

08

Оптические, структурные и фотокаталитические свойства наноразмерных пленок диоксида титана, осажденных в плазме магнетронного разряда

© А.А. Гончаров,¹ А.Н. Добровольский,¹ Е.Г. Костин,² И.С. Петрик,³ Е.К. Фролова¹

¹ Институт физики НАН Украины,
03680 Киев, Украина

² Институт ядерных исследований НАН Украины,
03680 Киев, Украина

³ Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины,
03164 Киев, Украина
email: dobr@iop.kiev.ua

(Поступило в Редакцию 27 августа 2012 г. В окончательной редакции 6 июня 2013 г.)

Найдены и описаны условия оптимального и контролируемого осаждения нанослоев диоксида титана в плазме цилиндрического газового разряда магнетронного типа специальной конструкции. Характеризация полученных пленок методом рамановской спектроскопии позволила определить режимы осаждения аморфной и поликристаллической фаз диоксида титана. Пленки, синтезированные путем осаждения на холодную подложку, находятся в аморфной фазе, а на подогретую — в фазе поликристаллического анатаза. Установлены особенности в эволюции спектральных линий излучения аргона, кислорода, титана и падения разрядного напряжения от величины и направления изменения тока разряда. Показана применимость полученных результатов для бесконтактного оптического мониторинга. Характеризация пленок показывает существование нелинейной зависимости показателя преломления от толщины слоя и возможность получения слоев с высокой фотокаталитической активностью, пригодных для очистки окружающей среды от неорганических загрязнителей.

Введение

Для создания научной базы современных нанотехнологий привлекаются самые разнообразные методы, в том числе и ионно-плазменные методы осаждения покрытий с заданными свойствами. В этом ряду привлекательным выглядит метод реактивного магнетронного распыления, в котором для синтеза целевых покрытий бинарных соединений химически активных металлов требуется лишь металлическая мишень и реактивный газ как примесь к плазмообразующему газу. Сейчас уже хорошо известно, что тонкие пленки оксидов титана и прежде всего оксидов 4-валентного титана TiO_2 в их различных модификациях имеют большое будущее в современных наукоемких технологиях благодаря их уникальным электрофизическим, оптическим, химическим и бактерицидным свойствам. Такие пленки можно получать разными методами. Химические методы требуют нескольких стадий для получения наноразмерного объекта и утилизации отходов производства. Методы с использованием композитных мишеней в магнетронном распылении требуют получения диоксида титана (или других композитов) для изготовления катода и уже затем получение собственно пленки.

Ранее мы сообщали о принципиальной возможности синтеза пленок диоксида титана в обращенном цилиндрическом магнетроне постоянного тока [1] при использовании оптических методов [2] для контроля плазменной среды магнетронного разряда.

Целью настоящей работы является дальнейшее углубленное исследование электрофизических параметров разряда цилиндрического обращенного магнетрона и эмиссионных спектральных характеристик плазмы, определение условий оптимального и управляемого синтеза наноразмерных пленок диоксида титана с различным фазовым составом, а также выяснение оптических, морфологических и фотокаталитических свойств синтезированных пленок.

1. Экспериментальная установка и методы измерений

Осаждение пленок проводилось в обращенном цилиндрическом магнетроне [1] с контролем процесса осаждения по показаниям оптического спектрометра Plasma Spec с разрешающей способностью 0.6 nm в диапазоне длин волн $\lambda = 350\text{--}820$ nm, изготовленного на базе приемников с зарядовой связью. Время записи спектра 5 ms. Имелась возможность регистрации как спектра в целом, так и выбранных линий спектра.

В магнетроне использовались титановый катод и аргон как плазмообразующий газ. По отдельному каналу в камеру подавался кислород через калиброванный механический натекатель.

Магнитная система создает у поверхности катода арочное магнитное поле с тангенциальной составляющей 0.03–0.05 Т. Это поле формирует зону эрозии на катоде в виде замкнутого трека в форме меандра. При дви-

жении магнитов зона эрозии перемещается вместе с магнитным полем и обеспечивает равномерное распыление катода без эрозионных углублений. Держатель образцов оборудован подогревом, что позволяет осуществлять напыление как на холодную, так и на разогретую до 400°C подложку. Подложка размещается на оси цилиндрической катодной полости. Она может опускаться в рабочую зону и извлекаться из нее механизмом вертикального перемещения. Вакуум в камере обеспечивался турбомолекулярным насосом. Остаточное давление до напуска газов составляло $P \approx 2 \cdot 10^{-5}$ Торр.

Измерение спектров комбинационного рассеяния пленок выполнялось на спектрометре E-64 000 Horiba Jobin-Yvon в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре. Для возбуждения колебаний использовалась линия 488.0 nm ионного Ar-Kr-лазера. Морфология поверхности пленок и ее шероховатость изучались на атомно-силовом микроскопе NanoScope IIIa Dimension 3000. Толщина и показатель преломления пленок измерялись методом многоугловой эллипсометрии на эллипсометре ЛЕФ-3М-1 ($\lambda = 632.8$ nm). Фотокаталитические характеристики пленок оценивались по скорости реакции восстановления хрома от шестивалентного до трехвалентного состояния. Фотореакцию осуществляли в кварцевом реакторе с водным контуром и термостатом при УФ-излучении ртутной лампы высокого давления ПРК-1000 и постоянной температуре 200°C. Водный раствор $K_2Cr_2O_7$ ($2 \cdot 10^{-4}$ mol/l) и донора электронов EDTA (в $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) перед фотореакцией доводили до pH = 1, прикапывая к нему $HClO_4$. При данном pH отсутствует адсорбция ионов хрома на поверхность пленки TiO_2 . Эффективность реакции оценивали по падению интенсивности полосы поглощения ионов $Cr(6)$ ($\lambda = 350$ nm) в оптическом спектре облучаемого раствора.

