

PACS numbers: 61.72.J-, 61.80.Jh, 61.82.Rx, 78.55.Hx, 78.67.Sc, 81.20.Fw, 81.40.Wx

Радіаційна модифікація власної дефектної структури плівок TiO_2 з наночастинками шляхетних металів

Т. О. Буско, М. П. Куліш, О. П. Дмитренко, В. С. Стацук,
Н. В. Вітюк*, А. М. Єременко*

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
фізичний факультет,
вул. Володимирська, 64,
01601 Київ, Україна*

**Інститут хімії поверхні імені О. О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна*

Методом золь–гель-синтези одержано тонкі нанокристалічні плівки TiO_2 , TiO_2/Ag та TiO_2/Au , які опромінювалися йонами Ti^+ ($E_i = 140$ кеВ з флюєнссами $1 \cdot 10^{12} - 5 \cdot 10^{14}$ йон/см²). Методом спектральної еліпсометрії одержано спектральну залежність оптичної провідності $\sigma(E)$ плівок. Залежно від складу плівок наноконкомпозитів спектр оптичної провідності $\sigma(E)$ має різний характер, обумовлений вбиранням світла за рахунок наявності власних дефектів структури: кисневих вакансій (F^{2+} -, F - і F^+ -центрів), йонів Ti^{3+} та міжвузлових атомів Ti . Спектри фотолюмінесценції плівок TiO_2 , TiO_2/Ag , TiO_2/Au мають декілька компонент, пов'язаних з різними центрами випромінювання, відносна інтенсивність яких змінюється залежно від дози опромінення. Фотокаталітична активність плівок до та після йонного опромінення визначалася з розкладу барвника родаміну Б. Побудова електронного спектру в таких тонких плівках за рахунок власних дефектів структури анатазу може сприяти фотокаталітичній активності під дією УФ і видимого діапазонів спектру.

Thin nanocrystalline TiO_2 , TiO_2/Ag and TiO_2/Au films are fabricated, using the sol-gel synthesis method. Optical conductivity, $\sigma(E)$, is determined, using the spectral ellipsometry method. Depending on the makeup of the nanocomposite, optical conductivity $\sigma(E)$ differs characteristically due to light absorption caused by the presence of the structure intrinsic defects: oxygen vacancies (F^{2+} -, F - and F^+ -centres), Ti^{3+} ions, and interstitial Ti atoms. The photoluminescence spectra of TiO_2 , TiO_2/Ag and TiO_2/Au films have several components, which correspond to different emission centres. The intensity of photoluminescence spectra depends on irradiation doses. The photocatalytic activity of films is determined by the Rhodamine B organic dye degradation.

Rearrangement of the electronic spectrum caused by the aforementioned defects of anatase structure in such thin films can promote the photocatalytic activity in the UV and visible spectral ranges.

Методом золь-гель-синтеза були отримані тонкі нанокристаллическі плівки TiO_2 , TiO_2/Ag , TiO_2/Au , які облучалися іонами Ti^+ ($E_i = 140$ кэВ з флюенсом $10^{12}-5 \cdot 10^{14}$ ион/см²). Методом спектральної еліпсометрії вивчена оптична провідність $\sigma(E)$ плівок. В залежності від складу наноконструкцій оптична провідність $\sigma(E)$ має різний характер, обумовлений поглинанням світла за рахунок наявності власних дефектів структури: кислородних вакансій (F^{2+} -, F - і F^+ -центрів), іонів Ti^{3+} і міжвузельних атомів Ti . Спектри фотолюмінесценції плівок TiO_2 , TiO_2/Ag , TiO_2/Au мають декілька компонентів, пов'язаних з різними центрами випромінювання, відносительна інтенсивність яких змінюється в залежності від дози облучення. Фотокаталітична активність плівок до і після іонного облучення визначалася за розкладанням фарбника родаміна В. Перестройка електронного спектра в таких тонких плівках за рахунок власних дефектів структури анатаза може сприяти зміні фотокаталітичної активності плівок в УФ і видимому діапазоні спектра.

Ключові слова: плівки TiO_2 , спектральна еліпсометрія, оптична провідність, фотолюмінесценція.

(Отримано 26 листопада 2012 р.)

1. ВСТУП

Ускладнення екологічної ситуації, обумовлене розширенням шкідливого виробництва, вимагає створення нових функціональних матеріалів, активних при знешкодженні йонів важких металів, ядерних відходів та інших токсичних забруднювачів. Такі матеріали повинні бути стійкими в умовах агресивних середовищ та підвищеній радіації. Найбільш широкоживаним фотокаталізатором, що використовується для знезараження забруднювачів навколишнього середовища, завдяки своїй високій ефективності і хемічній стабільності, є діоксид титану. Однак, робочим діапазоном даного напівпровідника є УФ-частина спектра, тому його використання вимагає подальшого підвищення фотокаталітичної активності шляхом розширення області вбирання TiO_2 до видимого світла.

Значну роль у процесах релаксації електронного збудження, включаючи відокремлення носіїв зарядів, відіграють власні дефекти структури плівок і включення до них наночастинок шляхетних металів.

Внесення йонів срібла та золота в прекурсор діоксиду титану та подальше термооброблення плівок в атмосфері повітря при використанні методів золь-гель-синтезу призводить до кристалізації нано-

частинок TiO_2 у фазі анатазу та одночасного формування наночастинок металів. При цьому вдається синтезувати нанокompозити з рівномірним розподілом у матриці наночастинок металів [1].

Особливе місце займає приготування методомю золь-гель-синтези непористих або мезопористих плівок фотокаталізаторів TiO_2 з шляхетними металами. Так, показано, що фотоактивність мезопористих плівок TiO_2/Ag перевищує активність плівок TiO_2 вдвічі. Однак, внаслідок нестабільності пористої структури в умовах агресивних середовищ, наприклад, при радіаційному опроміненні, фотоактивність таких плівок може значним чином погіршуватись.

Високоенергетичне β -опромінення нанокompозитних потрібних плівок $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ сприяє утворенню радіаційних дефектів, які виступають пастками електронів. За рахунок появи таких пасток уповільнюється час рекомбінації носіїв заряду і з'являються умови для їх відокремлення, що викликає підвищення фотокаталітичної активності одержаних композитів [2].

Внаслідок утворення дефектів структури в полях йонізаційного опромінення, що завжди присутнє в сховищах ядерних відходів, в присутності фотокаталізаторів можливе відновлення та видалення токсичних йонів важких металів або інших речовин шляхом окиснювально-відновних процесів [3].

Разом з тим, активність діоксиду титану в умовах радіаційних полів може суттєво змінюватись при зростанні ввібраної дози. У зв'язку з цим важливим є дослідження дозової залежності різних бомбівних частинок, в тому числі йонів, на зміну фотокаталітичних властивостей даних матеріалів.

З іншого боку, окиснювально-відновні процеси, які відбуваються в плівках чистого TiO_2 та плівках з наночастинами шляхетних металів, значну роль відіграє швидкість рекомбінації фотогенерованих носіїв зарядів. Тому викликає інтерес визначення впливу йонізаційного опромінення на формування і радіаційну модифікацію центрів випромінювання. Можна очікувати, що при певних умовах опромінення, в тому числі зі зміною дозового навантаження, в плівках може бути створений не лише оптимальний рівень радіаційних пошкоджень, а також певне співвідношення різних типів власних дефектів структури TiO_2 зі своїм набором локальних електронних станів у межах енергетичної щільності. Така радіаційно-стимульована електронна структура плівок TiO_2 , яка реалізується через радіаційну модифікацію власних дефектів, очевидно буде впливати на можливості відокремлення зарядів та їх взаємної рекомбінації. Як наслідок, квантовий вихід фотолюмінесценції, обумовлений різним типом центрів випромінювання, буде змінюватись, що може спричинити радіаційну модифікацію фотокаталітичних властивостей через вплив опромінення на механізми редокс-процесів. Особливу роль в зміні зарядового стану власних дефектів структури і, як наслідок, в модифікації

електронної структури локальних енергетичних станів у межах забороненої зони можуть відігравати включення наночастинок шляхетних металів зі своїм набором електронних рівнів.

Дану роботу присвячено дослідженню оптичної провідності, фотолюмінесцентних та фотокаталітичних властивостей тонких плівок діоксиду титану, а також плівок TiO_2 з включеннями наночастинок срібла та золота. Також вивчено вплив опромінення йонами Ti^+ ($E_i = 140$ кеВ з флюенсами, які змінювались від $1 \cdot 10^{12}$ до $1 \cdot 10^{14}$ йон/см²) на оптичну провідність, фотолюмінесцентні властивості та фотокаталітичну активність плівок. Остання перевірялась на процесі фоторозкладу органічного барвника родаміну Б при освітленні системи барвник-фотокаталізатор УФ-світлом.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

У даній роботі непористі плівки діоксиду титану були синтезовані золь-гель-методом з використанням тетраізопропоксиду титану $\text{Ti}(\text{OPr})_4$, ацетил ацетону AcAc як стабілізатора та етилового спирту. Спочатку змішували 2 мл етилового спирту з 0,25 мл AcAc та додавали 0,84 мл $\text{Ti}(\text{OPr})_4$. Після прегідролізу прекурсору протягом 1,5–2 годин вводили невелику кількість води (0,2 мл) для повноти гідролізу. Для одержання плівок TiO_2/Ag до готового розчину вводили у відповідних кількостях розчин нітрату срібла у воді. Для одержання плівок TiO_2/Au до готового прекурсору додавали у відповідних кількостях розчин тетрахлоауратної кислоти. Одержаний прекурсор використовувався для нанесення плівок на попередньо очищені підкладки шляхом занурювання витягування зі швидкістю витягування 1,5 мм/с. Після нанесення плівки гідролізували на повітрі впродовж 2 год. і відпалювали в муфельній печі при 500°C (4 год.).

