ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
Т. 57, № 10/3 ФИЗИКА 2014

УДК 538.975

Д.В. СИДЕЛЁВ, Ю.Н. ЮРЬЕВ*, Д.А. КОКОВА**, О.В. ПЕНКОВА***

ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА С ПОМОЩЬЮ ДУАЛЬНОГО МАГНЕТРОНА: ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА[1]

Тонкие пленки диоксида титана были получены путем распыления титановой мишени в среде аргона и кислорода. Была использована дуальная магнетронная распылительная система (МРС) в двух различных конфигурациях: зеркальной и замкнутой. Наблюдалось незначительное повышение скорости осаждения и меньший эффект гистерезиса для замкнутой конфигурации. Показатели преломления на длине волны 632.8 нм находятся в диапазоне 2.35–2.57. Более высокой фотокаталитической активностью обладают пленки TiO_2, полученные с помощью дуальной МРС с зеркальной конфигурацией. Приведены расчетные значения ширины запрещенной зоны пленок TiO_2.

Ключевые слова: *дуальный магнетрон, диоксид титана, коэффициент преломления, фотокаталитическая активность.*

Введение

Тонкие пленки диоксида титана обладают широким диапазоном уникальных свойств, в числе которых: высокий коэффициент преломления в видимом спектре, фотокаталитические и антикоррозионные свойства, химическая стойкость и инертность. Это обуславливает широкую область применения пленок TiO_2 в качестве просветляющих слоев низкоэмиссионных покрытий, защитных слоев или тонкопленочных фотокатализаторов [1, 2]. На сегодняшний день последнее направление стало наиболее перспективным. Главное преимущество фотокатализаторов в тонкопленочном состоянии заключается в их компактности и возможности использования в местах, недоступных для солнечного света.

Существует большое количество методов осаждения пленок TiO_2, в их числе: золь-гель-метод, пиролиз, газофазное осаждение, магнетронное распыление, дуговое осаждение [1–4]. Наибольший интерес представляет именно магнетронное распыление, которое обеспечивает высокую равномерность покрытия по толщине (±2–5 %), низкое тепловое воздействие на подложку, отсутствие капельной фракции. Такие параметры осаждения особенно полезны при нанесении пленок на полимерные подложки. Однако магнетронное распыление сопряжено с рядом технологических трудностей, таких, как гистерезисный эффект, относительно невысокие скорости осаждения, образование электрических пробоев и микродуг на мишени. По этой причине, актуально использование дуальной МРС, которая характеризуется стабильностью рабочих параметров при работе в реактивной среде и более высокой скоростью осаждения. Это позволяет производить исследования в более широких диапазонах рабочих параметров с высокой воспроизводимостью свойств тонкопленочных покрытий. Главная цель настоящей работы заключается в исследовании фотокаталитических и оптических свойств пленок TiO_2, полученных с помощью дуальной МРС при различных потоках кислорода.

Экспериментальная часть

Осаждение пленок TiO_2 производилось на вакуумно-плазменной установке серии «Яшма» [5]. Был использован дуальный магнетрон с СЧ-импульсным источником питания (66 кГц) в двух конфигурациях магнитного поля: зеркальной и замкнутой [6]. Максимальное рабочее напряжение – 1200 В, максимальный ток – 10А, ограничение по мощности – 5 кВт. Расстояние между плоскостью мишени и подложкой – 100 мм. В качестве подложек были использованы стекло ГОСТ 9284-75 и монокристаллический кремний. Для очистки поверхности подложек непосредственно перед напылением производилась очистка ионным источником при рабочих параметрах 2500 В и 0.25 А. Осаждение пленок TiO_2 происходило при поддержании постоянной скорости напуска аргона (12 см^3/мин) и контроле напуска кислорода в диапазоне 0–40 см^3/мин. Скорость осаждения TiO_2

[1] Исследование поддержано грантом Фонда содействия инновациям 1844 ГУ1/2014.

определялась при помощи кварцевого измерителя толщины «Микрон-5». Для измерения и контроля электрических параметров источника питания был использован осциллограф Tekrtonix TDS 2022B. Контроль общего давления в камере и парциального давления кислорода производился с помощью масс-спектрометра HPQ-2S. Исследования оптических свойств пленок TiO_2 (50 нм) были выполнены при помощи спектрофотометра Shimadzu UV-1800 и методом эллипсометрии. Оценка фотокаталитической активности экспериментальных пленок TiO_2 (100–400 нм) происходила по разложению метилена голубого. Методика расчета детально рассмотрена в работе [7]. Определение ширины запрещенной зоны было выполнено по методу, описанному в [8].

