

Спектры поглощения тонких пленок TiO_2 , синтезированных реактивным высокочастотным магнетронным распылением титана

© В.М. Иевлев⁺, С.Б. Куцев^{*}, А.Н. Латышев⁺, Л.Ю. Леонова[†], О.В. Овчинников⁺, М.С. Смирнов⁺,
Е.В. Попова⁺, А.В. Костюченко⁺, С.А. Солдатенко^{*}

⁺ Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

^{*} Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия

(Получена 29 октября 2013 г. Принята к печати 11 ноября 2013 г.)

Исследованы оптические спектры поглощения тонких пленок TiO_2 разного фазового состава (анатаз, рутил—брукит, анатаз—рутил—брукит), полученных высокочастотным реактивным магнетронным распылением титана в разных атмосферах. Показана возможность применения метода вычитания спектров отдельных фаз в предположении аддитивности вклада каждой фазы в общий спектр при известной ее доле в слое. Выделены спектры фундаментального поглощения всех кристаллических модификаций многофазных пленок, обнаруженных при структурных исследованиях, и установлены края оптических переходов всех составляющих.

1. Введение

В настоящее время активно разрабатываются технологические способы получения тонкопленочных керамик на основе TiO_2 , а также приемы их легирования для получения проводимости p -типа [1–7]. В частности, решение этих задач открывает возможности разработки технологий получения тонкопленочных гетероструктур для различных устройств фотовольтаики [6,7]. В зависимости от способа формирования, термодинамических и кинетических параметров пленки диоксида титана синтезируют в различных структурных модификациях — рутил (R), анатаз (A) или смешанного фазового состава, включая и брукит (B), — что проявляется в их оптических свойствах, поскольку спектры поглощения и люминесценции образцов разной структурной модификации существенно различаются [8–13]. Установлена их зависимость от состава атмосферы, в которой происходит рост пленки [14], температуры последующего отжига [15], типа легирующей примеси [14–23].

В результате теоретических и экспериментальных исследований сложились представления относительно структуры собственной полосы поглощения моно- и поликристаллов рутила и анатаза [16,19–22]. Наиболее изученные и непротиворечивые сведения о длинноволновом крае поглощения относятся к рутилу. Этот край поглощения формируется за счет прямых запрещенных переходов Γ – Γ и непрямых разрешенных переходов Γ – M из валентной зоны в зону проводимости [22]. Длинноволновый край поглощения анатаза образуется также за счет прямых переходов Γ – Γ [15] и непрямых из точки M валентной зоны в точку Γ зоны проводимости [16]. Подтверждено, что в поликристаллических образцах край поглощения формируется так же, как и в монокристаллах [14].

В то же время оптические свойства тонких пленок TiO_2 из-за их сильной зависимости от структуры, мор-

фологии и толщины [8–24] проявляют большое разнообразие, которое каждый раз требует специального рассмотрения. Тонкопленочные образцы в зависимости от температуры подложки в одних случаях имеют аморфную, а в других кристаллическую структуру. В зависимости от скорости конденсации пленки имеют сплошную или островковую морфологию. Размеры островков и их морфологические характеристики (высота, латеральные размеры) зависят от полиморфной модификации TiO_2 . Высота островков разных модификаций заметно отличается от средней толщины пленки. Кроме того, при формировании сплошных пленок методом магнетронного распыления размер нанокристаллитов зависит от толщины пленки [24]. Соответственно спектр флуктуаций поглощения, определяемых статистикой взаимного расположения и размеров островков в пленке, оказывается функцией толщины пленки [25]. Различие по величине диффузной составляющей в отражении света в разных образцах еще более усложняет интерпретацию экспериментальных спектров поглощения. Все это означает, что для измерения коэффициента поглощения, например, затруднено применение методики, при которой необходимо иметь два однородных образца с разной толщиной [26].

Особые сложности возникают, если в пленке одновременно присутствует несколько кристаллических модификаций. Возможность интерпретации спектров ослабления таких тонкопленочных образцов TiO_2 могли бы дать совместные исследования фазового состава, структуры и оптических свойств. В частности, такой подход может позволить решить окончательно задачу установления края для прямых оптических переходов в кристаллической модификации брукита, для которого однозначные сведения о прямых оптических переходах отсутствуют [16–19]. Основная причина нерешенности этой проблемы состоит в технологических трудностях получения однофазных пленок брукита. Для большинства используемых способов синтеза имеет место многофазный состав пленок. Анализ прямых разрешенных

[†] E-mail: liana.leonova@mail.ru

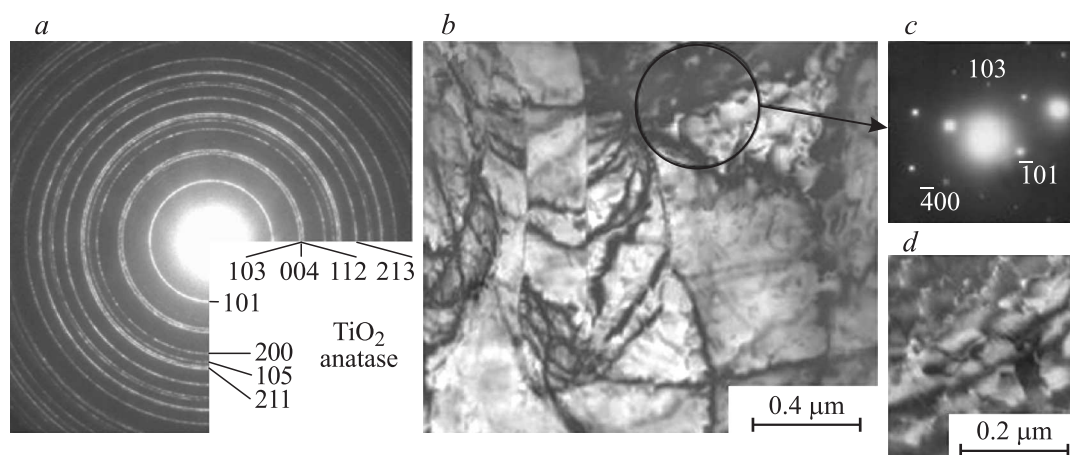


Рис. 1. Электрограмма (а), светлопольное ПЭМ-изображение (b), микроэлектрограмма (с) и увеличенный фрагмент (d) темнопольного ПЭМ-изображения в рефлексе $\bar{1}01$ пленки А, полученной в среде аргона и кислорода на фторфлогопите при $T_s = 300$ К и подвергнутой отжигу в вакууме при 970 К (тип I).

оптических переходов для брукита в таком случае затруднен вследствие перекрытия коротковолновой части спектра интенсивными полосами прямых оптических переходов в рутиле и анатазе. В настоящей работе проведены такие совместные исследования и показана возможность анализа спектральных свойств тонких пленок диоксида титана, имеющих различный фазовый состав (рутил–брукит, рутил–анатаз–брукит, анатаз), полученных высокочастотным реактивным магнетронным распылением титана.

