

## АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТИТАН-ВАНАДИЕВЫХ ОКСИДНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК

© А. И. Абдулагатов, А. М. Максумова, Д. К. Палчаев,  
М. Х. Рабаданов, И. М. Абдулагатов\*

Дагестанский государственный университет,  
367000, г. Махачкала, ул. Гаджиева, д. 43-а  
\* E-mail: ilmutdina@gmail.com

Поступила в Редакцию 13 июля 2020 г.

После доработки 18 июня 2021 г.

Принята к публикации 18 июня 2021 г.

*Титан-ванадиевые оксидные ( $Ti_xV_yO_z$ ) нанопленки осаждали методом атомно-слоевого осаждения с использованием  $TiCl_4$ ,  $VOCl_3$  и воды. Исследование процесса роста пленок осуществляли *in situ* методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания. Показано, что при температуре осаждения  $115^\circ C$  наблюдалась линейность роста пленок с увеличением количества циклов и самоограничиваемость поверхностных реакций прекурсоров. В работе получены два типа пленок  $Ti_{0,9}V_{0,1}O_3$  и  $Ti_{0,5}V_{0,5}O_3$ , плотность которых составляла  $3.5$  и  $3.3$  г·см $^{-3}$  соответственно. Содержание примесей Cl в полученных пленках составило менее  $0.2$  ат%, шероховатость покрытий  $\sim 4.0$  Å, значения ширины запрещенной зоны  $Ti_{0,9}V_{0,1}O_3$  и  $Ti_{0,5}V_{0,5}O_3$  —  $3.05$  и  $2.85$  эВ соответственно. Все полученные пленки имели аморфную структуру. Путем термической обработки пленки  $Ti_{0,5}V_{0,5}O_3$  на воздухе были получены гетероструктурные покрытия  $TiO_2$ – $V_2O_5$ . При  $450^\circ C$  образовались наноструктуры анатазного  $TiO_2$  и нанонитей монокристаллического  $V_2O_5$ . Увеличение температуры отжига до  $500^\circ C$  привело к удлинению нанонитей  $V_2O_5$  до десятков микрометров и их отделению от подложки, а при температуре отжига  $550^\circ C$  поверхность подложки была равномерно покрыта наночастицами. Полученные в данной работе пленки могут найти применение при создании катализаторов и накопителей энергии.*

Ключевые слова: атомно-слоевое осаждение; легирование  $TiO_2$ ; гетероструктуры  $TiO_2$ – $V_2O_5$ , монокристаллы  $V_2O_5$ , нанопленки

DOI: 10.31857/S0044461821070045

Метод атомно-слоевого осаждения был разработан в 60-е годы прошлого столетия под руководством члена-корреспондента АН СССР В. Б. Алесковского и получил название «метод молекулярного наслаивания» [1].

В настоящее время с помощью атомно-слоевого осаждения осуществлено получение большого количества различных видов функциональных тонких пленок [2]. Например, покрытия на основе диоксида титана широко используются при решении проблем загрязнения окружающей среды, хранения/преобразования энергии, при изготовлении сенсоров и т. д. [2–4]. Как фотокатализатор  $TiO_2$  характеризуется значительной шириной запрещенной зоны, равной  $3.0$ – $3.4$  эВ, что ограничивает его область активации ультрафиолетовой областью, которая составляет

лишь небольшую часть ( $\sim 3\%$ ) солнечного спектра [5]. Поэтому разработка активных в видимой области света материалов на основе диоксида титана является важной задачей фотокатализа полупроводников [6, 7].

Легирование  $TiO_2$  часто используют при получении материалов, характеризующихся дополнительным поглощением в видимом диапазоне спектра [8]. Ранее было успешно продемонстрировано осаждение пленок  $TiO_2$ , легированных азотом [9–11], ниобием [12], серой [13], цинком [14], фтором [15], танталом [16] и т. д. Легирование  $TiO_2$  ванадием позволяет сузить ширину запрещенной зоны, что делает такую композицию более эффективным фотокатализатором в видимой области света [17, 18]. Оксидные титан-ванадиевые системы широко известны в гете-

рогенном катализе как эффективные катализаторы селективного окисления углеводородов [19]. Кроме катализа перспективным направлением применения  $Ti_xV_yO_z$  пленок также являются литий-ионные батареи, где данный материал может использоваться в качестве анода [20]. Кроме легированных материалов немаловажное технологическое значение имеют гетероструктурные материалы  $TiO_2-V_2O_5$ . Так, синтез полупроводниковых композитов, содержащих многокомпонентные или многофазные гетеропереходы, является эффективной стратегией разработки высокоактивных фотокаталитических систем [21].

В отличие от часто используемых для атомно-слоевого осаждения пленок  $TiO_2$  и  $V_2O_5$  органометаллических прекурсоров титана и ванадия их галогениды имеют достаточное давление паров при комнатной температуре, термически стабильны и могут быть легко синтезированы. Например, в предыдущих работах синтез элементоксидных структур титана и ванадия проводили в установках проточного типа при  $200^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении на дисперсных материалах с помощью попеременного напуска  $TiCl_4$ ,  $VOCl_3$  [22, 23] или их одновременным напуском в комбинации с  $H_2O$  [24]. С учетом отмеченного представляется актуальным использование указанных соединений при создании подобных покрытий при пониженном давлении и изучение их вторичных превращений.

Цель работы — получение и исследование титан-ванадиевых оксидных пленок, а также наноструктурированных композитных  $TiO_2-V_2O_5$  покрытий, образующихся после проведения их термической обработки.

### Экспериментальная часть

Осаждение титан-ванадиевых оксидных пленок проводили на оборудовании компании ООО «АСО НаноТех». Установка состояла из вакуумной камеры с горячими стенками, через которую пропускали поток инертного газа. В качестве газа-носителя использовали азот (ос.ч., ООО «Гермес-газ», 99.999%). Давление  $N_2$  в реакторе поддерживалось  $\sim 1.0$  Торр.  $TiCl_4$  и  $VOCl_3$  перед экспериментом загружали в контейнеры для дозирования в атмосфере инертного газа. Чистота  $TiCl_4$  (Sigma-Aldrich, кат. номер 208566) и  $VOCl_3$  (Sigma-Aldrich, кат. номер 200891) составляла  $\geq 99.0$  и 99.0% соответственно. Воду использовали хроматографического класса чистоты (Fisher Chemical, кат. номер W5-1). Осаждение покрытий проводили при различных температурах — 90, 115, 135,  $200^\circ\text{C}$ .

Изучение и оптимизацию процесса осаждения проводили в режиме реального времени с использованием *in situ* кварцевых пьезоэлектрических микровесов (КПМ), описание которых приведено в работе [25]. Разрешение по массе составляет  $\sim 0.3$  нг·см<sup>-2</sup>. Погрешности микровесов для каждой из точек в кривых насыщения прекурсоров рассчитывали по стандартным отклонениям 10–15 измерений. Для *ex situ* анализа полученных пленок в качестве подложек использовали полированные с одной стороны кремниевые пластины Si <100> (SVM, Inc.) размером  $1.5 \times 1.5$  см со слоем естественного оксида кремния толщиной  $\sim 20$  Å. Предварительно подложки очищали ацетоном (Sigma-Aldrich, >99.5%, кат. номер 179124), изопропанолом (Sigma-Aldrich, >99.7%, кат. номер W292907), деионизированной водой (Sigma-Aldrich, кат. номер 6442-85) и высушивали в потоке  $N_2$ . Перед началом осаждения подложки выдерживали в реакционной камере в течение  $\sim 30$  мин для дегазации и стабилизации температуры.

Спектроскопический эллипсометр, модель M-2000 (J. A. Woollam) использовали для определения оптических свойств полученных тонких пленок в диапазоне длин волн 240–800 нм. Для моделирования оптических свойств использовали программное обеспечение Complete Ease (J. A. Woollam).

Данные рентгеновской рефлектометрии и дифракции (РР и РД) получены с помощью дифрактометра Bede D1 (Bede Scientific), снабженного медным анодом с длиной волны рентгеновского излучения  $\lambda = 1.54$  Å. Ток нити накала составлял 40 мА при напряжении 40 кВ. С применением метода рентгеновской рефлектометрии и дифракции была получена информация о толщине, плотности, поверхностной среднеквадратичной шероховатости и кристаллической структуре пленок.

Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) получены на Physical Electronics (PHI Model 5600) с монохроматическим  $Al_{K\alpha}$  рентгеновским источником (1486.6 эВ), энергией прохода 187.0 эВ и размером шага 0.8 эВ. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определяли атомарный состав полученных пленок. Распыление высокоэнергетическими ионами  $Ar^+$  не проводили из-за возможного повреждения и модификации состава пленок.

Отжиг пленок на воздухе проводили при заданной температуре в течение 2 ч. Оптимизацию продолжительности отжига в данной работе не проводили. Точность поддержания температуры составляла  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  в печи. Одни и те же образцы не подвергали отжигу дважды.

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) марки JEOL JSM-7401F с ускоряющим напряжением 3.0–5.0 кВ и током пучка 1–10 А использовали для получения изображения высокого разрешения поверхности полученных пленок до и после термической обработки.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) высокого разрешения (марка прибора JEOL ARM-200F) в сочетании с выбранной областью дифракции электронов использовалась для определения кристаллической структуры синтезированных наноматериалов. Напряжение смещения при регистрации спектров в режиме светлого поля составляло 200 кВ.

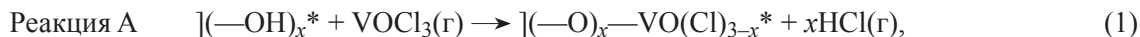
Спектры комбинационного рассеяния были получены с использованием микрорамановского спектрометра (Horiba Jobin Yvon) с рабочей длиной волны 532 нм и размером пятна пробы ~1.7 мм. Мощность лазера — 50 мВт.

