

УДК 539.216.2

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОТЖИГА НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ПЛЕНКАХ TiO_x

© 2023 г. А. В. Нежданов^{a, *}, А. О. Жуков^a, Д. В. Шестаков^a, Л. М. Виноградова^a,
А. А. Скрылев^a, А. В. Ершов^a, Д. А. Павлов^a, А. И. Андрианов^a, А. С. Маркелов^a,
G. De Filipo^b, M. Varatta^b, А. И. Машин^a

^aНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, 603022 Россия

^bDipartimento di Chimica e Tecnologie Chimiche (CTC), Università della Calabria,
Rende, Cosenza, 87036 Italy

*e-mail: nezhdanov@phys.unn.ru

Поступила в редакцию 14.02.2023 г.

После доработки 30.03.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

Установлено, что отжиг аморфных пленок TiO_x , полученных методом электронно-лучевого испарения, в атмосферных условиях при температурах от 300 до 400°C приводит формированию в них кристаллической фазы анатаза. Согласно данным спектроскопии комбинационного рассеяния света увеличение доли кристаллической фазы прекращается при температуре отжига свыше 350°C. По результатам рентгенофазового анализа определен средний диаметр кристаллитов, который составил ~23 нм. Исследования методом электронной микроскопии показали, что при отжиге в пленках происходит кристаллизация приповерхностного слоя (толщиной 15 нм) и в объеме формируются нанокристаллы TiO_2 с размерами от 4 до 10 нм. С увеличением глубины количество нанокристаллов уменьшается.

Ключевые слова: диоксид титана, тонкие пленки, анатаз, нанокристаллы, электронно-лучевое испарение, термический отжиг, комбинационное рассеяние света, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096023100163, EDN: TLETVY

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана (TiO_2) благодаря своим уникальным физико-химическим характеристикам является перспективным материалом для разнопланового применения и уже сейчас получил широкое распространение в различных областях, таких как аэрокосмическая промышленность, спорт, медицина, краски (обеспечение высокого блеска, насыщенной глубины цвета и замена металлического свинца), пищевая промышленность (добавка E171 [1, 2]) и косметология (защита от ультрафиолетового излучения в солнцезащитных кремах и многих других продуктах) [3]. Диоксид титана не токсичен, химически устойчив и долговечен. Наноразмерный диоксид титана, полупроводниковый материал, имеет высокий потенциал применения в электронике и оптоэлектронике за счет прозрачности в видимой области спектра и высокого показателя преломления. В частности, тонкие пленки TiO_2 , легированные *d*-металлами, используют в качестве прозрачных контактов для изготовления солнечных

элементов, электродов в тонкопленочных солнечных модулях, плоских дисплеях [4–6].

Сегодня большую актуальность обретают фотокаталитические свойства наночастиц диоксида титана, позволяющие повысить эффективность технологических процессов очистки воды и воздуха от токсичных органических примесей [7–9]. Среди кристаллических модификаций TiO_2 анатаз характеризуется наиболее высокой фотокаталитической активностью [10, 11]. Наночастицы TiO_2 в фазе анатаза могут быть сформированы путем отжига аморфной пленки на воздухе при температуре 400°C.

В настоящее время известно большое количество методов получения тонких пленок TiO_2 : химическое осаждение из газовой фазы, плазменное осаждение, термическое испарение, ионно-плазменное распыление, ионно-лучевое осаждение, золь–гель технология и многие другие [12, 13]. Одним из наиболее перспективных способов получения тонкопленочных материалов на основе диоксида титана TiO_2 является ме-

тод электронно-лучевого испарения. Этот метод основан на испарении материала мишени под воздействием потока электронов, эмитируемых катодом электронно-лучевого испарителя. Испарение мишени проводят в высоком вакууме, что обеспечивает высокую чистоту процесса, и, как следствие, самих пленок. Одно из преимуществ метода электронно-лучевого испарения — локальный нагрев испаряемого материала на поверхности мишени. В зоне действия электронов на материал мишени температура может достигать 10000°C , что позволяет получать пленки тугоплавких металлов (тантала, молибдена и др.). Отличительной особенностью данного метода является то, что подложки располагаются на большом расстоянии от испарителя (30–40 см), что исключает их нагрев испаряемой мишенью и позволяет использовать подложки из материалов, подверженных разрушению при воздействии высоких температур [14–16].

