

TiO₂/Au 复合薄膜的制备及其在平板电极的应用

梅玉盈^{1,2}, 雷 兵^{1,2}, 潘 瑶^{1,2}, 罗一鸣^{1,2}, 杨开勇^{1,2}, 贾永雷^{1,2}

(1. 国防科技大学前沿交叉学科学院, 长沙 410073; 2. 国防科技大学南湖之光实验室, 长沙 410073)

摘 要: 针对当前半球谐振陀螺平板电极表面吸附有机杂质问题, 利用 TiO₂ 薄膜的光催化性质, 设计了一种 TiO₂/Au 复合薄膜结构以减弱平板电极表面有机物的存在, 提高平板电极表面薄膜质量。通过射频磁控溅射法在熔融石英衬底上制备了不同厚度(80~327 nm)的 TiO₂ 薄膜, 利用表征手段对 TiO₂ 薄膜的晶体结构、晶粒大小、表面形貌、吸光特性和光催化性能进行研究, 结果表明: 厚度为 240 nm 的 TiO₂ 薄膜具有较好的结晶度, 合适的晶粒尺寸, 最小的禁带宽度, 从而具有最佳光催化活性。最后通过实验验证 TiO₂/Au 复合薄膜结构的平板电极的力学性能和光催化性, 结果表明: TiO₂/Au 复合薄膜满足平板电极表面膜层结合力要求, 有助于提升表面膜层的耐摩擦性能, 同时具有优异的降解有机物的性能, 能够减小有机杂质对电容均匀性的影响, 为高精度谐振陀螺的研制提供技术支撑。

关键词: 谐振陀螺; 平板电极; 二氧化钛薄膜; 光催化; 自清洁

中图分类号: O484; V241.5+54

文献标志码: A

文章编号: 0454-5648(2024)10-3263-10

网络出版时间: 2024-08-28



陀螺仪是测量载体相对于惯性空间转动速率和转动角度的传感器, 其性能决定了惯性导航系统精度的理论上限, 其中半球谐振陀螺(HRG)作为典型的哥氏振动陀螺之一具有极其重要的军事意义和广阔的应用前景^[1], 其制备工艺包括谐振子的超精密加工、化学抛光、调平、镀膜、以及谐振子与平板电极的精密装配和真空处理^[2]。国内目前研制半球谐振陀螺通常采用 2 件套式平板电极结构, 谐振器的工作依赖于谐振子与平板电极之间的静电驱动和

电容检测, 二者之间的间隙通常在 20~150 μm, 具体模型如图 1 所示。

当平板电极表面吸附有机杂质时, 间隙电容将产生变化, 进而引起激励检测信号波动, 影响陀螺的精度和可靠性, 因此, 其表面洁净度是影响半球谐振陀螺性能的关键因素。平板电极是由熔融石英玻璃加工而成, 经过抛光、镀膜、刻蚀等工艺处理, 在表面制备出激励和检测电极。镀膜前, 加工后的熔融石英基片可以通过去离子水、强酸和有机溶剂

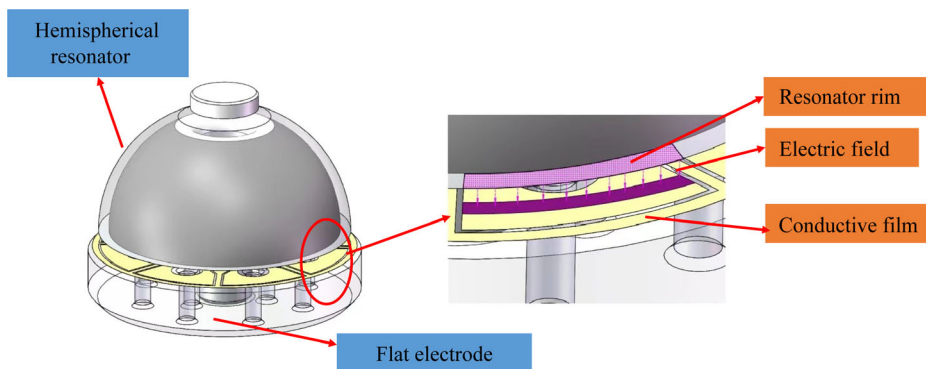


图 1 半球谐振陀螺工作方式示意图

Fig. 1 Schematic diagram of hemisphere resonant gyroscope operation

收稿日期: 2024-04-26。 修订日期: 2024-05-26。

基金项目: 国家自然科学基金(62103423); 湖南省自然科学基金(2023JJ30638)。

第一作者: 梅玉盈(1999—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 贾永雷(1987—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2024-04-26. Revised date: 2024-05-26.

First author: MEI Yuying (1999—), female, Master candidate.