Время напуска и продувки прекурсоров во время одного цикла атомно-слоевого осаждения  $TiO_2$  или

$V_2O_5$  обозначали как  $t_1/t_2/t_3/t_4$ , где  $t_1$  — время напуска  $VOCl_3$  или  $TiCl_4$ ;  $t_2, t_4$  — время продувки;  $t_3$  — время напуска  $H_2O$ . Один суперцикл атомно-слоевого осаждения  $Ti_xV_yO_z$  обозначали как  $t_1/t_2/t_3/t_4/t_5/t_6/t_7/t_8$ , где  $t_1$  — время напуска  $TiCl_4$ ;  $t_2, t_4, t_6, t_8$  — время продувки;  $t_3, t_7$  — время напуска  $H_2O$ ;  $t_5$  — время напуска  $VOCl_3$ . Содержание ванадия в  $Ti_xV_yO_z$  пленках регулировали количеством  $t_5/t_6/t_7/t_8$  субциклов в суперцикле. Парциальные давления  $VOCl_3$ ,  $TiCl_4$  и  $H_2O$  при времени напуска 3 с составляли 17, 15 и ~79 мТорр соответственно. Все термохимические расчеты проводили с использованием программы HSC Chemistry (Version 10.0).

### Обсуждение результатов

Процесс атомно-слоевого осаждения  $V_2O_5$ , состоящий из повторяющихся поверхностных реакций между  $VOCl_3$  и  $H_2O$ , можно представить следующим образом:



где  $]$  — поверхность;  $*$  — поверхностные реакционные группы;  $x$  — доля лигандов, оставшихся после дозирования прекурсоров;  $HCl$  — газообразный продукт реакций.

Согласно данной схеме осаждения, после напуска  $VOCl_3$  на поверхности образуется монослой ванадий-оксохлоридных групп, а напуск паров  $H_2O$  приводит к замещению ионов хлора ( $Cl^-$ ) на гидроксильные группы ( $OH^-$ ), которые в дальнейшем могут вступать в реакцию с новыми реагентами.

При установившемся режиме формирования пленки (после нуклеации) были получены данные по изменению прироста массы при реализации семи циклов атомно-слоевого осаждения (рис. 1, а). Образованные после напуска  $VOCl_3$  поверхностные комплексы неустойчивы, что приводит к потере массы на стадии продувки. При напуске  $H_2O$  масса оставалась практически неизменной, несмотря на ожидаемое снижение за счет замещения  $Cl^-$  на  $(OH)^-$  в соответствии с механизмом роста. Общий прирост массы после одного цикла составил ~2.5  $нг \cdot см^{-2}$ . Схожий прирост массы наблюдали при температуре осаждения 90 и 135°C, а при 200°C это значение было незначительно выше и составляло ~3.5  $нг \cdot см^{-2}$  за цикл.

С целью получения данных по изменению общего прироста массы за один цикл атомно-слоевого

осаждения  $V_2O_5$  в процессе нуклеации на пленке  $TiO_2$  (рис. 1, б) кристалл микровесов предварительно покрывали оксидом титана методом атомно-слоевого осаждения при той же температуре. Прирост массы после первого цикла  $VOCl_3$  и  $H_2O$  составил ~25.0  $нг \cdot см^{-2}$ . В течение последующих 10 циклов значение прироста массы снизилось до ~5.0  $нг \cdot см^{-2}$ , а в течение последующих 40 циклов стабилизировалось на уровне ~2.5  $нг \cdot см^{-2}$  за цикл. На начальной стадии нуклеации поверхностные группы  $-OH$  и сорбированная вода на  $TiO_2$  способствуют эффективной реакции  $VOCl_3$ , формируя изолированные монооксидные ( $VO_4$ ) структуры и (или) поливанадатные слои с мостиковыми связями  $V-O-V$  [19, 26]. Механизм реакции  $VOCl_3$  с гидроксильной группой на поверхности был детально исследован в ряде работ [27, 28]. Общий прирост массы за 15 циклов составил 153.6  $нг \cdot см^{-2}$ , что близко к значению 150.4  $нг \cdot см^{-2}$  для одного монослоя кристаллического  $V_2O_5$ , полученному из расчета 4.98 молекулы на 1  $нм^2$  [19]. После формирования одного монослоя прирост массы от цикла к циклу был незначителен. Сформированные таким образом ванадийоксидные слои не имеют достаточного количества поверхностных реакционных групп, необходимых для роста пленки [29]. В то же время данные по нуклеации  $V_2O_5$  на  $TiO_2$  свидетельствуют о том, что присутствие титаноксидных слоев в про-

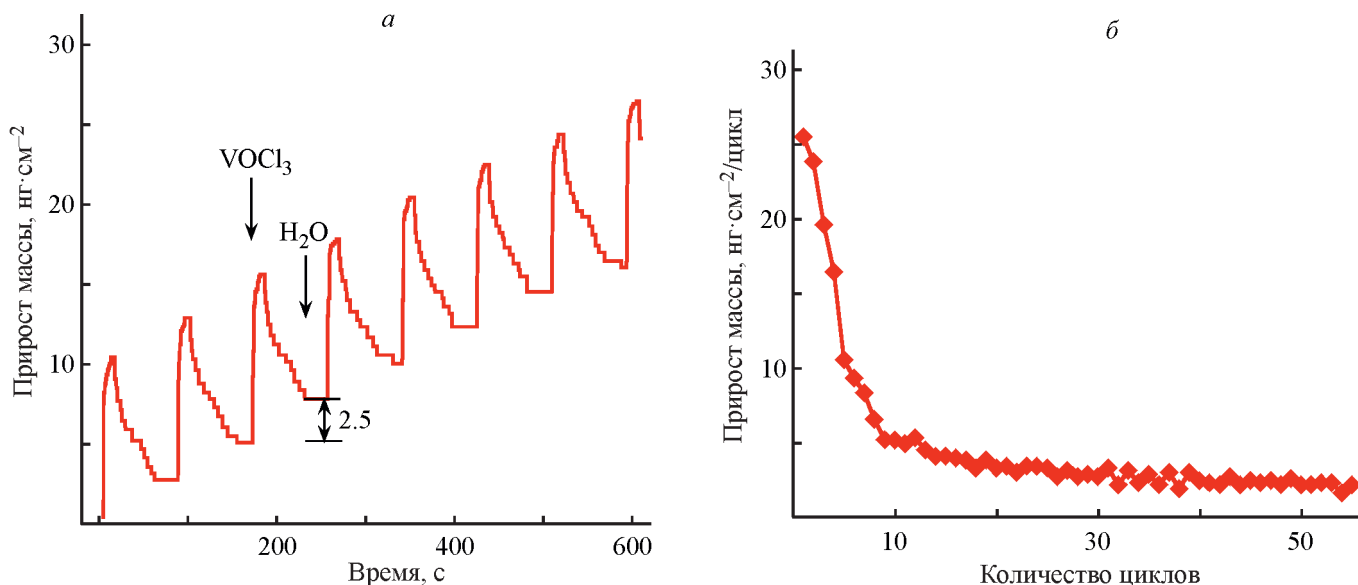
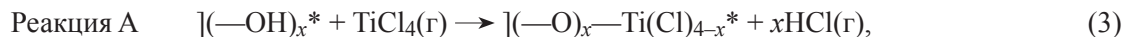


Рис. 1. Изменение прироста массы в процессе попеременного напуска  $\text{VOCl}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (а), зависимость прироста массы, приходящегося на один цикл атомно-слоевого осаждения, от количества циклов в процессе осаждения на аморфном  $\text{TiO}_2$  (б).

Осаждение проводили при  $115^\circ\text{C}$  с параметрами напуска и продувки за цикл 3/25/3/25.

цессе формирования  $\text{Ti}_x\text{V}_y\text{O}_z$  позволяет обеспечить восстановление групп  $-\text{OH}$  для осаждения сплава с приемлемой скоростью.

Осаждение пленок  $\text{TiO}_2$  проводили путем попеременной обработки поверхности парами  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Процесс осаждения титаноксидной пленки можно представить в виде следующих двух полуреакций:



Рост пленки проходит за счет повторяющихся процессов формирования монослоя титаноксидных групп с последующим замещением поверхностных ионов хлора на гидроксильные группы. Термохимические расчеты газовой реакции  $\text{TiCl}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{TiO}_2 + 4\text{HCl}(\text{г})$  позволили получить значение  $\Delta G(115^\circ\text{C}) = -22.15 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

При напуске  $\text{TiCl}_4$  прирост массы составил  $38.0 \text{ нг}\cdot\text{см}^{-2}$ , на стадии продувки наблюдали небольшое снижение массы. Напуск  $\text{H}_2\text{O}$  привел к резкому снижению массы на  $18.8 \text{ нг}\cdot\text{см}^{-2}$ , результирующий прирост массы за цикл составил  $19.2 \text{ нг}\cdot\text{см}^{-2}$  (рис. 2).

