

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ В ДВУХСЛОЙНОЙ ПЛЕНОЧНОЙ СИСТЕМЕ Fe—TiO<sub>2</sub>, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2016 В. А. Логачева, Н. Н. Афонин, В. М. Вахтель, Ю. А. Киселева, Ю. Г. Сёмов

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1  
394018 Воронеж, Россия  
e-mail: kcmf@vsu.ru

Поступила в редакцию 05.08.2016 г.

**Аннотация.** Дифрактометрическое исследование *in-situ* фазовых превращений в двухслойной пленочной системе Fe—TiO<sub>2</sub> в процессе нагрева-охлаждения в вакуумной камере при давлении  $P=1.33 \cdot 10^{-2}$  Па показало, что после магнетронного распыления железа образуется магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; в процессе изотермического отжига при  $T=973$  К формируется гетерофазная пленка, содержащая сложные оксиды: ильменит FeTiO<sub>3</sub> ромбоэдрической структуры и ульвошпинель Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> кубической модификации.

Изучением распределения компонентов методом ВИМС установлено глубокое взаимопроникновение металлических компонентов системы Fe—TiO<sub>2</sub>. Предложен механизм формирования сложных оксидов, основанный на реакционной взаимодиффузии переходного металла Fe в оксид титана с формированием фаз сложных оксидов. Образование оксидов происходит не путем послойного роста на межфазной границе металл—оксид, а по всей толщине плёнки TiO<sub>2</sub> на границе зерен.

**Ключевые слова:** магнетронное распыление, вакуумный отжиг, взаимодиффузия, фазообразование, сложные оксиды, пленочная система Fe—TiO<sub>2</sub>.

### ВВЕДЕНИЕ

Уникальные физико-химические свойства делают диоксид титана (TiO<sub>2</sub>) одним из наиболее изучаемых оксидов металлов. Помимо фундаментального значения, многочисленные экспериментальные исследования связаны с его технологическими применениями, которые включают производство солнечных батарей [1, 2] самоочищающихся покрытий [3], фото-каталитическую деградацию органических загрязнений [4]. Функциональные свойства диоксида титана можно контролировать путем модифицирования его различными добавками, в том числе созданием многослойных систем металл-оксид, исследования которых имеют решающее значение для построения электронных устройств, синтеза катализаторов, солнечных элементов и датчиков. Изучалось взаимодействие металлов с оксидом титана: платины [6], родия [7] и железа [8]. Особый интерес представляет межфазная граница (МФГ) металл—оксид. В [9] обнаружили, что в области МФГ Fe/TiO<sub>2</sub> происходят реакции окисления/восстановления. В [10] показа-

но, что при осаждении в вакууме слой Fe может быть преобразован в слой смеси оксидов FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кластеры Fe на поверхности монокристаллов TiO<sub>2</sub> (110) при отжиге в сверхвысоком вакууме при  $T=793—1073$  К в течение нескольких часов почти полностью растворялись с образованием субоксидов титана, в которых титан находился в степенях окисления Ti<sup>3+</sup> и Ti<sup>2+</sup> [11].

Система Fe—TiO<sub>2</sub> интересна не только своими поверхностными, но и объемными свойствами. Недавние исследования показали, что легированный железом TiO<sub>2</sub> является разбавленным магнитным полупроводником и может быть использован в магнито-оптических устройствах и спинтронике ввиду обнаруженного в нем ферромагнетизма при комнатной температуре [12]. Не смотря на большое число работ по модификации оксида титана магнитными примесями, такими как Fe, данные о ферромагнитных свойствах, валентности и расположении атомов Fe в этой системе остаются противоречивыми [13—19]. Также неясным остается вопрос о механизме ферромагнитного упорядоче-

ния тонкопленочных оксидов в системе Fe—TiO<sub>2</sub> при комнатной температуре. В [20] методом мессбауэровской спектроскопии исследовались титанаты железа, синтезированные методом ионно-лучевой имплантации. В образцах, полученных имплантацией в холодную подложку, железосодержащими фазами являются металлическое железо ( $\alpha$ -Fe) и парамагнитные фазы с валентными состояниями Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup> соответственно. Отношение числа атомов Fe<sup>2+</sup> к Fe<sup>3+</sup> составляло  $\sim 3.5$ . В то же время замещение исходных атомов Ti<sup>4+</sup> в рутиле на Fe<sup>2+</sup> или Fe<sup>3+</sup> однозначно связывается авторами с существованием кислородных вакансий, что требуется для выполнения условия электронейтральности кристалла. Фаза Ti<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  по данным мессбауэровской спектроскопии парамагнитна при комнатной температуре.

Подвижность ионов железа в оксиде титана значительно возрастает с увеличением температуры. Термодиффузия Fe при отжиге системы Fe—TiO<sub>2</sub>, полученной ионной имплантацией <sup>57</sup>Fe в монокристалл TiO<sub>2</sub> (110), исследовалась с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), обратного резерфордского рассеяния (ROP) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) в сверхвысоком вакууме [21]. Было показано, что на первом этапе происходит растворение Fe в восстановленном TiO<sub>2</sub> при 1073 К в результате термической диффузии и образования насыщенного твердого раствора железа в рутиле. Затем двухслойная система Fe—TiO<sub>2</sub> претерпевает быстрое охлаждение, что приводит к получению пересыщенного твердого раствора. Отжиг этого перенасыщенного раствора при низких ( $\sim 500$  К) температурах сопровождается образованием на поверхности грани TiO<sub>2</sub> (001) сферических наночастиц  $\alpha$ -Fe. Быстрая миграция катионов Fe к поверхности и их осаждение при относительно низких температурах обусловлены высокой анизотропией диффузии в восстановленном TiO<sub>2</sub>. Вакуумный отжиг при  $T=900$  К приводит к увеличению размеров наночастиц с образованием нанокристаллов. Результаты XPS и СТМ анализа позволяют предположить, что нанокристаллы в основном состоят из смешанных оксидов Fe—Ti, таких как ильменит FeTiO<sub>3</sub> корундовой структуры. Выше температуры 973 К нанокристаллы исчезают, что объясняется восстановлением растворимости катионов Fe в TiO<sub>2</sub>. Процесс осаждения наночастиц при более низких температурах повторяется. Осаждение и исчезновение нанокристаллов Fe на монокристаллическом TiO<sub>2</sub> (001) также являются

полностью обратимыми и легко контролируются температурой отжига. Из спектров ROP следует, что сигнал обратного рассеяния от поверхности Fe наблюдается только после отжига при  $T=923$  К. После отжига при  $T=1073$  К большинство нанокластеров Fe окисляется, и FeTiO<sub>3</sub> становится доминирующей фазой. В результате на поверхности монокристаллического TiO<sub>2</sub> формируется композитный слой FeTiO<sub>3</sub>—TiO<sub>2</sub>.

