

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

© 2010 Ю. В. Герасименко, В. А. Логачёва, А. М. Ховив

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 01.03.2010 г.

Аннотация. Методами рентгенофазового анализа (РФА) и абсорбционной спектроскопии исследован фазовый состав и оптические свойства пленок диоксида титана толщиной 150—200 нм, полученных магнетронным распылением с последующей термообработкой при $T = 723$ К и $T = 1023$ К в потоке кислорода, и пленок, сформированных в процессе вакуумного реактивного высокочастотного распыления (ВЧ-распыления). Установлено, что в процессе термооксидирования формируется пленка диоксида титана TiO_2 со структурой рутила. В результате вакуумного реактивного высокочастотного распыления формируется пленка диоксида титана TiO_2 со структурой анатаза. Обнаружено, что в спектральном диапазоне от 350 до 900 нм в оксидных пленках наблюдается высокое пропускание, а от 190 до 350 нм полоса поглощения. Анализ краевого поглощения показал, что полученное из спектров значение энергии прямого перехода составляет: $E_{gd} = 3.34$ эВ ($T = 723$ К), $E_{gd} = 3.47$ эВ ($T = 1023$ К), $E_{gd} = 3.70$ эВ (ВЧ-распыление).

Ключевые слова: абсорбционная спектроскопия, магнетронное распыление, реактивное высокочастотное распыление (ВЧ-распыление), пленки диоксида титана.

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана широко исследуется благодаря своей высокой фотокаталитической активности, которая может найти потенциальное применение для фотоиндуцированного очищения от вредных органических сложных соединений в воздухе и в воде [1—5]. Разработка фотокатализаторов на его основе в настоящее время является перспективным направлением, поскольку TiO_2 — недорогой, химически стойкий материал. Особый интерес представляет синтез диоксида титана в тонкопленочном состоянии. Несомненным достоинством пленочного фотокатализатора является его компактность и возможность за счет применения светодиода использовать в местах недоступных для солнечного света. Покрытия на основе оксида титана известны как обладающие свойствами фотокаталитической самоочистки. Они могут осаждаться с помощью различных технологий, включая золь-гель способы [6], кальцинирование золя чистого TiO_2 [7], распылительный пиролиз, метод микродугового плазменного оксидирования титановой пластины [8] и химическое осаждение из паровой фазы (CVD-процессы). В этих способах получения оксидные пленки разной стехиометрии формируются непосредственно в процессе осаждения. Для достижения необходимого качества покрытий часто после осаждения следует отжиг, в процессе которого

структура пленок меняется от аморфной до кристаллической, происходят фазовые превращения, изменяется шероховатость поверхности. В связи с этим значительный интерес представляет отжиг в кислородсодержащей атмосфере конденсированных металлических пленок титана, который отличается простотой и большой технологической гибкостью, а также предоставляет широкие возможности для исследования процессов взаимодействия металл-кислород. Целью настоящей работы была разработка методики синтеза диоксида титана в тонкопленочном состоянии методом магнетронного распыления в вакууме с последующей термической обработкой при различных температурах и длительностях отжига, методом вакуумного реактивного высокочастотного распыления, исследование структуры и оптических свойств полученных пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез металлических пленок осуществлялся в вакуумной установке магнетронным методом распыления [9]. В качестве подложек применялся монокристаллический кремний и плавный кварц. Материалом катода служила мишень металлического титана с содержанием примесей не более 0.01 ат. %. На первом этапе на подложках из кремния и кварца формировалась пленка Ti толщиной

~ 100 нм. Затем полученные металлические пленки подвергались термическому оксидированию при температуре $T = 723$ К и $T = 1023$ К. Оксидирование пленок осуществлялось в кварцевом реакторе печи резистивного нагрева в потоке кислорода. Время оксидирования варьировалось от 2 ч до 7,5 ч для температуры $T = 723$ К и от 1 ч до 2 ч для температуры $T = 1023$ К.

