

13.1

Исследование оптических и фотокаталитических свойств пленок оксида титана разной степени окисления

© С.Е. Ручкин^{1,2}, Ю.С. Жидик^{1,3}, Ю.Н. Юрьев^{2,3}, А.А. Рунц^{1,2}, Е.Д. Гончарова¹,
А.В. Юрьева²

¹ Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Томск, Россия

² Томский политехнический университет, Томск, Россия

³ Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, Томск, Россия

E-mail: zhidikyur@mail.ru

Поступило в Редакцию 1 февраля 2022 г.

В окончательной редакции 22 мая 2022 г.

Принято к публикации 19 июля 2022 г.

Приведены результаты исследований оптических и фотокаталитических свойств пленок оксида титана, осажденных методом вакуумно-дугового испарения в кислородсодержащей атмосфере. Экспериментально показано, что в зависимости от величины потока поступающего в рабочую камеру кислорода при напылении формируются пленки разной степени окисления. Результаты исследований полученных пленок показали, что максимальной фотокаталитической активностью обладают пленки, полученные в переходном режиме между осаждением металлических пленок Ti и диэлектрических пленок TiO₂. Данный режим осаждения наблюдается при потоке кислорода в рабочую камеру от 9 до 12 см³/min.

Ключевые слова: диоксид титана, анатаз, фотокаталитическая активность.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.17.53285.19150

Тонкие пленки оксида титана обладают рядом уникальных свойств. Они имеют химическую стойкость, достаточно высокий показатель преломления в видимом диапазоне, обладают фотокаталитическими и антикоррозионными свойствами. Такое сочетание свойств пленок оксида титана способствует их использованию в устройствах оптики, интегральной фотоники, газочувствительных сенсорах, а также применению в устройствах очистки воздуха и воды от вредных органических соединений [1–5]. Целью настоящей работы является исследование влияния технологического режима нанесения пленок оксида титана методом вакуумно-дугового осаждения на их оптические и фотокаталитические свойства.

Тонкие пленки оксида титана осаждались методом вакуумно-дугового испарения на экспериментальной установке „ПВР-1“ (НИ ТПУ, Россия) [6]. В комплект ПВР-1 входят ионный источник, дуговой испаритель конструкции типа испарителя Саблева, планетарный подложкодержатель, система регулировки нагрева и напряжения смещения подложек.

Для проведения исследований осаждение пленок оксида титана проводилось на стеклянные и кремниевые подложки площадью 12 и 2.25 см² соответственно, а также на полированные подложки из нержавеющей стали площадью 6.25 см². Расстояние от испарителя до подложки составляло 35 см. Очистка поверхности подложек осуществлялась посредством их кипячения в перекисно-аммиачном растворе с последующей промывкой в дистиллированной воде и изопропиловом спирте. Перед осаждением покрытий подложки обрабатывались

пучком ионов в атмосфере Ar для удаления поверхностных загрязнений (напряжение 2.5 kV, ток 40 mA, время 10 min).

Осаждение пленок осуществлялось методом вакуумно-дугового испарения на постоянном токе при различных потоках кислорода (от 6 до 15 см³/min), поток аргона поддерживался постоянным (3.6 см³/min). Результирующее рабочее давление в вакуумной камере составляло порядка 0.2 Pa. Ток дугового разряда был равен 90 A. Время осаждения исследуемых пленок оксида титана составило 10 min при осаждении на стеклянные и кремниевые подложки и 60 min при осаждении на подложки из стали.

В таблице представлены результаты измерения показателей преломления и поглощения исследуемых пленок оксида титана, а также приведены их толщины, измеренные на спектральном эллипсометре „Эллипс-1891“ (ИФП СО РАН, Россия).

Исследования показали, что при увеличении потока кислорода $Q(O_2)$ показатель преломления возрастает. Из литературных данных известно, что пленки диоксида титана имеют достаточно высокий показатель преломления, который равен $n = 2.488$ для анатаза, $n = 2.583$ для брукита, $n = 2.609$ для рутила [7]. Исходя из этого можно сделать вывод, что покрытия, полученные при $Q(O_2) = 15$ см³/min, вероятно, имеют смесь аморфной структуры с фазой рутила. Покрытия, осажденные при потоках 6 и 7.5 см³/min, полностью аморфные и имеют в своем составе избыток металлического титана.

С использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000S (Shimadzu, Япония) было проведено

Показатели преломления и поглощения, а также толщины пленок оксида титана

Номер образца	Поток кислорода $Q(O_2)$, cm^3/min	Показатель преломления n	Показатель поглощения k	Толщина пленок, nm	Скорость осаждения, $\mu m/h$
1	6	1.4	1.5	314.4	1.886
2	7.5	1.63	1.2	301.3	1.808
3	9	2.15	0.47	254.5	1.527
4	10.5	2.22	0.33	244.6	1.468
5	12	2.3	0.23	241.2	1.447
6	13.5	2.37	0.17	143.5	0.861
7	15	2.45	0.12	131.4	0.788

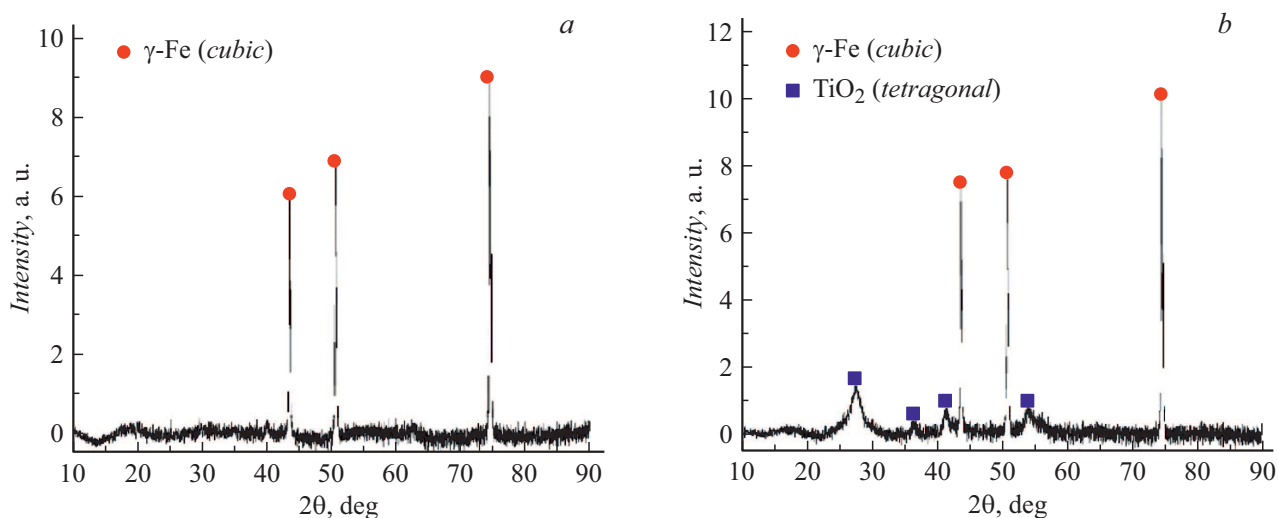


Рис. 1. Рентгеновские спектры исследуемых образцов пленок. *a* — образец № 1, поток кислорода $Q(O_2) = 6 \text{ cm}^3/\text{min}$; *b* — образец № 7, поток кислорода $Q(O_2) = 15 \text{ cm}^3/\text{min}$.

исследование фазового состава исследуемых пленок оксида титана. Рентгеноструктурный анализ образцов № 1 и 2 показал отсутствие в них фазы диоксида титана. Эти пленки состоят из мелкозернистой фазы и образуют аморфную структуру. В пленках, осажденных при потоке кислорода от 9 до $15 \text{ cm}^3/\text{min}$, преобладает фаза рутила (до 82%). Размеры областей когерентного рассеяния составляют 4 nm. Это согласуется с результатами работ [8,9], где установлено, что смесь фаз рутила и анатаза (либо преимущественно фаза анатаза) наблюдается при потоке кислорода от $20 \text{ cm}^3/\text{min}$. Результаты рентгеноструктурного анализа для образцов № 1 и 7 показаны на рис. 1.