В [22] было показано, что магнетронное распыление в плазме Ar и последующий отжиг в вакууме при  $T=1073$  К приводят к восстановлению монокристалла TiO<sub>2</sub> (001) (наблюдали изменение окраски до темно-синей с концентрацией кислородных вакансий до  $10^{26}$  м<sup>-3</sup>). Важно заметить, что коэффициент диффузии Fe в восстановленном TiO<sub>2</sub> резко возрастает по сравнению со стехиометрическим оксидом титана. Высокий коэффициент диффузии в восстановленном TiO<sub>2</sub> позволяет катионам Fe быстро проникать в монокристалл (время диффузии  $\sim 500$  с при  $T=1073$  К [23]). По оценке Cordischi D. и др. [24], растворимость Fe в TiO<sub>2</sub> (при  $T=1073$  К) на уровне насыщения должна быть около  $\sim 0.1$  ат. % (что эквивалентно соотношению Fe/Ti  $\sim 0.001$ ). В работе [21] растворимость Fe в восстановленном TiO<sub>2</sub> составила 0.2 ат. %. При больших временах отжига и достижении равновесия концентрация Fe должна быть одинакова во всем объеме кристалла и на поверхности монокристалла. Таким образом, получается насыщенный раствор железа в восстановленном монокристаллическом TiO<sub>2</sub>. Более того, вполне возможно, что Fe может диффундировать и растворяться в восстановленном TiO<sub>2</sub> в зависимости от его ионного состояния (Fe<sup>0</sup>, Fe<sup>2+</sup> или Fe<sup>3+</sup>). Fe<sup>0</sup> диффундирует при самых низких температурах, в то время как Fe<sup>2+</sup> и особенно Fe<sup>3+</sup> диффундируют при более высоких температурах. Взаимодействие металлов с пленками TiO<sub>2</sub> в поликристаллическом состоянии исследовано не было. Между тем, в таких системах важную роль играют процессы на межзёренных границах, по которым может происходить как быстрая диффузия примеси, так и фазообразование.

Цель настоящей работы заключается в исследовании процессов фазообразования и диффузии в двухслойной поликристаллической системе Fe—TiO<sub>2</sub>, полученной методом магнетронного распыления.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На пластины монокристаллического кремния методом магнетронного распыления осаждали

пленку металлического титана толщиной 100 нм. Для получения оксида титана осуществляли термообработку в печи резистивного нагрева в потоке кислорода при  $T=973$  К в течение 30 минут. Магнетронным распылением железа в модернизированной установке УВН-1 в плазме аргона при режимах: давление в камере  $13.3 \cdot 10^{-2}$  Па, ток разряда 0.5 А, напряжение разряда 420 В; формировали двухслойную пленочную систему Fe—TiO<sub>2</sub>/Si. Материалом катода служила мишень металлического железа с содержанием примесей не более 0.01 ат. %. Скорость распыления железа была 7.2 нм/мин, толщина пленки задавалась временем распыления и составляла от 90 до 120 нм.

Дифрактометрическое исследование *in-situ* фазовых превращений в пленочной системе Fe—TiO<sub>2</sub>/Si в процессе изотермического отжига в температурном интервале от 303 до 1073 К проводили в вакуумной камере дифрактометра ARL X'TRA при давлении  $P=1.33 \cdot 10^{-2}$  Па с использованием Cu K $\alpha$ -1 излучения ( $\lambda=1.540562$  Å) в интервале углов 20—80° с шагом 0.06°. Важнейшим аспектом исследования тонких многослойных пленок является получение информации о кинетике твердофазных реакций, протекающих на границе раздела фаз, а также о взаимопревращениях и переходах самих фаз. Прибор ARL X'TRA снабжен вакуумной приставкой, позволяющей осуществлять исследования такого направления. Образец исследуемой пленки помещался в камеру, позволяющую осуществлять нагрев и охлаждение с нужной скоростью и с реализацией задержек изменения температуры по заданной программе. Идентификация фазового состава пленочных образцов проводилась путем сопоставления набора межплоскостных расстояний и интенсивностей с Международной базой данных JCPDS—ICDD [25].

Концентрационные распределения (КР) компонентов по глубине пленочной системы определяли методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке Cameca IMS7f с использованием пучка первичных ионов Cs<sup>+</sup> с энергией 3 кэВ.

Валентное состояние железа определяли, исследуя мессбауэровские спектры пленочных образцов на 800-канальном мессбауэровском спектрометре СМ 1101 производства НИИ АП РАН в режиме регистрации электронов конверсии при комнатной температуре образцов.

Исследование морфологии поверхности пленок проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47PRO в полуконтактном режиме с использованием кантилевера NSG11S. Для измерений

с применением магнитосиловой микроскопии (МСМ) использовали зонды марки fpNO3-Co, радиус закругления зондов составлял ~30 нм.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

После магнетронного распыления металлического железа на пленку оксида титана толщиной 250 нм методом РФА обнаружены Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (магнетит) кубической структуры с параметрами решетки:  $a=c=b=8.374$  Å; TiO<sub>2</sub> в тетрагональной структуре рутила с параметрами решетки:  $a=2.4836$  Å,  $b=4.580$ ,  $c=2.950$  Å и металлическое железо Fe с параметрами решетки:  $a=c=b=2.8664$  Å (рис. 1, кривая 1). Установлено, что в процессе магнетронного распыления происходит взаимодействие металлического железа с оксидом титана с образованием оксида железа Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Отжиг до  $T=873$  К не меняет фазового состава пленки, растет интенсивность дифракционных пиков, свидетельствующая о процессе кристаллизации фаз, рис. 1, кривая 2. После отжига при  $T=973$  К появляются дифракционные пики ильменита FeTiO<sub>3</sub> ромбэдрической модификации с параметрами решетки:  $a=5.12334$  Å,  $c=13.7602$  Å (рис. 1, кривая 3). Ильменит FeTiO<sub>3</sub> относится к тригональной сингонии с ромбоэдрическим видом симметрии, кристаллическая структура аналогична корундовой с той лишь разницей, что места алюминия через слой поочередно (упорядоченно) занимают двухвалентное железо и четырехвалентный титан. Такая замена разнородными элементами ведет к снижению симметрии структуры. Катионы обоих типов находятся в октаэдрической координации [26]. Обнаружено образование ульвошпинели кубической модификации с параметрами решетки:  $a=b=c=8.5090$  Å, которая кристаллизуется в структуре обращенной шпинели в результате взаимодействия Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + FeTiO<sub>3</sub> → Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Гематит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кристаллизуется в ромбоэдрической модификации с параметрами решетки:  $a=5.028$  c=1373 Å. Наряду с оксидными фазами титана и железа появляются дифракционные пики металлического титана, вероятно, в результате взаимодействия:  $3\text{Fe} + 2\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{Ti}$ .

После отжига при  $T=1073$  К растет интенсивность рефлексов, принадлежащих фазам сложных оксидов: FeTiO<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, рис. 1, кривая 4.

После охлаждения до  $T=303$  К промежуточные титаномгнетиты распадаются на следующие фазы: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ромбоэдрической структуры и Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> кубической структуры, рис. 2.