Формирование тонких пленок оксида титана производилось также методом реактивного ВЧ-распыления мишени титана (чистота не менее 99,8 %) в атмосфере высокочистого кислорода на экспериментальной установке напыления оксидных эпитаксиальных пленок «ПЛАЗМА-50СЭ». В качестве подложки использовались пластины кварца и монокристаллического кремния. В процессе напыления фиксировались такие параметры, как предельное остаточное давление газов в камере ($\sim 4,5 \cdot 10^{-2}$ Торр), давление кислорода в процессе напыления ($\sim 15 \cdot 10^{-2}$ Торр), поток кислорода в камеру, температура подложки, расстояние между мишенью и подложкой, а также ряд других параметров, характерных для этой установки, в частности, мощность и реактивное сопротивление на выходе ВЧ-генератора. Подобный контроль параметров нанесения пленки позволяет добиться хорошей воспроизводимости результатов опыта.

Рентгенофазовый анализ (РФА) пленочных образцов проводили на дифрактометре ARL X'TRA от Thermo Scientific. Сопровождающая данный прибор база рентгенограмм ICDD в редакции 2007 г. позволила идентифицировать пики полученных дифрактограмм оксидных пленок.

Микроструктуру и толщину пленок изучали на сколах образцов в растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6510 LV.

Спектры пропускания пленок получены с помощью двухлучевого спектрофотометра UV-2550 фирмы Shimadzu в диапазоне длин волн 190—900 нм. В качестве эталона использовалась кварцевая подложка.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование эволюции фазового состава пленок после магнетронного распыления и последующего термического оксидирования при температурах $T = 723$ К и $T = 1023$ К и сформированных в процессе вакуумного реактивного высокочастотного распыления было проведено методом РФА.

В пленке титана, оксидированного при температуре $T = 723$ К (рис. 1) обнаружены фазы: TiO_2

со структурой рутила, TiO_2 моноклинной и орторомбической модификации. После повышения температуры оксидирования до $T = 1023$ К (рис. 2) в пленке преобладает фаза TiO_2 со структурой рутила, а также присутствуют отклики фазы TiO_2 моноклинной модификации. В пленке, сформированной в процессе вакуумного реактивного высокочастотного распыления (рис. 3) наблюдаются фазы TiO_2 со структурой анатаза и TiO_2 моноклинной модификации.

На рис. 4 представлена микрофотография пленки TiO_2 на Si после термического оксидирования при $T = 723$ К. Толщина пленки составляет ~ 120 нм. Микрофотография пленки TiO_2 на Si после вакуумного реактивного высокочастотного распыления представлена на рис. 5. Толщина оксидного слоя TiO_2 на поверхности кремния составляет ~ 200 нм. Поверхность пленок шероховатая.

Для изучения динамики изменения оптических свойств синтезируемых пленок в процессе термообработки спектры пропускания пленок TiO_2 на кварце снимались после оксидирования в реакторе печи резистивного нагрева в потоке кислорода при температурах 723 и 1023 К и после вакуумного реактивного высокочастотного распыления (рис. 6). Для $T = 723$ К время оксидирования варьировалось от 2 ч до 7,5 ч (рис. 6, кривая 1 — 2 ч; 2 — 3 ч; 3 — 3,5 ч; 4 — 4,5 ч; 5 — 5,5 ч; 6 — 6,5 ч; 7 — 7,5 ч). В результате проведенных исследований оптических свойств данной тонкопленочной системы было установлено, что с увеличением продолжительности отжига происходит увеличение прозрачности в исследуемом спектральном диапазоне (190—900 нм) и уширение полосы пропускания. Для образца с самым продолжительным временем отжига полоса пропускания расположена в области 400—700 нм, а максимум пропускания достигает лишь 30 %. Для $T = 1023$ К время оксидирования составляло 1 ч и 2 ч (рис. 6, кривая 8 — 1 ч, 9 — 2 ч). Полоса пропускания расположена в области 350—900 нм. Коэффициент пропускания в области 350—900 нм составляет ~ 70 % с максимумом 85 % на длине волны $\lambda_{\text{max}} \sim 600$ нм. В области пропускания наблюдается интерференционная картина, что указывает на равномерность пленки по толщине. Полоса поглощения расположена в ультрафиолетовой области — 190—350 нм. Коэффициент пропускания в исследуемом спектральном диапазоне (190—900 нм) и положение полосы пропускания не зависят от длительности отжига. Пленка, полученная методом вакуумного реактивного высокочастотного распыления (рис. 6, кривая 10), прозрачна в области

