

05

Влияние термообработки на структуру пленок диоксида титана

© А.Е. Комлев, А.Е. Лапшин, О.В. Магдысюк,
В.В. Плотников, В.И. Шаповалов, Н.С. Шутова

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
им. В.И. Ульянова (Ленина) „ЛЭТИ“

E-mail: visharovalov@mail.ru

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию 29 марта 2010 г.

Приведены результаты исследования развития при изотермическом отжиге нанокристаллических фаз в пленках диоксида титана. В пленках, имеющих после осаждения разную кристаллическую структуру, термообработка на воздухе и в вакууме в интервале температур 500–700°С приводит к существенно отличающимся результатам.

В пленках диоксида титана TiO_2 встречаются кристаллические фазы двух модификаций: анатаз и рутил. При осаждении методом реактивного распыления обычно получают аморфные [1–4] или текстурированные пленки со структурой анатаза [5–7].

Одним из способов управления физическими свойствами пленок TiO_2 служит изотермический отжиг. Причем результаты изотермического отжига пленок TiO_2 не всегда однозначны. В некоторых работах показано, что после термообработки аморфных пленок на воздухе в интервале температур 300–700°С на дифрактограммах возникают пики анатаза и наиболее интенсивный из них соответствует плоскости (004) [1]. В других случаях в пленках, прошедших термообработку в интервале температур 400–700°С, фиксируется незначительная доля рутила [8].

Целью данной работы было экспериментальное изучение кристаллизации аморфных и аморфно-кристаллических пленок TiO_2 в результате отжига на воздухе и в вакууме в интервале температур 500–700°С.

Пленки были осаждены на подложки из кварцевого стекла методом реактивного магнетронного распыления на постоянном токе в среде

$\text{Ag} + \text{O}_2$. Вакуумная камера объемом $8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ оснащена плоским магнетроном с мишенью, изготовленной из титана марки ВТ-01, диаметром 60 мм. Эксперименты проведены при токе разряда 1.5 А, напряжении на разряде 540 В и постоянных потоках Ag и O_2 , обеспечивающих оксидный режим работы мишени [9]. В двух сериях экспериментов пленки осаждали в течение 20 min с разной скоростью: 10 и 30 nm/min. При обсуждении результатов присвоим образцам из этих серий номера 1 и 2 соответственно. Управление скоростью осаждения пленок достигалось изменением расстояния между подложкой и мишенью магнетрона.

Рентгенофазовые исследования пленок проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре D8-Advance „Bruker“ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, рабочее напряжение 40 kV при токе 40 mA). Фазовый анализ проведен с использованием международной базы данных ICDD 2006. Средний размер кристаллитов, определявшийся по методу Шерера с коррекцией на инструментальное уширение профилей пиков, и соотношение фаз вычислялись с использованием комплекса программ TOPAS, входящего в программное обеспечение дифрактометра.

Рентгенофазовый анализ позволил установить, что только пленки типа 2, осажденные с более высокой скоростью, содержат в аморфной матрице небольшое количество кристаллической фазы рутила со средним размером кристаллитов около 5 nm, тогда как пленки типа 1 были рентгеноаморфны.

Пленки обеих серий подвергали в течение одного часа изотермическому отжигу в воздушной среде и вакууме при остаточном давлении не выше $5 \cdot 10^{10-3} \text{ Pa}$.

Сводные результаты рентгенофазового анализа пленок после изотермического отжига приведены в таблице. Из них следует, что при отжиге в вакууме кристаллическая фаза в пленках типа 1 практически не формируется. В то же время термообработка в воздушной среде приводит к формированию фазы анатаза. На рис. 1 показаны типичные дифрактограммы этих пленок после термообработки на воздухе. Аморфное гало, наблюдаемое на дифрактограммах всех экспериментальных образцов, обусловлено подложкой из кварцевого стекла. Сопоставление средних размеров кристаллитов (см. таблицу) показывает заметный их рост с увеличением температуры отжига. Отметим, что соотношение интенсивностей дифракционных максимумов после отжига при этих температурах соответствует расчетным, что свидетельствует об

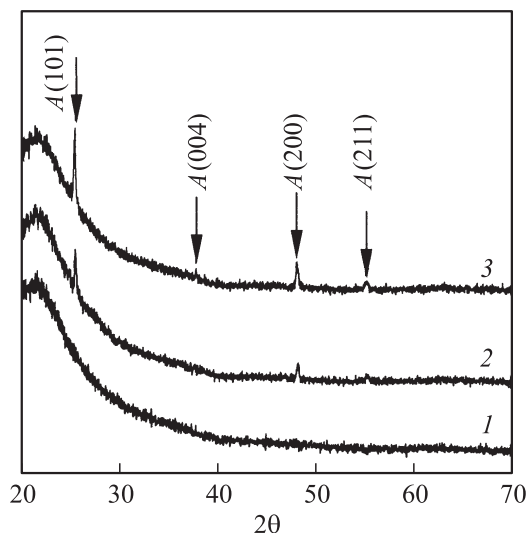


Рис. 1. Типичные дифрактограммы рентгеноаморфных пленок TiO_2 после осаждения (1) и после отжига в течение 1 часа на воздухе при температуре (в $^{\circ}\text{C}$): 2 — 500, 3 — 700.

отсутствии преимущественного направления роста нанокристаллитов, отмеченном в [1].