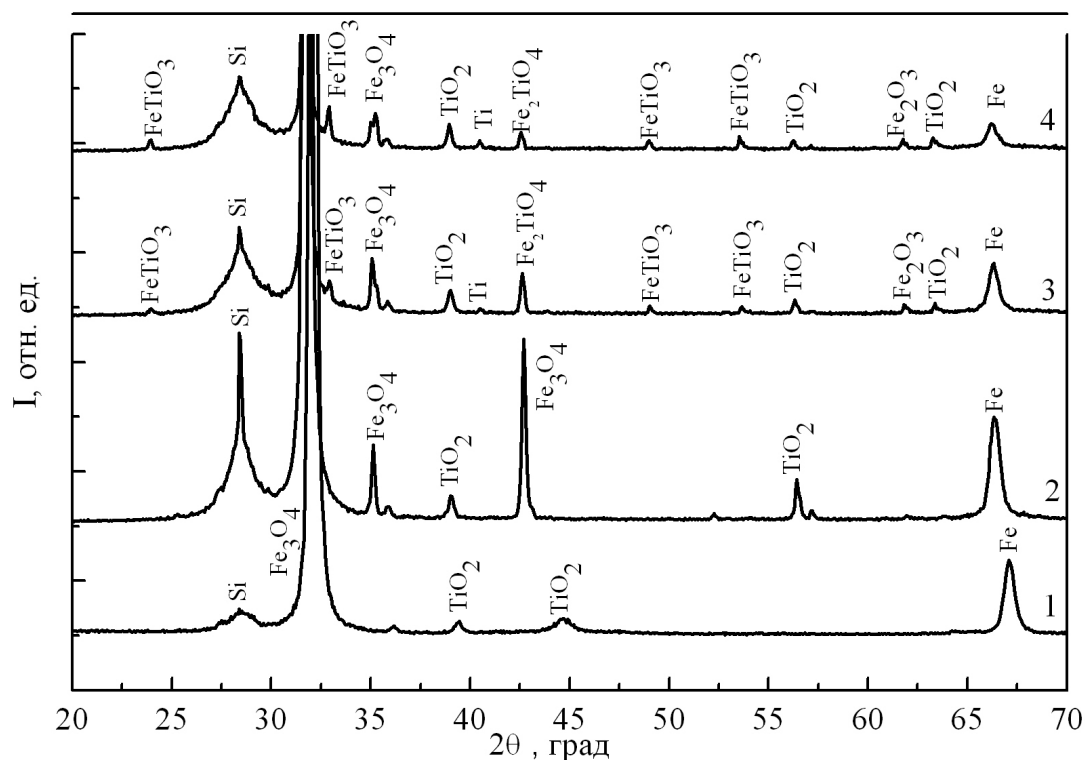


Рис. 1. Дифрактограммы пленочного образца Fe-TiO<sub>2</sub>/Si:

1 — после магнетронного распыления; отжига при температурах: 2 — 873, 3 — 973; 4 — 1073 К

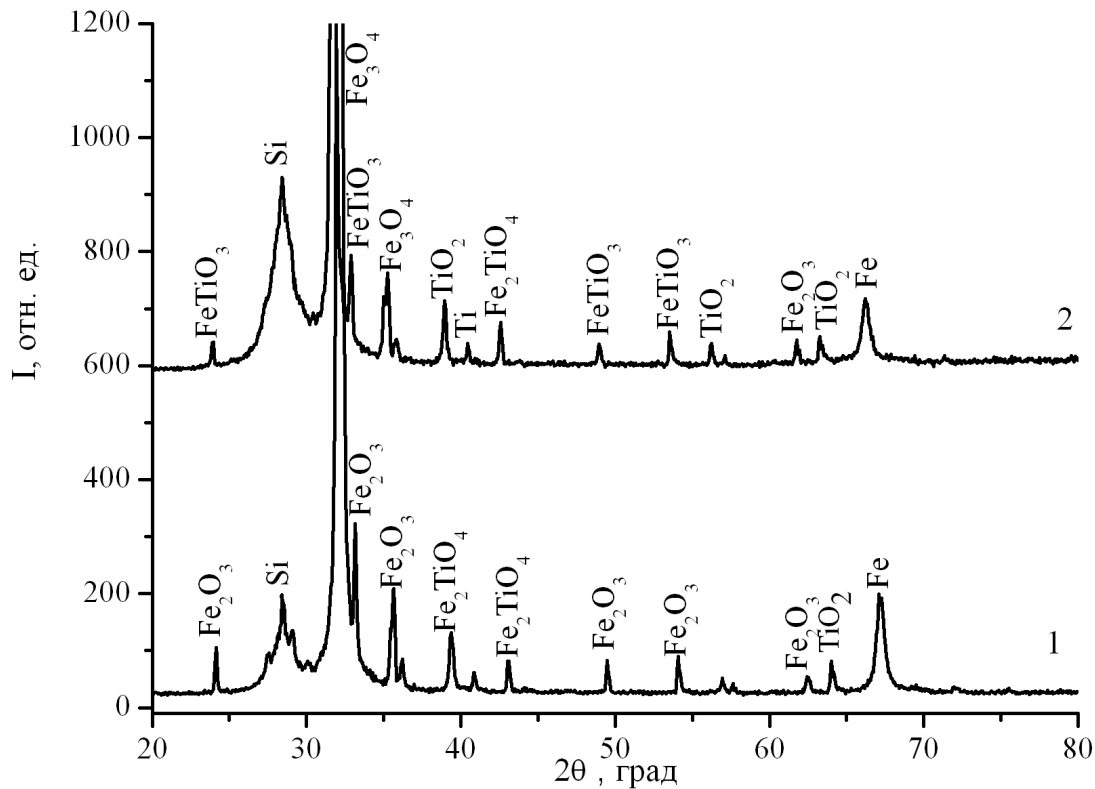


Рис. 2. Дифрактограммы пленочного образца Fe-TiO<sub>2</sub>/Si:

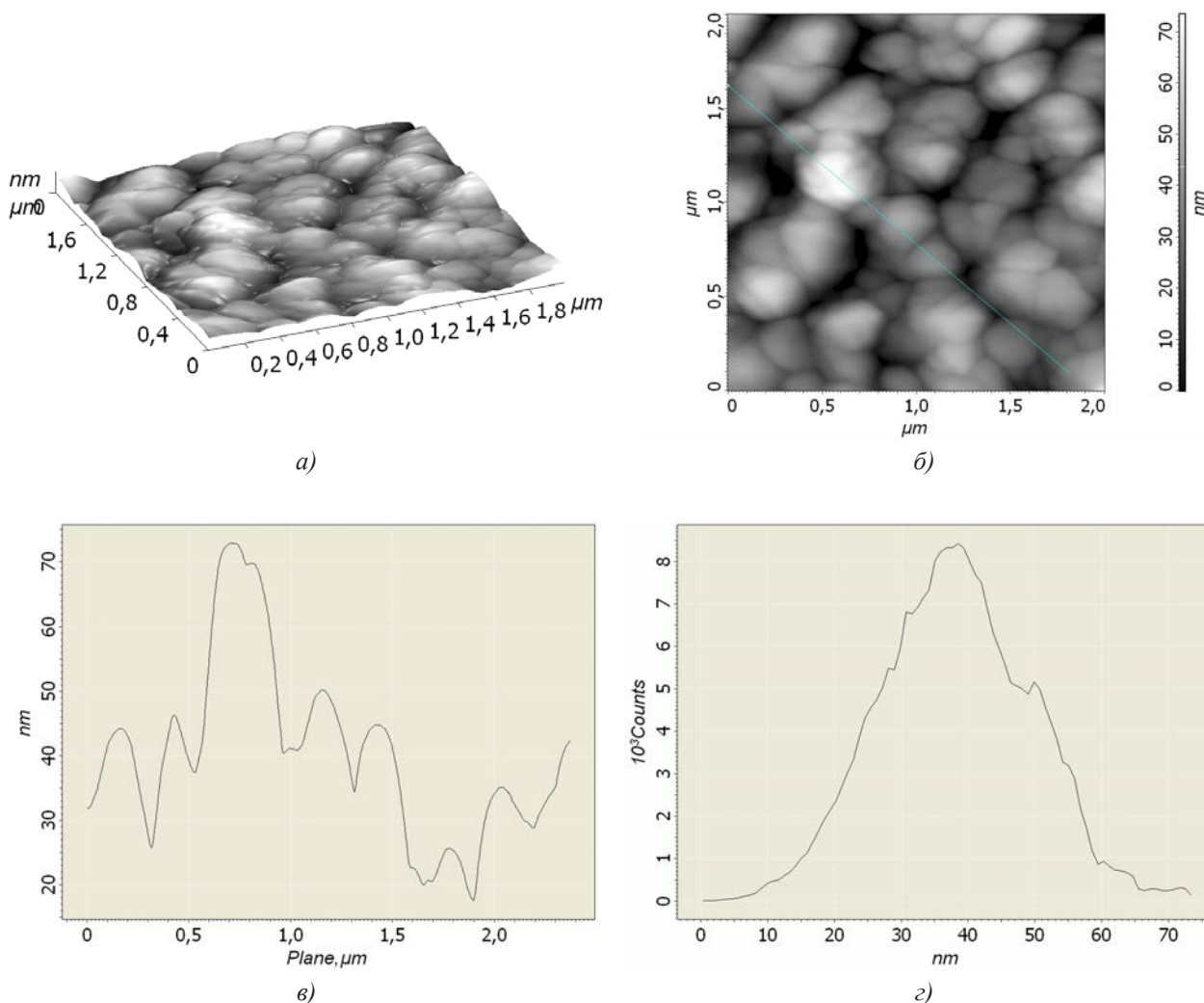
1 — после отжига при T=1073 К; 2 — после охлаждения до T=303 К



Следует отметить, что в пленочной системе Fe—TiO<sub>2</sub>/Si при всех температурах отжига сохраняется оксид титана в структуре рутила и металлическое железо.

АСМ-изображения поверхности пленки Fe—TiO<sub>2</sub>/Si, после вакуумного отжига при  $T=1073$  К представлены на рис. 3. Формируемая пленка имеет гладкую поверхность со средним значением

шероховатости 9.06 нм (рис. 3 а) с характерным размером зерна 30—50 нм, высотой ( $Z$ ) от 20 нм до 47 нм (рис. 3 в). Пленки отличаются однородностью рельефа поверхности, о чем свидетельствует одинаковая плотность распределения в интервале от 30 до 50 нм (рис. 3 з). Каждое отдельное зерно состоит из нескольких более мелких, имеющих овальную форму.



**Рис. 3.** АСМ-изображение поверхности  $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup> пленочной системы Fe—TiO<sub>2</sub>/Si после отжига в вакууме при  $T=1073$  К:

*а* — 3D изображение поверхности, *б* — топография поверхности; *в* — сечение рельефа поверхности структуры; *г* — гистограмма плотности распределения значений высоты ( $Z$ ) для всего изображения

На рис. 4 показаны *а* — фазовый контраст Fe—TiO<sub>2</sub>/Si, *б* — МСМ изображение пленки после вакуумного отжига при  $T=1073$  К. Пленка является двухфазной, с однородным распределением магнитных фаз по поверхности.

Валентное состояние катионов железа определяли по табличным значениям изомерных сдвигов, характерных для высокоспиновых соединений

железа [20] с помощью мёссбауэрской спектроскопии. Обработку спектра, калиброванного относительно стандартного образца  $\alpha$ -Fe, проводили с помощью программы UnivemMS, разработанной НИИ Физики ЮФУ.

На рис. 5 представлен спектр пленки Fe—TiO<sub>2</sub>/Si после вакуумного отжига при  $T=1073$  К.

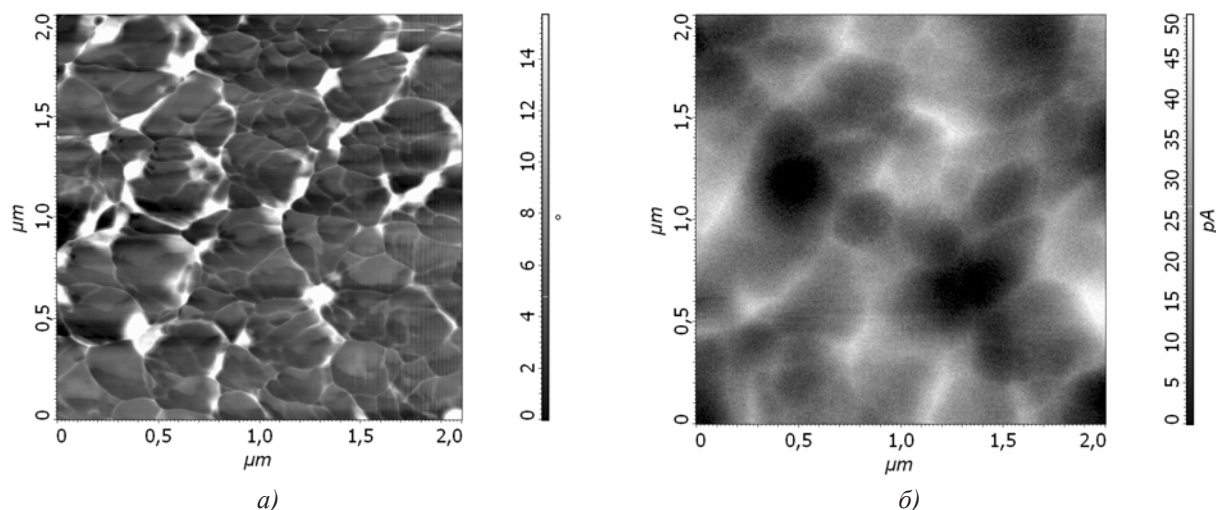


Рис. 4. Фазовый контраст (а) и МСМ-изображение (б) поверхности пленочной системы Fe-TiO<sub>2</sub>/Si после вакуумного отжига при T=1073 К

