

PACS numbers: 68.37.Ps, 68.47.Gh, 68.55.J-, 78.20.Ci, 78.30.Hv, 81.15.Gh, 82.50.-m

Структура и фотокаталитические свойства наноплёнок диоксида титана, осаждённых методом реактивного магнетронного напыления

А. А. Гончаров, А. Н. Добровольский, Е. Г. Костин^{*}, И. С. Петрик^{**},
Е. К. Фролова

*Институт физики НАН Украины,
пр. Науки, 46,
03028 Киев, Украина*

^{}Институт ядерных исследований НАН Украины,
пр. Науки, 47,
03680 Киев, Украина*

*^{**}Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17,
03164 Киев, Украина*

Диоксид титана — один из немногих фотокатализаторов, не наносящих ущерба окружающей среде. Кроме того, он имеет ряд других интересных и привлекательных свойств для использования в промышленности. Мы описываем реактивное осаждение нанослоёв TiO_2 в цилиндрическом газовом магнетроне постоянного тока. Полученные плёнки наноразмерных толщин исследовались с использованием атомно-силовой микроскопии, рамановской спектроскопии, эллипсометрии и оптической спектроскопии. Полученные результаты показали существенное влияние условий осаждения плёнок на их структуру, морфологию и фотокаталитическую активность.

Диоксид титану — один з небагатьох фотокаталізаторів, які не завдають шкоду навколишньому середовищу. Крім цього, він має низку інших цікавих та привабливих властивостей для використання в промисловості. Ми описуємо реактивне осадження наносарів TiO_2 в циліндричному газовому магнетроні постійного струму. Одержані плівки нанорозмірних товщин досліджувались з використанням еліпсометрії, Раманової спектроскопії, атомно-силової мікроскопії та методів оптичної спектроскопії. Одержані результати показали істотний вплив умов осадження плівок на їх структуру, морфологію та фотокаталітичні властивості.

Titanium dioxide is the environmentally friendly photocatalyst with many

interesting and attractive properties for industrial applications. We describe the reactive deposition of TiO_2 nanofilms by inverted gas cylindrical DC magnetron. The obtained samples are characterized by means of ellipsometry, Raman spectroscopy, AFM, and optical spectroscopy. The results show that structure, morphology, and photocatalytic activity of films vary with the variation of deposition conditions.

Ключевые слова: наноплёнки, покрытия из диоксида титана, реактивное магнетронное осаждение, фотокатализ.

(Получено 4 декабря 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время становится совершенно ясным, что тонкие пленки диоксида титана (TiO_2) разных модификаций, благодаря уникальным оптическим, химическим, электрофизическим и бактерицидным свойствам, имеют несомненную перспективу в новейших технологиях 21 столетия и, прежде всего, в нанотехнологии. Синтез пленок TiO_2 возможен различными CVD (chemical vapour deposition) и PVD (physical vapour deposition) методами, среди которых магнетронные методы напыления имеют безусловную перспективу адаптации к синтезу наноразмерных пленок бинарных соединений химически активных металлов [1]. В работе [2] газовый разряд обращенного цилиндрического магнетрона постоянного тока был использован для синтеза тонких пленок нитрида титана и впервые был использован спектральный мониторинг параметров плазмы в реальном масштабе времени. Данная работа является адаптацией идей и методов, использованных в [2], с целью синтеза наноразмерных пленок TiO_2 с заданными функциональными свойствами. В найденных экспериментальных условиях, обеспечивающих осаждение стехиометрического диоксида титана в обращенном цилиндрическом газовом магнетроне, было рассмотрено влияние плазмодинамических и плазмохимических параметров на структуру и фотокаталитические свойства синтезируемых нанослоев. Оценено влияние давления плазмообразующего газа и температуры подложки на морфологию и структуру слоя. Измерена фотокаталитическая активность полученных образцов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДЫ

Эксперименты выполнены на лабораторном стенде с оригинальным, обращенным цилиндрическим газоманетроном (ЦМ) постоянного тока. Схема экспериментальной установки с ЦМ представлена на рис. 1. Вакуум в камере 1 обеспечивает вакуумный пост из

форвакуумной сборки АВР-60Р со скоростью откачки 60 л/с и высоковакуумного турбомолекулярного безмасляного насоса ТМН-500 с производительностью 500 л/с. Предельное значение вакуума в камере составляло $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па. ЦМ имеет цилиндрический катод 4, смонтированный жестко к стенкам камеры. При этом катод электрически изолирован от камеры. Анодная 5 и магнитные 2 системы вращаются с одинаковой частотой 6 об/мин посредством привода 6. Рабочее давление в камере в пределах 0,133–1,33 Па создавалось системой напуска 7. Предусмотрен напуск в камеру одновременно нескольких газов. Можно напускать, например, рабочий газ (аргон) одновременно с одним из реактивных газов: азотом или кислородом. Напыляемый образец 8 опускается на время напыления системой подачи образца 9 из зоны предварительного прогрева в центр катодной полости магнетрона. Свечение активной зоны разряда 10 попадает на поворотный тубус 11. Со стороны разряда тубус имеет защитную диафрагму с отверстием диаметром 2 мм, это защищает поворотное зеркало от загрязнения материалом мишени. Такая система позволяет вести исследования спектра плазмы в течение нескольких десятков часов. После прохождения тубуса свет попадает на входное отверстие оптического волокна 12 выводящего сигнал на оригинальный оптический прибор Plasma Spect 13. Полученные в цифровом формате спектры передаются по универсальной, последовательной шине (Universal Serial Bus, USB) 14 в электронную вычислительную машину (ЭВМ) 15, где специально разработанная для работы с оптическими спектрами плазмы компьютерная программа позволяет анализировать оптическое излучение газового разряда магнетронного типа. Также, по USB-протоколу осуществляется управление и настройка оптического прибора «Plasma Spect». Подложки для нанесения пленок 8 во время напыления находятся в центральной части катодной полости ЦМ вблизи оси вращательной симметрии.

