

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННЫХ ЛАНТАНОМ

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

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

Поступила в редакцию: 16.09.2010 г.

Аннотация. Методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и абсорбционной спектроскопии исследовался фазовый состав, структура и оптические свойства оксидных пленок на основе титана и лантана толщиной ~ 300 нм, полученных магнетронным распылением с последующим термическим оксидированием при различных температурах: $T=723$ К, $T=873$ К и $T=1023$ К и импульсной фотонной обработкой. Установлено, что в результате формируется пленка, содержащая фазы сложных оксидов на основе титана и лантана состава $\text{La}_2(\text{TiO}_3)_3$ и La_2TiO_5 орторомбической модификации. В спектральном диапазоне от 350 до 900 нм пленки после термического оксидирования проявляют высокую прозрачность с максимумом пропускания 95%. Анализ краевого поглощения показал, что полученные значения энергии прямых переходов составляют $E_{\text{gd1}} = 3.70$ и $E_{\text{gd2}} = 3.06$ эВ и соответствуют величинам ширины запрещенной зоны фаз, входящих в состав пленок.

Ключевые слова: магнетронное распыление, термического оксидирования, импульсная фотонная обработка, оксидные пленки на основе титана и лантана, оптические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Нанокристаллические оксидные материалы, обладающие рядом уникальных свойств, в последние годы привлекают все большее внимание исследователей. К таким материалам относится диоксид титана TiO_2 . Его высокодисперсные порошки используются для получения газовых сенсоров, диэлектрической керамики, красителей и т.д. Диоксид титана широко исследуется благодаря своей высокой фотокаталитической активности, позволяющей реализовать процессы, в результате которых происходит фотоиндуцированное очищение воздуха и воды от вредных органических сложных соединений.

В последние годы повышенное внимание было сфокусировано на развитии фотокатализаторов, активных под воздействием видимого света. Одним из методов получения таких катализаторов является легирование диоксида титана переходными металлами или другими веществами [1—3]. Легирование ионами редкоземельных металлов (лантаноидами) также может увеличить активность фотокатализатора на основе TiO_2 . Было показано, что легирование ионами лантаноидов приводит к уве-

личению площади поверхности, пористости, адсорбционной способности фотокатализатора на основе TiO_2 , подавляет скорость электронно-дырочной рекомбинации в ходе фотокаталитической реакции [4—7]. Кроме того, ионы лантана, внедренные в TiO_2 , способствуют активизации химической и физической адсорбции органических соединений на кристаллической поверхности катализатора [8—10].

Хорошо известно, что функциональные характеристики (фотоактивность, реакционная способность и т. д.) TiO_2 , определяемые поверхностными и объемными свойствами этого материала, в значительной степени зависят от метода его получения. В работе [11] мезопористые тонкие пленки диоксида титана получали методом микродугового плазменного оксидирования титановой пластины. Для увеличения фотокаталитической активности пленок в электролитический раствор H_2SO_4 были добавлены ионы лантана различной концентрации. Повышение фотокаталитической активности может быть результатом увеличения мезопористости, порождающей большее количество реакционных центров поглощения и разложения

загрязнений. Улучшению фотокаталитической активности также способствуют и искажения кристаллической решетки диоксида титана, при этом решетка может принимать больше фотовозбужденных дырок и образовывать более сильные поверхностные свободные радикалы для окисления адсорбированных молекул. Однако такой способ получения не является практически применимым в случаях, когда пленку легированного лантаном TiO_2 требуется получать на материалах (подложках), отличных от титана.

