

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

ФИЗИЧКИ ФАКУЛТЕТ

Дејан Ј. Пјевић

Проучавање и модификација танких  
слојева  $\text{TiO}_2$  добијених физичким  
методама депоновања за  
фотокаталитичку примену

докторска дисертација

Београд, 2018.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICS

Dejan J. Pjević

Study and modification of  $\text{TiO}_2$  thin layers  
deposited by physical vapor deposition  
methods for photocatalytic application

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2018.

**Ментор докторске дисертације:**

**др Сузана Петровић**, научни саветник

ИНН „Винча“, Универзитет у Београду

**Комисија за одбрану докторске дисертације:**

**др Сузана Петровић**, научни саветник

ИНН „Винча“, Универзитет у Београду

**Проф. др Јаблан Дојчиловић**, редовни професор

Физички факултет, Универзитет у Београду

**Проф. др Стеван Стојадиновић**, редовни професор

Физички факултет, Универзитет у Београду

Датум одбране: \_\_\_\_\_

*Ова докторска дисертација је урађена у Лабораторији за атомску физику Института за нуклеарне науке „Винча“. Експериментална истраживања су делом обављена и у Институту за материјале, микро и нано технологије Техничког Универзитета „Илменау“, Немачка.*

*Највећу захвалност дугујем ментору др Сузани Петровић на стручној и свакој другој помоћи приликом израде ове тезе, као и др Момиру Милосављевићу на избору теме и увођењу у свет експерименталне физике чврстог стања.*

*Др Давору Перушку се захваљујем на помоћи приликом извођења експеримената и брзи и пажњи коју је све ове године поклањао нама докторантима.*

*Захваљујем се овом приликом и др Наташи Бибић на корисним саветима, др Татјани Савић за помоћ око фотокаталитичких мерења као и др Милошу Миловићу и Тијани Ђорђевић на помоћи и дружењу. Такође, свим осталим колегицама и колегама из Лабораторије за атомску физику изражавам захвалност на подршци и помоћи коју су ми пружили у току израде рада.*

*На стручној помоћи и саветима које су ми пружили у Немачкој, захваљујем се др Петеру Шафу (Peter Schaaf), др Ролфу Гризлеру (Rolf Grieseler) и осталим члановима истраживачке групе.*

*На прегледу, оцени, као и корисним саветима за финално обликовање тезе изражавам велику захвалност редовним професорима Физичког факултета Универзитета у Београду др Јаблану Дојчиловићу и др Стевану Стојадиновићу.*

*На крају желео бих да захвалим и својој породици која ми је увек представљала највећи ослонац и подршку у свему што сам желео да радим у животу.*

## ***Проучавање и модификација танких слојева $TiO_2$ добијених физичким методама депоновања за фотокаталитичку примену***

### ***Резиме***

Предмет истраживања ове докторске дисертације обухвата формирање танких слојева  $TiO_2$  уз помоћ три различите физичке методе депоновања и њихову карактеризацију. Циљ је проналажење најпогодније методе и услова синтезе којом би се добили  $TiO_2$  танки слојеви са оптичким особинама које су пожељне за њихову фотокаталитичку примену. У сврху постизања тог циља поред промене различитих параметара приликом синтезе слојева, посматрани су и ефекти одгревања слојева под различитим условима, улога вакантних места кисеоника и титана у кристалној структури као и ефекти допирања азотом и улога места уградње примесних атома у кристалну решетку на оптичке и фотокаталитичке особине материјала. За карактеризацију добијених слојева најчешће коришћене технике у оквиру ове дисертације су: трансмисиона електронска микроскопија, спектрометрија Радерфордовим повратним расејањем, рендгенска кристалографија и спектроскопске методе: фотоемисија изазвана меким X-зрацима и UV/Vis. Експериментални део рада је подељен у три целине и то према методама којима су формиран  $TiO_2$  танки слојеви: напаривање помоћу снопа електрона, радио-фреквентно реактивно распршивање и реактивно распршивање јонским снопом.

Код танких слојева  $TiO_2$  добијених методом напаривања помоћу електронског снопа, показано је да структура и оптичке особине у великој мери зависе од температуре подлоге током самог процеса депоновања. Повишење температуре подлоге је фаворизовало раст гушће рутил фазе, док је код нижих температура подлоге анатас фаза била присутнија. Одгревање узорака на ваздуху утицало је делимично на структурне особине танких слојева тако што је дошло до веће кристализације у слојевима и појаве нових кристалних фаза које нису могле бити регистроване у неодгретим узорцима. Промене у структурном саставу које су изазване различитим температурама подлога приликом депоновања утицале су

и на оптичке особине слоја: енергијски процеп и индекс преламања. Закључено је да танки слојеви  $\text{TiO}_2$  добијени методом напаравања помоћу електронског снопа нису погодни за фотокаталитичку примену због високе вредности енергијског процепа.

Друга целина се односи на танке слојеве  $\text{TiO}_2$  добијене методом радио-фреквентног реактивног распршивања. Показано је да формирани танки слојеви овом методом имају стабилнију структуру и стехиометрију  $\text{TiO}_2$  у односу на танке слојеве добијене напаравањем, нарочито након одгревања. Показано је да се различитим комбинацијама параметара депоновања и одгревања може утицати на структурне и оптичке особине ових танких слојева. Након одгревања установљено је присуство и анатас и рутил фазе  $\text{TiO}_2$  у танком слоју. Са повећањем концентрације кисеоника приликом депоновања, примећен је прелаз из анатас у рутил кристалну фазу. Повећање концентрације кисеоника приликом депоновања и одгревање такође су имали утицај и на смањење енергијског процепа и повећања рефлексивности  $\text{TiO}_2$  танких слојева.

Структурне и оптичке карактеристике танких слојева  $\text{TiO}_2$  и азотом допираних  $\text{TiO}_2$  депонованих јонским распршивањем мете  $\text{Ti}$  у атмосферама кисеоника и азота, приказане су и дискутоване у трећој целини. Показано је да су овом методом добијене танкослојне структуре  $\text{TiO}_2$  најпогодније за фотокаталитичку деградацију. Процент уграђеног азота у кристалној структури варирао је од 1.6 at% до 2.2 at%. Одгревање узорак након депоновања је проузроковало већи степен кристаличности танких слојева као и ослобађање интерстицијских атома из кристалне решетке. Највећа концентрација супституцијално уграђеног азота уочена је код узорак одгреваних у атмосфери азота. Показано је и да танки слојеви одгревани у атмосфери азота имају мањи енергијски процеп у односу на чист  $\text{TiO}_2$  или допираних  $\text{TiO}_2$  који су одгревани на ваздуху након депоновања. Фотокаталитичка разградња родамин-б боје под симулираним сунчевим зрачењем показала је да концентрација супституцијски уграђеног азота у кристалној решетки  $\text{TiO}_2$  игра битну улогу за фотокаталитичку ефикасност.

**Кључне речи:** TiO<sub>2</sub>, танки слојеви, депоновање, допирање азотом, фотокатализа.

**Научна област:** Физика

**Ужа научна област:** Физика танких слојева

**УДК број:** [538.975:549.514.6]:544.526.5(043.3)

## ***Study and modification of TiO<sub>2</sub> thin layers deposited by physical vapor deposition methods for photocatalytic application***

### ***Summary:***

The subject of this PhD thesis is formation and characterization of TiO<sub>2</sub> thin layers deposited by three different physical vapor deposition (PVD) methods. The aim was to define conditions for producing thin layers with optical characteristics that are desirable for photocatalytic purposes. Beside monitoring the impact of deposition parameters during synthesis of TiO<sub>2</sub> thin layers, to achieve the aim effects of different annealing conditions were investigated, roles of the oxygen and titanium vacancy places in the crystal lattice and effects of nitrogen doping and role of the nitrogen incorporation sites in crystal lattice on optical and photocatalytic properties were studied. Some of the characterization techniques employed in this research were transmission electron microscopy, Rutherford backscattering spectrometry, X-ray diffraction and spectroscopy techniques: X-ray photoemission and UV/Vis. Experimental results in the thesis are divided into three sections which are referred to PVD method used for deposition of thin films: e-beam assisted evaporation, RF magnetron sputtering and reactive ion sputtering.

For thin films of TiO<sub>2</sub> deposited by e-beam assisted evaporation method it was shown that structural and optical characteristics of layers are highly dependent on substrate temperature during the deposition process. It was shown that for the lower substrate temperatures anatase phase is dominant while the rise of the substrate temperature favors growth of denser rutile TiO<sub>2</sub> crystal phase. Annealing in the air had an impact on structural characteristics in the means of greater crystallization and grain size growth in thin layers and by detecting presence of phases that were undetectable before annealing. Optical characteristics: energy gap and refractive index which were also dependent on surface temperature during deposition. It was concluded that layers deposited by this method are unsuitable for use as photocatalytic material since its large energy gap values.



Second section of experimental work is about TiO<sub>2</sub> thin layers deposited by RF reactive sputtering method. It was shown that in comparison with layers deposited with e-beam assisted deposition, this method has produced thin layers with more stable structure and with stoichiometry close to TiO<sub>2</sub>, especially after annealing. It was shown that with different annealing parameters and conditions structural and optical properties of the films could be affected. Anatase and rutile phases were detected in deposited thin films and phase transformation from anatase to rutile was noticed for rise of oxygen concentration during deposition. Rise of oxygen concentration during deposition also has affected energy gap by lowering its value, while the reflectivity index was raised.

Structural and optical characteristics of TiO<sub>2</sub> and N-doped TiO<sub>2</sub> thin layers deposited by ion sputtering of Ti target in oxygen/nitrogen atmosphere were discussed in the third part of experimental result section. It was shown that thin layers deposited by this method were the most suitable candidates for photocatalytic degradation. Nitrogen content in thin layers was between 1.6 at% and 2.2 at%. Annealing of the samples caused increase of crystallinity and release of interstitial nitrogen atoms from the crystal structure. The highest concentration of substitutional nitrogen in the layers was noted for samples annealed in nitrogen atmosphere. It was shown that these layers have also lower energy gap in comparison with pure TiO<sub>2</sub> thin layers and N-doped TiO<sub>2</sub> annealed in the air atmosphere. Photocatalytic decomposition of Rhodamine-B, organic dye which simulates pollutant, under visible light irradiation source showed that concentration of substitutional nitrogen in TiO<sub>2</sub> crystal lattice has significant impact on photocatalytic efficiency.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>, thin layers, deposition, nitrogen doping, photocatalysis.

**Scientific field:** Physics

**Research area:** Thin films

**UDC number:** [538.975:549.514.6]:544.526.5(043.3)

## САДРЖАЈ:

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. УВОД</b> .....   | <b>1</b>  |
| <b>2. ТЕОРИЈСКИ УВОД</b> .....   | <b>5</b>  |
| 2.1. Физика танких слојева .....   | 5         |
| 2.1.1. Нуклеација, формирање и раст танког слоја.....                                  | 5         |
| 2.1.2. Структурне карактеристике танких слојева .....                                  | 9         |
| 2.1.3. Утицај параметара депоновања на формирање танког слоја.....                     | 11        |
| 2.2. Енергијске зоне у кристалу.....   | 13        |
| 2.3. Полупроводници.....   | 15        |
| 2.3.1. Фермијева енергија .....  | 16        |
| 2.3.2. Покретљивост носиоца наелектрисања .....  | 18        |
| 2.4. Оптичке особине полупроводника.....   | 18        |
| 2.4.1. Оптичке константе .....   | 18        |
| 2.4.2. Рефлексиност и трансмитивност .....   | 19        |
| 2.4.3. Физички доприноси апсорпцији полупроводника .....                               | 20        |
| 2.4.4. Фундаментална апсорпција.....   | 22        |
| 2.4.4.1. Директни прелази.....   | 23        |
| 2.4.4.2. Индиректни прелази .....  | 24        |
| <b>3. ТАНКИ СЛОЈЕВИ TiO<sub>2</sub></b> .....  | <b>26</b> |
| 3.1. Нестехиометријски оксиди титана .....   | 26        |
| 3.2. Титан (IV)-оксид.....   | 27        |
| 3.3. Електронска структура TiO <sub>2</sub> .....                                      | 31        |
| 3.4. TiO <sub>2</sub> као фотокатализатор.....   | 32        |
| 3.4.1. Механизми фотокатализе за чисте и допирани танке слојеве TiO <sub>2</sub> ..... | 32        |

|  |           |
|--|-----------|
| 3.4.2. Улога ваканција кисеоника у танком слоју $\text{TiO}_2$ .....                 | 34        |
| 3.5. Допирање танких слојева $\text{TiO}_2$ .....                                    | 35        |
| 3.5.1. Допирање неметала .....   | 36        |
| 3.5.2. Фотокаталитичка активност азотом допираног $\text{TiO}_2$ .....               | 37        |
| 3.5.3. Улога места допирања азота у кристалној решетки.....                          | 39        |
| <b>4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНЕ МЕТОДЕ.....</b>  | <b>41</b> |
| 4.1. Методе депоновања танких слојева .....  | 41        |
| 4.1.1. Реактивно распршивање јонским снопом .....                                    | 41        |
| 4.1.2. Реактивно распршивање уз помоћ радио-фреквентног пражњења ....                | 42        |
| 4.1.3. Напаривање помоћу снопа електрона.....  | 43        |
| 4.2. Метода за анализу танких слојева $\text{TiO}_2$ .....                           | 44        |
| 4.2.1. Дифракција X-зрака .....  | 45        |
| 4.2.2. Трансмисиона електронска микроскопија.....                                    | 47        |
| 4.2.3. Спектроскопија фотоелектрона насталих X-зрацима.....                          | 48        |
| 4.2.4. Спектрометрија Радерфордовим повратним расејањем .....                        | 49        |
| 4.2.5. UV/Vis спектроскопија .....   | 52        |
| 4.2.6. Оптичка емисиона спектроскопија уз помоћ тињавог пражњења .....               | 53        |
| 4.2.7. Мерење брзине фотокатализе .....  | 55        |
| <b>5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА .....</b>  | <b>56</b> |
| 5.1. Танки слојеви $\text{TiO}_2$ добијени методом напаривања помоћу снопа електр .. | 56        |
| 5.1.1. Детаљи експеримента .....   | 56        |
| 5.1.2. Одређивање структурних карактеристика .....                                   | 58        |
| 5.1.3. Анализа енергија хемијских веза у танким слојевима .....                      | 62        |
| 5.1.4. Одређивање оптичких карактеристика танког слоја .....                         | 64        |

|   |            |
|---|------------|
| 5.2. Танки слојеви $\text{TiO}_2$ добијени методом реактивног распрашивања уз помоћ радиофреквентног пражњења ..... | 68         |
| 5.2.1. Детаљи експеримента .....  | 69         |
| 5.2.2. Одређивање структурних карактеристика .....  | 70         |
| 5.2.3. Одређивање оптичких карактеристика .....   | 79         |
| 5.3. Танки слојеви $\text{TiO}_2\text{-N}$ добијени методом реактивног распрашивања јонским снопом.....             | 82         |
| 5.3.1. Детаљи експеримента .....  | 83         |
| 5.3.2. Одређивање структурних карактеристика .....  | 84         |
| 5.3.3. Анализа енергија хемијских веза у танким слојевима .....   | 86         |
| 5.3.4 Анализа оптичких карактеристика .....   | 94         |
| 5.3.5. Фотокаталитичка мерења .....   | 95         |
| <b>6. ЗАКЉУЧАК.....</b>   | <b>99</b>  |
| <b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>  | <b>102</b> |
| <b>БИОГРАФИЈА.....</b>  | <b>114</b> |

## 1. УВОД

Полупроводнички материјали последњих година привлаче велику пажњу као потенцијална решења за чисту енергију и фотокаталитичку деградацију опасних загађивача у животној средини. Титанијум (IV)-оксид ( $\text{TiO}_2$ ) представља један од тих материјала и он се јавља у природи у виду три кристалне форме: рутил (тетрагонална), анатас (тетрагонална) и брукит (орторомбична). Танки  $\text{TiO}_2$  слојеви показују изузетну хемијску инертност, високу фотокаталитичку ефикасност у ултраљубичастој (UV) области, добру оптичку трансмитивност у исто време са високим коефицијентом рефлексивности у видљивом делу спектра, релативно високу тврдоћу и због тога имају потенцијалну примену у многим областима индустрије и технологије [1–3]. Ако се полупроводници, па тако и  $\text{TiO}_2$ , озраче зрачењем енергије већом од његовог енергијског процепа, настају ексцитовани парови електрон-шупљина који се могу користити у соларним ћелијама за производњу електричне енергије, у хемијским процесима за синтезу или разградњу специфичних једињења, и за производњу самочистећих површина користећи фотоиндуковану хидрофилност  $\text{TiO}_2$  танких слојева.

Фотокатализа генерално представља катализу фотохемијске реакције на чврстој површини, у највећем броју случајева на површини неког полупроводника. Фотокаталитичке реакције обухватају најмање две реакције које се истовремено одигравају на површини полупроводника. Прва укључује оксидацију уз помоћ фотогенерисаних шупљина, док друга укључује редукцију уз помоћ фотогенерисаних електрона. Потребно је да оба процеса буду добро уравнотежена како сам фотокатализатор не би претрпео промене. У најопштијем облику ове реакције могу бити представљене као:



Релативно високу фотоелектронску активност и хемијску стабилност  $\text{TiO}_2$  показује под UV зрачењем ( $\lambda < 387 \text{ nm}$ ) са енергијама које превазилазе енергијски процеп анатас фазе (око 3.2 eV). Иако има већи енергијски процеп у односу на рутил фазу, површина  $\text{TiO}_2$  анатас кристалне фазе сматра се да има најизраженије фотокаталитичке особине [4]. Ово омогућава његову широку примену за пречишћавање пијаћих и отпадних вода, контролу опасних отпада, пречишћавање ваздуха и дезинфекцију воде. У појединим студијама показало се да у неким случајевима анатас и рутил фаза када су заједно имају бољу фотокаталитичку ефикасност него те фазе свака за себе [5,6].

Мада анатас и рутил већ сада имају примене у фотокаталитичким и фотоелектрохемијским направама, велики енергијски процеп не дозвољава ефикасну апсорпцију видљиве светлости, тако да је велики број истраживања усмерен ка смањивању енергијског процепа  $\text{TiO}_2$  [7]. Развој високо активних фотокатализатора у видљивом делу спектра ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ) би омогућио да се главни део сунчевог спектра искористи у условима слабе осветљености или собног осветљења.

Три услова треба да буду испуњена да би се постигла добра активност  $\text{TiO}_2$  у видљивом делу спектра [8]:

- 1) допирање би требало да уведе у систем енергијска стања у оквиру енергијског процепа, која би могла бити ексцитована апсорпцијом видљиве светлости.

- 2) проводна зона и допирана енергијска стања морају бити изнад нивоа  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  редукције да би се осигурала фото-редукциона активност, као и да максимум валентне зоне буде испод  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  оксидационог нивоа.

- 3) потребно је да постоји довољно преклапање између допираних енергијских стања и основних стања  $\text{TiO}_2$ , да би се обезбедио брз трансфер фото-ексцитованих електрона или шупљина на површину у оквиру њиховог времена живота.

Последњих година предложено је неколико приступа за модификацију  $\text{TiO}_2$  у циљу повећања активности у видљивом делу спектра: допирање металним јонима користећи прелазне, племените, алкалне и метале ретких земаља, затим редукована  $\text{TiO}_x$  фотокатализа, допирање  $\text{TiO}_2$  јонима неметала (N, S, C, B, P, I, F), прављење композитних материјала  $\text{TiO}_2$  са другим полупроводницима који имају мањи енергијски процеп ( $\text{CdS}$ ,  $\text{WO}_3$ ) и допирање  $\text{TiO}_2$  луминисцентним агенсима [9–17].

Посебна пажња је усмерена на допирање  $\text{TiO}_2$  азотом. Резултати фотокатализе ових система објављени у литератури су неусклађени, при чему ефикасност азотом допираних енергијских стања су предмет многих истраживања. У раду Asahi-а и сарадника [18] први пут је примећена фотокатализа у видљивом делу спектра за  $\text{TiO}_2$  допиран азотом. Овај рад је мотивисао многе истраживачке групе, да своја истраживања усмере ка синтези  $\text{TiO}_2$  допираним азотом углавном хемијским поступцима. Најзаступљенији су системи добијени сол-гел методом из наночестица  $\text{TiO}_2$ , док физичке методе депоновања танких слојева  $\text{TiO}_2$  су слабије изучаване.

Азот као допирани елемент у  $\text{TiO}_2$  може да заузме супституциона (N-Ti-O или Ti-O-N) и/или интерстицијска места у решетки. То може да уведе дискретна енергијска стања азота на 0.14 eV и 0.73 eV изнад врха валентне зоне, за супституционални и интерстицијски азот [19]. До сада није у потпуности објашњена контрола једне врста јона у односу на другу, као ни допринос положаја азотових јона у решетки на фотокаталитичку активност.

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације обухватила су формирање танких слојева  $\text{TiO}_2$  уз помоћ три различите физичке методе депоновања: реактивно распрашивање јонским снопом, радио-фреквентно реактивно распрашивање и напаравање помоћу снопа електрона. Предности ових метода депоновања танких слојева  $\text{TiO}_2$  обухватају: контролу структуре и морфологије танких слојева мењањем услова депоновања чак и у току самог процеса, брзине депоновања у интервалу од 1 nm/min до неколико  $\mu\text{m}/\text{min}$  које директно утичу на структуру формираних танких слојева, могућност депоновања

на различитим врстама подлога, једноставно додавање примеса у танкослојне структуре депоновањем са два реактивна гаса истовремено, могућност формирања хомогених танких слојева на већим површинама и ефикасније коришћење материјала у односу на остале методе депоновања танких слојева.

Поред утицаја различитих параметара и односа реактивних гасова током депоновања на особине танких слојева  $\text{TiO}_2$ , испитиван је и утицај различитих техника одгревања на оптичке особине танких слојева. Дифузија компоненти система током одгревања има одлучујући утицај на оптичку активност примесних јона као и целог система, што је један део истраживања ове тезе.

Део истраживања био је усмерен на припрему и карактеризацију танких слојева  $\text{TiO}_2$  допираних азотом, са одређивањем постигнуте фотокаталитичке активности добијених слојева. Оптимизацијом експерименталних услова могуће је добити азотом допиране  $\text{TiO}_2$  танке слојеве са жељеном стехиометријом, концентрацијом и позицијом допираних јона у кристалној структури  $\text{TiO}_2$ . Такви слојеви би се даље искористили за одређивање улоге азота у супституционалним и интерстицијским позицијама на фотокаталитичку активност азотом допираних  $\text{TiO}_2$  танких слојева.



## 2. ТЕОРИЈСКИ УВОД

### 2.1. Физика танких слојева

Карактеристике танких слојева битно се разликују од карактеристика комадног узорка истог материјала. Разлика је утолико већа уколико је дебљина танког слоја мања [20]. Не постоји нека тачно одређена граница где се мењају физичке карактеристике материјала, већ то је зависно од физичке особине коју посматрамо као што су: електрична отпорност, апсорпција материјала, диелектрична пропустљивост и друге. Разлике су последица самих физичких процеса који се јављају приликом формирања танкослојних структура.

Формирање танкослојних структура могуће је на више начина. Генерално методе за добијање танких слојева делимо на физичке методе, хемијске и комбиноване методе. У овој дисертацији биће речи само о физичким методама депоновања, које можемо поделити по начину на који се материјал преводи из чврстог стања у стање паре приликом депоновања.

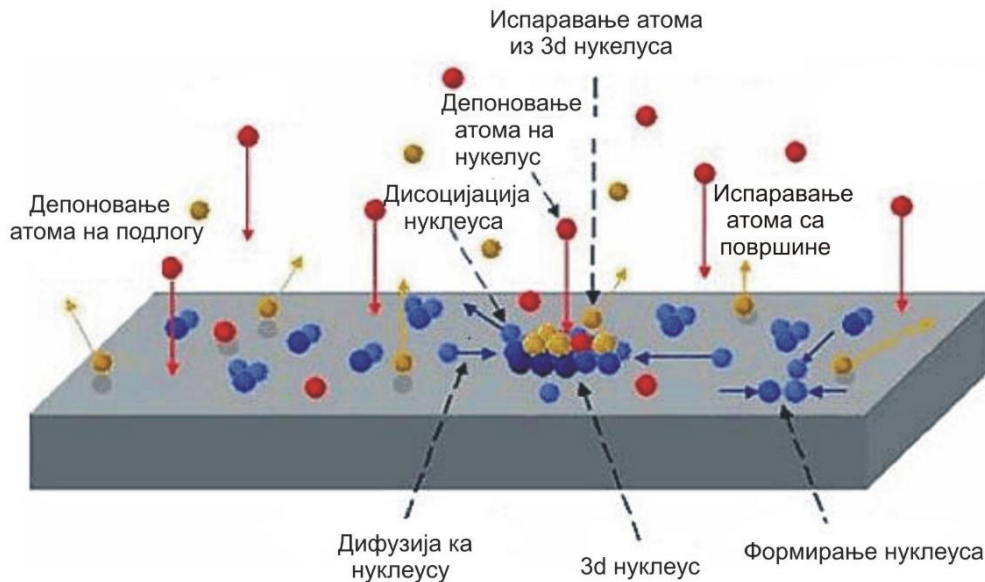
За добијање танких слојева жељених физичко-хемијских особина неопходно је добро познавање свих променљивих параметара који се јављају при синтези слојева физичким методама, као што су: основни притисак у комори, притисак радног гаса, температура подлоге, амбијентална температура, брзина распрашивања или напаравања и други. Већина особина танких слојева међусобно су зависне, при чему највећи утицај на њих има енергија депонованих честица која утиче на формиране кристалне форме у слојевима. Танак слој настаје нуклеацијом и растом на подлози.

#### 2.1.1. Нуклеација, формирање и раст танког слоја

Експериментално проучавање формирања, нуклеације и раста танких слојева показало је да се оно одвија у четири фазе [21]:

- нуклеација и стварање острвске структуре

- спајање острва у веће накупине
- образовање каналске структуре
- формирање континуалног слоја



**Слика 2.1.** Процеси који се јављају током прве фазе формирања танких слојева: нуклеација и стварање острвске структуре.

У првој фази формирања танког слоја, која је приказана на слици 2.1, атоми метала (адатоми), чије испаравање се врши, долазе до површине субстрата на којој могу бити адсорбовани и остати на њој. У другом случају могу да након апсорпције испаре са подлоге или због сударних процеса одмах напусте површину подлоге. Број атома који су апсорбовани на површини подлоге временом расте. Апсорбовани атоми дифундују по површини и у међусобним сударима почињу да се групишу у парове (нуклеусе). Нуклеуси могу да наставе да расту или да се распадне у даљим сударним процесима. За одређену тзв. критичну величину нуклеуса раст постаје вероватнији од распада, па се сви нуклеуси који су већи од критичних сматрају стабилним. Нуклеуси настају на местима енергијских потенцијалних јама на дефектима у структури подлоге. Величина критичног

нуклеуса зависи од више фактора, као што су: врста депонованог материјала, врста подлоге, температура подлоге, брзине депоновања и других.

Теоријска анализа процеса нуклеације, формирања и раста танког слоја, обухвата више сегмената који се експериментално не могу једнозначно потврдити. Процеси нуклеације се најчешће описују: (1) капиларном и (2) атомском теоријом нуклеације [22]. Разлике у резултатима између ових теорија потичу од разлике у процени енергије нуклеуса. За велике вредности броја атома у нуклеусу ( $n > 100$ ) експерименталне вредности брзине нуклеације се боље објашњавају капиларном теоријом нуклеације, док на ниским температурама и за мали број атома у нуклеусу боље објашњење даје атомска теорија нуклеације.

На основу капиларне теорије субкритични нуклеуси настају услед дифузије и судара адатома на површини супстрата, или у другом случају спајањем атома већ у фази паре. Критични нуклеуси су атомских димензија и чине их неколико атома. Брзина формирања стабилног нуклеуса ( $v_n$ ) је пропорционална концентрацији критичних нуклеуса ( $C_n$ ) и брзини површинске дифузије ( $v_D$ ) којом се адатоми прикључују критичном нуклеусу:

$$v_n = C_n v_D Z 2\pi r \sin\theta \quad (2.1)$$

где је:  $Z$  – корекциони фактор Зелдовича за могућност распада критичног нуклеуса,  $2\pi r$  – обим критичног нуклеуса формираног при критичном углу  $\theta$  [22]. Зелдовичев фактор нам у ствари говори колика је вероватноћа да критични нуклеус израсте у стабилан и пропорционалан је  $1/n^{2/3}$  где  $n$  представља број суседних нуклеуса [23].

Брзина са којом адатоми, апсорбовани Ван дер Валсовим силама, дифундују по површини подлоге дефинисана је са:

$$v_{pd} = N_{ad} a v e^{\frac{E_d}{k_b T}} \quad (2.2)$$

где је:  $N_{ad}$  – густина адатома,  $a$  – расејање између апсорпцијских места,  $v$  – учестаност прелаза од једног до другог апсорпцијског места ( $10^{11} - 10^{12}$  Hz) и  $E_d$  – активациона енергија за површинску дифузију.

Концентрација критичних нуклеуса ( $C_n$ ) је одређена густином апсорпционих места на подлози ( $C_{ad}$ ):

$$C_n = c_{ad} e^{\frac{-\Delta G}{k_b T}} \quad (2.3)$$

при чему је  $\Delta G$ – Гибсова слободна енергија формирања нуклеуса.

И на основу атомске теорије нуклеације брзина формирања нуклеуса је пропорционална производу концентрације нуклеуса ( $C_n$ ) и брзине дифузије адатома ка критичном нуклеусу ( $u_d$ ). При томе је величина критичног нуклеуса функција температуре подлоге. На ниским температурама критични нуклеус може да се састоји од појединачних атома, док на повишеним температурама број атома у критичном нуклеусу расте. Брзина нуклеације на основу ове теорије је дата са:

$$v_n = R a^2 c_{ad} \left( \frac{R}{v c_{ad}} \right)^n e^{\frac{(n+1)E_{ds} - E_{di} - E_n}{k_b T}} \quad (2.4)$$

где су:  $E_{ds}$ - енергија десорпције атома са подлоге и  $E_{di}$  – енергија дисоцијације критичног нуклеуса.

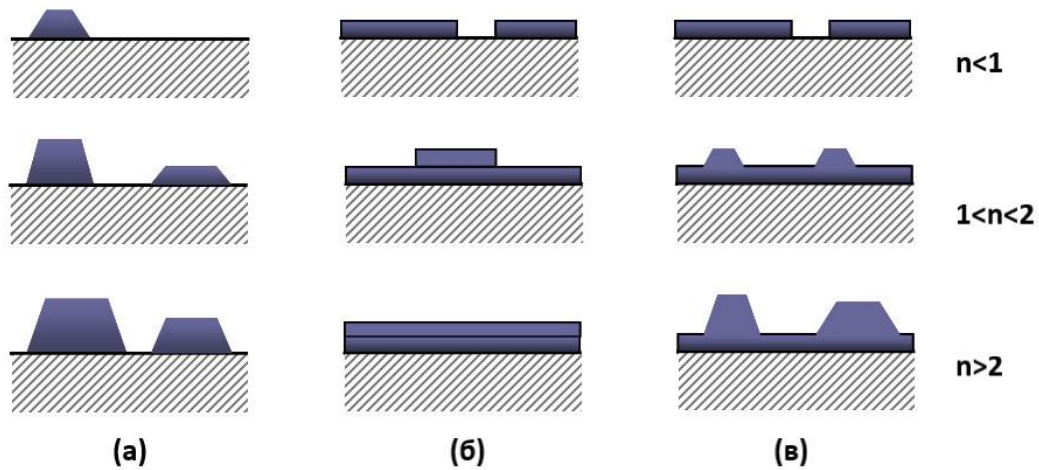
На крају прве фазе и по једној и по другој теорији на подлози имамо формирану групу стабилних острва нуклеуса, димензија 1-5 nm (слика 2.2 за случај  $n < 1$ ). Даљи процес формирања танког слоја, након формирања критичних нуклеуса, зависиће од међусобне интеракције између депонованих атома и њихове интеракције са подлогом. Постоје три различита модела даље нуклеације и кондензације материјала на подлози:

(1) Волмер-Веберов модел који важи када је дифузија атома на подлози спора или када је интеракција између апсорбованих атома јача од силе којом се они везују за подлогу. При овим условима формирају су тродимензионалне накупине атома, а атомски слојеви се ређају неравномерно, без претходног покривања површине подлоге (слика 3.2 а).

(2) Ван де Марвов модел који важи у случајевима када је дифузија на подлози брза или су Ван дер Валсове силе између депонованих атома и подлоге јаче од међусобне интеракције атома. При овим условима слојеви расту равномерно и следећи атомски слој се формира тек када је први комплетно формиран (слика 2.2 б)

(3) Странски-Крастанов модел, који представља мешовити систем претходна два, приликом формирања танког слоја на подлози. Овим механизмом

прво се формира један или више монослојева који потпуно покривају површину, а онда на њима се формирају тродимензионалне структуре (слика 2.2. в).



**Слика 2.2.** Механизми нуклеације и кондензације материјала на подлози: а) Волмер Веберов модел, б) Ван дер Марвеов модел и в) Странски-Крастанов модел.  $n$  - представља број формираних атомских слојева на површини.

Депонувањем новог материјала, настаје континуалан слој ситнозрне структуре. Спајањем нараслих нуклеуса на подлози формирају се кристалити са великом концентрацијом дефеката. Са повећањем времена депонувања материјала долази до повећања дебљине слоја и формирања правилније кристалне структуре [22]. У танким слојевима након депонувања се јавља изванредан ниво унутрашњих напрезања који су реда величина  $10^7$  Па до  $10^9$  Па [22]. Ова напрезања могу да изазову сабијање или ширење слоја и настанак нових дефеката.

### 2.1.2. Структурне карактеристике танких слојева

Познавање структурних карактеристика танких слојева и превлака значајно је са становишта основних истраживања и са становишта примене. Све друге особине депонованог материјала зависе од микроструктурних карактеристика: електричне особине зависе од кристаличности и концентрације дефеката;

механичке особине од процеса нуклеације и раста који дефинишу унутрашња напрезања у слоју; микро-тврдоћа и адхезија зависе од величине кристалита и њихове оријентације.

Кристална структура представља геометријски уређен распоред атома у кристалу. У зависности од услова синтезе танких слојева и физичке методе која се користи, кристалне структуре танких слојева могу бити: квазиаморфне, поликристалне и кристалне. Анализом структурних карактеристика могу да се одреде: расподела депозита на подлози, зрновитост депонованог материјала, расподела фаза, присуство сегрегација, а затим дефекти у слоју и структурне промене на површини.

Приликом формирања танког слоја и начина на који ће се извршити кристализација односно како ће бити оријентисана кристална зрна у слоју, велики утицај има и стање подлоге. Под одређеним условима, када кристална структура подлоге и кристална структура танког слоја који депонујемо, имају исту кристалну структуру, може доћи до такозваног епитаксијалног раста слоја. У том случају кристали у слоју ће се оријентисати у правцу кристала у решетки супстрата. Како се за супстрат најчешће бирају монокристали, такви слојеви су високо уређени. Супротно од монокристалног, високо уређеног танког слоја је слој са изотропно распоређеним кристалним зрнима. Постоје и структуре које називамо делимично уређеним и код њих кристална зрна у танком слоју су оријентисана дуж једне или две осе. Овакви системи се најчешће добијају накнадно термичком обрадом након депоновања танког слоја.

Приликом формирања танких слојева неминовно долази и до формирања дефеката у структури тих слојева. Формирање дефеката у танком слоју почиње у фази међусобног спајања острвске структуре. Спајањем острва, иницира се формирање границе зрна. Даљим растом слоја и рекристализацијом депонованог материјала, концентрација дефеката расте. Најчешћи дефекти у континуалном танком слоју су: дефекти на атомској скали и линијски дефекти. То су:

(1) Границе зрна – представљају простор између индивидуалних зрна.

(2) Дислокације – најчешћи дефекти у танком слоју, представљају нарушавање правилне кристалне структуре дуж неке линије која се завршава на површини кристала. Дислокационе линије су мале дужине, а стоје под различитим углом у односу на површину.

(3) Грешке паковања – дефекти који се формирају у току раста танког слоја. Најчешће грешке паковања при депоновању су: двојници и формирање накупина дефеката.

(4) Храпавост површине – последица је статистичке расподеле депозита, различите брзине кристализације различитих равни кристала, дифузионих процеса на површини и утицаја подлоге.

Посебну групу дефеката у танким слојевима формирају страни атоми који се ту налазе као нечистоће или као допирани атоми.

### 2.1.3. Утицај параметара депоновања на формирање танког слоја

Параметри депоновања имају веома велику улогу приликом нуклеације и формирања танког слоја на подлози. Ти параметри су: брзина депоновања, дебљина слоја и стање на подлози (температура и обрада), притисак радног гаса.

Брзина депоновања материјала, ако је добро изабрана, обезбеђује правовремено пристизање нових адатома потребних за формирање одређених кристалних структура почетних нуклеуса. Ако брзина депоновања пређе неку критичну вредност за дати систем, адатоми немају времена да заузму места у кристалној решетки и добија се танак слој са мањим кристалним зрнима.

Са порастом дебљине депоновања материјала мења се његова кристаличност. На малим дебљинама структура депозита је ситнозрна, а са порастом дебљине зрновитост расте.

