

УДК 538.9

ВЛИЯНИЕ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА ТИТАНА

© 2022 г. А. К. Габова^а, П. Н. Крылов^{а, *}, Р. М. Закирова^а, И. В. Федотова^а

^аУдмуртский государственный университет, Ижевск, 426034 Россия

*e-mail: ftt@udsu.ru

Поступила в редакцию 12.07.2021 г.

После доработки 19.09.2021 г.

Принята к публикации 25.09.2021 г.

Исследовано влияние температуры конденсации и ионно-лучевой обработки, чередующейся с высокочастотным магнетронным напылением, на структуру и оптические свойства тонких пленок оксида титана. Пленки однородные по составу и имеют зернистую структуру, ионно-лучевая обработка изменяет форму зерен с вытянутой на округлую. Рентгенодифракционные исследования показали, что фазовый состав пленок представлен двумя модификациями оксида титана – рутилом и анатазом. Установлено, что рост температуры конденсации и интенсивности ионно-лучевой обработки влияет на фазовый состав пленок и на показатель преломления. При низкой температуре конденсации преимущественная фаза – рутил, при увеличении температуры конденсации появляется фаза анатаза. Рост плотности тока ионно-лучевой обработки приводит к уменьшению доли анатаза. Уменьшение показателя преломления пленок оксида титана с ростом температуры конденсации связано с появлением фазы анатаза. Ионно-лучевая обработка также уменьшает ширину запрещенной зоны от 3.40 до 3.30 эВ.

Ключевые слова: тонкие пленки, оксид титана, анатаз, рутил, реактивное магнетронное напыление, ионно-лучевая обработка.

DOI: 10.31857/S1028096022050090

ВВЕДЕНИЕ

Пленки оксида титана играют ключевую роль в ряде электронных устройств, таких как мемристоры, фотовольтаические ячейки, накопители энергии, прозрачные электроды, газовые сенсоры и так далее [1]. Имеются работы по исследованию фотоэлектрохимического преобразования солнечной энергии с использованием диоксида титана [2, 3]. На основе оксида титана возможно создание фотокатализаторов для очистки воды и воздуха, так как согласно [4], на поверхности TiO_2 практически любые органические соединения могут быть окислены до CO_2 и H_2O . Вопросы очистки воздуха и воды, а также возможного применения диоксида титана в безртутных УФ-источниках рассматривали в [5].

Диоксид титана относится к семейству оксидов переходных металлов. Широко известны три природные полиморфные модификации диоксида титана: анатаз, рутил и брукит [6]. Для фотокатализа, сенсорики, солнечной энергетики, прозрачной электроники, самоочищающихся покрытий требуются пленки с определенными

свойствами. Например, TiO_2 в форме брукита находит широкое применение в электрохимических электродах, конденсаторах и солнечных батареях [7]. Кристаллическая модификация анатаза наиболее активно применяется в качестве фотокатализаторов [8].

Целью настоящей работы было изучение структуры и оптических свойств тонких пленок оксида титана, полученных высокочастотным магнетронным распылением при разной температуре осаждения, а также влияния на структуру и свойства пленок TiO_2 ионно-лучевой обработки, чередующейся с распылением при температуре осаждения 300°C.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки оксида титана получали высокочастотным магнетронным распылением мишени титана VT1-0 в среде аргона с кислородом на модернизированной установке УРМ 3.279.029. Выбор установки был обусловлен размещением на одном уровне двух смотровых окон, технологического окна и системы вращения держателей под-

ложек. В одно из смотровых окон камеры, так чтобы центр плоскости распыляемой мишени совпадал с внутренней поверхностью камеры, был установлен планарный магнетрон. В противоположном смотровом окне камеры размещали пучковый источник ионов “Радиал М-100”. Напуск рабочей газовой смеси ($\text{Ar} + \text{O}_2$) проводили через ионный источник. Источники типа “Радиал” формируют не моноэнергетический пучок, средняя энергия ионов в котором составляет 25–50% от энергии, соответствующей напряжению разряда [9]. Для данного источника в зоне обработки диаметром 90 мм неравномерность травления составляет $\pm 5\%$. Согласно [10] при напряжении разряда 1–3 кВ средняя энергия ионов составляет 300–500 эВ, что обеспечивает обработку большинства материалов без радиационных повреждений и аморфизации поверхности.

Перед осаждением проводили ионную очистку подложек в рабочей смеси при давлении 0.1 Па, напряжении ионного источника 1.5 кВ и токе разряда 100 мА. Предельный вакуум составлял 1×10^{-3} Па. Давление газовой смеси при напылении пленок поддерживали 0.42 Па, мощность высокочастотного магнетронного разряда 520 Вт, температура подложек 100, 150, 200, 250 и 300°C. В качестве подложек использовали кварц, ситалл, стекло и пластины NaCl, отколотые от объемного кристалла.

Предварительные исследования влияния газовой среды на прозрачность пленок оксида титана показали, что оптимальным составом рабочей смеси для их получения является газовая среда с содержанием кислорода 7 об. %. При большем содержании O_2 скорость напыления сильно падала, а при меньшем осажденные пленки становились непрозрачными.