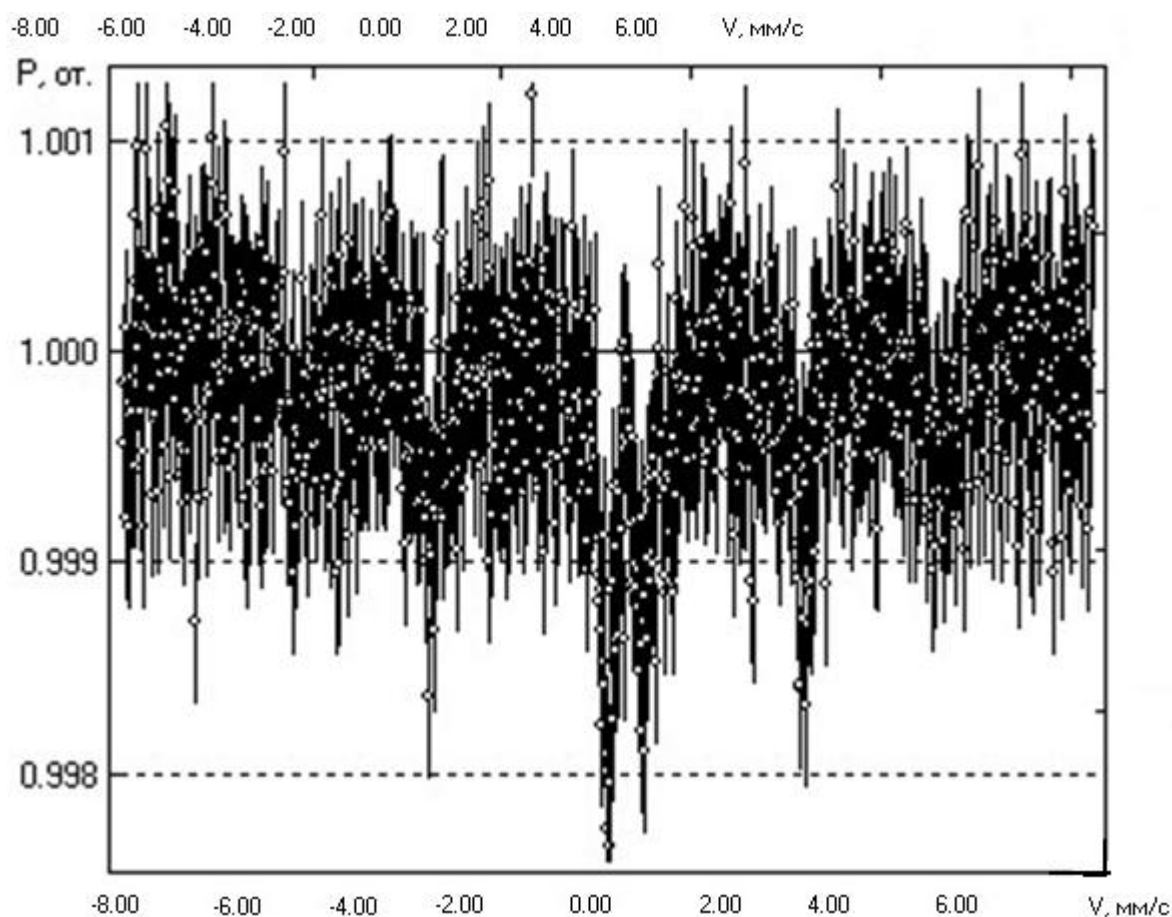


Рис. 5. Экспериментальный спектр пленки образца Fe-TiO<sub>2</sub>/Si после вакуумного отжига при T=1073 К

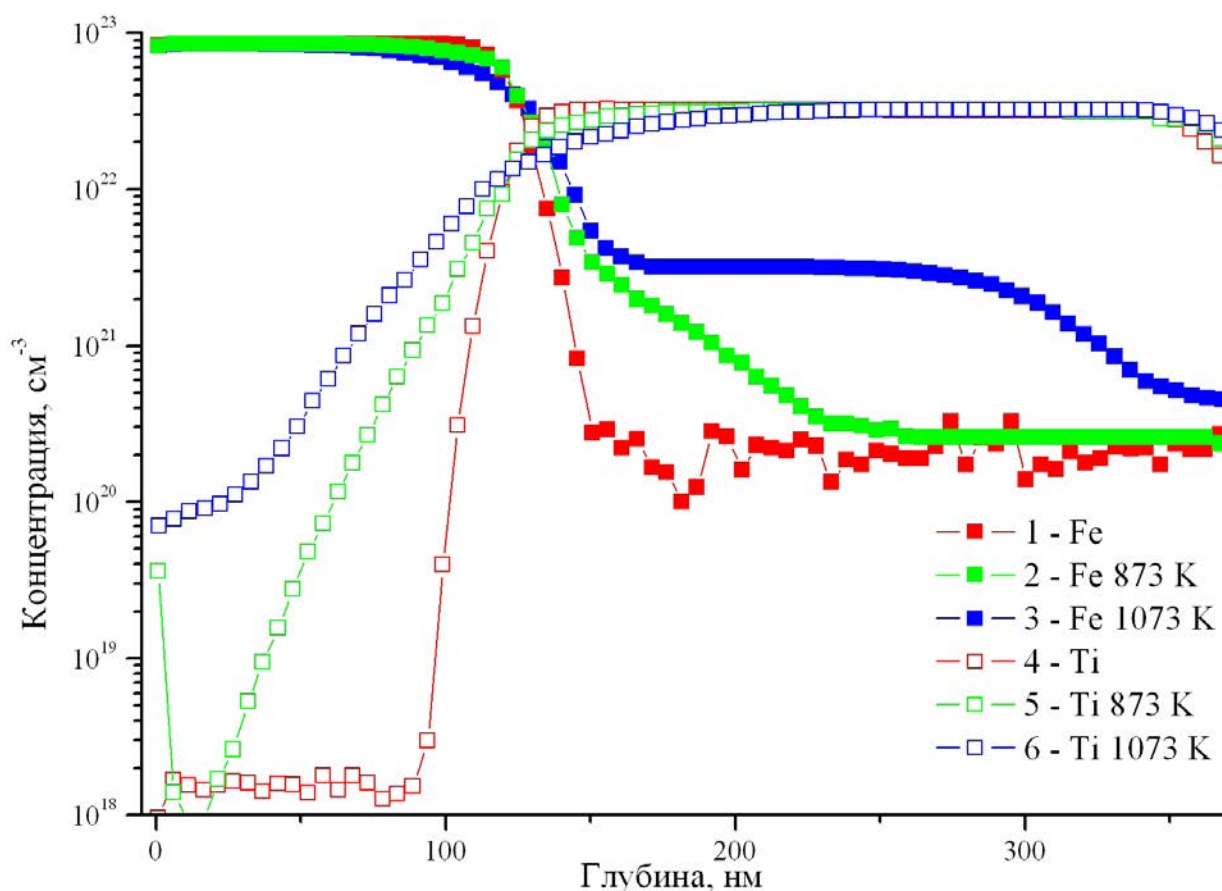
В результате обработки мёссбауэровских спектров установлено, что ядра <sup>57</sup>Fe поверхностного слоя пленочных образцов находятся в магнитно-упорядоченном антиферромагнитном состоянии, значение изомерного сдвига (ИС) оксидной плен-

ки составляет +0.47 мм/с относительно α-Fe, что характерно для степени окисления железа Fe<sup>3+</sup> и близко к значению ИС для α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Полученные результаты согласуются с данными рентгеновской дифрактометрии и магнитно силовой микроско-

пии. Установлено, что синтезированные пленки демонстрируют магнитный отклик в виде овальных доменов от наноразмерных фаз сложных оксидов, образующихся в процессе вакуумного отжига системы Fe—TiO<sub>2</sub>.

