



Wpływ wygrzewania na właściwości sensorowe powłok TiO_x wytworzonych metodą rozpylania magnetronowego

PAULINA KAPUŚCIK¹, EWA MAŃKOWSKA², DAMIAN WOJCIESZAK²

¹ Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny

ul. C.K. Norwida 4/6, 50-373 Wrocław, 236593@student.pwr.edu.pl

² Politechnika Wrocławska, Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów

ul. Janiszewskiego 11/17, 50-372 Wrocław

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu temperatury wygrzewania na właściwości optyczne, a także morfologii powierzchni cienkich warstw niestechiometrycznych tlenków tytanu (TiO_x). Zostały one powiązane z wynikami badań odpowiedzi sensorowej warstw na obecność H_2 . Próbkki wytworzono metodą rozpylania magnetronowego w atmosferze $\text{Ar}:\text{O}_2$ o małej zawartości tlenu (20% oraz 30%). Im większa była ilość tlenu w mieszaninie gazowej podawanej do komory próżniowej, tym niższa szybkość osadzania powłok. Badania wykonane za pomocą profilometru optycznego wykazały, że grubość obu serii naniesionych warstw wynosiła odpowiednio 600 nm i 200 nm. Powłoki te następnie wygrzewano w powietrzu w temperaturze od 100°C do 800°C. W ramach badań określono również ich chropowatość. Aby ocenić właściwości optyczne powłok, zmierzone zostały charakterystyki transmisji oraz odbicia światła, na podstawie których wyznaczono takie parametry jak współczynnik transmisji, położenie krawędzi optycznej absorpcji oraz szerokość optycznej przerwy energetycznej w funkcji temperatury wygrzewania warstw. Z kolei właściwości sensorowe powłok określono na podstawie zmian rezystancji w odpowiedzi na pobudzenie w postaci mieszaniny $\text{Ar}:3,5\%\text{H}_2$. Stwierdzono, że stopień utlenienia warstw ma kluczowy wpływ nie tylko na szybkość odpowiedzi warstwy TiO_x , lecz także na sam charakter tej odpowiedzi.

Słowa kluczowe: inżynieria materiałowa, tlenki tytanu, cienka warstwa, rozpylanie magnetronowe, właściwości optyczne, właściwości sensorowe

DOI: 10.5604/01.3001.0016.2780

1. Wprowadzenie

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu temperatury wygrzewania na właściwości optyczne oraz morfologii powierzchni cienkich warstw niestechiometrycznych tlenków tytanu. Badane próbki zostały wytworzone metodą rozpylania magnetronowego w atmosferze Ar:O₂ o zawartości tlenu wynoszącej 20% oraz 30%. Próbki wygrzewano w powietrzu w temperaturze od 100°C do 800°C. Aby ocenić właściwości optyczne cienkich warstw, zmierzone zostały ich charakterystyki transmisji światła, co umożliwiło wyznaczenie współczynnika transmisji, położenia krawędzi absorpcji oraz szerokości optycznej przerwy energetycznej w funkcji temperatury wygrzewania. Wyniki te zostały powiązane z badaniami odpowiedzi sensorowej warstw na pobudzenie w postaci mieszaniny Ar:3,5% H₂. Na podstawie otrzymanych wyników zauważono, że stopień utlenienia warstw ma wpływ zarówno na charakter odpowiedzi sensorowej, jak i na szybkość odpowiedzi.

2. Wybrane właściwości powłok tlenkowych na bazie tytanu

W zależności od parametrów procesu rozpylania magnetronowego powłoki tlenkowe na bazie tytanu mogą charakteryzować się różnymi właściwościami. Powłoki takie mogą być zarówno stechiometryczne (TiO₂), jak i niestechiometryczne, tj. oznaczane jako TiO_x, TiO_{2-x} lub Ti_nO_{2n-1} [1]. Powłoki nanoszone z użyciem różnych ilości tlenu mogą charakteryzować się odmiennymi właściwościami optycznymi oraz elektrycznymi, przy czym zmiany te mogą być obserwowane dla różnych zawartości tlenu. W literaturze zazwyczaj jest to od około 2% [2], przez 6% [3], 12% [4], 14% [5], aż po 70% [6]. Zwiększanie ilości tlenu w atmosferze procesu wytwarzania skutkuje zmniejszaniem szybkości nanoszenia warstw w procesach fizycznego osadzenia z fazy gazowej (PVD) [3, 4, 7]. Przejście z modu metalicznego do tlenkowego w procesie rozpylania magnetronowego charakteryzuje się występowaniem pętli histerezy [7-9]. Powłoki nanoszone z użyciem małych ilości tlenu charakteryzują się zazwyczaj ciemnym, niebieskim lub czarnym zabarwieniem i niską transmitancją [2, 4-6], możliwe jest jednak również otrzymanie powłok metalicznych lub o złotym zabarwieniu [4, 6]. Powłoki otrzymywane z użyciem ilości tlenu powyżej wartości krytycznej są transparentne, co świadczy o wytworzeniu ich w postaci dwutlenku tytanu [4, 6]. Wraz ze wzrostem ilości tlenu podczas nanoszenia obserwowany jest również wzrost rezystancji powłok [3, 6, 9, 10].

