

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

© 2012 В. М. Иевлев<sup>1,2</sup>, С. Б. Куцев<sup>3</sup>, А. Н. Лагышев<sup>1</sup>, О. В. Овчинников<sup>1</sup>, Л. Ю. Леонова<sup>1</sup>,  
М. С. Смирнов<sup>1</sup>, А. А. Синельников<sup>1</sup>, А. М. Возгорьков<sup>3</sup>, М. А. Ивкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Ленинский пр-т. 49, 11999 Москва, Россия

<sup>3</sup>Воронежский государственный технический университет, Московский пр-т 14, 394026 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 13.01.2012 г.

**Аннотация.** Исследована взаимосвязь люминесцентных свойств тонкопленочных структур на основе  $\text{TiO}_2$  (рутил) с их структурой, определяемой условиями синтеза (термический отжиг и импульсная фотонная обработка). Установлена корреляция между интенсивностью наблюдаемой фотолюминесценции и изменением размера зерен и субзерен от нанокристаллических до субмикроструктурных. Выявлено влияние легирующих элементов (N и Ni) на интенсивность полосы люминесценции с максимумом около 825 нм.

**Ключевые слова:** диоксид титана, рутил, тонкие пленки, субструктура, фотолюминесценция, термический отжиг, импульсная фотонная обработка.

### ВВЕДЕНИЕ

Разработке материалов и устройств фотовольтаики, в том числе излучателей повышенной яркости, уделяется большое внимание [1—5]. Среди наиболее распространенных подходов в решении такого рода задач — создание гетероструктур на основе пористого кремния, GaAs, квантовых точек, органических молекул. Большинство имеющихся на сегодня технологий получения высокоэффективных излучателей остаются далекими от совершенства и имеют высокую стоимость. Одними из наиболее перспективных и экологически чистых признаются технологии получения тонкопленочных керамических материалов, в том числе, на основе  $\text{TiO}_2$  [6, 7]. Однако разработка технологий получения излучателей на основе  $\text{TiO}_2$  сталкиваются с фундаментальной проблемой создания  $p$ - $n$ -перехода  $\text{TiO}_2(n)/\text{TiO}_2(p)$ . Она связана с тем, что  $\text{TiO}_2$  имеет ярко выраженный  $n$ -тип проводимости [8]. Поэтому необходима разработка керамик  $\text{TiO}_2$  с примесной проводимостью  $p$ -типа, не приводящих к формированию новых кристаллических фаз. В настоящее время известны отдельные работы в этом направлении, предсказывающие, что введение атомов N, Co, Fe и Ni может обеспечить  $p$ -тип проводимости, а введение В, I, V, Cr —  $n$ -тип проводимости [9—13]. Имеются данные, свидетельствующие о том, что одна и та же примесь, например, азот, в разных условиях допирования может

приводить, как к усилению  $n$ -типа проводимости, так и  $p$ -типа проводимости [14]. Остается нерешенной проблема разработки способов эффективного легирования тонкопленочных керамик с целью получения примесной проводимости  $n$ - и  $p$ - типов и гетероструктур на их основе.

При выборе способа получения тонкопленочных керамик исходят из требований как к параметрам пленок (по структуре, субструктуре, свойствам), так и к предельно допустимым температурным режимам синтеза. Анализ опубликованных работ показывает, что ведутся интенсивные исследования роста пленок в относительно низкотемпературных процессах: химическое газофазное осаждение (ХГФО) с различными прекурсорами [15], магнетронное распыление [16], лазерная абляция [17]. Снизить температурную нагрузку позволяет фотонная активация процессов [18—20]. Однако остается невыясненным влияние сопутствующих процессу оксидирования примесей на физико-химические свойства получаемых тонкопленочных структур. Следует еще отметить, что большинство исследований выполнено для анатаза, синтезированного традиционными технологиями синтеза порошков и тонких пленок [21—25]. В ряде работ, наряду с изменениями абсорбционных свойств, анализировались и люминесцентные при фазовых превращениях анатаз — рутил [26—28]. Данные, полученные таким подходом, для тонкопленочных

образцов пока крайне ограничены и неоднозначны. Структура центров люминесценции остается малоисследованной. Вместе с тем люминесценцию отличает высокая чувствительность к наличию в кристаллической структуре примесей и дефектов. Они изменяют как спектральный состав, так и интенсивность люминесценции. В то же время системных исследований ее зависимости от размера зерен (субзерен) пленки рутила в широком интервале изменения их дисперсности не проводилось.

Цель настоящей работы — установление зависимости люминесцентных свойств тонкопленочных образцов диоксида титана от процессов их синтеза, структуры и легирующих элементов (N и Ni).

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для выяснения зависимости люминесцентных свойств пленок  $\text{TiO}_2$  от размера зерен и субзерен, вида легирующих элементов целесообразно иметь возможность изменения элементов субструктуры (зерен и субзерен) однофазных образцов с одноосной нормальной текстурой. Один из способов формирования ориентированных пленочных структур  $\text{TiO}_2$  — хемозпитаксия в процессе оксидирования эпитаксиальных (монокристаллических) пленок Ti. Реализация топохимического процесса обеспечивает надежный прогноз ориентационных соотношений между оксидом и металлом на основе обобщенных кристаллогеометрических критериев [29]. Предсказываемая многоориентационная хемозпитаксия в эквивалентных ориентационных соотношениях вследствие разной симметрии сопрягаемых плоскостей оксида и металла, определяет формирование пленок заданной ориентации [30]. Режим процесса обеспечивает полное оксидирование металла и дисперсность субструктуры пленки оксида.