2. Методика эксперимента и исследуемые образцы

Синтез тонких пленок диоксида титана производили методом реактивного высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР) мишени титана в следующих средах: воздух, аргон + воздух, аргон + кислород. Чистота титана мишени была не менее 99.98%. В качестве подложки использовали монокристаллические пластины синтетической слюды (фторфлогопит). Поверхность подложки готовили расщеплением по базисной плоскости (001) на воздухе перед помещением их в вакуумную камеру. В процессе напыления контролировали: предельное остаточное давление в камере перед напуском рабочих газов ($5 \cdot 10^{-4}$ Па), давление рабочих газов (воздух, аргон + воздух, аргон + кислород) (0.1 Па), температуру подложки (T_s), скорость (v) и время (t) конденсации пленок ($v = 0.17 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ и $t = 600 \text{ с}$ — в средах с аргоном; $v = 0.12 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ и $t = 840 \text{ с}$ — в воздухе), мощность высокочастотного разряда (190 Вт). Конденсацию проводили при $T_s = 300$ и 970 К. Пленки, полученные при $T_s = 300$ К, отжигали в вакууме ($1 \cdot 10^{-3}$ Па) при температуре 970 К. Толщина пленок измерялась на профилометре MarSurfM400 и составила (100 ± 10) нм.

Фазовый состав, ориентацию и субструктуру исследовали методами дифракции быстрых электронов (ДБЭ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе ЭМВ-100БР. Относительное содержание кристаллических модификаций ($X, \%$) в сплошных пленках TiO_2 определяли в результате обработки относительной интенсивности соответствующих отражений на электрограммах, используя программу обработки контраста изображений ScanMagic, с точностью до $\pm 0.25X$, а в островковых пленках — по относительной площади соответствующих фаз на ПЭМ-изображениях.

Спектры пропускания образцов исследовали на однолучевом спектрофотометре Shimadzu UV-mini-1240 в спектральной области 200–800 нм, а спектры отражения в этой же области измеряли с помощью спектрофотометра Lambda 650 фирмы PerkinElmer. Спектры автоматически измеряли по большому количеству экспериментальных точек (через 0.1 нм), поэтому экспериментальные спектры представлялись непрерывными кривыми. Из спектральных кривых образцов с пленками вычитали кривые, полученные для подложки. Возможная интерференционная картина в спектре от подложки отсутствовала вследствие ее заметной толщины (~ 0.1 мм) при спектральной ширине щели в 1 нм и наличии диффузной составляющей отраженного света пленки.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Фазовый состав и субструктура

Пленки, полученные ВЧМР в атмосфере аргон + кислород при 300 К, имели аморфную структуру. Последующий отжиг при 970 К в вакууме приводит к их кристаллизации. На рис. 1 представлены электрограмма и ПЭМ-изображение, характеризующие фазовый

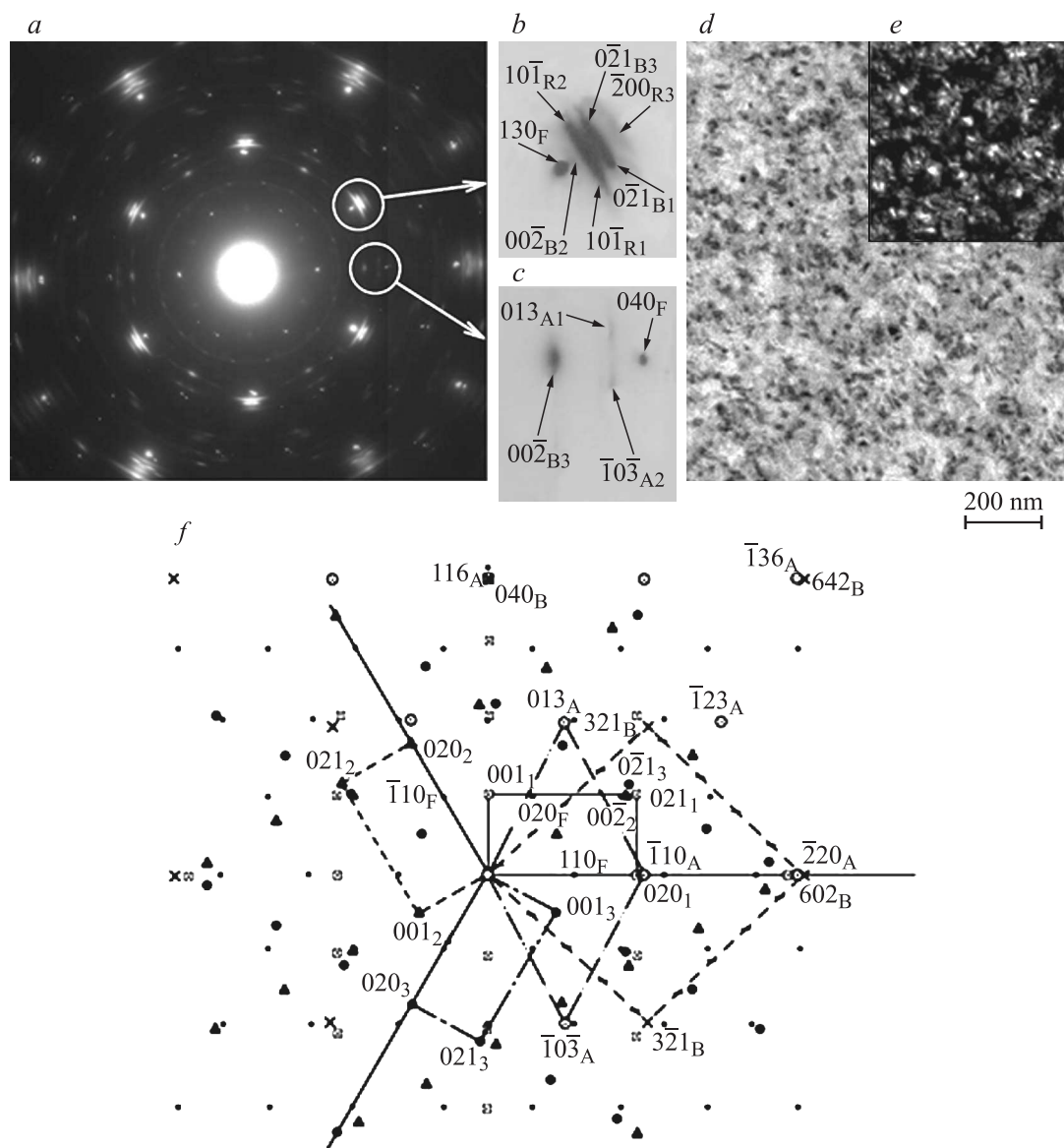


Рис. 2. Электронограмма (a), ее увеличенные фрагменты (b, c) и ПЭМ-изображения (d, e) пленки, полученной в среде аргона и кислорода (тип II) на фторфлогопите при $T_s = 970$ К. f — схема индексирования электронограммы: F — фторфлогопит, B — брукит, A — анатаз, R — рутил.