С целью выявления влияния ионно-лучевой обработки на структуру и свойства пленок оксида титана были получены образцы при 300°C и токе ионного источника 10, 20, 30, 40 и 50 мА. Для данных значений тока разряда источника ионов плотность тока j составляла 5–70 мкА/см² (соответственно 5, 20, 35, 50 и 70 мкА/см²). В этом случае в процессе осаждения подложки поочередно проходили область распыления мишени и область воздействия ионного источника. Среднее увеличение толщины пленки TiO_2 за один проход без ионно-лучевой обработки составило ~ 7.2 Å. Ионная обработка может приводить к изменению энергии адатомов на подложке и растущей пленке, а также к частичному стравливанию растущей пленки, поэтому при плотностях тока 5 и 20 мкА/см² увеличивается скорость роста пленок до 8.0 Å на

обработку, а при плотностях тока 35–70 мкА/см² скорость роста пленок уменьшается до 6.5 Å на обработку.

Структурные исследования пленок оксида титана проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0 (излучение FeK_α) в диапазоне брэгговских углов 25° – 90° с шагом 0.1° и временем набора импульсов в одном положении 40 с. Средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) оценивали по формуле Селькова–Шеррера [11]. Для измерения толщины использовали микроинтерферометр МИИ-4.

Оптические свойства образцов исследовали на спектрофотометре СФ-56 в интервале длин волн 190–1100 нм. По методикам [12, 13] была определена дисперсия показателей преломления пленок. Сначала по огибающим были определены показатели преломления n и поглощения k , затем найденные значения были аппроксимированы функциями Коши $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$. По максимумам и минимумам спектров пропускания определили толщину пленок. Полученные значения подставили в уравнения для коэффициента пропускания системы пленка–подложка и скорректировали так, чтобы рассчитанные и экспериментальные спектры пропускания отличались менее, чем на 5%. Вычисляли функцию невязки:

$$\sum_i \{T^{\text{meas}}(\lambda_i) - T^{\text{theor}}(\lambda_i, d, n(\lambda_i), \alpha(\lambda_i))\}^2,$$

где T^{meas} – пропускание экспериментального спектра, T^{theor} – рассчитанное пропускание, λ_i – длина волны, d – толщина пленки, $n(\lambda_i)$ – показатель преломления, $\alpha(\lambda_i)$ – коэффициент поглощения.

Во всех расчетах значение функции невязки было менее 0.3. Ширину запрещенной зоны определяли с использованием метода Тауца [14, 15]. Исследования морфологии пленок оксида титана проводили в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) ЭМ-125К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены толщины пленок TiO_2 , полученные при измерении на микроинтерферометре. Данные значения согласуются с толщинами пленок, рассчитанными по оптическим спектрам пропускания. Измерения толщины пленок оксида титана показали, что с увеличением температуры конденсации толщина пленок изменяется незначительно в пределах погрешности и составляет 370 ± 20 нм (рис. 1а). С увеличением плотности тока ионного источника до 20 мкА/см² толщина пленок увеличивается от 380 до 445 нм,

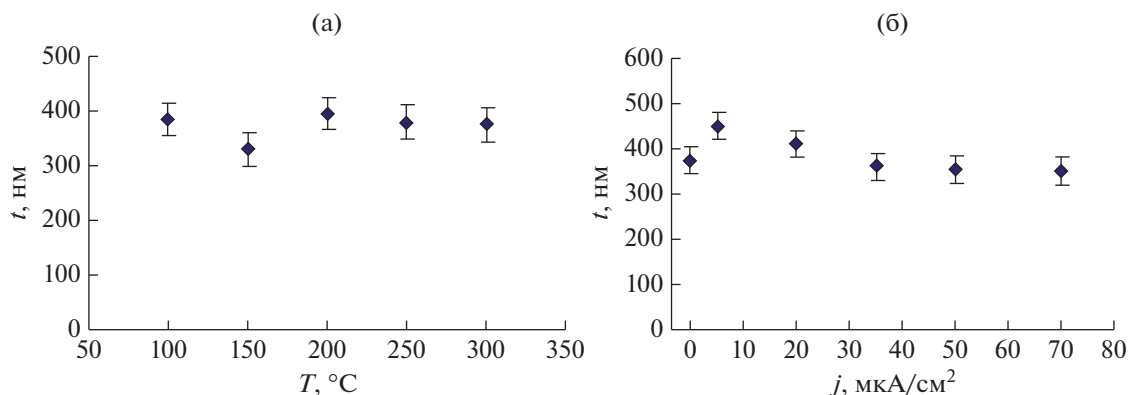


Рис. 1. Зависимость толщины пленок TiO_2 T от температуры осаждения T (а) и плотности тока ионно-лучевой обработки j (б).

а при дальнейшем увеличении плотности тока ионной обработки уменьшается до 350 нм.