В настоящей работе приводятся результаты исследований процесса получения и последующего отжига тонких пленок диоксида титана. Установление зависимостей между структурой и свойствами позволит разработать методику получения пленок нанокристаллического диоксида титана, перспективных для применения в оптике, системах промышленной очистки отходов и других областях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие пленки TiO_x были получены методом электронно-лучевого испарения в вакууме на комбинированной вакуумной установке 2G11G2-ELBeam-OQ-03 (Torr Int, США) с безмасляной системой откачки и системой кварцевого контроля толщины. Напыление проводили на подложки из кристаллического кремния КЭФ-4.5 (100), плавного кварца (SiO_2) и сапфира (С-срез), температуру которых 300°C поддерживали постоянной. Толщину пленок контролировали кварцевым датчиком, она составляла ~ 100 нм. Впоследствии пленки ожигали на воздухе при температурах от 300 до 400°C в течение 5 ч, также последовательно от 5 до 20 ч при 300°C .

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были получены на базе зондовой нанолaborатории NTEGRA Spectra (NT-MDT, г. Зеленоград) с применением He-Ne лазера на длине волны 632.8 нм. Исследования спектров КРС образцов проводили по схеме на отражение в диапазоне $50\text{--}900\text{ см}^{-1}$ с разрешением 0.9 см^{-1} . Все спектры были получены при комнатной температуре.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили в высококоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100F (Jeol, Япония). Образцы

в поперечном сечении для электронной микроскопии готовили по стандартной методике, последовательно осуществляя процедуру утонения механической шлифовкой—полировкой с последующим финишным распылением ионами аргона с энергией 4 кэВ.

Исследования методом дифракции рентгеновских лучей были выполнены на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) в диапазоне $2\theta\ 10^{\circ}\text{--}80^{\circ}$ с шагом 0.02° ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, длина волны 0.15406 нм). Скорость сканирования составляла 2 град/мин. Полученные результаты анализировали с использованием базы данных PDF-2 Release 2009.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [17], что в зависимости от условий получения температура отжига, при которой может начаться формирование кристаллической фазы анатаза, варьируется в диапазоне от 300 до 450°C [18]. Таким образом, было исследовано влияние температуры и времени отжига на появление кристаллической фазы в изначально аморфной пленке TiO_x .

На рис. 1 и 2 представлены результаты спектроскопии КРС пленок TiO_x на подложках из кристаллического кремния в зависимости от температуры и времени отжига. Как известно, существуют несколько кристаллических модификаций диоксида титана, для которых наблюдаются характерные пики: рутил — 240 (мультифононный процесс), 443 (E_g), 610 см^{-1} (A_{1g}) [19, 20], анатаз — 143 (E_g), 195 (E_g), 396 (B_{1g}), 520 (A_{1g}) и 634 см^{-1} (E_g) [20–22] и брукит — 127 (A_{1g}), 154 (A_{1g}), 194 (A_{1g}), 247 (A_{1g}), 412 (A_{1g}), 502 (B_{1g}), 640 см^{-1} (A_{1g}) [20, 23].

Как можно видеть (рис. 1), исходные пленки TiO_x не демонстрируют характерных для кристаллической фазы пиков. В случае отжига при 300°C в течение 5 ч появляется пик на частоте $\sim 143\text{ см}^{-1}$, соответствующий колебаниям Ti—Ti в кристаллической фазе анатаза, наиболее интенсивный для данной фазы. С ростом температуры отжига интенсивность пика увеличивается и появляются дополнительные пики в областях 195 , 396 , 520 и 634 см^{-1} , также относящиеся к модам фазы анатаза, что может косвенно свидетельствовать об увеличении доли кристаллической фазы в пленке [24, 25]. Схожий эффект наблюдается при увеличении времени последовательного отжига от 5 до 20 ч (рис. 2).