состав, структуру и субструктуру пленок, прошедших термический отжиг (ТО). Анализ электронограмм показал, что пленки однофазные и содержат только одну кристаллическую модификацию — анатаз ($I41/amd$, параметры решетки $a = 0.3805$ нм, $c = 0.9614$ нм [27]). Для пленок характерна поликристаллическая блочная структура (рис 1, a, b) с размерами блоков 1–5 мкм. Блоки состоят из субзерен размером от 20 до 100 нм, разделенных малоугловыми границами (рис. 1, d). Это подтверждает точечная микроэлектронограмма от отдельного блока (рис. 1, c). Обозначим образцы этого типа римской цифрой I.

При $T_s = 970$ К (рис. 2) формируется текстурированная нанокристаллическая пленка, состоящая из трех фаз TiO_2 : рутил ($P4_2/mnt$, $a = 0.4611$ нм, $c = 0.2973$ нм),

брукит ($Pbca$, $a = 0.9211$ нм, $b = 0.5472$ нм, $c = 0.5171$ нм) [26] и анатаз в следующих ориентационных соотношениях с подложкой из фторфлогопита (F):

$$(100), [010]\text{TiO}_2 (\text{B}) \parallel (001), [110] \text{ или } [1\bar{1}0] \text{ или } [010]\text{F}, \quad (1)$$

$$(101), [10\bar{1}]\text{TiO}_2 (\text{B}) \parallel (001), [110] \text{ или } [1\bar{1}0] \text{ или } [010]\text{F}, \quad (2)$$

$$(112), [\bar{1}10]\text{TiO}_2 (\text{A}) \parallel (001), [110] \text{ или } [1\bar{1}0] \text{ или } [010]\text{F}, \quad (3)$$

$$(010), [001]\text{TiO}_2 (\text{R}) \parallel (001), [110] \text{ или } [1\bar{1}0] \text{ или } [010]\text{F}. \quad (4)$$

Размер блоков составляет от 30 до 50 нм, а размер зерен и субзерен — от 10 до 25 нм. Зерна рутила вдоль

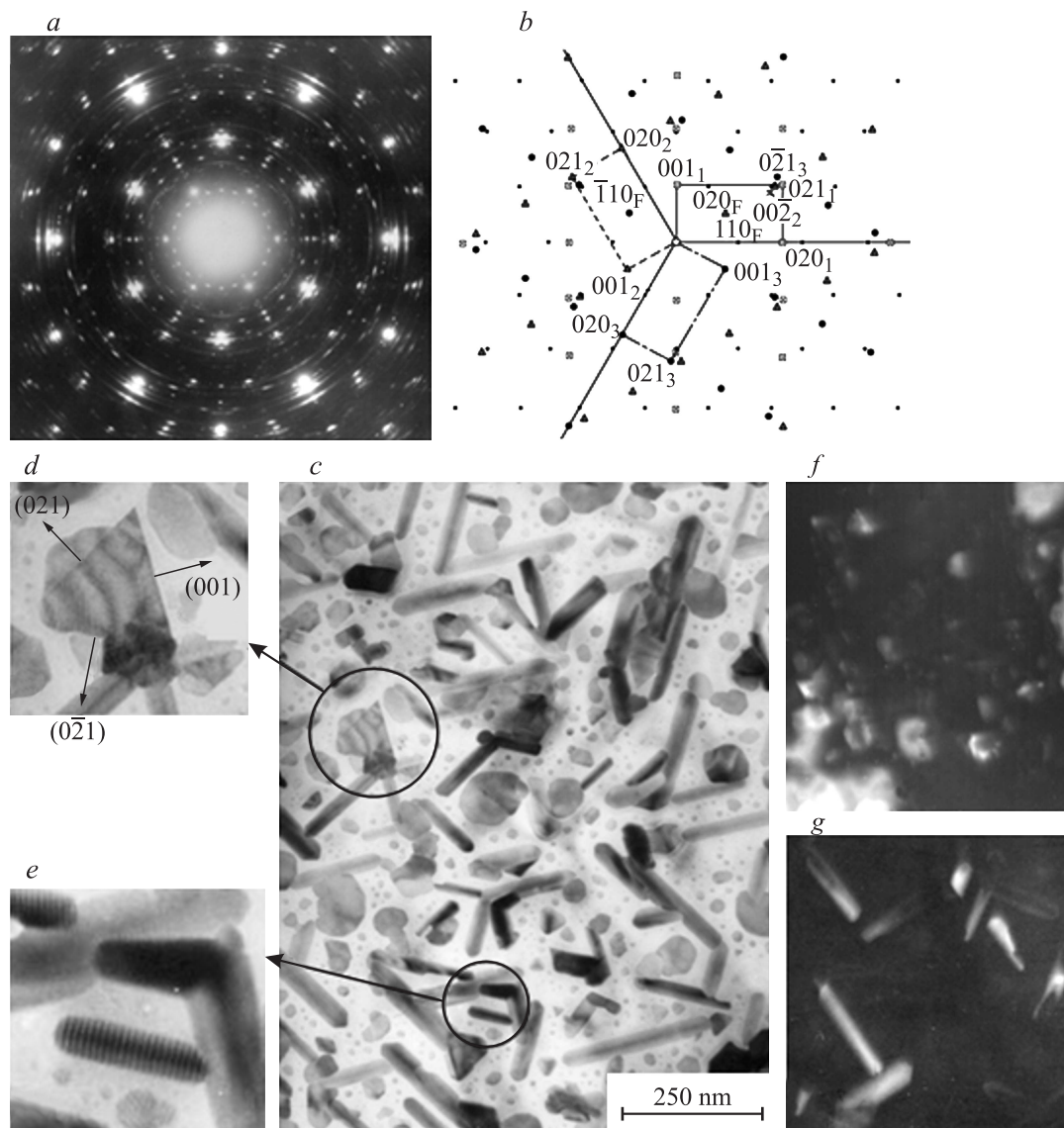


Рис. 3. Электронограмма (a), схема индирования рефлексов В (b), светлопольное (c) и темнопольные (f,g) ПЭМ-изображения, увеличенные фрагменты (d,e) пленки, сформированной на фторфлогопите при $T_s = 970$ К в атмосфере воздуха (тип III).

оси $[001]$ имеют размер от 15 до 25 нм, в перпендикулярном к ней направлении — от 10 до 15 нм. Высокая дисперсность пленки обусловлена значительной плотностью центров зарождения кристаллов TiO_2 и многоориентационным характером эпитаксии фаз диоксидов титана в соответствии с симметрией фторфлогопита. Из анализа относительной интенсивности соответствующих отражений на электронограммах сделана оценка процентных долей кристаллических модификаций оксида титана: R — $(60 \pm 15)\%$, В — $(20 \pm 5)\%$, А — $(20 \pm 5)\%$ (образы типа II).

На рис. 3 представлены электронограмма, схема индирования рефлексов брукита, светлопольное, темнопольные ПЭМ-изображения и их увеличенные фрагменты, характеризующие фазовый состав и субструктуру пленки, сформированной на фторфлогопите при $T_s = 970$ К в атмосфере воздуха.