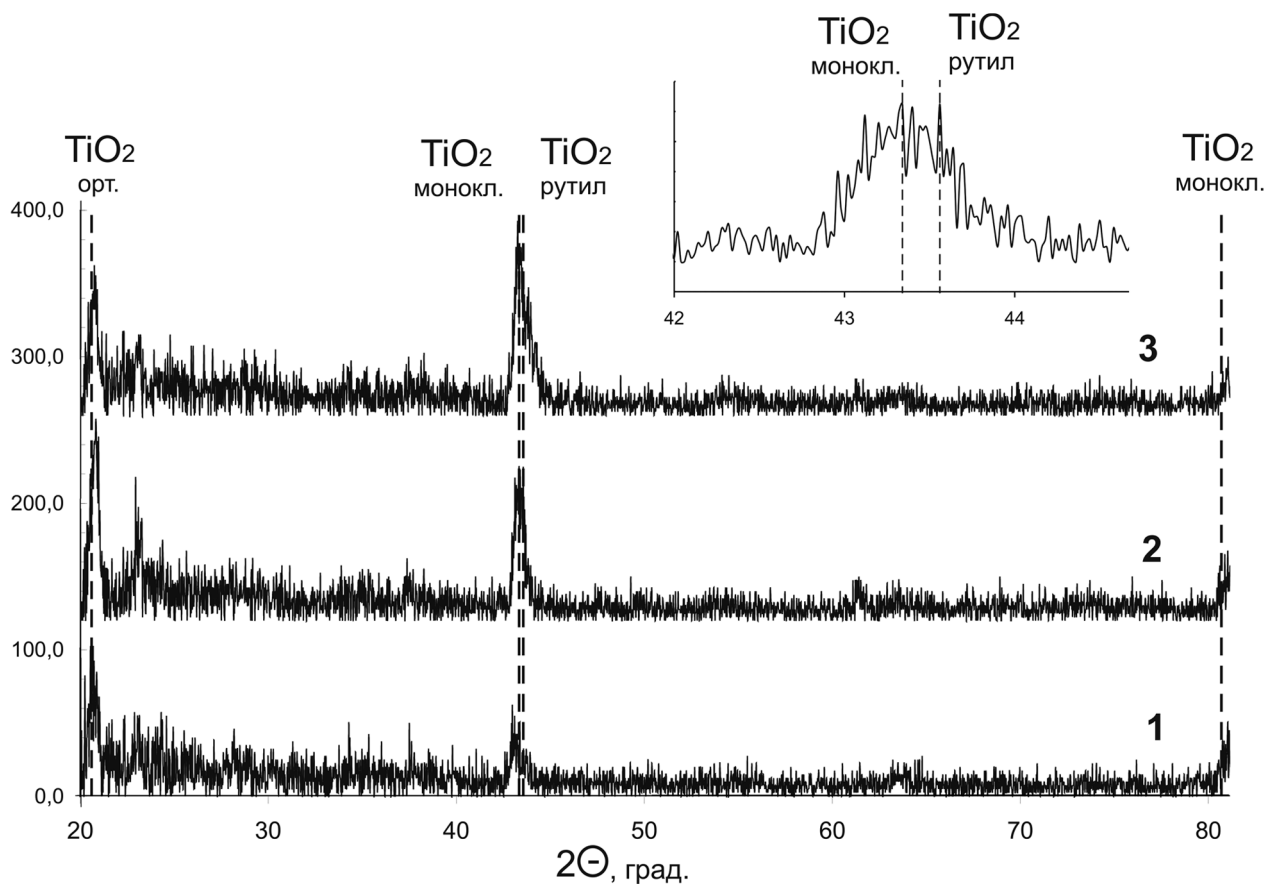


Рис. 1. Дифрактограммы пленок TiO₂ на Si после термического оксидирования при T = 723 К при различном времени оксидирования: 1 — 2 ч, 2 — 4,5 ч, 3 — 7,5 ч

