

# ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК $TiO_2-Ag$ и $TiO_2-AgI$

Степанов А.Ю., Сотникова Л.В., Владимиров А.А., Ханефт А.В.,  
Просвиркина Е.В., Титов Ф.В., Дягилев Д.В.

*В настоящей работе были исследованы процессы формирования гетерофазных систем  $TiO_2-Ag$  и  $TiO_2-AgI$ , полученных на основе тонких пленок и слоев диоксида титана ( $TiO_2$ ) с фотокаталитическими свойствами. Исследованы фазовый состав и морфология поверхности полученных систем методами рентгенофазового анализа и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Проведен сравнительный анализ спектров поглощения полученных систем. Показано, что фотовосстановление ионов серебра на слоях происходит значительно эффективнее. Методом АСМ было исследовано формирование частиц Ag на поверхности пленок  $TiO_2$ . Обнаружено, что визуально заметное почернение поверхности пленки соответствует высокой плотности покрытия частицами Ag размером 30-50 нм. Для систем  $TiO_2-AgI$  определены условия формирования непрерывных оболочек или слоев AgI. Установлено, что системы  $TiO_2-Ag$ , полученные на основе тонких пленок  $TiO_2$  отличаются улучшенной адгезионной прочностью.*

*Ключевые слова: тонкие пленки, диоксид титана,  $TiO_2-Ag$ ,  $TiO_2-AgI$ , гетероконтактные системы, спектры поглощения*

## ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана ( $TiO_2$ ), обладает рядом свойств, которые уникальным образом сочетаются в одном веществе: фотоустойчивость, экологическая безвредность, высокий квантовый выход процесса фотокаталитического окисления под действием УФ-излучения, благодаря этому на его основе разрабатываются все новые и новые фотоактивные материалы. Основным недостатком  $TiO_2$  является его активность под действием только ближнего УФ света, который составляет лишь 5-8% в солнечном спектре, достигающем поверхности Земли. Известны несколько способов повышения эффективности фотокатализаторов на основе кристаллического  $TiO_2$ : Активация фотокаталитических свойств нанокристаллического  $TiO_2$  в структурной форме анатаза за счет создания разветвленной поверхности или повышения дисперсности частиц; Формирование гетерофазных частиц  $TiO_2$  на основе кристаллических модификаций самого  $TiO_2$  – анатаз, рутил, брукит (гетероструктурные частицы) или гетерофазных частиц из полупроводников различного химического состава, одним из которых является  $TiO_2$  (гетероконтактные структуры). Создание в частице фотокатализатора зоны гетероструктурного перехода позволяет разделить фотогенерируемые носители заряда, подавить процессы их рекомбинации [1]. Гетероконтактные структуры, кроме снижения скорости рекомбинации, способствуют расширению диапазона поглощаемой  $TiO_2$  энергии за счет сме-

щения края поглощения полупроводникового фотокатализатора в видимую область.

Целью настоящей работы являлось получение гетерофазных структур  $TiO_2-Ag$  и  $TiO_2-AgI$  на основе тонких пленок фотоактивного диоксида титана, изучение их морфологии и оптических свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Синтез тонких пленок  $TiO_2$ .* Тонкие пленки  $TiO_2$  на оптически прозрачной подложке получали методом активированного химического разложения пленки титанорганического прекурсора под воздействием ультрафиолетового облучения и тепла [2]. В качестве прекурсора использовали пленки полиэтоксититана, которые готовили из 5-7% раствора хлорида титана ( $TiCl_4$ ) в этиловом спирте [3], нанесением раствора на вращающуюся поверхность (spin coating). Для этого раствор содержащий полиэтоксититан наносили на подложки - кварцевые пластинки размером 2,5х2,5 см, в количестве 0,5 мл. Подложку с раствором помещали на горизонтальный столик центрифуги. Время центрифугирования 10 мин., скорость вращения подложки 6000 об/мин. Толщина пленки прекурсора, полученной в этих условиях, составляла 50-100 нм. Спиртовой раствор  $TiCl_4$  в качестве источника ионов титана обладает стабильными в хранении свойствами и позволяет получать нанокристаллические частицы  $TiO_2$  с высокой удельной поверхностью в фотоактивной модификации анатаз [3].