Результаты работы и их обсуждение

При распылении титановой мишени в среде аргона и кислорода имеет место плазмохимическая реакция окисления мишени, что обуславливает дестабилизацию рабочих параметров системы, появление гистерезиса рабочих параметров и значительное снижение скорости осаждения TiO_2. На рис. 1 представлены гистерезисные эффекты парциального давления кислорода в камере $P(O_2)$ и напряжения магнетронного разряда U. Исследование эффекта гистерезиса $P(O_2)$ проводились до 33 см^3/мин по причине ограниченного диапазона рабочих давлений масс-спектрометра.

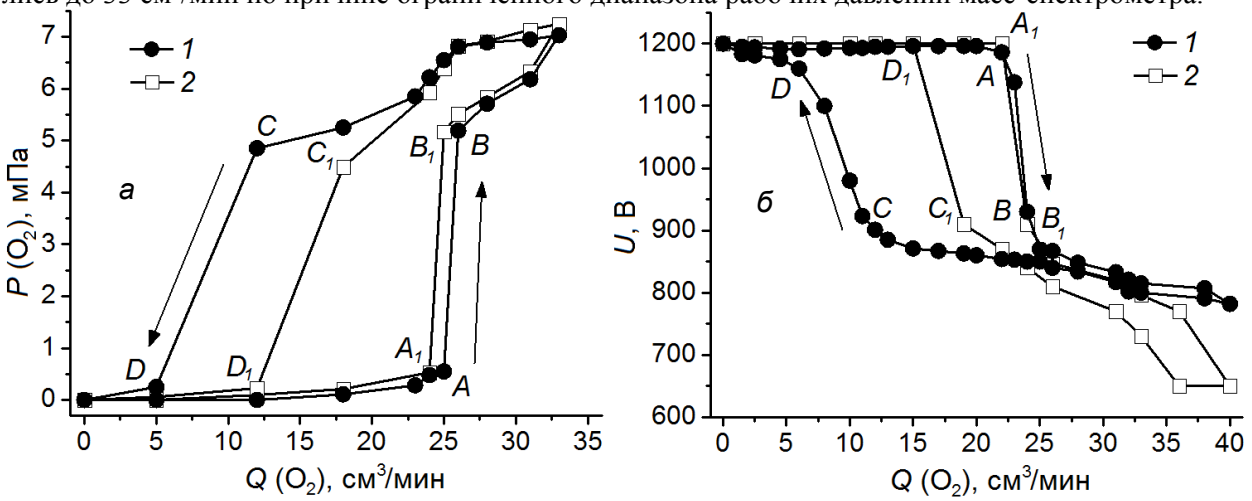

Рис. 1. Гистерезисный эффект реактивного процесса (*а* – для парциального давления кислорода, *б* – для напряжения магнетронного разряда): кр. *1* – зеркальная конфигурация; кр. *2* – замкнутая конфигурация. Стрелками указаны направления изменения скорости потока O_2

Более быстрая очистка мишени от окисла и меньшая площадь петли гистерезиса присущи дуальной МРС с замкнутой конфигурацией магнитного поля. Такое поведение магнетрона обусловлено более высоким значением плотности ионного тока на мишень за счет формирования более замагниченной плазмы. Этот же эффект приводит к дестабилизации работы данной конфигурации дуальной МРС при высоких значениях потока O_2 в камеру, что проявляется в падении напряжения разряда и расширении петли гистерезиса при значениях $Q(O_2)$ более чем 31 см^3/мин.

На рис. 2 представлена зависимость скорости осаждения пленок TiO_2 к плотности мощности ($V_{пл.W}$) от потока O_2 в камеру. В нашей предыдущей работе [9] было показано, что осаждение пленок со стехиометрией оксида при данном методе контроля газовой среды может производиться исключительно в оксидном режиме. Достижения стабилизации работы дуальной МРС в переходной области, характеризующейся более высокими скоростями осаждения, не происходило. Использование замкнутой конфигурации дуальной МРС позволяет незначительно повысить скорость осаждения.

Зависимость между преломляющей способностью пленок TiO_2 (50 нм) на длине волны 632.8 нм и скорости потока реактивного газа в камеру представлена на рис. 3. Из полученных результатов видно существенное различие значений коэффициентов преломления пленок TiO_2 по сравнению с образцами, осаждаемыми при помощи магнетрона планарной конструкции на постоянном токе (n = 2…2.3 в работах [10, 11]). Это обусловлено иным энергетическим спектром ионов, падающих на подложку, эквивалентному в случае использования биполярного питания МРС [12].