Када је реч о температури подлоге, треба рећи да постоји неколико карактеристичних вредности температуре за дату подлогу приликом депоновања танког слоја на њему:

(1) Температура критичне кондензације. Она представља вредност температуре подлоге изнад које се материјал не депонује на њој, док на нешто нижој температури од критичне, постоји депоновање материјала, али велики број атома испарава са подлоге. Са даљим смањивањем температуре све већи број атома бива адсорбован на подлози.

(2) Температура прелаза. Изнад температуре прелаза је већи број адатома у критичном нуклеусу, док за вредности испод те температуре, потребан је мањи број атома да би се формирао критичан нуклеус.

(3) Температура комплетне кондензације. Испод ове граничне вредности температуре, нема више испаравања атома са подлоге. Како се приближавамо вредностима температуре око апсолутне нуле, адатоми се „замрзавају“ чим стигну до подлоге и практично свако место на подлози постаје центар нуклеације.

Торнтон је проучавао развој микроструктуре танких слојева током њиховог раста и дао је модел формирања структуре депонованих металних танких слојева у зависности од притиска радног гаса и односа температуре подлоге ( $T_s$ ) и тачке кључања метала ( $T_m$ ) [24]. Он је извршио класификацију структуре танких слојева у четири карактеристичне зоне, укључујући и прелазну, што је приказано на слици 2.3.

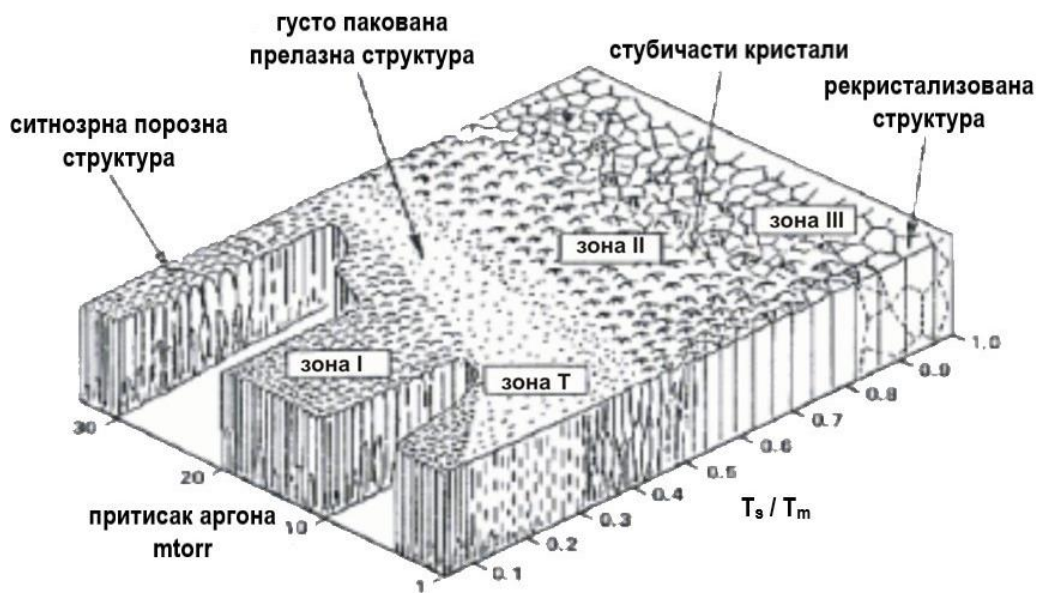
Зона I ( $T_s / T_m < 0.15$ ) – Јавља се квазиаморфна ситнозрна структура, кристална зрна су равномерно распоређена у сва три правца, а њихова величина је у распону од 5 nm – 50 nm.

Зона T ( $0.15 < T_s / T_m < 0.3$ ) – У овом температурском режиму јавља се прелазна структура између типа микроструктуре у зони I и каналске структуре у зони II. При овим температурским условима зрна постају покретна и предвиђа се њихов раст са порастом температуре подлоге и дебљине слоја.

Зона II ( $0.3 < T_s / T_m < 0.5$ ) - Слојеви који су депоновани при овим условима имају униформну стубасту зрнасту структуру. Величине зрна су мање од дебљине слоја и расту са порастом температуре подлоге  $T_s$  и са дебљином слоја.

Зона III ( $T_s / T_m > 0.5$ ) – Слојеви депоновани у овом температурском режиму имају униформна колумнарна зрна, чији су пречници већи од дебљине слоја.





**Слика 2.3.** Торнтонов зонски модел структуре танког слоја у зависности од парцијалног притиска радног гаса (аргона) и односа температуре подлоге и тачке кључања метала који се напарава ( $T_s/T_m$ ) [24].

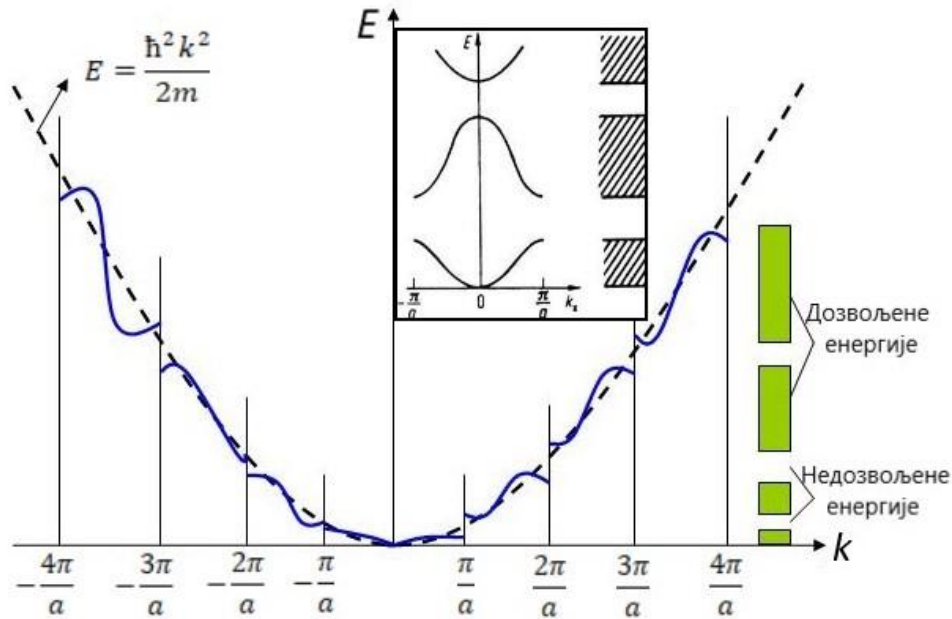
## 2.2. Енергијске зоне у кристалу

Електрони у кристалној решетки се налазе у периодичном енергијском пољу кристалне решетке. Стања која се описују таласним вектором  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{H}$ , где  $\mathbf{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  представља вектор инверзне решетке, су физички еквивалентна:

$$E_{n,\mathbf{k}} = E_{n,\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{H}} \quad (2.5)$$

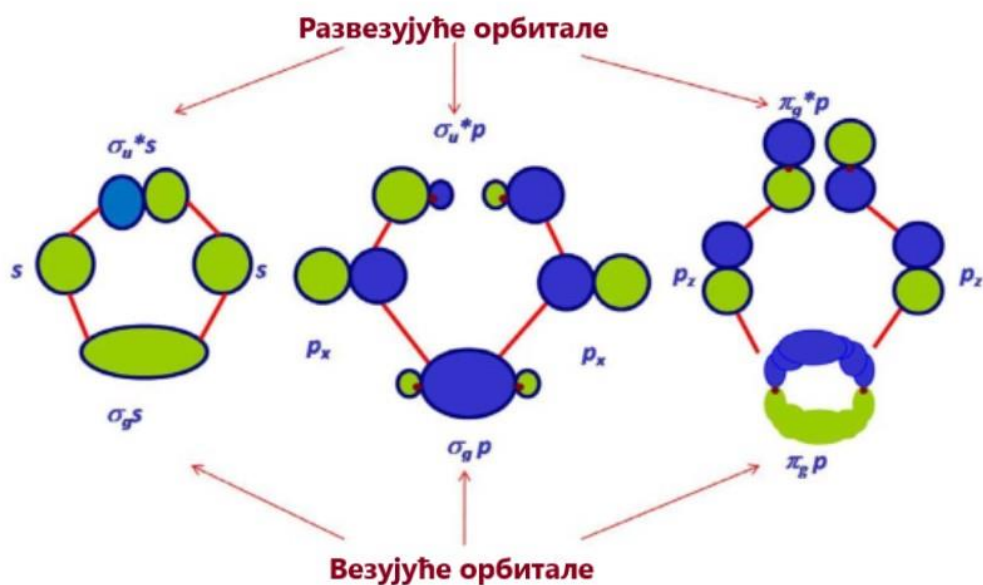
Енергијска зона представља целокупност свих енергијских нивоа електрона која се описују са својственом вредношћу  $E_{n,\mathbf{k}}$ , таласне функције електрона, када је  $n$  фиксне вредности [25]. Свака енергијска зона се састоји од система дискретних енергијских нивоа и свакој дозвољеној вредности вектора  $\mathbf{k}$ , одговара по један дозвољени енергијски ниво. На енергијском нивоу се због Паулијевог принципа искључивости могу наћи само два електрона различитих спинова, што значи да једна енергијска зона од  $N$  нивоа може имати максимално  $2N$  електрона.

На слици 2.4 приказана је периодична зонска шема која представља зависност  $E(k)$  за електрон у једнодимензионој решетки. На шемаи су приказане различите енергијске зоне у  $k$  простору у различитим Брилуеновим зонама. Дефиницијом прве Брилуенове зоне која каже да се све различите вредности енергије електрона из било које енергијске зоне садржане и у њој, енергијски спектар се може представити и шемом редукованих зона (уметнута у слику 2.4).



Слика 2.4. Проширена и редукована (уметнута слика) зонска шема.

У тродимензионалном случају зонска структура је значајно сложенија него у једнодимензионалном моделу и у њој може доћи до преклапања дозвољених и забрањених зона. У кристалима, где атоми у решетки подлежу утицају поља свих осталих атома у његовом окружењу, долази до преклапања, односно линеарне комбинације атомских орбитала које описујемо таласним функцијама (слика 2.5). Том приликом настају везујуће и развезујуће молекулске орбитале. Због ограничења које намеће Паулијев принцип искључивости, молекулске орбитале се цепају на низ блиских енергијских нивоа, формирајући зоне. Валентну зону формирају попуњене везујуће орбитале, док проводну зону формирају празне развезујуће орбитале.



Слика 2.5. Шематски приказ преклапања атомских орбитала.

### 2.3. Полупроводници

Један од критеријума за класификацију чврстих тела је њихова специфична електрична проводљивост. Тако се на собној температури могу разликовати: метали ( $\sigma \in (10^4 - 10^6 \Omega^{-1}\text{m}^{-1})$ ), диелектрици ( $\sigma < 10^{-10} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ) и полупроводници ( $\sigma \in (10^{-10} - 10^4 \Omega^{-1}\text{m}^{-1})$ ) [25]. Ова подела се може само условно посматрати пошто је специфична електрична проводљивост, код кристала, повезана са спољашњим утицајима као што су температура, концентрације примеса, концентрације дефеката. Зависност електричне проводљивости од температуре код диелектрика је облика:

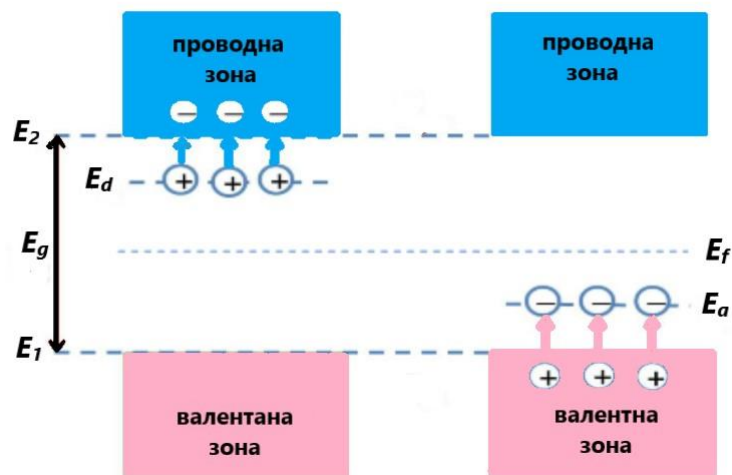
$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (2.6)$$

где  $\sigma_0$  представља константу. Разлике у електронској структури поменутих класа материјала су у основи њихових различитих физичких својстава.

Под сопственим полупроводницама се сматрају полупроводнички материјали изузетне хемијске чистоће (концентрација нечистоћа не сме да премаши вредност од  $10^{-16}/\text{cm}^3$  или  $10^{-2}\%$ ) [26]. Код ове врсте полупроводника,

носиоци наелектрисања, електрони и шупљине се формирају само процесом термалне ексцитације [27].

Присуство нечистоћа и примеса у кристалима уводи нове енергијске нивое унутар забрањене енергијске зоне. Примесни атоми који су веће валентности од атома у чворовима кристалне решетке, повећавају концентрацију електрона као носиоца наелектрисања у полупроводнику (полупроводници n-типа). Атоми примеса који повећавају концентрацију шупљина у кристалној структури, називамо акцепторским примесима (полупроводницим p-типа).



Слика 2.6. Шематски приказ енергијских нивоа примеса у кристалној решетки

### 2.3.1. Фермијева енергија

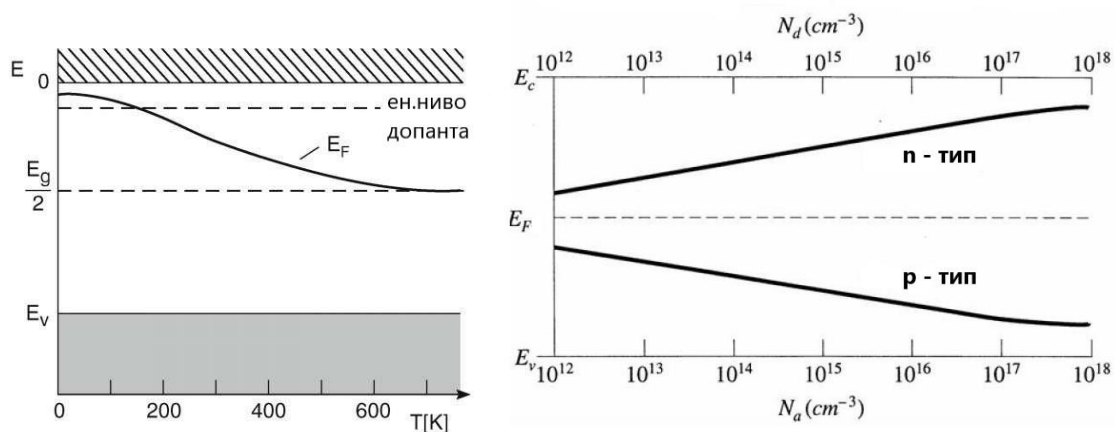
Код сопствених полупроводника, на апсолутној нули валентна зона је потпуно попуњена електронима, а проводна празна. Са порастом температуре расте вероватноћа пребацивања електрона из валентне у проводну зону. Паралелно са процесом формирања слободних носиоца наелектрисања долази и до њихове рекомбинације, а при константној температури након неког времена успоставља се равнотежна концентрација носиоца наелектрисања.

Када се на равнотежну концентрацију електрона и шупљина, примене функција расподеле која је Ферми-Диракова и закон о дејству маса, добија се израз за Фермијеву енергију:

$$E_F = \frac{1}{2}(E_{pz} + E_v) + \frac{3}{4}k_B T \ln\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right) \quad (2.7)$$

За једнаке ефективне масе електрона ( $m_e^*$ ) и шупљина ( $m_h^*$ ), енергија Фермијевог нивоа за недегенерисане полупроводнике се налази тачно на средини забрањене зоне. За случај да је ефективна маса шупљина већа од ефективне масе електрона Фермијев ниво померен је ка проводној зони док у другом случају када је ефективна маса електрона већа од ефективне масе шупљина, Фермијев ниво је померен ка валентној зони.

На температури апсолутне нуле Фермијев ниво се код полупроводника n – типа налази на средини између енергије донорског нивоа и дна проводне зоне, док је у случају полупроводника p – типа, Фермијев ниво на 0 K смештен на половини вредности између врха валентне зоне и енергије акцепторског нивоа. На слици 2.7 (лево) се може видети како се помера Фермијев ниво са повећањем температуре код полупроводника n-типа (TiO<sub>2</sub>). На вредност Фермијеве енергије утиче и концентрација атома примесе. Фермијев ниво је код сопствених полупроводника где је концентрација дефеката или примесе изразито мала на средини забрањене зоне, да би са повећањем концентрације примесе растао ка проводној зони у случају донорских полупроводника, односно опада ка енергији врха валентне зоне код акцепторских полупроводника (слика 2.7 десно).



**Слика 2.7.** Зависност енергије Фермијевог нивоа у зависности од температуре (слика лево) и концентрације примесних атома (слика десно)

### 2.3.2. Покретљивост носиоца наелектрисања

Покретљивост носиоца наелектрисања у полупроводницима је поред њихове концентрације једна од важних карактеристика, посебно за фотокаталитичку примену. У сопственом полупроводнику, који нема примеса и дефеката покретљивост електрона је условљена расејањем на фононима:

$$\mu = \frac{e\lambda_e}{mv_{sr}} \sim T^{\frac{3}{2}} \quad (2.8)$$

где је  $\lambda$  - слободни пут електрона или шупљине у кристалној решетки и  $v_{sr}$  представља средњу брзину носиоца наелектрисања. У случајевима када је електронски гас у полупроводнику дегенерисан, покретљивост је пропорционална вредности  $T^{-1}$  [25].

Покретљивост носиоца наелектрисања код примесних полупроводника условљена је поред процеса расејања на фононима, као код сопствених полупроводника, и са расејањима на јонизованим атомским примесама. При ниским температурама условљена је доминантно расејањима на примесама, док на вишим температурама доминира расејање на фононима. У случају недегенерисаног електронског гаса покретљивост носиоца наелектрисања је пропорционална:  $\mu \sim T^{3/2}$ , док код дегенерисаног електронског гаса не зависи од температуре [25].

## 2.4. Оптичке особине полупроводника

### 2.4.1. Оптичке константе

У најопштијем смислу, приликом карактеризације и испитивања особина танких слојева врши се побуђивање истраживаног својства материјала неком спољном побудом или силом. Примењена сила или побуда изазива одговор система а функција која описује везу између побуде и одзива се назива – функција одзива. Оне представљају својство кристалне структуре и независне су од силе која

их је изазвала. С обзиром да је одговор на побуду најчешће у зависности од фреквенције ( $\omega$ ) и таласног вектора ( $\mathbf{k}$ ) њихово разматрање се врши у Фуријеовом простору. Једне од најфундаменталнијих одзивних функција су: електрична сусцептибилност ( $\chi$ ), која описује поларизацију  $P(q, \omega)$  до које долази услед дејства електричног поља  $E(q, \omega)$  и диелектрична пропустљивост ( $\varepsilon$ ), која представља везу између диелектричног помераја ( $D$ ) и електричног поља ( $E$ ):

$$P(q, \omega) = \chi(q, \omega)\varepsilon_0 E(q, \omega) \quad (2.9)$$

$$D(q, \omega) = \varepsilon(q, \omega)\varepsilon_0 E(q, \omega) \quad (2.10)$$

Треба нагласити да су електрично поље и поларизација векторске величине а диелектрична сусцептибилност и диелектрична пропустљивост тензори другог реда, коришћена је скаларна репрезентација због једноставности.

Оптичке особине полупроводничких материјала и са њима везаних физичких феномена одређене су оптичким константама које су карактеристичне за сваки материјал. Приликом извођења важнијих оптичких константи: индекса преламања ( $n$ ), коефицијента екстинкције ( $k$ ) и коефицијента апсорпције ( $\alpha$ ) за комплексну функцију одзива  $\varepsilon(\omega)$  сматра се да зависи само од фреквенције. Наведене оптичке константе изражене преко диелектричне пропустљивости:

$$n = \frac{\sqrt{\varepsilon_r + |\varepsilon|}}{\sqrt{2}}, \quad k = \frac{\sqrt{-\varepsilon_r + |\varepsilon|}}{\sqrt{2}}, \quad \alpha(\omega) = \frac{\omega \varepsilon_i(\omega)}{c_0 n(\omega)} \quad (2.11)$$

где се реални и имагинарни део диелектричне пропустљивости може изразити преко  $n$  и  $k$  као:  $\varepsilon_r = n^2 - k^2$  и  $\varepsilon_i = 2nk$ .

#### 2.4.2. Рефлексиивност и трансмитивност

Бројне информације о својствима чврстих материјала често се добијају уз помоћ спектроскопских метода које се заснивају на мерењу интензитета рефлектованог или пропуштеног (трансмитованог) зрачења кроз неку оптичку средину. Током простирања електромагнетног таласа кроз раван која дели две оптичке средине један део зрачења ће бити рефлектован, а остатак зрачења ће бити апсорбован. Коефицијент апсорпције се може дефинисати и преко

коефицијента екстинкције, односно слабљења интензитета електромагнетног зрачења ( $I$ ) приликом проласка кроз одређену средину (Ламбер-Беров закон):

$$I(x) = EE^* = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.12)$$

$$E = E_0 e^{\frac{-2\pi k}{\lambda_0} x} \quad (2.13)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.14)$$

где  $x$  представља дужину оптичког пута коју је прошао талас и  $\lambda_0$  таласна дужина зрачења у вакууму.

Коефицијент рефлексије се рачуна из комплексног индекса преламања средине:  $N = n + ik$ . За случај када зрачење пролази кроз две граничне површине и три средине, једначине се значајно усложњавају. Експериментална мерења коефицијента апсорпције средине се често користе за решавање овог проблема. За специјалан случај где су прва и трећа средина истих оптичких својстава, једноставнији облик једначине за усредњене вредности трансмитивности  $\langle T \rangle$  и рефлексивности  $\langle R \rangle$  се могу изразити као [28]:

$$\langle T \rangle = \frac{(1 - R)^2 (1 + \kappa^2 / n^2) e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (2.15)$$

$$\langle R \rangle = (1 + \langle T \rangle) e^{-\alpha d} \quad (2.16)$$

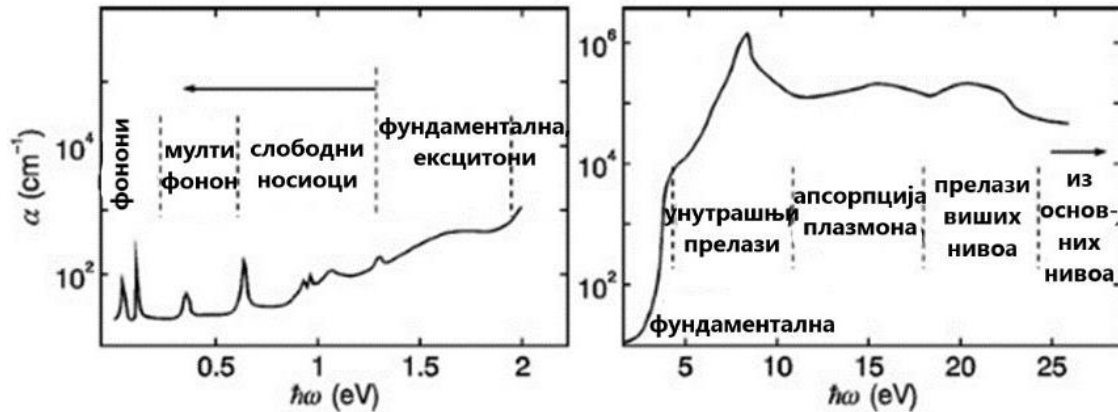
$d$  представља растојање између две паралелне површине на којима се врши преламање упадног зрачења [28].

#### 2.4.3. Физички доприноси апсорпцији полупроводника

Интеракција светлости са полупроводничким материјалом и феномени који се том приликом дешавају као што је апсорпција, су врло сложени процеси. Оптички апсорпциони спектри омогућавају одређивање великог броја параметара који карактеришу полупроводнички материјал, као што су: структура енергијских зона, величина енергијског процепа, диелектрична пропустљивост, индекс преламања, концентрација носиоца наелектрисања, времена релаксације и



других. Физички доприноси који утичу на апсорпциони спектар материјала у зависности од енергије упадног зрачења, дат је на слици 2.8.



**Слика 2.8.** Апсорпциони спектар полупроводничког материјала за широко спектар енергија упадног зрачења и интеракције које доприносе апсорпцији [28].

Процеси и феномени који највише доприносе апсорпцији у материјалу поређани по растућој енергији зрачења су:

- Релаксациони процеси у диелектрику
- Вибрација кристалне решетке (оптички фонон и мултифононски процеси)
- Формирање и кретање слободних носиоца наелектрисања (електрона и шупљина)
- Ексцитони и апсорпција енергијског процепа (фундаментална апсорпција)
- Поларизација валентних електрона и прелази између енергијских нивоа у валентној зони
- Апсорпција на плазмонима у валентној зони
- Прелази електрона из валентне зоне на више енергијске нивое у проводној зони
- Прелази електрона из нижих основних нивоа у проводну зону

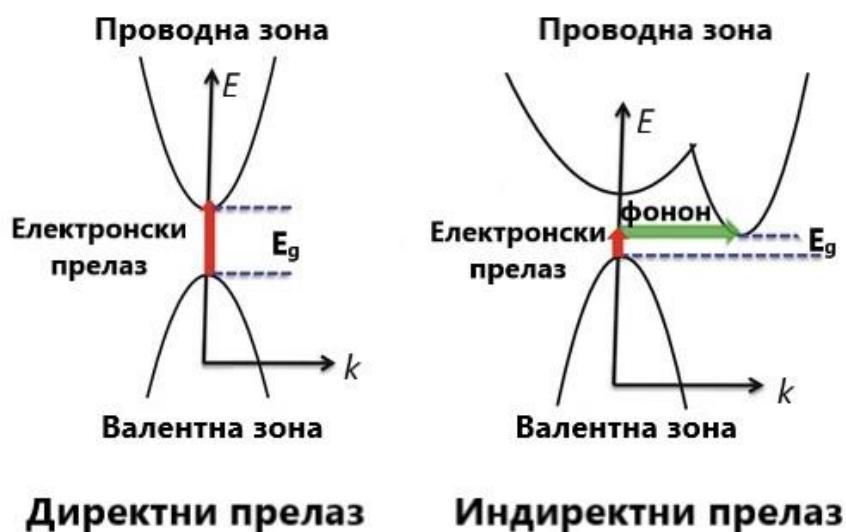
#### 2.4.4. Фундаментална апсорпција

Фундаментална апсорпција код полупроводника представља појаву апсорпције кванта зрачења која омогућава прелаз електрона из валентне у проводну зону. Минимална таласна дужина кванта светлости потребна да до таквог прелаза и дође, одређује величину енергијског процепа полупроводника. Након екситације електрона у проводну зону у валентној зони се генерише шупљина. Између ова два носиоца наелектрисања долази до Кулоновске интеракције, која доводи до корелације кретања овог пара који се назива екситон. Енергијски нивои екситона се налазе непосредно испод проводне зоне омогућујући понекад и светлости мање енергије од вредности енергијског процепа да изврши екситацију електрона из валентне у проводну зону.

Приликом процеса фундаменталне апсорпције, укупна енергија и укупни импулс (таласни вектор) морају бити очувани. Неопходно је истаћи да постоје две могуће врсте прелаза које задовољавају оба услова: (1) директни прелази у којима учествује само један фотон који је довољне енергије у прелазу и (2) индиректни прелази код којих се поред апсорпције фотона врши и апсорпција енергије из кристалне решетке (апсорпција фонона) или се предаје енергија кристалној решетки (емисија фонона). Ови процеси су шематски приказани на слици 2.9.

Коефицијент апсорпције ( $\alpha$ ) при енергију упадног фотона  $h\nu$  пропорционалан је вероватноћи за прелаз са иницијалног нивоа на финални ( $P_{if}$ ), густини електрона на иницијалном нивоу ( $n_i$ ) и густини празних стања на финалном нивоу ( $n_f$ ) [29]. Укупан коефицијент апсорпције добија се сумирањем по свим могућим прелазима за дати квант енергије:

$$\alpha(h\nu) = A \sum_{if} P_{if} n_i n_f \quad (2.17)$$



Слика 2.9. Фундаментална апсорпција при директним и индиректним електронским прелазима.

#### 2.4.4.1. Директни прелаз

До директних енергијских прелаза између зона долази када максимум валентне зоне и минимум проводне зоне имају исту вредност таласног броја  $k$ . Да ли је неки енергијски прелаз дозвољен или није зависи од симетрије енергијских нивоа почетног и финалног стања. Тако на пример прелазе између два  $s$  стања или  $s$  и  $d$  стања су забрањени пошто је разлика орбиталних квантних бројева  $\Delta l \neq 1$ . За прелазе између  $s$  и  $p$  стања кажемо да су дозвољени.

Вероватноћа прелаза  $P_{if}$  у случају директно дозвољених прелаза није зависна од енергије фотона, а коефицијент апсорпције из једначине (2.17) за **директне дозвољене прелазе** можемо изразити као [29]:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad h\nu \geq E_g \quad (2.18)$$

где  $A$  коефицијент зависи од ефективне масе електрона ( $m_e^*$ ), редуковане масе ( $m_r^*$ ), индекса преламања ( $n$ ):

$$A = \frac{e^2 (2m_r^*)^{\frac{3}{2}}}{nch^2m_e^*}$$

Код неких кристала где је валентна зона формирана од s орбитала а проводна од d молекулских орбитала, могући су директни прелази иако су они забрањени селекционим правилима. Наиме директни забрањени прелази се дешавају за вредности  $k \neq 0$ . При забрањеним прелазима вероватноћа прелаза је пропорционална  $k^2$ , а коефицијент апсорпције код **директних забрањених прелаза** има спектралну зависност облике [29]:

$$\alpha(h\nu) = A'(h\nu - E_g)^{\frac{3}{2}} \quad h\nu \geq E_g \quad (2.19)$$

а коефицијент  $A'$  у овом случају додатно зависи и од ефективне масе шупљина ( $m_h^*$ ) и има вредност:

$$A' = \frac{4}{3} \frac{e^2 (m_r^*)^{5/2}}{nch^2 m_e^* m_h^* h\nu}$$

#### 2.4.4.2. Индиректни прелази

Индиректни електронски прелази се дешавају код полупроводника где врх валентне зоне и минимум проводне зоне немају исте вредности таласног броја. Директан прелаз између таквих стања није могућ јер закон о одржању момента мора да важи. Међутим индиректан прелаз при коме ће електрон који је апсорбовао фотон, апсорбовати или емитовати фонон и на тај начин остварити услов одржања момента. У случају апсорпције фонона из кристалне решетке, енергија побуђења електрона може бити и мања од енергијског процепа, за вредност енергије апсорбованог фонона  $\hbar\Omega$ . У случају да је електрон побуђен енергијом већом за вредност  $\hbar\Omega$ , фонон ће бити емитован при прелазу из валентне у проводну зону. Вредност коефицијента апсорпције за индиректно дозвољене прелазе се рачуна као [28]:

$$\alpha_{indir} = 0 \quad h\nu < E_g - \hbar\Omega \quad (2.20)$$

$$\alpha_{indir} = \frac{A(h\nu - E_g + \hbar\Omega)^2}{\exp\left(\frac{\hbar\Omega}{k_B T}\right) - 1} \quad h\nu > E_g + \hbar\Omega \quad (2.21)$$

$$\alpha_{indir} = \frac{A(h\nu - E_g + \hbar\Omega)^2}{\exp\left(\frac{\hbar\Omega}{k_B T}\right) - 1} + \frac{A(h\nu - E_g - \hbar\Omega)^2}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\Omega}{k_B T}\right)} \quad E_g + \hbar\Omega \geq h\nu \geq E_g - \hbar\Omega \quad (2.22)$$

Ако је индиректан прелаз забрањен, онда је коефицијент апсорпције пропорционалан [28]:

$$\alpha'_{indir}(h\nu) \sim A' \frac{(h\nu - E_g + \hbar\Omega)^3}{\exp\left(\frac{\hbar\Omega}{k_B T}\right) - 1} \quad E_g - \hbar\Omega < h\nu < E_g + \hbar\Omega \quad (2.23)$$

На крају расправе о директним и индиректним прелазима, згодно је да се сажму једначине (2.18) и (2.19) које нам дају величину коефицијента апсорпције за директне дозвољене и директне забрањене прелазе као и једначине (2.22) и (2.23) које нам дају то исто само за индиректне прелазе [29]:

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g)^n \quad (2.24)$$

где је  $n = 1/2$  за директан дозвољен, а  $n = 3/2$  за директан забрањен прелаз.

$$\alpha(h\nu) = B \frac{(h\nu - E_g \pm \hbar\Omega)^r}{h\nu} \quad (2.25)$$

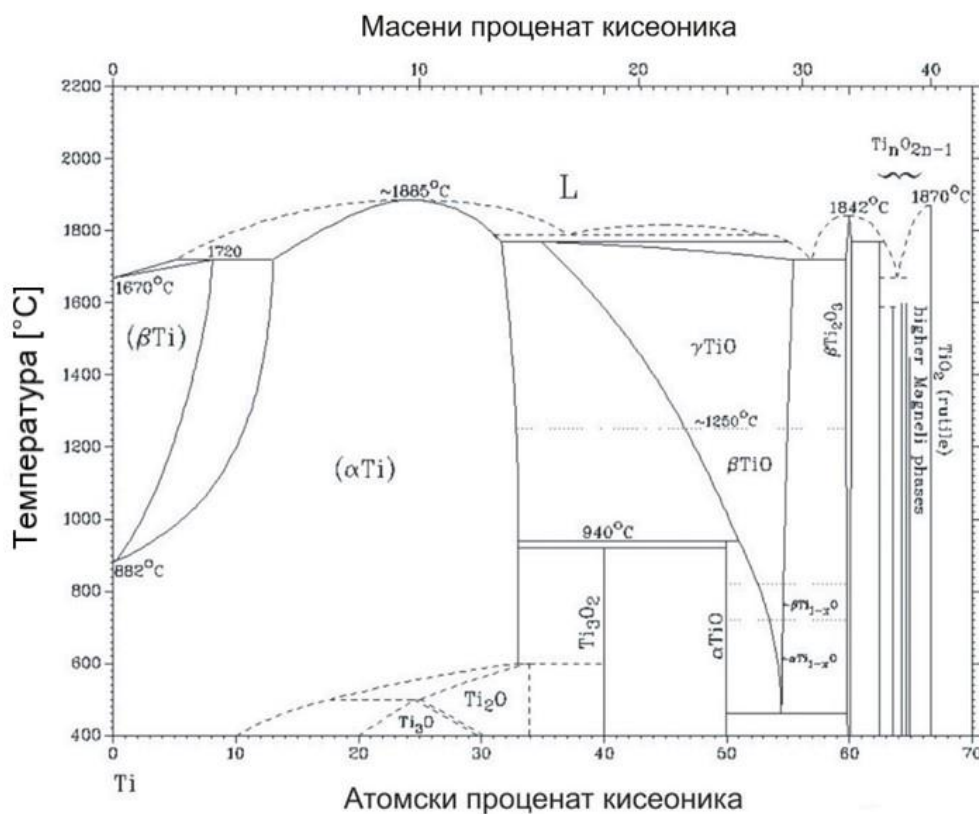
где је  $r = 2$  за индиректан дозвољени, а  $r = 3$  за индиректни забрањени прелаз.

Из ове две једначине може се одредити вредност енергијског процепа ако експериментално израчунамо коефицијент апсорпције. Линеарном екстраполацијом зависности  $\sqrt[n]{\alpha}$  од  $h\nu$  до апсцисне осе, добија се вредност за директно дозвољени односно забрањени енергијски процеп [29]. Исто тако линеарном екстраполацијом зависности  $\sqrt[r]{\alpha h\nu}$  од  $h\nu$  могу се добити вредности енергијског процепа за индиректне прелазе.

### 3. ТАНКИ СЛОЈЕВИ TiO<sub>2</sub>

#### 3.1. Нестехиометријски оксиди титана

Код танких слојева добијених физичким методама депоновања, у зависности од параметара депоновања и термодинамичких услова који се том приликом успостављају, честа је појава да се поред стехиометријског TiO<sub>2</sub> формирају и нестехиометријске форме: TiO<sub>x</sub> (0.8 < x < 1.3), Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или нека од такозваних Мењелијевих фаза Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> ( или TiO<sub>x</sub> 1,75 < x < 2,90). На слици 3.1. приказан је фазни дијаграм оксида титана у зависности од температуре и количине уграђеног кисеоника при синтези материјала.



Слика 3.1. Фазни дијаграм Ti-O [30].