Для формирования пленок  $TiO_2$  полученные образцы подвергали УФ-облучению или термическому разложению. Как было показано ранее [4], в зависимости от активирующего воздействия в ходе разложения пленки полиэтоксититана (УФ-облучение или термолиз) морфология, спектры отражения и пропускания пленок  $TiO_2$  различны, поэтому для получения гетероструктур использовали оба способа получения пленок  $TiO_2$ . Облучение образцов проводили с помощью лампы ДРТ – 125. Термолиз пленок  $TiO_2$  при температуре  $T = 500^\circ C$  проводили в муфельной печи СНОЛ 15/1300. Алгоритм процесса термолиза состоял из нагревания до достижения заданной температуры  $500^\circ C$  и последующего полного остывания печи, что необходимо для предотвращения нарушения целостности подложек и пленок. После термической обработки полученные пленки прочно закреплены на поверхности подложек.

Адгезионные, оптические и химические свойства полученных структур на основе тонких пленок  $TiO_2$  сопоставляли с образцом сравнения.

Компаратив, представляет собой тонкий слой сформированный частицами  $TiO_2$ . Для этого на подложки наносили дисперсию частиц фотокатализатора Evonik Aeroxide  $TiO_2$  P25. Фотокатализатор P25 это частицы  $TiO_2$  размером 25 нм смешанного кристаллического состава, соотношение фаз: анатаз-70/рутил-30. Дисперсию частиц готовили в спирте с добавлением азотной кислоты, обрабатывали ультразвуком и использовали для нанесения на подложки с помощью центрифуги. Для удаления растворителя, перед исследованием, подложки с дисперсией частиц P25 прокачивали в муфельной печи при  $500^\circ C$ . Оказалось, что полученные слои имеют слабое сцепление с поверхностью и могут быть удалены с подложки прикосновением. Однако, в отсутствии механического воздействия, частицы остаются связанными с поверхностью подложки при обработке в растворах, и поэтому при бережном отношении, слои с частицами P25, можно использовать для получения гетероконтактных структур.

*Синтез гетероконтактных структур  $TiO_2$ -Ag и  $TiO_2$ -AgI.* Подложки с пленками  $TiO_2$  погружали в 2M или 0,15 M раствор нитрата серебра и облучали лампой ДРТ – 125 в течение 30 сек. - 10 мин. С течением времени, поверхность пленки чернела до оптической плотности почернения (D)  $D=0,5 - 1,0$  ед. опт пл. Обработанные в аналогичных условиях подложки без пленок остались прозрачными. Таким образом, показано, что полученные

нами тонкие пленки  $TiO_2$  фотоактивны в реакции восстановления ионов металлов из раствора под действием УФ-облучения. Аналогичным образом обрабатывали слои с частицами P25. Полученные в результате обработки пленки и слои  $TiO_2$  представляют собой гетероконтактные структуры  $TiO_2$ -Ag. Частицы серебра, полученные фотолизом, прочно закреплены на поверхности  $TiO_2$ .

Структуры  $TiO_2$ -AgI получали из образцов  $TiO_2$ -Ag обработкой их в парах  $I_2$ . Время обработки варьировали в зависимости от количества фотовосстановленного Ag.