Изменение толщины пленок TiO_2 , осажденных при разных температурах подложек и плотности тока ионной обработки, можно связать с изменением энергии адатомов на подложке и растущей пленке. Согласно [16] при низких температурах преобладает механизм поверхностной диффузии, а при высоких — механизм диффузии в паровой фазе. В зависимости от механизма массопереноса использование одного и того же источника адсорбируемого вещества может приводить к различному распределению зародышей по размерам. Если реализуется механизм поверхностной диффузии на подложке, постоянный во времени источник атомов приведет к тому, что формируется мелкоблочная пленка с близкими размерами кристаллитов [17]. При механизме диффузии через газовую фазу и при постоянном источнике вещества островки будут успевать поглощать все вещество с подложки, пересыщение будет падать. Зародыши в этом случае будут расти преимущественно в высоту [17], плотность частиц во времени будет убывать [18]. Можно предположить, что ионно-лучевая обработка при небольшой плотности тока так же, как и повышение температуры конденсации, приводит к газофазному механизму переноса и к образованию “столбчатой” островковой структуры. Подобный механизм роста пленок BaSrTiO_3 наблюдали в [19]. А уменьшение толщины пленок TiO_2 , осажденных с более интенсивной ионно-лучевой обработкой, может быть связано с тем, что при данных режимах происходит стравливание пленки TiO_2 .

На рис. 2 представлены ПЭМ-изображения пленок оксида титана, из которых видно, что пленки сплошные, однородные по составу и име-

ют зернистую структуру. В случае пленок TiO_2 , полученных при разных температурах конденсации и без ионно-лучевой обработки, зерна имеют вытянутую форму. Размеры зерен оценивали методом случайных секущих. Средний размер зерен пленок оксида титана, полученных без ионно-лучевой обработки, составлял 7×14 нм. Ионно-лучевая обработка приводит к округлению зерен. При малой плотности тока ионно-лучевой обработки зерна еще сохраняют вытянутую форму, которая становится округлой при больших плотностях тока. Размеры зерен пленок оксида титана, полученных при плотности тока 20 мкА/см², составляли уже $\sim 5 \times 11$ нм, а при 70 мкА/см² $\sim 8 \times 8$ нм. То есть при ионно-лучевой обработке с малой плотностью тока и без нее пленки оксида титана имеют “столбчатую” структуру. С увеличением плотности тока возникает больше активных центров адсорбции и усиливается подвижность адатомов на растущей пленке. В результате зерна не успевают формироваться в “столбчатую” структуру, а размеры самих зерен уменьшаются.

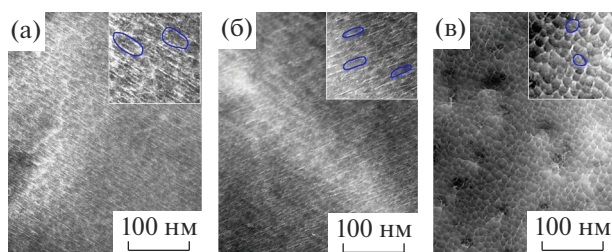


Рис. 2. ПЭМ-изображения тонких пленок TiO_2 , синтезированных при температуре конденсации 300°C без ионно-лучевой обработки (а), при плотности тока ионно-лучевой обработки 20 (б) и 70 мкА/см² (в). На вставках выделены области, содержащие зерна характерных форм.