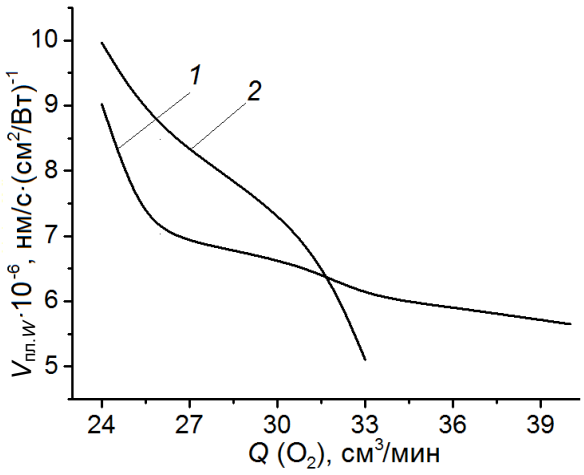

Рис. 2. Скорость осаждения пленок TiO_2 к плотности мощности как функция потока O_2: кр. *1* – зеркальная конфигурация; кр. *2* – замкнутая конфигурация

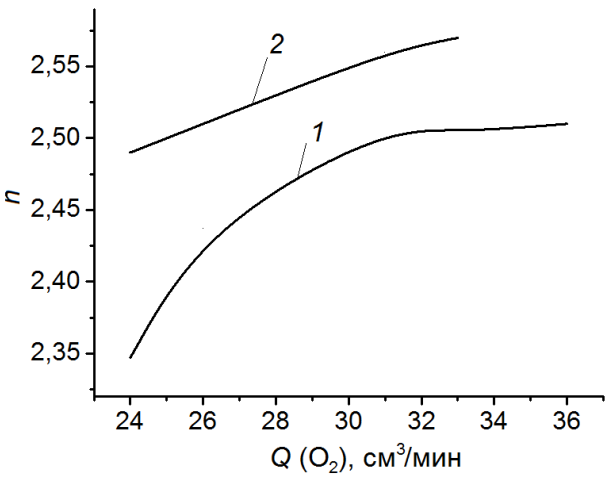

Рис. 3. Зависимость преломления пленок TiO_2 от скорости потока O_2 в камеру: кр. *1* – зеркальная конфигурация; кр. *2* – замкнутая конфигурация

Тип конфигурации магнитного поля дуальной МРС также оказывает существенное влияние на значение показателя преломления пленок TiO_2. Образцы, полученные при помощи замкнутой конфигурации дуальной МРС, обладают более высоким коэффициентом преломления *n*. Это связано с уплотнением пленок за счет больших значений плотности ионного тока на подложку при их осаждении.

Зависимость фотокаталитической активности TiO_2 от толщины показана на рис. 4. Толщина пленки, наряду с её структурой, определяет её сорбционную способность, что вносит большой вклад в эффективность реакции фотокатализа. Видно, что при увеличении *d* пленки TiO_2 происходит значительный рост ΔABS для обеих зависимостей. Влияние скорости потока кислорода в камеру на фотокаталитическую активность и ширину запрещенной зоны E_g пленок TiO_2 (250 нм) представлено на рис. 5.

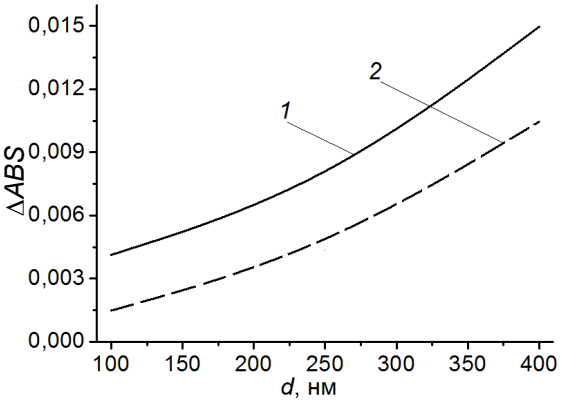

Рис. 4. Зависимость фотокаталитической активности пленок от их толщины: кр. *1* – зеркальная конфигурация; кр. *2* – замкнутая конфигурация