Спектри оптичної провідності (ОП) плівок були одержані методом спектральної еліпсометрії. На експерименті вимірювалися еліпсометричні параметри ψ та Δ і з них розраховувалися оптичні сталі n і χ . Оптична провідність визначалась на основі оптичних сталих $\sigma(E) = n\chi\nu$ (ν — частота світла). Експеримент виконувався при кімнатній температурі в діапазоні 1–5 еВ при куті падання світла 72°.

Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) одержувались у геометрії на відбивання при кімнатній температурі за допомогою потрійного спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000, оснащеного охолоджуваним ССД-детектором. Для одержання спектрів фотолюмінесценції (ФЛ) використовувалась лінія неперервного He–Cd-лазера з довжиною хвилі збудження $\lambda_{36} = 325$ нм. Опромінення йонами Ti^+ виконувалося на йонному імплантаторі. Енергія йонів вибиралася рівною $E = 140$ кеВ з різними флюенсами: $1 \cdot 10^{12}$, $1 \cdot 10^{13}$, $1 \cdot 10^{14}$, $5 \cdot 10^{14}$ йон/см².

Фотокаталітичну активність зразків було досліджено шляхом реакції деструкції барвника родаміну Б (РБ) (N, N, N', N'-тетраетиль-

родамін) під дією УФ-світла. Джерелом світла була живосрібна лампа ПРК-1000. Фотоокиснення водного розчину барвника відбувалось у кварцовому реакторі з водяним охолодженням при доступі повітря. Контроль за вмістом родаміну Б відбувався за зміною оптичної густини розчину на довжині хвилі 554 нм (λ_{max}) під час опромінення. Константу швидкості реакції розраховували за формулою реакції першого порядку.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Оптична провідність тонких плівок TiO_2 та його композитів з наночастинками Ag, Au при йонному опроміненні

На рисунку 1 наведено спектральну залежність ОП $\sigma(E)$ для плівки TiO_2 до та після опромінення йонами Ti^+ ($E_i = 140$ кеВ з флюенсом $1 \cdot 10^{12} - 5 \cdot 10^{14}$ йон/см²). Спектральна залежність ОП вказує на присутність низки міжзонних переходів, які містять не лише переходи, обумовлені особливими k -точками електронної будови фази анатазу TiO_2 , а також переходи, обумовлені наявністю в енергетичній щільності локальних енергетичних рівнів, що відповідають присутності власних дефектів структури.

Наявність дефектів плівки TiO_2 виявляється у вигляді кількох смуг вбирання, в тому числі в області краю фундаментального вбирання. На кривій $\sigma(E)$ (рис. 1) видно кілька піків поблизу енергій 1,3, 1,57, 1,75, 1,95, 2,6 і 2,8 еВ. Оскільки край фундаментального вбирання для фази анатазу, як відомо, відповідає значенню $E = 3,2$

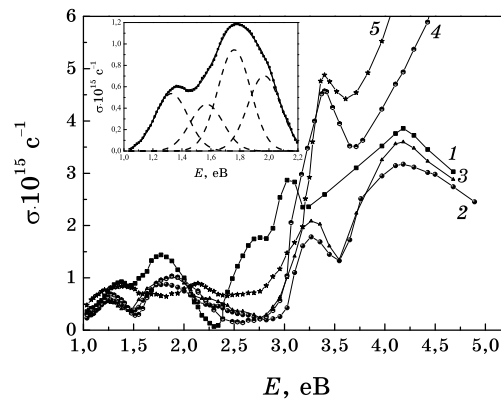


Рис. 1. Спектральна залежність оптичної провідності $\sigma(E)$ плівки TiO_2 до (1) і після йонного опромінення з флюенсами $1 \cdot 10^{12}$ (2), $1 \cdot 10^{13}$ (3), $1 \cdot 10^{14}$ (4), $5 \cdot 10^{14}$ йон/см² (5). На вставці показано розклад на Γ авсові компоненти ОП $\sigma(E)$ плівки TiO_2 до опромінення в діапазоні енергій фотонів світла 1,0–2,2 еВ.

еВ [4], то вказані максимуми пов'язані з різними типами власних дефектів, характерними для структури TiO_2 .

При опроміненні плівок значення ОП, зумовлене наявністю дефектів, енергетичні рівні яких відповідають незначним енергіям, майже не змінюються, а для дефектів, енергія яких близька до краю вбирання $\sigma(E)$, зменшуються.

Варто звернути увагу на асиметричний вигляд розглянутих смуг $\sigma(E)$, що дозволяє виділити кілька компонент (вставка на рис. 1). Їх наявність свідчить про складний характер електронної будови в межах забороненої зони TiO_2 , пов'язаний з присутністю широкого набору різноманітних дефектів структури. Як правило, розглядають можливість існування в TiO_2 кисневих вакансій, які можуть утворювати три типи F^{2+} -, F^+ -, F^- -центрів [5], йонів Ti^{3+} [6], міжвузлових атомів Ti у тетраедричних $i_t(\text{Ti})$ і октаедричних $i_o(\text{Ti})$ порох тетрагональної ґратниці анатазу [7]. Всі вони виявляються як результат значного зростання густини електронних станів у забороненій зоні TiO_2 . З досліджень УФ-фотоелектронної спектроскопії показано, що кисневим вакансіям з різним числом захоплених електронів відповідають енергії рівні 1,17, 2,55 і 2,81 еВ, а йонам Ti^{3+} енергетичний стан з енергією 2,0 еВ [8]. Відповідно до вказаних до-

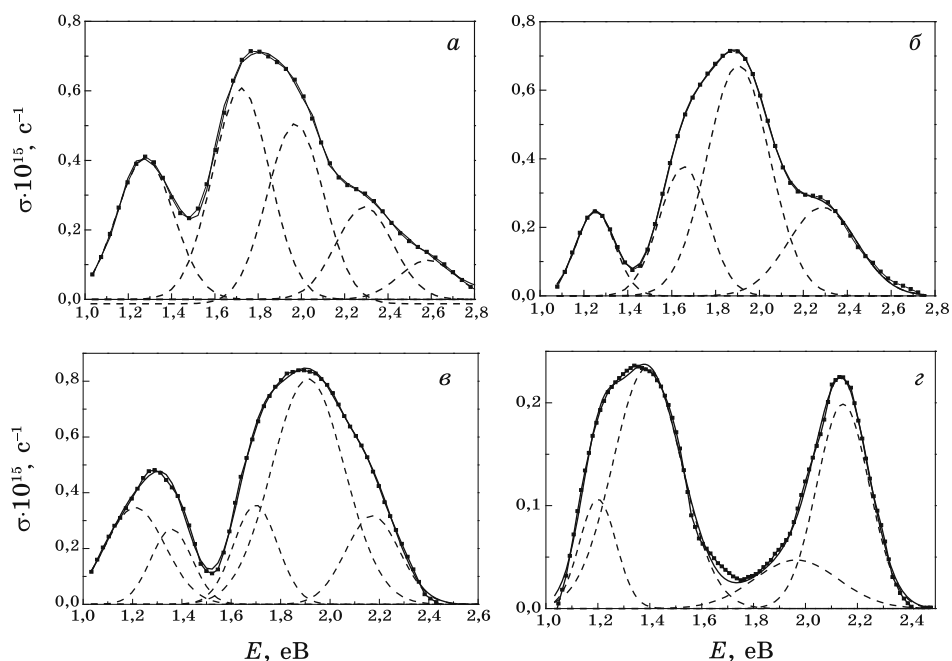


Рис. 2. Розклад на Гаусові компоненти спектральної залежності оптичної провідності $\sigma(E)$ плівки TiO_2 після йонного опромінення з флюенсами $1 \cdot 10^{12}$ (а), $1 \cdot 10^{13}$ (б), $1 \cdot 10^{14}$ (в), $5 \cdot 10^{14}$ йон/см² (г).

сліджень, смуги $\sigma(E)$ також можуть бути віднесені до переходів, пов'язаних з присутністю вказаних дефектів (табл. 1). Опромінення йонами з різними флюенсами призводить до суттєвої перебудови спектрів ОП $\sigma(E)$ як в області k -точок, так і в межах забороненої зони TiO_2 . При найменшому флюенсі ($1 \cdot 10^{12}$ йон/ см^2) спостерігається різке падіння ОП в області енергій, де відбуваються переходи, обумовлені існуванням заряджених F^+ , F -центрів. Це означає, що концентрація вказаних центрів вбирання суттєво зменшується. При вказаному флюенсі також має місце перебудова спектрів $\sigma(E)$ в інтервалі енергій, де вбирання пов'язане з іншими типами дефектів (рис. 2, табл. 1).

