

TiO₂ YUPQA PLYONKALARIDA QALINLIKKA BOG‘LIQ MORFOLOGIK VA VIBRATSION O‘ZGARISHLARNING O‘ZARO BOG‘LIQLIGI

I.R. Bekpulatov¹, A.M. Normamatov¹, B.D. Igamov², A.I. Kamardin²

¹Qarshi Davlat Universiteti 180119, Qarshi, O‘zbekiston.

Email: normamatovsattor522@gmail.com

²O‘zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi huzuridagi Dizayn Byurosi va Pilot ishlab chiqarish markazi

Annotasiya: Ushbu ishda turli qalinlikdagi (72 nm, 125 nm, 283 nm) TiO₂ yupqa plyonkalarining fizik-kimyoviy xususiyatlari infraqizil (IR) spektroskopiyasi yordamida o‘rganildi. Tadqiqot natijalari plyonka qalinligi oshishi bilan anatase va rutile fazalarining strukturaviy izchilligi, fonon rezonansining kuchayishi hamda yuzaki kimyoviy modifikatsiyalarning kamayishini ko‘rsatdi. IR spektrlari orqali Ti–O va Ti–O–Ti bog‘lanishlarining stretching va bending vibratsiyalari tahlil qilindi. Plyonka yuzasidagi mexanik stress va kimyoviy guruhlarning mavjudligi 700–800 cm^{–1} oralig‘ida kuzatildi. Tadqiqot natijalari TiO₂ plyonkalarining yuqori sifatli fotokatalitik va optoelektron qurilmalarda qo‘llanilishi uchun qalinlik va yuzaki holatning muhimligini ta’kidlaydi.

Kalit so‘zlar: TiO₂ yupqa plyonkalar, Infraqizil (IR) spektroskopiyasi, Kristall faza, Anatase va rutile, Fonon rezonansi, Plyonka qalinligi, Mexanik stress, Optoelektronika.

INTERRELATIONSHIP BETWEEN THICKNESS-DEPENDENT MORPHOLOGICAL AND VIBRATIONAL VARIATIONS IN TiO₂ THIN FILMS

I.R. Bekpulatov¹, A.M. Normamatov¹, B.D. Igamov², A.I. Kamardin².

¹Karshi State University 180119, Karshi, Uzbekistan

²Scientific and Technical Center with a Design Bureau and Pilot Production, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan

Abstract: In this study, the physicochemical properties of TiO₂ thin films with different thicknesses (72 nm, 125 nm, 283 nm) were investigated using infrared (IR) spectroscopy. The results demonstrated that with increasing film thickness, the structural coherence of anatase and rutile phases improved, phonon resonance intensified, and surface chemical modifications decreased. Through IR spectra, the stretching and bending vibrations of Ti–O and Ti–O–Ti bonds were analyzed. Mechanical stress and the presence of chemical

groups on the film surface were observed in the 700–800 cm^{-1} range. The findings highlight the importance of thickness and surface state for the application of TiO_2 films in high-quality photocatalytic and optoelectronic devices.

Keywords: TiO_2 thin films, Infrared (IR) spectroscopy, Crystal phase, Anatase and rutile, Phonon resonance, Film thickness, Mechanical stress, Optoelectronics.

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ТОЛЩИНО-ЗАВИСИМЫМИ МОРФОЛОГИЧЕСКИМИ И ВИБРАЦИОННЫМИ ИЗМЕНЕНИЯМИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ TiO_2

И.Р. Бекпулатов¹, А.М. Нормаматов¹, Б.Д. Игамов², А.И. Камардин²

¹ Каршинский государственный университет, 180119, Карши, Узбекистан

² Научно-технический центр с конструкторским бюро и опытным производством, Академия наук Республики Узбекистан

Аннотация: В настоящей работе с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии исследованы физико-химические свойства тонких пленок TiO_2 различной толщины (72 нм, 125 нм, 283 нм). Результаты показали, что с увеличением толщины пленки усиливается структурная упорядоченность фаз анатаза и рутила, усиливается резонанс фононов и снижаются поверхностные химические модификации. По ИК-спектрам проведён анализ колебаний растяжения и изгиба связей Ti-O и Ti-O-Ti . Механическое напряжение и наличие химических групп на поверхности пленки наблюдались в диапазоне 700–800 cm^{-1} . Полученные результаты подчёркивают важность толщины и состояния поверхности TiO_2 пленок для их применения в высококачественных фотокаталитических и оптоэлектронных устройствах.