Oprócz sposobu nanoszenia struktura powłok na bazie tytanu zależy również od późniejszych sposobów ich obróbki, w tym szczególnie wygrzewania. Zazwyczaj powłoki po naniesieniu metodą rozpylania magnetronowego są amorficzne, natomiast dalsze wygrzewanie może prowadzić do rekryształizacji do różnych form, tj. anatazu, rutylu lub mieszaniny obu tych form. Możliwe jest również otrzymanie

warstw o budowie krystalicznej bezpośrednio po naniesieniu [11]. Podobnie jak w przypadku krytycznej zawartości tlenu również temperatura przejścia fazowego mieści się w różnych przedziałach dla powłok otrzymanych w różnych warunkach. Rekrytalizacja do formy anatazu może mieć miejsce w temperaturze od 350°C [12], 400°C [13, 14], aż po 600°C [15]. Wygrzewanie w wyższej temperaturze (700°C [15], 800°C [14]) może prowadzić do powstania mieszanej fazy anatazu i rutylu. Natomiast forma rutylu może występować po wygrzewaniu już w temperaturze 300°C [16], choć zazwyczaj wymagana jest wyższa temperatura, tj. 500°C [17], 800°C [15] lub nawet 1200°C [12]. Rezystancja tego typu powłok zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania w atmosferze powietrza, co świadczy o dotlenieniu powłok [18, 19]. Z kolei w przypadku wygrzewania w atmosferze wodoru lub w próżni na podstawie wyników pomiarów spektroskopowych można stwierdzić, że wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania wzrasta zawartość jonów Ti^{3+} , co świadczy o zwiększonej liczbie wakansów tlenowych [14].

Powłoki tlenkowe na bazie tytanu znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach, na przykład jako filtry optyczne oraz powłoki antyrefleksyjne [20] lub powłoki antywirusowe [21]. Powłoki TiO_2 i TiO_x mogą wykazywać się aktywnością fotokatalityczną, co pozwala na zastosowanie ich jako powłok samoczyszczących oraz jako podłoże dla katalizatorów na bazie nanocząstek platynowych [2, 5, 22]. Cienkie warstwy niestechiometrycznych tlenków tytanu mogą również znaleźć zastosowanie w sensorach wykrywających obecność różnego rodzaju gazów (zarówno o właściwościach redukujących, jak i utleniających) oraz lotnych związków organicznych [1].

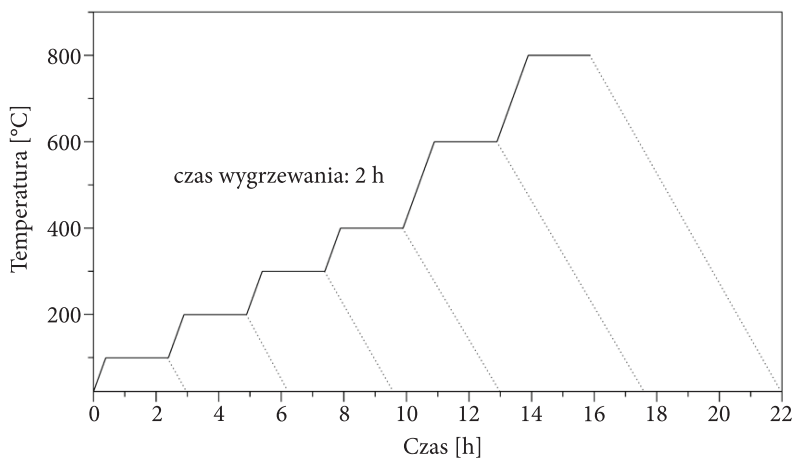
3. Opis sposobu wytwarzania cienkich warstw metodą rozpylania magnetronowego i wybranych metod charakteryzacji ich właściwości

Powłoki zostały naniesione metodą rozpylania magnetronowego przy użyciu plazmy $Ar:O_2$ o zawartości tlenu wynoszącej 20% oraz 30%. Czas osadzania warstw wynosił 30 minut. Po naniesieniu próbki wygrzewano w powietrzu przez dwie godziny w temperaturze od 100°C do 800°C (rys. 1). W celu scharakteryzowania właściwości powierzchni powłok przeprowadzono pomiary z użyciem profilometru optycznego. Na podstawie trójwymiarowych profili określono chropowatość powierzchni próbek w funkcji ich temperatury wygrzewania.