Отношение общего прироста массы за один цикл к приросту массы после напуска  $\text{TiCl}_4$  составляет  $R_{\text{TiO}_2} = 19.2/38 = 0.505$ . Из уравнения  $R_{\text{TiO}_2} = M(\text{TiO}_2) / [M(\text{TiCl}_4) - xM(\text{HCl})]$  можно рассчитать долю лигандов, оставшихся после дозирования прекурсоров ( $x$ ), где  $M$  — молярная масса. Полученное значение  $x$ , равное 0.8, соответствует взаимодействию  $\text{TiCl}_4$  примерно с одной гидроксильной группой, т. е. на поверхности преимущественно образуется  $(\text{O—TiCl}_3)$

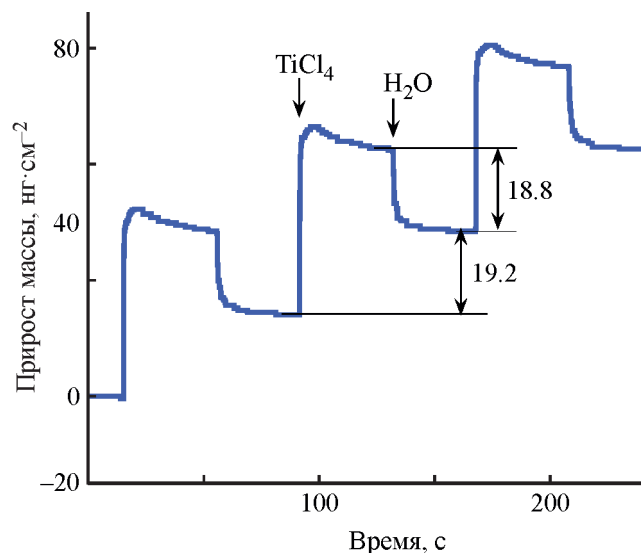
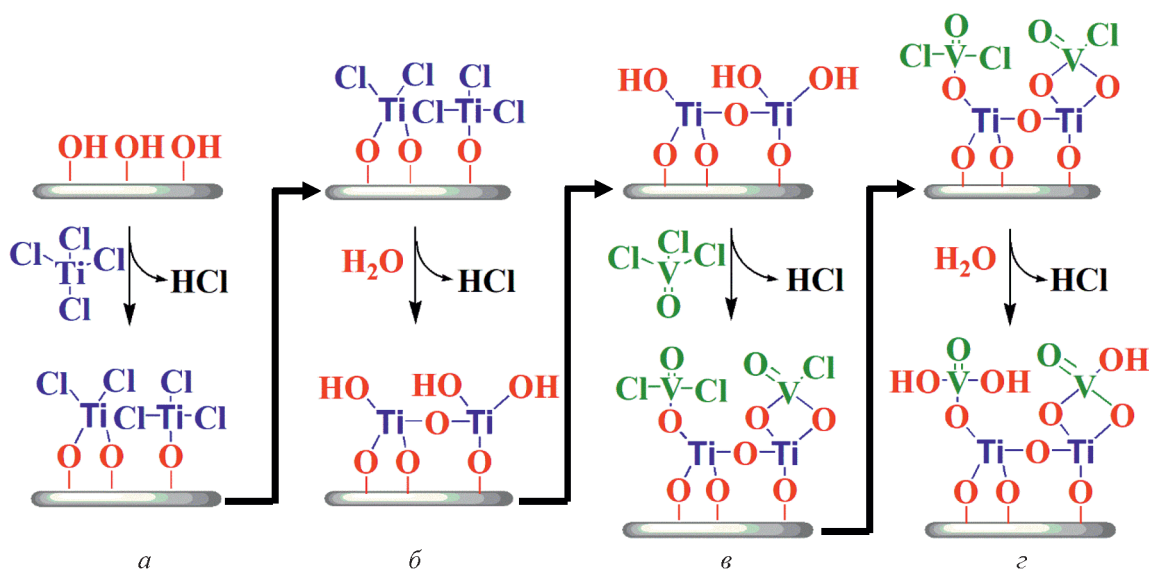


Рис. 2. Прирост массы, наблюдаемый для трех циклов атомно-слоевого осаждения в процессе роста пленки  $\text{TiO}_2$ .

Осаждение проводили при  $115^\circ\text{C}$  с параметрами напуска и продувки за цикл 5/25/1/25.



Рис. 3. Последовательность подачи реагентов в процессе осаждения  $Ti_xV_yO_z$ .

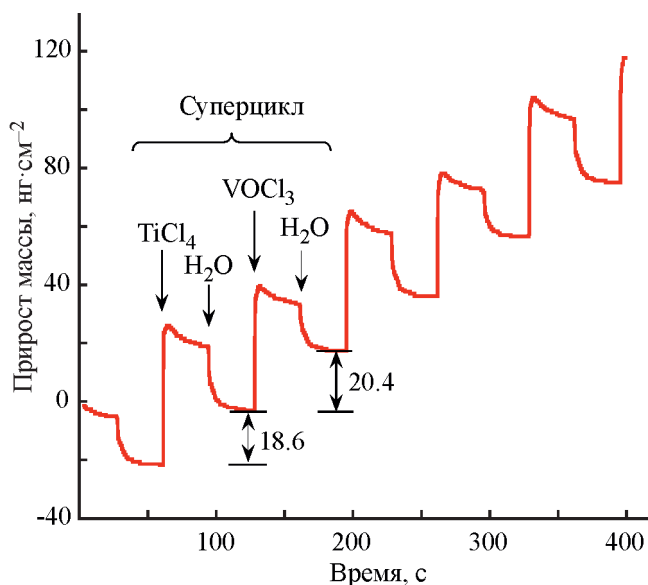
группа. Аналогичный результат при схожих температурных режимах был ранее получен в работах [30, 31].

Путем попеременной в заданной последовательности обработки подложки парами  $TiCl_4$ ,  $H_2O$ ,  $VOCl_3$  синтезированы пленки  $Ti_xV_yO_z$  (рис. 3).

Полученные два типа пленок обозначили как  $1Ti1VO$  и  $1Ti8VO$ , где коэффициенты соответствуют количеству субциклов  $TiCl_4/H_2O$  и  $VOCl_3/H_2O$  в суперцикле. Осаждения пленки  $1Ti1VO$  при  $115^\circ C$  проводили восьмиступенчатым суперциклом, состоящим из напуска  $TiCl_4$ ,  $H_2O$ ,  $VOCl_3$ ,  $H_2O$  и продувок между ними инертным газом с контролем изменения массы с помощью кварцевых весов (рис. 4). При этом использовали временные параметры суперцикла осаждения  $Ti_xV_{1-x}O_y$ :  $t_1/t_2/t_3/t_4/t_5/t_6/t_7/t_8$  —  $3/30/4/30/3/30/4/30$ .

Прирост массы после  $TiCl_4/H_2O$  субцикла составил  $18.6 \text{ нг}\cdot\text{см}^{-2}$ , что чуть ниже прироста массы, наблюдаемого в процессе атомно-слоевого осаждения  $TiO_2$  ( $19.2 \text{ нг}\cdot\text{см}^{-2}$ , рис. 2). Значение  $R_{TiO_2}$  для сплава составило 0.54, что немного выше значения, наблюдаемого в процессе осаждения  $TiO_2$  ( $\sim 0.51$ ). Из этого можно предположить, что механизм поверхностной реакции  $TiCl_4$  и  $H_2O$  в случае атомно-слоевого осаждения  $TiO_2$  и сплава  $1Ti1VO$  примерно одинаковый. Прироста массы при напуске  $VOCl_3$  составил  $36.8 \text{ нг}\cdot\text{см}^{-2}$ , а потеря массы после напуска  $H_2O$  —  $16.4 \text{ нг}\cdot\text{см}^{-2}$ . Прирост массы для субцикла  $VOCl_3/H_2O$  составил  $20.4 \text{ нг}\cdot\text{см}^{-2}$ , что на  $5.0 \text{ нг}\cdot\text{см}^{-2}$  ниже первого значения, полученного на пленке  $TiO_2$  (рис. 1, б). Снижение прироста массы за цикл может быть обусловлено снижением количества реакционных поверхностных групп и (или) сниженной реак-

ционной способностью этих групп [32]. Используя  $R_{V_2O_5} = M(VO_{1.5})/[M(VOCl_3) - xM(HCl)]$  рассчитали долю ионов хлора, связанных с ванадием в поверхностных группах, оставшихся после напуска  $VOCl_3$ , которая составила 3. Таким образом, одним из вероятных механизмов реакции является формирование поверхностных донорно-акцепторных комплексов  $(-O)_xTi \leftarrow :O=VCl_3$  после напуска  $VOCl_3$  и потеря трех  $-Cl$  лигандов при напуске  $H_2O$  с образованием полимерных цепей оксида ванадия.

Рис. 4. Прирост массы в процессе осаждения титан-ванадиевой оксидной пленки ( $1Ti1VO$ ) в зависимости от времени.

Для определения самонасыщаемости поверхностных реакций  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{VOCl}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  исследовали зависимость прироста массы за суперцикл от продолжительности напуска реагентов (рис. 5). Результаты для галогенидов были получены при временном параметре одного суперцикла  $x/30/3/30/x/30/3/30$ , где  $x$  — варьируемое время напуска  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{VOCl}_3$  и 3 с — фиксированное время напуска  $\text{H}_2\text{O}$ . Время напуска  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{VOCl}_3$  варьировали одновременно. Прирост массы за цикл достигал насыщения при времени напуска галогенидов в течение 1.5 с. Результаты по самонасыщаемости поверхностной реакции  $\text{H}_2\text{O}$  получены при фиксированной продолжительности напуска реагентов титана и ванадия в течение 3 с. Зависимость, иллюстрирующая изменение массы образца до состояния насыщения при взаимодействии с парами  $\text{H}_2\text{O}$ , имеет более плавный характер. Предположительно, это связано с задержкой воды в реакторе и необходимостью более длительной продувки после напуска воды. Из вышеизложенного следует, что поверхностные реакции  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $115^\circ\text{C}$  могут характеризоваться как самоограничивающиеся.

Для увеличения относительного содержания ванадия в осаждаемой пленке процесс также проводили с применением одного субцикла  $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$  и восьми субциклов  $\text{VOCl}_3/\text{H}_2\text{O}$  в суперцикле. Данные пленки осаждали с временными параметрами напуска и продувки  $3/30/4/30/[(3/30/4/30) \times 8]$  при  $115^\circ\text{C}$  (рис. 6). Полученные пленки обозначали как 1Ti8VO.

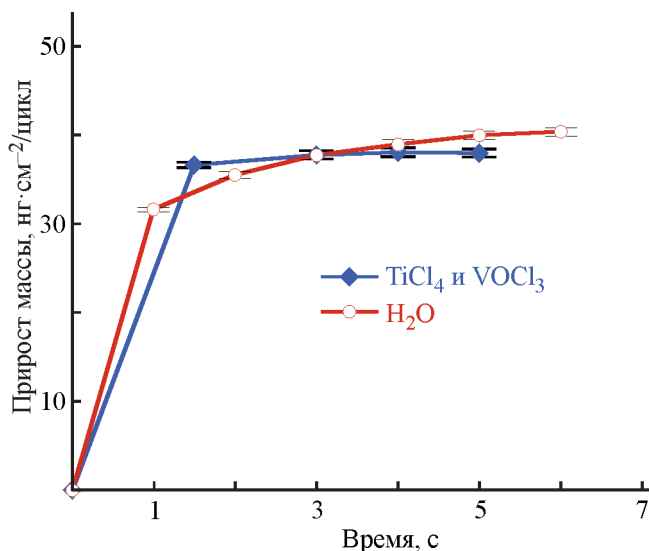


Рис. 5. Зависимость прироста массы от длительности напуска  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в процессе осаждения титан-ванадиевых оксидных пленок (1Ti1VO).