*Исследование структуры и оптических свойств.* Исследование полученных пленок и слоев  $TiO_2$  проводили методами рентгенофазового анализа (РФА), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и методом спектрофотометрии. Фазовый состав образцов определяли методом РФА на дифрактометре ДР-02 «РАДИАН», в медном фильтрованном излучении с рентгеновской трубкой БСВ-25. Длина волны рентгеновского излучения -  $\lambda=0,154187$  нм, интервал измерений по  $2\theta$   $20^\circ-70^\circ$  с шагом  $0,01^\circ$ . Исследование морфологии поверхности пленок проводили методом АСМ на сканирующем зондовом микроскопе ФемтоСкан на воздухе, при нормальных условиях. В работе применялись кантилеверы серии fpN10S жесткостью 11.5 Н/м с частотой 255 кГц. Спектры поглощения образцов регистрировали с помощью двухлучевого спектрофотометра UV-2550 фирмы Shimadzu в диапазоне длин волн 190—900 нм. В качестве эталона использовали кварцевую подложку.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Морфологию поверхности пленок и слоев на основе  $TiO_2$ , а также их толщину определяли методом АСМ. На рисунке 1 приведены АСМ-изображения поверхности пленок  $TiO_2$ , полученных УФ-облучением и термическим разложением. Как видно из данных рисунка 1(а) и 1(б), морфология поверхности пленок различна. Травление пленок  $TiO_2$  в растворе плавиковой кислоты позволило измерить их толщины, на рисунке 1(в) показан фрагмент пленки после травления. Пленки  $TiO_2$  оптически прозрачны, имеют гладкую зеркальную поверхность и, в зависимости от толщины, интерференционно окрашены. По данным РФА кристаллическая структура в пленках не была выявлена. Измерение краевых углов смачивания водой выявило, что пленки, полученные термическим разложением обладают супергидрофильностью ( $\theta < 10^\circ$ ),

в то время как пленки, полученные УФ-облучением - гидрофобны ( $\theta > 120^\circ$ ). Слои с частицами P25 визуальны полупрозрачны.

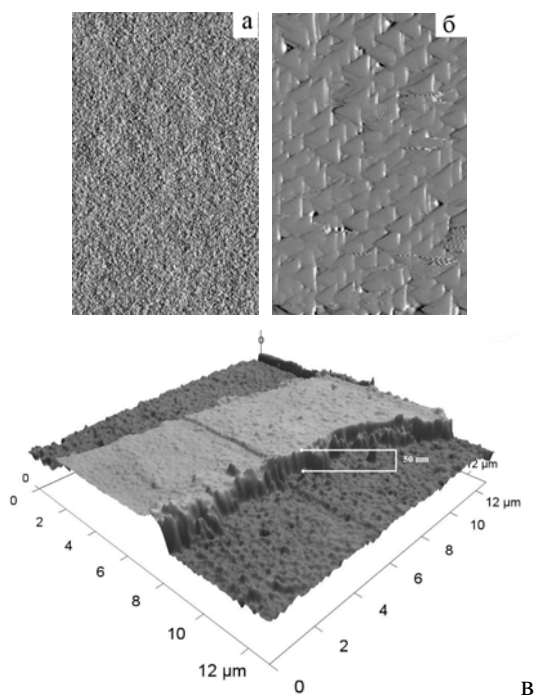


Рисунок 1 – АСМ-изображение пленок TiO<sub>2</sub>. Пленка, полученная УФ-облучением (а), та же пленка после травления в 0,01М HF (в), пленка полученная термолизом при 500°С (б).

На рисунке 2 приведены спектры поглощения слоев с частицами P25 и пленок TiO<sub>2</sub>. Из данных рисунка видно, что положение максимумов поглощения слоев с частицами P25 и пленок TiO<sub>2</sub> не совпадает, кроме того в спектрах имеются различия, связанные с оптическими эффектами присущими веществу в различных конденсированных состояниях.

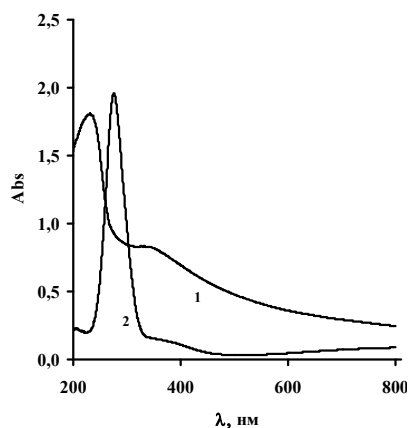


Рисунок 2 – Спектры поглощения слоев с частицами P25 (1) и пленок TiO<sub>2</sub> (2).