W celu scharakteryzowania właściwości optycznych powłok wykonano pomiary charakterystyk transmisji w zakresie od 250 do 2250 nanometrów. Na ich podstawie określono współczynnik transmisji oraz położenie krawędzi optycznej absorpcji w funkcji temperatury wygrzewania. Z kolei szerokość optycznej przerwy energetycznej dla przejść dozwolonych skośnych została wyznaczona na podstawie zależności Tau_{α} [18]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g^{opt})^2 \quad (1)$$

gdzie: α — współczynnik absorpcji,
 h — stała Plancka,
 ν — częstotliwość promieniowania,
 A — stała.



Rys. 1. Profile wygrzewania powłok tlenkowych na bazie tytanu

Właściwości sensorowe cienkich warstw określono na podstawie pomiarów rezystancji powłok w obecności powietrza atmosferycznego oraz mieszaniny 3,5% H_2 w argonie w temperaturze 200°C. Przed pomiarem próbki zostały umieszczone w komorze pomiarowej na 1 godz. w atmosferze powietrza w celu ustabilizowania. Wartość odpowiedzi sensorowej (SR) została obliczona zgodnie ze wzorem:

$$SR = \frac{R_g}{R_p} \cdot 100\% \quad (2)$$

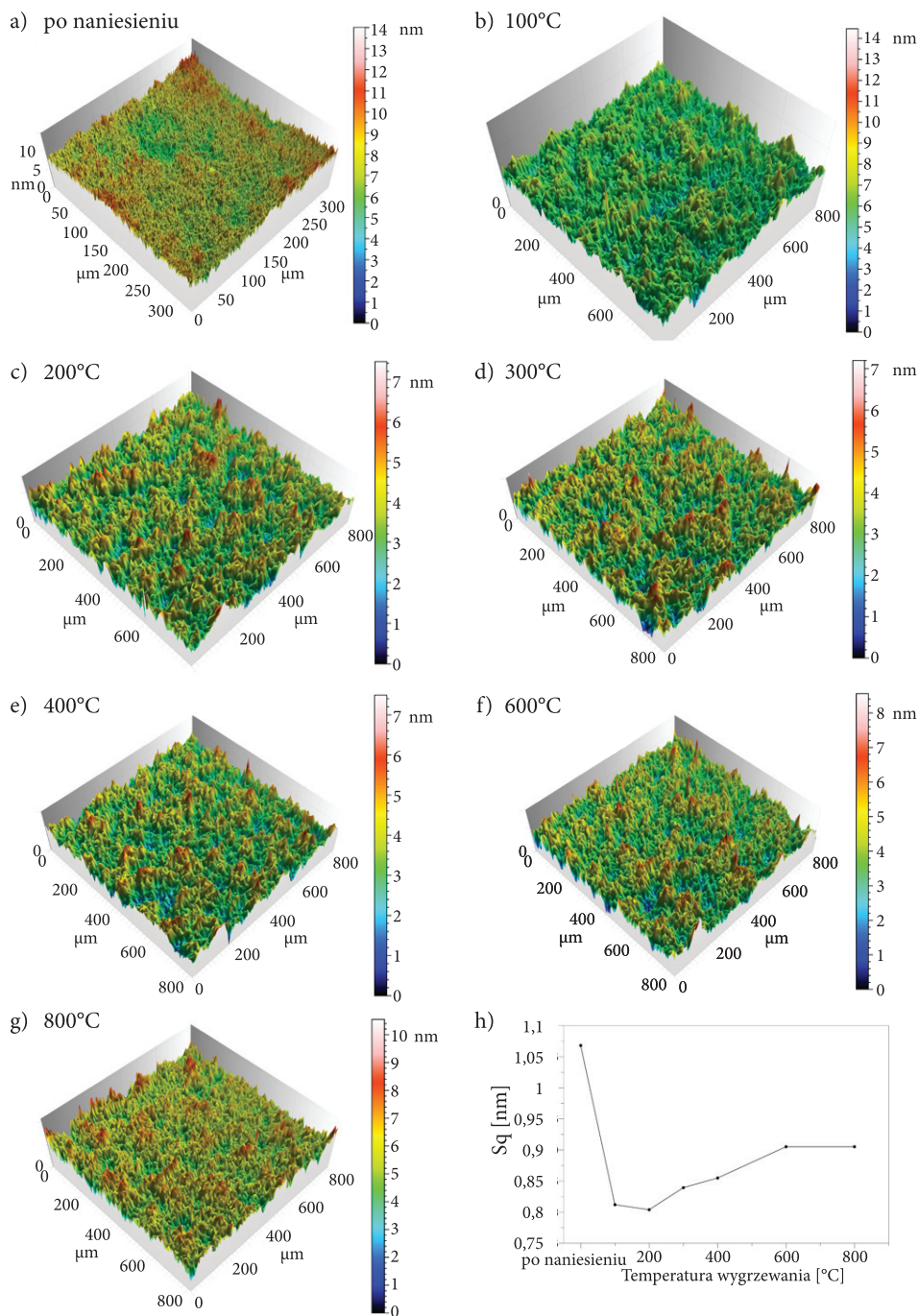
gdzie: R_g — maksymalna rezystancja próbki w obecności wodoru,
 R_p — rezystancja próbki w obecności powietrza.