Анализ электронограммы показал, что пленка состоит из двух кристаллических модификаций диоксида титана: брукита и рутила. Для пленки характерна островковая структура с ориентационными соотношениями фаз к подложке (1) и (4). По результатам темнопольного анализа, кристаллиты рутила имеют игольчатую форму, они вытянуты вдоль $[001]$, а брукита — пластинчато-призматическую с огранкой плоскостями (021) и (001) . Средняя длина кристаллов рутила составляет 250 нм, ширина 40 нм. От всей площади, занимаемой островками, на островки рутила приходится $\sim 40\%$, брукита $\sim 60\%$ (образцы типа III).

Пленка, сформированная при $T_s = 970$ К в атмосфере аргон + воздух (рис. 4), так же как и в случае аргон + кислород, — трехфазная (брукит, анатаз и рутил), но в ее составе больше брукита и анатаза. Для пленки характерна блочная нанокристаллическая структура и

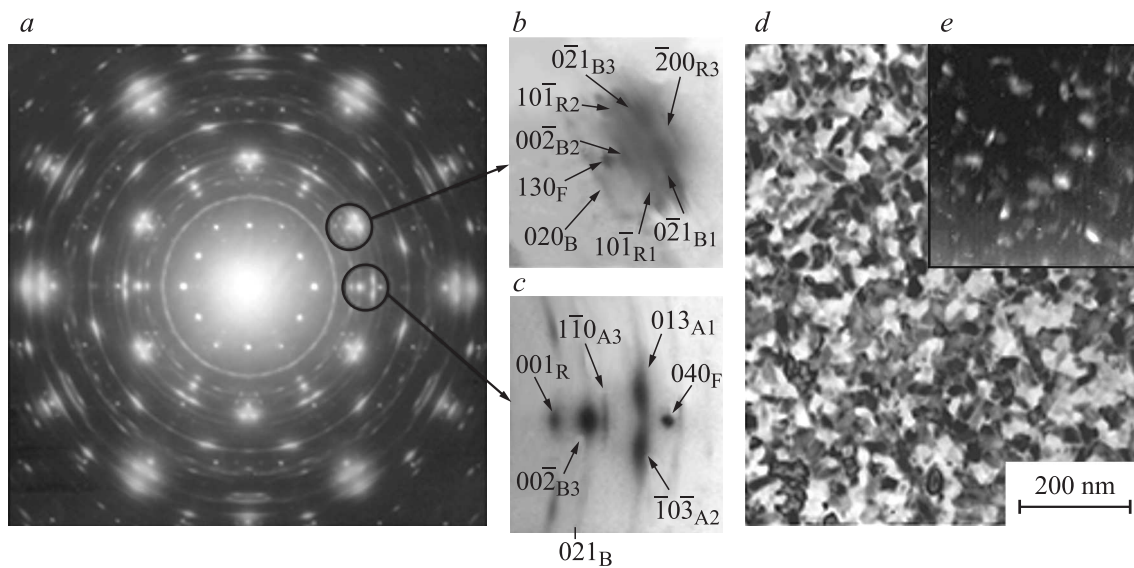


Рис. 4. Электронограмма (a), ее увеличенные фрагменты (b, c) и ПЭМ-изображения (d, e) пленки, полученной в атмосфере аргона и воздуха на фторфлогопите при $T_s = 970$ К (тип IV).

двухосная текстура с ориентационными соотношениями фаз относительно подложки (1)–(4). Многоориентационный характер эпитаксии, а также высокая плотность центров зарождения кристаллов TiO_2 на фторфлогопите обеспечивают высокую дисперсность пленки. Размер блоков составляет от 50 до 80 нм, а размер зерен и субзерен — от 15 до 40 нм. Зерна рутила анизотропные, их размер по большой оси $[001]$ — от 25 до 40 нм, перпендикулярно к ней — от 15 до 20 нм. По результатам анализа относительной интенсивности соответствующих отражений на электронограммах сделана оценка процентных долей кристаллических модификаций оксидов титана: В — $(40 \pm 10)\%$, А — $(40 \pm 10)\%$, R — $(20 \pm 5)\%$ (образцы типа IV).

Данные по фазовому составу пленок использовали при расшифровке спектральных особенностей изучаемых пленок. Данные о размере зерен и субзерен позволили считать, что квантово-размерный эффект заметного влияния на положение полос поглощения не оказывает, поскольку проявление квантовой размерности в TiO_2 известно лишь для наночастиц диаметром < 3 нм [28].

3.2. Оптические свойства

На рис. 5 и 6 представлены спектры поглощения рассматриваемых пленок TiO_2 различного фазового состава. Величину коэффициента поглощения (α), выраженного в см^{-1} , определяли из экспериментальных зависимостей оптической плотности (D) и коэффициента отражения (R) от длины волны λ соответственно поглощаемого и отраженного излучения с учетом толщины синтезированных пленок ($d \approx 100$ нм). Спектральные зависимости D и R регистрировали с шагом 0.1 нм. С тем же шагом проводился расчет и коэффициента поглощения с помощью компьютерной программы. Так как интерференция в получаемых спектральных зависимостях $D(\lambda)$

не наблюдалась, а коэффициент пропускания исследуемых образцов (T) был $> 10\%$, то можно было использовать следующую формулу для определения α [26]:

$$T = \frac{(1 - R)^2 [1 + (\lambda\alpha/4\pi n)^2]}{e^{ad} - e^{-ad}},$$

где n — показатель преломления пленки, $n = (1 + \sqrt{R}) / (1 - \sqrt{R})$.

Точность определения значений α составляла $180\text{--}200 \text{ см}^{-1}$ в области основного поглощения и $50\text{--}70 \text{ см}^{-1}$ вблизи края поглощения и в области прозрачности.

Интерпретацию спектров поглощения образцов вели в предположении их аддитивности по отношению к вкладу каждой структурной модификации, поскольку последние формируются в виде отдельных включений. При этом учитывали процентные доли структурных модификаций. С этой целью использовано понятие парциальной толщины каждой модификации, пропорциональной ее процентному содержанию в данной пленке. Это позволило говорить о средней толщине каждой модификации в предположении о послойном их распределении. Для интерпретации получаемых результатов были использованы имеющиеся в литературе сведения о положении краев, форме и интенсивности прямых и не прямых оптических переходов для модификаций рутила, анатаза и брукита [10,11,16–23,29].

