

4. Практикум по микробиологии / под ред. А. И. Нетрусова. М.: Академия, 2005. С. 608.
5. Смирнов В. В. Пробиотики на основе живых культур микроорганизмов / В. В. Смирнов, Н. К. Коваленко, В. С. Подгорский, И. Б. Сорокулова // Микробиологический журнал. 2002. № 1. С. 24–25.
6. Храмцов А. Г. Полное и рациональное использование молочной сыворотки на принципах безотходной технологии: учебное пособие / А. Г. Храмцов, С. В. Василисин, А. И. Жаринов и др. Ставрополь: ИРО, 1997. С. 120.
7. Шёнדרер Б. А. Медицинская микробная экология и функциональное питание. М., 1988. Т. 1.

УДК 544.774.4 + 535.3

**Кравцов Александр Александрович, Блинов Андрей Владимирович,
Крандиевский Святослав Олегович, Русанов Артем Юрьевич**

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК TiO_2 , ПОЛУЧЕННЫХ В СРЕДЕ РАЗЛИЧНЫХ СПИРТОВ

Актуальность работы обусловлена востребованностью новых эффективных и дешевых материалов для электроники, оптики и солнечной энергетики и необходимостью исследования их свойств. Разработанная методика позволяет получать тонкие пленки диоксида титана. Природа спирта, используемого в качестве растворителя, оказывает незначительное влияние на оптические характеристики пленок, однако влияет на толщину пленок, получаемых методом нанесения на вращающуюся подложку, о чем может косвенно свидетельствовать смещение интерференционной полосы поглощения на спектрах пропускания. В процессе прокаливании образцов при температуре 400 °C наблюдается незначительное снижение прозрачности пленок TiO_2 . ИК-спектроскопия показывает, что при прокаливании происходит разложение и десорбция аквакомплексов титана, десорбция связанной воды и разложение хлорсодержащих комплексов, образующихся в процессе получения пленок TiO_2 из хлорида титана.

Ключевые слова: тонкие пленки TiO_2 , золь-гель метод, нанесение на вращающуюся подложку, спектрофотометрия, ИК-спектроскопия.

**Alexander Kravtsov, Andrew Blinov,
Svyatoslav Krandievskiy, Artem Rusanov**

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF OPTICAL PROPERTIES OF THIN FILMS OF TiO_2 , OBTAINED WITH THE MEDIA OF DIFFERENT ALCOHOLS

Urgency of the work is due to demand for new efficient and cheaper materials for electronics, optics and solar energy and the necessity of studying of their properties. The developed technique allows obtaining of thin films of titanium dioxide. The nature of the alcohol used as a solvent has an insignificant effect on the optical properties of the films, however, affects on the thickness of films obtained by deposition on a rotating substrate. It can indirectly indicate by the displacement of the interference fringe on the the transmission spectra. During calcination of the samples at 400 °C transparency of TiO_2 films decreases. IR spectroscopy shows that titanium aquacomplexes decomposition and desorption takes place with calcination. Also occurs desorption of the bound water and the decomposition of chlorine-containing complexes formed in the process of producing films of TiO_2 from the titanium chloride.

Key words: TiO_2 thin films, sol-gel method, rotating substrate coating, spectrophotometry, infrared spectroscopy.

Множество исследователей по всему миру уделяют пристальное внимание диоксиду титана. Это объясняется перспективными оптическими, термическими, фотокаталитическими и электрофизическими свойствами данного материала. В частности, особый интерес представляет наноструктурированный TiO_2 – тонкие пленки и наночастицы оксида титана.

Известно, что TiO_2 является широкозонным полупроводником с $E_g \sim 3,2\text{--}3,4$ эВ, обладающий высоким коэффициентом преломления и высокой прозрачностью в видимой области спектра [1, 6, 12]. Это открывает широкие перспективы использования пленок TiO_2 в солнечной энергетике и для создания различных оптических приборов [3, 7, 10, 14, 15, 19, 20]. Также существует множество работ, посвященных исследованию фотокаталитических свойств пленок оксида титана [2, 4, 5, 8, 9, 11, 13, 16].

Природа спирта является важным фактором при синтезе пленки методом нанесения на вращающуюся подложку. Выбранные для эксперимента спирты имеют различное поверхностное натяжение, различные температуры кипения и давления насыщенных паров. Важно также то, что титансодержащий прекурсор имеет различную растворимость в разных спиртах. Положение -ОН группы в молекуле спирта также оказывает влияние на взаимодействие прекурсора и растворителя. В связи с этим актуальной задачей является исследование зависимости оптических свойств тонких пленок TiO_2 , полученных методом нанесения на вращающуюся подложку, от природы растворителя и титансодержащего прекурсора.

