне гасіння фотолюмінесценції, тобто зменшення рекомбінації фотогенерованих носіїв зарядів, що може впливати на покращення фотокаталітичних властивостей даних плівок.

1. ВСТУП

Широкозонний напівпровідник TiO₂ завдяки своїм унікальним фотокаталітичним властивостям привертає увагу багатьох дослідників [1–5]. Його оптичні та електронні властивості, хімічна стабільність, нетоксичність залежать від багатьох факторів, таких як метод синтезу, співвідношення компонентів, присутність пороутворювача та ін., які впливають на фотокаталітичну активність TiO₂ в багатьох редокс-процесах. У зв'язку з цим оптимізація властивостей даного матеріалу є складною задачею. Складність її розв'язання зростає при переході до тонких плівок TiO₂. Однією з важливих особливостей таких плівок, синтезованих із застосуванням золь-гель-методу, є можливість одержання нанокристалічної фази анатазу, наявність якої призводить до появи нових властивостей, які не спостерігаються для об'ємних зразків TiO₂ [6–15].

Разом з тим, можливості широкого практичного застосування напівпровідника TiO₂ як ефективного фотокаталізатора обмежені значною шириною забороненої зони, яка для об'ємного зразка анатазу становить 3.2 еВ, а для нанорозмірного у випадку появи квантово-розмірного ефекту – 3.6 еВ. При таких розмірах енергетичної щільності фотогенерації носіїв заряду стає можливою лише при дії УФ-світла [11]. Для того щоб розширити робочий діапазон даного напівпровідника у видимому області спектру і відповідно покращити його фотокаталітичну активність, використовують модифікування діоксиду титану наночастинками благородних металів (Ag, Au, Pt) [3, 15].

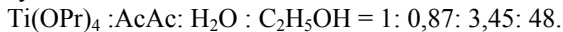
Одним із ефективних методів покращення фотокаталітичних властивостей діоксиду титану є також використання іонізуючого опромінення, в тому числі іонного легування та радіаційної модифікації високоенергетичними електронами. Радіаційні пошкодження поверхні, яким відповідають кисневі вакансії та іони Ti³⁺, стимулюють зростання фотокаталітичних властивостей за рахунок створення додаткових центрів донорного та акцепторного типів, які сприяють зменшенню при цьому взаємної рекомбінації фотогенерованих носіїв заряду [16–18]. Таке запобігання взаємної рекомбінації фотоіндукованих носіїв обумовлено появою в межах забороненої щільності додаткових енергетичних рівнів, які відповідають генерованим дефектним центрам.

Таким чином, для низькорозмірних плівкових систем TiO₂ дія іонізуючого опромінення дозволяє впливати на окремі механізми редокс-процесів з метою покращення їх фотокаталітичної активності. У зв'язку з цим становить інтерес дослідження рекомбінації фотогенерованих носіїв заряду на радіаційно-модифікованих центрах випромінювання.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В даній роботі непористі TiO₂-плівки синтезували золь-гель-методом з використанням тетраізопропоксиду титану як джерела Ti та ацетилацетону (AcAc), як комплексоутворювача для сповільнення швидкості гідролізу алкоксиду Ti. Молярне

співвідношення компонентів реакційної суміші було наступним:



Таким чином, одержаний прекурсор використовувався для нанесення плівок на попередньо очищені підкладки шляхом занурювання-витягування із швидкістю витягування 1,5 мм/с. Після нанесення плівки гідролізували на повітрі протягом 2 год і відпалювали в муфельній печі при 500 °С (4 год). Швидкість нагріву складала 2 град/хв.

Кристалічну структуру плівок було досліджено методом дифракції рентгенівських променів за допомогою дифрактометра ДРОН 3М (Cu K α -випромінювання). Вивчення дифракції від плівок TiO $_2$ проводилися на монохроматизованому випромінюванні при застосуванні плоских кристалів LiF (200). Вимірювання проводилися з кроком 0,1° в інтервалі 2 θ від 22 до 60 °.