Сначала провели исследование спектра поглощения пленки анатаза, содержащей одну структурную модификацию (образцы типа I). Поликристаллические пленки анатаза, синтезированные в среде аргон + кислород при $T_s = 300$ К с последующим отжигом в вакууме при 970 К, имели поглощение начиная от энергий фотонов $h\nu \approx 3.0$ эВ и выше, что характерно для этой

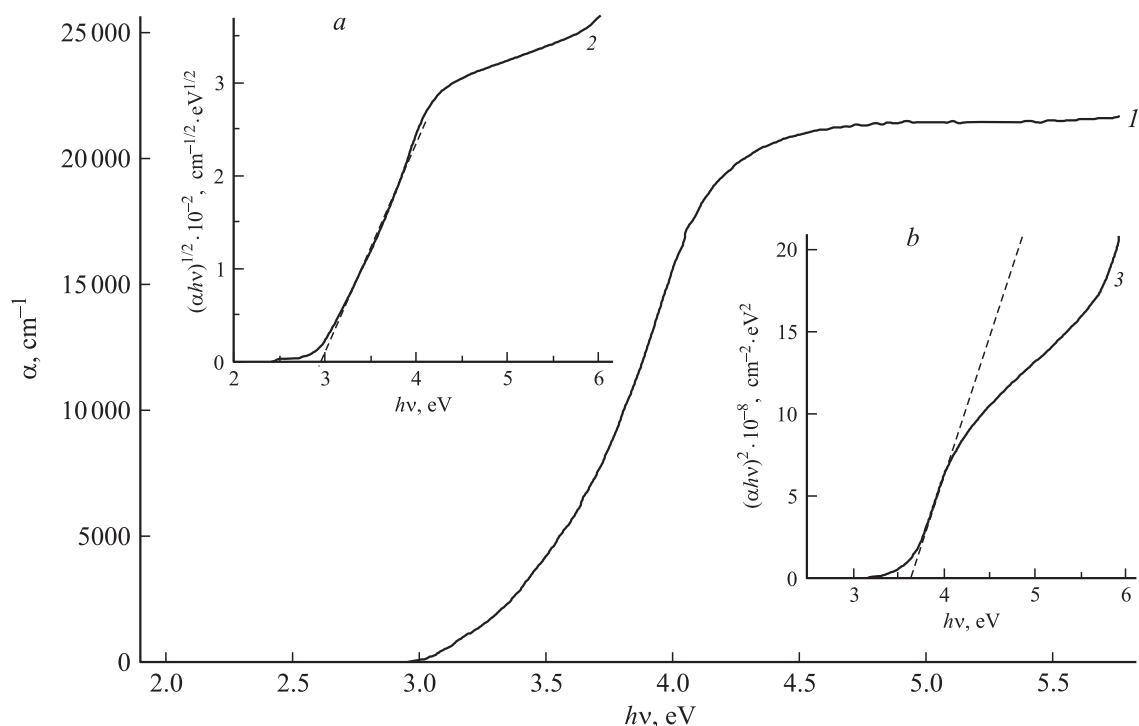


Рис. 5. Спектр поглощения тонкой пленки А (тип I). На вставках: зависимости $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ (a) и $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ (b).

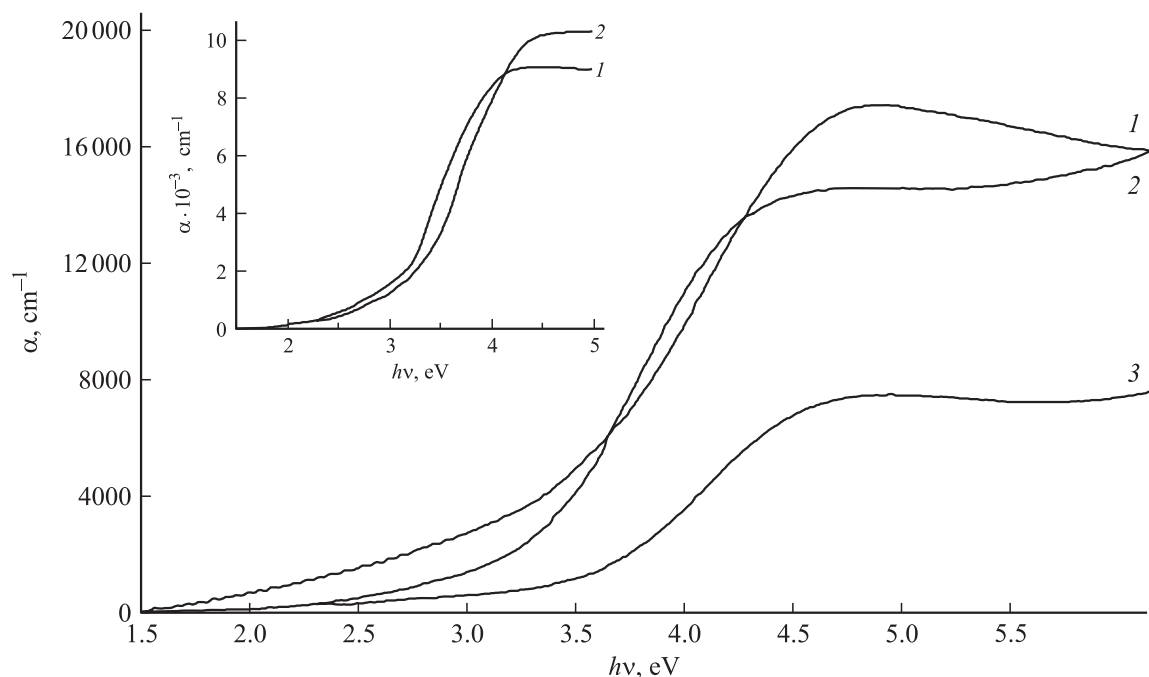


Рис. 6. Спектры поглощения многофазных пленок TiO_2 типов II (1), IV (2), III (3). На вставке — разностные спектры кривых поглощения образцов типа II и I (1), образцов типа IV и I (2).

кристаллической фазы (рис. 5). Для А характерны не прямые разрешенные оптические переходы, которые определяют оптическую ширину запрещенной зоны, и прямые разрешенные переходы [11,18–20]. Поэтому край спектра поглощения образцов типа I аппроксимировали

следующей зависимостью коэффициента поглощения от энергии кванта, характерной для не прямых разрешенных переходов:

$$\alpha = \text{const} \frac{(h\nu - E_g)^2}{h\nu}. \quad (5)$$

Сопоставление энергий прямых и непрямых разрешенных и прямых запрещенных оптических переходов из экспериментальных спектров поглощения исследуемых пленок TiO₂ и литературных данных

Образец	Край поглощения для оптических переходов		
	Прямые разрешенные, (ahv) ² = $f(hv)$	Непрямые разрешенные, (ahv) ^{1/2} = $f(hv)$	Прямые запрещенные, (ahv) ^{2/3} = $f(hv)$
Тип I, фазовый состав A(100%)	(3.65 ± 0.2) эВ (A) (рис. 5) 3.3–3.6 эВ (A) [11,16]	(2.95 ± 0.1) эВ (A) (рис. 5) 3.1–3.2 эВ (A) [11,16,17]	–
Тип II, фазовый состав A(40%) + B(40%) + R(20%)	(3.6 ± 0.1) эВ (A) (рис. 5) 3.3–3.6 эВ (A) [11,16–18]	(2.9 ± 0.1) эВ (A) (рис. 5) 3.1–3.2 эВ (A) [11,16,17]	–
	(3.5 ± 0.1) эВ (B) (рис. 7, кривая 3) > 3.5 эВ (B) [13]	(1.9 ± 0.1) эВ (B) (рис. 7, кривая 3) 1.90–1.93 эВ (B) [13]	–
Тип III, фазовый состав B(60%) + R(40%)	–	2.97–3.02 эВ (R) [21,22,29]	3.06 эВ (R) [21,22,29]
	(3.9 ± 0.15) эВ (B) (рис. 9, кривая 3) > 3.5 эВ (B) [13]	(1.9 ± 0.1) эВ (B) (рис. 9, кривая 3) 1.90–1.93 эВ (B) [13]	–
Тип IV, фазовый состав A(20%) + B(20%) + R(60%)	(3.6 ± 0.1) эВ (A) (рис. 5) 3.3–3.6 эВ (A) [11,16]	(2.9 ± 0.1) эВ (A) (рис. 5) 3.1–3.2 эВ (A) [11,16,17]	–
	> 3.5 эВ (B) [13]	1.90–1.93 эВ (B) [13]	–
	–	(2.95 ± 0.15) эВ (R) (рис. 8, кривая 3) 2.97–3.02 эВ (R) [21,22,29]	(3.1 ± 0.1) эВ (R) (рис. 8, кривая 3) 3.06 эВ (R) [21,22,29]