Синтез

Процесс синтеза пленок TiO_2 включал в себя следующие стадии:

1. Подготовка подложек для нанесения плёнок:

- удаление органических загрязнений с подложек;
- промывка в дистиллированной воде;
- выдерживание подложек в хромовой смеси в течение суток;
- обработка кремниевых пластин в плавиковой кислоте для удаления слоя оксида кремния с поверхности пластины;
- промывка подложек в дистиллированной воде.

2. Синтез плёнок TiO_2

Для синтеза пленок диоксида титана в качестве прекурсоров использовались тетрахлорид титана и тетраизопропилат титана. Синтез плёнок оксида титана осуществлялся по золь-гель технологии и состоял из следующих стадий:

- приготовление растворов титансодержащего прекурсора в различных спиртах: изопропанол, пропанол, изобутанол, бутанол, изоамиловый спирт;
- нанесение на вращающуюся подложку растворов титансодержащего прекурсора в спирте;

Подложки устанавливались на центрифуге. При вращении подложки при 8000 об/мин на неё по каплям наносили раствор титансодержащего прекурсора в спирте. Во всех случаях на вращающиеся подложки наносили одинаковое количество раствора.

Полученные образцы исследовались с помощью спектроскопии, прокаливались при 400 °С в течение четырех часов, и затем для них повторно снимались спектры пропускания.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены спектры пропускания образцов пленок TiO_2 , синтезированных из тетраизопропилата титана в среде различных спиртов и просушенных при комнатной температуре.

Пленки имеют высокую прозрачность в видимой области спектра до 320 нм. Пропускание резко падает в УФ-области спектра. На всех спектрах присутствует полоса поглощения на 400–450 нм, обусловленная интерференцией, что коррелирует с литературными данными [17]. Данная полоса может смещаться в зависимости от толщины пленок. Образец, синтезированный в среде изобутанола, обладает большей прозрачностью чем эталонный образец, интенсивность пропущенного излучения на значениях длин волн 350 и 500 нм выше 1.

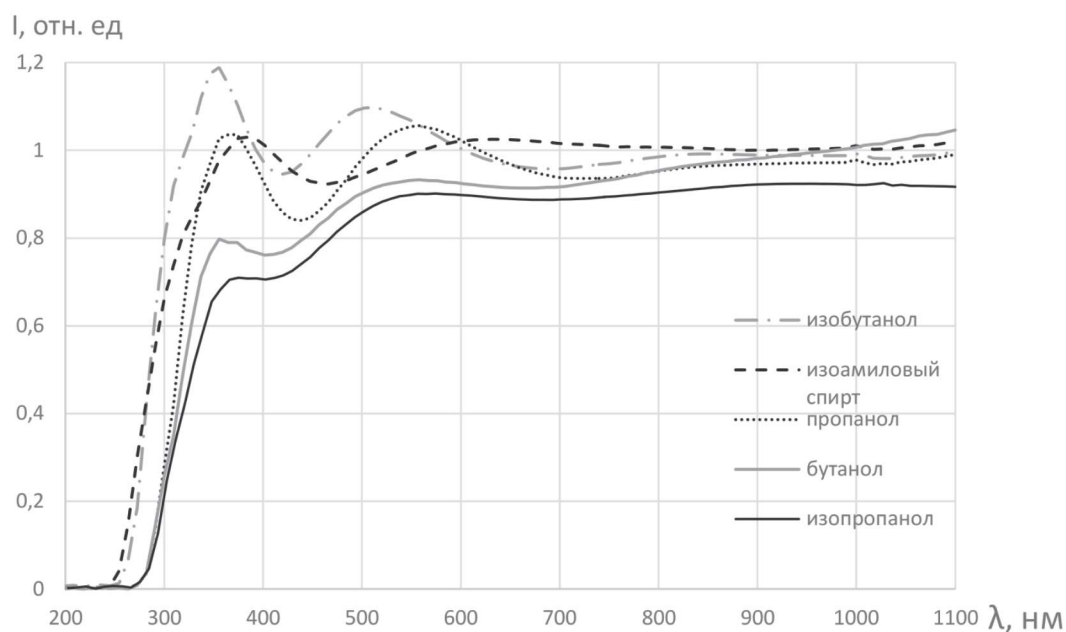


Рис. 1. Спектры пропускания пленок TiO_2 , синтезированных из тетраизопропилата титана в среде различных спиртов, просушенных при комнатной температуре

На рис. 2 представлены ИК-спектры пленок TiO_2 , синтезированных из тетраизопропилата титана в среде различных спиртов, просушенных при комнатной температуре. Расшифровка полос колебаний представлена в таблице 1 [18].