Вимірювання спектрів комбінаційного розсіяння світла (КРС) та фотолюмінесценції (ФЛ) проводилися в геометрії на відбивання при кімнатній температурі за допомогою потрійного спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000, оснащеного охолоджуваним CCD-детектором. Для одержання спектрів ФЛ використовувалась лінія неперервного He-Cd-лазера з довжиною хвилі збудження $\lambda_{36} = 325$ нм. Спектри КРС збуджувались лінією Ar-Kr-іонного лазера з довжиною хвилі $\lambda_{36} = 488$ нм. Випромінювання від даного лазера фокусувалось на зразку в пляму розміром 1 мкм при потужності збудження 1...2 мВт.

Радіаційне опромінення проводили високоенергетичними електронами з використанням лінійного прискорювача електронів ІЛУ-6 з енергією електронів 1,8 МеВ, струмом пучка електронів $I = 4$ мА та дозою опромінення 3,0 МГр. Крім того, плівки TiO $_2$ опромінювали іонами Ti $^{+}$ з енергією $E = 140$ кеВ і флюенсом $1 \cdot 10^{12}$ іон/см 2 .

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Радіаційні пошкодження матеріалів суттєво залежать від умов опромінення. В залежності від маси іонів, їх заряду та швидкості можна в широких межах змінювати проєкційний пробіг іонів, поперечний і поздовжній розкид, втрати енергії на збудження електронів і за рахунок пружної взаємодії з ядрами, на іонізацію атомів. Відомо, що зі збільшенням енергії іонів втрати на електронну підсистему лінійно зростають із підвищенням енергії, а на ядерну складову при значних енергіях вони виходять на насичення. У випадку застосування іонів металів при енергіях у сотні електронвольт швидкість втрат енергії на збудження електронів S_e приблизно дорівнює аналогічному значенню втрат S_n на ядерну підсистему [20 – 21]. При зміщенні атомів дефектна структура в об'ємі та на поверхні зразка може суттєво змінюватися за рахунок генерування додаткових дефектів донорного і акцепторного типів.

На рис. 1 показана діаграма розподілу за глибиною і в поперечному перерізі іонів Ti $^{+}$ в плівці TiO $_2$. Оскільки швидкість втрат $S_e = dE/dx$ на збудження електронів, що складає $4,37 \cdot 10$ еВ/Å, є

близькою до втрат швидкості енергії іонів на зіткнення з ядрами $S_n = 9,61 \cdot 10^1$ еВ/Å, то очевидно, що енергія іонів буде в значній мірі зменшуватися за рахунок створення радіаційних дефектів. Глибина проникнення досягає 188 нм при поздовжньому відхиленні 29,1 нм і поперечному відхиленні 21,2 нм. Максимальне число пошкоджень атомів вище за $12 \cdot 10^4$ (ат./см 3)·(ат./см 2). Число вакансій досягає значення 1,2 вак./(Å·іон).

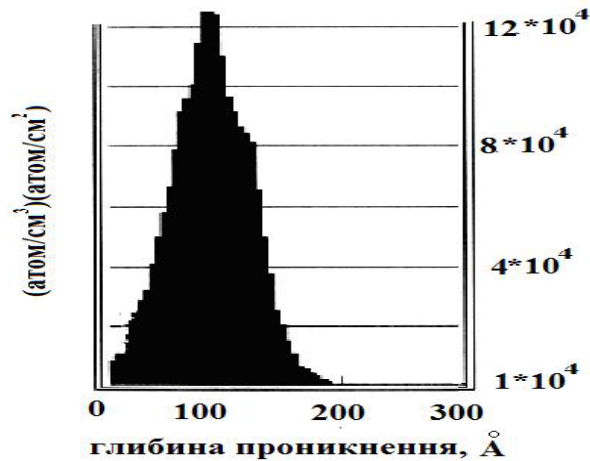


Рис. 1. Діаграма розподілу іонів Ti $^{+}$ з початковою енергією $E = 140$ кеВ в плівці TiO $_2$ за глибиною проникнення