Для этого экспериментально измеренный спектр перестраивали в координатах \sqrt{ahv} от энергии фотона $h\nu$. Экстраполяцией линейного участка полученной зависимости определяли значение ширины запрещенной зоны для непрямых разрешенных переходов, которое оказалось равным $E_g = (2.95 \pm 0.1)$ эВ (рис. 5, вставка *a*).

После этого часть спектра поглощения пленки, обусловленную прямыми разрешенными переходами, аппроксимировали зависимостью вида

$$\alpha = \text{const} \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}. \quad (6)$$

Экстраполяция линейного участка зависимости (ahv)² от $h\nu$ дала край для прямых разрешенных переходов анатаза, равный (3.65 ± 0.2) эВ (рис. 5, вставка *b*). Как видно из таблицы, полученные значения красных границ оказались близкими к результатам, опубликованным в работах [16–18].

Полученный результат использовали далее для анализа спектров поглощения тонких пленок, имеющих сложный качественный и количественный фазовый состав. Спектры поглощения многокомпонентных пленок типов II, IV, III представлены на рис. 6 кривыми 1–3 соответственно. Анализ этих спектров начинали с выделения спектров структурных модификаций B и R в спектрах пленок типа II и IV. Для этого из кривых 1 и 2 рис. 6 вычитали спектр поглощения анатаза (рис. 5), приведенный к парциальной толщине этой структурной модификации в пленках. Результаты вычитания представлены кривыми 1 и 2 на вставке к рис. 6. Эти спектры

обусловлены непрямыми разрешенными переходами в B и R, а также прямыми разрешенными в B и прямыми запрещенными переходами в R [10,13,19].

Из полученных зависимостей видно, что для пленок (тип IV), имеющих наименьшее процентное содержание B (20%), результирующая спектральная зависимость преимущественно определялась оптическими переходами в R (рис. 6, вставка, кривая 2). Вклад в интенсивность этого спектра прямых переходов в B проявляется слабо. Для сравнения заметим, что увеличение содержания B до 60% (тип III) приводит к существенному синему смещению результирующей спектральной зависимости (рис. 6, кривая 3), что связано, несомненно, с влиянием поглощения в этой фазе.

Далее из полученного разностного спектра образца типа II (рис. 7, кривая 1) вычитали спектр поглощения R, взятый из работ [10,13,19]. При этом спектр R приводился к его парциальной толщине (рис. 7, кривая 2). Здесь следует отметить, что при использованном методе синтеза не удалось получить пленки либо чистого R, либо R + A. Поэтому для этой модификации использовались литературные данные для краев прямых и непрямых оптических переходов. Полученный после вычитания из кривой 1 рис. 7 кривой 2 результат представлял собой спектр B (рис. 7, кривая 3). По этому спектру находили красные границы для непрямых и прямых оптических переходов этой фазы путем построения спектральных кривых в соответствующих координатах с использованием зависимостей (5) и (6)

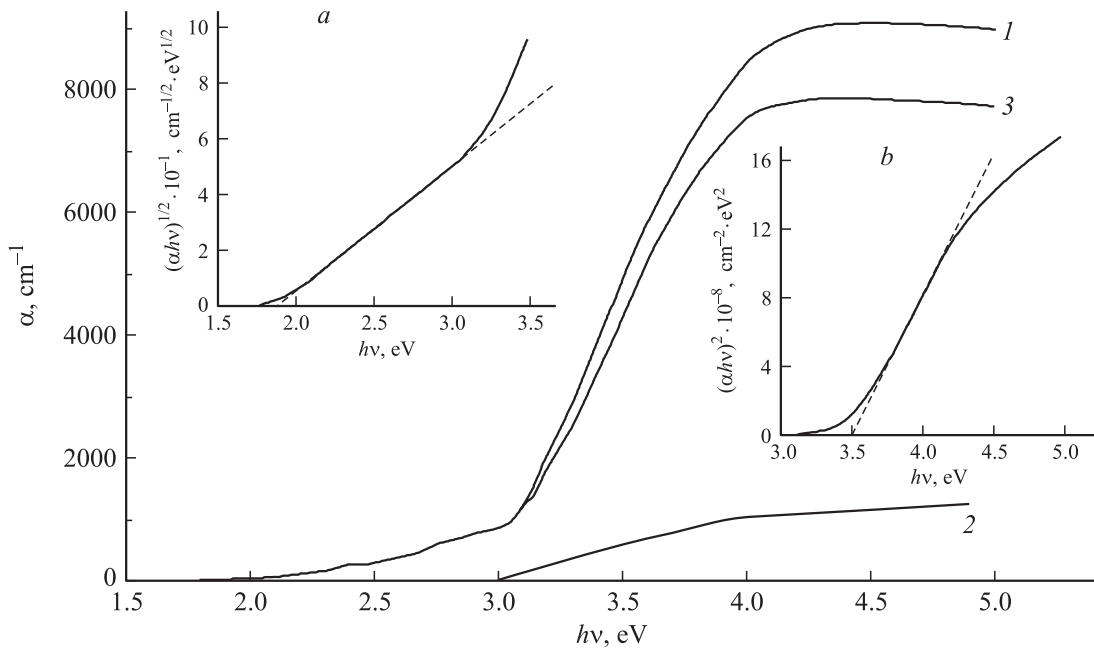


Рис. 7. Разностный спектр поглощения образцов типов II и I (1), спектр поглощения R по данным [10,13,19] (2); 3 — разность спектров 1 и 2. На вставках — зависимости $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ (a) и $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ для спектра брукита (b).

