Получаване и изследване на TiO_2

Лидия Бедикян, Петър Шиндов, Стоил Захариев,
Маргарита Захариева, Татяна Чолакова, Чавдар Пашински

Preparation and characterization of TiO_2: *Titanium oxide has excellent photoelectric properties, photo catalytic activities, chemical stability and transparency in the UVA, visible and near IR region. The optical, mechanical and structural characteristics of TiO_2 films have been studied extensively because of their many important applications. In this work the characterization of TiO_2 films obtained with a conventional thermal evaporation and a cathode arc plasma deposition are presented.*

Keywords: *TiO_2 films, Thermal evaporation, Cathode arc plasma deposition, Transmittance spectra.*

ВЪВЕДЕНИЕ

В последните години титановият двуокис (TiO_2) предизвика голям интерес с уникалните си фотокаталитични и оптични свойства, електрохимична активност на повърхността, като устойчиво, евтино, химически и биологически инертно съединение.

TiO_2 е фоточувствителен полупроводник, който се среща в три основни кристални форми: анатаз, рутил, брукит и една аморфна, като първите две имат отлични фотокаталитични и антибактериални свойства при осветяване с UVA светлина (320÷400 nm). Рутилът (с ширина на забранена зона ΔE_g=3,0÷3,1 eV) има висока химическа стабилност при високи температури, но е по-слабо активен, анатазът (ΔE_g=3,2÷3,3 eV) е метастабилен, но има много висока фотокаталитична активност. Някои автори считат, че наличието едновременно на трите фази - анатаз, рутил и аморфна води до по-добра деградационна активност и не по-лоши фотокаталитични свойства. При облъчване и поглъщане на UVA светлина в TiO_2 възникват свободни двойки електрон-дупка, част от които рекомбинират, а друга част дифундират до повърхността и реагират с кислорода във въздуха и водата, като ги превръщат в кислородни аниони и хидроксилни радикали. По този начин повърхността на TiO_2 се превръща в силен окислител и може рязко да ускори химическата реакция като фотокатализатор, или да атакува и почисти водата и въздуха чрез фотодеструкция на адсорбираните на повърхността замърсявания.

Съществуват различни физически и химически методи за получаване на TiO_2.

Термичното изпарение във вакуум е един универсален, прост и подходящ за тънки слоеве метод, с висока и регулируема скорост на отлагане. TiO_2 се формира чрез високотемпературно окисление на Ti слоеве, получени чрез термично изпарение от волфрамови изпарители във вакуум $\approx 10^{-1}$ Pa. За по-добра адхезия при изпарение на Ti слой подложката се нагрява. Температурите на нагрев са в широк интервал 50÷400 ºC. Ti слоеве кристализират до TiO_2 след допълнително отгряване на въздух, или в кислородна среда при температури над 450 ºC.

Един друг метод е използването на триодна система с дъгов разряд с горещ катод, т.н. катодно-триодно или йонно-плазмено разпрашване. При този метод съществено е, че в една камера има две независими системи – едната за генериране на йони, а другата за тяхното ускоряване, разпрашване на мишената и отлагане на слоевете. Тъй като подложката има свободен потенциал, част от йоните на плазмата се насочват към нея и осъществяват допълнителна йонна очистка. Конструкцията позволява и йонна очистка на мишената. Работното налягане е $\approx 10^{-1}$ Pa и се създават йони с голяма плътност, което осигурява по-равномерни слоеве с по-голяма чистота, по-добра адхезия и с почти изключена обратна дифузия. При катодното разпрашване се използва Ti или TiO_2 мишена в аргонова, или аргоно-кислородна среда, най-често с допълнително отгряване на слоевете. Използването на Ti мишена в аргоно-кислородна среда и по-ниска скорост на отлагане води до формиране на TiO_2 слоеве – фаза рутил; използването на TiO_2 мишена формира

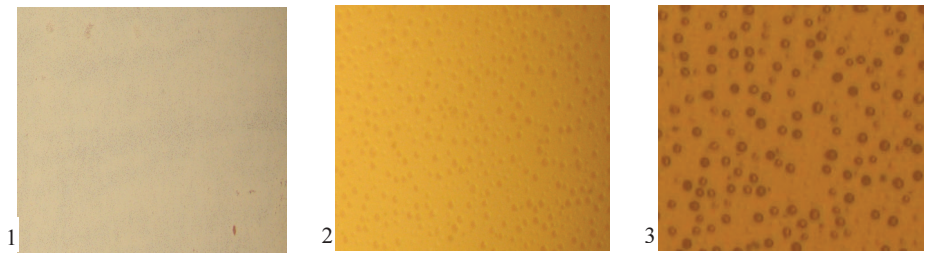
слоеве TiO_2 със смесен характер. Температурата T_{ann} за формиране или отгряване на TiO_2 е в широки граници от 450 до 750 ºС. Счита се, че при отгряване на въздух и при T_{ann} = 500÷600 ºС се формира анатаз, а при T_{ann} > 700 ºС – рутил [1].