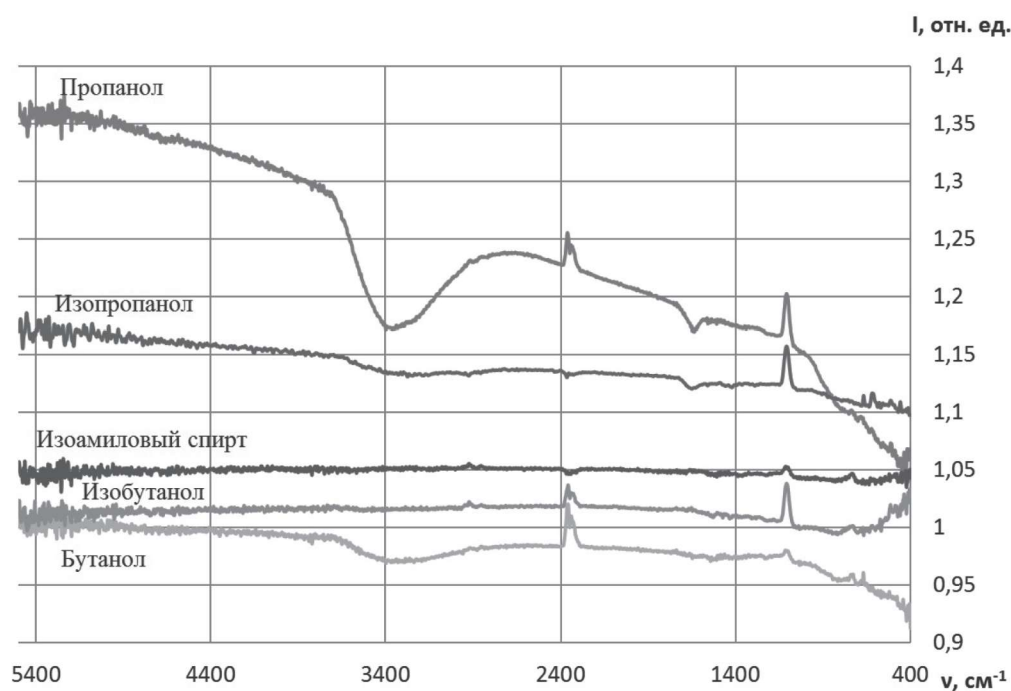


Рис. 2. ИК-спектры пленок TiO_2 , синтезированных из тетраизопропилата титана в среде различных спиртов, просушенных при комнатной температуре

Таблица 1

Расшифровка ИК-спектров пленок TiO_2 , синтезированных из тетраизопропилата титана в среде различных спиртов, просушенных при комнатной температуре

Полоса колебаний ν , см^{-1}	Характеристические колебания
554–910	ν (Ti-O)
1050–1120	ν (Me-CO)
1420	ν Me-(CO), δ (Ti-O(H)-Ti)
1600–1660	δ Me-(ОН)
3000–3650	ν (-ОН)

На всех представленных ИК-спектрах образцов присутствуют полосы колебаний комплексов $\nu\text{Me}(\text{CO})$, обусловленных спиртовой природой прекурсора и растворителя, колебания аквакомплексов δ Me-(ОН). Также присутствует полоса колебаний ν (Ti-O), свидетельствующая об образовании диоксида титана. У образцов, синтезированных в среде изопропанола, бутанола и в особенности пропанола, наблюдается присутствие колебаний ν (-ОН). Это может быть связано с повышенным содержанием воды в данных спиртах по сравнению с изобутиловым и изоамиловым спиртами. Это предположение подтверждается также тем фактом, что в процессе синтеза пленок наблюдался гидролиз изопропилата титана в среде пропанола. Наклон спектра пленки, синтезированной в среде пропанола, по отношению к другим кривым, косвенно свидетельствует о большей толщине данной пленки.

На рис. 3 представлены спектры пропускания образцов пленок TiO_2 , синтезированных из тетраизопропилата титана в среде различных спиртов и прокаленных при 400 °С.

