



**Илхом БЕКПУЛАТОВ,**

Доцент Каришинского государственного университета, DSc

E-mail:bekpulatov.ir@qarshidu.uz

**Абдусаттор НОРМАМАТОВ,**

Базовый докторант Каришинского государственного университета

На основе отзыва доцента Тер ДПИ Ч.Сайдова

## TiO<sub>2</sub> YUPQA PLYONKALARINING MORFOLOGIYASI, FAZAVIY TARKIBI VA VIBRATSION XOSSALARI O'RТАSIDАГИ O'ZARO BOG'LIQLIK

### Annotasiya

Ushbu tadqiqotda TiO<sub>2</sub> yupqa plyonkalarining fizik-kimyoviy xususiyatlari Raman va infraqizil (IR) spektroskopiyaga yordamida batafsil o'rGANildi. Plyonka qalinligi oshishi bilan anatz va rutil fazalarining struktura yaxlitligi oshdi, fonon rezonansining intensivligi kuchaydi va yuzaki kimyoviy o'zgarishlar kamaydi. Raman spektroskopiyasi kristallik darajasi va morfologik bir xillikni samarali baholadi, IR spektrlari esa Ti-O va Ti-O-Ti bog'lanishlarining cho'zilish va egilish vibratsiyalarini ko'rsatdi. Mekanik kuchlanishlar va kimyoviy guruhlar 700–800 cm<sup>-1</sup> diapazonda aniqlangan. Natijalar TiO<sub>2</sub> plyonkalarining qalinligi va yuzaki xususiyatlari fotokatalitik va optoelektron qurilmalardagi samaradorligi uchun muhimligini ta'kidlaydi.

**Kalit so'zlar:** TiO<sub>2</sub> yupqa plyonkalar, Raman spektroskopiyasi, Infracizil (IR) spektroskopiyasi, Kristall faza, Anatase va rutile, fonon rezonansi, Plyonka qalinligi, morfologik yaxlitlik.

## ВЗАИМОСВЯЗЬ МОРФОЛОГИИ, ФАЗОВОГО СОСТАВА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК TiO<sub>2</sub>

### Аннотация

В данном исследовании физико-химические свойства тонких пленок TiO<sub>2</sub> подробно изучены методом рамановской и инфракрасной (ИК) спектроскопии. С увеличением толщины повышается структурная целостность анатазной и рутиловой фаз, усиливается интенсивность фонового резонанса и уменьшаются поверхностные химические изменения. Рамановская спектроскопия эффективно оценивала кристалличность и морфологическую однородность, а ИК-спектры выявляли растяжение и изгиб колебаний связей Ti–O и Ti–O–Ti. Механические напряжения и химические группы регистрировались в диапазоне 700–800 см<sup>-1</sup>. Результаты подчёркивают важность толщины и поверхностных свойств TiO<sub>2</sub> для фотокаталитических и оптоэлектронных приложений.

**Ключевые слова:** тонкие пленки TiO<sub>2</sub>, рамановская спектроскопия, инфракрасная (ИК) спектроскопия, кристаллическая фаза, анатаз и рутил, резонанс фононов, растяжение и изгиб колебаний, толщина пленки, морфологическая целостность.

## CORRELATION BETWEEN MORPHOLOGY, PHASE COMPOSITION, AND VIBRATIONAL PROPERTIES OF TiO<sub>2</sub> THIN FILMS

### Annotation

This study comprehensively analyzed the physicochemical properties of TiO<sub>2</sub> thin films using Raman and infrared (IR) spectroscopy. With increasing film thickness, the structural integrity of anatase and rutile phases improved, phonon resonance intensity increased, and surface chemical changes decreased. Raman spectroscopy effectively assessed crystallinity and morphological uniformity, while IR spectra revealed stretching and bending vibrations of Ti–O and Ti–O–Ti bonds. Mechanical stresses and chemical groups were detected in the 700–800 cm<sup>-1</sup> range. The results highlight the importance of film thickness and surface properties of TiO<sub>2</sub> for efficient photocatalytic and optoelectronic applications.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> thin films, Raman spectroscopy, infrared (IR) spectroscopy, crystalline phase, anatase and rutile, phonon resonance, stretching and bending vibrations, film thickness, morphological integrity.