Вследствие ограничения времени экспозиции, связанного с использованием подложки из кристаллического кремния, невозможно детально проследить изменения в спектре КРС до и после отжига. С этой целью на рис. 3 приведены спектры КРС пленки TiO_x на подложке сапфира до и

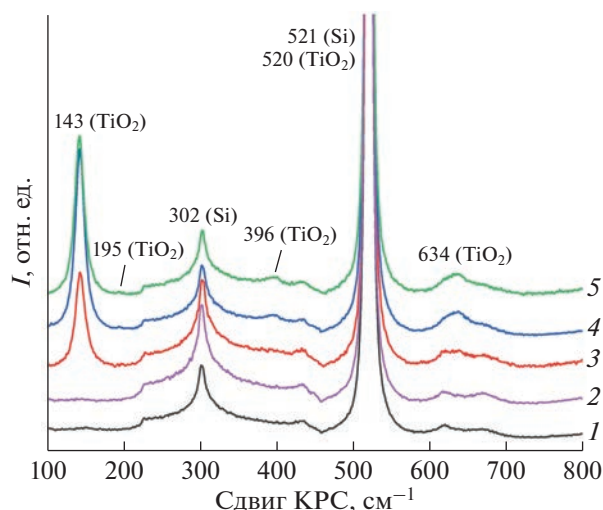


Рис. 1. Спектры КРС подложки Si (2) и образца TiO_x до (1) и после отжига при различных температурах: 3 – 300; 4 – 350; 5 – 400°C.

после отжига при 400°C при большем времени экспозиции. В результате можно наблюдать серию острых пиков при 381, 418, 431, 442, 577, 645 и 751 см^{-1} , связанных с подложкой [26]. В спектре КРС пленки до отжига наблюдается широкое гало, характерное для аморфного диоксида титана [17]. В результате отжига в спектре можно четко выделить пики, относящиеся к фазе анатаза (143, 195, 396, 520 и 634 см^{-1}).

Наиболее подходящим для дальнейшего анализа изменения доли кристаллической фазы и ее размеров является пик, соответствующий колебаниям связей Ti–Ti ($\sim 143 \text{ см}^{-1}$). Согласно литературным данным [24], этот пик можно использовать для оценки размеров кристаллических включений в пленке по изменению его положения [25]. Для определения точного положения, полуширины и площади под пиком его аппроксимировали функцией Лоренца [21, 22]. В результате анализа можно сказать, что с увеличением времени отжига (от 5 до 20 ч при 300°C) доля кристаллической фазы растет, о чем свидетельствует увеличение площади под пиком. Кроме того, наблюдаемый сдвиг положения пика на 1.5 см^{-1} в синюю область косвенно подтверждает увеличение размеров кристаллитов [24, 25]. Схожий эффект наблюдается и при росте температуры отжига от 300 до 400°C в течение 5 ч. Однако при температурах отжига от 350 до 400°C увеличение площади под пиком не наблюдается, что может быть результатом прекращения роста доли кристаллической фазы. Положение пика также смещается в синюю область.

Для более детального анализа и определения размеров кристаллитов методами рентгенофазового анализа (РФА) и высокоразрешающей ПЭМ