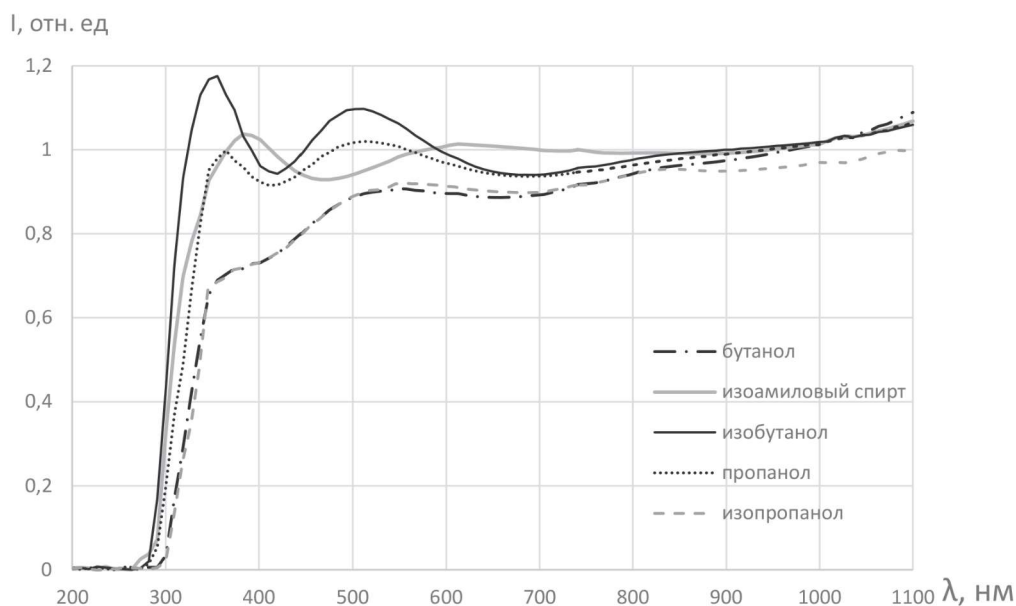


Рис.3. Спектры пропускания пленок TiO_2 , синтезированных из тетраизопропилата титана в среде различных спиртов, прокаленных при 400 °С

После прокаливания образцов пленок при 400 °С максимум поглощения пленок, синтезированных в среде изопропанола и бутанола, на 400–450 нм практически исчез. Спектры пропускания образцов синтезированных в средах изоамилового, изобутилового и пропилового спиртов остались неизменными.

На рис. 4 представлены ИК-спектры пленок TiO_2 , синтезированных из тетраизопропилата титана в среде различных спиртов, прокаленных при 400°C . Расшифровка полос колебаний представлена в таблице 2.

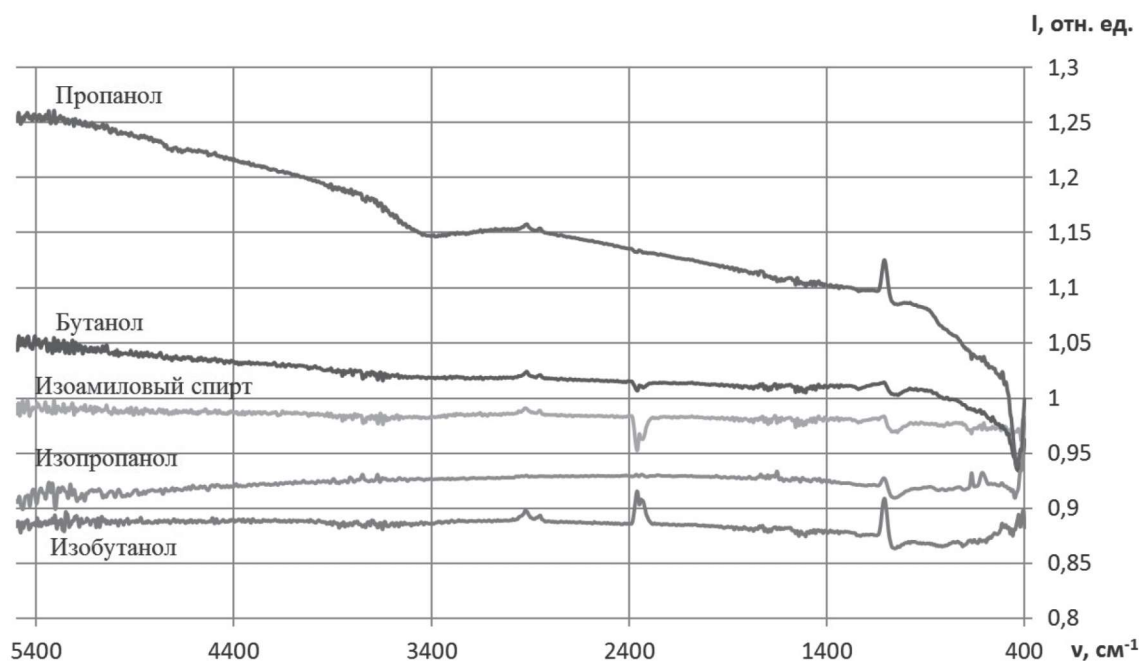


Рис. 4. ИК-спектры пленок TiO_2 , синтезированных из тетраизопропилата титана в среде различных спиртов, прокаленных при 400°C