Відомо, що фаза анатазу має тетрагональну симетрію з параметрами ґратки $a = b = 0,3782$ і $c = 0,9502$ нм [1]. На рис. 2 показана картина рентгенівської дифракції від плівки TiO $_2$, яка вказує на те, що при температурі 773 К в плівці встановлюється фаза анатазу з параметрами ґратки $a = b = 0,3873$ і $c = 0,9797$ нм і розмірами блоків когерентного розсіяння $D_{101} = 23,7$ нм, $D_{200} = 22,7$ нм. Видно, що структура анатазу після опромінення високоенергетичними електронами ($E_e = 1,8$ МеВ) та іонами Ti $^{+}$ ($E = 140$ кеВ) змінюється не суттєво. Це дозволяє стверджувати, що фаза анатазу TiO $_2$ за даних умов опромінення зберігається, оскільки дифракційних піків, які відповідали б іншим кристалічним модифікаціям TiO $_2$, не виявлено. Ці дані повністю узгоджуються з результатами роботи [18], в якій також не спостерігались суттєві зміни в спектрах рентгенівської дифракції від плівки TiO $_2$ з фазою анатазу після опромінення іонами азоту N ($E = 100$ кеВ та флюенсом $3 \cdot 10^{15}$ іон/см 2). Разом з тим, це не означає, що при збереженні фази анатазу відсутні є спотворення кристалічної структури, обумовлені радіаційними пошкодженнями.

Формування в плівках нанокристалічної фази анатазу TiO $_2$ також підтверджується результатами спектроскопії комбінаційного розсіяння світла. На рис. 3 наведено спектри комбінаційного розсіяння світла плівок TiO $_2$. У спектрах КРС від цих плівок спостерігають лінії, які відповідають розсіянню на фонах структурної фази анатазу TiO $_2$: $E_{g(1)}$ (~ 140 см $^{-1}$), $E_{g(2)}$ (~ 197 см $^{-1}$), B_{1g} (~ 399 см $^{-1}$) та $E_{g(3)}$ (~ 639 см $^{-1}$) [19]. Додаткові фонні смуги зі спектральним положенням 300 та 521 см $^{-1}$ зумовлені розсіянням на матеріалі кремнієвої підкладки і відповідають 2TA та LO - TO коливанням Si.

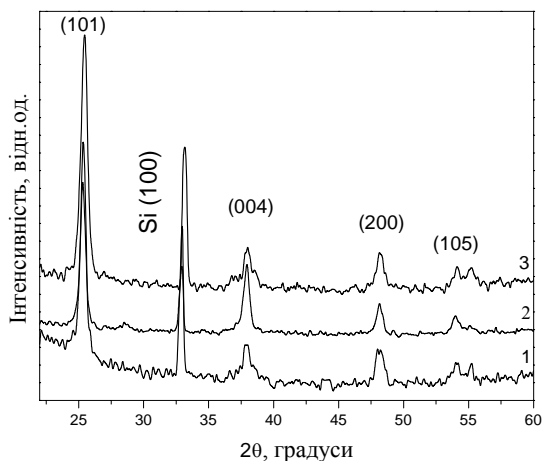


Рис. 2. Рентгенівська дифракція плівки TiO_2 : у вихідному стані (1); після електронного опромінення (2); після іонного опромінення (3) ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,154$ нм, підкладка Si (100))

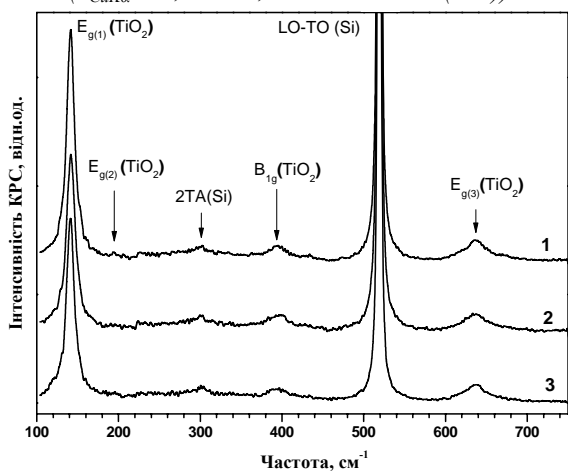


Рис. 3. Спектри комбінаційного розсіяння світла плівок TiO_2 : у вихідному стані (1); після електронного опромінення (2); після іонного опромінення (3) (підкладка Si (100))

