

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»**

На правах рукописи

Сунь Чжилэй

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК ОКСИНИТРИДОВ
ТИТАНА МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ, ИХ
СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И СВОЙСТВА**

01.04.07 Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук, профессор
Пичугин Владимир Федорович

Томск – 2020 г.

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	9
1.1 Пленки оксинитридов титана: применение и ограничения	9
1.2 Структура и свойства пленок оксинитридов титана, осажденных МР: влияние режимов распыления	11
1.2.1 Влияние мощности магнетронного разряда (МР)	12
1.2.2 Влияние рабочего давления	14
1.2.3 Влияние состава рабочей атмосферы.....	18
1.2.4 Влияние электрического смещения на подложке.....	20
1.2.5 Влияние толщины пленки	23
1.2.6 Влияние температуры отжига.....	25
1.3 Фотокаталитические характеристики пленок оксинитридов титана.....	26
1.4 Контактный угол смачивания и поверхностная энергия пленок оксинитридов титана.....	34
Глава 2. Материалы и методы исследования	42
2.1 Установка магнетронного распыления “УВН-200МИ”	42
2.2 Установка магнетронного распыления “ТИОН-2М”	44
2.3 Исследование плазмы МР методом двойного зонда Ленгмюра	48
2.4 Образцы для исследований	51
2.5 Измерение температуры подложки в процессе осаждения пленки	52
2.6 Методы структурного анализа.....	52
2.7 Данные диагностика плазмы и измерение температуры подложки	53
Глава 3. Структурные особенности и свойства азотсодержащих пленок оксидов титана (N-TiO ₂), осажденные МР при удельной мощности 2,7 Вт/см ²	58
3.1 Толщина и показатель преломления пленок N-TiO ₂ осажденных МР, влияние термического отжига	58
3.2 Исследование кристаллической структуры N-TiO ₂ пленок, осажденных МР, влияние термического отжига, данные рамановской спектроскопии	60
3.3 Фазовый состав N-TiO ₂ пленок, осажденных МР.....	64
3.4 Исследование химического состава N-TiO ₂ пленок, осажденных МР	66
3.5 Топография поверхности пленок N-TiO ₂ , осажденные МР.....	69

3.6 Исследование пленок N-TiO ₂ методом оптической спектроскопии в УФ и видимом диапазоне света	73
3.7 Контактный угол смачивания пленок N-TiO ₂ , осажденных МР	77
Заключение	80
Глава 4. Структурные особенности и свойства азотсодержащих пленок оксидов титана (N-TiO ₂), осажденные МР при удельной мощности 5,4 Вт/см ²	81
4.1 Толщина и показатель преломления пленок N-TiO ₂ , выращенных при мощности 2 кВт, влияние термической обработки.....	81
4.2 Исследование структуры и молекулярного состава N-TiO ₂ пленок методом рамановской спектроскопии	82
4.3 Фазовый состав пленок N-TiO ₂ , осажденных методом МР.....	85
4.4 Исследование структуры и молекулярного состава N-TiO ₂ пленок методами РФЭС и ИК спектроскопии.....	95
4.5 Топография и шероховатость поверхности N-TiO ₂ пленок, осажденных методом МР	99
4.6 Оптические характеристики пленок N-TiO ₂ в УФ и видимом диапазоне света .	102
4.7 Контактный угол смачивания пленок N-TiO ₂ , осажденных МР при удельной мощности 5,4 Вт/см ²	106
Заключение	108
Глава 5. Влияние режимов магнетронного осаждения на структуру и свойства пленок оксинитридов титана	109
5.1 Влияние изменения мощности разряда напыления и последующего отжига на структуру пленки оксинитридов титана	109
Заключение	118
5.2 Влияние состава рабочего газа и отрицательного смещения на подложке на структуру пленок оксинитридов титана, осажденного методом МР	119
Заключение	126
Основные выводы	128
Список литературы	129

Введение

Актуальность темы исследования. В настоящее время большое внимание привлекают тонкие пленки на основе оксида титана TiO_2 , предназначенные для применения в солнечной энергетике, деградации загрязняющих веществ, в силу их фотокаталитической активности и настраиваемой смачиваемости, а также в биомедицине.

Обычно наблюдаемые кристаллические структуры полученных пленок TiO_2 представляют собой анатаз и рутил. Анатаз обладает высокой фотокаталитической активностью и фотоиндуцированной гидрофильностью, а рутил обладает высоким показателем преломления и термо-стабильностью. Более того, двойная система анатаз-рутил может демонстрировать многообещающие характеристики в гетерогенном фотокатализе благодаря дефектам на границе кристаллитов. Известно, что поверхность пленки TiO_2 может быть гидрофобной или гидрофильной, а высокая фотокаталитическая активность в сочетании с гидрофильной поверхностью может сделать пленку TiO_2 пригодной для самоочищающегося применения с разложением поглощенных примесей активными формами кислорода (АФК) в состоянии полного контакта с водой. Следовательно, можно ожидать, что поликристаллическая пленка TiO_2 с фазами анатаза и рутила будет иметь лучшие свойства для биомедицинского применения.

Степень разработанности темы. До последнего времени выполнен значительный объем исследований, посвященных получению оксинитридных плёнок титана методом реактивного магнетронного распыления (РМР). Следует отметить работы Шаповалова В.И., J.-M. Chappe, N. Martin, D. Depla, M. Fenker и др., в которых показана принципиальная возможность формирования Ti-N-O плёночных покрытий с различной степенью кристалличности. В настоящее время применение пленки TiO_2 ограничено по нескольким причинам. Во-первых, фотокаталитическая активность TiO_2 ограничена шириной запрещенной зоны (3,2 эВ для анатаза и 3,0 эВ для рутила) и высокой скоростью рекомбинации электронов и дырок. Во-вторых, смачиваемость поверхности пленки TiO_2 обычно проявляет низкую стабильность. В-третьих, по-прежнему сложно достичь нескольких оптимальных свойств одновременно в одной пленке TiO_2 .

Фотокаталитическая активность и смачиваемость поверхности пленки TiO_2 тесно взаимосвязаны, однако фотокаталитическая активность и смачиваемость пленок на основе TiO_2 не часто исследовались одновременно ранее. Кроме того, хотя N-легирование и последующий отжиг широко используются для обработки TiO_2 , совместное влияние N-легирования и последующего отжига на структуру и свойства пленки TiO_2 остаётся слабоизученным и остается предметом широких дискуссий.

В связи с вышеперечисленными проблемами, **целью настоящей работы** является установление закономерностей формирования покрытий оксинитридов титана методом реактивного магнетронного распыления и установление особенностей их структуры и свойств в зависимости от режимов осаждения и последующей термической обработки.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Исследовать параметры плазмы методом зонда Ленгмюра, установить закономерности изменения температуры электронов и концентрации ионов в зависимости от режимов распыления.
2. Получить тонкие пленки оксинитридов титана (N-TiO_2) методом реактивного магнетронного распыления, установить закономерности формирования их структурно-фазового состава и физико-химических свойств в зависимости от условий осаждения.
3. Провести последующий термический отжиг пленок и установить закономерности влияния отжига на структурно-фазовые характеристики и свойства N-TiO_2 покрытий.
4. Провести комплексный анализ экспериментальных данных с целью установления особенностей влияния изменения соотношения N_2/O_2 в составе плазмы и термической обработки на структуру, оптические характеристики, параметры запрещенной зоны и смачиваемость пленок.

Научная новизна работы:

1. Установлено, что повышение мощности плазменного разряда приводит к увеличению концентрации ионов, уменьшению температуры электронов и

повышению температуры подложки, в то же время, изменение соотношения расхода N_2/O_2 не оказывает существенного влияния на параметры плазмы.

2. Показано, что осаждение пленок $N-TiO_2$ методом реактивного магнетронного распыления при удельной мощности $2,7 \text{ Вт/см}^2$ в среде кислорода приводит к формированию двухфазной структуры TiO_2 в форме анатаз+рутил в соотношении 1/2; увеличение содержания азота в составе плазмы приводит к формированию $N-TiO_2$ пленок с двухфазной TiO_2 структурой анатаз+рутил в соотношении 2,6/1.

3. Установлено, что поверхность пленок, выращенных при удельной мощности $2,7 \text{ Вт/см}^2$ является гидрофобной со значением контактного угла смачивания от 100° до 88° , а термический отжиг приводит к росту гидрофильности поверхности со значением контактного угла от 45° до 15° с увеличением отношения N_2/O_2 в плазме от 1 до 3.

4. Показано, что изменение отношения N_2/O_2 в плазме от 0 до 3 приводит к уменьшению доли анатаза в составе пленок, выращенных при удельной мощности $5,4 \text{ Вт/см}^2$, от 100% до 0%. Предложена модель фазового перехода анатаз-рутил, в $N-TiO_2$ пленке обусловленного ростом содержания азота в плазме.

5. Установлено, что динамическое осаждение в режиме $5,4 \text{ Вт/см}^2$ (60 мин) + $8,1 \text{ Вт/см}^2$ (30 мин) позволяет получить пленку с более высоким содержанием рутила в пленке (75%) при низком соотношении N_2/O_2 , в сравнении с осаждением при мощности $5,4 \text{ Вт/см}^2$ (<9%) или $8,1 \text{ Вт/см}^2$ (<15%).

Теоретическая значимость работы заключается в установлении взаимосвязи между структурой и свойствами пленок $N-TiO_2$, в моделировании механизмов фазового перехода, установлении изменения ширины запрещенной зоны и смачиваемости пленок в результате роста содержания азота в составе плазмы и последующего термического воздействия.

Практическая значимость работы. Представленные в работе данные являются основой для разработки технологии формирования азотсодержащих покрытий на основе оксида титана. Подготовленные $N-TiO_2$ пленки могут быть использованы в различных областях электроники, солнечной энергетики,

фотокатализе, в качестве самоочищающейся пленки, и для модифицирования поверхности медицинских имплантатов.

Методология и методы исследования. В научно-квалификационной работе для исследования структуры и свойств пленок оксинитридов титана и диагностики плазмы использовались следующие методы: метод двойного зонда Ленгмюра, спектральная эллипсометрия, рентгеновская дифракция при скользящем и обычном режиме, рамановская спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), ИК спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), спектрофотометрия в видимом и ближнем УФ диапазоне, метод сидячей капли и измерение поверхностной энергии.

Статистическая обработка результатов проводилась с помощью программ Mathematics, PowderCell, Gwyddion, CrystalSleuth, Origion.

Научные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Изменение соотношения N_2/O_2 в составе плазмы магнетронного разряда в интервале 0–3 не оказывает существенного (в пределах погрешностей измерения) влияния на концентрацию ионов, температуру электронов и температуру подложки.

2. В пленках $N-TiO_2$, осажденных при удельной мощности 2,7 Вт/см², легирование азотом и отжиг приводят к изменению кристаллической структуры от аморфной до поликристаллической с долей анатаза 49%; уменьшению ширины запрещенной зоны от 3,39эВ до 3,25эВ; снижению краевого угла смачивания от 100° до 15°.

3. В пленках $N-TiO_2$, осажденных при мощности 5,4 Вт/см², увеличение соотношения N_2/O_2 в плазме от 0 до 3 приводит к фазовому переходу анатаз-рутил с уменьшением доли анатаза до 0% и увеличением доли рутила до 100% и гидрофилизации поверхности пленок.

4. Динамический процесс осаждения пленки: последовательность напыления при мощности 5,4 Вт/см² (60 мин) + напыление при мощности 8,1 Вт/см² (30 мин) позволяет получить кристаллическую пленку с преимущественным содержанием фазы рутила (~75 %).

Достоверность полученных результатов обеспечивается корректным использованием современного оборудования и методов исследования, и отсутствием противоречий между полученными данными и результатами других авторов.

Личный вклад автора. Все представленные результаты получены при личном участии автора. Разработка режимов напыления и отжига, подготовка N-TiO₂ пленок, проведение и анализ экспериментальных результатов, апробация результатов на международных конференциях. Постановка задач и анализ результатов выполнены совместно с научным руководителем и соавторами опубликованных работ.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях: XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Россия, г. Томск, 2017), The 13th International Forum on Strategic Technology (IFOST 2018) (China, Haerbin, 2018), Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2018) (Russia, Tomsk, 2018), 13-я международная конференция «Пленки и Покрытия – 2017» и 14-я международная конференция «Пленки и Покрытия – 2019» (Россия, г. Санкт-Петербург, 2019), XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Россия, г. Томск, 2020).

Публикации. Результаты научно-квалификационной работы изложены в 12 научных публикациях, из них 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 6 статей в журналах, входящих в базу данных SCOPUS и Web of Science из них 2 статьи в журналах Q1.

Структура и объем научно – квалификационной работы. Научно-квалификационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы, включающего 237 наименований. Полный объем работы – 154 листов машинописного текста, в том числе 85 рисунков и 15 таблиц.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Пленки оксинитридов титана: применение и ограничения

Диоксид титана TiO_2 , характеризующийся множеством уникальных свойств, широко исследован и применяется в различных областях. В настоящее время большое внимание привлекают тонкие пленки TiO_2 , предназначенные для солнечной энергетики и деградации загрязняющих веществ в силу их фотокаталитической активности и настраиваемой смачиваемости.

Обычно наблюдаемые кристаллические структуры полученных пленок TiO_2 представляют собой анатаз и рутил. Структура элементарной ячейки анатаза и рутила представлены на рисунке 1.1, а параметры кристаллической решетки анатаза и рутила диоксида титана приведены в Таблице 1-1.

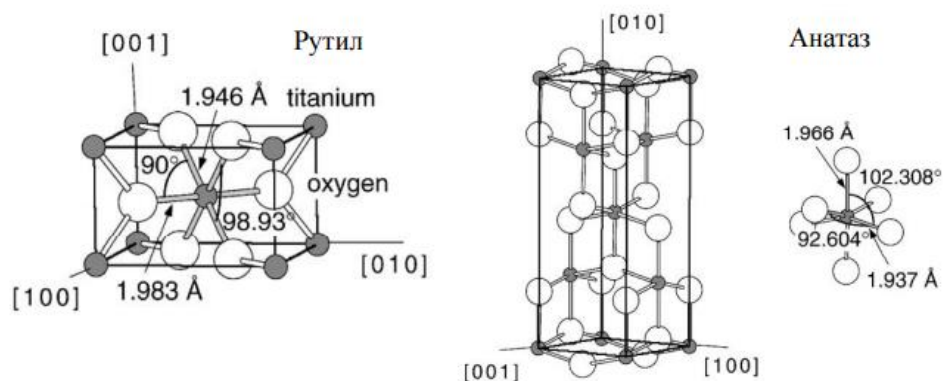


Рис. 1-1. Решетки рутила и анатаза.

Таблица 1-1. Основные характеристики кристаллических модификаций диоксида титана: анатаз и рутил

Характеристика	Анатаз	Рутил
Кристаллическая структура	тетрагональная	тетрагональная
Количество единиц в ячейке	4	2
Пространственная группа	$I4_1/amd$	$P4_2/mnm$
Параметры решётки (нм)	$a=0,3785$ $c=0,9514$	$a=0,4594$ $c=0,2958$
Плотность (кг/м^3)	3894	4250
Ширина запрещённой зоны (рассчитанные значения)	3,23 – 3,59	3,02 – 3,24
Ширина запрещённой зоны (экспериментальные значения)	~3,2	~3,0
Растворимость в HF	растворимый	нерастворимый
Растворимость в H_2O	нерастворимый	нерастворимый
Длина связи Ti–O (Å) (горизонтальное и вертикальное направления)	1,937 1,966	1,946 1,983

Анатаз TiO_2 обладает высокой фотокаталитической активностью и фотоиндуцированной гидрофильностью, а рутил обладает высоким показателем преломления и термо-стабильностью. Более того, двойная система анатаз-рутил может демонстрировать многообещающие характеристики в гетерогенном фотокатализе благодаря дефектам на границе кристаллитов. Известно, что поверхность пленки TiO_2 может быть гидрофобной или гидрофильной, а высокая фотокаталитическая активность в сочетании с гидрофильной поверхностью может сделать пленку TiO_2 пригодной для самоочищающегося применения с разложением адсорбированных примесей активными формами кислорода (АФК) в состоянии полного контакта с водой. Следовательно, можно ожидать, что поликристаллическая пленка TiO_2 с фазами анатаза и рутила будет иметь улучшенные свойства для биомедицинского применения.

В настоящее время применение пленки TiO_2 ограничено по нескольким причинам. Во-первых, фотокаталитическая активность TiO_2 ограничена шириной запрещенной зоны (3,2 эВ для анатаза и 3,0 эВ для рутила) и высокой скоростью рекомбинации электронов и дырок. Во-вторых, смачиваемость поверхности пленки TiO_2 обычно проявляет низкую стабильность из-за высокой чувствительности к состоянию поверхности. В-третьих, по-прежнему сложно достичь нескольких оптимальных свойств одновременно в одной пленке TiO_2 .

Чтобы повысить эффективность использования света пленкой TiO_2 , было уделено внимание легированию третьими элементами. Азот является одной из распространенных легирующих примесей и, поскольку азот только лишь на 6% больше кислорода, его атомы могут замещать атомы кислорода в регулярных узлах, либо размещаться в междоузлиях решетки TiO_2 , что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны путем смешивания состояний $\text{N}2p\text{--O}2p$ и приводит к появлению локальных состояний в запрещенной зоне. Кроме того, последующий отжиг пленки TiO_2 является еще одним эффективным подходом для улучшения фотокаталитических характеристик за счет сужения ширины запрещенной зоны, в то время как сообщалось, что отожженная пленка TiO_2 демонстрирует повышение гидрофильности.

Фотокаталитическая активность и смачиваемость поверхности пленки TiO_2 тесно взаимосвязаны: --OH группы на поверхности пленки играют ключевую роль

в обоих свойствах, действуя в качестве АФК и повышая гидрофильность соответственно; гидрофильная поверхность может улучшить фотокаталитические характеристики, обеспечивая более активные участки на поверхности пленки; На фотокаталитическую активность и смачиваемость пленки TiO_2 могут влиять общие параметры структуры: толщина пленки, пористость, фазовый состав, размер зерна, топография поверхности, химический состав и дефекты, которые, в свою очередь, зависят от синтеза пленки и последующей обработки.

1.2 Структура и свойства пленок оксинитридов титана, осажденных МР: влияние режимов распыления

На фотокаталитическую активность, смачиваемость, механические и биологические свойства тонких пленок на основе TiO_2 влияют шероховатость поверхности, размер зерна, фазовый состав, дефекты, пористость, химический состав поверхности [1-3], которые, в свою очередь, зависят от условий синтеза [4].

В настоящее время тонкие пленки на основе TiO_2 могут быть получены с использованием импульсного лазерного осаждения [5], золь-гель методом [6], методом распыления электронным или ионным пучком [7], химическим осаждением из паровой фазы [8], магнетронным распылением [9]. По сравнению с другими, метод магнетронного распыления (МР) позволяет наносить однородные пленки с низким уровнем загрязнения и высокой адгезией к подложке на большой площади при относительно низкой температуре [10,11]. Кроме того, как сообщалось в ряде статей [12-14], структуру и свойства осажденных пленок можно контролировать путем изменения параметров магнетронного распыления, таких как давление газа, электрическое смещение на подложке, поток химически активного газа, температура подложки, поток и энергия ионов при плазменной обработке [12-14]. Таким образом, индивидуальное и корректирующее влияние параметров распыления на рост пленки широко обсуждается в настоящее время, и разрабатываются новые методики для приготовления тонких пленок с определенной структурой и свойствами.

1.2.1 Влияние мощности магнетронного разряда (МР)

В процессе магнетронного распыления (высокочастотное МР, среднечастотное МР, МР на постоянном токе, импульсное МР), повышение мощности разряда приводит к усилению распыления мишени частицами реактивных газов, в результате которого увеличивается число распыляемых частиц мишени и их энергия. Соответственно, увеличивается скорость осаждения и подвижность осаждаемых частиц [15,16]. Поэтому мощность разряда может заметно влиять на рост пленки и ее свойства.

Зависимость скорости осаждения от мощности разряда исследована во ряде работ, в которых показано, что скорость осаждения линейно растет с увеличением мощности разряда [17,18].

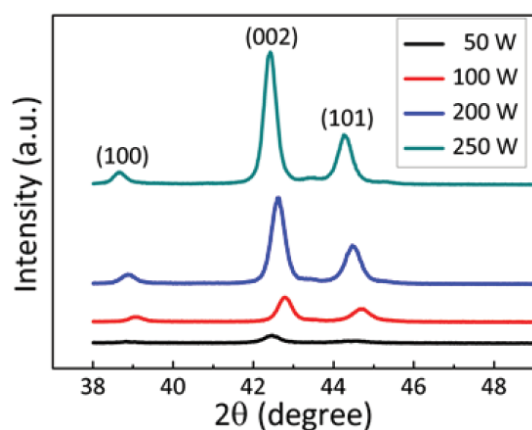


Рис. 1-2. Дифрактограммы Ru пленок, напыленных при разных мощностях. [19]

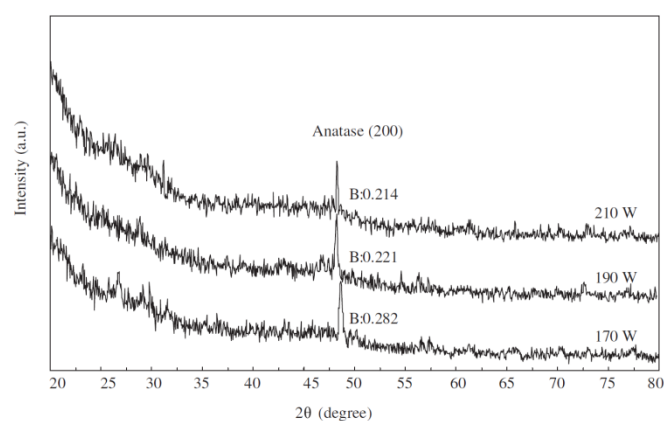


Рис. 1-3. Дифрактограммы TiO₂ пленок, напыленных при разных мощностях, В - значение FWHM. [20]

Высокая энергия и заметная диффузия падающих частиц влияют на структуру пленки и приводят к росту её кристалличности. На Рис. 1-2 показаны дифрактограммы пленок Ru, осажденных при разных мощностях [19]. Как можно видеть, с увеличением мощности увеличивается интенсивность пиков (100), (002) и (101), и уменьшается их ширина на полувысоте (FWHM). Это показывает, что с ростом мощности разряда увеличивается степень кристалличности и размер зерен.

Дифрактограммы для пленок TiO₂, осажденных методом МР (Рис. 1-3) показывают, что пленки являются кристаллическими со структурой анатаза с

ориентацией (200) [20]. Интенсивность дифракционных пиков практически не меняется с увеличением мощности, но значение FWHM уменьшается от 0,282 до 0,214, и рассчитанный размер зерен увеличивается от 30,9 нм до 40,5 нм. Это показывает, что при повышении мощности разряда происходит только коалесценция кристаллитов, а общая степень кристаллизации не изменяется. Данные, приведенные в работе [16] также показывают, что степень кристалличности пленки не монотонно изменяется с увеличением мощности.

Кроме того, изменение мощности, также, может приводить к изменению преимущественной текстуры пленки [21]. В итоге, мощность разряда может значительно влиять на структуру осажденной пленки, но точный механизм этого явления нуждается в дальнейшем исследовании.

Одновременно, кроме изменения кристаллической структуры и толщины пленки, увеличение мощности еще приводит и к образованию более компактной непрерывной пленки с повышенной шероховатостью, как показывают данные для пленок TiO_2 , осажденных методом МР, представленные на Рис. 1-4.

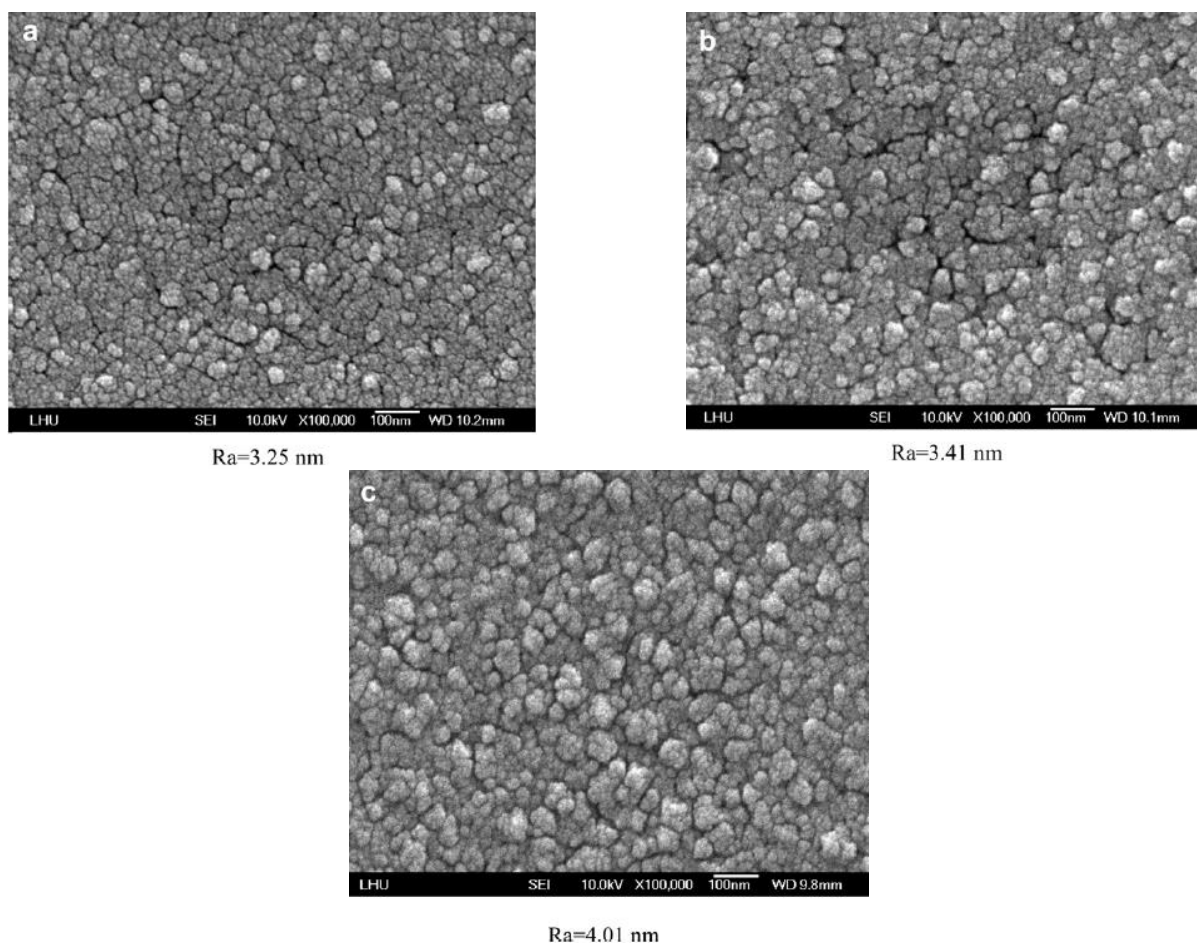


Рис. 1-4. СЭМ изображения TiO_2 пленок, напыленных при мощности: 170 Вт, 190

Из Рис. 1-4 видно, что с увеличением мощности от 170 Вт до 210 Вт параметр шероховатости R_a увеличивалась от 3,25 нм до 4,01 нм. Кроме этого, можно заметить укрупнение зерен, что находится в согласии с результатами XRD. Похожий результат также был наблюден в [22], где с увеличением мощности от 170 Вт до 210 Вт параметр шероховатости R_a увеличивалась от 3,26 нм до 4,84 нм.

Образование сплошной пленки без пустот и коалесценция зерен сильно влияют на смачиваемость [20], электрические [16], оптические [15,16] и механические [23] свойства пленки.

1.2.2 Влияние рабочего давления

Рабочее давление оказывает влияние на фазовый состав, структуру и свойства пленки путем изменения энергии частиц плазме, распыляющих мишень и осаждаемых на подложку.

С повышением давления в камере при постоянной температуре плотность частиц увеличивается, что приводит к уменьшению энергии частиц в плазме из-за усиления взаимного рассеяния [15,24], и к уменьшению катодного потенциала [25], и это может влиять на энергию распыляемых частиц.

При этом наблюдается, во-первых, уменьшение скорости осаждения пленки, так как повышение давления уменьшает длину свободного пробега частиц и энергию ионов газов, и, в результате, уменьшается коэффициент распыления мишени. Взаимосвязь между давлением и длиной свободного пробега можно описать по формуле: [26]

$$\lambda_m = \frac{k_B T}{r_{sg}^2 \pi P},$$

где λ_m - средняя длина свободного пробега, k_B - константа Больцмана, T - температура газа, r_{sg} - межатомное разделение атомов, и P - рабочее давление.

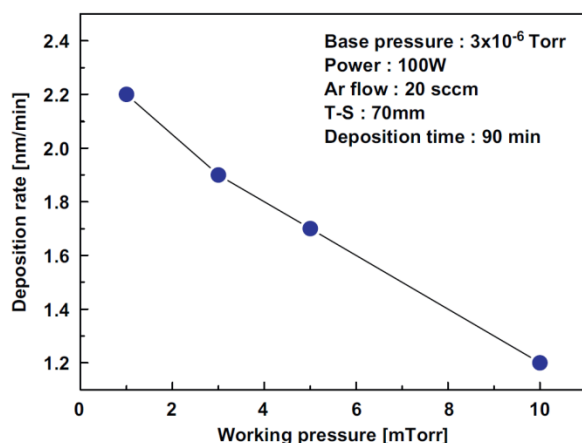


Рис. 1-5. График зависимости скорости осаждения TiO_2 пленки от рабочего давления. [26]

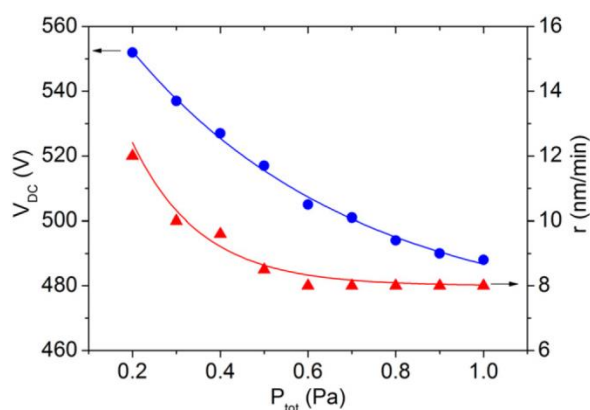


Рис. 1-6. График зависимости скорости осаждения TiO_2 пленки от рабочего давления. [27]

На Рис. 1-5 и 1-6 представлены графики зависимости скорости осаждения TiO_2 пленки в разных системах от рабочего давления. Данные [26] показывают, что скорость осаждения линейно падает с увеличением давлением, а в [27] скорость осаждения быстро уменьшается квазилинейным образом в области низкого давления, и становится почти постоянной при высоком давлении.

Во-вторых, изменение энергии частиц, падающих на подложку, влияет на кристаллическую структуру пленки. Одновременное изменение скорости осаждения и толщины пленки тоже может влиять на структуру пленки, что обычно контролируется временем напыления. Нужно отметить, что здесь энергия падающих частиц уже включает температуру подложки, если отсутствует дополнительный нагрев.

Как правило, пленка TiO_2 имеет 2 стабильных фазы: анатаз и рутил, но в осажденных пленках всегда присутствует некоторая доля аморфной фазы. Требуемая энергия для образования этих структур определяет соотношение фаз: аморфная фаза < анатаз < рутил. Уменьшение энергии частиц вследствие увеличения давления обычно приводит к уменьшению степени кристалличности, переходу из некоторой структуры в другую, требующей меньше энергии.

На Рис. 1-7 и 1-8 [27, 28] представлены дифрактограммы пленок TiO_2 , осажденных при разных давлениях в разных системах магнетронного распыления.

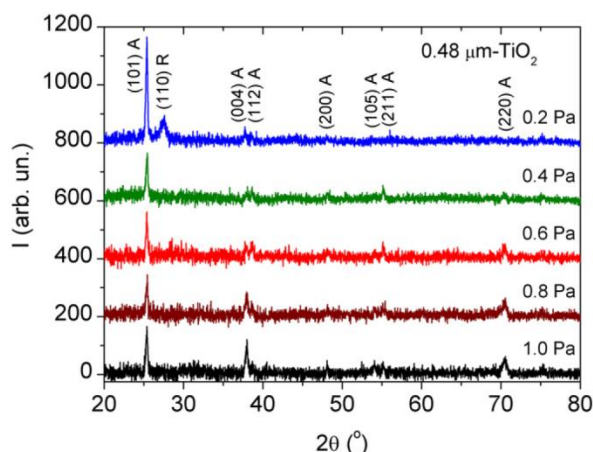


Рис. 1-7. Дифрактограммы TiO_2 пленок с толщиной 0,48 мкм, осажденных при различных давлениях от 0,2 до 1,0 Па. [27]

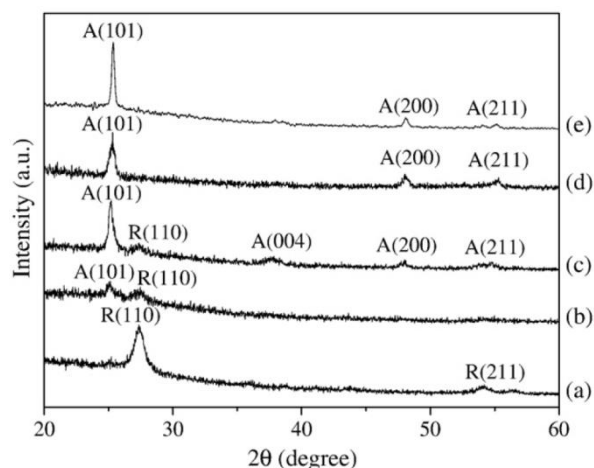


Рис. 1-8. Дифрактограммы TiO_2 пленок, осажденных при различных давлениях. (а) - (е): 0,12, 0,56, 1,12, 1,68 и 2,24 Па. [28]

Из Рис. 1-7 видно, что в пленке, осажденной при давлении 0,2 Па, кроме фазы анатаза, присутствует фаза рутила с ориентацией (110). С увеличением давления рутил исчезает, и остаётся только фаза анатаза с различными ориентациями. Кроме этого, интенсивность рефлекса (101) анатаза уменьшается, а пики анатаза (220) и (004) становятся заметно интенсивнее. Такое изменение дифрактограмм можно объяснить с точки зрения энергии, требуемой для образования определенной фазы и ориентации. Подобные результаты были получены и в работах [29,30].

Фазовый переход анатаз-рутил хорошо иллюстрируется данными, представленными на Рис. 1-8. С увеличением давления, фазовый состав пленок TiO_2 изменяется от рутила через смесь анатаз-рутил с ростом давления до чистого анатаза. Одновременно можно заметить, что степень кристалличности сначала уменьшается и потом увеличивается, размер зерен при давлении 2,24 Па является максимальным. Полученные результаты не получили удовлетворительного объяснения до настоящего времени.

В работе [31] исследовался фазовый состав пленок TiO_2 , осажденных при различном давлении: 0.4, 0.8, 1.0 и 1.4 Па (Рис. 1-9).

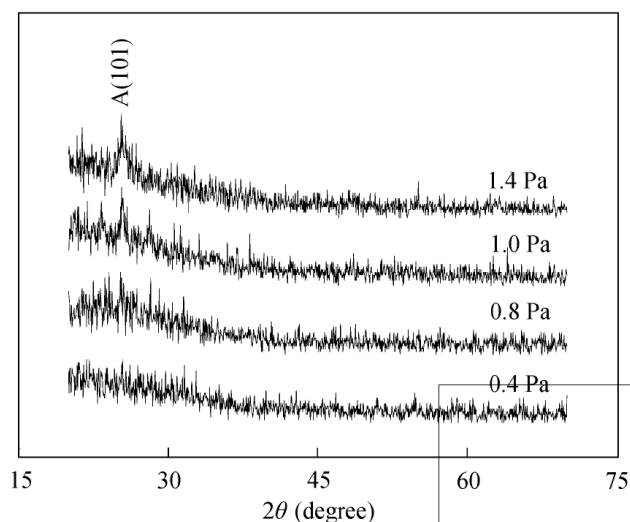


Рис. 1-9. Дифрактограммы TiO₂ пленок, осажденных при различных давлениях. [31]

Когда давление относительно низкое: 0.4 и 0.8 Па, пленки являются аморфными, с увеличением давления до 1.0 и 1.4 Па появляется пик анатаза (101), а пики рутила отсутствуют во всех пленках. Авторы провели отжиг, после которого рутил также не наблюдался в пленках. Они полагают, что энергия частиц при низком давлении достаточна для перехода анатаз-рутил, однако недостаточно для образования крупных кристаллитов рутила, поэтому на дифрактограммах отсутствуют рефлексы рутила, при более высоком давлении энергия частиц уменьшается до уровня образования анатаза, и появляется пик анатаза. К сожалению авторы не использовали метод рамановской спектроскопии, который позволяет успешно мониторировать соотношение анатаз-рутил в пленках TiO₂.

В-третьих, рабочее давление оказывает влияние на морфологию пленки. Низкая энергия рассеянных частиц при высоком давлении приводит к низкой подвижности адатомов на поверхности подложки, так что образуются явные выступы (зерна) и впадины в результате агрегации адатомов, а при низком давлении получается упакованная пленка с гладкой морфологией, соответственно шероховатость увеличивается с повышением давления. В [21] отмечено повышение шероховатости TiO₂ пленок от 13,5 до 95,6 нм при увеличении давлении осаждения от 0,67 до 2,67 Па.

Аналогичные результаты характерны и для других оксидных пленок, например, для пленок ZnO, осажденных при разных давлениях [32].

1.2.3 Влияние состава рабочей атмосферы

Рабочая атмосфера, или тип рабочих газов (инертный, реактивный), определяет режим магнетронного распыления в случае металлического катода, и определены металлический, переходный, и реактивный режимы, которые характеризуются своими процессами от распыления до осаждения, и пленки характеризуются, соответственно, разным химическим составом, структурой и свойствами.

Соотношение расхода газов влияет на скорость осаждения пленки за счет изменения коэффициента распыления поверхности мишени. В [11] исследовалось влияние парциального давления кислорода в смеси $\text{Ar}+\text{O}_2$ на структуру и свойства пленок TiO_2 . На Рис. 1-10 представлен график зависимости скорости осаждения от парциального давления кислорода, из которого видно, что с увеличением содержания кислорода скорость осаждения уменьшается. Можно выделить 2 режима: переходный с более высоким коэффициентом распыления катода, когда парциальное давление кислорода меньше 10% и поверхность катода слабо покрыта оксидом; и оксидный (один из реактивных режимов) с большим содержанием кислорода, который имеет более низкую скорость осаждения пленки из-за того, что большая часть катода покрыта оксидом титана и низкого коэффициента распыления.

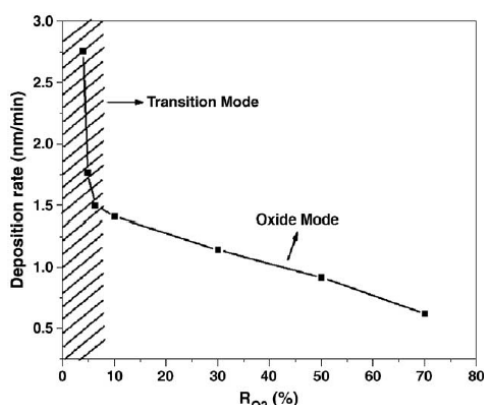


Рис. 1-10. График зависимости скорости осаждения пленок TiO_2 от парциального давления кислорода.
Катод - Ti [11]

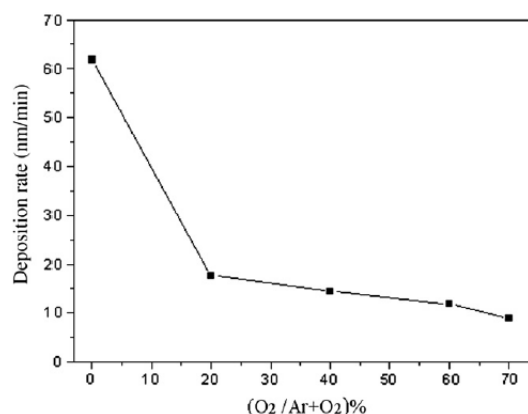


Рис. 1-11. График зависимости скорости осаждения пленок TiO_2 от парциального давления кислорода.
Катод - TiO_2 [33]

В работе [33] в которой был использован катод из TiO_2 (99,995%) также наблюдалась тенденция уменьшения скорости осаждения с увеличением содержания кислорода в составе рабочего газа, как показано на Рис. 1-11. В этом случае уменьшение скорости осаждения, главным образом, вызвано более низким значением коэффициента распыления мишени TiO_2 ионами кислорода.

Влияние парциального давления кислорода на фазовый состав пленки подобно влиянию рабочего давления, т.е. изменение парциального давления O_2 приводит к изменению фазового состава и текстуры пленки с ориентацией на структурные элементы, текстурированные с меньше энергией образования.

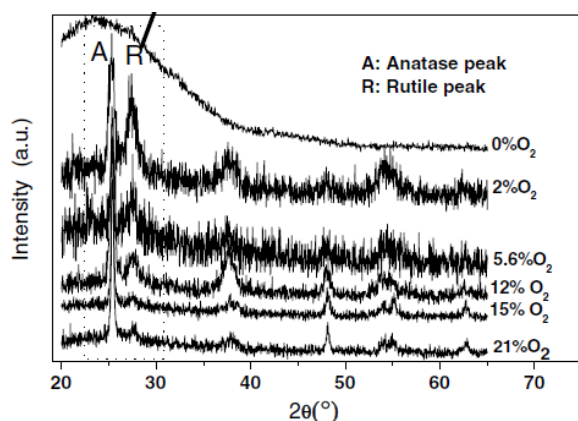


Рис. 1-12. Дифрактограммы пленок TiO_2 , напыленных при разных парциальных давлениях кислорода. Катод - TiO_2 [34]

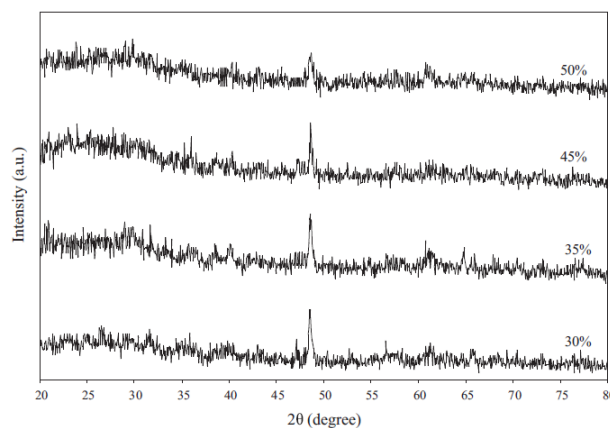
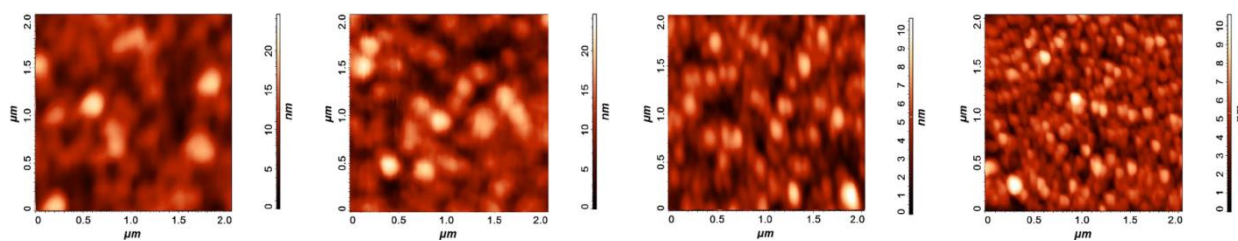


Рис. 1-13. Дифрактограммы пленок TiO_2 , напыленных при разных парциальных давлениях кислорода. Катод - Ti [22]

Данные работы [34] (Рис. 1-12) показывают, что с увеличением парциального давления O_2 интенсивность пика анатаза (101) увеличивается, а пик рутила (110) становится слабее. В работе [22] показано, что все напыленные пленки имеют одинаковый фазовый состав, что демонстрируют данные XRD (Рис. 1-13). На дифрактограммах наблюдается только один пик анатаза с ориентацией (220), а его интенсивность уменьшается при повышении содержания кислорода. Это может быть связано с усиленным столкновением частиц, недостаточной бомбардировкой подложки падающими частицами и низкой скоростью осаждения [30,34].



RMS 17,2 нм

RMS 11,6 нм

RMS 3,6 нм

RMS 2,6 нм

Рис. 1-14. АСМ изображения пленок TiO_2 , напыленных при соотношении $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{Ar})$: 0, 0,1, 0,2 и 0,3. Катод - TiO_2 [35]

В работе [35] показано, что с увеличением соотношения $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{Ar})$ уменьшается размер зерен и уменьшается шероховатость (см. Рис. 1-14). Данные результаты хорошо соглашаются с XRD дифрактограммами, где наблюдается уменьшение интенсивности пиков анатаза (101), (200) (211) и их уширение. Уменьшение шероховатости может быть вызвано более низкой энергией частиц, так что диффузия недостаточна для роста зерен.

1.2.4 Влияние электрического смещения на подложке

Электрическое смещение на подложке, как и рабочее давление, прямо влияет на энергию падающих частиц, которая пропорционально величине смещения [36]. Кроме этого, электрическое смещение на подложке вызывает ионную бомбардировку пленки, что приводит, во-первых, к перераспределению и более глубокому проникновению частиц в пленку, в результате чего получается более однородная и плотная пленка; во-вторых, к перераспылению поверхностного слоя пленки, т.е. уменьшению скорости осаждения.

Как показывают исследования скорость осаждения пленки $\text{nc}-(\text{Ti,Al})\text{N}_x/\text{a-SiN}_y$ [37] и Cu [38] уменьшается с ростом электрического смещения на подложке. В [37] отмечается, что увеличение отрицательного смещения до -100 В приводит к падению скорости осаждения вследствие удаления примесей, уплотнения пленки и частичного перераспыления пленки. При увеличении смещения скорость осаждения быстро уменьшается из-за усиленного перераспыления. В [38] для пленки Cu наблюдалось квазилинейное уменьшение скорости осаждения, что связано с уплотнением и перераспылением пленки.

Повышение энергии частиц приводит к фазовому переходу пленки: из аморфной в кристаллическую, либо из одной фазы в другую, более энергетически выгодную.

Из Рис. 1-15 видно, что при отсутствии смещения дифрактограмма показывает пики анатаза (101), (004), (200), (105) и (211); при смещении -100 В существует пик анатаза только с ориентацией (101), и возникают пики рутила (110) и (211); а в пленке, осажденной при смещении -200 В, присутствуют только фаза рутила (110) и (211). Аналогичные результаты были получены в [10], интенсивность пиков анатаза уменьшается с увеличением отрицательного смещения от 0 до 100 В, и при смещении выше 50 В появляется пик рутила (110), интенсивность которого увеличивается с повышением смещения (Рис. 1-16). Такой фазовый переход прямо связан с ростом энергии частиц. Вместе с тем, в [10] отмечено и уменьшение размера зерен от 31 до 21 нм.

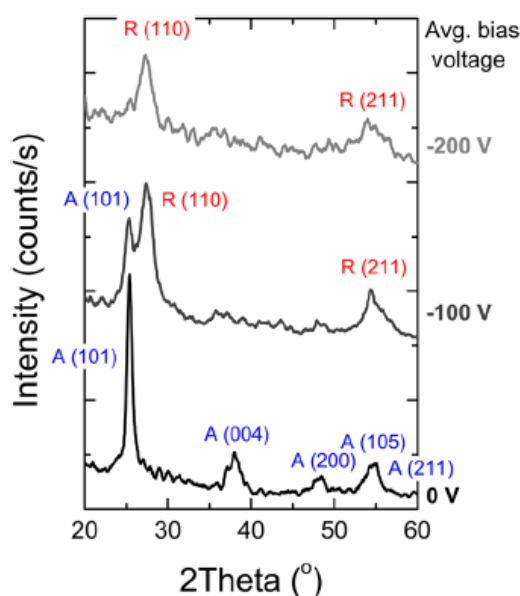


Рис. 1-15. Дифрактограммы пленок TiO_2 , напыленных при разных смещениях на подложке. [39]

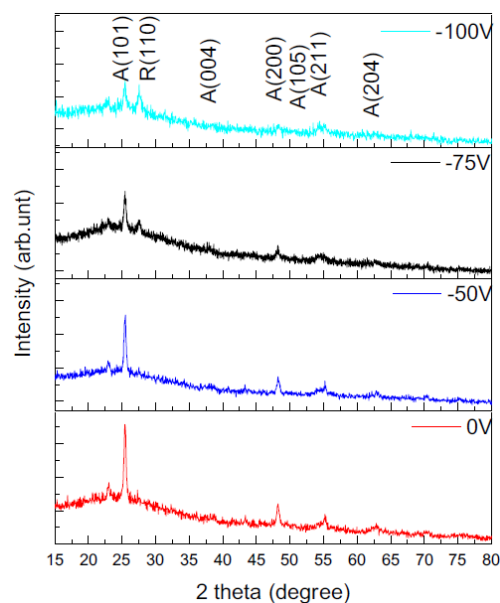


Рис. 1-16. Дифрактограммы пленок TiO_2 , напыленных при разных смещениях на подложке. [10]

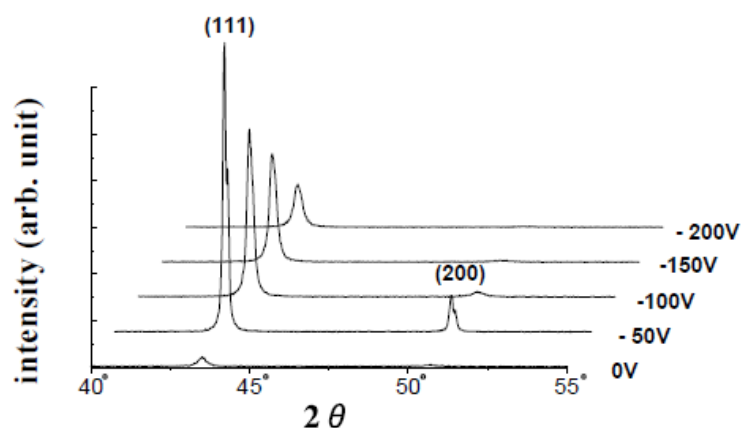


Рис. 1-17. Дифрактограммы пленок Cu, напыленных при разных смещениях подложки. [38]

На Рис. 1-17 показаны дифрактограммы пленок меди, напыленных при различных значениях смещения. При нулевом смещении наблюдается маленький пик меди (111); с ростом величины смещения до -50 В возникают 2 интенсивных пика (111) и (200), что показывает более высокую степень кристалличности; а с дальнейшим увеличением смещения уменьшается интенсивность пика (111) и исчезает пик (200). Измельчение зерен и уменьшение степени кристалличности связано с интенсивной ионной бомбардировкой растущей пленки, что нарушает процесс нуклеации и коалесценции.

На Рис. 1-18 показано поперечное сечение пленок TiO_2 , напыленных при смещении 0 и -150 В. Пленка имеет столбчатую зеренную микроструктуру, и можно четко наблюдать уширение столбцов с ростом смещения, т.е. дополнительное смещение приводит к уплотнению пленки.

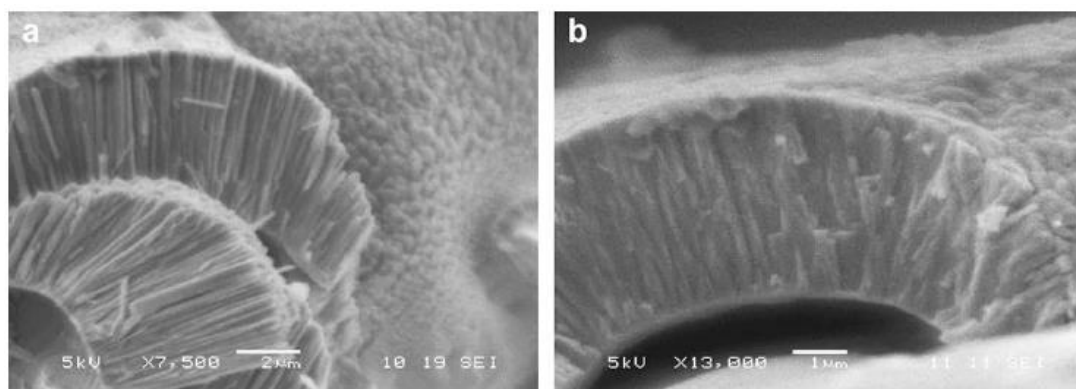


Рис. 1-18. Поперечные сечения пленок TiO_2 , напыленных при смещении 0 (a) и -150 (b) В. [40]

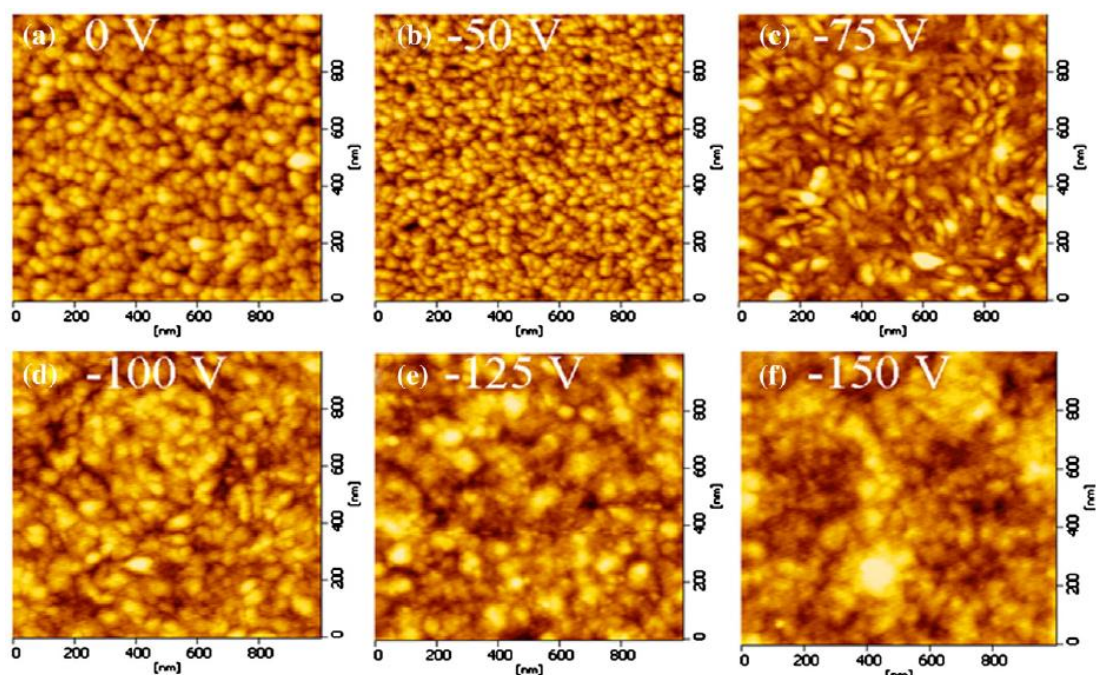


Рис. 1-19. АСМ изображения пленок TiO_2 , напыленных при разных смещениях. [41]

Морфология пленки зависит от диффузии частиц и эрозии поверхности налетающими частицами. Из Рис. 1-19 видно, что с увеличением смещения уменьшается шероховатость от 4,75 до 1,75 нм и это связывается с увеличением энергии налетающих частиц и усиленной ионной бомбардировкой. Но в [10] шероховатость увеличивается от 0,747 нм до 2,191 нм с повышением смещения от -25 до -50 В, и этот факт также объясняется увеличением энергии ионов Ti^+ .

Таким образом, морфология и текстура осаждаемого покрытия существенно определяется режимами процесса распыления мишени и осаждения пленки. Следует отметить, также, что эти вопросы достаточно индивидуальны для каждого режима работы магнетронной распылительной системы.

1.2.5 Влияние толщины пленки

Увеличение толщины пленки соответствует процессу роста пленки, т.е. эволюция кристаллической структуры, морфологии и свойств тесно связана с этапами роста пленки, такими как нуклеация, коалесценция и др.

В процессе напыления изменяется кристаллическая структура, т.е. происходят фазовые переходы, изменяется текстура и преимущественная

ориентация, размер зерен. На Рис. 1-20 показаны дифрактограммы пленок нитрида титана с разными толщинами.

Из Рис. 1-20 [42] видно, что в обеих пленках с толщиной 0,9 и 2,9 мкм присутствуют пики TiN (111), (200), (220), (311) и (222), но с разными интенсивностями и шириной на полувысоте. С увеличением толщины увеличивается интенсивность пика TiN (111), а остальные пики становятся слабее. В [42] заметили, что с увеличением толщины от 0,9 до 2,9 мкм размер зерна TiN (200) почти линейно уменьшается от 43,06 до 17,51 нм. Авторы полагают, что такие явления - это результат роста зерен для достижения минимальной энергии (поверхностной и деформации). Подобные результаты были представлены в работах [43, 44, 45].

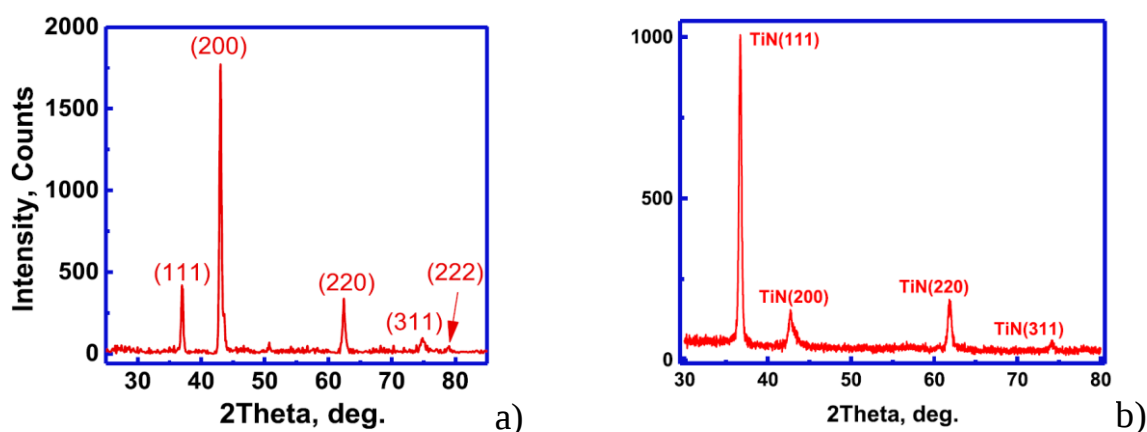


Рис. 1-20. Дифрактограммы пленок TiN с толщиной 0,9 мкм (а) и 2,9 мкм (б). [42]

Изменение морфологии пленки с увеличением толщины и увеличение шероховатости происходит вследствие коалесценции зерен [46].

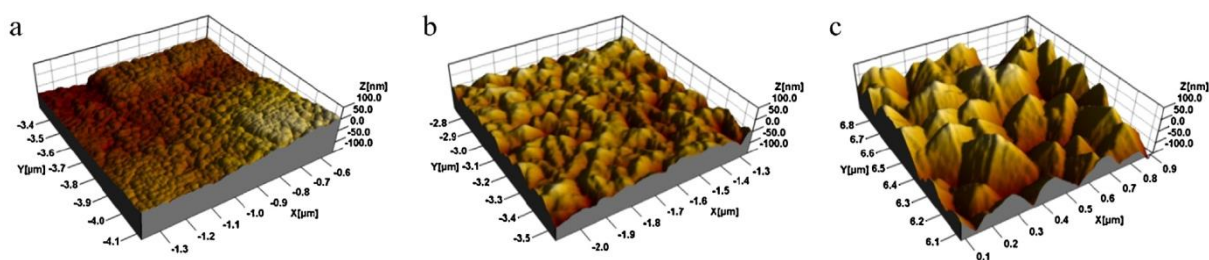


Рис. 1-21. АСМ изображения пленок TiO₂ с толщинами 100 нм (а), 500 нм (б) и 2 мкм (с). [47]

В пленке с большей толщиной наблюдаются более широкие столбцы, т.е. больший средний размер зерен, и более высокие значения шероховатости, как показано на Рис. 1-21 [47].

1.2.6 Влияние температуры отжига

Влияние температуры отжига на структуру и свойства осажденной TiO_2 пленки исследовано в работах [21,36,47-50]. Последующий отжиг, или дополнительный нагрев подложки в процессе напыления сильно влияет на рост зерен и эволюцию структуры в результате рекристаллизации.

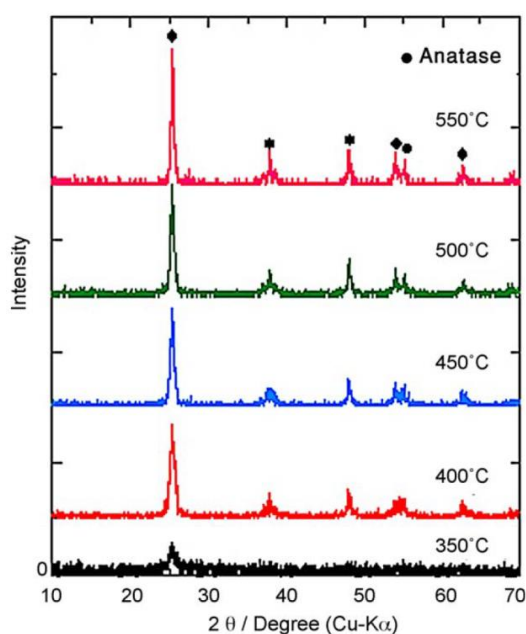


Рис. 1-22. Дифрактограммы пленок TiO_2 , нагретых до разных температур. [51]

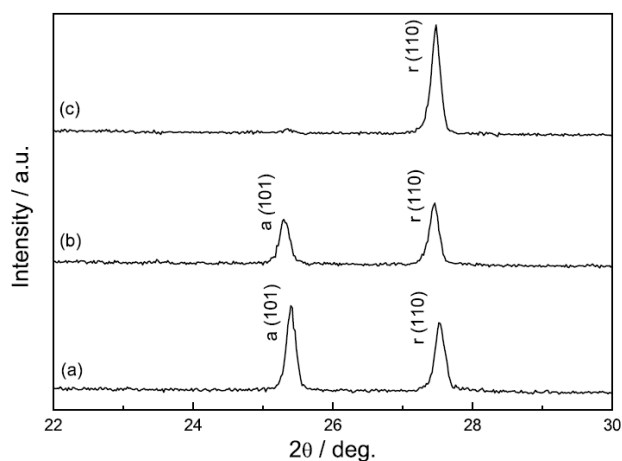


Рис. 1-23. Дифрактограммы пленок TiO_2 , нагретых до температур 800°C (a), 900°C (b) и 1000°C (c). [52]

В работе [51] исследовались пленки TiO_2 , нагретые до температуры от 350°C до 550°C 1 час на воздухе. Показано, что с увеличением температуры увеличивается интенсивность пиков анатаза, размер зерен также увеличивается от 7 нм до 31 нм. На Рис. 1-22 [51] и 1-23 [52] представлены дифрактограммы пленок TiO_2 , нагретых до разных температур.

Нужно отметить, что фазовый переход анатаз $\rightarrow$ рутил при отжиге происходит в диапазоне 400–1000°C в зависимости от конкретных условий [52].

Из Рис. 1-23 видно, что с увеличением температуры отжига от 800 до 1000°C уменьшается интенсивность пика анатаза (101), а усиливается пик рутила (110), что означает фазовый переход. Объемная доля анатаза уменьшается от 70% до почти 0%, а размер зерен увеличивается от 50 нм до 225 нм.

Рост зерен и эволюция структуры прямо отражаются в изменении морфологии пленки. На Рис. 1-24 показаны СЭМ изображения пленок TiO_2 , нагретых до температуры 300°C, 400°C и 500°C [53].

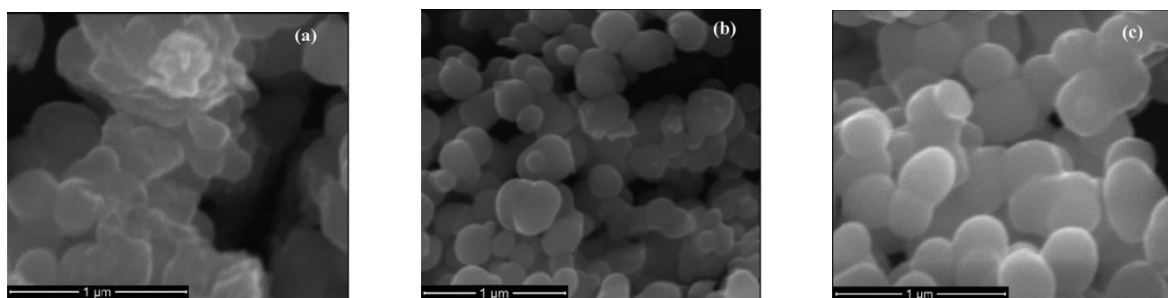


Рис. 1-24. СЭМ изображения пленок TiO_2 , нагретых до температуры 300°C (a), 400°C (b) и 500°C (c). [53]

Из Рис. 1-24 видно, что с увеличением температуры отжига морфология пленки постепенно изменяется, т.е. увеличивается размер зерен и получается более однородное распределение зерен. Аналогичные результаты наблюдаются и на пленках, полученных и иными методами. В пленках, осажденных методом погружения [54] при термическом воздействии происходит агрегация зерен и увеличивается шероховатость вследствие их укрупнения.

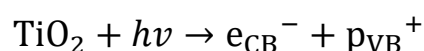
1.3 Фотокаталитические характеристики пленок оксинитридов титана

С развитием науки и технологии решаются многие экологические и энергетические проблемы, среди которых создание экологически чистых материалов/технологий новых типов является актуальной задачей [55,56]. Фотокатализ, который относится к группе передовых процессов окисления (AOPs), представляет собой чистый, безопасный и энергоустойчивый подход, и способствует полностью разлагать токсичные органические материалы в H_2O , O_2 , CO_2 др. [57,58]. С учетом этого, много исследований было ориентировано на

поиск материалов (в частности полупроводников) с высокой активностью фотокатализа и способов для их усиления. По сравнению с часто используемыми катализаторами (например, оксид графена GO [59], ZnO [60], нитрид углерода g-C₃N₄ [61], SnO₂ [62]), на TiO₂ в разных видах и особенно в виде тонкой пленки обращали больше внимания, в связи с его уникальными свойствами: нетоксичность, высокая механическая и химическая стабильность, высокая активность фотокатализа, настраиваемая смачиваемость и др. [63-64,14].

Фотокатализ соответствует серии окислительно-восстановительных реакций между полупроводником и адсорбированными на его поверхности веществами, которые происходят при облучении ультрафиолетовым или видимым светом на интерфейсе полупроводник-среда, где среда может быть газовой (в атмосфере, например) или водяной [65,66].

Если энергия кванта $h\nu$ сравнима с шириной запрещенной зоны E_g , то при облучении светом электроны e^- могут быть возбуждены и перейти из валентной зоны (VB) в зону проводимости (CB), оставляя дырки p^+ в валентной зоне (VB).



Для созданных электронов и дырок возможны 3 дальнейших процесса [67]: миграция на поверхность полупроводника; захват дефектами в объеме; и рекомбинация между собой. Центром рекомбинации могут служить дефекты, примеси и др., например, вакансии кислорода и примесный атом азота в случае азотосодержащего диоксида титана N-TiO₂. Среди 3 процессов только первый дает вклад в фотокатализ, только эти носители заряда могут участвовать в серии реакций, а остальные считаются вредными для повышения эффективности фотокатализа.

В процессе фотокатализа 2 реакции, как минимум, должны происходить одновременно на поверхности полупроводника [70]: окисление донора электрона (адсорбированной H₂O, например) дырками $h\nu_{\text{VB}}^+$; и восстановления акцептора (обычно кислорода) электронами e_{CB}^- .

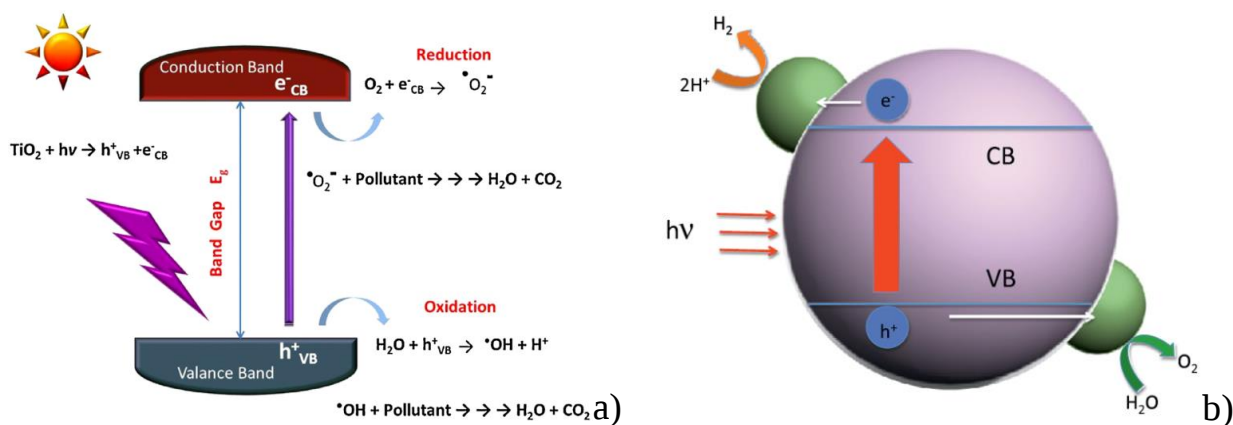
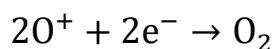
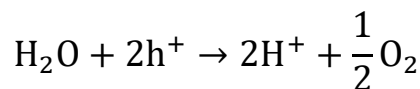
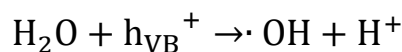
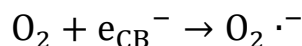


Рис. 1-25. Иллюстрация процесса деградации загрязнений (a) [68] и разделения воды (b) [69] на TiO_2 .

На Рис. 1-25 показаны схемы двух из применений TiO_2 как фотокатализатора: деградация загрязнений и разделение воды [69]. Разделение молекул воды на кислород и водород в результате реакций с носителями заряда выражаются формулами [69]:



Деградация органических загрязнений с помощью фотокатализа в воздухе или воде осуществляется активными формами кислорода (АФК, ROS), которые образуются в результате взаимодействия фотогенерированных носителей заряда (e_{CB}^- , h_{VB}^+) с молекулами кислорода и воды [71], и к ним относятся супероксидный радикал $\cdot\text{O}_2^-$, гидроксильный радикал $\cdot\text{OH}$ и др. Главные реакции образования ROS [70]:



Нужно отметить, что эти активные формы могут играть разные роли в процессе фотокатализа на разных полупроводниках, или разные группы активных форм могут образоваться на разных фотокатализаторах. В работе [72] Meng *et al.* исследовали влияние $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, h^+ на активность фотокатализа TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ и ZnO , используя трет-бутиловый спирт (ТБА), п-бензохинон (p-BQ) и оксалат натрия (SO) для ликвидации $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, h^+ в системе, соответственно. Было подтверждено, что супероксидный радикал $\cdot\text{O}_2^-$ и дырка h^+ играют

доминирующую роль в процессе фотокатализа на TiO_2 . Кроме этого, под влиянием UV излучения TiO_2 может проявлять повышенную гидрофильность из-за образования гидроксильных групп $-\text{OH}$ на поверхности TiO_2 [66], что считается полезным для процесса фотокатализа. Сочетание высокой активности фотокатализа и гидрофильности позволяет полупроводнику выполнить самоочищающую функцию, это и открыло широкое исследование TiO_2 как самоочищающего материала [71,41].

Несмотря на его уникальные свойства, применение TiO_2 как фотокатализатора в настоящее время еще сильно ограничено из-за широкой запрещенной зоны (3,2 эВ для анатаза и 3,0 эВ для рутила) и высокой скорости рекомбинации носителей заряда [5]. При этом фотокатализ может происходить только при облучении ультрафиолетовым излучением и с низкой эффективностью использования света [73]. С учетом этого, усиление fotocувствительности TiO_2 в области видимого света требуется для его применений.

Факторы, которые могут влиять на процесс фотокатализа, в целом можно разделить на 2 группы: это стехиометрия, химический состав, фазовый состав, топография поверхности, размер зерен, пористость, ширина запрещенной зоны и дефекты полупроводника [74,1-3]; температура, pH и др. среды [72,75,76]. Параметры второй группы можно прямо контролировать и измерить, а факторы первой группы зависят от метода и параметров подготовки полупроводника [4].

Часто наблюдаемые фазы в полученном TiO_2 – это анатаз и рутил, и обычно считается, что анатаз имеет большую активность фотокатализа с учетом [77]: (1) более высокое положение уровня Ферми (на 0.1 эВ) и, соответственно, большее количество образованной гидроксильной группы $-\text{OH}$ на поверхности TiO_2 ; (2) меньшей скорости рекомбинации $e^- - h^+$.

Теоретическое понимание и исследование обычно основано на расчёте плотности состояний для электронов (DOS) с помощью теории функционала плотности (DFT), учитывая разные аппроксимации. DOS представляет собой количество состояний, доступных для заполнения электронами. Полная электронная структура полупроводника определяется природой составляющих атомов/ионов, их радиусом, ионным состоянием, длиной связи и

кристаллографией [78]. В [79] M Landmann *et al.* рассчитали DOS для рутила, анатаза и брукита, используя HSE06 XC функционал, как показано на Рис. 1-26.

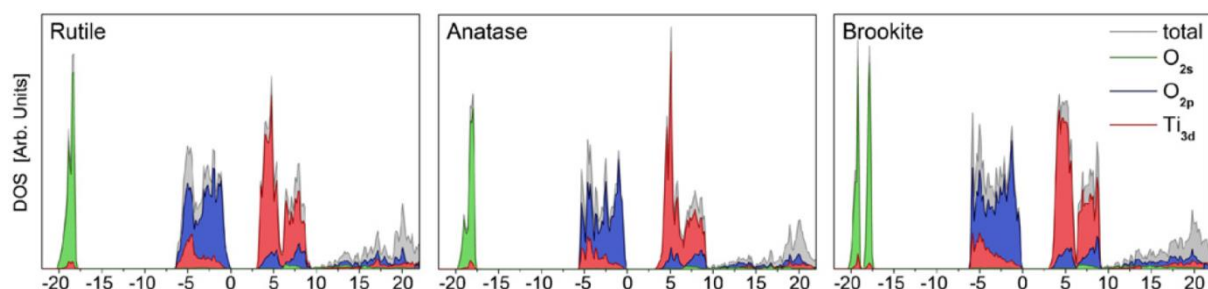


Рис. 1-26. Полные DOS рутила, анатаза, брукита, и части из них от Ti_{3d} , O_{2s} и O_{2p} . [79]

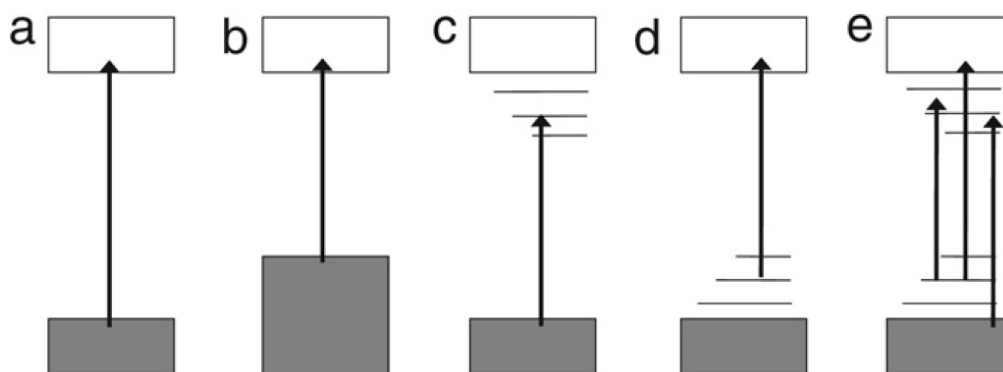


Рис. 1-27. Схемы механизма контроля ширины запрещенной зоны TiO_2 : (a) чистый TiO_2 ; (b) уменьшение щели путем легирования неметаллическим элементом; (c) введение уровней вакансии кислорода; (d) введение уровней примесных элементов в результате легирования неметаллическим элементом; (e) введение уровней вакансии кислорода и примесных элементов из-за легирования неметаллическим/металлическим элементом. [80]

До сих пор развивали разные способы для повышения эффективности работы TiO_2 как фотокатализатора, которые были проверены теоретически и экспериментально. Эти методы можно разделить на 2 подгруппы: (1) увеличение fotocувствительности в диапазоне видимого света путем уменьшения ширины запрещенной зоны или введения примесных энергетических уровней в запрещенной зоне; (2) разделение e^-h^+ пары для повышения их времени жизни. Схемы механизма методов первой подгруппы представлены на Рис. 1-27 [80].

Более конкретно эти способы разделяются на 5 подгрупп [81]: легирование металлическим элементом, легирование неметаллическим элементом, краситель-

сенсibilизация поверхности, создание гетероструктуры, и их совместное использование.

Разные металлические элементы были применены для легирования TiO_2 , например, Fe, Cu, Pd, Mn, Ag и др. Атомы металла способствуют заместить атом Ti и соответственно создать новые уровни энергии под зоной проводимости, хотя эти новые уровни тоже могут быть связаны с образованными вакансиями при легировании; во вторых фотогенерированные электроны могут попадать в ловушку иона металла, что для них более энергетически выгодно, при этом усилено разделение e^- - h^+ и повышена эффективность фотокатализа. В качестве примера на Рис. 1-28 представлена схема использования Pd-легированного TiO_2 для деградации красителя [82].

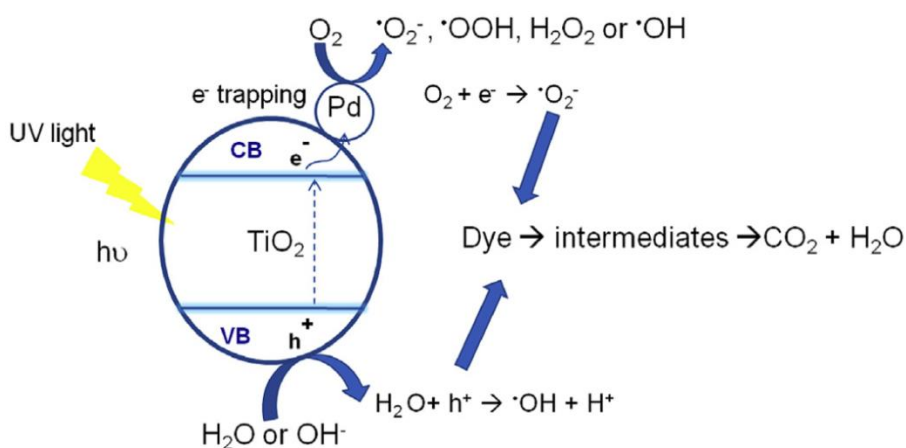


Рис. 1-28. Схема деградации красителя с помощью Pd-легированного TiO_2 . [82]

В случае краситель-сенсibilизации, видимым светом возбуждается краситель, а не TiO_2 . После этого краситель превращается в катионный радикал и переводит электрон в зону проводимости TiO_2 , потом электрон будет реагировать с адсорбированными молекулами кислорода и производить $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$ и другие ROS, которые будут участвовать в процессе фотокатализа. Нужно отметить, что сам краситель тоже будет разлагаться на CO_2 , H_2O и др. Конкретные формулы реакции представлены в [83], и на Рис. 1-29 показан механизм работы системы $\text{ARS(краситель)-TiO}_2$ для окисления бензилового спирта.

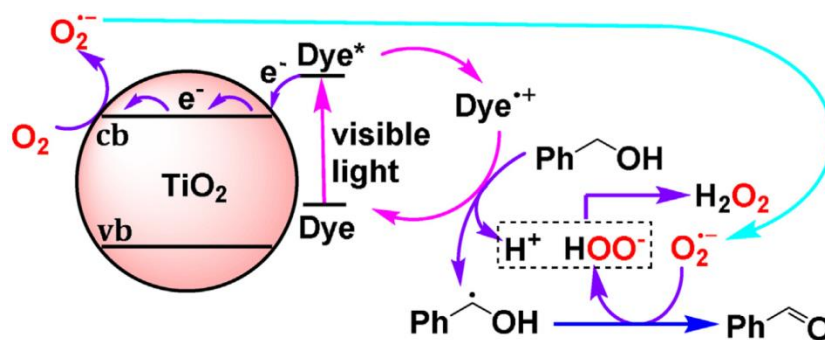


Рис. 1-29. Схема окисления бензилового спирта в системе ARS-TiO₂. [84]

Создание гетероструктуры также способствует повышению фотоактивности TiO₂. Принцип действия данного метода заключается в разделении пар e^-h^+ , при этом генерированные электроны из своей зоны проводимости попадают в другой полупроводник с нижним положением СВ [78]. Различные гетероструктуры были исследованы, например, анатаз-рутил [85], Fe₂O₃-TiO₂ [86], SnO₂-TiO₂-ZnO [87] и др. В системе SnO₂-TiO₂-ZnO, как показано на Рис. 1-30, электрон переходит из зоны проводимости ZnO в SnO₂, а дырка обратно, при этом осуществляется разделение носителей заряда.

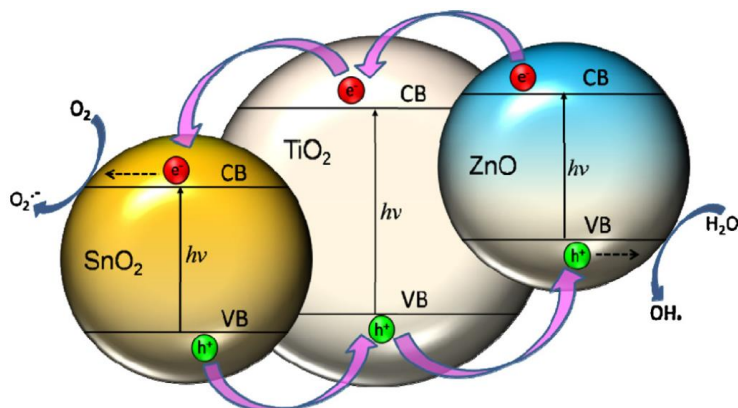


Рис. 1-30. Иллюстрация гетероструктуры SnO₂-TiO₂-ZnO. [87]

Среди неметаллических элементов для допирования (C [88], S [89] и др.), азот N является одним из перспективных [73] так как может замещать атом кислорода в регулярном узле, либо находиться в междоузельной позиции решетки TiO₂ [90], как показано на Рис. 1-31.

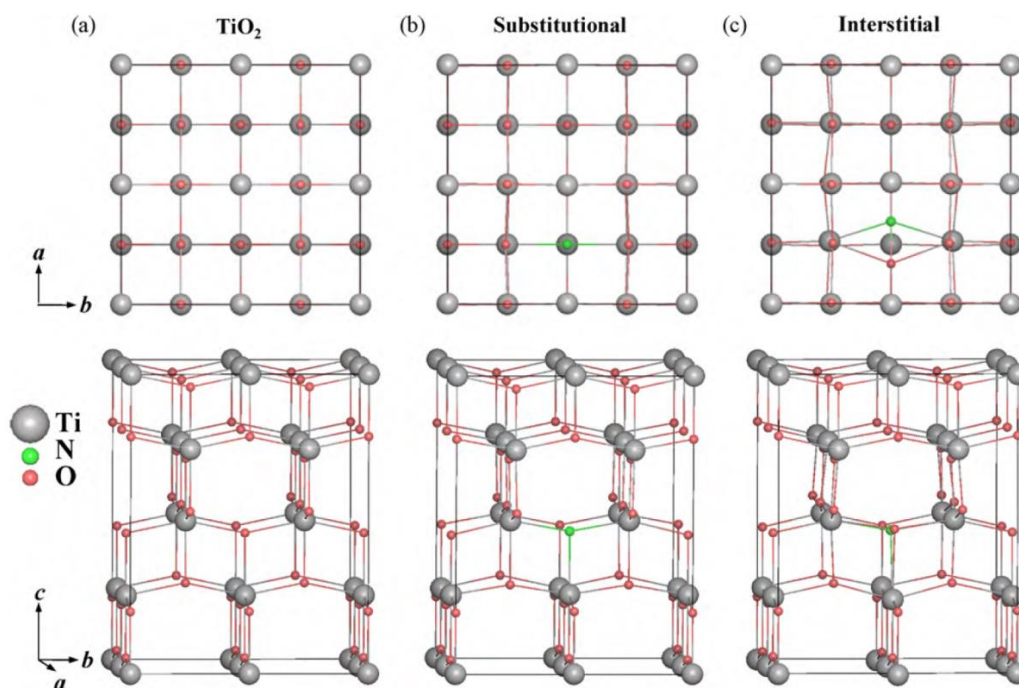


Рис. 1-31. Положения атома азота, замещающего атом кислорода и находящегося в междоузельной позиции в решетке анатаза. [91]

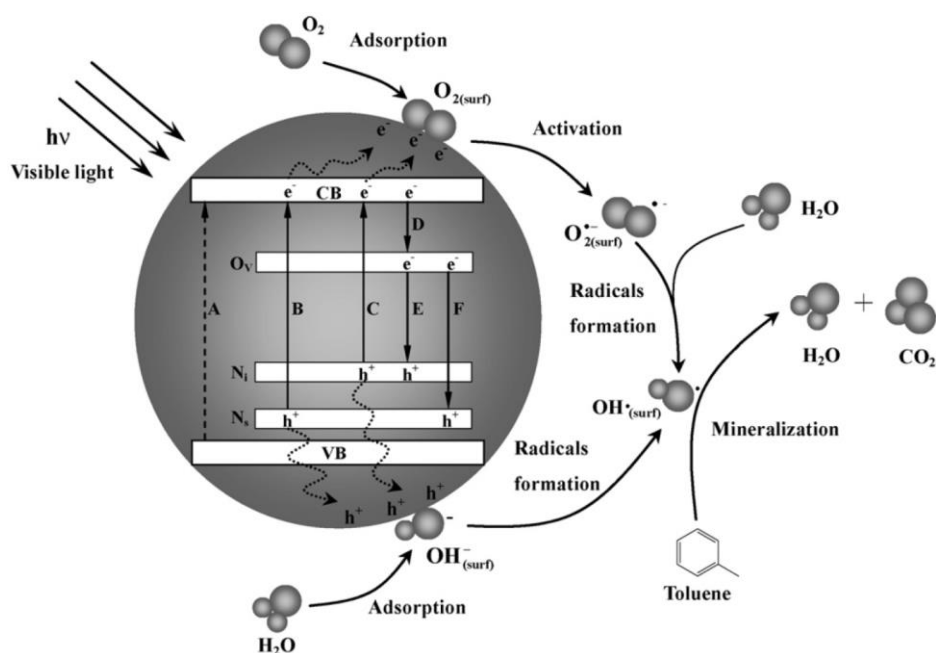


Рис. 1-32. Энергетическая структура N-легированного TiO_2 и механизм фотокатализа. [94]

По результатам исследований, замещающий N_s уменьшает ширину запрещенной зоны путем сопряжения $\text{O}2p$ и $\text{N}2p$ орбиталей, и вводит новый уровень на 0.14 эВ выше верхней границы VB, а промежуточный N_i может создать уровень энергии на 0.73 эВ над VB [91]. Кроме положения, количество азота в TiO_2 тоже влияет на его фотоактивность, и имеет оптимальное значение

[92]. Возможная причина заключается в том, что при введении азота образуются вакансии кислорода V_o , обе N и V_o могут служить центром рекомбинации и приводить к уменьшению фотоактивности [93]. Энергетическая структура N-легированного TiO_2 и механизм фотокатализа представлены на Рис. 1-32 [94].

Примеры совместной обработки: TiO_2 с Eu и Au наночастицами [95], N/S-легированный графен [96], Cu-модифицированный TiO_2-SiO_2 [97].

1.4 Контактный угол смачивания и поверхностная энергия пленок оксинитридов титана

Смачиваемость является одним из важных свойств поверхности материала. Считается, что смачиваемость определяется энергией поверхности, шероховатостью, химическим составом и структурой при/поверхностного слоя [98]. В некоторых работах было выявлено, что структура твердого тела (кристаллическая или аморфная) тоже влияет на смачиваемость при внешнем воздействии [99,100], но поверхностные и приповерхностные факторы являются более решающими чем объемные. Внешние факторы, например, pH и температура среды, оказывают влияние на смачиваемость материала.

Обычно смачиваемость поверхности количественно оценивается контактным углом (WCa , $0^\circ \leq WCa \leq 180^\circ$) воды: супергидрофильная с WCa меньше 5° , гидрофильная с WCa меньше 90° (Рис. 1-33, слева), гидрофобная с WCa больше 90° (Рис. 1-33, в середине), и супергидрофобная с WCa больше 150° [101]. Супер/гидрофильная поверхность характерна распространением воды на поверхности и формированием однородной водяной пленки, а на супер/гидрофобной капля воды способна катиться по поверхности пленки с маленькой площадью контакта и одновременно очищать адсорбированные загрязнители [102]. Материалы с разной смачиваемостью имеют различное применение: антикоррозионное покрытие, противообледенительное покрытие, окна для автомобилей и зданий, самоочищающаяся пленка, разделение воды-масла, микрожидкостные элементы и др. [103-107]. В некоторых случаях требуется определенная смачиваемость. Например, максимальная степень

адсорбции белков, адгезия и рост клеток наблюдается на поверхности с WCa около 60° [108]. Поэтому исследование механизма изменения смачиваемости и разработка методологий подготовки материала с требуемой и настраиваемой смачиваемостью имеет существенную теоретическую и прикладную актуальность.

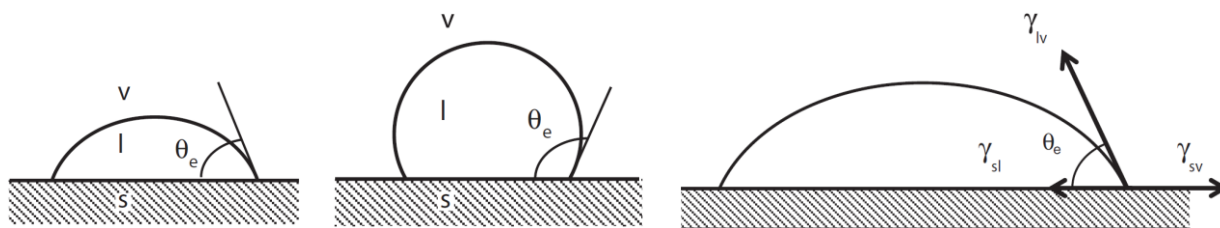


Рис. 1-33. Гидрофильная поверхность с WCa $\theta_e < 90^\circ$ (слева); гидрофобная поверхность с WCa $\theta_e > 90^\circ$ (в середине); определение WCa θ_e (стационарный) по уравнению Юнга (справа). [109]

Стационарный контактный угол Юнга θ_e (определяемый по уравнению Юнга) является самым популярным параметром для оценки смачиваемости материала. Уравнение Юнга описывает v - l - s систему (v : газ, l : жидкость, s : твердое тело), сбалансированную межфазовыми натяжениями на трехфазовой контактной линии (Рис. 1-33, справа): [110]

$$\cos \theta_e = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv}$$

где γ_{sv} , γ_{sl} , γ_{lv} – поверхностное натяжение на границах раздела твердое тело-газ, твердое тело-жидкость и жидкость-газ, соответственно. Данное уравнение соответствует идеальной гладкой однородной поверхности. Реально WCa, вместе с радиусом контактного круга и объемом капли воды, изменяется с увеличением времени, как показано на Рис. 1-34. Максимальный наблюдаемый угол называется углом натекания θ_a , а минимальный оттекания θ_r ; их разность $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$ назвали гистерезисом контактного угла [111], который происходит в результате взаимодействия воды с поверхностью материала, и зависит от деформации поверхности, химической и структурной неоднородности поверхности, шероховатости и др. [112]. Другой параметр для оценки смачиваемости – это угол скатывания капли воды θ_R (Рис. 1-35), т.е. угол наклона, при котором капля

начинается скатываться по поверхности. Гидрофобная поверхность характерна маленьким значением θ_R , и в частности θ_R супергидрофобной поверхности обычно меньше 5° [113].

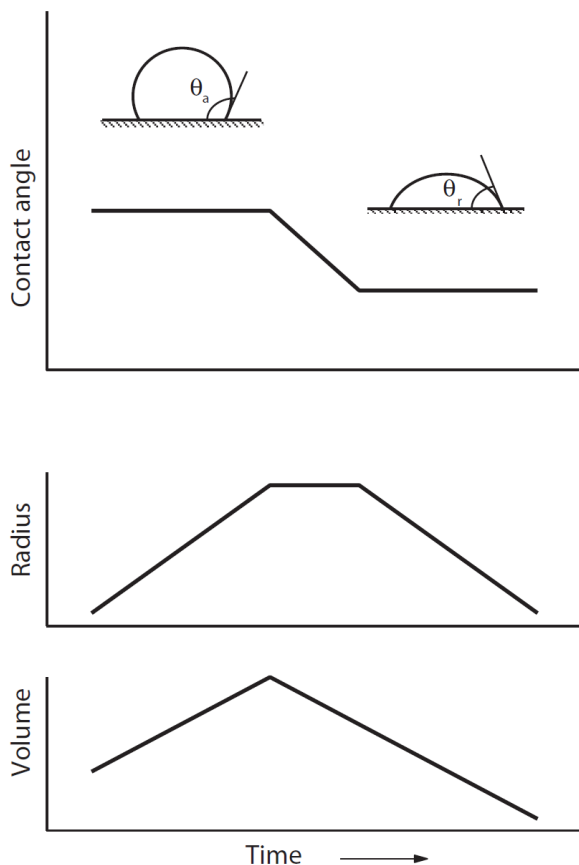


Рис. 1-34. Иллюстрация гистерезиса контактного угла $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$, θ_a и θ_r – угол натекания и оттекания, соответственно. [109]

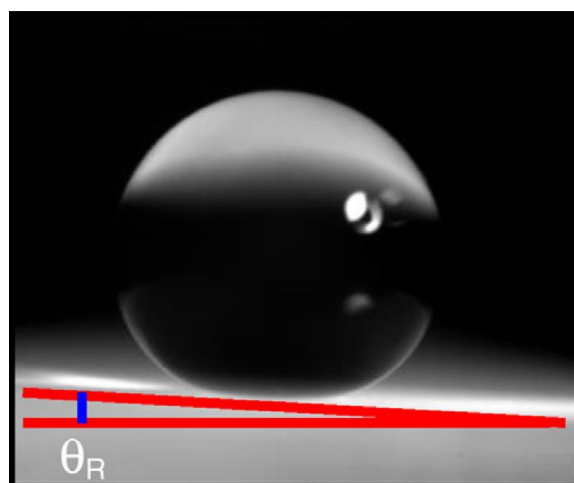


Рис. 1-35. Иллюстрация угла скатывания капли воды. [113]

В настоящее время оксиды металлов (TiO_2 [102,114], ZnO [115], SnO_2 [116] и др.) часто используются для создания пленки с определенной смачиваемостью, и среди них, пленка TiO_2 , которая характеризуется переходом гидрофильность-гидрофобность при внешнем воздействии и высокой фотокаталитической активностью является одной из самых перспективных.

Методы подготовки и обработки пленки на основе TiO_2 , можно разделить на 2 группы: для создания пленки с постоянной смачиваемостью (т.е. супер/гидрофильной или супер/гидрофобной) путем контроля шероховатости (при этом имеет место проектирование определенной геометрической структуры

поверхности) и энергией поверхности, либо путем модификации поверхности; вторая группа соответствует регулировке смачиваемости, т.е. переход между гидрофильным и гидрофобным состояниями, с помощью внешних стимулов, таких, как облучение светом, нагрев, электрическое поле, химическое растворение [99,117], и УФ облучение наиболее часто используются. Внешние стимулы способствуют изменению химического состава и энергии поверхности, при этом образование вакансий кислорода имеет важное значение.

Как выше отмечено, уравнение Юнга описывает гладкую однородную поверхность, для объяснения механизма влияния шероховатости и неоднородности на смачиваемость были разработаны теории Венцеля [118] и Касси-Бакстера [119].

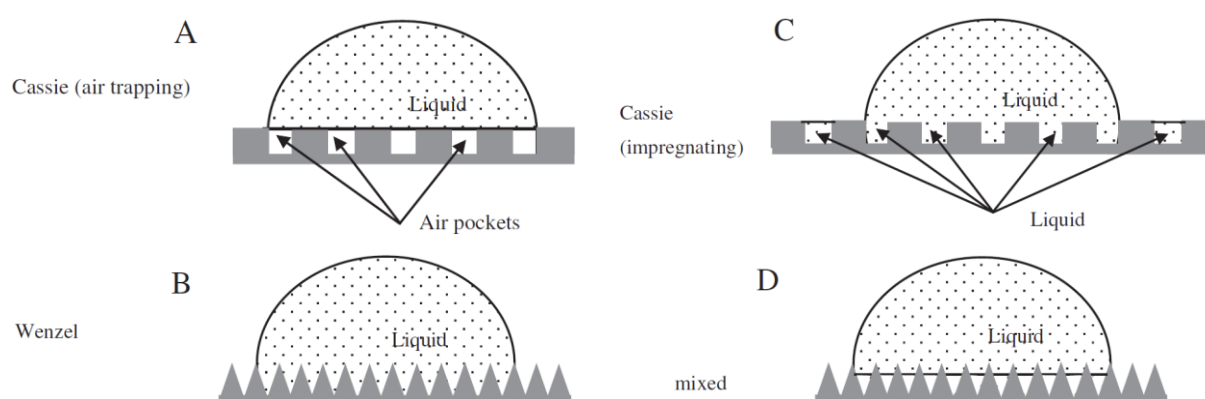


Рис. 1-36. Режимы смачиваемости, описанные теориями Венцеля и Касси-Бакстера: А – режим Касси с захватом воздуха, В – режим Венцеля, С – режим Касси насыщенный (водой), D – режим смешанный. [112]

В отличие от Юнга, классическое уравнение Венцеля включает фактор шероховатости r_f и описывает химически однородную поверхность (здесь, в частности, речь идет о полном контакте капли воды с поверхностью материала) с определенной шероховатостью [120] (Рис. 1-36, В):

$$\cos \theta_w = r_f \cos \theta_e$$

где θ_w – контактный угол Венцеля, θ_e – контактный угол Юнга, значение фактора r_f равно соотношению площадей поверхности и ее горизонтальной проекции ($r_f \geq 1$, при $r_f = 1$ имеет место случай Юнга).

По теории Венцеля, шероховатость усиливает оригинальную смачиваемость гладкой поверхности, но не может объяснить образование гидрофобности поверхности, созданной из гидрофильного материала, где нужно учитывать капиллярное действие [121,122].

Уравнение Касси-Бакстера описывает химически неоднородную гладкую поверхность, полагая смачиваемость равной сумме каждого компонента:

$$\cos \theta_c = \sum_1^n f_i \cos \theta_{ei} ,$$

где θ_c – контактный угол Касси-Бакстера, f_i – доля i -ого компонента, рассчитанная по площади, θ_{ei} – контактный угол Юнга i -ого компонента. Если учитывается только захват воздуха ($\theta_e = 180^\circ$), а сама поверхность химически однородна и гладка, то можно получить (Рис. 1-40, А):

$$\cos \theta_c = f_{sl} \cos \theta_e + f_{sl} - 1 ,$$

где f_{sl} – доля площади твердожидкостного интерфейса.

В случае режима Касси с захватом воздуха часто наблюдается гидрофильная поверхность, а когда воздушные пузыри насыщены водой (Рис. 1-40, С) поверхность обычно представляет собой гидрофильную. Перечисленные режимы (Рис. 1-36, А, В и С) могут переходить друг в друга, изменением структуры поверхностного слоя, либо в результате внешних воздействий [120]. Смешанный режим (Рис. 1-36, D) является более общим:

$$\cos \theta_c = f_{sl} r_f \cos \theta_e + f_{sl} - 1$$

Но реальный случай всегда сложнее и нелегко точно моделировать с помощью классических теорий Венцеля и Касси-Бакстера.

В качестве примера создания пленки TiO_2 с определенной смачиваемостью можно рассмотреть результаты работ [123] и [124]. В [123] напылили пленку TiO_2 в виде массива наностержней, и было выявлено, что шероховатость усиливает смачиваемость пленки. В [124] получена супергидрофобная поликристаллическая пленка TiO_2 с иерархической структурой, приготовленная золь-гель методом с последующим нагревом и обработкой фторалкилсиланом (FAS, имеет низкую энергию поверхности). Авторы полагают, что супергидрофобность получена в результате совместного действия низкой энергии поверхности и иерархической

структуры, которая способствует захватывать воздух и приводит к маленькому контакту между каплями воды и TiO_2 поверхностью.

Показано, что пленка TiO_2 может перейти из оригинально гидрофобного состояния в гидрофильное (или в более гидрофильное) при УФ облучении, а после хранения в темноте при комнатной температуре при нагреве на некоторый период времени. В дальнейшем восстанавливается исходное состояние [125] (Рис. 1-37).

УФ-генерированный переход смачиваемости осуществляется, возможно, за счет очистки органических загрязнений в результате фотокатализа [127-129]. В [129] авторы провели исследование влияния УФ-облучения на переход смачиваемости. Наблюдалось скачкообразное уменьшение контактного угла от 20° – 30° до 0° после достижения критического времени облучения (Рис. 1-38 (a)), и выявили, что это связано с удалением углеводорода, который образует тонкий слой на поверхности пленки TiO_2 (110), который характерен для WCa близкого к 0° , и препятствует контакту капли воды с TiO_2 (Рис. 1-38 (b)).

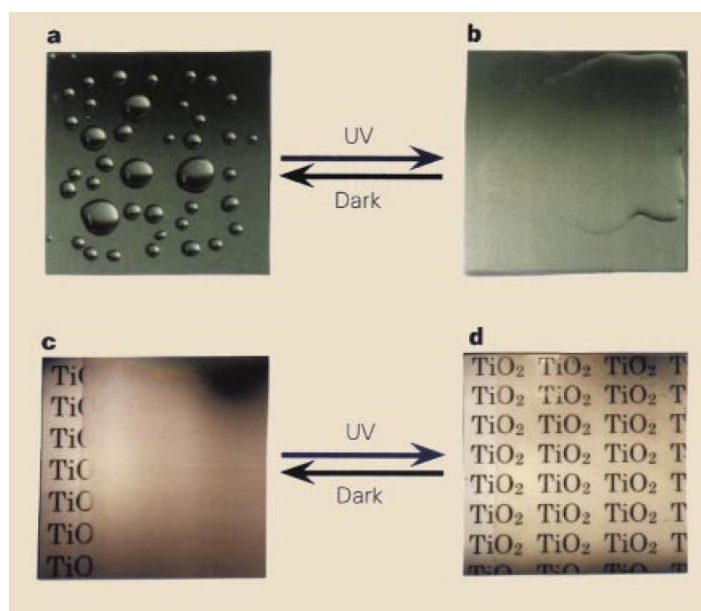


Рис. 1-37. Иллюстрация УФ-генерированного перехода смачиваемости пленки TiO_2 . [125]

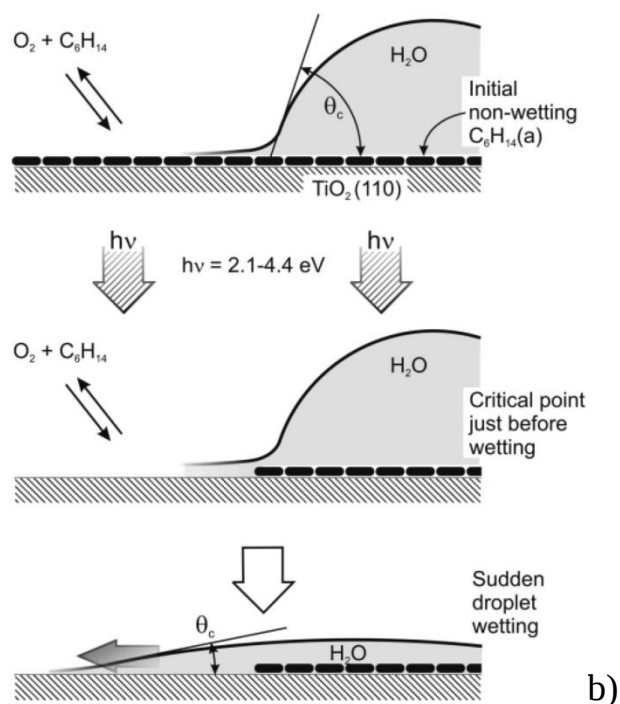
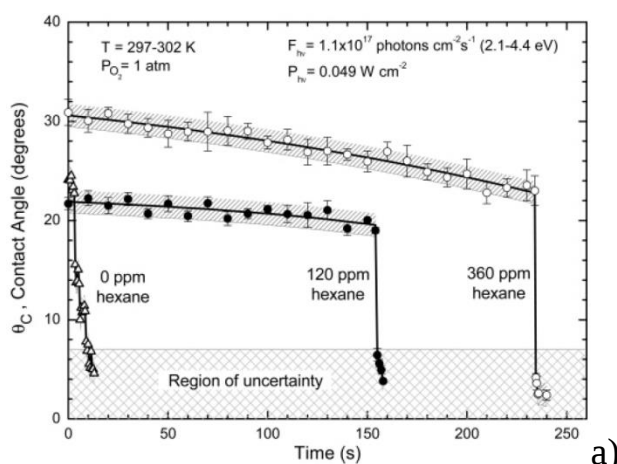


Рис. 1-38. График зависимости контактного угла от времени УФ облучения при разных концентрациях гексана (а), иллюстрация механизма УФ-генерированного скачкообразного уменьшения контактного угла (b). [129]

Второй возможный механизм заключается в увеличении концентрации гидроксильной группы OH^- на поверхности пленки в результате фотокатализа [130,131], которая может взаимодействовать с поверхностью TiO_2 , в результате чего образуется Ti-O-N связь. Образованные OH^- и Ti-O-N связи способствуют усилению смачиваемости TiO_2 . Таким образом происходит переход в гидрофильное состояние, и степень изменения контактного угла увеличивается с повышением концентрации OH^- [100].

Третий предполагаемый механизм также касается образования новых связей Ti-O-N , но в результате диссоциативной адсорбции молекулы воды на месте вакансии кислорода (Рис. 1-39 и 1-40) [99,132-134].

Другие воздействия тоже могут приводить к переходу смачиваемости, например, отжиг имеет эффект на смачиваемость пленки аналогичный УФ-излучению. Механизмы перехода смачиваемости, вызванной отжигом, также обычно относятся к изменению топографии, химического состояния поверхности (включая деградацию загрязнений и образование новых вакансий кислорода), кристаллической структуры, состояния напряжения и др.

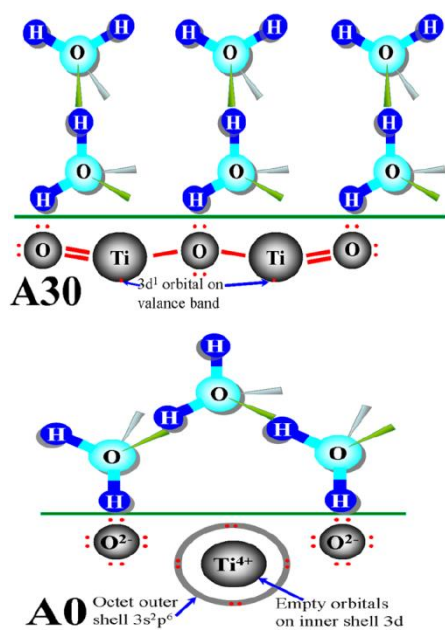


Рис. 1-39. Схема ориентации молекулы воды на поверхности Ti_2O_3 и TiO_2 . [133]

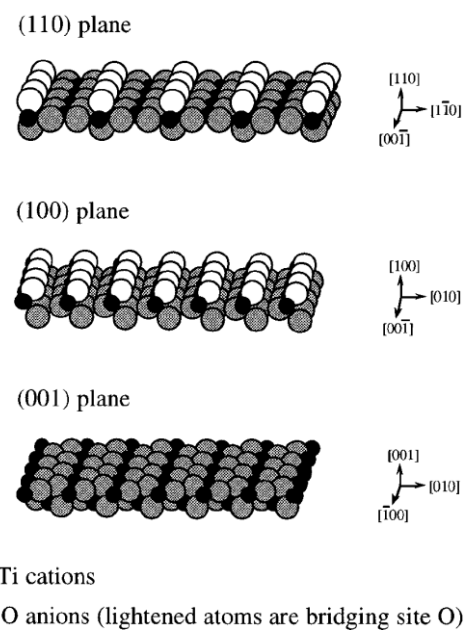


Рис. 1-40. Иллюстрация расположения атомов на плоскости TiO_2 (110) (100) и (001). [134]

При отсутствии УФ излучения или нагрева, поверхность будет окислена и вакансии кислорода исчезают. При этом восстанавливается исходное состояние смачиваемости.

Глава 2. Материалы и методы исследования

Для получения пленок оксинитридов титана в настоящей работе использовались две установки. Установка импульсного реактивного магнетронного распыления с плоским катодом “УВН-200МИ” и установка «ТИОН-2М» с дуальной магнетронной системой, состоящей из двух цилиндрических катодных узлов.

2.1 Установка магнетронного распыления “УВН-200МИ”

Фотография установки импульсного магнетронного распыления “УВН-200МИ” представлена на Рис. 2-1.



Рис. 2-1. Общий вид установки “УВН-200МИ”.

Установка состоит из следующих основных частей (Рис. 2-2): цилиндрическая вакуумная камера с расположенным в ней магнетроном, высоковакуумная система откачки, источник импульсного питания магнетрона, трехканальная система подачи газа, система управления установкой (блок периферийных контроллеров, управляющий контроллер и персональный компьютер).

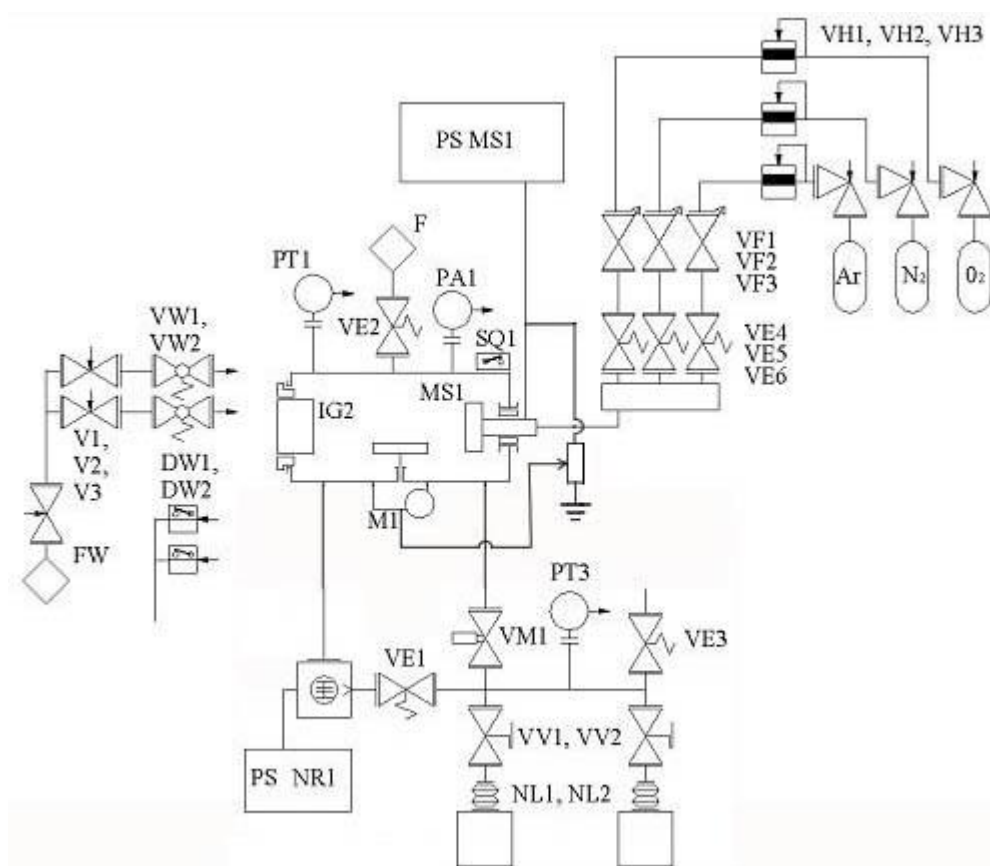


Рис. 2-2. Блок схема установки УВН-200МИ.

Рабочая камера располагается горизонтально, размеры камеры составляют: 600×Ø300 мм. Внутри камеры расположены магнетрон и вращающийся стол для подложки с системой подачи отрицательного смещения.

Высокий вакуум создается в два этапа: сначала двумя форвакуумными насосами 2НВР-5ДМ (NL1 и NL2) до давления 10 Па, затем турбомолекулярным насосом ТМН-150 (NR1) до 10^{-2} Па.

2.2 Установка магнетронного распыления «ТИОН-2М»

Установка реактивного магнетронного осаждения «ТИОН-2М» выполнена в виде аппаратного комплекса, объединяющего в единый цикл операции нанесения тонкопленочных покрытий в реактивной газовой среде на изделия произвольной пространственной конфигурации.

Установка выполнена в виде конструкции, объединяющей основные функциональные узлы и компоненты. Блок схема установки «ТИОН-2М» представлена на Рис. 2-3.

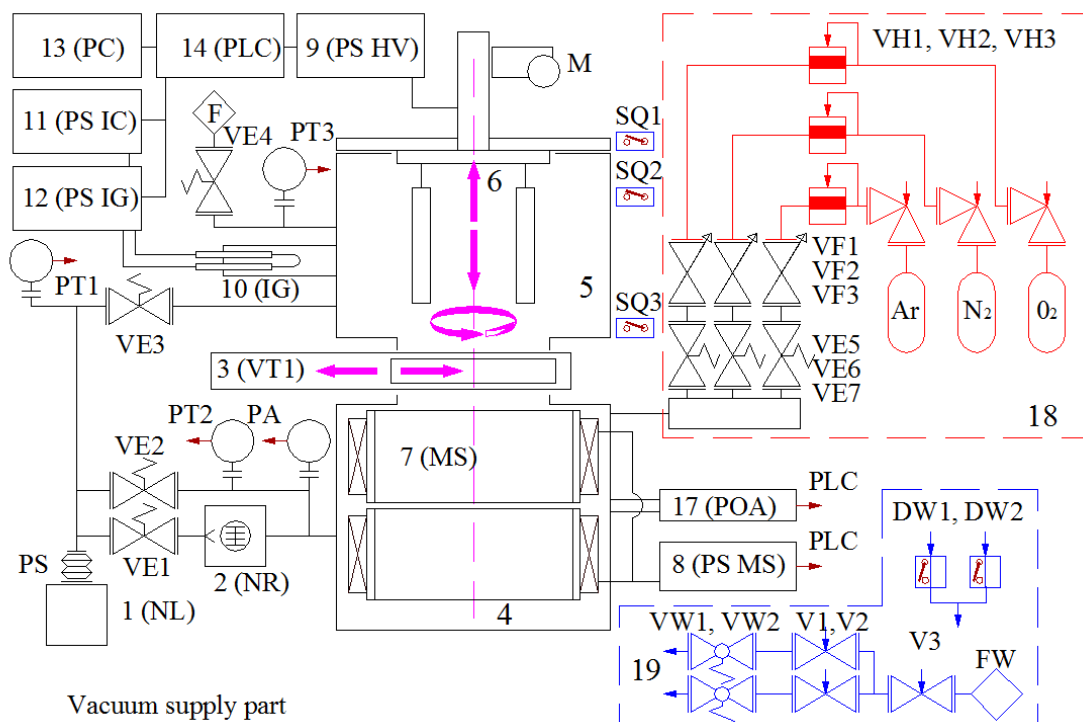


Рис. 2-3. Блок схема установки «ТИОН-2М»

Приведенные на схеме компоненты по своему назначению можно классифицировать на три группы:

1) Вакуумный откачной пост, включающий в себя: форвакуумную систему на базе спирального вакуумного насоса NL1 (WXG – 4B); высоковакуумный турбомолекулярный насос (FF – 100/150E); вакуумный затвор шиберного типа (UHV CCD 220B); рабочую и шлюзовую камеры.

2) Технологические инструменты, предназначенные для реализации процесса обработки изделий в ходе технологического цикла, а именно: IG - генератор газовой плазмы с источниками питания газового разряда; планетарный рабочий стол с транспортировочным узлом и источником питания потенциала смещения; дуальная магнетронная система, состоящая из двух идентичных катодных узлов с цилиндрическими распыляемыми мишенями из титана марки BT1-0 и источником питания магнетронного разряда. GS – трехканальная система газоснабжения, состоящая из газового буфера с присоединенными через фланцы (KF16) тремя идентичными каналами из отсечного клапана и цифрового регулятора расхода газа (РРГ-12). MS – дуальная магнетронная система состоит из двух идентичных цилиндрических катодных узлов. Каждый узел представляет собой цилиндрический катод из титана марки BT1-0 с внешней цилиндрической магнитной системой. Магнитная система организуется цилиндрическим магнитопроводом с четырьмя внутренними поясами в виде сегментных многоугольников, на плоскости которых установлены постоянные магниты. Два пояса магнитов расположены по центру магнитопровода, два – смещены к краям цилиндра. Полюса магнитов реализуют два пояса тороидальных арочных магнитных полей на внутренней поверхности цилиндрического катода.

3) Система автоматического управления со средствами контроля: датчиками вакуума, бесконтактными детекторами положения рабочего стола и оптического анализатора излучения плазмы магнетронного разряда.

Установка обеспечивает выполнение технологических операций в следующем диапазоне параметров:

Средняя производительность установки определяется типоразмером изделий и технологическими картами процессов обработки.

- Диапазон получаемых толщин модифицированного слоя (покрытий) – $0,005 \div 1,0 (\pm 5\%)$ мкм.
- Минимальную точность выполнения операций по основным контрольным параметрам – 95%;
- Длительность технологического цикла обработки, в зависимости от требуемой толщины покрытия - $20 \div 45$ мин.;

В процессе технологического цикла последовательно выполняются процедуры, в соответствии с технологической инструкцией.

- Загрузка изделий в шлюзовую камеру, её откачка до заданного давления, очистка поверхности изделий ионной бомбардировкой.
- Перемещение рабочего стола из шлюзовой камеры в рабочую, подача в рабочую камеру газовых реагентов, включение МРС и вывод её на рабочие параметры, осаждение покрытия в течение заданного времени, выключение технологического оборудования.

Основные параметры и эксплуатационные показатели установки представлены в таблице 2-1.

Таблица 2-1. Параметры и эксплуатационные показатели установки "ТИОН-2М".

№	Наименование параметра	Ед. изм.	Значение
1.	Предельное остаточное давление рабочей камеры.	Па	1.33×10^{-3}
2.	Время достижения рабочего давления 6.7×10^{-3} при процедуре шлюзования.	с	420
3.	Величина линейного перемещения рабочего стола.	мм	355
4.	Частота вращения планетарных позиций в конечных положениях рабочего стола.	об/с	2
5.	Рабочий ток накала катода.	А	35
6.	Напряжение дугового газового разряда.	В	70
7.	Рабочая мощность дуальной МРС.	кВт	4.0
8.	Общее давление рабочих газов при осаждении.	Па	0.67
9.	Напряжение зажигания магнетронного разряда.	В	650
10.	Ток срабатывания защиты магнетронного разряда.	А	15
11.	Потребляемая мощность, средняя.	кВт	
12.	Время непрерывной работы оборудования.	час	23
13.	Перерыв после непрерывной работы.	час	1
14.	Время приведения установки в рабочий режим.	мин	30

Компоновка узлов установки «ТИОН-2М» представлена на фотографии на Рис. 2-4, на котором представлено изображение со снятой обшивкой и столешницей стола.

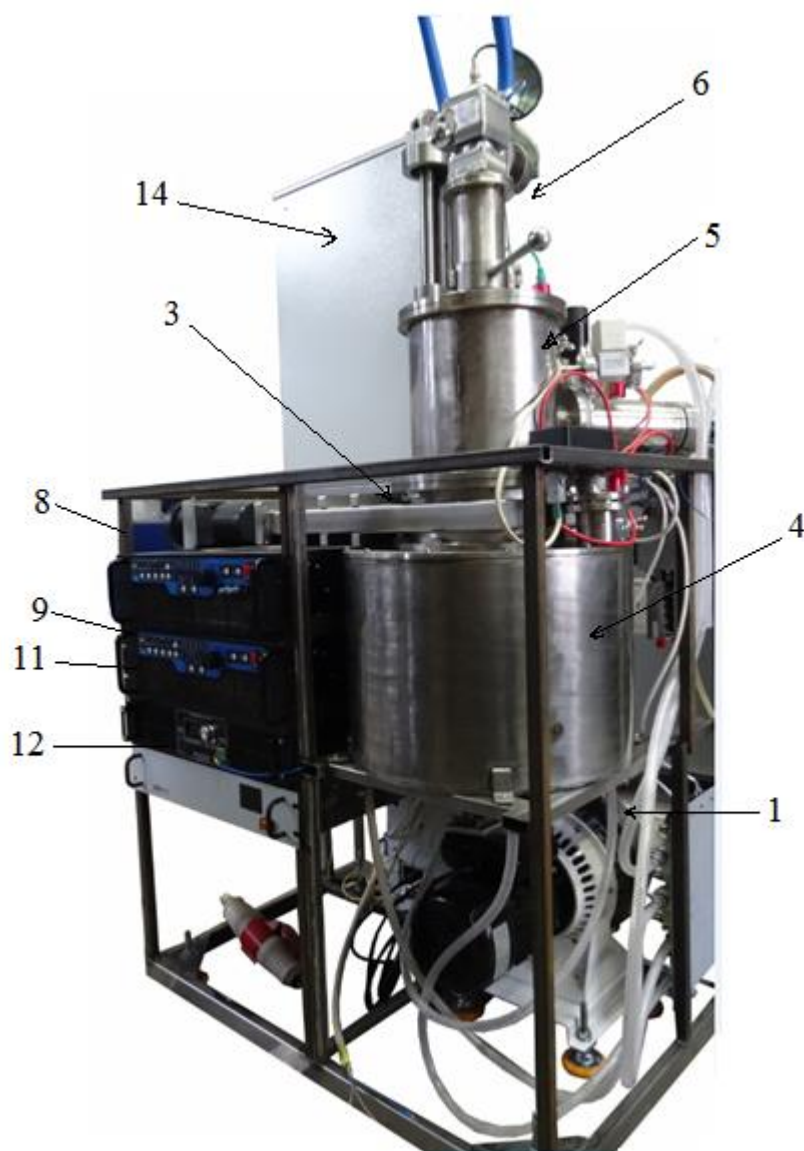


Рис. 2-4. Компонентное размещение узлов и компонентов установки «ТИОН-2М». Фронтальное изображение.

1 – спиральный насос форвакуумной системы; 3 – вакуумный затвор шлюзовой камеры; 4 – рабочая камера; 5 – шлюзовая камера; 6 – рабочий стол с механизмом привода; 8 – источник питания дуальной магнетронной системы; 9 – источник питания потенциала смещения рабочего стола; 11 – источник питания накала катода генератора плазмы; 12 – источник питания газового разряда генератора плазмы; 14 – шкаф системы управления.

Воспроизводимость свойств и качество покрытий обеспечивается контролем газовых параметров рабочей зоны, включающей оптический анализатор излучения плазмы, и стабилизацией режима работы технологических источников.

Система управления предназначена для управления узлами и механизмами установки в соответствии с заданными алгоритмами, ведения технологического процесса и взаимодействия с верхним уровнем управления (ПК). Ядро системы

управления составляет программируемый логический контроллер ПЛК110 фирмы Овен. Цифровые входы-выходы ПЛК используются для подключения датчиков релейного типа и управления простыми электромеханическими устройствами. По двум интерфейсным шинам типа RS-485 подключены микропроцессорные устройства: датчики вакуума, частотный регулятор электропривода рабочего стола, регуляторы расхода газов и источники питания.

2.3 Исследование плазмы МР методом двойного зонда Ленгмюра

Параметры плазмы - концентрация ионов и температура электронов, были исследованы двойным зондом Ленгмюра. Электрод зонда - цилиндрическая вольфрамовая нить длиной 23.4 мм, диаметром 0.5 мм и расстояние между электродами 3мм. Для питания зонда использовался генератор импульсных пилообразных напряжений SG-50-0.1. Зонд располагался на расстоянии 50 мм от катода под углом 90° относительно горизонта. Параметры зонда: напряжение 50 В, частота сигнала 250 кГц, длительность импульса 4мс.

В работе исследовались параметры плазмы в зависимости от (1) состава плазмы: чистый аргон Ar, чистый кислород O_2 , смесь кислорода и азота с соотношением объемного расхода кислорода-азота 1-1, 1-2, и 1-3; (2) мощности разряда: 300, 500, 800, и 1000 Вт, и соответственно удельные мощности: 1,0, 1,6, 2,5, 3,2 Вт/см²; (3) расстояния зонд-катод: 15, 55, 95 и 135 мм.

На Рис. 2-5 показана типичная кривая ВАХ зонда Ленгмюра, полученная при удельной мощности 3,2 Вт/см² в плазме чистого аргона.

Полученная кривая ВАХ отличается от гладкой теоретической кривой, скорее всего, из-за близких значений частоты записи зонда и частоты генератора разряда. При этом часть точек снимается при максимальном напряжении на катоде, то есть при максимальной плотности плазмы, а часть точек - наоборот. Рассчитать параметры плазмы из такой кривой достаточно трудно.

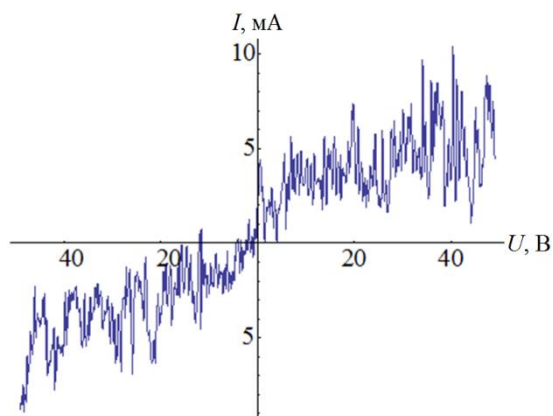


Рис. 2-5. Типичная кривая ВАХ, полученная при удельной мощности $3,2 \text{ Вт/см}^2$ в плазме чистого аргона.

Другая трудность заключается в том, что в процессе записи нескольких кривых ВАХ последовательно, напряжение разряда не является абсолютно постоянным в каком-то небольшом интервале. При этом невозможно сделать усреднение точек ВАХ просто по нескольким съемкам, потому что каждой съемке ВАХ соответствует разное напряжение.

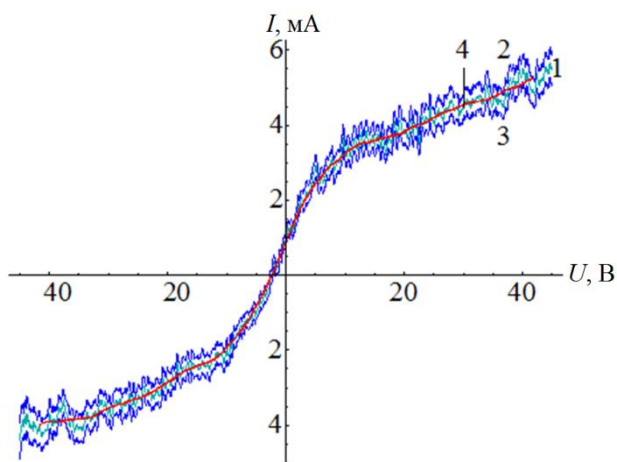


Рис. 2-6. Результаты усреднения ВАХ: 1 - зависимость среднего тока от напряжения по усредненной выборке (U_m, I_m); 2, 3 – границы доверительного интервала ($I_m \pm \Delta I_m$); 4 – сглаженная методом скользящего среднего зависимости $I(U)$.

В данной работе усреднение данных ВАХ провели по процедуре:

- (1) Последовательно делались 50-80 записей кривых ВАХ.
- (2) Для каждой i -ой записи методом интерполяции строилась функция $I_i(U)$ зависимости тока на зонд от напряжения между электродами зонда.

(3) Далее конструировалась усредненная ВАХ: $I_m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I_i(U_m)$, где U_m – принимало значения равномерно по всему интервалу изменения напряжения. Аналогично, для каждой точки вычислялась погрешность ΔI_m .

(4) Наконец, методом скользящего среднего, получалась сглаженная зависимость $I(U)$.

Характерные результаты такой обработки представлены на Рис. 2-6.

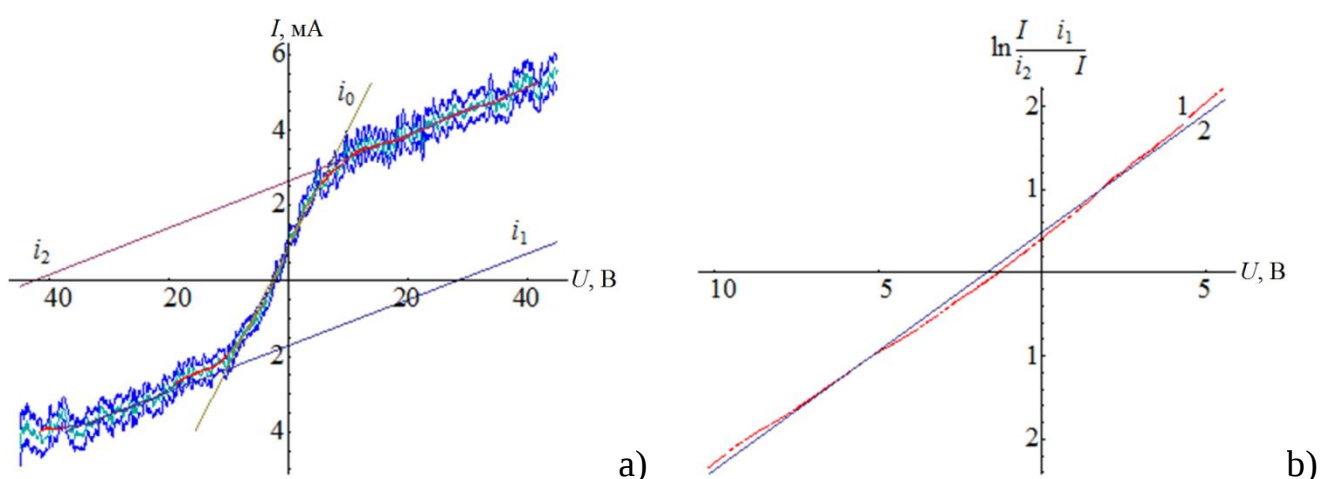


Рис. 2-7. (а) Ионные токи насыщения i_{1+} , i_{2+} и ток i_0 в окрестности $U = 0$, построенные по МНК. (б) Зависимость $\ln((I + i_{1+})/(i_{2+} - I))$ от напряжения U : 1 – экспериментальная кривая, 2 – прямая по МНК.

Для определения температуры электронов и плотности электронов необходимо найти ионные токи насыщения. Для этого в областях минимального и максимального значения напряжения делались выборки из сглаженной зависимости $I(U)$. По этим выборкам, методом наименьших квадратов (МНК) определялись параметры прямых, соответствующих токам насыщения i_{1+} и i_{2+} (Рис. 2-7, (а)). Далее строилась зависимость $\ln((I + i_{1+})/(i_{2+} - I))$ от напряжения U и методом наименьших квадратов определялись параметры соответствующей прямой (Рис. 2-7, (б)). Коэффициент при U этой прямой равен e / kT_e , т.е. обратной температуре электронов (в эВ).

Альтернативным способом определения T_e являлся анализ ВАХ в области $U = 0$. Аналогично i_{1+} и i_{2+} , строился ток i_0 по выборке в районе $U = 0$, и определялось значение $(dI/dU)_0$ – производная ВАХ при $U = 0$. Температура

электронов вычислялась по формуле: $\frac{kT_e}{e} = \frac{i_{1+} + i_{2+}}{i_{1+} i_{2+}} \left(\frac{dI}{dU} \right)_0^{-1}$ (S_1, S_2 - площадь сбора зонда 1 и 2, T_e - температура электронов, e - заряд электрона, k - постоянная Больцмана). При известной T_e , плотность ионов определялась из соотношения: $n_+ = \frac{i_+}{\eta e S u_B}$ (η - численный параметр ($\eta = 0,4\sqrt{2} \approx 0,57$ для цилиндрического зонда), n_+ - концентрация положительных ионов, S - площадь электрода, $u_B = \sqrt{kT_e/m_i}$ - скорость Бома (Bohm), m_i - масса иона).

2.4 Образцы для исследований

В качестве подложек для нанесения пленок на основе оксинитридов титана использовались следующие материалы: нержавеющая сталь 12Х18Н10Т (вес. %: С – до 0,12; Si – до 0,8; Mn – до 2; Ni – 9–11; S – до 0,02; Cr – 17–19; P – до 0,035; Mo – до 0,3; Fe – ~67; Ti – 0,4–1), пластины монокристаллического кремния с ориентацией (111), предметное стекло, KBr.

Мойка подложки в ультразвуковой ванне в смеси 50% спирт этиловый + 50% бензин Нефрас С2-80/120, время $t = 10$ минут.

Плазменная чистка подложки: предварительная ионно-плазменная обработка подложки газоплазменным источником с накаливаемым катодом (из вольфрама): ток разряда генератора плазмы – 3 А, смещение на подложке $U_b = -400$ В, время чистки $t = 5–10$ минут.

Осаждение покрытия: удельная мощность – 2,7, 5,4 и 8,1 Вт/см², отсутствует отрицательное смещение U_b , время нанесения $t = 60, 90$ и 120 минут, рабочий газ - аргон (4 мл/мин) и смесь N₂/O₂ с разными соотношениями расхода.

Пленки оксинитридов титана, осажденные на монокристаллы KBr, использовались для ИК-спектроскопии. Пластины Si (111) применялись для исследования толщины и морфологии пленок. Предметное стекло использовалось для оптических измерений, смачиваемости и исследования морфологии. Сталь с разными размерами использовались для рамановской спектроскопии, СЭМ и РФЭС.

2.5 Измерение температуры подложки в процессе осаждения пленки

Температура подложки в процессе осаждения пленки измерялась с помощью термопары хромель-копель ДТПЛ 014-00.20/3 и изолированного датчика 2ТРМ1 на установке “УВН-200МИ”.

Для зажигания плазмы использовались кислород (O_2) и азот (N_2). Реактивная атмосфера была из чистого кислорода и смеси кислорода + азота с одинаковыми объемными расходами. Рабочее давление в камере при любой атмосфере - 10^{-1} Па, удельная мощность – 3,2 Вт/см² и 3,8 Вт/см². Температура подложки записывалась каждую минуту в течение 30 мин после запуска разряда.

2.6 Методы структурного анализа

Толщина и показатель преломления пленки измерены методом эллипсометрии на спектральном эллипсометрическом комплексе ЭЛЛИПС-1891 САГ. Методы рентгеновской дифракции и Рамановской спектроскопии были использованы для изучения кристаллической структуры пленки. Рентгеновская дифракция при скользящем режиме (GIXRD) выполнялась на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 ($CuK\alpha$ -излучение с $\lambda=0,15418$ нм) с углом падения 1° . Рамановская спектроскопия была реализована на Renishow inVia Basis с использованием лазера с длиной волны 780 нм; область измерения составляла 100–1000 см⁻¹.

Химический состав пленки и химическое состояние элементов поверхности были изучены методами ИК и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). ИК проводили на спектрометре Thermo Nicolet 5700 в диапазоне 400–4000 см⁻¹, а измерение РФЭС выполнялось на спектрометре K-Alpha+ с использованием микрофокусированного и монохроматического облучения $AlK\alpha$. СЭМ-изображения с различными масштабами были получены на JLU SKLSHM Magellan400. С помощью СЭМ и атомно-силовым микроскопом (АСМ) Solver HV, были исследованы морфология поверхности и шероховатость пленки. Спектры пропускания в видимом и ближнем УФ диапазоне TiO_2 и N- TiO_2 пленок измерены на спектрофотометре SF-256UVI в диапазоне 200–1000 нм. Краевой

угол смачивания (WCa) измерялся на Easy Drop DSA20 с использованием капли воды объемом 3 мкл.

2.7 Данные диагностика плазмы и измерение температуры подложки

На Рис. 2-8 показаны графики зависимости температуры электронов и концентрации ионов от мощности разряда в плазме различного состава. Были выбраны мощности разряда: 300, 500, 800, 1000 Вт, и соответственно удельные мощности: 1,0, 1,6, 2,5, 3,2 Вт/см².

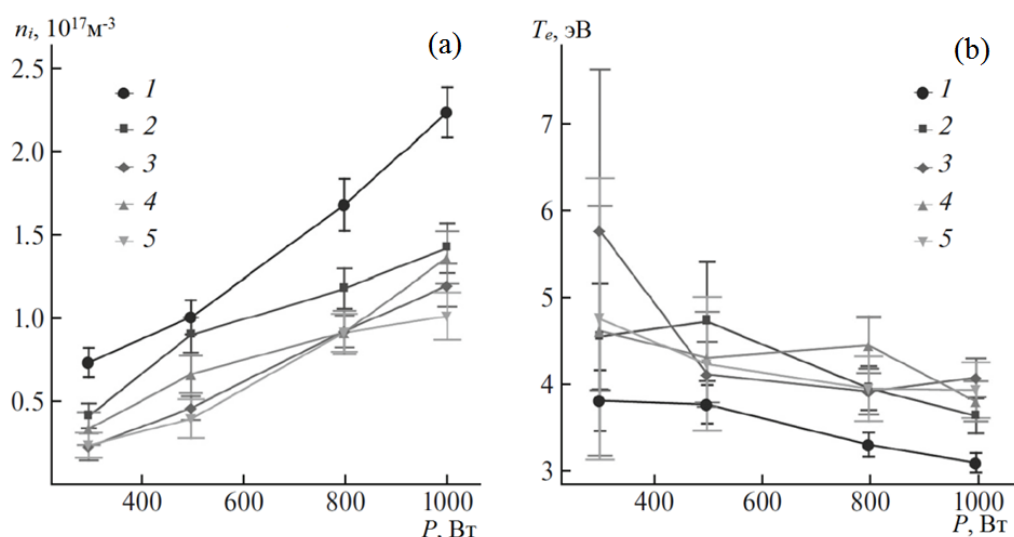


Рис. 2-8. Концентрация ионов (a) и температура электронов (b) в плазме в зависимости от мощности разряда. 1: Ar, 2: O₂, 3: O₂/N₂ 1-1, 4: O₂/N₂ 1-2, 5: O₂/N₂ 1-3.

Результаты зависимости концентрации ионов n_i от мощности разряда для разных составов реактивной атмосферы показывает:

1. С увеличением мощности разряда, концентрация ионов в плазме разного состава увеличивается. Повышение мощности приводит к усилению ускорения ионов в плазме. С повышением мощности увеличивается количество и энергия вторичных электронов, что приводит к повышению концентрации ионов в плазме.

2. Концентрация ионов в плазме с аргоном как рабочий газ выше, чем в кислородной плазме или в плазме с рабочим газом кислород + азот. Это связано с меньшим значением коэффициента эмиссии вторичных электронов вследствие оксидирования титановой мишени-катода по сравнению с чистым титаном.

3. С увеличением мощности разряда уменьшается температура электронов, независимо от состава плазмы. Данное явление можно объяснить тем, что электроны движутся в основном в магнитном поле вдоль магнитных силовых линий, а движение по полю ограничено. Коэффициент амбиполярной диффузии определяется коэффициентом диффузии самых медленных носителей заряда.

С увеличением мощности разряда концентрации положительных ионов и электронов одновременно увеличиваются, потому что плазма электрически нейтральна в целом. Поперечное сечение рассеяния электронов на заряженных частицах намного больше, чем на нейтральных. Следовательно, частота столкновения увеличивается с увеличением мощности. В результате увеличения коэффициента диффузии по полю, объем плазмы увеличивается и, следовательно, уменьшается температура электронов.

4. Температура электронов в плазме из аргона ниже, чем в плазме с газом другого состава. Значения температуры электронов в плазме с чистым кислородом и смеси кислород+азот практически различаются незначительно. В газе, содержащем кислород и/или азот, некоторые электроны захватываются молекулами и атомами с образованием отрицательных ионов, при этом концентрация свободных электронов уменьшается. Следовательно, коэффициент диффузии через магнитный поле и объем плазмы уменьшаются, и в результате температура электронов становится ниже.

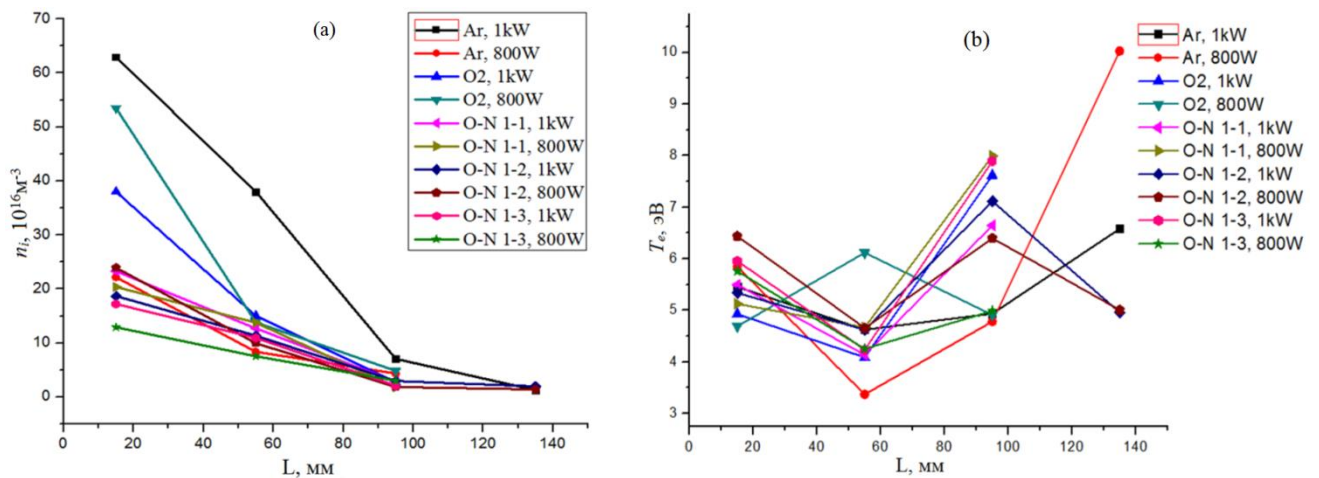


Рис. 2-9. Концентрация ионов (а) и температура электронов (б) в зависимости от расстояния зонд-катод. Мощности 800 и 1000 Вт соответствуют удельным мощностям 2,5 и 3,2 Вт/см².

На Рис. 2-9 представлены графики зависимости температуры электронов и концентрации положительных ионов от расстояния зонд-катод при различной мощности разряда в плазме разного состава. Анализ данных показывает:

1. С увеличением расстояния зонд-катод концентрация ионов уменьшается.
2. Температура электронов с увеличением расстояния сначала уменьшается, а затем увеличивается. Наименьшее значение температуры наблюдается в плазме аргона на расстоянии 55 мм.
3. При фиксированном расстоянии в оксинитридных режимах, состав плазмы и мощность не оказывают существенного влияния на параметры плазмы.
4. На расстоянии 135 мм при нескольких режимах не удалось определить концентрацию электронов и температуру электронов. Это указывает на то, что зонд находится практически вне плазмы.

Изменение состояния плазмы может вызвать изменения температуры подложки, которая тоже играет важную роль при эволюции структуры пленки в процессе ее осаждения.

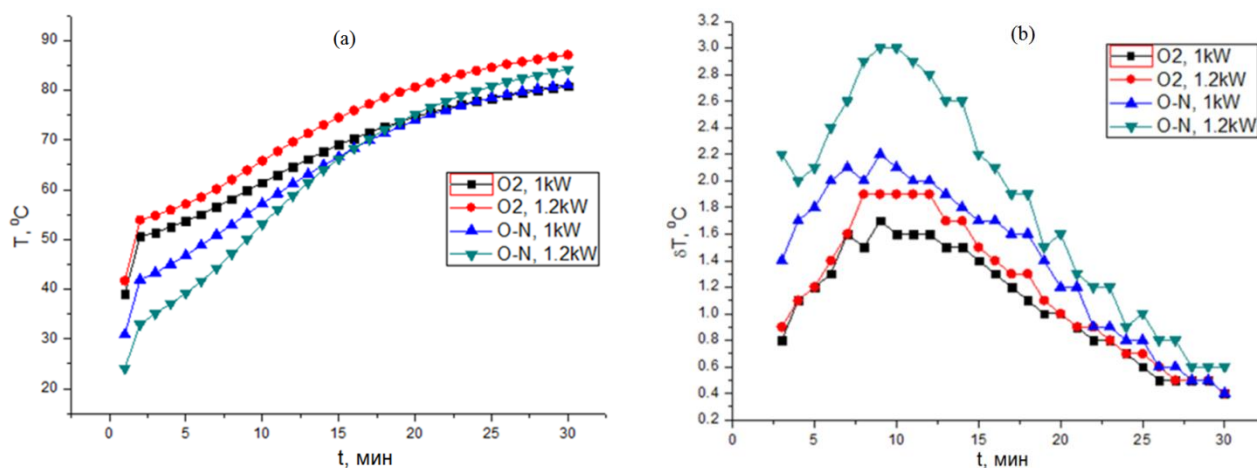


Рис. 2-10. График зависимости температуры подложки (а) и приращения температуры (б) от времени напыления. Мощности 1 и 1,2 кВт соответствуют удельным мощностям 3,2 и 3,8 Вт/см²

В данной части, с помощью термопары мы измерили температуру подложки в течение 30 мин после запуска разряда, изменяя мощность разряда и реактивную атмосферу. Значения удельной мощности были 3,2 и 3,8 Вт/см², а реактивная атмосфера была либо чисто кислородной, либо смесью кислород+азот в

соотношении расходов 1-1. В процессе исследования отрицательное смещение на подложке отсутствовало.

Результаты измерения представлены на Рис. 2-10 в виде графиков зависимости температуры подложки и приращения температуры от времени напыления при различных режимах.

На основе результатов можно сделать следующие заключения:

1. После запуска разряда, с увеличением времени температура подложки увеличивается и стремится к насыщению. При этом наивысшая температура подложки, $87,1^{\circ}\text{C}$ наблюдалась при режиме - атмосфера из чистого кислорода и удельной мощности разряда $3,8 \text{ Вт/см}^2$.

2. Приращение температуры увеличивается в течение первых 10 минут, а затем уменьшается и стремится к нулю. Наивысшее приращение температуры составляет 3°C и было обнаружено при режиме - атмосфера – кислород + азот, удельная мощность $3,8 \text{ Вт/см}^2$.

3. Повышение мощности способствует увеличению температуры подложки и приращению температуры, что может указать на увеличение энергии и потока частиц по направлению к подложке.

Следует отметить, что начальная температура для всех 4-х режимов несколько отличается, это может быть связано с непрерывным измерением температуры и недостаточным промежутком времени для охлаждения подложки. При этом следует отметить что повышение удельной мощности разряда от $3,2$ до $3,8 \text{ Вт/см}^2$ приводит к увеличению температуры насыщения примерно на 8°C .

4. При одной и той же мощности разряда, значения конечной температуры подложки в случае разных составов атмосферы приблизительно одинаковы, то есть изменение реактивной атмосферы не оказывает существенного влияния на температуру подложки во время осаждения пленки.

Установлено, что повышение мощности разряда приводит к увеличению концентрации ионов, уменьшению температуры электронов; изменение соотношения расходов N_2/O_2 не оказывает существенного влияния на параметры плазмы. Повышение мощности разряда от 1 до $1,2 \text{ кВт}$ (повышение удельной мощности от $3,2$ до $3,8 \text{ Вт/см}^2$) приводит к увеличению температуры подложки

примерно на 8 °С. Значение конечной температуры подложки для плазмы с разным составом атмосферы приблизительно одинаково.

Глава 3. Структурные особенности и свойства азотсодержащих пленок оксидов титана (N-TiO₂), осажденные МР при удельной мощности 2,7 Вт/см²

Пленки TiO₂ и N-TiO₂ были формировались методом реактивного магнетронного распыления (РМР) с использованием установки ТИОН-2М (Гл.2 диссертации). Поток рабочего газа Ar поддерживался равным 4 мл/мин, реактивные газы N₂ и O₂ подавались в вакуумную камеру с различным соотношением потоков N₂/O₂ (0, 1, 2 и 3). Рабочее давление в камере 0,20 Па.

Пленки были нанесены на образцы, которые размещались на расстоянии 10 см от распыляемой мишени. Удельная мощность – 2,7 Вт/см², напряжение смещения на подложке отсутствует ($U_b = 0$), время осаждения 60 мин. Последующий отжиг проведен нагреванием в печи до 500°C в течение 60 мин на воздухе со скоростью 6° С/мин. Осажденные и отожженные пленки, нанесенные с различным соотношением N₂/O₂, были обозначены: TiO₂, TiON 1-1, TiON 1-2, TiON 1-3 и TiO₂ 500°C, TiON 1-1 500°C, TiON 1-2 500°C, TiON 1-3 500°C соответственно.

3.1 Толщина и показатель преломления пленок N-TiO₂ осажденных МР, влияние термического отжига

Структура осаждаемого покрытия может зависеть от толщины пленки d , а показатель преломления n является одной из ключевых характеристик, которая обычно используется для оценки пористости и плотности пленки. С помощью спектральной эллипсометрии (СЭ), которая является удобным методом измерения толщины тонких пленок и их оптических свойств [135-138], были получены значения d и n (при 550 нм и 633 нм) пленок (Таблица 3-1).

Следует отметить (Таблица 3-1), что толщина пленки увеличивается с ростом содержания N₂ в реакционной атмосфере и достигает максимума при соотношении N₂/O₂, равном 2. Увеличение соотношения N₂/O₂, до 3 приводит к уменьшению толщины. Это можно объяснить тем, что рост пленки на основе TiO₂ в оксидном режиме магнетронного распыления в основном включает 2 процесса:

i) частичное окисление поверхности мишени Ti и распыление окисленной и металлической фракций; ii) перенос материала на поверхность конденсации и миграция частиц на поверхности подложки, сопровождающаяся химическими реакциями и формированием зерен в пленке.

Таблица 3-1. Значения толщины d и показателя преломления n пленок, подготовленных при удельной мощности 2,7 Вт/см².

N ₂ /O ₂	d , нм		n на 550 нм		n на 633 нм	
	осажденные	отожженные до 500°C	осажденные	отожженные до 500°C	осажденные	отожженные до 500°C
0	69.6±0.4	68.5±0.5	2.35	2.40	2.31	2.37
1	79.7±0.7	76.2±0.7	2.41	2.47	2.37	2.43
2	103.5±4.3	98.7±2.8	2.42	2.41	2.35	2.38
3	89.0±1.1	86.0±1.1	2.35	2.42	2.31	2.39

С увеличением отношения N₂/O₂ доля окисленной части мишени уменьшается, коэффициент распыления [139] увеличивается, что приводит к росту потока материала на поверхность конденсации и увеличению скорости роста и толщины пленки. С другой стороны, с увеличением содержания азота и уменьшением содержания кислорода в составе рабочей атмосферы, скорость роста оксидной пленки замедляется из-за недостаточного количества O₂ для окисления металла, что и подтверждается данными, приведенными в Таблице 3-1.

Отжиг пленок до 500°C приводит к незначительному уменьшению толщины, что обусловлено фазовым переходом анатаз → рутил. Объем элементарной ячейки анатаза ($V_a = 136.27 \text{ \AA}^3$) больше, чем рутила ($V_r = 62.43 \text{ \AA}^3$). Еще один примечательный факт заключается в том, что погрешность измерения толщины пленки TiON 1-2 снижается от 4,3 нм до 2,8 нм, что указывает на улучшение прозрачности и однородности отожженной пленки.

Результаты СЭ показывают, что осажденные пленки имеют более высокие значения показателя преломления по сравнению с ранее опубликованными результатами [140-142]. Показатель преломления как функция соотношения N₂/O₂ демонстрирует тенденцию изменения, аналогичную толщине пленки: пленки TiO₂ и TiON1-3 имеют более низкое значение n , а TiON1-1 и TiON1-2 характеризуется максимальным показателем преломления при 633 нм и 550 нм, соответственно.

Показатель преломления пленки на основе TiO_2 , как сообщалось в [15,143,144], связан с кристаллической структурой, пористостью, плотностью, шероховатостью, дефектами и т.д. Мы предполагаем, что поведение показателя преломления является результатом изменения кристаллической структуры и плотности пленки, хотя поликристаллическая структура пленки (согласно Раману и XRD) усложняет оценку пористости и плотности. Кроме того, увеличение показателя преломления в результате отжига можно объяснить уплотнением пленки и уменьшением пористости [15].

3.2 Исследование кристаллической структуры N- TiO_2 пленок, осажденных МР, влияние термического отжига, данные рамановской спектроскопии

На первом этапе кристаллическая структура пленки исследовалась методом Рамановской спектроскопии. Анатаз характеризуется 6 рамановскими модами: 144 см^{-1} (E_g), 197 см^{-1} (E_g), 399 см^{-1} (B_{1g}), 519 см^{-1} (A_{1g}), 519 см^{-1} (B_{1g}) и 639 см^{-1} (E_g); активные моды рутила: 143 см^{-1} (B_{1g}), 447 см^{-1} (E_g), 612 см^{-1} (A_{1g}), 826 см^{-1} (B_{2g}) и 236 см^{-1} (широкая полоса) [145]. Стекланные или кварцевые подложки могут мешать измерению спектра Рамана, маскируя или скрывая слабый сигнал от пленки [146-148], поэтому рамановские спектры измерялись на пленках, нанесенных на нержавеющую сталь.

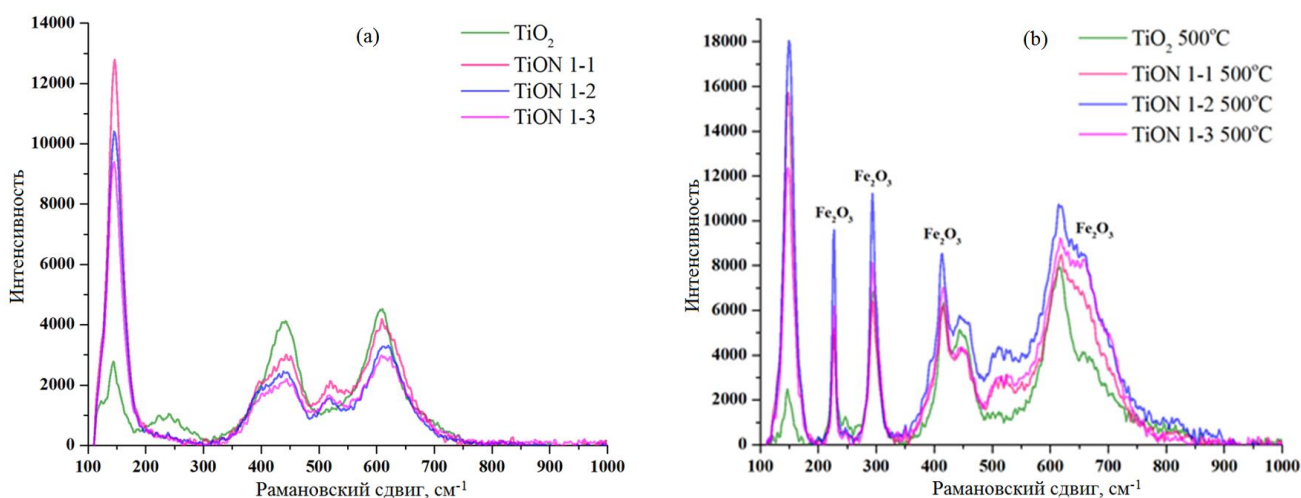


Рис. 3-1. Спектры Рамана осажденных (а) и отожженных (б) пленок, соответствующих удельной мощности $2,7\text{ Вт/см}^2$.

На Рис. 3-1 (а) представлены спектры Рамана осажденных пленок. Рамановские пики Ti-N или N-O в более широком интервале от 100 до 2000 см^{-1} не регистрировались. В спектрах пленок TiO_2 , легированных азотом N, пики Рамана около 147 см^{-1} , 399 см^{-1} , 519 см^{-1} соответствуют модам анатаза E_g , B_{1g} , A_{1g}/B_{1g} соответственно; кроме того, моды рутила E_g и A_{1g} , расположенные при 442 см^{-1} и 609 см^{-1} , наблюдаются во всех спектрах, причем мода B_{2g} видна только в пленках TiO_2 и TiON 1-1. Интенсивность пиков Рамана пленок N- TiO_2 , уменьшается с увеличением отношения N_2/O_2 , что указывает на снижение кристалличности из-за образования NO-связей [149]. В отличие от пленок N- TiO_2 , пленка TiO_2 практически представляет типичный рамановский спектр рутила, в котором можно увидеть моды рутила E_g , A_{1g} при 435,68 см^{-1} , 607,87 см^{-1} и широкую полосу в диапазоне 200-300 см^{-1} .

Положения рамановских пиков были определены с использованием многопиковой аппроксимации кривой по Лоренцу [146] (Таблица 3-2), а отклонение наблюдаемых Рамановских мод анатаза (144 см^{-1}) и рутила (612 см^{-1}) от стандартного положения показано на Рис. 3-2. Можно заметить, что наблюдаемые пики Рамана пленок TiO_2 , легированных N, имеют синий сдвиг относительно стандарта. С увеличением отношения потоков N_2/O_2 пики рутила (612 см^{-1}) и анатаза (144 см^{-1}) перемещаются в сторону выше и ниже значений рамановского сдвига, соответственно.

Таблица 3-2. Рамановские пики анатаза и рутила в спектрах пленок TiO_2 и N- TiO_2 , подготовленных при удельной мощности 2,7 Вт/ см^2 .

N_2/O_2	A: E_g	A: E_g	A: B_{1g}	A: $A_{1g},$ B_{1g}	A: E_g	R: B_{1g}	R: E_g	R: A_{1g}	R: B_{2g}
Станд.	144	197	399	516	639	143	447	612	826
<i>осажденные</i>									
0	143.02	-	-	522.01	-	-	435.68	607.87	-
1	147.24	-	407.99	521.90	-	-	450.50	614.00	-
2	147.21	-	405.65	519.17	-	-	448.76	615.53	-
3	145.98	-	407.91	518.57	-	-	451.63	615.62	-
<i>отожженные до 500 °C</i>									
0	148.66	-	-	-	-	-	448.21	610.76	814.82
1	148.99	-	-	514.64	-	-	451.79	613.14	817.26
2	150.19	-	-	512.83	-	-	451.94	613.33	819.50
3	149.10	-	-	515.85	-	-	451.04	612.66	817.16

Сдвиг рамановского пика TiO_2 был изучен во многих работах [54,150-152]. Было замечено, что морфология наноструктуры TiO_2 [13], нестехиометрия [10] и размер кристаллитов (эффект удержания фононов) [153] могут влиять на положение пика Рамана. Другим влияющим фактором является остаточное напряжение [154]. Например, П.Б. Наир [15] и С.В. Овсянников [155] сообщили о красном сдвиге, вызванном растягивающим напряжением, и синем сдвиге из-за сжатия, соответственно. Следует отметить, что на поведение пиков Рамана могут оказывать влияние несколько параметров в равной степени или некоторый параметр, играет доминирующую роль. В нашем случае, тенденцию синего сдвига с увеличением отношения N_2/O_2 можно объяснить сжимающими напряжениями из-за N-легирования.

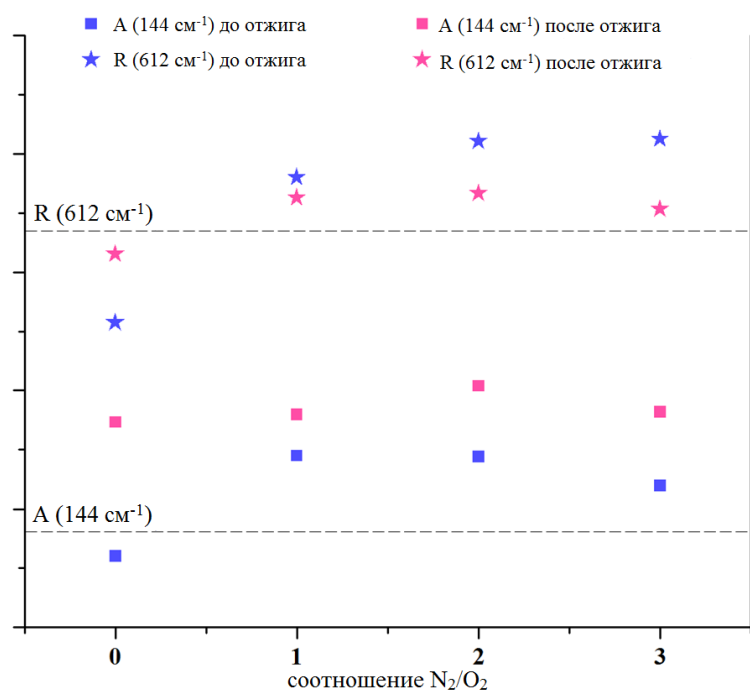


Рис. 3-2. Отклонение рамановских пиков анатаза (144 cm^{-1}) и рутила (612 cm^{-1}) от стандартных значений в зависимости от соотношения потоков N_2/O_2 для осажденных и отожженных пленок.

Спектры рамановского рассеяния отожженных пленок показаны на Рис. 3-1 (b). В результате термической обработки промежуточный слой Fe_2O_3 образовался между подложкой и осажденной пленкой. Интенсивность пика анатаза 144 cm^{-1} и рутила 612 cm^{-1} для пленок N- TiO_2 , увеличилась, что коррелирует с зависимостью толщины пленок от содержания азота в составе рабочего газа: $\text{TiON } 1-2 > 1-3 > 1-1$. Это указывает на улучшение кристалличности и фазовый переход по всей

толщине пленки. В пленке TiO_2 хорошо наблюдается термоиндуцированный фазовый переход анатаз-рутил, так как пик рутила 612 см^{-1} становится больше и интенсивность моды анатаза 144 см^{-1} уменьшается.

Как видно на Рис. 3-2, с увеличением отношения N_2/O_2 пики анатаза и рутила сначала показывают тенденцию синего сдвига и потом красного сдвига. Пик анатаза 144 см^{-1} для отожженных пленок показывает синий сдвиг по сравнению с исходно осажденными, а мода рутила при 612 см^{-1} перемещается к стандартному положению. Было указано, что сдвиг пика Рамана, вызванный отжигом, в первую очередь, зависит от частоты пика [156], и обычно связано с изменением напряженного состояния [52] и размера зерна [153]. Яньян Ли [157] заметил, что мода Ti_2O_3 ($221,9\text{ см}^{-1}$) демонстрирует красный сдвиг и последующий синий сдвиг при увеличении температуры отжига от $65\text{ }^\circ\text{C}$ до $425\text{ }^\circ\text{C}$. Мы предполагаем, что отожженные пленки находятся на промежуточной стадии эволюции структуры, и это приводит к особенностям в поведении сдвига рамановского пика.

На основе результатов Рамановской спектроскопии мы предлагаем следующую схему роста пленки. Пленка TiO_2 осаждалась в режиме с относительно высокой энергией частиц, что сопровождается интенсивной бомбардировкой частицами при достаточно высокой температуре подложки и, таким образом, представляет структуру с доминированием фазы рутила.

Далее, с добавлением N_2 в рабочую атмосферу, встраивание N в структуру пленки TiO_2 , приводит к снижению кристалличности и более высокому содержанию анатаза в пленках N- TiO_2 .

Во время отжига происходит несколько процессов, например, рост зерен и фазовый переход. В пленке TiO_2 фазовый переход аморфное состояние $\rightarrow$ анатаз не является очевидным по сравнению с переходами анатаз $\rightarrow$ рутил и аморфное состояние $\rightarrow$ анатаз $\rightarrow$ рутил. Однако в пленках TiO_2 , осажденных в атмосфере с высоким содержанием азота (легированных N), переход аморфное состояние $\rightarrow$ анатаз также является основным процессом, свидетельствуя о затрудненном полном фазовом переходе из аморфного состояния в рутил. Такое явление может быть связано с различием исходных структур осажденных пленок.

3.3 Фазовый состав N-TiO₂ пленок, осажденных МР

Фазовый состав пленки был дополнительно исследован с помощью дифракции рентгеновских лучей (XRD). На дифрактограммах осажденных пленок (Рис. 3-6 (а)) нет очевидных пиков, а сглаженные GIXRD спектры отожженных пленок со слабыми пиками при 25,2 ° (анатаз (101)) и 27,3 ° (рутил (110)) представлены на Рис. 3-3 (b).

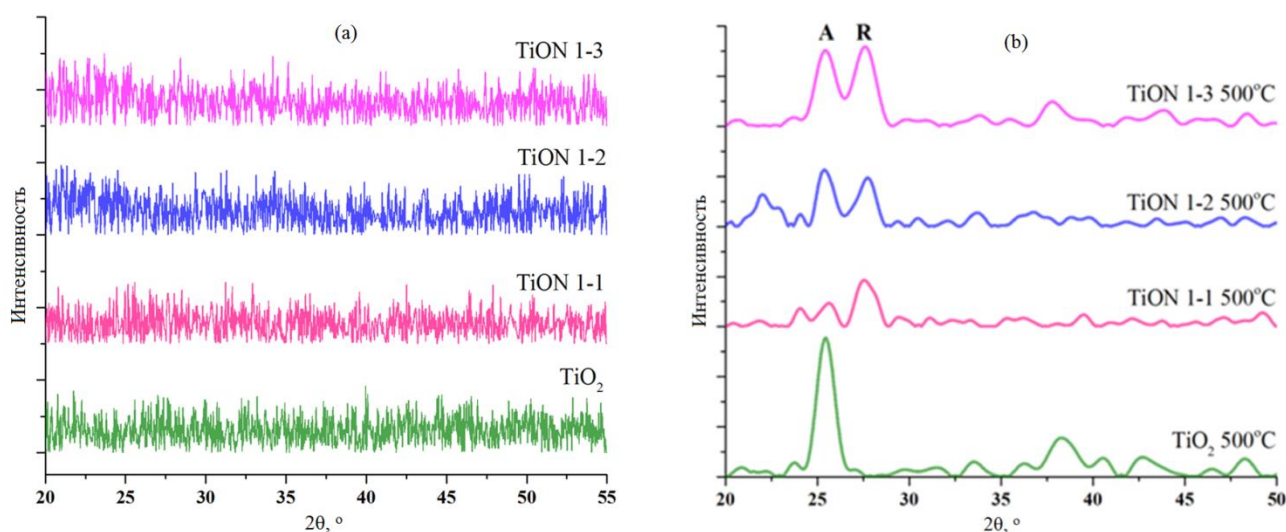


Рис. 3-3. Исходные GIXRD спектры осажденных пленок (а) и сглаженных GIXRD спектры отожженных пленок (b), соответствующих удельной мощности 2,7 Вт/см².

Обнаружено, что отожженные пленки TiO₂ содержат только фазу анатаза, а пленки TiO₂, легированные N, имеют смешанную структуру анатаз-рутил. Объемные доли анатаза/рутила и размер зерна, оцененные на программе PowerCell 2.4 на основе исходных дифрактограмм, приведены в таблице 3. Кроме того, рамановские пики анатаза (144 см⁻¹) и рутила (612 см⁻¹) также использованы для определения доли анатаза/рутила (Таблица 3-3) согласно формулам [158]:

$$V_A = I_A / (1.265 \times I_R + I_A), V_R = I_R / (0.884 \times I_A + I_R),$$

где I_A и I_R относятся к интенсивности пика анатаза и рутила.

Точность расчета доли анатаза/рутила, оцененная из Рамановской спектроскопии, зависит от съемки спектра Рамана, многопиковой аппроксимации и погрешности аппроксимации. Спектр Рамана был измерен на 3 различных точках, и в каждой точке был получен средний спектр из 3 съемок. Многопиковая

аппроксимация повторялась 2 раза, высота пика и погрешность аппроксимации существенно не отличались. Максимальная погрешность определения доли анатаза/рутила составляет 2%.

Таблица 3-3. Объемное соотношение А-Р и размер зерна пленок, подготовленных при удельной мощности 2,7 Вт/см².

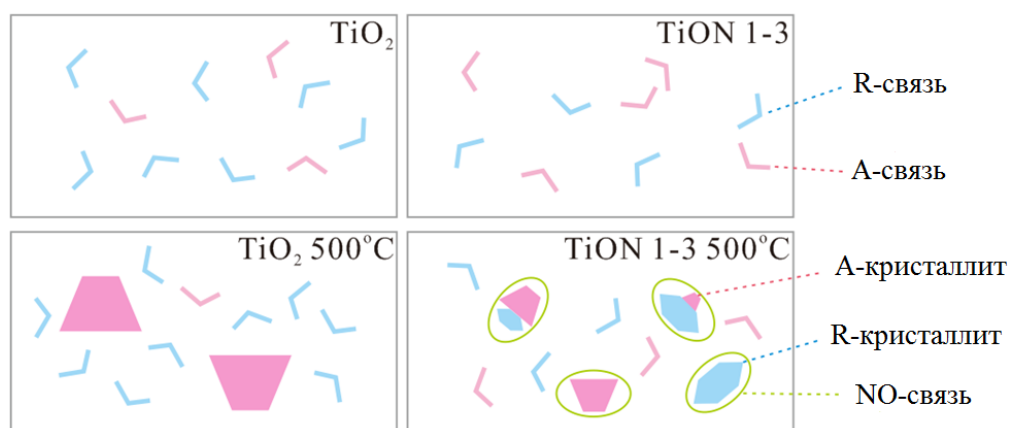
N ₂ /O ₂ соот.	А-Р доля (Рамана), %				А-Р доля (XRD), %		Размер зерен (XRD), нм	
	<i>осажденные</i>		<i>отожженные</i>		<i>отожженные</i>		<i>отожженные</i>	
	A	R	A	R	A	R	A	R
0	33	67	20	80	100	0	42.22	-
1	71	29	59	41	23	67	23.56	12.56
2	72	28	57	43	55	45	27.20	16.33
3	72	28	51	49	49	51	18.33	24.56

Несоответствие между значениями доли А-Р, оцененными из Рамановской спектроскопии и XRD, можно объяснить наличием анатаз/рутил-подобных связей или кристаллитов небольшого размера, ниже порогового уровня определяемого с помощью дифракции рентгеновских лучей. Более подробное объяснение, схемы роста пленки в результате N-легирования и последующего отжига представлено на Рис. 3-4.

Согласно результатам XRD, осажденные TiO₂ и TiON 1-3 пленки имеют аморфную структуру. Спектры Рамана и XRD показывают, что изменение состава плазмы и энергии частиц из-за присутствия N₂, в сочетании с ограничением на образование решетки TiO₂ и фазовый переход из-за внедрения N, приводит к снижению кристалличности и увеличению доли анатаза в пленке TiON 1-3.

Предполагается, что во время отжига в пленке TiO₂ происходят фазовые переходы аморфное состояние → анатаз и анатаз → рутил, а зерна анатаза со средним размером 42 нм образуются в результате укрупнения частиц/связей вследствие дополнения энергии, которая, однако, недостаточно для роста зерна рутила, поэтому никаких признаков дифракционных рефлексов, обусловленных рутилом не наблюдается. Поэтому в отожженной пленке TiO₂ был обнаружен только пик анатаза, хотя результаты Рамана показывают, что 80% всей кристаллической структуры должно быть рутилом.

В пленке TiON 1-3 NO-связи препятствуют эпитаксиальному росту зерен, ограничивая атомы в небольших областях, в это время, при одинаковых условиях отжига, фазовый переход анатаз $\rightarrow$ рутил может играть ведущую роль после роста зерна анатаза до некоторого критического размера в ограниченной области вместо дальнейшего роста зерна анатаза. В отожженной пленке TiON 1-3 было обнаружено, что анатаз и рутил имеют одинаковые объемные доли, и меньшие размеры зерна по сравнению с отожженной пленкой TiO₂.



Другое возможное объяснение состоит в том, что пленка TiO₂, характеризующейся высокой долей рутила (по Раману) и низким показателем преломления, должна иметь высокую пористость, а отжиг в основном способствовал удалению пор, при этом только часть тепловой энергии расходуется на фазовый переход и увеличение размера зерна.

В заключение, результаты Рамановской спектроскопии и рентгеновской дифракции показывают, что N-легирование и последующий отжиг приводят к сосуществованию фаз анатаза и рутила, в виде кристаллитов или связей, в подготовленных пленках. Среди пленок TiO₂, легированных N, пленка TiON 1-3 имеет максимальную кристалличность со средним размером зерна 22 нм.

3.4 Исследование химического состава N-TiO₂ пленок, осажденных МР

Химический состав пленок был изучен для подтверждения N-легирования, N-положений в пленках N-TiO₂, и образования группы -ОН на поверхности пленки, которые могут существенно влиять на параметры запрещенной зоны TiO₂ и смачиваемость поверхности.

На Рис. 3-5 (а) показаны ИК-Фурье спектры (400-4000 см⁻¹) осажденных пленок с идентификацией молекулярного состава. Во всех спектрах наблюдались колебания С-О, С-С и С-Н в абсорбированных сложных эфирах или изопропоксидах [159-161]. Пики поглощения в диапазоне 1365-1395 и 400-500 см⁻¹ демонстрируют колебание связи Ti-O [10,162,163]. N-легирование было подтверждено наличием пиков при 1470 и 1270 см⁻¹, что относится к колебанию Ti-N и O-N [164,165]. Кроме того, широкие полосы с центром около 3400 см⁻¹ показывают наличие групп -ОН, однако интенсивность полос не соответствует смачиваемости пленки.

Для исследования влияния последующего отжига на химическое состояние элемента на поверхности пленки, спектры O1s, Ti2p и N1s (Рис. 3-5 (b), (c) и (d)) пленок TiON 1-3 и TiON 1-3 500°C были получены с использованием XPS без предварительного распыления поверхности пленки ионами Ar⁺.

Пик O1s осажденной пленки TiON 1-3 состоит из 4 субпиков при 529,7 эВ, 531,0 эВ, 531,9 эВ и 533,0 эВ соответственно, а в спектре O1s отожженной пленки наблюдались только пики при 527,7 эВ и 531,9 эВ. Общие пики при 527,7 эВ и 531,9 эВ можно отнести к O²⁻ в TiO₂ и сформированной группе -ОН на поверхности пленки соответственно. Кроме того, пик при 531,0 эВ относится к О в Ti₂O₃ [94,166], а широкое плечо при 533,0 эВ может быть связано с кислородом О, локализованным на межзеренных границах и абсорбированных органических молекул C_xO_y. По сравнению с осажденной пленкой, пик О группы -ОН отожженной пленки занимает больше площадь и играет ключевую роль в переходе смачиваемости пленки.

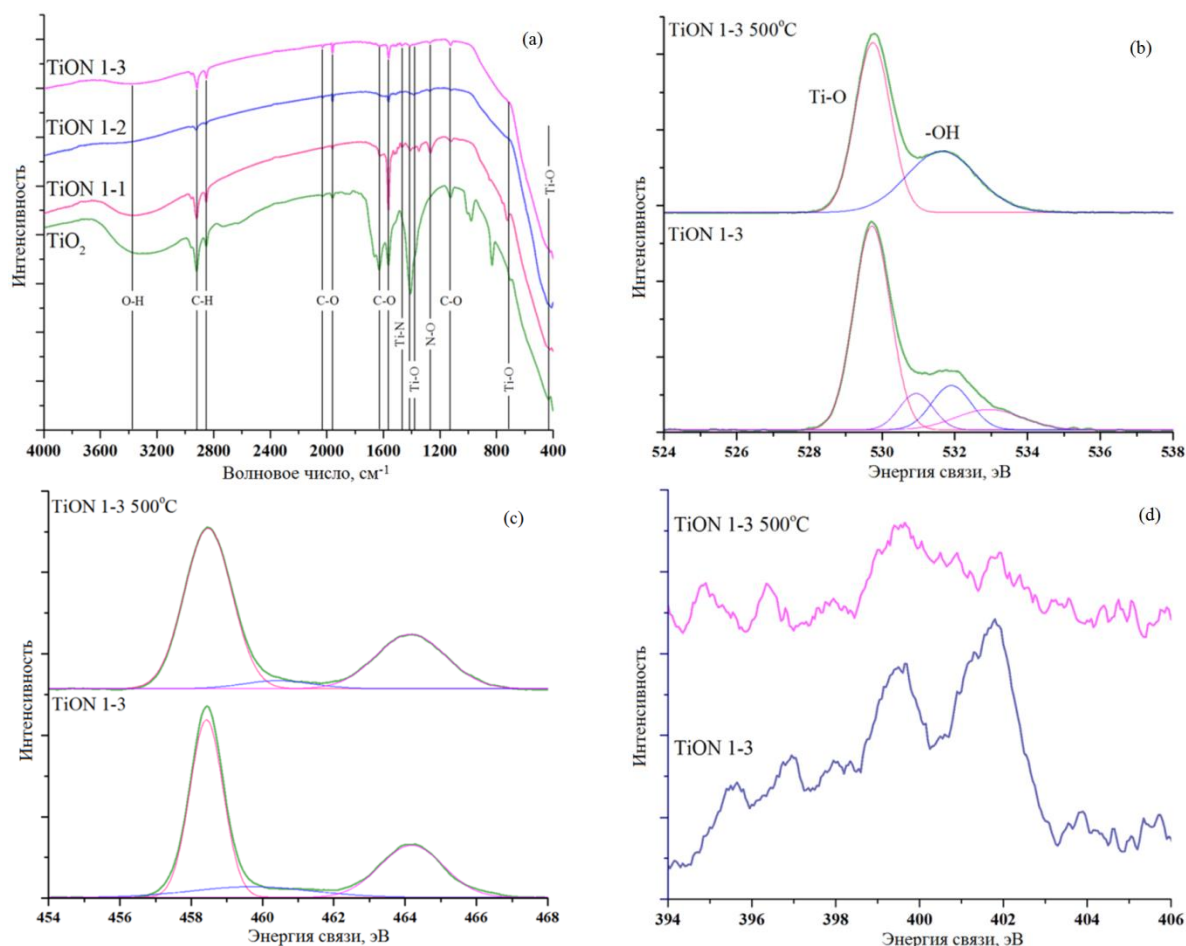


Рис. 3-5. ИК-Фурье спектры осажденных пленок (а), РФЭС спектры O1s (b), Ti2p (c), N1s (d) с деконволюцией Гаусса для осажденной и отожженной пленок TiON 1-3, соответствующих удельной мощности 2,7 Вт/см².

Спектры Ti2p показывают типичные дублеты Ti2p_{3/2} и Ti2p_{1/2}, расположенные при 458,4 эВ и 464,2 эВ, которые соответствуют Ti⁴⁺ в TiO₂; кроме того, широкие плечи с центром около 460,1 эВ также были обнаружены для обеих пленок, что указывает на присутствие Ti³⁺ [167,168]. Ti³⁺ в осажденной пленке возникает из Ti₂O₃, а в отожженной пленке плечо Ti³⁺ может соответствовать О-вакансии, образованной на поверхности пленки во время отжига.

Пики N1s имеют гораздо меньшую интенсивность из-за незначительного содержания азота: 4 ат% и 2,8 ат% для осажденной и отожженной пленок TiON 1-3. Пики при более низкой энергии связи 398,0 эВ и 399,6 эВ относятся к замещающему N в связи O-Ti-N [91], а пик при 401,8 эВ можно отнести к промежуточному состоянию N в структуре Ti-O-N [91,94] и в NO-связях на границах зерен [149]. Снижение интенсивности пиков N после отжига можно

объяснить удалением N из пленки и влиянием высокой электроотрицательности O, особенно от вновь образованных групп -ОН на поверхности пленки.

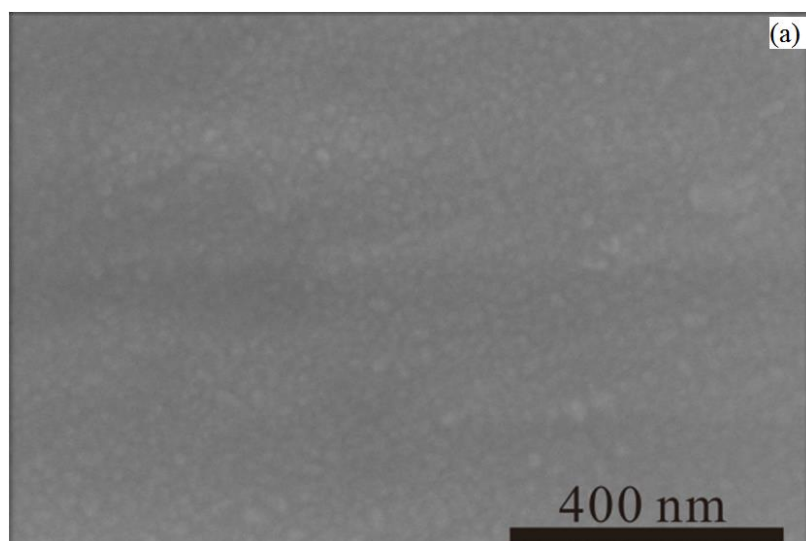
Согласно результатам ИК и РФЭС, N-легирование пленки TiO_2 было выполнено путем распыления мишени Ti в N_2 -содержащей атмосфере, и было обнаружено, что внедренные атомы N существуют в различных связях в пленках.

Кроме того, также было подтверждено обогащение -ОН группами на поверхности пленки в результате отжига, чем можно объяснить термоиндуцированный переход смачиваемости.

3.5 Топография поверхности пленок N- TiO_2 , осажденные МР

На эффективность фотокатализа и смачиваемость пленки TiO_2 могут влиять топография поверхности, шероховатость и отношение площади поверхности (отношение площади поверхности пленки к проецируемой площади), поскольку шероховатость напрямую определяет смачиваемость поверхности, а пленка с большой площадью поверхности способствует повышению фотокаталитической активности, обеспечивая больше реактивных сайтов.

СЭМ изображения осажденных пленок с различным увеличением (Рис. 3-6) показывают, что пленки TiO_2 и TiON 1-1 демонстрируют однородную морфологию, состоящую из сферических нанозерен с примерно одинаковым диаметром 5 нм.



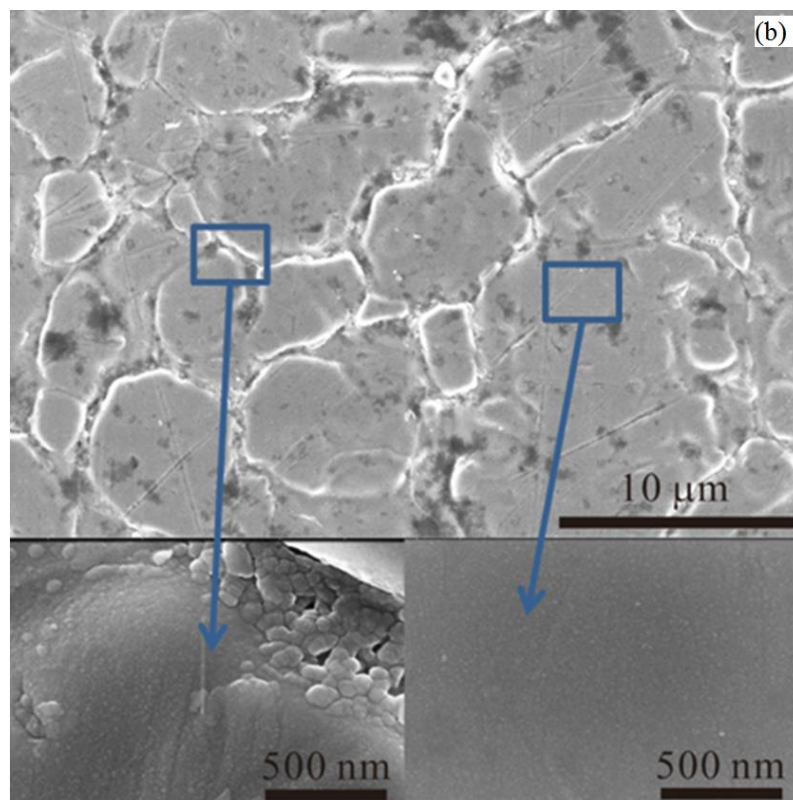


Рис. 3-6. СЭМ изображения осажденной пленки TiO_2 (а) и пленки TiON 1-3 (b) при удельной мощности $2,7 \text{ Вт/см}^2$.

В пленках TiON 1-2 и TiON 1-3 появилась блочная структура - соседние массивы соединены нанокластерами; многоугольный блок и кластер также состоят из наночастиц с размером 3–4 нм. Гомогенная структура без трещин обычно обладает лучшими механическими свойствами, однако блочная структура может обеспечивать высокую стабильность тонкой пленки при растяжении, скручивании и других типичных деформациях при нанесении на сосудистые стенты. Постепенное изменение топографии пленки можно объяснить тем, что NO -связь препятствует образованию однородной структуры и делит пленку на многоугольные участки.

СЭМ-изображения отожженных пленок показывают, что отжиг значительно влияет на морфологию пленки. В отожженных пленках TiO_2 и TiON 1-3 (Рис. 3-7) сформировалась иерархическая наноразмерная структура: дендритные структуры расположены с неравномерным распределением по поверхности, а остальная область осталась составленной из круглых зерен. Первоначальная блочная структура исчезает из-за агрегации частиц, которой, однако, было недостаточно для образования однородной дендритной пленки, и это соответствует

промежуточной стадии эволюции структуры (в соответствии с выводом из результатов рамановской спектроскопии).

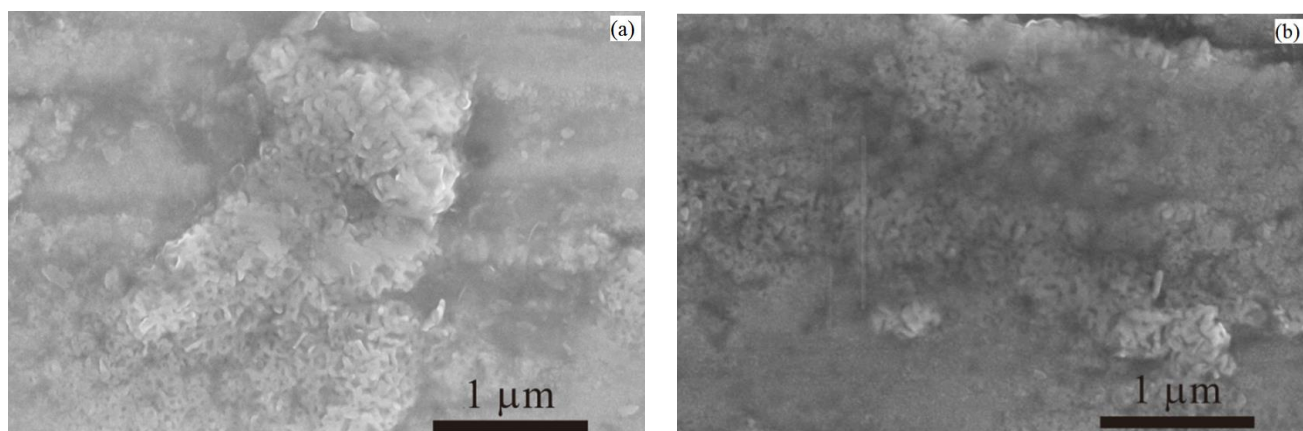


Рис. 3-7. СЭМ-изображения отожженной пленки TiO_2 (a) и TiON 1-3 (b), соответствующих удельной мощности $2,7 \text{ Вт/см}^2$.

На основе АСМ результатов подготовленных пленок, среднеквадратичная шероховатость (RMS) и отношение площади поверхности r_f на разных площадях обобщены в таблице 3-4.

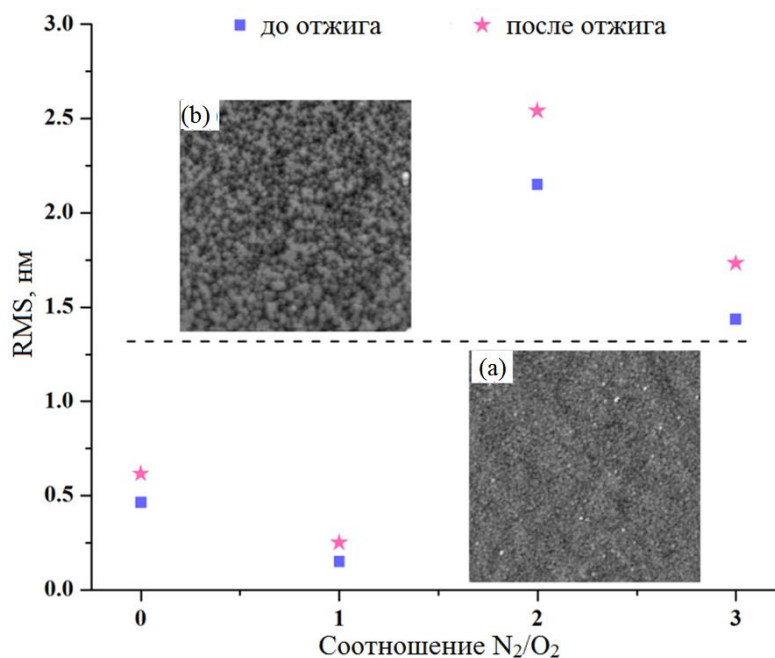


Рис. 3-8. RMS осажденных и отожженных пленок, соответствующих удельной мощности $2,7 \text{ Вт/см}^2$, в зависимости от соотношения N_2/O_2 . На вставках (a) и (b) показаны 2D АСМ изображения ($3 \times 3 \text{ мкм}^2$) осажденных пленок TiO_2 и TiON 1-3.

Как показано на Рис. 3-8, значения RMS можно разделить на 2 отдельные области: более низкое RMS для компактных непрерывных пленок TiO₂ и TiON1-1, и более высокие значения для TiON 1-2 и TiON 1-3, характеризующиеся блочной структурой. Более того, в каждом регионе более высокое соотношение N₂/O₂ приводит к относительно низкому значению RMS.

Таблица 3-4. Значения RMS и r_f подготовленных пленок при удельной мощности 2,7 Вт/см² на разных площадях.

N ₂ /O ₂ соот.	RMS, нм		r_f	
	<i>осажденные</i>	<i>отожженные до 500°C</i>	<i>осажденные</i>	<i>отожженные до 500°C</i>
	3×3 мкм ²			
0	0.46	0.61	1.003	1.005
1	0.14	0.25	1.002	1.002
2	2.15	2.54	1.007	1.009
3	1.44	1.73	1.005	1.006
	10×10 мкм ²			
0	0.48	0.67	1.000	1.001
1	0.17	0.27	1.000	1.000
2	2.43	2.90	1.001	1.003
3	1.46	1.81	1.002	1.003
	30×30 мкм ²			
0	0.92	1.01	1.000	1.000
1	0.36	0.42	1.000	1.000
2	2.40	2.81	1.000	1.001
3	1.56	1.83	1.001	1.001

Как упомянуто выше, отжиг привел к изменению фазового состава и агрегации наноразмерных зерен, что объясняет увеличение RMS и r_f для всех пленок. Надо отметить, что уменьшение впадин на отожженных пленках TiON 1-2 и TiON 1-3 должно уменьшить шероховатость, однако из-за неполной эволюции структуры их открытая структура остается. Таким образом, значения RMS увеличиваются после отжига.

Измерения СЭМ и АСМ показывают, что N-легирование может значительно влиять на топографию пленки, а последующий отжиг приводит к незначительному увеличению шероховатости и отношению площади поверхности. Среди полученных пленок, отожженные TiON 1-2 и TiON 1-3

показывают более открытую структуру с более высокой шероховатостью и отношением площади поверхности.

3.6 Исследование пленок N-TiO₂ методом оптической спектроскопии в УФ и видимом диапазоне света

Оптическое пропускание и значение ширины запрещенной зоны полученных пленок были исследованы методом УФ-вид спектроскопии. На Рис. 3-9 приведены спектры пропускания в диапазоне 200–1000 нм для напыленных и отожженных пленок. Типичные пульсации в спектрах указывают на интерференцию света, и значительное снижение коэффициента пропускания в диапазоне ниже 350 нм может быть приписано собственному поглощению света пленками [93,169]. В видимой области света осажденные и отожженные пленки имеют коэффициент пропускания 50–70% и 55–75%, соответственно. На коэффициент пропускания пленки обычно влияют шероховатость и объемные структурные свойства [7,35,169,170]. В данном случае термоиндуцированное снижение нестехиометрии и улучшение однородности структуры оказало более выраженное влияние, чем незначительное увеличение шероховатости пленки, что привело к более высокой пропускной способности, несмотря на усиленное рассеяние света.

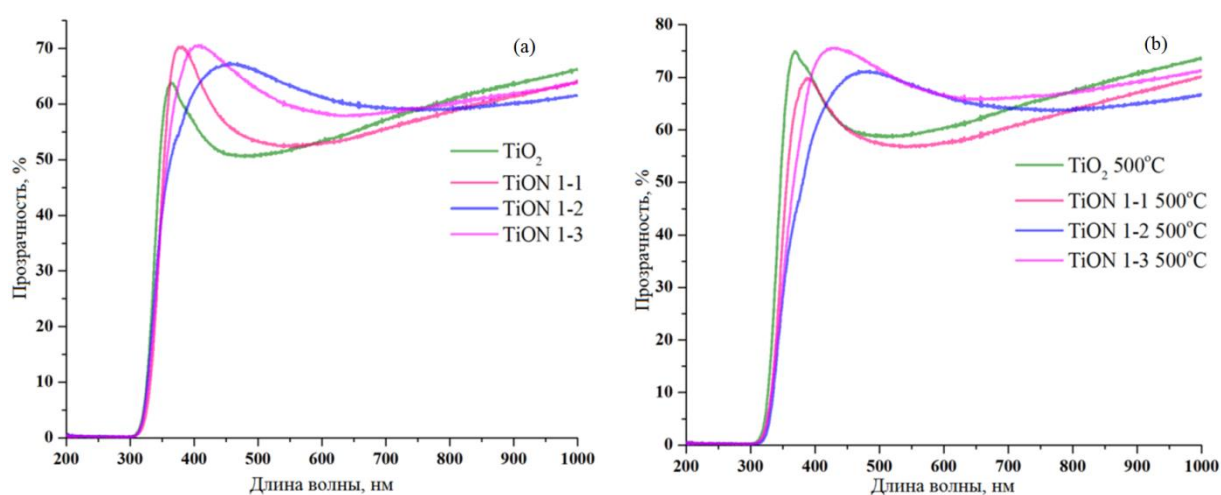


Рис. 3-9. Спектры пропускания ультрафиолетового и видимого излучения осажденных (а) и отожженных (б) пленок, соответствующих удельной мощности 2,7 Вт/см², в зависимости от отношения N₂/O₂.

Изменение края поглощения, вызванное N-легированием и отжигом, непосредственно отражается на ширине запрещенной зоны E_g , которая может быть определена согласно соотношению Таус [15]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m$$

где A - постоянная, $h\nu$ - энергия фотона, коэффициент поглощения $\alpha = \frac{1}{d} \ln(\frac{1}{T})$ можно рассчитать на основе толщины пленки (d) и коэффициента пропускания (T), коэффициент мощности $m = 1/2, 2, 3/2$ или 3 , соответствует прямому разрешенному, косвенному разрешенному, прямому запрещенному и косвенному запрещенному электронному переходу соответственно. Учитывая основную роль косвенного разрешенного перехода [11,156], мы взяли $m=2$ и построили кривые зависимости $(\alpha h\nu)^{1/2}$ от $h\nu$. Значения E_g были получены путем извлечения линейной части кривых к $(\alpha h\nu)^{1/2}=0$ (Рис. 3-10).

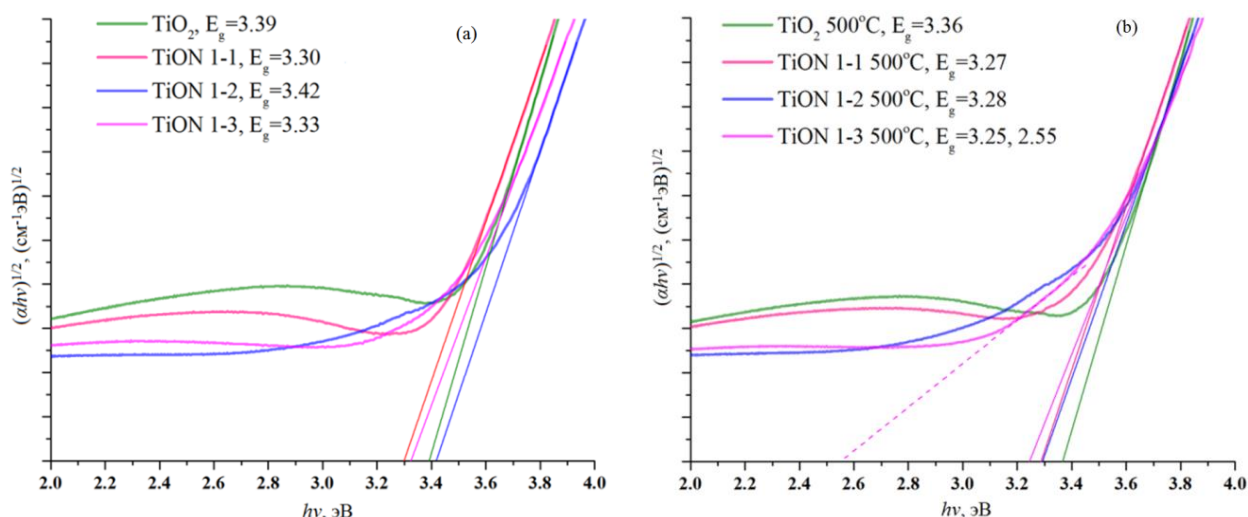


Рис. 3-10. Кривые зависимости $(\alpha h\nu)^{1/2}$ в зависимости от $h\nu$ (кривые Таус) и значения ширины запрещенной зоны [эВ] для осажденных (а) и отожженных (b) пленок, соответствующих удельной мощности 2,7 Вт/см².

По сравнению с идеальными монокристаллами анатаза/рутила, осажденные и отожженные пленки показывают большие значения E_g в диапазоне 3,25–3,42 эВ, что может быть связано со структурной и химической неоднородностью. Осажденные пленки TiON 1-1 и TiON 1-3 демонстрируют более низкую энергию запрещенной зоны, чем TiO_2 , TiON 1-2 демонстрирует наибольшее значение - 3,42

эВ. После отжига наблюдается снижение E_g в различной степени и наблюдается тенденция снижения E_g с увеличением уровня N-легирования.

Ширина запрещенной зоны пленки TiO_2 в первую очередь зависит от фазового состава [5]. Более того, плотность пленки [54,150], размер зерна (квантово-размерный эффект) [15,150] и топография поверхности [42] также влияют на величину E_g . Предполагается, что вышеупомянутые факторы влияют на относительное расстояние между вершиной VB ($O2p$) и дном CB ($Ti3d$), а N-легирование способствует сужению запрещенной зоны, в том числе и путем введения примесных уровней: полоса замещающего $N2p$ (гибридизованная с $O2p$, с максимальной шириной 0,14 эВ выше вершины VB), уровень междоузельного N (π^* -характеризованное состояние N-O, 0,73 эВ выше вершины VB) и уровень вакансии O (0,8 эВ ниже дна CB) [92,171,172]. Образованные уровни N и вакансии O могут служить донором/акцептором и привести к красному сдвигу края поглощения света, допуская дополнительные электронные возбуждения $VB \rightarrow$ примесь и примесь $\rightarrow$ CB.

Квантово-размерный эффект не оказывает существенного влияния на сужение запрещенной зоны, вызванное N-легированием, учитывая примерно одинаковый размер зерен пленок. Несоответствие результатов XRD и Рамана также затрудняет анализ влияния фазового состава и плотности пленки на E_g .

Среди отожженных пленок, пленки $TiON$ 1-1 и $TiON$ 1-3 имеют более низкое значение E_g , чем TiO_2 , что можно объяснить сужением запрещенной зоны, вызванным N-легированием. Пленка $TiON$ 1-1 представляет минимальную энергию запрещенной зоны наверно из-за более высокой плотности, что соглашается с ее наивысшим показателем преломления. Пленка $TiON$ 1-2, демонстрирующая аналогичный показатель преломления с $TiON$ 1-1, однако имеет более высокое значение E_g даже по сравнению с пленкой TiO_2 , и это может быть связано с более высокой концентрацией аморфной матрицы и шероховатостью поверхности.

По сравнению с осажденными пленками, ширина запрещенной зоны отожженных пленок уменьшилась в разной степени в результате уплотнения пленки, увеличения зерен и повышения кристалличности. Кроме того, можно заметить тенденцию уменьшения E_g с увеличением отношения N_2/O_2 . Следует

отметить, что кривые Таус пленок TiO_2 и TiON 1-1 демонстрируют нормальную форму хвоста, а пленки TiON 1-2 и TiON 1-3, по-видимому, обладают другой гораздо более низкой энергией запрещенной зоны. Путем экстраполяции линейного участка кривой к оси x , было получено более низкое значение $E_g = 2,55$ эВ для отожженной пленки TiON 1-3, кроме собственного значения 3,25 эВ. И это может доказывать наличие уровни вакансии O и межузельного N .

На основе полученных результатов мы представляем модель сужения запрещенной зоны отожженных пленок, вызванное N -легированием, представленную на Рис. 3-11. Отожженная пленка TiO_2 имеет типичную зонную структуру без примесных уровней и составляет 3,36 эВ. После N -легирования в отожженной пленке TiON 1-1 замещающий N генерирует новую полосу (N_s) с шириной 0,09 эВ над собственной валентной зоной. С увеличением уровня N -легирования в отожженной пленке TiON 1-3 были сформирована полоса замещающего N (N_s) 0,11 эВ, дополнительные уровни энергии, соответствующие промежуточному N (N_i) и вакансии кислорода (V_o) в запрещенной зоне. Принимая упомянутые положения V_o и N_i , более низкое значение E_g для отожженной пленки TiON 1-3 с энергией 2,55 эВ хорошо согласуется с электронным возбуждением от N_i до СВ (процесс 4, Рис. 3-11) или от VB до V_o (процесс 5, Рис. 3-11).

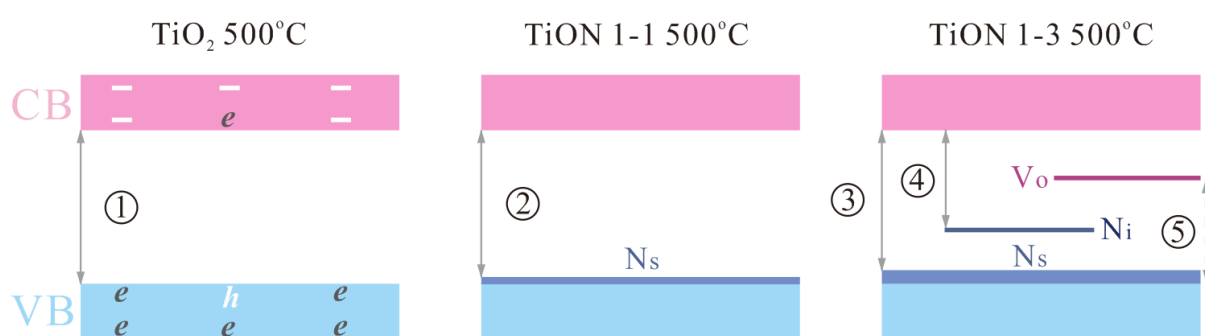


Рис. 3-11. Иллюстрация сужения запрещенной зоны, вызванного N -легированием, отожженных тонких пленок, соответствующих удельной мощности $2,7 \text{ Вт/см}^2$.

Хотя было обнаружено, что влияние N -легирования на E_g осажденных пленок зависит от других параметров, но отожженные пленки явно демонстрируют тенденцию снижения E_g с увеличением уровня N -легирования.

Это подразумевает, что в некоторых случаях последующий отжиг может иметь решающее значение для точности изучения поведения TiO_2 .

3.7 Контактный угол смачивания пленок N- TiO_2 , осажденных МР

Смачиваемость пленки оценивалась путем измерения краевого угла смачивания (W_{Ca}). Рис. 3-12 иллюстрирует значения W_{Ca} для осажденных и отожженных пленок (после хранения в течение 40 дней) в зависимости от соотношения N_2/O_2 .

Осажденные пленки TiO_2 , TiON 1-1 и TiON 1-2 показывают аналогичное значение W_{Ca} , примерно $99,0^\circ$, а TiON 1-3 имеет более низкий контактный угол, равный $88,2^\circ$. Переход смачиваемости пленок после отжига наблюдался с заметным уменьшением контактного угла на 55–85%. Отожженные пленки TiO_2 и TiON 1-3 имеют экстремальные значения $44,7^\circ$ и $14,9^\circ$, соответственно, а пленки TiON 1-1 и TiON 1-2 имеют промежуточные значения $23-24^\circ$.

В отличие от других свойств, смачиваемость в основном зависит от структуры поверхности пленки - неоднородности поверхности и химической природы. Поверхностная неоднородность делится на геометрическую неоднородность с точки зрения шероховатости/топографии и неоднородное распределение компонентов с различным химическим составом по границе раздела вода-пленка, включая компоненты самой пленки и захваченного воздуха. К химической природе поверхности относятся примеси, кристаллическая структура пленки (в приповерхностных слоях), поверхностные дефекты (О-вакансия) и образующиеся группы $-\text{OH}$ [169,173-175].

В настоящее время проектирование подходящей неоднородности поверхности обычно используется для изготовления пленки с постоянной определенной смачиваемостью, а изменение химической природы поверхности объясняет переход смачиваемости пленки при внешнем воздействии (например, УФ облучение, термообработка и др.).

Влияние неоднородности поверхности на смачиваемость можно приблизительно оценить с помощью традиционных моделей Венцеля и Кэсси-Бакстера:

$$\cos \theta_w = r_f \cos \theta_e$$

где θ_w - угол контакта Вензеля, θ_e - угол Юнга, r_f - отношение площади поверхности; и

$$\cos \theta_c = \sum_{i=1}^n f_i \cos \theta_{ei}$$

где θ_c - угол Касси-Бакстера, f_i - доля поверхности i - компонента, θ_{ei} - угол Юнга i -компонента, а угол Юнга воздуха считается равным 180° .

С учетом незначительных значений RMS и r_f (на разных площадях), микроскопическая структура поверхности не оказывает существенного влияния на смачиваемость пленки [175].

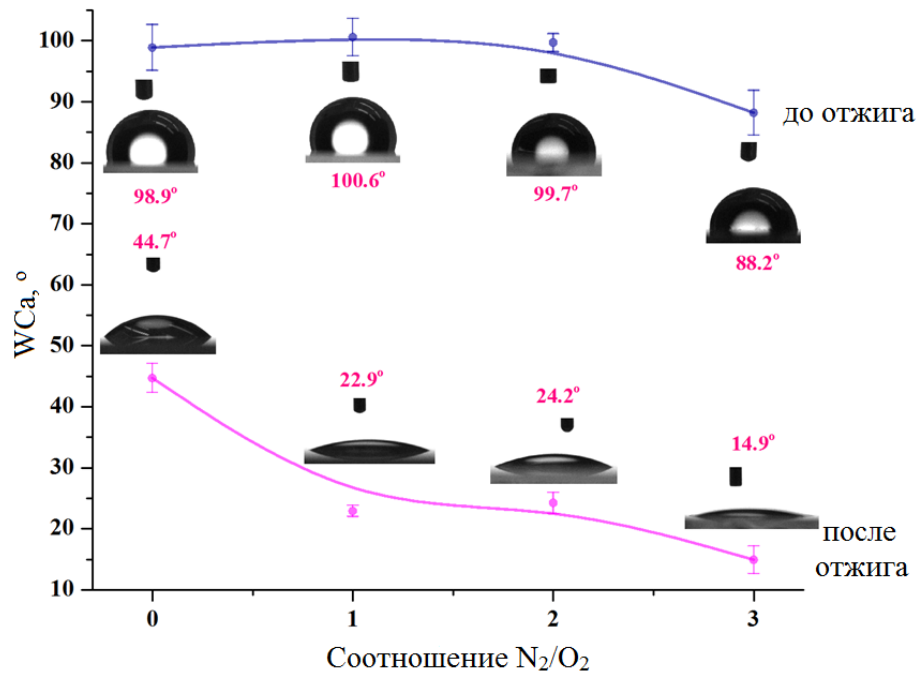


Рис. 3-12. WCa пленок, подготовленных при удельной мощности $2,7 \text{ Вт/см}^2$, в зависимости от отношения N_2/O_2 .

Среди параметров химической природы, образование группы $-OH$ непосредственно обуславливает переход смачиваемости пленки. Группа $-OH$ может возникать в результате диссоциации молекул воды на месте вакансии O на поверхности. Фотокатализ также приводит к образованию группы $-OH$ в результате окислительно-восстановительных реакций.

N -легирование способствует образованию O -вакансий в пленке TiO_2 ; кроме того, при отжиге удаление N из поверхностных слоев может оставлять O -

вакансии на месте, что способствует дальнейшему образованию группы -ОН. Таким образом, наблюдается тенденция к уменьшению W_{Ca} с увеличением соотношения N_2/O_2 для осажденных и отожженных пленок. Необычное значение W_{Ca} отожженной пленки $TiON$ 1-2 может быть связан с влиянием толщины пленки.

Термоиндуцированный переход смачиваемости был исследован во многих работах, однако степень уменьшения W_{Ca} и предлагаемый основной механизм отличаются друг от друга. Y.Y. Лю [176] наблюдал уменьшение W_{Ca} композитной пленки TiO_2/SiO_2 от 32° до почти 0° после отжига до $500^\circ C$, и приписали переход смачиваемости усилением диссоциации воды на связях Ti^{3+} и образованием связей Si-O-Ti. В [100,174] усиление гидрофильности пленки TiO_2 было объяснено изменением кристалличности пленки и топографии поверхности. М. Кумар в [177] исследовал уменьшение W_{Ca} пленки TiO_2 в зависимости от температуры отжига путем оценки количества групп -ОН с помощью ИК, и наблюдал несоответствие между спектрами ИК и значениями W_{Ca} , как и в нашем случае (Рисунок 6 (а)). Подобное явление также наблюдалось в [100], где РФЭС спектры показывают эволюцию пика -ОН в зависимости от температуры отжига, а ИК спектры остаются неизменными. Это может указывать на то, что РФЭС может обеспечить более точный результат химического измерения, а содержание -ОН может быть не единственным решающим фактором для смачиваемости пленки. Кроме того, изменение состояния механического напряжения пленки может также способствовать термоиндуцированному переходу смачиваемости [102].

Учитывая полученные результаты, мы полагаем, что переход смачиваемости, вызванный отжигом, является следствием комбинированного воздействия улучшенной кристаллической структуры и обогащения группы -ОН на поверхности пленки. N-легирование продемонстрировало очевидное влияние на смачиваемость пленки TiO_2 , однако основной механизм еще нуждается в дальнейшем исследовании.

Заключение

В настоящей главе мы исследовали основные параметры структуры пленок на основе TiO_2 , полученных при удельной мощности $2,7 \text{ Вт/см}^2$, предложили механизмы эволюции структуры пленки, сужения запрещенной зоны и перехода смачиваемости, вызванных N-легированием и отжигом.

Полученные результаты показывают, что распыление мишени Ti в смеси $\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ с последующим отжигом позволяет получать пленки TiO_2 , легированные N, с определенной структурой и свойствами, в зависимости от содержания N, а также типов N-связей. N-легирование до надлежащего уровня может привести к максимальному показателю преломления пленки и скорости осаждения. N-легирование и последующий отжиг совместно приводят к сосуществованию анатаза и рутила в одинаковых долях в отожженных пленках TiON 1-2 и TiON 1-3. Было обнаружено, что E_g и WCa отожженных пленок уменьшаются с увеличением уровня N-легирования, что также оказывает глубокое влияние на топографию пленки.

Отожженная пленка TiON 1-3 демонстрирует смешанную поликристаллическую структуру анатаз-рутил, высокую шероховатость, отношение площади поверхности, а также самое низкое значение E_g и WCa.

Таким образом, мы предполагаем, что отожженная пленка TiON 1-3 может найти потенциальное применение в областях фотокатализа и самоочищения.

Глава 4. Структурные особенности и свойства азотсодержащих пленок оксидов титана (N-TiO₂), осажденные МР при удельной мощности 5,4 Вт/см²

В данной части пленки TiO₂ и N-TiO₂ были подготовлены также на установке ТИОН-2М. Разница параметров заключается в удельной мощности разряда и времени осаждения, которые составляют 5,4 Вт/см² и 120 мин, соответственно. Последующий отжиг проводился в керамической печи до 500 °С в течение 60 мин на воздухе со скоростью нагрева 6°С/мин.

Осажденные и отожженные пленки, нанесенные с различным соотношением N₂/O₂, были обозначены как TiO₂, TiON 1-1, TiON 1-2, TiON 1-3 и TiO₂ 500°С, TiON 1-1 500°С, TiON 1-2 500°С, TiON 1-3 500°С, соответственно.

4.1 Толщина и показатель преломления пленок N-TiO₂, выращенных при мощности 2 кВт, влияние термической обработки

Толщина d и показатель преломления n осажденных и отожженных пленок были определены с помощью спектральной эллипсометрии (Таблица 4-1).

Таблица 4-1. Значения толщины d и показателя преломления n , подготовленных при удельной мощности 5,4 Вт/см².

N ₂ /O ₂	d , нм		n при 550 нм		n при 633 нм	
	осажденные	отожженные до 500°С	осажденные	отожженные до 500°С	осажденные	отожженные до 500°С
0	371.2	369.0	2.30	2.32	2.26	2.28
1	344.9	340.2	2.32	2.34	2.29	2.31
2	316.9	309.7	2.24	2.25	2.21	2.22
3	314.7	302.9	2.27	2.28	2.23	2.24

Погрешность измерения толщины находилась в диапазоне 10–20 нм. Как показано в Таблице 4-1, с увеличением отношения N₂/O₂ толщина осажденных пленок уменьшилась с 371,2 до 314,7 нм. Между тем, последующий отжиг привел к уменьшению толщины пленки в разной степени в результате фазового перехода, поскольку рутил имеет более высокую плотность, чем анатаз. Наиболее значительное уменьшение толщины наблюдалось в TiON 1-3 после отжига, это

можно объяснить тем, что фазовый переход, вызванный отжигом в осажденной пленке, зависит от ее исходного фазового состава.

Степень уменьшения толщины пленки после отжига может непосредственно отражать процесс фазового перехода анатаз→рутил.

Увеличение показателя преломления монокристаллической пленки на основе TiO_2 обычно связано с уплотнением пленки и уменьшением пористости. В нашем случае мы полагаем, что показатель преломления осажденных пленок в основном зависит от кристаллической структуры. Пленки TiO_2 и TiON 1-1 с более высокой степенью кристалличности имеют более высокий показатель преломления, чем TiON 1-2 и TiON 1-3. Известно, что показатель преломления рутила и анатаза при 550 нм составляет 2,70 и 2,50, поэтому более высокие значения n наблюдались в пленках TiON 1-1 и TiON 1-3 с более высоким содержанием рутила по сравнению с TiO_2 и TiON 1-2, соответственно.

Увеличение показателя преломления, вызванное отжигом, также можно отнести к фазовому переходу и повышенной кристалличности. На показатель преломления может повлиять пористость пленки, которую, однако, трудно оценить из-за поликристаллической структуры.

Кроме этого, увеличение n можно еще отнести к уплотнению пленки (уменьшение толщины пленки), что совместно с результатом XRD указывает на одновременное происхождение уплотнения пленки и фазового перехода в пленке.

4.2 Исследование структуры и молекулярного состава N- TiO_2 пленок методом рамановской спектроскопии

Результаты рамановской спектроскопии показывают, что полученные пленки имеют поликристаллическую структуру с различной степенью кристалличности и объемными долями анатаза/рутила.

Отметили, что интенсивность пика Si от подложки отличается, поскольку пленки TiON 1-2 и TiON 1-3 демонстрируют более сильный пик Si , чем TiO_2 и TiON 1-1. Поэтому абсолютную интенсивность пика анатаза или рутила лучше заменить их отношением к интенсивности пика Si , и мы заметили, что в целом пики ослабевают с увеличением отношения N_2/O_2 (Рис. 4-1). Это явление может

быть связано с снижением степени кристалличности TiO_2 , вызванным N-легированием [149].

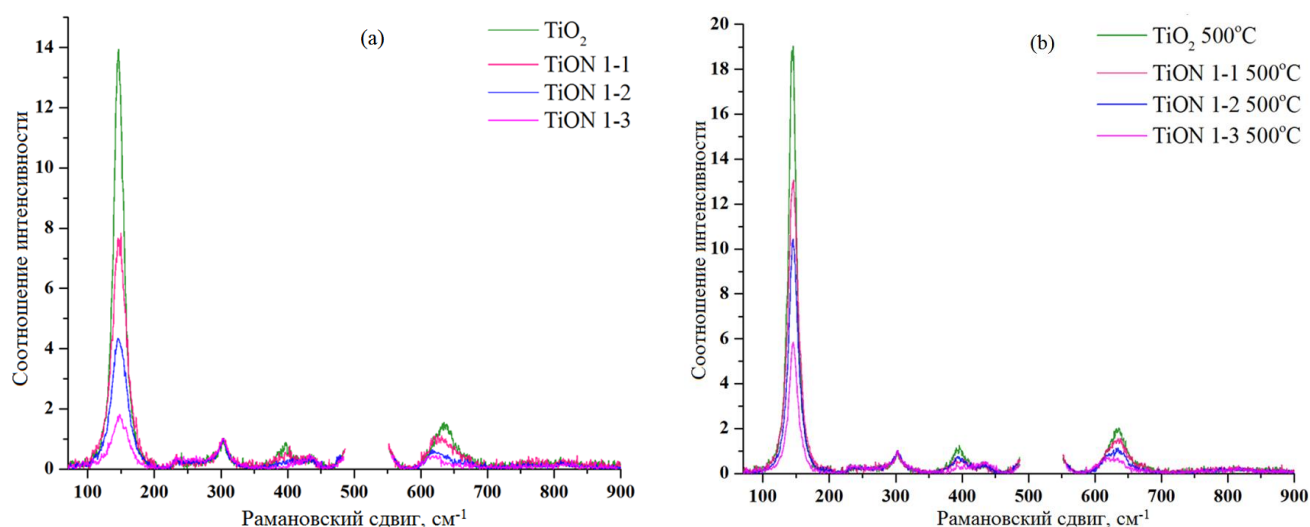


Рис. 4-1. Калиброванные спектры Рамана для осажденных (а) и отожженных (б) пленок, соответствующих удельной мощности $5,4 \text{ Вт/см}^2$.

Результаты аппроксимации пиков (здесь не показаны) демонстрируют, что после отжига и в пределах погрешности, очевидное увеличение интенсивности пика рутила (612 см^{-1}) наблюдалось только в пленке TiON 1-3 (на 24%), а в других пленках отжиг практически не влиял на интенсивность пика рутила.

Кроме того, мы оценили доли анатаза/рутила (Рис. 4-2 (а)), используя формулу:

$$V_A = I_A / (1.265 \times I_R + I_A), V_R = I_R / (0.884 \times I_A + I_R),$$

где I_A и I_R относятся к интенсивности пиков анатаза (144 см^{-1}) и рутила (612 см^{-1}), соответственно.

Результаты показывают, что объемная доля анатаза в осажденных пленках уменьшилось с 97,0 % до 75,0 % с увеличением отношения N_2/O_2 , и, следовательно, подтверждают фазовый переход анатаз→рутил, вызванный N-легированием. После отжига сохраняется тенденция фазового перехода в зависимости от соотношения N_2/O_2 , однако доля анатаза увеличивается в различной степени.

Можно сделать вывод, что N-легирование привело к переходу анатаз→рутил, который сопровождается снижением кристалличности (как в осажденной, так и в

отожженной группе); последующий отжиг в основном способствовал росту анатаза, а явное увеличение содержания рутила наблюдалось только в пленке TiON 1-3.

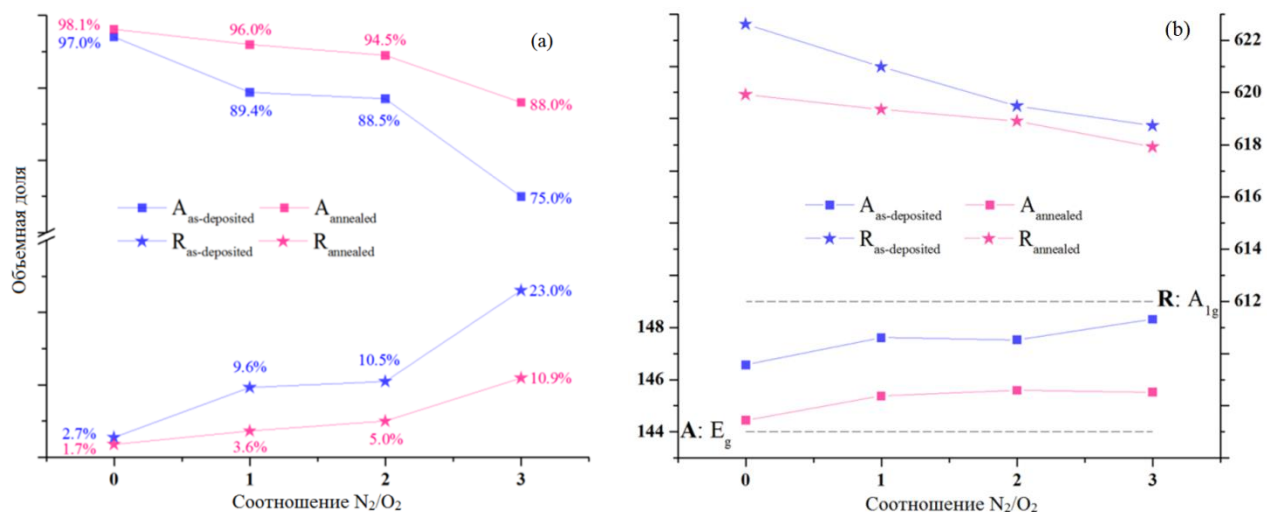


Рис. 4-2. Объемные доли анатаза/рутила (a) и отклонение рамановских мод анатаз (144 см^{-1}) и рутила (612 см^{-1}) от стандартных значений (b) как функция отношения N_2/O_2 .

Влияние N-легирования на сдвиг пиков анатаза (144 см^{-1}) и рутила (612 см^{-1}) представлено на Рис. 4-2 (b). С увеличением отношения N_2/O_2 пик рутила (612 см^{-1}) смещался в красную сторону к стандартному значению, а пик анатаза (144 см^{-1}) постепенно отходил от стандартного значения в синюю сторону.

Сдвиг рамановской моды обычно может быть связан с многочисленными факторами. В данном случае мы предполагаем, что сдвиг пика Рамана связан с изменением состояния напряжения, то есть сдвиг пика может указывать на усиление и релаксацию сжимающего напряжения в фазах анатаза и рутила, вызванного N-легированием и отжигом, что может объяснить поведение смачиваемости пленки при N-легировании и отжиге. Сжатие - это типичное напряжение для пленок, нанесенных с помощью магнетронного распыления, из-за эффекта атомарной бомбардировки [42].

Как показано на Рис. 4-1 и Рис. 4-2 (a), последующий отжиг привел к повышению кристалличности пленки и фазовому переходу аморфное состояние $\rightarrow$ анатаз и анатаз $\rightarrow$ рутил. Степень увеличения кристалличности, вызванного отжигом, и критическая температура фазового перехода могут

различаться в зависимости от исходной кристаллической структуры, эффекта размера, типа и количества легирующей примеси, и т.д.

Повышение кристалличности наблюдалось во всех пленках после отжига, в то время как объемное соотношение А-Р значительно изменилось только в пленках TiO_2 , легированных N. По сравнению с фазовым переходом анатаз $\rightarrow$ рутил, отжиг до температуры 500°C в основном приводил к переходу аморфное состояние $\rightarrow$ анатаз в пленках TiO_2 , легированных N. Наиболее явное увеличение интенсивности пика рутила наблюдалось в пленке TiON 1-3, тогда как в других пленках пик рутила почти не усиливался.

Рис. 4-2 (b) показывает, что после отжига в каждой осажденной пленке произошел красный сдвиг пиков анатаза и рутила к соответствующим стандартным положениям, что может возникнуть в результате релаксации сжатия вследствие эффекта спекания.

Таким образом, N-легирование привело к фазовому переходу анатаз $\rightarrow$ рутил с общим снижением степени кристалличности, а последующий отжиг в основном привел к переходу аморфное состояние $\rightarrow$ анатаз, повышению кристалличности и релаксации сжимающего напряжения.

4.3 Фазовый состав пленок N- TiO_2 , осажденных методом МР

Фазовый состав пленки была дополнительно исследован с использованием дифракции рентгеновских лучей. Дифракционные картины полученных пленок показаны на Рис. 4-3. Было обнаружено, что осажденные пленки TiO_2 и TiON 1-3 являются монофазными, другие составы состоят из фазы анатаза и рутила. Все пленки имеют поликристаллическую структуру.

Дифрактограммы были обработаны многопиковой аппроксимацией Гаусса. Здесь мы сосредотачиваемся на изменяющейся тенденции доли фаз, а не на абсолютной величине, и пытаемся показать эволюцию кристаллических граней. Таким образом, весовые доли анатаза и рутила были приблизительно оценены с использованием отношения площади пика ($\text{ratio}_i = A_i / \sum(A_j)$) вместо типичных формул, использованных в [178].

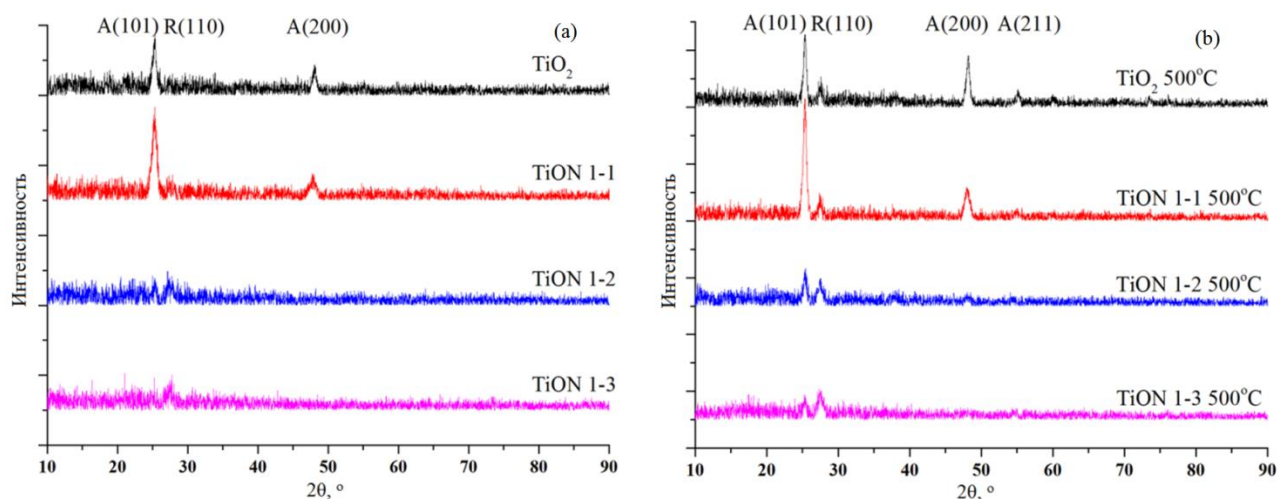


Рис. 4-3. Исходные дифрактограммы осажденных (а) и отожженных пленок (b), соответствующих удельной мощности 5,4 Вт/см².

Средний размер зерна рассчитался по формуле Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

где D - размер зерна, λ - длина волны рентгеновского излучения, K - постоянная, принятая за 0,89 [179], β - FWHM (в радианах), 2θ - положение дифракционного пика. Полученные значения долей анатаза/рутила и размера зерна приведены в таблице 4-2.

Таблица 4-2. Значения массовой долей анатаза/рутила и размера зерна пленок, подготовленных при удельной мощности 5,4 Вт/см².

N ₂ /O ₂	доля анатаза/рутила, %							
	осажденные				отожженные			
	A (101)	R (110)	A (200)	A (211)	A (101)	R (110)	A (200)	A (211)
0	73.82	0	26.18	0	46.97	12.73	35.38	4.92
1	75.19	8.48	16.33	0	67.46	9.18	21.74	1.62
2	34.10	65.90	0	0	52.86	47.14	0	0
3	0	100	0	0	34.12	65.88	0	0
N ₂ /O ₂	размер зерна, нм							
	осажденные				отожженные			
	A (101)	R (110)	A (200)	A (211)	A (101)	R (110)	A (200)	A (211)
0	11.28	-	14.82	-	16.06	13.09	15.44	18.02
1	9.23	8.29	9.03	-	13.43	12.93	10.68	18.10
2	12.78	6.79	-	-	12.71	9.68	-	-
3	-	6.54	-	-	10.62	8.75	-	-

Как показывают дифрактограммы, осажденные пленки демонстрируют эволюцию граней анатаза, фазовый переход анатаз→рутил, уменьшение степени кристалличности и уменьшение размера зерна, в результате N-легирования. Отжиг привел к общему увеличению кристалличности и увеличению доли анатаза.

Можно полагать, что рамановская спектроскопия предоставляет информацию о связях анатаза/рутила, а XRD обнаруживает присутствие зерен анатаза/рутила с размером, превышающим детектируемый уровень XRD. Это тоже может объяснить различие значений доли анатаза/рутила, оцененные по рамановским спектрам и XRD.

Результаты рамановской спектроскопии и XRD подтверждают индуцированный N-легированием переход анатаз→рутил и вызванное отжигом увеличение массовой доли анатаза и его абсолютного содержания.

В разделе рамановской спектроскопии мы продемонстрировали, что *"N-легирование привело к переходу анатаз→рутил, который сопровождается снижением кристалличности (как в осажденной, так и в отожженной группе); последующий отжиг в основном способствовал росту анатаза, а явное увеличение содержания рутила наблюдалось только в пленке TiON 1-3"*. Тем не менее, из Рис. 4-5 и Таблицы 4-2 мы можем четко заметить увеличение интенсивности пика R (110) и размера зерна рутила, вызванное отжигом.

Следовательно, во время отжига в пленках TiO₂, TiON 1-1 и TiON 1-2 рутил-подобные связи агломерировались и превращались в зерно рутила, а количество рутил-связей оставалось практически неизменным (согласно рамановским спектрам). Однако в пленке TiON 1-3 наблюдались рост зерна рутила и образование новых рутил-связей. Такое различие можно объяснить тем, что самый высокий уровень N-легирования в осажденной пленке TiON 1-3 обеспечивает больше активных центров фазового перехода (или более низкую пороговую энергию) и более низкую стабильность зерна анатаза для образования рутила (связь/зерно).

Влияние N-легирования на размер зерна можно более четко заметить на примере зерна рутила R (110). Увеличение отношения N₂/O₂ приводит к монотонному уменьшению размера зерна, что можно объяснить эффектом

блокирования NO-связями [149] и усиленной аморфизацией, сопровождаемой фазовым переходом, вызванным N-легированием.

Пленка TiON 1-1 имеет меньшее зерно анатаза, чем пленка TiO₂, что может быть связано с переходом анатаз → рутил. Пленка TiON 1-1 находится на начальной стадии перехода A-R, зерно анатаза начинает расходоваться и превращаться в зерно рутила.

Пленка TiON 1-2 показывает больший размер зерна A (101), чем пленка TiON 1-1, что может быть связано с эволюцией граней.

Осажденная пленка TiON 1-2 имеет больший размер зерна A (101), чем отожженная пленка TiON 1-2, что может быть связано с термоиндуцированным фазовым переходом, сопровождающимся потреблением анатаза, зарождением рутила и перестройкой поверхности [180]. Это подтверждается увеличением размера зерна рутила от 6,79 нм до 9,68 нм.

Следовательно, мы предполагаем, что вызванное N-легированием уменьшение размера зерна и переход анатаз → рутил происходят одновременно.

Эволюция граней, вызванная N-легированием, также наблюдалась в [181]. Преимущественная ориентация определяется минимизацией поверхностной энергии и энергии напряжения [45].

Анатаз с гранью (200) имеет более высокую поверхностную энергию, чем (101) [182]. Поверхностные энергии граней (001), (112), (100) и (211) выше, чем (101). Ожидается, что пленка TiO₂ с этими гранями будет иметь более высокую фотокаталитическую активность [183].

Было обнаружено, что доля R (110) в отожженной пленке TiO₂ (12,73%) больше, чем в отожженной пленке TiON 1-1 (9,18%). Полагаем, что на фазовый переход анатаз → рутил может влиять преимущественная ориентация зерен в исходной пленке. На участке, окруженном атомами высоких энергий (или вокруг вакансии O), фазовый переход легче осуществить, поэтому возможность фазового перехода, вызванного отжигом, выше в пленке TiO₂, которая содержит большее количество зерен анатаза, ограниченных гранями с высокой поверхностной энергии.

Существуют противоречивые данные о влиянии N-легирования на эволюцию кристаллической структуры TiO₂. Индуцированный N-легированием фазовый

переход и уменьшение среднего размера кристаллитов были отмечены в [184]. Было доказано, что N-легирование только снижает кристалличность TiO_2 и образуется новая фаза N-Ti-O в случае высокого содержания N (более 10%) [185].

Сообщалось также, что N-допинг замедляет переход анатаз $\rightarrow$ рутил [186]. Причина не была проанализирована авторами, однако, меньший размер зерна порошка TiO_2 , легированного N (13 нм), был оценен по сравнению с 16 нм для чистого TiO_2 . Следовательно, можно сделать вывод, что в такой области размера зерна эффект размера зерна преобладает над эффектами, связанными с N-легированием. Пороговое значение размера зерна для такого явления может быть различным в зависимости от метода подготовки образца и формы TiO_2 (порошок, пленка, трубка и др.).

Общепринято, что переход анатаз $\rightarrow$ рутил может быть вызван несколькими факторами, которые также связаны друг с другом.

Во-первых, поскольку пленки были получены с использованием магнетронного распыления, фазовый переход может быть связан с энергией частиц. Более высокое отношение N_2/O_2 может увеличить длину свободного пробега частиц в плазме, и в результате более высокая энергия осажденных частиц будет способствовать фазовому переходу.

Во-вторых, ожидается, что фазовый переход произойдет в зернах анатаза с размером, превышающим критическое значение, которое обычно различается и зависит от методов подготовки и обработки образцов [187, 188].

При превышении критического значения, уменьшение размера зерна анатаза может увеличить поверхностную энергию / общую энергию межзеренной границы [189] и площадь интерфейса между зернами [190], таким образом, обеспечить больше термодинамической движущей силы и активных мест для фазового перехода. Сообщалось, что N-легирование подавляет рост кристаллитов и, соответственно, ингибирует фазовый переход [191].

В-третьих, плавный и эффективный перенос частиц также необходим для фазового перехода. Перенос частиц помогает достичь критического размера зерна для инициации фазового перехода [188] и обеспечивает доставку материала во время фазового перехода и последующего роста зерна.

Четвертый параметр - это вакансии кислорода. Наличие вакансии О может снизить стабильность зерна анатаза и ускорить фазовый переход. Вакансия О облегчает разрыв и перестройку связи Ti-O, обеспечивает пространство для переноса частиц и служит местом зарождения [192-194]. N-легирование может способствовать образованию вакансии О для достижения баланса заряда [195] и значительно снизить энергию образования вакансии О (с 4,2 эВ до 0,6 эВ в анатазе и с 4,3 эВ до 1,0 эВ в рутиле) [172,196]. Кроме того, N-дефекты также могут служить активными центрами для фазового перехода [197]. Вызванное N-легированием увеличение количества О-вакансий уменьшает стабильность зерна анатаза и ускоряет фазовый переход.

В-пятых, фазовый переход обычно инициируется на интерфейсе контактирующих зерен анатаза. На поверхности зерна больше дефектов (включая вакансию О) или примесей, чем в объеме, атомы на этих дефектах имеют более высокую энергию, чем атомы в решетке, и могут служить центрами зародышеобразования рутила [198]. Кроме того, рутил-связи на интерфейсе тоже могут служить центрами зарождения рутила и инициировать постоянный рост ядер рутила [189,199].

На основе предыдущих работ, можно заключить, что стабильность зерна анатаза содержит термодинамическую и механическую стабильность (как структура связи), которые относятся к внутреннему потенциалу зерна и внешней силе, и, соответственно, движущие силы фазового перехода могут быть приблизительно разделены на поверхностную энергию по сравнению с объемной энергией и локальное механическое напряжение (сжатие).

Термодинамическая стабильность TiO_2 была проанализирована во многих работах [188,200], и здесь мы сосредоточимся на механической стабильности.

Локальное напряжение (во время роста пленки и последующей обработки) может возникать из-за миграции частиц (связей, нанозерен) (диффузия, перенос/обмен частиц) и флуктуации частиц (особенно в узле решетки), которые могут быть вызваны отжигом, бомбардировкой частицами (из плазмы в случае магнетронного распыления) и другими факторами. Мы предполагаем, что сжатие играет ключевую роль.

1. Легко понять, что вакансии О, особенно на поверхности зерна и в приповерхностной области, дестабилизирует зерно анатаза за счет уменьшения сопротивления внешней силе - локальному сжатию.

Более того, сообщалось о том, что в рутиле наблюдается дефицит кислорода [195], и разумно предположить, что перед фазовым переходом зерно анатаза может содержать больше вакансий О, дестабилизируя зерно анатаза и способствуя фазовому переходу, а лишние вакансии остаются в новообразованном рутиле.

2. Фазовый переход обычно начинается на интерфейсе или, другими словами, на поверхности зерна, где влияние локального напряжения более интенсивно по сравнению с объемом зерна. Поверхностная область является более хрупкой, чем внутренний объем структуры связи, особенно для зерна с относительно большим размером (сверх критического размера). На интерфейсе миграция частиц (включая обмен частицами) более активна, чем в объеме зерна, и, таким образом, локальное напряжение может легко возникать.

Это может быть частично доказано результатами: фазовый переход начинается на интерфейсе, поэтому зерна анатаза имеют высокую тангенциальную диффузию [187]; зародышеобразование рутила обычно происходит на интерфейсе, где есть напряжение и беспорядок [201]; энергия интерфейса, энергия напряжения и структура интерфейса могут влиять на стабильность зерна [202].

3. Сообщалось, что фазовый переход и пленочное уплотнение/спекание пленки TiO_2 взаимосвязаны (как в нашей работе), и трудно точно определить, фазовый переход усиливает уплотнение пленки или наоборот [192,203]. С точки зрения механической стабильности зерна, мы можем заключить, что (частичное) разрушение зерна из-за локального сжатия приводит к фазовому переходу и одновременно к уплотнению пленки.

4. В отличие от вакансии кислорода, междоузельный атом (с подходящим размером) в качестве заполняющего материала в пустое пространство структуры связи (особенно в область поверхности зерна) или меньшее количество вакансий О приведет к увеличению плотности зерна анатаза и большей устойчивости к локальному напряжению, т.е. более высокой стабильности [204]. Кроме того,

междоузельные атомы могут занимать вакансии О, особенно в межзеренном пространстве, и препятствовать диффузии атомов [205,206], что усиливает стабильность зерна и ослабляет локальное напряжение, и, следовательно, задерживает фазовый переход.

Было сообщено, что обогащение кислородом и образование междоузельного кислорода в пленке TiO_2 может стабилизировать зерно анатаза и препятствовать фазовому переходу [193]. Получен чистый анатаз с размером кристаллитов 50 нм, намного больший, чем типичный критический размер кристаллитов анатаза для инициации фазового перехода.

5. В случае одиночного/изолированного зерна анатаза (идеальный анатаз, без дефектов) фазовый переход также должен начинаться с поверхности зерна, однако требуется больше энергии (или других факторов) [201]. Это можно объяснить тем, что миграция частиц (внешняя сила) более эффективна при инициировании фазового перехода, чем флуктуация в узле решетки.

В случае контакта зерен, происходит миграция частиц/связей на интерфейсе и даже прямое взаимное сжатие (вертикальное или тангенциальное, зерно не сферическое) зерен (с немаленьким размером), что способствует инициированию фазового перехода, вызванному локальным напряжением.

6. Эффект размера зерна можно объяснить с учетом стабильности зерна следующим образом.

Ниже критического размера, зерно как трехмерная структура связи обладает большей устойчивостью к внешней силе, которая может рассеиваться по всем связям через целое зерно. Ниже критического размера, анатаз скорее всего не стабильнее рутила как сообщено в статьях, а должно быть, что анатаз будет труднее превратить в рутил.

При увеличении размера зерна выше критического значения поверхностная область будет нести большую часть напряжения, следовательно, стабильность зерна уменьшается и ускоряется фазовый переход.

При дальнейшем увеличении размера зерна, относительно большое зерно можно рассматривать как изолированное, площадь интерфейса уменьшается, миграция частиц ослабляется, прямое взаимное взаимодействие между зернами уменьшается, и, следовательно, фазовый переход замедляется.

Мы предполагаем, что, когда размер зерна больше критического значения и не слишком велик, фазовый переход легче всего инициироваться.

7. Добавка SiO_2 [207], La_2O_3 [189], ZrO_2 [208], Al_2O_3 [209], CeO_2 [210] демонстрирует эффект депрессии на фазовый переход. Оксиды могут проникать в зону интерфейса, образовывать связь Y-Ti-O и даже отдельную фазу, что будет препятствовать агломерации зерна и, следовательно, ингибировать фазовый переход.

С нашей точки зрения, легирующая добавка может образовать оболочку по поверхности зерна и оболочку-сетку во всей пленку на интерфейсе, занимает дефекты (которые могут служить центрами зарождения), препятствует диффузии атомов (более низкая локальное сжатие). Образованная оболочка вне зерна анатаза также обеспечивает более высокую устойчивость к локальному сжатию, и ограничивает размер зерна до размера ниже критического, то есть само зерно анатаза приобретает лучшую стабильность. Кроме того, изолированное зерно требует больше энергии для инициации фазового перехода. Следовательно, фазовый переход может быть задержан.

Уменьшение размера зерна из-за легирования может быть подтверждено результатом [207]: в порошках TiO_2 с добавкой SiO_2 , контакт между TiO_2 перекрывается SiO_2 или связями Ti-O-Si, рост зерен кристаллита TiO_2 подавляется, а размер зерен уменьшается с 15-20 нм до 6-7 нм. А в [211] легирование SiO_2 явно подавляет фазовый переход и снижает кристалличность. СЭМ-изображения показывают, что агломерация зерна уменьшалась после легирования SiO_2 , и размер зерна уменьшался от 60 нм (чистый TiO_2) до менее чем 10 нм (20% SiO_2).

В отличие от упомянутых добавок, авторы в [208] обнаружили, что ZnO и B_2O_3 не оказывают влияния на температуру фазового перехода TiO_2 , вызванного отжигом, а увеличение количества легирующей примеси ускоряет переход. Они предположили, что ZrO_2 остается на поверхности TiO_2 и образует отдельную фазу, которая ограничивает контакт зерен и замедляет фазовый переход. Считается, что ZnO и B_2O_3 растворимы в TiO_2 . В [203] ускоренный фазовый переход легированием CuO объясняется тем, что CuO , вероятно, катализирует

перенос частиц в область зародышеобразования и способствует образованию вакансии О.

Мы полагаем, что основной причиной может быть то, что легирующая добавка ингибирует или стимулирует миграцию частиц (включая как собственные, так и легирующие атомы) в TiO_2 , что может повлиять на стабильность зерна анатаза и локальное напряжение.

8. Стабильность зерна, возможность/сложность миграции частиц, интенсивность флуктуации частиц можно количественно оценить/представить силой связи, которая связана с длиной связи. Более высокая энергия частицы около вакансии также может быть приписана более слабой сдержанности соседними связями.

Наконец, в настоящей работе N с низким уровнем легирования приводит к образованию вакансий кислорода в TiO_2 , что снижает стабильность зерна и способствует фазовому переходу. Одновременно, перестройка атомов во время фазового перехода также приводит к аморфизации в области между существующим анатазом и новым зерном рутила, следовательно, наблюдается снижение кристалличности, вызванное N-легированием. Кроме того, уменьшение размера зерна с увеличением отношения N_2/O_2 также может быть объяснено локальной аморфизацией, вызванной фазовым переходом, в дополнение к эффекту блокирования NO-связями.

Фазовый переход, сопровождающийся разрывом и перестройкой связей Ti-O, является экзотермическим процессом, и выделившееся тепло будет способствовать нагреванию окружающих частиц/зерен, усилению флуктуации и миграции частиц и ускорять превращение (соседних) зерен анатаза в рутил [190,199].

В [212] авторы исследовали индуцированный облучением фазовый переход и предположили, что рутил образуется не во время облучения, а скорее всего после облучения. После зародышеобразования зерно рутила быстро растет, поглощая соседние домены анатаза, в единую кристаллическую решетку.

Поэтому обычно ожидается, что фазовый переход будет слишком быстрым, чтобы его можно было наблюдать. Кроме того, большое количество легирующего N наверно не потребуются, так как немногие N могут инициировать фазовый

переход, который будет завершен сам. Это может объяснить вызванный фазовый переход низким содержанием N (РФЭС).

Кроме того, N-легирование следует рассматривать как динамический процесс, то есть атомы N во время роста пленки могут постепенно мигрировать из объема пленки к образующейся поверхности после внедрения и способствовать фазовому переходу в объеме образованной пленки. В результате экспериментально мы можем обнаружить только низкое содержание азота N.

Кроме того, результаты РФЭС показывают, что пленки N-TiO₂, в основном содержат междоузельный N, который должен стабилизировать зерно анатаза. Междоузельной N также может вызывать образование вакансии O. Кроме того, РФЭС предоставляет информацию о химическом состоянии поверхности осажденной пленки (фазовый переход завершен), а химическое состояние в объеме пленки до фазового перехода неясно и трудно оценить.

4.4 Исследование структуры и молекулярного состава N-TiO₂ пленок методами РФЭС и ИК спектроскопии

Химический состав пленок был изучен для подтверждения N-легирования, N-положений в пленках TiO₂, легированных N, и образования групп -ОН на поверхности пленки, которые могут существенно влиять на структуру зоны TiO₂ и смачиваемость поверхности.

На Рис. 4-4 приведены ИК-Фурье спектры полученных пленок.

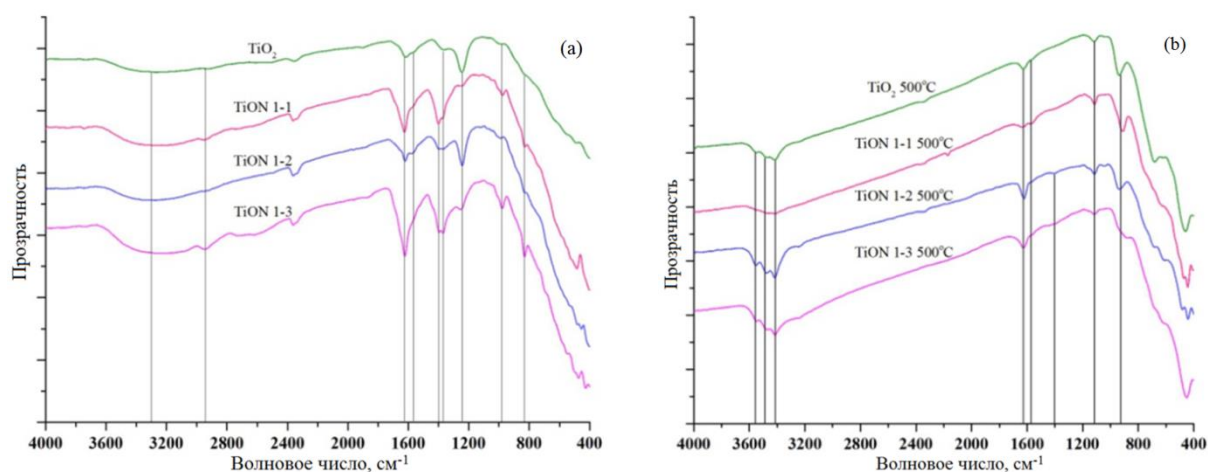


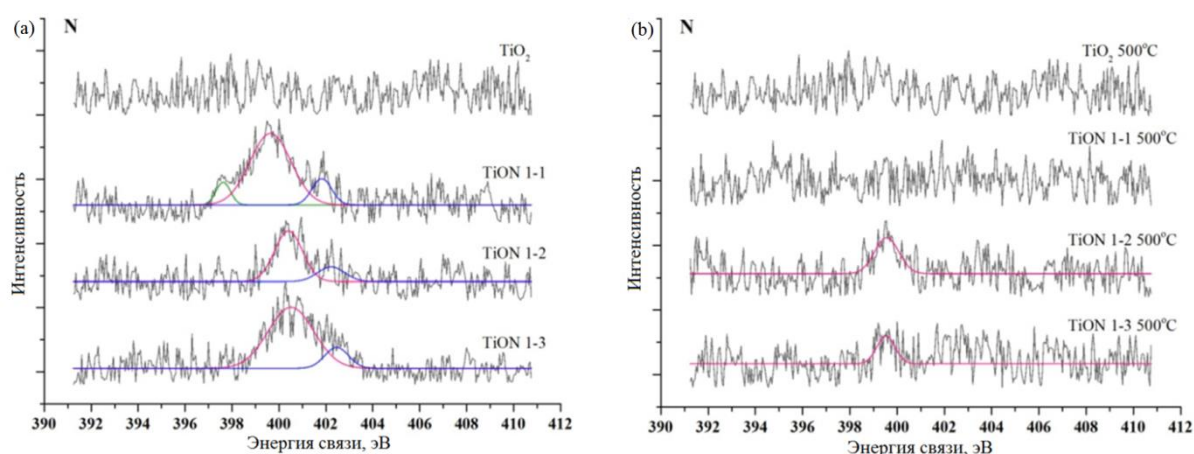
Рис. 4-4. ИК-Фурье спектры осажденных (а) и отожженных (б) пленок, соответствующих удельной мощности 5,4 Вт/см².

Колебания Ti-O и Ti-O-Ti может наблюдаться в диапазоне $430-700\text{ см}^{-1}$ [213] в осажденных и отожженных пленках. Пик поглощения при 1620 см^{-1} соответствует колебанию Ti-O-Ti [214] или указывает на замену СС [215] (или СОО [161]) новообразованной -ОН группой [216]. Усиление полосы поглощения в диапазоне $3000-3500\text{ см}^{-1}$, сопровождающееся образованием новых пиков, демонстрирует обогащение группами -ОН после отжига [217].

Пик при 1570 см^{-1} в осажденной пленке имеет более высокую интенсивность, чем в отожженной пленке. Это указывает на исчезновение связей СО и СС после отжига [160,218]. Исчезнувший пик при 1245 см^{-1} после отжига соответствует С-О [160]. Замена пиков 830 см^{-1} и 990 см^{-1} (СО и СС) [160] пиками при приблизительно 930 см^{-1} (Ti-ОС) [161] предлагает уменьшение органических примесей на поверхности пленки после отжига.

Пик при 1370 см^{-1} можно отнести к (CH_2) [219], а пик при 1400 см^{-1} доказывает образование N [220] в пленках TiO_2 , легированных N. Оба этих пика ослабли после отжига, что указывает на вызванную отжигом очистку поверхности и удаление N.

Более подробная информация о химическом состоянии N, O и Ti была получена с использованием РФЭС (Рис. 4-5).



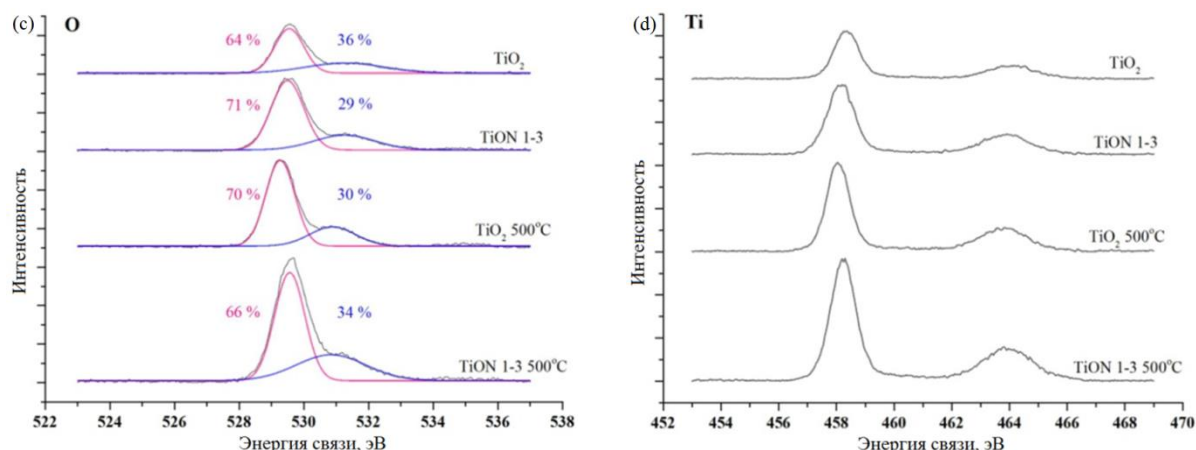


Рис. 4-5. Спектры РФЭС для N1s (a, b), O1s (b) и Ti2p (d).

Подготовленные пленки имеют похожую и типичную двухпиковую особенность спектров O1s и Ti2p. Пики O1s (529,7 эВ и 531,1 эВ) соответствуют O²⁻ в группе TiO₂ и -ОН на поверхности пленки [218], в то время как дублет Ti2p_{3/2} и Ti2p_{1/2} показывает присутствие Ti⁴⁺ в TiO₂ [221]. Изменение отношения площади пиков O1s и энергии связи пиков O1s и Ti2p при N-легировании и отжиге не демонстрирует явной тенденции, что может быть обусловлено многими факторами, включая условия хранения образца.

Пики N1s имеют намного меньшую интенсивность из-за незначительного содержания азота: 2-5 ат. %.

Назначение пиков N1s еще остается спорным. Пики N1s в диапазоне 396 – 398 эВ соответствуют замещающему N (Ti–N–Ti) в N-легированной TiO₂ пленке. Пики при 400–406 эВ указывают на междоузельный N (Ti–O–N или Ti–N–O). Пики при 402,5 эВ и 406,1 эВ соответствуют оксиду азота или монооксиду азота (NO), и нитриту (NO₂⁻), соответственно [90]. Пик при 399 эВ указывает на замещающий N в связи O–Ti–N [222]. Пик 398,7 эВ соответствует образованию связи N–Ti–O из-за замещения атомов O атомами N, и пик 400,3 эВ можно отнести к промежуточному N [223]. Пик около 402,2 эВ можно отнести к молекулярно-хемосорбированному N₂ или междоузельному N [224].

С учетом этих результатов, мы можем сделать вывод, что осажденная пленка TiON 1-1 содержат замещающий и междоузельный N, а в пленках TiON 1-2 и TiON 1-3 только присутствует междоузельный N с меньшей интенсивностью, но с более высокой энергией связи.

Рис. 4-5 (а) и (b) показывают, что отношение N_2/O_2 (реактивная атмосфера) может повлиять на степень проникновения N в TiO_2 и распределение N по толщине пленки: при более низком соотношении N_2/O_2 атомы N не могут легко проникать в TiO_2 и, главным образом, существуют в поверхностных и приповерхностных слоях, где появляется избыточный замещающий атом N после того, как атомы N занимают все промежуточные позиции [171].

С увеличением отношения N_2/O_2 атомы азота начинают размещаться в объеме пленки и более активно участвовать в процесс роста пленки (например, ускорять фазовый переход). Содержание N в объеме пленки может быть больше, чем на поверхности. Более низкая интенсивность пиков азота в пленках TiON 1-2 и TiON 1-3, чем в пленке TiON 1-1, показывает, что на поверхности в пленках TiON 1-2 и TiON 1-3 существует меньшее количество азота, поэтому на поверхности не возникает избыточного замещающего N. Меньшее содержание N соответствует меньшему количеству кислородных вакансий, следовательно, большее количество O приводит к более высокому значению энергии связи для N в пленках TiON 1-2 и TiON 1-3.

Во время отжига азот может мигрировать из объема пленки на поверхность и увеличивать количество азота на поверхности. Одновременно из-за образования вакансии кислорода на поверхности, вызванного отжигом, энергия связи азота уменьшается в отожженных пленках TiON 1-2 и TiON 1-3.

Распределение N по толщине в отожженных пленках TiON 1-2 и TiON 1-3 может оказаться похожим с осажденной пленкой TiON 1-1, но с более низким содержанием N на поверхности. Возможно, что во время отжига только небольшое количество N было удалено из TiON 1-2 и TiON 1-3 пленок, и содержание N в объеме почти не изменяется, тогда в этих пленках (как осажденных, так и отожженных) содержание N в объеме может быть выше, чем в поверхностных слоях. Тогда в объеме с возможно образование внедренного азота.

После отжига азот почти полностью удалился из пленки TiON 1-1.

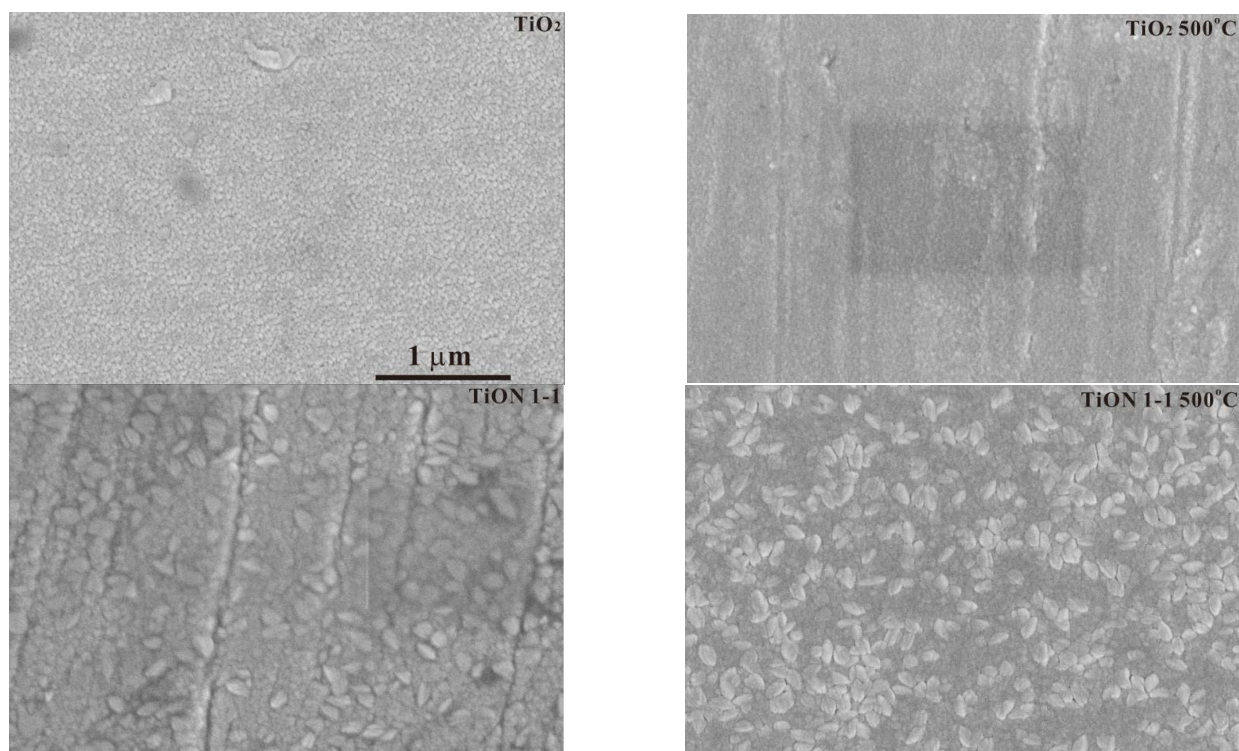
В спектрах отожженных пленок TiON 1-2 и TiON 1-3 пик междоузлия N с меньшей интенсивностью и энергией связи сохранялся, а пик, обусловленный хемосорбированным азотом N исчез.

Потеря N наблюдается при повышении температуры отжига [197]. Кроме того, энергия отрыва N уменьшалась после отжига (TiON 1-2 и TiON 1-3), потому что электронная плотность вокруг N увеличилась, возможно, из-за вызванного отжигом образования вакансии кислорода.

В [225] наблюдалась миграция азота из объема пленки на поверхность и потеря N при отжиге. Однако распределение N в осажденных и отожженных пленках по толщине может зависеть от способа формирования пленки и источника азота. Мы все еще можем предположить, что азот N в пленке может находиться преимущественно в поверхностном и приповерхностном слоях.

4.5 Топография и шероховатость поверхности N–TiO₂ пленок, осажденных методом МР

Микроструктура, включая топографию, шероховатость и отношение площади поверхности, играет важную роль в фотокаталитических характеристиках [226] и смачиваемости пленки TiO₂.



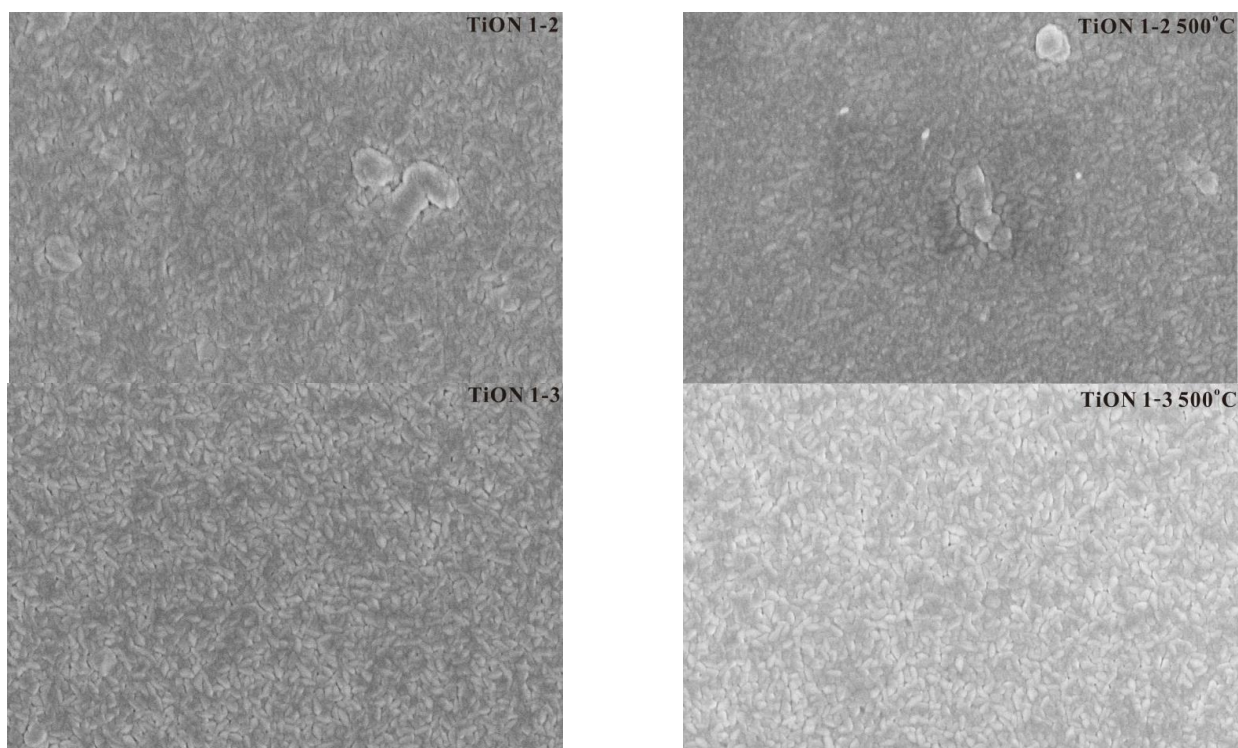


Рис. 4-6. СЭМ изображения осажденных и отожженных пленок с одинаковым масштабом, соответствующих удельной мощности $5,4 \text{ Вт/см}^2$.

Топография поверхности подготовленных пленок показана на Рис. 4-6. Осажденная пленка TiO_2 обладает компактной и однородной морфологией, состоящей из квазисферических элементов. С повышением уровня N-легирования сферические зерна начинают агломерировать и превращаться в элементы в форме рисовых зёрнышек. С ростом содержания азота в составе рабочей атмосферы появляется компактная, равномерная, но полностью состоящая из рисовых элементов пленка – TiON 1-3. Агрегация зерен и изменение поверхностных особенностей согласуются с переходом анатаз $\rightarrow$ рутил, вызванным N-легированием. Фазовый переход может объяснять эволюцию топографии, поскольку фазовый переход обычно сопровождается или даже является результатом агрегации зерен, и рисовый элемент можно рассматривать как признак образования рутила. Аналогичный вывод был сделан в [227].

Влияние отжига на топографию пленки наиболее отчетливо заметно на пленке TiON 1-1, так как увеличенное количество рисовых элементов согласуется с агрегацией зерна и переходом анатаз $\rightarrow$ рутил в результате отжига.

Незначительное изменение топографии на других пленках, в отличие от изменения дифрактограмм и спектров Рамана после отжига, может быть связано с

несколькими факторами. Во-первых, СЭМ, XRD и Раман показывают поверхностное зерно и кристаллит в разных масштабах [202]. Во-вторых, учитывая механическую стабильность зерна, агрегация зерен и фазовый переход, как ожидается, будут происходить, в основном, в объеме пленки, где миграция частиц и взаимодействие между зернами более интенсивны, чем в области поверхности. Изображение СЭМ, однако, представляет только поверхностную особенность. В-третьих, согласно данным дифрактометрии, TiON 1-1 находится в начальной точке фазового перехода, тогда отжиг может оказывать более глубокое влияние на изображение СЭМ. Следует отметить, что особенности топографии пленки (или эволюция топографии при N-легировании и отжиге) также могут быть связаны с толщиной пленки.

На Рис. 4-7 показана среднеквадратичная шероховатость (RMS) пленок в зависимости от соотношения N_2/O_2 и 2D АСМ изображения отожженных пленок TiO_2 (вставка (a)) и $TiON$ 1-3 (вставка (b)).

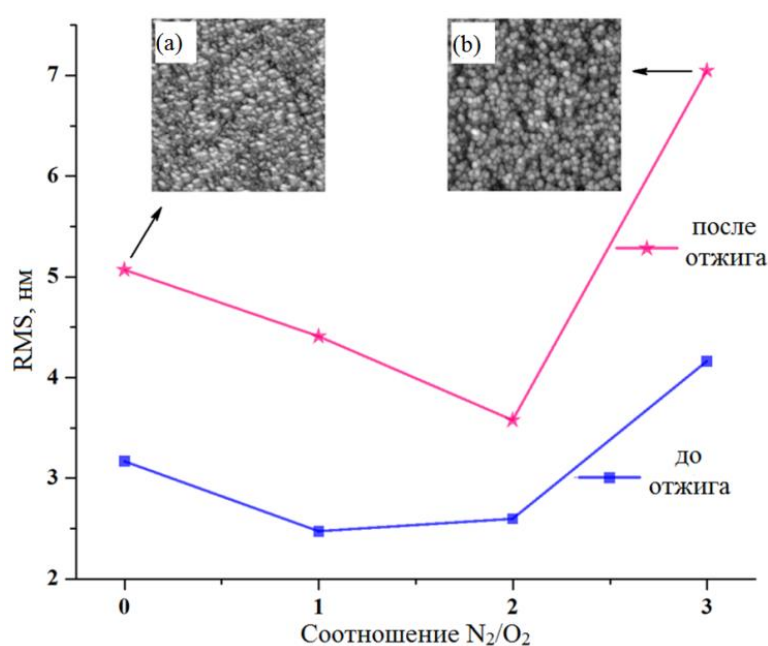


Рис. 4-7. Значение RMS ($5 \times 5 \text{ мкм}^2$) пленок, подготовленных при удельной мощности $5,4 \text{ Вт/см}^2$, в зависимости от отношения N_2/O_2 .

RMS и отношение площади поверхности r_f полученных пленок в зависимости от соотношения N_2/O_2 были получены с использованием АСМ и представлены в Таблице 4-3. RMS осажденных пленок имеет следующий

порядок: $\text{TiON } 1-3 > \text{TiO}_2 > \text{TiON } 1-2 \approx \text{TiON } 1-1$, что может быть связано с фазовым переходом. Было обнаружено, что пленка TiO_2 состоит из анатаза (по XRD), при N-легировании зерна начинают агломерировать, и кристаллиты анатаза расходятся с образованием рутила (сопровождается частичной аморфизацией), при этом поверхность, как предполагается, сглаживается. С ростом уровня N-легирования образовалось значительное количество кристаллитов рутила, что приводит к восстановлению RMS. И наконец, $\text{TiON } 1-3$ из чистого рутила появляется и демонстрирует более высокое значение RMS, чем у исходной пленки анатаза (TiO_2).

Таблица 4-3. Значения RMS и r_f на площади $5 \times 5 \text{ мкм}^2$ пленок, подготовленных при удельной мощности $5,4 \text{ Вт/см}^2$.

	RMS, нм		r_f	
	осажденные	отожженные до 500°C	осажденные	отожженные до 500°C
TiO_2	3.167	5.068	1.002	1.028
TiON2-1	2.471	4.407	1.002	1.016
TiON2-2	2.596	3.574	1.005	1.012
TiON2-3	4.160	7.045	1.006	1.036

4.6 Оптические характеристики пленок N- TiO_2 в УФ и видимом диапазоне света

Спектры оптического пропускания полученных пленок в диапазоне 200–1000 нм изображены на Рис. 4-8. Типичные пульсации (или пики поглощения) с различным количеством и различными значениями длины волны могут наблюдаться во всех осажденных пленках, в то время как пленка TiO_2 демонстрирует больше пульсаций, чем пленки N- TiO_2 . Пульсация может быть вызвана интерференцией света, поглощением света и наличием центра окраски в пленке. Последующий отжиг привел к незначительному общему снижению коэффициента пропускания, и наиболее заметное изменение можно заметить в пленках, легированных N, особенно в диапазоне 350–500 нм. Все отожженные пленки имеют спектры пропускания одинаковой формы: одинаковое количество

пульсаций и меньшая разница положения пульсаций по сравнению с осажденными пленками.

Пропускание пленки обычно связано с толщиной, шероховатостью, кристалличностью, химической стехиометрией и однородностью структуры, которые могут влиять на рассеяние фотонов. Толщина пленки, центры окраски и структура запрещенной зоны (кристалличность и фазовый состав, уровни примесей) могут быть использованы для анализа структуры спектров поглощения. Более значительное рассеяние света в результате повышенной шероховатости и улучшенного поглощения света пленкой может привести к понижению коэффициента пропускания, а улучшение однородности структуры и стехиометрия могут приводить к увеличению коэффициента пропускания пленки.

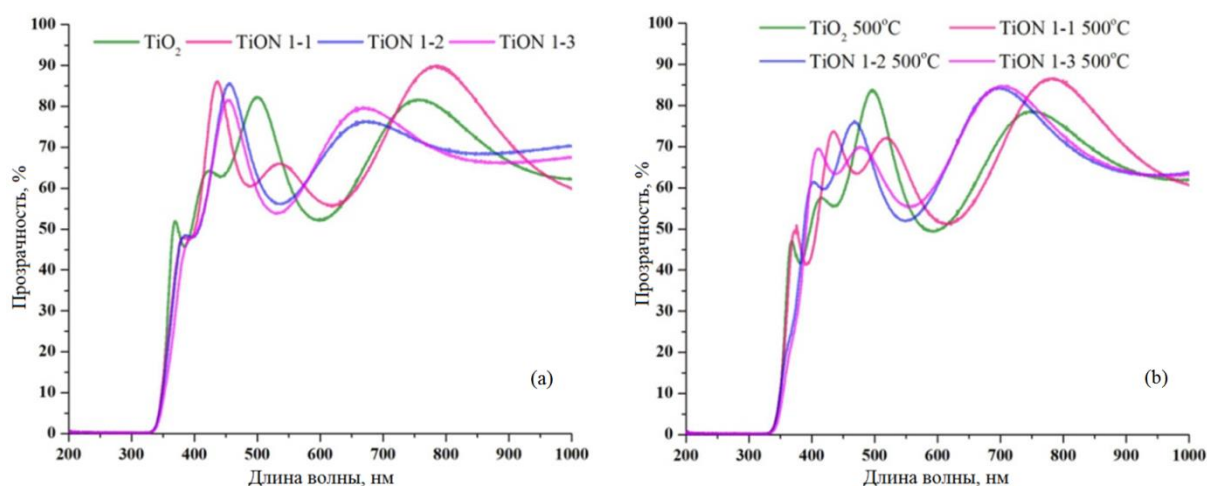


Рис. 4-8. Спектры пропускания осажденных (а) и отожженных (b) пленок, соответствующих удельной мощности 5,4 Вт/см².

Значения ширины запрещенной зоны E_g пленок рассчитаны по формуле: $ah\nu = A(h\nu - E_g)^m$, и показаны на Рис. 4-9.

Сужение запрещенной зоны, вызванное N-легированием, можно отнести к образованию локальных состояний в запрещенной зоне: полоса замещающего N2p (гибридизованная с O2p, максимальная ширина 0,14 эВ выше вершины VB), уровень междоузельного азота (0,75 эВ выше вершины VB) и уровень вакансии O (0,75-1,18 эВ ниже дна CB). Следует отметить, что уровни энергии примесей могут сильно отличаться из-за различной концентрации примесей в зависимости от метода осаждения и легирования [228].

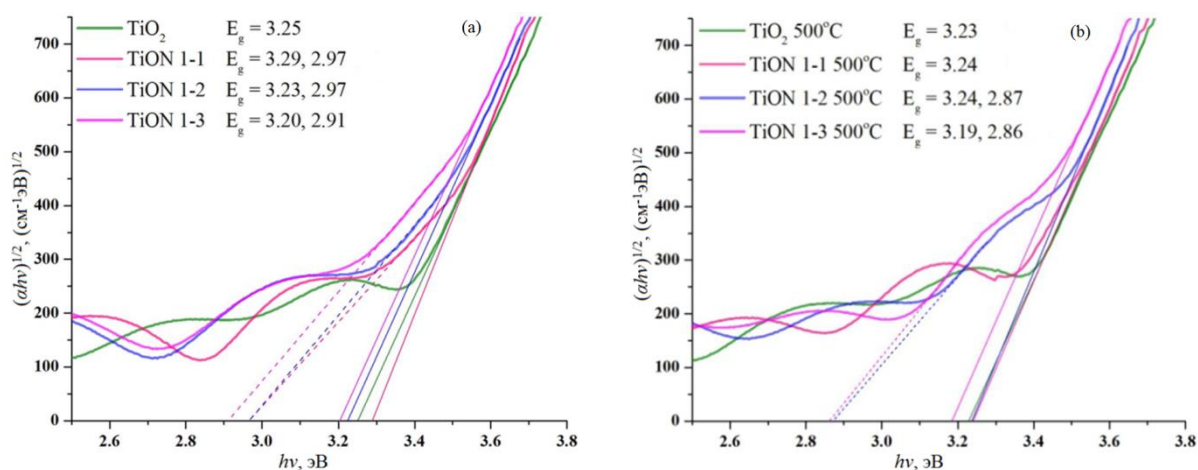


Рис. 4-9. Кривые зависимости $(\alpha h\nu)^{1/2}$ в зависимости от $h\nu$ и значения ширины запрещенной зоны [эВ] для осажденных (а) и отожженных (б) пленок, соответствующих удельной мощности 5,4 Вт/см².

Кроме положительного эффекта - расширения области поглощения света, примесные уровни, генерируемые N-легированием [224], и даже увеличенная аморфная матрица (XRD) [229] могут вызывать снижение фотокаталитической активности, служа центрами рекомбинации электронов и дырок. Однако также сообщалось, что пленки TiO_2 , легированные N, имеют более высокую фотокаталитическую активность, чем нелегированные [183,223]. Предполагается, что эффект N-легирования, положительный или отрицательный, зависит от содержания легирующего N. Выше определенной концентрации, около 5 ат.%, уровни примесей будут действовать как центры рекомбинации e^-h^+ и уменьшать фотоактивность [230].

Кроме того, междоузельный N, как сообщается, оказывает большее положительное влияние на фотокаталитическую активность [231], а в [228] авторы указали, что междоузельный N может предотвратить e^-h^+ рекомбинацию, предотвращая переход e^- обратно в VB. Из-за дискретной природы уровней N, подвижность дырок, генерируемых в них, намного ниже, чем дырок, генерируемых в VB, и, следовательно, имеют более низкую скорость рекомбинации, что полезно для улучшения фотоактивности [232].

Хотя ожидается, что рутил будет проявлять более низкую фотоактивность из-за более высокой скорости рекомбинации e^-h^+ , которая обратно пропорциональна величине ширины запрещенной зоны [217], рутиловая пленка

TiO₂ также исследовалась для фотокатализа с демонстрацией сравнимой фотоактивности с анатазом, например, как сообщается в [233].

Пленка TiON 1-2 имеет немного более низкое собственное значение E_g , чем TiON 1-2 500°C, что может быть связано с уменьшением размера зерна анатаза (XRD) и увеличением массовой доли анатаза, что нейтрализует положительный эффект фазового перехода, повышения кристалличности, роста зерна рутила и возможной гибридной полосы N2p-O2p.

Собственное E_g TiON 1-3 также почти не изменилось после отжига, как и для TiON 1-2, однако уровень примесей азота в них обоих явно изменился. Во время отжига, кроме удаления из пленки, атомы N также могут внедряться в TiO₂ и более эффективно модифицировать зонную структуру, и, следовательно, изменяются примесные уровни. Следует отметить, что среди осажденных и отожженных пленок TiON 1-3 и TiON 1-3 500°C демонстрируют очевидное снижение E_g по сравнению с другими ($\sim 0,04$ эВ), что может быть связано с более высокой долей рутила в их составе или образованием новых уровней замещающего N, хотя РФЭС не обнаружил никакого замещающего N, однако он может быть распределен в объеме пленки.

Среди осажденных пленок, пленка TiON 1-1 демонстрирует наивысшее собственное E_g , а после отжига - наиболее очевидное уменьшение - на 0,05 эВ. Это может быть связано с размером зерна анатаза (Таблица 2) и маленькой долей рутила в пленках TiON 1-1 и TiON 1-1 500°C (меньше 10%). Кроме того, TiON 1-1 имеет самый высокий показатель преломления (то есть самую высокую плотность пленки), но самое низкое значение E_g . Следовательно, в настоящем случае, уплотнение пленки не оказывает заметного влияния на зонную структуру пленки. Вызванное отжигом уменьшение собственного E_g пленки TiO₂ (0,02 эВ) скорее всего обусловлено фазовым переходом и ростом зерен.

Таким образом, отжиг незначительно изменил зонную структуру осажденных пленок, за исключением пленки TiON 1-1 с меньшим размером зерна анатаза (XRD) из-за эффекта размера зерна. Но уровни примеси, генерируемые N-легированием, были очевидно модифицированы отжигом. Кроме того, принимая во внимание улучшение кристалличности, вызванное отжигом, пленка TiON 1-3,

которая также представляет смешанный фазовый состав анатаз-рутил и имеет дискретный уровень N, может показать лучшие фотокаталитические характеристики.

4.7 Контактный угол смачивания пленок N-TiO₂, осажденных МР при удельной мощности 5,4 Вт/см²

Смачиваемость измерялась на пленках после хранения в темноте в течение 4 недель (Рис. 4-10).

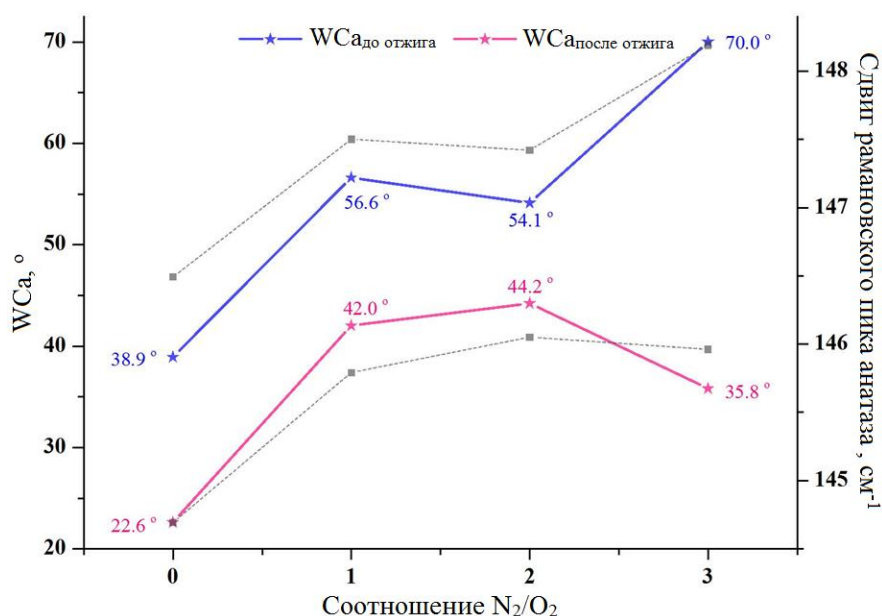


Рис. 4-10. WCa пленок в зависимости от соотношения N₂/O₂. Штриховые линии представляют сдвиг рамановского пика анатаза (144 см⁻¹) для осажденных и отожженных пленок, соответствующих удельной мощности 5,4 Вт/см².

Как известно, можно выделить несколько типов смачиваемости: собственная смачиваемость, исходная смачиваемость, фото-смачиваемость, термическая смачиваемость и др.

Как упомянуто выше, смачиваемость и фотокаталитическая активность тесно связаны между собой: на гидрофильной поверхности может локализоваться -ОН группы, которые улучшают фотоактивность. Кроме того, предполагается, что фотогенерированные дырки могут реагировать с решеткой TiO₂, разрывая связи Ti-O и локализуя молекулы воды в этих местах [234]. Так как смачиваемость

является поверхностным свойством, то небольшого количества фотогенерированных дырок, которые могут изменять поверхность, будет достаточно для создания фото-смачиваемости [235]. Такая же ситуация будет для смачиваемости, вызванной отжигом (термическая смачиваемость), поскольку отжиг стимулирует образование вакансии кислорода на поверхности пленки, что приводит к изменению смачиваемости, даже если температура отжига недостаточно высока, чтобы изменить объемную структуру пленки. Кроме того, фотокаталитический процесс и последующий отжиг могут также помочь удалить органические примеси с поверхности пленки и позволять пленке проявлять свою собственную смачиваемость.

Однако фото- и термоиндуцированное изменение смачиваемости обычно является временным явлением. Например, эффект образования вакансии кислорода на поверхности пленки и удаления примесей с поверхности ослабляется и даже исчезает при хранении образцов, и исходная смачиваемость восстанавливается.

Среди параметров химической природы локализация гидроксильной группы -ОН на поверхности пленки, подтвержденное ИК и РФЭС, часто используется для объяснения изменения смачиваемости [236,237]. Кроме того, образование вакансии О, удаление примесей, изменение кристаллической структуры и другие параметры также могут привести к изменению смачиваемости [74,79,80].

В настоящей части, значения r_f пленок также практически равны 1, поэтому влиянием топографии поверхности на смачиваемость пленки незначительно и образование О-вакансии на поверхности может объяснять изменения смачиваемости, вызванный отжигом/N-легированием, однако это не было успешно подтверждено РФЭС (из смещения пиков Ti и O). Обогащение -ОН группой поверхности (ИК) и удаление поверхностных примесей (ИК и РФЭС) может быть причиной изменения смачиваемости. Что касается кристаллической структуры, состояние напряжения, представленное сдвигом пика Рамана анатаза (144 см^{-1}) при N-легировании и отжиге (Рис. 4-13, штриховые линии), представило очевидную и тесную связь со смачиваемостью всех подготовленных пленок. Более важная роль анатаза в определении смачиваемости пленки, чем

рутила, может быть связана с доминирующим содержанием анатаза во всех подготовленных пленках, оцененным по Раману: $75 \sim 98\%$.

В [52], вызванное отжигом изменение смачиваемости (уменьшение W_{Ca}) пленки TiO_2 частично объясняется увеличением растягивающего напряжения, которое качественно определяли по красному сдвигу рамановского пика анатаза (144 см^{-1}). Здесь, как показано на Рис. 4-13, мы можем предположить, что изменение напряженного состояния пленки может играть существенную роль в изменении уровня W_{Ca} в зависимости от уровня N-легирования и отжига, в то же время и удаление примесей с поверхности пленки способствует изменению смачиваемости, вызванному отжигом.

Заключение

В настоящей части мы исследовали основные параметры структуры N- TiO_2 пленок при удельной мощности разряда $5,4\text{ Вт/см}^2$ распылением мишени Ti в смеси N_2+O_2+Ar .

N-легирование приводит к уменьшению скорости осаждения, эволюции текстуры, фазовому переходу анатаз-рутил, измельчению зерен. Отжиг способствует фазовому переходу аморфное состояние $\rightarrow$ анатаз, уплотнению пленки, повышению показателя преломления и модификации запрещенной зоны. N-легирование и последующий отжиг приводят к сужению запрещенной зоны, от 3,25 эВ до 3,19 эВ.

Глава 5. Влияние режимов магнетронного осаждения на структуру и свойства пленок оксинитридов титана

5.1 Влияние изменения мощности разряда напыления и последующего отжига на структуру пленки оксинитридов титана

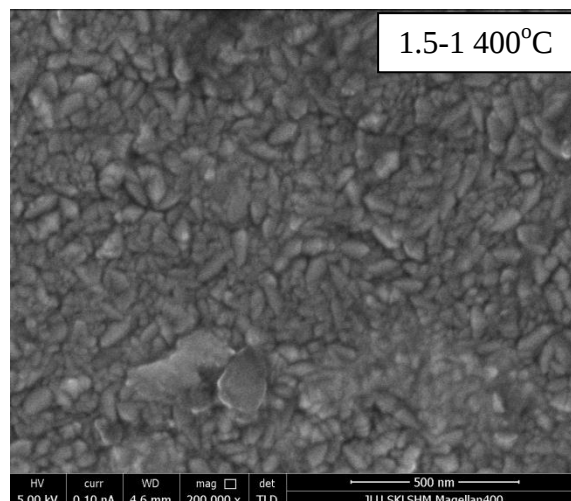
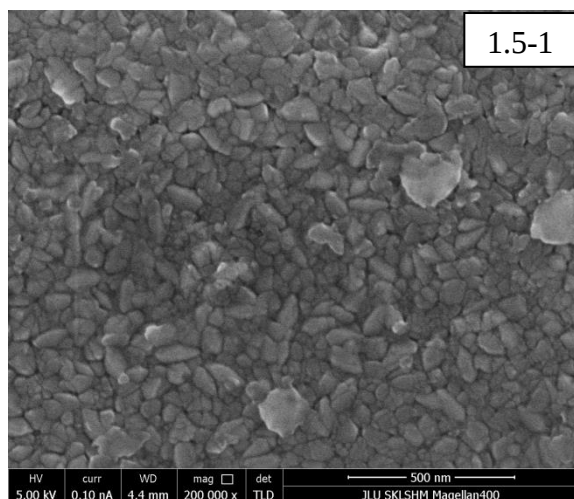
Осаждение пленки проведено на установке импульсного магнетронного распыления ТИОН-2М. Режим осаждения: материал кольцевого катода – Ti, материал подложки – предметное стекло и Si (111), расстояние между подложкой и магнетроном – 100 мм, рабочее давление в камере – 2×10^{-1} Па, мощность разряда и соответствующий интервал времени – 5,4 Вт/см² на 60 мин плюс 8,1 Вт/см² на 30 мин, соотношение объемных расходов O₂/N₂ – 1.5-1, 1-1, 1-2 и 1-3, температура отжига 400 °С, 500 °С, 600 °С, 700 °С и 800 °С, время отжига – 60 мин, скорость нагрева – 6 °С/мин.

В Таблице 5-1 представлены результаты измерения толщины пленки и показателя преломления. С увеличением соотношения N₂/O₂ скорость осаждения сначала увеличивается, а потом уменьшается, и это можно объяснить изменение коэффициента распыления катода в разных реактивных атмосферах. Зависимость показателя преломления с ростом соотношения N₂/O₂ показывает обратную тенденцию. Такое поведение n связано с ростом плотностью пленки, соответствующей разной скорости осаждения. В результате отжига происходит уменьшение толщины вследствие фазового перехода (аморфное состояние → анатаз и анатаз → рутил) пленки и незначительное повышение значения n пленок из-за увеличения плотности и кристалличности. Но можно заметить, что степени изменения d и n после отжига почти представляют обратно пропорциональную связь. Такое явление может быть связано с динамическим, комплексным процессом напыления, который приводит к образованию пленки с различной структурой по толщине, что затрудняет анализ влияние отжига на общую структуру пленки.

Таблица 5-1. Значения толщины d и показателя преломления n осажденных и отожженных пленок с разным соотношением N_2/O_2 .

Соотношение O_2/N_2	d , нм		n (на 633 нм)	
	осажденные	отожженные	осажденные	отожженные
1.5-1	287,0	287,0	2,26	2,40
1-1	326,7	324,3	2,16	2,17
1-2	303,4	297,2	2,21	2,22
1-3	285,5	281,7	2,24	2,24

Морфология пленок, осажденных в атмосфере с разным соотношением O_2/N_2 , представлена на СЭМ изображениях (Рис. 5-1). Как видно из Рис. 5-1, все осажденные пленки имеют смешенную поверхностную структуру, состоящую из сферических зерен и зерен в форме рисового семечка. Это, соответственно, показывает, что фазовый состав этих пленок тоже является смешенным, состоящим из анатаза и рутила. С увеличением содержания азота можно отметить тенденцию уменьшения количества сферических зерен, т.е. происходит анатаз-рутил переход. Одновременно, отжиг до 400°C не оказывает заметного влияния на морфологию пленок.



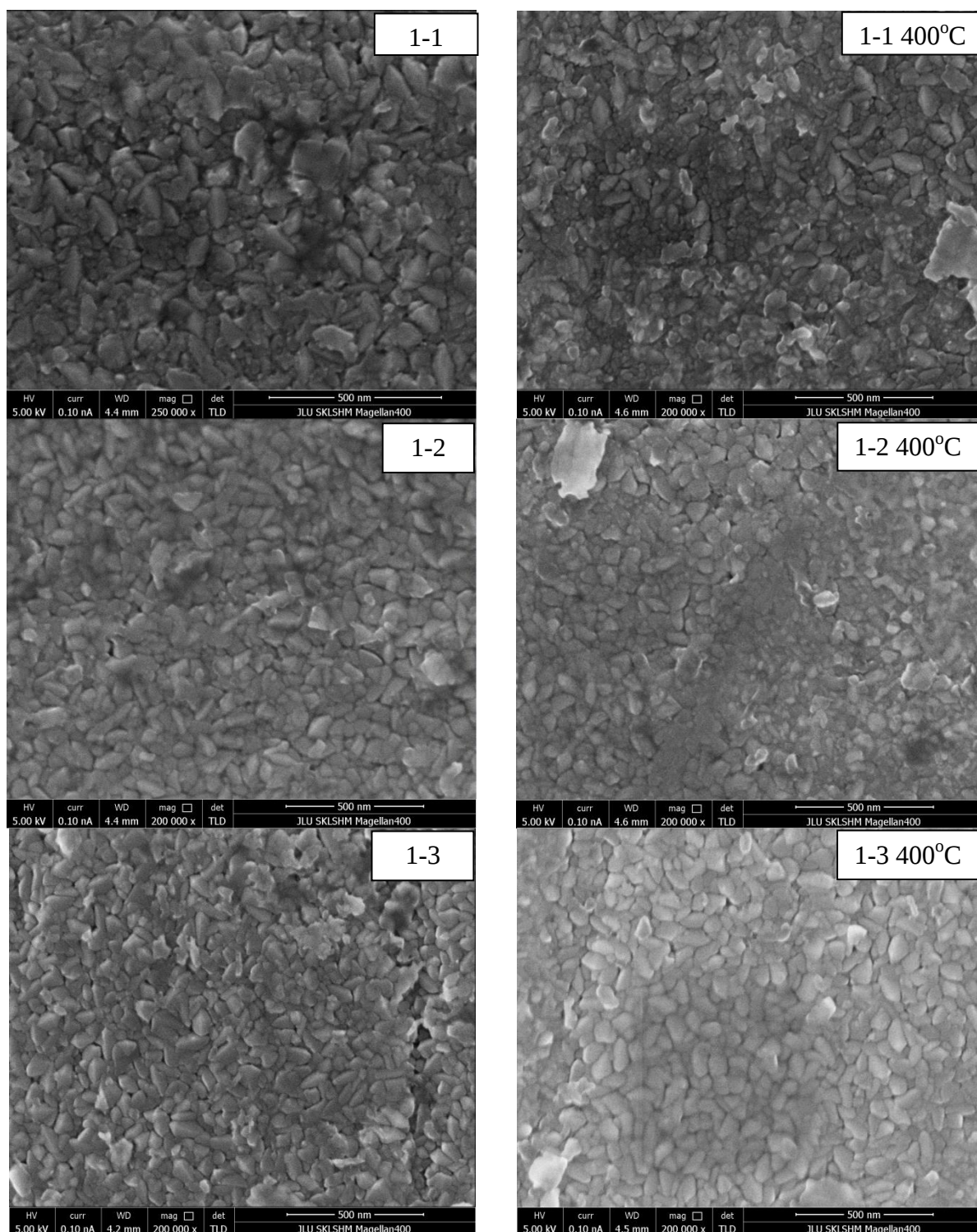


Рис. 5-1. СЭМ изображения осажденных и отожженных пленок до 400°C.

На Рис. 5-2 показаны спектры пропускания осажденных и нагретых пленок. В фиолетовом и УФ диапазонах TiON 1.5-1 (особенно после отжига) имеет более низкую прозрачность, чем другие пленки, а в красном диапазоне наоборот. После отжига наблюдается незначительное общее уменьшение прозрачности и небольшое смещение пика поглощения при 500nm в область больших длин волн.

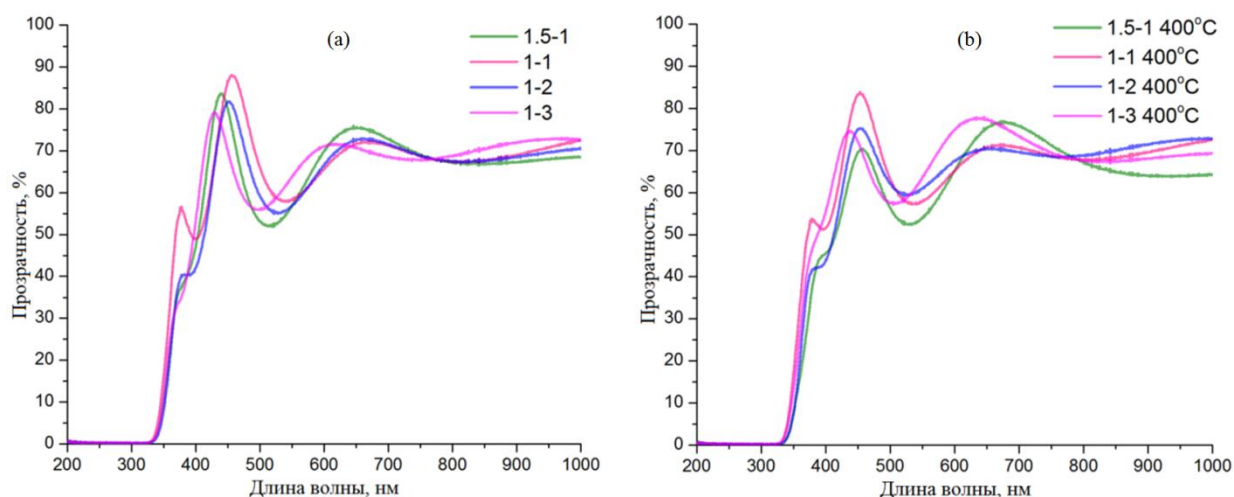


Рис. 5-2. Спектры пропускания осажденных (а) и отожженных (б) пленок, соответствующих удельной мощности 5,4+8,1 Вт/см².

Ширина запрещенной зоны определена по формуле ($ah\nu = A(h\nu - E_g)^m$) и результаты представлены на Рис. 5-3.

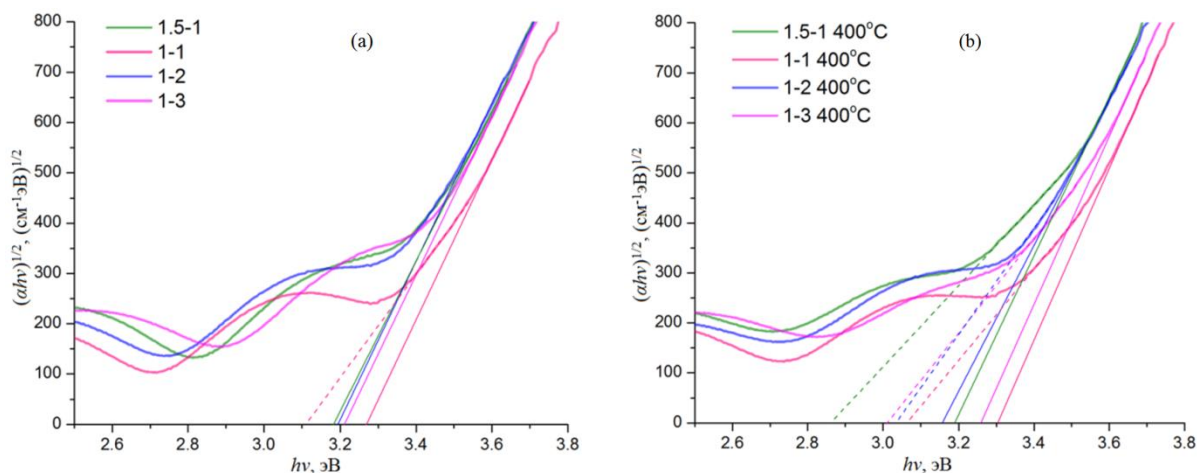


Рис. 5-3. Кривые зависимости $(ah\nu)^{1/2}$ в зависимости от $h\nu$ для осажденных (а) и отожженных (б) пленок, соответствующих удельной мощности 5,4+8,1 Вт/см².

Пунктирные линии показывают уменьшение ширины запрещенной зоны, связанное с присутствием азота в составе рабочей атмосферы. Результаты показывают также, что, нагрев образцов приводит к сужению запрещенной зоны. Пленка TiON 1-1 имеет наибольшую ширину запрещенной зоны. С ростом содержания азота наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны вследствие образования примесных уровней азота. Нагрев образцов пленок

приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. Наименьшее значение ширины запрещенной зоны имеет отожженная пленка TiON 1.5-1 с значением 2,86 эВ.

Надо отметить, что все пленки с высокой вероятностью неоднородны по толщине, а оптические результаты дают интегральные значения параметров, при этом трудно анализировать влияние легирования и отжига на электронную структуру пленки.

Пленка TiON 1.5-1 была выбрана для отжига в воздухе до разных температур с учетом ее низкой ширины запрещенной зоны и высокого показателя преломления.

На Рис. 5-4 показана зависимость толщины пленки d , показателя преломления n при 633 нм и дисперсионных кривых от температуры отжига. Можно отметить, что в общем, с увеличением температуры отжига толщина пленки уменьшается, а показатель преломления увеличивается, за исключением 800°C. Повышение показателя преломления можно объяснить уплотнением пленки и фазовым переходом анатаз→рутил.

Таблица 5-2. Значения толщины d и показателя преломления n пленок TiON 1.5-1 в зависимости от температуры отжига.

	осажденная	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
d , нм	287,0±15,0	287,6±20,3	275,7±16,9	280,7±16,9	249,4±8,3	260,9±13,6
n	2,26	2,40	2,41	2,45	2,59	2,56

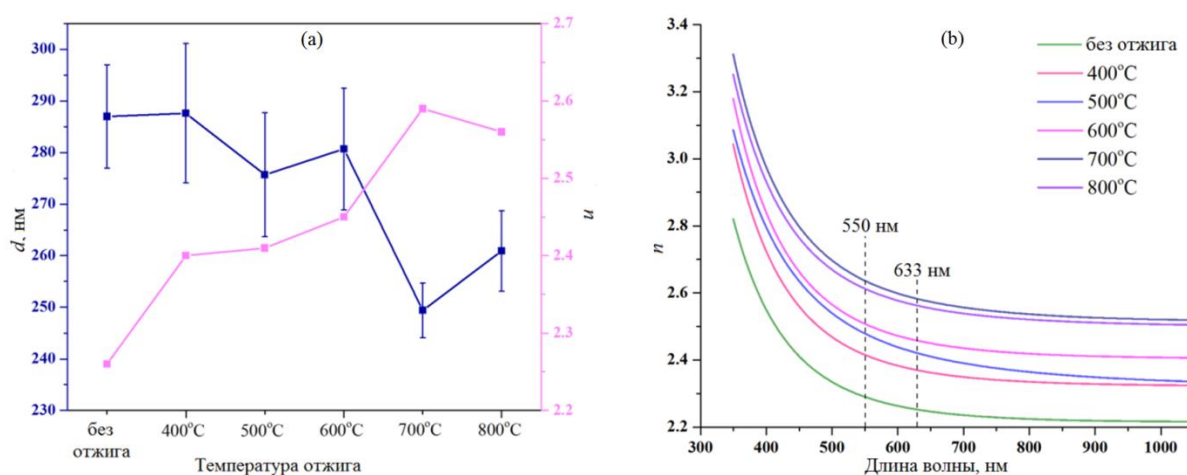


Рис. 5-4. Кривые зависимости толщины d и показателя преломления n пленки TiON 1.5-1 от температуры отжига (а) и дисперсионных кривых пленок (b).

На Рис. 5-5 (слева) представлены GIXRD дифрактограммы пленок TiON 1.5-1, в зависимости от температуры отжига. Было обнаружено, что в осажденной пленке содержатся фазы анатаза и рутила, а повышение температуры отжига приводит к фазовому переходу анатаза-рутил. Анализ дифрактограмм показывает, что пик анатаза при 25.3° ослабевает с увеличением температуры отжига, а интенсивность пика рутила при 27.5° увеличивается. Результаты GIXRD показывают, что с увеличением температуры отжига доля анатаза монотонно уменьшается с 25% в осажденной пленке до 0% в пленке, нагретой до 700-800 °C, а доля рутила увеличивается с 75 % до 100 % соответственно (см. Таблица 5-3).

Таблица 5-3 Доля анатаза/рутила пленок TiON 1.5-1 в зависимости от температуры отжига.

	осажденная	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
анатаз	25 %	22 %	20 %	13 %	0 %	0 %
рутил	75 %	78 %	80 %	87 %	100 %	100 %

Фазовый переход при отжиге был дополнительно изучен методом рамановской спектроскопии (Рис. 5-5 (b)). Рамановские спектр осажденной пленки TiON 1.5-1 проявляет характерные пики поликристаллической анатаз +рутил пленки: пики анатаза при $148,93\text{ см}^{-1}$, $642,65\text{ см}^{-1}$ и моды рутила при $432,42\text{ см}^{-1}$, $618,45\text{ см}^{-1}$, $816,86\text{ см}^{-1}$ и др. После отжига до 800 °C пленка TiON 1.5-1 представляет типичный спектр рутила без каких-либо признаков анатаза.

В отличие от результатов GIXRD, рамановские спектры показывают, что с увеличением температуры отжига до 600 °C содержание обеих фаз, как анатаза так и рутила увеличивается. В частности, после отжига до 600 °C в спектре комбинационного рассеяния наблюдаются типичные пики анатаза при 399 см^{-1} , 639 см^{-1} и интенсивный пик при 144 см^{-1} . Однако в отожженной пленке при 700 °C интенсивность пиков анатаза уменьшилась, и дальнейшее повышение температуры отжига до 800 °C приводит к росту интенсивности пиков рутила и отсутствию пиков анатаза.

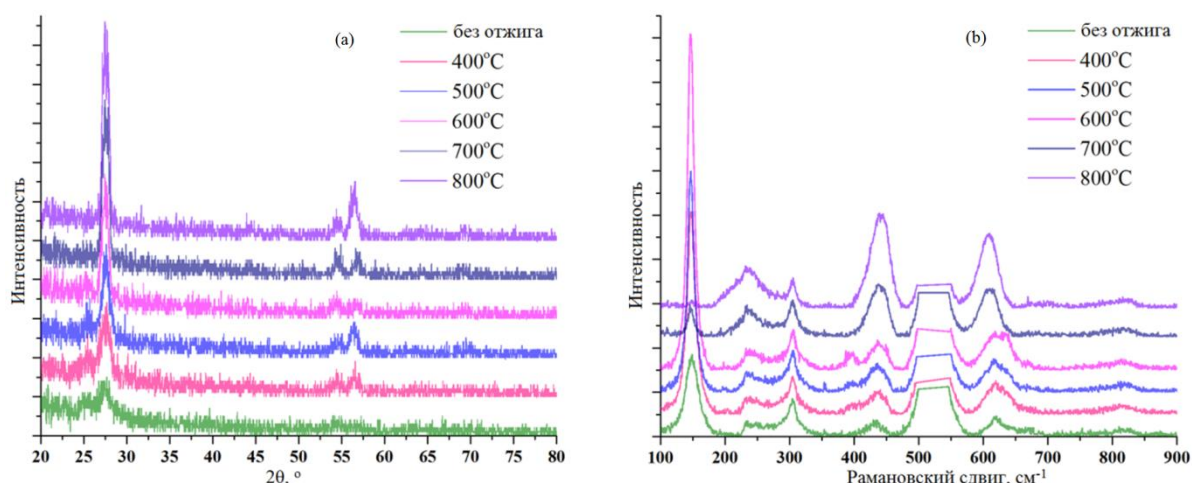


Рис. 5-5. GIXRD дифрактограммы (a) и рамановские спектры (b) для осажденных и отожженных до разных температур пленок TiON 1.5-1.

Данное явление может быть связано с возможной двухслойной структурой пленки, так как GIXRD дает информацию о верхнем слое пленки, соответствующем удельной мощности разряда $8,1 \text{ Вт/см}^2$, а спектроскопия комбинационного рассеяния собирает сигнал со всего объема пленки. Кроме того, в нижнем слое, соответствующем удельной мощности $5,4 \text{ Вт/см}^2$, отжиг при температуре от 400°C до 600°C приводит к фазовому переходу от аморфное состояние → анатаз, а более высокие температуры приводят к полному переходу к рутилу.

Толщина пленки TiON 1.5-1 уменьшается, а показатель преломления увеличивается с ростом температуры отжига (см. Рис. 5-4), что можно объяснить изменением фазового состава. Как известно, показатель преломления при 550 нм для анатаза и рутила составляет 2.55 и 2.70 соответственно. Следовательно, эффективный показатель преломления поликристаллической пленки с преобладающим содержанием анатаза должен быть меньше по сравнению с пленкой с более высоким объемным содержанием рутила. На Рис. 5-5 видно, что показатель преломления пленки увеличивается от $n = 2.25$ до $n = 2.6$ после отжига до 800°C в результате увеличения доли рутила в пленке. Более того, объем элементарной ячейки анатаза ($136.27 \text{ \AA}^3$) больше, чем у рутила ($62.43 \text{ \AA}^3$), поэтому толщина пленки будет уменьшаться с увеличением содержания фазы рутила в составе пленки. Показатель преломления зависит от плотности пленки и его рост связан с термоиндуцированным уплотнением пленки в результате фазового

перехода анатаз → рутил при термообработке. Таким образом, уменьшение показателя преломления в пленке, отожженной при 800°C, можно отнести к фазовому переходу.

Значения шероховатости и соотношения площади поверхности в зависимости от температуры отжига было получено из измерений АСМ и представлено на Рис. 5-6. С увеличением температуры отжига шероховатость пленки и соотношение площади поверхности сначала уменьшаются, а затем немного увеличиваются, за исключением температуры 600°C.

Начальное уменьшение значений RMS и r может быть связано с фазовым переходом, сопровождающимся измельчением зерен и возникновением новых мелких зерен, а последующее увеличение возникает в результате роста и укрупнения зерен. Необычное поведение RMS и r пленки TiON 1.5-1, отожженной при 600°C, можно относить к различию процессов фазовых переходов в нижнем и верхнем слоях.

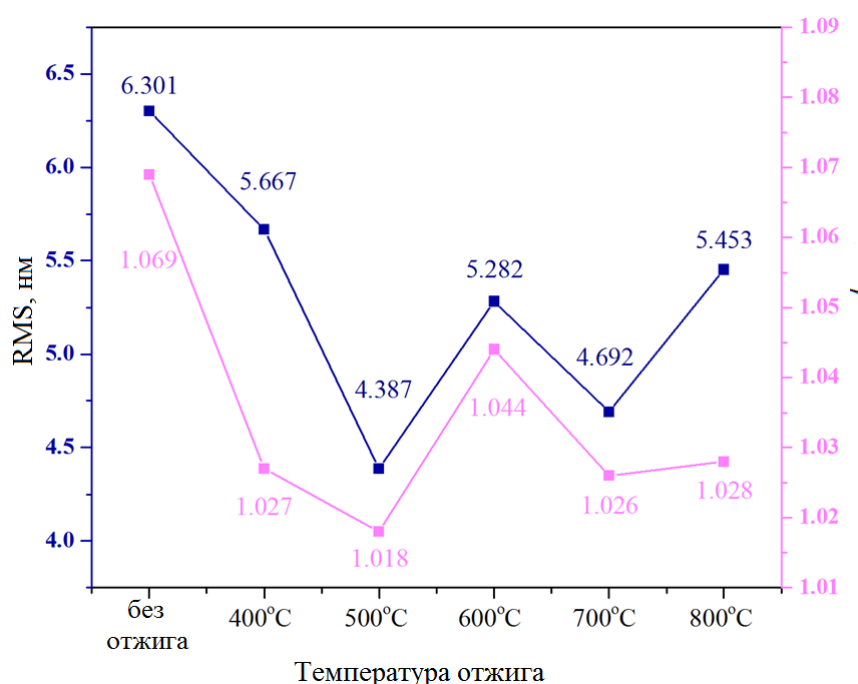


Рис. 5-6. Кривые зависимости RMS шероховатости и соотношения площади поверхности пленки TiON 1.5-1 от температуры отжига.

На Рис. 5-7 приведены спектры пропускания в УФ-видимой области пленок TiON 1.5-1, без отжига и после нагрева до 400 °C и 500 °C.

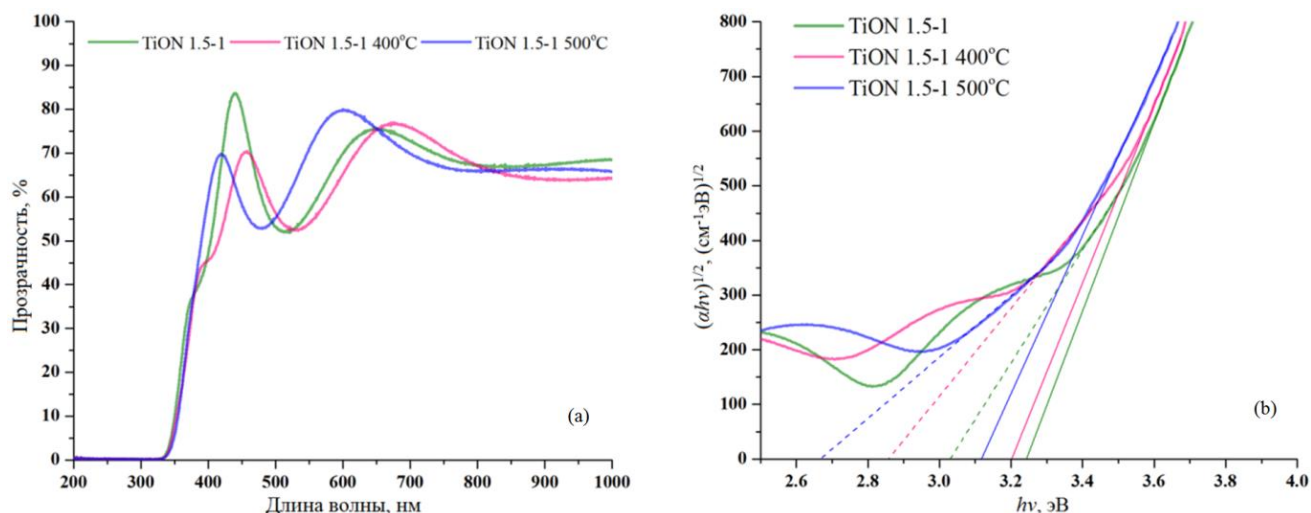


Рис. 5-7. Спектры пропускания (а) и кривые зависимости $(\alpha h\nu)^{1/2}$ в зависимости от $h\nu$ (b) пленок TiON 1.5-1, без отжига и после нагрева до 400 °С и 500 °С.

Полученные результаты показывают, что каждая пленка характеризуется двумя значениями E_g , в то время как более высокая с увеличением температуры отжига уменьшается с 3,24 эВ до 3,11 эВ, а более низкая E_g , учитывающая образование примесных состояний вследствие N-легирования, уменьшается с 3,02 эВ до 2,68 эВ. Сужение ширины запрещенной зоны, вызванное отжигом, можно объяснить фазовым переходом и ростом кристаллитов.

Таблица 5-4 Значения E_g пленок TiON 1.5-1 в зависимости от температуры отжига.

	осажденная	400 °С	500 °С
высшее E_g , эВ	3,24	3,20	3,11
нижнее E_g , эВ	3,02	2,86	2,68

Сравнивая фазовый состав (на основе XRD) пленок, осажденных при удельной мощности 5,4 Вт/см² (Рис. 4-4), 8,1 Вт/см² (Рис. 5-8) и 5,4+8,1 Вт/см² (Рис. 5-5 (а)), можно заметить, что в первых двух случаях при меньшем расходе азота (TiO₂, TiON 1-1) пленки представляет чистый анатаз либо с очень маленькой долей рутила, а в случае 5,4+8,1 Вт/см² получается пленка с долей рутила около 75%.

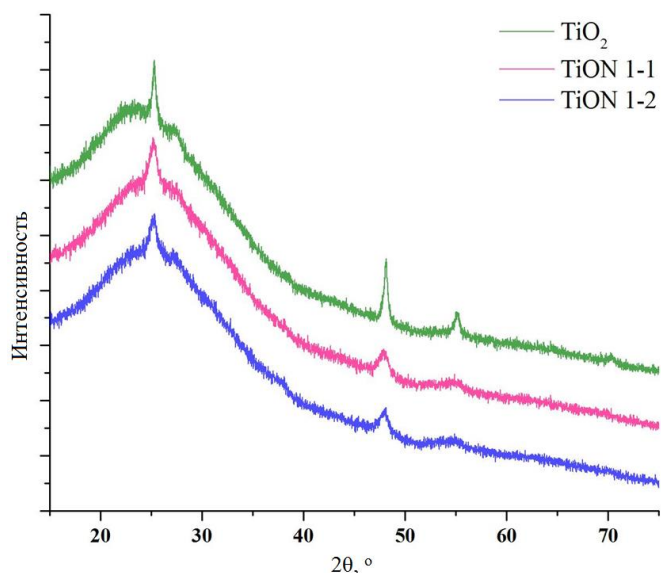


Рис. 5-8. Дифрактограммы пленок (3 слоя) осажденных при удельной мощности $8,1 \text{ Вт/см}^2$ на время 45мин с разными соотношениями N_2/O_2 .

Кроме дифрактограмм, кривые Таус пленок, осажденных при удельной мощности $5,4 \text{ Вт/см}^2$ и $5,4+8,1 \text{ Вт/см}^2$ при меньшем соотношении N_2/O_2 , также являются разными. Пленка TiON 1-1 ($5,4 \text{ Вт/см}^2$) теряет содержание азота и нижнее значение E_g после отжига до 500°C , а пленка TiON 1.5-1 ($5,4+8,1 \text{ Вт/см}^2$) показывает уменьшающую тенденцию обеих значений E_g с увеличением температуры отжига (Рис. 5-7). Поэтому можно полагать, что динамический процесс $5,4+8,1 \text{ Вт/см}^2$ позволяет сохранить азот в пленке и обработать пленки при отжиге до более высокой температуры. В случае напыления при $2,7 \text{ Вт/см}^2$ ситуация еще хуже, так как нижнее значение E_g появляется только в пленке TiON 1-3, хотя это тоже возможно связано с меньшей толщиной пленок.

Заключение

В этой части обсуждались вопросы влияния легирования азотом и отжига на структуру и свойства пленок N-TiO₂, полученных динамическим напылением $5,4 \text{ Вт/см}^2$ (60 мин) + $8,1 \text{ Вт/см}^2$ (30 мин). На основании полученных результатов был сделан ряд выводов. Во-первых, отжиг приводит к уменьшению толщины пленки и увеличению показателя преломления вследствие фазового перехода анатаз-рутил и уплотнения пленки. Во-вторых, с увеличением температуры отжига имеет место фазовый переход анатаз-рутил и растет степень кристалличности пленок. В-

третьих, отжиг существенно влияет на ширину запрещенной зоны, что связано с ростом зерен и фазовым переходом.

5.2 Влияние состава рабочего газа и отрицательного смещения на подложке на структуру пленок оксинитридов титана, осажденного методом МР

Как отмечалось ранее, аргон составе газа рассматривается как рабочая компонента, роль которой – обеспечить распыление мишени. Проблема влияния аргона как рабочего компонента в составе газовой атмосферы на структуру и свойства покрытий оксинитридов титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления остается до настоящего времени открытой.

В связи с этим, были исследованы пленки, осажденные на установке УВН-200МИ: частота питания МРС 20 кГц, материал катода - Ti, расстояние между подложкой и магнетроном – 100 мм, рабочее давление в камере - 0,10 Па, мощность 3,2 Вт/см², соотношение объемных расходов N₂/O₂ – 0, 1, и 3. Были сформированы 2 группы пленок: 1-ая группа подготовлена при отсутствии аргона в составе рабочего газа (рабочий газ смесь N₂+O₂) и отсутствии смещения на подложке; 2-я группа - с аргоном Ar (1,4 мл/мин) в составе рабочего газа (рабочий газ Ar+N₂+O₂) и с отрицательным смещением на подложке $U_b = -200$ В.

Таблица 5-5. Скорость осаждения v и показатель преломления n пленок осажденных из плазмы без аргона и смещения, и с аргоном и смещением.

соот. N ₂ /O ₂	v , нм/мин		n (633 нм)	
	без аргона и смещения	с аргоном и смещением	без аргона и смещения	с аргоном и смещением
0	2,84	3,14	2,35	2,25
1	3,24	3,67	2,31	2,14
3	3,02	3,40	2,28	2,11

Значения скорости осаждения v и показателя преломления n пленок TiON, осажденных, были определены методом эллипсометрии (Таблица 5-5). Независимо от состава рабочего газа и наличия/отсутствия смещения, с увеличением соотношения N₂/O₂ показатель преломления монотонно уменьшается, а скорость осаждения сначала увеличивается потом уменьшается.

Добавка аргона и смещения совместно приводят к увеличению скорости осаждения и уменьшению показателя преломления.

Влияние соотношения N_2/O_2 на скорость осаждения пленки можно объяснить эффектом изменения коэффициента распыления катода в связи с окислением части титанового катода. Добавление аргона в состав рабочего газа и смещения усиливает распыление катода, увеличивает коэффициент его распыления и увеличивает поток частиц из плазмы на подложку. Это приводит к увеличению скорости осаждения, несмотря на возможный эффект повторного распыления пленки налетающими из плазмы ионами Ar.

Показатель преломления обычно зависит от толщины, фазового состава, плотности пленки, пористости, шероховатости, вакансий и др. Добавка аргона и смещения приводит к уменьшению показателя преломления из-за увеличения скорости осаждения, снижения степени кристалличности и уменьшения плотности пленки. Легирование азотом вызывает переход анатаз $\rightarrow$ рутил в пленках, осажденных из плазмы N_2+O_2 , с уменьшением показателя преломления. Нужно отметить, что влияние легирования азотом приводит к изменению плотности пленки, поэтому показатель преломления уменьшается.

На Рис. 5-9 (а) представлены дифрактограммы пленок осажденных из плазмы N_2+O_2 без смещения на подложку. Анализ результатов показывает, что увеличение соотношения N_2/O_2 приводит к переходу анатаз-рутил. Объемная доля анатаза в составе пленок TiO_2 , $TiON$ 1-1 и $TiON$ 1-3 составляет 70%, 14% и 13%, соответственно, при этом размер кристаллита анатаза – 20 нм, 14 нм и 13 нм, соответственно. Объемная доля рутила увеличивается от 23% до 72%, а размер кристаллита не зависит от соотношения N_2/O_2 и составляет 12 нм. Переход анатаз-рутил с одновременным измельчением кристаллитов анатаза обозначает, что фазовый переход скорее всего происходит в анатазе, либо между кристаллитами анатаза, а условие роста пленки не выгодно для укрупнения кристаллитов рутила.

Как видно из Рис. 5-9 (b), при напылении с аргоном и смещением осаждаются аморфные пленки, или пленки содержащие кристаллиты с размером меньше предела чувствительности метода XRD. Формирование аморфной структуры связано с аргон-ионной бомбардировкой при высоком смещении на подложке, что приводит аморфизации пленки.

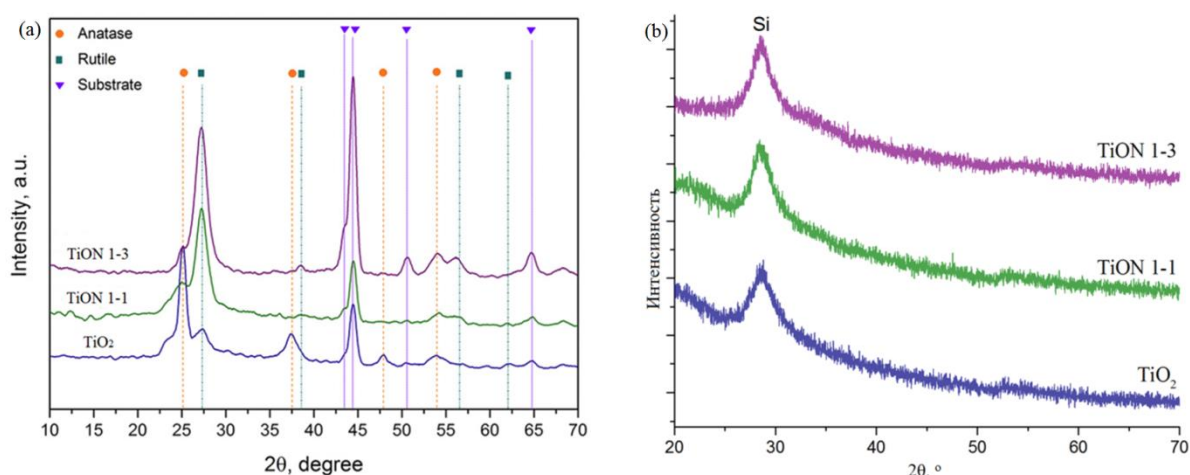


Рис. 5-9. Дифрактограммы пленок осажденных из плазмы без аргона и смещения (а) [149], и из плазмы с аргоном и смещением (b).

Кроме рентгеновской дифракции, рамановская спектроскопия тоже была проведена для исследования кристаллической структуры пленок. Рамановские спектры пленок, осажденных из плазмы N_2+O_2 (Рис. 5-10 (а)) показывают, что данные пленки содержат анатаз и рутил. С ростом соотношения N_2/O_2 уменьшается пик анатаза (A_{1g} , B_{1g} (519 см^{-1})) и увеличивается пик рутила (E_g , (447 см^{-1})). Данные результаты хорошо согласуются с данными рентгеновской дифракции.

На Рис. 5-10 (b) представлены рамановские спектры пленок осажденных из плазмы $Ar+N_2+O_2$ со смещением на подложку. Кроме интенсивного пика от подложки Si ($304\text{--}306\text{ см}^{-1}$), во всех спектрах сосуществуют рамановские пики анатаза и рутила со значительно меньшей интенсивностью.

Наблюдаемые пики при ($191\text{--}192$) см^{-1} соответствуют моде E_g анатаза; пики при ($430\text{--}432$) см^{-1} , ($625\text{--}618$) см^{-1} , ($821\text{--}830$) см^{-1} относятся к моде рутила E_g , A_{1g} , B_{2g} соответственно. Рамановские пики при ($153\text{--}154$) см^{-1} присутствуют во всех спектрах. Несмотря на влияние подложки Si, можно заметить сдвиг и уширение рамановских пиков, что обычно связаны с нестехиометрией, напряжением, размером кристаллитов, дефектами, эффектом удержания фононов. По сравнению со стандартными колебательными модами анатаза и рутила, почти все пики в спектрах уширены и сдвинуты в сторону более высоких значений волнового числа.

Надо отметить, что пленки, осажденные при добавке аргона и подаче смещения, не показывают никаких пиков XRD даже после отжига до 400°C и 500°C.

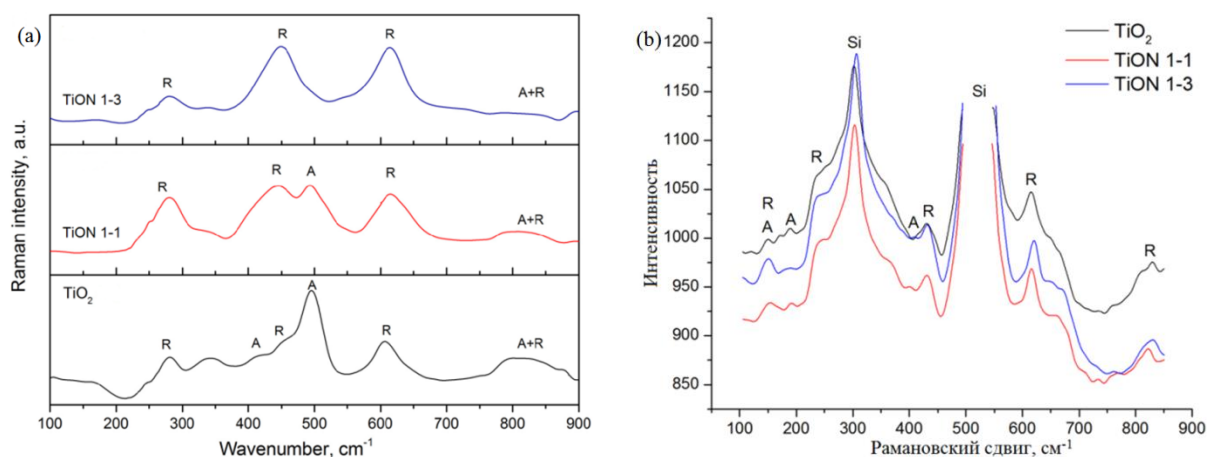


Рис. 5-10. Рамановские спектры пленок осажденных из плазмы без аргона и смещения (а) [149], и из плазмы с аргоном и смещением (б).

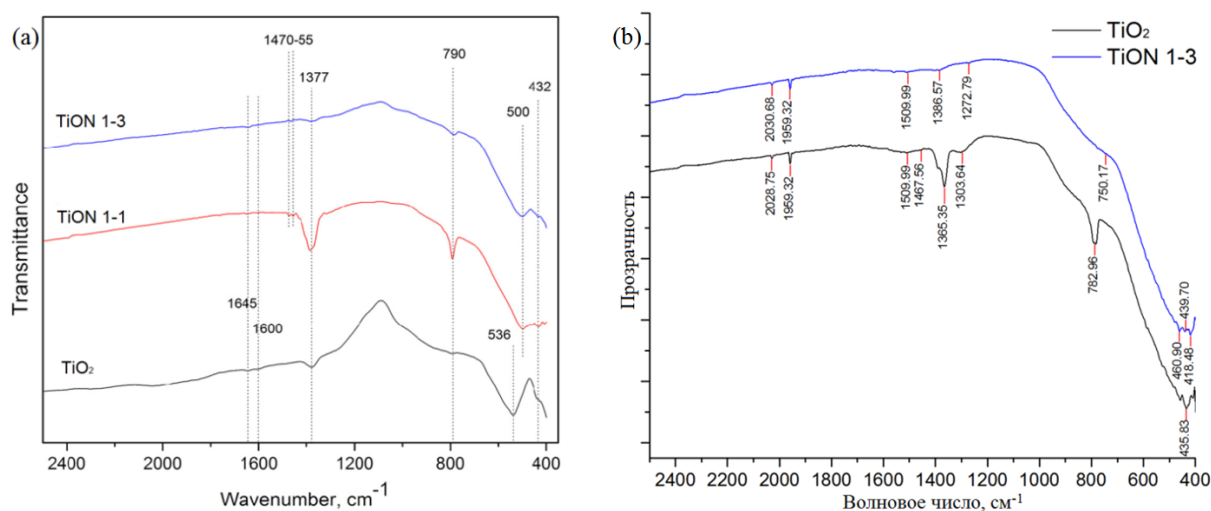


Рис. 5-11. ИК спектры пленок осажденных из плазмы без аргона и смещения (а) [149], и из плазмы с аргоном и смещением (б).

Химический состав пленок был исследован методом ИК спектроскопии. В ИК спектрах пленок осажденных из плазмы N_2+O_2 (Рис. 5-11 (а)) обнаружены следующие типичные полосы. Полосы при 1600–1645 cm^{-1} могут быть вызваны изгибными колебаниями –ОН группы. Пики в области 1455–1470 cm^{-1} можно относить к С–Н. Полосы в диапазоне 430–600 cm^{-1} соответствуют колебаниям Ti–O и Ti–O–Ti. Пик при 790 cm^{-1} (в спектрах пленок TiON 1-1 и 1-3) можно

отнести к колебанию N–Ti–O. Пики около 1377 см^{-1} обусловлен колебаниями решетки TiO_2 .

На Рис. 5-11 (b) приведены ИК спектры TiO_2 и TiON 1-3 пленок, нанесенных из плазмы $\text{Ar}+\text{N}_2+\text{O}_2$ со смещением -200 В , для экстракции влияния N-легирования. Пики поглощения при 2029 см^{-1} и 1959 см^{-1} можно отнести к колебанию C–O в органических веществах на поверхности пленки. Небольшой пик при 1468 см^{-1} относится к связи Ti–N. Пики в диапазоне $(1365\text{--}1395)\text{ см}^{-1}$ связаны с колебаниями решетки TiO_2 . Пики, расположенные при 1304 см^{-1} и 1273 см^{-1} , указывают на присутствие O–N. Пики поглощения при 783 см^{-1} и в диапазоне $(400\text{--}500)\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям Ti–O. Пик при 750 см^{-1} показывает колебания анатаза. Результаты показывают что добавка аргона и подача смещения не мешают внедрению азота в пленку.

Совместное влияние аргона и смещения также отражается на морфологии пленки. В качестве примера на Рис. 5-12 приведены СЭМ изображения пленок TiON 1-1, нанесенных из плазмы N_2+O_2 и $\text{Ar}+\text{N}_2+\text{O}_2$ со смещением -200 В на подложку, соответственно. Введение аргона в плазму и подача смещения на подложку приводит к исчезновению типичных сферических зерен и образованию гладкой поверхности без особых видимых характеристик (Рис. 5-12 (b)).

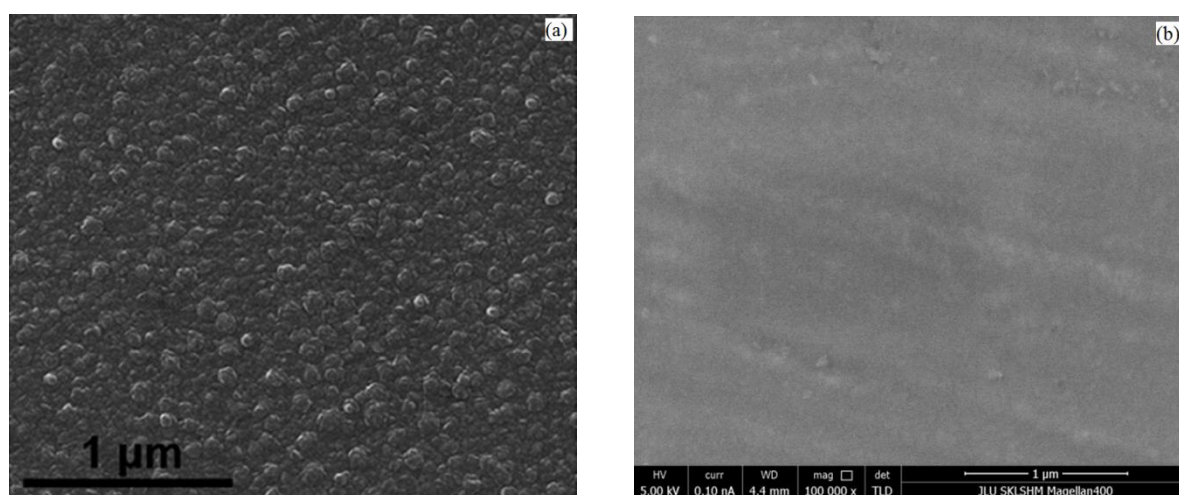


Рис. 5-12. СЭМ изображения TiON 1-1 пленок осажденных из плазмы без аргона и смещения (a) [149], и из плазмы с аргоном и смещением (b).

Топография поверхности и шероховатость пленки были исследованы методом АСМ. В Таблице 5-3 приведены значения RMS шероховатости и соотношения площади поверхности (r_f) данных пленок.

Таблица 5-6. Значения шероховатости и соотношения площади поверхности пленок в зависимости от соотношения расходов N_2/O_2 .

	RMS, нм	r_f
TiO ₂	0.266	1.003
TiON 1-1	0.201	1.011
TiON 1-3	0.373	1.004

Результаты АСМ показывает, что все пленки имеют довольно низкую шероховатость. Это хорошо соглашается с СЭМ изображениями.

Для полученных пленок, явной зависимости шероховатости от соотношения N_2/O_2 и скорости осаждения не наблюдается. Видно, что средняя квадратичная шероховатость почти линейно увеличивается с повышением скорости осаждения пленки. Это может быть связано как с ионной бомбардировкой пленки, так и с высокой скоростью осаждения, поскольку высокая скорость не выгодна для укрупнения зерен и роста островов в процессе напыления. Различная шероховатость может соответствовать разным режимам роста пленки, так при росте по слоям наблюдается меньшая шероховатость, чем при режиме роста за счет образования островов (из плазмы N_2/O_2).

Морфология и шероховатость поверхности имплантата играют значительную роль при адсорбции молекул, белков и клеток на поверхность. Низкая шероховатость улучшает свойства гемосовместимости пленки, находящейся в контакте с плазмой крови. Поэтому, совместное использование аргона и смещения позволяет получить пленки с более гладкой поверхностью и меньшей шероховатостью, что будет полезно для применения пленок на модификацию имплантатов.

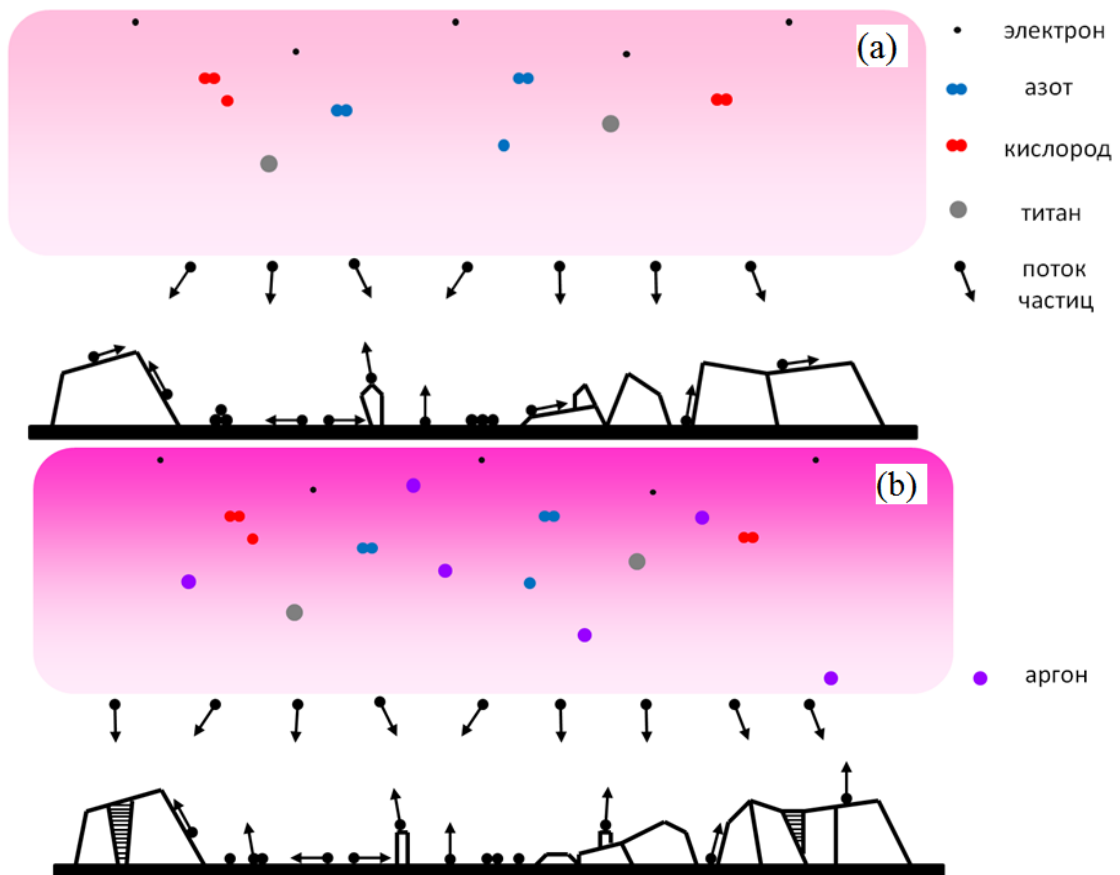


Рис. 5-13. Иллюстрации роста пленок из плазмы без аргона и смещения (а), и с аргоном и смещением (b).

Для пояснения совместного влияния введения аргона и подачи смещения представлены иллюстрации процесса роста пленок при различных режимах распыления (Рис. 5-13).

В случае нанесения пленки из плазмы N_2/O_2 без смещения на подложку, титановый катод частично покрыт оксидом, что приводит к относительно низкому коэффициенту распыления катода, низкому потоку частиц, чем и обусловлена низкая скорость осаждения пленки, что приводит к формированию кристаллической шероховатой пленки.

После введения аргона и подачи смещения, во-первых, распыление катода становится сильнее, что приводит к росту потока частиц из плазмы. В результате формируется пленка с более низкой кристалличностью. Одновременно, высокая скорость осаждения (высокий поток частиц) также приводит к аморфизации пленки, так как нет достаточного времени для диффузии частиц и укрупнения зерен.

Во-вторых, предполагается, что бомбардировка ионами аргона при высоком смещении на подложке (-200 В) нарушает ядра образования кристаллита, разделяет зерна (крупные агломераты), образовавшиеся в процессе роста пленки, на более мелкие фракции и создает межзеренные аморфные слои. В результате образуются мелкие кристаллиты (слабые пики на дифрактограммах и рамановских спектрах) и гладкая поверхность.

Надо подчеркнуть, что после добавки аргона и подачи смещения можно получить более высокую объемную долю аморфной матрицы в пленке. Но относительно большая доля аморфной матрицы пленки — это хорошо для покрытия стента, так как при раскрытии в результате деформации объемные кристаллиты около угловых сегментов стента могут растрескаться, а с аморфной структурой такой проблемы не будет. Полагаем, что аморфная матрица дает хорошие механические упругие свойства, а кристаллиты работают как функциональные группы и дают биосовместимость.

Заключение

В данной части мы исследовали структурные свойства тонких пленок TiO_2 , TiON 1-1 и TiON 1-3, осажденных из плазмы N_2+O_2 и $\text{Ar}+\text{N}_2+\text{O}_2+-200\text{В}$. Максимальная скорость роста пленки наблюдалась для TiON 1-1. Показано, что показатель преломления пленок уменьшается по мере увеличения содержания N_2 в атмосфере распыления. Рентгеноструктурная и рамановская спектроскопия показали, что в осажденных пленках существуют анатазные и рутиловые кристаллиты небольшого размера в относительно коротком диапазоне; в сочетании с результатами ИК можно прийти к выводу, что пленки состоят из аморфной матрицы TiON и нанокристаллитов TiO_2 . Сравнение полученных СЭМ изображений стента с пленкой до и после раскрытия показывает, что при раскрытии стента не наблюдается нарушение или отслоение покрытия. Это указывает на хорошие адгезионные и упругие свойства пленки. Возможные механизмы, лежащие в основе поведения структурных параметров, в основном связаны с элементарным составом, дефектами, напряжением, фазовыми переходами.

Добавка аргона и смещения позволяет получить пленки с большей толщиной, более высокой объемной долей аморфной матрицы и более низкой шероховатостью. Образование аморфной пленки при добавке аргона и смещения происходит из-за увеличения скорости осаждения пленки, при этом нет достаточного времени для диффузии частиц и укрупнения зерен. Вторая причина — это ионная бомбардировка пленки. В плазме с аргоном и высоким смещением на подложке частицы будут распылить растущую пленку, что приводит к разрушению образующихся кристаллитов, и образованию аморфной структуры.

Сформирована модель роста пленки. С помощью метода реактивного магнетронного распыления можно получить пленки с разной структурой и фазовым составом путем изменения N_2/O_2 соотношения, реактивной атмосферы и смещения на подложку.

Основные выводы

1. Установлено, что повышение мощности разряда приводит к увеличению концентрации ионов и уменьшению температуры электронов, в то время как изменение соотношения N_2/O_2 не оказывает существенного влияния на параметры плазмы. Значение конечной температуры подложки не зависит от состава рабочей атмосферы.

2. При удельной мощности $2,7 \text{ Вт/см}^2$, легирование азотом приводит к повышению доли анатаза, от 33 % до 72 %; вызывает изменение топографии пленки, из однородной сплошной до блочной структуры. Легирование азотом, совместно с отжигом, приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, от 3,36 эВ до 3,25 эВ; появлению промежуточного уровня междоузельного N, 2,55 эВ под дном зоны проводимости; снижению контактного угла смачивания, от $98,9^\circ$ до $14,9^\circ$.

3. При удельной мощности $5,4 \text{ Вт/см}^2$, легирование азотом одновременно приводит к изменению преимущественной ориентации анатаза, фазовому переходу, уменьшению степени кристалличности и измельчению зерен в пленке, а в процессе отжига до 500°C одновременно происходят уплотнение пленки и фазовый переход.

4. При удельной мощности $5,4 \text{ Вт/см}^2$, легирование азотом приводит к изменению формы зерна из квазисферической до формы рисового зернышка; образованию примесной промежуточной зоны в запрещенной зоне; гидрофилизации поверхности пленки.

5. Установлено, что динамический процесс напыления $5,4 \text{ Вт/см}^2$ (60 мин) + $8,1 \text{ Вт/см}^2$ (30 мин) позволяет получить пленку с неоднородной структурой по толщине; напыление при $5,4+8,1 \text{ Вт/см}^2$ приводит к более высокому содержанию рутила в пленке ($\sim 75\%$), чем при удельной мощности $5,4 \text{ Вт/см}^2$ или $8,1 \text{ Вт/см}^2$.

6. Установлено, что добавка аргона в плазму (1,4 мл/мин) и подача смещения (-200 В) на подложку совместно приводит к образованию аморфной пленки, увеличению скорости осаждения пленки, заметному снижению шероховатости (до $\sim 0,3 \text{ нм}$) и показателя преломления.

Список литературы

1. Chung-Yi Wu, Yuan-Ling Lee, Yu-Shiu Lo, Chen-Jui Lin, Chien-Hou Wu, Thickness-dependent photocatalytic performance of nanocrystalline TiO_2 thin films prepared by sol–gel spin coating // *Applied Surface Science* – 2013. – Т. 280. – С. 737–744.
2. F. Bensouici, M. Bououdina, A.A. Dakhel, R. Tala-Ighil, M. Tounane, A. Iratni, T. Souier, S. Liu, W. Cai, Optical, structural and photocatalysis properties of Cu-doped TiO_2 thin films // *Applied Surface Science* – 2017. – Т. 395. – С. 110–116.
3. Michal Mazur, Analysis of the properties of functional titanium dioxide thin films deposited by pulsed DC magnetron sputtering with various O_2 :Ar ratios // *Optical Materials*. – 2017. – Т. 69. – С. 96–104.
4. Bandar Astinchap, Rostam Moradian, Katayon Gholami, Effect of sputtering power on optical properties of prepared TiO_2 thin films by thermal oxidation of sputtered Ti layers // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2017. – Т. 63. – С. 169–175.
5. B. Farkas, P. Heszler, J. Budai, A. Oszkó, M. Ottosson, Zs. Geretovszky, Optical, compositional and structural properties of pulsed laser deposited nitrogen-doped Titanium-dioxide // *Applied Surface Science*. – 2018. – Т. 433. – С. 149–154.
6. Xiuwen Cheng, Xiujuan Yu, Zipeng Xing, Lisha Yang, Synthesis and characterization of N-doped TiO_2 and its enhanced visible-light photocatalytic activity // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2016. – Т. 9. – С. S1706–S1711.
7. Chen Yang, Huiqing Fan, Yingxue Xi, Jin Chen, Zhuo Li, Effects of depositing temperatures on structure and optical properties of TiO_2 film deposited by ion beam assisted electron beam evaporation // *Applied Surface Science*. – 2008. – Т. 254. – С. 2685–2689.
8. Wei Zhao, Caina Luan, Xiaochen Ma, Xianjin Feng, Linan He, Jin Ma, Characterization of niobium-doped titania epitaxial films deposited by metalorganic chemical vapor deposition // *Materials Characterization*. – 2018. – Т. 137. – С. 263–268.
9. Ranveer Singh, Mohit Kumar, Mahesh Saini, Avanendra Singh, Biswarup Satpati, Tapobrata Som, Growth of TiO_2 thin films on chemically textured Si for solar

cell applications as a hole-blocking and antireflection layer // *Applied Surface Science*. – 2017. – T. 418. – C. 225–231.

10. Sawsen Nezar, Nadia Saoula, Samira Sali, Mohammed Faiz, Mogtaba Mekki, Nadia Aïcha Laoufi, Nouar Tabet, Properties of TiO₂ thin films deposited by rf reactive magnetron sputtering on biased substrates // *Applied Surface Science*. – 2017. – T. 395. – C. 172–179.

11. Junjie Xiong, Sachindra Nath Das, Sungyeon Kim, Jinhyong Lim, Hyun Choi, Jae-Min Myoung, Photo-induced hydrophilic properties of reactive RF magnetron sputtered TiO₂ thin films // *Surface & Coatings Technology*. – 2010. – T. 204. – C. 3436–3442.

12. Hong Ji, Gary S. Was, J. Wayne Jones, Neville R. Moody, Effect of ion bombardment on in-plane texture, surface morphology, and microstructure of vapor deposited Nb thin films // *J. Appl. Phys.* – 1997. – T. 81. – C. 6754–6761.

13. Mohan Chandra Mathpal, Anand Kumar Tripathi, Manish Kumar Singh, S.P. Gairola, S.N. Pandey, Arvind Agarwal, Effect of annealing temperature on Raman spectra of TiO₂ nanoparticles // *Chemical Physics Letters*. – 2013. – T. 555. – C. 182–186.

14. S.-H. Nam, S.-J. Cho, C.-K. Jung, J.-H. Boo, J. Šícha, D. Heřman, J. Musil, J. Vlček, Comparison of hydrophilic properties of TiO₂ thin films prepared by sol–gel method and reactive magnetron sputtering system // *Thin Solid Films*. – 2011. – T. 519. – C. 6944–6950.

15. Prabitha B. Nair, V.B. Justinivictor, Georgi P. Daniel, K. Joy, V. Ramakrishnan, P.V. Thomas, Effect of RF power and sputtering pressure on the structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering // *Applied Surface Science*. – 2011. – T. 257. – C. 10869–10875.

16. Noormariah Muslim, Y.W. Soon, C.M. Lim and N.Y. Voo, INFLUENCE OF SPUTTERING POWER ON PROPERTIES OF TITANIUM THIN FILMS DEPOSITED BY RF MAGNETRON SPUTTERING // *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, – 2015. – T. 10. – C. 7184–7189.

17. A.I. Ievtushenko, V.A. Karpyna, V.I. Popovych, O.S. Lytvyn, V.R. Romanyuk, V.M. Tkach, V.A. Baturin, O.Y. Karpenko, V.M. Kuznetsov, M.V. Dranchuk, M.G. Dusheyko, G.V. Lashkarev, EFFECT OF MAGNETRON POWER ON PROPERTIES

OF ZnO:Al THIN FILMS DEPOSITED BY LAYER-BY-LAYER METHOD IN MAGNETRON SPUTTERING // Наноструктурное материаловедение. – 2015. – Т. 1. – С. 43–49.

18. Minh-Tung Le, Yong-Un Sohn, Jae-Won Lim and Good-Sun Choi, Effect of Sputtering Power on the Nucleation and Growth of Cu Films Deposited by Magnetron Sputtering // Materials Transactions. – 2010. – Т. 51. – С. 116–120.

19. Prachi Jhanwar, Arvind Kumar, Seema Verma, and K. J. Rangra, Effect of sputtering power on the growth of Ru films deposited by magnetron sputtering // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Т. 1724. 020073. doi: 10.1063/1.4945193

20. D.Y. Chen, C.C. Tsao, C.Y. Hsu, Photocatalytic TiO₂ thin films deposited on flexible substrates by radio frequency (RF) reactive magnetron sputtering // Current Applied Physics. – 2012. – Т. 12. – С. 179–183.

21. Vipin Chawla, R. Jayaganthan, A.K. Chawla, Ramesh Chandra, Microstructural characterizations of magnetron sputtered Ti films on glass substrate // journal of materials processing technology. – 2009. – Т. 209. – С. 3444–3451.

22. C.H. Huang, C.C. Tsao, C.Y. Hsu, Study on the photocatalytic activities of TiO₂ films prepared by reactive RF sputtering // Ceramics International. – 2011. – Т. 37. – С. 2781–2788.

23. Bo Wang, Shicheng Wei, Lei Guo, Yujiang Wang, Yi Liang, Binshi Xu, Fusheng Pan, Aitao Tang, Xianhua Chen, Effect of deposition parameters on properties of TiO₂ films deposited by reactive magnetron sputtering // Ceramics International. – 2017. – Т. 43. – С. 10991–10998.

24. Asif Majeed, Jie He, Lingrui Jiao, Xiaoxia Zhong and Zhengming Sheng, Majeed et al., Surface properties and biocompatibility of nanostructured TiO₂ film deposited by RF magnetron sputtering // Nanoscale Research Letters. – 2015. 10:56. DOI 10.1186/s11671-015-0732-7

25. Adisorn Buranawong, Nirun Witit-anun, and Surasing Chaiyakun, Total Pressure and Annealing Temperature Effects on Structure and Photo-induce Hydrophilicity of Reactive DC Sputtered TiO₂ Thin Films // ENGINEERING JOURNAL. – Т. 16. DOI:10.4186/ej.2012.16.3.79

26. Jin-A Jeong, Han-Ki Kim, Thickness effect of RF sputtered TiO₂ passivating layer on the performance of dye-sensitized solar cells // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2011. – T. 95. – C. 344–348.
27. C. Guillén, J. Herrero, TiO₂ coatings obtained by reactive sputtering at room temperature: Physical properties as a function of the sputtering pressure and film thickness // *Thin Solid Films*. – 2017. – T. 636. – C. 193–199.
28. M.C. Liao, H. Niu, G.S. Chen, Effect of sputtering pressure and post-annealing on hydrophilicity of TiO₂ thin films deposited by reactive magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. – 2010. – T. 518. – C. 7258–7262.
29. S. Dangtip, N. Sripongphan, N. Boonyopakorn, C. Thanachayanont, Effects of rf-power and working pressure on formation of rutile phase in rf-sputtered TiO₂ thin film, *Ceramics International*. – 2009. – T. 35. – C. 1281–1284.
30. Seon-Hwa Kim, Yong-Lak Choi, Yo-Seung Song, Deuk Yong Lee, Se-Jong Lee, Influence of sputtering parameters on microstructure and morphology of TiO₂ thin films // *Materials Letters*. – 2002. – T. 57. – C. 343–348.
31. ZHANG Can, DING Wanyu, WANG Hualin, CHAI Weiping, JU Dongying, Influences of working pressure on properties for TiO₂ films deposited by DC pulse magnetron sputtering // *Journal of Environmental Sciences*. – 2009. – T. 21. – C. 741–744.
32. Feng-Hao Hsu, Na-Fu Wang, Yu-Zen Tsai, Ming-Chieh Chuang, Study of working pressure on the optoelectrical properties of Al–Y codoped ZnO thin-film deposited using DC magnetron sputtering for solar cell applications // *Applied Surface Science*. – 2013. – T. 280. – C. 104–108.
33. W.S. Lin, C.H. Huang, W.J. Yang, C.Y. Hsu, K.H. Hou, Photocatalytic TiO₂ films deposited by rf magnetron sputtering at different oxygen partial pressure // *Current Applied Physics*. – 2010. – T. 10. – C. 1461–1466.
34. S. MAIDUL HAQUE, PANKAJ R. SAGDEO, ARCHNA SAGDEO, S. N. JHA, D. BHATTACHARYYA, AND N. K. SAHOO, Effect of oxygen partial pressure on properties of asymmetric bipolar pulse dc magnetron sputtered TiO₂ thin films // *Applied Optics*. – 2015. – T. 54. – C. 3817–3825.

35. A.R. Grayeli Korpi, Sahare Rezaee et al., Influence of the oxygen partial pressure on the growth and optical properties of RF-sputtered anatase TiO₂ thin films // *Results in Physics*. – 2017. – T. 7. – C. 3349–3352.
36. B.K. Tay, Z.W. Zhao, C.Q. Sun, Effects of substrate bias and growth temperature on properties of aluminium oxide thin films by using filtered cathodic vacuum arc // *Surface & Coatings Technology*. – 2005. – T. 198. – C. 94–97.
37. Bao-Shun Yau, Jow-Lay Huang, and Ming-Chi Kan, Effects of substrate bias on nanocrystal-(Ti,Al)N_x/amorphous-SiN_y composite films // *J. Mater. Res.* – 2003. – T. 18. – C. 1985–1990.
38. Jae-Won Lim, Yukio Ishikawa, Kiyoshi Miyake, Mutsuo Yamashita, and Minoru Isshiki, Influence of substrate bias voltage on the properties of Cu thin films by sputter type ion beam deposition // *Materials Transactions*. – 2002. – T. 43. – C. 1403–1408.
39. Profijt, H. B., Sanden, van de, M. C. M., & Kessels, W. M. M., Substrate-biasing during plasma-assisted atomic layer deposition to tailor metal-oxide thin film growth // *Journal of Vacuum Science and Technology. A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 2013, – T. 31, 01A106-1/10. DOI: 10.1116/1.4756906
40. Jurgita Cyviene, Edvinas Navickas, Darius Milcius, Giedrius Laukaitis, Titanium oxide thin films synthesis by pulsed – DC magnetron sputtering // *Vacuum*. – 2009. – T. 83. – C. S91–S94.
41. Jianyun Zheng, Shanhu Bao, Yu Guo, Ping Jin, TiO₂ films prepared by DC reactive magnetron sputtering at room temperature: Phase control and photocatalytic properties // *Surface & Coatings Technology*. – 2014. – T. 240. – C. 293–300.
42. Yeting Xi, Kewei Gao, Xiaolu Pang, Huisheng Yang, Xiaotao Xiong, Hong Li, Alex A. Volinsky, Film thickness effect on texture and residual stress sign transition in sputtered TiN thin films // *Ceramics International*. – 2017. – T. 43. – C. 11992–11997.
43. G. Martinez, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, J.F. Chessa, C.V. Ramana, Effect of thickness on the structure, composition and properties of titanium nitride nano-coatings // *Ceramics International*. – 2014. – T. 40. – C. 5757–5764.
44. A. Yildiz, N. Serin, M. Kasap, T. Serin, Diana Mardare, The thickness effect on the electrical conduction mechanism in titanium oxide thin films // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – T. 493. – C. 227–232.

45. Hailong Liang, Jin Xu, Dayu Zhou, Xu Sun, Shichao Chu, Yizhen Bai, Thickness dependent microstructural and electrical properties of TiN thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering // *Ceramics International*. – 2016. – T. 42. – C. 2642–2647.
46. Houda Ennaceri, Mourad Boujnah, Abdelhafed Taleb, Asmae Khaldoun, Rodrigo Saez-Araoz, Ahmed Ennaoui, Abdallah El Kenz, Abdelilah Benyoussef, Thickness effect on the optical properties of TiO₂-anatase thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis: Experimental and ab initio study // *international journal of hydrogen energy*. – 2017. – T. 42. – C. 19467–19480.
47. A. Dussan, A. Bohórquez, Heiddy P. Quiroz, Effect of annealing process in TiO₂ thin films: Structural, morphological, and optical properties // *Applied Surface Science*. – 2017. – T. 424. – C. 111–114.
48. I. Manouchehri, K. Gholami, B. Astinchap, R. Mordian, D. Mehrparvar, Investigation of annealing effects on optical properties of Ti thin films deposited by RF magnetron sputtering // *Optik*. – 2016. – T. 127. – C. 5383–5389.
49. Kai Li, Bing-chi Luo, Xiu-lan Tan, Jiang-shan Luo, Wei-dong Wu, Ying Liu, Temperature effect on properties of Be films grown by thermal evaporation // *Journal of Nuclear Materials*. – 2014. – T. 449. – C. 88–92.
50. Chen Yang, Huiqing Fan, Yingxue Xi, Jin Chen, Zhuo Li, Effects of depositing temperatures on structure and optical properties of TiO₂ film deposited by ion beam assisted electron beam evaporation // *Applied Surface Science*. – 2008. – T. 254. – C. 2685–2689.
51. N. Barati, M.A. Faghihi Sani, H. Ghasemi, Z. Sadeghian, S.M.M. Mirhoseini, Preparation of uniform TiO₂ nanostructure film on 316L stainless steel by sol–gel dip coating // *Applied Surface Science*. – 2009. – T. 255. – C. 8328–8333.
52. Ying CUI, Hao DU, Jinqian XIAO and Lishi WEN, Effects of Power Density and Post Annealing Process on the Microstructure and Wettability of TiO₂ Films Deposited by Mid-frequency Magnetron Reactive Sputtering // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2008. – T. 24. – C. 172–178.
53. A. Ranjitha, N. Muthukumarasamy, M. Thambidurai, R. Balasundaraprabhu, S. Agilan, Effect of annealing temperature on nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol–gel dip coating method // *Optik*. – 2013. – T. 124. – C. 6201–6204.

54. N.R. Mathews, Erik R. Morales, M.A. Corte's-Jacome, J.A. Toledo Antonio, TiO₂ thin films – Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties // *Solar Energy*. – 2009. – T. 83. – C. 1499–1508.

55. Andrea Folli, Claus Pade, Tommy Bæk Hansen, Tiziana De Marco, Donald E. Macphee, TiO₂ photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry // *Cement and Concrete Research*. – 2012. – T. 42. – C. 539–548.

56. D.E. Macphee, A. Folli, Photocatalytic concretes — The interface between photocatalysis and cement chemistry // *Cement and Concrete Research*. – 2016. – T. 85. – C. 48–54.

57. Shivatharsiny Rasalingam, Harrison S. Kibombo, Chia-Ming Wu, Rui Peng, Jonas Baltrusaitis, Ranjit T. Koodali, Competitive role of structural properties of titania–silica mixed oxides and a mechanistic study of the photocatalytic degradation of phenol // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – T. 148–149. – C. 394–405.

58. Xiaotong Wang, Jianqing Zhou, Shuo Zhao, Xiao Chen, Ying Yu, Synergistic effect of adsorption and visible-light photocatalysis for organic pollutant removal over BiVO₄/carbon sphere nanocomposites // *Applied Surface Science*. – 2018. – T. 453. – C. 394–404.

59. Marta Pedrosa, Luisa M. Pastrana-Martínez, M. Fernando R. Pereira, Joaquim L. Faria, José L. Figueiredo, Adrián M.T. Silva, N/S-doped graphene derivatives and TiO₂ for catalytic ozonation and photocatalysis of water pollutants // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – T. 348. – C. 888–897.

60. Junpeng Wang, Zeyan Wang, Baibiao Huang, Yandong Ma, Yuanyuan Liu, Xiaoyan Qin, Xiaoyang Zhang, and Ying Dai, Oxygen Vacancy Induced Band-Gap Narrowing and Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2012. – T. 4. – C. 4024–4030.

61. Bin Luo, Gang Liu and Lianzhou Wang, Recent advances in 2D materials for photocatalysis // *Nanoscale*. – 2016. – T. 8. – C. 6904–6920.

62. Ganesh Elango, Selvaraj Mohana Roopan, Efficacy of SnO₂ nanoparticles toward photocatalytic degradation of methylene blue dye // *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*. – 2016. – T. 155. – C. 34–38.

63. Jenny Schneider, Masaya Matsuoka, Masato Takeuchi, Jinlong Zhang, Yu Horiuchi, Masakazu Anpo, and Detlef W. Bahnemann, Understanding TiO₂

Photocatalysis: Mechanisms and Materials // Chem. Rev. – 2014. – T. 114. – C. 9919–9986.

64. Maria Crişan, Diana Mardare, Adelina Ianculescu, Nicolae Drăgan, Ines Niţoi, Dorel Crişan, Mariana Voicescu, Ligia Todan, Petruţa Oancea, Cătălin Adomniţei, Marius Dobromir, Margarita Gabrovska, Bogdan Vasile, Iron doped TiO₂ films and their photoactivity in nitrobenzene removal from water // Applied Surface Science. – 2018. – T. 455. – C. 201–215.

65. Kazuya Nakata, Tsuyoshi Ochiai, Taketoshi Murakami, Akira Fujishima, Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: New materials and recent applications // Electrochimica Acta. – 2012. – T. 84. – C. 103–111.

66. Kazuya Nakata, Akira Fujishima, TiO₂ photocatalysis: Design and applications // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. – 2012. – T. 13. – C. 169–189.

67. Yi Ma, Xiuli Wang, Yushuai Jia, Xiaobo Chen, Hongxian Han, and Can Li, Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations // Chem. Rev. – 2014. – T. 114. – C. 9987–10043.

68. Swagata Banerjee, Dionysios D. Dionysiou, Suresh C. Pillai, Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis // Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – T. 176–177. – C. 396–428.

69. Rufino M. Navarro Yerga, M. Consuelo Alvarez Galvan, F. del Valle, Jos A. Villoria de la Mano, and Jos L. G. Fierro, Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible-Light Irradiation // ChemSusChem. – 2009. – T. 2. – C. 471–485.

70. S. Ortelli, M. Blosi, C. Delpivo, D. Gardini, M. Dondi, I. Gualandi, D. Tonelli, V. Aina, I. Fenoglio, Abbasi A. Gandhi, Syed A.M. Tofail, A.L. Costa, Multiple approach to test nano TiO₂ photo-activity // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2014. – T. 292. – C. 26–33.

71. L. Bergamonti, G. Predieri, Y. Paz, L. Fornasini, P.P. Lottici, F. Bondioli, Enhanced self-cleaning properties of N-doped TiO₂ coating for Cultural Heritage // Microchemical Journal. – 2014. – T. 292. – C. 26–33.

72. Fanpeng Meng, Yazhi Liu, Jun Wang, Xiaoyao Tan, Hongqi Sun, Shaomin Liu, Shaobin Wang, Temperature dependent photocatalysis of g-C₃N₄, TiO₂ and ZnO:

Differences in photoactive mechanism // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2018. – T. 532. – C. 321–330.

73. S. Livraghi, A.M. Czoska, M.C. Paganini, E. Giamello, Preparation and spectroscopic characterization of visible light sensitized N doped TiO₂ (rutile) // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2009. – T. 182. – C. 160–164.

74. Alex Omo Ibhaddon and Paul Fitzpatrick, Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications // *Catalysts*. – 2013. – T. 3. – C. 189–218.

75. Yongyu Li, Haijie Sun, Ning Wang, Wenxue Fang, Zhongjun Li, Effects of pH and temperature on photocatalytic activity of PbTiO₃ synthesized by hydrothermal method // *Solid State Sciences*. – 2014. – T. 37. – C. 18–22.

76. Iraj Kazeminezhad, Azar Sadollahkhani, Influence of pH on the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles // *J Mater Sci: Mater Electron*. – 2016. – T. 27. – C. 4206–4215.

77. Yucheng Lan, Yalin Lu, Zhifeng Ren, Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications // *Nano Energy*. – 2013. – T. 2. – C. 1031–1045.

78. Mukes Kapilashrami, Yanfeng Zhang, Yi-Sheng Liu, Anders Hagfeldt, and Jinghua Guo, Probing the Optical Property and Electronic Structure of TiO₂ Nanomaterials for Renewable Energy Applications // *Chem. Rev.* – 2014. – T. 114. – C. 9662–9707.

79. M Landmann, E Rauls and W G Schmidt, The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂ // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2012. – T. 24. – 195503.

80. Akira Fujishima, Xintong Zhang, Donald A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena // *Surface Science Reports*. – 2008. – T. 63. – C. 515–582.

81. Ciara Byrne, Gokulakrishnan Subramanian, Suresh C. Pillai, Recent advances in photocatalysis for environmental applications // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2018. – T. 6. – C. 3531–3555.

82. Chi Hieu Nguyen, Chun-Chieh Fu, Ruey-Shin Juang, Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways // *Journal of Cleaner Production*. – 2018. – T. 202. – C. 413–427.

83. S. Girish Kumar and L. Gomathi Devi, Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics // J. Phys. Chem. A. – 2011. – T. 115. – C. 13211–13241.

84. Xia Li, Ji-Long Shi, Huimin Hao, Xianjun Lang, Visible light-induced selective oxidation of alcohols with air by dyesensitized TiO₂ photocatalysis // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – T. 232. – C. 260–267.

85. Haifeng Xu, Guang Li, Guang Zhu, Kerong Zhu, Shaowei Jin, Enhanced photocatalytic degradation of rutile/anatase TiO₂ heterojunction nanoflowers // Catalysis Communications. – 2015. – T. 62. – C. 52–56.

86. Hui Liu, Zhi-Guang Zhang, Xiao-Xiong Wang, Guang-Di Nie, Jun Zhang, Shan-Xiang Zhang, Ning Cao, Shi-Ying Yan, Yun-Ze Long, Highly flexible Fe₂O₃/TiO₂ composite nanofibers for photocatalysis and ultraviolet detection // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2018. – T. 121. – C. 236–246.

87. Vinodkumar Etacheri, Cristiana Di Valentin, Jenny Schneider, Detlef Bahnemann, Suresh C. Pillai, Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. – 2015. – T. 25. – C. 1–29.

88. Fan Dong, Sen Guo, Haiqiang Wang, Xiaofang Li and Zhongbiao Wu, Enhancement of the Visible Light Photocatalytic Activity of C-Doped TiO₂ Nanomaterials Prepared by a Green Synthetic Approach // J. Phys. Chem. C. – 2011. – T. 115. – C. 13285–13292.

89. T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping // Appl. Phys. Lett. – 2002. – T. 81. – C. 454–456.

90. Jirapat Ananpattarachai, Puangrat Kajitvichyanukul, Supapan Seraphin, Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO₂ prepared from different nitrogen dopants // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – T. 168. – C. 253–261.

91. Sangwook Lee, In-Sun Cho, Duk Kyu Lee, Dong Wook Kim, Tae Hoon Noh, Chae Hyun Kwak, Sangbaek Park, Kug Sun Hong, Jung-Kun Lee, Hyun Suk Jung, Influence of nitrogen chemical states on photocatalytic activities of nitrogen-doped TiO₂

nanoparticles under visible light // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2010. – T. 213. – C. 129–135.

92. Ye Cong, Jinlong Zhang, Feng Chen, and Masakazu Anpo, Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanophotocatalyst with High Visible Light Activity // *J. Phys. Chem. C*. – 2007. – T. 111. – C. 6976–6982.

93. Ryoji Asahi, Takeshi Morikawa, Hiroshi Irie, and Takeshi Ohwaki, Nitrogen-Doped Titanium Dioxide as Visible-Light-Sensitive Photocatalyst: Designs, Developments, and Prospects // *Chem. Rev.* – 2014. – T. 114. – C. 9824–9852.

94. Fan Dong, Weirong Zhao, Zhongbiao Wu, Sen Guo, Band structure and visible light photocatalytic activity of multi-type nitrogen doped TiO₂ nanoparticles prepared by thermal decomposition // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – T. 160. – C. 763–770.

95. Xiahui Lin, Hong Chen, Zhibiao Hu, Yidong Hou, Wenxin Dai, Enhanced visible light photocatalysis of TiO₂ by Co-modification with Eu and Au nanoparticles // *Solid State Sciences*. – 2018. – T. 83. – C. 181–187.

96. Marta Pedrosa, Luisa M. Pastrana-Martínez¹, M. Fernando R. Pereira, Joaquim L. Faria, José L. Figueiredo, Adrián M.T. Silva, N/S-doped graphene derivatives and TiO₂ for catalytic ozonation and photocatalysis of water pollutants // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – T. 348. – C. 888–897.

97. T. Čižmar, U. Lavrenčič Stangar, I. Arčona, Correlations between photocatalytic activity and chemical structure of Cu-modified TiO₂–SiO₂ nanoparticle composites // *Catalysis Today*. – 2017. – T. 287. – C. 155–160.

98. Qiyu Liang, Yan Chen, Yuzun Fan, Yong Hu, Yuedong Wu, Ziqiang Zhao, Qingbo Meng, Tailoring the wettability of nanocrystalline TiO₂ films // *Applied Surface Science*. – 2012. – T. 258. – C. 2266–2269.

99. Jari Malm, Elina Sahramo, Maarit Karppinen, and Robin H. A. Ras, Photo-Controlled Wettability Switching by Conformal Coating of Nanoscale Topographies with Ultrathin Oxide Films // *Chem. Mater.* – 2010. – T. 22. – C. 3349–3352.

100. Jung-Jae Park, Do-Yeon Kim, Sanjay S. Lathe, Jong-Gun Lee, Mark T. Swihart, and Sam S. Yoon, Thermally Induced Superhydrophilicity in TiO₂ Films Prepared by Supersonic Aerosol Deposition // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2013. – T. 5. – C. 6155–6160.

101. Hui Liu, Shou-Wei Gao, Jing-Sheng Cai, Cheng-Lin He, Jia-Jun Mao, Tian-Xue Zhu, Zhong Chen, Jian-Ying Huang, Kai Meng, Ke-Qin Zhang, Salem S. Al-Deyab and Yue-Kun Lai, Recent Progress in Fabrication and Applications of Superhydrophobic Coating on Cellulose-Based Substrates // *Materials*. – 2016. – T. 9. – 124.
102. Zongfan Duan, Yu Zhu, Pengrong Ren, Jiqiang Jia, Shu Yang, Gaoyang Zhao, Yuntao Xie, Jingyu Zhang, Non-UV activated superhydrophilicity of patterned Fe-doped TiO₂ film for anti-fogging and photocatalysis // *Applied Surface Science*. – 2018. – T. 452. – C. 165–173.
103. Diego Lopez-Torres, Cesar Elosua, Miguel Hernaez, Javier Goicoechea, Francisco J. Arregui, From superhydrophilic to superhydrophobic surfaces by means of polymeric Layer-by-Layer films // *Applied Surface Science*. – 2015. – T. 351. – C. 1081–1086.
104. Zhifeng Chen, Guangji Li, Liying Wang, Yinlei Lin, Wei Zhou, A strategy for constructing superhydrophobic multilayer coatings with self-cleaning properties and mechanical durability based on the anchoring effect of organopolysilazane // *Materials and Design*. – 2018. – T. 141. – C. 37–47.
105. Weixin Huang, Ming Lei, Hong Huang, Junchi Chen, Huanqin Chen, Effect of polyethylene glycol on hydrophilic TiO₂ films: Porosity-driven superhydrophilicity // *Surface & Coatings Technology* – 2010. – T. 204. – C. 3954–3961.
106. Xiangde Lin, Miso Yang, Hyejoong Jeong, Minwook Chang, Jinkee Hong, Durable superhydrophilic coatings formed for anti-biofouling and oil–water separation // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – T. 506. – C. 22–30.
107. Jin-Hyung Lee, Sang Kyung Kim, Hyung-Ho Park and Tae Song Kim, TiO₂ coated microfluidic devices for recoverable hydrophilic and hydrophobic patterns // *J. Micromech. Microeng.* – 2015. – T. 25. – 035032.
108. Jin Ho Lee, Gilson Khang, Jin Whan Lee, and Hai Bang Lee, Interaction of Different Types of Cells on Polymer Surfaces with Wettability Gradient // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1998. – T. 205. – C. 323–330.
109. K. Grundke, K. Pöschel, A. Synytska, R. Frenzel, A. Drechsler, M. Nitschke, A.L. Cordeiro, P. Uhlmann, P.B. Welzel, Experimental studies of contact angle hysteresis phenomena on polymer surfaces — Toward the understanding and control of

wettability for different applications // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2015. – T. 222. – C. 350–376.

110. Thomas Young, An essay on the cohesion of fluids // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. – 1805. – T. 95. – C. 65–87.

111. Wonjae Choi, Anish Tuteja, Joseph M. Mabry, Robert E. Cohen, Gareth H. McKinley, A modified Cassie–Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2009. – T. 339. – C. 208–216.

112. Edward Bormashenko, Progress in understanding wetting transitions on rough surfaces // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2015. – T. 222. – C. 92–103.

113. John T Simpson, Scott R Hunter and Tolga Aytug, Superhydrophobic materials and coatings: a review // *Rep. Prog. Phys.* – 2015. – T. 78. – 086501.

114. N. Stevens, C. I. Priest, R. Sedev, and J. Ralston, Wettability of Photoresponsive Titanium Dioxide Surfaces // *Langmuir*. – 2003. – T. 19. – C. 3272–3275.

115. Huan Liu, Lin Feng, Jin Zhai, Lei Jiang, and Daoben Zhu, Reversible Wettability of a Chemical Vapor Deposition Prepared ZnO Film between Superhydrophobicity and Superhydrophilicity // *Langmuir*. – 2004. – T. 20. – C. 5659–5661.

116. Jun Pan, Xuefeng Song, Jun Zhang, Hao Shen, and Qihua Xiong, Switchable Wettability in SnO₂ Nanowires and SnO₂@SnO₂ Heterostructures // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – T. 115. – C. 22225–22231.

117. Xintong Zhang, Min Jin, Zhaoyue Liu, Donald A. Tryk, Shunsuke Nishimoto, Taketoshi Murakami, and Akira Fujishima, Superhydrophobic TiO₂ Surfaces: Preparation, Photocatalytic Wettability Conversion, and Superhydrophobic-Superhydrophilic Patterning // *J. Phys. Chem. C*. – 2007. – T. 111. – C. 14521–14529.

118. R. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water // *Ind. Eng. Chem.* – 1936. – T. 28. – C. 988–994.

119. A.B.D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces // *Trans. Faraday Soc.* – 1944. – T. 40. – C. 546–551.

120. N. Cohen, A. Dotan, H. Dodiuk, and S. Kenig, Superhydrophobic Coatings and Their Durability // *Materials and Manufacturing Processes*. – 2016. – T. 31. – C. 1143–1155.
121. C.G. Jothi Prakash, C. Clement Raj, R. Prasanth, Fabrication of zero contact angle ultra-super hydrophilic surfaces // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2017. – T. 496. – C. 300–310.
122. Hu Yan, Wang Yuanhao, Yang Hongxing, TEOS/silane coupling agent composed double layers structure: A novel super-hydrophilic coating with controllable water contact angle value // *Applied Energy*. – 2017. – T. 185. – C. 2209–2216.
123. T. Plirdpring, B. Samransuksamer, M. Horprathum, T. Lertvanithpol, V. Pattantsetakul, S. Limwichean, N. Nuntawong, T. Boonpichayapha and P. Eiamchai, Preparation and surface wettability of nanostructure TiO₂ films // *Materials Today: Proceedings*. – 2017. – T. 4. – C. 6331–6335.
124. Xia KONG, Yawei HU, Xiaofang WANG, Wei PAN, Effect of surface morphology on wettability conversion // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2016. – T. 5. – C. 284–290.
125. Kazuya Nakata, Hiroaki Kimura, Munetoshi Sakai, Tsuyoshi Ochiai, Hideki Sakai, Taketoshi Murakami, Masahiko Abe, and Akira Fujishima, UV/Thermally Driven Rewritable Wettability Patterns on TiO₂-PDMS Composite Films // *Applied Materials & Interfaces*. – 2010. – T. 2. – C. 2485–2488.
126. Rong Wang, Kazuhito Hashimoto, Akira Fujishima, Makoto Chikuni, Eiichi Kojima, Atsushi Kitamura, Mitsuhide Shimohigoshi, Toshiya Watanabe, Light-induced amphiphilic surfaces // *NATURE*. – 1997. – T. 388. – C. 431–432.
127. Hyun Jik Park, In Tae Kim, Sang Hui Park and Sang Kyung Kim, Hydrophobic–hydrophilic conversion in microfluidic polymer channels with TiO₂ thin films // *J. Micromech. Microeng.* – 2001. – T. 21. – 095030.
128. *International Journal of Photoenergy*, Volume 2008, Article ID 470670, 6 pages, doi:10.1155/2008/470670
129. Tykhon Zubkov, Dirk Stahl, Tracy L. Thompson, Dimitar Panayotov, Oliver Diwald, and John T. Yates, Jr., Ultraviolet Light-Induced Hydrophilicity Effect on TiO₂(110)(1×1). Dominant Role of the Photooxidation of Adsorbed Hydrocarbons

Causing Wetting by Water Droplets // J. Phys. Chem. B. – 2005. – T. 109. – C. 15454–15462.

130. Qian Feng Xu, Yang Liu, Fang-Ju Lin, Bikash Mondal, and Alan M. Lyons, Superhydrophobic TiO₂–Polymer Nanocomposite Surface with UV-Induced Reversible Wettability and Self-Cleaning Properties // Appl. Mater. Interfaces. – 2013. – T. 5. – C. 8915–8924.

131. T.A. Otitoju, A.L. Ahmad, B.S. Ooi, Superhydrophilic (superwetting) surfaces: A review on fabrication and application // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2017. – T. 47. – C. 19–40.

132. Nobuyuki Sakai, Akira Fujishima, Toshiya Watanabe, and Kazuhito Hashimoto, Quantitative Evaluation of the Photoinduced Hydrophilic Conversion Properties of TiO₂ Thin Film Surfaces by the Reciprocal of Contact Angle // J. Phys. Chem. B. – 2003. – T. 107. – C. 1028–1035.

133. Jian-Yun Zheng, Shan-Hu Bao, Yu Guo, and Ping Jin, Natural Hydrophobicity and Reversible Wettability Conversion of Flat Anatase TiO₂ Thin Film // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2014. – T. 6. – C. 1351–1355.

134. Rong Wang, Nobuyuki Sakai, Akira Fujishima, Toshiya Watanabe, and Kazuhito Hashimoto, Studies of Surface Wettability Conversion on TiO₂ Single-Crystal Surfaces // J. Phys. Chem. B. – 1999. – T. 103. – C. 2188–2194.

135. R. Mechiakh, N. Ben Sedrine, M. Karyoui, R. Chtourou, Annealing temperature effect on the properties of mercury-doped TiO₂ films prepared by sol–gel dip-coating technique // Applied Surface Science. – 2011. – T. 257. – C. 5529–5534.

136. James N. Hilfiker, Michael Stadermann, Jianing Sun, Tom Tiwald, Jeffrey S. Hale, Philip E. Miller and et al., Determining thickness and refractive index from free-standing ultra-thin polymer films with spectroscopic ellipsometry // Applied Surface Science. – 2017. – T. 421. – C. 508–512.

137. Dahai Li, Xiongfei Song, Jiping Xu, Ziyi Wang, Rongjun Zhang, Peng Zhou and et al., Optical properties of thickness-controlled MoS₂ thin films studied by spectroscopic ellipsometry // Applied Surface Science. – 2017. – T. 421. – C. 884–890.

138. Li-Jian Meng, V. Teixeira, H.N. Cui, Frank Placido, Z. Xu, M.P. dos Santos, A study of the optical properties of titanium oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering // Applied Surface Science. – 2006. – T. 252. – C. 7970–7974.

139. Konischev M.E., Pustovalova A.A., Morozova N.S., Evdokimov K.E., Surmenev R.A., Pichugin V.F. and et al. // Russian Physics Journal. – 2013. – T. 56. – C. 35–40.

140. Y. BOUACHIBA, A. BOUABELLOU, F. HANINI, F. KERMICHE, A.TAABOUCHE, K. BOUKHEDDADEN, Structural and optical properties of TiO₂ thin films grown by sol-gel dip coating process // Materials Science-Poland. – 2014. – T. 32. – C. 1–6.

141. Wataru Shimizu, Satoshi Nakamura, Takaaki Sato, and Yasushi Murakami, Creation of High-Refractive-Index Amorphous Titanium Oxide Thin Films from Low-Fractal-Dimension Polymeric Precursors Synthesized by a Sol–Gel Technique with a Hydrazine Monohydrochloride Catalyst // Langmuir. – 2012. – T. 28. – C. 12245–12255.

142. M.M. Hasan, A.S.M.A. Haseeb, R. Saidur, H.H. Masjuki, M. Hamdi, Influence of substrate and annealing temperatures on optical properties of RF-sputtered TiO₂ thin films // Optical Materials. – 2010. – T. 32. – C. 690–695.

143. Dmitrii V. Sidelev, Yury N. Yurjev, Valeriy P. Krivobokov, Evgenii V. Erofeev, Olga V. Penkova, Vadim A. Novikov, The oxygen-deficient TiO₂ films deposited by a dual magnetron sputtering // Vacuum. – 2016. – T. 134. – C. 29–32.

144. I. Sta, M. Jlassi, M. Hajji, M.F. Boujmil, R. Jerbi, M. Kandyla and et al., Structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by spin coating // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2014. – T. 72. – C. 421–427.

145. Hua Long, Guang Yang, Aiping Chen, Yuhua Li, Peixiang Lu, Growth and characteristics of laser deposited anatase and rutile TiO₂ films on Si substrates // Thin Solid Films. – 2008. – T. 517. – C. 745–749.

146. F. Rossella, P. Galinetto, M. C. Mozzati, L. Malavasi, Y. Diaz Fernandez, G. Drera and et al., TiO₂ thin films for spintronics application: a Raman study // J. Raman Spectrosc. – 2010. – T. 41. – C. 558–565.

147. Xinghua Zhu, Peng Gu, Haihua Wu, Dingyu Yang, Hui Sun, Peihua Wangyang and et al., Influence of substrate on structural, morphological and optical properties of TiO₂ thin films deposited by reaction magnetron sputtering // AIP Advances. – 2017. – T. 7. – 125326.

148. S. Kment, I. Gregora, H. Kmentova, P. Novotna, Z. Hubicka, J. Krysa and et al., Raman spectroscopy of dip-coated and spin-coated sol-gel TiO₂ thin films on different types of glass substrate // *J Sol-Gel Sci Technol.* – 2012. – T. 63. – C. 294–306.
149. Alla A. Pustovalova, Vladimir F. Pichugin, Nina M. Ivanova, Michael Bruns, Structural features of N-containing titanium dioxide thin films deposited by magnetron sputtering // *Thin Solid Films.* – 2017. – T. 627. – C. 9–16.
150. R. Mechiakh, N. Ben Sedrine, R. Chtourou, R. Bensaha, Correlation between microstructure and optical properties of nano-crystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating // *Applied Surface Science* – 2010. – T. 257. – C. 670–676.
151. Hui Pan, Xiaofeng Qiu, Ilia N. Ivanov, Harry M. Meyer, Wei Wang, Wenguang Zhu and et al., Fabrication and characterization of brookite-rich, visible light-active TiO₂ films for water splitting // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2009. – T. 93. – C. 90–95.
152. Hui Wang, Yujie Li, Xin Ba, Lin Huang, Ying Yu, TiO₂ thin films with rutile phase prepared by DC magnetron co-sputtering at room temperature: Effect of Cu incorporation // *Applied Surface Science* – 2015. – T. 345. – C. 49–56.
153. W F Zhang, Y L He, M S Zhang, Z Yin and Q Chen, Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2000. – T. 33. – C. 912–916.
154. Ibrahim A. Alhomoudi, G. Newaz, Residual stresses and Raman shift relation in anatase TiO₂ thin film // *Thin Solid Films.* – 2009. – T. 517. – C. 4372–4378.
155. Sergey V Ovsyannikov, Xiang Wu, Vladimir V Shchennikov, Alexander E Karkin, Natalia Dubrovinskaia, Gaston Garbarino and et al., Structural stability of a golden semiconducting orthorhombic polymorph of Ti₂O₃ under high pressures and high temperatures // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2010. – T. 22. – 375402.
156. Abdul Faheem Khan, Mazhar Mehmood, S.K. Durrani, M.L. Ali, N.A.Rahim, Structural and optoelectronic properties of nanostructured TiO₂ thin films with annealing // *Materials Science in Semiconductor Processing.* – 2015. – T. 29. – C. 161–169.
157. Yangyang Li, Yang Yang, Xinyu Shu, Dongyang Wan, Nini Wei, Xiaojiang Yu and et al., From Titanium Sesquioxide to Titanium Dioxide: Oxidation-Induced

Structural, Phase, and Property Evolution // Chem. Mater. – 2018. – T. 30. – C. 4383–4392.

158. V. Madhavi, P. Kondaiah, G. Mohan Rao, Influence of silver nanoparticles on titanium oxide and nitrogen doped titanium oxide thin films for sun light photocatalysis // Applied Surface Science. – 2018. – T. 436. – C. 708–719.

159. Alex J. Henegar, Theodosia Gougousi, Stability and Surface Reactivity of Anatase TiO₂ Films // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2015. – T. 4. – C. P298–P304.

160. Daniela Cordeiro Leite Vasconcelos, Vilma Conceição Costa, Eduardo Henrique Martins Nunes, Antônio Claret Soares Sabioni, Massimo Gasparon, Wander Luiz Vasconcelos, Infrared Spectroscopy of Titania Sol-Gel Coatings on 316L Stainless Steel // Materials Sciences and Applications. – 2011. – T. 2. – C. 1375–1382.

161. R. Urlaub, U. Posset, R. Thull, FT-IR spectroscopic investigations on sol-gel-derived coatings from acid-modified titanium alkoxides // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2000. – T. 265. – C. 276–284.

162. Yu-de Wang, Chun-lai Ma, Xiao-dan Sun, Heng-de Li, Synthesis and characterization of amorphous TiO₂ with wormhole-like framework mesostructure // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2003. – T. 319. – C. 109–116.

163. Xiaodong Wang, Jun Shen, Qiang Pan, Raman spectroscopy of sol-gel derived titanium oxide thin films // J. Raman Spectrosc. – 2011. – T. 42. – C. 1578–1582.

164. Guidong Yang, Zheng Jiang, Huahong Shi, Tiancun Xiao, Zifeng Yan, Preparation of highly visible-light active N-doped TiO₂ photocatalyst // J. Mater. Chem. – 2010. – T. 20. – C. 5301–5309.

165. J. A. Navio, C. Cerrillos, C. Real, Photo-induced Transformation, upon UV Illumination in Air, of Hyponitrite Species N₂O₂²⁻ Preadsorbed on TiO₂ Surface // Surf. Interface Anal. – 1996. – T. 24. – C. 355–359.

166. S.A. Abdullah, M.Z. Sahdan, N. Nafarizal, H. Saim, Z. Embong, C.H. Cik Rohaida and et al., Influence of substrate annealing on inducing Ti³⁺ and oxygen vacancy in TiO₂ thin films deposited via RF magnetron sputtering // Applied Surface Science. – 2018. – T. 462. – C. 575–582.

167. Bandna Bharti, Santosh Kumar, Heung-No Lee, Rajesh Kumar, Formation of oxygen vacancies and Ti^{3+} state in TiO_2 thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment // *Sci. Rep.* – 2016. – T. 6. – 32355. doi: 10.1038/srep32355

168. Xing Wang, Rui Xia, Elisée Muhire, Subin Jiang, Xuejian Huo, Meizhen Gao, Highly enhanced photocatalytic performance of TiO_2 nanosheets through constructing $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ quantum dots homojunction // *Applied Surface Science.* – 2018. – T. 469. – C. 9–15.

169. Bandna Bharti, Santosh Kumar, Rajesh Kumar, Superhydrophilic TiO_2 thin film by nanometer scale surface roughness and dangling bonds // *Applied Surface Science.* – 2016. – T. 364. – C. 51–60.

170. Su-Shia Lin, Effect of substrate temperature on the properties of TiO_2 nanoceramic films // *Ceramics International.* – 2012. – T. 38. – C. 2461–2466.

171. Jin Wang, De Nyago Tafen, James P. Lewis, Zhanglian Hong, Ayyakkannu Manivannan, Mingjia Zhi, Ming Li, and Nianqiang Wu, Origin of Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped TiO_2 Nanobelts // *J. AM. CHEM. SOC.* – 2009. – T. 131. – C. 12290–12297.

172. Cristiana Di Valentin, Gianfranco Pacchioni, Annabella Selloni, Stefano Livraghi, and Elio Giamello, Characterization of Paramagnetic Species in N-Doped TiO_2 Powders by EPR Spectroscopy and DFT Calculations // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – T. 109. – C. 11414–11419.

173. Rongji Sun, Zhili Chen, Jingtang Peng, Taojie Zheng, The effect mechanisms of pH, complexant and calcination temperature on the hydrophilicity of TiO_2 films prepared by the sol-gel method // *Applied Surface Science* – 2018. – T. 462. – C. 480–488.

174. Jie-Ting Shang, Chih-Ming Chen, Ta-Chih Cheng, Ying-Chieh Lee, Influences of annealing temperature on microstructure and properties for TiO_2 films deposited by DC magnetron sputtering // *Japanese Journal of Applied Physics.* – 2015. – T. 54. – 125501.

175. M. Mirshekari, R. Azimirad, A.Z. Moshfegh, Superhydrophilic stability enhancement of RF co-sputtered $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ thin films in dark // *Applied Surface Science.* – 2010. – T. 256. – C. 2500–2506.

176. Y.Y. Liu, L.Q. Qian, C. Guo, X. Jia, J.W. Wang, W.H. Tang, Natural superhydrophilic $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – T. 479. – C. 532–535.
177. M. Kumar, A.K. Gupta, D. Kumar, Annealing Temperature Effects on Structural and Hydrophilic Properties of Magnesium-Doped TiO_2 Thin Films // *J. Ceram. Sci. Tech.* – 2016. – T. 07. – C. 463–468.
178. Yandong Qu, Conghuang Sun, Guilei Sun, Xiangqing Kong, Wenjiao Zhang, Preparation, characterization, and kinetic and thermodynamic studies of mixed-phase TiO_2 nanoparticles prepared by detonation method // *Results in Physics*. – 2016. – T. 6. – C. 100–106.
179. Hong Li, Xiutong Wang, Yi Liu, Baorong Hou, Ag and SnO_2 co-sensitized TiO_2 photoanodes for protection of 304SS under visible light // *Corrosion Science*. – 2014. – T. 82. – C. 145–153.
180. Zaki S. Khalifa, Grain size reduction on nanostructured TiO_2 thin films due to annealing // *RSC Adv.* – 2017. – T. 7. – C. 30295–30302.
181. I. Oja Acik, V. Kiisk, M. Krunk, I. Sildos, A. Junolainen, M. Danilson, A. Mere, V. Mikli, Characterisation of samarium and nitrogen co-doped TiO_2 films prepared by chemical spray pyrolysis // *Applied Surface Science*. – 2012. – T. 261. – C. 735–741.
182. Chong Wang, Qian-Qian Hu, Ji-Quan Huang, Zhong-Hua Deng, Hong-Ling Shi, Lan Wu, Zhu-Guang Liu, Yong-Ge Cao, Effective water splitting using N-doped TiO_2 films: Role of preferred orientation on hydrogen production // *international journal of hydrogen energy*. – 2014. – T. 39. – C. 1967–1971.
183. Chong Wang, Qianqian Hu, Jiquan Huang, Lan Wu, Zhonghua Deng, Zhuguang Liu, Yang Liu, Yongge Cao, Efficient hydrogen production by photocatalytic water splitting using N-doped TiO_2 film // *Applied Surface Science*. – 2013. – T. 283. – C. 188–192.
184. Massimiliano D'Arienzo, Roberto Scotti, Laura Wahba, Chiara Battocchio, Edoardo Bemporad, Angeloclaudio Nale, Franca Morazzoni, Hydrothermal N-doped TiO_2 : Explaining photocatalytic properties by electronic and magnetic identification of N active sites // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – T. 93. – C. 149–155.

185. Baoshun Liu, Liping Wen, Xiujuan Zhao, The structure and photocatalytic studies of N-doped TiO₂ films prepared by radio frequency reactive magnetron sputtering // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2008. – T. 92. – C. 1–10.
186. M. Chekini, M.R. Mohammadizadeh, S.M. Vaez Allaei, Photocatalytic and superhydrophilicity properties of N-doped TiO₂ nanothin films // *Applied Surface Science*. – 2011. – T. 257. – C. 7179–7183.
187. Ana M. Ruiz, Go Sakai, Albert Cornet, Kengo Shimano, Joan Ramon Morante, Noboru Yamazoe, Microstructure control of thermally stable TiO₂ obtained by hydrothermal process for gas sensors // *Sensors and Actuators B*. – 2004. – T. 103. – C. 312–317.
188. D.J. Reidy, J.D. Holmes, M.A. Morris, The critical size mechanism for the anatase to rutile transformation in TiO₂ and doped-TiO₂ // *Journal of European Ceramic Society*. – 2006. – T. 26. – C. 1527–1534.
189. Jing Zhang, Qian Xu, Meijun Li, Zhaochi Feng, and Can Li, UV Raman Spectroscopic Study on TiO₂. II. Effect of Nanoparticle Size on the Outer/Inner Phase Transformations // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – T. 113. – C. 1698–1704.
190. H.E. Chao, Y.U. Yun, H.U. Xingfang, A. Larbot, Effect of silver doping on the phase transformation and grain growth of sol-gel titania powder // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2003. – T. 23. – C. 1457–1464.
191. Xiuwen Cheng, Xiujuan Yu, Zipeng Xing, Characterization and mechanism analysis of N doped TiO₂ with visible light response and its enhanced visible activity // *Applied Surface Science*. – 2012. – T. 258. – C. 3244–3248.
192. Jalajakumari Nair, Padmakumar Nair, Fujio Mizukami, Yoshinao Oosawa, and Tatsuya Okubo, MICROSTRUCTURE AND PHASE TRANSFORMATION BEHAVIOR OF DOPED NANOSTRUCTURED TITANIA // *Materials Research Bulletin*. – 1999. – T. 34. – C. 1275–1290.
193. Vinodkumar Etacheri, Michael K. Seery, Steven J. Hinder, and Suresh C. Pillai, Oxygen Rich Titania: A Dopant Free, High Temperature Stable, and Visible-Light Active Anatase Photocatalyst // *Adv. Funct. Mater.* – 2011. – T. 21. – C. 3744–3752.

194. Qiang Gao, Xiaomei Wu, Yueming Fan, The effect of iron ions on the anatase to rutile phase transformation of titania (TiO_2) in mica/titania pigments // *Dyes and Pigments*. – 2012. – T. 95. – C. 96–101.
195. Dorian A. H. Hanaor, Charles C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation // *J Mater Sci*. – 2011. – T. 46. – C. 855–874.
196. C. Guillen, J. Montero, J. Herrero, Influence of N-doping and air annealing on the structural and optical properties of TiO_2 thin films deposited by reactive DC sputtering at room temperature // *Journal of Alloys and Compounds* – 2015. – T. 647. – C. 498–506.
197. Nicholas T. Nolan, Damian W. Synnott, Michael K. Seery, Steven J. Hinder, Axel Van Wassenhoven, Suresh C. Pillai, Effect of N-doping on the photocatalytic activity of sol–gel TiO_2 // *Journal of Hazardous Materials*. – 2012. – T. 211–212. – C. 88–94.
198. Kangle Lv, Qunjun Xiang, Jianguo Yu, Effect of calcination temperature on morphology and photocatalytic activity of anatase TiO_2 nanosheets with exposed {001} facets // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. – T. 104. – C. 275–281.
199. Junwei Wang, Ashish Kumar Mishra, Qing Zhao and Liping Huang, Size effect on thermal stability of nanocrystalline anatase TiO_2 // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2013. – T. 46. – 255303.
200. Hengzhong Zhang and Jillian F. Banfield, Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania // *J. Mater. Chem.* – 1998. – T. 8. – C. 2073–2076.
201. Jing Zhang, Meijun Li, Zhaochi Feng, Jun Chen, and Can Li, UV Raman Spectroscopic Study on TiO_2 . I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – T. 110. – C. 927–935.
202. K. V. Baiju, S. Shukla, K. S. Sandhya, J. James, and K. G. K. Warrier, Photocatalytic Activity of Sol-Gel-Derived Nanocrystalline Titania // *J. Phys. Chem. C*. – 2007. – T. 111. – C. 7612–7622.
203. Maria Suzana P. Francisco and Valmor R. Mastelaro, Inhibition of the Anatase-Rutile Phase Transformation with Addition of CeO_2 to CuO-TiO_2 System: Raman Spectroscopy, X-ray Diffraction, and Textural Studies // *Chem. Mater.* – 2002. – T. 14. – C. 2514–2518.

204. R. Janes, L.J. Knightley, C.J. Harding, Structural and spectroscopic studies of iron (III) doped titania powders prepared by sol-gel synthesis and hydrothermal processing // *Dyes and Pigments*. – 2004. – T. 62. – C. 199–212.

205. G. Cristian Vasquez, M. Andrea Peche-Herrero, David Maestre, Belen Aleman, Julio Ramirez-Castellanos, Ana Cremades, Jose M. Gonzalez-Calbet and Javier Piqueras, Influence of Fe and Al doping on the stabilization of the anatase phase in TiO₂ nanoparticles // *J. Mater. Chem. C*. – 2014. – T. 2. – C. 10377–10385.

206. Salimeh Kimiagar and Mohammad Reza Mohammadizadeh, N-doped TiO₂ nanothin films: photocatalytic and hydrophilicity properties // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* – 2013. – T. 61. – 10303.

207. JIAGUO YU AND JIMMY C. YU, The Effect of SiO₂ Addition on the Grain Size and Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Films // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2002. – T. 24. – C. 95–103.

208. Barbara Grzmil, Marta Glen, Bogumiz Kic, and Krzysztof Lubkowski, Preparation and Characterization of Single-Modified TiO₂ for Pigmentary Applications // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2011. – T. 50. – C. 6535–6542.

209. Barbara Grzmil, Magdalena Rabe, Bogumił Kic, and Krzysztof Lubkowski, Influence of Phosphate, Potassium, Lithium, and Aluminium on the Anatase-Rutile Phase Transformation // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – T. 46. – C. 1018–1024.

210. Marta Glen, Barbara Grzmil, Joanna Srenscek-Nazzal, Bogumil Kic, Effect of CeO₂ and Sb₂O₃ on the phase transformation and optical properties of photostable titanium dioxide // *Chemical Papers* – 2011. – T. 65. – C. 203–212.

211. Wenhua Cheng, Chundong Li, Xiao Ma, Liangmin Yu, Guangyi Liu, Effect of SiO₂-doping on photogenerated cathodic protection of nano-TiO₂ films on 304 stainless steel // *Materials & Design*. – 2017. – T. 126. – C. 155–161.

212. Pier Carlo Ricci, Carlo Maria Carbonaro, Luigi Stagi, Marcello Salis, Alberto Casu, Stefano Enzo, and Francesco Delogu, Anatase-to-Rutile Phase Transition in TiO₂ Nanoparticles Irradiated by Visible Light // *J. Phys. Chem. C*. – 2013. – T. 117. – C. 7850–7857.

213. Sadanandam Gullapelli, Mike S. Scurrall, Durga Kumari Valluri, Photocatalytic H₂ production from glycerolewater mixtures over Ni/γ-Al₂O₃ and TiO₂

composite systems // international journal of hydrogen energy. – 2017. – T. 42. – C. 15031–15043.

214. Rohini Singh, Suman Dutta, Synthesis and characterization of solar photoactive TiO₂ nanoparticles with enhanced structural and optical properties // Advanced Powder Technology. – 2018. – T. 29. – C. 211–219.

215. Sandeep S, K.L. Nagashree, T. Maiyalagan, G. Keerthiga, Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid - A comparative study in hydrothermal TiO₂ and commercial TiO₂ // Applied Surface Science. – 2018. – T. 449. – C. 371–379.

216. Mónica Andrea Vargas, Jorge E. Rodríguez-Páez, Amorphous TiO₂ nanoparticles: Synthesis and antibacterial capacity // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2017. – T. 459. – C. 192–205.

217. Suresh C. Pillai, Pradeepan Periyat, Reenamole George, Declan E. McCormack, Michael K. Seery, Hugh Hayden, John Colreavy, David Corr, and Steven J. Hinder, Synthesis of High-Temperature Stable Anatase TiO₂ Photocatalyst // J. Phys. Chem. C. – 2007. – T. 111. – C. 1605–1611.

218. Dandan Yu, Jie Bai, Haiou Liang, Junzhong Wang, Chunping Li, Fabrication of a novel visible-light-driven photocatalyst Ag-AgI-TiO₂ nanoparticles supported on carbon nanofibers // Applied Surface Science. – 2015. – T. 349. – C. 241–250.

219. Ana C. de M. Oliveira, Marluce S. dos Santos, Luma M. S. Brandao, Irai Tadeu F. de Resende, Inmaculada M. Leo, Erika S. Morillo, Rufino M. N. Yerga, J.L.G. Fierro, Silvia M. da S. Egues, Renan T. Figueiredo, The effect of cellulose loading on the photoactivity of cellulose-TiO₂ hybrids for hydrogen production under simulated sunlight // international journal of hydrogen energy. – 2017. – T. 42. – C. 28747–28754.

220. Bifen Gao, Ying Ma, Yaan Cao, Wensheng Yang, and Jiannian Yao, Great Enhancement of Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped Titania by Coupling with Tungsten Oxide // J. Phys. Chem. B. – 2006. – T. 110. – C. 14391–14397.

221. Gullapelli Sadanandam, Kannekanti Lalitha, Valluri Durga Kumari, Muthukonda V. Shankar, Machiraju Subrahmanyam, Cobalt doped TiO₂: A stable and efficient photocatalyst for continuous hydrogen production from glycerol: Water mixtures under solar light irradiation // international journal of hydrogen energy. – 2013. – T. 38. – C. 9655–9664.

222. Sachin G. Ghugal, Suresh S. Umare, Rajamma Sasikala, Enhanced photocatalytic activity of TiO_2 assisted by Nb, N and S multidopants // *Material Research Bulletin*. – 2015. – T. 61. – C. 298–305.

223. Hossein RASOULNEZHAD, Ghader HOSSEINZADEH, Reza HOSSEINZADEH, Naser GHASEMIAN, Preparation of transparent nanostructured N-doped TiO_2 thin films by combination of sonochemical and CVD methods with visible light photocatalytic activity // *J Adv Ceram*. – 2018. – T. 7. – C. 185–196.

224. G. Socol, Yu. Gnatyuk, N. Stefan, N. Smirnova, V. Djokić, C. Sutan, V. Malinovschi, A. Stanculescu, O. Korduban, I.N. Mihailescu, Photocatalytic activity of pulsed laser deposited TiO_2 thin films in N_2 , O_2 and CH_4 // *Thin Solid Films*. – 2010. – T. 518. – C. 4648–4653.

225. Andrew C. Breeson, Gopinathan Sankar, Gregory Kia Liang Goh and Robert G. Palgrave, Rutile to anatase phase transition induced by N doping in highly oriented TiO_2 films // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – T. 18. – C. 24722–24728.

226. Cai-Xia Lei, Han Zhou, Chen Wang, Zu-De Feng, Self-assembly of ordered mesoporous TiO_2 thin films as photoanodes for cathodic protection of stainless steel // *Electrochimica Acta*. – 2013. – T. 87. – C. 245–249.

227. Jia-Guo Yu, Huo-Gen Yu, Bei Cheng, Xiu-Jian Zhao, Jimmy C. Yu, and Wing-Kei Ho, The Effect of Calcination Temperature on the Surface Microstructure and Photocatalytic Activity of TiO_2 Thin Films Prepared by Liquid Phase Deposition // *J. Phys. Chem. B*. – 2003. – T. 107. – C. 13871–13879.

228. Yan Wang, Caixia Feng, Min Zhang, Jianjun Yang, Zhijun Zhang, Visible light active N-doped TiO_2 prepared from different precursors: Origin of the visible light absorption and photoactivity // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. – T. 104. – C. 268–274.

229. Mansour Momeni, Hasan Saghafian, Farhad Golestani-Fard, Nastaran Barati, Amirhossein Khanahmadi, Effect of SiO_2 addition on photocatalytic activity, water contact angle and mechanical stability of visible light activated TiO_2 thin films applied on stainless steel by a sol gel method // *Applied Surface Science*. – 2017. – T. 392. – C. 80–87.

230. Avesh Kumar and T. Mohanty, Electro-Optic Modulation Induced Enhancement in Photocatalytic Activity of N-Doped TiO₂ Thin Films // J. Phys. Chem. C. – 2014. – T. 118. – C. 7130–7138.

231. Seon-Hong Lee, Eiji Yamasue, Keiichi N. Ishihara, Hideyuki Okumura, Photocatalysis and surface doping states of N-doped TiO_x films prepared by reactive sputtering with dry air // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – T. 93. – C. 217–226.

232. Xintong Zhang, Keizo Udagawa, Zhaoyue Liu, Shunsuke Nishimoto, Changshan Xu, Yichun Liu, Hideki Sakai, Masahiko Abe, Taketoshi Murakami, Akira Fujishma, Photocatalytic and photoelectrochemical studies on N-doped TiO₂ photocatalyst // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2009. – T. 202. – C. 39–47.

233. Rajesh J. Tayade, Praveen K. Surolia, Ramchandra G. Kulkarni, Raksh V. Jasra, Photocatalytic degradation of dyes and organic contaminants in water using nanocrystalline anatase and rutile TiO₂ // Science and Technology of Advanced Materials. – 2007. – T. 8. – C. 455–462.

234. W. Pawlak, M. Jakubowska, A. Sobczyk-Guzenda, M. Makówka, H. Szymanowski, B. Wendler, M. Gazicki-Lipman, Photo activated performance of titanium oxide coatings deposited by reactive gas impulse magnetron sputtering // Surface & Coatings Technology. – 2018. – T. 349. – C. 647–654.

235. P. Romero- Gomez, V. Rico, A. Borrás, A. Barranco, J. P. Espinos, J. Cotrino, and A. R. Gonzalez-Elipe, Chemical State of Nitrogen and Visible Surface and Schottky Barrier Driven Photoactivities of N-Doped TiO₂ Thin Films // J. Phys. Chem. C. – 2009. – T. 113. – C. 13341–13351.

236. Tingting Zhang, Yupeng Liu, Jun Liang, Daoai Wang, Enhancement of photoelectrochemical and photocathodic protection properties of TiO₂ nanotube arrays by simple surface UV treatment // Applied Surface Science. – 2017. – T. 394. – C. 440–445.

237. Han Zhou, Chen Wang, Zude Feng, Siwei Li, Binbin Xu, Formation of grid-like mesoporous titania film via structural transformation and its surface superhydrophilicity conversion // Surface & Coatings Technology – 2012. – T. 207. – C. 34–41.