Получение пленок оксида титана, легированных переходными металлами, на различных подложках является перспективным направлением современного материаловедения, поскольку формируемые материалы будут характеризоваться более высокой доступной поверхностью, а значит, будут иметь максимальную фотокаталитическую активность. Целью настоящей работы была разработка методики синтеза диоксида титана в тонкопленочном состоянии методом магнетронного распыления с последующей термической обработкой, легирование его лантаном и исследование структуры и оптических свойств полученных пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез металлических пленок осуществлялся в вакуумной установке магнетронным методом [12]. В качестве подложек применялся монокристаллический кремний и плавный кварц, очистка которого осуществлялась в хромовой смеси с последующей отмывкой в деионизованной воде. Перед процессом осаждения вакуумная камера откачивалась диффузионным насосом до остаточного давления 6×10^{-6} Торр. Разряд возбуждался в аргоне марки ВЧ при давлении 2×10^{-3} Торр. Осаждение титана осуществлялось при напряжении 500 В и силе тока 0.5 А, а лантана — при напряжении 300 В и силе тока 0.2 А. Материалом катода служили мишень металлического титана и мишень металлического лантана с содержанием примесей не более 0.01 ат.%. Толщина пленок задавалась временем осаждения. Скорость осаждения пленок титана составила 12 нм/с, а лантана — 2 нм/с. На первом этапе на подложках из кремния и кварца формировалась пленка Ti толщиной ~80 нм, которая подвергалась термическому окислению при температуре $T=723$ К. Затем на пленку окисленного титана наносилась пленка лантана, толщина получившейся двухслойной системы составила ~125 нм. Окисление пленок осуществля-

лось в кварцевом реакторе печи резистивного нагрева в потоке кислорода в течение 30 мин при температурах: $T=723$ К, $T=873$ К и $T=1023$ К. Образцы также подвергались импульсной фотонной обработке (ИФО) в течение 1.7 с при режиме: $I=216$ А, $E_{\text{и}}=240$ Дж/см².

Рентгенофазовый анализ (РФА) пленочных систем проводили на дифрактометре ARL X'TRA от Thermo Scientific на $\text{Cu-K}\alpha$ излучении ($\lambda=1.54056$ Å). Сопровождающая данный прибор база рентнограмм ICDD в редакции 2007 г. позволила идентифицировать пики полученных дифрактограмм оксидных пленок.

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

Исследование морфологии поверхности пленок проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47PRO. АСМ-изображения, полученные в полуконтактном режиме с использованием кантилевера NSG11S, позволили оценить шероховатость поверхности пленок, степень упорядоченности и выявить зависимость размера и структуры зерна от условий формирования пленок.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование эволюции фазового состава пленок после магнетронного распыления, термического окисления при температурах: $T=723$ К, $T=873$ К и $T=1023$ К, и последующей ИФО было проведено методом РФА.

В пленке титана, окисленного при температуре $T=723$ К (рис. 1, *кривая 1*) преобладающей оказалась фаза TiO_2 орторомбической модификации, кроме того, на дифрактограмме присутствует отклик TiO моноклинной модификации. В пленке, полученной после осаждения лантана (рис. 1, *кривая 2*), были обнаружены следующие оксидные фазы титана и лантана: оксид TiO_2 со структурой рутила и оксид La_2O_3 кубической модификации. В процессе термического окисления исследуемой системы в ее фазовом составе происходили следующие изменения. При температуре $T=723$ К (рис. 1, *кривая 3*) сформировалась фаза сложного оксида $\text{La}_2(\text{Ti}_2\text{O}_7)$ орторомбической модификации, также на дифрактограмме наблюдается рефлекс