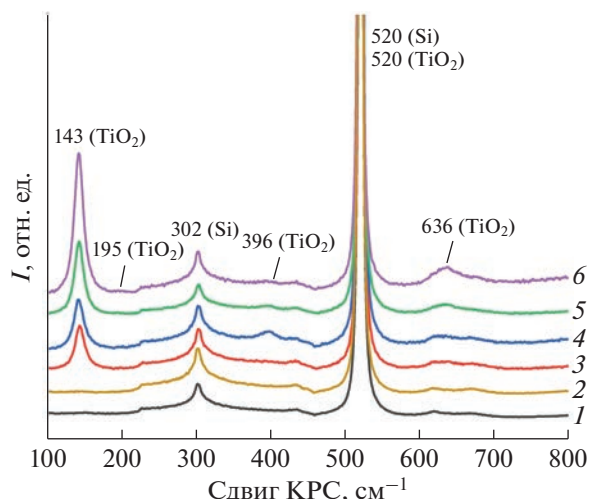


Рис. 2. Спектры КРС подложки Si (2) и образца TiO_x до (1) и после отжига при температуре 300°C в течение 5 (3), 10 (4), 15 (5) и 20 ч (6).

были исследованы пленки TiO_x до и после отжига при температуре 400°C в течение 5 ч. Исследование методом РФА было проведено на образцах с подложкой из SiO_2 . На рис. 4 представлены дифрактограммы образцов до и после отжига, а также подложки SiO_2 . На них можно выделить пики, относящиеся к кювете-держателю (отмечены звездочками) и пики, относящиеся к кристаллической фазе TiO_2 – анатазу (отражения 100, 004, 200) [9, 25, 27, 28], что подтверждает результаты, полученные методом КРС.

На основании полученной дифрактограммы по формуле Шеррера [29] был определен средний размер кристаллита:

$$\langle D \rangle = \frac{K_{hkl} \lambda}{\text{FWHM}(2\theta) \cos \theta},$$

где $\text{FWHM}(2\theta)$ – уширение дифракционного максимума, связанное с размером частиц, K_{hkl} –

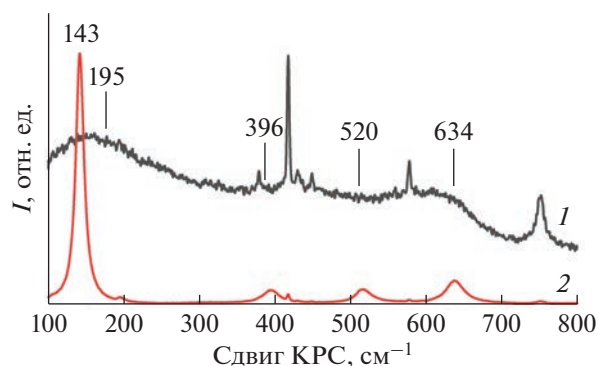


Рис. 3. Спектры КРС $\text{TiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ до (1) и после (2) отжига при 400°C в течение 5 ч.

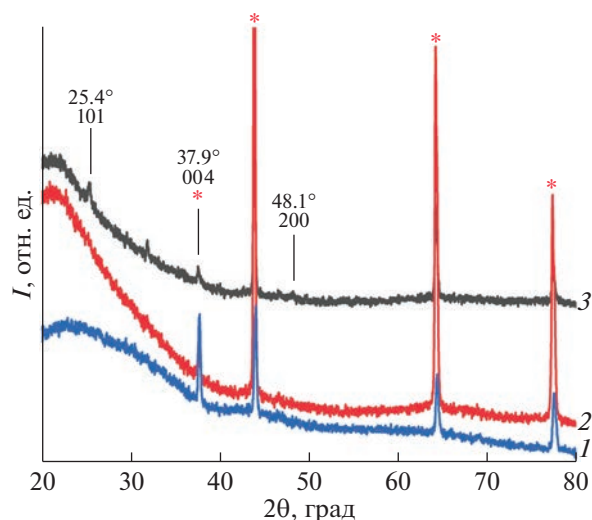


Рис. 4. Дифрактограммы подложки SiO_2 (1) и образца TiO_x до отжига (2) и после отжига при 400°C в течение 5 ч (3).

постоянная Шеррера (0.9) [25], λ – длина волны рентгеновского излучения, $\langle D \rangle$ – средний размер кристаллитов данной фазы в образце. Для определения $\langle D \rangle$ использовали пик анатаза 101. Ширину рефлекса находили, используя распределение Гаусса. В результате получен средний размер кристаллита $\langle D \rangle = 23 \pm 2$ нм.