TiO<sub>x</sub>, где је 0.8 < x < 1.3, сматра се титан моноксидима и врло је специфична, јер истовремено садржи ваканције на местима предвиђеним и за анјоне и за

катјоне. Распоред шупљина зависи од стехиометрије и термичког третмана [31]. У зависности од распореда шупљина TiO се јавља у две модификације: неуређена кубна и уређена моноклинична. Због директних Ti–Ti веза титан монооксид има проводност поредиву са металом. Специфична отпорност код TiO је  $4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$

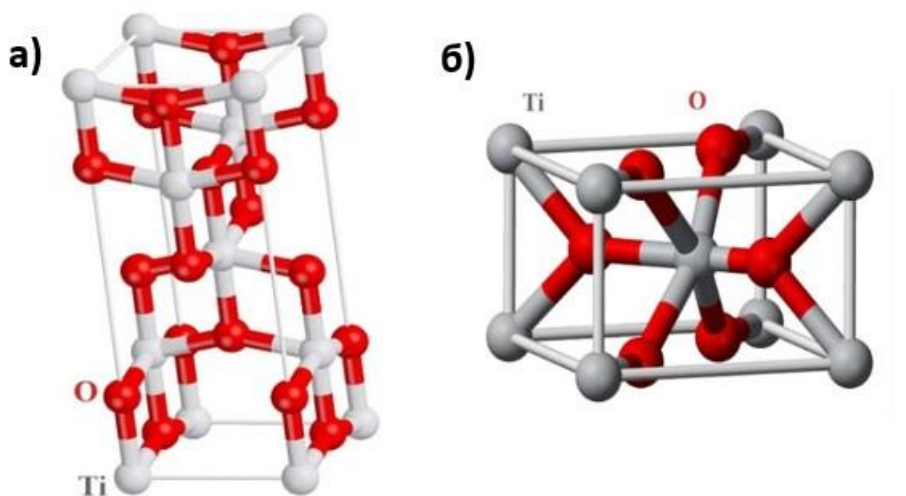
Мањелијеве фазе ( $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ,  $3 \leq n \leq 10$ ) су плаво-црни оксиди који имају широку примену због проводности поредиве са графитом и отпорности на корозију, тако да су њихове електричне и магнетне особине доста испитиване [32]. Њихова структура је необична и изводи се из структуре рутила,  $\text{TiO}_2$  која представља деформисано најгушће паковање  $\text{O}^{2-}$  где  $\text{Ti}^{4+}$  попуњава сваку другу октаедарску шупљину. Како се вредност  $n$  смањује, удео попуњености октаедарских шупљина у Мањелијевим фазама се повећава, тако да се ланци октаедра скраћују и после сваког  $n$ -тог октаедра модификују повезивањем преко заједничких равни [31].

### 3.2. Титан (IV)-оксид

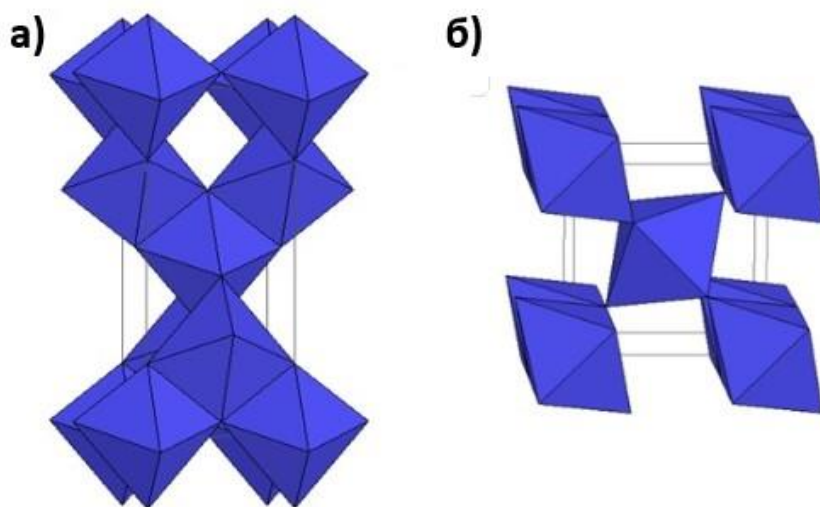
Титан (IV)-оксид ( $\text{TiO}_2$ ) је најраспрострањенији и због широких могућности примене, најиспитиванији титанов оксид. Најзаступљеније кристалне форме у којима се титанијум диоксид јавља су: рутил, анатас и брукит. Рутил је експериментално и теоријски најистраженија фаза  $\text{TiO}_2$  пре свега због своје највеће заступљености у природи. Рутил је и најстабилнија модификација  $\text{TiO}_2$  и једина која опстаје на вишим температурама (преко  $800^\circ \text{C}$ ). Анатас и брукит су мање изучаване форме  $\text{TiO}_2$  због своје мање заступљености у природи и због тешкоћа које се јављају приликом синтезе запреминских кристала [29,33].

На слици 3.2 приказане су јединичне ћелије анатас (а) и рутил (б) кристалних форми. Јединична ћелија анатас представља запремински центрирану тетрагоналну Бравеову решетку. Конвенционална јединична ћелија анатаса садржи 4  $\text{TiO}_2$  јединице, дефинисане помоћу три кристалографска параметара: параметара решетке ( $a$  и  $c$ ) и једним унутрашњим параметром који дефинише положај атома кисеоника,  $u = d_2/c$ , где је  $d_2$  дужина вертикалне Ti–O везе [29].

Јединична ћелија рутила је тетрагонална а параметри за обе врсте јединичних ћелија дати су у табели 3.1.



Слика 3.2: Атомски приказ јединичних ћелија: анатас (а), рутил (б).



Слика 3.3: TiO<sub>6</sub> октаедарска структура: анатас (а), рутил (б).

Структуре анатаса и рутила могу се представити уз помоћ деформисаних TiO<sub>6</sub> октаедара, где је сваки Ti<sup>4+</sup> јон окружен са шест O<sup>2-</sup> јона (слика 3.3). Дисторзија октаедара се дешава због чињенице да су два O атома мало више удаљена од централног Ti атома, него преостала четири [34]. Ова деформација је израженија код анатас кристалне форме па је јединична ћелија већа него код рутила. Разлика



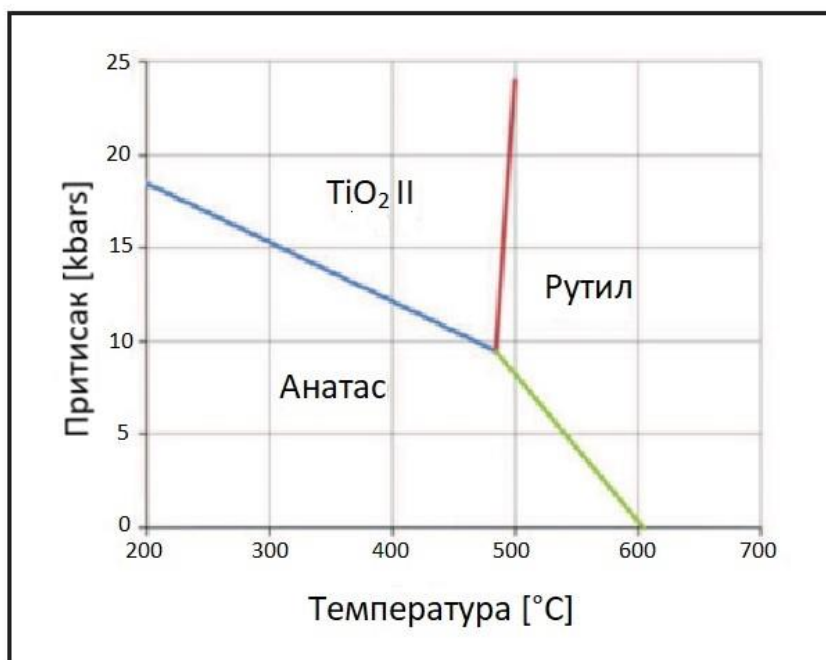
између ових кристалних форми је по начину паковања  $\text{TiO}_6$  октаедара. Код анатаса сваки октаедар дели рогљеве и четири ивице са суседним октаедрима формирајући цик-цак ланац (слика 3.3 а). Код рутила, који представља најстабилнију форму титанијум диоксида, сваки октаедар дели рогљеве и две ивице са суседним октаедрима, формирајући линеарни ланац (слика 3.3 б). Услед оваквог слагања октаедара и разлика у дужини  $\text{Ti-Ti}$  везе, анатас има мању густину ( $3830 \text{ kg m}^{-3}$ ) од рутила ( $4240 \text{ kg m}^{-3}$ ) [35]. За разлику од анатаса и рутила који имају тетрагоналну кристалну структуру, брукит има ромбичну.

**Табела 3.1.** Главне особине анатас и рутил кристалних форми  $\text{TiO}_2$

| Особина                              | Анатас                      | Рутил                     |
|--------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| Кристална структура                  | Тетрагонална                | Тетрагонална              |
| Број молекула по јединичној ћелији   | 4                           | 2                         |
| Параметри решетке (nm)               | a = 0.3785<br>c = 0.9514    | a = 0.4594<br>c = 0.2959  |
| Просторна група                      | $I4_1/amd$                  | $P4_2/mnm$                |
| Запремина ћелије ( $\text{nm}^3$ )   | 0.1363                      | 0.0624                    |
| Густина ( $\text{kg/m}^3$ )          | 3894                        | 4250                      |
| Дужина $\text{Ti-O}$ везе (nm)       | 0.1937 (4)<br>0.1965 (2)    | 0.1949 (4)<br>0.1980 (2)  |
| $\text{O-Ti-O}$ угао између веза     | $77.7^\circ$ - $92.6^\circ$ | $81.2^\circ$ - $90^\circ$ |
| Индиректни енергијски процеп (eV)    | 3.23-3.59                   | 3.02-3.24                 |
| Индекс преламања                     | 2.49-2.54                   | 2.79-.2.9                 |
| Растворљивост у HF                   | Растворљиво                 | Нерастворљиво             |
| Растворљивост у $\text{H}_2\text{O}$ | Нерастворљиво               | Нерастворљиво             |
| Тврдоћа (Mohs)                       | 5.5-6                       | 6-6.5                     |

У великом броју радова приказано је да је рутил фаза стабилнија у односу на анатас, што је и потврђено термодинамичким прорачунима [36,37]. Ова разлика у термодинамичкој стабилности значи да је прелаз из анатас у рутил фазу

иреверзибилан процес тј. да рутил не може да пређе у анатас кристалну форму. Анатас фаза је у кристалној форми нестабилнија од рутила захваљујући својој већој запремини кристалне решетке као и већој дисторзији која се јавља између  $\text{TiO}_6$  октаедара. Међутим код нано-честица малих димензија (испод 10 nm) показало се да је анатас кристална фаза стабилнија што се приписује утицају површинских ефеката [38]. Прелаз између анатас у рутил кристалну фазу дешава се на повишеним температурама, али овај прелаз нема једну тачно одређену температуру. Температура прелазу зависи од начина формирања танког слоја и методе депоновања која је коришћена при његовом формирању, као и од услова накнадног одгревања и других механичких параметара као што је притисак, допирање итд [31]. На слици 3.4 приказане су граничне вредности фазног прелазу  $\text{TiO}_2$  у зависности од температуре одгревања и радног притиска.



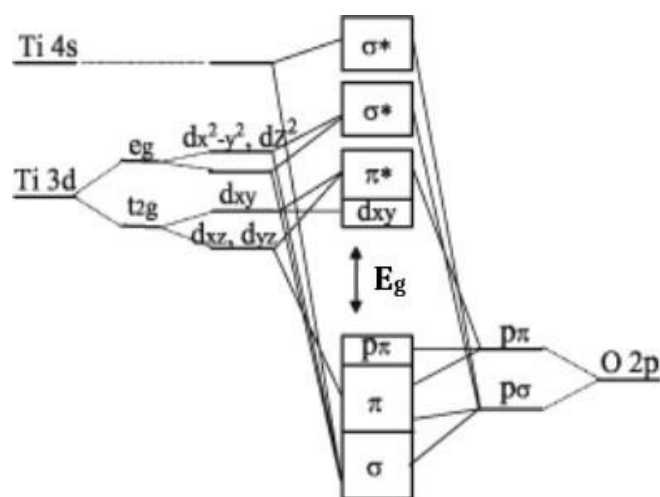
**Слика 3.4.** Граничне вредности фазних прелазу  $\text{TiO}_2$  у зависности од температуре одгревања и притиска [39].

Сумирано, главне разлика међу карактеристикама анатас и рутил фазе су: величина кристала који је већи код анатаса, праг апсорпције који је код анатас фазе

нижи и фотокаталитичка активност анатаса, која је већа у односу на ону регистровану код рутила.

### 3.3. Електронска структура $\text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2$  представља полупроводник n-типа. И код анатас и код рутил кристалне форме валентна зона је доминантно формирана од O 2p стања и у мањем делу O 2s стања. Такође услед хибридизације са празним Ti 3d/4sp стањима проводне зоне, валентна зона има и њихов карактер [40,41]. Проводна зона је састављена од 3d и 4sp орбитала титанијума као што је и приказано на слици 3.5. Метална d стања, у складу са теоријом кристалног поља, се цепају на регионе  $e_g$  и  $t_{2g}$  који је састављен од стања:  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$ . Орбитале кисеоника O 2p састоје се од две компоненте:  $p_\pi$  и  $p_\sigma$ . Да је веза између атома у молекулу  $\text{TiO}_2$  само јонског карактера, енергијски процеп између попуњених O 2p стања и празних Ti 3d стања би био око 15 eV [42]. Експериментално утврђене вредности енергијског процепа код анатас и рутил кристалних форми износи приближно 3.2 eV односно 3.1 eV редом, па се у овом случају мора узети у обзир мешање јонске и ковалентне везе у кристалима  $\text{TiO}_2$  [42,43].



Слика 3.5. Шематски приказ структуре електронских стања  $\text{TiO}_2$ .

Настанак кисеоникових ваканција у танким слојевима као и појава  $Ti^{3+}$  јона доводи у кристалима  $TiO_2$  до појаве новог енергијског нивоа који се налази око  $1eV$  испод Фермијевог [44]. Треба напоменути да и поред великог броја истраживања која су рађена на ову тему, електронска структура  $TiO_2$  и даље није потпуно утврђена као и да постоје значајне разлике између вредности енергијског процепа које су одређене теоријским прорачунима и добијених експериментом. Оно о чему се већина аутора слаже је да електронска структура и енергијски нивои дефеката који се јављају у оквиру ње зависи од начина синтезе танких слојева [41].

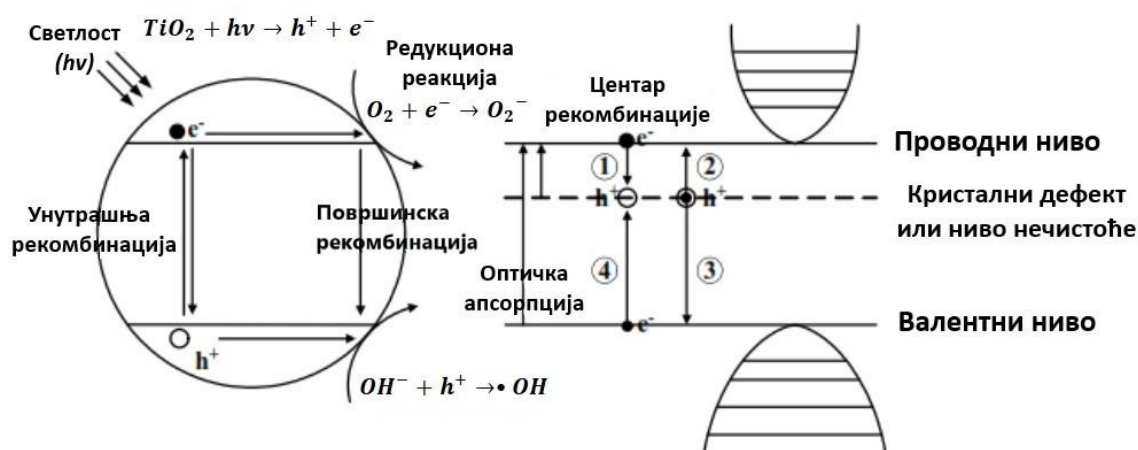
### 3.4. $TiO_2$ као фотокатализатор

Титан (IV)-оксид је нашао примену у многим областима, али је најинтересантнији због могућности примена у фотокаталитичким процесима. Уопштено говорећи, процес започиње након апсорпције светлости одговарајуће енергије на површини танког слоја. У  $TiO_2$  слоју долази до раздвајања наелектрисања, односно до прелаза електрона из валентне у проводну зону уз истовремено формирање шупљине у валентној зони. Створени слободни носиоци наелектрисања затим могу ступити у даље оксидо-редукционе реакције са различитим атомима и молекулима адсорбованим на површини полупроводника.

#### 3.4.1. Механизми фотокатализе за чисте и допиране танке слојеве $TiO_2$

Фотокаталитичка активност танког слоја одвија се у присуству адсорбованих радикала на површини материјала. Ови радикали представљају изразито оксидационе елементе који садрже слободне електроне и настају у процесима између адсорбоване воде или молекула кисеоника на површини и фото-генерисаних електрона и шупљина у материјалу. На слици 3.6 дат је шематски приказ генерисања парова електрона и шупљина као и оксидо-редукционих процеса који се дешавају том приликом на површини. Фото-генерисани носиоци наелектрисања настају када  $TiO_2$  кристал апсорбује зрачење које има већу енергију

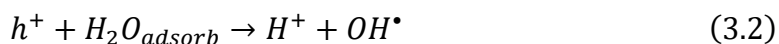
од енергијског процеса, који износи приближно 3.2 eV за чист  $TiO_2$  и одговара ултра-љубичастом делу спектра таласних дужина 290-380 nm. Након тог процеса, електрони бивају ексцитовани из валентне у проводну зону, остављајући фотоиндуковане шупљине у валентној зони. Електрон у проводној зони делује као редукционо средство за акцепторе електрона, док шупљине врше оксидацију донора електрона.



**Слика 3.6.** Механизми фотокаталитичке разградње загађивача и рекомбинације носиоца наелектрисања код  $TiO_2$ . На слици је означено: 1 - процес заробљавања електрона, 2 – емисија електрона, 3 – заробљавање шупљине, 4 – емисија шупљине.

Фотокаталитичка разградња органских компоненти на површини  $TiO_2$  се одвија у оквиру два процеса: директном оксидацијом органских молекула слободним или трапованим шупљинама ( $h^+$ ) или њиховом индиректном оксидацијом реактивним оксидационим врстама ( $O^{\bullet}$  - супероксид,  $OH^{\bullet}$  - хидроксил радикал) које су формиране у редукционим процесима слободних или трапованих електрона ( $e^-$ ) [45]. Пример реакција које описују механизме настанка реактивних радикала индукованих светлосним зрачењем и њихове активности у воденим растворима или у гасној средини су:





у којима тачке представљају неупарене електроне,  $h^+$  - фото-индуковане шупљине у валентној зони и  $e^-$  - фото-индуковане електроне у проводној зони.

Настајање позитивних и негативних носиоца наелектрисања уз помоћ UV/Vis зрачења се дешава паралелно са рекомбинационим процесима.  $TiO_2$  има релативно спорију брзину рекомбинације носиоца наелектрисања у поређењу са другим полупроводницима, као на пример  $Fe_2O_3$ , што се приписује бољој дифузији шупљина код  $TiO_2$  [46]. Раздвајање носиоца наелектрисања се може поспешити присуством локализованих стања у оквиру енергијског процепа која могу послужити као места за траповање фото-индукованих електрона или шупљина [47,48].

Да би учествовали у хемијским реакцијама фото-индукованим паровима електрона и шупљина потребно је време живота веће од 0.1 ns [39]. На врло ниским температурама од око 90 K, забележено је време живота формираних парова електрон-шупљина од по неколико сати [49]. У присуству одређених реактивних молекула апсорбованих на површини катализатора, генерисани носиоци наелектрисања могу да дифундују ка њима и учествују у реакцији којом настају радикали пре него да изврше рекомбинацију [50–52].

#### 3.4.2. Улога ваканција кисеоника у танком слоју $TiO_2$

Код нестехиометријских форми титан (IV)-оксида, који се генерално означавају као  $TiO_{2-x}$ , недостатак кисеоника може да уведе нова енергијска стања у оквиру енергијског процепа  $TiO_2$  која се налазе мало испод проводне зоне [53–56]. Са друге стране код редуктованих  $TiO_2$  танких слојева ( $TiO_2$  са ваканцијама кисеоника) показано је да шупљине имају дуже време живота због смањеног броја рекомбинационих центара [57]. Структурална несавршеност  $TiO_2$  кристалне решетке код танких слојева доводи до настанка енергијских нивоа који

представљају центре траповања наелектрисања. Ова нова стања могу постати рекомбинациони центри што доводи до смањења концентрација електрона и шупљина [58]. Траповање шупљина на површини  $\text{TiO}_2$  повећа фото-индуковану реактивност материјала [48].

У обимној студији [59] прорачунима уз помоћ теорије функционала густине (DFT) покушано је да се објасни веза између фото-активности  $\text{TiO}_2$  и редукције кисеоника у решетки. Претпостављено је да ваканције кисеоника доводе до појаве  $\text{Ti}_{3d}$  дефектних стања у енергијском процепу. Појава  $\text{Ti}$  интерстицијала, у деловима слоја близу површине, је одговорна за настанак дефектних стања у енергијском процепу и ова дефектна (или донорска) места играју важну улогу у површинским хемијским реакцијама и реактивности као што је на пример давање електрона потребног за  $\text{O}_2$  апсорпцију и дисоцијацију.

### 3.5. Допирање танких слојева $\text{TiO}_2$

Фотокаталитичка активност танких слојева  $\text{TiO}_2$  у видљивом делу спектра се између осталих метода може постићи и допирањем материјала. Допирање металним јонима (Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Nb, V, Fe, Ru, Au, Ag, Pt) [60–64] у  $\text{TiO}_2$  матрицу, изазива настанак нових енергијских стања у оквиру енергијског процепа  $\text{TiO}_2$ . Са новонасталих енергијских стања дефеката, електрон може бити побуђен у проводну зону фотоном енергије мањом од величине енергијског процепа. Додатна корист од допирања  $\text{TiO}_2$  прелазним металима је и боље траповање електрона које смањује брзину рекомбинационих процеса између парова електрона и шупљина. Допирање са неметалима (N, S, C, B, P, I, F) [18,47,48,53,54,61,65,66] може да доведе до изолованих енергијских стања нечистоћа изнад валентне зоне, па се тиме смањује потребна енергија да би електрони прешли у проводну зону. Нека истраживања сугеришу да при допирању са азотом, у близини валентне зоне долази до хибридизације  $\text{N}_{2p}$  и  $\text{O}_{2s}$  стања [67].

### 3.5.1. Допирање неметала

Код  $\text{TiO}_2$  фотокатализатора који су допирани неметалима главни проблем тренутно представља чињеница да је њихова активност много мања под видљивом светлошћу него под УВ зрачењем [68–70]. Приликом уградње допираног атома или јона у кристалну структуру може доћи до нарушавања баланса наелектрисања у кристалу. Постоји неколико начина којима се може одржати баланс наелектрисања ако се анјон у кристалној решетци замени анјоном веће валенце: (1) катјони који су у кристалној структури оксидују до стања већег наелектрисања; (2) ваканције анјона доводе до одвођења негативног наелектрисања из кристала и (3) интерстицијали катјона у облику у ком уводе додатно позитивно наелектрисање у кристалу.

Код стехиометријског  $\text{TiO}_2$  први случај није могућ пошто  $\text{Ti}$  је већ у свом максималном валентном стању  $4+$ . У нестехиометријском  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  јони могу бити оксидовани увођењем анјона веће валенце. На примеру азота, већа валенца  $\text{N}$  – допанта у поређењу са анјонима кисеоника у решетки, може бити компензована формирањем ваканција кисеоника и/или  $\text{Ti}$  у интерстицијалним местима [71]. Ваканције кисеоника у кристалу, без присуства  $\text{N}$  – допанта могу да изврше редукцију  $\text{Ti}^{4+}$  на  $\text{Ti}^{3+}$  и заузимање  $\text{Ti}$   $3d$  електронских стања.

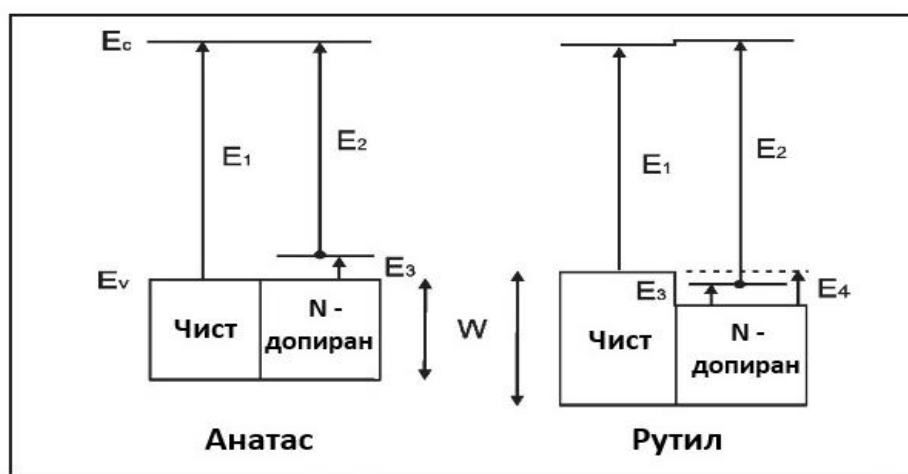
$\text{Asahi}$  и сарадници [18] су теоријски проучавали замену атома кисеоника у решетки  $\text{TiO}_2$ , атомима неметала:  $\text{C}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{F}$  и  $\text{P}$ . Резултат израчунатих густина стања за анатас форму  $\text{TiO}_2$  указују да супституционално допирање уз помоћ атома азота је ефикасније због мешања азотових енергијских  $2p$  стања са  $2p$  стањима кисеоника, што доводи до значајног смањења у ширини енергијског процепа. Слични израчунати резултати добијени су и за допирање сумпором, али недостатак код допирања сумпором представља његов велики јонски радијус. Допирање угљеником је показало велики потенцијал у смањењу енергијског процепа  $\text{TiO}_2$  [65,72]. Угљеник као допирани елемент може да повећа фото-осетљивост материјала тако што у ексцитованом стању уз помоћ видљиве светлости повећава број електрона у проводној зони  $\text{TiO}_2$ . Међутим, истраживања су показала неке



недоследности у случају угљеника као допанта и различите резултате у побољшању фотокаталитичке активности  $\text{TiO}_2$  [73–75].

### 3.5.2. Фотокаталитичка активност азотом допираног $\text{TiO}_2$

Допирање танких слојева  $\text{TiO}_2$  азотом све више привлачи пажњу научника због одређених предности које азот има у односу на друге атоме неметала или метала приликом уградње у  $\text{TiO}_2$  решетку. Првенствено, његов јонски радијус је врло сличан кисеониковом па се лако уграђује у решетку а методе допирања азота су једноставније и економичније од метода које се примењују за допирања атома и јона метала у решетку. Приликом истраживања танких слојева  $\text{TiO}_2$  допираних азотом показало се да велику улогу у оптичким и фотокаталитичким својствима материјала игра место уградње депонованог јона у решетку.



**Слика 3.7.** Шематски приказ структуре енергијског процела код азотом допираних анатас и рутил  $\text{TiO}_2$ , рачунате DFT методом [76].

Бројне научне групе покушавају да истраже порекло феномена различитих фотокаталитичких својстава анатас и рутил кристалне форме  $\text{TiO}_2$  изазваних супституционалном уградњом азота у решетку. Di Valentin и сарадници [76] су уз помоћ теорије функционала густине израчунали да у оба полиморфна стања  $\text{TiO}_2$

настају локализована N 2p стања незнатно изнад врха O 2p валентне зоне. Код анатаса ова нова енергијска стања изазивају црвени померај у апсорпционом спектру, према делу видљивог зрачења. Код рутила овај ефекат је умањен контракцијом O 2p нивоа услед присуства азота. Промена електронске структуре рутила након допирања азотом као резултат има повећање укупне енергије прелаза и повећање енергијског процепа (слика 3.7). Постоје три различита начина на који се описују механизми промена у ширини енергијског процепа код TiO<sub>2</sub> допираних азотом [77]: (1) сужавање енергијског процепа; (2) нови енергијски нивои нечистоћа у оквиру енергијског процепа и (3) преко промена које новонастале ваканције кисеоника уносе у електронску структуру.

Asahi и сарадници [18] су испитивали сужавање енергијског процепа и закључили да N 2p стања врше хибридизацију са O 2p стањима у азотом допираној анатас кристалној форми TiO<sub>2</sub> из разлога што су њихови енергијски нови врло близу. Хибридизација та два нивоа доводи до сужавања енергијског процепа и фотокаталитичке активности N- TiO<sub>2</sub> у области видљивог зрачења.

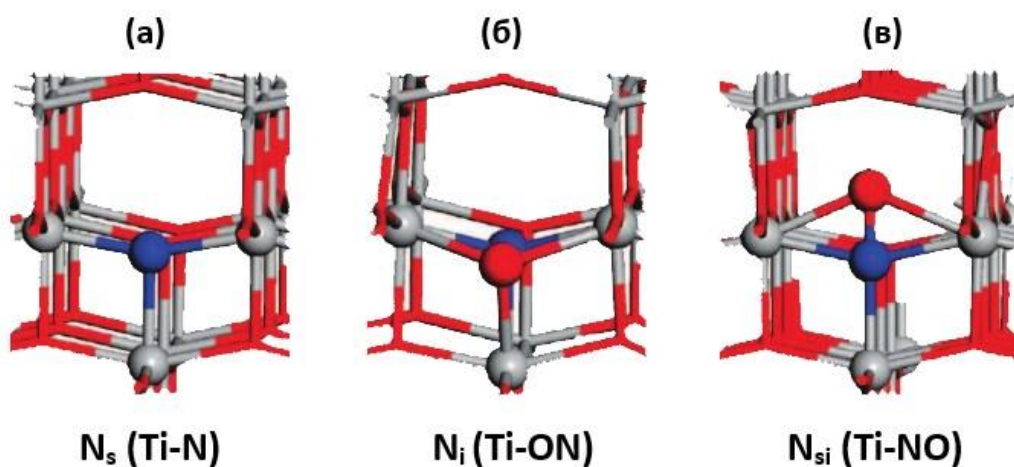
Истраживања која су усмерена на енергијске нивое нечистоћа су показала да кисеоникова места у решетки на којима је азот супституционално уграђен формирају изоловане енергијске нивое изнад валентне зоне. Озрачивање УВ зрачењем ексцитује електроне како у валентну зону тако и на енергијске нивое нечистоћа [78]. Међутим нека од истраживања су показала да озрачивање видљивим зрачењем ексцитује електроне само на енергијске нивое нечистоћа [47]. Супротно појави плитких акцепторских стања мало изнад валентне зоне код супституционално уграђеног азота, код TiO<sub>2</sub> где се азот уградио интерстицијски у решетку, јављају се изолована енергијска стања нечистоће на средини енергијског процепа (око 0.7 eV изнад валентне зоне). Ови енергијски нивои нечистоћа су већином хибридизовани са N 2p и O 2p стањима [67,79].

Проучавајући утицај ваканција кисеоника на својства енергијског процепа N-TiO<sub>2</sub>, Ihara и сарадници [80] су дошли до закључка да кисеоником дефицитарна места у решетки која се формирају на границама зрна имају значајну улогу у побољшању фотокаталитичке активности материјала под видљивом светлошћу.

Азот који се уграђује у делове решетке која су дефицитарна кисеоником је важан као блокатор за накнадну оксидацију N-TiO<sub>2</sub>.

### 3.5.3. Улога места допирања азота у кристалној решетки

Азот у кристалној решетки TiO<sub>2</sub> може да заузме супституцијско (N-Ti-O или Ti-O-N) или интерстицијско место ( $\pi^*$  карактер NO). На слици 3.8 приказане су структуре TiO<sub>2</sub> решетке у зависности од места и начина уграђеног азота: (а) супституционални N<sub>s</sub> где атом азота замењује кисеоников атом у решетки; (б) интерстицијски азот, N<sub>i</sub>, где је азотов атом уграђен као интерстицијал а кисеоников атом је померен из своје првобитне позиције; (в) супституционално-интерстицијски азот, N<sub>si</sub>, где азотов атом заузима исто место у решетки као у случају супституционалног азота, N<sub>s</sub>, а кисеоников атом заузима интерстицијско место у решетки [54].



**Слика 3.8.** Три начина уградње азота у TiO<sub>2</sub> кристалну решетку:

(а) супституционално, (б) интерстицијски и (в) супституцијско-интерстицијски.

Разлике између супституционално и интерстицијски уграђеног азота у анатас кристалној структури TiO<sub>2</sub> истражене су како теоријски, коришћењем теорије функционала густине, тако и експериментално коришћењем електронске

парамагнетне резонанце (EPR), спектроскопијом фотоелектрона (XPS) и мерењима фотолуминисценције [19,70]. Нађено је да физичке разлике при различитом начинима синтезе материјала имају велики утицај на природу допираног азота. XPS анализа је нарочито корисна метода за одређивање начина уградње допираног азота у кристалну решетку, али у литератури постоје значајне разлике у тумачењима спектра и позиција где се јављају енергије везе азотових допираних стања, као и њиховог утицаја на фотокаталитичку активност N- TiO<sub>2</sub>.

У већ поменутом истраживању [18] закључено је да допирани атоми азота који су одговорни за сужавање енергијског процепа показују енергију везе N 1s на 396 eV. Ова вредност приписује се супституционално уграђеном N<sup>-</sup> који представља активни допант у материјалу. У свом раду су нагласили да у случају интерстицијски допираног азота као и комбинацији интерстицијског и супституционално уграђеног азота нема повећања у фотокаталитичкој активности TiO<sub>2</sub>. Такође у раду Lee-а и сарадника [48] закључено је да атоми азота супституционално уграђени у TiO<sub>2</sub> кристалну решетку повећавају фотокаталитичку активност узорака под видљивим зрачењем.

За разлику од претходних резултата, Peng и сарадници [54] су закључили да најбољи фотокаталитички ефекат у видљивом делу спектра се добија синергијом супституционално и интерстицијски уграђеног азота у N-TiO<sub>2</sub>. Сличне резултате приказали су Dong и сарадници [79].

## 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНЕ МЕТОДЕ

### 4.1. Методе депоновања танких слојева

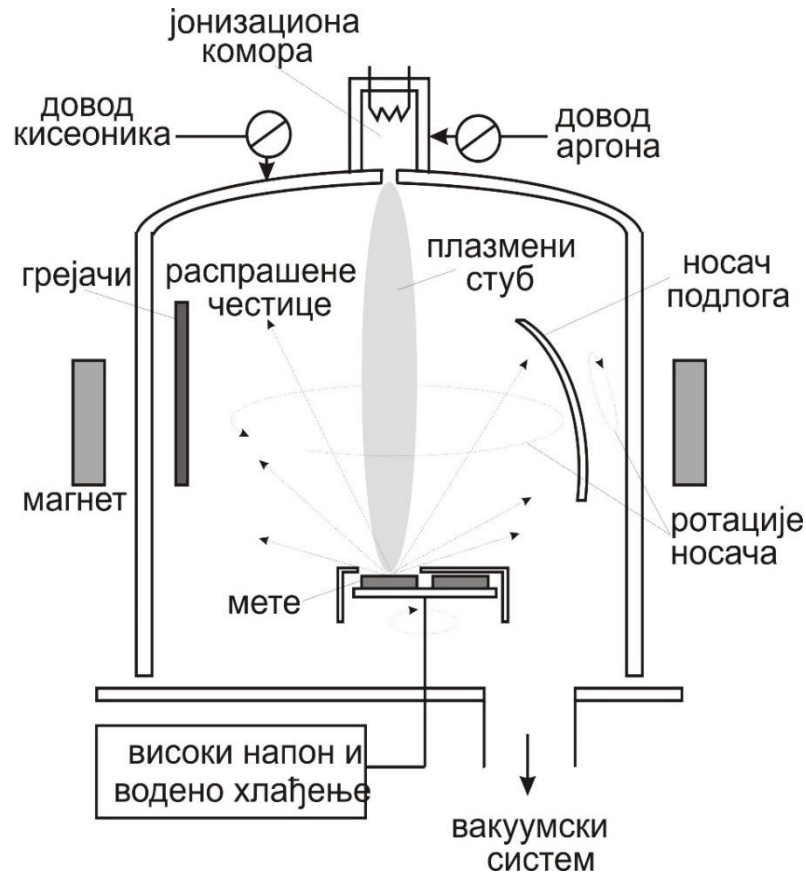
Физичке методе за депоновање танких слојева су напаравање и јонско распрашивање. Ове две методе се разликују по томе што користе различите физичке процесе за превођење материјала из чврсте у парну фазу. Депоновање танких слојева физичким методама врши се у вакууму.

#### 4.1.1. Реактивно распрашивање јонским снопом

Распрашивање је процес у којем се честице (атоми, јони и молекули) материјала избацују са површине, бомбардовањем одговарајуће мете јонима неког тежег инертног гаса довољне енергије (1 - 5 keV), и њиховим депоновањем на одговарајућу подлогу. Основни услов за реализацију процеса распрашивања је убрзање јона јонизованог гаса према мети. Најстарије и најједноставније решење за технику распрашивања је диодно распрашивање једносмерним напоном (DC), које се заснива на пражњењу између две електроде на малом растојању. Катода је материјал који се распрашује, док је анода подлога која се хлади.