2. Результаты измерений и их обсуждение

2.1. Характеристика разряда и спектральные характеристики плазмы

Во время синтеза пленок химических соединений металлов магнетронным распылением необходим контроль концентрации реактивного газа в камере и электрических параметров процесса для удержания „рабочей точки“. Контроль давления реактивного газа с помощью вакуумметра в этом случае затруднен, так как оно почти на порядок меньше, чем давление инертного плазмообразующего газа. В то же время хорошо известно, что контролировать концентрацию газов в разряде можно по интенсивности излучения определенных линий спектра в оптическом диапазоне.

С помощью оптического мониторинга излучения плазмы цилиндрического магнетронного разряда установлено наличие гистерезиса интенсивности излучения линий

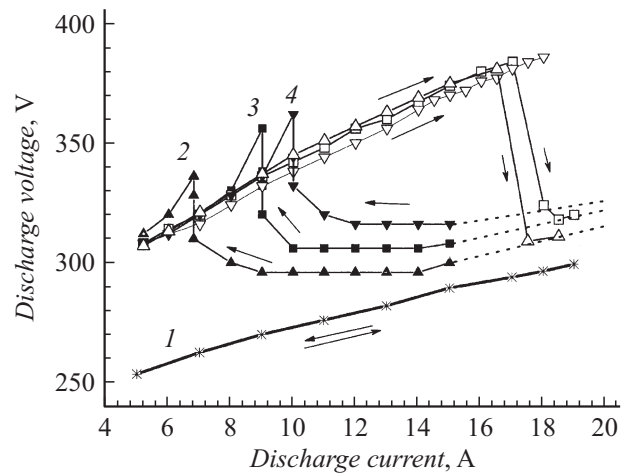


Рис. 1. ВАХ обращенного цилиндрического магнетрона, которые демонстрируют гистерезис при различных потоках кислорода в вакуумную камеру: 1 — без напуска кислорода, 2 — 56.5 а.е., 3 — 58 а.е., 4 — 60 а.е. Заполненные символы на кривых — для направления в сторону уменьшения I_p , пустые символы — для направления в сторону увеличения I_p . Направление изменения тока дополнительно указано стрелками.

Ti , O , Ar при изменении тока разряда в присутствии добавок кислорода. Гистерезис наблюдается также для вольт-амперных характеристик (ВАХ) разряда. На рис. 1 представлен пример гистерезиса ВАХ обращенного цилиндрического магнетрона в присутствии добавок кислорода, а на рис. 2 — гистерезис интенсивности излучения линий Ti , O , Ar от тока разряда. Поток кислорода указан в относительных единицах (а.е.) пропускного отверстия клапана напуска газа. Стрелками указано направление изменения тока разряда. Значения потока кислорода в а.е. на рис. 1 отвечают парциальному давлению кислорода в отсутствие разряда: 4 (60 а.е.) — $2.5 \cdot 10^{-4}$ Торр, 3 (58 а.е.) — $2.3 \cdot 10^{-4}$ Торр, 2 (56.5 а.е.) — $2.1 \cdot 10^{-4}$ Торр. Кривая с пометкой 1 (0 а.е.) отвечает ВАХ в тренированной системе без напуска кислорода. Видно, что при отсутствии кислорода гистерезиса нет.

Когда мы двигаемся на рис. 1 от больших значений разрядного тока (I_p) к меньшим, то по мере уменьшения тока должно происходить снижение скорости распыления титанового катода, снижение потока атомов Ti на подложку и из-за этого рост окисления титана в пленке, которую мы осаждаем при фиксированном потоке кислорода.

Однако на рис. 1 видно, что со снижением разрядного тока напряжение на разряде не снижается (кривые для потоков кислорода 60, 58 и 56.5 а.е.), как это происходит на ВАХ в отсутствие кислорода (кривая 1). Наоборот, при достаточном снижении разрядного тока напряжение скачкообразно возрастает до максимума, после прохождения которого снижается вместе с разрядным током.

В момент прохождения максимума U_p происходят также скачок давления кислорода и рост интенсивности

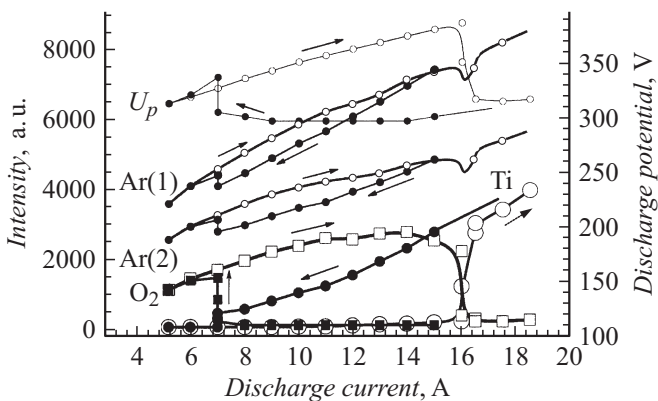


Рис. 2. Гистерезис интенсивности излучения линий Ti — 465.6 nm, атомарного кислорода O — 777.2 nm, Ar(1) — 812.9 nm, Ar(2) — 753.7 nm и напряжения разряда U_p от тока разряда для потока кислорода 56.5 a.u. Заполненные символы — для направления в сторону уменьшения I_p , пустые символы — для направления в сторону увеличения I_p . Направление изменения тока дополнительно указано стрелками.

излучения линии атомарного кислорода 777.2 nm, что регистрирует оптический спектрометр (рис. 2).

Рост интенсивности излучения линии атомарного кислорода возможен при условии роста парциального давления кислорода в камере и свидетельствует об окончании насыщения кислородом осаждаемой пленки (т. е. образованию в пленке соединения TiO_2 , которое является высшим окислом) и одновременном прекращении откачки кислорода этой пленкой. Резкое падение интенсивности излучения линии титана в этом же месте ВАХ свидетельствует о снижении концентрации атомов Ti в плазме. Такая ситуация может быть вызвана несколькими факторами. Известно, что хемосорбция кислорода на поверхности катода сильно уменьшает [3] коэффициент распыления атомов Ti с окисленной поверхности. Согласно [3], коэффициент распыления атомов Ti составляет соответственно 0.3 atoms/ion и 0.015 atoms/ion для распыления металлического титана и из его диоксида при энергии ионов аргона 300 eV. Это вызвано более высокой энергией связи Ti—O, чем Ti—Ti.