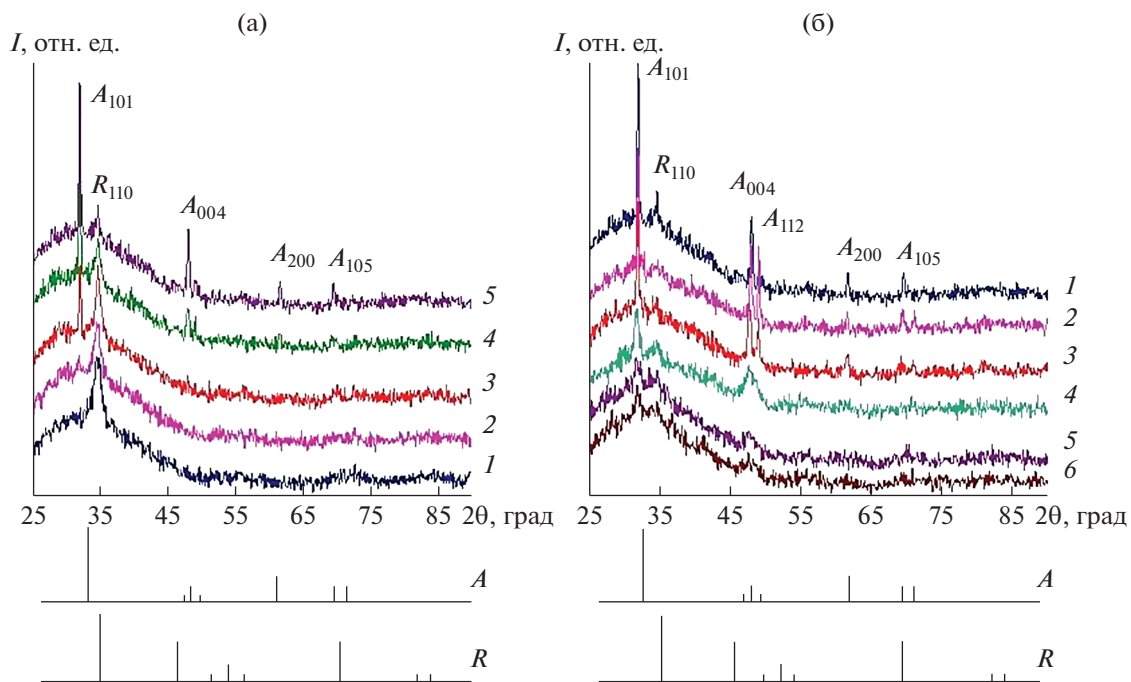


Рис. 3. Диффрактограммы пленок TiO_2 , полученных: а – при разной температуре осаждения: 1 – 100, 2 – 150, 3 – 200, 4 – 250, 5 – 300 °С; б – при разной плотности тока ионно-лучевой обработки: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 20; 4 – 35; 5 – 50; 6 – 70 мкА/см^2 . Снизу приведены штрих-диаграммы, характерные для фаз анатаза (А) и рутила (R).

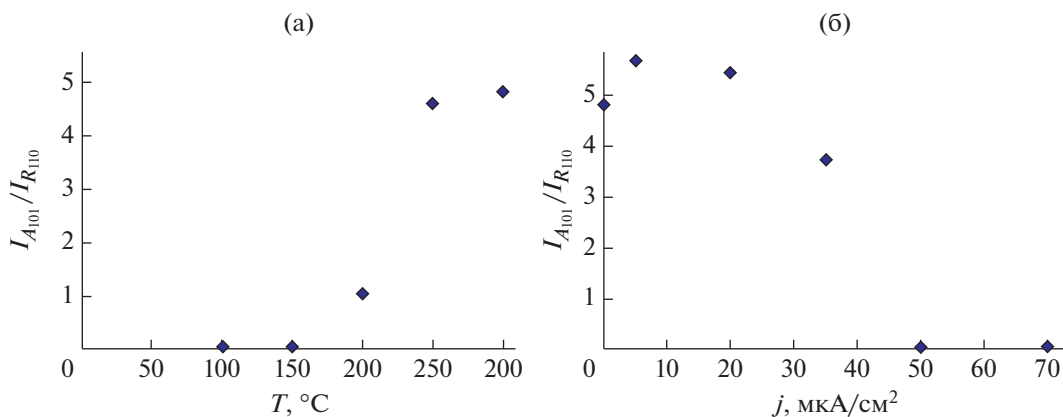


Рис. 4. Зависимость отношения интенсивностей I_{A101}/I_{R110} пленок оксида титана, от температуры осаждения T (а) и плотности тока ионно-лучевой обработки j (б).

Рентгенодифракционные исследования показали, что синтезированные пленки оксида титана поликристаллические и содержат две модификации диоксида титана – анатаз (JCPDS № 21-1272) и рутил (JCPDS № 21-1276). При температуре конденсации 100 и 150 °С состав пленок TiO_2 представлен фазой рутила. При температуре конденсации 200 °С появляется фаза анатаза. С увеличением температуры до 300 °С интенсивность

дифракционных отражений, относящихся к анатазу, увеличивается, а к рутилу – уменьшается (рис. 3а, 4а).

Фазовый состав пленок диоксида титана, полученных с ионно-лучевой обработкой, представлен модификациями анатаза и рутила, причем рутил дает слабое дифракционное отражение, соответствующее межплоскостному расстоянию $d = 3.25 \text{ \AA}$. При плотности тока ионно-лучевой

Таблица 1. Средние размеры ОКР пленок оксида титана, полученных при разной температуре конденсации и разной плотности тока ионно-лучевой обработки

$T_{\text{конд}}, ^\circ\text{C}$	$\langle D_A \rangle, \text{нм}$	$\langle D_R \rangle, \text{нм}$	$j, \text{мкА/см}^2$	$\langle D_A \rangle, \text{нм}$
100	—	10	5	41
150	15	13	20	34
200	36	16	35	13
250	50	20	50	12
300	50	33	70	12

обработки 5–20 мкА/см² интенсивности дифракционных отражений I_A , принадлежащих анатазу, большие. При увеличении плотности тока до 35–70 мкА/см² интенсивность дифракционных отражений, относящихся к анатазу, уменьшается (рис. 3б, 4б). Для качественной оценки содержания анатаза и рутила в пленках сравнивали наиболее интенсивные отражения анатаза 101 и рутила 110. Отношения интенсивностей I_{A101}/I_{R110} при небольшой плотности тока (5, 20 мкА/см²) больше, чем без ионно-лучевой обработки, а рост плотности тока (35, 50 и 70 мкА/см²) приводит к уменьшению I_{A101}/I_{R110} . Такое поведение коррелирует с изменением толщины пленок TiO₂. Из дифрактограмм видно, что ионно-лучевая обработка приводит к уширению дифракционных линий анатаза и снижению их интенсивности, а ширина дифракционных линий рутила от плотности тока ионно-лучевой обработки не меняется.