Поява в результаті опромінення радіаційних пошкоджень, які призводять до спотворення октаедрів кристалічної структури TiO_6 , виникнення кисневих вакансій, іонів Ti^{3+} , поверхневих станів, має супроводжуватися змінами випромінювальної рекомбінації за рахунок змін електронної будови в межах забороненої зони. В першу чергу це відноситься до рекомбінації автолокалізованих на центрах TiO_6 екситонів та випромінювання, пов'язаного з різними F-центрами, обумовленими наявністю кисневих вакансій [24, 25].

Розміщення смуг випромінювання, а також зміни в їх положеннях та інтенсивностях залежать від розмірів нанокристалів TiO_2 і умов опромінення, які визначають тип і густину донорних і акцепторних центрів на поверхні оксидів і, як наслідок, спотворення октаедрів TiO_6 в фазі анатазу. Очевидно, що зміни в концентрації дефектів у результаті дії іонізуючого опромінення будуть супроводжуватися перебудовою спектрів фотолюмінесценції.

На рис. 4 представлена фотолюмінесценція від тонкої плівки TiO_2 до та після радіаційної модифікації. Необхідно відмітити, що у випадку радіаційного опромінення виникає значне гасіння

фотолюмінесценції. У випадку бомбардування іонами Ti^+ з $E=140$ кеВ і флюенсом $1 \cdot 10^{12}$ іон / см^2 воно має більш виражений характер, ніж при високоенергетичному електронному опроміненні ($E_e=1,8$ МеВ, доза 3,0 МГр). Таке згасання інтенсивності фотолюмінесценції свідчить про загальне зменшення взаємної рекомбінації фотоіндукованих носіїв заряду. Спектр фотолюмінесценції представляє собою широку смугу в області 450...650 нм (1,9...2,75 еВ), яка вказує на присутність кількох механізмів випромінювання. Для їх визначення доцільно виділити компоненти спектрів фотолюмінесценції, враховуючи, що вони обумовлені рекомбінацією автолокалізованих екситонів та присутністю вакансій кисню. Крім того, можна звернути увагу на присутність поблизу 425 нм (2,9 еВ) перегину, який був викликаний рекомбінацією вільних екситонів [22–23]. При подальшому розкладі спектрів на компоненти їх незначним внеском можна знехтувати.

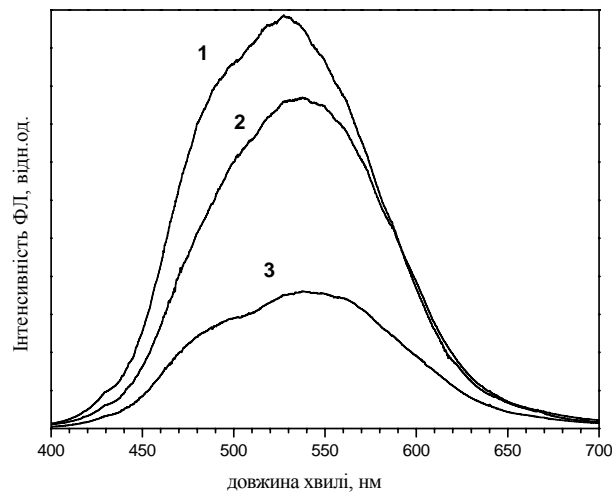


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції плівки TiO_2 : у вихідному стані (1); після електронного опромінення (2); після опромінення іонами Ti^+ (3) ($\lambda_{36} = 325$ нм, кімнатна температура)

На рис. 5 показано, що спектр фотолюмінесценції має складний характер і може бути представлений через кілька компонент, кожен з яких можна віднести до певного центру рекомбінації фотоіндукованих носіїв зарядів. Короткохвильова смуга при $\lambda = 480$ нм (2,58 еВ) обумовлена випромінюванням автолокалізованих екситонів, які розміщуються на октаедрі TiO_6 [26]. Найбільша інтенсивність випромінювання відповідає смугі з максимумом при 530 нм (2,34 еВ), а зі сторони більших довжин хвиль з'являється слабоінтенсивна смуга з максимумом при $\lambda = 591$ нм (2,1 еВ). Вказані смуги з максимумами при $\lambda = 530$ і 591 нм пов'язують з наявністю на поверхні TiO_2 вакансій кисню, по-різному заповненими електронами [27].