Кроме того, ионы кислорода, участвуя в формировании тока разряда, снижают эффективность распыления титана из катода. Их атомная масса меньше, чем у ионов аргона (масса аргона — 40 a.m.u., кислорода — 32 a.m.u.). При замене части ионов на ионы меньшей массы происходит уменьшение коэффициента распыления, который зависит от массы бомбардирующих ионов. И наконец, атомы кислорода подвергаются преимущественному выбиванию из поверхности окисленного катода, так как они в свою очередь легче атомов титана. Это установлено, в частности, в работе [4] во время распыления TiO_2 в Ar при энергиях 10 V—2 kV. Перечисленные факторы уменьшают относительное количество титана в плазме.

Таким образом, при снижении величины тока после момента прохождения максимума напряжения катод является окисленным и изменяется его коэффициент вторичной ионно-электронной эмиссии (ВИЭЭ). Коэффициент ВИЭЭ окисленного Ti меньше, чем металлического (≈ 0.06 и ≈ 0.114 соответственно) [5]. Уменьшение количества вторичных электронов, которые создают ионизацию, ведет к уменьшению концентрации ионов в разрядном промежутке. Вследствие уменьшения носителей тока растет сопротивление разрядного промежутка. Поддержка постоянным разрядного тока в данном случае приводит к росту U_p .

На рис. 1 видно, что напряжение при окисленном катоде (после момента прохождения максимума напряжения) всегда выше, чем при отсутствии кислорода. Расхождение в напряжениях для неокисленного и окисленного катодов из-за изменения коэффициента ВИЭЭ удастся выявить вследствие реакции источника питания, настроенного на режим поддержания разрядного тока. В случае источника питания, стабилизированного по мощности, такая картина не наблюдается.

Если после полного окисления катода, которое на рис. 1 наблюдается при наименьших токах разряда, идти от малых значений I_p в сторону увеличения тока, то напряжение разряда растет с током почти одинаково (рис. 1, обратный ход кривых 3—5) для всех потоков кислорода и кривые близки друг к другу вплоть до момента начала очищения поверхности катода от окисла. Это свидетельствует, вероятно, об одинаковом состоянии окисленной поверхности катода. Начало очищения поверхности катода от окисла происходит при тем большем токе, чем больше поток кислорода. На кривой 4 состояние очищения катода не достигнуто. Это требует тока, большего 19 A, что выше максимального тока для нашего магнетрона.

Из рис. 2 видно, что особые точки на всех кривых совпадают по току разряда. Это указывает на возможность контролировать процесс осаждения пленки по таким кривым. Для заданного значения потока кислорода можно определить, при каких токах разряда будут осаждаться пленки с недостатком кислорода или окисленные полностью (стехиометрические).

Отметим одну особенность поведения интенсивностей излучения линий аргона на рис. 2. Это меньшие значения интенсивности излучения для неокисленного катода, чем для окисленного при одинаковых разрядных токах. Можно объяснить этот факт пусть и слабой, но не равной нулю откачкой аргона титаном при распылении неокисленного катода. По мере восстановления металлического состояния катода при больших токах обе кривые для аргона сливаются. Такое поведение линий аргона указывает на то, что привязка интенсивности излучения других линий к интенсивности линий аргона может привести к возникновению неоднозначности.

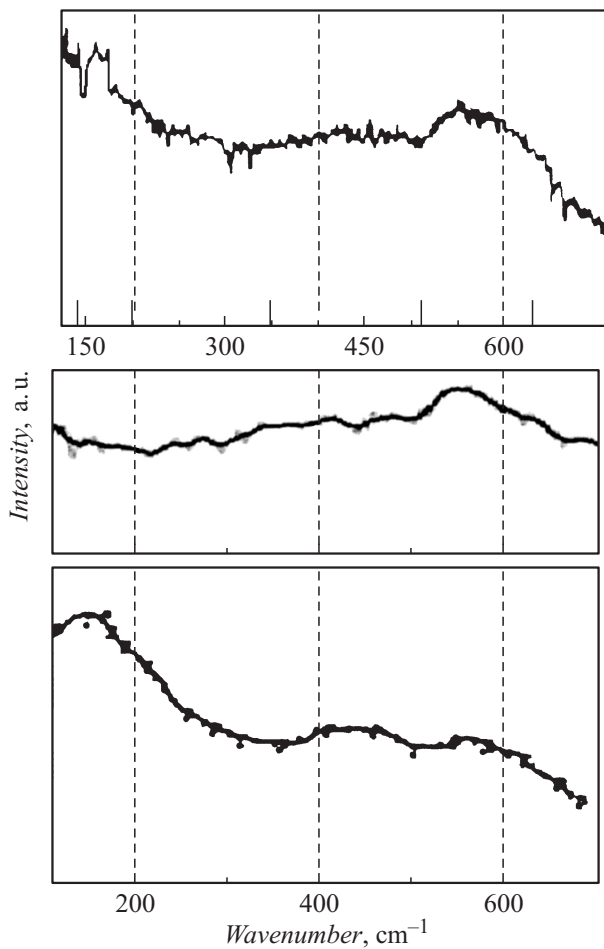


Рис. 3. Рамановские спектры образцов для аморфных пленок. Спектр пленки TiO₂, осажденной при температуре окружающей среды на стеклянную подложку (верхняя кривая), спектр стеклянной подложки без пленки (средняя кривая), спектр аморфной пленки TiO₂ без спектра стеклянной подложки (нижняя кривая).