Якщо значення ОП σ для кисневих вакансій F^{2+} майже не змінилось, то для дефектів $i_o(\text{Ti})$ воно збільшилось при зростанні флюенсу до $1 \cdot 10^{13}$ йон/ см^2 . Також максимум ОП, обумовлений дефектами F^{2+} , зміщується в бік менших енергій, а його інтенсивність зменшується.

ТАБЛИЦЯ 1. Значення енергій електронних переходів, обумовлених наявністю власних дефектів структури в плівках TiO_2 до та після радіаційного опромінення, та властиві їм значення оптичної провідності σ .

Величина флюенсу, йон/ см^2	Тип власних дефектів структури TiO_2	Енергія електронних переходів, еВ	Оптична провідність $\sigma \cdot 10^{15}$, с^{-1}
0	F^{2+}	1,3	0,5
	$i_o(\text{Ti})$	1,57	0,45
	$i_T(\text{Ti})$	1,75	0,95
	Ti^{3+}	1,95	0,7
	F^+	2,6	1,5
	F	2,8	2,5
$1 \cdot 10^{12}$	F^{2+}	1,27	0,4
	$i_T(\text{Ti})$	1,72	0,6
	Ti^{3+}	1,97	0,5
	F^+	2,3	0,3
	F^{2+}	1,25	0,25
$1 \cdot 10^{13}$	$i_o(\text{Ti})$	1,65	0,4
	Ti^{3+}	1,9	0,7
	F^+	2,3	0,25
	F^{2+}	1,2	0,35
$1 \cdot 10^{14}$	$i_o(\text{Ti})$	1,35	0,25
	$i_T(\text{Ti})$	1,7	0,35
	Ti^{3+}	1,9	0,8
	F^+	2,17	0,3
	F^{2+}	1,2	0,45
$5 \cdot 10^{14}$	$i_o(\text{Ti})$	1,4	0,9
	Ti^{3+}	1,95	0,5
	F^+	2,1	0,9

Різке зменшення ОП при несуттєвому зміщенні піків $\sigma(E)$ і значній перебудові спектрів відбувається при подальшому зростанні флюенсу.

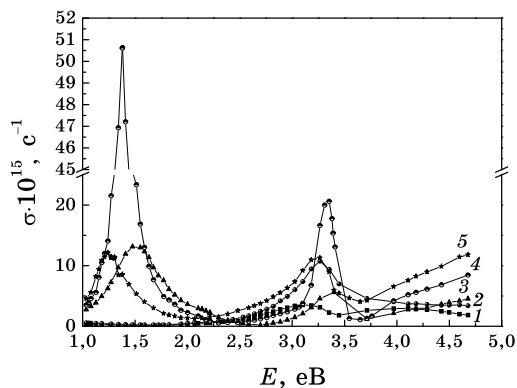


Рис. 3. Спектральна залежність оптичної провідності $\sigma(E)$ плівки TiO_2/Ag до (1) та після йонного опромінення з флюенсами $1 \cdot 10^{12}$ (2), $1 \cdot 10^{13}$ (3), $1 \cdot 10^{14}$ (4), $5 \cdot 10^{14}$ йон/см² (5).

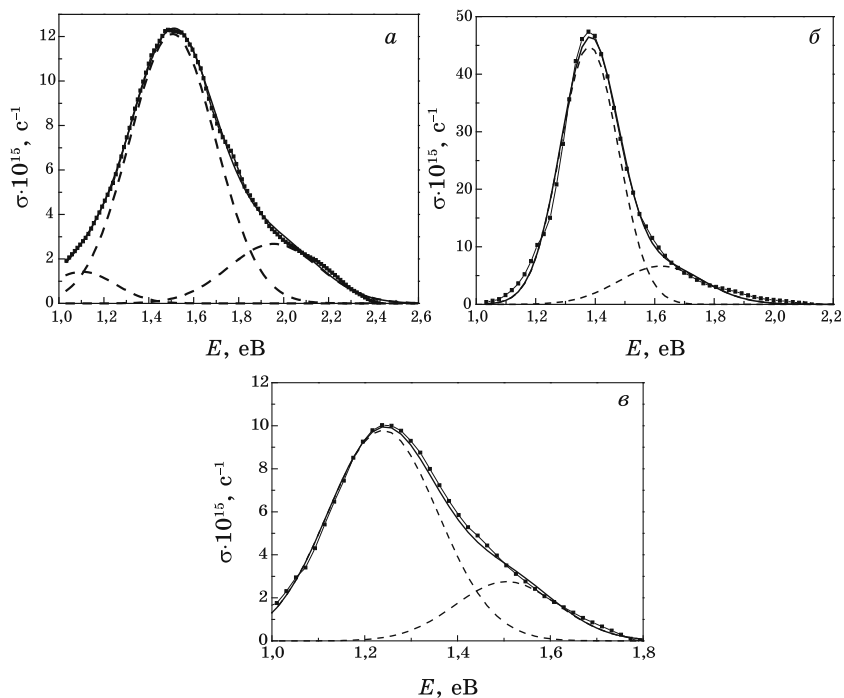


Рис. 4. Розклад на Гавсові компоненти спектральної залежності оптичної провідності $\sigma(E)$ плівки TiO_2/Ag після йонного опромінення з флюенсами $1 \cdot 10^{13}$ (а), $1 \cdot 10^{14}$ (б), $5 \cdot 10^{14}$ йон/см² (в).

Очевидно, що розглянута перебудова спектрів $\sigma(E)$, особливо при малих дозах вбирання йонного опромінення, може значно впливати на фотогенерацію і релаксацію збуджених носіїв заряду. Останнє може суттєво виявлятися на фотокаталітичних властивостях плівок TiO₂.

Включення до наноструктурних плівок TiO₂ наночастинок Ag призводить до значної перебудови спектру ОП $\sigma(E)$. В області енергій 1,0–3,0 еВ для неопроміненої та опроміненої флюенсом $1 \cdot 10^{12}$ йон/см² плівки TiO₂/Ag немає жодних смуг ОП, а при більших енергіях з'являється смуга вбирання, яка виникає як результат перекриття смуги вбирання F^+ , F^- -центрів з непрямим міжзонним переходом $X_{1a} \rightarrow \Gamma_3$ [9, 10]. Водночас, вбирання, пов'язане з присутністю інших типів дефектів, не спостерігається. Для плівки TiO₂/Ag збільшення флюенсу призводить до кардинальної перебудови спектральної поведінки ОП $\sigma(E)$. По-перше, значно зростає величина ОП для опромінених плівок TiO₂/Ag у порівнянні з плівками TiO₂. По-друге, суттєво збільшується інтенсивність вбирання поблизу краю фундаментального вбирання. Особливо значне зростання ОП у цій області виникає при флюенсі $1 \cdot 10^{14}$ йон/см². Крім того, спостерігається суттєве підвищення ОП в області енергій існування дефектів F^{2+} і Ti^{3+} , $i_o(Ti)$, $i_r(Ti)$ (рис. 3).

У випадку флюенсу опромінення $1 \cdot 10^{14}$ йон/см² інтенсивність смуги ОП в інтервалі енергій 1,0–2,6 еВ значно перевищує її значення при інших флюенсах. Розклад ОП на компоненти у вказаному інтервалі енергій дозволяє виділити внески, обумовлені дефектами $i_o(Ti)$, $i_r(Ti)$ (рис. 4, табл. 2).

Для плівки TiO₂/Ag при флюенсі $1 \cdot 10^{13}$ йон/см² ОП, яка відповідає дефектам $i_o(Ti)$, досягає значення $12 \cdot 10^{15}$ с⁻¹, а у випадку флюенсу $1 \cdot 10^{14}$ йон/см² ОП зростає до величини $45 \cdot 10^{15}$ с⁻¹.

Інтенсивність смуги поблизу краю фундаментального вбирання

ТАБЛИЦЯ 2. Значення енергій електронних переходів, обумовлених наявністю власних дефектів структури в плівках TiO₂/Ag до та після радіаційного опромінення, та властиві їм значення оптичної провідності $\sigma(E)$.

Величина флюенсу, йон/см ²	Тип власних дефектів структури TiO ₂	Енергія електронних переходів, еВ	Оптична провідність $\sigma \cdot 10^{15}$, с ⁻¹
$1 \cdot 10^{13}$	F^{2+}	1,1	1,4
	$i_o(Ti)$	1,5	12
	Ti^{3+}	1,95	2,7
$1 \cdot 10^{14}$	$i_o(Ti)$	1,4	45
	$i_r(Ti)$	1,6	6,5
$5 \cdot 10^{14}$	F^{2+}	1,2	9,8
	$i_o(Ti)$	1,5	2,75

зі збільшенням флюенсу до $1 \cdot 10^{14}$ йон/см² також зростає, а при флюенсі $5 \cdot 10^{14}$ йон/см² навпаки зменшується. Фон оптичної провідності біля краю вбирання, який може бути віднесений до наявності дефектів F^+ , F , із зростанням флюенсу зменшується.