Якщо розглядати вплив електронного та іонного опромінення, то в силу того, що маса іона значно перевищує масу електрона, можна стверджувати, що радіаційна модифікація октаедра TiO_6 як елементарної структурної одиниці анатазу TiO_2 в останньому випадку буде більшою. Зміщення атомів Ti і O та їх перехід в міжвузлове положення мало

впливає на природу поверхневих дефектів, оскільки енергія їх випромінювання не змінюється. Разом з тим, спотворення октаедрів TiO_6 , які відповідають за автолокалізацію екситонів, призводить до зменшення ймовірності захоплення ними екситонів, що сприяє запобіганню взаємній рекомбінації носіїв зарядів.

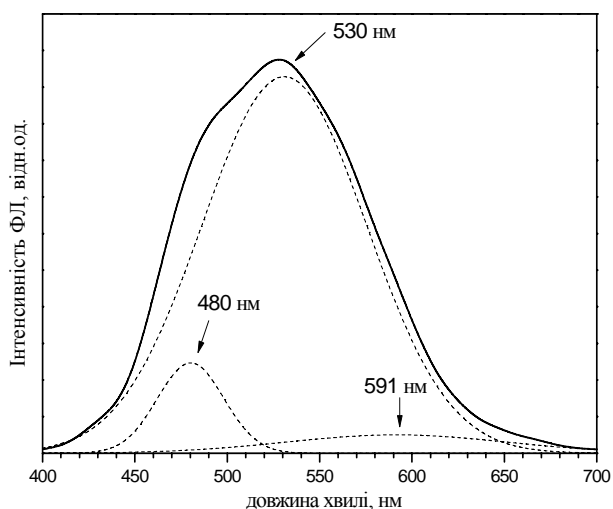


Рис. 5. Спектр фотолюмінесценції від плівки TiO_2 і його компоненти (розклад спектру по функціях Гауса)

На рис. 6 представлено розклад спектру фотолюмінесценції TiO_2 -плівки у фазі анатазу після електронного опромінення ($\lambda_{36} = 325$ нм, кімнатна температура, енергія електронів $E = 1,8$ МеВ, доза 3 МГр).

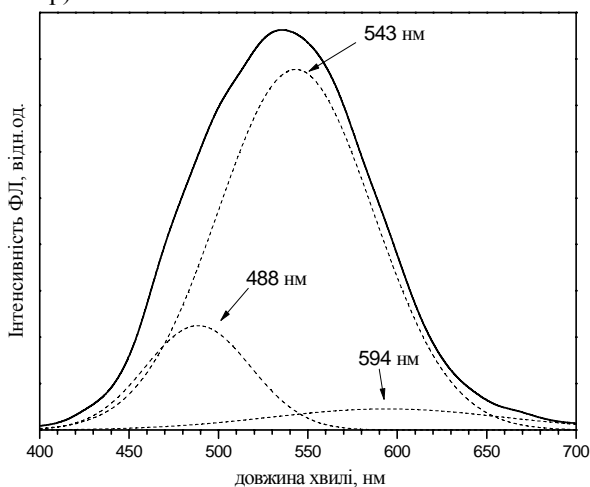


Рис. 6. Спектр фотолюмінесценції плівки TiO_2 у фазі анатазу і його компоненти (розклад спектру по функціях Гауса) після електронного опромінення

Зі спектрів фотолюмінесценції (див. рис. 5, 6) видно, що радіаційна модифікація викликає не лише загальне гасіння інтенсивності фотолюмінесценції, а також гасіння інтенсивності смуги, яка відповідає рекомбінації автолокалізованих екситонів, зумовлених спотворенням октаедра TiO_6 . Останнє можливе як за рахунок зміщення атомів Ti та O , так і внаслідок зміни їх іонного стану, що проявляється на міжатомних зв'язках в октаедрі TiO_6 . Характер спотворень TiO_6 , в свою чергу, впливає на можливість автолокалізації екситонів і, таким чином,

на зростання ймовірності виходу фотогенерованих зарядів на поверхню, що в подальшому може сприяти покращенню фотокаталітичних реакцій за участю TiO_2 .