Методом ПЭМ был исследован поперечный срез исходного и отожженного образцов TiO_x/Si . На рис. 5а представлено ПЭМ-изображение исходной пленки и картина дифракции на выделенном участке. На дифрактограмме присутствует широкое гало, что подтверждает преимущественно аморфную структуру пленки.

На рис. 5б показано ПЭМ-изображение отожженной при 400°C пленки TiO_x/Si и картина дифракции на выделенном участке. Несмотря на наличие аморфного фона, здесь уже четко просматриваются точечные рефлексы, доказывающие кристаллизацию пленки в процессе отжига [9, 28]. Наиболее интенсивные рефлексы соответствуют направлению [311], что свидетельствует о преобладании кристаллитов данного направления. Эта картина характерна для фазы TiO_2 типа анатаза. Также на рисунке выделены основные скопления нанокристаллов структурного типа анатаза. Кроме того, можно обратить внимание на кристаллизацию приповерхностного слоя толщиной порядка 15 нм (рис. 5в). Рефлексы на дифракционной картине соответствуют направлению [100]. Подобную картину также можно отнести к структурному типу анатаза. Из анализа ПЭМ-изображений были получены размеры зерен, которые находятся в диапазоне от 4 до 10 нм.

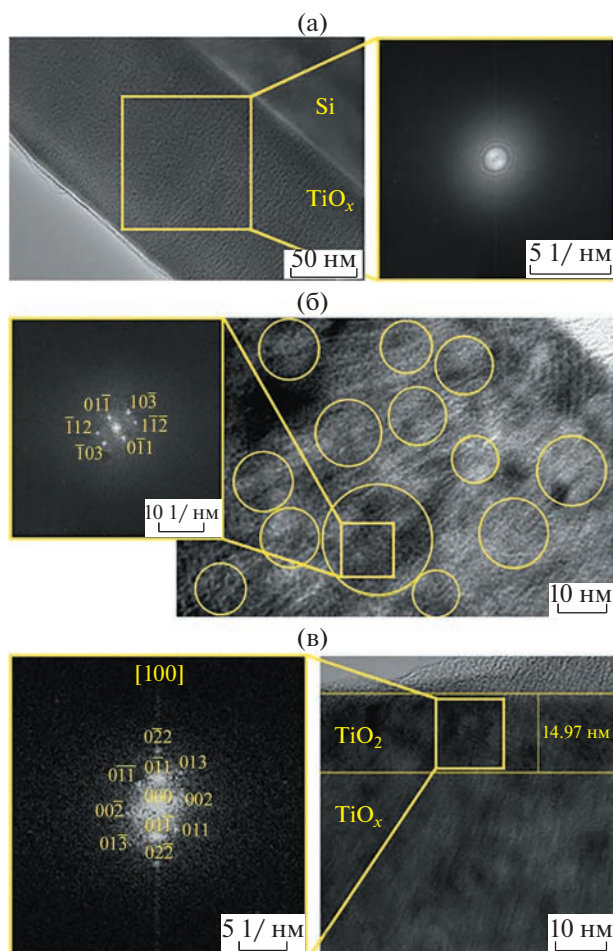


Рис. 5. ПЭМ-изображения образца TiO_x/Si : а – до отжига; б – отжиг при 400°C ; в – приповерхностная область после отжига при 400°C .

Можно заметить, что размер кристаллитов, полученный по формуле Шеррера, значительно больше по сравнению с размером зерен, полученным с помощью ПЭМ-анализа. Вероятно, это обусловлено тем, что результатом анализа данных ПЭМ является размер зерна, а не размер кристаллита, как в случае РФА. Из литературы известно, что размер кристаллита может значительно отличаться от размера зерна [30].