В настоящата работа са представени резултатите от слоеве TiO_2, получени чрез термично изпарение и чрез катодно разпрашване. Изследвано е влиянието на температурата на подложката при изпарение, дебелината на слоя и температурата на окисление върху спектралните характеристики при двата метода на отлагане.

ЕКСПЕРИМЕНТ И РЕЗУЛТАТИ

TiO_2 е получен чрез вакуумно термично изпарение и катодно разпрашване на Ti слоеве с дебелини 100÷300 nm върху подложки от оптично стъкло, ситал и силиций при температури на подложката 20, 100 и 200 ºС. TiO_2 слоеве се формират чрез високотемпературно окисление на сух въздух в съпротивителна пещ при температури 450, 600 и 750 ºС от 1÷5 часа. Слоевете са тънки, с дебелини 100÷300 nm. Методиката на получаване на слоеве TiO_2 чрез термично изпарение е описана в работата [5]. Вторият метод за получаване на Ti слоеве е чрез разпрашване на Ti мишена в триодно-катодна вакуумна система в поток аргон ($2÷6x10^{-1}$ Pa) с предварителна йонна очистка и последващо окисление при 600 ºС от 1÷5 часа.

Слоевете имат равномерна повърхност и при двата метода на получаване, като адхезията се подобрява с повишаване температурата на отгряване. На Фиг.1 са представени микроскопски снимки на повърхност на слоеве TiO_2 върху ситал, получени чрез вакуумно термично изпарение (1) и катодно разпрашване (2) и (3), с дебелина 270÷280 nm и отгряти при 600 ºС. При термичното изпарение повърхността е доста гладка и с по-малко дефекти. При катодното разпрашване слоевете са с по-висока плътност и изразена текстура, като при по-голямо увеличение (3) се виждат добре оформени нанокристалитни зърна.

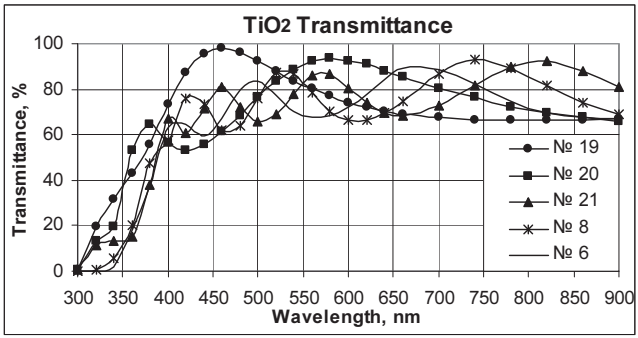


Фиг.1. Повърхност на TiO_2 слоеве:
(1) - термично изпарение; (2, 3) – катодно разпрашване.

Оптичните свойства на TiO_2 са изследвани чрез спектрите на пропускане. Спектралните характеристики на пропускане са измерени в интервал 300÷900 nm. Слоевете показват висок процент на пропускане във видимата област – над 75 %. Спектрите зависят от температурата на подложката T_s, дебелината на слоя и температурата на отгряване и при двата метода на получаване.

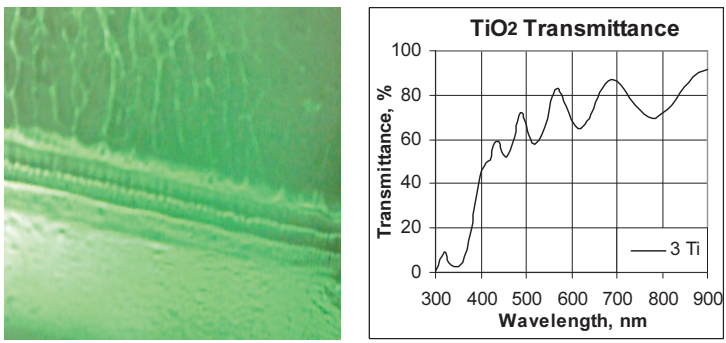
TiO_2 слоеве получени чрез термично изпарение показват по-висок процент на пропускане – до 95% във видимата област. С повишаване температурата на подложката T_s , максимума на пропускане се отмества към дълговълновата област и слабо намалява (Фиг.2), а в спектрите на пропускане се наблюдават осцилации, които авторите [2] свързват с интерференция от образците, дължаща се на по-високата хомогенност на слоевете. С повишаване температурата на термично окисление на Ti слой, пропускането намалява, което е свързано с увеличаване размера на формираните кристалити и на повърхностната грапавост, което от своя