Спектр поглощения слоев с частицами P25 представляющими дисперсную систему

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2014

имеет две полосы поглощения, одна из которых зависит от природы вещества и его дисперсности и связана с избирательным поглощением света частицами P25 ( $\lambda = 230$  нм), другая широкая полоса ( $\lambda = 300-808$  нм) зависит от дисперсности вещества и связана с рассеянием света на частицах P25.

Спектр поглощения пленок TiO<sub>2</sub> имеет интенсивную узкую полосу поглощения с  $\lambda = 280$  нм и слабое поглощение в области 350-800 нм, связанное с интерференционными эффектами в тонких пленках.

На рисунке 3 приведены примеры участков спектров поглощения (320-800 нм) пленок TiO<sub>2</sub> различной толщины. Видно, что интерференционные максимумы поглощения в некоторых пленках TiO<sub>2</sub> перекрывают область поглощения наночастиц серебра ( $\approx 420$  нм), поэтому для дальнейших экспериментов использовали пленки толщиной 50 нм, обладающие зеркальным отражением (рис.3. (5)).

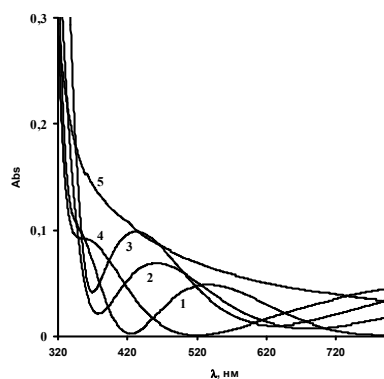


Рисунок 3 – Участки спектров поглощения пленок TiO<sub>2</sub> с различной толщиной. 1 – 100 нм, 2 – 90 нм, 3 – 80 нм, 4 – 60 нм, 5 – 50 нм.

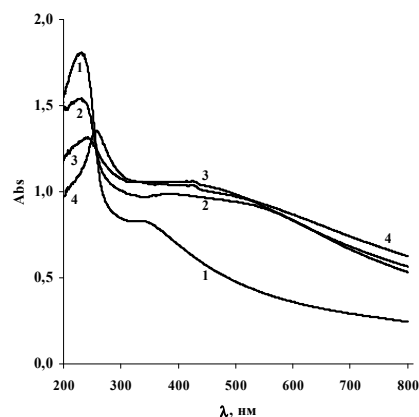


Рисунок 4 – Спектры поглощения слоев с P25 (1), слоев после фотовосстановления на их поверхности Ag<sup>+</sup> (2 – 15 мин. облучения в 0,15 М растворе AgNO<sub>3</sub>) и слоев после обработки в парах I<sub>2</sub> (3 – 30 мин., 4 – 60 мин.).

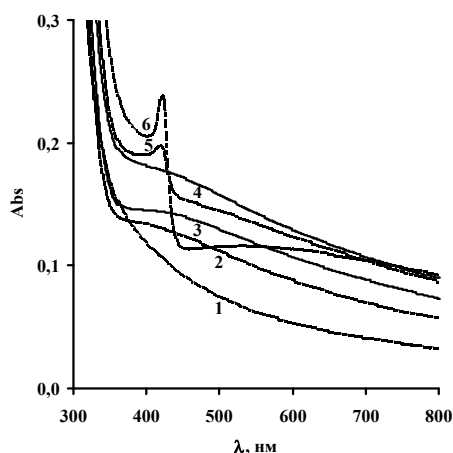


Рисунок 5 – Спектры поглощения пленок  $\text{TiO}_2$  (1), пленок после фотовосстановления на их поверхности  $\text{Ag}^+$  (2- 2 мин., 3 – 4 мин., 4 – 10 мин. облучения в 2М растворе  $\text{AgNO}_3$ ) и пленок после обработки в парах  $\text{I}_2$  (5 – 15 мин., 6 – 30 мин.).