4. Wyniki badania wpływu temperatury wygrzewania na właściwości powłok TiO_x

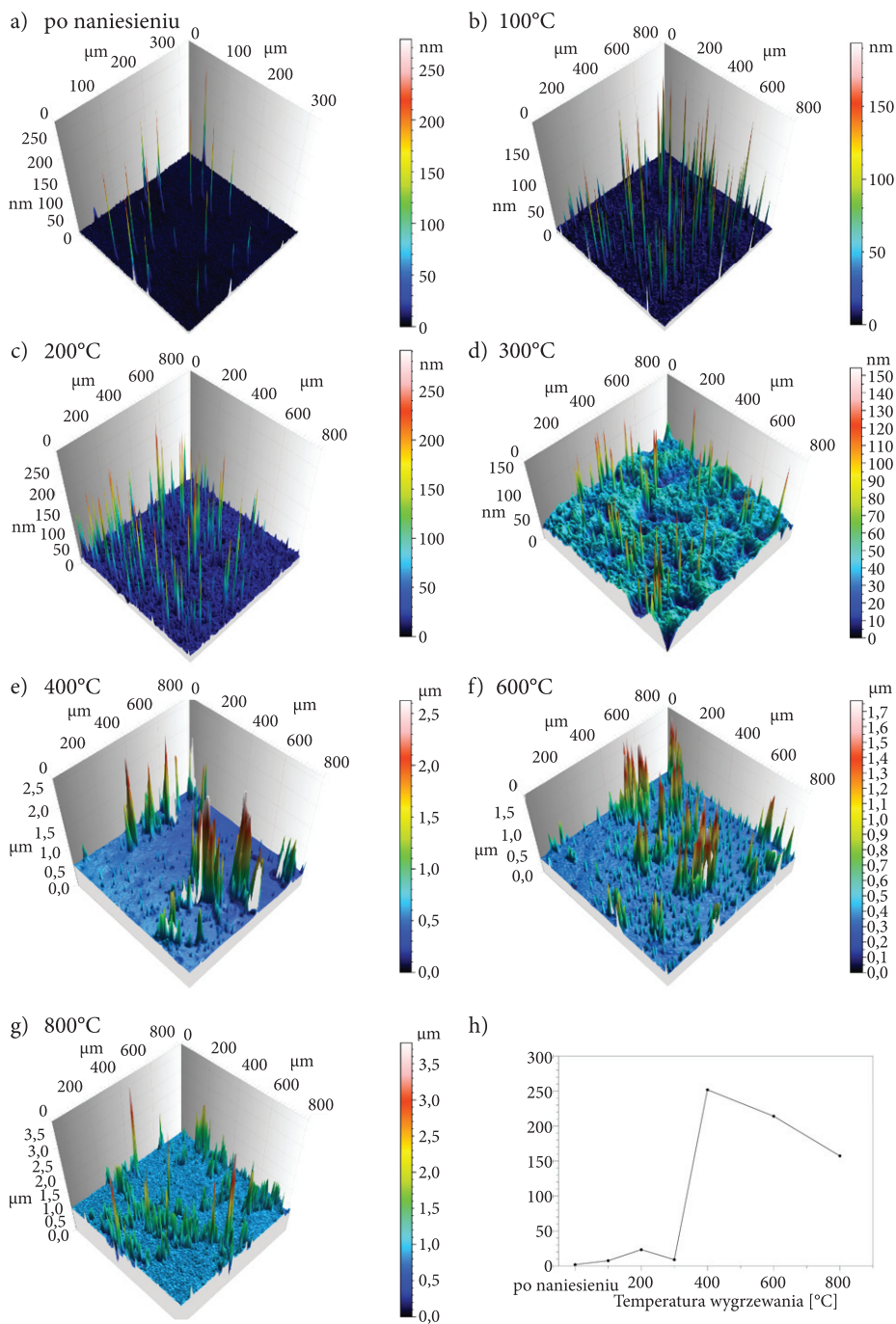
4.1. Wpływ temperatury wygrzewania na właściwości powierzchni warstw TiO_x

Na podstawie badań z użyciem profilometru stwierdzono, że grubość powłok otrzymanych z użyciem większej ilości tlenu wynosiła 200 nm. Chropowatość ich powierzchni to około 1 nm i nie uległa zmianie wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. Profile powierzchni oraz zależność wartości chropowatości od temperatury wygrzewania przedstawione zostały na rysunku 2.

Z kolei w przypadku warstw otrzymanych w procesie ubogim w tlen grubość powłok wynosiła 600 nm, co świadczy o wyższej szybkości osadzania powłok w porównaniu do procesu z większą ilością tlenu. Chropowatość powierzchni po naniesieniu wynosiła około 10 nm, natomiast po wygrzewaniu w temperaturze 300°C wzrosła do wartości około 250 nm. Po wygrzewaniu w wyższych temperaturach chropowatość się zmniejszyła (rys. 3).