Прирост массы после субцикла  $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$  составил  $2.0 \text{ нг}\cdot\text{см}^{-2}$ , а после восьми  $\text{VOCl}_3/\text{H}_2\text{O}$  субциклов —  $86.6 \text{ нг}\cdot\text{см}^{-2}$ . Отношение прироста массы после напуска  $\text{TiCl}_4$  к общему приросту массы за субцикл ( $R_{\text{TiO}_2}$ ) составило 8.35, что значительно выше значения, наблюдаемого в процессе роста  $\text{TiO}_2$ . Увеличение  $R_{\text{TiO}_2}$  происходит за счет значительного снижения прироста массы после напуска  $\text{TiCl}_4$  ( $\sim 16.7 \text{ нг}\cdot\text{см}^{-2}$ ) при синтезе композиции по сравнению с атомно-слоевым осаждением  $\text{TiO}_2$  ( $38.0 \text{ нг}\cdot\text{см}^{-2}$ ). Общий прирост массы за один суперцикл составил  $88.6 \text{ нг}\cdot\text{см}^{-2}$ , с каждым последующим  $\text{VOCl}_3/\text{H}_2\text{O}$  субциклом прирост массы постепенно снижался.

Зависимость изменения прироста массы в процессе атомно-слоевого осаждения от времени (количества циклов) имеет линейный характер и высокую воспроизводимость (рис. 7). Угол наклона линии роста 1Ti1VO выше, чем для 1Ti8VO соответственно, скорость роста пленки в первом случае выше.

Методом рентгеновской рефлектометрии получены значения плотности, среднеквадратичной шероховатости и постоянной роста пленок. Покрывают для анализа осаждали при  $115^\circ\text{C}$  с продолжительностью напуска  $\text{VOCl}_3$  и  $\text{TiCl}_4$  — 3 с,  $\text{H}_2\text{O}$  — 4 с, при этом время продувки было 30 с. Постоянная роста 1Ti1VO пленок на естественном оксиде кремния составила  $1.1 \text{ \AA}/\text{суперцикл}$ . Аналогичная величина в процессе атомно-слоевого осаждения  $\text{TiO}_2$  при  $115^\circ\text{C}$  составляла  $0.54 \text{ \AA}/\text{цикл}$ . Постоянная роста 1Ti8VO пленки при  $115^\circ\text{C}$  составляла  $2.7 \text{ \AA}/\text{суперцикл}$ . Величины

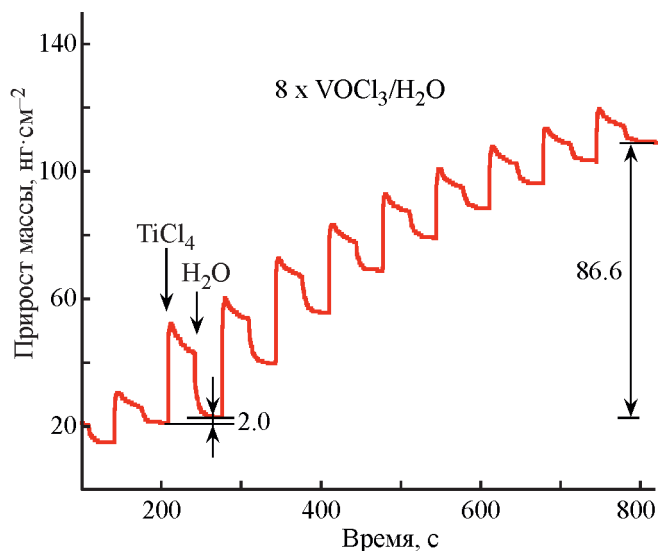


Рис. 6. Изменение массы для одного суперцикла в процессе осаждения титан-ванадиевой оксидной пленки (1Ti8VO) с восемью субциклами  $\text{VOCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ .

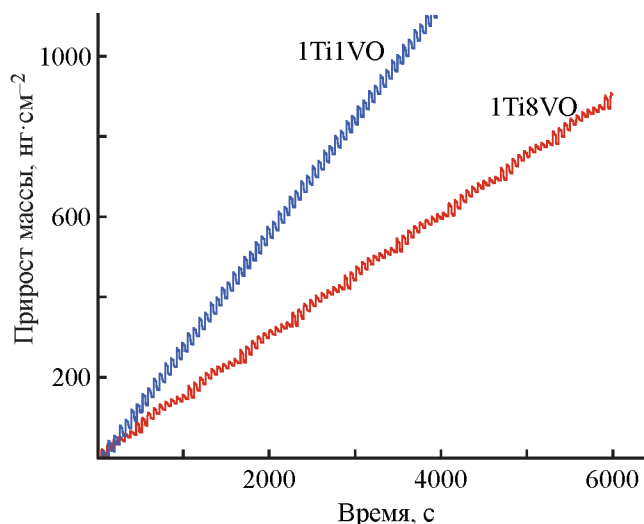


Рис. 7. Прирост массы в зависимости от времени в процессе осаждения титан-ванадиевых оксидных пленок при 115°C.

постоянных роста при синтезе 1Ti1VO и 1Ti8VO, полученные из спектроскопической эллипсометрии, были незначительно ниже и составили 1.05 и 2.6 Å/суперцикл соответственно. Плотность пленок 1Ti1VO составляла 3.5 г·см<sup>-3</sup>, 1Ti8VO — 3.3 г·см<sup>-3</sup>. Для сравнения — плотность аморфной TiO<sub>2</sub> пленки, полученной при той же температуре, была равна 3.70 г·см<sup>-3</sup>. Снижение плотности с увеличением количества VOCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O субциклов в сплаве можно объяснить увеличением атомной концентрации ванадия. Плотность кристаллического V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> составляет 3.35 г·см<sup>-3</sup>. Значение плотности пленки TiO<sub>2</sub>, полученное в данной работе, совпадает с литературными данными для пленок TiO<sub>2</sub>, полученных атомно-слоевым осаждением [33]. Значения постоянной роста (Å/суперцикл), рассчитанные из отношения данных прироста массы микровесов за суперцикл (нг·см<sup>-2</sup>) к данным по плотности (г·см<sup>-3</sup>), хорошо согласуются с измеренными значениями постоянной роста с помощью эллипсометра.

Методом рентгеновской рефлектометрии определили шероховатость полученных пленок. Так, 1Ti1VO пленка толщиной 140.6 Å, полученная осаждением при 115°C, имела шероховатость 3.86 Å, а пленка вида 1Ti8VO, толщиной 356.7 Å, характеризовалась шероховатостью 4.22 Å. Шероховатость пленки TiO<sub>2</sub> толщиной 120.51 Å, синтезированной при той же температуре, была 5.08 Å. Близкие значения данных по шероховатости, как правило, наблюдаются для аморфных пленок. Дифракционный анализ показал, что все полученные при 115°C титан-ванадиевые и диоксидтитановые пленки аморфные, что согласу-

ется с литературными данными по получению пленок TiO<sub>2</sub> методом атомно-слоевого осаждения [33, 34].

Пленки Ti<sub>x</sub>V<sub>y</sub>O<sub>z</sub> для элементного анализа осаждали при 115°C с продолжительностью напуска VOCl<sub>3</sub> и TiCl<sub>4</sub> — 3 с, H<sub>2</sub>O — 4 с и продувки — 30 с. Обзорный рентгенофотоэлектронный спектр 1Ti1VO пленки показал следующий результат: O (49.01 ат%), C (33.33 ат%), V (1.77 ат%), Ti (15.89 ат%); для 1Ti8VO — O (50.21 ат%), C (32.18 ат%), V (7.66 ат%), Ti (9.95 ат%). Рентгенофотоэлектронные спектры были получены без травления ионами Ar<sup>+</sup>. В обоих случаях содержание титана превышало содержание ванадия. Увеличение количества субциклов VOCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O с одного в случае 1Ti1VO до восьми в случае 1Ti8VO привело к увеличению концентрации ванадия в 4 с лишним раза. Несмотря на относительно низкую температуру осаждения, содержание в пленках примеси Cl было ниже предела чувствительности рентгенофотоэлектронного спектрометра (~0.2 ат%). Пленка TiO<sub>2</sub>, полученная при той же температуре, содержала 1.55 ат% хлора. Такое же содержание примеси Cl в пленках TiO<sub>2</sub>, синтезированных при близких температурных условиях, наблюдали и в других работах [35].

При осаждении 1Ti8VO пленок прирост массы после восьми субциклов VOCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O составлял 86.6 нг·см<sup>-2</sup>, что значительно превышало значение прироста массы после одного субцикла TiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O (2.0 нг·см<sup>-2</sup>) (рис. 6). Несмотря на это, содержание Ti в пленках выше содержания V. Отклонение от правила смесей ранее наблюдали и в других работах по атомно-слоевому осаждению оксидных сплавов [32]. Отсюда вытекает, что реальный механизм роста пленок сплава отличается от схемы, представленной на рис. 3. Ранее указывалось, что поверхностные ванадийоксидные группы могут вступать в реакции замещения с парами TiCl<sub>4</sub> [28]. В нашем случае это может происходить во время напуска TiCl<sub>4</sub>, следующего после субцикла VOCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O. Возможность замещения косвенно подтверждается и термодинамическими расчетами для реакции V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 1.5TiCl<sub>4</sub>(г) → 2VOCl<sub>3</sub>(г) + 1.5TiO<sub>2</sub>, где ΔG(115°C) = -36.4 ккал·моль<sup>-1</sup>. Данная реакция термодинамически выгоднее, чем реакция TiCl<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O, где ΔG(115°C) = -22.15 ккал·моль<sup>-1</sup>. Стандартная энтальпия образования анатазного TiO<sub>2</sub> (-938.72 кДж·моль<sup>-1</sup>) почти в 2 раза ниже значения для V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (-431.79 кДж·моль<sup>-1</sup>). Удаление ванадийоксидных групп также возможно в результате взаимодействия с реадсорбированными парами HCl [36]. Термодинамические расчеты применительно к реакции V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 6HCl(г) → 2VOCl<sub>3</sub>(г) + 3H<sub>2</sub>O(г) дают значение ΔG(115°C) = -3.13 ккал·моль<sup>-1</sup>. Указанные реак-

ции с  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{HCl}$  могут способствовать снижению содержания ванадия в осаждаемой пленке.