Поведінка ОП плівки TiO_2/Au (рис. 5) подібна до спектральної залежності $\sigma(E)$ плівки TiO_2/Ag , що виявляється у виникненні піків вбирання, обумовлених кисневими вакансіями F^+ , F -типів, енергія

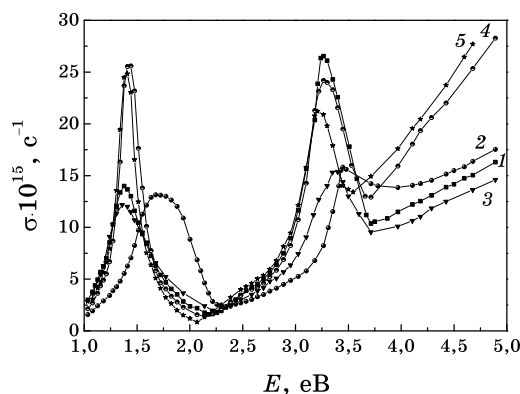


Рис. 5. Спектральна залежність оптичної провідності $\sigma(E)$ плівки TiO_2/Au до (1) та після йонного опромінення з флюенсами $1 \cdot 10^{12}$ (2), $1 \cdot 10^{13}$ (3), $1 \cdot 10^{14}$ (4), $5 \cdot 10^{14}$ йон/см² (5).

ТАБЛИЦЯ 3. Значення енергій електронних переходів, обумовлених наявністю власних дефектів структури в плівках TiO_2/Au до і після радіаційного опромінення, та властиві їм значення оптичної провідності $\sigma(E)$.

Величина флюенсу, йон/см ²	Тип власних дефектів структури TiO_2	Енергія електронних переходів, eV	Оптична провідність $\sigma \cdot 10^{15}, \text{c}^{-1}$
0	F^{2+}	1,38	11
	$i_o(\text{Ti})$	1,7	2,6
	$i_t(\text{Ti})$		
$1 \cdot 10^{12}$	$i_t(\text{Ti})$	1,67	10,6
	Ti^{3+}	1,96	0,3
$1 \cdot 10^{13}$	F^{2+}	1,34	7,36
	$i_o(\text{Ti})$	1,58	4,1
$1 \cdot 10^{14}$	F^{2+}	1,2	2,2
	$i_o(\text{Ti})$	1,4	22
	$i_t(\text{Ti})$	1,6	4,3
$5 \cdot 10^{14}$	F^{2+}	1,2	4
	$i_o(\text{Ti})$	1,4	21
	$i_t(\text{Ti})$	1,6	5

яких близька до краю вбирання та власних дефектів інших типів, електронні рівні яких знаходяться в області низьких енергій.

При зростанні флюенсу смуги ОП ведуть себе складним чином. Так, для плівки TiO_2/Au найвище значення інтенсивності смуги поблизу краю вбирання відповідає неопромінену зразку. З незначним зростанням флюенсу значення σ в максимумі смуги біля краю фундаментального вбирання падає до значень $\approx 15 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$. Подальше зростання флюенсу до $5 \cdot 10^{14}$ йон/ cm^2 призводить до зменшення ОП у порівнянні з неопроміненою плівкою. При опроміненні плівки TiO_2/Au спостерігається суттєва перебудова її дефектної структури (табл. 3, рис. 6).

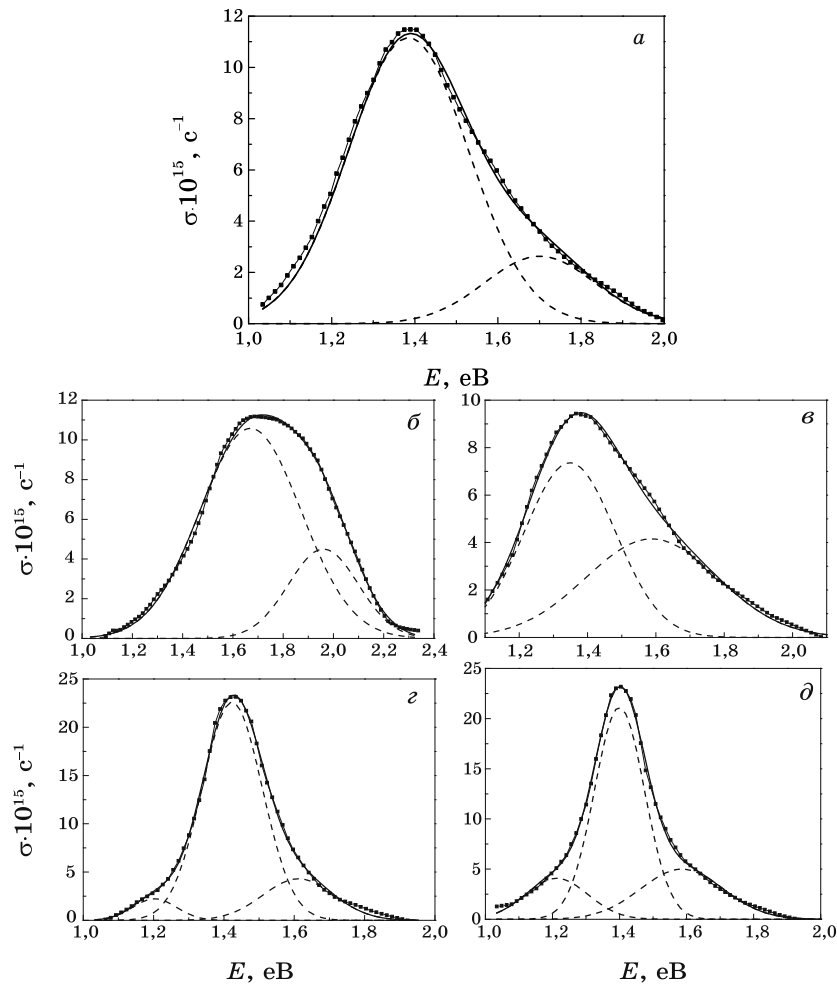


Рис. 6. Розклад на Гаусові компоненти оптичної провідності $\sigma(E)$ плівки TiO_2/Au після йонного опромінення з флюенсами $1 \cdot 10^{12}$ (а), $1 \cdot 10^{13}$ (б), $1 \cdot 10^{14}$ (в), $5 \cdot 10^{14}$ йон/ cm^2 (г).

Для неопроміненої плівки TiO_2/Au можливим є формування значної концентрації F^{2+} -центрів, але більш ймовірною є поява міжвузлових атомів Ti в обох типах пор $i_o(\text{Ti})$, $i_r(\text{Ti})$. Опромінення з флюенсом $1 \cdot 10^{12}$ йон/см² супроводжується виникненням дефектів $i_r(\text{Ti})$, Ti^{3+} . При збільшенні флюенсу до $1 \cdot 10^{13}$ йон/см² має місце зародження дефектів F^{2+} , $i_o(\text{Ti})$. Слід відмітити, що для плівки з наночастинками Au при збільшенні флюенсу величина оптичної провідності, що відповідає дефектам F^{2+} , зростає. З одержаних спектральних залежностей ОП видно, що суттєву роль в їх трансформації відіграють зміни в концентрації дефектів F^+ - і F -типів, а також радіаційна модифікація інших дефектів з низькою енергією електронних рівнів, особливо F^{2+} -центрів. Можна припустити, що перебудова електронної структури локалізованих енергетичних рівнів у межах забороненої зони є наслідком одночасної дії радіаційного опромінення на дефектоутворення F^+ - і F -центрів і транспорту від них електронів до наночастинок шляхетних металів, що відіграють роль пасток внаслідок значного бар'єру Шоттки на межі поділу металевих та оксидних наноструктур. Перенесення електронів до наночастинок металів призводить до зміни типу F -центрів, що супроводжується перебудовою електронної структури дефектних станів.

Очевидно, що вказана перебудова електронної структури буде впливати на процеси релаксації електронних збуджень і, як наслідок, на фотолюмінесценцію таких наноконкомпозитів, модифікованих радіаційним опроміненням.

3.2. Фотолюмінесценція тонких плівок TiO_2 , TiO_2/Ag , TiO_2/Au при йонному опроміненні

Спектри фотолюмінесценції для плівки TiO_2 представляють широку смугу в області 1,9–2,75 еВ, що вказує на присутність кількох механізмів випромінення (рис. 7).

Розклад спектрів фотолюмінесценції на компоненти дозволяє виділити складові, обумовлені рекомбінацією автолокалізованих екситонів та присутністю поверхневих станів. Зі спектрів фотолюмінесценції видно, що радіаційна модифікація плівок TiO_2 викликає не лише загальне гасіння інтенсивності фотолюмінесценції, а також гасіння інтенсивності смуги, яка відповідає рекомбінації автолокалізованих екситонів, зумовленій спотворенням октаедра TiO_6 . Останнє можливе як за рахунок зміщення атомів Ti та O , так і внаслідок зміни їх йонного стану, що виявляється на міжатомових 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 підвищенню фотокаталітичної активності TiO_2 [11].