На рис. 7 показано спектр фотолюмінесценції після іонного опромінення. Видно, що, як і для електронного опромінення, інтенсивність фотолюмінесценції, обумовлена рекомбінацією автолокалізованих екситонів, зростає порівняно з випромінюванням F-центрами.

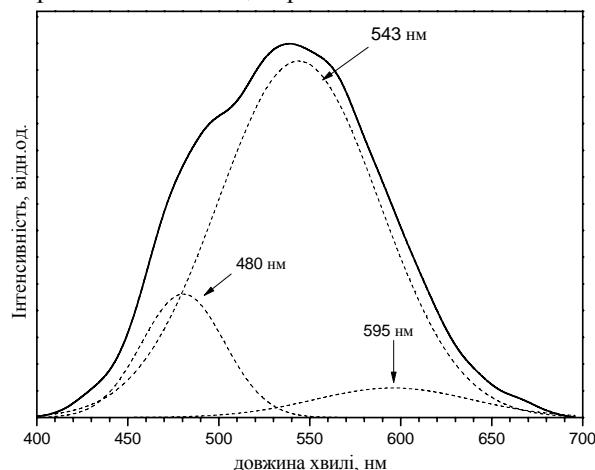


Рис. 7. Спектр фотолюмінесценції від плівки TiO_2 і його компоненти (розклад спектру по функціях Гауса) після опромінення іонами Ti^{3+}

Це означає, що загальне гасіння фотолюмінесценції обумовлено захопленням електронів F-центрами, а можливо й іонів Ti^{3+} , випромінювання для яких знаходиться в інфрачервоній області. Таке захоплення електронів кисневими вакансіями сприяє їх подальшому перенесенню до адсорбованих молекул і, таким чином, призводить до підвищення фотокаталітичної активності.

4. ВИСНОВОК

Золь-гель-методом синтезовані плівки TiO_2 у нанокристалічній фазі анатазу. Структура анатазу після опромінення високоенергетичними електронами ($E_e = 1,8$ МеВ) та іонами Ti^{3+} ($E = 140$ кеВ) зберігається, що видно із рентгенівської дифракції та спектрів комбінаційного розсіяння світла. Фотолюмінесценція плівок вказує на спотворення структури октаедра TiO_6 , яке обумовлено присутністю кисневих вакансій і, можливо, іонів Ti^{3+} . Їх існування проявляється в існуванні окремих випромінювальних смуг, викликаних рекомбінацією автолокалізованих на октаедрах TiO_6 екситонів, та двома типами F-центрів з локалізацією різного числа електронів.

При електронному та іонному іонізаційному опроміненні плівок TiO_2 з енергіями бомбардуючих частинок, які забезпечують за рахунок ядерних втрат генерацію радіаційних пошкоджень, положення широкої смуги фотолюмінесценції зберігається, але спостерігається її гасіння, яке вказує на зменшення випромінювальної рекомбінації фотоіндукованих носіїв заряду. Водночас із гасінням фотолюмінесценції відбувається перерозподіл

випромінювання, обумовленого рекомбінацією автолокалізованих екситонів та наявністю F-центрів, що свідчить про покращення фотокаталітичної активності плівок TiO₂, синтезованих золь-гель-методом.