На рис. 6 представлены КР компоненты по глубине пленочной системы Fe—TiO<sub>2</sub> после магнетронного осаждения железа на оксид титана и последующего отжига в вакууме. Существенное перемешивание компонентов происходит уже в процессе магнетронного распыления, о чём

свидетельствует протяжённость переходной по концентрации области МФГ Fe/TiO<sub>2</sub> ~30 нм, соизмеримой с толщиной нанесённой плёнки металлического железа (~120 нм). Заметное взаимопроникновение компонентов системы наблюдается в процессе отжига, начиная с температуры 873 К. С увеличением температуры отжига до 1073 К протяжённость переходной по концентрации области МФГ Fe/TiO<sub>2</sub> увеличивается до ~75 нм; железо однородно легирует плёнку оксида титана.



**Рис. 6.** Концентрационные распределения компонентов по глубине пленочной системы Fe-TiO<sub>2</sub> (метод ВИМС) после магнетронного осаждения железа на оксид титана (1, 4) и вакуумного отжига при T=873 (2, 5), 1073 К (3, 6). Точки: 1, 2, 3 — Fe; 4, 5, 6 — Ti

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, в процессе магнетронного распыления железа на поликристаллическую плёнку оксида титана и последующего отжига установлено взаимопроникновение железа и титана и образование фаз сложных оксидов: Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, FeTiO<sub>3</sub>. Эти закономерности можно объяснить реакционной взаимодиффузией металлов (железа и титана), сопровождающейся фазообразованием на межзеренных границах оксидов железа и титана.

К особенностям исследуемой системы следует отнести низкую растворимость Fe в монокристаллическом оксиде титана (0.1—0.2 ат.% [24]) и существование твёрдых растворов гематит — ильменит: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeTiO<sub>3</sub> (корундовой структуры), и магнетит — ульвошпинель: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (структура обращенной шпинели), которые образуются в результате замещения Ti<sup>4+</sup> в катионных позициях на Fe<sup>3+</sup>, так как эти катионы имеют близкие ионные радиусы: Fe<sup>3+</sup> (0.64 Å), Ti<sup>4+</sup> (0.610 Å).

В плёнке  $\text{TiO}_2$  поликристаллической структуры можно ожидать более высокой растворимости вследствие накопления железа в межзёрненном пространстве.

Железо, диффундируя по границам зёрен, испытывает сегрегационный захват на них. При этом атомы Fe, мигрирующие в плёнке  $\text{TiO}_2$ , иммобилизуются на границах зёрен  $\text{TiO}_2$  как на ловушках, теряя свою подвижность. Затем происходит замещение железом титана в оксиде с высвобождением свободного, способного к миграции титана. Проникновение Fe в глубь зёрен  $\text{TiO}_2$  ограничено низкой растворимостью Fe в  $\text{TiO}_2$ . При этом Fe замещает только те атомы Ti, которые находятся на поверхности зёрен оксида титана и входят в состав ловушечных центров. Захват железа на ловушки будет происходить до тех пор, пока все они не заполнятся, и, следовательно, не будет переведён в свободную элементарную форму весь имеющийся в них титан. Поэтому на развитой стадии процесса при высоких температурах Fe не может заместить весь находящийся в плёнке оксида связанный с кислородом Ti. В результате исходная плёнка  $\text{TiO}_2$  становится гетерофазной, содержащей оксиды железа, титана и сложные оксиды на их основе.

Высвободившийся титан диффундирует в плёнку оксида железа, образующегося в процессе магнетронного распыления железа на оксид титана. В результате на границах зёрен оксида железа формируются сложные оксиды шпинельной структуры.

Образовавшиеся сложные оксиды распределены внутри довольно протяженной реакционной зоны, соизмеримой с исходной пленкой  $\text{TiO}_2$ . Большая протяженность этой зоны свидетельствует об относительно низкой скорости твердофазной реакции по сравнению со скоростью диффузии подвижных компонентов — свободных атомов титана и железа. Образование оксидов происходит в этом случае не путем послойного роста на границе раздела фаз металл-оксид, а по всей толщине плёнки  $\text{TiO}_2$ , когда быстро диффундирующие по межзёрненным границам атомы железа, захватываясь на ловушки, способствуют ослаблению и разрыву соседних ковалентных связей полупроводника, в нашем случае  $\text{TiO}_2$ , и замене их на связи Fe—O.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дифрактометрическое исследование *in-situ* фазовых превращений в двухслойной пленочной системе Fe— $\text{TiO}_2$  показало что в процессе изотермического отжига в интервале температур 673—1073 К формируется гетерофазная пленка, содержащая

оксиды железа и титана, а также сложные оксиды на их основе: ильменит  $\text{FeTiO}_3$  ромбоэдрической структуры и ульвошпинель  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  кубической модификации. Методом ВИМС установлено глубокое взаимопроникновение металлических компонентов системы Fe— $\text{TiO}_2$ . Обработкой мёссбауэровских спектров установлено, что ядра  $^{57}\text{Fe}$  поверхностного слоя пленочных образцов находятся в магнитноупорядоченном антиферромагнитном состоянии. Методами АСМ и МСМ показано, что синтезированные пленки демонстрируют магнитный отклик в виде овальных доменов от наноразмерных (20—47 нм) фаз сложных оксидов, образующихся в процессе вакуумного отжига системы Fe— $\text{TiO}_2$ .

Полученные экспериментальные результаты объясняются в рамках механизма взаимодействия Fe с плёнкой мелко(поли)кристаллического  $\text{TiO}_2$ , предполагающего реакционную взаимодиффузию компонентов и фазообразование на межзёрненных границах. Предлагаемый механизм предполагает быструю диффузию железа по межзёрненным границам оксида титана, которая сопровождается сегрегацией на поверхности зёрен оксида. Координационно-ненасыщенные атомы, выходящие на поверхность зёрен, замещаются на атомы железа с образованием фаз сложных оксидов и высвобождением свободного титана. Образование сложных оксидов происходит не путем послойного роста на границе раздела фаз металл—оксид, а по всей толщине плёнки  $\text{TiO}_2$ .