Монокристаллические (эпитаксиальные) пленки Ti ориентации (0001) толщиной 40÷50 нм выращивали методом электронно-лучевого испарения и конденсации на поверхности синтетической слюды (фторфлогопит) при температуре подложки не менее 773 К в установке с безмасляными средствами откачки (рабочее давление не выше  $10^{-4}$  Па). Скорость конденсации Ti около  $15 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ . Выбор в качестве ориентирующей подложки фторфлогопита (Ф) объясняется существенно большей шириной запрещенной зоны, чем у диоксида титана.

Оксидирование пленок осуществляли двумя способами:

— термический отжиг (ТО) в печи резистивного нагрева при температурах 673, 873, 1073 и 1273 К. Время отжига составляло 10 минут;

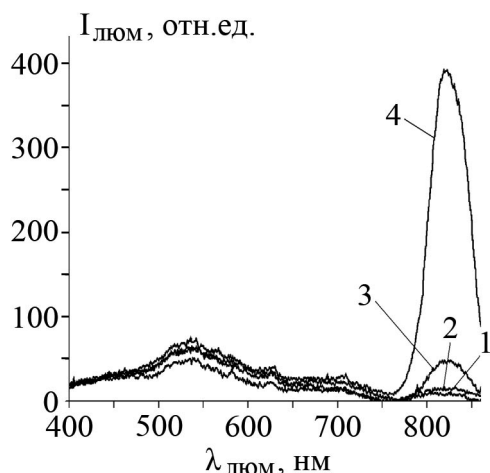
— импульсная фотонная обработка (ИФО) излучением мощных импульсных ксеноновых ламп ИНП 16/250. Время обработки варьировали от 1.4 до 1.8 секунд. При выборе условий ИФО учитывали, что пороговое значение плотности энергии ( $E_n$ ), поступающего на образец излучения, при которой пленка Ti оксидируется до рутила, составляет  $95 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$  (время облучения 1.2 с).

Оксидирование производили не только в атмосфере воздуха, но и в атмосфере чистого кислорода. Такой подход использовали для выявления влияния на свойства получаемых образцов возможного азотирования оксидируемой пленки титана в первых условиях. Для выявления эффекта легирования пленок  $\text{TiO}_2$  атомами Ni, были приготовлены пленки Ti с примесью Ni (~1 ат. %). Образцы получали совместной конденсацией Ti и Ni при подборе соответствующего соотношения скоростей конденсации Ni ( $0.2 \div 0.3 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ ) и титана ( $15 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ ).

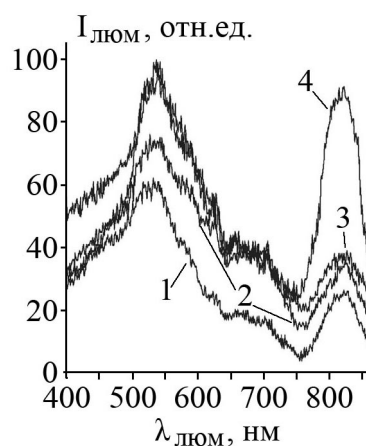
Измерения фотолюминесценции образцов проводили на автоматическом спектрально-люминесцентном комплексе [31]. Спектры люминесценции в спектральной области 400÷860 нм регистрировали с помощью дифракционного монохроматора МДР-23 (ЛОМО, Россия), к выходной щели которого подключен фотоэлектронный умножитель R928P (Hamamatsu, Япония), работающий в режиме счета фотонов, с источником питания С4900-51 (Hamamatsu, Япония). Образец помещали в вакуумный оптический криостат, в котором достигали давление  $10^{-4}$  Па, и охлаждали до температуры 77 К. Управление световыми потоками возбуждения и регистрация импульсов ФЭУ осуществляли с помощью компьютера, через блок сопряжения. Люминесценцию возбуждали азотным лазером ЛГИ-21 с длиной волны 337 нм, мощностью на выходе излучателя 3 кВт, длительностью импульса 8 нс и частотой следования импульсов 100 Гц.

Структуру и ориентацию пленок исследовали методами дифракции электронов и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопах ЭМВ-100БР и Теснаі G2 20F S-T (FEI)\*. Качественную оценку наличия примеси проводили получением РЭМ-изображений в обратно рассеянных электронах на микроскопе NVision 40 (Carl Zeiss).

\* Исследование на микроскопе Теснаі G2 20F S-T (FEI) выполнено в Центре НСМН БелГУ.