С применением спектроскопического эллипсометра исследованы оптические свойства пленок  $1\text{Ti}1\text{VO}$  ( $\text{Ti}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ ),  $1\text{Ti}8\text{VO}$  ( $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$ ) и  $\text{TiO}_2$  толщиной 140.6, 356.9 и 120.5 Å (рис. 8). Все пленки осаждали при 115°C. Показатели преломления пленок  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$  и  $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$  при 589 нм составили 2.44, 2.40 и 2.38 соответственно, при этом надо учитывать, что показатель преломления может зависеть от толщины пленки [37, 38]. Значения показателя преломления, полученные в данной работе для  $\text{TiO}_2$ , совпадают с литературными данными [33]. Величина показателя преломления сплавов ниже значения для  $\text{TiO}_2$ . Более того, с увеличением концентрации ванадия в пленке ее показатель преломления снижается, что обусловлено, по-видимому, меньшим показателем преломления аморфного  $\text{V}_2\text{O}_5$ , равным 1.83 [39, 40].

Величины ширины запрещенной зоны для  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$  и  $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$  составили 3.3, 3.05 и 2.85 эВ соответственно. Значение ширины запрещенной зоны, полученное для  $\text{TiO}_2$ , близко к литературным данным [35]. Для сплавов величина ширины запрещенной зоны смещена в сторону значений для  $\text{V}_2\text{O}_5$ , которые в свою очередь могут изменяться в пределах 2.15–2.5 эВ в зависимости от метода осаждения [39]. Соответственно ожидается повышение спектральной чувствительности полученных пленок в видимой части света по сравнению с  $\text{TiO}_2$ .

Полученные в данной работе титан-ванадиевые пленки подвергались термической обработке при 350, 450, 500 и 550°C в течение 2 ч на воздухе. До

термической обработки все пленки имели сплошную гладкую поверхность с низкой шероховатостью, которая не превышала 5 Å.

На снимках поверхности пленки  $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$  толщиной 356.9 Å после отжига при 350°C, полученных на растровом электронном микроскопе, фиксировалось увеличение шероховатости пленки без значительных изменений топографии. На поверхности образца пленки  $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$  после отжига при 450°C можно заметить выросты в виде нанонитей и гребней (рис. 9, а). Длина нанонитей изменялась от 100 до 300 нм. Средняя длина гребней составляла около 1 мкм. Схожий эффект структурирования ранее наблюдали при синтезе оксидных волокон электроспиннингом золь-гель смеси алкоксидов титана и ванадия при 475°C на воздухе. При этом было показано образование композитных волокон, состоящих из рутильной фазы  $\text{TiO}_2$  и монокристаллов орторомбического  $\text{V}_2\text{O}_5$  [41]. Присутствие двух фаз согласуется с данными фазовой диаграммы системы  $\text{TiO}_2\text{--V}_2\text{O}_5$ . При нагреве до 450°C данные оксиды не образуют комплексных оксидов или твердых растворов [42]. Отжиг пленки с низким содержанием ванадия ( $\text{Ti}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ ) при 450°C не привел к каким-либо заметным изменениям на поверхности. Данное поведение, возможно, связано с низким содержанием ванадия, а также относительно малой толщиной отжигаемой пленки (140.62 Å). Можно также отметить зернистую структуру подложки с размером частиц, варьирующимся в пределах 10–80 нм (рис. 9, а). Эти наночастицы могут иметь структуру типа ядро–оболочка, где ядром является диоксид титана, а оболочкой — оксид ва-

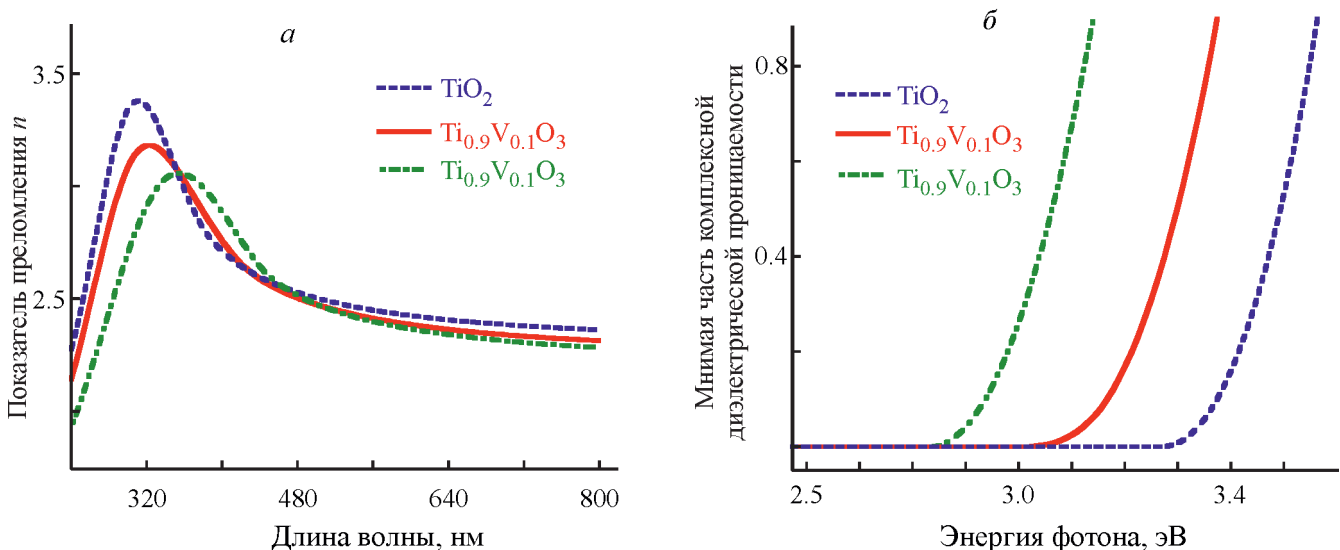


Рис. 8. Зависимость показателя преломления от длины волны (а) и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости от энергии фотона (б).



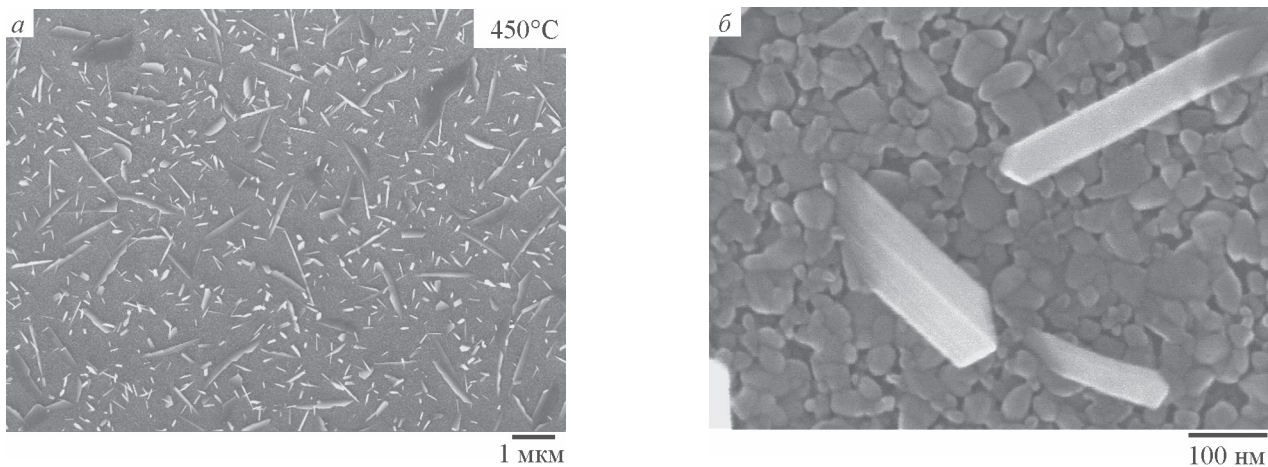


Рис. 9. Поверхность кремниевой подложки с пленкой  $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$  после отжига на воздухе в течение 2 ч при различном увеличении.

надия. Данные структуры могут формироваться благодаря разнице значений свободной энергии  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{TiO}_2$ , которые составляют  $\sim 8.5 \cdot 10^{-6}$  Дж·см $^{-2}$  и  $(28-38) \cdot 10^{-6}$  Дж·см $^{-2}$  соответственно [43]. Формирование наноструктур ядро-оболочка можно охарактеризовать как смачивание одного твердого тела другим, вызванное силами поверхностного натяжения [44, 45]. В зависимости от концентрации ванадия его распространение будет происходить до завершения формирования термодинамически стабильного покрытия  $\text{V}_2\text{O}_5$  на  $\text{TiO}_2$  [19]. Высокая мобильность ванадия при нагреве коррелирует с относительно низкой температурой плавления  $\text{V}_2\text{O}_5$   $\sim 690^\circ\text{C}$  и соответственно низкой температурой Таммана ( $209^\circ\text{C}$ ) [46].

Результаты электронно-микроскопических исследований нанонити, полученной отжигом пленки  $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$  при  $450^\circ\text{C}$ , свидетельствуют о ее монокристаллической природе (рис. 10). Электронная дифракционная картина нанонити представляет собой систему выровненных точечных рефлексов, характерных для монокристаллических структур. Параметры решетки нанонити имеют значения 0.58 и 0.4 нм, что согласуется с межплоскостным расстоянием  $\langle 200 \rangle$  и  $\langle 101 \rangle$  орторомбического  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  (JCPDS карты N 89-0612). Это свидетельствует о том, что кристаллы  $\text{V}_2\text{O}_5$  растут вдоль плоскости  $\langle 001 \rangle$ .