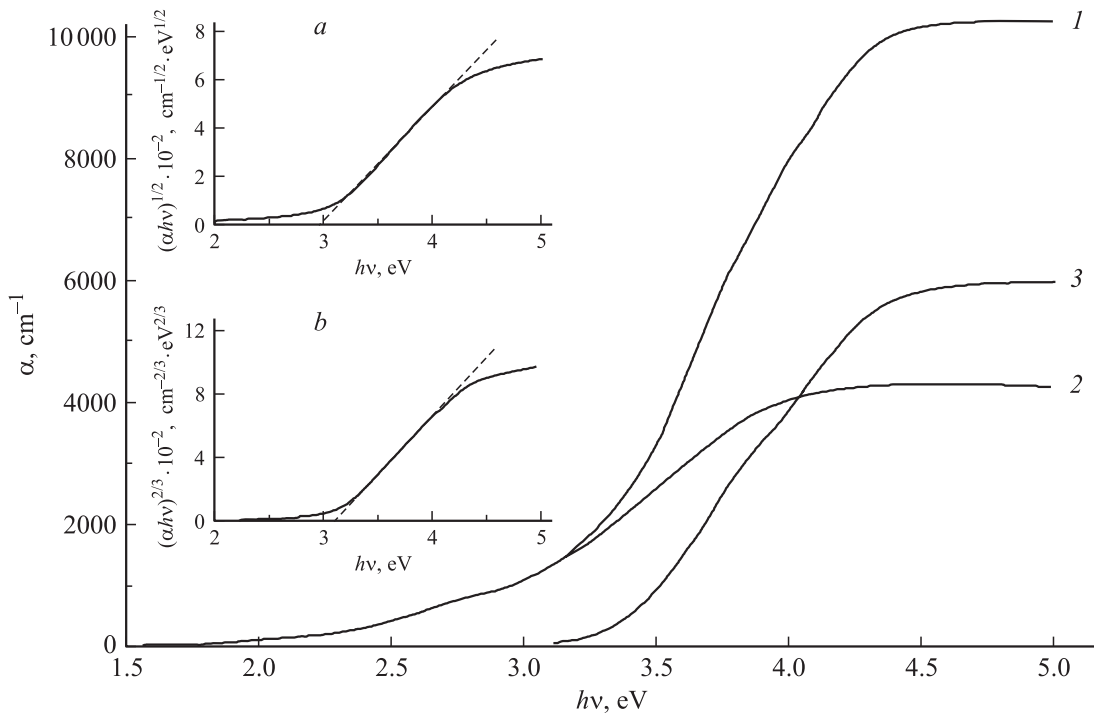


Рис. 8. Разностный спектр кривых поглощения образцов типов IV и I (1), спектр поглощения B по данным рис. 7 (2); 3 — разность спектров 1 и 2. На вставках — зависимости $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ (a) и $(\alpha h\nu)^{2/3} = f(h\nu)$ для спектра рутила.

соответственно. Результаты построения представлены кривыми на вставках *a* и *b* к рис. 7. Красные границы переходов для непрямых разрешенных, (1.9 ± 0.1) эВ, и прямых разрешенных в B, (3.5 ± 0.1) эВ, полученные по этим кривым, достаточно хорошо согласуются с извест-

ными литературными данными для B [13] (см. таблицу). Это указывает на применимость используемого приема вычитания парциальных спектров.

Процедура вычитания парциальных спектров была проведена и в отношении образцов типа IV. В этом слу-

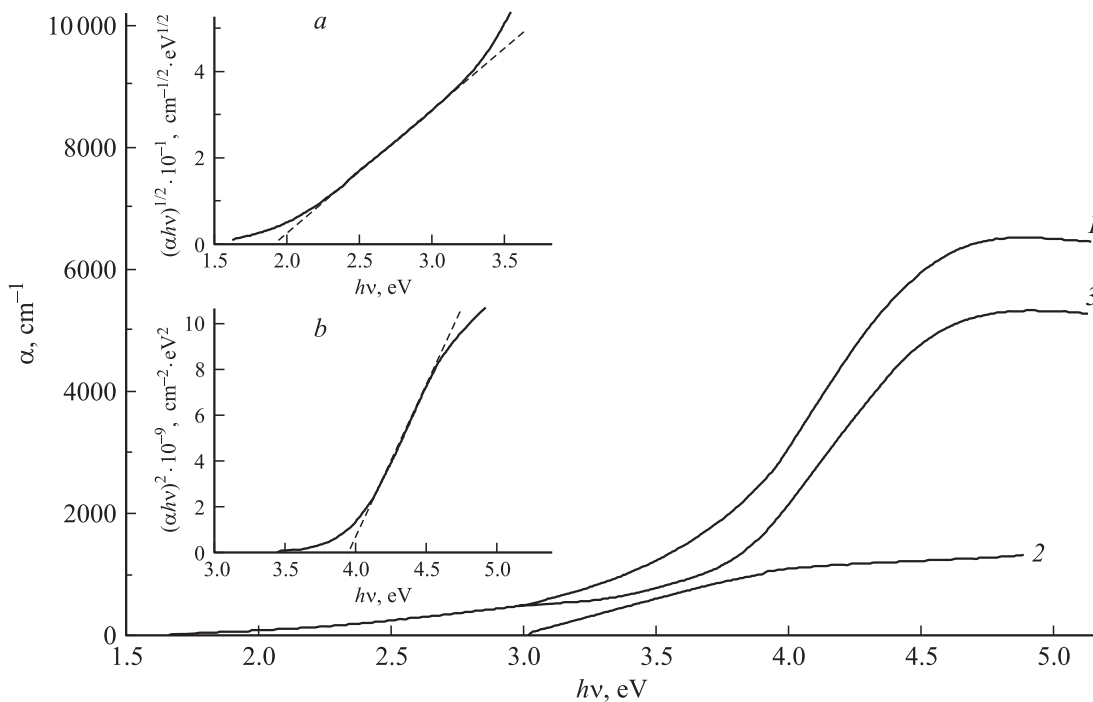


Рис. 9. Спектр поглощения образца типа III (1), спектр поглощения R по данным [10,13,19] (2); 3 — разность спектров 1 и 2. На вставках (a, b) — зависимости $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ и $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ для спектра брукита.

чае из кривой 2 рис. 6 вычитали парциальный спектр В, полученный по данным рис. 7. Результирующую зависимость (рис. 8, кривая 3) для R перестраивали в координатах, соответствующих непрямым разрешенным оптическим переходам (зависимость (5)) и прямым запрещенным переходам, с использованием зависимости

$$\alpha = \text{const} \frac{(h\nu - E_g)^{3/2}}{h\nu}. \quad (7)$$

В таблице приведены установленные в этой части эксперимента энергии края для не прямых и прямых оптических переходов в R. Полученные значения составили (2.95 ± 0.15) и (3.1 ± 0.1) эВ соответственно, что также согласуется с данными работ [21, 22, 29] и также подтверждает правомочность предлагаемого приема вычитания парциальных спектров.

Наконец, этот прием был применен в отношении пленки типа III. Поскольку пленки этого типа двухфазные, процедура вычитания парциальных спектров может дать результат, позволяющий с большей убедительностью подтвердить достоверность получаемых с ее помощью результатов. На рис. 9 и в таблице представлены результаты, которые получены вычитанием из кривой 3 рис. 6 парциального спектра рутила, полученного из предыдущих данных. Полученный спектр В для образца типа III имел край для не прямых оптических переходов в области (1.9 ± 0.1) эВ, а для прямых при (3.9 ± 0.15) эВ (рис. 9, вставки). Практическое совпадение этих результатов с результатами для образцов типа IV доказывает эффективность предлагаемого метода.