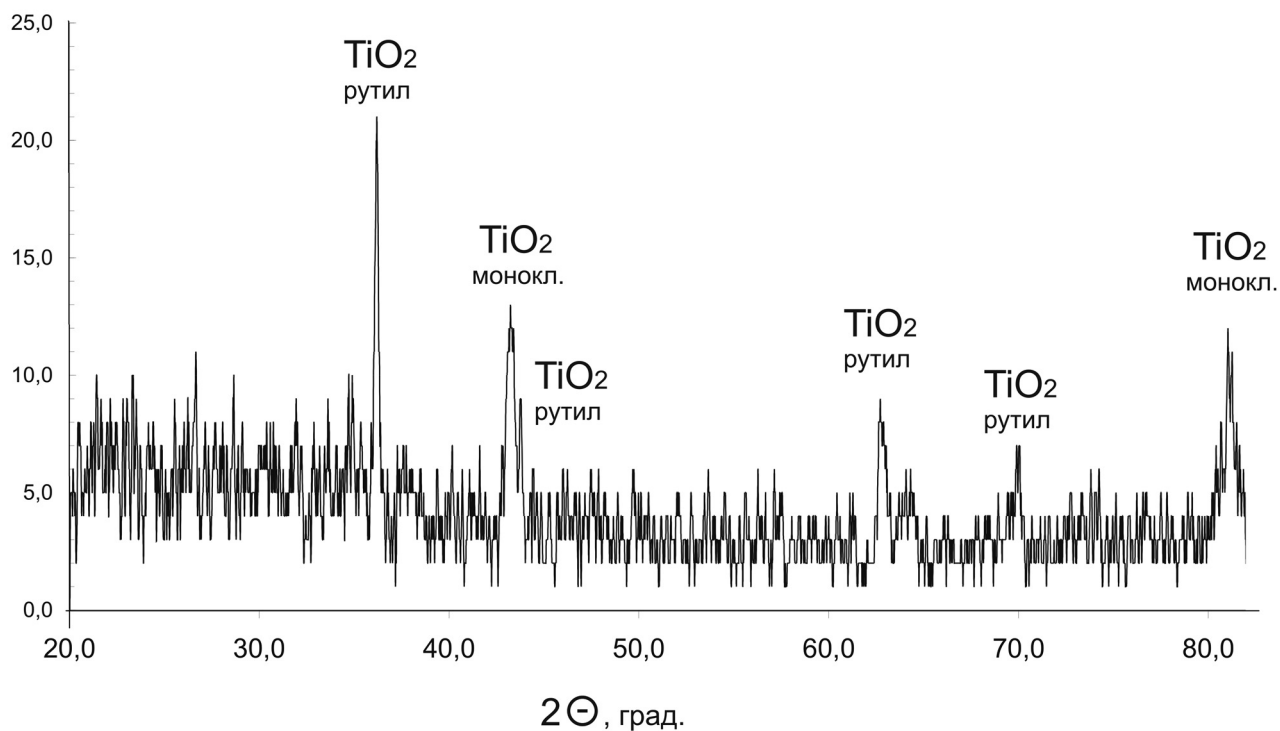


Рис. 2. Дифрактограмма пленки TiO₂ на Si после термического оксидирования при T = 1023 К

350—900 нм. Коэффициент пропускания в области 350—900 нм составляет в среднем ~ 85 % с максимумом 97 % на длине волны $\lambda_{\text{max}} \sim 440$ нм.