**Введение.** Рост интереса к наноматериалам обусловлен их уникальными физико-химическими свойствами и широкими возможностями применения. Диоксид титана (TiO<sub>2</sub>) выделяется благодаря низкой токсичности, химической стабильности и способности к структурной модификации. Его высокая эффективность в поглощении УФ-излучения делает TiO<sub>2</sub> востребованным компонентом фотостабильных полимерных композитов.

TiO<sub>2</sub> существует в трёх основных кристаллических фазах: анатаз, рутил и брукит, при этом рутил является наиболее термодинамически стабильным. Широкая запрещённая зона, высокая диэлектрическая проницаемость и фотокаталитическая активность обеспечивают применение TiO<sub>2</sub> в оптических волокнах [1], сенсорах [2], фотокатализе [3], солнечных элементах [4] и антибликовых покрытиях [5]. Для получения тонких пленок TiO<sub>2</sub> применяются различные методы: химическое осаждение из паровой фазы (CVD) [6], электронно-лучевое осаждение [7], сол-гель метод [8], пиролиз распылением [9], а также магнетронное распыление постоянным и переменным током [10].

В настоящем исследовании проведён комплексный анализ морфологии, фазового состава, поверхностной структуры, внутренних напряжений и вибрационных характеристик TiO<sub>2</sub>-пленок различной толщины, полученных

методом магнетронного распыления, с применением AFM, SEM, EDS, рамановской спектроскопии. Особое внимание уделено влиянию толщины плёнки на функциональные свойства материала.

**Экспериментальная методология.** В данном исследовании высококачественные тонкие плёнки TiO<sub>2</sub> осаждались на подложки Si(111) методом реактивного магнетронного напыления в установке UVN-75R с использованием титановой мишени (99.9%, Ø130 мм). Перед напылением подложки проходили многоступенчатую ультразвуковую очистку в ацетоне, этаноле и воде, затем сушились азотом.

Напыление проводилось в среде Ar (40 sccm) + O<sub>2</sub> (5 sccm) при общем давлении  $6.5 \pm 0.2$  мТорр и базовом вакууме  $\sim 5.0 \times 10^{-6}$  Торр. Скорость осаждения достигала 7 Å/с, длительность – 2–7 минут. Термообработка проводилась при 950 °C в атмосфере аргона в течение 1.5 часов для стабилизации кристаллической структуры.

Характер ток-напряжение зависел от состава газовой среды: в чистом Ar формировалась проводящая Ti-плёнка ( $I = 1.5\text{--}2$  A,  $V = 400\text{--}480$  V), тогда как в смеси Ar + O<sub>2</sub> - диэлектрический TiO<sub>2</sub> ( $I = 0.6\text{--}1.2$  A,  $V$  до 700 V), что связано с окислением мишени и снижением эмиссии.

Оптические свойства плёнок, включая цвет и отражательную способность, определялись интерференцией на границах TiO<sub>2</sub>/воздух и TiO<sub>2</sub>/Si и зависели от толщины и показателя преломления.

Комплексный анализ плёнок проводился методами AFM, SEM, EDS, Раман- и ИК-спектроскопии. AFM выявил гладкую поверхность (RMS 2–5 нм) у тонких плёнок (~283 нм); SEM показал гранулярную и колонную морфологию. EDS подтвердил стехиометрию TiO<sub>2</sub>. Раман-спектры указали на фазу анатаза и внутренние напряжения.

**Результаты и обсуждение.** Морфология плёнок TiO<sub>2</sub> была исследована методом высокоразрешающей СЭМ (JEOL JSM-IT210), показав однородную, компактную структуру с чёткими границами зёрен и хорошей межзеренной связностью (рис. 1), что свидетельствует о качественной адгезии к подложке Si(111) и стабильности параметров напыления.