После термообработки образца пленки  $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$  при  $500^\circ\text{C}$  (рис. 11, а) на поверхности были зафиксированы нанопроволоки, сепарированные от подложки. Длина некоторых нанонитей достигала  $\sim 50$  мкм, размер и число гранул на подложке заметно снизились. Возможно, наблюдаемая при  $450^\circ\text{C}$  зернистая топография поверхности (рис. 9, б) есть результат неполного фазового разделения  $\text{TiO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ . После отжига при  $550^\circ\text{C}$  (рис. 11, б) на поверхности от-

сутствуют нанопроволоки, и подложка равномерно покрыта наночастицами, характеризующимися средним размером 100 нм. Данные наночастицы, возможно, имеют структуру ядро-оболочка. В ранее опубликованных работах отмечали переход монокристаллических нанонитей  $\text{V}_2\text{O}_5$  на стеклянной подложке в кристаллическую пленку  $\text{V}_2\text{O}_5$  в интервале температур  $525-550^\circ\text{C}$  [47, 48]. В то же время известно, что монокристаллические нанонити  $\text{V}_2\text{O}_5$ , полученные отжигом из нанопорошка оксида ванадия, термически стабильны до  $630^\circ\text{C}$  [27]. Это свидетельствует о влиянии материала подложки как на формирование нанонитей, так и на их стабильность при высоких температурах. В связи с этим возможно,

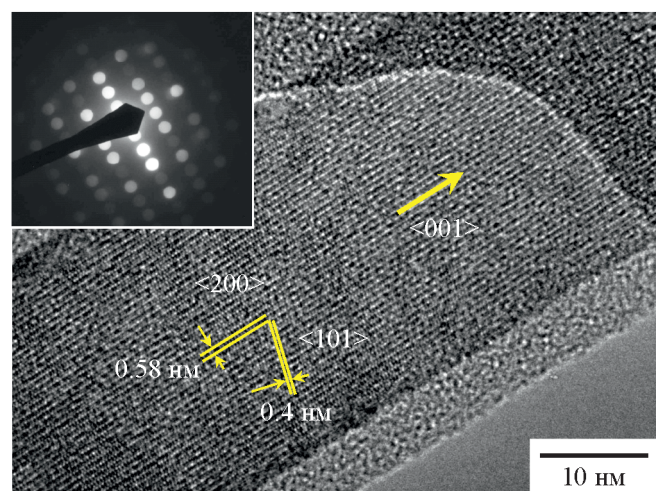


Рис. 10. Изображение поверхности нити, полученное на просвечивающем электронном микроскопе, и электронная дифракционная картина (вставка) нити после отжига пленки  $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$  при  $450^\circ\text{C}$  в течение 2 ч на воздухе.

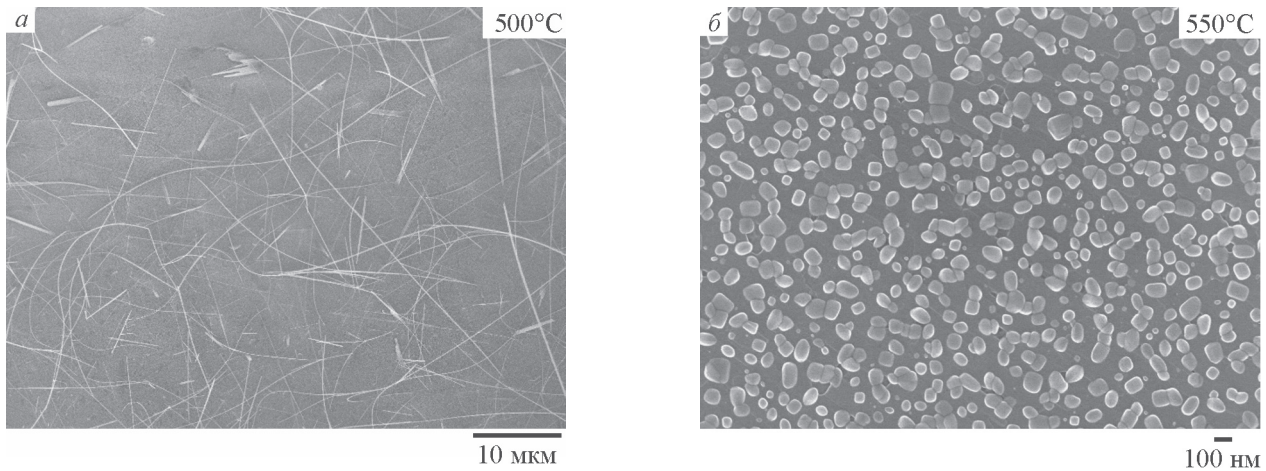


Рис. 11. Изображение поверхности кремниевой подложки с пленкой  $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$  после отжига на воздухе в течение 2 ч при различных температурах.

что разложение нанонитей связано с эффектом минимизации поверхностного натяжения. В нашем случае на поверхности кремниевой подложки имеется слой оксида ( $\text{SiO}_x$ ), который характеризуется значением свободной энергии  $\sim 60 \cdot 10^{-6}$  Дж·см $^{-2}$  [43].

Спектры комбинационного рассеяния образцов  $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$  после термообработки при 450, 500 и 550°C (рис. 12) показали присутствие кристаллических фаз анатазного  $\text{TiO}_2$  [49] и орторомбического монокристаллического  $\text{V}_2\text{O}_5$  [50]. Присутствие

монокристаллов  $\text{V}_2\text{O}_5$  согласуется с результатами исследований, проведенных с использованием просвечивающего электронного микроскопа. Близкое расположение пиков, отнесенных к анатазной модификации  $\text{TiO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ , затрудняет анализ полученных данных. Самые интенсивные пики  $\text{V}_2\text{O}_5$  наблюдали при 450°C. Отжиг при 550°C привел к снижению интенсивности пиков  $\text{V}_2\text{O}_5$ , что согласуется с наблюдаемым разрушением нанонитей и образованием наночастиц (рис. 11, б). В отличие от предыдущих

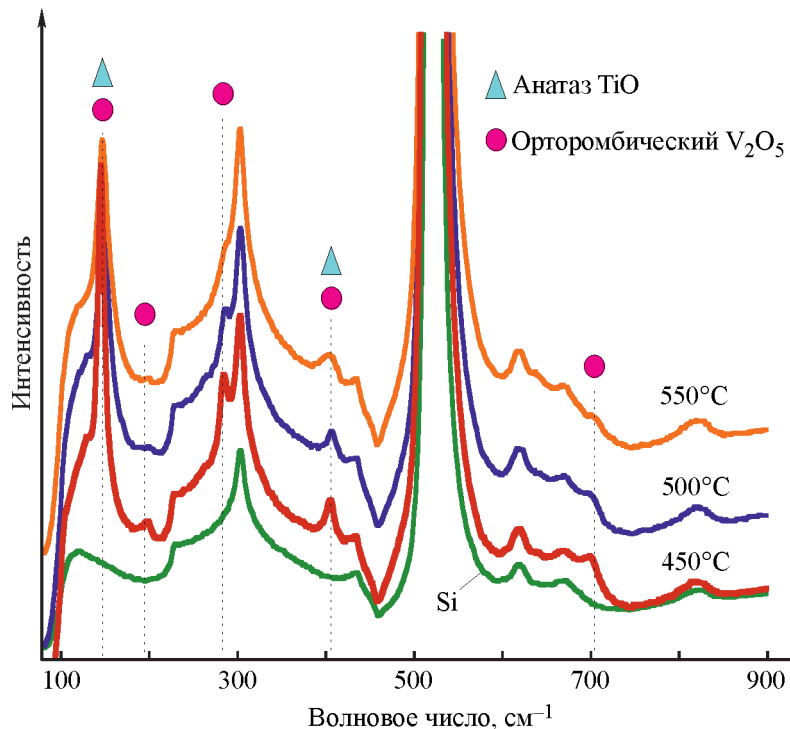


Рис. 12. Рамановские спектры пленок  $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$  после отжига при 450, 500 и 550°C в течение 2 ч на воздухе в сравнении со спектром подложки Si  $\langle 100 \rangle$  без покрытия.

работ по синтезу золь-гель методом  $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  композитных нитей [41], пиков, ассоциированных с рутильной фазой  $\text{TiO}_2$ , при значениях волновых чисел 235, 612, 445 и  $836\text{ см}^{-1}$  [51] обнаружено не было. Спектр пленки после отжига при  $350^\circ\text{C}$  был идентичен спектру кремниевой подложки.

Ранее было показано, что монокристаллические нити  $\text{V}_2\text{O}_5$  можно получить спонтанной самоорганизацией аморфных пленок оксида ванадия на стеклянной подложке отжигом на воздухе при  $500^\circ\text{C}$  [47, 48] или отжигом порошков  $\text{V}_2\text{O}_5$  при  $600\text{--}630^\circ\text{C}$  [27]. В этих случаях структурные изменения связаны со снижением свободной энергии поверхности [27, 48]. Наблюдаемый рост монокристаллов  $\text{V}_2\text{O}_5$  при более низкой температуре  $450^\circ\text{C}$ , возможно, стимулирован темплетным эффектом сегрегированного анатазного  $\text{TiO}_2$ . Этому может способствовать близость параметров решетки поверхностных плоскостей  $\langle 001 \rangle$  и  $\langle 010 \rangle$  анатазного  $\text{TiO}_2$  с плоскостью  $\langle 010 \rangle$  кристаллического  $\text{V}_2\text{O}_5$  [52, 53]. Возможный рост кристаллического  $\text{V}_2\text{O}_5$  на анатазном  $\text{TiO}_2$  через топотактический переходный слой оксида ванадия ранее отмечался в литературе [52].

Полученные отжигом при  $450^\circ\text{C}$  композитные пленки, можно полагать, будут характеризоваться улучшенными фотокаталитическими свойствами за счет переходного слоя в гетероструктуре между анатазным  $\text{TiO}_2$  и монокристаллическим  $\text{V}_2\text{O}_5$  [54]. Ранее отмечалось, что синтез полупроводниковых композитов, содержащих многокомпонентные или многофазные гетеропереходы, является эффективной стратегией разработки высокоактивных фотокаталитических систем [21, 55].