E-mail: 873527614@qq.com

Correspondent author: JIA Yonglei (1987—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: jia Yonglei17@nudt.edu.cn

清除残留的颗粒和有机物。但在镀膜、刻蚀以及后期的装配和老化等过程中,平板电极表面仍然会吸附新的有机杂质,此时的杂质很难通过常规的清洗方法去除。1977年, Frank 等^[3]发现利用 TiO₂ 光催化剂可以将有机物污染物降解为小分子 CO₂ 和 H₂O, 引领了 TiO₂ 光催化剂在降解有机污染物方面的应用。近几十年来, TiO₂ 薄膜在汽车工业、环境保护、医疗卫生、建筑材料等方面的应用受到了研究者们广泛的关注,但是关于 TiO₂ 薄膜在高精密仪器中的应用研究还较少。因此,本工作尝试设计制备一种 TiO₂/Au 复合薄膜结构的平板电极,期望利用 TiO₂ 的优异光催化性降解平板电极表面的有机杂质。

制备 TiO₂ 薄膜的方法多样,包括化学气相沉积^[4]、溶胶-凝胶法^[5]、液相沉积法^[6]以及磁控溅射法^[7],其中磁控溅射法制备的薄膜具有附着力强、膜层均匀性好、实验可重复等优点,符合谐振陀螺平板电极对表面膜层的要求。TiO₂ 薄膜的光催化原理为:在光照下,价带中的电子吸收光子跳跃到导带,空穴留在价带,生成的电子和空穴一部分进行重组以热或光的形式消散,未经历复合的电子和空穴与 O₂ 和 H₂O 发生还原以及氧化反应生成自由基,最后自由基将薄膜的表面吸附的有机化合物降解为小分子 CO₂ 和 H₂O^[8]。因此,影响着光生电子-空穴对的生成和成功分离的薄膜厚度对薄膜的光催化性能产生着重要影响^[9]。目前,关于 TiO₂ 薄膜膜层厚度对光催化效果的影响尚未得到充分研究,同时由于基底材料和镀膜方法的差异,报道的最佳厚度存在较大差异^[10–14]。

本工作首先采用射频磁控溅射法在熔融石英基底上制备不同厚度的 TiO₂ 薄膜,利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis)、光催化反应仪等技术对薄膜进行表征,详细分析 TiO₂ 薄膜的晶体结构、晶粒大小、表面形貌和吸光特性对光催化性能的影响,确定适用于平板电极表面的 TiO₂ 薄膜最佳厚度。最后设计制备出 TiO₂/Au 复合薄膜结构的平板电极,利用纳米压痕仪、纳米划痕仪、光催化反应仪等技术对平板电极表面膜层进行表征,验证 TiO₂/Au 复合薄膜结构的平板电极在结合力、耐磨擦性能和光催化自清洁性能方面的卓越表现。

1 实验

1.1 样品制备

1.1.1 TiO₂ 薄膜的制备

采用射频磁控法溅射

TiO₂ 靶材(纯度为 99.99%,质量分数,下同,购买自泰州森特材料科技有限公司)在熔融石英基片上制备 TiO₂ 薄膜,包括使用无水乙醇(分析纯,购买自国药集团化学试剂有限公司)和超纯水分别进行超声清洗 20 min。镀膜时设置溅射功率为 100 W,溅射气体为 Ar 气(纯度 99.99%,购买自长沙高科气体有限公司),气体流量为 300 mL/min,溅射气压为 2 Pa,沉积温度为室温,真空度为 5×10^{-4} Pa,溅射时间分别为 1 500、2 700、3 600、4 500、6 000 s 制备出厚度为 80、140、190、240、327 nm (样品编号依次为样品 a~样品 e)的 TiO₂ 薄膜。为了确保薄膜厚度均匀,基片以 50 r/min 的速率自转,每次正式镀膜前进行 200 s 的预溅射以去除 TiO₂ 靶材表面的污染物(后续采取同样操作)。完成镀膜实验后,将样品置入真空退火炉中进行热处理,在大气气氛中以 4 °C/min 的升温速率至 500 °C,恒温保持 1 h,自然冷却至室温。

1.1.2 平板电极的制备 基片的前期清洗工作和 1.1.1 节论述一致,分别采用直流溅射法和射频溅射法溅射 Cr 靶材和 Au 靶材(纯度为 99.99%,购买自泰州森特材料科技有限公司)制备 Cr 薄膜和 Au 薄膜。其中 Au 薄膜作为导电膜,由于 Au 与熔融石英基底的结合力较差,在溅射 Au 薄膜之前会先溅射一层较薄的 Cr 薄膜作为过渡层,增加 Au 薄膜与基底的结合力。因此,先设置 Cr 靶材的溅射功率为 190 W,溅射气体为 Ar 气,气体流量为 54 mL/min,溅射气压为 0.5 Pa,沉积温度为室温,真空度为 2×10^{-4} Pa 左右,溅射时间为 400 s,在样品 1 和样品 2 的基底表面制备出 40 nm 的 Cr 薄膜。之后设置 Au 靶材的溅射功率为 200 W,溅射气体为 Ar 气,气体流量为 49 mL/min,溅射气压为 0.49 Pa,沉积温度为室温,真空度为 2×10^{-4} Pa 左右,溅射时间为 1 500 s,在样品 1 和样品 2 的 Cr 薄膜表面制备出厚度为 260 nm 的 Au 薄膜,为了确保均匀的薄膜厚度,基片以 20 r/min 的速率公转。最后通过刻蚀工艺处理在样品 1 和样品 2 的表面制备出激励和检测电极,将刻蚀之后的样品 2 经过清洗,在 Au 薄膜表面制备最佳厚度的 TiO₂ 薄膜(工艺参数与 1.1.1 一致)并进行热处理,2 个平板电极的具体剖面结构如图 2 所示。