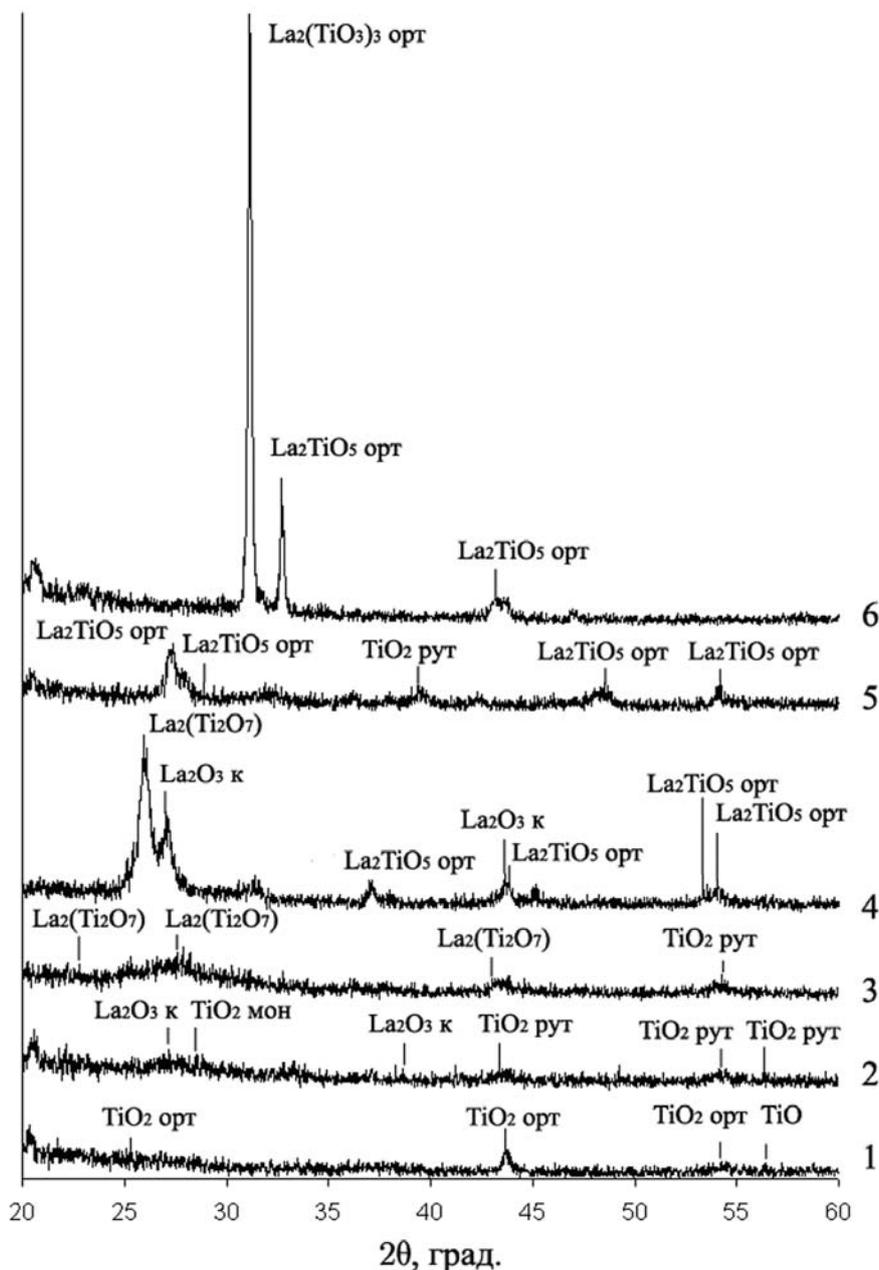


Рис. 1. Дифрактограммы пленок TiO_2 и TiO_2 , легированного La, после магнетронного распыления, термического оксидирования при различных температурах и импульсной фотонной обработки

фазы TiO_2 со структурой рутила. При повышении температуры оксидирования до $T=873$ K (рис. 1, кривая 4) наряду с уже сформировавшейся фазой $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ орторомбической модификации, формируется фаза сложного оксида La_2TiO_5 орторомбической модификации, на дифрактограмме присутствует отклик фазы оксида La_2O_3 кубической модификации. При дальнейшем увеличении температуры до $T=1023$ K (рис. 1, кривая 5) в системе наблюдается наличие фазы сложного оксида

La_2TiO_5 орторомбической модификации, фазы диоксида титана TiO_2 со структурой рутила. После ИФО (рис. 1, кривая 6) сформированной структуры на дифрактограмме полученной пленки обнаружены фазы титаната лантана $\text{La}_2(\text{TiO}_3)_3$ орторомбической модификации и сложного оксида La_2TiO_5 орторомбической модификации.

Результаты исследования микроструктуры и толщины пленок методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) представлены на рис. 2.