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания на 2014—2016 гг., проект № 1692.*

*Экспериментальные исследования были проведены с помощью научно-технической базы ЦКПНО ВГУ.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O'Regan B., Grätzel M. // *Nature*, 1991, vol. 353, pp. 737—740.
2. Lee K. E., Gomez M.A., Charbonneau C., Demopoulos G. P. // *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 67, pp. 208—215.
3. Parkin I. P., Palgrave R. C. // *J. Mater. Chem.*, 2005, vol. 15, pp. 1689—1695.
4. Gupta V. K., Jain R., Mittal A., Saleh T. A., Nayak A., Agarwal S., Sikarwar S. // *Mater. Sci. Eng. C*, 2012, vol. 32, № 1, pp. 12—17.
5. Ni M., Leung M. K.H., Leung D. Y.C., Sumathy K. // *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2007, vol. 11, № 3, pp. 401—425.
6. Schierbaum K. D., Fischer S., Thornton G. // *Surf. Sci.*, 1997, vol. 391, № 1—3, pp. 196—203.



7. Poirer G. E., Hence B. K., White J. M. // *J. Phys. Chem.*, 1993, vol. 97, № 22, pp. 5965—5972.
8. Brugnau D., Parker S. D., Rhead G. E. // *Thin Solid Films*, 1984, vol. 121, pp. 247—254.
9. Pan J. M., Maschhoff B. L., Diebold U., Madey T. E. // *Surf. Sci.*, 1993, vol. 291, № 33, pp. 381—394.
10. See A. K., Bartynski R. A. // *Phys. Rev. B*, 1994, vol. 50, pp. 12064.
11. Pan J. M., Madey T. E. // *Catal. Lett.*, 1993, vol. 20, № 3, pp. 269—274.
12. Rodriguez-Torres C.E., Cabrera A. F., Errico L. A., Adán C., Requejo, M. Weissmann F. G., Stewart S. J. // *J. Phys. Condens. Matter*, 2008, vol. 20, p. 135210.
13. Bapna Komal, Choudhary R. J., Phase D. M. // *Materials Research Bulletin*, 2012, vol. 47, № 8, pp. 2001—2007.
14. Xiaoyan P., Dongmei J., Yan L., Xueming M. // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, vol. 305, № 2, pp. 388—391.
15. Chikoidze E., Dumont Y., Popova E., Keller N., Shumilin A., Kozub V., Warot-Fonrose B. // *World J. of Condens. Matter Phys.*, 2014, № 4, pp. 250—261.
16. Tanakaa K., Fujitaa K., Nakashimab S., Hojoa H., Matobaa T. // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, vol. 321, № 7, pp. 818—821.
17. Harrison R. J., McEnroe S.A., Robinson P., Carter-Stiglitz B., Palin E. J., Kasama, T. // *Physical Review B*, 2007, vol. 76, № 17, pp. 174436—10.
18. Tian J., Gao H., Kong H., Yang P., Zhang W., Chu J. // *Nanoscale Research Lett.*, 2013, vol. 8, p. 533.
19. Афонин Н. Н., Логачёва В. А., Ховив А. М. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2012, т. 14, № 3, с. 279—284.
20. Дулов Е. Н., Ивойлов Н. Г., Хрипунов Д. М., Тагиров Л. Р., Хайбуллин Р. И., Валеев В. Ф., Нурдин В. И. // *Письма в ЖТФ*, 2009, т. 35, вып. 11, с. 1—9.
21. Zhou S., Talut G., Potzger K., Shalimov A., Grenzer J., Skorupa W., Helm M., Fassbender J., Čížmár E., Zvyagin S. A., Wosnitza J. // *J. of Applied Physics*, 2008, vol. 103, p. 083907.
22. Cronmeyer D. C. // *Phys. Rev.*, 1952, vol. 87, № 5, p. 876.
23. Sasaki J., Peterson N. L., Hoshino K. // *J. Phys. Chem. Solids*, 1985, vol. 46, № 11, pp. 1267—1283.
24. Cordischi D., Burriesci N., D'Alba F., Petrera M., Polizzoti G., Schiavello M. // *J. Solid State Chem.*, 1985, vol. 56, pp. 182—190.
25. International Centre for Diffraction Data. 2012.
26. Бетехтин А. Г. *Курс минералогии*. Учебное пособие / Под науч. ред. Б. И. Пирогова и Б. Б. Шкурского, Москва, КДУ, 2010. 736 с.

## INTERACTION OF COMPONENTS IN BILAYER FILM SYSTEM Fe—TiO<sub>2</sub>, OBTAINED BY MAGNETRON SPUTTERING

©2016 V. A. Logacheva, N. N. Afonin, V. M. Wachtel, Yu. A. Kiselev, Yu. G. Sëmov

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394018 Voronezh, Russia

e-mail: kcmf@vsu.ru

Received 05.08.2016

**Abstract.** Physical and chemical properties make titanium dioxide one of the most studied metal oxides. TiO<sub>2</sub> applications include solar cells, self-cleaning coatings, the photo-catalytic degradation of organic pollutants, water decomposition and hydrogen production. The functional properties of titanium dioxide can be controlled by modifying its various additives, including the creation of multilayer metal-oxide systems, which study are crucial for constructing electronic devices, synthesis catalysts, sensors and solar cells.

The purpose of this paper is to study the phase formation and diffusion processes in the bilayer polycrystalline system Fe—TiO<sub>2</sub>, obtained by magnetron sputtering on the single-crystal silicon substrate. Diffractometer ARL X'TRA was used to identify the phase evolution of Fe—TiO<sub>2</sub> system upon annealing in a high-vacuum (pressure P = 1.33·10<sup>-2</sup> Pa) chamber at temperatures ranging from 303 to 1073 K using Cu Kα -1 radiation (λ = 1.540562 Å) in the angular range of 20—80°. All films samples were investigated using atomic/magnetic force microscopy (AFM/MFM), secondary ion mass spectrometry (SIMS) and Mössbauer spectroscopy.

In addition to the sharp peaks arising from the TiO<sub>2</sub> layer, crystalline α-Fe and magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> were detected in the as-magnetron sputtered already by X-ray diffraction spectroscopy. During annealing at 973 K, both phases of complex oxides grew in the bilayer polycrystalline system Fe—TiO<sub>2</sub>: ilmenite FeTiO<sub>3</sub> rhombohedral structure and ulvospinel Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> cubic modification. After annealing at 1073 K the intensity of the peaks from the FeTiO<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> was increased.

Interdiffusion of metal components in the Fe—TiO<sub>2</sub> system was found by SIMS method. AFM and MSM shows that the synthesized films exhibit a magnetic response from the nano-sized (20—47 nm) phases of complex oxides formed during the vacuum annealing of Fe—TiO<sub>2</sub> system at 1073 K. Mössbauer spectra revealed that surface layer film samples are magnetically ordered anti-ferromagnetic state.