Цилиндрический водоохлаждаемый катод из титана имеет внутренний диаметр 230 мм и высоту 200 мм. Анодная система состоит из 9 стержней диаметром 6 мм и высотой 140 мм, расположенных на вращающемся основании. Анодная система выполнена из немагнитных материалов (молибдена (Mo) или нержавеющей стали). Расстояние между катодом и анодами составляет 50 мм. Анодная система электрически изолирована от камеры установки. На анодном вращающемся основании находится электрически изолированная магнитная система. Магнитная система имеет сложную оригинальную конструкцию. Она состоит из постоянных SmCo магнитов (10×10×10 мм) марки КС-37, расположенных на цилиндрическом магнитопроводе, изготовленном из малоуглеродистой стали Ст3. Необходимая конфигурация силовых линий магнитного поля арочного типа над поверхностью катода обеспечивалась осо-

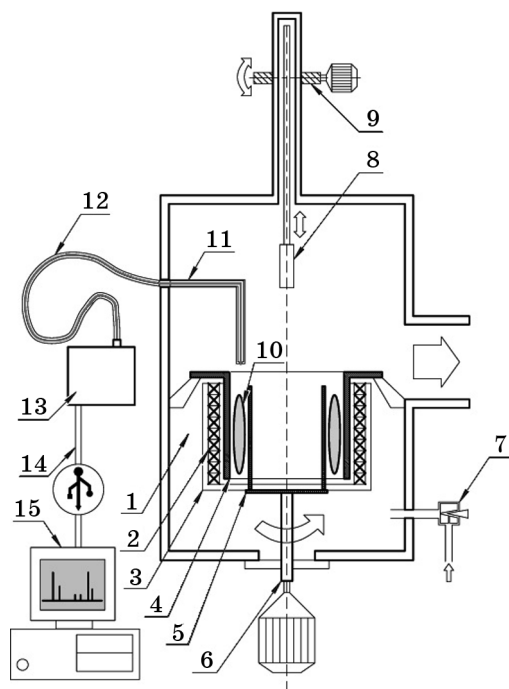


Рис. 1. Схема экспериментальной вакуумной установки цилиндрического технологического магнетрона: 1 — вакуумная камера, 2 — магнитная система, 3 — ЦТМ, 4 — цилиндрический катод, 5 — анодная система, 6 — привод вращения анодной и магнитной систем, 7 — система напуска газов, 8 — напыляемый образец, 9 — привод подачи образца, 10 — зона интенсивного свечения разряда, 11 — поворотный тубус, 12 — оптическое волокно, 13 — оптический прибор «Plasma Spect», 14 — USB-кабель, 15 — ЭВМ.

бым, зубчато-гребенчатым способом укладки магнитов. Два блока магнитов в виде гребенки были вставлены друг в друга, что обеспечивает образование интенсивной замкнутой многопетлевой плазмы над поверхностью мишени. С учетом синфазного вращения магнитной и анодной систем коэффициент эффективного использования материала катода повышается в 2–3 раза по сравнению с аналогами планарного типа. Катодная и анодная системы электрически изолированы как от вакуумной камеры, так и от магнитной системы. Максимальная мощность системы питания ЦМ 8 кВт при максимальном постоянном токе 20 А. Система питания ЦМ настроена на поддержание постоянного тока разряда.

Спектроскопические исследования плазмы магнетронного разряда были основаны на получении эмиссионных оптических спектров в видимом диапазоне с помощью обзорного спектрометра с линейкой из ПЗС-элементов. Оцифрованный таким образом спектр излучения

передается для дальнейшей обработки на ЭВМ. Прибор позволяет аппаратно исследовать спектр в диапазоне от 350 до 820 нм с разрешением 0,6 нм и временем экспозиции от 5 мс до 10 с (есть возможность аппаратного усреднения получаемого спектра в серии измерений). Прибор имеет входную щель шириной 50 мкм, дифракционную решетку с 600 штрихами на миллиметр, фокусное расстояние 75 мм, детектор ILX554B (Sony ПЗС-линейка с 2048 пикселями).

Для анализа спектра магнетронной плазмы используется специальное программное обеспечение собственной разработки. Помимо стандартных для этого класса программ функций, наше программное обеспечение позволяет отслеживать поведение четырех выбранных линий спектра во времени и от заданных параметров разряда. Слежение за выбранными линиями можно было производить как по пиковой, так и по интегральной интенсивности выбранных линий, что оказалось весьма плодотворным нововведением в случае мониторинга магнетронной плазмы, особенно в режиме реактивного магнетронного напыления. Кроме того, имеется возможность контроля отклонения интенсивности выбранных, характерных для процесса напыления, линий от их заданной интенсивности с течением времени.

Измерение спектров комбинационного рассеяния пленок выполнялось на спектрометре T-64000 Horiba Jobin-Yvon в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре. Для возбуждения колебаний использовалась линия 488,0 нм Ar-Kr ионного 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 ($\lambda = 632,8$ нм). Фотокаталитические характеристики пленок оценивались по скорости реакции восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного. Фотореакцию осуществляли в кварцевом реакторе с водяным контуром и термостатом при УФ излучении ртутной лампы высокого давления ПРК-1000 и постоянной температуре 20°C. Водный раствор $K_2Cr_2O_7$ ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и донора электронов ЕДТА (10^{-4} моль/л) 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) ($\lambda = 350$ нм) в оптическом спектре облучаемого раствора. Кинетические кривые строили как зависимость отношения интенсивности полосы поглощения $\lambda = 350$ нм в процессе фотореакции к ее интенсивности до облучения от времени фотореакции ($A/A_0 = f(t)$).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе реактивного магнетронного синтеза бинарных соединений

металлов с химически активными газами могут существенно меняться условия в разрядном промежутке и, как следствие, условия синтеза покрытия. Для получения качественных покрытий малой толщины, особенно в нанометровом диапазоне, очень важно иметь метод контроля условий в разряде в реальном режиме времени с минимальной инерционностью. Контроль давления реактивного газа с помощью вакуумметра в этом случае затруднен, так как оно почти на порядок меньше, чем давление инертного плазмообразующего газа. Кроме того, манометрические методы имеют инерционность, связанную со стабилизацией переходных процессов в измерительных цепях и электрических датчиках давления. В то же время, хорошо известно, что контролировать концентрацию газов в разряде можно по интенсивности излучения определенных линий спектра плазмы в оптическом диапазоне. Учитывая практически отсутствующую инерционность в случае работы с оптическими сигналами, мы получаем необходимый бесконтактный метод в виде метода контроля эмиссионных спектров газового магнетронного разряда.

С помощью описанной выше методики нами были исследованы эмиссионные спектры плазмы газового разряда в обращенном цилиндрическом газовом магнетроне постоянного тока. В ходе экспериментов были обнаружены зависимости между составом спектра и характеристиками получаемых пленок, а также связь между значением интенсивности линий излучения и плазмодинамическими условиями в разряде. Так установлено наличие гистерезиса интенсивности излучения линий Ti, O, Ar при изменении тока разряда в присутствии добавок кислорода. Гистерезис наблюдается также для вольт-амперных характеристик (ВАХ) разряда. На рисунке 2 представлен пример гистерезиса ВАХ обращенного цилиндрического магнетрона в присутствии добавок кислорода, а на рис. 3 — гистерезис интенсивности излучения линий Ti, O, Ar от тока разряда. Поток кислорода указан в относительных единицах пропускного отверстия клапана напуска газа. Стрелками указано направление изменения тока разряда. Значение потока кислорода в отн. ед. отвечает парциальному давлению кислорода в отсутствии разряда: 4 (60 отн. ед.) — $2,5 \cdot 10^{-4}$ торр, 3 (58 отн. ед.) — $2,3 \cdot 10^{-4}$ торр, 2 (56,5 отн. ед.) — $2,1 \cdot 10^{-4}$ торр. Кривая 1 (0 отн. ед.) отвечает ВАХ в тренированной системе без напуска кислорода. Видно, что при отсутствии кислорода гистерезиса нет.