Ключевые слова: тонкие пленки TiO_2 , инфракрасная (ИК) спектроскопия, кристаллическая фаза, анатаз и рутил, фоновый резонанс, толщина пленки, механическое напряжение, оптоэлектроника.

1. Введение

Бурное развитие технологий привело к резкому росту глобального спроса на продукты, основанные на наноматериалах. Для удовлетворения этих потребностей широко используются различные оксидные материалы, в частности диоксид титана (TiO_2), который на сегодняшний день нашёл применение в косметике, пищевой

промышленности, биомедицине и других отраслях промышленности. TiO_2 выделяется среди многих металлических оксидов благодаря своей относительно низкой токсичности, широкому распространению, химической стабильности, низкой стоимости производства и удобству структурной модификации. Способность TiO_2 поглощать ультрафиолетовое (УФ) излучение делает его эффективным средством для повышения фотостабильности полимерных материалов.

В природе существует три основных кристаллических фазы TiO_2 — анатаз, рутил и брукит, из которых рутил считается наиболее термодинамически стабильной фазой. Благодаря широкой запрещённой зоне, высокой химической стабильности, высокому диэлектрическому постоянству и фотокаталитической активности TiO_2 находит широкое применение в передовых технологических областях, таких как оптические волокна [1], сенсоры [2], фотокатализаторы [3], красочно-чувствительные солнечные батареи [4] и антибликовые покрытия [5].

Для получения высококачественных тонких пленок TiO_2 применяются различные методы осаждения, включая химическое осаждение из паровой фазы (CVD) [6], электронно-лучевое осаждение [7], метод сол-гель [8], пиролизное распыление [9], а также технологии магнетронного напыления DC и RF [10–17].

В рамках данного исследования планируется глубокий анализ морфологии, фазового состава, поверхностной геометрии, внутреннего напряжённого состояния и вибрационных свойств тонких пленок TiO_2 различной толщины, приготовленных методом магнетронного напыления, с использованием методов атомно-силовой микроскопии (AFM) и инфракрасной спектроскопии (IR). Особое внимание будет уделено системному анализу влияния толщины пленки на указанные свойства, что направлено на повышение функциональной эффективности современных устройств на основе TiO_2 .

2. Экспериментальная методика

В данном исследовании для синтеза высококачественных тонких покрытий $\text{TiO}_2/\text{Si}(111)$ применялся метод реактивного магнетронного напыления. Эксперименты проводились на установке реактивного магнетронного напыления высокого вакуума марки UVN-75R. В качестве катодного материала использовалась металлическая мишень из титана высокой чистоты (99,9%) диаметром 130 мм. В

качестве подложек применялись монокристаллические кремниевые пластины с ориентацией Si(111).

Перед напылением подложки последовательно очищались с помощью ультразвука в ацетоне, этаноле и дистиллированной воде по 10 минут каждая, после чего сушились потоком азота. Данный этап подготовки повышает чистоту интерфейса и оказывает непосредственное влияние на морфологические и кристаллические свойства формируемого покрытия.

Перед началом напыления давление в вакуумной камере снижалось до уровня примерно 5.0×10^{-6} Торр, что создавало необходимые условия для формирования плазмы в разреженной газовой среде. В качестве рабочего газа использовался аргон высокой чистоты (Ar, 99.999%), а в качестве реактивного газа — кислород (O₂), подаваемый в систему под контролем. Скорость подачи газов регулировалась с помощью массовых расходомеров и поддерживалась на уровне 40 ссм для Ar и 5 ссм для O₂. В процессе работы общее рабочее давление стабилизировалось на уровне 6.5 ± 0.2 мТорр.