Процесс фотовосстановления ионов  $\text{Ag}^+$  на поверхности слоев с частицами P25 и пленок  $\text{TiO}_2$  контролировали визуально, спектофотометрически и АСМ. После исследования часть образцов подвергали обработке в парах  $\text{I}_2$ . На рисунке 4 и 5 представлены спектры поглощения слоев с частицами P25 и пленок  $\text{TiO}_2$ , соответственно, после фотовосстановления на их поверхности ионов  $\text{Ag}^+$  и последующей обработки в парах  $\text{I}_2$ . На рисунке 6 представлены АСМ-изображения поверхности гетероконтактных систем  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-AgI}$ .

Сильная гидрофобность пленок диоксида титана полученных УФ-облучением ухудшала смачивание их поверхности раствором нитрата серебра и затрудняла фотовосстановление частиц серебра, поэтому для интенсификации процесса пленки погружали в 2М раствор  $\text{AgNO}_3$ . В начальный момент процесса фотовосстановления ионов  $\text{Ag}^+$ , накопление серебра на поверхности пленки  $\text{TiO}_2$  визуально не заметно, с увеличением размера частиц  $\text{Ag}$  до 40-50 нм, появляется почернение пленки  $\text{TiO}_2$ .

Было обнаружено, что восстановление ионов серебра на слоях с P25 происходило значительно эффективнее. Это связано с гидрофильными свойствами слоя и высокой удельной поверхностью частиц P25 ( $50 \text{ м}^2/\text{г}$ ), поэтому для изучения процесса накопления металлического серебра на слоях с частицами P25 использовали 0,15 М раствор  $\text{AgNO}_3$ .

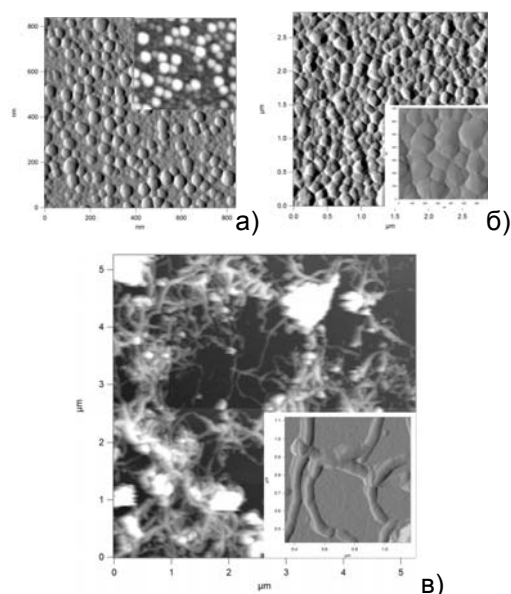


Рисунок 6 – АСМ-изображение поверхности гетероконтактных систем  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  (а, в),  $\text{TiO}_2\text{-AgI}$  (б).

Из данных рисунка 4 видно, что активное выделение серебра на поверхности частиц P25 сопровождается не только ростом оптической плотности в области длин волн 400-800, но и снижением интенсивности поглощения частиц P25 при  $\lambda = 230 \text{ нм}$ , что говорит о покрытие поверхности частиц P25 металлическими частицами. После обработки этих образцов в парах  $\text{I}_2$  в течение 60 мин., до полной конверсии частиц  $\text{Ag}$  в частицы  $\text{AgI}$ , можно видеть исчезновение полосы поглощения частиц P25 и появление характерных полос поглощения  $\text{AgI}$  с  $\lambda = 280 \text{ нм}$  и  $\lambda = 420 \text{ нм}$  (экситонное поглощение). Т.е. наблюдается формирование непрерывных оболочек  $\text{AgI}$ .