Таблица 2

Расшифровка ИК-спектров пленок TiO_2 , синтезированных из тетраизопропилата титана в среде различных спиртов, просушенных при 400°C

Полоса колебаний ν , cm^{-1}	Характеристические колебания
554–910	ν (Ti-O)
1050–1120	ν (Me-CO)
1420	ν Me-(CO), δ (Ti-O(H)-Ti)
1600–1660	δ Me-(OH)
3000–3650	ν (-OH)

После прокаливания образцов при 400°C наблюдается уменьшение интенсивности колебаний полосы, связанной с наличием кристаллизационной воды ν (-OH). Фактически, все пленки кроме образца, синтезированного в среде пропанола, стали безводными. Колебания комплексов $\nu\text{Me}-(\text{CO})$ по-прежнему присутствуют, интенсивность колебаний δ Me-(OH) уменьшилась, что объясняется разрушением аквакомплексов титана.

На рис. 5 представлены спектры пропускания образцов пленок TiO_2 , синтезированных из хлорида титана в среде различных спиртов и просушенных при комнатной температуре.

Полученные пленки также прозрачны в видимой области спектра. На спектрах имеется максимум поглощения на длинах волн 400–450 нм. Наибольшую прозрачность относительно эталона имеет образец, синтезированный в среде изопропанола.

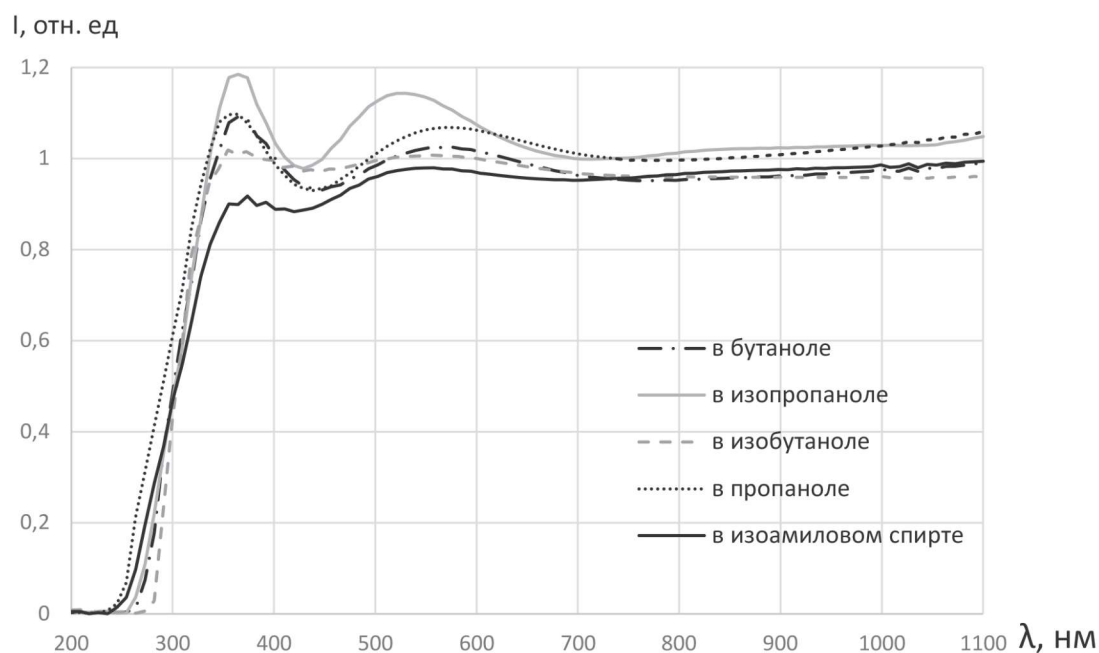


Рис. 5. Спектры пропускания пленок TiO_2 , синтезированных из хлорида титана в среде различных спиртов, просушенных при комнатной температуре

На рис. 6 представлены ИК-спектры пленок TiO_2 , синтезированных из тетраизопропилата титана в среде различных спиртов, просушенных при комнатной температуре. Расшифровка полос колебаний представлена в таблице 3.