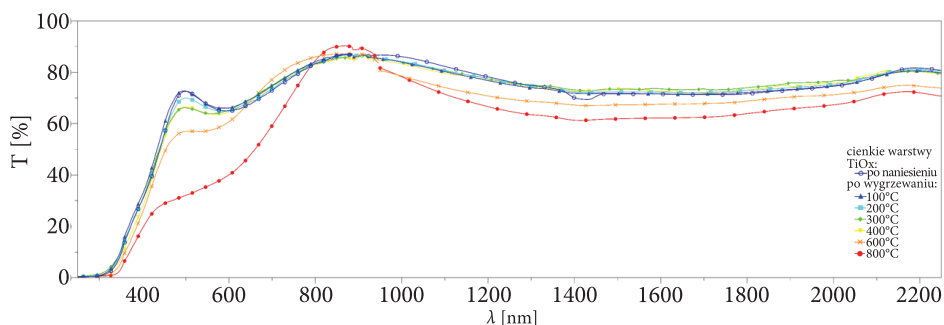
Rys. 2. Trójwymiarowe profile powierzchni powłoki TiO_x otrzymanej w procesie bogatym w tlen (a–g) oraz chropowatość jej powierzchni w funkcji temperatury wygrzewania (h) określona na podstawie parametru Sq



Rys. 3. Trójwymiarowe profile powłoki TiO_x otrzymanej w procesie ubogim w tlen (a-g) oraz chropowatość powierzchni w funkcji temperatury wygrzewania (h) określona na podstawie parametru S_q

4.2. Wpływ temperatury wygrzewania na właściwości optyczne warstw TiO_x

Próbka otrzymana w procesie bogatym w tlen ($30\% \text{O}_2$) charakteryzowała się wysoką transmisją w całym mierzonym zakresie spektralnym (rys. 4). Wygrzewanie w temperaturze od 100°C do 400°C nie wpłynęło istotnie na współczynnik transmisji, natomiast po wygrzewaniu w temperaturze 600°C oraz 800°C transmitancja próbki spadła do wartości około 60% w zakresie bliskiej podczerwieni oraz do około 40% w zakresie widzialnym. Krawędź optycznej absorpcji powłok (λ_{cutoff}) po naniesieniu wynosiła około 325 nm. Zaobserwowano, że jej położenie uległo przesunięciu w stronę większych długości fal wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania (tab. 1). Z kolei szerokość optycznej przerwy energetycznej (E_g^{opt}) po naniesieniu wynosiła około 2 eV. Wartość ta nie uległa zmianom po wygrzewaniu w temperaturze do 600°C , natomiast po wygrzewaniu w temperaturze 800°C zmniejszyła się do wartości około 1,8 eV.



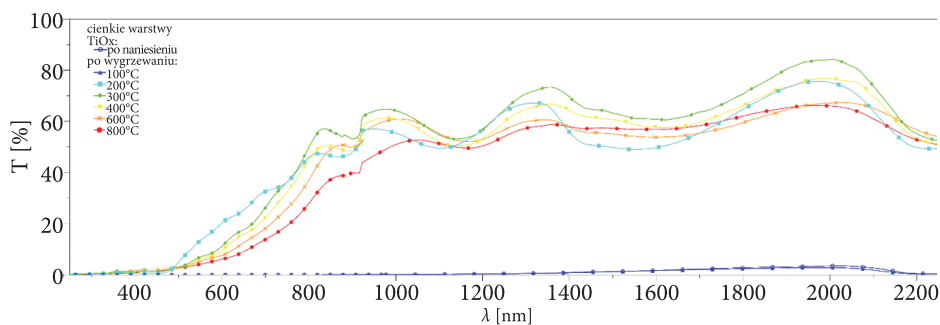
Rys. 4. Charakterystyki transmisji światła powłok TiO_x naniesionych w procesie bogatym w tlen

TABELA 1
Właściwości optyczne warstw TiO_x naniesionych w procesie bogatym w tlen

		po naniesieniu	100°C	200°C	300°C	400°C	600°C	800°C
λ_{cutoff}	[nm]	323,4	324,0	325,1	322,2	326,8	333,9	338,4
E_g^{opt}	[eV]	2,02	2,05	2,03	2,05	2,10	2,09	1,76
E_u	[eV]	0,61	0,59	0,64	0,66	0,62	0,51	0,66

Powłoki TiO_x otrzymane w procesie ubogim w tlen ($20\% \text{O}_2$) bezpośrednio po naniesieniu miały ciemnoniebieskie zabarwienie. Próbki te charakteryzowały się małą wartością transmitancji (poniżej 5%) po naniesieniu oraz po wygrzewaniu w temperaturze 100°C , natomiast po wygrzewaniu w wyższej temperaturze transmitancja próbek wzrosła do około 60% (rys. 5). Wartość krawędzi optycznej absorpcji po

wygrzewaniu w 200°C wynosiła około 450 nm, natomiast po wygrzewaniu w 300°C wzrosła do wartości około 550 nm i nie uległa zmianom przy dalszym zwiększaniu temperatury wygrzewania. Szerokość optycznej przerwy energetycznej zmalała wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania z wartości około 0,7 eV do 0,3 eV (tab. 2).