Скорость напыления составляла 7 Å/с (0.7 нм/с), а для контроля толщины покрытия процесс проводился в течение 2, 3 и 7 минут соответственно. Все образцы после напыления подвергались термической обработке в атмосфере аргона при температуре 950 °С в течение 1.5 часа. Данные параметры существенно влияют на кристаллическую структуру, толщину и фазовый состав покрытий.

В среде Ar + O₂ при реактивном напылении формируется фаза TiO₂. Подача кислорода в систему вызывает реактивное окисление поверхности мишени, что приводит к образованию диэлектрического слоя TiO₂ с низкой электропроводностью. Образование диэлектрического слоя снижает вторичную электронную эмиссию, уменьшает эффективность ионизации в плазме, что приводит к снижению тока до 0.6–1.2 А и увеличению напряжения до 400–700 В.

Структурные, морфологические и химические свойства полученных TiO₂ покрытий анализировались методами атомно-силовой микроскопии (AFM) и инфракрасной спектроскопии (IR). AFM изображения показали относительно гладкую поверхность покрытий с RMS шероховатостью около 2–5 нм. Тонкие пленки (72–125 нм) обладают гладкой поверхностью, что повышает интенсивность интерференции, в то

время как более толстые пленки формируют колоннообразную структуру, усиливающую рассеяние света. ИК-спектроскопия выявила вибрационные моды Ti–O–Ti связей в диапазоне 400–800 см⁻¹, при этом поглощение около 650 см⁻¹ указывает на наличие оксидных связей.

3. Результаты и обсуждение

В настоящей работе были проведены исследования тонких покрытий TiO₂/Si(111) трёх различных толщин, нагретых в аргоновой среде при температуре 950 °С. Анализ атомно-силовой микроскопии (AFM), направленный на изучение морфологии поверхности TiO₂ тонких пленок, показал, что при использовании технологии магнетронного напыления на поверхности пленок формируются наночастицы с различной морфологией, геометрической формой и размерами. На основе топографических данных AFM максимальная высота неровностей поверхности составила до 15,7 нм для первого образца (рисунок а), до 40 нм для второго образца (рисунок б) и до 319 нм для третьего образца (рисунок в) (см. рисунок 1).

Образование такой рельефной структуры объясняется сложным взаимодействием термодинамических и кинетических факторов, влияющих на процесс формирования пленки, в частности, поверхностной энергии, диффузии атомов и механизмов кристаллического роста.

Дополнительные исследования с использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM) и эллипсометрии подтвердили, что фактическая толщина TiO₂ пленок составляет примерно 72 нм, 125 нм и 283 нм соответственно. Результаты AFM показали значительное увеличение высоты наночастиц с ростом толщины пленки. Это явление напрямую связано с миграцией адатомов в нижних слоях пленки, плотностью центров нуклеации и их кинетической стабильностью, а также с пространственными различиями в локальной скорости кристаллического роста.

Трёхмерные (3D) топографические изображения поверхности, полученные методом AFM, позволяют детально проанализировать микроструктуру и наномасштабную структуру поверхности пленок. Такие параметры, как высота наночастиц, их поперечный размер и плотность распределения по поверхности, оказывают непосредственное влияние на физико-химические свойства материала, включая

оптическое поглощение, рассеяние света, поверхностную активность электронов и фотокаталитическую эффективность. Особенно важно, что размер и распределение наночастиц, соответствующие оптическому диапазону, способствуют возникновению сильных эффектов взаимодействия с светом.