**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции тонких пленок  $\text{TiO}_2$  (записанные при  $T = 77 \text{ K}$  и  $\lambda_{\text{возб}} = 337 \text{ нм}$ ), полученных ТО на воздухе при: 673 K — 1; 873 K — 2; 1073 K — 3; 1273 K — 4



**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции тонких пленок  $\text{TiO}_2$  (записанные при  $T = 77 \text{ K}$  и  $\lambda_{\text{возб}} = 337 \text{ нм}$ ), полученных ИФО при экспозициях: 1.2 с — 1; 1.4 с — 2; 1.6 с — 3; 1.8 с — 4

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основные закономерности поведения спектров люминесценции пленок  $\text{TiO}_2$ , полученных оксидированием на воздухе ТО и ИФО, приведены, соответственно, на рис. 1 и 2. В спектрах низкотемпературной (77 K) люминесценции пленок  $\text{TiO}_2$ , полученных ТО, наблюдается интенсивная полоса в ближней ИК области с  $\lambda_{\text{max}} = 825 \text{ нм}$  (рис. 1). Кроме того, в коротковолновой части видимого участка для этих же образцов отмечалась широкая, бесструктурная полоса свечения с максимумом при  $\lambda_{\text{max}} = 535\div 545 \text{ нм}$ , которая также как и первая принадлежит к собственным полосам люминесценции чистой двуокиси титана [25—28]. При этом наиболее интенсивное свечение в области 825 нм отмечается для образцов, полученных при максимальной температуре оксидирования, составляющей 1273 K (кривая 4, рис. 1). Для образцов, полученных при температурах ниже 1073 K, свечение в этой полосе предельно слабое. В тоже время увеличение температуры оксидирования в меньшей степени сказывается на интенсивности желто-зеленого свечения.

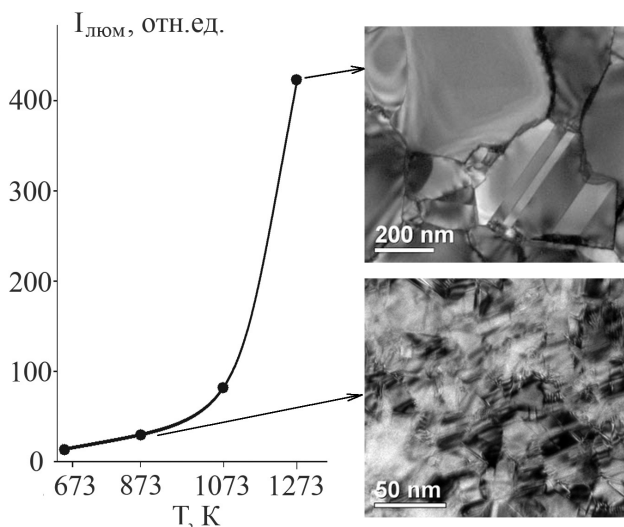
Для образцов, полученных методами ИФО на воздухе, как и для низкотемпературного ТО, люминесцентное свечение в ближней ИК области отсутствует, либо очень слабое (рис. 2); его интенсивность монотонно увеличивается с ростом экспозиции (рис. 2). Свечение с максимумом при 535—545 нм также наблюдается и увеличивается с ростом экспозиции.

Структурные исследования для этих образцов показали следующее. В процессе ТО ориентиро-

ванной нанокристаллической пленки  $\text{Ti}$  в температурном диапазоне 600—700 K в ее объеме образуется эпитаксиальная фаза рутила, текстурированная по соотношениям:

$$(010), [100]\text{TiO}_2 \parallel [(0001), [1\bar{1}00], [10\bar{1}0] \text{ и } [01\bar{1}0]\text{Ti} \quad (1)$$

с небольшой азимутальной разориентацией до  $2^\circ$ : Нанокристаллы рутила за время отжига прорастают на всю толщину пленки вследствие активной взаимной диффузии кислорода по границам зерен. При 673 K средний размер зерен оксида достигает 25 нм. Все отражения на электронограмме для пленки, полученной оксидированием при 873 K, отвечают рутилу. Четкий дифракционный контраст ПЭМ-изображения при ускоряющем напряжении 200 кВ выявляет блочную субструктуру с размерами блоков до 150 нм, зерен и субзерен — около 30 нм. Дальнейшее повышение температуры процесса не изменяет ориентационных соотношений (1), и приводит к увеличению размера зерен. Для пленок рутила, полученных при 1273 K, характерны та же ориентации (1) и блочная субструктура (рис. 3) с размером зерен и субзерен от 50 до 500 нм. Собирательная рекристаллизация в процессе оксидирования приводит к увеличению размера зерен, и не устраняет азимутальную разориентацию от соотношения (1). Основные ориентации (1) зерен  $\text{TiO}_2$  и двойниковые к ним предопределяют основные типы большеугловых границ зерен: 120-градусные, двойниковые по плоскостям  $\{101\} \text{TiO}_2$ . Как известно [32], двойникование по плоскостям  $\{101\}$  рутила равносильно повороту решетки двойника вокруг оси  $\langle 010 \rangle$  на  $117.2^\circ$ . Таким об-



**Рис. 3.** Зависимость пиковой интенсивности люминесценции с  $\lambda_{\text{max}} = 825$  нм ориентированных пленок  $\text{TiO}_2$  от температуры отжига и ПЭМ-изображения исследуемых структур

разом, 120-градусные границы зерен можно отнести к специальным границам двойникового типа с угловым несоответствием  $\Delta\theta$  около  $2.8^\circ$ .