1.2 样品表征

采用德国 Bruker 公司的 DEKTAK XT 型台阶仪表征样品的厚度;采用荷兰 Panalytical 公司的 Empyren 型 X 射线衍射仪表征样品的物相结构;采用捷克 TESCAN 公司的 CLARA 型的扫描电子显微

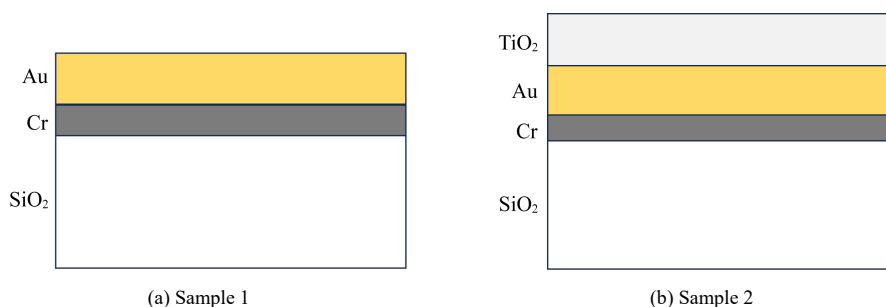


图 2 平板电极的剖面结构

Fig. 2 Cross-sectional structures of the planar electrode

镜(加速电压为 20 keV)表征样品的微观形貌;采用德国 Bruker 公司的 Dimension Icon 型原子力显微镜表征薄膜的表面形貌和粗糙度;采用日本岛津公司的 UV-3600 型紫外-可见分光光度计表征样品的吸光度;采用上海华玺公司的 HUAXI-GHX-V 型光催化反应仪和日本岛津公司的 UV-3600 型紫外-可见分光光度计表征样品的光催化效率;采用德国 Bruker 公司的 Hysitron TI 950 型纳米压痕仪/划痕仪表征平板电极的硬度、弹性模量和结合力。

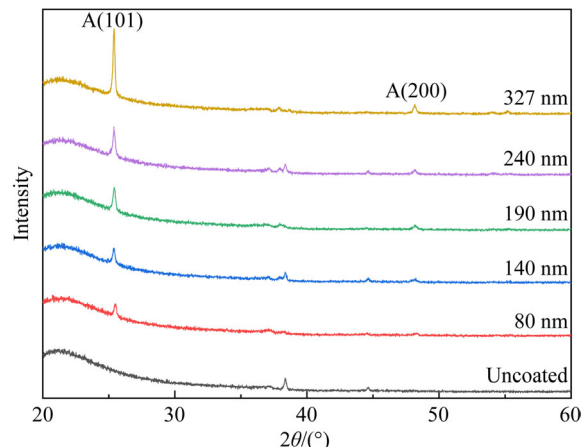
1.3 光催化实验

不同厚度 TiO_2 薄膜的光催化性能是通过样品 a~样品 e 对甲基橙溶液(质量浓度为 4 mg/L)的降解率确定。根据 Lambert-Beer 定律,甲基橙溶液的浓度与其在 464 nm 处的吸光度成线性关系,光催化反应后此处的吸光度越低,样品的降解率越高,光催化性能越好。具体实验过程为:利用分光光度计测量甲基橙溶液的吸收光谱,记录 464 nm 处的吸光度值 A_0 作为初始值;利用移液器将 20 mL 的溶液和样品 a~样品 e 以及空白基底分别放入 6 个相同的试管中;在未开启汞灯的情况下,使用磁力转子搅拌溶液 30 min 达到吸附-脱附平衡;开启光催化反应仪中的 300 W 汞灯(波长为 365 nm)模拟紫外线照射情况,2 h 后关闭汞灯取出试管中的甲基橙溶液,使用分光光度计测量反应后溶液的吸收光谱,记录 464 nm 处的吸光度值 A ,根据 464 nm 处吸光度的下降率表征甲基橙溶液的降解率。

2 结果与讨论

2.1 物相结构

图 3 为不同厚度样品 a~样品 e 的 XRD 谱。由图 3 可见,基片只在衍射角为 37° 和 44° 左右出现微弱的衍射峰。随着 TiO_2 薄膜厚度的增加,在 XRD 谱中出现了对应于锐钛矿相的(101)晶面和(200)晶面的衍射峰,(101)衍射峰的强度也显著增加。根据 Scherrer 公式,通过样品 a~样品 e (101)晶面的衍射



A represents the Anatase crystal structure.