2.2. Рамановские спектры пленок

На рис. 3 представлены рамановские спектры рассеяния света пленкой TiO₂, осажденной при температуре окружающей среды на стеклянную подложку (верхняя кривая) и спектр рассеяния такой подложкой без пленки (средняя кривая). Если выделить спектр пленки TiO₂ из спектра пленки с подложкой, то получим спектр, представленный нижней кривой на рис. 3, с тремя очень размытыми максимумами и высоким уровнем фона. Он практически совпадает со спектром образцов аморфных порошков двуокиси титана [6].

Кристаллизованный диоксид титана может существовать в нескольких формах. К его природным полиморфным модификациям относятся анатаз, рутил и брукит. Линии, отвечающие модификации анатаза TiO₂, начинают появляться в рамановских спектрах наших пленок, если температура подложек (из стекла и плавленого кварца) в процессе нанесения пленки поддерживалась при ~ 300–350°С.

Первой становится заметной наиболее интенсивная низкочастотная линия $E_g(1)$ вблизи 143 cm^{-1} . Остальные линии имеют малую интенсивность и маскируются спектром подложек.

В рамановских спектрах рассеяния пленок, осажденных при температуре подложки 400°С, присутствуют все пики, отвечающие полиморфной модификации TiO₂ — анатаз, без признаков рутила. Это хорошо заметно даже на спектрах с подложкой (рис. 4, кривая 1). Но пики деформированы присутствием спектра стеклянной подложки, который накладывается на спектр собственно пленок.

Это наложение особенно осложняет анализ менее интенсивных пиков $B_{1g}(1)$, $A_{1g} + B_{1g}(2)$ и $E_g(3)$. Для анализа спектра пленок было произведено выделение спектра подложки из общих спектров. Мы воспользовались тем обстоятельством, что широкий пик от стеклянной подложки вблизи 1100 cm^{-1} присущ только стеклу (рис. 4, кривая 2), в спектре кристалла анатаза [7] он отсутствует, и провели вычитание спектра стеклянной подложки из спектра подложки с пленкой TiO₂ после совмещения интенсивностей пиков для 1100 cm^{-1} . В результате пики $B_{1g}(1)$, $A_{1g} + B_{1g}(2)$ и $E_g(3)$, принадлежащие пленке TiO₂, хорошо определились (рис. 4, кривая 3). Сопоставление спектров наших пленок (рис. 5, а) со спектром массивного анатаза демонстрирует присутствие сдвига в положении зарегистрированных пиков (рис. 5, б).

Для анатаза известно шесть активных рамановских мод. Они были идентифицированы Осакой в работе [8]. $A_{1g} + B_{1g}(2)$ — 514 cm^{-1} , $B_{1g}(1)$ — 399 cm^{-1} , $E_g(1)$ — 144 cm^{-1} , $E_g(2)$ — 197 cm^{-1} , $E_g(3)$ — 639 cm^{-1} отвечают симметриям кристалла $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$. Моды A_{1g} и $B_{1g}(2)$ дают совместный пик возле 514 cm^{-1} , который не разделяется при комнатной температуре. После иденти-

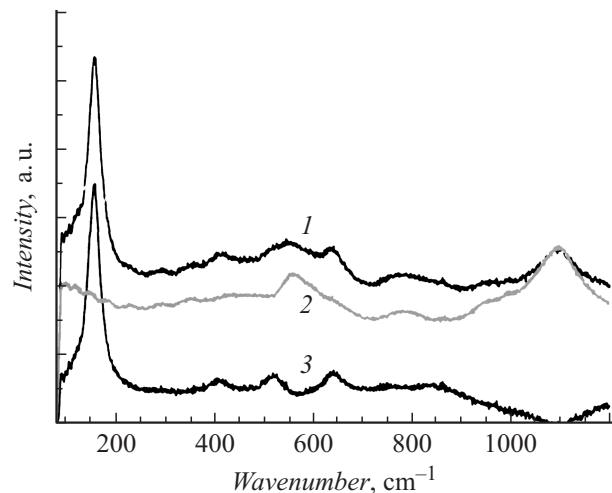


Рис. 4. Выделение спектра поликристаллической пленки TiO₂ из общего спектра пленки с подложкой: 1 — общий спектр, 2 — спектр стеклянной подложки, 3 — выделенный спектр пленки.

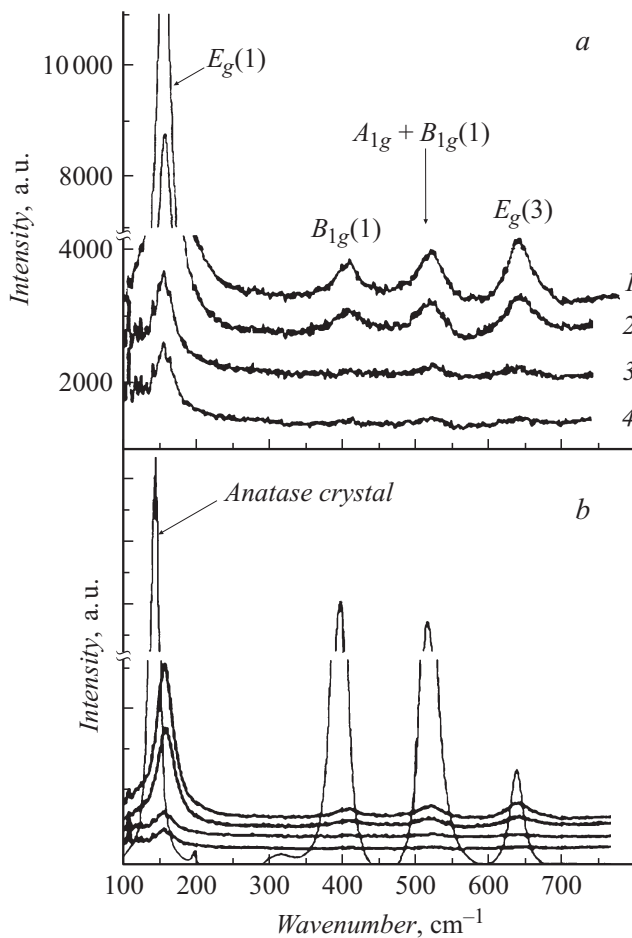


Рис. 5. Спектры рамановского рассеяния пленок различных толщин (а). Толщина пленок: 1 — 192, 2 — 99, 3 — 69, 4 — 48 nm. На (b) те же спектры, дополненные спектром массивного кристалла анатаза из [7] для сравнения положения линий.