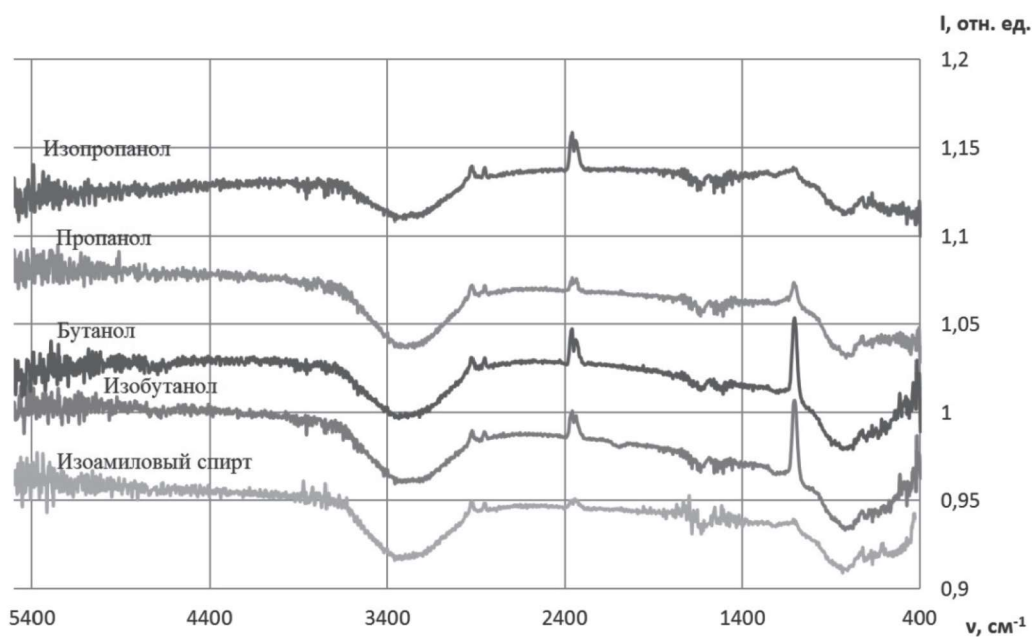


Рис. 6. ИК-спектры пленок TiO_2 , синтезированных из хлорида титана в среде различных спиртов, просушенных при комнатной температуре

Таблица 3

**Расшифровка ИК-спектров пленок TiO_2 , синтезированных из хлорида титана
в среде различных спиртов, просушенных при комнатной температуре**

Полоса колебаний ν , см^{-1}	Характеристические колебания
554–910	ν (Ti-O)
450–850	ν (C-Hal)
1050–1120	ν (Me-CO)
1490, 1050, 850, 700	ν (CO_3) ²⁻
1420	ν Me-(CO), δ (Ti-O(H)-Ti)
1600–1660	δ Me-(HOH)
3000–3650	ν (-OH)

ИК-спектры всех пленок, синтезированных из хлорида титана, имеют аналогичный вид. Присутствует ярко выраженная полоса колебаний ν (-OH), связанная с присутствием кристаллизационной воды. Как и в образцах, синтезированных из тетраизопропилата титана, присутствуют полосы δ Me-(HOH), ν Me-(CO) и ν (Ti-O). Также присутствует ярко выраженная полоса ν (C-Hal), обусловленная использованием в качестве прекурсора тетрахлорида титана, вступающего в реакцию со спиртами.

На рис. 7 представлены спектры пропускания образцов пленок TiO_2 , синтезированных из хлорида титана в среде различных спиртов прокаленных при 400 °С.