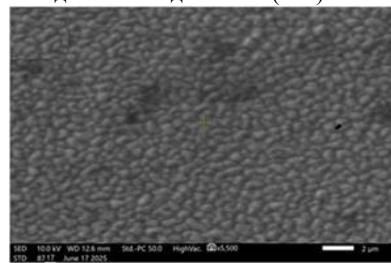


Рисунок 1. SEM-изображение поверхностной морфологии тонкой пленки TiO<sub>2</sub>.

Эллипсометрия подтвердила толщину плёнки ~283 нм. Полученные данные указывают на формирование наноструктурированного TiO<sub>2</sub>-слоя с гладкой поверхностью, равномерной зернистостью и высокой структурной однородностью, достигнутой благодаря оптимальному режиму напыления (соотношение Ar/O<sub>2</sub>, температура подложки до 150 °C и контролируемая скорость осаждения)

На рисунке 2 представлен третий образец с наилучшим качеством плёнки. Поверхность TiO<sub>2</sub> отличается высокой гладкостью, однородностью и изотропностью. Зёरна равномерно распределены, имеют одинаковый размер, структура - упорядоченная, с чётко выраженным межзеренным границами. Эллипсометрия подтвердила толщину плёнки 283 нм.

Результаты демонстрируют, что магнетронное напыление позволяет получать TiO<sub>2</sub>-плёнки с высокой морфологической стабильностью, хорошей адгезией и структурной однородностью. Увеличение толщины способствует росту зерна, повышению гладкости и порядку структуры, что подчёркивает влияние кинетики осаждения на морфологию.

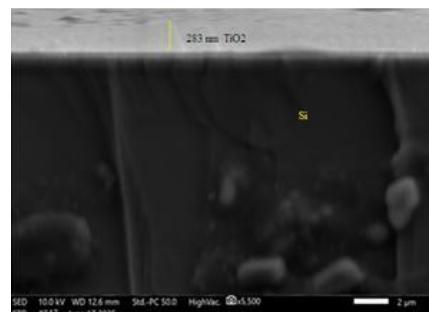


Рисунок 2. SEM-изображение, полученное для определения толщины тонкой пленки TiO<sub>2</sub>.

AFM-анализ также показал, что рельеф поверхности TiO<sub>2</sub>-пленок изменяется с увеличением высоты до 319 нм (рис 3).

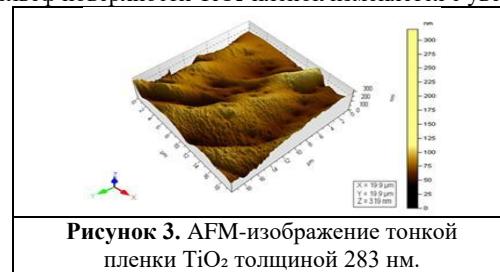
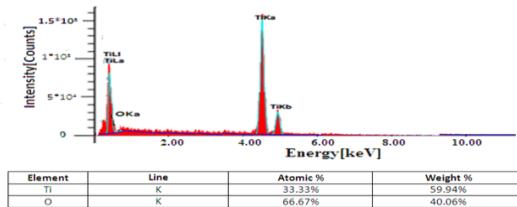


Рисунок 3. AFM-изображение тонкой пленки TiO<sub>2</sub> толщиной 283 нм.

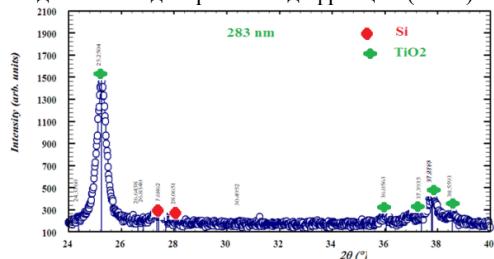
Формирование такого рельефа обусловлено комплексным взаимодействием термодинамических и кинетических факторов в процессе формирования пленки, включая энергию поверхности, диффузию атомов и механизмы кристаллического роста.