фикации рамановских мод Осакой [8] в литературе опубликованы другие данные по положению линий мод в кристаллах анатаза [7,9], которые не совсем совпадают с его данными. Поскольку в наших пленках анатаза выявлен сдвиг положений линий от их значений для массивных кристаллов и крупнозернистых порошков, то в качестве исходных данных мы приняли значение частотного положения ω и полуширины ширины линий G из работы [9] для крупнозернистого порошка анатаза чистотой 99.9%, фирмы „Aldrich“, взятого авторами работы в качестве эталона (reference anatase): $E_g(1)$ [$\omega = 143 \text{ cm}^{-1}$, $G = 8.6 \text{ cm}^{-1}$]; $E_g(2)$ [$\omega = 196 \text{ cm}^{-1}$, $G = 4.3 \text{ cm}^{-1}$]; $B_{1g}(1)$ [$\omega = 396 \text{ cm}^{-1}$, $G = 21.9 \text{ cm}^{-1}$]; $B_{1g}(2) + A_{1g}$ [$\omega = 514 \text{ cm}^{-1}$, $G = 21.9 \text{ cm}^{-1}$]; $E_g(3)$ [$\omega = 637 \text{ cm}^{-1}$, $G = 23.4 \text{ cm}^{-1}$]. Пик $E_g(2)$ вблизи 197 cm^{-1} имеет очень малую интенсивность и в наших пленках, как и в других наноразмерных объектах, не проявляется.

В спектрах пленок три менее интенсивные высокочастотные линии анатаза $B_{1g}(1)$, $A_{1g} + B_{1g}(2)$ и $E_g(3)$ частично перекрываются из-за больших ширин. Для определения их частотного положения и ширины мы

Линии спектра	$E_g(1)$		$B_{1g}(1)$		$B_{1g}(2) + A_{1g}$		$E_g(3)$	
	ω , cm^{-1}	G , cm^{-1}	ω , cm^{-1}	G , cm^{-1}	ω , cm^{-1}	G , cm^{-1}	ω , cm^{-1}	G , cm^{-1}
Эталон	143	8.6	396	21.9	514	21.9	637	23.4
Пленка толщиной 192 nm	156.5	26.4	406.2	63	519.5	39.6	641	36.1
99 nm	157.7	29.3	408.6	61.3	517.7	34.4	643.8	47.2
69 nm	156.6	28.3	419.1	126.9	522.6	39.9	639.1	61.4
48 nm	157.2	28.6	411.6	91.7	518.5	48.2	639.5	54.2

провели их разделение, считая, что их формы описываются лоренцианом. Уравнение лоренциана:

$$y = y_0 + \left(2 \frac{A_i}{\pi}\right) \left\{ \frac{G_i}{[4(\omega - \omega_i)^2 + G_i^2]} \right\},$$

где y_0 — постоянный уровень фона, A_i — константа, входящая в амплитуду линии, G_i — полуширина линии, ω_i — частотное положение i -й линии. Таким же образом мы выделили линии моды $E_g(1)$ из общего фона вблизи 143 cm^{-1} . Результаты представлены в таблице.

В нашем случае линии $B_{1g}(1)$, $A_{1g} + B_{1g}(2)$ и $E_g(3)$ имеют синий сдвиг. С уменьшением толщины пленки сдвиг линий $B_{1g}(1)$ и $E_g(3)$ сначала растет и потом уменьшается. Это качественно согласуется с наблюдениями работ [10,11], где после уменьшения кристаллитов до некоторого размера синий сдвиг может уменьшаться.

С уменьшением толщины пленки площадь и значение в максимумах линий уменьшаются быстрее, чем сама толщина. Это можно объяснить, предположив, что относительная часть аморфной фазы или количество дефектов в более тонких пленках выше. Известно, что на границе с подложкой может присутствовать аморфный слой. С удалением от поверхности подложки он переходит в поликристаллический. Судя по наличию фона в области расположения линии $E_g(1)$ в наших образцах тоже присутствует некоторая доля аморфной фазы. В работе [10] также отмечается сильное возрастание фона в области линии $E_g(1)$ при малых (2–3 nm) размерах кристаллитов. Присутствие фазы, повышающей вклад в фон, также может сказываться на зависимости коэффициента преломления от толщины (см. ниже). В то же время сдвиги линий $E_g(1)$ между собой незначительны по сравнению со сдвигом относительно массивного кристалла.

Из спектров заметна тенденция к уширению линий всех рамановских мод с уменьшением толщины пленки. Поскольку пленки напылялись в одинаковых экспериментальных условиях, в том числе по потоку кислорода,