В результате ИФО в течение 1.4 с монокристаллическая пленка  $\text{Ti}$  полностью окисляется с образованием рутила. По ориентации и субструктуре она подобна пленке, полученной термическим окислением при 873 К. В тоже время для нее характерна большая дисперсность субструктуры зерна и более узкие двойники. Увеличение  $E_{\text{п}}$  до  $160 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$  (времени экспозиции до 2.0 с) не приводит к каким-либо существенным структурно-фазовым изменениям.

Таким образом, и ИФО, и низкотемпературный ТО формирует пленку оксида  $\text{TiO}_2$  (рутил), состоящую из блоков нанокристаллов размером до 30 нм. Дальнейшее повышение температуры отжига пленки  $\text{Ti}$  приводит к совершенствованию субструктуры, понижению пористости пленки, дисперсности нанозерен  $\text{TiO}_2$ . При этом более интенсивная ИФО оставляет образцы более мелкодисперсными по сравнению с ТО.

Структурные данные, свидетельствующие о том, что  $\text{TiO}_2$  представлен рутилом, согласуются с результатами люминесцентных исследований. Именно для кристаллической модификации  $\text{TiO}_2$ -рутила характерна полоса в ближней ИК области с максимумом 825 нм [27]. Она имеет рекомбинационный характер, поскольку стоксов сдвиг составляет 2.1 эВ. В работе [27] это свечение наблю-

далось для монокристаллического рутила и связывалось с захватом свободного электрона на центр люминесценции из зоны проводимости (механизм Ламбэ-Клика). За эту люминесценцию по данным работ [27, 28, 33—37] ответственны собственные дефекты  $\text{TiO}_2$  (вакансии кислорода  $V_{\text{O}}^-$ , межузельный титан  $\text{Ti}_i^+$ ). Следует заметить, что в работах [34, 37] найдена зависимость интенсивности люминесценции в этой полосе от концентрации кислородных вакансий. Таким образом, будем учитывать при дальнейшем анализе результатов, что кислородные вакансии могут входить в состав центров ИК-люминесценции.

За свечение в коротковолновой области по данным работ [28] отвечают иные дефекты. Это свечение отмечалось, как для рутила, так и для анатаза, с тем лишь отличием, что во втором случае интенсивность свечения существенно выше [27, 28, 38]. Эта люминесценция также рекомбинационная (стоксов сдвиг относительно края фундаментального поглощения — 0.8 эВ). Однако его природа и механизмы более неоднозначны, чем в ИК-полосе [31—33]. Большинство авторов склоняется к связи этого свечения с дефектами, расположенными в приповерхностной области кристаллитов [28]. С учетом этих обстоятельств можно заключить, что поведение менее интенсивной желто-зеленой полосы не противоречит полученным структурным данным. Низкая интенсивность этой полосы связана с меньшей в фазе рутила концентрацией центров люминесценции за нее ответственных, чем в анатазе. Эти дефекты могут быть сконцентрированы в границах зерен, имеющих иную атомную структуру. Вместе с тем представленные на рис. 1 и 2 данные свидетельствуют о том, что с повышением структурного совершенства пленок интенсивность зелено-желтого свечения возрастает.

Еще одной принципиально важной обнаруженной закономерностью для всех из исследованных образцов является зависимость интенсивности ИК-люминесценции от степени структурного совершенства пленки  $\text{TiO}_2$ . Для ТО эту закономерность демонстрирует рис. 3. Полученные зависимости пиковой интенсивности для свечения в полосе с  $\lambda_{\text{max}} = 825$  нм ориентированных пленок  $\text{TiO}_2$  от температуры отжига на воздухе сопоставляли с ПЭМ-изображениями исследуемых структур. С увеличением степени структурного совершенства снижается удельная поверхность границ (рис. 4) соответственно и концентрация поверхностных дефектов, выступающих в роли центров безызлу-



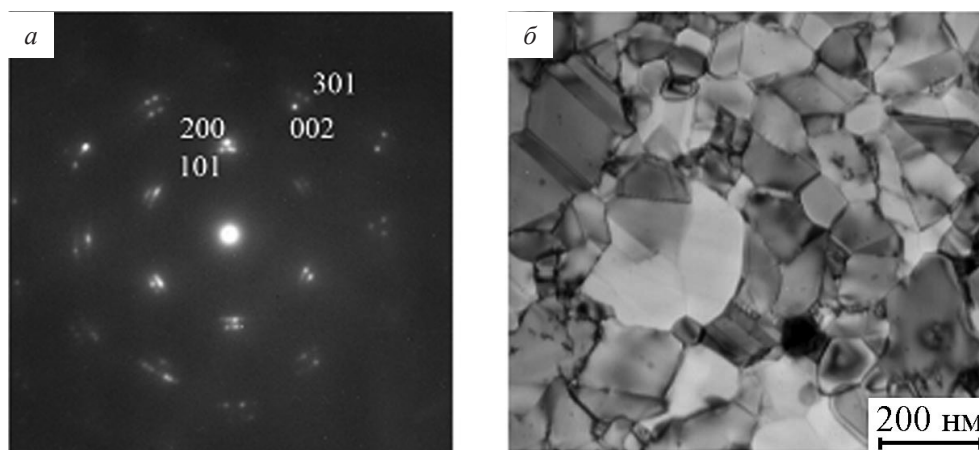


Рис. 4. Электронограмма (а) и ПЭМ-изображение (б) пленки рутила, полученной ТО при 1273 К