страна увеличава поглъщането и разсейването от слоя. С увеличаване дебелината на слоя пропускането слабо намалява.



Фиг.2. Спектри на пропускане на термично изпарен TiO_2 при T_s:
20ºC, 100ºC, 150ºC, 170ºC и 200ºC за образци 19, 20, 21, 8 и 6 съответно.

Възможно е формирането на TiO_2 да се провежда на два или повече етапа, като след всяко нанасяне на Ti слой образците се окисляват на въздух при високи температури. С трикратно нанасяне на Ti и отгряване при 600 ºC се получава TiO_2 с дебелина ~ 300 nm. С увеличаване дебелината на слоя, интерференцията расте. На Фиг.3 е представена микроскопска снимка и пропускането на трислоен образец.



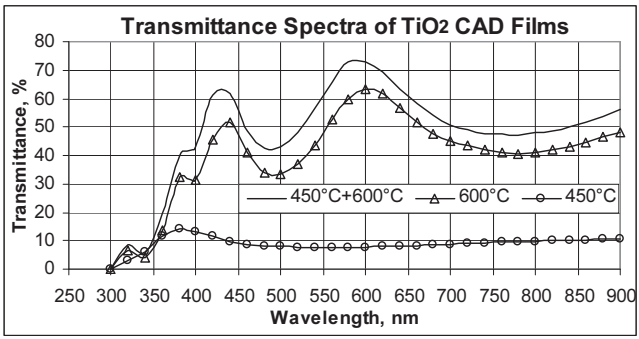
Фиг.3. Спектър на пропускане на термично изпарен трислоен образец.

TiO_2 слоеве получени чрез катодно разпрашване показват по-ниски стойности на пропускане при отгряване 450 ºC, като с повишаване температурата на отгряване до 650 ºC, пропускането расте (Фиг. 4), което вероятно се дължи на по-високата плътност на слоевете, получени по този метод.

Коефициента на поглъщане α и ширината на оптичната зона ΔE_g в по-грубо приближение могат да се получат от късовълновия край на спектрите на пропускане, или т.н. край на оптично поглъщане. Пренебрегвайки отражението, което е минимално, коефициента на поглъщане се изчислява по формулата:

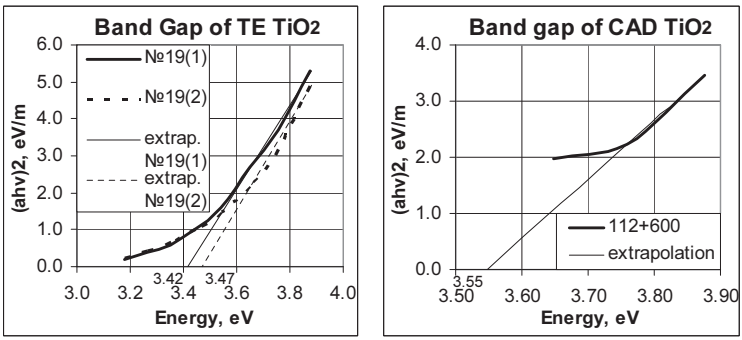
$$\alpha = \ln(1/T)/d, \text{ eV/m}, \quad (1)$$

където T е пропускането, а d дебелината на слоя.



Фиг.4. Спектри на TiO_2 слоеве получени чрез катодно разпрашване.

Ширината на оптичната зона за пряки и непряки преходи се получава от графичните зависимости на оптичното поглъщане $(\alpha h\nu)^2$ и $(\alpha h\nu)^{1/2}$ от енергията на фотоните (hv) чрез линейна екстраполация на правата част от графиката до $(\alpha h\nu)^2=0$ по метода на най-малките квадрати [3,4].