Важным обстоятельством, обнаруженным для полученных пленок, является также факт отсутствия красного смещения спектра, ранее наблюдавшегося в [30] для пленок рутила, синтезированных термическим оксидированием на воздухе. Несмотря на то что вклад фазы R в спектр поглощения пленок типов II и III существен, указанные закономерности обнаружены не были. Другими словами, наблюдаемые спектральные зависимости для образцов, полученных ВЧМР, определяются измененным фазовым составом пленки и соответствующим вкладом в спектр поглощения структурных модификаций А и В. Влияния атмосферы, в которой проводится синтез, не замечено. Разное поведение спектральных зависимостей при сравнении оптических свойств пленок, полученных методами термического отжига и магнетронного распыления, обусловлено, по-видимому, принципиальным различием процессов оксидирования.

4. Заключение

Проведенные исследования показали возможность исследования спектральных характеристик тонких пленок диоксида титана сложного фазового состава, если известно процентное содержание каждой кристаллической модификации. В оптических спектрах поглощения таких пленок выделены спектры фундаментального поглощения всех кристаллических фаз, обнаруженных при структурных исследованиях. Полученные данные относительно красных границ спектров всех этих кристаллических модификаций непротиворечивы и хорошо согласуются

с известными литературными данными. Для пленок, содержащих брукит, уточнены спектральные зависимости, обусловленные непрямыми разрешенными и прямыми разрешенными переходами с энергиями края (1.9 ± 0.1) и (3.7 ± 0.25) эВ соответственно. Кроме того, показано, что в отличие от пленок рутила, синтезируемых методом термического отжига в атмосферах воздуха и кислорода [30], спектры поглощения пленок, синтезированных методом ВЧМР, не содержат красного смещения спектра полос поглощения.

Список литературы

- [1] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (12) 8269 (2005).
- [2] L.H. Chong, K. Mallik, C.H. de Groot, R. Kersting. *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**, 645 (2006).
- [3] D. Luca, L.S. Hsu. *J. Optoelectronics Adv. Mater.*, **5** (4), 835 (2003).
- [4] Y. Zhang, X. Ma, P. Chen, D. Yang. *J. Alloys Comp.*, **480** (2), 938 (2009).
- [5] X. Wang, Zh. Feng, J. Shi, G. Jia, S. Shen, J. Zhou, C. Li. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 7083 (2010).
- [6] S.A. Haque, S. Koops, N. Tokmoldin, J.R. Durrant, J. Huang, D.D.C. Bradley, E. Palomares. *Adv. Mater.*, **19**, 683 (2007).
- [7] М. Мейтин. *Электроника: наука, технология, бизнес*, **6**, 40 (2000).
- [8] C. Yang, H. Fan, Y. Xi, J. Chen, Z. Li. *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 2685 (2008).
- [9] M.M. Hasan, A.S. Haseeb, R. Saidur, H.H. Masjuki. *Intern. J. Chem. Biolog. Engin.*, **1** (2), 92 (2008).
- [10] V. Shymanovska, L. Kernazhitsky, G. Puchkovska, V. Naumov, T. Khalyavka, V. Kshnyakin, S. Kshnyakina, V. Chernyak. *J. Nano- Electron. Phys.*, **3** (2), 63 (2011).
- [11] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A.J. Freeman. *Phys. Rev. B*, **61**, 7459 (2000).
- [12] S.-D. Mo, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B*, **51**(19), 13 023 (1995).
- [13] R. Zallen, M.P. Moret. *Sol. St. Commun.*, **137**, 154 (2006).
- [14] Z.Y. Zhong, H. Saka, T.H. Kim, E.A. Holm, Y.F. Han, X.S. Xie. *Mater. Sci. Forum*, **475–479**, 1223 (2005).
- [15] Z.W. Zhao, B.K. Tay. *J. Electroceramics*, **16** (4), 489 (2006).
- [16] J.-G. Li, T. Ishigaki, X. Sun. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 4969 (2007).
- [17] M. Koelsch, S. Cassaignon, J.F. Guillemoles, J.P. Jolivet. *Thin Sol. Films*, **403–404**, 312 (2002).
- [18] J.R. Simpson, H.D. Drew, S.R. Shinde, R.J. Choudhary, S.B. Ogale, T. Venkatesan. *Phys. Rev. B*, **69**, 193 205 (2004).
- [19] H. Tang, F. Levy, H. Berger, P.E. Schmid. *Phys. Rev. B*, **52** (11), 7771 (1995).
- [20] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schmid, F. Levy. *J. Appl. Phys.*, **75** (4), 2042 (1994).
- [21] J. Pascual, J. Camassel, H. Mathieu. *Phys. Rev. B*, **18** (10), 5606 (1978).
- [22] K.M. Glassford, J.R. Chelikowsky. *Phys. Rev. B*, **46** (3), 1284 (1992).
- [23] J. Choi, H. Park, M.R. Hoffmann. *J. Mater. Res.*, **25** (1), 149 (2010).
- [24] St. Mraz, J. Schneider. *J. Appl. Phys.*, **109**, 023 512 (2011).
- [25] Т.А. Вартамян, С.Г. Пржибельский. *Опт. и спектр.*, **108** (1), 134 (2010).
- [26] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [27] *JCPDS. Powder Diffraction File Alphabetical Index Inorganic Compounds Publication SMA-27* (Pennsylvania, 1997).
- [28] S. Monticone, R. Tufeu, A.V. Kanaev, E. Scolan, C. Sanchez. *Appl. Surf. Sci.*, **162–163**, 565 (2000).
- [29] C. Persson, A.F. da Silva. *Appl. Phys. Lett.*, **86** (23), 231 912 (2005).
- [30] В.М. Иевлев, С.Б. Куцев, А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, Л.Ю. Леонова, М.С. Смирнов, А.А. Синельников, А.М. Возгорьков, М.А. Ивкова. *Конденсированные среды и межфазные границы*, **14** (2), 141 (2012).

Редактор Л.В. Шаронова

Absorption spectra of TiO₂ thin films synthesized by reactive high-frequency magnetron sputtering of titan

V.M. Ievlev⁺, S.B. Kushev*, A.N. Latyshev⁺, L.Yu. Leonova⁺, O.V. Ovchinnikov⁺, M.S. Smirnov⁺, E.V. Popova⁺, A.V. Kostyuchenko⁺, S.A. Soldatenko*

⁺ Voronezh State University,
394006 Voronezh, Russia

* Voronezh State Technical University,
394026 Voronezh, Russia

Abstract Optical spectra of absorption thin films TiO₂ with different phase structure (anatase, rutile–brookite, anatase–rutile–brookite), obtained by high-frequency reactive magnetron sputtering of titan in different atmospheres are investigated. The opportunity is shown to apply the a method of subtraction of separate phases spectra in the assumption of additivity of the partial contributions in the general spectrum, and if the shares of the component in the layer are known. Fundamental absorption spectra for all crystal components of multiphase thin films are found out and edges of optical transitions of all components are established.