图 3 不同厚度 TiO_2 薄膜样品的 XRD 谱Fig. 3 XRD patterns of TiO_2 thin film samples with different thicknesses

峰计算薄膜的平均晶粒尺寸,结果为 40、44、48、50、68 nm,说明随着薄膜厚度的增加,晶粒尺寸呈现逐渐增大趋势。通过 Jade 软件对测量的 XRD 数据进行全谱拟合,利用式(1)计算得到样品 a~样品 e 的结晶度(ε)分别为 3.3%、6.3%、9.8%、13.4%、13.6%:

$$\varepsilon = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100\% \quad (1)$$

式中: I_c 为结晶峰的积分强度; I_a 为非晶峰的积分强度。这表明随着 TiO_2 薄膜厚度的增加,其结晶完整性逐渐提高。通过 TOPAS 软件,采用 Rietveld 方法对 XRD 结果进行精修计算得到样品 a~样品 e 的晶胞参数如表 1 中所示。

由表 1 中的晶胞参数可知,随着薄膜厚度的增加,垂直于薄膜表面的晶体 a 轴变化较小,平行于薄膜表面晶体 c 轴逐渐变大。这是因为厚度增加时, a 轴往往会保持稳定,不会显著变化。但由于薄膜生长时存在与衬底之间的匹配度差异,薄膜中可能会引入应变,当薄膜的厚度增加时,应变会逐渐累积,在对薄膜热处理的过程中,晶格结构也会发生

调整以适应薄膜的形成, 这些效应可能会导致晶胞参数 c 轴逐渐增大。

表 1 不同厚度 TiO_2 薄膜的晶胞参数

Table 1 Crystal lattice parameters of TiO_2 thin films with different thicknesses

Sample No.	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	$V/\text{\AA}^3$
a	3.767	3.767	9.439	2.506	133.950
b	3.761	3.761	9.452	2.513	133.718
c	3.769	3.769	9.466	2.512	134.456
d	3.769	3.769	9.467	2.512	134.452
e	3.779	3.779	9.474	2.507	135.304

a, b, c represent lattice constants; V represents unit cell volume.

2.2 微观形貌特征

图 4 为不同厚度样品 a~样品 e 的 SEM 照片。由图 4 可见, 薄膜呈现多晶结构。对于 TiO_2 薄膜厚度为 80 nm 的样品 a, 表面颗粒小而均匀, 排列紧密, 表面起伏较小, 随着薄膜厚度的增加, 晶粒变得更加致密, 团聚现象的出现也导致颗粒增大。另外, 根据图 5 中样品 a~样品 e 的 AFM 照片(扫描面积: $1\text{ }\mu\text{m}\times 1\text{ }\mu\text{m}$)观察到, 薄膜表面的微晶呈针状, 垂直于衬底择优生长。原子力显微镜照片也表明,

随着薄膜厚度的增加, 结晶度明显提高, 晶粒逐渐增大, 表面最大的高度起伏不超过 11 nm, 说明制备的薄膜样品具有良好的平整性。通过更大扫描面积($5\text{ }\mu\text{m}\times 5\text{ }\mu\text{m}$)计算出样品 a~样品 e 的表面粗糙度分别为 0.63、0.95、1.08、1.11、1.49 nm。尽管整体粗糙度都较小, 但呈现出逐渐增大的趋势, 这与通过 XRD 谱计算的平均晶粒尺寸大小呈现相同的趋势, 符合表面粗糙度随着晶粒增大而增大的规律。综上所述, 制备的 TiO_2 薄膜都具有光滑的表面形貌、优良的结晶性能、较高的致密度和平整性, 这些特性有利于 TiO_2 薄膜在平板电极表面的应用。

2.3 光学性能

图 6 为不同厚度样品 a~样品 e 的紫外-可见吸收光谱。由图 6 可见, 不同厚度的 TiO_2 薄膜由于干涉现象的出现, 其吸收光谱在 350~800 nm 范围内都发生明显振荡, 这也表明沉积的薄膜具有良好的均匀性。由 XRD 结果分析可知实验制备的 TiO_2 薄膜均为锐钛矿型, 是一种间接带隙半导体, 其禁带宽度可以利用式(2)进行计算。