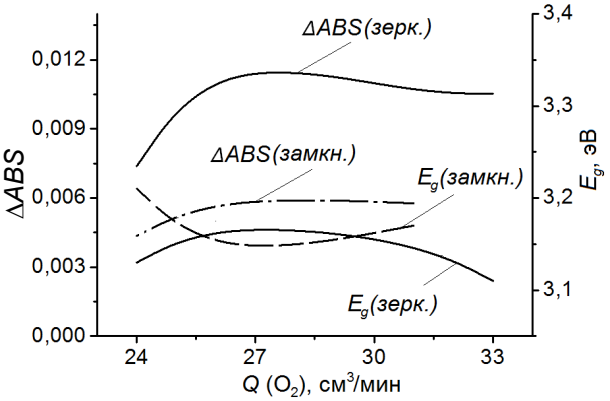

Рис. 5. Зависимость фотокаталитической активности и ширины запрещенной зоны пленок TiO_2 (250 нм) от скорости потока O_2

Зависимость фотокаталитической активности TiO_2 от конфигурации магнитного поля дуальной МРС имеет обратный вид относительно показателя *n*. Такой характер экспериментальных данных определяется большей пористостью пленок для зеркальной модификации магнитного поля. В работе [13] фотокаталитическая активность пленки возрастала почти пропорционально её пористости. Таким образом, конфигурация магнитного поля магнетрона является одним из инструментов влияния на эффективность реакции фотокатализа пленок TiO_2. Активность экспериментальных пленок более высокая, чем у образцов аналогичной толщины, полученных при помощи метода ВЧ-магнетронного распыления [7], который считается наиболее приемлемым для получения пленок химических соединений высокой степени чистоты. В работе [2] аналогичные значения ΔABS были получены путем последующего термического отжига образцов TiO_2.

Пленки, полученные с помощью дуальной МРС с замкнутой конфигурацией, имеют более высокие значения E_g (3.15–3.21 эВ), что свидетельствуют о наличии в пленках преимущественно фазы анатаз. Значения ширины запрещенной зоны образцов, осажденных при помощи зеркальной конфигурации МРС, соответствуют диапазону значений 3.11–3.17 эВ. Это говорит о содержании в них смешанной фазы (рутил и анатаз), данные образцы пленок TiO_2 обладают более высокой фотокалатической активностью.

Заключение

Экспериментальные исследования процесса осаждения и свойств пленок диоксида титана в условиях реактивного магнетронного разряда позволяют сделать следующие выводы. Меньший гистерезисный эффект свойственен замкнутой конфигурации магнитного поля дуальной МРС, но при повышенных значениях потока O_2 магнетронный разряд становится нестабильным по причине большей плотности потока ионов кислорода на мишень. Производительность дуального магнетрона с замкнутой конфигурацией выше его зеркальной модификации. Большие значения показателя преломления пленок соответствуют образцам, полученным при помощи замкнутой конфигурации дуальной МРС, при повышенных значениях потока O_2. Иная ситуация наблюдается для фотокаталитической активности пленок диоксида титана: более высокие значения ΔABS были получены в случае дуальной МРС с зеркальной конфигурацией магнитного поля. Полученные в работе экспериментальные образцы обладают высокими фотокаталитическими свойствами, что позволяет говорить об их эффективности при использовании в качестве тонкопленочных фотокатализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shinde P.S., Patil P.S., Bhosale P.N., and Bhosale C.H. // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – V. 91. – No. 4. – P. 1266–1272.
2. Martinez A.I., Acosta D.R., Lopez A.A., and Magana C.R. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2005. – V. 228. – P. 183–188.
3. Mills A., Lee S., Lepre A., Parkin I.P., and O'Neill S.A. // Photochem. Photobiol. Sci. – 2002. – V. 1. – P. 865–868.
4. Bendavid A., Martin P.J., Jamting A., and Takikawa H. // Thin Solid Films. – 1999. – V. 355–356. – P. 6–11.
5. Yurjev Y.N., and Sidelyov D.V. // Journal of Physics: Conference Series. – V. 479. – No. 1, article number 012018. – P. 1–4.
6. Musil J. and Baroch P. // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2005. – V. 33. – No. 2. – P. 338–339.
7. Zeman P. and Takabayashi S. // Surface and Coatings Technology. – 2002. – V. 153. – P. 93–99.
8. Юрьев Ю.Н., Сиделёв Д.В., Кривобоков В.П. // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 4/2. – С. 350–354.
9. Sidelev D.V. and Yurjev Y.N. The reactive deposition of TiO_x thin films // Advanced Materials Research (in press).
10. Stamate M., Vascan I., Lazar I., Lazar G., Caraman I., and Caraman M. // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2005. – V. 7. – No. 2. – P. 771–774.
11. Suhail M.H., Mohan Rao G., and Mohan S. // J. Appl. Phys. – 1992. – V. 71. – P. 1421–1427.
12. Brauer G. et al. // Vacuum. – 1998. – V. 51. – P. 655–659.
13. Berg S., Blom H-O., Larsson T., et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1987. – V. 5. – No. 2. – P. 202–207.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия
**Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия
E-mail: Dimas167@tpu.ru; Yurjev@tpu.ru; daria_kokova@mail.ru; olga_v_penkova@mail.ru