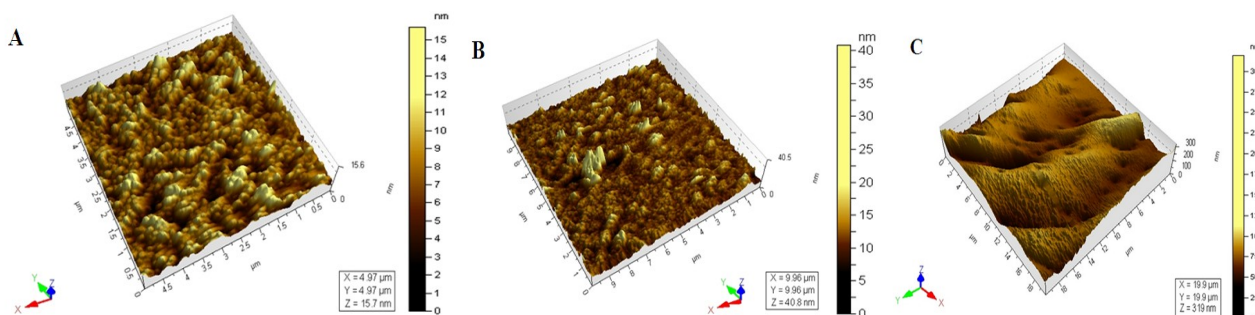


Рисунок 1. AFM-изображение тонких пленок TiO_2 .

Анализ результатов показывает, что глубокое понимание корреляции между толщиной пленки и морфологией поверхности является ключевым при разработке функциональных пленок на основе TiO_2 . Согласованное управление такими поверхностными характеристиками позволяет точно регулировать оптические, электрические, диэлектрические и фотокаталитические свойства пленок. В частности, сильное взаимодействие рельефа поверхности с фотонами улучшает поглощение света и разделение носителей заряда, что делает пленки перспективными для применения в солнечных батареях, оптоэлектронных компонентах, газовых датчиках и системах экологической очистки.

Тонкие пленки TiO_2 широко применяются в фотокатализе, оптике и электронной технике. Их физико-химические свойства, особенно кристаллическая фаза и состояние поверхности, чётко проявляются в вибрационных модах, выявленных с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии. В данной работе исследовался диапазон колебаний $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$, так как именно в этом диапазоне расположены основные растяжительные (stretching) и изгибательные (bending) вибрации связей Ti-O и Ti-O-Ti . Это позволило подробно проанализировать влияние толщины пленок, различия в кристаллической структуре и поверхностных модификаций.

ИК-спектры поглощения в диапазоне $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$ предоставляют важную информацию о физико-химических свойствах TiO_2 пленок разной толщины. Каждый образец имеет свои характерные пиковые значения (см. рис. 2),

соответствующие растяжениям и изгибам связей Ti–O и Ti–O–Ti, которые тесно связаны с толщиной пленки, кристаллической фазой, состоянием поверхности и дисперсией.

Для образца толщиной 72 нм (рисунок а) наблюдались поглощения при 440, 486, 528, 572, 615, 658 и 703 см⁻¹. Пики при 440 и 486 см⁻¹ соответствуют изгибательным и растяжительным колебаниям связей Ti–O–Ti. Пик при 528 см⁻¹ характерен для растяжений Ti–O в фазе анатаза. Поглощения в диапазоне 572–615 см⁻¹ отражают смешанное присутствие фаз анатаза и рутила. Пики при 658 и 703 см⁻¹ связаны с высокочастотными вибрациями, вызванными гидроксильными группами на поверхности, адсорбированными молекулами или механическими напряжениями. Для тонкой пленки эти пики имеют высокую интенсивность и ширину, что свидетельствует о сильном влиянии поверхностных эффектов.

Во втором образце толщиной 125 нм (рисунок б) пиковые значения наблюдались при 425, 467, 515, 606, 653, 698 и 743 см⁻¹. Пики при 467 и 515 см⁻¹ указывают на усиление растяжительных вибраций Ti–O, что свидетельствует о повышении кристаллической упорядоченности пленки. Пики при 606 и 653 см⁻¹ отражают стабильную структуру фаз рутила и анатаза. Пики при 698 и 743 см⁻¹ свидетельствуют о сохранении поверхностных напряжений, модификаций и адсорбированных групп. При увеличении толщины интенсивность этих пиков снижается и они становятся более чёткими.