Rys. 5. Charakterystyki transmisji światła powłok TiO_x naniesionych w procesie ubogim w tlen

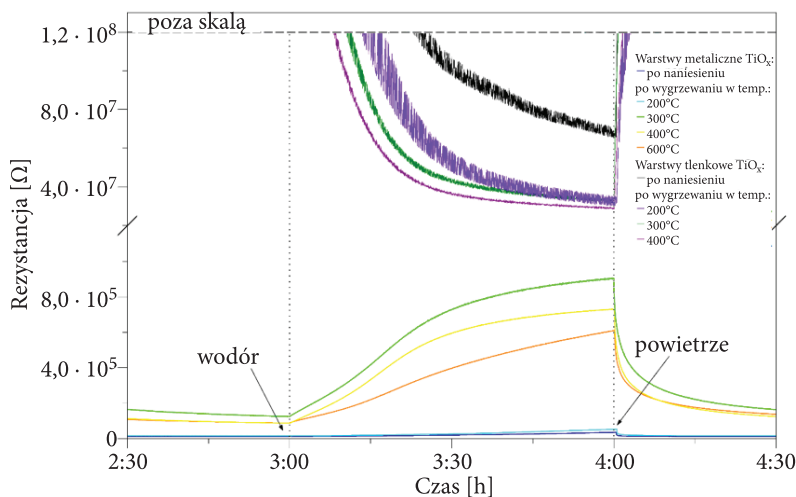
TABELA 2

Właściwości optyczne warstw TiO_x naniesionych w procesie ubogim w tlen

		po naniesieniu	100°C	200°C	300°C	400°C	600°C	800°C
λ_{cutoff}	[nm]	-	-	462,9	479,3	514,1	532,9	532,0
E_g^{opt}	[eV]	-	-	0,70	0,51	0,50	0,42	0,30
E_u	[eV]	-	-	0,77	0,37	0,43	0,40	0,47

4.3. Wpływ temperatury wygrzewania na właściwości sensorowe warstw TiO_x

Właściwości sensorowe warstw TiO_x zostały określone na podstawie zmian rezystancji w obecności gazu redukującego (mieszaniny $\text{Ar}:3,5\%\text{H}_2$). Przykładowe odpowiedzi sensorowe obu powłok przedstawiono na rysunku 6. Uzyskane wyniki pokazały, że próbka otrzymana w procesie bogatym w tlen charakteryzowała się bardzo wysoką wartością rezystancji. Po wprowadzeniu mieszaniny $\text{Ar}:\text{H}_2$ jej rezystancja malała. Na tej podstawie stwierdzono, że próbka charakteryzuje się przewodnictwem typu n [23]. Wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania jej odpowiedź sensorowa rosła. Po wygrzewaniu w temperaturze 600°C rezystancja warstwy TiO_x pozostawała poza zakresem pomiarowym zarówno w obecności powietrza, jak i mieszaniny wodoru. Ze względu na brak możliwości pomiaru wartości rezystancji w obecności powietrza parametry odpowiedzi sensorowej powłoki nie zostały obliczone.

Rys. 6. Odpowiedzi sensorowe powłok TiO_x

Rezystancja powłoki otrzymanej w warunkach ubogich w tlen wynosiła około $10^5 \Omega$. W odpowiedzi na obecność gazu redukującego rezystancja próbki wzrosła, co świadczy o odmiennym charakterze odpowiedzi (przewodnictwo typu p) w porównaniu do poprzedniej próbki (przewodnictwo typu n) [23]. Czas odpowiedzi sensorowej osiągnął najniższą wartość dla powłok wygrzewanych w temperaturze 300°C oraz 400°C (około 42 minut). Czas powrotu do bazowej wartości rezystancji stawał się dłuższy wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. Wartość odpowiedzi sensorowej próbki rosła wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania do 400°C , osiągając wartość około 760%, natomiast po wygrzewaniu w temperaturze 600°C ponownie zmalała. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że optymalne właściwości sensorowe otrzymano po wygrzewaniu powłok w temperaturze 300°C oraz 400°C .

5. Podsumowanie

W ramach pracy cienkie warstwy niestechiometrycznych tlenków tytanu zostały wytworzone metodą rozpylania magnetronowego przy użyciu 20% oraz 30% tlenu. Powłoki wygrzewano w temperaturze od 100°C do 800°C w powietrzu. Warstwy wytworzone w procesie z większą zawartością tlenu charakteryzowały się wyższą transmisją i rezystywnością niż warstwy wytworzone z mniejszą zawartością tlenu. Właściwości sensorowe powłok określono na podstawie zmian rezystancji w odpowiedzi na pobudzenie w postaci mieszaniny 3,5% H_2 w argonie.