Други начин за распрашивање материјала са подлоге је уз помоћ јонског снопа. Јонски сноп настаје у јонизационој комори у којој се налази влакно од танталове жице, кроз које протиче струја јачине од 70 до 90 А. Загревањем влакна долази до емисије електрона у јонизационој комори, која је на позитивном потенцијалу, и настанка позитивних јона аргона. Јони аргона потом улазе у комору за распрашивање и настаје плазмени стуб који се колимише и усмерава ка носачу мете уз помоћ спољних магнета. Између мете и подлоге која се хлади и на којој се мета налази постоји разлика потенцијала тако да мета има улогу катоде. Када јони стекну довољну кинетичку енергију почињу да распрашују мету. Атоми избачени са катоде тј. мете, скупљају се на подлози и формирају танки слој. Уређај који је

коришћен за депоновање танких слојева шематски је приказан на слици 4.1. Уређај омогућава континуалне промене катодног напона од 0.1 до 2 kV и струје на мети до 1A. Носач подлоге има могућност ротације око сопствене осе и око осе коморе што омогућава униформност дебљине депонованих слојева.



**Слика 4.1:** Шематски приказ уређаја BALZERS BA 510 Automatic.

#### 4.1.2. Реактивно распрашивање уз помоћ радио-фреквентног пражњења

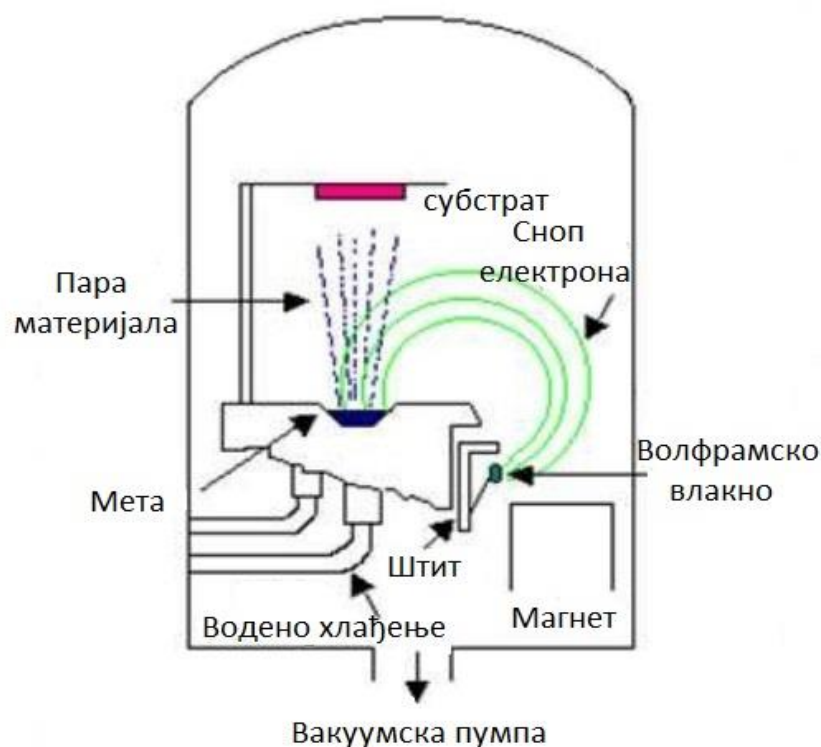
Поред јонизације гаса у јонизационој комори уз помоћ електрона, формирање јона гаса којим се бомбардује мета може да се изведе и електромагнетним пражњењем у гасу. Значајан успех у распрашивању изолатора постигнут је коришћењем радиофреквентног пражњења (RF). Показано је да стандардни извори са напоном већим од 10 MHz (најчешће 13,56 MHz) може да се користи за распрашивање мете причвршћене за металну катоду. Додатно

магнетно поље одржава и стабилизује пражњење. Метода радиофреквентног распрашивања се користи за депоновање танких слојева диелектрика (стакла, силицијум диоксида и керамике), метала са високом тачком топљења (Ti,W) и полупроводничких материјала.

#### 4.1.3. Напаривање помоћу снопа електрона

Извори за испаривање електронским бомбардовањем се користе за испаривање једно и више-компонентних материјала са високом тачком топљења. Код депоновања танких слојева методом вакуумског напаривања, испаривање материјала се врши помоћу електростатички фокусираног електронског топа. У електронском топу електрони настају термоелектронском емисијом са влакна. Тако добијени електрони се убрзавају разликом потенцијала (5 – 10 kV) између волфрамског влакна и носача материјала за испаривање. Заједно са убрзавањем електрона ка мети уз помоћ магнетног поља врши се и њихово скретање за  $270^\circ$  и тако упућују на материјал који се налази у водом хлађеном тиглу. Једна од карактеристика ове методе и извора електрона је могућност постизања високих температура до приближно  $3500^\circ\text{C}$  и могућност грејања узорка само по површини. У зависности од конструкције електронског топа и начина убрзавања електрона метода напаривања уз помоћ електронског снопа се јавља у више облика. Примена извора је значајна за депоновање материјала високе чистоће.

Током експерименталних истраживања представљених у овом раду, на уређају за напаривање уз помоћ електронског снопа, прстенасто волфрамско влакно и заштитник, налазе се на  $-4\text{ kV}$ . Носач материјала за испаривање је на потенцијалу земље. У току депоновања, струја емисије влакна је између 50 и 60 mA. Температура подлоге подешава се помоћу другог електронског топа. Брзина напаривања се подешава снагом напајања извора и мери се уз помоћ кварцног кристала. Минималне брзине депозиције код метода напаривања су значајно веће него код метода распрашивања.



**Слика 4.2.** Шематски приказ уређаја за напаравање помоћу снопа електрона.

#### 4.2. Метода за анализу танких слојева $\text{TiO}_2$

Карактеризација танких слојева  $\text{TiO}_2$  извршена је помоћу неколико експерименталних техника за анализу структуре, оптичких и електричних особина материјала. Структура и фазни састав депонованих и модификованих  $\text{TiO}_2$  танких слојева одређени су: дифракцијом X-зрака (XRD), трансмисионом електронском микроскопијом (TEM), спектрометријом Радерфордовим повратним расејањем (RBS), фотоемисионом спектроскопијом X-зрацима (XPS) и оптичком емисионом спектроскопијом уз помоћ тињавог пражњења (GDOES). За проучавање оптичких особина коришћене су методе спектроскопија у ултраљубичасто-видљивом спектру (UV/VIS).



#### 4.2.1. Дифракција X-зрака

XRD представља једну од најчешће коришћених метода за неструктивну анализу кристалне структуре танких слојева. Спектри који се добијају овом методом представљају расподелу интензитета дифрактованог X-зрачења по углу дифракције ( $2\theta$ ). Угао под којим ће се расејати X-зрачење од површине танког слоја, зависи како од таласне дужине упадног X-зрачења тако и од међураванских растојања ( $d$ ) у кристалној решетки:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (4.1)$$

На основу измерених дифракционих углова и таласне дужине упадног зрачења (за бакарну аноду  $\lambda = 1.542 \text{ nm}$ ), из Брагове једначине 4.1. рачунају се међураванска растојања кристала (константе решетки) у танком слоју и уз помоћ њих врши њихова идентификација.

Дифракционе линије у спектру би требале да буду врло уске (природна ширина линије) што код реалних кристала није случај. Услед смањења величине кристалита долази до ширења дифракционих линија. Израчунавање величине кристалита из ширине дифракционе линије одређује се помоћу Шерерове формуле:

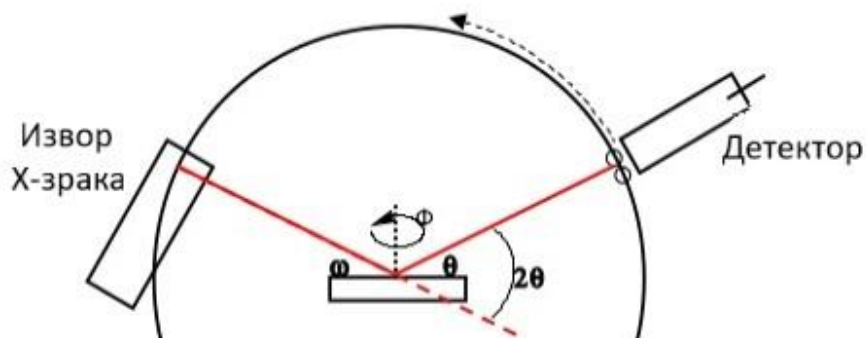
$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (4.2)$$

где  $D$  представља величину кристалита,  $K$  - Шерерову константу ( $K = 0.87 - 1$ ),  $\lambda$  - таласну дужину упадног зрачења,  $\beta$  - интегралну ширину на половини висине дифракције.

Такође код танких слојева дифракционе линије се шире и због микронапрезања која настају код кристала малих величина. Формула за израчунавање средње деформације елементарне ћелије узорка ( $\varepsilon_{\text{strain}}$ ) коју су предложили Стокс и Вилсон је:

$$\varepsilon_{\text{strain}} = \frac{\beta}{4t\theta} \quad (4.3)$$

На слици 4.3. представљен је шематски приказ XRD уређаја у Браг-Бретано геометрији, док код танких слојева често се користи и геометрија са малим упадним углом зрачења ( $\omega = 0.2^\circ - 5^\circ$ ) уз помоћ које добијемо прецизнији фазни састав површинског слоја узорка пошто X-зраци не продиру сувише у дубину слоја чиме се смањује утицај подлоге.



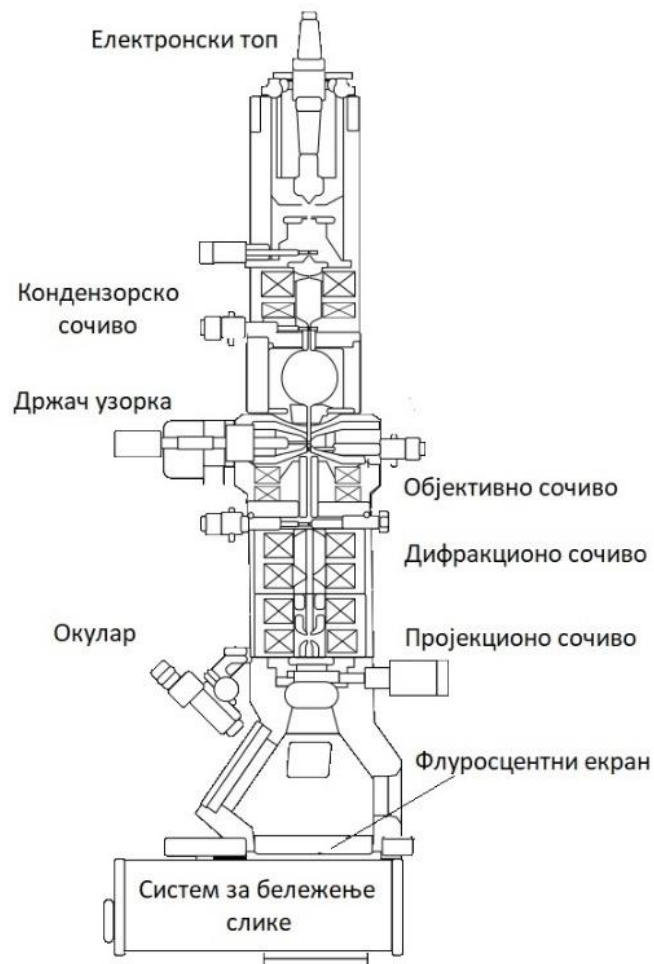
**Слика 4.3.** Шематски приказ уређаја за XRD анализу у Браг-Бретано геометрији. На слици су означени углови:  $\omega$  – упадни угао зрачења,  $2\theta$  – дифракциони угао између упадног зрака и детектора,  $\phi$  – угао ротације у равни.

Код танких слојева добијених физичким методама депоновања постоје одређена одступања у односу на идеалну кристалну решетку, чији се параметри налазе у кристалографским базама података, и померања дифракционих линија. Неки од тих разлога су грешке у решетки које су последице неравнотежних термодинамичких услова током депоновања физичким методама и напрезања која су последица различитих температурних коефицијента ширења подлоге и слоја.

За XRD анализу узорка у Браг-Бретано геометрији у овој докторској дисертацији коришћен је уређај Bruker D8 Advance Diffractometar. Анализа танких слојева у геометрији малих упадних углова (GIXRD) урађена је на уређају Siemens D-5000. У оба случаја као извор зрачења коришћена је  $K_\alpha$  линија бакра, док је ширина корака при снимању износила је  $0.02^\circ$  са 2 s времена по кораку.

#### 4.2.2. Трансмисиона електронска микроскопија

Трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ) је једна од метода микроструктурне анализе танких слојева. Овом методом се врши визуелизација снопа електрона енергија од 100 keV до 1 MeV који пролазе кроз врло танак узорак. Примењује се за одређивање кристалне структуре, зрновитости и врсте кристалних дефеката у материјалу уз помоћ нееластичног расејаног електронског снопа. У попречном пресеку могу се испитивати дефекти настали на међуповршини односно граници слоја и подлоге. Еластично расејани електрони на кристалној решетци производе дифракциону слику уз помоћ које се одређује оријентација кристалних зрна и константа кристалне решетке.



Слика 4.4. Делови ТЕМ микроскопа

Основне делове TEM микроскопа чине: извор електрона, систем сочива, флуоросцентни екран, вакуумски систем, систем за напајање и систем за бележење слике. Шема једног TEM уређаја дата је на слици 4.4. Волфрамско влакно се најчешће користи као извор електрона, који се потом убрзавају уз помоћ електричног поља јачине и до неколико стотина kV. Електрони се потом до мете убрзавају системом електростатичких и електромагнетних сочива. Када стигну до мете, електрони се расејавају на кристалној решетки узорка и формирају слику на флуоресцентном екрану. Једна од основних предности ове методе је њена велика резолуција, које је последица мале таласне дужине електрона. Недостаци ове методе су доста сложен процес припреме узорка за анализу. Да би узорак био транспарентан за електроне треба бити дебљине од око 100 nm, што зависи и од убрзавајућег напона електрона.

Таласна дужина електрона а самим тим и резолуција микроскопа је повезана са њиховом кинетичком енергијом преко де-Брољеве једначине:

$$\lambda_e \approx \frac{h}{\sqrt{2m_0E(1 + \frac{E}{2m_0c^2})}} \quad (4.4)$$

где су  $h$  – Планкова константа,  $m_0$  – маса електрона у мировању,  $E$  – енергија убрзања електрона.

TEM анализе у овој докторској дисертацији су урађене на Phillips XL30 микроскопу при напону од 200 kV. За ову вредност напона, таласна дужина електрона у микроскопу је  $2.7 \times 10^{-12}$  m, што је пет редова величине мање од видљиве светлости.

#### 4.2.3. Спектроскопија фотоелектрона насталих X-зрацима

Ова техника је такође позната и под називом електронска спектроскопија за хемијску анализу (ESCA). Спектроскопија фотоелектрона насталих озрачивањем меких X-зрацима (XPS) је заснована на чињеници да X-зраци избацују валентне

електроне и електроне са орбитала атома блиским валентним. Мери се енергија и број избачених електрона. Енергија избачених електрона износи:

$$E = h\nu - E_1 - \Phi \quad (4.5)$$

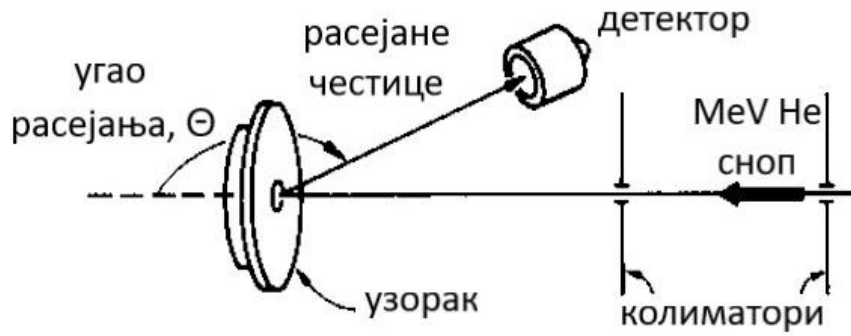
где је  $h\nu$  енергија упадног фотона,  $E_1$  – енергија везе електрона и  $\Phi$  излазни рад. Мерењем енергије излазних електрона и знајући енергију упадног зрачења може се одредити енергија везе. Будући да сваком елементу одговарају максимуми за енергију везе на тачно дефинисаним енергијским позицијама, могућа је карактеризација готово свих елемената из периодног система.

Анализа XPS спектра рађена је на систему за површинску анализу у ултра-високом вакууму SPECS, који се састоји од јонског топа за распрашивање, PHOIBOS 100 спектрометра за енергијску анализу, дуалне аноде Al/Ag као монохроматског извора и електронског топа. XPS спектри су снимљени коришћењем монохроматске Al  $K_{\alpha}$  линије (1486.74 eV), са кораком снимања од 0.1 eV и временом снимања од 1 s по кораку.

#### 4.2.4. Спектрометрија Радерфордовим повратним расејањем

Радерфордова спектрометрија (RBS) или спектрометрија повратно расејаних честица, се као метода примењује за анализу кристалне структуре, концентрације нечистоћа и примеса и за одређивање концентрационог профила компоненти. Анализа се врши помоћу јонског снопа  $H^+$ ,  $He^+$  или  $He^{++}$ , MeV-ских енергија. Кристална структура се испитује техником каналисања снопа у правцима аксијалне симетрије кристала.

Из енергије повратно-расејаних јона може се одредити елементарни састав танког слоја, а из разлике у енергијама јона пре и након расејања на танком слоју, може се одредити дубинска расподела елемената у слоју. Због високе осетљивости (за теже елементе) и дубинске резолуције од неколико nm, RBS је у широкој употреби при структурној анализи танких слојева.



Слика 4.5. Упрошћени шематски приказ RBS методе

Основни параметри коју су битни за RBS анализу су:

1. Кинематички фактор ( $K$ ) који представља зависност енергије повратно расејаних честица од масе атома мете. Кинематички фактор представља однос између енергије повратно расејаних и упадних честица и дат је са [81]:

$$K_i \stackrel{\text{def}}{=} \frac{E_i}{E_0} = \left( \frac{(M_i^2 - m^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + m \cos \theta}{M_i + m} \right)^2 \quad (4.6)$$

где су  $m$  – маса пројектила (за  $\alpha$  честицу  $m=4$ ),  $M_i$  – маса атома мете,  $\theta$  – угао расејања. Одавде видимо да мерењем енергије повратно расејаних честица добијамо информацију о маси атома у танком слоју.

2. Ефикасни пресек расејања дефинише се приносом детектованих честица у функцији редног броја и масе. Када је у узорку присутно више од једне врсте атома, релативни интензитет одговарајућих сигнала зависи од њихових концентрација. Вероватноћа расејања упадне честице под углом  $\theta$  и њеног детектовања у просторном углу  $d\Omega$  дефинисана је диференцијалним ефикасним пресеком за расејање  $d\sigma/d\Omega$  [81]:

$$\frac{d\sigma_i}{d\Omega} = \left( \frac{Z_m Z_i e^2}{16\pi \epsilon_0 E_0} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left\{ \left[ 1 - \left( \frac{m}{M_i} \right) \sin^2 \theta \right]^{\frac{1}{2}} + \cos \theta \right\}^2}{\left[ 1 - \left( \frac{m}{M_i} \right)^2 \sin^2 \theta \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (4.7)$$

Са повећањем наелектрисања мете  $Z_i$ , пресек расте са четвртим степеном. Због тога је сигнал много јачи за теже елементе у односу на лакше. Број детектованих повратно расејаних честица ( $N_i$ ) дат је са:

$$N_i = \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega Q N D_{Ef} \quad (4.8)$$

где је  $Q$  – укупан број упадних честица,  $N$  – концентрација атома мете и  $D_{Ef}$  представља параметар за ефикасност детекторског система. На основу ове једначине ми смо у могућности да одредимо концентрацију елемената у танком слоју који је предмет анализе.

3. Ефикасни зауставни пресек који дефинише опадање енергије упадног снопа при проласку кроз мету одређеног састава је облика [82]:

$$\sigma_e = \frac{4\pi e_1^2 Z_i e^2}{mv^2} \left( \log \frac{2mv^2}{I} \right) \quad (4.9)$$

где су:  $e_1$  - наелектрисање пројектила,  $m$  - маса пројектила,  $v$  - његова брзина,  $I$  - средњи потенцијал свих ексцитација и јонизација електрона атома мете (обично се узима као емпиријски параметар пропорционалан са  $Z_i$ ).

Уз помоћ њега можемо одредити дебљину слојева пошто је губитак енергије пројектила по одређеном путу (дубини) дат са:

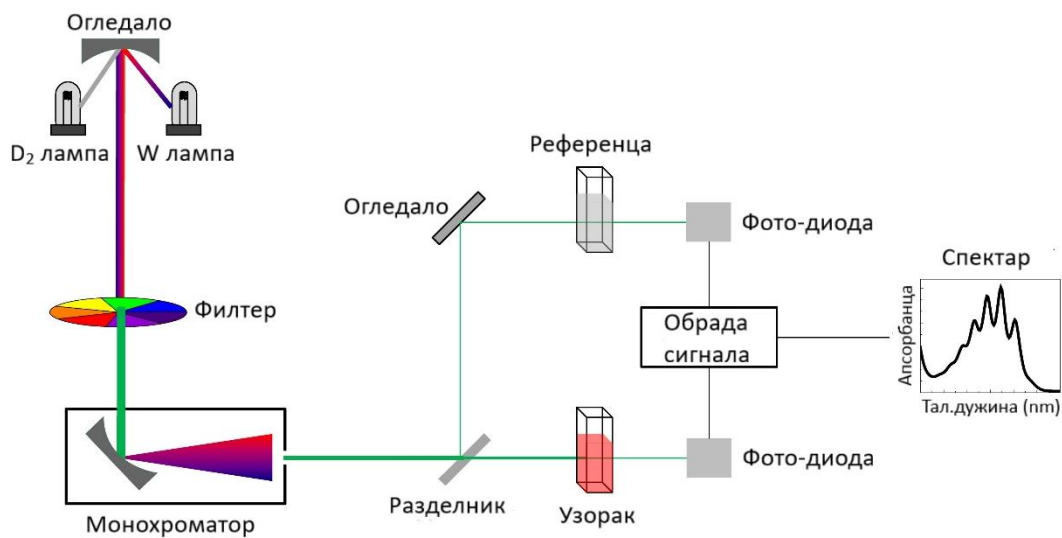
$$\frac{dE}{dx} = N\sigma_e \quad (4.10)$$

4. Статистичка флукуација губитка енергије честица која ограничава резолуцију маса и дебљина.

RBS анализа у овој докторској дисертацији је рађена на Van der Graaf Generator EG5 акцелератору. Коришћени су  $\text{He}^+$  јони енергије 2.024 MeV и детектор са површинском баријером резолуције 15 keV по каналу. Спектри су снимљени са нагибом узорка од  $30^\circ$  у односу на нормални упадни угао зрачења, а детектор је постављен под углом расејања у односу на упадни снопа од  $170^\circ$ . Спектри су анализирани уз помоћ софтвера SIMNRA [83].

#### 4.2.5. UV/Vis спектроскопија

UV/Vis спектроскопија представља технику оптичке спектроскопије код које светлосни извори емитују зрачење у видљивом и ултра-љубичастом делу спектра. Поред извора светлости (кварцне лампе и ласери) у основне делове сваког оптичког спектрометра спадају и дисперзни систем (решетка) и детектор.



**Слика 4.6.** Шема оптичког експеримента са UV/Vis спектрометром.

На слици 4.6. приказана је шема оптичког експеримента UV/Vis спектрометром. Када упадна светлост падне на озрачени узорак долази до њеног расејања и/или до апсорпције светлости унутар материјала. На тај начин само мањи део светлосног зрачења прође кроз испитивани материјал. Ако је коефицијент рефлексије ( $R$ ) исте вредности на обе граничне површине узорка, коефицијент трансмисије ( $T$ ) након  $n$  унутрашњих рефлексија се може изразити као:

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (4.11)$$

при чему је  $\alpha$  – коефицијент апсорпције материјала и  $d$  – дебљина узорка.



Зависност коефицијента апсорпције од енергије упадне светлости назива се апсорпцијски спектар материјала. Експериментално мерећи  $R(\omega)$  и  $T(\omega)$ , коришћењем релације (4.11) добија се спектар апсорпције  $\alpha(\omega)$  који представља основ за анализу механизма интеракције електромагнетског зрачења са материјалом [29].

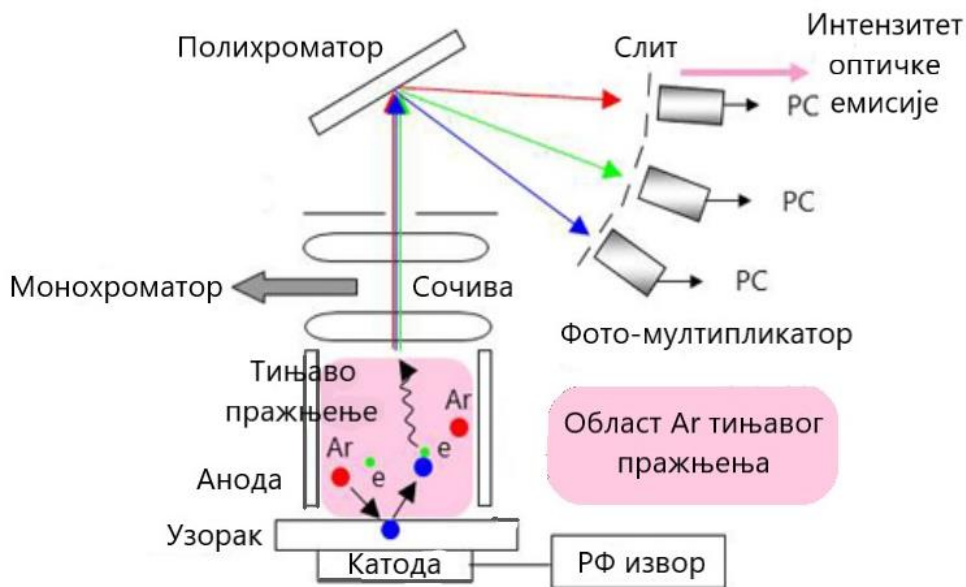
Оптичке особине танких слојева  $\text{TiO}_2$  депонованих на стаклу у оквиру експерименталних истраживања мерене су UV/Vis спектро-фотометром Cary 5000 (Varian GmbH). Снимани су трансмисиони спектри како танких слојева тако и чистог стакла које је служило као референтни узорак. Оптичка трансмитивност снимана је у спектралном опсегу од 250 – 1500 nm са брзином скенирања од 300 nm/min. Такође, истим уређајем снимана је и дифузиона рефлективност за случај танких слојева  $\text{TiO}_2$  допираних азотом. Величине енергијских процепа танких слојева  $\text{TiO}_2$  процењене су потом из вредности коефицијента апсорпције ( $\alpha$ ) који је рачунат из података о трансмитивности, односно рефлективности.

#### 4.2.6. Оптичка емисиона спектроскопија уз помоћ тињавог пражњења

Оптичка емисиона спектроскопија уз помоћ тињавог пражњења (GDOES) је аналитичка техника базирана на Гримовом типу извора тињавог пражњења и Роландовом спектрометру [84]. Техника је погодна за анализу хемијског састава површине као и брзо дубинско профилисање танких слојева како проводних тако и непроводних материјала. Ова метода има високу осетљивост и могуће је вршити квантитативну анализу и лакших елемената као што су C, N или O [85,86]. Из тог разлога GDOES техника је конкурентна са традиционалним техникама као што је XPS.

Код GDOES технике распрашивање и побуђивање атома мете је двостепен процес. Узорак се ставља под правим углом у односу на бакарну анодну цев у коју се уводи аргон као радни гас до одређеног притиска. Када су сви услови испуњени у цеви се успоставља плазмени стуб који се иницира високим напоном између анодне цеви и узорка који представља катоду. То изазива електрични пробој у гасу

и настају електрони и позитивни јони аргона. У електричном пољу јони аргона се убрзавају према узорку, а јони довољне енергије када се сударе са површином узорка врше распрашивање материјала у плазми. Распрашивање нам омогућава континуално избацивање материјала са површине узорка а самим тим и дубинско профилисање слојева. Када доспеју у плазму, распрашени атоми мете учествују у сударним процесима. Најважнији ефекти за GDOES технику који настају том приликом су ексцитације електрона у атому до којих долази при сударању са електронима у плазми и јонизација атома. GDOES се заснива на детектовању, уз помоћ фото-мултипликатора, фотона емитованих приликом рекомбинационих процеса који се дешавају у плазми. Шематски приказ ове методе дат је на слици 4.7.



**Слика 4.7.** GDOES шема експеримента.

GDOES анализа је рађена на уређају GDA 750 (Spectrums Analytik GmbH). Извор тињавог пражњења био је 2.5 mm у пречнику, а параметри пражњења су износили:  $U = 680 \text{ V}$   $p = 5 \text{ hPa}$ , док је радни гаси био  $\text{Ar}(5.0)$ . Пре извршених мерења, калибрација је рађена на референтном узорку познате дебљине танког слоја.

#### 4.2.7. Мерење брзине фотокатализе

Одређивање фотокаталитичке активности се изводе уз помоћ мерења промене интензитета апсорпције органских боја од којих су најчешће коришћене: метилен-плава и Родамин-б. Као извори светлости користе се UV лампе и живине лампе за мерења у видљивом делу спектра. Узорци се урањају у раствор органске боје, одређене концентрације у који се упушта кисеоник, а мерење изазване фото-деградације боја може се вршити праћењем промена концентрације раствора током времена или праћењем деколоризације раствора током времена уз помоћ UV/VIS спектрофотометра.

У оквиру експеримента у овој докторској дисертацији при мерењу фотокаталитичке активности танких слојева  $\text{TiO}_2$  као извор светлости коришћена је Osram Vitalux лампа, снаге 300 W која симулира сунчев спектар. Оптичка снага је мерена уз помоћ R-752 Universal Radiometer и износила је  $30 \text{ mW/cm}^2$  на растојању од 30 cm. Током мерења фото-активности слојева у раствор органске боје Родамин-б је додаван кисеоник, а на сваких сат времена мерен је апсорпциони спектар раствора коришћењем Evolution 600 спектрофотометра.

## 5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

### 5.1. Танки слојеви TiO<sub>2</sub> добијени методом напаравања помоћу снопа електрона

Избор физичке методе депоновања танких слојева зависи од више фактора, а најважнији су: врста материјала која се депонује, карактеристике подлоге на којој вршимо депоновање материјала, облик и величина узорка као и структурне и оптичке карактеристике које желимо да постигнемо. Испаравање материјала код методе напаравања се врши у високом вакууму од  $10^{-3}$  Pa и вишем што ограничава и количину реактивног гаса коју можемо додати у току процеса депоновања. Код ове методе, да би се материјал превео у парну фазу за испаравање се користи електронски топ и сноп електрона који даје довољну енергију да би се достигао потребни притисак паре. Предности ове методе су те што се њом може вршити напаравање свих метала и полупроводника, као и велика брзина депоновања. У овом поглављу посматраћемо и анализираћемо промене у структурним и оптичким особинама титан оксидног танког слоја у односу на различите параметре депоновања и одгревања узорака.

#### 5.1.1. Детаљи експеримента

TiO<sub>2</sub> танки слојеви су депоновани при основном притиску од  $10^{-5}$  Pa. Као мета је коришћена мета титана (99.9% чистоће), а напаравање је рађено у атмосфери кисеоника на два различита парцијална притиска гаса:  $2 \times 10^{-4}$  Pa и  $6 \times 10^{-4}$  Pa. Као подлоге коришћен је монокристални Si (100) оријентације и стакло. Силицијумске подлоге су пре депоновања очишћене у разблаженој флуороводоничној киселини и испране у дејонизованој води да би се са површине уклонио природни оксидни слој силицијума. Такође у комори је пре депоновања површина подлоге бомбардована у трајању од 5 минута Ar јонима. Енергија Ar јона који су искоришћени за додатно чишћење подлоге Si, износила је 1 keV је, а укупна

доза је износила  $2 \times 10^{16}$  jona/cm<sup>2</sup>. Депонованја су вршена на различитим температурама подлоге и она је износила између 200 °C и 400 °C.

Брзина депозиције је важан параметар при формирању танких слојева методама напаравања због времена које је потребно да избачени атоми са мете реагују са атомима реактивног гаса који се убацује у комору. Ако је брзина превелика у танком слоју биће више атома метала који нису успели да реагују са реактивним гасом и награде одговарајуће једињење. Брзина депозиције је контролисана и постављена на најмању могућу при датим условима и износила је између 0.1-0.2 nm/s. Након депозиције, узорци су одгревани у ваздуху на 500 °C током 3 сата. Преглед параметара депозиције и назива узорака дат је у табели 5.1.

**Табела 5.1.** Параметри депонованја за TiO<sub>x</sub>/Si танке слојеве: Температура подлоге током депонованја ( $t_s$ ), парцијални притисак кисеоника ( $p(O_2)$ ), измерена дебљина слоја ( $d$ ) нумерички израчуната дебљина ( $d_{PUMA}$ ).

| Узорак | $t_s$ [°C] | $p(O_2)$ [ $10^{-3}$ Pa] | $d$ [nm] | $d_{PUMA}$ [nm] |
|--------|------------|--------------------------|----------|-----------------|
| 1.     | 300        | 6                        | 260±10   | 268             |
| 2.     | 400        | 6                        | 320±10   | 325             |
| 3.     | 200        | 6                        | 380±10   | 389             |
| 4.     | 200        | 2                        | 190±10   | 202             |

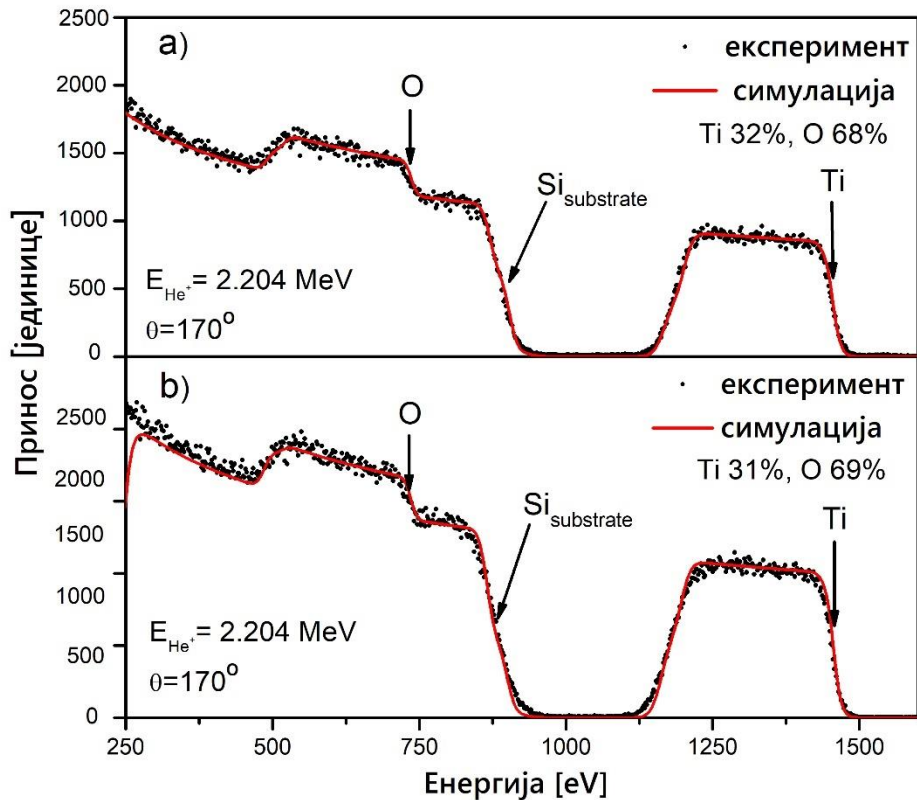
Структурна анализа узорака рађена је уз помоћ спектрометрије Радерфордовим повратним расејањем (RBS), дифракцијом X-зрака (XRD) и фотоелектронском спектроскопијом уз помоћ X-зрака (XPS). Електрична отпорност је мерена методом четири тачке, док су оптичке особине проучене уз помоћ UV/Vis спектроскопије. За одређивање индекса рефракције коришћена је нумеричка метода PUMA (Pointwise Unconstrained Minimization Approach) [87,88]. Ова метода је врло корисна за добијање оптичких параметара узорака мале дебљине. Тачност података добијених овом методом проверена је реконструкцијом трансмисионог спектра уз помоћ нумерички израчунатих параметра: дебљине ( $d$ ), индекса

рефракције ( $n$ ) и коефицијента екстинкције ( $k$ ) и његовим поређењем са трансмитивним спектром добијеним UV/Vis мерењем.

### 5.1.2. Одређивање структурних карактеристика

Анализа структурних карактеристика депонованих  $\text{TiO}_2$  узорак RBS методом показује да неодгреван узорак депонован при парцијалном притиску кисеоника од  $6 \times 10^{-4}$  Ра има стехиометријски однос приближно  $\text{Ti}:\text{O}=1:2$ . Додатно одгревање на ваздуху, омогућило је да се 1 -3 at% кисеоника додатно угради у танак слој. Овај резултат је указао да је током депоновања при свим вредностима парцијалног притиска кисеоника и температуре подлоге била довољна количина кисеоника за формирање  $\text{TiO}_2$  фазе у танким слојевима. Експериментално и симулацијом добијени спектри за узорак број 2 (табела 1) пре одгревања (а) и после одгревања (б) приказани су на слици 5.1. Ови спектри приказују равне и уједначене Ti и O профиле кроз цео слој као и да нема присуства нежељених нечистоћа. Процењени однос концентрација на равном делу профила је  $\text{Ti}:\text{O} \sim 32:68$  за неодгреван узорак и  $\text{Ti}:\text{O} \sim 31:69$  за узорак одгреван у ваздуху.