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^2 \quad (2)$$

其中: α 为吸光系数; ν 为光子频率; h 为 Planck 常数; C 为常数; E_g 为禁带宽度。以 $h\nu$ 为横坐标,

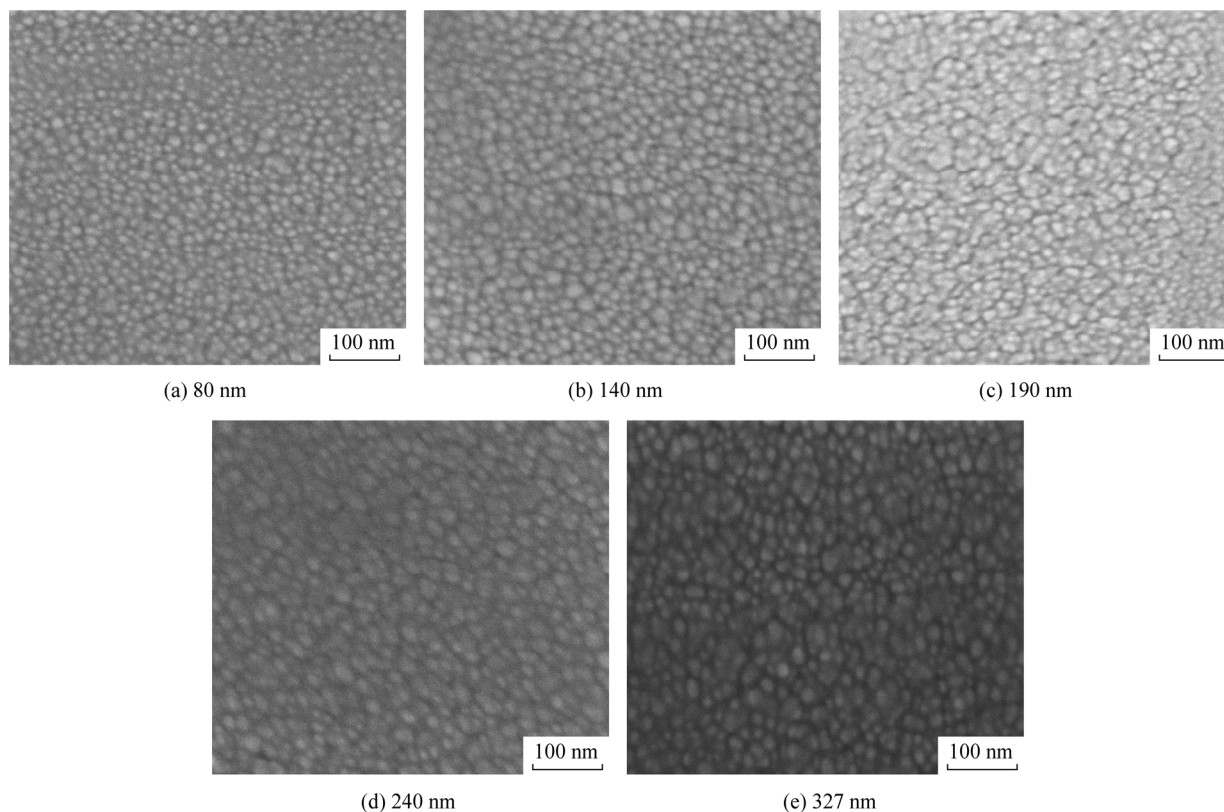
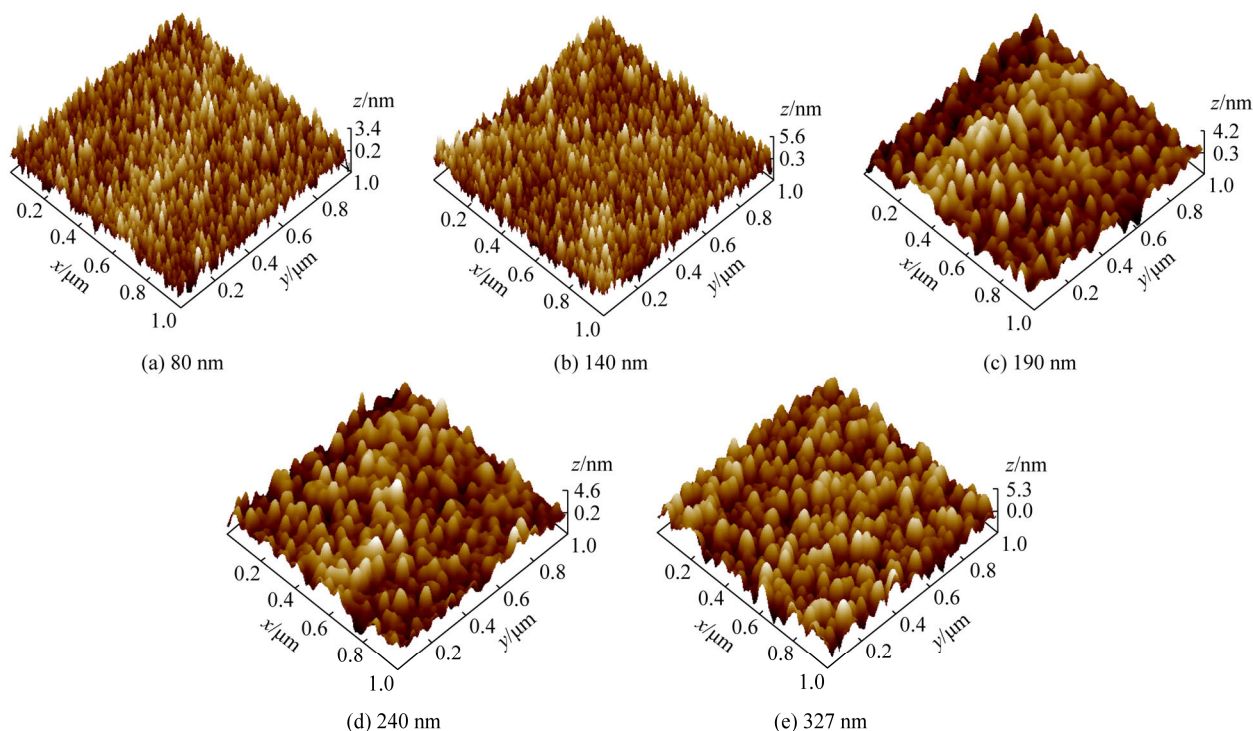
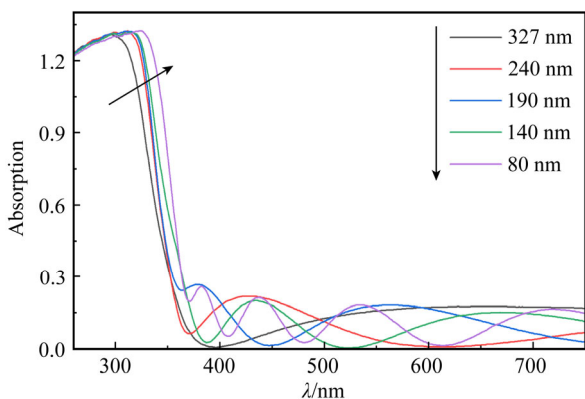