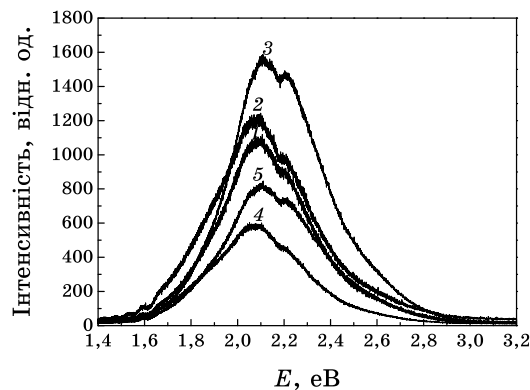


Рис. 7. Спектри фотолюмінесценції плівки TiO_2 у вихідному стані до (1) та після йонного опромінення з флюенсами $1 \cdot 10^{12}$ (2), $1 \cdot 10^{13}$ (3), $1 \cdot 10^{14}$ (4), $1 \cdot 10^{15}$ йон/см² (5).

Подібне гасіння спектрів фотолюмінесценції також спостерігається при електронному опроміненні [12]. Виявляється, що найменшою є інтенсивність спектру при електронному опроміненні з незначною дозою вбирання 0,5 МГр. При цьому було встановлено, що електронне опромінення сприяє збільшенню концентрація йонів Ti^{3+} та кисневих вакансій, що сприяє зменшенню електрон-діркової рекомбінації, ширини забороненої зони, а також спричиняє переміщення атомів вуглецю до поверхні, що, в свою чергу, покращує фотоактивність поверхні плівок TiO_2 [12].

Падання інтенсивності ФЛ при йонному опроміненні також свідчить про зменшення рекомбінації електрон-діркових пар. Разом з тим, слід відмітити, що внаслідок опромінення змінюється не лише компонента випромінювання, обумовлена автолокалізованими станами, а також компонента, пов'язана з поверхневими станами.

З підвищенням радіаційної дози опромінення відбувається генерування нових пар електрон-дірка та поступове підвищення інтенсивності ФЛ-спектрів. Крім того, підвищення концентрації Ti^{3+} центрів на поверхні каталізатора також сприяє зростанню інтенсивності ФЛ-спектрів.

Таким чином, можна припустити, що дефектним станам на поверхні каталізатора відповідають йони Ti^{3+} і кисневі вакансії. Останні, як відомо, підвищують хемічну адсорбцію кисню і тому сприяють фотоактивності TiO_2 [12]. Варто звернути увагу, що за менших значень флюенсу інтенсивність фотолюмінесценції зростає, і лише за більших його величин має місце її гасіння. При опроміненні найбільшим флюенсом ($5 \cdot 10^{14}$ йон/см²) інтенсивність фотолюмінесценції зростає в порівнянні з інтенсивністю при флюенсі $1 \cdot 10^{14}$ йон/см². Це свідчить про складний характер релаксації електронних збу-

джені у таких плівках, який зумовлений радіаційними пошкодженнями структури при різних дозах вбирання йонного опромінення. Як встановлено, спектер фотолюмінесценції плівок TiO_2 формується за рахунок наявності автолокалізованих екситонів при енергії 2,58 еВ та поверхневих станів при 2,28 і 2,08 еВ. Останні пов'язані з присутністю на поверхні нанокристалів TiO_2 заряджених кисневих вакансій F^+ і F [11].

Через складний характер змін фотолюмінесценції доцільно розглянути, яким чином на таку перебудову спектру емісії впливають

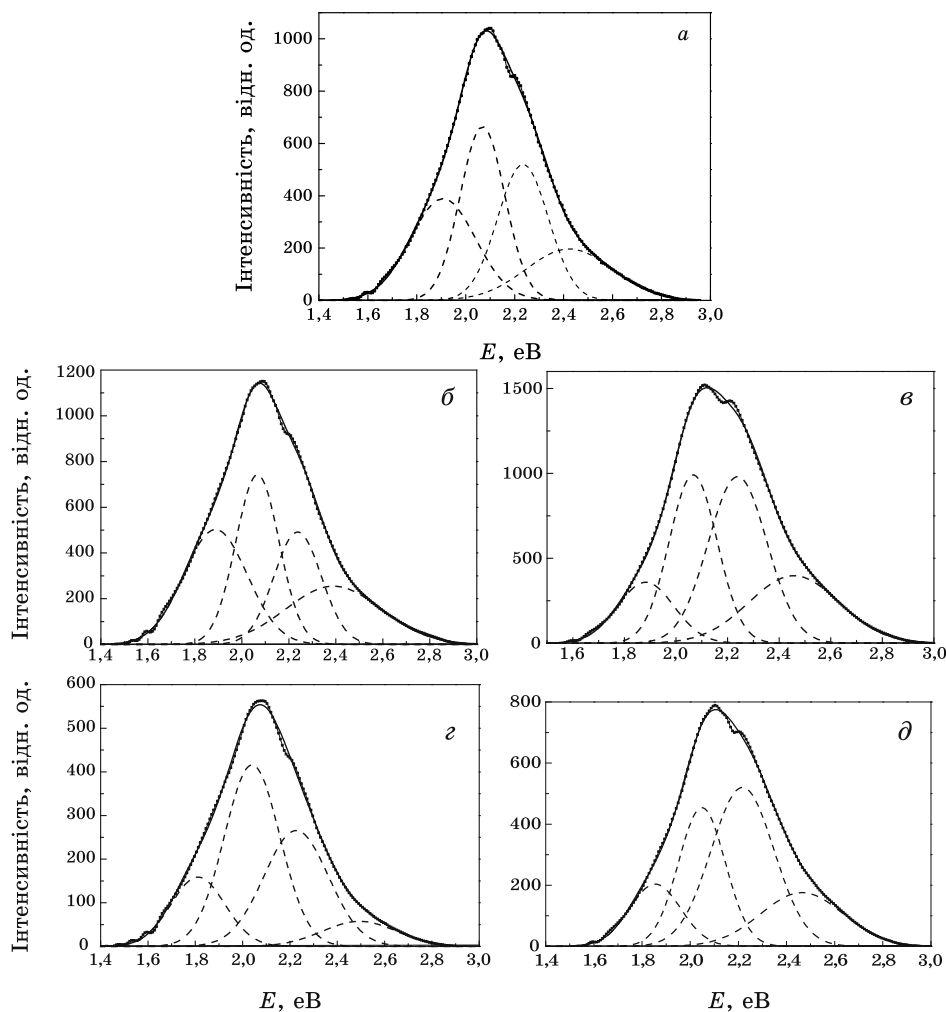


Рис. 8. Розклад на Гавсові компоненти спектрів фотолюмінесценції плівки TiO_2 до (а) та після йонного опромінення з флюенсами $1 \cdot 10^{12}$ (б), $1 \cdot 10^{13}$ (в), $1 \cdot 10^{14}$ (г), $5 \cdot 10^{14}$ йон/см² (д).

окремі компоненти дефектної структури плівок.

На рисунку 8 наведено розклад на окремі компоненти спектрів фотолюмінесценції плівки TiO_2 до та після йонного опромінення з різними флюенсами. Енергії максимумів компонент вказують, що спектер ФЛ обумовлений присутністю на поверхні йонів Ti^{3+} та кисневих вакансій F^+ і F . Крім того, одна з компонент випромінення з максимумом поблизу 2,49 еВ відповідає рекомбінації автолокалізованих екситонів. Енергія максимуму компоненти, обумовленої Ti^{3+} , дорівнює 1,85 еВ. Для заряджених кисневих вакансій максимуми відповідають енергіям 2,05 еВ (F^+) і 2,23 еВ (F).

Залежно від флюенсу інтенсивність випромінення від кожного з цих центрів емісії змінюється. Водночас, як до, так і після радіаційного опромінення плівок, основна частка випромінення пов'язана з наявністю на поверхні TiO_2 заряджених кисневих вакансій.

Можна відмітити, що присутність заряджених кисневих вакансій та автолокалізованих екситонів призводить до рекомбінації фотогенерованих носіїв зарядів. Залежно від флюенсу йонного опромінення спектри ФЛ в цілому та їх компоненти, зв'язані з різними центрами випромінення, змінюються складним чином. Разом з тим, інші типи власних дефектів структури наночастинок TiO_2 , присутність яких впливає на оптичне вбирання в межах забороненої зони, участі у випроміненні не приймають.

Цікаво вивчити, як змінюється ФЛ плівок TiO_2 з наночастинками шляхетних металів Ag, Au при йонному опроміненні з різними флюенсами.

Спектри ФЛ для нанокompatитної плівки TiO_2/Ag подібні до спектрів випромінення тонкої плівки TiO_2 (рис. 9). Гасіння ФЛ розпочинається вже при малих флюенсах і лише при флюенсі $1 \cdot 10^{14}$ йон/см²

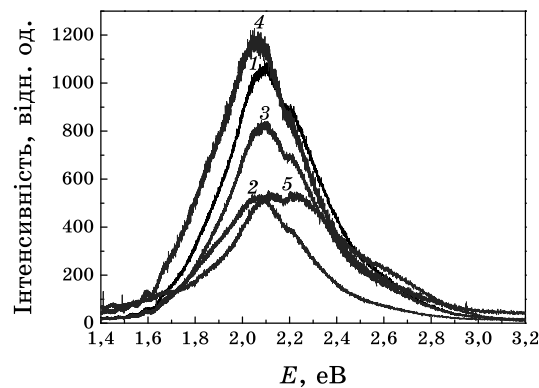


Рис. 9. Спектри фотолюмінесценції плівки TiO_2/Ag у вихідному стані до (1) та після йонного опромінення з флюенсами: $1 \cdot 10^{12}$ (2), $1 \cdot 10^{13}$ (3), $1 \cdot 10^{14}$ (4), $1 \cdot 10^{15}$ йон/см² (5).