Средние размеры ОКР $\langle D \rangle$ оксида титана для пленок, осажденных при 100°C, составляют ~10 нм. С ростом температуры конденсации средний размер ОКР увеличивается. В пленках TiO₂, полученных при разных температурах конденсации, средние размеры ОКР анатаза больше, чем у рутила (табл. 1). Ионно-лучевая обработка приводит к уменьшению размеров ОКР анатаза. Значительное уменьшение $\langle D_A \rangle$ приходится на небольшие значения плотности тока ионно-лучевой обработки (20–35 мкА/см²), дальнейшее увеличение плотности тока ионного источника приводит уже к небольшому уменьшению размеров ОКР. Результаты коррелируют с анализом ПЭМ-изображений.

Согласно [20, 21] анатаз при повышении температуры до ~1000 К трансформируется в рутил

(процесс рутилизации TiO₂). В [22] указано, что анатаз и брукит метастабильны и переходят в рутил при температуре порядка 400°C. Ширина температурного перехода зависит от параметров образца, в том числе от размера кристаллитов и наличия примесей [23]. Авторы [24] также отмечают, что ключевую роль в стабилизации метастабильных фаз диоксида титана играет размерный фактор (величина избыточной поверхностной энергии). Наночастицы TiO₂ с кристаллической структурой анатаза и/или брукита трансформируются в рутил после достижения определенных размеров [25]. Чем меньше исходный размер частиц анатаза, тем ниже температура перехода. Анатаз обладает большей термодинамической стабильностью по сравнению с рутилом, когда размер частиц TiO₂ не превышает 35 нм [24]. А фаза рутила становится стабильнее фазы анатаза при достижении размера частиц более 14 нм [25].

Авторами [6] выявлено формирование рутила при 220°C (493 К) в тонких пленках оксида титана, синтезированных из паровой фазы в результате реакции TiCl₄ и H₂O на стеклянной подложке методом молекулярного наслаивания в газовой фазе. Вероятную причину формирования рутила при такой температуре авторы объясняют резко неравновесными условиями. Таким образом, формирование фазы рутила при низких температурах в рассматриваемом случае можно связать с сильно неравновесными условиями осаждения оксида титана.

Спектрофотометрический анализ показал, что полученные пленки TiO₂ прозрачны в диапазоне 400–1100 нм, коэффициент пропускания составляет в среднем ~75–80%. Во всех спектрах наблюдаются интерференционные полосы, что указывает на равномерное распределение пленок по толщине [26]. На рис. 5 показана дисперсия показателей преломления пленок. Согласно [27] методы характеристики оптических свойств, основанные на анализе коэффициентов отражения/пропускания, чувствительны к морфологии поверхности образца и технологии его изготовления.

Ширина запрещенной зоны пленок, полученных при различных температурах, соответствует 3.40 ± 0.02 эВ. Ширина запрещенной зоны пленок, полученных с ионно-лучевой обработкой, уменьшается с увеличением плотности тока обработки от 3.40 ± 0.02 до 3.30 ± 0.02 эВ. В табл. 2 приведены ширины запрещенной зоны различных модификаций оксида титана, полученных в [28–30]. Справочные значения ширины запрещенной зоны справедливы для относительно

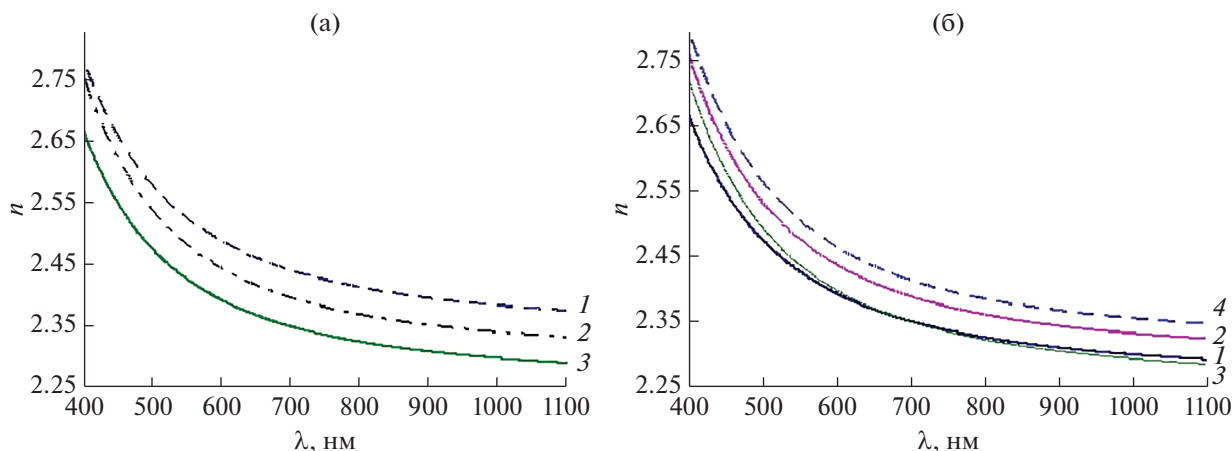


Рис. 5. Дисперсия показателя преломления n пленок TiO_2 , полученных при разных температурах осаждения (а) (1 – 100; 2 – 250; 3 – 300°C) и разной плотности тока ионно-лучевой обработки (б) (1 – 0; 2 – 5; 3 – 20; 4 – 50 мкА/см²).