Из рисунка 2 видно, что со снижением разрядного тока напряжение на разряде не снижается (кривые для потоков кислорода 60, 58, и 56,5 отн. ед.), как это происходит на ВАХ в отсутствии 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 происходит также скачок давления кислорода и рост интенсивности излучения линии атомарного кислорода

777,2 нм, что регистрирует оптический спектрометр (см. рис. 3).

Рост интенсивности излучения линии атомарного кислорода возможен при условии роста парциального давления кислорода в

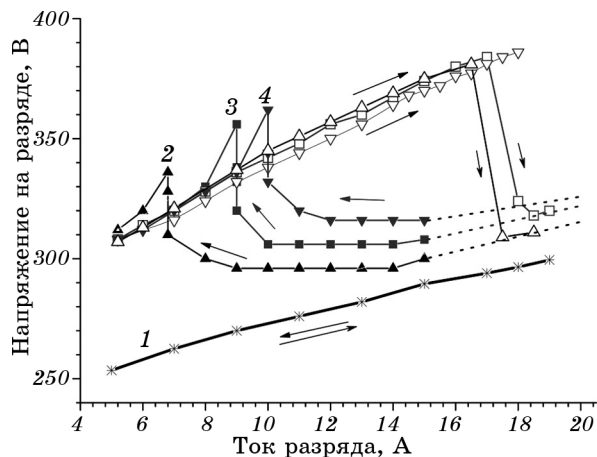


Рис. 2. ВАХ обращенного цилиндрического магнетрона, которые демонстрируют гистерезис при различных потоках кислорода в вакуумную камеру: 1 — без напуска кислорода, 2 — 56,5 отн. ед., 3 — 58 отн. ед., 4 — 60 отн. ед. Заполненные маркеры на кривых — для направления в сторону уменьшения I_p , пустые маркеры — для направления в сторону увеличения I_p . Направление изменения тока дополнительно указано стрелками.

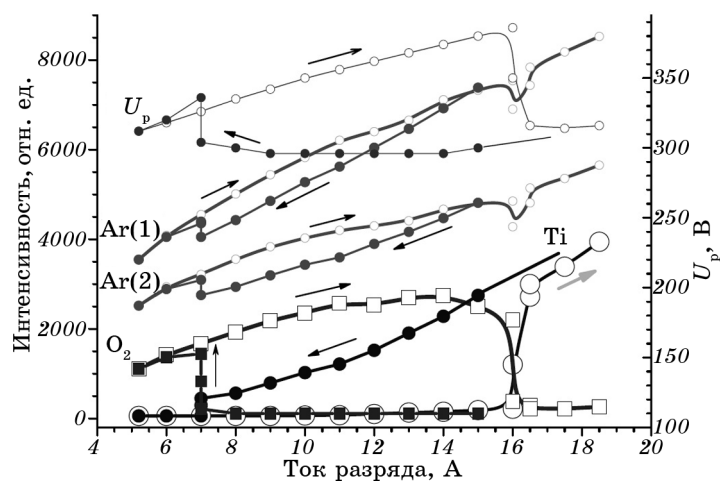


Рис. 3. Гистерезис интенсивности излучения линий Ti — 465,6 нм, атомарного кислорода O — 777,2 нм, Ar(1) — 812,9 нм, Ar(2) — 753,7 нм и напряжения разряда U_p от тока разряда для потока кислорода 56,5 отн. ед. Остальные обозначения как на рис. 2.

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 0,3 атома/ион и 0,015 атома/ион для распыления металлического титана и его диоксида соответственно, при энергии ионов аргона 300 эВ. Это вызвано более высокой энергией связи $Ti-O$, чем $Ti-Ti$.

Ионы кислорода, участвуя в формировании тока разряда, снижают эффективность распыления титана из катода. Их атомная масса меньше, чем у ионов аргона (масса аргона — 40 а.е.м., кислорода — 32 а.е.м.). 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 В–2 кВ. 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 ($\cong 0,06$ и $\cong 0,114$ 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 постоянного разрядного тока в данном случае приводит к росту U_p .

Из рисунка 2 видно, что напряжение при окисленном катоде (после момента прохождения максимума напряжения) всегда выше, чем при отсутствии кислорода. Расхождение в напряжениях для неокисленного и окисленного катода 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 рисунке 2 наблюдается при наименьших токах разряда, идти от малых значений I_p в сторону увеличения тока, то напряжение разряда растет с током почти одинаково (обратный ход кривых 2–4 на рис. 2) 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 большем токе, чем больше поток кислорода.

Из рисунка 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 линий излучения аргона на рис. 2. Значения интенсивности линии излучения для неокисленного катода меньше, чем для окисленного при одинаковых разрядных токах. Этот факт можно объяснить 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.

Кроме гистерезиса зависимостей от тока разряда, в цилиндрическом магнетроне наблюдается и гистерезис интенсивности излучения линий Ti, O, Ar и напряжения на разряде U_p от потока кислорода. На рисунке 4 представлен гистерезис напряжения на разряде от потока кислорода в условиях удержания постоянного тока разряда. Стрелки показывают направление изменения потока кислорода.

При осаждении стехиометрических пленок диоксида титана,

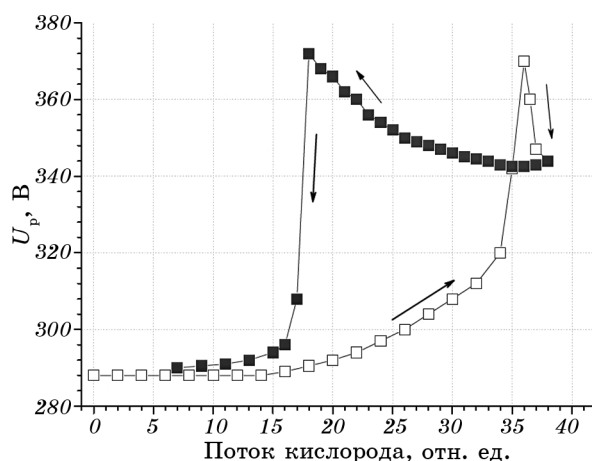


Рис. 4. Гистерезис напряжения на разряде от потока кислорода в камере.