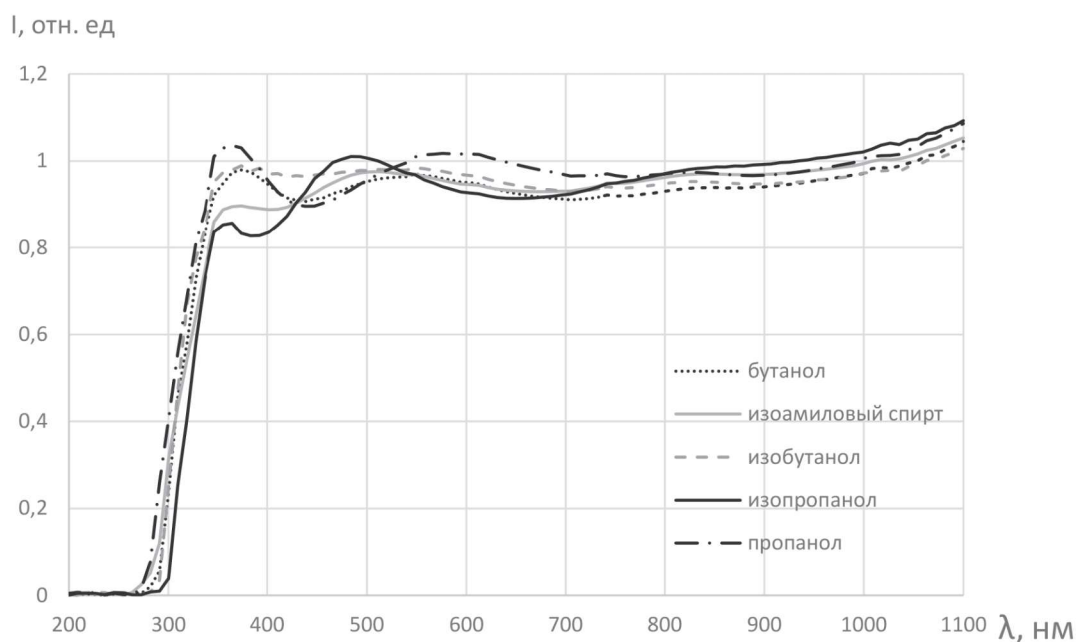


Рис. 7. Спектры пропускания пленок TiO_2 , синтезированных из хлорида титана в среде различных спиртов, прокаленных при 400 °С

При сравнении приведенных спектров пропускания со спектрами пленок до прокаливания наблюдается уменьшение полосы поглощения на длинах волн 400–450 нм. Также наблюдается уменьшение прозрачности пленок, синтезированных в изопропанол, пропанол и бутанол. Пленки после прокаливания по-прежнему имеют высокую прозрачность в видимой области спектра.

На рис. 8 представлены ИК-спектры пленок TiO_2 , синтезированных из хлорида титана в среде различных спиртов, прокаленных при 400 °С. Расшифровка полос колебаний представлена в таблице 4.

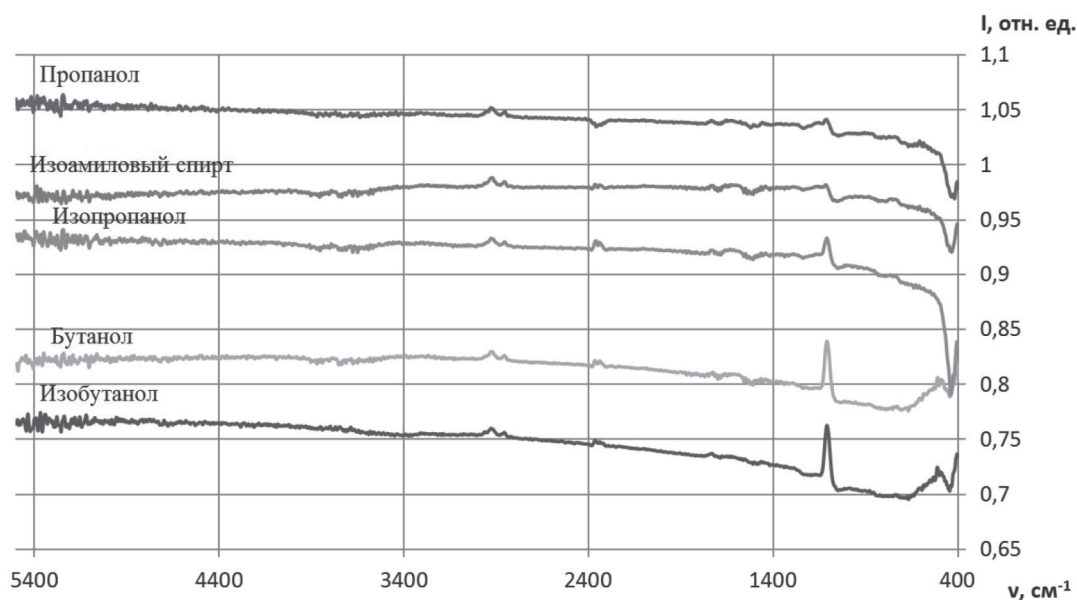


Рис. 8. ИК-спектры пленок TiO_2 , синтезированных из хлорида титана в среде различных спиртов, прокаленных при 400 °С

Таблица 4

Расшифровка ИК-спектров пленок TiO_2 , синтезированных из хлорида титана в среде различных спиртов, прокаленных при 400 °С

Полоса колебаний ν , cm^{-1}	Характеристические колебания
554–910	ν (Ti-O)
450–850	ν (C-Hal)
1050–1120	ν (Me-CO)
1490, 1050, 850, 700	ν (CO_3) ²⁻
1420	ν Me-(CO), δ (Ti-O(H)-Ti)
1600–1660	δ Me-(OH)
3000–3650	ν (-OH)

После прокаливания при 400 °С наблюдается полная десорбция воды из пленок, о чем свидетельствует отсутствие полосы ν (-OH). Также наблюдается уменьшение интенсивности полосы ν (C-Hal), что говорит о разложении неустойчивых комплексов спиртов с хлором и их десорбции. Полоса ν (Me-CO) по-прежнему присутствует, полоса поглощения ν (Ti-O) более ярко выражена, что свидетельствует о переходе гидроксидных форм титана в диоксид.