### Выводы

Атомно-слоевое осаждение титан-ванадиевых оксидных пленок  $\text{Ti}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$  и  $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$  продемонстрировано с использованием галогенидов  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{VOCl}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . *In situ* мониторинг процесса осаждения при  $115^\circ\text{C}$  позволил установить линейность роста тройного сплава с количеством циклов и самоограничиваемость поверхностных реакций. Мониторинг изменения массы также показал, что при  $115^\circ\text{C}$  рост пленки  $\text{V}_2\text{O}_5$  в процессе атомно-слоевого осаждения ограничивается одним монослоем. Анализ результатов рентгенофотоэлектронной спектроскопии и данных по изменению массы образцов свидетельствует о том, что процесс осаждения протекает с частичным травлением ванадия. Несмотря на относительно низкую температуру осаждения, содержание примесей атомов хлора в пленках было ниже

чувствительности метода рентгенофотоэлектронной спектроскопии ( $\sim 0.2\text{ ат}\%$ ). Полученные пленки имели суженную ширину запрещенной зоны по сравнению со значениями для  $\text{TiO}_2$ . Термическая обработка на воздухе пленок  $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$  привела к формированию на поверхности наноструктур, которые невозможно получить с помощью атомно-слоевого осаждения напрямую. После отжига на воздухе при  $450^\circ\text{C}$  на поверхности образовались гетероструктуры, состоящие из анатазного  $\text{TiO}_2$  и выростов монокристаллических нитей  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Образование монокристаллов связывали с высокой мобильностью ионов ванадия, а также темплетным эффектом кристаллических зерен  $\text{TiO}_2$ . При  $500^\circ\text{C}$  на поверхности образовались нанопроволоки  $\text{V}_2\text{O}_5$  длиной до десятков микрометров, сепарированные от подложки. При увеличении температуры отжига до  $550^\circ\text{C}$  поверхность была покрыта только наночастицами. Полученные при  $450$  и  $550^\circ\text{C}$  наночастицы, возможно, представляют собой структуры ядро-оболочка, где гранула  $\text{TiO}_2$  — ядро, пленка  $\text{V}_2\text{O}_5$  — оболочка. Данная структура может формироваться за счет разницы поверхностного натяжения оксидов.

### Финансирование работы

Работа И. М. Абдулагатова и Д. К. Палчаева выполнена при финансовой поддержке государственного задания FZNZ-2020-0002.

Работа А. М. Максумовой выполнена при финансовой поддержке Программы «УМНИК» Фонда содействия инновациям (Договор 15221ГУ/2020).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

А. И. Абдулагатов провел весовые измерения, атомно-слоевое осаждение пленок и их отжиг, а также анализ экспериментальных данных и написал текст статьи; А. М. Максумова проанализировала изменение массы образцов в процессе атомно-слоевого осаждения и провела расчеты, необходимые для определения механизма поверхностных химических реакций в процессе осаждения  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ti}_x\text{V}_y\text{O}_z$  пленок; Д. К. Палчаев, М. Х. Рабаданов принимали участие в рентгеноструктурном анализе полученных покрытий; И. М. Абдулагатов принял участие в обсуждении полученных экспериментальных результатов, проана-



лизовал оптические характеристики полученных новых материалов.

### Информация об авторах

Абдулагатов Азиз Ильмутдинович, проф., д.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8026-6612>

Максумова Абай Маликовна,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4384-1884>

Палчаев Даур Каирович, проф., д.ф.-м.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3364-5927>

Рабданов Муртазали Хулатаевич, проф., д.ф.-м.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1857-7652>

Абдулагатов Ильмутдин Магомедович, проф.,  
д.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6299-5280>

### Список литературы

- [1] Алесковский В. Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. Л.: Наука, 1976. С. 98–112.
- [2] George S. M. Atomic layer deposition: An overview // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. N 1. P. 111–131. <https://doi.org/10.1021/cr900056b>
- [3] Noman M. T., Ashraf M. A., Ali A. Synthesis and applications of nano-TiO<sub>2</sub>: A review // *Environ. Sci. Pollut. Re.* 2019. V. 26. N 4. P. 3262–3291. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3884-z>
- [4] Lebedev M. S., Khmel S. Ya., Lyulyukin M. N., Petukhova D. E., Barsukov A. V. Low-temperature fabrication of SiO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> core-shell nanowires for photocatalytic application // *Vacuum.* 2019. V. 165. P. 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.03.059>
- [5] Ren W. J., Ai Zh., Jia F., Zhang L., Fan X., Zou Zh. Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO<sub>2</sub> // *Appl. Catal.* 2007. V. 69. N 3–4. P. 138–144. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.06.015>
- [6] Fujishima A., Zhang X. T. Titanium dioxide photocatalysis: Present situation and future approaches // *C. R. Chimie.* 2006. V. 9. N 5–6. P. 750–760. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.02.055>
- [7] Etacheri V., Valentin C. D., Schneider J., Bahnemann D., Pillai S. C. Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments // *J. Photochem. Photobiol., C.* 2015. V. 25. P. 1–29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>
- [8] Dagher R., Drogui P., Robert D. Modified TiO<sub>2</sub> for environmental photocatalytic applications: A review // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. N 10. P. 3581–3599. <https://doi.org/10.1021/ie303468t>
- [9] Tian L., Soum-Glaude A., Volpi F., Salvo L., Berthom G., Coindeau S., Mantoux A., Boichot el R., Lay S., Briz V., Blanquet E. Undoped TiO<sub>2</sub> and nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> thin films deposited by atomic layer deposition on planar and architected surfaces for photovoltaic applications // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2015. V. 33. N 1. P. 01A141-1–01A141-8. <https://doi.org/10.1116/1.4904025>
- [10] Lee A., Libera J. A., Waldman R. Z., Ahmed A., Avila J. R., Elam J. W., Darling S. B. Conformal Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> photocatalytic coatings for sunlight-activated membranes // *Adv. Sustainable Syst.* 2017. V. 1. N 1–2. ID 1600041. <https://doi.org/10.1002/adsu.201600041>
- [11] Pore V., Heikkilä M., Ritala M., Leskelä M., Areva S. Atomic layer deposition of TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> thin films for photocatalytic applications // *J. Photochem. Photobiol., A.* 2006. V. 177. N 1. P. 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.05.013>
- [12] Niemela J. P., Yamauchi H., Karppinen M. Conducting Nb-doped TiO<sub>2</sub> thin films fabricated with an atomic layer deposition technique // *Thin Solid Films.* 2014. V. 551. P. 19–22. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.043>
- [13] Pore V., Ritala M., Leskelä M., Areva S., Järnc M., Järnström J. H<sub>2</sub>S modified atomic layer deposition process for photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films // *J. Mater. Chem.* 2007. V. 17. N 14. P. 1361–1371. <https://doi.org/10.1039/B617307A>
- [14] Su C. Y., Wang L. Ch., Liu W. S., Wang Ch. Ch., Pernget T. P. Photocatalysis and hydrogen evolution of Al- and Zn-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes fabricated by atomic layer deposition // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. N 39. P. 33287–33295. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b12299>
- [15] Pore V., Kivelä T., Ritala M., Leskelä M. Atomic layer deposition of photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films from TiF<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O // *Dalton Trans.* 2008. V. 45. P. 6467–6474. <https://doi.org/10.1039/B809953G>
- [16] Choi J. H., Kwon S. H., Jeong Y. K., Kim Il., Kim K. H. Atomic layer deposition of Ta-doped TiO<sub>2</sub> electrodes for dye-sensitized solar cells // *J. Electrochem. Soc.* 2011. V. 158 N 6. P. B749–B753. <https://doi.org/10.1149/1.3582765>
- [17] Klosek S., Raftery D. Visible light driven V-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its photooxidation of ethanol // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. N 14. P. 2815–2819. <https://doi.org/10.1021/jp004295e>
- [18] Gu D. E., Yang B. C., Hu Y. D. A novel method for preparing V-doped titanium dioxide thin film photocatalysts with high photocatalytic activity under visible light irradiation // *Catal. Lett.* 2007. V. 118. N 3–4. P. 254–259. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9179-5>
- [19] Weckhuysen B. M., Keller D. E. Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis // *Catal. Today.* 2003. V. 78. N 1–4. P. 25–46. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00323-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00323-1)
- [20] Anh L. T., Rai A. K., Thi T. V., Gim J., Kim S., Shin E. Ch., Lee J. S., Kim J. Improving the electrochemical performance of anatase titanium dioxide by vanadium