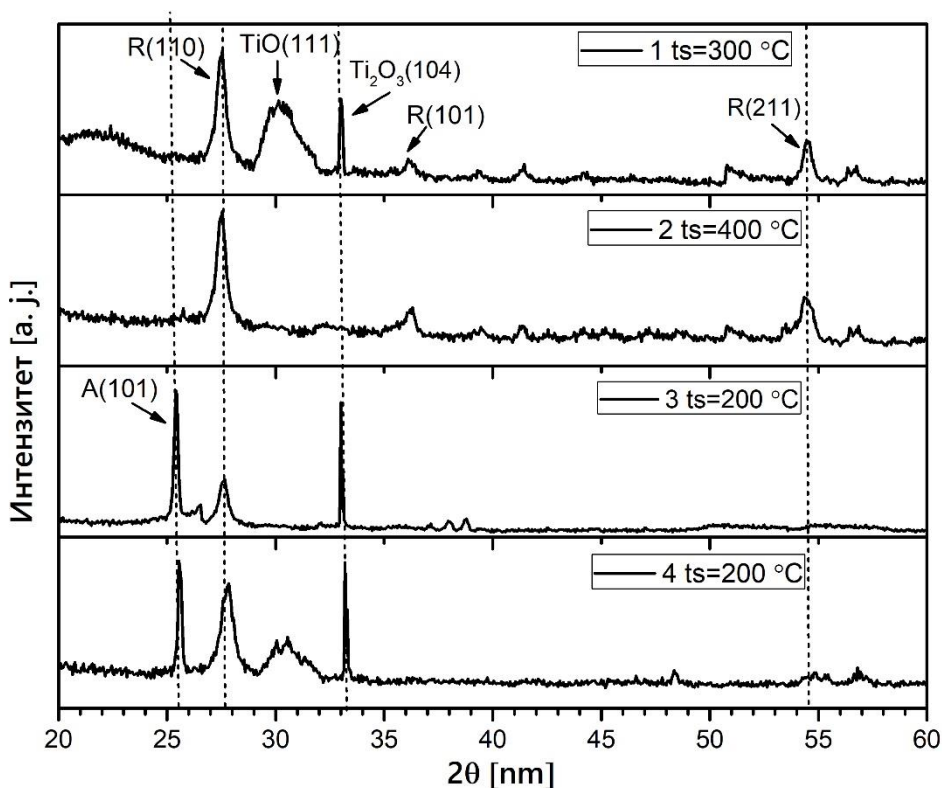
Код одгреваног узорка примећено је и ширење снимљеног спектра на делу где се танак слој и Si подлога додирују. Као што је већ речено, чишћење силицијумске подлоге распрашивањем уз помоћ аргона је коришћено да се уклоне површинске нечистоће које су евентуално заостале након хемијског третирања узорка. Енергија јона и доза јона која је том приликом коришћена је била довољна да скине оксидни слој са површине али и да изазове аморфизацију површине монокристалног силицијума. Процењена вредност формираног аморфног слоја је око 9 nm, као што је већ потврђено претходним истраживањем где је Si подлога третирана под сличним условима [89]. Закључак тог истраживања је да формиран аморфни слој може да повећа титан-силицијум реактивност, што је и вероватан разлог за уочено ширење спектра на Ti/Si граници слоја и подлоге.



**Слика 5.1.** RBS спектар који приказује експерименталне и симулиране податке узорка број 2: неодгреван (a) и након одгревања (b).

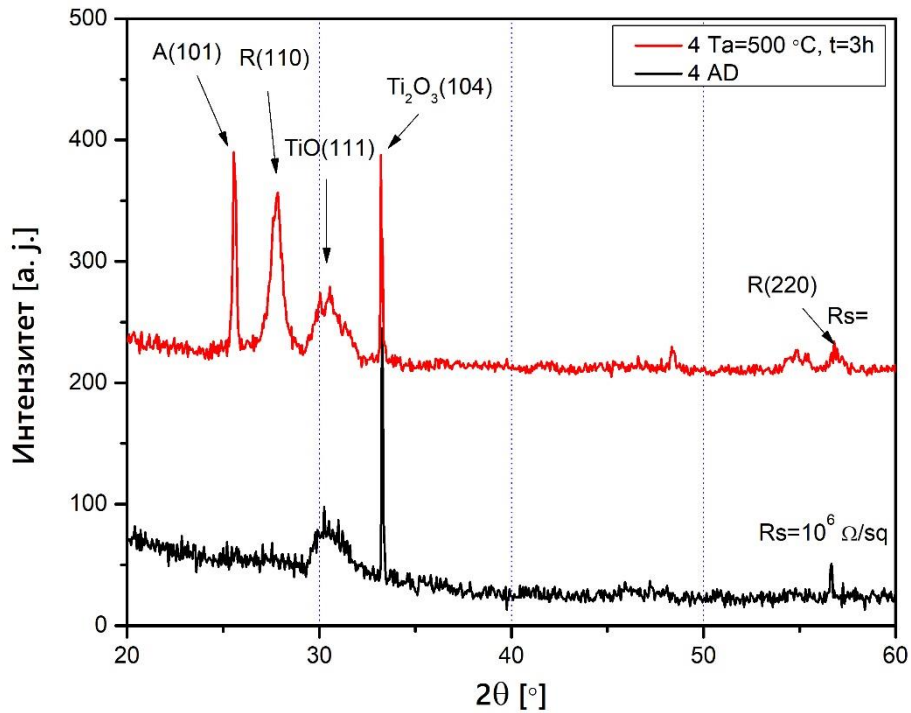
Рендгено-структурна анализа пружа информације о кристалним фазама које су се формирале у узорцима. У нашем случају код  $\text{TiO}_2$  танких слојева, формирање кристалних фаза оксида титана уочено је тек након њиховог одгревања. На слици 5.2. су приказани XRD спектри свих узорака, који су одгревани на температури од  $500\text{ }^\circ\text{C}$  у трајању од три сата. На свим дифрактограмима доминантна је  $\text{Si}$  (100) рефлексија која се јавља на  $2\theta \approx 69^\circ$ , који је због боље прегледности изостављена и налази се ван интервала угла ( $2\theta = 20^\circ - 60^\circ$ ) на слици 5.2. Рефлексије рутила (110) и (211) кристалне фазе су идентификовани код свих спектра. Узорак који је означен бројем 2, депонован на највишој температури подлоге  $t_s = 400\text{ }^\circ\text{C}$ , поседује само рефлексије које потичу од рутил  $\text{TiO}_2$  кристалне фазе, што намеће закључак да је за добијање чистих кристалних фаза  $\text{TiO}_2$ , овом физичком методом депоновања, потребна висока температура подлоге и додатно одгревање. Код осталих узорака депонованим на нижим температурама подлоге присутне су и

рефлексија  $\text{TiO}$  (111) и  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (104) оријентације. Код  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  рефлексије имамо оштар пик мале ширине на полувисини, док је код рефлексије  $\text{TiO}$  тај пик доста проширен што нам сугерише да су се у слоју формирала фина ситнозрна структура малих нанометарских димензија. Такође, интересантно је уочити да формирана кристална фаза  $\text{TiO}_2$  зависи од температуре подлоге при депоновању. Анатас кристална фаза је доминантна у узорку који је депонован при температури подлоге  $t_s = 200^\circ\text{C}$ , док рутил фаза је доминантна код узорака депонованим на површинама на вишој температури. Овај феномен се може посматрати из угла разлика у густини ове две фазе. Густина анатас фазе износи  $3.84\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  и мања је од густине рутил фазе које је  $4.26\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [90]. Формирање рутил фазе у танком слоју значи гушће паковање атома у кристалној решетки, што значи да је за формирање рутила потребно више потенцијалне енергије него за формирање анатас фазе [91]. Због тога рутил фаза се формира на подлози са вишом температуром, када атоми имају већу кинетичку енергију, односно већу покретљивост, а анатас на мањим температурама подлоге.



**Слика 5.2.** XRD дифрактограми узорака одгреваних на  $500^\circ\text{C}$  током 3 сата. Температуре подлоге су назначене на слици.





**Слика 5.3.** Поређење дифрактограма за танак слој пре и након одгревања. Измерена слојна отпорност методом четири тачке је назначена на слици ( $R_s$ ).

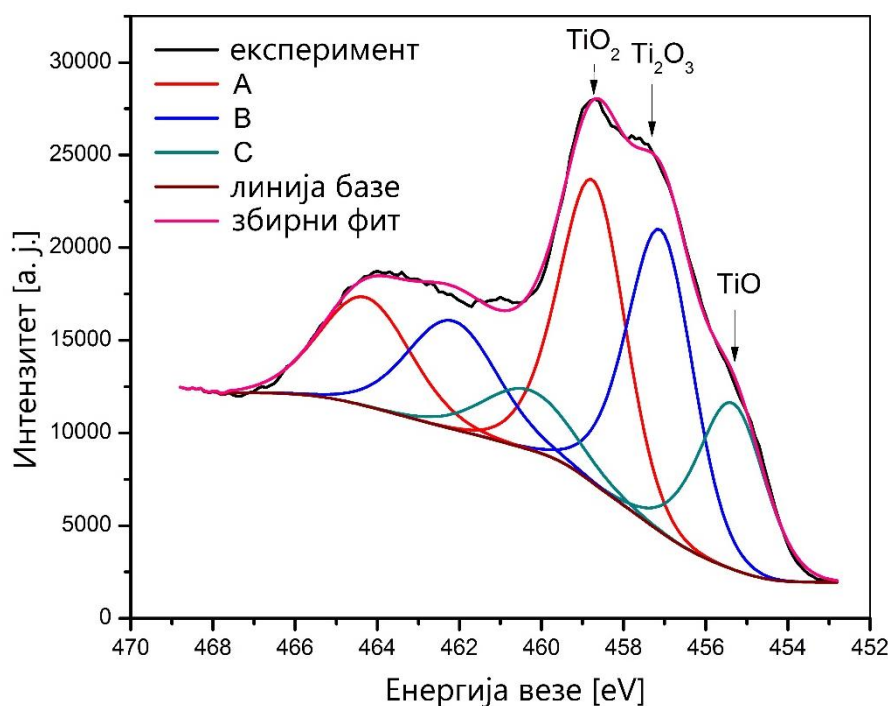
Код танких слојева добијених физичким методама депоновања, одгревање након депоновања игра битну улогу у добијању жељених структурних и оптичких особина материјала. Структуре које се формирају самим депоновањем су ситнозрне са кристалитима различитих оријентација и за такве структуре кажемо да су квази-аморфне, пошто њихови дифрактограми су углавном без изражених пикова. Ефекат одгревања приказан је на слици 5.3. на којој су поређени дифрактограми истог танког слоја пре и после одгревања. Са слике се види да пре одгревања једино се појављује широки максимум на угловима око  $31^\circ$  који одговара рефлексији  $\text{TiO}$  (111) и доста ужи максимум који одговара  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (104) рефлексији. Након одгревања на дифрактограму су се могле уочити и  $\text{TiO}_2$  рефлексије и то: анатас (101) и рутил (110) и (220). Ови резултати показују да је одгревањем у ваздуху у систем уграђена извесна нова количина кисеоника као и да је у танком слоју већ приликом депоновања дошло до формирања извесних кристалита анатасе и рутила чији је раст индукован накнадним одгревањем. Електрична слојна отпорност која је измерена за ова два узорка и назначена на

слици 5.3. показује да је након одгревања она постала немерљива. Добијени резултати мерења електричне слојне отпорности су у сагласности са структурном анализом узорка која је извршена уз помоћ XRD методе, пошто је отпорност  $\text{TiO}_2$  као диелектрика много већа у односу на  $\text{TiO}$  који има електричне особине ближе металима.

### 5.1.3. Анализа енергија хемијских веза у танким слојевима

Анализа извршена фотоелектронском спектроскопијом меким X – зрацима дала нам је ближи увид о хемијским везама  $\text{Ti}$  атома са кисеоником, формираних у танком слоју. На слици 5.4. је приказан спектар енергије везе  $\text{Ti } 2p$  линије узорка број 3 (видети табелу 1), снимљеног у подповршинском слоју (након 780 s распрашивања). Приказан спектар састоји се од шест максимума који одговарају различитим доприносима (означеним као А, В и С на слици) за  $\text{Ti } 2p_{3/2}$  и  $\text{Ti } 2p_{1/2}$  линије. Ова три доприноса односе се на оксиде титана:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}$  и максимума њихових доприноса налазе се на очекиваним енергијама:  $458.8 \pm 0.2 \text{ eV}$  [92,93],  $457.3 \pm 0.2 \text{ eV}$  [92] и  $455.5 \pm 0.2 \text{ eV}$  [93] респективно.

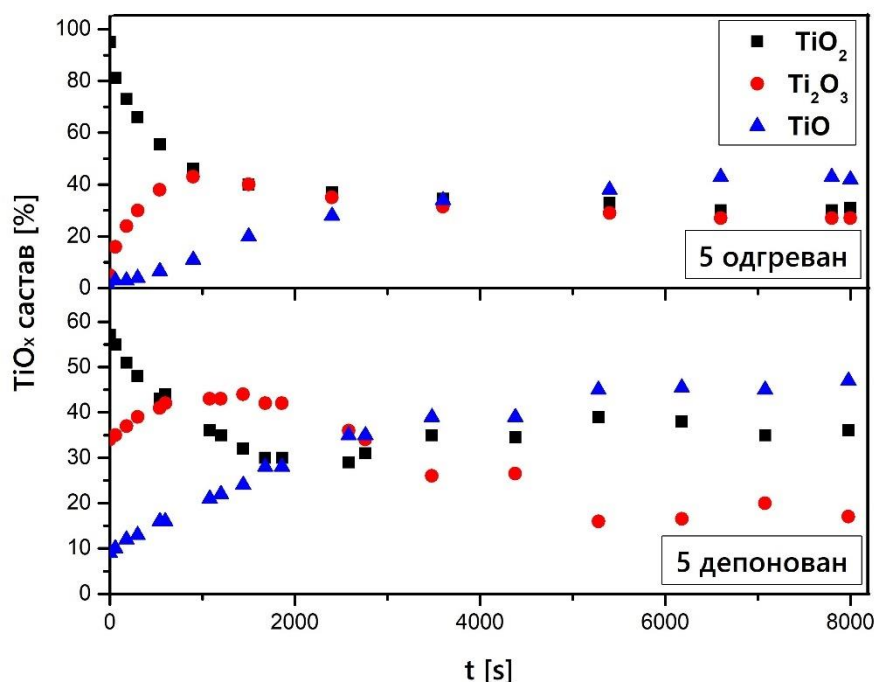
Концентрациони профили по дубини снимљени су истом методом, распрашивањем узорака уз помоћ аргона у укупном трајању од 8000 s, и снимањем спектра узорка у одређеним временским интервалима који се могу видети на слици 5.5. На овој слици упоређени су концентрациони профили истог узорка (број 3) пре и после одгревања. Приликом анализе резултата, интензитет доприноса појединих фаза, који је сразмеран површини испод максимума на XPS спектру, нормализован је у односу на укупни интензитет  $\text{Ti } 2p$  линије. Тако можемо видети да на површини одгреваног узорка,  $\text{TiO}_2$  фаза је доминантна и како се заступљеност ове фазе постепено смањује ка унутрашњости слоја. Допринос  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , ако посматрамо од површине узорка, расте у једном тренутку, достиже свој максимум и онда се њена концентрација смањује успостављајући стационарно стање. За разлику од њих допринос  $\text{TiO}$  монотонно расте од површине ка унутрашњости танког слоја.



**Слика 5.4:** Ti 2p фото-електронски спектар снимљен са узорка број 3, након 780 s распрашивања површине. На слици се види максимум са три доприноса обележених са A, B и C. Сваки допринос је представљен са по два пика који одговарају Ti 2p<sub>3/2</sub> и Ti 2p<sub>1/2</sub>. Очекивани положаји Ti 2p<sub>3/2</sub> на основу литературе за различите Ti оксидне форме [92,93], означене су стрелицама. Доприноси A, B и C су идентификовани као TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO, редом.

Да би смо што прецизније могли да разумемо ове резултате, треба напоменути да се сличан тренд јавља и код распрашивања узорка чистог TiO<sub>2</sub> [94]. Овакав резултат се приписује преференцијалном распрашивању кисеоника из кристалне структуре, што као последицу може имати регистровање већег доприноса TiO фазе у слоју [90,94]. Такође приликом распрашивања чистог TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> допринос нема максимум, што је овде случај. На крају приметимо и да код испитиваних узорка релативни доприноси различитих фаза се разликују на површини и крајњем измереном стању у унутрашњости узорка. Ако поредимо податке доприноса TiO<sub>2</sub> фазе на површини одгреваног и неодгреваног узорка, видимо да је тај допринос после одгревања значајно већи и износи око 96%, док

код неодгреваног узорка он износи око 58%. Ови подаци су у сагласности са резултатима XRD анализе, приказаним на слици 5.3, која је показала да је стехиометријска форма  $\text{TiO}_2$  значајно израженија на рендгенски анализираном површинском и приповршинском слоју, него код неодгреваних узорака.



**Слика 5.5:** Поређење дубинских профила различитих оксидних фаза, пре и након одгревања за случај узорка број 3.

#### 5.1.4. Одређивање оптичких карактеристика танког слоја

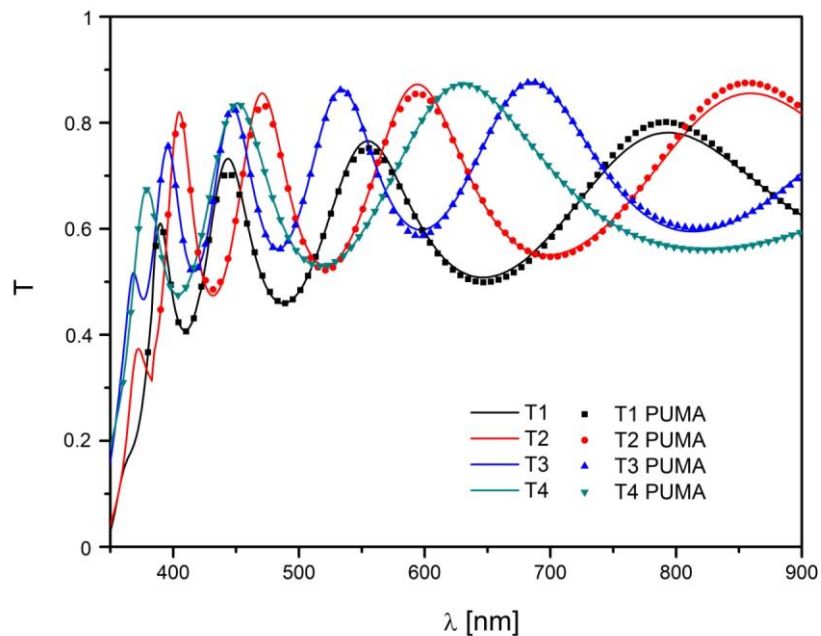
Многа експериментална истраживања и теоријски радови сугеришу да  $\text{TiO}_2$  има директан забрањен енергијски процеп (3.03 eV) [95–97] који је готово потпуно дегенерисан индиректним дозвољеним прелазима [95]. Због врло мале вероватноће директно забрањених прелаза, индиректни дозвољени прелази доминирају у оптичком апсорпционом спектру  $\text{TiO}_2$  [96]. Као што је наглашено већ у теоријском делу рада (поглавље 2.4.4), у том случају коефицијент апсорпције изнад прага фундаменталне апсорпције је пропорционалан  $(E - E_g)^2$ . У области високе апсорпције ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), величина енергијског процепа ( $E_g$ ) код полупроводника се може одредити уз помоћ Таукове релације [98]. За индиректне

дозвољене прелазе, енергија упадног фотона ( $h\nu$ ) и коефицијент апсорпције ( $\alpha$ ) су међусобно повезани као:  $\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^2}{h\nu}$ , где је  $A$  константа.

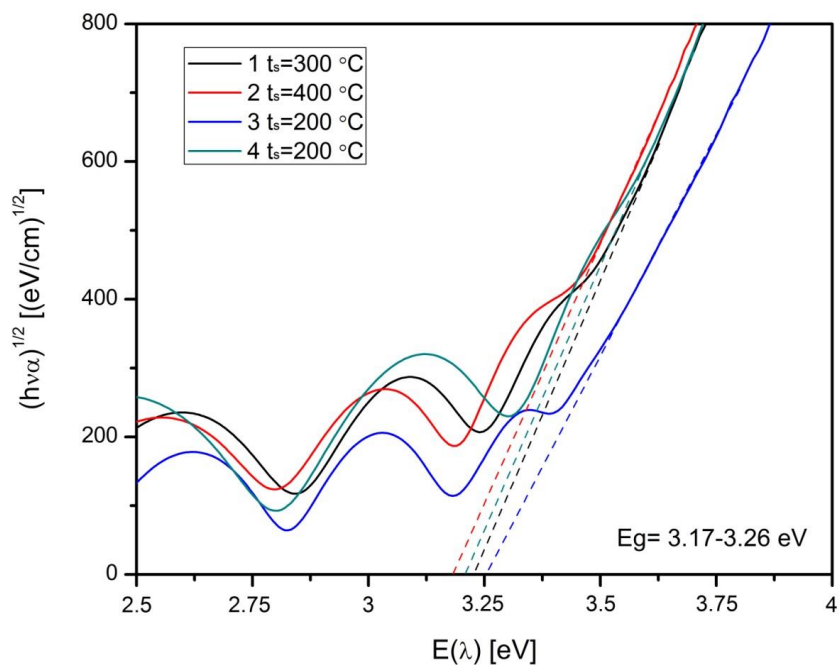
Оптичка мерења су извршена на узорцима депонованим на стаклу у опсегу таласних дужина од 300 nm до 900 nm. На слици 5.6. приказани су трансмисиони спектри за одгреване узорке депонованог  $\text{TiO}_2$ . Приметно је да је интегрална трансмитивност око 90% у опсегу таласних дужина од 400-900 nm, док се апсорпциони праг јавља на таласним дужинама упадног зрачења од 360-380 nm. Са графика је уочљиво и да за депоновања вршена на нижој температури подлоге апсорпциони праг је померен ка нижим таласним дужинама  $\sim 360$  nm (узорци број 3 и 4), док је он за узорак депонован на вишој температури подлоге померен ка већој таласној дужини и видљивом делу спектра  $\sim 380$  nm.

Манипулација енергијским процепом у  $\text{TiO}_2$  танким слојевима захтева узимање у обзир количину и положај сопствених дефеката у формираним кристалим структурама: титанијумске ваканције ( $V_{\text{Ti}}$ ), кисеоничке ваканције ( $V_{\text{O}}$ ),  $\text{Ti}$  интерстиције ( $\text{Ti}_i$ ) и  $\text{O}$  интерстиције ( $\text{O}_i$ ) [99,100]. Концентрација сопствених дефеката обично зависи од услова синтезе и могућих хемијских нечистоћа што умногоме отежава експериментална истраживања. Сматра се да ваканције кисеоника ( $V_{\text{O}}$ ) играју двоструку улогу у  $\text{TiO}_2$  материјалима, тако што свака ваканција додаје два електрона у систем, али и производи локализована стања унутар енергијског процепа [99]. Ови ефекти посебно долазе до изражаја у узорцима са нестехиометријским односом титана и кисеоника. Иако  $V_{\text{O}}$  имају већу енергију формирања од  $\text{Ti}_i$ , очекује се да је кинетичка енергијска баријера за стварање  $V_{\text{O}}$  из савршеног  $\text{TiO}_2$  нижа од оне за стварање  $\text{Ti}_i$  и одатле је накнадно формирање  $V_{\text{O}}$  могуће због њихове веће покретљивости, посебно након дуготрајног одгревања узорка [101,102].

Уз помоћ података из експериментално снимљених трансмисионих спектра могу се израчунати коефицијенти апсорпције датих танких слојева и из њих одредити вредности енергијског процепа екстраполацијом. На слици 5.7. приказана је зависност  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  од упадне енергије зрачења ( $E$ ) за одгреване узорке. Добијене вредности енергијског процепа кретале су се у опсегу од 3.17-3.26 eV.



**Слика 5.6:** Експериментално измерени трансмисиони спектар (пуна линија) и реконструисани трансмисиони спектар (тачке) уз помоћ PUMA методе.

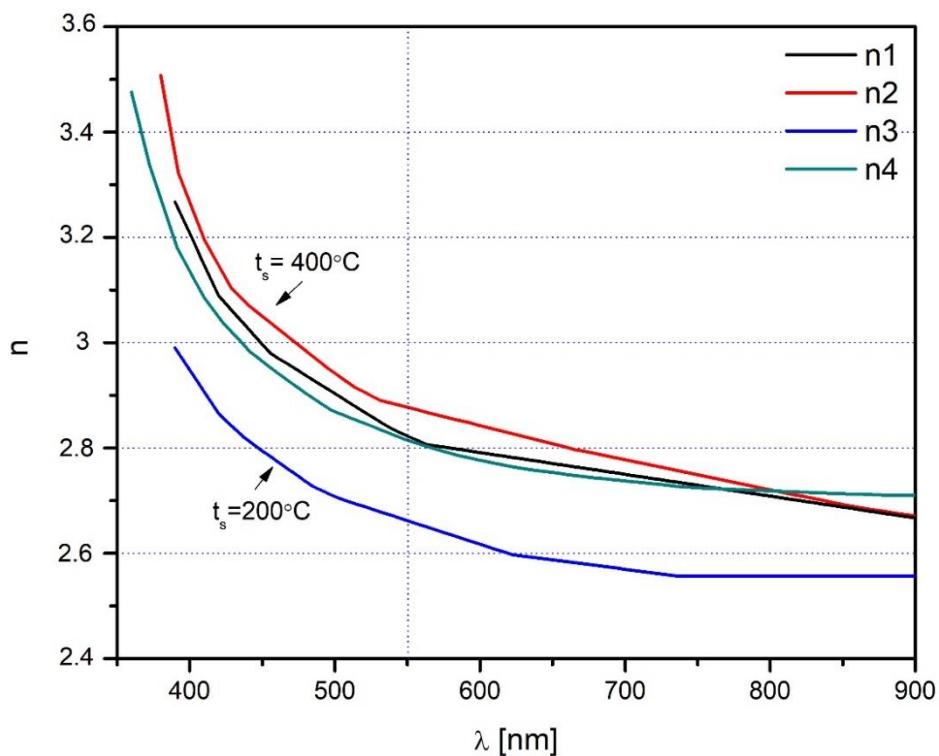


**Слика 5.7:** Налажење вредности енергијског процепа Тауковом методом за одгреване узорке.

Најмања вредност енергијског процепа израчуната је за узорак који је депонован на највишој температури подлоге и за који је структурном анализом утврђено да се састоји од кристалне фазе рутила. Остали узорци имају више вредности енергијског процепа а у њиховој структури регистрована је и анатас фаза која и има већи енергијски процеп од рутил фазе.

Уз помоћ нумеричке методе ПУМА симулирани су трансмисиони спектри узорака на основу израчунатих вредности за оптичку дебљину танког слоја ( $d$ ), коефицијент преламања ( $n$ ) и коефицијент екстинкције ( $k$ ) [103]. Метода користи податке експериментално измерених вредности трансмитивности за прорачуне оптичких константи танког слоја. Поређење симулираних спектра са експериментално утврђеним трансмисионим спектрима приказано је на слици 5.6. Показало се врло добро слагање измерених и нумерички реконструисаних спектра, па се нумеричком методом израчунате вредности за  $n$  и  $k$  могу сматрати прецизним. Нумерички израчунати индекси преламања из измерених података за трансмитивност приказани су на слици 5.8 у зависности од таласне дужине упадног зрачења. Ако посматрамо зависност индекса преламања од параметара депоновања танких слојева, можемо закључити да он расте како расте и температура подлоге на којој се танки слој депонује. Ово повећање је значајно и износи од 2.65 за узорке депоноване на 200 °C до 2.88 за узорке депоноване при највишој температури подлоге. За узорке који су депоновани на истој температури подлоге али уз различите парцијалне притиске кисеоника у комори, такође је примећена промена у индексу преламања. Узорак депонован при мањој концентрацији кисеоника има мањи индекс преламања. За узорке које смо означили редним бројевима 3. и 4. индекс преламања на 550 nm таласне дужине упадног зрачења износи 2.65 односно 2.88. Код првог од њих доминантна је анатас фаза док код другог доминира рутил који има већи индекс преламања (2.48 за анатас у поређењу са 2.6 за рутил фазу). Други разлог ове разлике делимично се може видети из XRD структурне анализе. Код узорака депонованих на нижим температурама детектовано је присуство TiO који има мањи индекс преламања од титан (IV)-оксида и за запреминске материјале он износи око 2.3. Из добијених

результата намеће се закључак да при вишим температурама подлоге при депоновању танких слојева  $\text{TiO}_2$  индекс преламања има већу вредност. Приказани резултати су у сагласности и са истраживањима других истраживачких група [104].



Слика 5.8: Израчунате вредности индекса преламања одгреваних узорака уз помоћ нумеричке методе PUMA.

## 5.2. Танки слојеви $\text{TiO}_2$ добијени методом реактивног распршивања уз помоћ радиофреквентног пражњења

Као што је уочено у претходном поглављу структурне карактеристике депонованих танких слојева, кристалне фазе  $\text{TiO}_2$  које могу бити формиране, као и са њима повезане оптичке особине материјала, зависе од услова депоновања. То могу бити различити параметри као што су температура подлоге на којој се врши депоновање, брзина депоновања, парцијални притисак реактивних гасова током депоновања, услови при којима се врши накнадно одгревање узорака и други. У



овом одељку ћемо посматрати утицај параметара депоновања и одгревања на структурне и оптичке особине танких слојева  $\text{TiO}_2$  добијених методом радиофреквентног распрашивања. Ова физичка метода депоновања танких слојева је посебно интересантна за индустријску примену јер омогућава формирање униформних танких слојева на великим површинама као и формирање квалитетних, непорозних  $\text{TiO}_2$  филмова при ниској температури подлоге [89]. Депоновање уз помоћ распрашивања могуће је вршити у високом вакууму са вишим концентрацијама кисеоника као реактивног гаса за разлику од методе реактивног напаравања, формирајући оксидне танке слојеве са специфичном структуром и оптичким особинама.

#### 5.2.1. Детаљи експеримента

Танки слојеви  $\text{TiO}_2$  су депоновани на монокристалним  $\text{Si}$  (100) плочицама као и на микроскопском стаклу при собној температури. За распрашивање коришћена је  $\text{TiO}_2$  мета (99.99% чистоће). Подлоге су припремане за депоновање истом процедуром, описаном у одељку 5.1.1. Основни притисак у комори пре депоновања износио је  $1.6 \times 10^{-5}$  Pa. Раздаљина између мете и носача подлоге одржавана је на константној раздаљини од 40 cm. Гас коришћен за распрашивање мете је био Ar, а кроз исти масени уводник увођен је и кисеоник као реактивни гас. Количина упуштаног кисеоника у комори дефинисана је преко масеног протока  $\text{Ar}/\text{O}_2$  који се мењао између 80/0 и 30/1 стандардних кубних центиметара у минути (sccm). Радиофреквентна снага извора је била константна и износила је 200 W. За подстицања процеса кристализације и ослобађања дефеката, након депоновања сви узорци су одгревани током 4 сата на температури од 400 °C у атмосфери аргона.

Одређивање структуре и хемијског састава танких слојева извршено је уз помоћ XRD, GDOS и TEM аналитичких техника. Приликом XRD анализе, узорци су снимљени у опсегу углова  $2\theta$  од 20° до 60° са фиксним углом упадног зрачења од 3°. За идентификацију дифракционих линија коришћене су JCDP картице [021-1272] и [021-1276] за  $\text{TiO}_2$  и [023-1078] за TiO.

**Табела 5.2:** Параметри депоновања и одгревања узорак за  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  танке слојеве, профилометром измерена дебљина и дебљина израчуната уз помоћ PUMA методе.

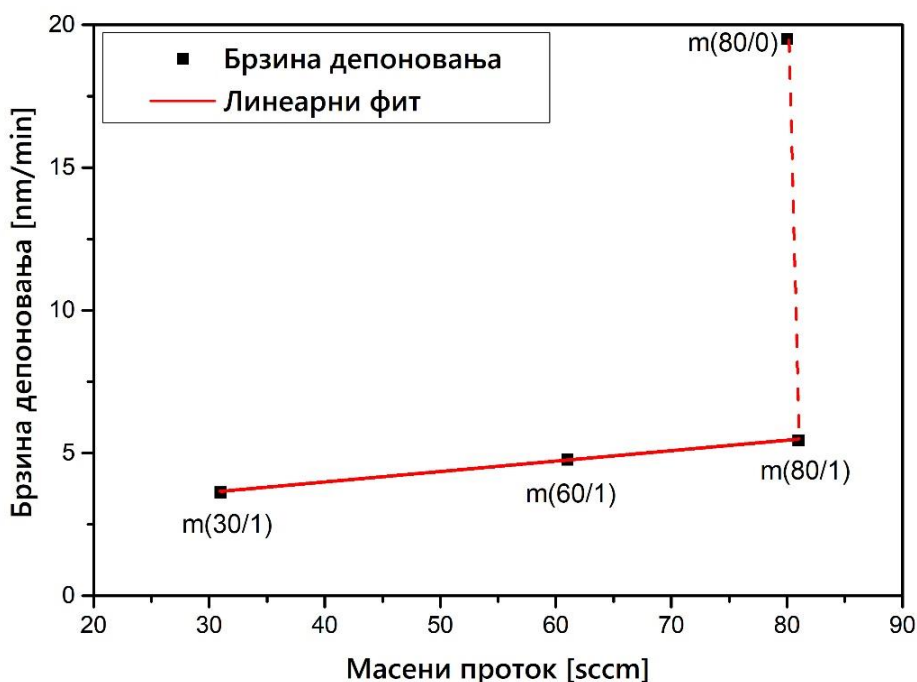
| Узорак         | $m(\text{Ar/O})$<br>(sccm) | $t(\text{s})$ | $d(\text{nm})$ | $d_{\text{PUMA}}$<br>(nm) | $T_{\text{an}}$<br>(°C) |
|----------------|----------------------------|---------------|----------------|---------------------------|-------------------------|
| <b>A(80/0)</b> | 80/0                       | 600           | 195            | 180                       | 400                     |
| <b>B(80/1)</b> | 80/1                       | 1320          | 120            | 112                       | 400                     |
| <b>C(60/1)</b> | 60/1                       | 1320          | 105            | 108                       | 400                     |
| <b>D(30/1)</b> | 30/1                       | 1320          | 80             | 80                        | 400                     |

Оптичке особине су проучаване UV/Vis методом у опсегу таласних дужина упадне светлости од 250 nm до 1500 nm, а као референтни узорак коришћена је недепонована подлога. Вредности енергијског процепа одређене су Тауковом методом. За израчунавање индекса преламања коришћена је нумеричка метода PUMA која је детаљније описана у поглављу 5.1.1.

### 5.2.2. Одређивање структурних карактеристика

Резултати структурне анализе показују да су депоновани танки слојеви  $\text{TiO}_2$  са мањом концентрацијом кисеоника у себи у односу на стехиометријски однос  $\text{Ti}:\text{O} = 1:2$ . Претпоставља се да мањи парцијални притисак кисеоника, мања раздаљина између мете и носача подлоге као и већа радиофреквентна снага извора стварају услове за смањену реактивност између  $\text{Ti}$  атома и  $\text{O}_2$  молекула што као резултат има формирање нестехиометријских структура рутила -  $\text{TiO}_{2-x}$  [105]. Да би се побољшао овај однос и стехиометрија, у комору се током депоновања додаје кисеоник као реактивни гас. Као што се може видети из табеле 5.2, измерене дебљине танких слојева опадају са повећањем масеног удела кисеоника при депоновању, што значи да додавање додатног кисеоника у систем редукује брзину депозиције. Узорак који је депонован без увођења додатног кисеоника у систем током 600 s има измерену дебљину од 195 nm. Остали узорци су депоновани са

увођењем кисеоника у комору и време њиховог депоновања било је дуже, 1320 s. Као што је већ било речи у поглављу 5.1.1, брзина депоновања код реактивних физичких метода има битну улогу у процесу формирања, добијеним структурним и оптичким особинама танких слојева. Потребно је довољно времена да распрашене честице мете реагују са реактивним гасом пре стицања до подлоге [106]. Процењена брзина депоновања  $\text{TiO}_2$  танких слојева у зависности од масеног односа  $\text{Ar}/\text{O}_2$  приликом депоновања приказана је на слици 5.9. Највећа брзина депоновања је постигнута за случај када је депоновање вршено без увођења кисеоника. Са додавањем кисеоника у комору, брзина депоновања значајно опада и показује линеарну зависност у односу на масени проток  $\text{Ar}/\text{O}_2$  током депоновања. Смањење брзине депоновања може се приписати смањењу концентрације аргона као радног гаса, а самим тим и мањој количини распрашеног материјала услед успостављања динамичке површинске пасивизације присуством кисеоника [106]. До сличних закључака и резултата дошли су у студији Ohsaki и сарадници [107].