больших кристаллов, а в случае наноструктур вследствие квантово-размерных эффектов ширина запрещенной зоны изменяется [31, 32]. Согласно [33] в случае фазы анатаза при размерах частиц около 10 нм сильно возрастает эффективная масса электрона в зоне проводимости, что приводит к уширению запрещенной зоны примерно на 0.1 эВ. В фазе рутила квантово-размерные эффекты менее значимы вследствие больших значений эффективных масс носителей заряда [32].

В рассматриваемом случае ширина запрещенной зоны пленок, полученных при различных температурах, практически не меняется. Пленки представлены фазой рутила (температура конденсации 100 и 150°C) с незначительной долей анатаза (температура конденсации 200°C). И хотя при температуре конденсации 300°C интенсивность дифракционных отражений, относящихся к анатазу, увеличилась, но выросли и размеры ОКР. Изменение ширины запрещенной зоны пленок при увеличении плотности тока ионной обработки связаны с уменьшением доли фазы анатаза и увеличением доли фазы рутила.

При указании значений показателя преломления фаз оксида титана в литературе часто не указываются длины волн. Например, согласно [28] показатель преломления анатаза 2.54 и 2.49, показатель преломления рутила 2.79 и 2.903. В [34] индекс преломления n и коэффициент поглощения k пленок, полученных с использованием радиочастотного процесса плазмо-стимулированного химического осаждения из паровой фазы, для 550 нм составил 2.239 и 6.99×10^{-5} соответственно. В [35] в зависимости от технологии получения показатель преломления пленок для длины волны 550 нм менялся от 2.39 до 2.25, ко-

эффициент поглощения 1.63×10^{-4} – 1.99×10^{-6} . В работе также показано увеличение показателя преломления с увеличением скорости потока кислорода. Согласно [36] в зависимости от температуры подложки показатель преломления пленок TiO_2 может изменяться в пределах 1.9–2.5 ($\lambda = 550$ нм). В обзорной работе [37] представлены зависимости показателя преломления и коэффициента поглощения на длине волны 630 нм от потока O_2 при реактивном магнетронном нанесении пленок TiO_2 . Согласно представленным результатам пленки с составом, близким к стехиометрическому, получены при содержании кислорода в смеси рабочих газов Ar/O_2 более 24%. Показатель преломления пленок достигал значения 2.45. Увеличение содержания кислорода в смеси рабочих газов более 30% вело к снижению показателя преломления и резкому увеличению поглощения пленок. Авторами показано, что ме-

Таблица 2. Ширина запрещенной зоны различных модификаций оксида титана

Ширина запрещенной зоны, эВ			Литературный источник
Анатаз	Рутил	Брукит	
3.23–3.59	3.02–3.24	–	[28]
3.2	3.0	3.2	[29]
3.60	3.39	3.30	[30]

тодом реактивного магнетронного распыления при пониженном давлении возможно воспроизводимое нанесение слоев оксида титана с коэффициентом преломления 2.34–2.38 и коэффициентом поглощения 0.006–0.02. Показатель преломления массивного поликристаллического анатаза равен 2.5 на длине волны 632.8 нм [38]. Показатель преломления пленок, полученных в настоящей работе, был меньше 2.4. Такое различие авторы связали с рядом причин, в том числе с наличием переходного дефектного слоя, формируемого в начале роста пленки, с шероховатостью самой подложки и с пористостью самих пленок. Авторы подытожили, что вся сумма факторов может приводить к наблюдаемой зависимости показателя преломления от толщины пленки, так как их вклад оказывается наиболее существенным в случае тонких пленок, где наблюдаются значительные изменения показателя преломления с толщиной.

Наиболее часто в литературе встречаются значения показателя преломления, определенные при длине волны 550 нм. Также можно отметить, что показатель преломления рутила выше показателя преломления анатаза. В настоящей работе показатели преломления на длине волны 550 нм пленок, полученных при температурах конденсации 100–200, 250 и 300°C, равны, соответственно, 2.52 ± 0.02 , 2.48 ± 0.02 и 2.43 ± 0.02 . Уменьшение показателя преломления пленок может свидетельствовать о появлении фазы анатаза. Коэффициент поглощения пленок с увеличением температуры конденсации сначала увеличивается от 6.64×10^{-5} до 8.50×10^{-5} , затем уменьшается до 7.94×10^{-5} . Это можно связать с изменением коэффициента светорассеяния.