прежде всего, была определена зависимость между толщиной пленки и временем напыления для фиксированных условий осаждения. Условия соответствуют получению высшего оксида титана. Результат, полученный методами эллипсометрии, представлен на рис. 5. Из результатов измерений видно, что толщина пленки с хорошей точностью пропорциональна времени напыления. Скорость набора толщины для всех временных промежутков составляет примерно 5 нм/мин. Такая скорость напыления позволяет довольно точно изменять толщину образцов и помогает при последующих расчетах характеристик полученных слоев. Для анализа однородности пленок измеряли n и d в нескольких точках на поверхности образца. Значения n и d , обычно, совпадали с точностью не хуже 0,8% для n и не расходились более чем на 1,2% для d , для образцов площадью $3 \times 3 \text{ см}^2$. На плоских образцах с большей площадью ошибка могла быть значительно большей, что связано с сильным изменением расстояния до катода ЦМ для разных точек подложки. Осаждение пленок выполнялось на подложки, находящиеся при комнатной температуре и выше.

Анализ фазового состава и оценка усредненного размера зерна в нано- TiO_2 -пленках, полученных при напылении на разные подложки (стекло, кварц), выполнялись путем обработки раман-спектров образцов, полученных в соответствующих экспериментальных условиях.

На рисунке 6 представлены два характерных рамановских спектра рассеяния света TiO_2 -пленками на стекле, осажденными при одинаковых условиях в разряде, но при разных температурах подложек. Первый — бесструктурный — практически совпадает со спектром аморфных порошков двуокиси титана [6], а второй имеет хорошо выраженную структуру, соответствующую кристалличе-

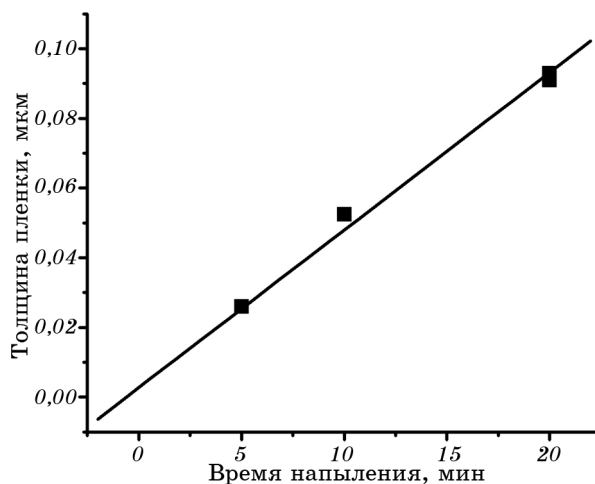


Рис. 5. Зависимость толщины пленки TiO_2 от времени напыления.

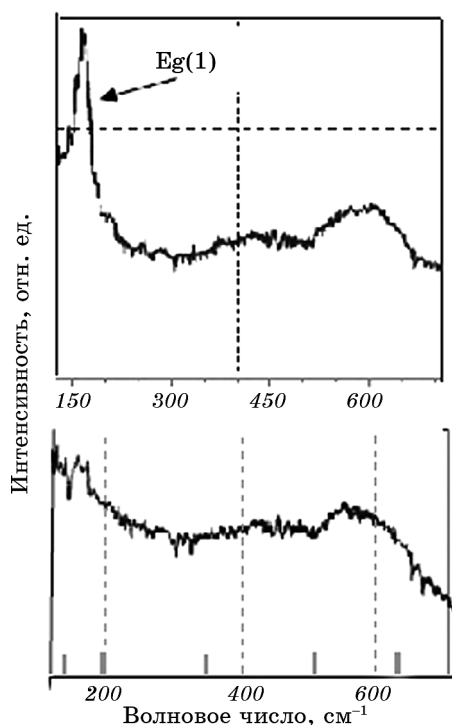


Рис. 6. Рамановские спектры образцов для пленок диоксида титана. Спектр пленки TiO_2 , осажденной при температуре окружающей среды: спектр аморфной пленки без спектра стеклянной подложки (нижняя кривая), спектр пленки TiO_2 осажденный в тех же условиях на подложку с температурой выше 380°C (верхняя кривая).

ской форме TiO_2 -анатазу (см. ниже).

Мы исследовали влияние давления газовой смеси в разряде на характеристики получаемых пленок в диапазоне давлений от $3 \cdot 10^{-3}$ до $13 \cdot 10^{-3}$ торр. Поскольку для пленок, осажденных при комнатной температуре, характерна аморфная фаза оксида титана, влияние давления на структуру и свойства пленок мы исследовали для температур подложки от 400°C и выше. При изучении влияния температуры подложки на свойства пленок все образцы после окончания процесса до полного остывания выдерживались в той же газовой среде по давлению кислорода, что и при осаждении. Так поступали, чтобы избежать изменения количества кислорода в образце TiO_2 из-за его нахождения в вакууме в разогретом состоянии.

На рисунке 7 представлены рамановские спектры рассеяния целиком (а) и вырезка (б) части спектра в области частотного положения линии $\text{Eg}(1)$. Спектры получены для пленок TiO_2 , осажденных на подогретую до 400°C подложку и давлении аргона $3 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$,

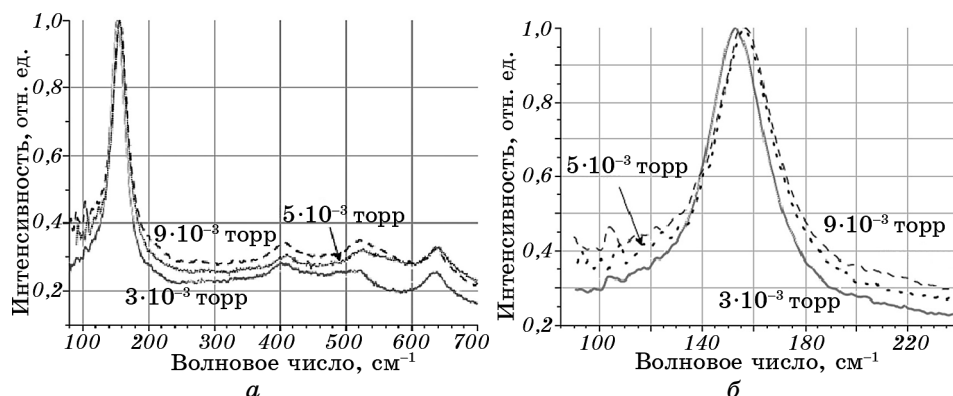


Рис. 7. Рамановские спектры пленок TiO_2 , полученных при 400°C и давлении аргона $3 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $9 \cdot 10^{-3}$ торр: полные спектры (а), часть спектров в области частотного положения линии $\text{Eg}(1)$ (б).