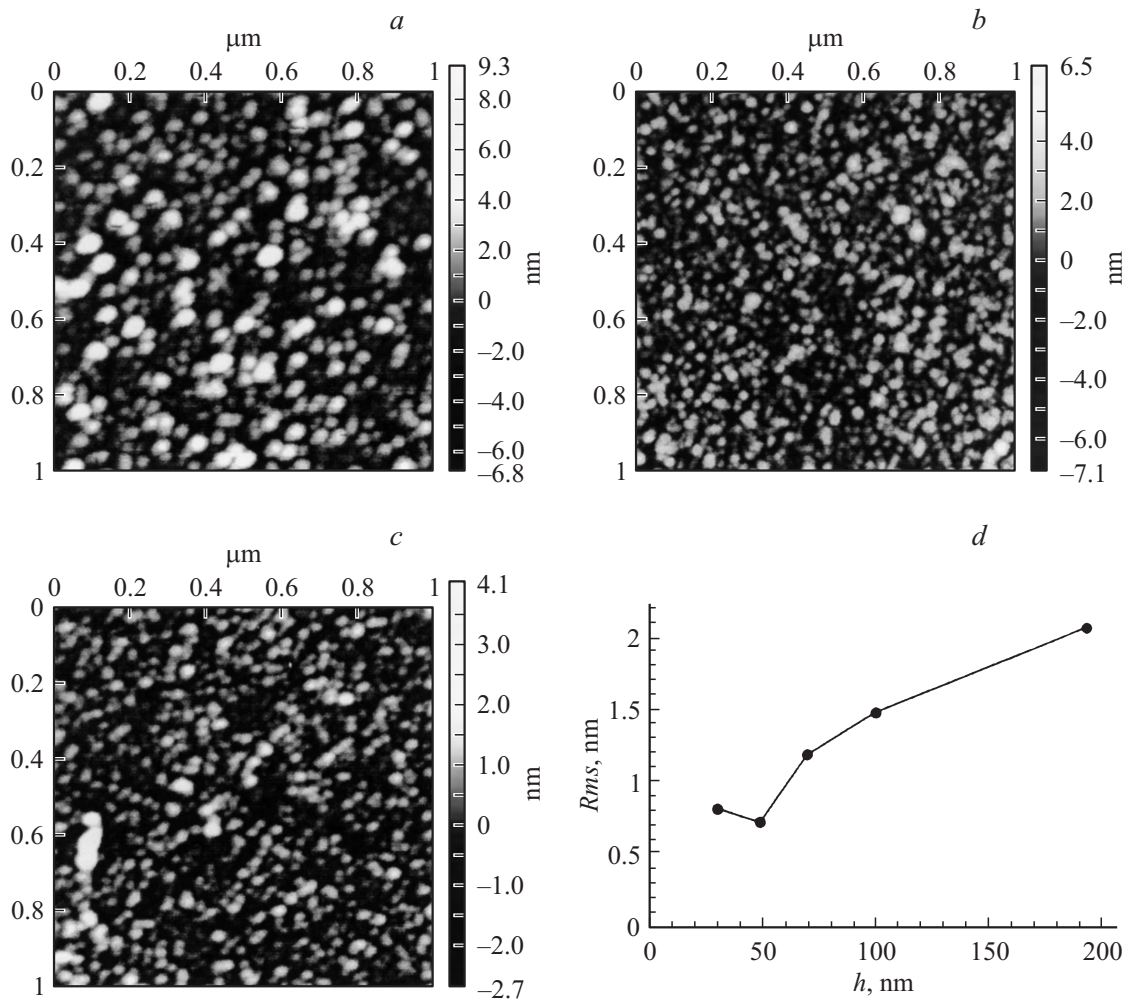


Рис. 6. Морфология поверхности пленок двуокиси титана: *a* — 198; *b* — 98.5; *c* — 48 nm, *d* — шероховатость поверхности в зависимости от толщины пленки.

то их стехиометрия должна быть одинаковой, а уширение линий с уменьшением толщины может быть вызвано другими причинами. Например, размерным эффектом, связанным с величиной кристаллитов. Известно, что тенденция к уменьшению размеров кристаллитов при уменьшении толщины пленки — твердо установленный экспериментальный факт в физике тонких пленок.

В работах [10–14] представлены зависимости частотного положения и ширины линии $E_g(1)$ наноразмерного анатаза от размера кристаллитов. Можно видеть, что результаты этих работ между собой не совпадают.

Если по частотному положению ω ($156.5\text{--}157.7\text{ cm}^{-1}$) и полуширине G ($26.4\text{--}29.3\text{ cm}^{-1}$) линии $E_g(1)$ для наших пленок оценить средний размер кристаллитов, то по данным [10] получим $\approx 2.5\text{--}3\text{ nm}$ как по положению, так и по полуширине линии, по данным [14] $\approx 4.5\text{--}5\text{ nm}$ по положению и $\approx 6\text{--}6.5\text{ nm}$ по полуширине линии, по данным [13] приблизительно $\approx 4.5\text{--}5.5\text{ nm}$ по полуширине линии. В любом случае результат не превышает 6.5 nm .

2.3. Морфология пленок

Размер кристаллов в пленке можно оценить и по морфологии ее поверхности. Полученные на атомно-силовом микроскопе (АСМ) изображения поверхности наших пленок представлены на рис. 6, (*a–c*) и демонстрируют обычную стохастическую поверхность без заметных вкраплений больших размеров. Видно, что изменение толщины пленки не сказывается принципиальным образом на состоянии поверхности. Кроме того, видно, что с увеличением толщины пленки увеличивается размер зерна. Никаких заметных крупных образований на поверхности не наблюдается. Изображения поверхности, полученные на АСМ, не противоречат оценкам размера зерна по результатам рамановской спектроскопии.

По результатам АСМ можно также оценить шероховатость всех образцов (рис. 6, *d*). Неожиданным кажется положение первой точки на графике. Однако надо учитывать, что образцы напылялись на стекло, остаточная шероховатость которого может давать вклад в шероховатость образцов нанометровой толщины. Скорее всего,

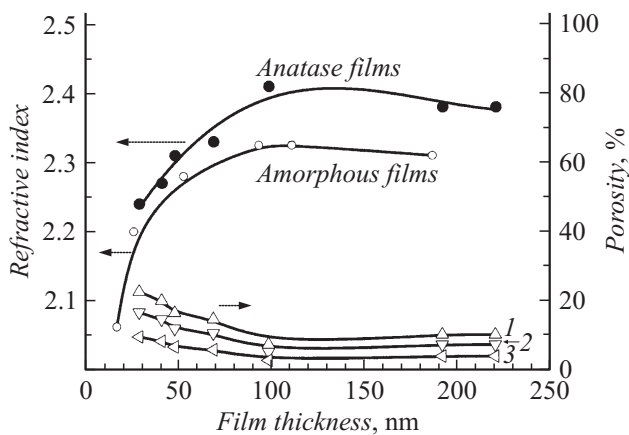


Рис. 7. Зависимость показателя преломления от толщины пленки для двух температур подложек. Пленки анатаза — температура осаждения 400°C, аморфные пленки осаждены при температуре окружающей среды. Кривые 1, 2, 3 — зависимости пористости от толщины для пленок анатаза, рассчитанные по формулам (1), (2), (3) соответственно.