інтегральна ФЛ несуттєво перевищує аналогічне значення для неопроміненої плівки TiO_2/Ag .

Переважаючою є інтенсивність компоненти, що відповідає F -центрам випромінювання (рис. 10). Водночас, внесок у випромінювання від F -центру емісії та внаслідок рекомбінації автолокалізованих екситонів більш значний, ніж у плівках TiO_2 . Особливо помітним є внесок від F^+ -центрів при флюенсах $1 \cdot 10^{12}$ і $1 \cdot 10^{14}$ йон/см². Має місце змі-

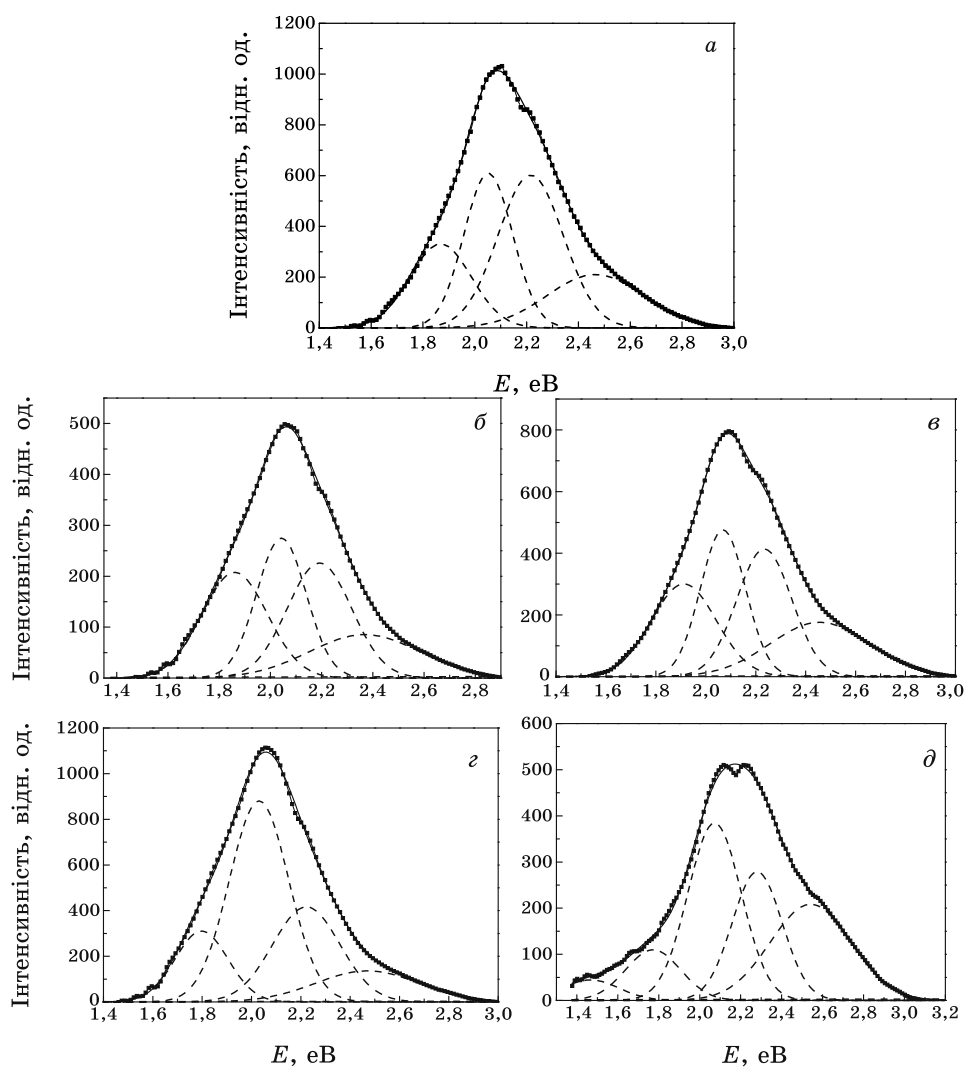


Рис. 10. Розклад спектрів фотолюмінесценції плівки TiO_2/Ag на Гаусові компоненти до (а) та після йонного опромінення з флюенсами: $1 \cdot 10^{12}$ (б), $1 \cdot 10^{13}$ (в), $1 \cdot 10^{14}$ (г), $5 \cdot 10^{14}$ йон/см² (д).

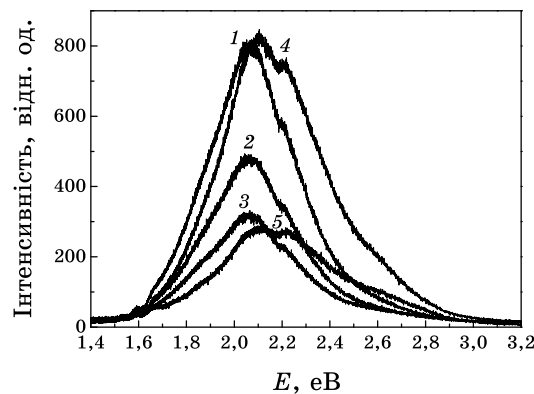


Рис. 11. Спектри фотолюмінесценції плівки TiO_2/Au : вихідний стан до (1) та після йонного опромінення з флюенсами $1 \cdot 10^{12}$ (2), $1 \cdot 10^{13}$ (3), $1 \cdot 10^{14}$ (4), $1 \cdot 10^{15}$ йон/ cm^2 (5).

щення компонент емісії, зв'язаних з присутністю заряджених кисневих вакансій, яке подібне до того, що спостерігалось для плівки TiO_2 .

Спектри випромінення для плівки TiO_2/Au (рис. 11) мають подібний вигляд до спектрів ФЛ плівок TiO_2 та TiO_2/Ag . При підвищенні флюенсів, крім значення $1 \cdot 10^{14}$ йон/ cm^2 , спостерігається гасіння ФЛ, як і у випадку плівки TiO_2/Ag .

Компоненти ФЛ, як видно з рис. 12, що відповідають Ti^{3+} , F^+ і F^- центрам випромінення, а також рекомбінації автолокалізованих екситонів відіграють значну роль у зміні емісії для різних флюенсів. Помітно, що в плівках TiO_2/Au в порівнянні з плівками TiO_2 і TiO_2/Ag , випромінення від F^- центрів значно менше, оскільки збільшується випромінення від F^+ центрів та внаслідок рекомбінації автолокалізованих екситонів.

Очевидно, що рекомбінація фотогенерованих носіїв заряду погіршує фотоактивність наночастинок TiO_2 , але в процесах релаксації електронних збуджень частина власних дефектів структури не приймає участь у випроміненні. Як було показано з досліджень ОП, не меншу, а, можливо, і більш важливу роль відіграють інші власні дефекти структури, концентрація яких, особливо F^{2+} -центрів, суттєво змінюється залежно від флюенсу йонного опромінення. З цих досліджень витікає, що не можна виділити лише один тип дефектів, який визначає фотокаталітичну активність тонких плівок з наночастинами TiO_2 . Фотоактивність TiO_2 визначається присутністю різних типів дефектів, що перебудовуються за наявності в плівках TiO_2 наночастинок шляхетних металів та через зміну флюенсів радіаційного опромінення.