Charakter odpowiedzi warstw zależał od stopnia ich utlenienia: warstwy wytworzone w procesie z większą zawartością tlenu charakteryzowały się odpowiedzią typu n, natomiast wytworzone w procesie ubogim w tlen odpowiedzią typu p. Najlepsze właściwości sensorowe uzyskano dla powłok wytworzonych w procesie z mniejszą zawartością tlenu i wygrzewanych w temperaturze 300°C oraz 400°C.

Praca była współfinansowana przy udziale środków z projektu Sonata UMO-2020/39/D/ST5/00424 przyznanych na lata 2021-2024 przez Narodowe Centrum Nauki.

Artykuł opracowany na podstawie referatu wygłoszonego na XXXVI Konferencji Elektroniki, Telekomunikacji i Energetyki Studentów i Młodych Naukowców SECON 2022 - zorganizowanej przez Wydział Elektroniki Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie w dniach 26-27 kwietnia 2022 r.

Artykuł wpłynął do redakcji 7.06.2022. Zatwierdzono do publikacji 15.07.2022.

Damian Wojcieszak <https://orcid.org/0000-0001-6831-4477>

Ewa Mańkowska <https://orcid.org/0000-0003-3635-6634>

LITERATURA

- [1] RAMANAVICIUS S., RAMANAVICIUS A., *Insights in the application of stoichiometric and non-stoichiometric titanium oxides for the design of sensors for the determination of gases and VOCs (TiO_{2-x} and Ti_nO_{2n-1} vs. TiO_2)*, Sensors (Switzerland), 20, 23, 2020, 1-18, DOI: 10.3390/s20236833.
- [2] ZAPATA-TORRES M., HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ E., MIS-FERNANDEZ R. et al., *Visible and infrared photocatalytic activity of TiO_x thin films prepared by reactive sputtering*, Materials Science in Semiconductor Processing, 40, 2015, 720-726, DOI: 10.1016/j.mssp.2015.07.072.
- [3] REDDY Y.A.K., KANG I.K., SHIN Y.B., LEE H.C., REDDY P.S., *Oxygen partial pressure and thermal annealing dependent properties of RF magnetron sputtered TiO_{2-x} films*, Materials Science in Semiconductor Processing, 32, 2015, 107-116, DOI: 10.1016/j.mssp.2014.12.080.
- [4] VILLARROEL R., ESPINOZA-GONZÁLEZ R., LISONI J., GONZÁLEZ-MORAGA G., *Influence of the oxygen consumption on the crystalline structure of titanium oxides thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering*, Vacuum, 154, 2018, 52-57, DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.04.049.
- [5] MAO Q., LIU M., LI Y., WEI Y., YANG Y., HUANG Z., *Black TiO_x films with photothermal-assisted photocatalytic activity prepared by reactive sputtering*, Materials, 14, 10, 2021, DOI: 10.3390/ma14102508.
- [6] BARROS H.W.S., DUARTE D.A., SAGÁS J.C., *Optical and electrical properties of Ti suboxides grown by reactive grid-assisted magnetron sputtering*, Thin Solid Films, 696, 2020, DOI: 10.1016/j.tsf.2019.137762.
- [7] MOHAMED S.H., KAPPERTZ O., LEERVAD PEDERSEN T.P., DRESE R., WUTTIG M., *Properties of TiO_x coatings prepared by DC magnetron sputtering*, Physica Status Solidi (A) Applied Research, 198, 1, 2003, 224-237, DOI: 10.1002/pssa.200306597.
- [8] HENNING R.A., LEICHTWEISS T., DOROW-GERSPACH D. et al., *Phase formation and stability in TiO_x and ZrO_x thin films: Extremely sub-stoichiometric functional oxides for electrical and TCO applications*, Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 232, 1-3, 2017, 161-183, DOI: 10.1515/zkri-2016-1981.