$9 \cdot 10^{-3}$ торр. Эти спектры очень похожи на спектр массивного монокристалла анатаза с характерными для этой модификации линиями $\text{Eg}(1)$ вблизи 144 см^{-1} , $\text{Eg}(3)$ вблизи 639 см^{-1} , $\text{B1g}(1)$ вблизи 399 см^{-1} , $\text{B1g}(2)$ вблизи 519 см^{-1} , A1g вблизи 513 см^{-1} . $\text{B1g}(2)$ и A1g образуют совместный пик ($\text{B1g}(2) + \text{A1g}$) около 516 см^{-1} , который не разделяется при комнатной температуре. Пик $\text{Eg}(2)$ в районе 197 см^{-1} имеет малую интенсивность и для наноразмерных объектов не проявляется. Однако точного совпадения нет, а наблюдается «синий» сдвиг в положении всех зарегистрированных линий, и этот сдвиг уменьшается с уменьшением давления (см. ниже). Последнее характерно для ситуации мелкозернистой кристаллизации образца. Полученные значения для частоты линии ω и ее полуширины G для $\text{Eg}(1)$ выглядят следующим образом:

$$P_{\text{Ar}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ торр}, \omega = 153,3 \text{ см}^{-1}, G = 26,9 \text{ см}^{-1},$$

$$P_{\text{Ar}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ торр}, \omega = 156,5 \text{ см}^{-1}, G = 27 \text{ см}^{-1},$$

$$P_{\text{Ar}} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ торр}, \omega = 156,5 \text{ см}^{-1}, G = 27,3 \text{ см}^{-1}.$$

Уменьшение фона под линией $\text{Eg}(1)$ и одновременное уменьшение «синего» сдвига с уменьшением давления можно объяснить тем, что доля объемной части аморфной фазы в пленке уменьшается, пленка становится более плотной, с одновременным укрупнением кристаллитов. Оценочные размеры кристаллитов, полученные из ширины и положения линии $\text{Eg}(1)$ находятся в пределах от 2 до 6 нм. Видно, что более заметное изменение в значении ω с изменением давления происходит при снижении давления аргона P_{Ar} от $5 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ торр.

Исходя из положений газокинетической теории, можно оценить

количество атомов титана достигающих подложки без столкновений (в нашем случае подложка расположена на расстоянии 8 см от источника). Для температуры газа аргона 300 К мы получим следующие значения: 4,6% для $2,5 \cdot 10^{-3}$ торр, 0,21% для $5 \cdot 10^{-3}$ торр и 0,0015% для $9 \cdot 10^{-3}$ торр. Таким образом, заметный вклад в формирование структуры пленки кинетическая энергия частиц будет вносить лишь для давлений ниже $2,5 \cdot 10^{-3}$ торр. Это может пояснить разницу в изменении «синего» сдвига линии Eg(1).

В ситуации разогрева газа до 500 К имеем уже другую картину. Нужно так же отметить, что в отсутствии внешнего подогрева, подложка в разряде имеет близкую температуру. Те же оценки уже дадут значения: 15,8% для $2,5 \cdot 10^{-3}$ торр, 2,5% для $5 \cdot 10^{-3}$ торр и 0,13% для $9 \cdot 10^{-3}$ торр.

На рисунке 8 представлены нормированные на максимум линии Eg(1) рамановских спектров рассеяния света от пленок анатаза, осажденных при температурах подложки 400, 470 и 520°C. Из рисунка 8 можно видеть, что с ростом температуры происходит относительное уменьшение вклада фона, и уменьшается сдвиг линии Eg(1). Уменьшается и ее полуширина. После очистки спектров, в предположении, что линия описывается лоренцианом, видно, что полуширина линии меняется с $\cong 27$ до $\cong 26 \text{ см}^{-1}$, а частотное положение — с $\cong 154$ до $\cong 153 \text{ см}^{-1}$. Уменьшение фона здесь так же можно связать с уменьшением объемной части аморфной фазы в пленке, а уменьшение сдвига в положении линии с укрупнением размеров кристаллитов.

Спектральные зависимости показателя преломления определяли по измеренным спектрам пропускания, используя компьютерную обработку, согласно [7, 8]. На рисунке 9 показаны примеры кривых пропускания T для кварцевой подложки и подложки с пленкой при

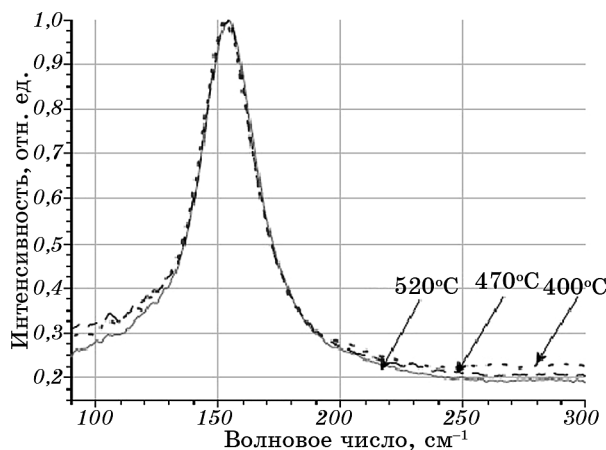


Рис. 8. Нормированные рамановские спектры пленок TiO_2 , осажденных при температуре подложки: 400, 470 и 520°C; давление по аргону $2,5 \cdot 10^{-3}$ торр.

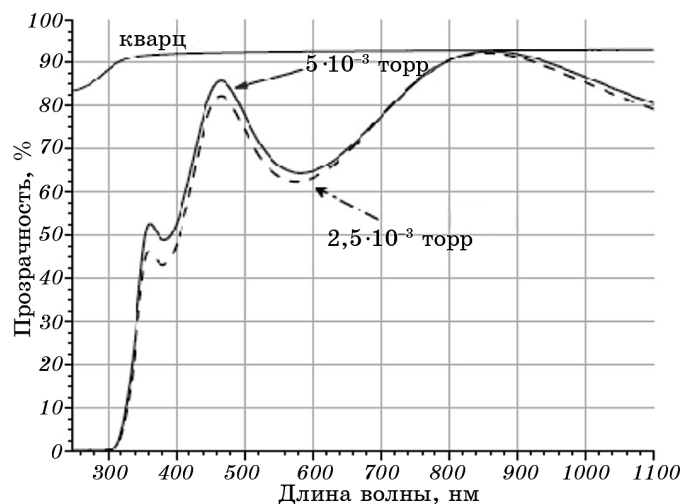


Рис. 9. Кривые пропускания T для кварцевой подложки и подложки с пленкой TiO_2 ; температура осаждения 520°C при двух давлениях аргона $2,5 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ торр.