В самом толстом образце — 283 нм (рисунок в) — наблюдались поглощения при 436, 481, 534, 581, 640, 689 и 743 см⁻¹. Относительно узкие и чёткие пики указывают на высокую кристаллическую стабильность и снижение поверхностных напряжений. Пики при 534 и 581 см⁻¹ соответствуют идеальной интеграции фаз анатаза и рутила. Поглощения в диапазоне 640–743 см⁻¹ связаны с увеличением размера кристаллитов, уменьшением дисперсии и более гладкой поверхностной структурой. Пики при 436 и 481 см⁻¹ подтверждают наличие прочных и стабильных вибрационных состояний связей Ti–O–Ti.

На основании анализа ИК-поглощения выявлены следующие ключевые физико-химические зависимости:

-Влияние толщины: тонкие пленки (например, 72 нм) благодаря высокому отношению поверхности к объёму более подвержены воздействию поверхностных химических групп (гидроксил, адсорбированная вода), что приводит к увеличению интенсивности и ширины высокочастотных пиков в ИК-спектрах. С увеличением толщины (125 и 283 нм) пики становятся более чёткими, доминируют внутренние кристаллические фазы, а поверхностные эффекты ослабевают.

-Влияние кристаллических фаз: ИК-спектры позволяют дифференцировать фазы анатаза и рутила. Вибрации анатаза сосредоточены в диапазоне $510\text{--}540\text{ см}^{-1}$, а рутила — в $570\text{--}610\text{ см}^{-1}$. Относительная интенсивность этих фаз изменяется в зависимости от кристаллической структуры, термической обработки и толщины пленок.

-Поверхностные напряжения и модификации: пики в диапазоне $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$ связаны с механическими напряжениями, микроструктурными изменениями или химическими модификациями поверхности (в частности гидроксилированием). Эти эффекты особенно выражены в тонких пленках, более подверженных внешним воздействиям.

-Дисперсия и размер кристаллитов: с увеличением толщины растёт размер кристаллитов, что приводит к сдвигу частот ИК-пиков, уменьшению ширины спектра и увеличению интенсивности. Снижение дисперсии отражается в стабильности и чёткости ИК-пиков. В толстых пленках также уменьшается внутреннее напряжение, формируются гладкие и высококристаллические структуры.

В целом, ИК-спектры в диапазоне $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$ позволяют глубоко анализировать кристаллическое состояние, фазовый состав и поверхностные химические изменения пленок TiO_2 . Толщина пленки, наличие поверхностных групп, соотношение кристаллических фаз и внутренние напряжения чётко проявляются в положении, интенсивности и форме ИК-пиков.

Изученный нами диапазон колебаний $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$ включает растягивающие и изгибающие вибрации связей $\text{Ti}\text{--}\text{O}$ и $\text{Ti}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Ti}$ в TiO_2 и является ключевым физико-химическим показателем кристаллической структуры тонких пленок. С

увеличением толщины пленки наблюдаются сдвиги частот и интенсивности спектральных пиков, что отражает изменения кристаллической фазы, уменьшение поверхностных эффектов и улучшение микроструктуры.