- doping as an anode material for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2013. V. 243. P. 891–898.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.080>
- [21] *Marschall R.* Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity // *Adv. Funct. Mater.* 2014. V. 24. N 17. P. 2421–2440.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201303214>
- [22] *Михайловский С. В., Жилиева Н. А., Облецова А. А., Ермилова М. М., Орехова Н. В., Малыгин А. А., Ярославцев А. Б.* Влияние состава поверхностных оксидных структур (Mo, Nb, V, Ti)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на окислительное дегидрирование этана в этилен // *ЖПХ*. 2016. Т. 89. № 1. С. 37–43 [*Mikhailovskii S. V., Zhilyaeva N. A., Obletsova A. A., Ermilova M. M., Orekhova N. V., Malygin A. A., Yaroslavtsev A. B.* Effect of the composition of (Mo, Nb, V, Ti)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface oxide structures on the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 1. P. 34–39.  
<https://doi.org/10.1134/S1070427216010055>].
- [23] *Михайловский С. В., Чернов А. С., Миронова Е. Ю., Ермилова М. М., Орехова Н. В., Малыгин А. А.* Влияние состава и строения поверхностного слоя на функциональные свойства композиции ядро (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)–оболочка (VO<sub>x</sub>/TiO<sub>y</sub>) // *ЖПХ*. 2014. Т. 87. № 1. С. 26–34 [*Mikhailovskii S. V., Chernov A. S., Mironova E. Yu., Ermilova M. M., Orekhova N. V., Malygin A. A.* Effect of the composition and structure of the surface layer on the functional properties of a core (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Shell (VO<sub>x</sub>/TiO<sub>y</sub>) composite // *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. N 1. P. 23–30.  
<https://doi.org/10.1134/S1070427214010030>].
- [24] *Дроздов Е. О., Гукова А. Н., Дубровенский С. Д., Малыгин А. А.* Квантово-химический анализ и экспериментальный синтез титан-ванадийсодержащих покрытий на поверхности кремнезема из смеси паров TiCl<sub>4</sub> и VOCl<sub>3</sub> // *ЖОХ*. 2016. Т. 86. № 9. С. 1551–1561 [*Drozhdov E. O., Gukova A. N., Dubrovenskii S. D., Malygin A. A.* Quantum-chemical analysis and experimental synthesis of titanium-vanadium-containing coatings on the silica surface from a mixture of TiCl<sub>4</sub> and VOCl<sub>3</sub> vapors // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86. N 9. P. 2113–2123.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363216090231>].
- [25] *Elam J. W., Groner M. D., George S. M.* Viscous flow reactor with quartz crystal microbalance for thin film growth by atomic layer deposition // *Rev. Sci. Instrum.* 2002. V. 73. N 8. P. 2981–2987.  
<https://doi.org/10.1063/1.1490410>
- [26] *Haber J.* Fifty years of my romance with vanadium oxide catalysts // *Catal. Today*. 2009. V. 142. N 3–4. P. 100–113.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.11.007>
- [27] *Glushenkov A. M., Stukachev V. I., Hassan M. F., Kuvshinov G. G., Liu H. K., Chen Y.* A novel approach for real mass transformation from V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> particles to nanorods // *Cryst. Growth Des.* 2008. V. 8. N 10. P. 3661–3665. <https://doi.org/10.1021/cg800257d>
- [28] *Малыгин А. А.* Синтез многокомпонентных оксидных низкоразмерных систем на поверхности пористого диоксида кремния методом молекулярного наложения // *ЖОХ*. 2002. Т. 72. № 4. С. 617–632 [*Malygin A. A.* Synthesis of multicomponent oxide low-dimensional systems on the surface of porous silicon dioxide using the molecular layering method // *Russ. J. Gen. Chem.* 2002. V. 72. N 4. P. 575–589].
- [29] *Malygin A. A.* Modification of a filler's surface by the molecular layering method // *Composite Interfaces*. 1998. V. 5. N 6. P. 561–569.  
<https://doi.org/10.1163/156855498X00072>
- [30] *Aarik J., Aidla A., Mändar H., Uustare T.* Atomic layer deposition of titanium dioxide from TiCl<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O: Investigation of growth mechanism // *Appl. Surf. Sci.* 2001. V. 172. N 1–2. P. 148–158.  
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00842-4](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00842-4)
- [31] *Malkov A. A., Sosnov E. A., Osipenkova O. V., Malygin A. A.* Synthesis and transformations of Ti-containing structures on the surface of silica gel // *Appl. Surf. Sci.* 1997. V. 108. N 1. P. 133–139.  
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(96\)00568-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)00568-5)
- [32] *Elam J. W., George S. M.* Growth of ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloy films using atomic layer deposition techniques // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. N 4. P. 1020–1028.  
<https://doi.org/10.1021/cm020607+>
- [33] *Piercy B. D., Leng C. Z., Losego M. D.* Variation in the density, optical polarizabilities, and crystallinity of TiO<sub>2</sub> thin films deposited via atomic layer deposition from 38 to 150°C using the titanium tetrachloride-water reaction // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2017. V. 35. N 3. ID 03E107. <https://doi.org/10.1116/1.4979047>
- [34] *Aarik J., Aidla A., Uustare T., Sammelselg V.* Morphology and structure of TiO<sub>2</sub> thin-films grown by atomic layer deposition // *J. Cryst. Growth*. 1995. V. 148. N 3. P. 268–275.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(94\)00874-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(94)00874-4)
- [35] *Aarik J., Aidla A., Kiisler A. A., Uustare T., Sammelselg V.* Effect of crystal structure on optical properties of TiO<sub>2</sub> films grown by atomic layer deposition // *Thin Solid Films*. 1997. V. 305. N 1–2. P. 270–273.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00135-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00135-1)
- [36] *Малыгин А. А., Волкова А. Н., Кольцов С. И., Алексковский В. Б.* Взаимодействие хромсодержащего кремнезема с хлористым водородом // *ЖОХ*. 1972. Т. 42. № 11. С. 2373–2375 [*Malygin A. A., Volkova A. N., Kol'tsov S. I., Alekskovskii V. B.* Reaction of chromium-containing silicon with hydrogen-chloride // *Russ. J. Gen. Chem.* 1972. V. 42. N 11. P. 2373–2375].
- [37] *Triani G., Campbell J. A., Evans P. J., Davis J., Latella B. A., Burford R. P.* Low temperature atomic

- layer deposition of titania thin films // *Thin Solid Films*. 2010. V. 518. N 12. P. 3182–3189.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.09.010>
- [38] *Iatsunskiy I., Pavlenko M., Viter R., Jancelewicz M., Nowaczyk G., Baleviciute I., Załęski K., Jurga S., Ramanavicius A., Smyntyna V.* Tailoring the structural, optical, and photoluminescence properties of porous silicon/TiO<sub>2</sub> nanostructures // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. N 13. P. 7164–7171.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01670>
- [39] *Schneider K.* Optical properties and electronic structure of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and VO<sub>2</sub> // *J. Mater Sci: Mater Electron*. 2020. V. 31. P. 10478–10488.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-020-03596-0>
- [40] *Raja S., Subramani G., Bheeman D., Rajamani R., Bellan Ch. Sh.* Structural and optical properties of vacuum evaporated V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films // *Optik*. 2016. V. 127. N 1. P. 461–464.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.08.045>
- [41] *Ostermann R., Li D., Yin Y., McCann J. T., Xia Y.* V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanorods on TiO<sub>2</sub> nanofibers: A new class of hierarchical nanostructures enabled by electrospinning and calcination // *Nano Lett*. 2006. V. 6. N 6. P. 1297–1302. <https://doi.org/10.1021/nl060928a>
- [42] *Habel D., Goerke O., Tovar M., Kondratenko E. V.* Phase relations in the system TiO<sub>2</sub>–V<sub>2</sub>O<sub>x</sub> under oxidizing and reducing conditions // *J. Phase Equilib. Diffus*. 2008. V. 29. N 6. P. 482–487.  
<https://doi.org/10.1007/s11669-008-9391-z>
- [43] *Overbury S. H., Bertrand P. A., Somorjai G. A.* Surface composition of binary-systems — prediction of surface phase-diagrams of solid-solutions // *Chem. Rev*. 1975. V. 75. N 5. P. 547–560.  
<https://doi.org/10.1021/cr60297a001>
- [44] *Haber J.* The role of surfaces in the reactivity of solids // *Pure Appl. Chem*. 1984. V. 56. N 12. P. 1663–1676.  
<https://doi.org/10.1351/pac198456121663>
- [45] *Haber J., Machej T., Czeppe T.* The phenomenon of wetting at solid solid interface // *Surf. Sci*. 1985. V. 151. N 1. P. 301–310.  
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(85\)90468-6](https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90468-6)
- [46] *Chen K. D., Bell A. T., Iglesia E.* Kinetics and mechanism of oxidative dehydrogenation of propane on vanadium, molybdenum, and tungsten oxides // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. N 6. P. 1292–1299.  
<https://doi.org/10.1021/jp9933875>
- [47] *Zou C. W., Fan L., Chen R., Yan X., Yan W., Pan G., Wu Z., Gaoet W.* Thermally driven V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocrystal formation and the temperature-dependent electronic structure study // *Crystengcomm*. 2012. V. 14. N 2. P. 626–631. <https://doi.org/10.1039/C1CE06170D>
- [48] *Zou C. W., Yan X. D., Patterson D. A., Emanuelsson E. A., Bianb J. M., Gao W.* Temperature sensitive crystallization of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: From amorphous film to beta-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanorods // *Crystengcomm*. 2010. V. 12. N 3. P. 691–693.  
<https://doi.org/10.1039/B916614A>
- [49] *Zhang J., Xu Q., Feng Zh., Li C.* Environmentally benign photocatalysts: Applications of titanium oxide-based materials. Canada, Springer, 2010. P. 153–184.  
[https://doi.org/10.1007/978-0-387-48444-0\\_6](https://doi.org/10.1007/978-0-387-48444-0_6)
- [50] *Su Q., Liu X. Q., Ma H. L., Guo Y. P., Wang Y. Y.* Raman spectroscopic characterization of the microstructure of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films // *J. Solid State Chem*. 2008. V. 12. N 7–8. P. 919–923.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-008-0515-5>
- [51] *Zhang J., Li M., Feng Zh., Chen J., Li C.* UV Raman spectroscopic study on TiO<sub>2</sub>. I. Phase transformation at the surface and in the bulk // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. N 2. P. 927–935.  
<https://doi.org/10.1021/jp0552473>
- [52] *Vejux A., Courtine P.* Interfacial reactions between V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and TiO<sub>2</sub> (anatase) — role of structural-properties // *J. Solid State Chem*. 1978. V. 23. N 1–2. P. 93–103.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(78\)90055-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(78)90055-5)
- [53] *Vejux A., Courtine P.* TEM Study of interfacial relationships in the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–TiO<sub>2</sub>(anatase) system // *J. Solid State Chem*. 1986. V. 63. N 2. P. 179–190.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90169-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90169-6)
- [54] *Wang Y., Su Y. R., Qiao L., Liu L. X., Su Q., Zhu C. Q., Liuet X. Q.* Synthesis of one-dimensional TiO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> branched heterostructures and their visible light photocatalytic activity towards rhodamine B // *Nanotechnology*. 2011. V. 22. N 22. ID 225702.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/22/225702>
- [55] *Wang H. L., Zhang L., Chen Zh., Hu J., Li Sh., Wang Zh., Liu J., Wang X.* Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances // *Chem. Soc. Rev*. 2014. V. 43. N 15. P. 5234–5244.  
<https://doi.org/10.1039/C4CS00126E>