Морфология поверхности пленок исследовалась бесконтактным профилометром Micro Measure 3D Station (STIL, Франция). Наибольшие значения параметров шероховатости имеют образцы пленок, осажденных при потоке кислорода от 9 до $12 \text{ cm}^3/\text{min}$. Это обусловлено возрастанием внутренних механических напряжений в пленках из-за их большой толщины и наличием в их составе смеси фазы рутила и аморфной фазы. Рост

механических напряжений приводит к образованию микротрещин и формированию в объеме пор.

При увеличении потока кислорода до $15 \text{ cm}^3/\text{min}$ происходит сглаживание микрорельефа и повышается структурно-морфологическая однородность исследуемых пленок оксида титана. При этом максимальная среднеквадратичная шероховатость образцов R_a не превышала $0.046 \mu m$, а максимальная высота неровностей R_z не превышала $0.36 \mu m$. Это позволяет нам предположить, что на покрытии отсутствуют микрокапли большого размера, влияющие на результаты измерения фотокаталитической активности.

Полученные пленки оксида титана на стеклянных подложках были исследованы на фотокаталитическую активность по методике, которая описана в работах [9–11]. Исследования фотокаталитической активности экспериментальных образцов пленок оксида титана проводились после их облучения УФ-излучением в течение 30, 60 и 90 min. Результаты исследования получены при длине волны 588 nm и представлены на рис. 2.

На зависимости фотокаталитической активности пленок от потока кислорода при их осаждении выделяются

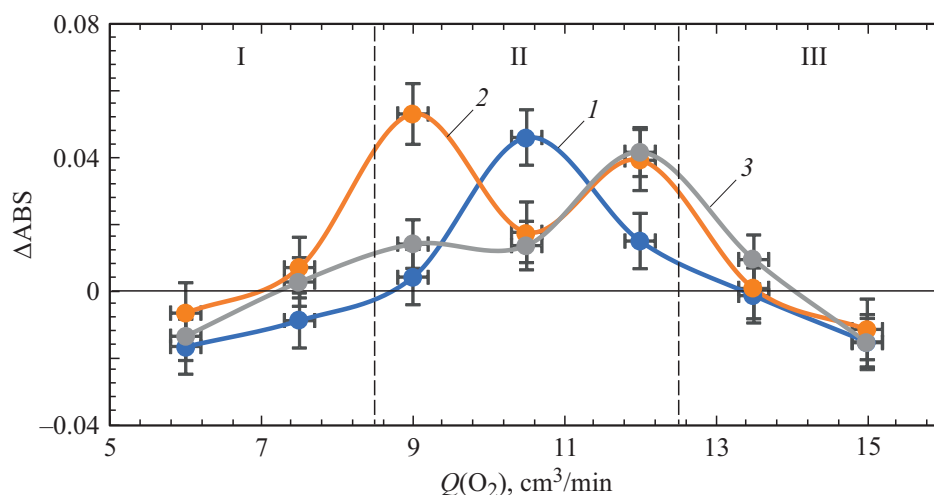


Рис. 2. Зависимость фотокаталитической активности пленок оксида титана от потока кислорода при их осаждении после УФ-облучения в течение 30 (1), 60 (2) и 90 min (3).

три участка. При изменении потока кислорода в процессе осаждения пленок происходит плавный переход из режима осаждения металлических пленок титана в переходный режим и последующий режим осаждения пленок оксида титана.

Пленки, осажденные при потоке кислорода 6 и 7.5 см³/min, имеют в своем составе избыток атомов металлического титана, являются аморфными и обладают небольшими значениями фотокаталитической активности. Пленки, осажденные при потоках кислорода более 13 см³/min, вследствие небольшой толщины также слабо проявляют фотокаталитическую активность, несмотря на то что фаза оксида титана в покрытиях достигает 82%.