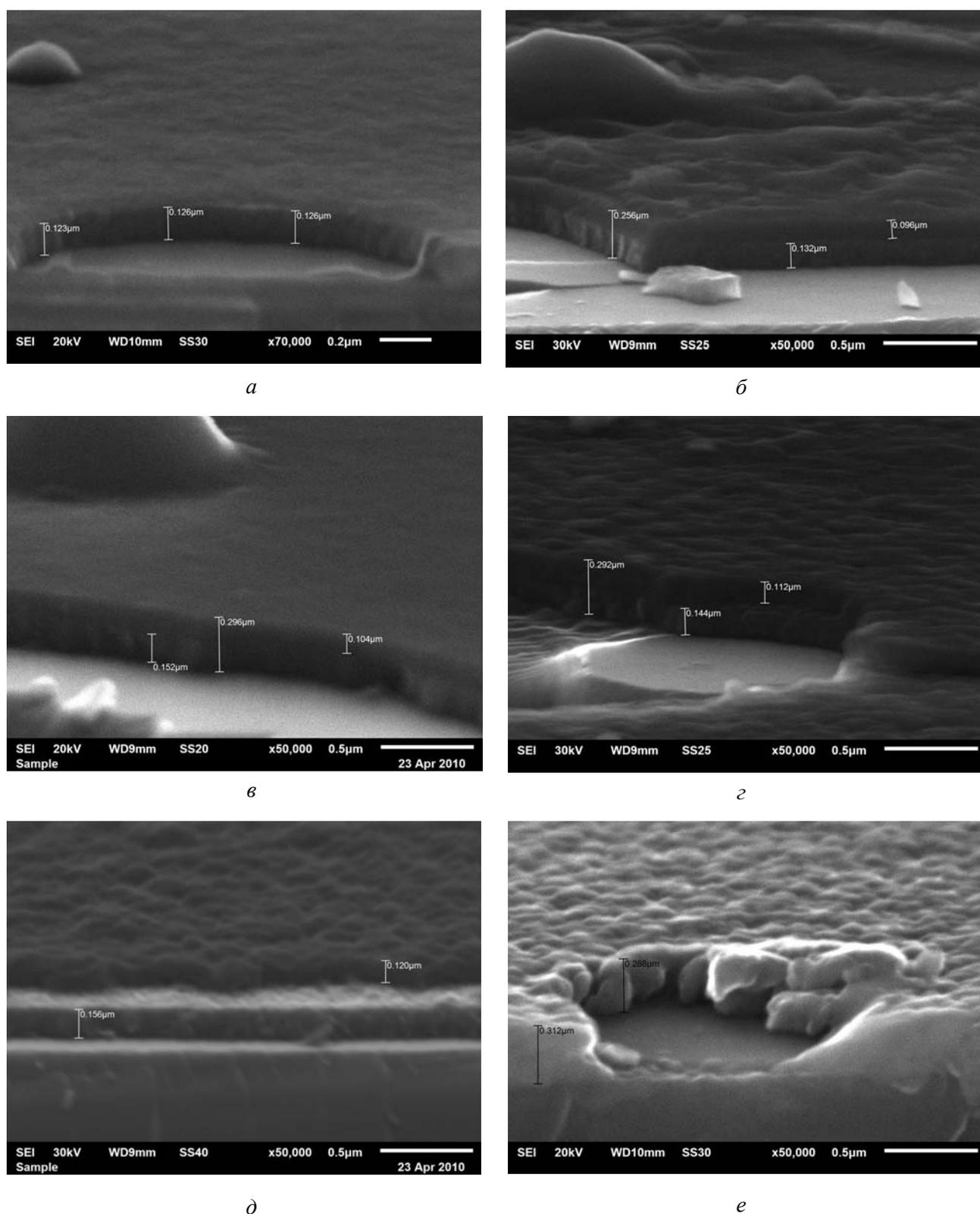


Рис. 2. Микрофотографии поверхности и скола пленочных систем: TiO_2/Si после термического оксидирования металлического титана при температуре $T=723$ К (*a*); $\text{La}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ после осаждения лантана (*б*); $\text{La}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ после термического оксидирования при температурах: $T=723$ К (*в*), $T=873$ К (*г*) и $T=1023$ К (*д*), и последующей импульсной фотонной обработки (*е*)