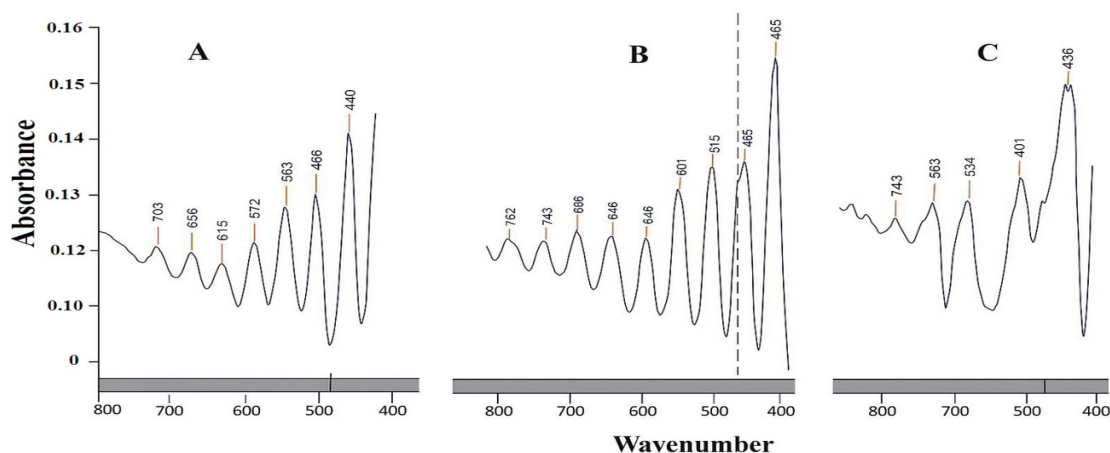


Рисунок 2. ИК-спектры поглощения пленок TiO_2 в диапазоне $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$.

Пики в диапазоне $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о наличии поверхностных групп и напряжений, подтверждая химические модификации поверхности, особенно характерные для тонких пленок. Данный анализ позволяет глубже понять физико-химические свойства пленок TiO_2 и подчёркивает важность управления толщиной и состоянием поверхности для улучшения их оптических и фотокаталитических характеристик.

Заключение

В данном исследовании были подробно изучены структурные и физико-химические свойства тонких пленок TiO_2 различной толщины (72 нм, 125 нм и 283 нм) с использованием ИК-спектроскопии. С помощью ИК-спектроскопии в диапазоне $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$ были выявлены растягивающие и изгибающие вибрации связей $\text{Ti}\text{--}\text{O}$ и $\text{Ti}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Ti}$, которые служат физико-химическими индикаторами кристаллической структуры пленок. С увеличением толщины пленок наблюдались изменения частоты и интенсивности пиков ИК-поглощения, что свидетельствует о доминировании высококачественных кристаллических фаз и снижении поверхностных эффектов. Кроме того, пики в диапазоне $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$ указывают на наличие поверхностных групп и механических напряжений, отражая химические модификации поверхности и микроструктурные изменения пленок.

Данные ИК-спектроскопии хорошо согласуются с результатами АСМ, что позволяет получить чёткое представление о формировании высококачественных, высококристаллических и стабильных фаз анатаза-рутил в пленках TiO_2 в зависимости от толщины и условий термической обработки. Это значительно расширяет возможности применения пленок TiO_2 в оптических, фотокаталитических и электронных устройствах.

Таким образом, контроль толщины и состояния поверхности является важнейшим фактором оптимизации физико-химических свойств пленок TiO_2 . Данное исследование открывает новые перспективы для использования материалов в высокоэффективных фотокаталитических и оптоэлектронных технологиях.

References

- [1] Y. Liu, A. Wang, and R. Claus, J. Phys. Chem. B 101, (1997) pp 583–589.
- [2] C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri, G. Sberveglieri, Sens. Actuators Chem..
- [3] J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao, Mater. Chem. Phys. (2001) 69, 25
- [4] O'Regan B, Gratzel M., Nature, 353: (1991) pp. 737—740.
- [5] R.C. Jayasinghe, A.G.U. Perera, H. Zhu, Y. Zhao, Opt. Lett. (2012).
- [6] K. S. Yeung and Y. W. Lam, Thin Solid Films (1983) pp. 109, 169.
- [7] M.H. Habibi, N. Talebian, J.H. Choi, Dyes Pigm. (2007) pp. 73, 103.
- [8] X. Wang, G. Wu, B. Zhou, J. Shen, Materials 6, 2819 (2013).
- [9] B.D. Igamov. Investigation of Coatings Formed by Thermal Oxidation on Monocrystalline Silicon // Integrated ferroelectrics, 2024, Vol. 240, pp. 53–63.
[Doi: 10.1080/10584587.2023.2296317](https://doi.org/10.1080/10584587.2023.2296317).
- [10] B.D. Igamov. Electrophysical and thermoelectric properties and crystal structure of the formed Mn_4Si_7 thin vacuum coatings // Optical Materials: X 24(2024) 100353.
<https://doi.org/10.1016/j.omx.2024.100353>.