图 4 不同厚度 TiO_2 薄膜样品的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of TiO_2 thin film samples with different thicknesses

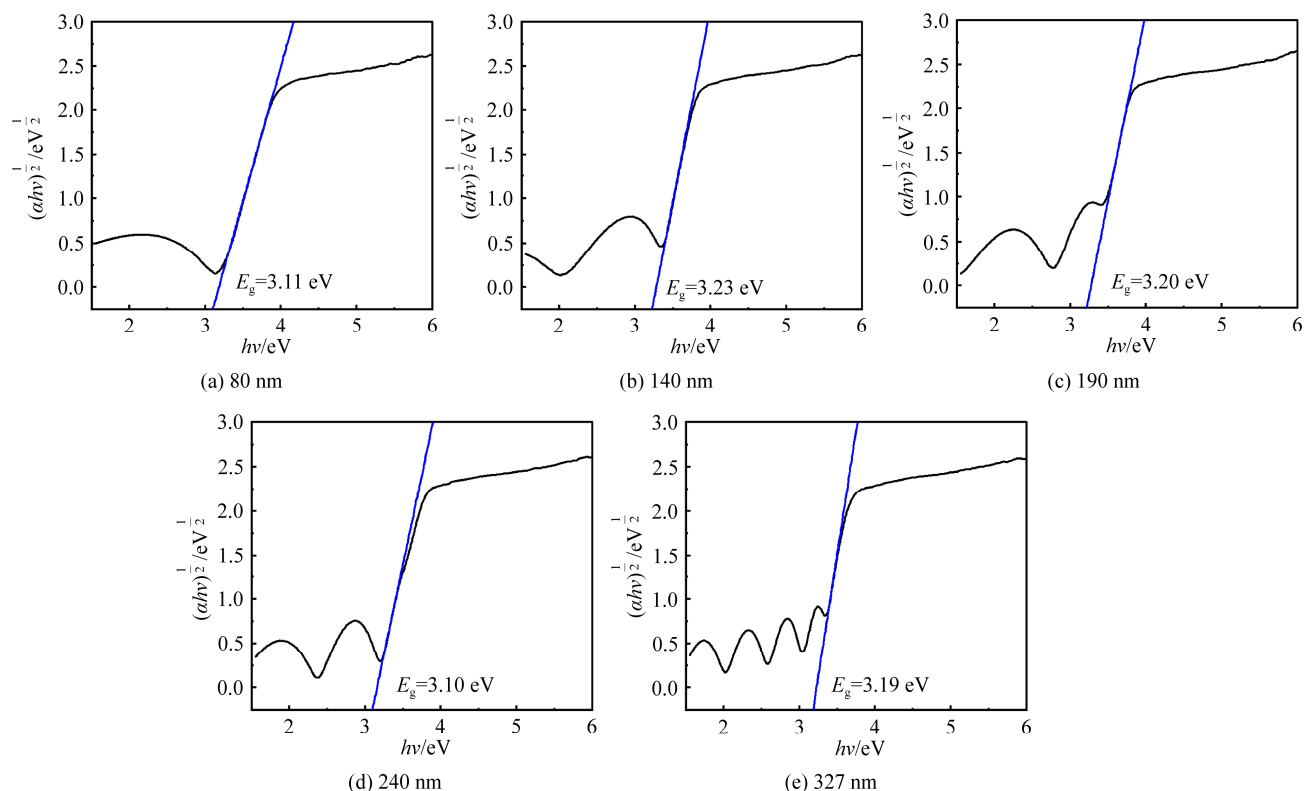
图 5 不同厚度 TiO_2 薄膜样品的 AFM 照片Fig. 5 AFM images of TiO_2 thin film samples with different thicknesses图 6 不同厚度 TiO_2 薄膜样品的紫外-可见吸收光谱Fig. 6 UV-Vis patterns of TiO_2 thin film samples with different thickness