Максимальные значения фотокаталитической активности имеют пленки оксида титана переходного типа, полученные при потоке кислорода от 9 до 12 см³/min. Это вызвано несколькими причинами. Во-первых, данные пленки имеют большую толщину, при увеличении которой возрастает и фотокаталитическая активность. Во-вторых, пленки оксида титана, осажденные в данном режиме, имеют более шероховатую и пористую структуру, что увеличивает активную площадь поверхности. В-третьих, в пленках, полученных при данных потоках кислорода, появляется кристаллическая фаза рутила, которая существенно увеличивает фотокаталитические характеристики покрытий относительно значений для аморфных пленок, полученных при низких потоках кислорода.

Таким образом, фотокаталитическая активность пленок диоксида титана при использовании дугового осаждения сильно зависит от режимов их получения, в частности от потока кислорода, толщины, а также от шероховатости поверхности и пористости. Максимальными значениями фотокаталитической активности обладают пленки, полученные в переходных режимах, когда поверхность катода остается чистой от окисла,

но количества кислорода достаточно для образования кристаллической фазы. В настоящей работе оптимальный режим формирования фотокаталитически активных пленок оксида титана методом вакуумно-дугового осаждения обеспечивался при потоке кислорода от 9 до 12 см³/min.

Финансирование работы

Работа выполнена коллективом научной лаборатории интегральной оптики и радиофотоники Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения № 075-03-2020-237/1 от 5 марта 2020 г. (внутренний номер проекта FEWM-2020-0040). Исследование фотокаталитических свойств пленок оксида титана выполнено по проекту фундаментальных исследований РАН № 122041500075-5. Экспериментальные результаты получены с использованием оборудования ЦКП „Импульс“ (регистрационный номер 200568).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Bellardita, A. Paola, B. Megna, L. Palmisano, *J. Photochem. Photobiol. A*, **367**, 312 (2018). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.08.042
- [2] V. Serga, R. Burve, A. Krumina, M. Romanova, E.A. Kotomin, A.I. Popov, *Crystals*, **11** (4), 431 (2021). DOI: 10.3390/cryst11040431
- [3] N. Rozman, D.M. Tobaldi, U. Cvelbar, H. Pulialil, J.A. Labrincha, A. Legat, A.S. Skapin, *Materials*, **12** (5), 713 (2019). DOI: 10.3390/ma12050713

- [4] K. Korotkova, D. Bainov, S. Smirnov, I. Yunusov, Y. Zhidik, *Coatings*, **10** (12), 1165 (2020). DOI: 10.3390/coatings10121165
- [5] A. Piatkowska, M. Janus, K. Szymanski, S. Mozia, *Catalysts*, **11** (1), 144 (2021). DOI: 10.3390/catal11010144
- [6] E. Adamek, W. Baran, J. Ziemiańska-Błaszczak, A. Sobczak, *Solar Energy*, **188**, 1232 (2019). DOI: 10.1016/j.solener.2019.07.034
- [7] Z. Shayegan, C.-S. Lee, F. Haghghat, *Chem. Eng. J.*, **334**, 2408 (2018). DOI: 10.1016/j.cej.2017.09.153
- [8] G. Pongchan, B. Ksapabutr, M. Panapoy, *Mater. Design*, **89** (5), 137 (2016). DOI: 10.1016/j.matdes.2015.09.136
- [9] C.V. Reddy, I.N. Reddy, K.R. Reddy, S. Jaesool, K. Yoo, *Electrochim. Acta*, **317**, 416 (2019). DOI: 10.1016/j.electacta.2019.06.010
- [10] J. Ye, C. Chao, J. Hong, *J. Mater. Res. Technol.*, **9** (5), 11255 (2020). DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.07.099
- [11] V. Serga, R. Burve, A. Krumina, V. Pankratova, A.I. Popov, V. Pankratov, *J. Mater. Res. Technol.*, **13**, 2350 (2021). DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.06.029