температуре осаждения 520°C для двух давлений аргона.

На рисунке 10 показаны рассчитанные по оптическому пропусканию коэффициенты преломления пленок TiO_2 , синтезированных при температуре осаждения 400°C и 520°C при двух давлениях аргона для каждой температуры. Из рисунка видно, что при меньших давлениях аргона пленки имеют более высокий показатель преломления. Так как величина показателя преломления связана с пористостью пленки, то можно сделать вывод, что при меньших давлениях рабочего газа синтезируются менее пористые пленки. Это хорошо согласуется с тем фактом, что чем меньше рассеяние атомов титана в рабочей смеси газов, тем с большей кинетической энергией они приходят на подложку. Имея некоторый «запас» энергии они способны мигрировать по поверхности и достраивать плотную упорядоченную структуру.

Заметим, что все эти результаты согласуются и с данными по рамановскому рассеянию света, где видно уменьшение вклада разупорядоченной фазы и рост размеров кристаллитов с уменьшением давления аргона и увеличением температуры подложки.

Изменение условий осаждения пленок оказывает влияние и на морфологию поверхности. Результаты сканирования образцов на атомно-силовом микроскопе показывают заметные различия для разных условий синтеза. Реконструкция состояния поверхности по данным атомно-силового микроскопа показана на рис. 11. Тут можно увидеть влияние давления рабочих газов на морфологию пленок при температуре осаждения 400°C . На рисунке 11, а и б показаны поверхности слоев анатаза, размер окна наблюдения 1×1

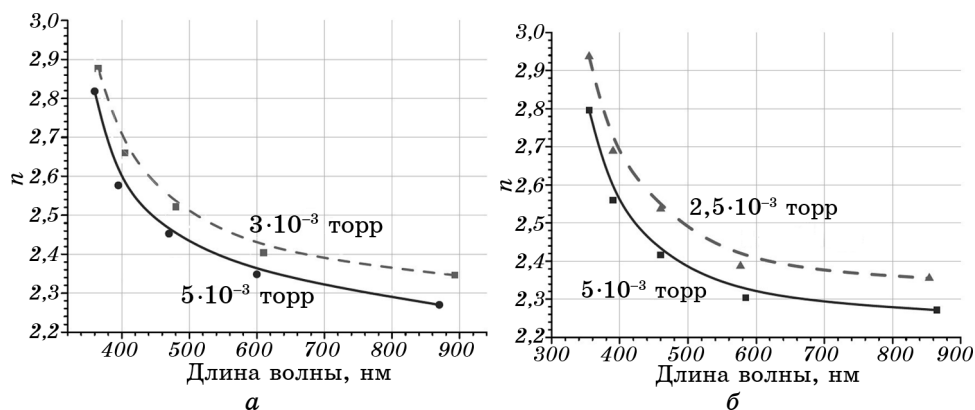


Рис. 10. Коэффициенты преломления при температуре осаждения 400°C (а) и 520°C (б) при двух давлениях для каждой температуры осаждения.

мкм, для давлений аргона $3 \cdot 10^{-3}$ и $9 \cdot 10^{-3}$ торр.

Для давления $9 \cdot 10^{-3}$ торр видна более рыхлая структура с малым размером образований. Согласно показанного выше, ей отвечает меньший показатель преломления. На рисунке 12, а и б показано состояние поверхности пленок анатаза, осажденных при температуре подложки 520°C и давлении аргона $2,5 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ торр соответственно.

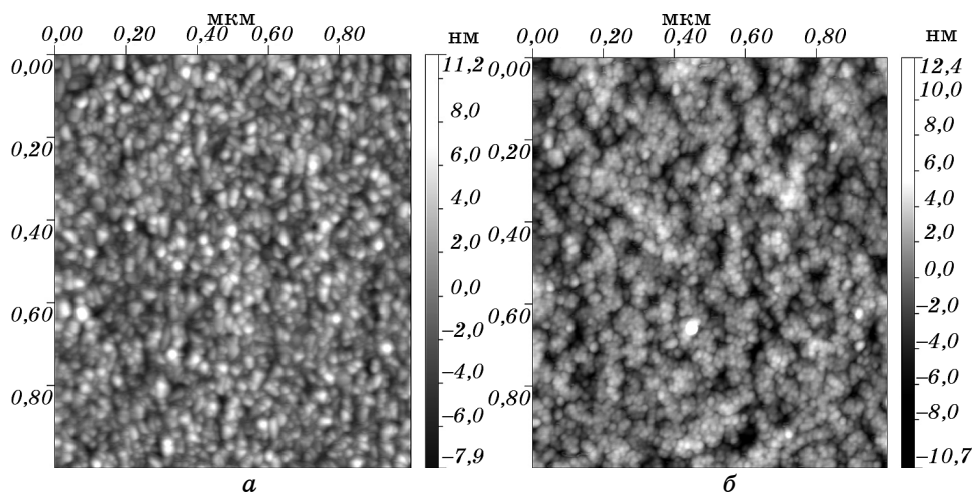


Рис. 11. Влияние давления разрядной среды на морфологию пленок при температуре осаждения 400°C: пленка анатаза, полученная при давлении $3 \cdot 10^{-3}$ торр и температуре подложки 400°C (а), пленка анатаза при давлении $9 \cdot 10^{-3}$ торр и температуре подложки 400°C (б).

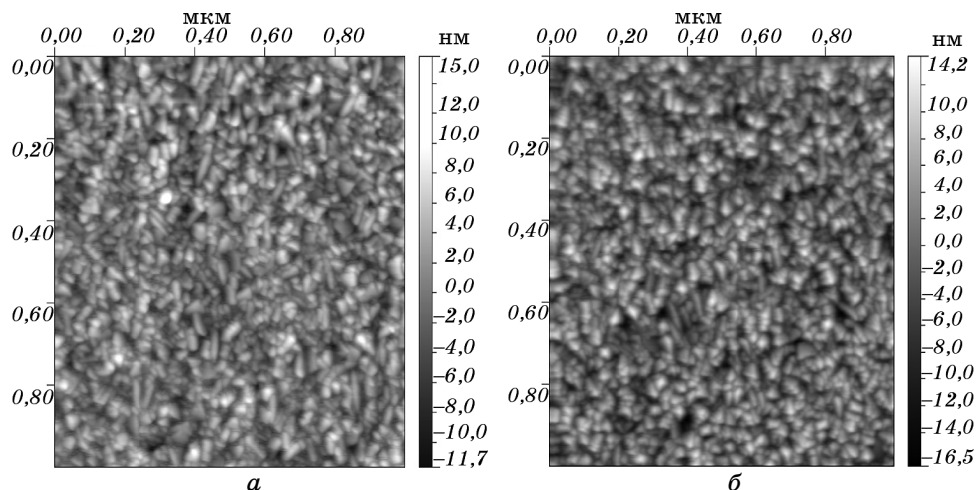


Рис. 12. Влияние давления рабочей смеси на морфологию пленок. Осаждение пленок проводилось при температуре подложки 520°C и давлении $2,5 \cdot 10^{-3}$ торр (а) и $5 \cdot 10^{-3}$ торр (б); окно наблюдения 1×1 мкм.