Элементный состав исследовался методом EDS, интегрированным в SEM (рис.4). Спектры показали характерные пики Ti-K $\alpha$  (~4.5 кэВ) и O-K $\alpha$  (~0.5 кэВ), соответствующие стехиометрическому соотношению Ti:O и подтверждающие химическую стабильность образцов TiO<sub>2</sub>. (Рис 4)



**Рисунок 4.** ЭДС спектры тонкой пленки TiO<sub>2</sub>, нанесённой на подложку Si(111), показывающие присутствие титана и кислорода в качестве основных элементов.

Фазовый состав плёнок TiO<sub>2</sub> исследован методом рентгенодифракции (XRD) в диапазоне  $2\theta = 24^\circ - 40^\circ$  (рис. 5).

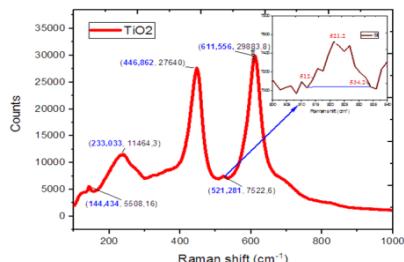


**Рисунок 5.** Рентгеновская дифрактограмма тонкой пленки TiO<sub>2</sub>.

Для анализа использовалась плёнка толщиной 283 нм, нанесённая на подложку Si и прошедшая термообработку.

Основной пик при  $2\theta \approx 25,25^\circ$  соответствует плоскости (101) фазы анатаза и указывает на высокую кристалличность. Дополнительные пики ((103), (004), (112)) свидетельствуют о многозернистой структуре с различной кристаллографической ориентацией.

Слабые сигналы от Si ( $2\theta \approx 27,68^\circ$  и  $28,06^\circ$ ) подтверждают плотное покрытие подложки и высокую оптическую плотность плёнки. Термическая обработка способствовала фазовому переходу аморфная  $\rightarrow$  анатаз и росту кристаллов. Образование SiO<sub>2</sub> на границе минимально, что обеспечивает фазовую и химическую стабильность структуры. Рамановская спектроскопия в диапазоне 500–540 см<sup>-1</sup> подтвердила результаты XRD, выявив доминирование анатазной фазы в TiO<sub>2</sub> плёнке толщиной 283 нм (рис. 6).



**Рисунок 6.** Рамановский спектральный анализ тонкой пленки TiO<sub>2</sub>.

Слабый сигнал ТО-фона Si при 521,2 см<sup>-1</sup> ( $\approx 7522$ ) свидетельствует об эффективном подавлении подложки за счёт высокой оптической плотности и толщины плёнки.

Основные фононные пики: 144,4 см<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>) - характерный для анатаза, отражающий высокую кристалличность; 233,0 см<sup>-1</sup> - индикатор фазового порядка; 446,8 и 611,5 см<sup>-1</sup> - интенсивные пики Ti–O каркаса; 521,7 см<sup>-1</sup> - ослабленный сигнал Si.

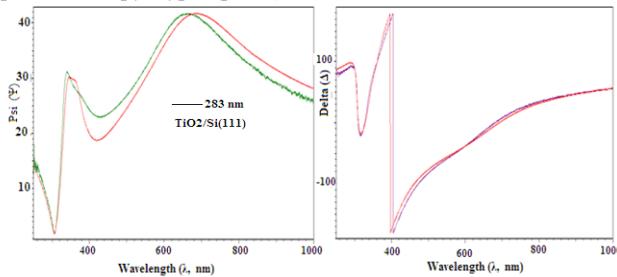
Узость и симметрия пиков указывают на низкое содержание дефектов, формирование крупных упорядоченных кристаллитов и минимальные внутренние напряжения. Термообработка при 850 °C активировала межатомную диффузию и обеспечила фазовую стабильность TiO<sub>2</sub>.