чательной рекомбинации. Это приведет к увеличению интенсивности свечения. Однако здесь следует учитывать, что реальная картина может быть усложнена. С одной стороны, увеличение температуры может приводить к росту концентрации кислородных вакансий, что должно способствовать росту интенсивности этой полосы. А с другой, известно [39] о возможности десорбции кислорода с поверхности (до двух монослоев), что будет способствовать формированию кластеров титана — каналов безызлучательной рекомбинации. Это обстоятельство следует рассматривать как конкурирующий канал в общей рекомбинационной картине, что и оставит интенсивность ИК полосы низкой.

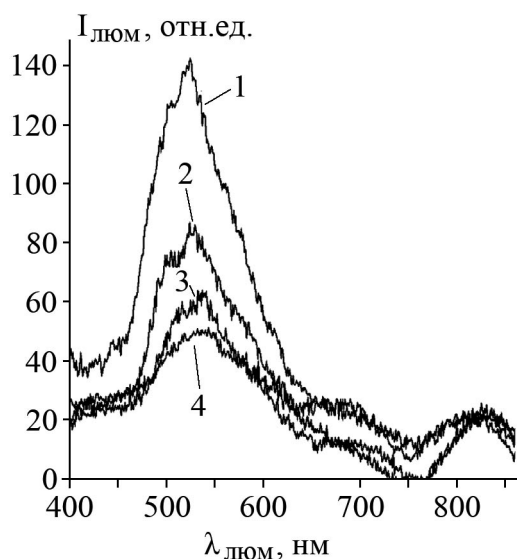


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции тонких пленок  $\text{TiO}_2$  нелегированных 1, 3 и легированных никелем 2, 4 (записанные при  $T = 77 \text{ К}$  и  $\lambda_{\text{возб}} = 337 \text{ нм}$ ), прошедших ТО при 1073 К в кислороде 1, 2 и на воздухе 3, 4

Приведенные рассуждения и данные о субструктуре пленок, приготовленных ИФО, также вполне удовлетворительно объясняют обнаруженные закономерности (рис. 2).

Обратимся теперь к вопросу о том, как сказываются примеси, сопутствующие оксидированию на воздухе, и специальное легирование Тi никелем на структурные и люминесцентные свойства пленок  $\text{TiO}_2$ . На рис. 5 представлены спектры фотолюминесценции тонких пленок  $\text{TiO}_2$ , полученных ТО при 1073 К в кислороде без (кривая 1) и с легирующей примесью Ni — (1 %) (кривая 2). При сравнении этих спектров со спектрами аналогичных образцов, но оксидированных на воздухе (3 и 4), обращает на себя внимание факт сильного тушения ИК-полосы люминесценции и значительное, в 3—3.5 раза (кривая 1, рис. 5) возрастание зелено-желтой полосы без изменения ее формы и положения. Эта полоса снижается при введении примеси Ni (кривая 2, рис. 5) и приближается по интенсивности к пленке  $\text{TiO}_2$ , полученных ТО при 1073 К на воздухе (кривая 3, рис. 5). Кривая 3, также как и кривая 4, соответствующая пленке  $\text{TiO}_2$  с примесью Ni, полученной на воздухе, приближаются по интенсивности в этой области ко всем образцам, полученным при разных температурах (рис. 1).

На рис. 6 представлены электронограмма, светлопольное и темнопольное изображения, характеризующие фазовый состав, ориентацию и субструктуру пленки, полученной оксидированием при 873 К, легированной Ni пленки Тi. Как и в случае с оксидированием пленок чистого титана, при оксидировании легированных никелем пленок все отражения на электронограмме соответствуют рутилу, за исключением слабых отражений 001,

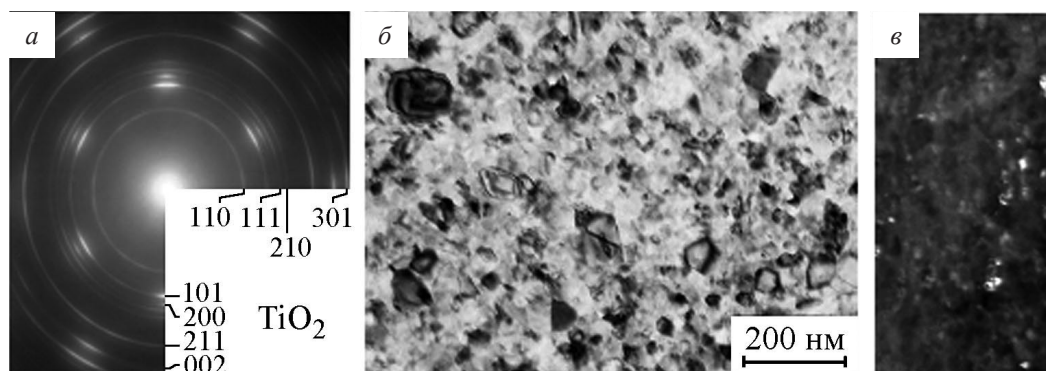


Рис. 6. Электронограмма (а), светлопольное (б) и темнопольное (в пучке 110) ПЭМ-изображения пленки рутила, полученной полным оксидированием легированной пленки титана (ТО в атмосфере воздуха при 873 К)