С целью выявления механизмов оптического поглощения в пленках после окисления при различных температурах были построены спектры оптического поглощения с использованием формулы Ламберта-Бугера:

$$T = \exp[-D],$$

где T — пропускание, D — оптическая плотность. Графический анализ спектров поглощения проводился с учетом формулы:

$$D = A(h\nu - E_g)^n / h\nu,$$

где A — коэффициент пропорциональности, $h\nu$ — энергия квантов, n — показатель степени, зависящий от типа оптического перехода, ответственного за собственное поглощение. Для определения энергии оптических переходов были построены степенные зависимости $(D \cdot h\nu)^{1/n}$ от энергии квантов, и обнаруженные линейные участки экстраполированы к нулевому значению. Наилучшее совпадение с линейностью наблюдается на графиках зависимости $(D \cdot h\nu)^2$, что указывает на наличие прямых разрешенных переходов.

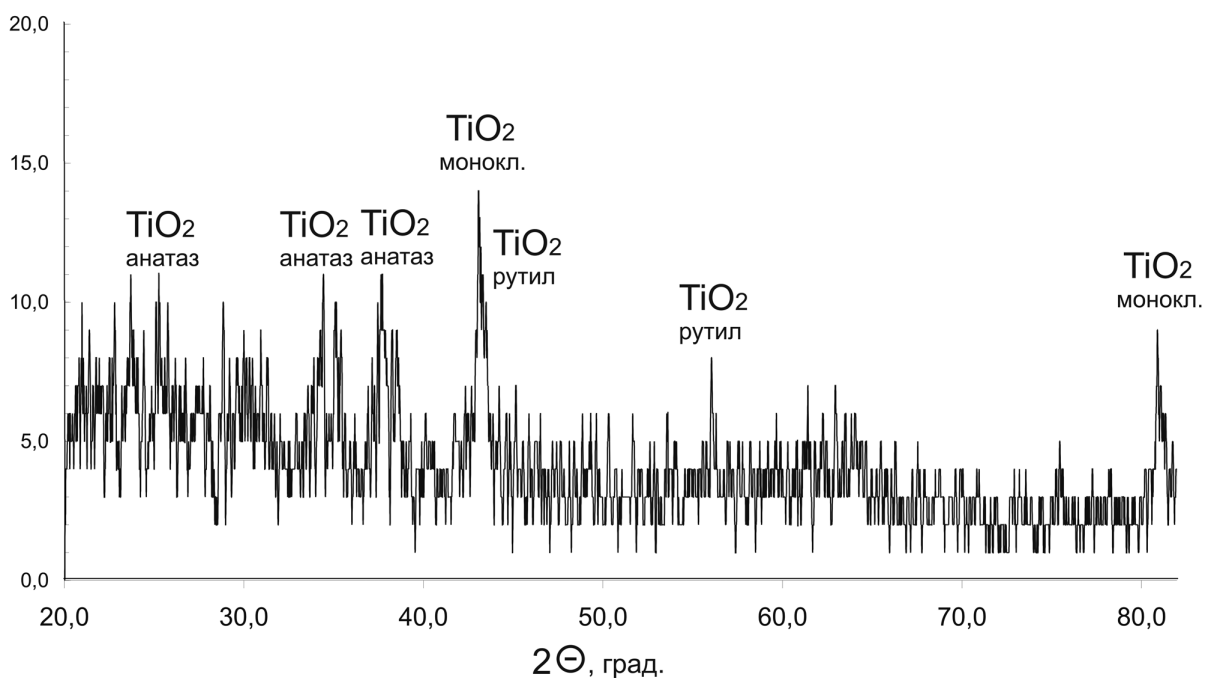


Рис. 3. Дифрактограмма пленки TiO_2 на Si после вакуумного реактивного высокочастотного распыления

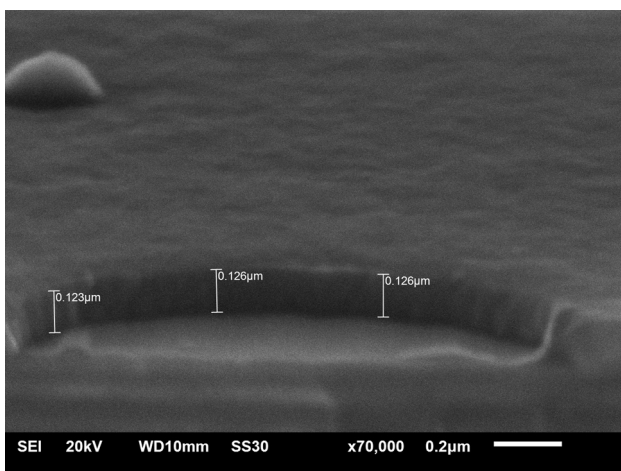


Рис. 4. Микрофотография пленки TiO_2 на Si после термического окисления при $T = 723$ К