Определенных тенденций в изменении показателя преломления на длине волны 550 нм пленок, полученных с ионно-лучевой обработкой, не выявлено. Вначале показатель преломления уменьшается от 2.48 ± 0.02 (плотность тока 5 мкА/см²) до 2.44 ± 0.02 (плотность тока 20 мкА/см²), затем увеличивается до 2.50 ± 0.02 (плотность тока 35–70 мкА/см²). Коэффициент поглощения пленок уменьшается от 6.70×10^{-5} до 13.10×10^{-5} , т.е. у этих пленок увеличивается коэффициент светорассеяния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе тонкие пленки оксида титана осаждали высокочастотным магнетронным распылением при разной температуре. Кроме того, были получены пленки при температуре кон-

денсации 300°C и распылении, чередующемся с ионно-лучевой обработкой.

Просвечивающая электронная микроскопия показала однородность состава и зернистую структуру пленок. Пленки, полученные при разной температуре конденсации, состоят из вытянутых зерен. Введение ионно-лучевой обработки приводит к округлению зерен.

При температуре конденсации 100 и 150°C преимущественная фаза в пленках – рутил. Увеличение температуры конденсации до 200°C и выше приводит к появлению фазы анатаза.

Фазовый состав пленок диоксида титана, полученных с ионно-лучевой обработкой, представлен модификациями анатаза и рутила. Увеличение плотности тока ионно-лучевой обработки приводит к увеличению доли фазы рутила и уменьшению доли фазы анатаза.

Изменения ширины запрещенной зоны, показателя преломления и коэффициента поглощения связаны с изменениями фазового состава, размера нанокристаллитов и коэффициента светорассеяния.

Ширина запрещенной зоны пленок, полученных при различных температурах конденсации, равна 3.4 ± 0.02 эВ. Ширина запрещенной зоны пленок, полученных с ионно-лучевой обработкой, уменьшается с увеличением плотности тока обработки от 3.40 ± 0.02 до 3.30 ± 0.02 эВ.

Показатели преломления пленок, полученных при температурах конденсации 100–200, 250 и 300°C, на длине волны 550 нм равны, соответственно, 2.52 ± 0.02 , 2.48 ± 0.02 и 2.43 ± 0.02 . Показатели преломления пленок, полученных с ионно-лучевой обработкой с плотностями тока 5, 20 и 30–70 мкА/см², составляют 2.48 ± 0.02 , 2.44 ± 0.02 и 2.50 ± 0.02 соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Калыгина В.М., Егорова И.М., Прудаев И.А., Толбанов О.П.* // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50. № 8. С. 1036. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/43427>
2. *Fujishima A., Honda K.* // Nature. 1972. V. 238. № 5358. P. 37. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
3. *Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D.W.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 19. P. 9919. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>
4. *Пармон В.Н.* // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии: Гетерогенные, гомогенные и молекулярные структурно-организованные