Кроме того, из ПЭМ-изображений видно, что в исследуемых образцах происходит кристаллизация приповерхностного слоя и в объеме пленки образуются нанокристаллы TiO_2 . С увеличением глубины количество нанокристаллов уменьшается. Наблюдаемый эффект может быть связан с уменьшением доли кислорода по глубине пленки из-за формирования при отжиге приповерхностного слоя, который может препятствовать диффузии кислорода вглубь пленки.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате проделанной работы установлено, что отжиг аморфных пленок TiO_x , полученных методом электронно-лучевого испарения, в атмосферных условиях при 400°C приводит к их частичной кристаллизации с образованием фазы анатаза. Это подтверждено исследованиями КРС и РФА. Было установлено, что с увеличением времени и температуры отжига доля кристаллической фазы и ее размеры увеличиваются. Согласно данным спектроскопии КРС увеличение доли кристаллической фазы прекращается при температуре отжига свыше 350°C . В ходе анализа результатов, полученных методом РФА, был определен средний размер кристаллита, который составил величину $\langle D \rangle = 23 \pm 2$ нм. В результате исследований методом ПЭМ обнаружено, что при отжиге в пленках происходит кристаллизация приповерхностного слоя и в объеме формируются нанокристаллы TiO_2 . С увеличением глубины количество нанокристаллов уменьшается. Наблюдаемое явление можно объяснить недостатком кислорода в объеме.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lim J.-H., Bae D., Fong A.* // J. Agric. Food Chem. 2018. V. 66. Iss. 51. P. 13533. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b06571>
2. *Moreno V., Zougagh M., Ríos A.* // Anal. Chim. Acta. 2019. V. 1050. Iss. 7. P. 169. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.10.067>
3. *Modestov A.D., Lev O.* // J. Photochem. Photobiol. A. 1998. V. 112. Iss. 2–3. P. 261. [https://doi.org/10.1016/s1010-6030\(97\)00269-4](https://doi.org/10.1016/s1010-6030(97)00269-4)
4. *Movchan B.A.* // J. Mater. 1996. V. 48. P. 40. <https://doi.org/10.1007/BF03223243>
5. *Singh J.* // ASM J. 1996. V. 12. P. 27.
6. *Halan W.K., Lee D.* // High-Temperature Protective Coatings / Ed. Singhal S.C. Warrendale: Metallurgical Society of AIME, 1983. P. 3.
7. *Saravanan R., Gracia F., Stephen A.* // Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis. Springer, 2017. P. 19. https://doi.org/10.1007/978-3-319-62446-4_2
8. *Wang W., Gu B., Liang L., Hamilton W.A., Wesolowski D.J.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. Iss. 39. P. 14789. <https://doi.org/10.1021/jp0470952>
9. *Лебедев В.А.* Методы повышения фотокаталитической активности TiO_2 и нанокмполитов на его основе: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21. М.: МГУ, 2017. 123 с.
10. *Cacciato G., Zimbone M., Ruffino F., Grimaldi M.G.* // Green Nanotechnology – Overview and Further Prospects. InTech, 2016. Ch. 4. P. 87. <https://doi.org/10.5772/62620>
11. *Baranowska-Wójcik E., Sz wajgier D., Oleszczuk P., Win iarska-Mieczan A.* // Biol. Trace Elem. Res. 2019. V. 193. P. 118. <https://doi.org/10.1007/s12011-019-01706-6>
12. *Кожевникова Н.С., Ульянова Е.С., Шалаева Е.В., Замятин Д.А., Бокуняева А.О., Юшков А.А., Коло сов В.Ю., Булдакова Л.Ю., Янченко М.Ю., Горбунова Т.И., Первова М.Г., Еняшин А.Н., Ворох А.С.* // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 3. С. 346. <https://doi.org/10.1134/S0453881119030080>
13. *Chen X., Mao S.S.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 7. P. 2891. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>
14. *Дуношукина Л.А.* Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов. Екатеринбург: Институт высокотемпературной электрохимии УРО РАН, 2015. 126 с.
15. *Шымырбек С.Г.* Получение и свойства тонкопленочных материалов на основе $\text{TiO}_2\text{—Me}_x\text{O}_y$, где Me – Cu, Zn, Ni золь–гель методом: дис. ... маг. хим. наук: 04.04.01. Томск, 2018. 68 с.
16. *Золотухин Д.Б., Бурдовицин В.А., Тюньков А.В., Юшков Ю.Г., Окс Е.М., Голосов Д.А., Завадский С.М.* // Успехи прикладной физики. 2017. № 5. С. 442.
17. *Niilisk A., Moppel M., Pars M., Sildos I., Jantson T., Av armaa T., Jaaniso R., Aarik J.* // Cent. Eur. J. Phys. 2006. V. 4. № 1. P. 105. <https://doi.org/10.1007/s11534-005-0009-3>
18. *Lin C.-P., Chen H., Nakaruk A., Koshy P., Sorrell C.C.* // En. Proc. 2013. V. 34. P. 627. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.794>
19. *Hardcastle F.D.* // J. Arkansas Acad. Sci. 2011. V. 65. P. 43. <https://doi.org/10.54119/jaas.2011.6504>
20. *Nikodemski S., Dameron A.A., Perkins J.D., O'Hayre R.P., Ginley D.S., Berry J.J.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 32830. <https://doi.org/10.1038/srep32830>
21. *Balachandran U., Eror N.G.* // J. Solid State Chem. 1982. V. 42. P. 276. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90006-8)
22. *Mamedov S.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2015. V. 1806. P. 1. <https://doi.org/10.1557/opl.2015.377>
23. *Iliev M.N., Hadjiev V.G., Litvinchuk A.P.* // Vib. Spectrosc. 2013. V. 64. P. 148. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.08.003>
24. *Swamy V., Muddle M.C., Dai Q.* // App. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 163118. <https://doi.org/10.1063/1.2364123>
25. *Zhu K.-R., Zhang M.-S., Chen Q., Yin Z.* // Phys. Lett. A. 2005. V. 340. P. 220. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2005.04.008>
26. *Li P.G., Lei M., Tang W.H.* // Mater. Lett. 2010. V. 64. P. 161. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.10.032>
27. *Wei X., Zhu G., Fang J., Chen J.* // Int. J. Photoenergy. 2013. V. 18. P. 1. <https://doi.org/10.1155/2013/726872>
28. *Кузьмичева Г.М.* // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 6. С. 5.
29. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 416 с.
30. *Mahmoud H.A., Narasimharao K., Ali T.T., Khalil K.M.S.* // Nanoscale Res. Lett. 2018. V. 13. P. 48. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2465-x>