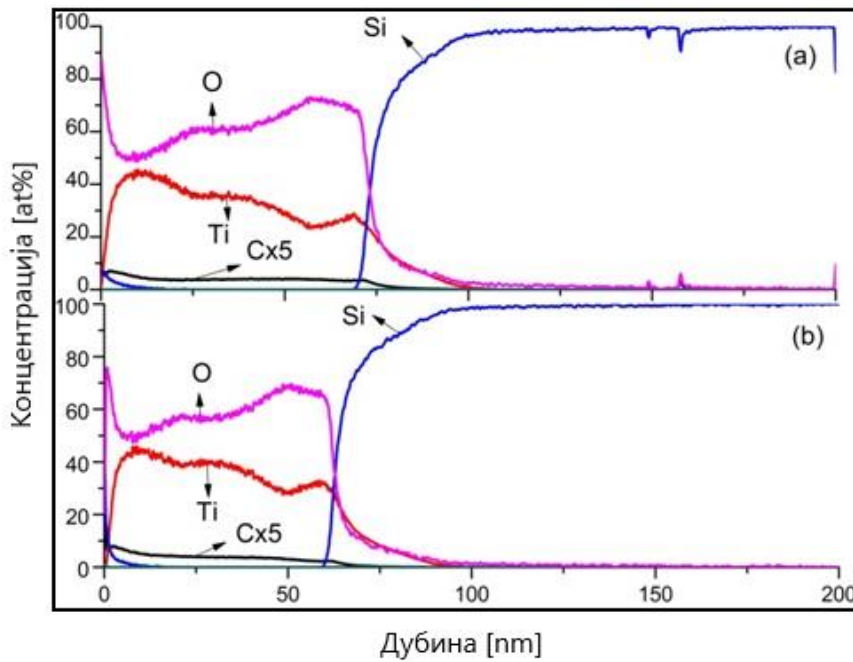


**Слика 5.9.** Зависност брзина депоновања танких слојева  $\text{TiO}_2$  films од укупног масеног протока  $\text{Ar}/\text{O}_2$ .

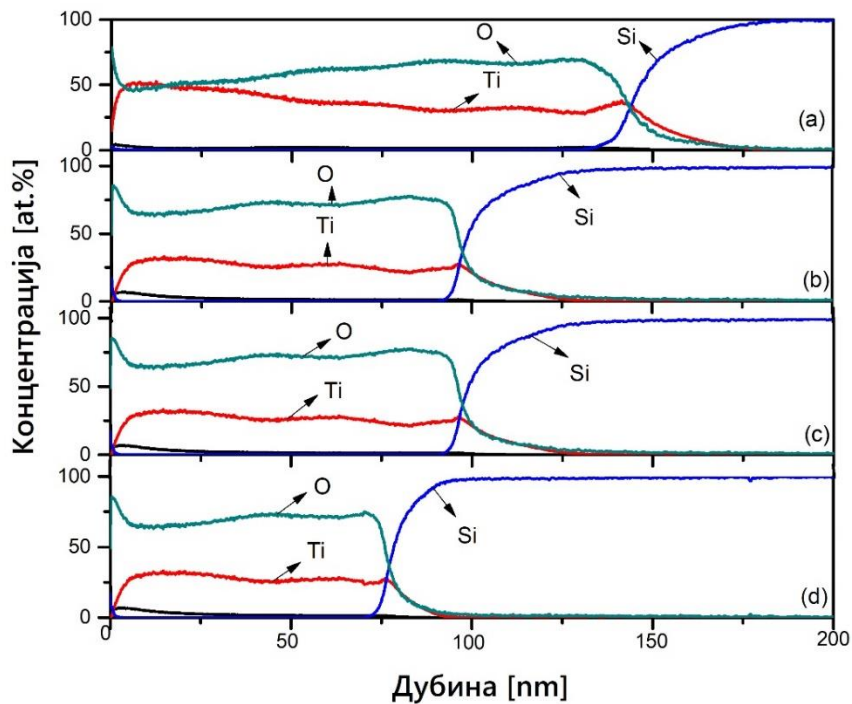
При депоновању танких слојева  $\text{TiO}_2$  методом напаравања помоћу електронског снопа добијене су минималне брзине депоновања приближно 10 nm/min. Међутим, методом реактивног распрашивања постигнуте брзине депоновања су скоро двоструко мање, па се може очекивати већа концентрација кисеоника у формираном танком слоју са присуством  $\text{TiO}_2$  кристалних фаза.

Концентрациони профили по дубини танких слојева снимљени су уз помоћ GDOS методе која је детаљније описана у делу 4.2.6. На слици 5.10. приказани су профили за неодгреване узорке који су депоновани при масеним протоцима  $\text{Ar/O}$ : 80/1 sccm и 60/1 sccm. Из концентрационих профила се види да је у почетним фазама депоновања хемијски састав танког слоја био приближан  $\text{TiO}_2$  стехиометрији. Количина кисеоника у слоју се након тога смањује како се иде ка површини танког слоја, да би у приповршинском слоју и на самој површини концентрација кисеоника достигла поново високе вредности. Сличан пад концентрације кисеоника кроз танак слој забележен је за све случајеве неодгреваних узорака. Разлози за овакве концентрације кисеоника могу бити у релативној промени доприноса током распрашивања атома титана и кисеоника са  $\text{TiO}_2$  мете или у смањивању количина кисеоника у комори због реакције са резидуалним гасовима и процесом пасивизације мете који се јавља током депоновања [106].

Одгревање узорака је повећало концентрацију кисеоника у танким слојевима и концентрациони профили компоненти показују униформну расподелу по дубини што се може и видети са слике 5.11. Само у случају депоновања без додатног кисеоника у комори ( $\text{Ar/O}_2 = 80/0$  sccm) концентрациони профили Ti и O не показују униформну расподелу по дубини. У осталим случајевима тај однос је константан и приближан стехиометрији  $\text{TiO}_2$ . И поред тога што је одгревање вршено у атмосфери аргона, може се претпоставити да је у цеви за одгревање присутна довољна количина резидуалног гаса која је допринела додатном уграђивању кисеоника у танак слој [106]. Различити масени протоци  $\text{Ar/O}_2$  нису утицали на значајније промене у односу концентрација Ti и O у танким слојевима одгреваних узорака, већ само на брзину депоновања.

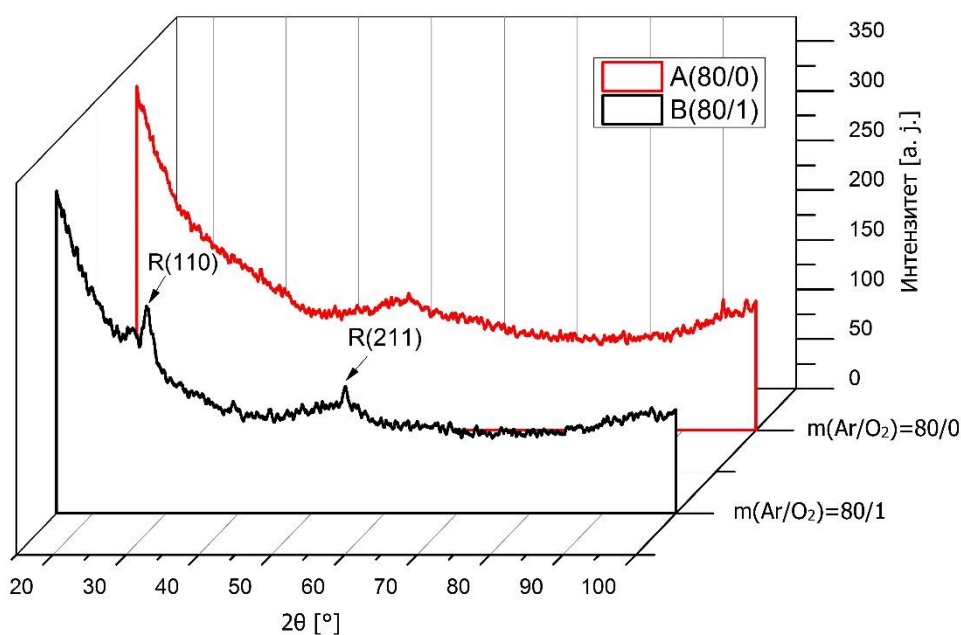


**Слика 5.10.** Елементарни дубински профили добијени GDOS мерењем за неодреване  $\text{TiO}_2$  узорке: (a)  $\dot{m}(\text{Ar}/\text{O}_2) = 80/1$  и (b)  $\dot{m}(\text{Ar}/\text{O}_2) = 60/1$ .



**Слика 5.11:** Елементарни дубински профили добијени GDOS методом за одреване  $\text{TiO}_2$  танке слојеве депоноване при различитим масеним протоцима ( $\text{Ar}/\text{O}_2$ ): (a)  $\dot{m} = 80/0$  sccm, (b)  $\dot{m} = 80/1$  sccm, (c)  $\dot{m} = 60/1$  sccm и (d)  $\dot{m} = 30/1$  sccm.

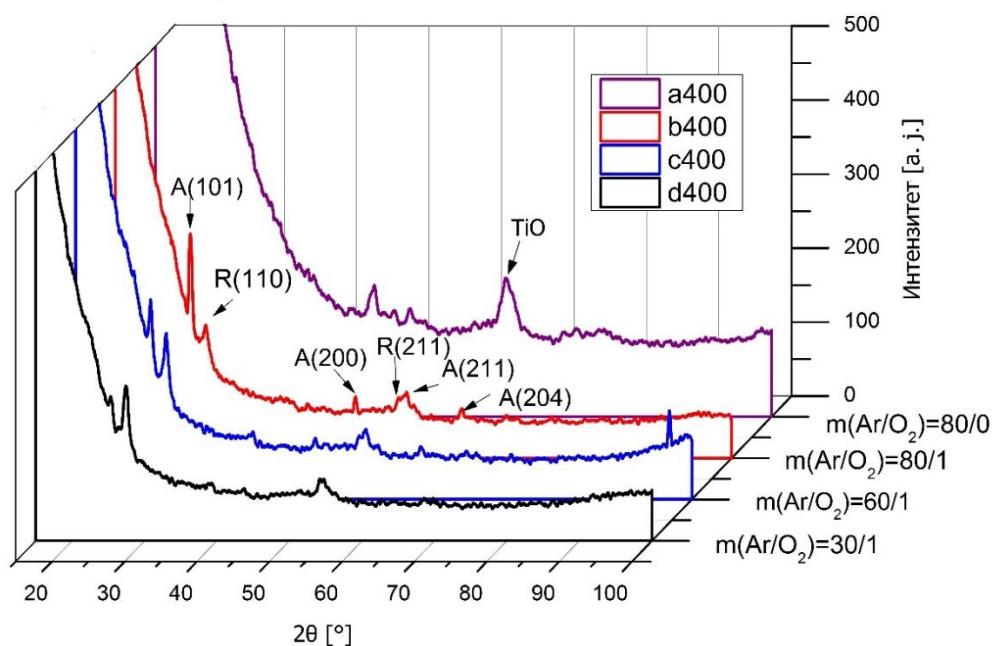
Даљи увид у структуру формираних танких слојева можемо имати анализом добијених XRD спектра снимљених под малим углом. На слици 5.12. представљени су дифрактограми неодгреваних узорака за масене протоке Ar/O<sub>2</sub> 80/0 sccm и 80/1 sccm. За узорке депоноване без додатног увођења кисеоника добијени су дифрактограми без јасно изражених дифракционих линија. Такви узорци су квази-аморфни и претпоставља се да су састављени од веома ситних кристалита нанометарских димензија. Са додавањем кисеоника приликом депоновања при масеном протоку од Ar/O<sub>2</sub> од 80/1 sccm, на дифрактограмима су уочене дифракционе линије кристалне фазе рутил (110) и (211). Ако се узму у обзир концентрациони профили Ti и O по дубини, може се закључити да се у TiO<sub>2</sub> танком слоју кристална фаза рутил формирала само делимично.



**Слика 5.12.** Дифрактограми снимљени под малим углом (GIXRD) неодгреваних TiO<sub>2</sub> танких слојева, за различите Ar/O<sub>2</sub> масене протоке.

Већа кристаличност, а са њом и јасније и изоштреније дифракционе линије јављају се за узорке који су одгревани након депоновања у трајању од 2 h на температури од 400 °C (слика 5.13). Показало се да масени проток Ar/O<sub>2</sub> приликом депоновања игра битну улогу у формирању кристалне структуре и фаза које се

јављају у танком слоју. Код узорка депонованог без додатног присуства кисеоника снимљени дифрактограм има различит распоред дифракционих линија. На њему су присутне две рефлексије које су прилично широке. Једна од њих има максимум при углу  $2\theta \approx 64^\circ$  где се не јављају приметне  $\text{TiO}_2$  рефлексије, али постоји јака рефлексија  $\text{TiO}$  ( $\bar{2}42$ ). Појава ове рефлексије је у сагласности са претходно добијеним резултатима GDOS методом приказаним на слици 5.11, који су указали на мање уграђену количину кисеоника код овог узорка у односу на све остале. Из овога се може закључити да су се при оваквим параметрима депоновања (без додатног кисеоника) у танким слојевима формирале истовремено структуре  $\text{TiO}$  и нестехиометријских форми  $\text{TiO}_2$  [106].



**Слика 5.13.** Дифрактограми снимљени под малим углом (GIXRD) одгреваних  $\text{TiO}_2$  танких слојева. Масени протоци током депоновања су назначени на графику.

На дифрактограмима узорка који су депоновани са увођењем додатне количине кисеоника у систем присутне су само рефлексије кристалних форми  $\text{TiO}_2$ : анатас и рутила. Повећањем количине кисеоника у масеном односу приликом депоновања долази до промене доминантне кристалне форме у танком слоју што

се јасно примећује по промени односа интензитета рефлексија анатас (101) и рутил (110). Поред ова два најинтензивнија максимума у  $\text{TiO}_2$  спектру уочене су рефлексије кристалних равни анатас (200), (211) и (204) и рутил (211) фазе, чији интензитети се мање мењају у односу на две највише изражене дифракционе линије. У присуству највеће количине кисеоника у систему при депоновању, за масени проток  $\text{Ar/O}_2$  од 30/1 sccm, рефлексије анатас (200) и (204) су готово потпуно нестале.

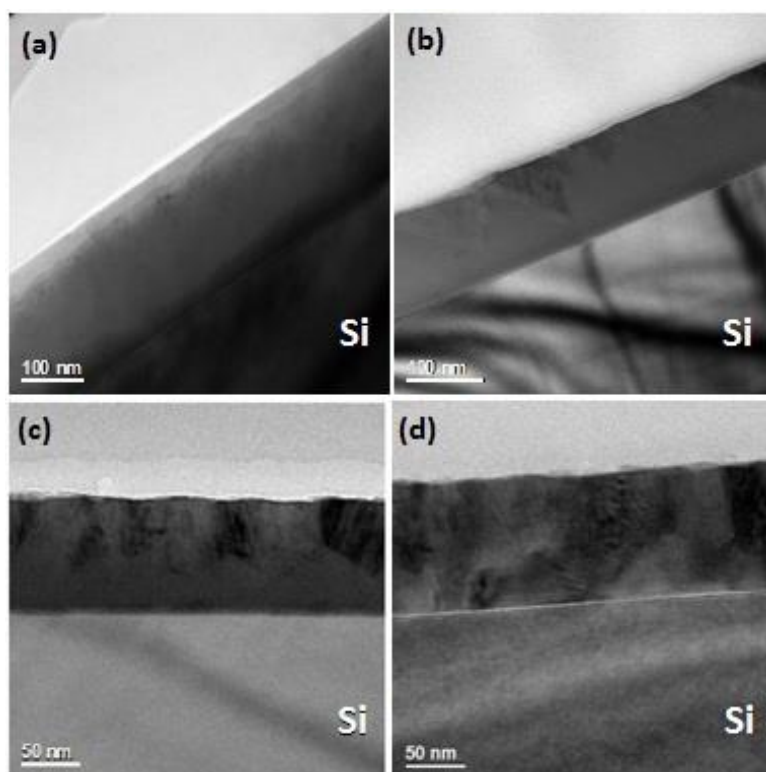
У својој студији Howitt и Harker [108] су предложили модел који објашњава настанак стабилне анатас фазе при прелазима из аморфног танког слоја у кристалични. Примећена је зависност прелаза из аморфне у кристалну анатас фазу у танком слоју са постојањем одговарајућих кристалних зрна у оквиру аморфне матрице [109]. На температурама испод  $600^\circ\text{C}$ , формирање анатас фазе у аморфној матрици је преференцијална и одгревање танког слоја доводи до раста крупних кристалних зрна анатас фазе, уз присуство ситнијих кристалних зрна рутил фазе [91,110]. Ова појава се може објаснити разликом у густини између ове две  $\text{TiO}_2$  кристалне фазе и мањом еластичном потенцијалном енергијом за формирање анатас фазе о чему је било речи у поглављу 5.1.2.

У нашем случају код неодграваних узорак регистровано је присуство само кристалних зрна нанометарских димензија рутил фазе у аморфној матрици нестехиометријских  $\text{Ti-O}$  танких слојева. Након одгревања дошло је до раста рутил кристалних зрна што се види по дифракционим линијама већег интензитета и мање ширине на половини висине на дифрактограмима одграваних узорак. Међутим, на дифрактограмима одграваних узорак долази и до појаве рефлексија кристалних равни анатас фазе, што имплицира постојање веома ситних кристалита нанометарских димензија анатас кристалне форме  $\text{TiO}_2$  у неодграваним танким слојевима. Са слика 5.12 и 5.13, за неодгреван узорак који је депонован са најнижом концентрацијом кисеоника  $\text{B}(80/1)$ , на дифрактограму се може уочити само јасна дифракциона линија рутил фазе, док након одгревања уочавају се интензивније дифракционе линије анатас фазе. При депоновању са вишим



масеним уделитема кисеоника (слика 5.13.) присуство рутил фазе постаје доминантније у односу на анатас фазу.

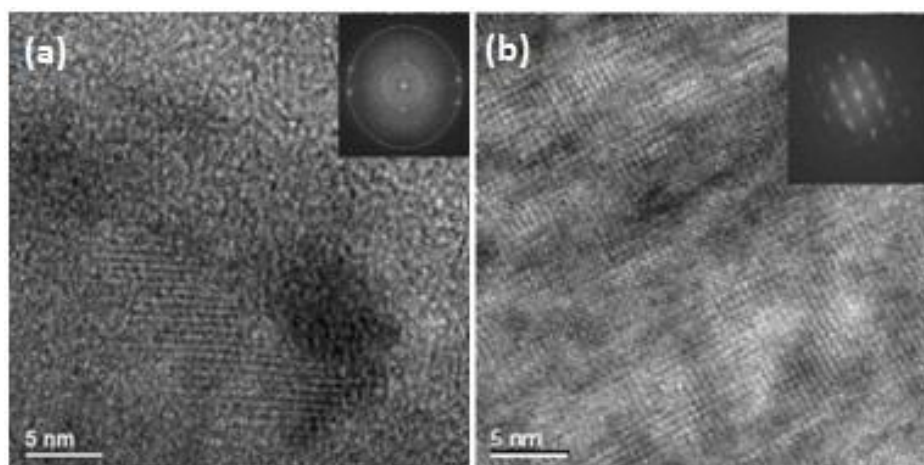
Анализа трансмисионом електронском микроскопијом нам омогућава да јасније разумемо кристалну структуру и утицај параметара депоновања на формирање и раст танког слоја. На слици 5.14. приказане су слике попречних пресека узорака снимљене у светлом пољу. Као што је био случај и код XRD анализе (слика 5.12) и на овим сликама можемо приметити да за случај неодгрених танких слојева депонованих без додавања кисеоника у систем, нема јасно изражених карактеристика које би указивале на неку кристалну структуру у танком слоју (слика 5.14 а). Међутим, треба нагласити да при високој резолуцији рада микроскопа могу се уочити ситни нано-кристали који су се формирали у слоју, величине до 5 nm, али чија кристална фаза и оријентација нису могле бити идентификоване због њихове величине.



**Слика 5.14.** Попречни пресек танких слојева снимљен ТЕМ-ом у светлом пољу: (а) А(80/0) неодгриван, (б) В(80/1) неодгриван, (с) С(60/1) неодгриван, (д) С(60/1) одгриван.

За разлику од овог случаја, код неодгреваних узорака формираних при масеном протоку  $\text{Ar}/\text{O}_2$  од 80/1 sccm и 60/1 sccm на TEM сликама се јасно могу уочити индивидуална кристална зрна која су се формирала у деловима слоја ближе површини (5.14. б и ц). Након одгревања долази до кристализације у свим деловима танког слоја што се јасно види на слици 5.14 (д). Један од разлога за формирање већих кристалних зрна на површини танког слоја, у системима који су депоновани са додатим кисеоником, може бити повећање температуре површине на којој се врши формирање танког слоја. Наиме, време депоновања узорака без кисеоника је било дупло краће од времена депоновања осталих узорака.

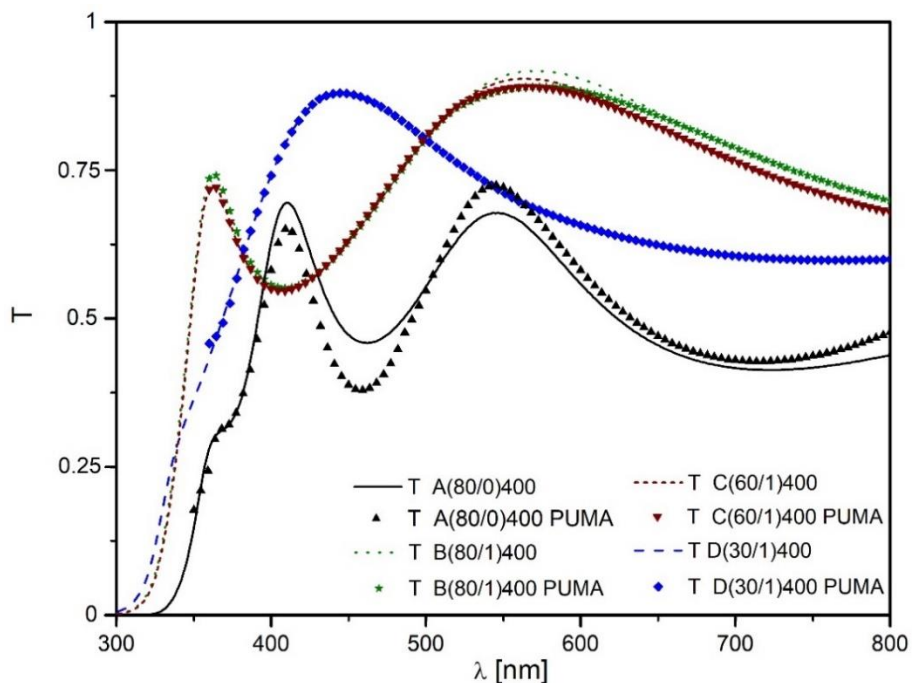
Слику инверзне кристалне решетке уз помоћ које можемо идентификовати кристалну фазу формираних кристалита добијамо нумерички уз помоћ програма за анализу TEM слика: DigitalMicrograph (Gatan Inc.) [111]. То се постиже применом алгоритма брзе Фуријеове трансформације (FFT) који служи за рачунање Фуријеовог трансформационог таласне функције [112]. Алгоритам преводи слику из реалног у Фуријеов простор. На слици 5.15. приказана су сва кристална зрна снимљена у високој резолуцији на узорцима В(80/1) и D(30/1). Након извршене FFT анализе нађено је да су дата кристална зрна рутил фаза  $\text{TiO}_2$ .



**Слика 5.15.** Вискорезолуционе TEM слике снимљене на неодгреваном узорку В(80/1) (а) и одгреваном D(30/1) (б). Одговарајући FFT обрасци (у угловима слика) идентификују кристална зрна као  $\text{TiO}_2$  рутил фазу.

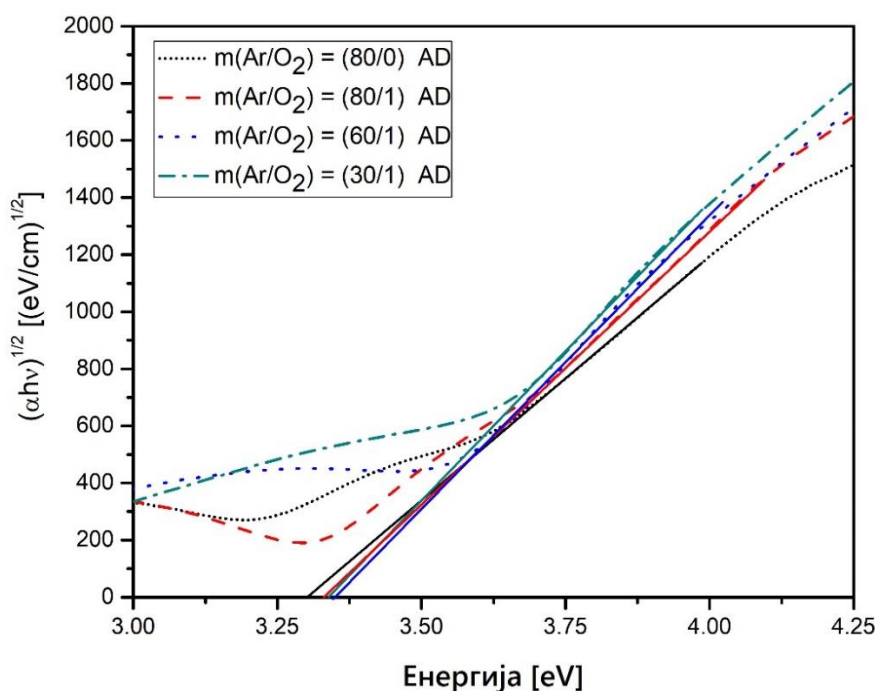
### 5.2.3. Одређивање оптичких карактеристика

Мерења трансмитивности вршена су на узорцима депонованим на стаклу у опсегу таласних дужина упадне светлости од 250 nm до 800 nm. Као што је већ споменуто у поглављу 5.1.4.  $\text{TiO}_2$  има енергијски процеп са директним забрањеним прелазима (3.03 eV за рутил фазу  $\text{TiO}_2$ ) који су готово потпуно дегенерисани нивоима индиректно дозвољених прелаза [113]. Због изразито мале вероватноће директних забрањених прелаза, индиректно дозвољени прелази доминирају у апсорпционом спектру  $\text{TiO}_2$  [96]. Коефицијент апсорпције изнад прага фундаменталне апсорпције у том случају је пропорционалан са  $(E - E_g)^2$ . У области високе апсорпције ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), вредност енергијског процепа се може утврдити уз помоћ Таукове методе [98]. За индиректно дозвољене прелазе, веза између енергије упадног фотона,  $h\nu$  и коефицијента апсорпције  $\alpha$ , је облика:  $\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^2}{h\nu}$  која је објашњена у претходном поглављу.



**Слика 5.16.** Трансмисиони спектри одгреваних  $\text{TiO}_2$  танких слојева депонованих на стаклу за различите масене протоке  $\text{Ar}/\text{O}_2$  (линије), и реконструисани трансмисиони спектри уз помоћ нумеричке методе PUMA (тачке).

Резултати мерење оптичке трансмитивности који су добијени на одгреваним узорцима, представљени су на слици 5.16. Интегрална трансмитивност износи 91% у делу спектра од 400-800 nm, док се апсорпцијски праг креће у распону од 360-380 nm. Због врло малог отклона у апсорпцијском прагу, измерене вредности енергијског процепа за све узорке пре одгревања биле су веома блиске и кретале су се у распону од 3.30 – 3.36 eV.



**Слика 5.17.** Налажење вредности енергијског процепа Тауковом методом за одгреване узорке.

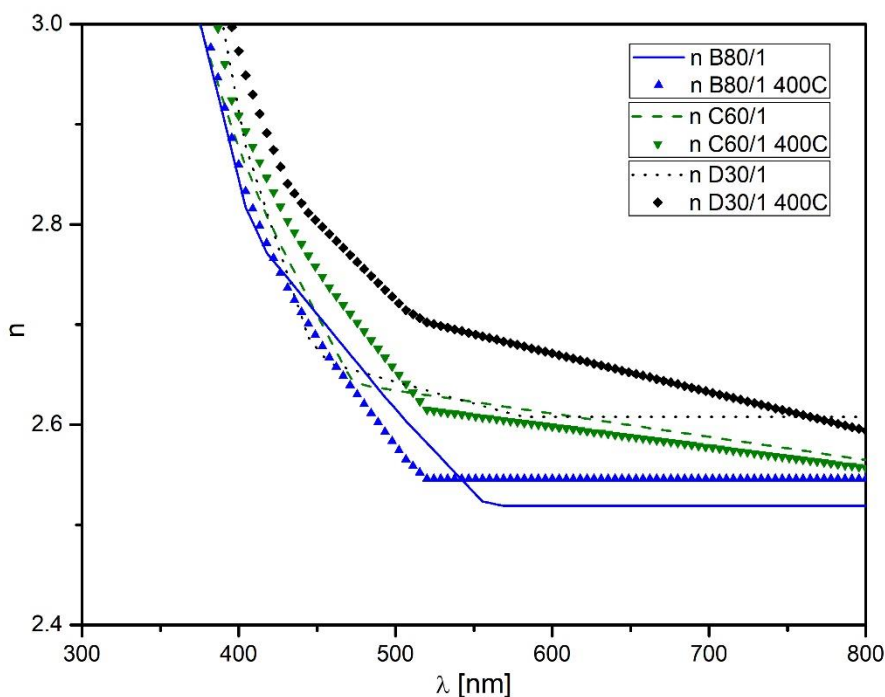
Одгревање узорка није довело до битнијих промена у вредностима енергијског процепа што значи да није дошло до битнијих промена у густини електронских стања у кристалима. Уз помоћ Таукове методе екстраполирани су резултати за вредности енергијског процепа одгреваних узорка, што је приказано на слици 5.17. Због индиректно дозвољених прелаза који доминирају у оптичком апсорпционом спектру  $\text{TiO}_2$  разматрана је зависност  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  у односу на енергију упадног фотона (E). Добијене су вредности енергијског процепа од 3.29 – 3.34 eV. Са повећањем масеног протока кисеоника приликом депоновања, вредности

енергијског процепа се смањују. Такво понашање се може повезати са структурном анализом и повећањем доприноса рутил кристалне фазе у танким слојевима са повећањем кисеоника у систему приликом депоновања.

Депоновање танких слојева  $\text{TiO}_2$  без додатног кисеоника у систему доводи до формирања нестехиометријских титанових оксида и код њих је регистрован приметно мањи енергијски процеп у односу на танке слојеве који су састављени од чистог  $\text{TiO}_2$ . Код танких слојева који су одгревани на вишим температурама енергијски процепи су приметно сужени. До сужавања енергијског процепа са повећањем температуре одгревања долази због смањења атомских растојања у решетки што је условљено прелазом из аморфне у високо кристаличну структуру [114]. Вредности енергијског процепа које су добијене за танке слојеве су веће у односу на измерене вредности за комадни материјал ( $E_g$  за рутил износи око 3 eV а за анатас кристалну фазу 3.2 eV). Постоје два вероватна разлога за веће вредности енергијског процепа код танких слојева: (1) због ефекта осног напрезања услед деформације решетки, што је истакнуто за ZnO танке слојеве који су сличне кристалне структуре и (2) због промене у густини носиоца наелектрисања [115].

Индекс преламања као битна оптичка карактеристика материјала, рачуната је нумеричком методом RUMA која је ближе описана у поглављу 5.1.1. Коефицијент рефлективности је већи код одгреваних узорак него код неодгреваних што је последица кристализације која се јавља услед одгревања. И у случају индекса преламања показале су се јасне разлике између узорка депонованог без додатног кисеоника у односу на остале узорке. Индекс преламања је знатно већи у условима без додатног кисеоника и износи 3.13, односно 3.18 за неодгреван и одгреван узорак, док код система депонованих у присуству кисеоника он се кретао у распону од 2.52 до 2.68. На слици 5.18 приказана је зависност израчунатих индекса преламања у односу на таласну дужину упадне светлости. Код танких слојеви  $\text{TiO}_2$  депонованих са додатим кисеоником, индекс преламања расте са повећањем концентрације кисеоника у систему. Ово повећање је приметно. За таласну дужину упадне светлости  $\lambda = 550 \text{ nm}$  индекс преламања износи 2.52 за најнижу концентрацију кисеоника односно 2.62 за

највишу. Функција трансмитивности, конструисана је уз помоћ параметара дебљине слоја ( $d$ ), индекса преламања ( $n$ ) и коефицијента екстинкције ( $k$ ) који су израчунати уз помоћ PUMA анализе, приказана је на слици 5.16 и показује добро слагање са измереним вредностима. Тиме се потврђује тачност нумерички израчунатих параметара  $d$ ,  $n$  и  $k$ .



**Слика 5.18.** Нумерички израчунане вредности индекса преламања методом PUMA за неодгреване и одгреване узорке: B(80/1), C(60/1) и D(30/1).

### 5.3. Танки слојеви $\text{TiO}_2\text{-N}$ добијени методом реактивног распршивања јонским снопом

Као један од важних постављених циљева приликом истраживања танких слојева  $\text{TiO}_2$  као потенцијалних фотокатализатора су и ниски трошкови производње таквих система на великим површинама. Реактивно распршивање се зато намеће као једна од корисних метода за ту намену. Енергијски процеп од 3.2 eV код  $\text{TiO}_2$  представља проблем за његову успешну примену у фотокатализи при зрачењу из

видљивог дела спектра, које чини 95% од укупног зрачења које дође на Земљину површину [116]. За ефикасну фотокаталитичку примену у видљивом делу спектра сунчевог зрачења, неопходно је да се модификује енергијски процеп. Фотокаталитичка активност примарно зависи од електронске структуре полупроводника (величине енергијског процепа). Електронска структура танког слоја је веома зависна од дефеката који се јављају у кристалној структури  $\text{TiO}_2$ , који су најчешће последица nestехиометријске концентрације кисеоника ( $\text{TiO}_{2-x}$ ) или присуства допанта [117,118]. Већи број истраживања усмерен је ка повећању опсега апсорпције  $\text{TiO}_2$  из UV области ка видљивом делу спектра допирањем  $\text{TiO}_2$  са неметалима. Енергијски процеп  $\text{TiO}_2$  се може сузити допирањем анјонима при коме долази до мешања р енергијских стања допираних анјона (N, S, C) са O 2p стањима  $\text{TiO}_2$ . То може помакнути резултовани валентни ниво ка вишим енергијама и тако умањити енергијски процеп [18,73]. Asahi је у свом раду [18] посебно истакао да би допирање азотом  $\text{TiO}_2$  требало да представља најефикаснију методу за побољшање фотоактивности у видљивом делу спектра због малог јонског радијуса азота (6% већи од радијуса кисеоника) и оптималне позиције електронских нивоа.

### 5.3.1. Детаљи експеримента

Танки слојеви  $\text{TiO}_2$  депоновани су реактивним јонским распрашивањем у Balzers Sputron II систему који је описан у одаљку 4.1.2. Као мета за депоновање коришћен је титан 99.9% чистоће док је распрашивање вршено јонима аргона. У току депоновања у једном случају уводио се само кисеоник, а у другом комбинација кисеоника и азота. Основни притисак у комори пре депоновања износио је  $1 \times 10^{-4}$  Pa, док је парцијални притисак аргона износио  $10^{-1}$  Pa. Приликом депоновања узорака у атмосфери кисеоника и азота парцијални притисци су били константни током депоновања и износили су  $6.7 \times 10^{-2}$  Pa за кисеоник, односно  $2.7 \times 10^{-3}$  Pa за азот. Као подлога у овом експерименту коришћен је монокристални силицијум кристалне оријентације (100) и стакло, а припрема подлоге вршена је

исто као и у претходно описаним експериментима. Након депоновања измерена дебљина добијених танких слојева износила је  $240 \pm 5$  nm. Након процеса синтезе танких слојева извршено је њихово одгревање у ваздуху, као и у атмосфери азота на температурама од 400 °C и 600 °C у трајању од 3 часа.

**Табела 5.3:** Параметри депоновања и одгревања TiO<sub>2</sub> и азотом допираних TiO<sub>2</sub> танких слојева добијених реактивним распршивањем јонским снопом.

| Узорак           | p(N <sub>2</sub> ) [Pa] | T <sub>ан</sub> [°C]  |
|------------------|-------------------------|-----------------------|
| TiO <sub>2</sub> | 0                       | 400 (air)             |
| <b>N1</b>        | $2.5 \times 10^{-3}$    | AD                    |
| <b>N2</b>        | $2.5 \times 10^{-3}$    | 600 (air)             |
| <b>N3</b>        | $2.5 \times 10^{-3}$    | 400 (N <sub>2</sub> ) |
| <b>N4</b>        | $2.5 \times 10^{-3}$    | 600 (N <sub>2</sub> ) |

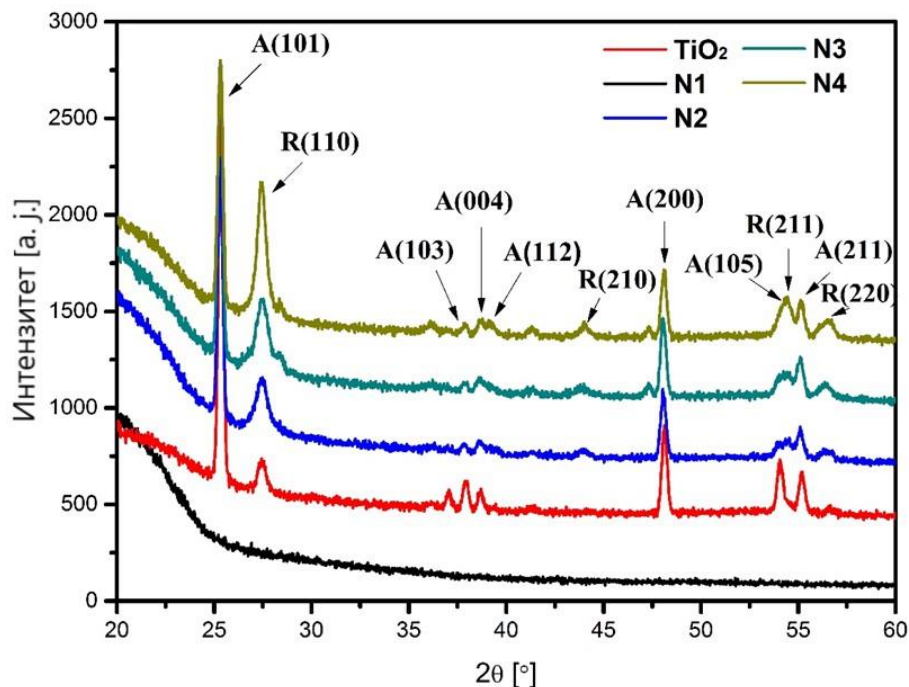
Структурна анализа извршена је уз помоћ XRD методе у конфигурацији снимања под малим упадним углом X-зрачења од 3°. Хемијски састав је одређен XPS методом, док су оптичке карактеристике одређене UV/Vis методом. Брзина фотокаталитичке разградње је мерена на начин како је описано у поглављу 4.2.7.