$(\alpha h\nu)^{1/2}$ 为纵坐标绘图,如图 7 所示,计算出样品 a~样品 e 的带隙分别为 3.11、3.23、3.20、3.10、3.19 eV。其中厚度为 240 nm 的 TiO_2 薄膜禁带宽度最小,可见光范围内的吸收能力更强,可以产生更多的光生电子空穴,此外,较窄的禁带宽度通常也伴随着较长的光生载流子寿命和较快的电子传输速率,可以提高薄膜的光催化活性。因此,厚度为 240 nm 的 TiO_2 薄膜应用在平板电极表面时,将平板电极浸润于超纯水中,通过紫外光的照射,可以最大程度地利用光催化反应降解表面吸附的有机污染物。

2.4 光催化性能

图 8a 为不同厚度样品 a~样品 e 光催化 2 h 后甲基橙溶液的吸收光谱。由图 8a 计算出样品 a~样品 e 对甲基橙溶液的降解率如图 8b 所示,结果表明:样品 a~样品 e 都具有良好的光催化性能,随着样品中 TiO_2 薄膜厚度的增加,光催化性能呈现先增加后减小的趋势,其中 TiO_2 薄膜厚度为 240 nm 的样品具有最佳的光催化性能。

TiO_2 薄膜厚度小于 240 nm 的样品,其光催化效率随薄膜厚度的增加而增加的原因可以从 2 方面分析: 1) 光在材料中的吸收程度与光路程成正比。当薄膜厚度增加时,光子与材料相互作用的概率增加,导致光吸收能力增强,更多的光子参与光催化反应,从而提高了光催化性能。2) 载流子分离效率提高。在光催化过程中,光生电子-空穴对是起决定作用的活性物种,通过对不同厚度的 TiO_2 薄膜的 XRD 测量结果分析,发现薄膜结晶度随着厚度的增加而增加,导致晶体结构趋于完整,作为光生电子-空穴深层捕获的陷阱和复合中心的晶格缺陷减少^[15],提高光生载流子的分离效率。随着厚度的进一步增加,其光催化效率降低,可以从 3 个方面分析: 1) 光吸收能力下降。通过对 TiO_2 薄膜吸收光谱的测量结果分析,发现厚度为 327 nm 的 TiO_2 薄膜,由于光在薄膜内部的透射和散射现象增加,导致光吸收能



α is the absorption coefficient; h is Planck's constant; ν is the photon frequency.

图7 不同厚度TiO₂薄膜样品的禁带宽度(E_g)

Fig. 7 Bandgap width (E_g) diagrams of TiO₂ thin film samples with different thicknesses