При термообработке пленок типа 2 на воздухе при 500°C в пленке наряду с увеличением размеров нанокристаллитов рутила (примерно в 2 раза), формируется фаза анатаза (рис. 2, *a*). Обе фазы существенно развиваются при повышении температуры отжига до 700°C , о чем свидетельствует рост среднего размера кристаллитов до 30 и 80 nm для рутила и анатаза соответственно. При этом независимо от температуры доминирует рутиловая фаза. В результате отжига в вакууме (рис. 2, *b*) в пленках формируются тоже обе кристаллические фазы TiO_2 , однако соотношение между ними в зависимости от температуры существенно изменяется. Если после нагрева до 500°C в пленках больше наноразмерной фазы рутила, то после нагрева до 700°C преобладающей становится фаза анатаза. Отметим также, что при обеих температурах отжига средние размеры кристаллитов рутила остаются

Сводные результаты изотермического отжига в течение одного часа пленок YtO_2 , осажденных на кварцевое стекло

После осаждения	Среда	500°C			700°C		
		d, nm		$R/A, \%$	d, nm		$R/A, \%$
		A	R		A	R	
Am (тип 1)	Воздух	140	—	—	180	—	—
	Вакуум	Следы анатаза и рутила			Следы анатаза и рутила		
Am + R (тип 2)	Воздух	Следы анатаза	10	—	80	30	88/12
	Вакуум	35	7	71/29	20	8	14/86

Обозначения, принятые в таблице: Am — рентгеноаморфная фаза; d — средние размеры кристаллитов; A и R — фазы анатаза и рутила соответственно.

практически неизменными, тогда как размеры кристаллитов анатаза даже уменьшаются. Принимая это во внимание, можно предположить, что рост обеих фаз при более высокой температуре отжига происходит преимущественно за счет увеличения общего числа нанокристаллитов, а не увеличения их размеров. Другими словами, при повышении температуры возрастает скорость зародышеобразования при заметном снижении скорости роста зародышей.

Таким образом, результаты изотермического отжига позволяют допустить следующее:

1) аморфные после осаждения пленки имеют высокую концентрацию дефектов по кислороду, препятствующих формированию кристаллических фаз. В связи с этим нагрев в вакууме приводит лишь к зарождению кристаллических фаз, при этом увеличение температуры отжига не стимулирует их развития. Нагрев на воздухе приводит к развитию в пленке анатаза, что связано, скорее всего, с диффузией в нее атмосферного кислорода, снижающего концентрацию дефектов;

2) пленки, осажденные с более высокой скоростью и исходно содержащие рутиловую фазу, имеют меньшую концентрацию дефектов по кислороду. Поэтому термообработка как в вакууме, так и на воздухе приводит к интенсивному развитию в них двух кристаллических фаз.

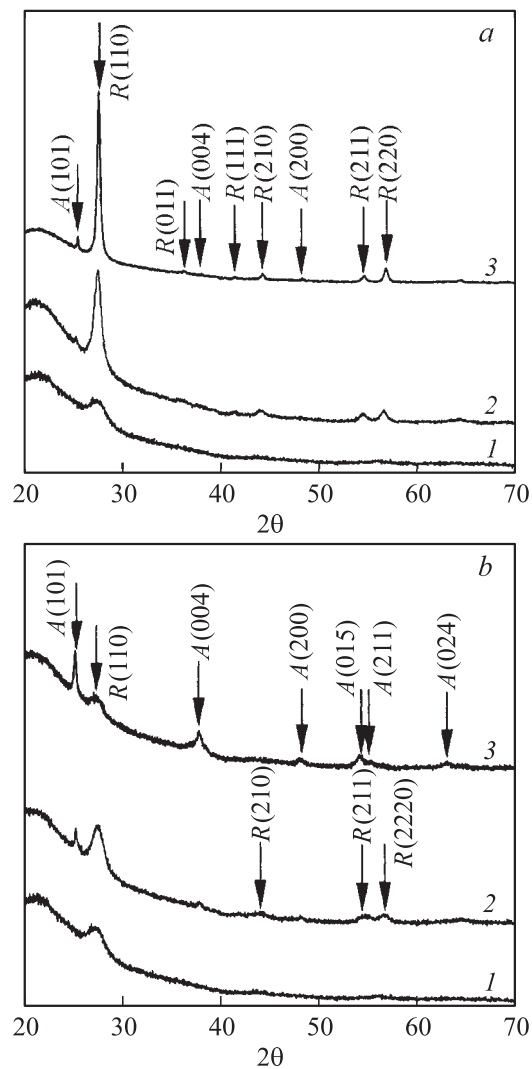


Рис. 2. Типичные дифрактограммы аморфно-кристаллических пленок TiO_2 после осаждения (1) и после отжига в течение 1 часа на воздухе (a) и в вакууме (b) при температуре (в $^\circ\text{C}$): 2 — 500, 3 — 700.

Исследования проводятся при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-03-00777-а).

Список литературы

- [1] *Hou Y.-O., Zhuang D.-M., Zhang G. et al. // Appl. Sur. Sci. 2003. V. 218. N 1–4. P. 98–106.*
- [2] *Sirghi L., Hatanaka Y. // Surf. Sci. 2003. V. 530. P. 323–327.*
- [3] *Zywitzki O., Modes T., Sahm H. et al. // Sur. Coat. Technol. 2004. V. 180–181. P. 538–543.*
- [4] *Martinez A.I., Acosta D.R., Lopez A.A. // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 2335–2344.*
- [5] *Zhang W., Li Y., Zhu S., Wang F. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2003. V. 21. N 6. P. 1877–1882.*
- [6] *Wenjie Z., Ying L., Shenglong Z. et al. // Sur. Coat. Technol. A. 2004. V. 182. P. 192–198.*
- [7] *Zhang W., Li Y., Zhu S., Wang F. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 373. N 3. P. 333–337.*
- [8] *Chen X., Wang X., Hou Y. et al. // J. Catal. 2008. V. 255. P. 59–67.*
- [9] *Barybin A.A., Shapovalov V.I. Nonisothermal chemical model of reactive sputtering // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 054905.*