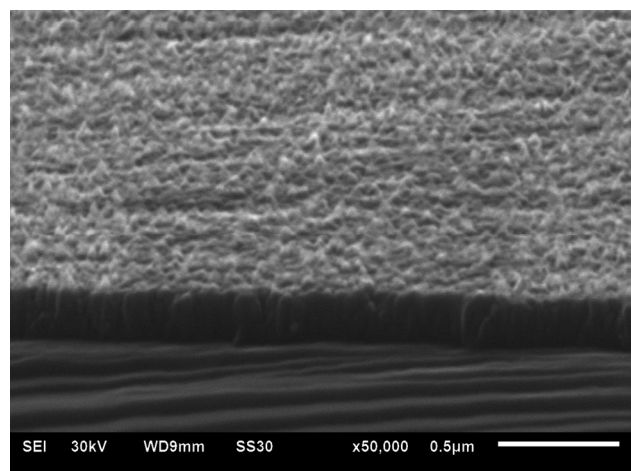


Рис. 5. Микрофотография пленки TiO_2 на Si после вакуумного реактивного высокочастотного распыления

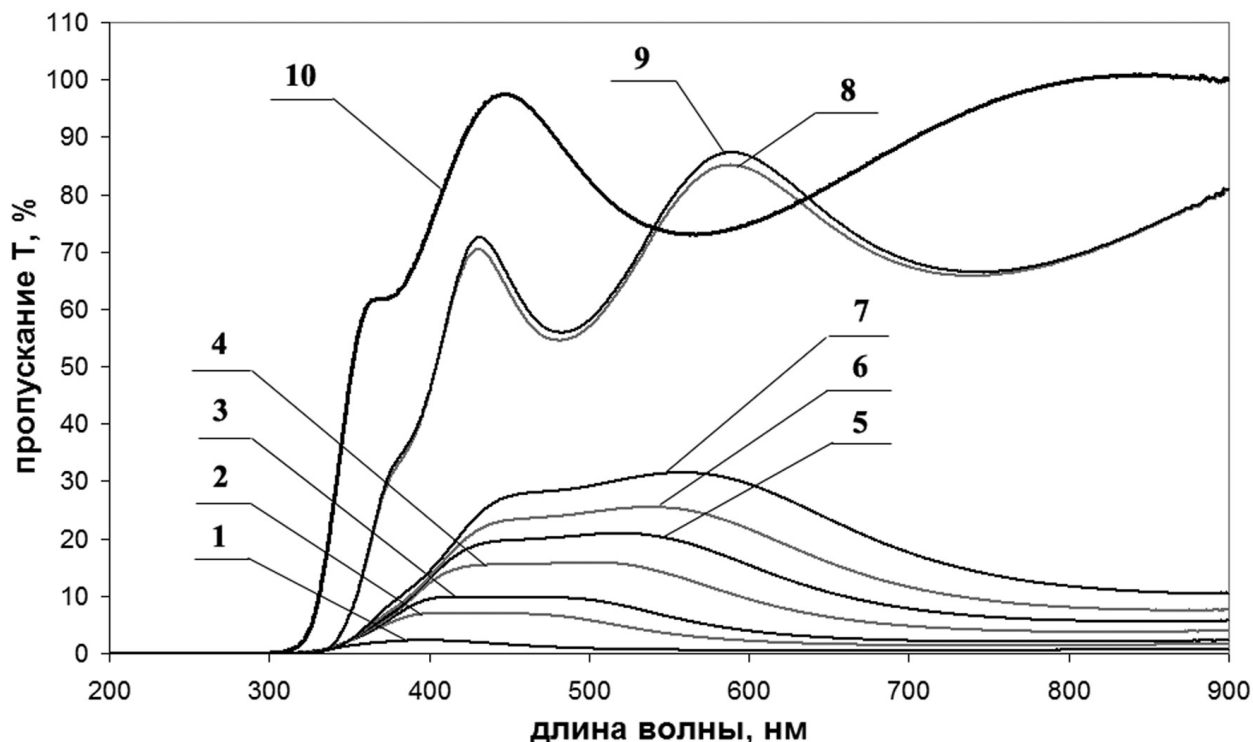


Рис. 6. Спектры пропускания пленок TiO_2 на кварце после термического оксидирования в потоке кислорода при $T = 723 \text{ K}$ и $T = 1023 \text{ K}$ и пленок TiO_2 , сформированных в процессе вакуумного реактивного высокочастотного распыления

Проведенный анализ краевого поглощения дает основания утверждать, что в полученных нами пленках поглощение света происходит за счет прямых разрешенных межзонных переходов. Полученные из спектров значения энергии прямых переходов составляют $E_{gd} = 3.34 \text{ эВ}$ ($T = 723 \text{ K}$), $E_{gd} = 3.47 \text{ эВ}$ ($T = 1023 \text{ K}$) и $E_{gd} = 3.70 \text{ эВ}$ (ВЧ-распыление) и предположительно соответствуют фазам TiO_2 моноклинной модификации, TiO_2 со структурой рутила и TiO_2 со структурой анатаза, соответственно.

ВЫВОДЫ

1. При магнетронном распылении с последующим термическим оксидированием при температурах $T = 723 \text{ K}$ и $T = 1023 \text{ K}$ образуются пленки TiO_2 со структурой рутила. В результате синтеза методом реактивного высокочастотного распыления образуются пленки TiO_2 со структурой анатаза.

2. Синтезированные пленки в спектральном диапазоне 350—900 нм проявляют высокую прозрачность, максимум пропускания достигает 97 % для пленок, полученных методом реактивного высокочастотного распыления.

Работа выполнена в рамках Федеральных целевых программ «Научные и научно-педагогические

кадры инновационной России» на 2009—2013 годы Федерального агентства по образованию (ГК №П603) и «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России» на 2007—2012 годы Федерального агентства по науке и инновациям (ГК №02.552.11.7091).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zamaraev K. I., Khranov M. I., Parmon Catal V. I. // Rev.-Sci. Eng. 1994. V.36. P. 617.