- системы: сб. науч. трудов / Ред. Замараев К.И., Пармон В.Н. Новосибирск: Наука, 1991. С. 7.
5. *Ochiai T., Fujishima A.* // *J. Photochem. Photobiol.* С. 2012. V. 13. № 4. P. 247. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.001>
 6. *Беляев А.П., Малыгин А.А., Антюпов В.В., Рубец В.П.* // *ФТТ.* 2009. Т. 51. Вып. 3. С. 465. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/2146>
 7. *MacWan D.P., Dave P.N., Chaturvedi S.* // *J. Mater. Sci.* 2011. V. 46. № 11. P. 3669. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5378-y>
 8. *Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D.W.* // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. № 19. P. 9919. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>
 9. *Виноградов М.И., Маишев Ю.П.* Вакуумные процессы и оборудование ионно- и электронно-лучевой технологии. М.: Машиностроение, 1989. 56 с.
 10. *Маишев Ю.П.* // *Электронная промышленность.* 1990. № 5. С. 15.
 11. *Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
 12. *Manifacier J.C., Gasiot J., Fillard J.P.* // *J. Phys. E.* 1976. V. 9. № 11. P. 1002. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/9/11/032>
 13. *Swanepoel R.* // *J. Phys. E.* 1983. V. 16. P. 1214. <http://iopscience.iop.org/0022-3735/16/12/023>
 14. *Ganjo A., Golovchak R.* // *J. Optoelectr. Adv. Mater.* 2008. V. 10. № 6. P. 1328. <https://www.researchgate.net/publication/265989649>
 15. *Венгер Е.Ф., Мельчук А.В., Стронский А.В.* Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение. Киев: Академперіодика, 2007. 242 с.
 16. *Кукушкин С.А., Слезов В.В.* Дисперсные системы на поверхности твердых тел. Механизмы образования тонких пленок (эволюционный подход). СПб.: Наука, 1996. 304 с.
 17. *Тумаркин А.В., Серенков И.Т., Сахаров В.И.* // *ФТТ.* 2010. Т. 52. № 12. С. 2397. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/2068>
 18. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 86. № 3. P. 1370. <https://doi.org/10.1063/1.370896>
 19. *Тумаркин А.В., Серенков И.Т., Сахаров В.И., Афроимов В.В., Одинец А.А.* // *ФТТ.* 2016. Т. 58. Bsg. 2. С. 354. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/42723>
 20. *Тихонов В.А., Лановецкий С.В., Ткачева В.Э.* // *Вестн. технолог. ун-та.* 2016. Т. 19. № 9. С. 148.
 21. *Amores J.M.G., Escibano V.S., Busca G.* // *J. Mater. Chem.* 1995. V. 5. P. 1245. <https://doi.org/10.1039/JM9950501245>
 22. *Diebold U.* // *Surf. Sci. Rep.* 2003. V. 48. № 5–8. P. 53. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0)
 23. *O'Regan B., Grätzel M.* // *Nature.* 1991. V. 353. № 6346. P. 737. <https://doi.org/10.1038/353737a0>
 24. *Zhang H., Banfield J.F.* // *J. Mater. Chem.* 1998. V. 8. № 9. P. 2073. <https://doi.org/10.1039/a802619j>
 25. *Gribb A.A., Banfield J.F.* // *Am. Mineral.* 1997. V. 82. № 7–8. P. 717. <https://doi.org/10.2138/am-1997-7-809>
 26. *Герасименко Ю.В., Логачева В.А., Ховив А.М.* // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2010. Т. 12. № 2. С. 113. http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_12_2_2010_003.pdf
 27. *Биленко Д.И., Сагайдачный А.А., Галушка В.В., Полянская В.П.* // *ЖТФ.* 2010. Т. 80. № 10. С. 89. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/10130>
 28. *Hanaor D., Sorrell C.* // *J. Mater. Sci.* 2011. Т. 46. № 4. P. 855. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
 29. *Логачева В.А., Лукин А.Н., Афонин Н.Н., Сербин О.В.* // *Оптика и спектроскопия.* 2019. Т. 126. № 6. С. 751. <https://doi.org/10.21883/OS.2019.06.47769.32-19>
 30. *Landmann M., Rauls E., Schmidt W.G.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2012. V. 24. № 19. P. 195503. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195503>
 31. *Wang Y., Herron N.* // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. № 2. P. 525. <https://doi.org/10.1021/j100155a009>
 32. *Lee H.-S., Woo C.-S., Youn B.-K., Kim S.-Y., Oh S.-T., Sung Y.-E., Lee H.-I.* // *Topics in Catalysis.* 2005. V. 35. № 3–4. P. 255. <https://doi.org/10.1007/s11244-005-3832-2>
 33. *Reddy K.M., Manorama S.V., Reddy A.R.* // *Mater. Chem. Phys.* 2003. V. 78. № 1. P. 239. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00343-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00343-7)
 34. *Хороших В.М., Белоус В.А.* // *ФІП ФІП PSE.* 2009. Т. 7. № 3. С. 223. <http://dspace.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/7978/07-Khoroshikh.pdf?sequence=1>
 35. *Kowalski J., Sobczyk-Guzenda A., Szymanowski H., Gazicki-Lipman M.* // *J. Archiv. Mater. Manufact. Engin.* 2009. V. 37. № 2. P. 298. http://jamm.acmsse.h2.pl/papers_vol37_2/37212.pdf
 36. *Гоев А.И., Крючков В.Г., Потелов В.В., Сеник Б.Н., Герасюк А.К.* // *Прикладная физика.* 2007. № 1. С. 152. https://www.elibrary.ru/download/elibrary_12880432_96154458.pdf
 37. *Золотухин Д.Б., Бурдовицин В.А., Тюньков А.В., Юшков Ю.Г., Окс Е.М., Голосов Д.А., Завадский С.М.* // *Успехи прикладной физики.* 2017. Т. 5. № 5. С. 442. <http://advance.orion-ir.ru/UPF-17/5/UPF-5-5-442.pdf>
 38. *Гончаров А.А., Добровольский А.Н., Костин Е.Г., Петрик И.С., Фролова Е.К.* // *ЖТФ.* 2014. Т. 84. № 6. С. 98. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/27261>

Influence of Ion Beam Processing on the Structure and Properties of Titanium Oxide Films

A. K. Gabova¹, P. N. Krylov^{1, *}, R. M. Zakirova¹, I. V. Fedotova¹

¹*Udmurt State University, Izhevsk, 426034 Russia*

**e-mail: ft@udsu.ru*

The effect of the temperature of condensation and ion-beam treatment, alternating with high-frequency magnetron sputtering, on the structure and optical properties of thin films of titanium oxide is studied. The films are homogeneous in composition and have a granular structure; ion-beam treatment changes the shape of the grains from elongated to round. X-ray diffraction studies show that the phase composition of the films is represented by two modifications of titanium oxide – rutile and anatase. It is found that an increase in the condensation temperature and the intensity of ion-beam treatment affects the phase composition of the films and the refractive index. At a low condensation temperature, the predominant phase is rutile; with an increase in the condensation temperature, the anatase phase appears. An increase in the current density of ion-beam treatment leads to a decrease in the proportion of anatase. A decrease in the refractive index of titanium oxide films with an increase in the condensation temperature is associated with the appearance of the anatase phase. Ion beam treatment reduces the band gap from 3.40 to 3.30 eV.

Keywords: thin films of titanium oxide, anatase, rutile, reactive magnetron sputtering, ion beam treatment.