Заключение

По результатам произведенных исследований можно заключить, что разработанная методика позволяет получать тонкие оптически прозрачные пленки диоксида титана. Природа спирта, используемого в качестве растворителя, оказывает незначительное влияние на оптические характеристики

пленок, однако влияет на толщину пленок, получаемых методом нанесения на вращающуюся подложку, о чем может косвенно свидетельствовать смещение интерференционной полосы поглощения на спектрах пропускания.

В процессе прокаливания некоторых образцов при температуре 400 °С наблюдалось снижение прозрачности пленок TiO_2 . ИК-спектроскопия показывает, что при прокаливании происходит разложение и десорбция аквакомплексов титана, десорбция связанной воды и разложение хлорсодержащих комплексов, образующихся в процессе получения пленок TiO_2 из хлорида титана.

Исследования выполнены на базе научно-исследовательского оборудования ЦКП СКФУ.

Литература

1. Cromer D.T, Herrington K. The structures of anatase and rutile // Journal American Chemical. Society. 1955. №18. P. 4708-4709.
2. Enhanced photo-catalytic activity of TiO_2 films with doped La prepared by micro-plasma oxidation method / Xiaohong Wu et al. // Journal of Hazardous Materials. 2006. Issue 1. P. 192–197.
3. Katoh R., Murai M., Furube A. Transient absorption spectra of nanocrystalline TiO_2 films at high excitation density // Chemical Physics Letters. 2010. Issues 4–6. P. 309–312.
4. Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results // Chemical Reviews. 1995. P. 735–758.
5. Mineralization of bacterial cell mass on a photocatalytic surface in air / W. A. Jacoby et al. // Environmental Science and Technology. 1998. P. 2650–2653.
6. Mo S., Ching W. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite // Physical Review B. 1995. № 19. P. 13023–13032.
7. O'regan B., Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films // Nature. 1991. № 24. P. 737–740.
8. Photocatalysis effect of nanometer TiO_2 and TiO_2 -coated ceramic plate on Hepatitis b virus / L. Zan et al. // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. 2007. P. 165–169.
9. Photocatalytic ozonation of dibutyl phthalate over TiO_2 film / L. Li et al. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2005. № 2-3. P. 172-177.
10. Piegari A., Flory F. Optical Thin Films and Coatings: From Materials to Applications // A volume in Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. 2013. 864 p.
11. Preparation and characterisation of mesoporous TiO_2 photo-catalyst / Z. P. Wang et al. // Environ. Technol. 2006. № 10. P. 1137–1143.
12. Spectroscopic ellipsometry of thin film and bulk anatase (TiO_2) / Jr. Jellison et al // Appl. Phys. 2003. № 12. P. 9537–9541.
13. Tanaka K., Mario F. V. Capule, Hisanaga T. Effect of crystallinity of TiO_2 on its photocatalytic action // Chemical Physics Letters. 1991. № 1. P. 73–76.
14. Zallen R., Moret M. P. The optical absorption edge of brookite TiO_2 // Solid State Communications. 2006. V. 137. P. 154–157.
15. Дронов А. А. Исследование и разработка технологий создания фотоэлектродов на основе наноструктурированного оксида титана: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2012.
16. Козлов Д. В. Новые высокоактивные материалы на основе TiO_2 для фотокаталитического окисления паров органических веществ и очистки воздуха: дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск, 2014.
17. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / пер. с англ. М.: Мир, 1991. 563 с.
18. Синтез нанокристаллических пленок диоксида титана в цилиндрическом газовом разряде магнетронного типа и их оптическая характеристика / А. А. Гончаров и др. // Журнал технической физики. 2010. № 8. С. 127–135.
19. Химия и технология пигментов: учебное пособие для вузов / Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин. 4-е изд., перераб. и доп. Л.: Госхимиздат, 1971. 624 с.
20. Чибисов А. Н., Бизюк А. О. Электронная структура наночастиц диоксида титана // Вестник Амурского государственного университета. 2008. Вып. 43. С. 22–23.