Щоб встановити фотоактивність плівок TiO_2 та TiO_2/Au , TiO_2/Ag

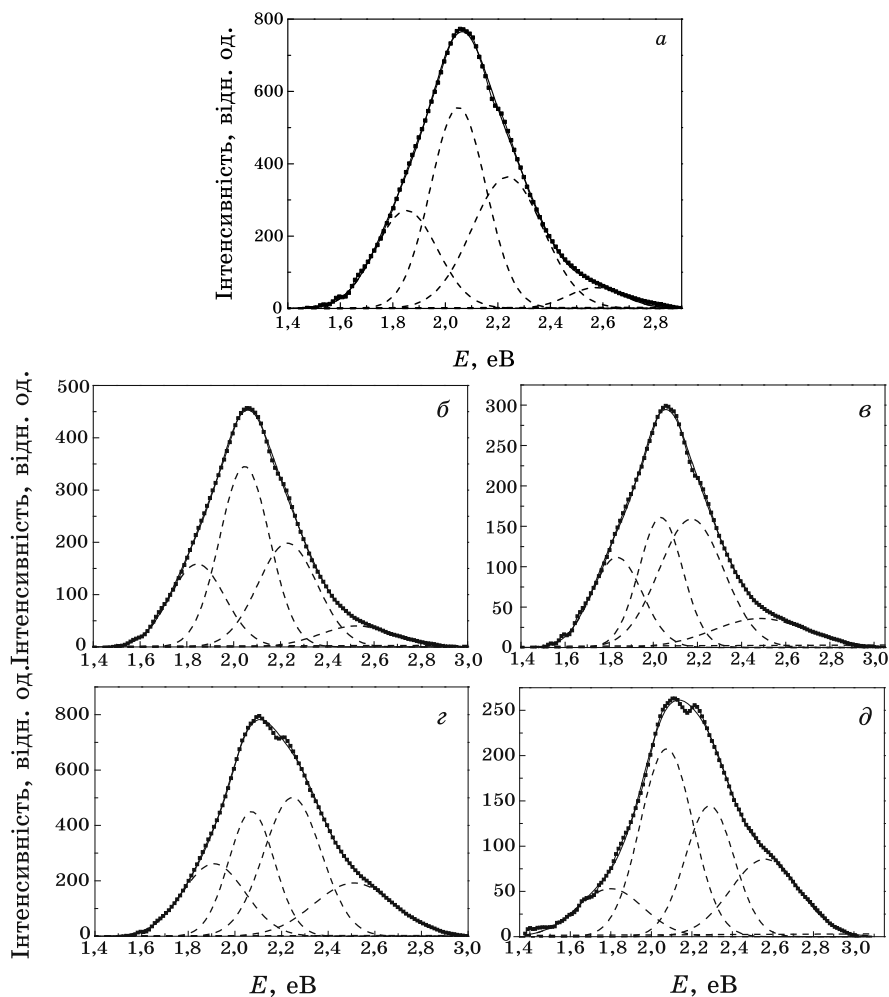


Рис. 12. Розклад спектрів фотолюмінесценції плівки TiO_2/Au на Гаусові компоненти до (а) та після йонного опромінення з флюенсами: $1 \cdot 10^{12}$ (б), $1 \cdot 10^{13}$ (в), $1 \cdot 10^{14}$ (г), $5 \cdot 10^{14}$ йон/см² (д).

до та після радіаційної модифікації різними флюенсами, можна визначити швидкість розпаду органічних речовин при їх освітленні УФ-світлом.

3.3. Фотокаталітична активність плівок TiO_2 , TiO_2/Ag , TiO_2/Au до та після радіаційної модифікації йонами Ti^+

Фотокаталітична активність плівок TiO_2 , TiO_2/Ag , TiO_2/Au визначалась за розкладом барвника родаміну Б (РБ) при дії УФ-світла.

Має місце збудження електронів валентної зони в зону провідності при опроміненні TiO_2 УФ-світлом. Частина електронів зони провідності TiO_2 захоплюється молекулами кисню, з утворенням кисневих радикалів, а частина рекомбінує. Дірки валентної зони формують поверхнево зв'язані ОН-радикали при окисненні поверхневих ОН-груп та поверхневих молекул води [13]. Відокремлення зарядів на TiO_2 визначає ефективність розкладу РБ при опроміненні УФ-світлом. Наночастинки металів на поверхні діоксиду титану можуть виступати центрами відокремлення зарядів [14, 15]. Процес переносу електрона із зони провідності TiO_2 до металів є термодинамічно можливим, тому що рівень Фермі діоксиду титану є значно нижчим, ніж для срібла [14]. У місцях контакту метал-напівпровідник відбувається формування бар'єру Шоттки, який покращує процес відокремлення зарядів, а отже фотокаталітичну активність TiO_2 . Необхідно мати на увазі, що наявність срібла сприяє збільшенню ймовірності захоплення дірок великим числом негативно заряджених наночастинок Ag на поверхні TiO_2 , що може вести до зниження його активності [13–15].

На рисунку 13 показано кінетичні криві фоторозкладу РБ за участю плівки TiO_2 . Розрахована з цих кривих константа швидкості фоторозкладу барвника становить $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$. Після бомбардування йонами Ti^+ з незначним флюенсом (10^{12} йон/ см^2) розклад барвника значно збільшується. При флюенсах 10^{13} і 10^{14} йон/ см^2 константи швидкості фоторозкладу близькі до значень неопроміненої плівки TiO_2 .

Йонне бомбардування зі значним флюенсом ($5 \cdot 10^{14}$ йон/ см^2) призводить до того, що константа швидкості досягає рівня, який має

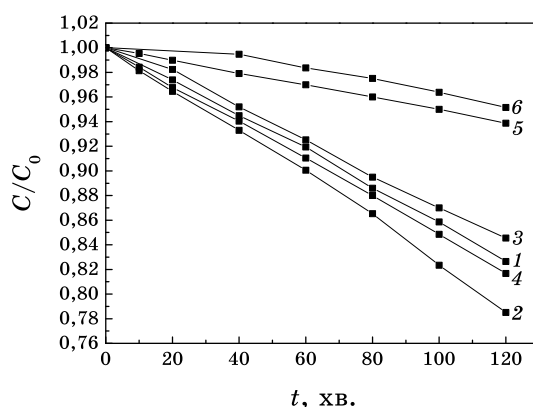


Рис. 13. Кінетичні криві фоторозкладу барвника родаміну Б за участю плівки TiO_2 у вихідному стані (1) та після йонного опромінення ($E = 140 \text{ кеВ}$) з флюенсами $1 \cdot 10^{12}$ (2), $1 \cdot 10^{13}$ (3), $1 \cdot 10^{14}$ (4), $5 \cdot 10^{14}$ йон/ см^2 (5), а також без використання плівки (яловий дослід) (6).

місце за відсутности фотокаталізатора (яловий дослід).

На відміну від плівки TiO_2 , застосування у фотокаталізі плівки TiO_2/Ag (рис. 14) призводить до найбільшої константи швидкості при найвищому значенні флюенсу ($5 \cdot 10^{14}$ йон/см²). Якщо опромінення флюенсом $1 \cdot 10^{13}$ йон/см² і $1 \cdot 10^{14}$ йон/см² мало змінюють кон-

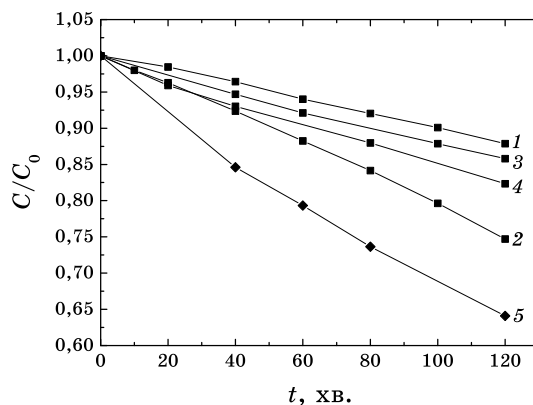


Рис. 14. Кінетичні криві фоторозкладу барвника РБ за участю плівки TiO_2/Ag у вихідному стані (1) та після йонного опромінення з флюенсами $1 \cdot 10^{12}$ (2), $1 \cdot 10^{13}$ (3), $1 \cdot 10^{14}$ (4), $5 \cdot 10^{14}$ йон/см² (5).

ТАБЛИЦЯ 4. Кінетичні параметри процесу фоторозкладу РБ, обчислені в наближенні псевдопершого порядку реакції.

Плівка	Константа швидкості k , хв ⁻¹	t_s , хв
Яловий дослід	$0,7 \cdot 10^{-3}$	1055
TiO_2 (до опромінення)	$2,0 \cdot 10^{-3}$	350
TiO_2 ($1 \cdot 10^{12}$ йон/см ²)	$2,6 \cdot 10^{-3}$	270
TiO_2 ($1 \cdot 10^{13}$ йон/см ²)	$1,9 \cdot 10^{-3}$	350
TiO_2 ($1 \cdot 10^{14}$ йон/см ²)	$2,0 \cdot 10^{-3}$	365
TiO_2 ($5 \cdot 10^{14}$ йон/см ²)	$0,6 \cdot 10^{-3}$	1070
TiO_2/Ag (до опромінення)	$1,5 \cdot 10^{-3}$	480
TiO_2/Ag ($1 \cdot 10^{12}$ йон/см ²)	$3,0 \cdot 10^{-3}$	235
TiO_2/Ag ($1 \cdot 10^{13}$ йон/см ²)	$1,7 \cdot 10^{-3}$	420
TiO_2/Ag ($1 \cdot 10^{14}$ йон/см ²)	$1,9 \cdot 10^{-3}$	370
TiO_2/Ag ($5 \cdot 10^{14}$ йон/см ²)	$5,0 \cdot 10^{-3}$	140
TiO_2/Au (до опромінення)	$1,4 \cdot 10^{-3}$	500
TiO_2/Au ($1 \cdot 10^{12}$ йон/см ²)	$1,8 \cdot 10^{-3}$	380
TiO_2/Au ($1 \cdot 10^{13}$ йон/см ²)	$2,0 \cdot 10^{-3}$	330
TiO_2/Au ($1 \cdot 10^{14}$ йон/см ²)	$1,4 \cdot 10^{-3}$	495
TiO_2/Au ($5 \cdot 10^{14}$ йон/см ²)	$0,9 \cdot 10^{-3}$	700

станту швидкості і порівняно з використанням неопроміненої плівки TiO_2/Ag , то опромінення з флюенсом $1 \cdot 10^{12}$ йон/см² значно підвищує її величину.