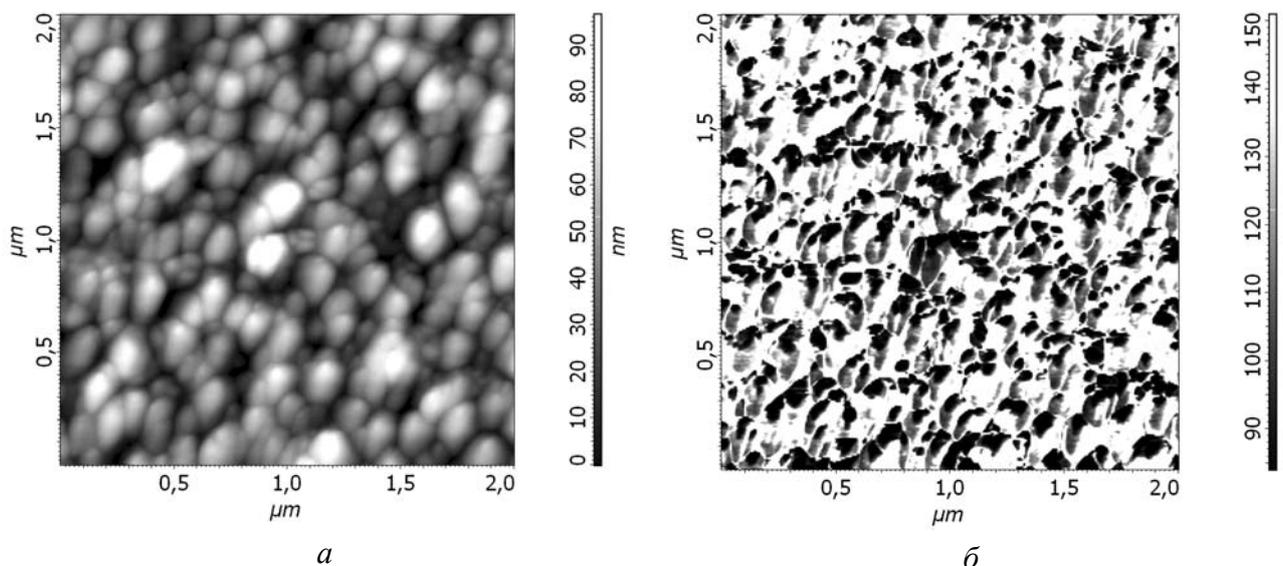


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности 2×2 мкм² структуры La/TiO₂/Si после термического оксидирования при температуре 1023 К: топография поверхности (а) фазовый контраст (б)

На первом этапе на подложках из кремния и кварца формировалась пленка металлического Ti толщиной ~80 нм. После термического оксидирования при температуре $T=723$ К толщина оксидного слоя составляет ~125 нм (рис. 2а). Затем на пленку окисленного титана наносилась пленка лантана, толщина получившейся двухслойной системы составила ~250 нм (рис. 2б). Микрофотографии пленочной системы La/TiO₂/Si после термического оксидирования при различных температурах приведены на рис. 2в, 2г, 2д, соответственно. Толщина оксидного слоя составляет ~300 нм. При термическом оксидировании перемешивания слоев не происходит, граница раздела слоев оксида титана и оксида лантана прослеживается при всех температурах оксидирования. Микрофотография поверхности и скола пленочной системы La/TiO₂/Si после ИФО приведена на рис. 2е. Толщина пленки составляет ~300 нм. Пленка однородная, границы раздела слоев оксида титана и оксида лантана не наблюдается.

АСМ-изображения поверхности пленок структуры La/TiO₂/Si после термического оксидирования при температуре $T=1023$ К представлены на рис. 3. Формируемая пленка сложного оксида имеет гладкую поверхность со средним значением шероховатости 12,22 нм. Для этого оксида характерны зерна размером 150—200 нм, высотой (Z) от 50 нм до 85 нм. Пленки отличаются однородностью рельефа поверхности. Самая высокая плотность (1400) принадлежит зернам с размерами

по высоте 35—50 нм. Топография поверхности пленки (рис. 3а) и фазовый контраст (рис. 3б) структуры La/TiO₂/Si после термического оксидирования при температуре 1023 К показывают наличие в пленке двух оксидных фаз, согласно данным РФА, это сложные оксиды La₂TiO₅ и La₂(TiO₃)₃.

Спектры пропускания пленок структуры La/TiO₂/Si после термического оксидирования при температурах: $T=723$ К, $T=873$ К и $T=1023$ К и последующей ИФО представлены на рис. 4 (кривая 1 — после напыления лантана на диоксид титана, кривые 2, 3, 4 — после термического оксидирования в потоке кислорода при температурах: $T=723$ К, $T=873$ К и $T=1023$ К, соответственно, кривая 5 — после ИФО). Исследуемые образцы прозрачны в области 350—900 нм. Коэффициент пропускания в этой области составляет ~90%. С ростом температуры термического оксидирования и после ИФО происходит незначительное уменьшение прозрачности. В области пропускания наблюдается интерференционная картина, что указывает на равномерность пленки по толщине. Полоса поглощения расположена в ультрафиолетовой области — от 190 до 350 нм.

Проведенный анализ краевого поглощения дает основания утверждать, что в полученных нами пленках поглощение света происходит за счет прямых разрешенных межзонных переходов. Для трех последних режимов обработки ($T=873$ К, $T=1023$ К и ИФО) наблюдается сложная структу-

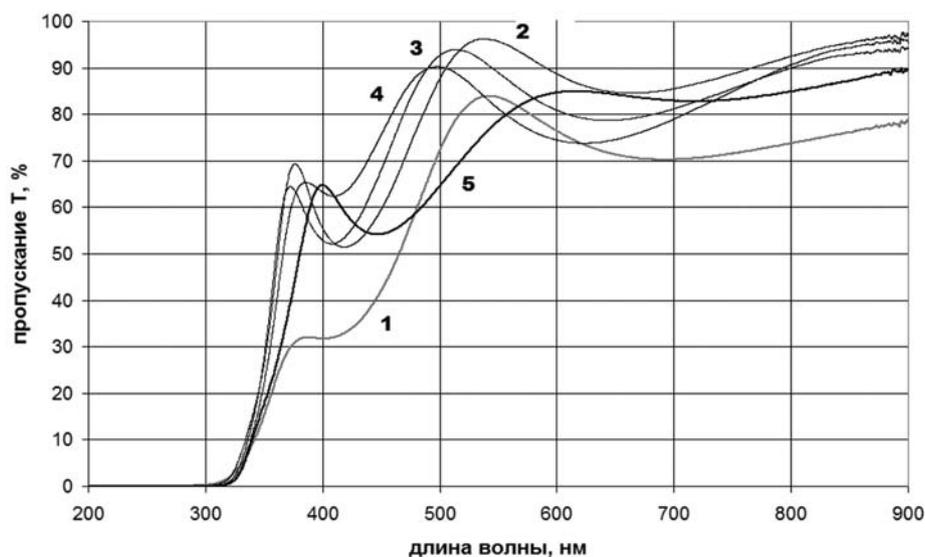


Рис. 4. Спектры пропускания пленок TiO_2 , легированного лантаном, на кварце после термического оксидирования в потоке кислорода при $T=723$ К, $T=873$ К, $T=1023$ К и последующей импульсной фотонной обработки

ра края поглощения, связанная с гетерофазностью пленки, т.е. наблюдаемый сложный край, является суперпозицией краев поглощения фаз, входящих в состав пленки. Энергии прямых переходов для образца после ИФО составляют $E_{\text{gd1}} = 3.70$ и $E_{\text{gd2}} = 3.06$ эВ, что может быть связано с вкладом в спектр поглощения от фаз $\text{La}_2(\text{TiO}_3)_3$ и La_2TiO_5 , соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом магнетронного распыления с последующим термическим оксидированием и ИФО была синтезирована пленка, содержащая фазы сложных оксидов на основе титана и лантана: титанат лантана $\text{La}_2(\text{TiO}_3)_3$ орторомбической модификации и сложный оксид La_2TiO_5 орторомбической модификации. Сопоставляя результаты, полученные методом растровой электронной микроскопии и абсорбционной спектроскопии, можно сделать вывод о том, что после термооксидирования гетероструктуры $\text{La}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ сохраняется двухслойная структура пленки, состоящая из слоя диоксида титана и оксида лантана, которые имеют высокие коэффициенты пропускания в области от 350 до 900 нм, что и является причиной высокой прозрачности (~95%) исследуемой двухслойной пленки. Иная картина наблюдается для пленки, подвергавшейся импульсной фотонной обработке, ее коэффициент пропускания в спектральном диапазоне от 350 до 900 нм ниже, чем у двухслойных пленок после термического оксидирования. В ре-