вклад в шероховатость самого тонкого образца вносит подложка. Уже у следующей пленки шероховатость меньше и далее она плавно растет с утолщением образцов, демонстрируя тенденцию к выходу на насыщение.

2.4. Эллипсометрия пленок

Эллипсометрические измерения показали, что осаждение TiO_2 на холодную (температура окружающей среды) и на нагретую (температура 400°C) подложку в пределах экспериментальной погрешности идет с одинаковой скоростью.

Рис. 7 демонстрирует изменение показателя преломления n с толщиной пленки для этих двух последовательностей образцов. Из рис. 7 видно, что качественно зависимость показателя преломления от толщины одинаковая; расхождение наблюдается только в абсолютных значениях. Для образцов, напыленных на прогретую подложку, n имеет большие абсолютные значения. Это может быть связано с большей плотностью пленки, получаемой на прогретой подложке.

На рис. 7 приведены также результаты расчета пористости для пленок анатаза по трем наиболее часто используемым в литературе формулам. Существует несколько моделей для расчета объемной пористости P из известного показателя преломления плотной поликристаллической пленки n_d и пористой n в зависимости от принятой модели и распределения пор. Наиболее простая формула [15], которую используют для прозрачных объектов при неопределенной форме пор, имеет вид

$$P = \frac{(n - n_d)}{(1 - n_d)}. \quad (1)$$

С учетом однородного распределения пор, согласно [16], используется формула (2)

$$P = 1 - \frac{(n^2 - 1)}{(n_d^2 - 1)}. \quad (2)$$

В формуле (3) учитывается сферичность пор и их случайное распределение в пленке [17]:

$$P = 1 - \left\{ \left[\frac{(n^2 - 1)}{(n_d^2 - 1)} \right] \left[\frac{(n_d^2 + 2)}{(n^2 + 2)} \right] \right\}. \quad (3)$$

Известно, что аморфные пленки TiO_2 можно перевести в фазу анатаза, если образцы прогреть на воздухе при температуре 400°C. Наши аморфные пленки после отжига тоже демонстрируют рост n до значений, присущих пленкам анатаза, а также появление фотокаталитической активности. Толщина пленок после отжига практически не изменяется.

Показатель преломления всех наших образцов меньше 2.4 и это несколько ниже известного из литературы значения для массивного поликристаллического анатаза, равного 2.5 на длине волны 632.8 nm. Такое различие может быть следствием нескольких причин. Во-первых, при осаждении пленки часто вначале формируется переходной дефектный слой (как упоминалось выше), во-вторых, осаждение идет на поверхности полированной подложки, которая может иметь свою шероховатость в нанометровом диапазоне, что расширяет объем переходного слоя. Например, для пленок толщиной до 50 nm одна только шероховатость поверхности в 1.5 nm может оставлять около 3% от общей толщины пленки. В-третьих, сами пленки тоже имеют некоторую пористость. Вся сумма факторов может приводить к наблюдаемой зависимости показателя преломления от толщины пленки, так как их вклад оказывается наиболее существенным для тонких пленок, где наблюдаются значительные изменения показателя преломления с толщиной.

2.5. Фотокаталитические свойства

Известно, что пленки TiO_2 интересны, в том числе своей значительной фотокаталитической активностью. На рис. 8 представлены результаты измерений фотокаталитической активности для образцов, нанесенных на нагретую и холодную подложки. Пленки на холодной подложке были после напыления дополнительно отожжены на воздухе при температуре 400°C. Измерения показали, что аморфные пленки не проявляют заметной активности, в их присутствии скорость восстановления шестивалентного хрома $\text{Cr}(6)$ до трехвалентного $\text{Cr}(3)$ не меняется. После отжига они демонстрируют фотокаталитическую активность, соизмеримую с аналогичными пленками анатаза. Полученные на прогретой подложке пленки анатаза демонстрируют заметную фотокаталитическую активность, которая зависит от толщины пленки (рис. 8, а).

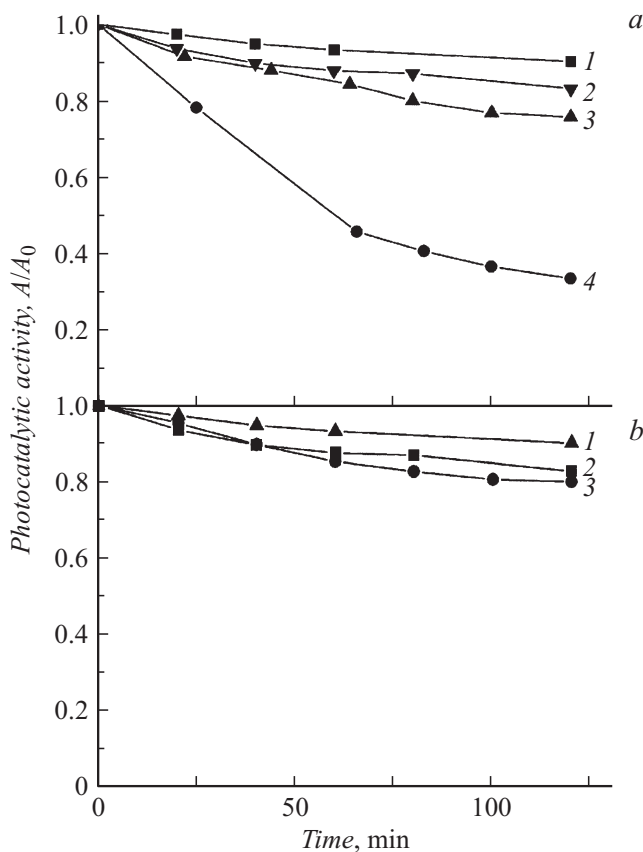


Рис. 8. Фотокаталитическая активность относительно реакции восстановления хрома для образцов: *a* — полученных при 400°C; 1 — без пленки, 2 — для пленки TiO₂ толщиной 29 nm, 3 — 71 nm 4 — 172 nm; *b* — 1 — без пленки, 2 — для пленки TiO₂ толщиной 71 nm, 3 — для пленки TiO₂ толщиной 64 nm, полученной золь-гель методом [18] с примесью меди. A/A_0 — отношение интенсивностей полосы поглощения Cr(6) с пленкой TiO₂ (A) и без нее A_0 .