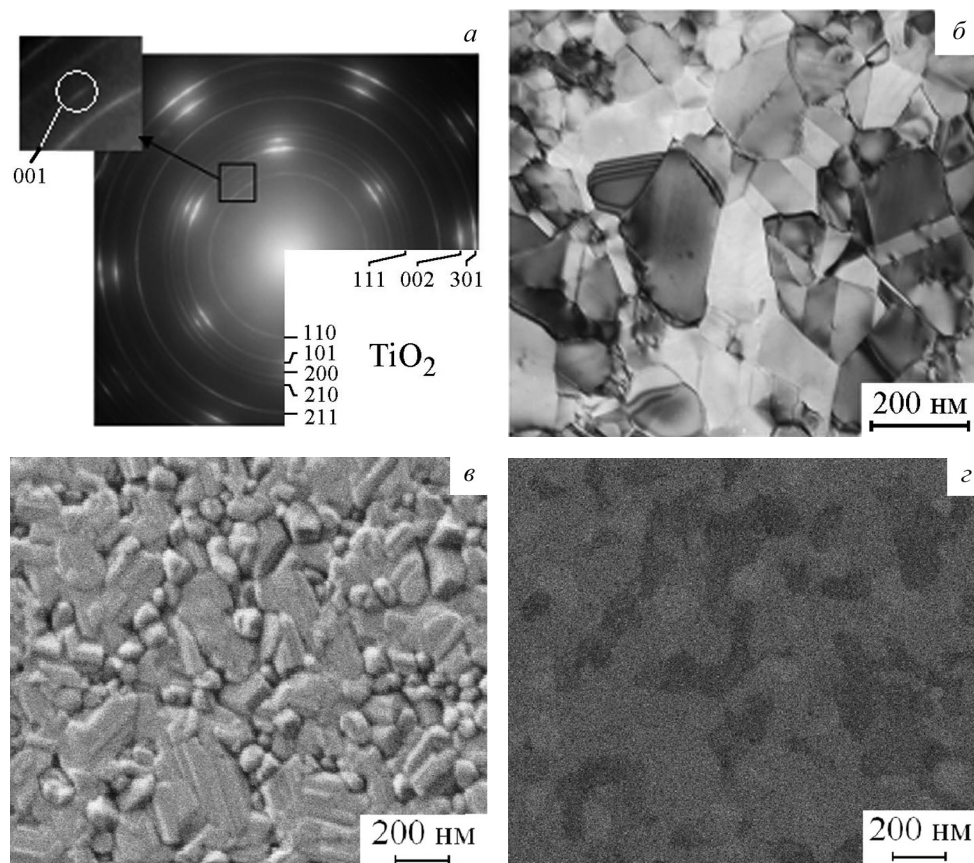
запрещенных структурным фактором для пространственной группы  $P4_2/mnm$ . Их возникновение возможно связано с влиянием легирования. Значения межплоскостных расстояний с точностью до 0.5 % совпадают со значениями для синтетического рутила, представленными в базе данных JCPD 78-2485. Субструктура легированной и нелегированной пленок оксида титана идентичны: три симметрично-эквивалентные ориентации и возможность двойникования кристаллов по плоскостям  $\{101\}$ , наличие произвольно ориентированных зерен обеспечивают высокую дисперсность сплошной пленки. Эпитаксиальные зерна рутила имеют блочную субструктуру: размер блоков до 150 нм, зерен и субзерен — около 20 нм. Поперечный размер отдельных зерен достигает 100 нм. Размер произвольно ориентированных зерен, определенный по темнопольному изображению в отражении 110 (рис. 6в), составляет от 5 до 15 нм.

Представленные на рис. 7 электронограмма и ПЭМ-изображение характеризуют ориентацию и субструктуру пленки, полученной ТО при  $T = 1273$  К. Из них следует, что легирование Ni (1 ат.%) не влияет на ориентацию и субструктуру пленки рутила. Для легированных пленок рутила, полученных при 1273 К, характерны та же ориентация (1) и блочная поликристаллическая субструктура с размером зерен и субзерен от 50 до 500 нм. Собираетельная рекристаллизация в процессе оксидирования при  $0.6T_{\text{пл}}$  приводит к увеличению размера зерен, но не устраняет азимутальную разориентацию от соотношения (1). Отличием от пленок нелегированного рутила является наличие и в этом случае на электронограмме запрещенных рефлексов 001. Методом обратно отраженных электронов (ESB) установлена неоднородность концентрации Ni в пределах пленки  $\text{TiO}_2$ : она выше

в эпитаксиальных блоках (рис. 7в, з). Эти данные позволяют понять, в свою очередь, и поведение спектров люминесценции.