С помощью АСМ на пленках  $\text{TiO}_2$  было исследовано формирование частиц  $\text{Ag}$ . Как видно из данных рисунка 6. (а), соответствующего появлению визуально заметного почернения, поверхность пленки плотно покрыта частицами  $\text{Ag}$  размером 30-50 нм. Обработка в парах  $\text{I}_2$  пленок  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  приводит к формированию сплошного слоя  $\text{AgI}$  (Рисунок 6(б)). На пленках без интерференционного поглощения в области 350-800 нм, удалось наблюдать увеличение интенсивности полосы поглощения металлических частиц серебра (Рисунок 5 (2, 3, 4)) от длительности облучения. А также процесс конверсии  $\text{Ag}$  в  $\text{AgI}$ . Однако, в спектрах поглощения образцов  $\text{TiO}_2\text{-AgI}$ , полученных на основе пленок, с появлением полосы экситонного поглощения  $\text{AgI}$  полоса основного поглощения  $\text{TiO}_2$  почти

не изменяется. Мы предполагаем, что в данном случае происходит наложение полос поглощения  $TiO_2$  и AgI, тем более, что количество образовавшихся Ag и AgI в этом случае гораздо меньше, чем на слоях с частицами P25, это видно по величине интенсивности поглощения образцов.

На образцах  $TiO_2$ -AgI был исследован процесс химического восстановления AgI до металлического серебра, с целью получения металлических нитей Ag (нитевидное серебро). Образование нитевидного серебра из галогенидов серебра давно известно, т.к. использовалось в галогенсеребряной фотографии для усиления скрытого изображения. Получением фотокаталитических систем на основе  $TiO_2$  и нитевидного серебра можно преодолеть порог 10% ограничения для нанесения металлических частиц на поверхность фотокатализаторов, связанного с уменьшением эффективности фотокатализа за счет экранирования поверхности  $TiO_2$  частицами металла. Нитевидное серебро, имея высокую удельную поверхность, при низком экранирующем эффекте (за счет дифракции света) способно решить эту проблему. На рисунке 6(в) приведено АСМ изображение системы  $TiO_2$ -Ag, с серебряными нитями толщиной 40 нм. К сожалению, нитевидное серебро, полученное восстановлением  $TiO_2$ -AgI, имеет слабое сцепление с поверхностью фотокатализатора. Однако эта система является перспективной, и данное направление исследований будет продолжено.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенной работы были получены гетерофазные структуры  $TiO_2$ -Ag и  $TiO_2$ -AgI на основе фотоактивного  $TiO_2$ . Исследование морфологии поверхности и спек-

тров поглощения позволило установить, что фотовосстановление ионов серебра на слоях диоксида титана происходит значительно эффективнее, а визуально заметное почернение поверхности пленки соответствует высокой плотности покрытия ее поверхности частицами Ag размером 30-50 нм. Сравнительным анализом спектров поглощения полученных систем установлено формирование непрерывных оболочек или слоев AgI. К достоинствам систем  $TiO_2$ -Ag, полученных фотовосстановлением ионов  $Ag^+$  следует отнести их адгезионную прочность.

Работа выполнена на приборной базе «ЦКП научным оборудованием КемГУ» и «ЦКП КемНЦ СО РАН».

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ханефт А.В., Поплавной А.С., Сечкарев Б.А., Сотникова Л.В. Зависимость изгиба зон на границе микроконтакта AgBr-AgI от формы и размера гетерогенной системы // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. № 1. С. 40-44.
2. Hass G., Thun R.E. Physics of thin films // Academic press. Advances in Research and Development - New York and London, 1964. Vol. 2. P. 328-329.
3. Stepanov A.Yu., Sotnikova L.V., Vladimirov A.A., Dyagilev D.V., Larichev T.A. The Synthesis and Investigation of Crystallographic and Adsorption Properties of  $TiO_2$  Powders // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 704. P. 92-97.
4. Степанов А.Ю., Сотникова Л.В., Владимиров А.А. Синтез тонких пленок диоксида титана из органо-минеральных растворов прекурсора // Актуальные проблемы современной науки. / Уфа: РИЦ БашГУ, 2013. Т. 4. С.32 – 36.