Фиг.5. Оптическо поглъщане на TiO_2 при пряки преходи.

Ширината на забранената зона ΔE_g е изчислена на базата на формула (1). Линейната екстраполация на графичната зависимост на края на оптичното поглъщане $(\alpha h\nu)^2$ от енергията (hv) за образците 19, получени чрез термично изпарение и отгряти при T_{ann}= 450 ºC (1) и T_{ann} = 600 ºC (2) дава ΔE_g за пряки преходи 3,42 eV (1) и 3,47 eV (2) съответно (Фиг.5 - TE). Оптичното поглъщане за непряки преходи не дава добра линейна зависимост. Ширината на забранената зона за образци, получени чрез катодно разпрашване е 3,55 eV за пряки преходи при T_{ann} = 600 ºC (Фиг.5 - CAD). Наличието на нискоенергетични опашки в късовълновия край е свързано с наличие на дефекти и примеси.

ИЗВОДИ

Получените стойности за енергията на пряки преходи след термично изпарение 3,42 eV (при отгряване 450 ºC) и 3,47 eV (при отгряване 600 ºC), и 3,55 eV след катодно разпрашване (при отгряване 600 ºC) съответстват на кристална форма анатаз. В литературата повечето публикувани стойности за TiO_2 анатаз са ~ 3,4 eV за пряки и ~ 3,2 eV за непряки преходи. Разликите в ширината на забранената зона

се свързват с нарастване размерите на кристалитите и промяна на морфологията на повърхността след отгряване, с наличие на фаза рутил и възможна промяна на съотношението на фазите анатаз-рутил, както и с нарушаване стехиометрията на кислорода и наличие на комбинация от окиси от типа TiO и Ti_2O_3 [3].

Тези стойности са в съгласие с резултатите за слоеве TiO_2 получени чрез електродъгово отлагане [2], магнетронно разпрашване [1,3] и химично (зол-гел) отлагане [4]. Това показва, че и двата метода използвани за получаване на тънки слоеве TiO_2 - термично изпарение и катодно-триодно разпрашване дават добри резултати с преобладаваща фаза анатаз.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Gerasimenko,Y.V., V.A.Logacheva, A.M.Hoviv. Synthesis ant properties of TiO_2 thin films. Condensed mediums and interfaces, 2010, Vol.12, No2, pp.113-118 (Russ.).

[2] Kleimana,A., A.Marqueza, M.L.Veraa et al. Photocatalytic activity of TiO_2 films deposited by cathodic arc. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, Vol.101, Iss.3-4, pp.676-681.

[3] Sreemany,M., A.Bose, S.Sen. A study on structural, optical, electrical and microstructural properties of thin TiO_x films upon thermal oxidation: Effect of substrate temperature and oxidation temperature. Physica B, 2010, Vol.405, pp.85-93.

[4] Yang,H., X.Zhang, Q.Tao, A.Tang. Microwave-assisted sol-gel synthesis and optical property of TiO_2 thin film. J. of Optoelectronics and Advanced Materials, 2007, Vol.9, No8, pp.2493-2497.

[5] Zachariev,St., L.Bedikyan, M.Zacharieva, T.Cholakova, R.Kakanakov. Deposition and optical properties of TiO_2 thin films. Annual J. of Electronics, 2011, Vol.5, No2, pp.191-193.

За контакти:

Лидия Джовасар Бедикян, доктор, доцент, БАН-Централна лаборатория по приложна физика, Пловдив, тел. 032 516356, e-mail: lid_bed@yahoo.com

Петър Христов Шиндов, доктор, гл. асистент, Технически Университет-София, филиал Пловдив, GSM 0888649550, e-mail: p_shindov@mail.bg

Стоил Николов Захариев, физик, БАН-Централна лаборатория по приложна физика, Пловдив, GSM 0893611039, e-mail: sto_mar@abv.bg

Маргарита Ненова Захариева, физик, БАН-Централна лаборатория по приложна физика, Пловдив, GSM 0893611048, e-mail: sto_mar@abv.bg

Татяна Михайлова Чолакова, гл.асистент, БАН-Централна лаборатория по приложна физика, Пловдив, тел. 032 506073, e-mail: ipfban-dve@mbox.digsys.bg

Чавдар Огнянов Пашински, докторант, БАН-Централна лаборатория по приложна физика, Пловдив, GSM 0893611060, e-mail: pashinski@yahoo.com

Докладът е рецензиран