Итак, интенсивность ИК-полосы очень чувствительна к степени дисперсности пленки и к условиям оксидирования. Оксидирование в среде чистого кислорода, т.е. когда из процесса оксидирования исключен азот воздуха (кривая 1, рис. 5) приводит к практически полному тушению ИК-люминесценции. Этот факт согласуется с данными работ [36, 37] и подтверждает точку зрения о том, что в состав центра люминесценции входит кислородная вакансия. Оксидирование в чистом кислороде может снижать эффективность нестехиометрического вакансионного роста. В этом предположении становится понятным снижение интенсивности ИК-люминесценции. Оксидирование на воздухе, наоборот, способствует термодинамическому росту кислородных вакансий за счет влияния азота. Следствием этого может быть большая интенсивность ИК-свечения (рис. 1).

Введение примеси никеля при оксидировании в атмосфере кислорода не приводит к усилению ИК-люминесценции, оставляя ее очень слабой (кривая 2, рис. 5). При оксидировании в атмосфере воздуха примесь никеля тушит ИК-люминесценцию (кривая 4, рис. 5). Эта закономерность, с одной стороны, согласуется с фактом сверхструктурных преобразований в решетке  $\text{TiO}_2$ , следствием которого будет тушение собственной люминесценции рутила. С другой стороны указывает на то, что примесь никеля блокирует абсорбцию азота и мешает эффективной десорбции кислорода из приповерхностной области, что не приводит к росту вакансий. Это заключение имеет подтверждение в спектрах фундаментального поглощения исследованных образцов.



**Рис. 7.** Электронограмма (а) и светлопольное (б) ПЭМ-изображения, РЭМ изображение во вторичных (в) и обратно отраженных электронах (г) пленки рутила, полученной полным окисдением легированной никелем пленки титана (ТО при 1273 К)

Зеленая полоса зависит от введения примеси более сложным образом. Окисдование в атмосфере кислорода усиливает это свечение (кривая 1, рис. 5). При этом структурные исследования говорят о том, что фазовый состав пленок не изменялся от рутила к анатазу, чем объясняется изменение спектрального состава люминесценции в двуокиси титана в работах [33, 34]. Вместе с тем усиление свечения в этом случае указывает на то, что кислородные вакансии не входят в состав центров свечения. Эту точку зрения подтверждает и слабое тушение зелено-желтой полосы примесью никеля в случае окисдования в кислороде. С другой стороны, избыток кислорода может приводить к снижению концентрации поверхностных дефектов, выступающих в роли конкурирующих с люминесценцией центров безызлучательной рекомбинации. Этот факт свидетельствует о более сложной природе центров люминесценции, определяемой не только структурной модификацией решетки  $\text{TiO}_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместный анализ фотолюминесценции и структуры пленок  $\text{TiO}_2$  указывает на сильную зависимость излучательных свойств пленок рутила от размера зерен. Установлена размерная зависимость фотолюминесценции тонких ориентированных пленок рутила, проявляющаяся в 30-кратном снижении интенсивности характерной для рутила полосы в ближней ИК-области ( $\lambda_{\text{max}} \sim 820$  нм) при изменении дисперсности зеренной субструктуры от субмикрористаллической до нанокристаллической. Обнаружена зависимость люминесценции от кислородных вакансий. Введение примеси азота и никеля в диоксид титана приводит к перераспределению интенсивности в полосах люминесценции с  $\lambda_{\text{max}} = 825$  нм и  $\lambda_{\text{max}} = 535 \div 545$  нм, что отражает изменение концентрации центров локализации носителей заряда и безызлучательной рекомбинации.