Поступила в редакцию 01.10.14.

Сиделёв Дмитрий Владимирович, магистрант;
Юрьев Юрий Николаевич, зав. лабораторией;
Кокова Дарья Алексеевна, зав. лабораторией;
Пенкова Ольга Валерьевна, мл. науч. сотр.

D.V. SIDELEV, Y.N. YURJEV, D.A. KOKOVA, O.V. PENKOVA

DEPOSITION DIOXIDE TITANIUM THIN FILMS BY MEANS OF DUAL MAGNETRON: OPTICAL AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES

The article reports on properties dioxide titanium thin films, which were deposited by means of sputtering Ti target in Ar and O_2 plasma. The dual magnetron sputtering system (MS) was used in two different configurations: «closed» and «mirror». The slight increase of deposition rates and lower hysteresis effect were reached in the case of «closed» configuration. The index refraction (632.8 nm) of experimental samples is 2.35–2.57. TiO_2 thin films with higher photocatalytic activity were obtained by means of dual MS with «mirror» configuration. The calculated values of the band gap are presented.

Keywords: *dual magnetron, dioxide titanium, optical properties, photocatalytic activity.*

REFERENCES

1. Shinde P.S., Patil P.S., Bhosale P.N., Bhosale C.H. (2008). Structural, optical and photoelectrochemical properties of sprayed TiO_2 thin films: effect of precursor concentration. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91(4), 1266–1272.
2. Martinez A.I., Acosta D.R., Lopez A.A., Magana C.R. (2005). Titanium dioxide thin films: the effect of the preparation method in their photocatalytic properties. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 228, 183–188.
3. Mills A., Lee S., Lepre A., Parkin I.P., O'Neill S.A. (2002). Spectral and photocatalytic characteristics of TiO_2 CVD films on quartz. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 1, 865–868.
4. Bendavid A., Martin P.J., Jamting A., Takikawa H. (1999). Structural and optical properties of titanium oxide thin films deposited by filtered arc deposition. *Thin Solid Films*, 355–356, 6–11.
5. Yurjev Y. N., Sidelyov D. V. (2013). Technological peculiarities of deposition anti-reflective layers in low-E coatings. *Journal of Physics: Conference Series*, 479(1), article number 012018, 1–4.
6. Musil J., Baroch P. (2005). Discharge in dual magnetron sputtering system. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 33(2), 338–339.
7. Zeman P., Takabayashi S. (2002). Effect of total and oxygen partial pressures on structure of photocatalytic TiO_2 films sputtered on unheated substrate. *Surface and Coatings Technology*, 153, 93–99.
8. Yurjev Y.N., Sidelev D.V., Krivobokov V.P. (2013). Opticheskie svoistva tonkix plenok diokcida titana (Optical properties of dioxide titanium thin films). *Izv. VUZov. Phys.*, 56(4/2), 350–354 (in Russian).
9. Sidelev D.V., Yurjev Y.N. The reactive deposition of TiO_x thin films, *Advanced Materials Research*, in press.
10. Stamate M., Vascan I., Lazar I., Lazar G., Caraman I., Caraman M. (2005). Optical and surface properties TiO_2 thin films deposited by DC magnetron sputtering method. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7(2), 771–774.
11. Suhail M.H., Mohan Rao G., Mohan S. (1992). DC reactive magnetron sputtering of titanium: structural and optical characterization of TiO_2 films. *J. Appl. Phys.*, 71, 1421–1427.
12. Brauer G. and all (1998). Mid frequency sputtering with TwinMag®-a survey of recent results. *Vacuum*, 51, 655–659.
13. Berg S., Blom H-O., Larsson T., et al. (1987). Modeling of reactive sputtering of compound materials. *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 5(2), 202–207.