Effect of Annealing Conditions on the Formation of a Nanocrystalline Phase in TiO_x Films

A. V. Nezhdanov^{1, *}, A. O. Zhukov¹, D. V. Shestakov¹, L. M. Vinogradova¹, A. A. Skrylev¹, A. V. Ershov¹, D. A. Pavlov¹, A. I. Andrianov¹, A. S. Markelov¹, G. De Filpo², M. Baratta², A. I. Mashin¹

¹*National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603022 Russia*

²*Dipartimento di Chimica e Tecnologie Chimiche (CTC), Università della Calabria, Rende, Cosenza, 87036 Italy*

**e-mail: nezhdanov@phys.unn.ru*

Annealing of amorphous TiO_x films obtained by electron-beam evaporation under atmospheric conditions at temperatures from 300 to 400°C is found to lead to the formation of an anatase crystalline phase. According to Raman spectroscopy data, the increase in the fraction of the crystalline phase stops at an annealing temperature above 350°C. According to the results of X-ray phase analysis, the average crystallite diameter is about 23 nm. Electron microscopy studies have shown that, upon annealing, the near-surface layer (15 nm thick) crystallizes in the films, and TiO_2 nanocrystals with sizes from 4 to 10 nm are formed in the bulk. As the depth increases, the number of nanocrystals decreases.

Keywords: titanium dioxide, thin films, anatase, nanocrystals, electron beam evaporation, thermal annealing, Raman scattering, X-ray phase analysis, transmission electron microscopy.