*Работа выполнена в рамках проекта РФФИ (11-03-12140-офи-м-2011).*



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берг А., Дин П. Светоизлучающие диоды. М.: Мир, 1999. 686 с.
2. Abstreiter G., et al. // *Semicond. Sci Technol.* 1996. V. 11. P. 1525.
3. Trupke T., et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. P. 2996.
4. Алферов Ж. И., Андреев В. М., Румянцев В. Д. // *ФТП.* 2004. Т. 38. Вып. 8. С. 937.
5. Michael O'Neill // *Силовая Электроника.* 2009. № 1. С. 2.
6. Haque S. A., et al. // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. P. 683.
7. Das S., et al. // *Appl Phys. Lett.* 2011. V. 98. P. 202102 1.
8. Ghosh A. K., Wakim F. G., Addiss R. R. // *Phys. Rev.* 1969. V. 184. № 3. P. 979.
9. Das S., et al. // *Mat. Chem. and Phys. Lett.* 2011. V. 127. P. 887.
10. Liao L. C.-K., Lin C.-C. // *Thin Solid Films.* 2008. V. 516. P. 1998.
11. Umebayashi T., et al. // *J. of Phys. and Chem. Sol.* 2002. V. 63. P. 1909.
12. Mowbray D. J., et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 12301.
13. 'Ga o H., et al. // *Chem. Enh. Technol.* 2002. V. 32. № 6. P. 867.
14. Zhao Z., Liu Q. // *J of Physics D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. P. 025105 1.
15. Moro L., et al. // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 81. № 9. P. 6140.
16. Ordine A., et al. // *Surface and Coatings Technology.* 2000. V. 133—134. P. 583.
17. Diegel M., et al. // *Applied physics. A, Materials science & processing.* 1998. V. 66. № 2. P. 183.
18. Huisken F., et al. // *Journal of Nanoparticle Research* 1. 1999. P. 293.
19. Losurdo M., et al. // *Physica Status Solidi (A).* 2009. V. 203. № 7. P. 1607.
20. Ghamsari M. S., Bahramian A. R. // *Materials Letters.* 2008. V. 62. P. 361.
21. Wang Z., Helmersson U., Käll P. O. // *Thin Solid Films.* 2002. V. 405. P. 50.
22. Hasan M. M., et al. // *International Journal of Chemical and Biological Engineering.* 2008. V 1—2. P. 92.
23. Yang C., et al. // *Applied Surface Science.* 2008. V. 254. P. 2685.
24. Amor S. B., et al. // *Surf. Coat. Technol.* 1998. V. 102. P. 63.
25. Asthana A., et al. // *Microscopy and Microanalysis.* 2010. V. 16. P. 1360.
26. Anpo M., Tomonary M., Fox M. A. // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. № 21. P. 7300.
27. Forss L., Schubnell M. // *Appl. Phys. B.* 1993. V. 56. P. 363.
28. Nakajima H., Mori T., Watanabe M. // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 96. № 1. P. 925.
29. Иевлев В. М., Бугаков А. В. Уразова О. А. // *Вестник ВГТУ. Сер. Материаловедение.* 2003. Вып. 1.4. С. 28.
30. Иевлев В. М. и др. // *Материаловедение.* 2011. № 11. С. 8.
31. Smirnov M. S., et al. // *Physica B.: Cond. Mat.* 2009. V. 404. P. 5013.
32. Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Издательство АН СССР, 1947. 144 с.
33. Shi J., et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. № 2. P. 693.
34. Addiss R. R., et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1968. V. 12. № 11. P. 397.
35. Ghosh A. K., Wakim F. G., Addiss R. R. // *Phys. Rev.* 1973. V. 8. № 10. P. 4842.
36. Montocello F., et al. // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 94. № 3. P. 1501.
37. Guidi V., et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. № 1. P. 120.
38. Haart L. G. J., Blasse J. // *J. Sol. State Chem.* 1986. V. 61. № 1. P. 135.
39. Lisachenko A. A., et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 14440.

*Иевлев Валентин Михайлович* — д.ф.-мат.н., профессор, академик РАН, заведующий кафедрой материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208735, e-mail: [rmileme@mail.ru](mailto:rmileme@mail.ru)

*Кущев Сергей Борисович* — д.ф.-мат.н., профессор, Воронежский государственный технический университет; тел.: (473) 2467633, e-mail: [kushev\\_sb@mail.ru](mailto:kushev_sb@mail.ru)

*Латышев Анатолий Николаевич* — д.ф.-мат.н., профессор, кафедра оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208780, e-mail: [opt@phys.vsu.ru](mailto:opt@phys.vsu.ru)

*Ievlev Valentin M.* — grand PhD (Phys.-Math.), professor, Academician, RAS, head of Materials Science and Industry of Nanosystems chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208735, e-mail: [rmileme@mail.ru](mailto:rmileme@mail.ru)

*Kushev Sergey B.* — grand PhD (Phys.-Math.), professor, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2467633, e-mail: [kushev\\_sb@mail.ru](mailto:kushev_sb@mail.ru)

*Latyshev Anatoly N.* — grand PhD (Phys.-Math.), professor, Optics and Spectroscopy chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: [opt@phys.vsu.ru](mailto:opt@phys.vsu.ru)



*Овчинников Олег Владимирович* — д.ф.-мат.н., заведующий кафедрой оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

*Леонова Лиана Юрьевна* — к.ф.-мат.н., доцент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

*Смирнов Михаил Сергеевич* — к.ф.-мат.н., доцент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

*Синельников Александр Алексеевич* — к.ф.-мат.н., заведующий лабораторией, кафедра материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, тел.: (473) 2208735, e-mail: rnileme@mail.ru

*Возгорьков Александр Михайлович* — аспирант кафедры «Общей физики радиоэлектронного профиля, Воронежский государственный технический университет; тел.: (473) 2467633, e-mail: rnileme@mail.ru

*Ивкова Маргарита Александровна* — магистрант 2-го года обучения кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

*Ovchinnikov Oleg V.* — grand PhD (Phys.-Math.), head of Optics and Spectroscopy chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

*Leonova Liana Yu.* — PhD (Phys.-Math.), assistant professor of Optics and Spectroscopy chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

*Smirnov Michael S.* — PhD (Phys.-Math.), assistant professor of Optics and Spectroscopy chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

*Sinelnikov Alexander A.* — PhD (Phys.-Math.), head of laboratory of Materials Science and Industry of Nanosystems chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208735, e-mail: rnileme@mail.ru

*Vozgorkov Alexander M.* — the post-graduate student, General physics of radio-electronic profile chair, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2467633, e-mail: rnileme@mail.ru

*Ivkova Margarita A.* — the undergraduate of Optics and Spectroscopy chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru