

На правах рукописи

БАРЫШНИКОВА Марина Владимировна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОСАЖДЕНИЯ СЛОЁВ ДИОКСИДА ТИТАНА ИЗ
ГАЗОВОЙ ФАЗЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ТЕТРАИЗОПРОПИЛАТ ТИТАНА**

05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников,
материалов и приборов электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2013

Работа выполнена на кафедре «Физико-химия и технологии микросистемной техники» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Научный руководитель:

Александров Сергей Евгеньевич
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Бочарова Татьяна Викторовна
доктор физико-математических наук, доцент по кафедре прикладной физики и оптики твёрдого тела, профессор кафедры интегральной электроники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Малков Анатолий Алексеевич
кандидат химических наук, доцент по кафедре химической технологии материалов и изделий электронной техники, доцент кафедры химической нанотехнологии и материалов электронной техники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Ведущая организация:

ОАО «Авангард», г. Санкт-Петербург

Защита состоится «29» апреля 2014 г. в 16-00 часов на заседании совета по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук Д 212.229.02 на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул. 29.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Замечания и отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять на имя учёного секретаря диссертационного совета Д 212.229.02 по адресу: 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул. 29, Санкт-Петербургский государственный политехнический университет. Справки по тел.: (812) 552-61-71; e-mail: max@mail.spbstu.ru.

Автореферат разослан «26» марта 2014 г.

Учёный секретарь диссертационного совета Д 212.22.02
кандидат физико-математических наук, доцент



М.В. Мишин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы и степень её разработанности. Слои диоксида титана привлекают пристальное внимание исследователей благодаря комплексу физико-химических свойств, обуславливающему их широкое применение в различных областях техники. В настоящее время диоксид титана востребован в системах фотокаталитической очистки воды и воздуха, при создании гидрофильных, самоочищающихся и биосовместимых покрытий, причем наибольший практический интерес представляют слои, содержащие кристаллическую фазу. Широкое применение в микроэлектронике тонкие слои TiO_2 находят для изготовления антиотражающих покрытий, диэлектрических зеркал и светофильтров, а также в качестве активного элемента газовых сенсоров.

Среди различных методов получения таких слоёв химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ) является особенно привлекательным благодаря возможности нанесения конформных покрытий на подложки сложной формы. Тетраизопропилат титана (ТИПТ) представляет большой интерес как титансодержащий реагент для использования в процессах ХОГФ диоксида титана, поскольку в этом случае, в отличие от применения галогенидов, образующиеся побочные газообразные продукты не вызывают коррозии элементов технологической аппаратуры. По сравнению с β -дикетонатами и другими алкоксидами он обеспечивает возможность осаждения высококачественных слоёв диоксида титана при более низких температурах. Как правило, процесс пиролиза ТИПТ сопровождается неконтролируемым легированием осаждаемых слоёв углеродом, поэтому в реакционную систему вводят окислитель для уменьшения риска образования слоёв, характеризующихся отклонениями состава от стехиометрического.

Результаты опубликованных работ по исследованию процесса осаждения слоёв TiO_2 из газовой фазы в системе ТИПТ- O_2 указывают на возможность формирования покрытий, содержащих кристаллическую фазу, начиная с 280°C . Однако, несмотря на большое количество публикаций, процесс осаждения в этой системе изучен фрагментарно. Отсутствуют сведения об основных физико-химических закономерностях процесса осаждения, а также достоверная информация о влиянии технологических параметров на состав и структуру формируемых слоёв. Практический интерес представляет изучение возможности снижения рабочих температур процесса формирования слоёв диоксида титана за счёт использования кислородсодержащих реагентов, обладающих более высокой реакционной способностью, например, таких как озон. В этой связи представляется актуальным выполнение комплексных исследований физико-химических закономерностей процесса химического осаждения из газовой фазы слоёв диоксида титана в различных реакционных системах, включающих в качестве титансодержащего реагента ТИПТ, а в качестве окислителей – O_2 и O_3 . Не менее актуальной задачей

является оценка биосовместимости, фотокалитической активности, сенсорной активности слоев, полученных окислительным пиролизом ТИПТ.

Цель данной работы состоит в установлении экспериментальным путем физико-химических закономерностей процессов химического осаждения слоёв диоксида титана из газовой фазы в системах реагентов ТИПТ- O_2 -Ar и ТИПТ- O_2 - O_3 -Ar, а также изучение их состава, структуры и некоторых практически важных свойств с тем, чтобы на этой основе сформулировать конкретные технологические рекомендации.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- разработать конструкцию и создать технологическую установку для экспериментального исследования процесса химического осаждения слоёв диоксида титана;
- выбрать комплекс аналитических методов для исследования состава, структуры и морфологии полученных слоёв диоксида титана;
- изучить физико-химические закономерности осаждения слоёв TiO_2 в системе ТИПТ- O_2 -Ar;
- изучить основные физико-химические закономерности осаждения слоёв TiO_2 в системе ТИПТ- O_2 - O_3 -Ar;
- исследовать влияние состава и морфологии полученных слоёв на практически важные свойства диоксида титана.

Объектами исследования являлись:

- закономерности процессов химического осаждения слоёв диоксида титана из газовой фазы в системе реагентов ТИПТ- O_2 - O_3 -Ar при пониженном и атмосферном давлениях;
- твердофазные материалы – слои диоксида титана, получаемые химическим осаждением из газовой фазы, содержащей ТИПТ и различные соединения кислорода.

Методы исследования, использованные в работе:

- экспериментальные методы исследования кинетических закономерностей процесса ХОГФ;
- абсорбционная ИК-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния;
- абсорбционная спектроскопия в видимой и УФ областях спектра;
- дифракция электронов высоких энергий;
- рентгенофазовый анализ;
- рентгенофлуоресцентный анализ;
- растровая электронная и атомно-силовая микроскопии;
- эллипсометрия;
- экспериментальные методы оценки фотокалитических и биоактивных свойств слоёв, а также их сенсорной активности.

Достоверность результатов исследования достигалась за счет комплексного подхода к исследованию физико-химических закономерностей процессов осаждения слоёв диоксида титана, использования современного аналитического оборудования и математических методов статистической обработки полученных данных, а также обусловлена высокой воспроизводимостью результатов.

Научная новизна результатов работы:

1. Определены физико-химические закономерности процессов осаждения диоксида титана в системах реагентов ТИПТ-О₂-Ag и ТИПТ-О₂-О₃-Ag при атмосферном и пониженном давлениях. Выявлено, что во всех системах при низких температурах (до ~ 350°C) и пониженных давлениях процесс протекает в кинетическом режиме. Установлено, что в системе ТИПТ-О₂-Ag процесс характеризуется значением энергии активации 120 кДж/моль, а использование озона приводит к снижению этой величины до 70 кДж/моль. При более высоких температурах процесс осаждения лимитируется массопереносом (значение кажущейся энергии активации 30 кДж/моль). Показано, что скорость роста покрытий в этих условиях ограничивается скоростью молекулярной диффузии ТИПТ через пограничный слой.

2. Впервые для процессов ХОГФ слоёв диоксида титана в системах ТИПТ-О₂-Ag и ТИПТ-О₂-О₃-Ag при пониженных давлениях экспериментально выявлена нестационарность скорости роста при низких температурах. Показано, что она обусловлена изменением фазового состава и морфологии слоёв. На начальной стадии происходит образование с низкой скоростью тонкого слоя аморфного диоксида титана, в котором формируются зародыши кристаллов анатаза. На последующей стадии осуществляется рост с большей скоростью зёрен кристаллической фазы, в результате чего формируется конечная столбчатая структура слоя. Использование озона приводит к увеличению скорости роста диоксида титана на каждой стадии за счёт более высокой реакционной способности, а также снижению наименьшей температуры осаждения до 200°C.

3. Установлен характер влияния добавок озона на фазовый состав и строение формируемых покрытий. Показано, что введение озона в реакционную газовую смесь приводит к увеличению доли аморфной фазы в слоях диоксида титана.

4. В результате исследования взаимосвязи некоторых свойств слоёв диоксида титана с их структурой выявлены предпосылки практического применения покрытий:

- определены некоторые закономерности формирования осадков гидроксиапатита кальция на поверхности характеризующихся различной структурой слоёв диоксида титана, свидетельствующие о возможности их применения в качестве биоактивных покрытий;
- экспериментально показано, что наилучшие фотокаталитические свойства имеют покрытия, состоящие из аморфного диоксида титана с включениями анатаза;

– показано, что слои TiO_2 , преимущественно содержащие кристаллическую фазу анатаза, являются перспективными селективными сенсорными материалами для создания чувствительных элементов сенсоров паров этилового спирта.

Теоретическая и практическая ценность работы:

1. Теоретическая значимость работы состоит в том, что впервые изучены физико-химические закономерности процесса химического осаждения слоёв диоксида титана из газовой фазы в реакционных системах, содержащих ТИПТ, O_2 и O_3 .
2. Экспериментально выявлен и изучен механизм стадийного формирования при низких температурах (300–330°C) и пониженных давлениях слоёв диоксида титана в системах ТИПТ- O_2 -Ag и ТИПТ- O_2 - O_3 -Ag.
3. Установленные физико-химические закономерности процесса ХОГФ диоксида титана в системах ТИПТ- O_2 -Ag и ТИПТ- O_2 - O_3 -Ag являются основой для разработки низкотемпературной технологии получения покрытий из диоксида титана, характеризующихся различной морфологией и составом.
4. Показано, что разработанные процессы могут быть использованы для формирования слоёв TiO_2 , пригодных для применения в качестве фотокатализаторов, биосовместимых покрытий и активных слоёв в чувствительных элементах газовых сенсоров паров этанола.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования кинетических закономерностей процессов осаждения диоксида титана в системах реагентов ТИПТ- O_2 -Ag и ТИПТ- O_2 - O_3 -Ag.
2. Механизм стадийного формирования при низких температурах (300–330°C) и пониженных давлениях слоёв диоксида титана в системах ТИПТ- O_2 -Ag и ТИПТ- O_2 - O_3 -Ag.
3. Результаты исследования влияния рабочего давления, температуры процесса, влажности рабочих газов, парциальных давлений реагентов и длительности осаждения на фазовый состав и морфологию слоёв диоксида титана, формирующихся в системах реагентов ТИПТ- O_2 -Ag и ТИПТ- O_2 - O_3 -Ag.
4. Результаты исследования влияния морфологии и фазового состава полученных слоёв диоксида титана на их биосовместимость, фотокаталитические свойства и сенсорную активность по отношению к парам этилового спирта.

Апробация результатов исследования. Основные результаты диссертационной работы были представлены на российских и зарубежных конференциях: CVD XVII & EuroCVD 17, Vienna, Austria (2009); «Химия поверхности и нанотехнологии», Хилово, Россия (2010); «Нанотехнологии функциональных наноматериалов», Санкт-Петербург, Россия (2010); «Вакуумная техника и технологии», Санкт-Петербург, Россия (2012); «Химия поверхности и нанотехнологии», Хилово, Россия (2012); EuroCVD 19, Varna, Bulgaria (2013).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК, из них 2 – в российских рецензируемых

журналах, 2 – в англоязычных изданиях. Список публикаций приведен в конце реферата.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложения. Работа изложена на 174 страницах, содержит 82 рисунка и 16 таблиц. Список литературы включает 138 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы исследования, охарактеризована степень её разработанности, сформулированы цели и задачи работы, перечислены объекты и методы исследования, приведена научная новизна, раскрыта теоретическая и практическая ценность работы, а также изложены положения, выносимые на защиту.

В первой главе описаны наиболее практически важные свойства тонких слоёв диоксида титана, а также основные области применения этих покрытий. Показано, что наибольший практический интерес представляет материал, содержащий включения кристаллической фазы. Сравнительный анализ основных способов формирования слоёв TiO_2 показал, что метод химического осаждения из газовой фазы является наиболее предпочтительным по сравнению с другими, поскольку позволяет решить максимальное число прикладных задач. Результаты выполненного в главе критического анализа литературных данных по получению слоёв диоксида титана в системе ТИПТ- O_2 свидетельствуют о недостаточной изученности физико-химических закономерностей этого процесса. Показано, что использование для окисления ТИПТ озона может оказаться перспективным направлением снижения рабочей температуры процесса. На основании выполненного аналитического обзора литературных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе дано описание используемых реагентов и материалов, созданной технологической установки для исследования процесса ХОГФ диоксида титана и методики проведения экспериментов; рассмотрены методики определения скорости осаждения слоёв TiO_2 , их фазового состава и ряда важных свойств.

Осаждение слоёв диоксида титана проводилось на специально спроектированной и созданной экспериментальной установке. Газораспределительная система установки обеспечивала доставку в реакционный объём с постоянным расходом паров ТИПТ, кислорода, и, когда требовалось, озона и/или паров воды.

Вертикальный реактор с холодными стенками был оснащён отдельными вводами для металлорганического реагента и его окислителей. Подложки размещались перпендикулярно потоку газов на резистивно нагреваемом пьедестале. Для осуществления осаждения слоёв диоксида титана при пониженном и атмосферном давлении установка могла оснащаться двумя типами газораспределительных систем. Типичные условия осаждения представлены в

таблице 1. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния марок КЭФ-4,5 ориентации (100).

Исследование фазового состава слоёв диоксида титана проводилось с помощью рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, методом дифракции быстрых электронов, а также Фурье ИК-спектроскопией. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии использовался для анализа химического состава пленок, методы атомно-силовой и растровой электронной микроскопий – для исследования поверхностной морфологии. В основу методики определения массовой скорости осаждения было положено измерение интенсивности сигнала характеристической линии титана, полученной при рентгенофлуоресцентном анализе.

Таблица 1– Типичные условия проведения ХОГФ диоксида титана

	<i>Рабочее давление 10^5 Па</i>	<i>Рабочее давление 10^3 Па</i>
Давление реагентов	$P_{\text{ТИПТ}}=1,7$ Па $P_{\text{O}_2}=6 \cdot 10^3$ Па $P_{\text{O}_3}=0-60$ Па $P_{\text{H}_2\text{O}}=0,25-6$ Па	$P_{\text{ТИПТ}}=0,04$ Па $P_{\text{O}_2}=300$ Па $P_{\text{O}_3}=0-0,4$ Па
Температура осаждения	200–400°C	250–550°C
Общий расход	2500 мл/мин	500 мл/мин

Показатель преломления пленок измерялся с помощью эллипсометрии, оптическая ширина запрещенной зоны определялись с использованием спектроскопии поглощения в УФ и видимой областях спектра, каталитическая активность, биосовместимость и сенсорная активность – с помощью специально разработанных методик. В основе методики исследования фотокаталитических свойств лежит определение скорости деградации слоя глицерина, нанесенного на покрытие из TiO_2 , под действием УФ излучения. Критерием биосовместимости служило образование из физиологического раствора на поверхности диоксида титана гидроксиапатита кальция, являющегося основной составляющей минеральной части костной ткани. Методика оценки сенсорной активности заключалась в определении величины отклика (чувствительности) – отношения электрической проводимости слоя TiO_2 в среде, содержащей пары этилового спирта, к проводимости в чистом воздухе.

В третьей главе приведены результаты экспериментального исследования процесса химического осаждения слоёв диоксида титана из газовой фазы, содержащей ТИПТ, при атмосферном давлении. Экспериментально изучено влияние таких технологических параметров как парциальное давление озона P_{O_3} , температуры осаждения T_s и влажности рабочих газов на скорость роста TiO_2 , его состав и поверхностную морфологию. В этой же части работы изучалось влияние рабочего

давления на равномерность распределения толщины осаждаемых слоёв по площади подложки.

Установлено, что осаждение слоёв диоксида титана в реакционной системе ТИПТ- O_2 - O_3 -Ar при $P_{O_3}=25$ Па с заметной скоростью начинается уже при $T_s=200^\circ C$. Увеличение температуры осаждения (рисунок 1) и парциального давления озона (рисунок 2) способствует росту скорости осаждения. Величина кажущейся энергии активации в диапазоне температур подложки 200–400 $^\circ C$ составляет 15 ± 5 кДж/моль.

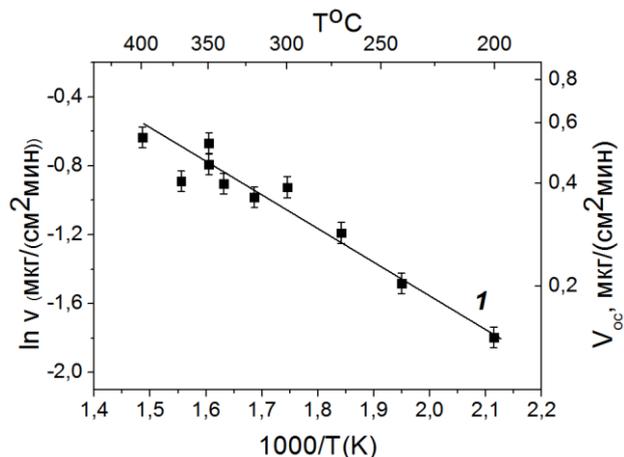


Рисунок 1 – Температурная зависимость скорости осаждения в системах ТИПТ- O_2 - O_3 -Ar при $P_{O_3}=25$ Па

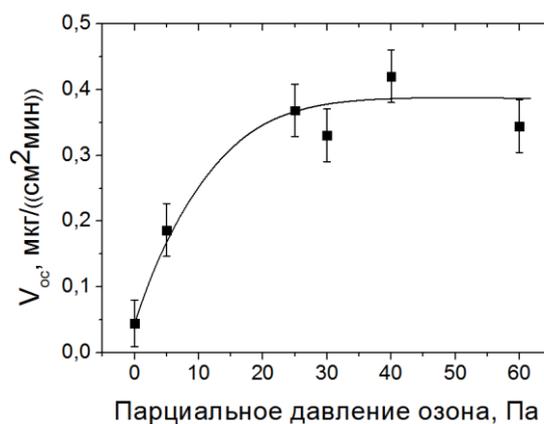


Рисунок 2 – Зависимость скорости осаждения от парциального давления озона при $T_s=320^\circ C$

При температуре процесса осаждения выше 350 $^\circ C$ и парциальном давлении озона 30–60 Па происходит интенсификация гомогенных процессов в газовой фазе, сопровождающаяся образованием аморфного порошка диоксида титана.

Результаты исследования покрытий методами рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии указывают на образование аморфных слоёв TiO_2 с включениями кристаллической фазы со структурой анатаза. Увеличение концентрации озона в газовой фазе приводит к снижению доли анатаза в слоях (рисунок 3). Результаты исследования морфологии полученного диоксида титана с помощью атомно-силовой микроскопии свидетельствуют о формировании в системе с озоном гладких слоёв TiO_2 (рисунок 5, а). Изменение температуры осаждения и концентрации озона не оказывает значительного влияния на поверхностную морфологию слоёв. Все слои характеризуются хорошей адгезией к подложке.

Исследование процесса осаждения диоксида титана в системе ТИПТ- O_2 -Ar при атмосферном давлении выявило необходимость строгого контроля такого технологического параметра, как влажность рабочих газов. Показано, что даже незначительное увеличение парциального давления паров воды приводит к резкому росту скорости осаждения: с повышением P_{H_2O} в интервале от 0,25 Па до 6 Па скорость осаждения возрастает с $0,11\pm 0,04$ мкг/(см²·мин) до $1,13\pm 0,04$ мкг/(см²·мин) при температуре процесса 320 $^\circ C$. Получаемые покрытия имеют состав, близкий к

стехиометрическому, и характеризуются высоким содержанием кристаллической фазы анатаза (рисунок 4). Однако, как установлено, уже при $P_{H_2O} > 0,65$ Па образуются рыхлые слои (рисунок 5, б), характеризующиеся неудовлетворительной адгезией к кремниевой подложке, что снижает их практическую ценность.

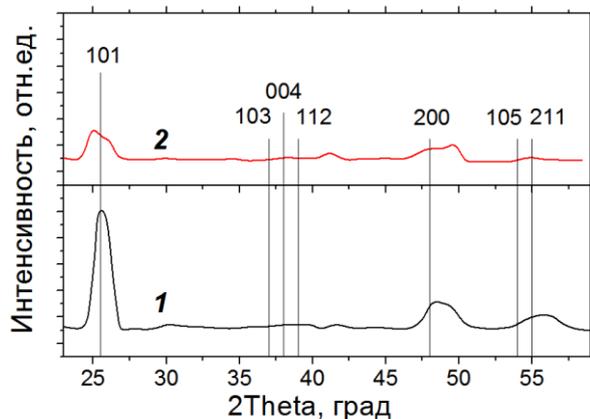


Рисунок 3 – Дифрактограммы слоёв TiO_2 , полученных при $T_s=400^\circ C$ в системе ТИПТ- O_2 - O_3 -Ar при $P_{O_3}=0$ Па (1) и $P_{O_3}=25$ Па (2)

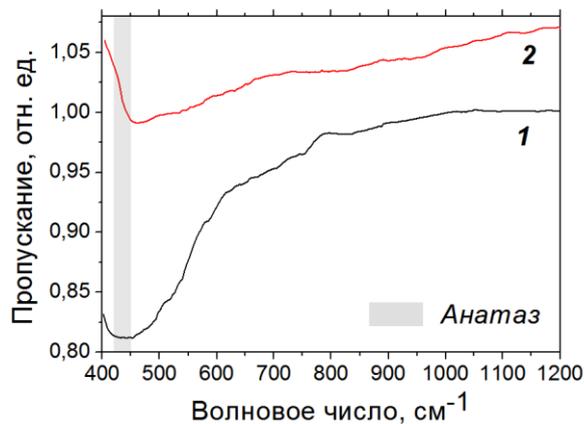


Рисунок 4 – ИК спектры слоёв TiO_2 , полученных при $T_s=320^\circ C$ в системе ТИПТ- O_2 - H_2O -Ar при $P_{H_2O}=0,65$ Па (1) и $P_{H_2O}=0,25$ Па (2)

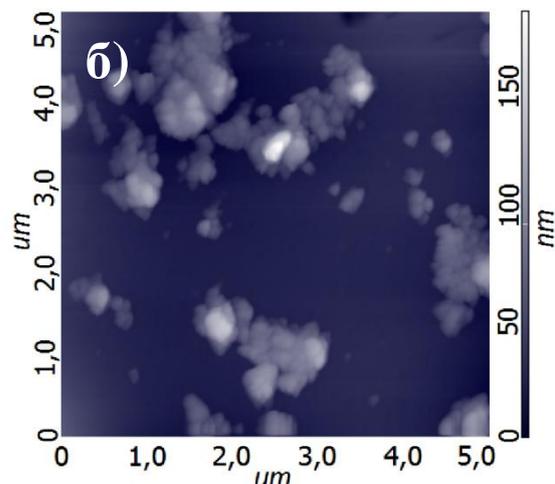
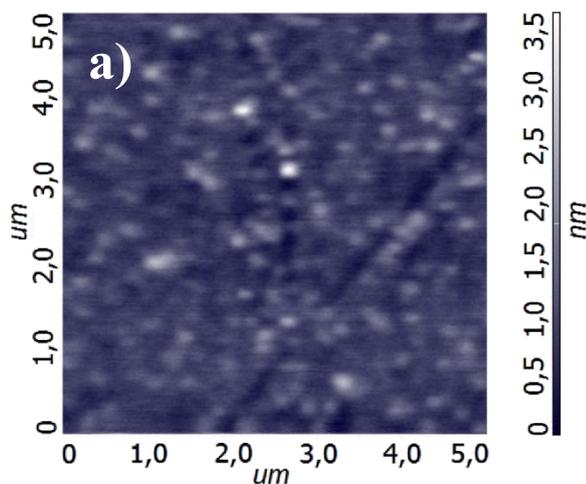


Рисунок 5 – АСМ-изображения поверхности TiO_2 , полученного при $T_s=320^\circ C$ в системе ТИПТ- O_2 -Ar и $P_{H_2O}=0,25$ Па (а) и $P_{H_2O}=0,65$ Па (б)

Практический интерес представляет совместное использование озона и паров воды ($P_{H_2O}=0,25-0,65$ Па) в качестве окислителей ТИПТ. Это позволяет повысить скорость осаждения в среднем в 2 раза и увеличить долю кристаллической фазы в слоях. Получаемые слои при этом покрытия TiO_2 имеют гладкую морфологию и хорошую адгезию к подложке.

В изученных реакционных системах повышение температуры осаждения и парциального давления озона приводит не только к интенсификации процессов гомогенного образования порошка диоксида титана, но и к осаждению неравномерных по толщине слоёв (разброс толщины слоя по площади подложки достигал 40%). Показано, что понижение рабочего давления до 1 кПа способствует осаждению слоёв, характеризующихся более высокой однородностью распределения толщины слоев по площади подложки (разброс толщины не превышал 10%), а также уменьшению количества порошка, формирующегося в газовой фазе. В этой связи дальнейшую часть исследований проводили при рабочем давлении 1 кПа.

В **четвертой главе** приведены результаты исследования физико-химических закономерностей процесса ХОГФ тонких слоёв диоксида титана в системах реагентов ТИПТ- O_2 -Ar и ТИПТ- O_2 - O_3 -Ar при пониженном давлении (1 кПа). Изучалось влияние добавок озона, температуры и времени осаждения на скорость роста слоёв, их состав и поверхностную морфологию.

Экспериментально установлено, что в реакционной системе ТИПТ- O_2 -Ar осаждение слоёв диоксида титана с заметной скоростью начинается при температуре подложки 300°C (рисунок 6, 1). Введение озона ($P_{O_3}=0,28$ Па) приводит к понижению температуры начала осаждения до 250°C (рисунок 6, 2). По результатам исследования влияния на скорость осаждения диоксида титана материала подложки, а также ее фактической площади поверхности, варьируемой за счёт изменения шероховатости, доказано, что во всех системах при низких температурах (до ~350°C) процесс протекает в кинетическом режиме. Установлено, что в системе ТИПТ- O_2 -Ar процесс характеризуется значением энергии активации 120 ± 5 кДж/моль, а использование озона приводит к снижению этой величины до 70 ± 5 кДж/моль. При более высоких температурах добавки озона не оказывают влияния на скорость роста слоёв диоксида титана. Значения кажущейся энергии активации в диапазоне 350–500°C в рассматриваемых системах ТИПТ- O_2 - O_3 -Ar и ТИПТ- O_2 -Ar составляют 25–30 кДж/моль. Экспериментально показано, что в этих условиях скорость осаждения ограничивается скоростью молекулярной диффузии ТИПТ через пограничный слой.

Результаты экспериментального исследования зависимости поверхностной плотности слоёв диоксида титана от времени осаждения в реакционных системах ТИПТ- O_2 -Ar и ТИПТ- O_2 - O_3 -Ar свидетельствуют о том, что для рабочих температур

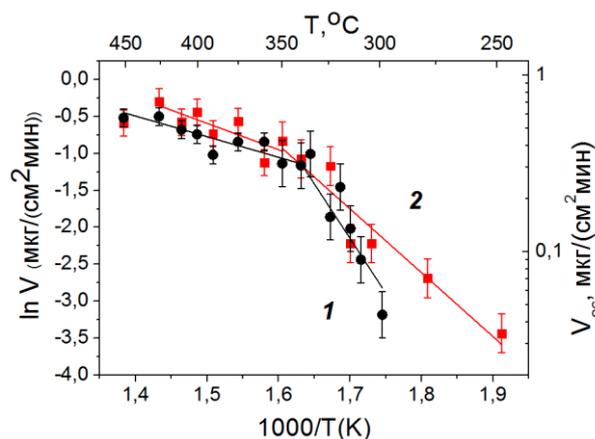


Рисунок 6 – Температурная зависимость скорости роста TiO_2 в системах ТИПТ- O_2 -Ar (1) и ТИПТ- O_2 - O_3 -Ar (2)

менее 330°C рост слоя является нестационарным процессом. В системе без озона при 315°C зависимость характеризуется начальным периодом длительностью примерно 15 мин (рисунок 7, 1), в течение которого прирост величины поверхностной плотности ниже предела обнаружения. После 15 минут осаждения наблюдается рост слоя с постоянной массовой скоростью ($0,14 \pm 0,04$ мкг/(см²мин)). В системе реагентов ТИПТ-О₂-О₃-Аг кривая, характеризующая эту зависимость, имеет излом при 80–100 мин (рисунок 7, 2), соответствующий моменту увеличения скорости осаждения с $0,11 \pm 0,04$ мкг/(см²мин) до $0,24 \pm 0,04$ мкг/(см²мин).

Исследование строения слоёв TiO₂, полученных за разное время осаждения, показало, что в системах ТИПТ-О₂-Аг и ТИПТ-О₂-О₃-Аг на начальном этапе роста происходит формирование аморфного слоя TiO₂, имеющего близкий к стехиометрическому состав и содержащего, вероятно, зародыши кристаллической фазы со структурой анатаза. Затем на этих зародышах с высокой скоростью образуется диоксид титана, состоящий преимущественно из анатаза (рисунок 8).

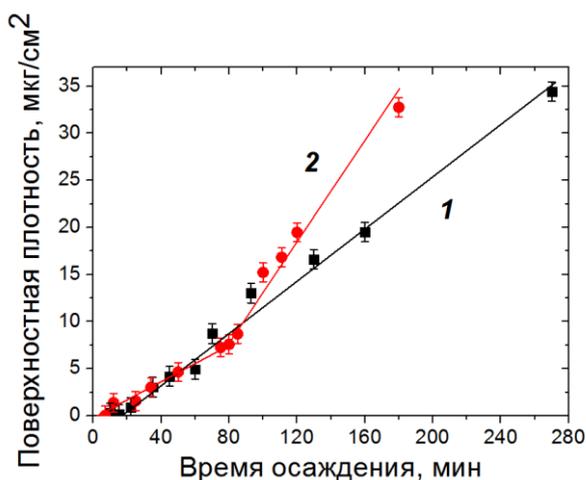


Рисунок 7 – Зависимость поверхностной плотности слоя TiO₂ от времени осаждения в системах ТИПТ-О₂-Аг (1) и ТИПТ-О₂-О₃-Аг (2)

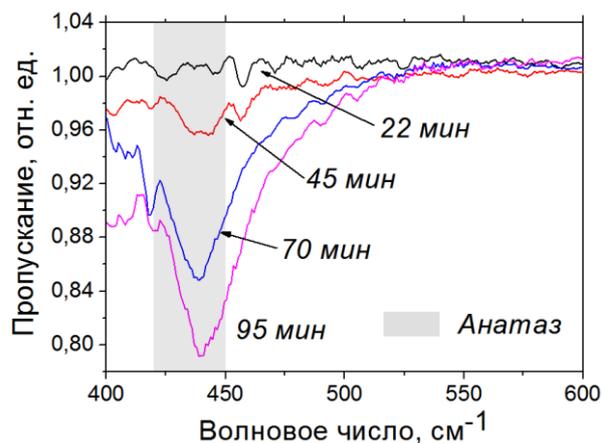


Рисунок 8 – ИК спектры слоёв TiO₂, полученных в системе ТИПТ-О₂-Аг за разное время осаждения

Исследование морфологии показало, что на начальном этапе роста формируется гладкий слой материала. Во время интенсивного образования анатаза на поверхности появляются зёрна в форме пирамид (рисунок 9), разрастание которых обеспечивает конечную столбчатую структуру слоя. Введение озона приводит к более интенсивному росту аморфной фазы в слоях и увеличению размеров включенных в них пирамидальных образований.

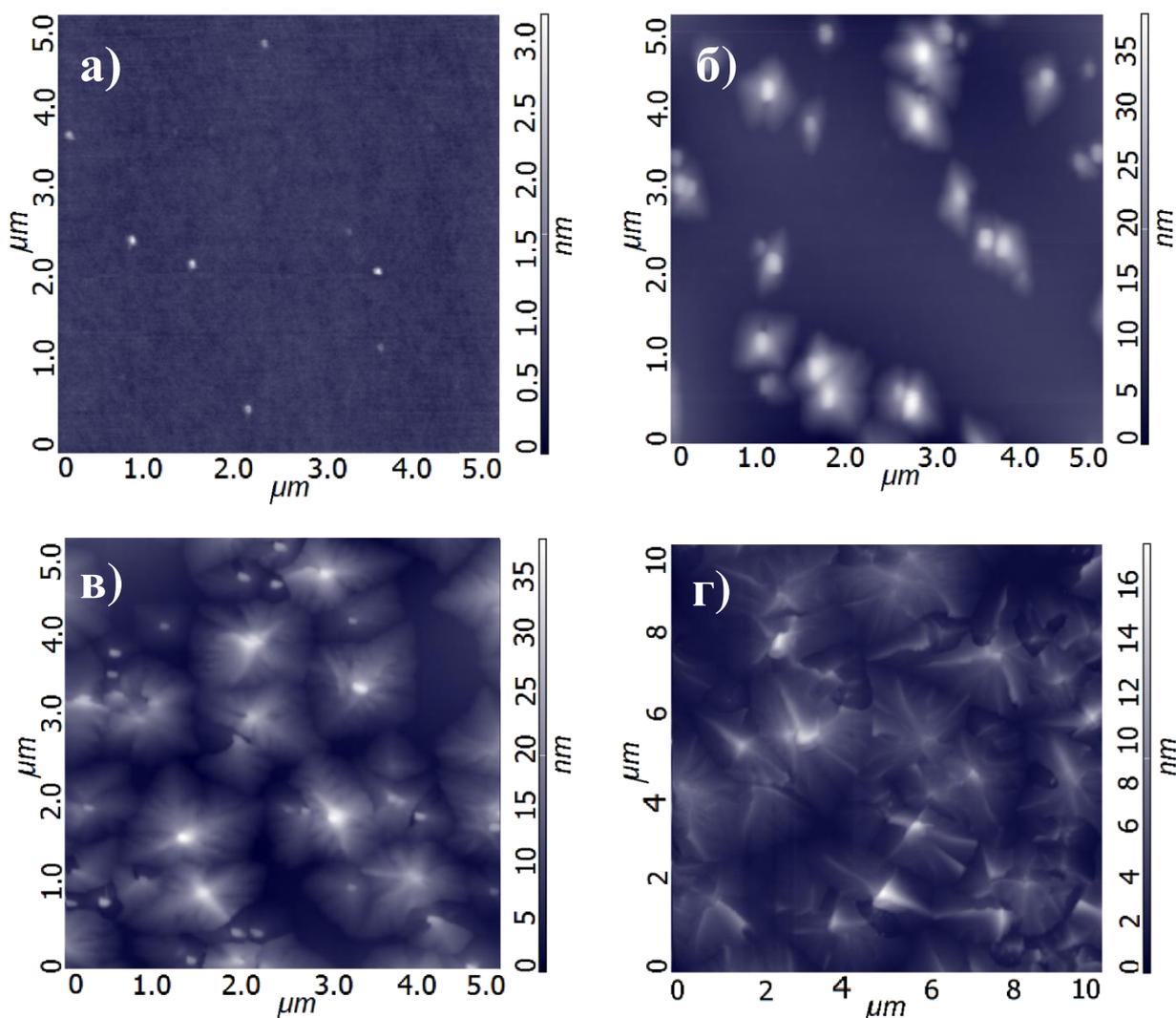


Рисунок 9 – АСМ-изображения поверхности TiO_2 , полученного при $T_s=315^\circ C$ в системе ТИПТ- O_2 -Ar С за 20 мин (а), 60 мин (б), 90 мин (в) и в системе ТИПТ- O_2 - O_3 -Ar за 100 мин (г)

Результаты фотоэлектронной рентгеновской спектроскопии свидетельствуют, что диоксид титана, полученный в системах ТИПТ- O_2 -Ar и ТИПТ- O_2 - O_3 -Ar, имеет стехиометрический состав. Характер морфологии поверхности получаемых слоёв слабо зависит от типа окислителя ТИПТ и в основном определяется температурой процесса. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что введение озона при низких температурах приводит к уменьшению относительного количества анатаза в слоях. В диапазоне $400\text{--}500^\circ C$ формируются слои, с преобладанием кристаллической фазы (анатаза), характеризующиеся преимущественной ориентацией относительно поверхности подложки, о чем свидетельствуют данные исследования образцов методом дифракции быстрых электронов. Образованные при высоких температурах покрытия состояли из столбчатых зёрен диаметром $40\text{--}50$ нм (рисунок 10).

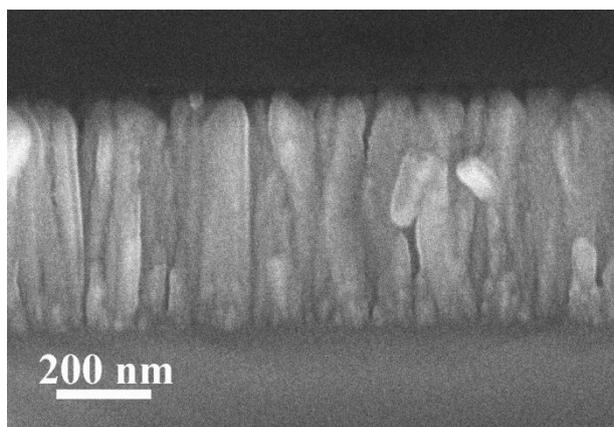
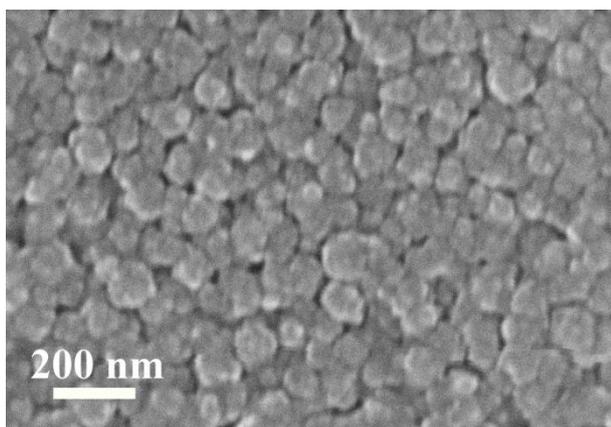


Рисунок 10 – РЭМ-изображения поверхности и скола слоя TiO_2 , полученного в системе ТИПТ- O_2 -Ar при $T_s=500^\circ\text{C}$

В пятой главе изложены результаты исследования биосовместимости, фотокаталитических и оптических свойств, а также сенсорной активности по отношению к парам этанола слоёв диоксида титана, полученных в различных условиях.

Результаты исследования фотокаталитической активности TiO_2 позволили определить оптимальные условия для получения эффективных фотокатализаторов. Показано, что наилучшие свойства присущи материалу, состоящему из аморфной и кристаллической со структурой анатаза фаз. При атмосферном давлении такие слои осаждались при парциальном давлении озона 5–25 Па и температуре 290–320°C, а при пониженном давлении – при температурах 300–350°C и $P_{\text{O}_3}=0,28$ Па.

При исследовании биоактивных свойств полученных покрытий показано, что образцы, содержащие большую долю кристаллической фазы, инициируют интенсивный рост гидроксиапатита кальция (рисунок 12, а)), в то время как на диоксиде титана со значительной долей аморфной составляющей его рост незначителен (рисунок 12, б)). Установлено, что морфология образуемого слоя гидроксиапатита зависит от типа граней кристаллитов анатаза, преобладающих на поверхности слоя.

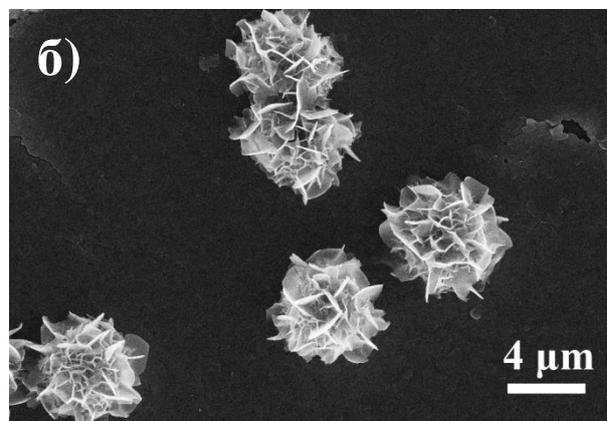
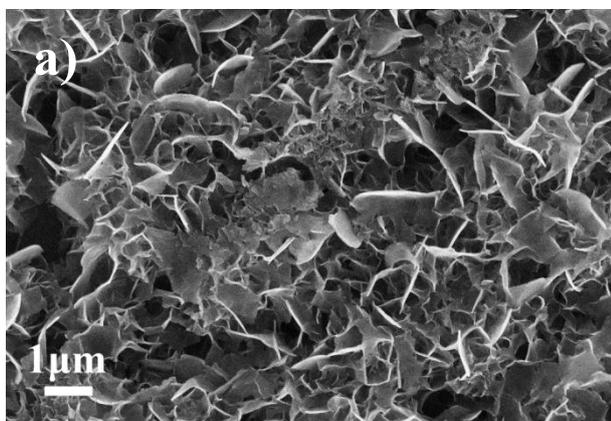


Рисунок 12 – РЭМ-изображения поверхности слоя гидроксиапатита кальция, сформированного на диоксиде титана, полученном при пониженном давлении в системе ТИПТ- O_2 -Ar при $T_s=400^\circ\text{C}$ (а) и $T_s=300^\circ\text{C}$ (б)

Результаты исследования сенсорной активности по отношению к парам этанола тонких слоёв диоксида титана свидетельствуют о том, что полученные в ходе работы образцы TiO_2 могут быть использованы в качестве активных элементов газовых сенсоров благодаря высокой чувствительности и малым временам отклика и восстановления. У датчика на основе диоксида титана с большим содержанием анатаза величина отклика была выше, чем у датчика с активным слоем из аморфного TiO_2 . Чувствительность кристаллического образца максимальна в диапазоне рабочих температур 200–230°C. При парциальном давлении этанола 20 Па его отклик составляет 30–35 отн. ед., время отклика – 6 с, а время восстановления – 10 с.

В главе приведены результаты исследования оптических свойств слоёв TiO_2 – показателя преломления при $\lambda=632,8$ нм и оптической ширины запрещенной зоны. Показано, что оптические характеристики сильно зависят от фазового состава образующихся покрытий.

В приложениях описаны методики градуировки озонатора, испарителей ТИПТ и этилового спирта, а также методика расчёта показателя поглощения слоёв в области края фундаментального поглощения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Разработана конструкция и создана технологическая установка для экспериментального исследования процессов химического осаждения слоёв диоксида титана из газовой фазы в системах реагентов ТИПТ- O_2 -Ag и ТИПТ- O_2 - O_3 -Ag при пониженном и атмосферном давлениях.
- Экспериментально показано, что при атмосферном давлении в системе реагентов ТИПТ- O_2 - O_3 -Ag осаждение слоев начинается при температурах выше 200 °С. Увеличение парциального давления озона приводит к росту скорости осаждения слоёв TiO_2 и уменьшению в них доли кристаллической фазы. Введение в небольших количествах паров воды (до 0,65 Па) в реакционную систему ТИПТ- O_2 - O_3 -Ag способствует увеличению скорости осаждения диоксида титана в среднем в 2 раза и увеличению доли кристаллической фазы в слоях. При более высоких парциальных давлениях паров воды образуются покрытия с рыхлой структурой и плохой адгезией.
- В реакционной системе ТИПТ- O_2 - O_3 -Ag повышение температуры осаждения и парциального давления озона приводило к осаждению при атмосферном давлении неравномерных по толщине слоёв и интенсификации образования порошкообразных продуктов. Понижение рабочего давления до 1 кПа способствовало осаждению слоёв, характеризующихся отклонением толщины от среднего значения не более 10%, и уменьшению количества порошка, формирующегося в газовой фазе.
- Выявлены основные физико-химические закономерности процессов осаждения слоёв диоксида титана в системах реагентов ТИПТ- O_2 -Ag и ТИПТ- O_2 - O_3 -Ag при рабочем давлении 1 кПа. Установлено, что во всех системах переход из кинетической

области в диффузионную осуществляется около 350°C. Диффузионная область характеризуется значением кажущейся энергии активации 30 кДж/моль, скорость роста ограничивается молекулярной диффузией ТИПТ через пограничный слой. В кинетической области в системе ТИПТ-О₂-Ag энергия активации составляет 120 кДж/моль; использование озона приводит к снижению этой величины до 70 кДж/моль.

– Показано, что процесс осаждения при пониженном давлении в низкотемпературном диапазоне в системах ТИПТ-О₂-Ag и ТИПТ-О₂-О₃-Ag является нестационарным, что обусловлено изменением фазового состава и морфологии слоёв. На первой стадии с низкой скоростью происходит образование тонкого слоя аморфного диоксида титана, в котором образуются зародыши кристаллической фазы со структурой анатаза. На второй стадии осуществляется рост с большей скоростью зёрен кристаллической фазы, разрастание которых обеспечивает конечную столбчатую структуру слоя. Использование озона приводит к увеличению скорости роста диоксида титана на каждой стадии за счёт его высокой реакционной способности.

– Все образующиеся при пониженном давлении в системах ТИПТ-О₂-Ag и ТИПТ-О₂-О₃-Ag слои состоят из стехиометрического диоксида титана. Поверхностная морфология слоёв, полученных без озона при температуре подложки до 350°C, характеризуется наличием крупных (0,6–1,0 мкм) агломератов пирамидальной формы. Добавка озона при низких температурах приводит к росту размеров пирамидальных зёрен до 1,6±0,3 мкм, а также к увеличению доли аморфной фазы. Слои, сформированные в интервале температур осаждения 450–500°C в системе ТИПТ-О₂-Ag, идентичны по фазовому составу и морфологии слоям TiO₂, полученным в системе ТИПТ-О₂-О₃-Ag при той же температуре. Образующиеся в этих условиях покрытия состоят из кристаллитов анатаза, которые имеют преимущественную ориентацию относительно плоскости подложки. Слои образованы плотно расположенными однородными по высоте столбчатыми зёрнами диаметром около 40–50 нм.

– Полученные сведения о влиянии технологических параметров процесса осаждения на состав, строение и структуру получаемых слоёв позволяют определять оптимальные условия для получения материала с требуемым комплексом свойств. Установлено, что образцы, содержащие большую долю кристаллической фазы, инициируют интенсивный рост гидроксиапатита кальция, при этом его морфология зависит от типа граней кристаллитов анатаза, преобладающих на поверхности слоя TiO₂. На диоксиде титана со значительной долей аморфной составляющей рост гидроксиапатита незначителен. Экспериментально показано, что наилучшие фотокаталитические свойства имеют покрытия, характеризующиеся наличием аморфной фазы с включениями кристаллической, а наиболее высокой сенсорной

чувствительностью по отношению к парам этанола обладают слои, преимущественно состоящие из кристаллитов анатаза.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. Alexandrov S. E., Filatov L. A., Protopopova V. S., Baryshnikova M. V. Effect of Ozone on Deposition of Titanium Oxide Films from Tetraisopropoxide // ECS Transactions. – 2009. – Vol. 25. – №8. – С.381–387.
2. Александров С.Е., Филатов Л.А., Барышникова М.В., Андреева В. Д. Низкотемпературное осаждение нанокристаллических плёнок диоксида титана из тетраизопророксида титана // Журнал общей химии. – 2010. – Т.80. – №6. – С.1015–1020.
3. Alexandrov S. E., Baryshnikova M. V., Filatov L. A., Shahmin A. L., and Andreeva V. D. Chemical vapor deposition of nitrogen-doped titanium dioxide thin film // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2011. – Vol.11. – №3. – С. 8274–8278.
4. Барышникова М.В., Александров С.Е., Филатов Л.А., Берберов А.Б. Кинетические закономерности осаждения тонких пленок диоксида титана их газовой фазы, содержащей тетраизопропилат титана // Журнал общей химии. – 2013. – Т.83. – №8. – С.1367–1371.