ЛІТЕРАТУРА

1. U. Diebold. The surface science of titanium dioxide // *Surf. Scienc. Rep.* 2003, N 48, p. 53 – 229.
2. M.M. Rahman, G. Yu, K.M. Krishna, T. Soga, J. Watanabe, T. Jimbi, M. Umeno. Determination of optical constants of sol-gel-derived inhomogeneous TiO₂ thin films by spectroscopic ellipsometry and transmission spectroscopy // *Appl. Opt.* 1998, N 37, p. 691–697.
3. M. Andrulevičius, S. Tamulevičius, Y. Gnatyuk, N. Vityuk, N. Smirnova, A. Eremanko. XPS investigation of TiO₂/ZrO₂/SiO₂ films modified with Ag–Au nanoparticles // *Mat. Science (Medziago tyra)*. 2008, N 14, p. 8–14.
4. Z. Jiwei, Y. Yi, Z. Liangying. Characterization and optical propagation loss of sol-gel derived TiO₂/SiO₂ films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2000, N 33, p. 3013–3017.
5. M. Koelsch, S. Cassaignon, J.F. Guillemoles, J.P. Jolivet. Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO₂ synthesized by the sol-gel method // *Thin Sol. Films.* 2002, N 403, p. 312–319.
6. G.S. Vicente, A. Morales, M.T. Gutierrez. Sol-gel TiO₂ antireflective films for textured monocrystalline silicon solar cells // *Thin Sol. Films.* 2002, N 403, p. 335–338.
7. T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by sol-gel method. Formation process and size control // *J. Coll. Interface science.* 2003, N 259, p. 43–52.
8. H. Zou, Y.S. Lin. Structural and surface chemical properties of sol-gel derived TiO₂–ZrO₂ oxides // *Appl. Cat. A: General.* 2004, N 265, p. 35–42.
9. A. Lukowiak, R. Dylewicz, S. Patela, W. Steek, K. Maruszewski. Optical properties of SiO₂–TiO₂ thin films waveguides obtained by the sol-gel method and their applications for sensing purposes // *Opt. Mat.* 2005, N 27, p. 1501–1505.
10. M. Bockmeyer, B. Herbig, P. Lobmann. Microstructure of sol-gel derived TiO₂ thin films characterized by atmospheric ellipsometric porosimetry // *Thin Sol. Films.* 2009, N 517, p. 1596–1600.
11. Р.Ф. Хайрутдинов. Химия полупроводниковых наночастиц // *Успехи химии.* 1998, № 67, с. 125–139.
12. А.И. Крюков, С.Я. Кучмий, В.Д. Походенко. Энергетика электронных процессов в полупроводниковых фотокаталитических системах // *Теоретическая и экспериментальная химия.* 2000, №36, с.69–88.
13. А.Л. Стрюк, А.И. Крюков, С.Я. Кучмий, В.Д. Походенко. Квантовые размерные эффекты в фотонике полупроводниковых наночастиц // *Теоретическая и экспериментальная химия.* 2005, №42, с.67–87.
14. А.Л. Стрюк, А.И. Крюков, С.Я. Кучмий, В.Д. Походенко. Квантовые размерные эффекты в полупроводниковом фотокатализе // *Теоретическая и экспериментальная химия.* 2005, №41, с.199–217.
15. V. Subramanian, E. Wolf, and P. Kamat. Semiconductor–metal composite nanostructures. To what extent metal nanoparticles (Au, Pt, Ir) improve the photocatalytic activity of TiO₂ films? // *J. Phys. Chem. B.* 2001, p. 11439.
16. Т.О. Буско, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Н.М. Белый, Н.В. Витюк, А.М. Ерёмченко, Н.П. Смирнова, В.В. Шлапацкая. Оптические свойства радиационно-сенситивизированных плёнок TiO₂ со структурой анатаза // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение».* 2008, №2, с.32–36.
17. R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A.J. Freeman. Electronic and optical properties of anatase TiO₂ // *Phys. Rev. B.* 2000, N 61, p. 7459–7465.
18. N. Matsunami, M. Uebayashi, K. Hirooka, T. Shimura, M. Tazawa. N ion irradiation enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 2009, N 267, p.1654–1657.
19. W.F. Zhang, Y.L. He, M.S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen. Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2000, N 33, p. 912–916.
20. R. Kalish, A. Samoiloff, A. Hoffman, C. Uzan-Saguy, D. McCulloch, S. Praver. Dosintegration of C₆₀ by heavy-ion irradiation // *Phys. Rev. B.* 1993, N 48, с.18235 – 18238.
21. T. Mizuno, T. Majima, Y. Nakai, H. Tsuchida, A. Iton. Electronic stopping and velocity effect on multiple ionization and fragmentation of C₆₀ in swift heavy ion impacts // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res B.* 2007, N 256, p.101–104.
22. S.K. Deb. Photoconductivity and photoluminescence in amorphous titanium dioxide // *Sol. St. Commun.* 1972, N 11, p. 713–715.
23. L.G.J. Haart, G. Blasse. The observation of exciton emission from rutile single crystals // *J. Sol. St. Chem.* 1986, N 61, p.135–136.
24. H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, F. Levy, G. Burri. Photoluminescence in TiO₂ anatase single crystals // *Sol. St. Commun.* 1993, N 87, p.847–850.
25. W.F. Zhang, M.S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen. Photoluminescence in anatase titanium dioxide nanocrystals // *Appl. Phys. B.* 2000, N 70, p. 261–265.
26. H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, F. Levy, G. Burri. Photoluminescence in TiO₂ anatase single crystals // *Sol. St. Commun.* 1993, N 87, p.847–850.
27. M. Ščepanović, Z.D. Dohčević-Mitrović, I. Hinić, M. Grujić-Brojćin, G. Stanisić, Z.V. Popović. Photoluminescence of laser-synthesized anatase titanium dioxide nanoparticles // *Mat. Science Forum.* 2005, N 494, p.265–270.