Также известно [18], что допирование пленок TiO₂ ионами и наночастицами металлов сильно увеличивает их фотокаталитическую активность. Например, добавление 5% меди в золь-гель пленку двуокиси титана увеличивает ее активность в 3 раза. Для сравнения на рис. 8, *b* представлена фотокаталитическая активность пленки двуокиси титана с примесью меди [18], полученной золь-гель методом (однослойное покрытие, вытянутое из раствора). Видно, что активность наших пленок не хуже, чем у пленок диоксида титана с примесями меди, полученных золь-гель методом.

Заключение

Результаты, описанные в экспериментальных исследованиях синтеза и характеризации пленок диоксида титана в условиях реактивного магнетронного напыления, позволяют сделать следующие выводы. ВАХ цилиндрического газового разряда магнетронного типа в

условиях синтеза оксида титана имеет необратимый, гистерезисный вид от направления изменения разрядного тока. ВАХ является немонотонной, имеющей максимумы напряжения, положение которых зависит от скорости поступления реактивного газа и величины тока разряда. Аналогичные гистерезисные явления наблюдаются в зависимостях интенсивностей излучения линий реагирующих компонент (титана и кислорода), что позволяет сделать вывод о возможности использования оптического метода контроля плазменной среды цилиндрического обращенного магнетрона постоянного тока для фиксирования рабочей точки осаждения пленок оксидов титана, в том числе стехиометрических. Прогрев подложки до температуры 400°C не оказывает заметного влияния на скорость роста пленки. В то же время прогрев позволяет контролировать фазовый состав покрытия и в некоторых пределах его плотность. Как аморфные, так и поликристаллические (в модификации анатаза) пленки диоксида титана демонстрируют наличие зависимости показателя преломления от толщины пленки в диапазоне толщин до 150 nm. Синтезированные описанным методом пленки анатаза имеют высокую фотокаталитическую активность, что делает их перспективными для очистки окружающей среды от неорганических загрязнителей.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Центра коллективного пользования при Институте физики полупроводников им. Лошкарева О. Литвин и П. Литвину за помощь в получении данных по атомно-силовой микроскопии и ценные обсуждения, а также В. Стрельчуку и А. Коломысу за помощь в получении спектров комбинационного рассеяния.

Исследование было частично поддержано грантом президиума Академии наук Украины 86-12-Н.

Список литературы

- [1] Гончаров А.А., Евсюков А.Н., Костин С.Г., Стеценко Б.В., Фролова Е.К., Щуренко А.И. // ЖТФ. 2010. Т. 8. Вып. 8. С. 127–135.
- [2] Блонский И.В., Гончаров А.А., Демчишин А.В., Евсюков А.Н., Костин Е.Г., Сальников В.А., Терещенко А.Г., Ткаченко Л.Н. // ЖТФ. 2009. Т. 29. Вып. 7. С. 127–132.
- [3] Han Y.H., Jung S.J., Lee J.J. // Surf. Coat. Technol. 2007. Vol. 201. P. 5387–5391.
- [4] Hashimoto S., Tanaka A. // Europ. Conf. on Application of Surf. and Interface Analysis. Avignon, France, 2002. Vol. 34. N 1. P. 262–265.
- [5] Ellmer K., Mientus R. // Proc. 11th Conf. on High Vacuum, Interfaces and Thin Films. Germany, Dresden, 1994.
- [6] Gonzalez R.J. Ph. O. Thesis. Virginia: Polytechnic Institute and State University, 1996. 212 p.
- [7] Romanian Database of Raman Spectroscopy. <http://rdrs.uaic.ru/minerals/anatase.html>. Anatase Raman spectra. P. 1.
- [8] Ohsaka T., Izumi F., Fujiki Y. // J. Raman. Spectrosc. 1978. Vol. 7. P. 321.
- [9] Choi H.C., Jung Y.M., Kim S.B. // Vibrational Spectrosc. 2005. Vol. 37. N 1. P. 33–38.

- [10] *Zhu K.R., Zhang M.S., Chen Q., Yin Z.* // *Phys. Lett. A.* 2005. Vol. 340. N 1–4, P. 220–227.
- [11] *Li Y., Duan Y., Li W.* [Article in Chinese] // *Journ. „Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi“.* 2000. P. 699–701. Institute of Rock and Mineral Analysis. Chinese Academy of Geological Sci. Beijing.
- [12] *Fernandez-Garcia M., Martinez-Arias A., Hanson J.C., Rodriguez J.A.* // *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104. N 9. P. 4063–4104.
- [13] *Sahoo S., Arora A.K., Sridharan V.* // *J. Phys. Chem. C.* 2009. Vol. 113. P. 16 927–16 933.
- [14] *Salis P.C., Anedda A.* // *The Open Condensed Matter Phys. J.* 2009. Vol. 2. P. 15–18.
- [15] *Taylor D.J., Fleig P.F., Heitala S.L.* // *Thin Solid Films.* 1998. Vol. 332. P. 257.
- [16] *Voldas B.E.* // *Appl. Opt.* 1980. Vol. 19. P. 1425.
- [17] *Born M., Wolf E.* *Principles of Optics.* Oxford: Pergamon Press, 1999. 986 p.
- [18] *Петрик И.С., Келин А.А., Воробец В.С., Смирнова Н.П., Фролова Е.К., Оранская Е.И., Колбасов Г.Я., Еременко А.М.* // *Химия, физика и технология поверхности.* 2011. Т. 2. № 4. С. 436–443.