- [9] DOROW-GERSPACH D., WUTTIG M., *Metal-like conductivity in undoped TiO_{2-x}: Understanding an unconventional transparent conducting oxide*, Thin Solid Films, 669, 2019, 1-7, DOI: 10.1016/j.tsf.2018.10.026.
- [10] CHEN G.S., LEE C.C., NIU H., HUANG W., JANN R., SCHÜTTE T., *Sputter deposition of titanium monoxide and dioxide thin films with controlled properties using optical emission spectroscopy*, Thin Solid Films, 516, 23, 2008, 8473-8478, DOI: 10.1016/j.tsf.2008.04.093.
- [11] HASAN M.M., HASEEB A.S.M.A., SAIDUR R., MASJUKI H.H., *Effects of Annealing Treatment on Optical Properties of Anatase TiO₂ Thin Films*, World Journal of Nuclear Science and Technology, 40, 2009, 221-225.
- [12] BEN AMOR S., GUEDRI L., BAUD G., JACQUET M., GHEDIRA M., *Influence of the temperature on the properties of sputtered titanium oxide films*, Materials Chemistry and Physics, 77, 2002, 903-911, DOI: 10.1016/S0254-0584(02)00189-X.
- [13] KARUNAGARAN B., KIM K., MANGALARAJ D., YI J., VELUMANI S., *Structural, optical and Raman scattering studies on DC magnetron sputtered titanium dioxide thin films*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 88, 2, 2005, 199-208, DOI: 10.1016/j.solmat.2004.03.008.
- [14] HUANG J.H., WONG M.S., *Structures and properties of titania thin films annealed under different atmosphere*, Thin Solid Films, 520, 5, 2011, 1379-1384. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.08.094.
- [15] NAIR P.B., JUSTINVICTOR V.B., DANIEL G.P. et al., *Optical parameters induced by phase transformation in RF magnetron sputtered TiO₂ nanostructured thin films*, Progress in Natural Science: Materials International, 24, 3, 2014, 218-225, DOI: 10.1016/j.pnsc.2014.05.010.
- [16] LEICHTWEISS T., HENNING R.A., KOETTGEN J. et al., *Amorphous and highly nonstoichiometric titania (TiO_x) thin films close to metal-like conductivity*, Journal of Materials Chemistry A, 2, 18, 2014, 6631-6640, DOI: 10.1039/c3ta14816e.
- [17] RADECKA M., ZAKRZEWSKA K., CZTERNASTEK H., STAPIŃSKI T., DEBRUS S., *The influence of thermal annealing on the structural, electrical and optical properties of TiO_{2-x} thin films*, Applied Surface Science, 65-66, 1993, 227-234, DOI: 10.1016/0169-4332(93)90663-V.
- [18] MILLER M.J., WANG J., *Coupled effects of deposition and annealing temperatures on optical, electrical and mechanical properties of titanium oxide thin films*, Vacuum, 120, 2015, 155-161, DOI: 10.1016/j.vacuum.2015.07.005.
- [19] YAO J., SHAO J., HE H., FAN Z., *Optical and electrical properties of TiO_x thin films deposited by electron beam evaporation*, Vacuum, 81, 9, 2007, 1023-1028, DOI: 10.1016/j.vacuum.2006.11.002.
- [20] MAZUR M., *Analysis of the properties of functional titanium dioxide thin films deposited by pulsed DC magnetron sputtering with various O₂: Ar ratios*, Opt Mater (Amst), 69, 2017, 96-104, DOI: 10.1016/j.optmat.2017.04.021.
- [21] MITTIREDDI R.T., PATEL N.M., GAUTAM A.R.S., SOPPINA V., PANDA E., *Non-stoichiometric amorphous TiO_x as a highly reactive, transparent anti-viral surface coating*, Journal of Alloys and Compounds, 881, 2021, DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160610.
- [22] XU B., SOHN H.Y., MOHASSAB Y., LAN Y., *Structures, preparation and applications of titanium suboxides*, RSC Advances, 6, 83, 2016, 79706-79722, DOI: 10.1039/c6ra14507h.
- [23] LI Z., YAO Z., HAIDRY A.A. et al., *Resistive-type hydrogen gas sensor based on TiO₂: A review*, International Journal of Hydrogen Energy, 43, 45, 2018, 21114-21132, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.051

P. KAPUŚCIK, E. MAŃKOWSKA, D. WOJCIESZAK

Influence of annealing temperature on sensing properties of TiO_x thin films prepared by magnetron sputtering

Abstract. This work describes the influence of the annealing temperature on the optical and surface properties of nonstoichiometric titanium oxide (TiO_x) thin films. The results were related to the investigation of the sensing response toward H₂ gas. The samples were prepared by the magnetron sputtering method using Ar:O₂ plasma with low oxygen content (20% and 30%). An increase in the amount of oxygen in the gas mixture supplied to the magnetron led to a decrease in the deposition rate. The thickness of the deposited thin films, determined by the use of an optical profiler, was found to be 600 nm and 200 nm, respectively. The coatings were then annealed in an ambient air atmosphere at a temperature in the range from 100°C to 800°C. Additionally, the roughness of the coating surface was measured. To investigate the optical properties of the thin films, transmission and reflection spectra were measured, and parameters such as transmission coefficient, cutoff wavelength value, and optical band gap value were determined as functions of the annealing temperature. The sensing properties of the thin films were characterised on the basis of changes in a resistance value as a response to a mix of Ar:3.5% H₂. It was found that the oxidation of the thin films has a key influence not only on the response time of the TiO_x thin films, but also on the character of the response.

Keywords: materials engineering, titanium oxides, thin films, magnetron sputtering, optical properties, gas sensing properties

DOI: 10.5604/01.3001.0016.2780