Можно видеть, что для подогретой до 520°C подложки, появляется выбранное направление роста образований при более глубоком вакууме. При температуре подложки 640°C заметен значительный рост размеров образований на поверхности. Рельеф более развитый, с относительно большими глобулами (см. рис. 13). Все это дополняет вышеприведенные результаты и согласуется с ними.

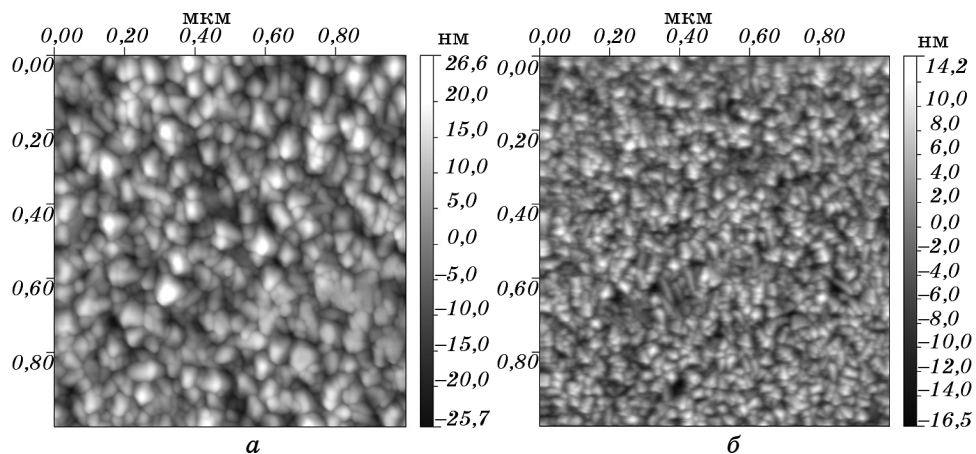


Рис. 13. Влияние температуры подложки на морфологию нанослоя анатаза (изображение 1×1 мкм): давление смеси $5 \cdot 10^{-3}$ торр и температура подложки 640°C (а); давление $5 \cdot 10^{-3}$ торр и температура подложки 520°C (б).

Функциональные покрытия на основе TiO_2 активно используются в производстве электрохромных окон, фотокатализаторов и биосенсоров [9, 10]. В основе данного применения лежит способность диоксида титана вступать в фотореакции в качестве как окислителя, так и восстановителя, а так же его химическая устойчивость и нетоксичность. В реакции фотовосстановления ионов Cr(6) до Cr(3) пленки, нанесенные на холодную подложку, не проявляли фотокаталитической активности, что характерно для аморфного диоксида титана. Скорость реакции в присутствии этих пленок не отличалась от скорости реакции, когда в качестве образца присутствовала подложка без покрытия.

После отжига при 400°C на протяжении 1 часа аморфные пленки кристаллизуются и проявляют фотокаталитическую активность, соизмеримую с аналогичными пленками анатаза. Активны оказались и пленки, нанесенные на подложки, температура которых была 400°C и выше. Как видно из рисунка 14, скорость фотореакции возрастает с увеличением толщины покрытия, которую, при условии получения пленок методом реактивного магнетронного напыления, можно динамично контролировать. Кинетические кривые фотореакции усредняются экспоненциальными зависимостями первого порядка. Это свидетельствует о том, что в процессе реакции отсутствуют долгоживущие промежуточные продукты разложения. Ионы Cr(5) и Cr(4) , получаемые в процессе трехэлектронной реакции восстановления, короткоживущие и не имеют влияния на спектр поглощения растворов и кинетические зависимости на рис. 14, а. Для практического использования важным фактором яв-

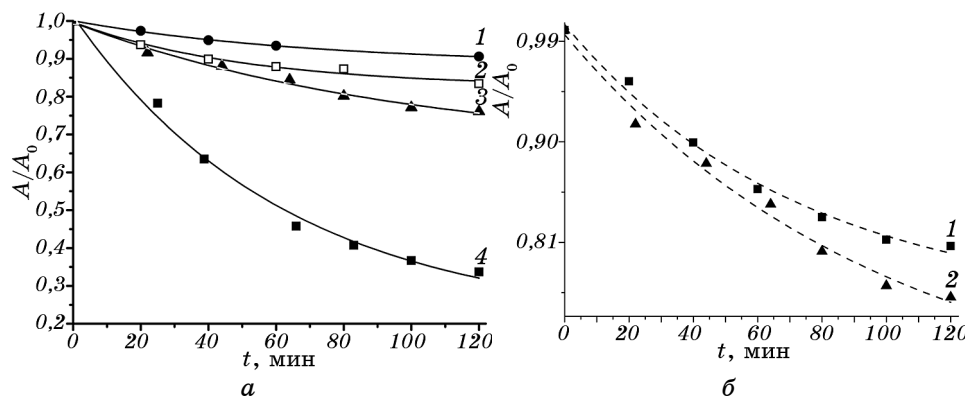


Рис. 14. Кинетические кривые реакции фотовосстановления Cr(6) до Cr(3) в присутствии пленок, полученных при 400°C : 1 — без пленки, 2 — для пленки TiO_2 толщиной 29 нм, 3 — для пленки TiO_2 толщиной 71 нм, 4 — для пленки TiO_2 толщиной 172 нм (а); 1 — золь-гель методом, 2 — методом реактивного магнетронного напыления (б).

ляется возможность многократного применения покрытий. Для этого была исследована фотокаталитическая активность пленок при повторном их использовании в аналогичной реакции. Пленка между циклами фотокатализа промывалась дистиллированной водой и не проходила каких-либо дополнительных химических или термических обработок. Активность пленок при пятикратном повторении цикла фотовосстановления не менялась, константа скорости реакции оставалась постоянной и составляла $4,9 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

На рисунке 14, б приведены кинетические кривые пленок TiO_2 , полученных золь-гель методом [12] и методом реактивного магнетронного напыления с сопоставимыми толщинами 64 нм и 71 нм соответственно. Золь-гель пленка имела структуру анатаза с размером кристаллов $\cong 8$ нм, а магнетронным распылением – от 2 до 6 нм. Как видно, их активности в фотореакции также сопоставимы. Оба метода имеют свои преимущества при получении TiO_2 -покрытий с заданными свойствами, что делает их перспективными в практическом применении в зависимости от поставленных задач.