2. Miao L., Jin P., Kaneko K., et al. // Materials Chemistry and Physics. 2009. V. 114. № 1. P. 217—226.
3. Tang H., Berger H., Schmid P. E., et al. // Solid State Commun. 1993. V. 87. P. 847.
4. Carp O., Huissman C. L., Reller A. // Progress Solid State Chem. 2004. V. 32. P. 33.
5. Matsumoto Y., Unal U., Tanaka N., et al. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 4205.
6. Wen C., Deng H., Tian J., et al. // Transactions of Non-ferrous Metals Society of China. 2006. V. 16. P. 728—731.
7. Jin M., Nagaoka Y., Nishi K., et al. // Adsorption. 2008. V. 14. P. 257—263
8. Xiaohong W., Xianbo D., Wei Q. et al. // Journal of hazardous materials. 2006. V. 137. № 1. P. 192—197.
9. Данилин Б.С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982. 72 с.

Герасименко Юлия Владимировна — старший научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208445; e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

Логачева Вера Алексеевна — ведущий научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208445; e-mail: kcmf@vsu.ru

Ховив Александр Михайлович — профессор, первый проректор Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 772633; e-mail: khoviv@vsu.ru

Gerasimenko Yuliya V. — senior scientific employee of Technopark, Voronezh State University; e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru; tel.: (4732) 208445; e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

Logachova Vera A. — leading scientific employee of Technopark, Voronezh State University; tel.: (4732) 208445; e-mail: kcmf@vsu.ru

Khoviv Aleksander M. — professor, first pro-rector, Voronezh State University; e-mail: khoviv@vsu.ru