Таким образом, рамановский анализ подтвердил формирование однородной, кристаллически совершенной анатазной фазы с минимальным влиянием подложки, что свидетельствует о высоком качестве плёнки и эффективности технологии синтеза.

Наблюдается корреляция между увеличением толщины плёнок TiO<sub>2</sub> и усилением интенсивности и разрешимости рамановских пиков, снижением дисперсии кристаллитов и смещением полос к низким энергиям из-за роста зерен. ИК-спектры подтверждают лучшую фазовую упорядоченность и меньшую дефектность в более толстых плёнках, демонстрируя чувствительность метода к фазовому составу и кристалличности.

Эллипсометрия, основанная на анализе амплитуды ( $\Psi$ ) и фазового сдвига ( $\Delta$ ) поляризованного света в диапазоне 250–800 нм, позволила оценить интерференционные резонансы, толщину и оптические параметры плёнок. Для образца толщиной 283 нм резонансный максимум  $\Psi$  около 400 нм свидетельствует о полном покрытии подложки и высоком

качестве плёнки. Фазовый сдвиг  $\Delta$  около 3,10 эВ ( $\approx 400$  нм) соответствует ширине запрещённой зоны анатаза, подтверждая оптическую активность и однородность структуры (рис.7).



**Рисунок 7.** Эллипсометрические параметры ( $\Psi$ ) и ( $\Delta$ ) для тонких пленок  $\text{TiO}_2$

Спектроскопическая эллипсометрия позволяет точно определять толщину, оптические параметры и электронные свойства  $\text{TiO}_2$ -плёнок, что важно для их применения в оптоэлектронике. Образец толщиной 283 нм полностью покрывает подложку, эффективно подавляя прохождение света. Ширина запрещённой зоны ( $E_g \approx 3,1$  эВ) соответствует анатазной фазе.

Высокая кристалличность и однородность плёнки минимизируют влияние подложки и обеспечивают оптимальные оптические и фотокатализитические свойства, усиливая светопоглощение и фотогенерацию носителей заряда. Эти качества делают плёнку перспективной для оптоэлектронных и фотокатализитических применений.

**Выводы.** В настоящем исследовании комплексно изучены морфологические, структурные и оптические свойства тонкоплёночных образцов  $\text{TiO}_2$ . Рентгенодифракция выявила плотную кристаллическую сетку с доминированием анатазной фазы и минимальным содержанием рутила. Высокотемпературная термообработка повысила кристалличность и снизила дефектность.

SEM показал гладкую поверхность с ростом размеров кристаллитов и уменьшением микродефектов при увеличении толщины плёнки. Рамановская спектроскопия подтвердила устойчивые фононные моды анатаза и  $\text{Ti}-\text{O}$  связей, а ИК-спектроскопия выявила вибрации  $\text{Ti}-\text{O}$  и  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ , а также интерфейсные  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$  связи, указывающие на квантовое ограничение.

Эллипсометрия позволила оценить толщину, оптический показатель преломления и ширину запрещённой зоны, показав доминирование анатазной фазы при толщине 283 нм с улучшенными оптическими и фотокатализитическими свойствами.

Интеграция методов XRD, SEM, рамановской спектроскопии, а также эллипсометрии обеспечила глубокий анализ  $\text{TiO}_2$  плёнок, создавая основу для разработки эффективных фотокатализитических, оптоэлектронных и сенсорных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

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. (2000) 68, 189.
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. B.D. Igamov. Investigation of Coatings Formed by Thermal Oxidation on Monocrystalline Silicon // Integrated ferroelectrics, 2024, Vol. 240, pp. 53–63.
9. Doi: 10.1080/10584587.2023.2296317.
10. R. Ayouchi, C. Casteleiro, R. Schwarz, J.R. Barrado, F. Martínez, Phys. Status Solidi C (2010)
11. B.D. Igamov. Electrophysical and thermoelectric properties and crystal structure of the formed  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$  thin vacuum coatings // Optical Materials: X 24(2024) 100353. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2024.100353>.