зультате ИФО сформировалась пленка сложного оксида, оптические характеристики которой отличны от характеристик исходных пленок, состоящих из оксидов лантана и титана. Согласно данным РФА, преобладающей фазой в пленке является титанат лантана $\text{La}_2(\text{TiO}_3)_3$. Анализ краевого поглощения показал, что полученные значения энергии прямых переходов для образца после ИФО составляют $E_{\text{gd1}} = 3.70$ и $E_{\text{gd2}} = 3.06$ эВ, что может быть связано с вкладом в спектр поглощения от фаз $\text{La}_2(\text{TiO}_3)_3$ и La_2TiO_5 , соответственно, поскольку эти значения отличны от энергий прямых переходов для диоксида титана $E_{\text{gd}} = 3.47$ эВ [13] и оксида лантана $E_{\text{gd}} = 5.70$ эВ [14]. В основе механизма образования сложных оксидных фаз на основе титана и лантана состава $\text{La}_2(\text{TiO}_3)_3$ и La_2TiO_5 лежит высокотемпературное взаимодействие двух оксидов: TiO_2 и La_2O_3 , осуществляемое под воздействием импульсной фотонной обработки.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы Министерства образования и науки Российской Федерации (Госконтракт № П603).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Katoh M., Aihara H., Horikawa T., Tomida T. // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 298. P. 805—809.
2. Liu G., Zhang X., Xu Y., et al. // Chemosphere. 2004. V. 55. P. 1287—1291.
3. Mozia S., Tomaszewska M., Kosowska B., et al. // Appl. Catal. B: Environ. 2005. V. 55. P. 195—200.

4. Kim H. R., Lee T. G., Shul Y. G. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2007. V. 185. P. 156—160.
5. Li F. B., Li X. Z., Hou M. F. // Appl. Catal. B: Environ. 2004. V. 48. P. 185—194.
6. Li F. B., Li X. Z., Ao C. H., et al. // Chemosphere. 2005. V. 59. P. 787—800.
7. Liqiang J., Xiaojun S., Baifu X., et al. // J. Solid Chem. 2004. V. 177. P. 3375—3382.
8. Ranjit K. T., Cohen H., Willner I., et al. // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. P. 5273—5280.
9. Ranjit K. T., Willner I., Bossmann S. H., et al. // J. Catal. 2001. V. 204. P. 305—313.
10. Ranjit K. T., Willner I., Bossmann S. H., et al. // Environ. Sci. Technol. 2001. V. 35. P. 1544—1549.
11. Wu Xiaohong, Ding Xianbo, Qin Wei, et al. // Journal of hazardous. 2006. V. 137. № 1. P. 192—197.
12. Данилин Б. С., Сырчин В. К. Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982. 72 с.
13. Герасименко Ю. В., Логачева В. А., Ховив А. М. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 2. С. 113—118.
14. Логачева В. А., Лукин А. Н., Тихонова Ю. А. и др. // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 10. С. 1254—1259.

Герасименко Юлия Владимировна — к.ф.-мат.н., старший научный сотрудник кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208445, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

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

Бабушкина Елена Владимировна — к.ф.-м.н., доцент кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208445, e-mail: lena@phys.vsu.ru

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

Gerasimenko Yuliya V. — PhD (physical and mathematical sciences), senior scientific employee of chair «General and Inorganic Chemistry», Voronezh State University; tel: (4732) 208445, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

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

Babushkina Elena V. — PhD (physical and mathematical sciences), senior lecturer of chair «General and Inorganic Chemistry», Voronezh State University; tel: (4732) 208445, e-mail: lena@phys.vsu.ru

Khoviv Aleksander M. — grand PhD, professor, first pro-rector, Voronezh State University; tel.: (4732) 772633, e-mail: khoviv@vsu.ru