### 5.3.2. Одређивање структурних карактеристика

Одређивање структуре добијених узорак извршена је уз помоћ методе дифракције X – зрака (XRD). За идентификацију дифракционих линија коришћени су подаци из базе података Интернационалног центра за дифракционе податке и то JCPDS картице: [89-4921] за анатас и [21-1276] за рутил. Дифрактограми снимљени за депоноване узорке не садрже јасно изражене дифракционе линије, што указује да су формиран танки слојеви аморфни (XRD аморфни) или поседују квазикристалну структуру. Пример оваквог дифрактограма приказан је на слици 5.19 за узорак означеног са N1. После одгревања, дошло је до повећања



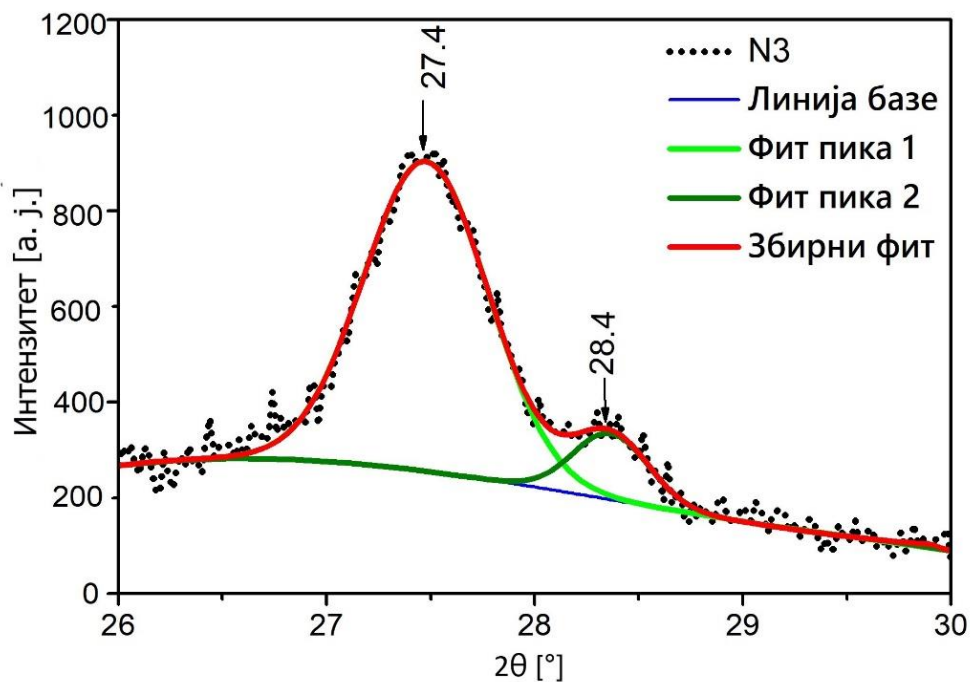
кристаличности узорака, па се сада на дифрактограмима могу јасно уочити дифракционе линије анатас и рутил фазе  $\text{TiO}_2$  (слика 5.19). Најизраженије су дифракционе линије за анатас кристалну фазу оријентације (101) и за рутил (110). Може се приметити да код узорака који су одгревани на ваздуху анатас је доминантна, док код узорака одгреваних у атмосфери азота рутил фаза постаје израженија. Поред ових линија уочљиве су биле и дифракционе линије које одговарају кристалним оријентацијама за анатас (103), (004), (112), (200), (105), (211) и рутил (210), (211) и (220).



Слика 5.19. XRD спектри  $\text{TiO}_2$  и N-допираних  $\text{TiO}_2$  танких слојева.

Код узорака који су одгревани у атмосфери азота на дифракционој линији рутила (110) може се уочити блага асиметрија на страни већих углова. На слици 5.20 приказана је дифракциона линија у области угла  $2\theta$  где се јавља рефлексија рутила (110). Дифракциона линија се може разложити на два доприноса. Максимум првог доприноса се јавља при вредности угла  $2\theta = 27.44^\circ$  који одговара рутил (110) рефлексији, док се мањи максимум другог доприноса примећује за

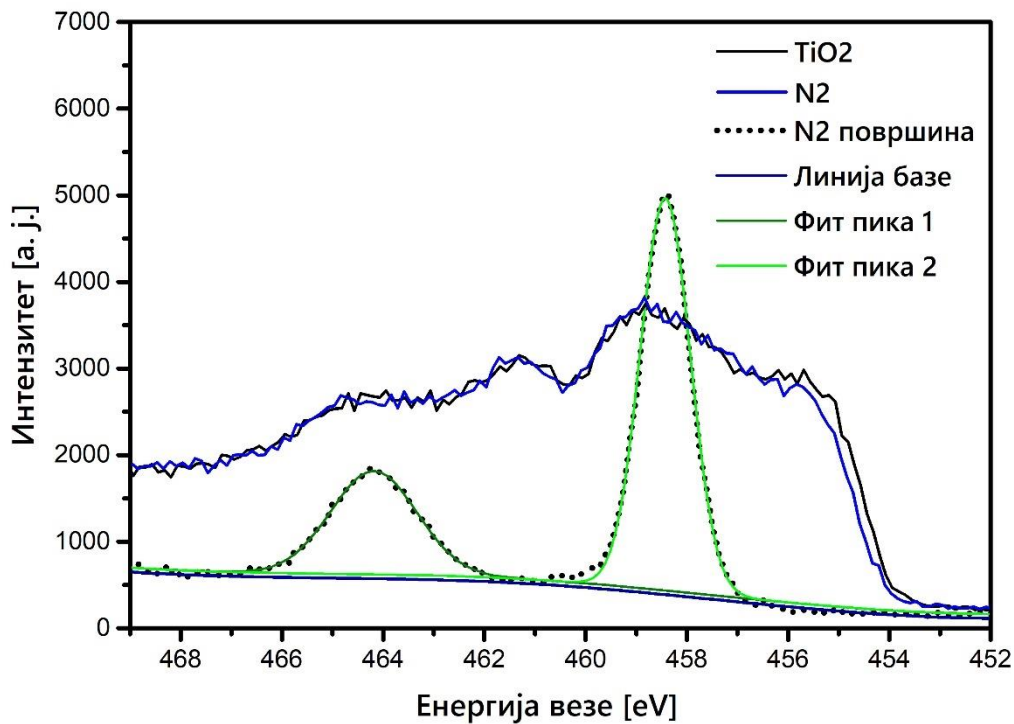
вредност угла  $2\theta = 28.4^\circ$  који се може приписати присуству нестехиометријског  $\text{TiO}_2$  (JCDP картица [85-1059]).



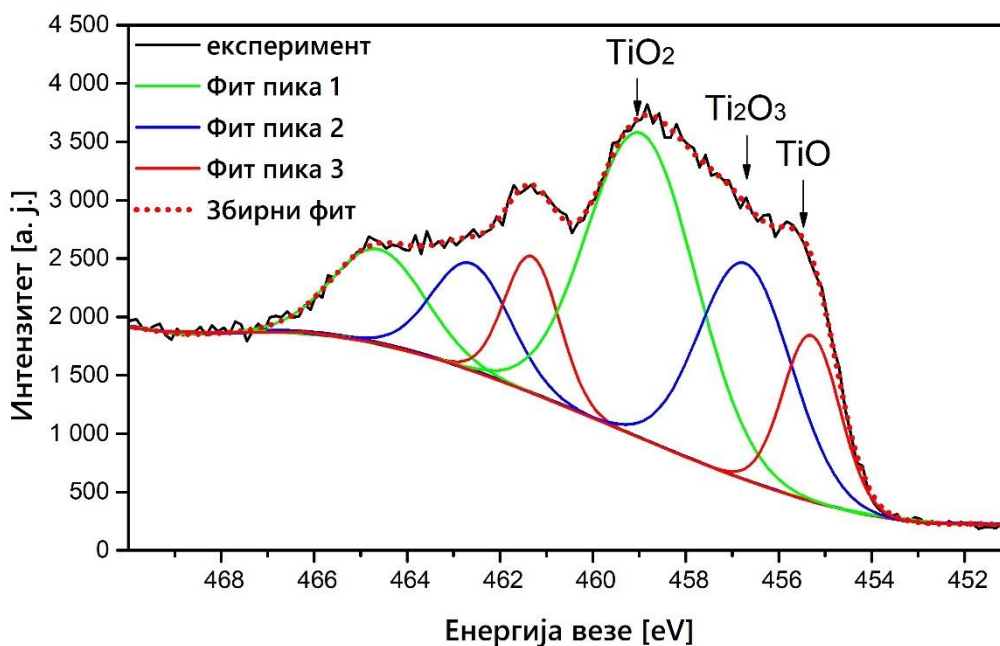
**Слика 5.20.** XRD анализа рутил (110) линије за узорак одгреван у атмосфери азота (N3).

### 5.3.3. Анализа енергија хемијских веза у танким слојевима

Анализа енергија веза електрона из XPS спектра је коришћена за одређивање електронског стања и хемијских веза између Ti, O и N атома у танким слојевима. Промене у енергијама веза су праћене на површини узорака, као и испод површине танког слоја, након распрашивања материјала у трајању од 300 секунди уз помоћ снопа аргона.



**Слика 5.21.** XPS спектри  $Ti\ 2p_{3/2}$  и  $Ti\ 2p_{1/2}$  линија узорка  $N_2$  снимљених на површини, као и испод површине после 300 s распрашивања.

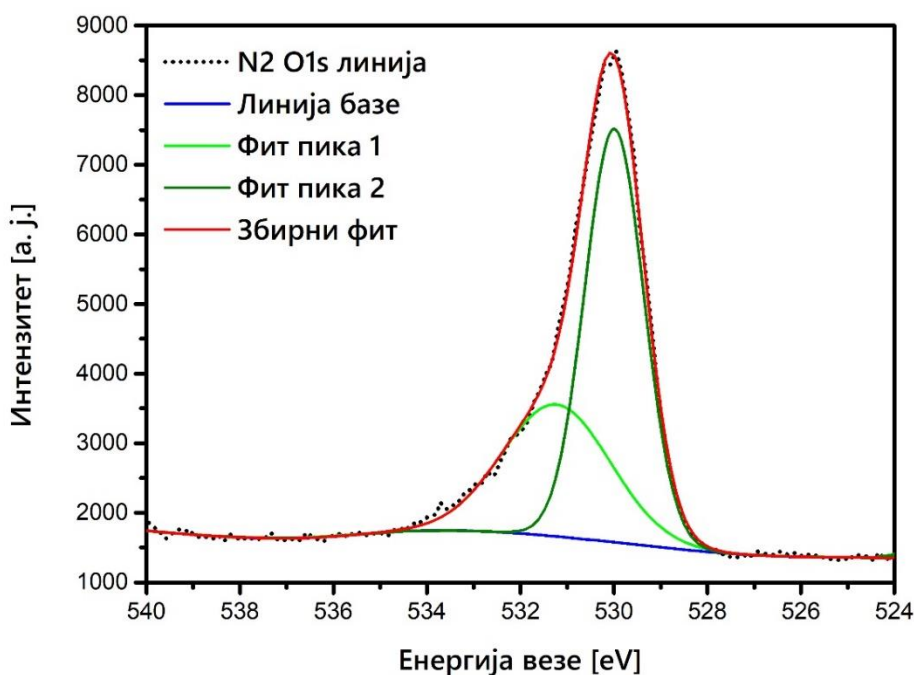


**Слика 5.22.** Фитована експериментално снимљена  $Ti\ 2p$  линија. Изражене су три различите врсте доприноса са по два пика за  $Ti\ 2p_{3/2}$ , односно  $Ti\ 2p_{1/2}$ . На основу везивних енергија где се јављају максимуми фитова, доприноси су идентификовани као  $TiO_2$ ,  $Ti_2O_3$  и  $TiO$ , редом.

Високорезолуциони XPS спектри Ti 2p фотоелектронске линије су приказани на слици 5.21. На спектру који је снимљен на површини узорка, фотоелектронске линије спектра се могу фитовати уз помоћ два максимума који одговарају доприносима Ti 2p<sub>3/2</sub> и Ti 2p<sub>1/2</sub> на енергијама од 458.8 eV и 464.2 eV. Ови максимуми одговарају валентном стању Ti<sup>4+</sup> и доказују формирање потпуно оксидованог титанијум-диоксида на површини. На XPS спектрима снимљеним испод површине узорка уочено је ширење Ti 2p<sub>3/2</sub> и Ti 2p<sub>1/2</sub> линија, које сада могу да се фитију са шест максимума (слика 5.22). Позиције максимума Ti 2p<sub>3/2</sub> линије на енергијској оси спектра су: 458.8 eV, 457.3 eV и 455.5 eV и оне одговарају доприносима оксидних фаза TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO респективно [90,92]. Шест фитованих максимума на овом делу спектра одговарају следећим валентним стањима титана: Ti<sup>4+</sup>, Ti<sup>3+</sup> и Ti<sup>2+</sup>. Површина испод фитованих максимума је повезана са односом доприноса различитих оксидних фаза титана. У нашем случају, допринос TiO<sub>2</sub> фазе преовлађује како на површини узорка, тако и на спектру снимљеном испод површине. Један од могућих разлога већег присуства кисеоника на површини узорка у односу на онај испод површине је термичко одгревање узорка у ваздуху приликом кога долази до додатне оксидације материјала и дифундовања атома кисеоника у површински слој. Други разлог за веће присуство кисеоника на површини у односу на унутрашњост слоја је преференцијално распршивање кисеоника, чиме је његов допринос у спектру смањен током распршивања TiO<sub>2</sub> танког слоја да би се снимили делови слоја испод површине [94].

Кисеоникова O 1s електронска линија детектована је на фотоелектричном спектру на енергијама од 531 eV и фитована је са два максимума који одговарају енергији од 531 eV и 532.5eV (слика 5.6). Главни максимум приписује се атомима кисеоника у кристалној решетки, док мањи максимум представља допринос ваканција кисеоника у материјалу или хидроксилној групи која се формира на површини танког слоја [119]. Однос O/Ti атома на површини свих депонованих узорка је мало изнад 2, док испод површине она се кретала у интервалу од 1.8-1.9 (табела 5.4). Ово показује да постоји мањак кисеоника у танком слоју за стехиометријски TiO<sub>2</sub> и то објашњава ширење O 1s линије у спектру. Фитовањем O

1s и Ti 2sp линија спектра, добијене су концентрације Ti и O атома и јона у депонованим танким слојевима, пошто су оне пропорционалне површинама испод максимума конкретних доприноса. Вредности израчунатих концентрација дате су у табели 5.4. Како се може видети из табеле 5.4. већина узорка показује сличан Ti/O однос атома у слоју, али приметно је да је код узорка који је одгреван у атмосфери азота на температури од 600° C присутна већа количина ваканција кисеоника у односу на остале узорке. Сада можемо боље да разумемо и појаву асиметричности дифракционе линије рутил (110) у дифрактограмима узорка одгреваних у атмосфери азота приказаним на сликама 5.19 и 5.20. Присуство кисеоничких ваканција у танким слојевима може да има позитиван ефекат на уградњу атома азота као супституционалног атома у кристалну решетку TiO<sub>2</sub> о чему је већ било речи у поглављу 3.4.2.

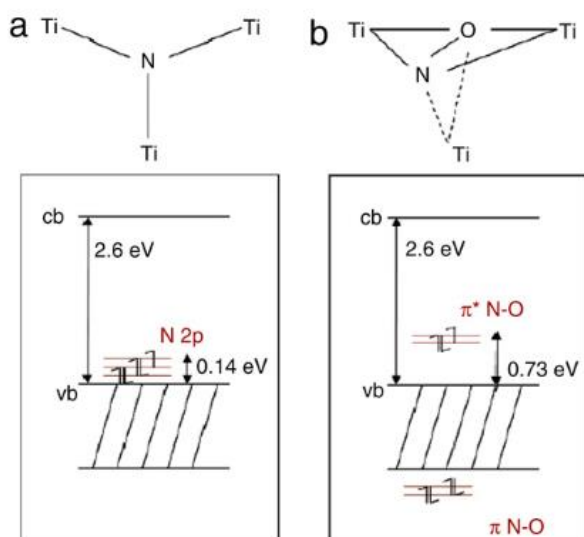


**Слика 5.23.** XPS анализа O1s линије за узорак одгреван на 600° C у ваздуху (N<sub>2</sub>) и њен фит.

Допирани атоми азота могу се у решетку уградити на супституционалним или на интерстицијским позицијама. Азот се уграђује на супституционалним позицијама код слојева са мањком кисеоника, док интерстицијски се уграђује азот

код система који су засићени кисеоником. За оба ова модела система, формирање локализованих енергијских стања је теоријски предвиђено (слика 5.24). Енергијска стања азота уграђеног супституционално у решетку леже одмах изнад валентне зоне, док стања уведена интерстицијским азотом леже дубље у енергијском процепу [14].

За фотокаталитичку примену пожељнији су слојеви са супституционално уграђеним азотом, пошто локализована енергијска стања дубље у енергијском процепу, које генерише интерстицијски уграђени азот, могу да се понашају као места траповања шупљина, што умањује укупну оксидациону моћ слоја у процесу фотокатализе.



**Слика 5.24:** Шематски приказ и електронска структура за (а) супституционални и (б) интерстицијски азот допиран у  $\text{TiO}_2$ . Израчунате вредности енергијских процепа из литературе [19] су назначене .

Код допираних узорака, одгревање има битну улогу у процесу производње слојева жељених структурних и оптичких особина [100]. Већ раније смо поменули да одгревање доводи до кристализације из ситних нано кристала који су распоређени у аморфној матрици који су настали током процеса депоновања. Због методичности треба споменути и епитаксијалну кристализацију аморфног слоја која подразумева да монокристална подлога која се налази испод аморфног слоја

иницира рекристализацију аморфног слоја ка површини и формирање монокристалног слоја. Поред кристализације најважнији ефекти који се одгревањем јављају код допираних танких слојева су: електронска активација допираних примеса и дифузија допираних примеса.

Електронска активација допираних примеса се односи на процес повећања електронске активности нових допираних атома примеса током одгревања, који обично не заузимају супституционална места после депоновања. Температура одгревања до 500 °C уклања дефекте траповања, ослобађајући носиоце наелектрисања у валентне или проводне зоне. Електронска активност опада између 500 - 600 °C, због настајања дислокација. Изнад 600 °C, електронска активност опет расте.

Дифузија допираних примеса односи се на масени транспорт допираних честица дуж градијента концентрације у слоју током одгревања. Дифузија у танким слојевима може се вршити преко два механизма. Код миграције ваканција, потребно је да атом који прелази са једног места у кристалној решетки на друго упражњено место има довољну енергију да раскине везе са својим суседним атомима и да изврши потребну дисторзију решетке током тог преласка. Бржи механизам је дифузија интерстиција из разлога што је веза тих атома са околним слабија а и број позиција за прелаз је много већи.

**Табела 5.4:** Хемијски састав танких слојева TiO<sub>2</sub> и N-допираних TiO<sub>2</sub> танких слојева добијени XPS анализом.

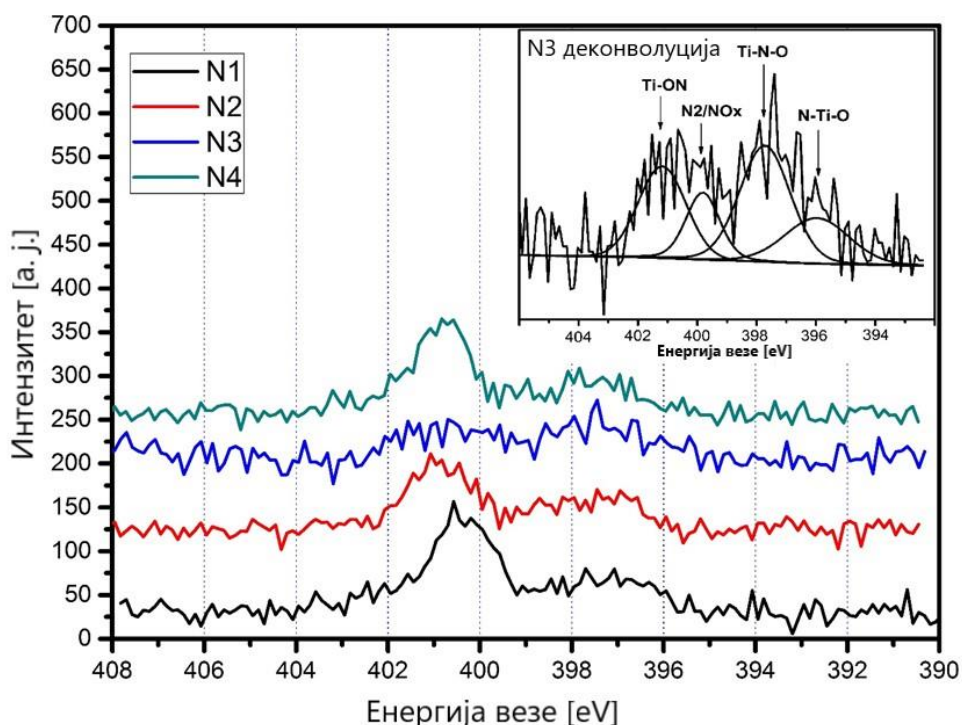
| Узорак           | N [at%] | Ti [at%] | O[at%] | O/Ti ratio | N <sub>sub</sub> /N <sub>ch</sub> / N <sub>int</sub> [%] |
|------------------|---------|----------|--------|------------|--|
| TiO <sub>2</sub> | 0       | 34.7     | 65.3   | 1.89       | 0  |
| N1               | 2.2     | 34       | 63.8   | 1.88       | 16 / 25 /59  |
| N2               | 2.2     | 33.9     | 63.9   | 1.88       | 41 / 49 /10  |
| N3               | 1.8     | 35       | 63.2   | 1.81       | 50 / 31 /19  |
| N4               | 1.6     | 35.2     | 63.2   | 1.8        | 35 / 53 /12  |

Високорезолуциони XPS спектар азотове N 1s линије који је представљен на слици 5.25. садржи максимум који је позициониран на енергијама око 400 eV где је и очекиван. У бројним досадашњим истраживањима [18,47,120–124], анализом XPS спектра азотове N 1s линије примећене су енергије везе за азотове атоме у области од 396–402 eV. У првој студији система азотом допираног TiO<sub>2</sub> танког слоја [18] су енергију везе од 396 eV приписали супституционално уграђеном азоту (Ti-N веза) а енергије везе од 400 eV и 402 eV молекуларном N<sub>2</sub> апсорбованом на површини. У каснијим истраживањима, Gomez и сарадници [47] су максимум који се јавља на енергији од 402 eV приписивали интерстицијски уграђеном азоту (Ti-O-N или Ti-ON веза). У доступној литератури се опсег везивних енергија од 396 eV до 398 eV генерално приписује супституционално уграђеном азоту који се може разврстати на: (i) атомски β-N (Ti-N) са оксидационим стањем N<sup>3-</sup> на 396.8 eV, (ii) N-Ti-O за везивне енергије приближне 396 eV, (iii) Ti-N на 397 eV, и (iv) N-Ti-O и/или Ti-N-O који одговарају енергији од 398 eV [121–124]. У појединим радовима сугерише се да азот као допант би требало да има више енергије везе од формално тровалентног нитридног јона N<sup>3-</sup>, па су уочену енергију везе N 1s стања са максимумом на 399 eV приписали оксидном стању азота сличном као у -NO или као интерстицијски допант -NH [125,126].

Деконволуција N 1s линије, за узорак азотом допираног TiO<sub>2</sub> и одгреваног на 400 °C у атмосфери азота, приказана је у оквиру слике 5.25. Са слике се може уочити присуство четири релативно изражена максимума за енергије везе од: 396.1 eV, 398 eV, 400 eV и 401.8 eV. Максимуми доприноса за енергију везе око 400 ± 0.2 eV и 401.8 ± 0.2 eV, се могу приписати хемијски апсорбованом N<sub>2</sub> или NO<sub>x</sub> и интерстицијском азоту у облику Ti-ON, респективно [120,127,128]. Ова два максимума су много израженија на површини узорка него у спектрима снимљеним унутар танког слоја, па се може претпоставити да је последица контаминације површине узорка и утицају одгревања. У спектрима снимљеним испод површине танког слоја максимум који се приписује хемијски апсорбованом азоту на 400 eV је доста мањег интензитета док расту интензитети максимума доприноса који се приписују супституционалном азоту на енергијама приближним 396 eV и 398 eV.



Прецизније јављају се доприноси азота који су у кристалној решетки у форми N-Ti-O на везивним енергијама око 396 eV, Ti-N на 397 eV и N-Ti-O и/или Ti-N-O на енергијама од 398 eV. Ови резултати нам указују да током процеса депоновања танких слојева TiO<sub>2</sub> са азотом при изабраним параметрима депоновања, атоми азота су уграђени у кристалну структуру танког слоја као супституционални атоми. Додатно, може се закључити да су азотови атоми уграђени у кристалну структуру TiO<sub>2</sub> и хемијски везани за околне атоме/јоне што указује да је азот активни допант у овом танком слоју [127].



**Слика 5.25.** Поређење XPS спектра N 1s линија узорака допираних азотом. У уметнутој слици приказана је деконволуција спектра узорка N3 са обележеним доприносима.

Даљом анализом XPS спектра можемо видети да је концентрација допираног азота у танким слојевима између 1.6 at% и 2.2 at%. Највећа концентрација допираног азота је детектована у неодгреваном узорку депонованог TiO<sub>2</sub>/N. У одгреваним узорцима концентрација азота се смањила, али

приметна је и промена односа између количине супституционалног и интерстицијског азота у кристалној структури танког слоја. Из израчунатих концентрационих профила може се видети да је неодгревани узорак (N1) са највећом концентрацијом интерстицијски уграђеног азота. Супституционално уграђен азот преовлађује код узорака одгреваних након депоновања, што наводи на закључак да одгревање, осим побољшавања кристаличности танког слоја, такође узрокује и отпуштање дефеката из решетке, у овом случају интерстицијских атома азота.

#### 5.3.4 Анализа оптичких карактеристика

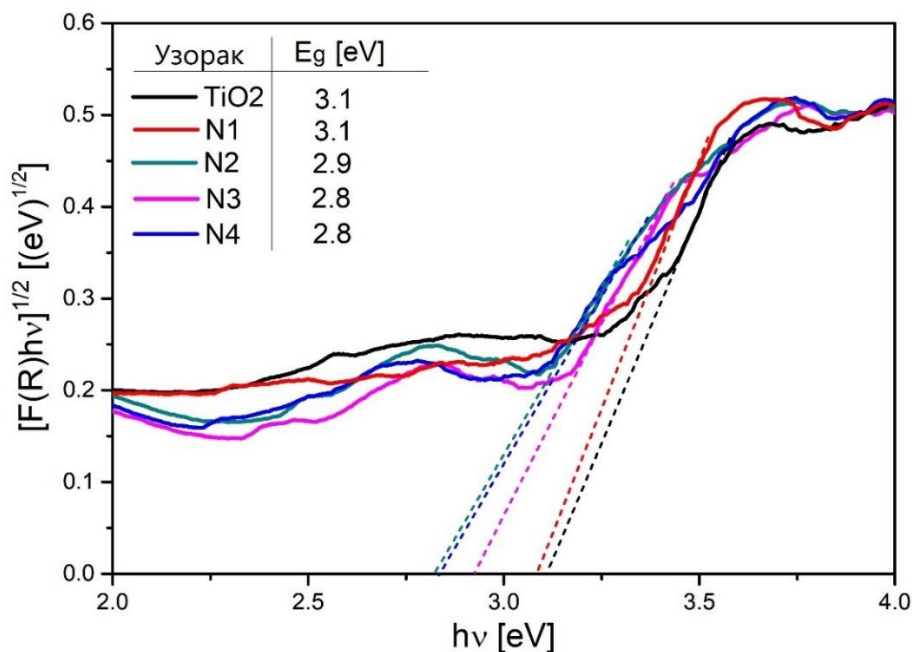
Оптичка апсорпција танких слојева чистог  $\text{TiO}_2$  и азотом допираног  $\text{TiO}_2$  измерена је уз помоћ дифузионо рефлексивне спектроскопије. Користећи Кубелка-Мункову функцију [129], за анализиране таласне дужине, у облику:

$$F(R) = \frac{(1 - R)}{2R}$$

где  $R$  представља апсолутну рефлексивност узоркованог танког слоја, добили смо спектре који су приказани на слици 5.26. Величина енергијског процепа у  $\text{TiO}_2$  танким слојевима је процењена уз помоћ Тауковог плота, тако што смо функцију  $[F(R) \cdot h\nu]^n$  изразили у зависности од енергије електромагнетног зрачења ( $h\nu$ ), где  $F(R)$  представља Кубелка-Мункову функцију апсорпције,  $n$  је повезано са природом електронских прелаза и износи  $n = 1/2$  за индиректно дозвољене прелазе који су доминантни у  $\text{TiO}_2$ . Пресек енергијске осе са линеарним деловима добијених функција је коришћен за одређивање вредности енергијског процепа.

Код узорка чистог  $\text{TiO}_2$  енергијски процеп је око очекиваних вредности од 3.15 eV, као што се може и прочитати са графика 5.26. За  $\text{TiO}_2$  узорке допиране азотом и одгреване у атмосфери ваздуха, односно азота вредности енергијског процепа се смањују. Забележено смањење енергијског процепа код азотом допираног  $\text{TiO}_2$  кореспондира са померањем измерених вредности рефлексивности ка видљивом делу спектра. Најмањи енергијски процеп

забележен је код узорка са допираним азотом и одгреваном у атмосфери азота на 600 °C и износи 2.8 eV. Узрок оваквих вредности енергијског процепа је вероватно формирање нових енергијских нивоа од супституционално уграђеног азота у кристалну структуру TiO<sub>2</sub>. Нови енергијски нивои се формирају непосредно изнад валентне зоне како је приказано на слици 5.24 и утичу на ефективно умањење величине енергијског процепа. Са појавом нових енергијских стања унутар енергијског процепа повећава се и време релаксације пара електрон – шупљина. То је битна чињеница пошто је потребно довољно времена да носиоци наелектрисања реагују са адсорбованим атомима на површини танког слоја и започну оксидо – редукционе процесе приликом фотокатализе.



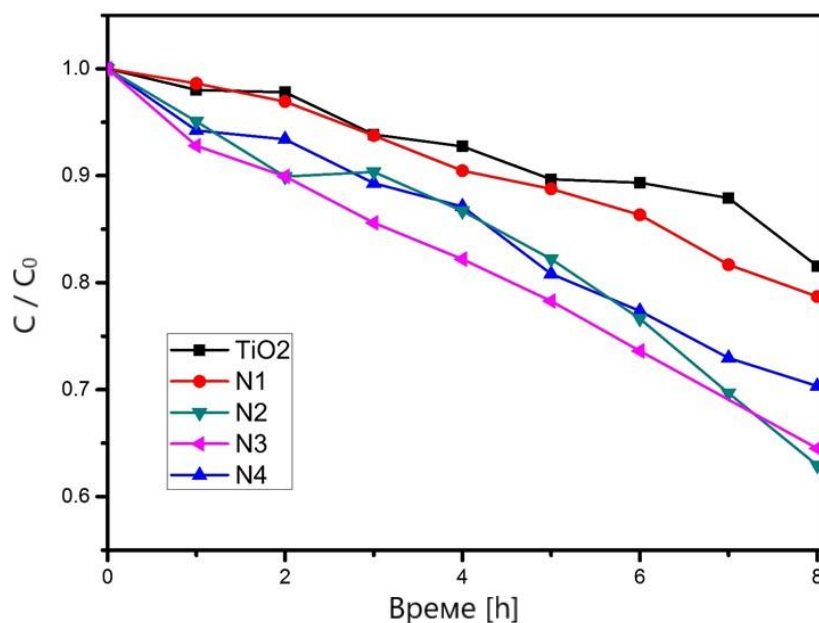
**Слика 5.26.** Енергијски процеп депонованих танких слојева израчунаван из рефлективних спектра уз помоћ Кубелка-Мункове функције.

### 5.3.5. Фотокаталитичка мерења

Допирање азотом танких слојева TiO<sub>2</sub> би требало да уведе у систем енергијска стања у оквиру енергијског процепа, која би могла бити ексцитована

апсорпцијом видљиве светлости. Потребно је да постоји довољно преклапање између допираних енергијских стања и основних стања  $\text{TiO}_2$ , да би се обезбедио брз трансфер фото-екситованих електрона или шупљина на површину у оквиру њиховог времена живота.

На слици 5.27 приказане су фотодеградационе криве за родамин-б на површини танких слојева азотом допираних  $\text{TiO}_2$  узорака. Сви узорци који су били допирани азотом су показали већу брзину фото-разградње у поређењу са чистим  $\text{TiO}_2$ . Промене у брзини фотокаталитичке разградње родамина-б се могу повезати са променама у  $\text{TiO}_2$  кристалној структури које су индуковане присуством допантних атома азота. Показало се да узорци (означени као N1 и N2) са сличним атомским процентом уграђеног азота, који је износи око 2.2 at%, имају веома различиту фотокаталитичку брзину разградње родамина-б. Ипак однос концентрација уграђених супституцијских и интерстицијалних азотових атома се разликује значајно код ова два узорка. Чини се да овај однос игра значајну улогу у брзини фотокаталитичке разградње боје на површини азотом допираних узорка  $\text{TiO}_2$ .



**Слика 5.27.** Криве кинетичке фото-деградације боје Rhodamine B за  $\text{TiO}_2$  и N-допиране  $\text{TiO}_2$  танке слојеве.

На слици 5.25. приказана је деконволуција N 1s линија снимљених спектра. Концентрације азотових атома уграђених на различитим позицијама у решетки су пропорционалне површини испод фитованих пикова овог XPS спектра високе резолуције. Преглед израчунатих концентрација дат је у табели 5.4. Највећа количина супституцијално уграђеног азота регистрована је у азоту допираном узорку TiO<sub>2</sub> који је након депозиције одгреван у атмосфери азота на 400 °C. Однос азота уграђеног у супституцијалне и интерстиционе положаје код овог узорка износи 50 at% : 19 at%, при чему остатак од 31 at% се приписује хемијски апсорбованом азоту. Овај узорак такође, уз азотом допирани узорак TiO<sub>2</sub> који је одгреван на 600 °C, показује најбоље фотокаталитичке особине приликом разградње коришћене боје. У узорку допираног TiO<sub>2</sub> који није одгреван након депоновања присутна је најмања количина супституцијалног азота уграђеног у решетки. То може бити један од разлога зашто је овај узорак имао најнижу брзину фотокаталитичке разградње боје, која је била приближна оној код чистог, недопираног TiO<sub>2</sub>. Из ових резултата може се закључити да танки слојеви азотом допираног TiO<sub>2</sub> који су у себи садржали већи проценат супституцијалног азота уграђеног у кристалну решетки имају бољу фотокаталитичку активност у разградњи родамин-б боје под симулираним сунчевим зрачењем.

Азотом допирани узорак TiO<sub>2</sub> који је одгрејан након депоновања на 600 °C у атмосфери азота има најмањи енергијски процеп (слика 5.25) али није показао најбољу фотокаталитичку активност. Код овог узорка допирани азот је уграђен у решетки доминантно као интерстицијски атом и може се закључити да у овом случају енергијска стања азота формирају такозвана трапована стања за електроне и шупљине унутар енергијског процепа. Ова нова енергијска стања смањују покретљивост носиоца наелектрисања између валентне и проводне зоне полупроводничког материјала и тиме смањују фотокаталитичку активност на површини. Ваканције кисеоника које настају у кристалној структури TiO<sub>2</sub> приликом депоновања овом физичком методом олакшавају формирање супституцијских стања у решетки. Азот и кисеоник имају веома сличан јонски радијус што омогућава лакшу замену атома кисеоника азотом у кристалној решетки,

нарочито током одгревања узорака где долази до великих помераја дефеката у кристалној структури као и дифундовања атома гаса кроз кристалне структуре.

## 6. ЗАКЉУЧАК

Танки слојеви  $\text{TiO}_2$  формирани су помоћу три различите физичке методе депоновања: напаривањем помоћу електронског снопа, распршивањем уз помоћ радио-фреквентног пражњења и реактивним распршивањем јонским снопом.

Проучавање карактеристика танких слојева  $\text{TiO}_2$  добијених методом напаривања помоћу електронског снопа, показало је да структура и оптичке особине у великој мери зависе од температуре подлоге током самог процеса депоновања. Танки слојеви депоновани на нижим температурама имали су стехиометријски однос приближан  $\text{Ti}:\text{O} \sim 1:2$ , али су поред присуства  $\text{TiO}_2$  фаза у танком слоју детектоване и нестехиометријске форме титан диоксида. Само је за танке слојеве депоноване на највишој температури подлоге од  $400\text{ }^\circ\text{C}$  детектовано само присуство кристалних анатас и рутил фазе  $\text{TiO}_2$ . Повишење температуре подлоге такође је фаворизовало раст гушће рутил фазе, док је код нижих температура подлоге анатас фаза била присутнија. За формирање рутил фазе у танком слоју потребно је више енергије него за формирање анатас фазе и због тога рутил фаза се формира на површини са вишом температуром када атоми имају већу мобилност. Одгревање узорка на ваздуху утицало је делимично на структурне и оптичке особине танких слојева тако што је дошло до веће кристализације у слојевима и појаве нових кристалних фаза које нису могле бити регистроване у неодгретим узорцима. Енергијски процеп код овако формираних  $\text{TiO}_2$  танких слојева износи од  $3.17\text{--}3.26\text{ eV}$  и завистан је од услова под којима је вршено депоновање односно температуре подлоге. Индекс преламања је такође показао зависност у односу на услове депоновања и повећавао се са порастом температуре подлоге. Танки слојеви  $\text{TiO}_2$  добијени методом напаривања помоћу електронског снопа нису погодни за фотокаталитичку примену због високе вредности енергијског процера.

Танки слојеви  $\text{TiO}_2$  добијени методом реактивног распршивања показали су стабилнију структуру и стехиометрију титан (IV)-оксида, нарочито након одгревања у односу на танке слојеве добијене напаривањем. Показало се да

различитом комбинацијом параметара депоновања и одгревања може да се утиче на структурне и оптичне особине танких слојева. Депоновани танки слојеви нису имали довољно кисеоника да се постигне стехиометријски однос  $Ti:O \approx 1:2$ , што је постигнуто накнадним одгревањем танких слојева. Промена масеног протока  $Ar/O_2$  утицала је на структуру добијених танких слојева, тако да су слојеви депоновани без кисеоника били наизглед аморфни, док слојеви депоновани са кисеоником садржали су кристалну рутил фазу са кристалитима нанометарских димензија. Одгревање је изазвало кристализацију у структури танког слоја и након тог процеса XRD анализом је установљено присуство и анатас и рутил фазе  $TiO_2$  у танком слоју. Са повећањем концентрације кисеоника приликом депоновања, приметан је прелаз из анатас у рутил кристалну фазу код одгrevаних узорака. Повећање концентрације кисеоника приликом депоновања и одгревање утицало је на смањење енергијског процепа и повећање рефлексивности. Великим делом то је резултат фазне трансформације у рутил кристалну фазу до које долази са променом параметара депоновања и одгревања. Све измерене вредности енергијског процепа за  $TiO_2$  танке слојеве су веће него оне измерене за комадне материјале што се приписује нано-кристалној структури и присуству структурних дефеката у танким слојевима.

Танки слојеви  $TiO_2$  и азотом допирани  $TiO_2$  депоновани распршивањем мете  $Ti$  у атмосферама кисеоника и азота показали су се као најбољи материјал за фотокаталитичку деградацију. Процент уграђеног азота у кристалној структури варирао је од 1.6 at% до 2.2 at%. Одгревање узорака након депоновања је вршено у ваздуху или у атмосфери азота на 400 °C и 600 °C, проузрокујући већи степен кристалности танких слојева као и ослобађање интерстицијских атома из кристалне решетке. Код свих узорака депонованих овом методом примећена је мања количина кисеоника од стехиометријске за титан-диоксид, међутим узорци који су одгrevани у атмосфери азота имали су нестехиометријске фазе  $TiO_2$  и већу концентрацију кисеоникових ваканција. Највећа концентрација супституцијално уграђеног азота уочена је код узорака одгrevаних у атмосфери азота. Такође, танки слојеви одгrevани у атмосфери азота су имали мањи енергијски процеп у односу



на чист  $\text{TiO}_2$  или допираних  $\text{TiO}_2$  који су одгревани на ваздуху након депоновања. Вредности енергијских процепа кретале су се у интервалу од 2.8 eV за  $\text{TiO}_2$  допиран узорак и одгреван на 600 °C у атмосфери азота, до 3.15 eV за чист  $\text{TiO}_2$ . Фотокаталитичка разградња родамин-б боје под симулираним сунчевим зрачењем показала је да концентрација супституцијски уграђеног азота у кристалној решетки  $\text{TiO}_2$  игра битну улогу за фотокаталитичку ефикасност.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Grätzel, M., Photoelectrochemical cells, *Nature* 414 (2001) 338–344.
- [2] Xie, H., Liu, B., and Zhao, X., Facile process to greatly improve the photocatalytic activity of the TiO<sub>2</sub> thin film on window glass for the photodegradation of acetone and benzene, *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 1156–1164.
- [3] Nakata, K., and Fujishima, A., TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 13 (2012) 169–189.
- [4] Xu, M., Gao, Y., Moreno, E. M., Kunst, M., Muhler, M., Wang, Y., et al., Photocatalytic Activity of Bulk TiO<sub>2</sub> Anatase and Rutile Single Crystals Using Infrared Absorption Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 138302.
- [5] Scanlon, D. O., Dunnill, C. W., Buckeridge, J., Shevlin, S. A., Logsdail, A. J., Woodley, S. M., et al., Band alignment of rutile and anatase TiO<sub>2</sub>, *Nat. Mater.* 12 (2013) 798–801.
- [6] Deák, P., Aradi, B., and Frauenheim, T., Band lineup and charge carrier separation in mixed rutile-anatase systems, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 3443–3446.
- [7] Long, R., and English, N. J., Tailoring the electronic structure of TiO<sub>2</sub> by cation codoping from hybrid density functional theory calculations, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 83 (2011) 155209.
- [8] R. Vinu, G. M., Environmental Remediation By Photocatalysis, *J. Indian Inst. Sci.* 90 (2010) 189–230.
- [9] Zangeneh, H., Zinatizadeh, A. A. L., Habibi, M., Akia, M., and Hasnain Isa, M., Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review, *J. Ind. Eng. Chem.* 26 (2015) 1–36.
- [10] Cai, Y., Bai, Z., Chintalapati, S., Zeng, Q., and Feng, Y. P., Transition metal atoms pathways on rutile TiO<sub>2</sub> (110) surface: Distribution of Ti<sup>3+</sup> states and evidence of enhanced peripheral charge accumulation, *J. Chem. Phys.* 138 (2013) 154711.
- [11] Yu, S., Yun, H. J., Kim, Y. H., and Yi, J., Carbon-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles wrapped

- with nanographene as a high performance photocatalyst for phenol degradation under visible light irradiation, *Appl. Catal. B Environ.* 144 (2014) 893–899.
- [12] Shi, J., On the synergetic catalytic effect in heterogeneous nanocomposite catalysis, *Chem. Rev.* 113 (2013) 2139–2181.
- [13] Diker, H., Varlikli, C., Mizrak, K., and Dana, A., Characterizations and photocatalytic activity comparisons of N-doped nc-TiO<sub>2</sub> depending on synthetic conditions and structural differences of amine sources, *Energy* 36 (2011) 1243–1254.
- [14] Yang, Y., Wen, J., Wei, J., Xiong, R., Shi, J., and Pan, C., Polypyrrole-Decorated Ag-TiO<sub>2</sub> Nanofibers Exhibiting Enhanced Photocatalytic Activity under Visible-Light Illumination, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 6201–6207.
- [15] Qu, Y., and Duan, X., Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2568–2580.
- [16] Zhang, M., Chen, C., Ma, W., and Zhao, J., Visible-light-induced aerobic oxidation of alcohols in a coupled photocatalytic system of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> and TEMPO, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 47 (2008) 9730–9733.
- [17] Yang, Y., Zhang, T., Le, L., Ruan, X., Fang, P., Pan, C., et al., Quick and Facile Preparation of Visible light-Driven TiO<sub>2</sub> Photocatalyst with High Absorption and Photocatalytic Activity, *Sci. Rep.* 4 (2015) 7045.
- [18] Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., and Taga, Y., Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science* 293 (2001) 269–271.
- [19] Di Valentin, C., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., and Giamello, E., Characterization of paramagnetic species in N-doped TiO<sub>2</sub> powders by EPR spectroscopy and DFT calculations, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 11414–11419.
- [20] K.L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, (McGraw Hill, New York, 1970).
- [21] Pashley, D. W., Stowell, M. J., Jacobs, M. H., and Law, T. J., The growth and structure of gold and silver deposits formed by evaporation inside an electron microscope, *Philos. Mag.* 10 (1964) 127–158.
- [22] T.M.Nenadović, T. M. P., *Fizika i tehnika tankih slojeva*, (INN "Vinča", Beograd,

- 1997).
- [23] Kashchiev, D., *Nucleation: basic theory with applications*, (Butterworth Heinemann, 2000).
  - [24] Thornton, J. A., High Rate Thick Film Growth, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977) 239–260.
  - [25] Dojčilović, J., *Fizika čvrstog stanja*, (Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, 2007).
  - [26] Pankove, J. I., *Optical processis in semiconductors*, (Dover Publications Inc., New York, 1975).
  - [27] C. Kittel, *Uvod u fiziku čvrstog stanja*, (Savremena Administracija, Beograd, 1970).
  - [28] Kuzmany, H., *Solid-State Spectroscopy*, (Springer, Berlin, 2009).
  - [29] Z. Dohčević- Mitrović, M. Šćepanović, M. Grujić- Brojčin, Z. P., *Optička svojstva nanomaterijala*, (Akademska misao, Beograd, 2011).
  - [30] Bennett, L. H., Massalski, T. B., Murray, J. L., and Baker, H., *Binary alloy phase diagrams*, (Metals Park, Ohio: American Society for Metals, USA, 1986)
  - [31] Veljković, I., Poleti, D., Zdujić, M., and Karanović, L., Mehanohemija oksida titana, *Hem. Ind.* 63 (2009) 247–251.
  - [32] Bartholomew, R., and Frankl, D., Electrical Properties of Some Titanium Oxides, *Phys. Rev.* 187 (1969) 828–833.
  - [33] Ohsaka, T., Izumi, F., and Fujiki, Y., Raman spectrum of anatase TiO<sub>2</sub>, *J. Raman Spectrosc.* 7 (1978) 321–324.
  - [34] G. Cangiani, Ab-initio study of the properties of TiO<sub>2</sub> rutile and anatase polytypes, PhD thesis, Ecole Polythehnique Federale de Lausanne, (2003).
  - [35] Abazović, N. D., Sinteza i karakterizacija nanomaterijala na bazi titan (IV)-oksida, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, (2009).
  - [36] Smith, S. J., Stevens, R., Liu, S., Li, G., Navrotsky, A., Boerio-Goates, J., et al., Heat capacities and thermodynamic functions of TiO<sub>2</sub> anatase and rutile: Analysis of phase stability, *Am. Mineral.* 94 (2009) 236–243.
  - [37] Muscat, J., Swamy, V., and Harrison, N. M., First-principles of the phase stability

- of TiO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 224112–1–15.
- [38] Gribb, A. A., and Banfield, J. F., Particle Size Effects on Transformation Kinetics and Phase Stability in Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, *Am. Mineral.* 82 (1997) 717–728.
- [39] Hanaor, D. A. H., and Sorrell, C. C., Review of the anatase to rutile phase transformation, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 855–874.
- [40] Mikami, M., Nakamura, S., Kitao, O., and Arakawa, H., Lattice dynamics and dielectric properties of TiO<sub>2</sub> anatase: A first-principles study, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 155213.
- [41] Thomas, A. G., Flavell, W. R., Mallick, A. K., Kumarasinghe, A. R., Tsoutsou, D., Khan, N., et al., Comparison of the electronic structure of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> single-crystal surfaces using resonant photoemission and x-ray absorption spectroscopy, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 035105.
- [42] M. Misra, K. S. R., Ordered Titanium Dioxide nanotubular Arrays as Photoanodes for Hydrogen Generation, in *Sol. Hydrog. Nanotechnol.*, Lionel Vay, (John Willey and sons (Asia), Singapore, 2009), pp. 267–290.
- [43] Zallen, R., and Moret, M. P., The optical absorption edge of brookite TiO<sub>2</sub>, *Solid State Commun.* 137 (2006) 154–157.
- [44] Thomas, A. G., Flavell, W. R., Kumarasinghe, A. R., Mallick, A. K., Tsoutsou, D., Smith, G. C., et al., Resonant photoemission of anatase TiO<sub>2</sub> (101) and (001) single crystals, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 035110.
- [45] Radoičić, M., Nanokompoziti na bazi polianilina i titan (IV)-oksida: sinteza, karakterizacija i primena u fotokatalizi, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, (2013).
- [46] Yu, J. C., Yu, Ho, Jiang, and Zhang, Effects of F<sup>-</sup> Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Powders, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3808–3816.
- [47] Romero-Gómez, P., Hamad, S., González, J. C., Barranco, A., Espinós, J. P., Cotrino, J., et al., Band Gap Narrowing versus Formation of Electronic States in the Gap in N-TiO<sub>2</sub> Thin Films, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 22546–22557.

- [48] Lee, S., Cho, I.-S., Lee, D. K., Kim, D. W., Noh, T. H., Kwak, C. H., et al., Influence of nitrogen chemical states on photocatalytic activities of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles under visible light, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 213 (2010) 129–135.
- [49] Thompson, T. L., and Yates, J. T., Surface science studies of the photoactivation of TiO<sub>2</sub>- New photochemical processes, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4428–4453.
- [50] H. Yu, X. Zheng, Z. Yin, F. Tag, B. Fang, K. H., Preparation of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticle catalyst and its catalytic activity under visible light, *Chinese J. Chem. Eng.* 15 (2007) 802–807.
- [51] Biswas, S., Hossain, M., Takahashi, T., Kubota, Y., and Fujishima, A., Study of photocatalytic activity in sputter-deposited Cr-TiO<sub>2</sub> thin film, *Phys. Status Solidi A-Applications Mater. Sci.* 205 (2008) 2023–2027.
- [52] Woo, S. H., Kim, W. W., Kim, S. J., and Rhee, C. K., Photocatalytic behaviors of transition metal ion doped TiO<sub>2</sub> powder synthesized by mechanical alloying, *Mater. Sci. Eng. A* 449–451 (2007) 1151–1154.
- [53] Spadavecchia, F., Cappelletti, G., Ardizzone, S., Ceotto, M., and Falciola, L., Electronic Structure of Pure and N-Doped TiO<sub>2</sub> Nanocrystals by Electrochemical Experiments and First Principles Calculations, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 6381–6391.
- [54] Peng, F., Liu, Y., Wang, H., Yu, H., and Yang, J., Synthesis and Characterization of Novel N-doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst with Visible Light Active, *Chinese J. Chem. Phys.* 23 (2010) 437–441.
- [55] Akpan, U. G., and Hameed, B. H., Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 520–529.
- [56] Liu, B., Wen, L., and Zhao, X., The structure and photocatalytic studies of N-doped TiO<sub>2</sub> films prepared by radio frequency reactive magnetron sputtering, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92 (2008) 1–10.
- [57] Liu, G., Li, F., Chen, Z., Lu, G. Q., and Cheng, H. M., The role of NH<sub>3</sub> atmosphere in preparing nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> by mechanochemical reaction, *J. Solid State Chem.*

- 179 (2006) 331–335.
- [58] Eufinger, K., Poelman, D., Poelman, H., Gryse, R. De, and Marin, G. B., Effect of microstructure and crystallinity on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films deposited by dc magnetron sputtering, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 40 (2007) 5232–5238.
- [59] Wendt, S., Sprunger, P. T., Lira, E., Madsen, G. K. H., Li, Z., Hansen, J., et al., The role of interstitial sites in the Ti 3d defect state in the band gap of titania, *Science* 320 (2008) 1755–1759.
- [60] Dholam, R., Patel, N., Santini, A., and Miotello, A., Efficient indium tin oxide/Cr-doped-TiO<sub>2</sub> multilayer thin films for H<sub>2</sub> production by photocatalytic water-splitting, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 9581–9590.
- [61] Han, F., Kambala, V. S. R., Srinivasan, M., Rajarathnam, D., and Naidu, R., Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review, *Appl. Catal. A Gen.* 359 (2009) 25–40.
- [62] Akhavan, O., and Ghaderi, E., Self-accumulated Ag nanoparticles on mesoporous TiO<sub>2</sub> thin film with high bactericidal activities, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 3676–3683.
- [63] Karunakaran, C., Abiramasundari, G., Gomathisankar, P., Manikandan, G., and Anandi, V., Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic disinfection of bacteria under visible light, *J. Colloid Interface Sci.* 352 (2010) 68–74.
- [64] Wu, P., Xie, R., Imlay, J. A., and Shang, J. K., Visible-light-induced photocatalytic inactivation of bacteria by composite photocatalysts of palladium oxide and nitrogen-doped titanium oxide, *Appl. Catal. B Environ.* 88 (2009) 576–581.
- [65] Battiston, S., Minella, M., Gerbasi, R., Visentin, F., Guerriero, P., Leto, A., et al., Growth of titanium dioxide nanopetals induced by single wall carbon nanohorns, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 2470–2477.
- [66] Lee, C.-P., Lin, L.-Y., Tsai, K.-W., Vittal, R., and Ho, K.-C., Enhanced performance of dye-sensitized solar cell with thermally-treated TiN in its TiO<sub>2</sub> film prepared at low temperature, *J. Power Sources* 196 (2011) 1632–1638.

- [67] Zhao, Z., and Liu, Q., Mechanism of higher photocatalytic activity of anatase TiO<sub>2</sub> doped with nitrogen under visible-light irradiation from density functional theory calculation, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41 (2008) 025105.
- [68] Zeman, P., and Takabayashi, S., Effect of total and oxygen partial pressures on structure of photocatalytic TiO<sub>2</sub> films sputtered on unheated substrate, *Surf. Coatings Technol.* 153 (2002) 93–99.
- [69] Zaleska, A., Doped-TiO<sub>2</sub>: A Review, *Recent Patents Eng.* 2 (2008) 157–164.
- [70] Emeline, A. V., Kuznetsov, V. N., Rybchuk, V. K., and Serpone, N., Visible-Light-Active Titania Photocatalysts: The Case of N-Doped TiO<sub>2</sub>s—Properties and Some Fundamental Issues, *Int. J. Photoenergy* 2008 (2008) 1–19.
- [71] Batzill, M., Morales, E. H., and Diebold, U., Surface studies of nitrogen implanted TiO<sub>2</sub>, *Chem. Phys.* 339 (2007) 36–43.
- [72] D. Lee, G.Y Kim, J. K. L., Oxidation of TiN and Ti(C,N) thin films deposited on titanium substrate, *Met. Mater. Int.* 9 (2003) 43–46.
- [73] Khan, S. U. M., Al-Shahry, M., and Ingler, W. B., Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO<sub>2</sub>, *Science* 297 (2002) 2243–2245.
- [74] Tachikawa, T., Tojo, S., Kawai, K., Endo, M., Fujitsuka, M., Ohno, T., et al., Photocatalytic oxidation reactivity of holes in the sulfur- and carbon-doped TiO<sub>2</sub> powders studied by time-resolved diffuse reflectance spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 19299–19306.
- [75] Thompson, T. L., and Yates, J. T., Monitoring hole trapping in photoexcited TiO<sub>2</sub> (110) using a surface photoreaction, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 18230–18236.
- [76] Di Valentin, C., Pacchioni, G., and Selloni, A., Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 70 (2004) 085116.
- [77] Tong, H., Ouyang, S., Bi, Y., Umezawa, N., Oshikiri, M., and Ye, J., Nanophotocatalytic Materials: Possibilities and Challenges, *Adv. Mater.* 24 (2012) 229–251.
- [78] Irie, H., Watanabe, Y., and Hashimoto, K., Nitrogen-Concentration Dependence



- on Photocatalytic Activity of  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  Powders, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5483–5486.
- [79] Dong, F., Zhao, W., Wu, Z., and Guo, S., Band structure and visible light photocatalytic activity of multi-type nitrogen doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles prepared by thermal decomposition, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 763–770.
- [80] Ihara, T., Miyoshi, M., Iriyama, Y., Matsumoto, O., and Sugihara, S., Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping, *Appl. Catal. B Environ.* 42 (2003) 403–409.
- [81] Peruško, D., Uticaj jonske implantacije na fizičke karakteristike tvrdih prevlaka TiN, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, (2008).
- [82] Milinović, V., Ion-beam mixing of Fe/Si bilayers, PhD thesis, Universitat zu Gottingen, (2005).
- [83] M. Mayer, SIMNRA User's Guide, Tech. rep. IPP 9/113, in (Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, 1997).
- [84] Wilke, M., Teichert, G., Gemma, R., Pundt, A., Kirchheim, R., Romanus, H., et al., Glow discharge optical emission spectroscopy for accurate and well resolved analysis of coatings and thin films, *Thin Solid Films* 520 (2011) 1660–1667.
- [85] Shimizu, K., Payling, R., Habazaki, H., Skeldon, P., and Thompson, G. E., Rf-GDOES depth profiling analysis of a monolayer of thiourea adsorbed on copper, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 692.
- [86] Nelis, T., and Pallosi, J., Glow Discharge as a Tool for Surface and Interface Analysis, *Appl. Spectrosc. Rev.* 41 (2006) 227–258.
- [87] Birgin, E., Chambouleyron, I., and Martinez, J., Estimation of the optical constants and the thickness of thin films using unconstrained optimization, *J. Comput. Phys.* 880 (1999) 862–880.
- [88] Mulato, M., Chambouleyron, I., Birgin, E. G., and Martínez, J. M., Determination of thickness and optical constants of amorphous silicon films from transmittance data, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2133–2135.
- [89] Milosavljević, M., Grce, A., Peruško, D., Stojanović, M., Kovač, J., Dražič, G., et al.,

- A comparison of Ar ion implantation and swift heavy Xe ion irradiation effects on immiscible AlN/TiN multilayered nanostructures, *Mater. Chem. Phys.* 133 (2012) 884–892.
- [90] Pjević, D., Marinković, T., Savić, J., Bundaleski, N., Obradović, M., Milosavljević, M., et al., Influence of substrate temperature and annealing on structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> films deposited by reactive e-beam evaporation, *Thin Solid Films* 591 (2015) 224–229.
- [91] Zhang, W. J., Li, Y., and Wang, F. H., Properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by magnetron sputtering, *J. Mater. Sci. Technol.* 18 (2002) 101–107.
- [92] Biesinger, M.C., Leo W.M. Lau, Andrea R. Gerson, R. S. C. S., Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 887–898.
- [93] Wagner, C.D., Naumkin, A. V., Kraut–Vass, A., Allison, J. W., Powell, C. J., and Rumble, J. R. J., Nist Standard Reference Database 20, *Version 3.4 (Web Version)* (2003).
- [94] González-Elipe, A. R., Munuera, G., Espinos, J. P., and Sanz, J. M., Compositional changes induced by 3.5 keV Ar<sup>+</sup> ion bombardment in Ni-Ti oxide systems, *Surf. Sci. Lett.* 220 (1989) 368–380.
- [95] Glassford, K. M., Trouiller, N., Martins, J. L., and Chelikowsky, J. R., Electronic and structural properties of TiO<sub>2</sub> in the rutile structure, *Solid State Commun.* 76 (1990) 635.
- [96] Martin, N., Rousselot, C., Rondot, D., Palmino, F., and Mercier, R., Microstructure modification of amorphous titanium oxide thin films during annealing treatment, *Thin Solid Films* 300 (1997) 113–121.
- [97] Ekuma, C. E., and Bagayoko, D., Ab-initio electronic and structural properties of rutile titanium dioxide, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011) 101103-1-101103–7.
- [98] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, (Plenum Press, New York, 1974).
- [99] Nowotny, J., Alim, M. A., Bak, T., Idris, M. A., Ionescu, M., Prince, K., et al., Defect chemistry and defect engineering of TiO<sub>2</sub>-based semiconductors for solar energy

- conversion, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 8424–8442.
- [100] He, J., Behera, R. K., Finnis, M. W., Li, X., Dickey, E. C., Phillpot, S. R., et al., Prediction of high-temperature point defect formation in TiO<sub>2</sub> from combined ab initio and thermodynamic calculations, *Acta Mater.* 55 (2007) 4325–4337.
- [101] Ž. Spasojević, Z. Popović, *Elektrotehnički i elektronski materijali*, 2nd ed., (Promezia, Beograd, 1995).
- [102] Popović, Z. V., Dohčević-Mitrović, Z., Šćepanović, M., Grujić-Brojčin, M., and Aškrabić, S., Raman scattering on nanomaterials and nanostructures, *Ann. Phys.* 523 (2011) 62–74.
- [103] Chambouleyron, I., Martinez, J. M., Moretti, A. C., and Mulato, M., Optical constants of thin films by means of a pointwise constrained optimization approach, *Thin Solid Films* 317 (1998) 133–136.
- [104] Tanemura, S., Miao, L., Wunderlich, W., Tanemura, M., Mori, Y., Toh, S., et al., Fabrication and characterization of anatase/rutile-TiO<sub>2</sub> thin films by magnetron sputtering: A review, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 6 (2005) 11–17.
- [105] Kawashima, N., Zhu, Q. Y., and Gerson, A. R., The selective growth of rutile thin films using radio-frequency magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 520 (2012).
- [106] Pjević, D., Obradović, M., Marinković, T., Grce, A., Milosavljević, M., Grieseler, R., et al., Properties of sputtered TiO<sub>2</sub> thin films as a function of deposition and annealing parameters, *Phys. B Condens. Matter* 463 (2015) 20–25.
- [107] Ohsaki, H., Tachibana, Y., Mitsui, A., Kamiyama, T., and Hayashi, Y., High rate deposition of TiO<sub>2</sub> by DC sputtering of the TiO<sub>2-x</sub> target, *Thin Solid Films* 392 (2001) 169–173.
- [108] Howitt, D. G., and Harker, A. B., The oriented growth of anatase in thin films of amorphous titania, *J. Mater. Res.* 2 (1987) 201–210.
- [109] Hsu, L. S., Thermally induced crystallization of amorphous titania films, *J. Appl. Phys.* 59 (1986) 3475–3480.
- [110] Löbl, P., Huppertz, M., and Mergel, D., Nucleation and growth in TiO<sub>2</sub> films prepared by sputtering and evaporation, *Thin Solid Films* 251 (1994) 72–79.

- [111] Gatan Inc., DigitalMicrograph 3.4 User's Guide, *Gatan* (1999).
- [112] Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., and Flannery, B. P., *Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing*, (Cambridge University Press, New York, 2007).
- [113] Glassford, K., and Chelikowsky, J., Structural and electronic properties of titanium dioxide, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 1284–1298.
- [114] Vasantkumar, C. V. R., and Mansingh, A., Properties of RF sputtered tetragonal and hexagonal barium titanate films, in *IEEE 7th Int. Symp. Appl. Ferroelectr.*, Urbana-Champaign, IL, USA, 1990), pp. 713–716.
- [115] M. Horprathum, P. Eiamchai, P. Chindaudom, A. Pokaipisit, P. L., Procedia Engineering Oxygen Partial Pressure Dependence of the Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Films Deposited by DC Reactive Magnetron Sputtering, *Procedia Eng.* 32 (2012) 676–682.
- [116] Carević, M. V., Abazović, N. D., Savić, T. D., Novaković, T. B., Pjević, D. J., and Čomor, M. I., Binary oxide ceramics for enhanced phenols degradation under simulated Solar light, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 1420–1431.
- [117] Nowotny, J., Bak, T., Nowotny, M. K., and Sheppard, L. R., Titanium dioxide for solar-hydrogen I. Functional properties, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 2609–2629.
- [118] Nowotny, J., Bak, T., Nowotny, M. K., and Sheppard, L. R., Titanium dioxide for solar-hydrogen II. Defect chemistry, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 2630–2643.
- [119] Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., and Smart, R. S. C., Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717–2730.
- [120] Chen, C., Bai, H., and Chang, C., Effect of plasma processing gas composition on the nitrogen-doping status and visible light photocatalysis of TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 15228–15235.
- [121] Raut, N. C., Mathews, T., Rajagopalan, S., Subba Rao, R. V., Dash, S., and Tyagi, A.

- K., Secondary ion mass spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy studies on TiO<sub>2</sub> and nitrogen doped TiO<sub>2</sub> thin films, *Solid State Commun.* 151 (2011) 245–249.
- [122] Yates, H. M., Nolan, M. G., Sheel, D. W., and Pemble, M. E., The role of nitrogen doping on the development of visible light-induced photocatalytic activity in thin TiO<sub>2</sub> films grown on glass by chemical vapour deposition, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 179 (2006) 213–223.
- [123] Wong, M. S., Pang Chou, H., and Yang, T. S., Reactively sputtered N-doped titanium oxide films as visible-light photocatalyst, *Thin Solid Films* 494 (2006) 244–249.
- [124] He, G., Zhang, L. D., Li, G. H., Liu, M., and Wang, X. J., Structure, composition and evolution of dispersive optical constants of sputtered TiO<sub>2</sub> thin films: effects of nitrogen doping, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41 (2008) 045304.
- [125] Kachina, A., Puzenat, E., Ould-Chikh, S., Geantet, C., Delichere, P., and Afanasiev, P., A new approach to the preparation of nitrogen doped titania visible light photocatalyst., *Chem. Mater.* (2012) 120206060614009.
- [126] Sato, S., Nakamura, R., and Abe, S., Visible-light sensitization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts by wet-method N doping, *Appl. Catal. A Gen.* 284 (2005) 131–137.
- [127] Wei, F., Ni, L., and Cui, P., Preparation and characterization of N–S-codoped TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its photocatalytic activity, *J. Hazard. Mater.* 156 (2008) 135–140.
- [128] Jia, L., Wu, C., Li, Y., Han, S., Li, Z., Chi, B., et al., Enhanced visible-light photocatalytic activity of anatase TiO<sub>2</sub> through N and S codoping, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 211903.
- [129] López, R., and Gómez, R., Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: A comparative study, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 61 (2012) 1–7.

## БИОГРАФИЈА

Дејан Пјевић је рођен 1.09.1980. године у Неготину, Србија, где је стекао основно и средњошколско образовање. На Физичком факултету Универзитета у Београду дипломирао је 2010. године, на смеру примењена физика и информатика, са темом "Танки слојеви оксида  $Ti$  добијени методом реактивног распршивања". Докторске студије уписује у децембру 2010. године на Физичком факултету Универзитета у Београду, на студијском програму физика кондензоване материје и статистичка физика.

У јуну 2010. године Дејан Пјевић је започео своју истраживачку активност у Лабораторији за атомску физику (040), Института за нуклеарне науке "Винча". Бави се физиком танких слојева са посебним тежиштем на област оптичких својстава танких слојева  $TiO_2$  као и модификације танких слојева допирањем, јонским зрачењем и ласерском интеракцијом.

Учествовао је на више билатералних пројеката са Републиком Немачком, Словенијом и Белорусијом. Аутор је осам радова у међународним часописима (M21a - M23) и седам саопштења са скупова међународног значаја штампаних у изводу (M34).

## Библиографија Дејана Пјевића

### Радови проистекли из израде докторске дисертације:

1. **D. Pjević**, T. Marinković, J. Savić, N. Bundaleski, M. Obradović, M. Milosavljević, M. Kulik, Influence of substrate temperature and annealing on structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> films deposited by reactive e-beam evaporation, Thin Solid Films 591 (2015) 224-229. IF: 1.761, **9 citations**.
2. **D. Pjević**, M. Obradović, T. Marinković, A. Grce, M. Milosavljević, R. Grieseler, T. Kups, M. Wilke, P. Schaaf, Properties of sputtered TiO<sub>2</sub> thin films as a function of deposition and annealing parameters, Physica B 463 (2015) 20-25. IF: 1.352, **15 citations**.

### Остали радови и саопштења:

#### **M21a – Рад у међународном часопису изузетних вредности**

1. M. Carević, N. Abazović, T. Savić, T. Novaković, **D. Pjević**, M. Čomor, Binary oxide ceramics for enhanced phenols degradation under simulated Solar light, Journal of the American Ceramic Society 101 (2018) 4, 1420-1431.

#### **M21 - Радови у врхунским међународним часописима**

1. S. Petrović, D. Peruško, J. Kovač, P. Panjan, M. Mitrić, **D. Pjević**, A. Kovačević, B. Jelenković, Design of co-existence parallel periodic surface structure induced by picosecond laser pulses on the Al/Ti multilayers, Journal of Applied Physics 122 (2017) 11, art. no. 115302.
2. M. Milosavljević, V. Milinović, D. Peruško, M. Stojanović, **D. Pjević**, M. Mitrić, J. Kovač, and K. P. Homewood, Stability of nano-scaled Ta/Ti multilayers upon argon ion irradiation, Nuclear Instruments and methods B 269 (2011) 2090-2097.
3. M. Milosavljević, M. Obradović, A. Grce, D. Peruško, **D. Pjević**, J. Kovač, G. Dražič, C. Jaynes, High dose ion irradiation effects on immiscible AlN/TiN nano-scaled multilayers. Thin Solid Films 544 (2013) 562–566.

### **M22 - Радови у истакнутим међународним часописима**

1. M. Obradović, **D. Pjević**, D. Peruško, A. Grce, M. Milosavljević, K. P. Homewood, Z. Siketić, Effects of helium ion irradiation on bubble formation in AlN/TiN multilayered system, Thin Solid Films 591 (2015) 164.

### **M23 – Радови у међународним часописима**

1. M. Obradović, J. Kovač, S. Petrović, V. Lazović, B. Salatić, J. Ciganović, **D. Pjević**, M. Milosavljević, D. Peruško, Laser induced mixing in multilayered Ti/Ta thin film structures, Optical and quantum electronics 50(6) (2018), art.no 257.

### **M34 - Саопштење са скупа међународног значаја штампано у изводу**

1. **D. Pjevic**, D. Perusko, E. Skoulas, E. Stratakis, Z. Siketic, I. Bogdanovic-Radovic, T. Savic, M. Comor, S. Petrovic, Laser-induced periodic structure on Ti and Ti/Al thin films for photocatalytic application, PHOTONICA Belgrade, 2017, Book of abstracts, pp. 177.

2. M. Obradovic, J. Kovac, S. Petrovic, V. Lazovic, B. Salatic, J. Ciganovic, **D. Pjevic**, M. Milosavljevic, D. Perusko, Laser induced mixing in multilayered Ti/Ta thin film structures, PHOTONICA Belgrade, 2017, Book of abstracts, pp. 182.

3. **D. Pjević**, D. Peruško, J. Savić, M. Nenadović, M. Popović, M. Mitrić, M. Obradović, M. Milosavljević, Modification of optical and electronic properties of DC sputtered TiO<sub>2</sub> thin films by nitrogen ions doping, PHOTONICA Belgrade, 2015, Book of abstracts, pp. 198.

4. D. Peruško, M. Obradović, J. Kovač, S. Petrović, M. Mitrić, M. Čizmović, **D. Pjević**, J. Ciganović, M. Milosavljević, Laser processing of Al/Ti multilayer system PHOTONICA Belgrade, 2015, Book of abstracts, pp. 205.

5. **D. Pjević**, M. Obradović, M. Milosavljević, R. Grieseler, M. Hopfeld, P. Schaaf „A study on structural and optical properties of thin TiO<sub>2</sub> films upon thermal annealing,, ICOM, Beograd, 2012, Book of abstracts, pp.112.

6. D. Peruško, J. Kovač, S. Petrović, M. Čizmović, M. Mitrić, M. Obradović, **D. Pjević**, M. Milosavljević „ Structure modifications of multilayered Al/Ti systems induced by laser irradiations“, YUCOMAT, Herceg Novi 2012, Book of abstracts, pp. 58.

7. D. Peruško, S. Petrović, Z. Siketić, M. Mitrić, M. Čizmović, M. Obradović, **D. Pjević**, M. Milosavljević „ Formation of  $\gamma$ -AlTi intermetallics induced by laser irradiation of Al/Ti nano-structures“, YUCOMAT, Herceg Novi, 2011, Book of abstracts, pp. 99.



Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Дејан Пјевић

број уписа Д15/2010.

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Проучавање и модификација танких слојева  $TiO_2$  добијених физичким методама  
депоновања за фотокаталитичку примену

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 20.06.2018.

Дејан Пјевић

Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Дејан Пјевић

Број уписа Д15/2010.

Студијски програм Физика кондензоване материје и статистичка физика

Наслов рада Проучавање и модификација танких слојева  $TiO_2$  добијених физичким методама депоновања за фотокаталитичку примену

Ментор др Сузана Петровић

Потписани Дејан Пјевић

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 20.06.2018.

Дејан Пјевић

Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Проучавање и модификација танких слојева  $\text{TiO}_2$  добијених физичким методама депоновања за фотокаталитичку примену

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 20.06.2018.

Душан Ђелат