A possible mechanism of the complex oxides formation in the bilayer polycrystalline system Fe—TiO<sub>2</sub> was proposed. This mechanism involves the rapid diffusion of iron atoms at the grain boundaries of titanium oxide, which is accompanied by segregation on the grain surface of the oxide. Ti atoms on the surface of the grain are replaced by iron atoms to form a phase of complex oxides and release the free atoms titanium.

**Keywords:** magnetron sputtering, vacuum annealing, interdiffusion, phase formation, complex oxides, thin film system Fe—TiO<sub>2</sub>.

#### REFERENCES

- O'Regan B., Grätzel M. *Nature*, 1991, vol. 353, pp. 737—740. DOI:10.1038/353737a0
- Lee K. E., Gomez M.A., Charbonneau C., Demopoulos G. P. *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 67, pp. 208—215. DOI:10.1016/j.electacta.2012.02.028
- Parkin I. P., Palgrave R. C. *J. Mater. Chem.*, 2005, vol. 15, pp. 1689—1695. DOI: 10.1039/B412803F
- Gupta V. K., Jain R., Mittal A., Saleh T. A., Nayak A., Agarwal S., Sikarwar S. *Mater. Sci. Eng. C*, 2012, vol. 32, no. 1, pp. 12—17. DOI:10.1016/j.msec.2011.08.018
- Ni M., Leung M. K.H., Leung D. Y.C., Sumathy K. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2007, vol. 11, no. 3, pp. 401—425. DOI:10.1016/j.rser.2005.01.009
- Schierbaum K. D., Fischer S., Thornton G. *Surf. Sci.*, 1997, vol. 391, no. 1—3, pp. 196—203. DOI:10.1016/S0039-6028(97)00483-4
- Poirer G. E., Hence B. K., White J. M. *J. Phys. Chem.*, 1993, vol. 97, no. 22, pp 5965—5972. DOI: 10.1021/j100124a031
- Brugniau D., Parker S. D., Rhead G. E. *Thin Solid Films*, 1984, vol. 121, pp. 247—254. DOI:10.1016/0040-6090(84)90306-7
- Pan J. M., Maschhoff B. L., Diebold U., Madey T. E. *Surf. Sci.*, 1993, vol. 291, no. 33, pp. 381—394. DOI: 10.1016/0039-6028(93)90455-S
- See A. K., Bartynski R. A. *Phys. Rev. B*, 1994, vol. 50, pp. 12064. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.12064>
- Pan J. M., Madey T. E. *Catal. Lett.*, 1993, vol. 20, no. 3, pp. 269—274. DOI: 10.1007/BF00769299
- Rodríguez-Torres C.E., Cabrera A. F., Errico L. A., Adán C., Requejo, M. Weissmann F. G., Stewart S. J. *J. Phys. Condens. Matter*, 2008, vol. 20, p. 135210. DOI:10.1088/0953-8984/20/13/135210
- Bapna Komal, Choudhary R. J., Phase D. M. *Materials Research Bulletin*, 2012, vol. 47, no. 8, pp. 2001—2007. DOI:10.1016/j.materresbull.2012.04.011
- Xiaoyan P., Dongmei J., Yan L., Xueming M. *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, vol. 305, no. 2, pp. 388—391. DOI:10.1016/j.jmmm.2006.01.109
- Chikoidze E., Dumont Y., Popova E., Keller N., Shumilin A., Kozub V., Warot-Fonrose B. *World J. of Condens. Matter Phys.*, 2014, no. 4, pp. 250—261. <http://dx.doi.org/10.4236/wjcmp.2014.44028>
- Tanaka K., Fujita K., Nakashima S., Hojo H., Matoba T. *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, vol. 321, no. 7, pp. 818—821. DOI:10.1016/j.jmmm.2008.11.069
- Harrison R. J., McEnroe S. A., Robinson P., Carter-Stiglitz B., Palin E. J., Kasama T. *Physical Review B*, 2007, vol. 76, no. 17, pp. 174436—10. DOI 10.1103/PhysRevB.76.174436
- Tian J., Gao H., Kong H., Yang P., Zhang W., Chu J. *Nanoscale Research Lett.*, 2013, vol. 8, p. 533. DOI: 10.1186/1556-276X-8-533
- Afonin N. N., Logacheva V. A., Khoviv A. M. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2012, vol. 14, no. 3, pp. 279—284. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_14\\_3\\_2012\\_001.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_14_3_2012_001.pdf)
- Dulov E. N., Ivoilov N. G., Khripunov D. M., Tagirov L. R., Khaibullin R. I., Valeev V. F., Nuzhdin V. I. *Pis'ma v ZhTF* [Technical Physics Letters], 2009, vol. 35, no. 11, pp. 1—9. Available at: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/12241>
- Zhou S., Talut G., Potzger K., Shalimov A., Grenzer J., Skorupa W., Helm M., Fassbender J., Čížmár E., Zvyagin S. A., Wosnitza J. *J. of Applied Physics*, 2008, vol. 103, p. 083907. DOI: 10.1063/1.2905236
- Cronmeyer D. C. *Phys. Rev.*, 1952, vol. 87, no. 5, p. 876. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.87.876>
- Sasaki J., Peterson N. L., Hoshino K. *J. Phys. Chem. Solids*, 1985, vol. 46, no. 11, pp. 1267—1283. DOI:10.1016/0022-3697(85)90129-5
- Cordischi D., Burriesci N., D'Alba F., Petrera M., Polizzoti G., Schiavello M. *J. Solid State Chem.*, 1985, vol. 56, pp. 182—190. DOI:10.1016/0022-4596(85)90055-6
- International Centre for Diffraction Data. 2012.
- Betekhtin A. G. *Kurs mineralogii. Uchebnoe posobie* [Mineralogy course. Tutorial] / Eds. B. I. Pirogova, B. B. Shkurskogo, Moscow, KDU Publ., 2010. 736 p.

*Логачева Вера Алексеевна* — к. х. н., ведущий научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: +7 (473) 2208445, e-mail: kcmf@vsu.ru

*Афонин Николай Николаевич* — д. х. н., профессор, Воронежский государственный педагогический университет; тел.: +7 (473) 2208445, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

*Вахтель Виктор Матвеевич* — к. ф.-м. н., доцент, кафедра ядерной физики, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208821, e-mail: vakhtel@phys.vsu.ru

*Киселева Юлия Александровна* — бакалавр, химический факультет, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (919) 2317692, e-mail: yulechka-kiseleva-93@mail.ru

*Сёмов Юрий Гаврилович* — зав. лабораторией, кафедра ядерной физики, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208821

*Logachova Vera A.* — Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher of Technopark, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208445, e-mail: kcmf@vsu.ru

*Afonin Nikolay N.* — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Voronezh State Pedagogical University; ph.: +7 (473) 2208445, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

*Wachtel Viktor M.* — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Department of Nuclear Physics, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208821, e-mail: vakhtel@phys.vsu.ru

*Kiseleva Julia A.* — Bachelor of Science, Faculty of Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7 (919) 2317692, e-mail: yulechka-kiseleva-93@mail.ru

*Sëmov Yuri G.* — Head of Laboratory, Department of Nuclear Physics, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208821