Опромінення йонами плівок TiO_2/Au також суттєво змінює константи швидкості фоторозкладу РБ. Найбільшими вони є при флюенсах $1 \cdot 10^{12}$ і $1 \cdot 10^{13}$ йон/см². У випадку найвищого флюенсу ($5 \cdot 10^{14}$ йон/см²) константа швидкості стає меншою, ніж при застосуванні неопроміненої плівки TiO_2/Au .

Кінетичні параметри процесу фоторозкладу РБ, обчислені в наближенні псевдопершого порядку реакції, подано в табл. 4. Результатами розрахунків є константи швидкості реакції k та час напіврозкладу t_s барвника. Як вже відзначалось, має місце зниження активності для зразків з металами до опромінення, що може бути наслідком значних розмірів наночастинок золота і срібла та екранування ними великої частини поверхні плівки каталізатора.

З розгляду значень k та t_s видно, що включення наночастинок шляхетних металів Ag і Au призводить до погіршення фотоактивності TiO_2 . Водночас, видно, що залежно від величини флюенсу йонного опромінення, можна змінювати кінетичні параметри процесу фоторозкладу в широких межах. Так, для плівки TiO_2 ці параметри значно покращуються при флюенсі $1 \cdot 10^{12}$ йон/см² і суттєво погіршуються при флюенсі $5 \cdot 10^{14}$ йон/см² в порівнянні з неопроміненим зразком. Для плівки TiO_2/Ag покращення вказаних параметрів має місце при всіх флюенсах, а при флюенсах $1 \cdot 10^{12}$ йон/см² і $5 \cdot 10^{14}$ йон/см² значення цих параметрів значно більше, ніж для плівки TiO_2 . Для плівки TiO_2/Au підвищення кінетичних параметрів відбувається при флюенсах $1 \cdot 10^{12}$ йон/см² і $1 \cdot 10^{13}$ йон/см² (рис. 15) Разом з тим, ці параметри вказують, що йонне опромінення мен-

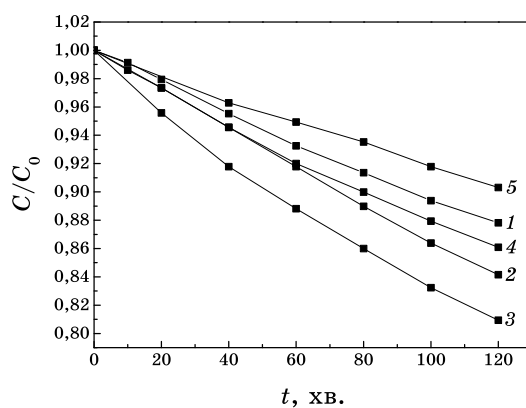


Рис. 15. Кінетичні криві фоторозкладу барвника РБ за участю плівки TiO_2/Au у вихідному стані (1) та після йонного опромінення з флюенсами $1 \cdot 10^{12}$ (2), $1 \cdot 10^{13}$ (3), $1 \cdot 10^{14}$ (4), $5 \cdot 10^{14}$ (5).

шою мірою впливає на покращення фотокаталітичної активності цих плівок у порівнянні з плівками TiO_2 і TiO_2/Ag .

Таким чином, показано, що включення наночастинок шляхетних металів не завжди призводить до покращення кінетичних параметрів фоторозкладу барвника РБ. Опромінення йонами може як покращувати, так і погіршувати фотокаталітичні властивості плівок TiO_2 і TiO_2/Au , або лише покращувати ці властивості, як видно для плівок TiO_2/Ag . Разом з тим, можна підібрати оптимальні флюенси йонного опромінення, за яких відбувається суттєве покращення кінетичних параметрів фоторозкладу органічних речовин.

Порівнюючи результати фоторозкладу барвника РБ з дослідженнями оптичної провідності та фотолюмінесценції, можна відмітити, що значну роль у сенсibilізації фотоактивності відіграють власні дефекти структури наночастинок TiO_2 та їх модифікація опроміненням високоенергетичними бомбівними частинками. Це обумовлено присутністю в TiO_2 заряджених F^+ - і F^- -центрів, природа яких під дією опромінення та в присутності металів може змінюватись.

Виявляється, що фотогенерація носіїв зарядів, їх відокремлення, релаксація електронних збуджень не зв'язані з одним з факторів, який би міг бути визначальним у покращенні фотокаталітичної активності плівок TiO_2 . Водночас, очевидно, що суттєвий вплив на кінетику фотокаталітичного розкладу речовин виявляють сукупність різноманітних факторів, в якій значну роль відіграють різні типи власних дефектів та їх модифікація радіаційним опроміненням та наночастинами шляхетних металів Au, Ag.

4. ВИСНОВКИ

Дослідження спектральної залежності оптичної провідності $\sigma(E)$ плівок TiO_2 , TiO_2/Au , TiO_2/Ag вказує на присутність в межах забороненої зони власних дефектів структури: F^{2+} -, F^- і F^+ -центрів, йонів Ti^{3+} та міжвузлових атомів Ti в тетраедричних та октаедричних порах ґратниці анатазу. Опромінення цих плівок йонами Ti^+ ($E_i = 140$ кеВ) з флюенсами $1 \cdot 10^{12}$, $1 \cdot 10^{13}$, $1 \cdot 10^{14}$, $5 \cdot 10^{14}$ йон/см² призводить до суттєвої трансформації дефектної структури, яка значним чином відрізняється для чистої плівки TiO_2 та плівки з металами. Значна перебудова спектральної залежності ОП $\sigma(E)$ свідчить про складні процеси фотогенерації носіїв зарядів, їх відокремлення, рекомбінації електрон-діркових пар, які можуть суттєво змінюватися залежно від типу плівок та їх дозового навантаження при йонному опроміненні.

Спектри фотолюмінесценції плівок вказують на випромінення у видимому діапазоні зумовлене наявністю Ti^{3+} , F^- і F^+ -центрів та рекомбінацією автолокалізованих екситонів. Роль указаних центрів рекомбінації значним чином залежить від наявності в плівках на-

ночастинок шляхетних металів та дози вбирання йонного опромінення. Для кожної з плівок існують оптимальні флюенси опромінення, за яких має місце найбільше гасіння фотолюмінесценції, що може впливати на фотокаталітичну активність плівок.

Кінетичні параметри фоторозкладу барвника родаміну Б (константа швидкості фоторозкладу і час напіврозкладу) значно відрізняються для чистих плівок TiO₂ і модифікованих наночастинками Au, Ag до та після йонного опромінення з різними флюенсами. Найбільш оптимальним є флюенс у $1 \cdot 10^{12}$ йон/см², при якому всі плівки показали вище значення кінетичних параметрів. Саме при такому значенні флюенсу сукупність характеристик плівок, яка включає природу власних дефектів анатазу, відповідні електронні переходи, що впливають на фотогенерацію носіїв зарядів, релаксацію електронних збуджень, відокремлення електрон-діркових пар, визначає механізми покращення фотокаталітичних властивостей тонких плівок TiO₂.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. M. Epifani, C. Giannini, L. Tapfer, and L. Vasanelli, *Journal of the American Ceramic Society*, **83**, No. 10: 2385 (2000).
2. Н. В. Вітюк, Г. М. Єременко, Н. П. Смірнова, П. П. Горбик та ін., *Фізика і хімія твердого тіла*, **8**, № 4: 776 (2007).
3. Н. Вітюк, Я. Дивінський, Н. Смірнова, Г. Єременко, О. Оранська, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **9**: 76 (2003).
4. Wan-Jian Yin, Shiyu Chen, Ji-Hui Yang et al., *Applied Physics Letters*, **96**: 221901 (2010).
5. J. Chem, L.-B. Lin, F. Q. Jing, *J. Phys. Chem. Solids*, **62**: 1257 (2001).
6. P. Jeske, G. Haselhorst, T. Weyhermuller, K. Wieghart, and B. Nuber, *Inorg. Chem.*, **33**, No. 11: 2462 (1994).
7. J. Nowotny, T. Bak, M. K. Nowotny, L. R. Sheppard, *J. Phys. Chem. B*, **110**: 18492 (2006).
8. А. А. Лисаченко, В. Н. Кузнецов, М. Н. Захаров, Р. В. Михайлов, *Кінетика і катализ*, **45**, № 2: 205 (2004).
9. N. Daude, C. Gout, and C. Jouanin, *Phys. Rev. B*, **15**: 3229 (1977).
10. N. Serpone, D. Lawless, and R. Khairutdinov, *J. Phys. Chem.*, **99**: 16646 (1995).
11. Т. О. Буско, О. П. Дмитренко, М. П. Куліш та ін., *ВАНТ*, **98**, № 4: 3 (2011).
12. Jin Jun, M. Dhayal, J.-H. Shin, J.-C. Kim, and N. Getoff, *Rad. Phys. and Chem.*, **75**: 583 (2006).
13. Ю. І. Гнатюк, Є. В. Мануйлов, Н. П. Смірнова, Г. М. Єременко, *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**: 107 (2006).
14. C. He, Y. Yu, X. Hu, and A. Larbot, *Appl. Surf. Sci.*, **200**: 239 (2002).
15. H. Sung-Suh, J. Choi, H. Nah, S. Koo, and Y. Bae, *J. Photochem. Photobiol. A*, **163**: 37 (2004).