4. ВЫВОДЫ

В настоящей работе продемонстрирована связь между условиями осаждения нанослоев и их свойствами, а также возможность получения слоев с высокой фотокаталитической активностью, пригодных для очистки окружающей среды от неорганических загрязнителей. Оптическая спектрометрия показала высокую прозрачность полученных образцов. Методом рамановской спектроскопии было установлено, что в исследованном диапазоне изменения давления плазмообразующего газа и температуры подложки образуется либо аморфный TiO_2 , либо TiO_2 в модификация анатаза. Для холодных подложек, ниже 380°C , всегда синтезируются пленки аморфного диоксида титана. Для подложек, прогретых до 650°C , образуется исключительно анатаз. Анализ полученных спектров позволил оценить влияние условий осаждения на размер зерна и плотность пленки. Более высокий вакуум позволяет получать более плотные пленки с большим размером зерна. Увеличение температуры подложки тоже ведет к укрупнению зерна в пленке. АСМ-измерения позволили оценить влияние условий осаждения на морфологию осаждаемых покрытий. Вышеуказанные данные подтверждают выводы, сделанные при помощи остальных методик. Уменьшение давления смеси рабочих газов в магнетронном разряде в пределах от 10^{-3} до 10^{-2} торр вызывает уменьшение доли аморфной фазы в осажденной пленке TiO_2 . Увеличение давления приводит к термализации ионно-паровой смеси в разрядном промежутке и падению энергии частиц, которые достигают подложки. Это способствует образованию более рыхлой пленки с развитой поверхностью, что из-

меняет фотокаталитические свойства пленок. Полученные предложенным методом поликристаллические пленки диоксида титана обладают фотокаталитической активностью, не уступающей активности пленок, получаемых золь-гель методом, и хорошей стойкостью. Они имеют высокую однородность по толщине и могут быть нанесены на подложки сложной объемной формы в длительном непрерывном технологическом процессе. Полученные покрытия могут быть многократно использованы в фотокаталитических реакциях без использования дополнительных процессов их активации и восстановления.

Работа была частично поддержана грантом Президиума НАН Украины № 86-Н-13. Авторы выражают признательность сотрудникам центра коллективного пользования при Институте физики полупроводников им. В. Е. Лашкарёва НАН Украины за помощь в получении результатов атомно-силовой микроскопии. Авторы благодарны А. В. Демчишину и его сотрудникам за неоценимый вклад в создание цилиндрического магнетрона и напылительной установки. Авторы также выражают благодарность И. В. Блонскому и его сотрудникам за решающий вклад в создание оптического спектрометра и его программного обеспечения.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. S. Tanemura, L. Miao, W. Wunderlich, M. Tanemura, Yu. Mori, Sh. Toh, and K. Kaneko, *Sci. Technol. Adv. Mat.*, **6**: 11 (2005).
2. И. В. Блонский, А. А. Гончаров, А. В. Демчишин, А. Н. Евсюков, Е. Г. Костин, В. А. Сальников, А. Г. Терещенко, Л. Н. Ткаченко, *Журнал технической физики*, **79**, № 7: 127 (2009).
3. Y. H. Han, S. J. Jung, and J. J. Lee, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, Nos. 9–11: 5387 (2007).
4. S. Hashimoto and A. Tanaka, *Surf. Interface Anal.*, **34**, No. 1: 262 (2002).
5. K. Ellmer and R. Mientus, *Proc. of 11 Conf. on High Vacuum, Interfaces and Thin Films (March 7–11, 1994, Dresden)*, p. 131.
6. R. J. Gonzalez, *Raman Infrared, X-Ray and EELS Studies of Nanophase Titania* (Thesis of Dissert. for PhD) (Blacksburg: Virginia Polytechnic Institute and State University: 1996).
7. R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **16**: 1214 (1983).
8. A. Valeev, *Opt. Spektrosk.*, **15**: 269 (1963).
9. S. K. Deb, R. Ellingson, S. Ferrere, A. J. Frank, B. A. Gregg, A. J. Nozik, N. Park, and G. Schlichthorl, *World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion (July 6–10, 1998, Vienna)*, p. 6.
10. U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.*, **48**: 53 (2003).
11. І. С. Петрик, Н. П. Смірнова, О. К. Фролова, О. В. Турчин, Г. М. Єременко, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **10**: 90 (2004).
12. І. С. Петрик, Н. П. Смірнова, А. М. Єременко, О. К. Фролова, О. І. Оранська, *Фізика і хімія твердого тіла*, **13**, № 2: 242 (2012).

REFERENCES

1. S. Tanemura, L. Miao, W. Wunderlich, M. Tanemura, Yu. Mori, Sh. Toh, and K. Kaneko, *Sci. Technol. Adv. Mat.*, **6**: 11 (2005).
2. I. V. Blonskij, A. A. Goncharov, A. V. Demchishin, A. N. Evsjukov, E. G. Kostin, V. A. Sal'nikov, A. G. Tereshhenko, and L. N. Tkachenko, *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*, **79**, No. 7: 127 (2009).
3. Y. H. Han, S. J. Jung, and J. J. Lee, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, Nos. 9–11: 5387 (2007).
4. S. Hashimoto and A. Tanaka, *Surf. Interface Anal.*, **34**, No. 1: 262 (2002).
5. K. Ellmer and R. Mientus, *Proc. of 11 Conf. on High Vacuum, Interfaces and Thin Films (March 7–11, 1994, Dresden)*, p. 131.
6. R. J. Gonzalez, *Raman Infrared, X-Ray and EELS Studies of Nanophase Titania* (Thesis of Dissert. for PhD) (Blacksburg: Virginia Polytechnic Institute and State University: 1996).
7. R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **16**: 1214 (1983).
8. A. Valeev, *Opt. Spektrosk.*, **15**: 269 (1963).
9. S. K. Deb, R. Ellingson, S. Ferrere, A. J. Frank, B. A. Gregg, A. J. Nozik, N. Park, and G. Schlichthorl, *World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion (July 6–10, 1998, Vienna)*, p. 6.
10. U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.*, **48**: 53 (2003).
11. I. S. Petryk, N. P. Smirnova, O. K. Frolova, O. V. Turchyn, and H. M. Yeremenko, *Khimiya, Fizyka ta Tekhnolohiya Poverkhni (Chemistry, Physics and Technology of Surface)*, **10**: 90 (2004) (in Ukrainian).
12. I. S. Petryk, N. P. Smirnova, A. M. Yeremenko, O. K. Frolova, and O. I. Orans'ka, *Fizyka i Khimiya Tverdoho Tila (Physics and Chemistry of Solid State)*, **13**, No. 2: 242 (2012) (in Ukrainian).