Статья поступила в редакцию 28.03.2011 г.

РАДИАЦИОННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЦЕНТРОВ РЕКОМБИНАЦИОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В TiO₂-ПЛЕНКАХ

*Т.О. Буско, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, М.А. Заболотный, А.А. Приходько, Н.В. Витюк,
А.М. Еременко, Н.П. Смирнова, А.С. Николенко, В.В. Стрельчук,
Б.М. Романюк, В.В. Шлапацкая*

Были исследованы пленки TiO₂, приготовленные методом золь-гель-синтеза. Спектры рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света свидетельствуют о формировании нанокристаллической фазы анатаза TiO₂, которая сохраняется после радиационного облучения высокоэнергетическими электронами (E_e=1,8 МэВ, доза 3,0 МГр) и ионами Ti⁺ (E=140 кэВ, флюенс 1·10¹² ион/см²). Спектры фотолуминесценции TiO₂-пленки указывают на существование нескольких центров излучения: автолокализованных экситонов на октаэдре TiO₆ и вакансий кислорода. После радиационной модификации TiO₂-пленок центры излучения сохраняются, однако наблюдается общее тушение фотолуминесценции, а именно, уменьшение рекомбинации фотогенерированных зарядов. Последнее может влиять на улучшение фотокаталитических свойств исследуемых пленок TiO₂.

RADIATION MODIFICATION OF RECOMBINATION EMISSION CENTERS IN TiO₂-FILMS

*T.O. Busko, O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, M.A. Zabolotnyy, O.O. Pryhodko, N.V. Vityuk,
A.M. Eremenko, N.P. Smirnova, A.S. Nikolenko, V.V. Strelchuk,
B.M. Romanyuk, V.V. Shlapackaya*

Sol-gel derived TiO₂ films were investigated. XRD and Raman spectra indicate on nanocrystalline TiO₂ anatase phase formation, which retained after irradiation of high energy electrons (E_e=1.8 MeV, dose 3.0 MGy) and those of ions energy E=140 keV and fluences 1·10¹² ion/cm². Photoluminescence spectra of TiO₂ films show the existence of several centers of emission: self-trapped excitons and oxide vacancies. Centers of emission are stored after the radiation modification of TiO₂ films, but there is a general photoluminescence quenching. The reduction of recombination of photogenerated charges indicates on increase of photocatalytic properties of TiO₂ thin films.