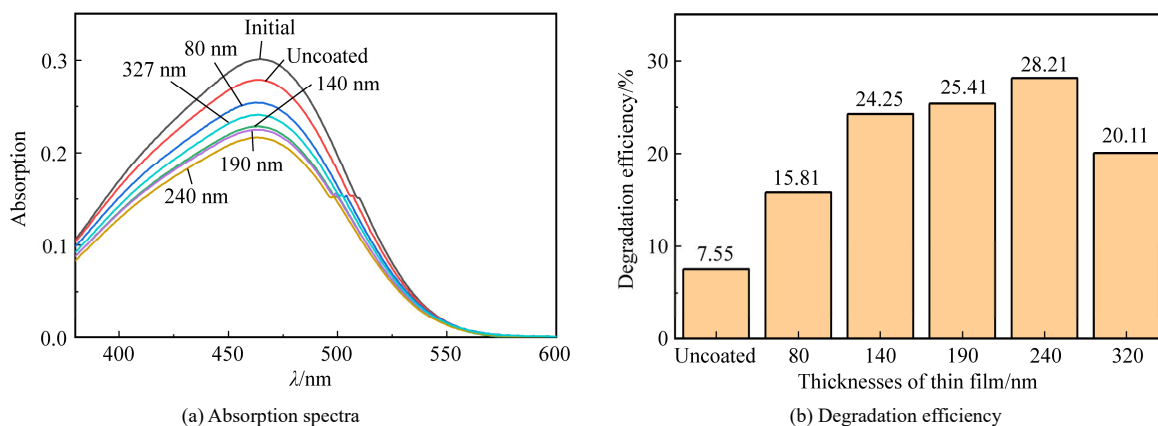


图8 不同厚度的TiO₂薄膜样品光催化性能

Fig. 8 Photocatalytic performance of TiO₂ thin film samples with different thicknesses

力下降。2) 光生载流子复合效率提高。通过对薄膜的微观形貌特征分析,发现较厚的薄膜产生较大的晶粒,增加电子-空穴对到催化剂表面的迁移长度,从而增加了它们复合的机率。3) 表面活性位点数量减少。较大的晶粒尺寸导致晶界减少,从而减小材料的比表面积^[16],限制薄膜表面反应的活性位点数量,从而降低了薄膜的光催化性能。

2.5 平板电极表面膜层的性能验证

2.5.1 平板电极表面膜层的力学性能验证 为了

对平板电极表面膜层的力学性能进行验证,实验过程中采用纳米压痕仪测试了样品1和样品2表面膜层的载荷-位移曲线,为了减小基底材料对测试薄膜性能的影响,控制压入深度的最大值为100 nm;为了减小偶然因素和薄膜均匀性对实验结果造成的影响,对每个样品选取了5个不同区域进行测试取平均值,结果如图9所示。此外,采用纳米划痕仪测试样品1和样品2表面膜层的结合力,以样品1为例,对于纳米划痕仪的计算过程分析如下:划痕过

程中, 采用力平衡式的载荷加载方式, 法向力设置为 $110\,000\ \mu\text{N}$, 横向力设置为 $13\,000\ \mu\text{N}$, 加载时间为 $60\ \text{s}$, 压头尖端划痕长度为 $250\ \mu\text{m}$ 。为在仪器软件中校准表面斜率和形貌, 在刮擦之前通过预扫描检测样品表面薄膜的初始表面轮廓, 详细的载荷和位移曲线结果如图 10 所示。薄膜间的结合力可以根据压头尖端法向压入至临界深度时施加的临界横向载荷

来评估^[17]。从法向位移曲线(图 10b)中可以得到 $80\ \text{s}$ 时压头尖端压入至样品 1 临界深度 $260\ \text{nm}$, 此时对应图 10c 中的横向载荷为 $2.76\ \text{mN}$, 即为测试的结合力, 该数值大于文献[18]中采用同样方法测量的结合力($1.05\ \text{mN}$)。样品 1 和样品 2 的硬度、弹性模量和结合力的值如表 2 所示, 其中, H/E 用于评估薄膜抵抗弹性变形的能力, 数值越大表示薄膜的弹性

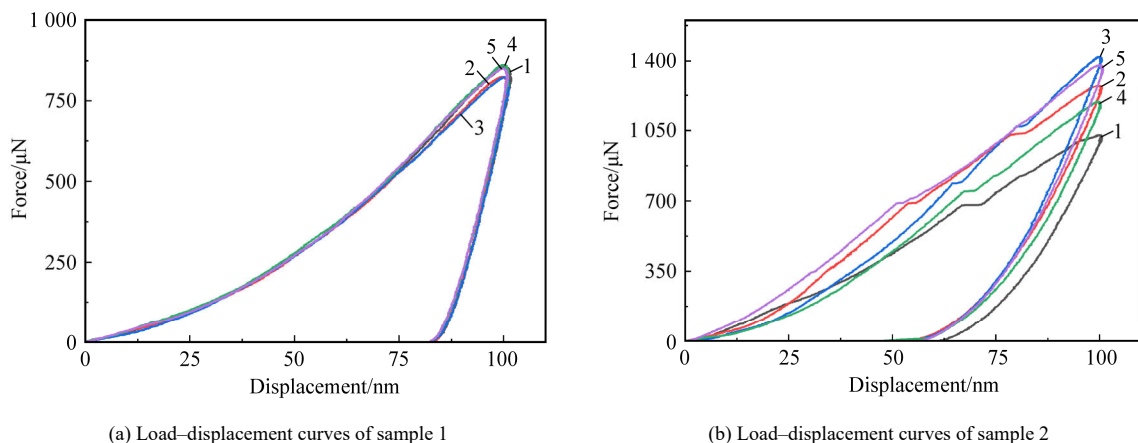


图 9 平板电极表面膜层的载荷-位移曲线

Fig. 9 Load-displacement curves of surface coatings on flat electrodes

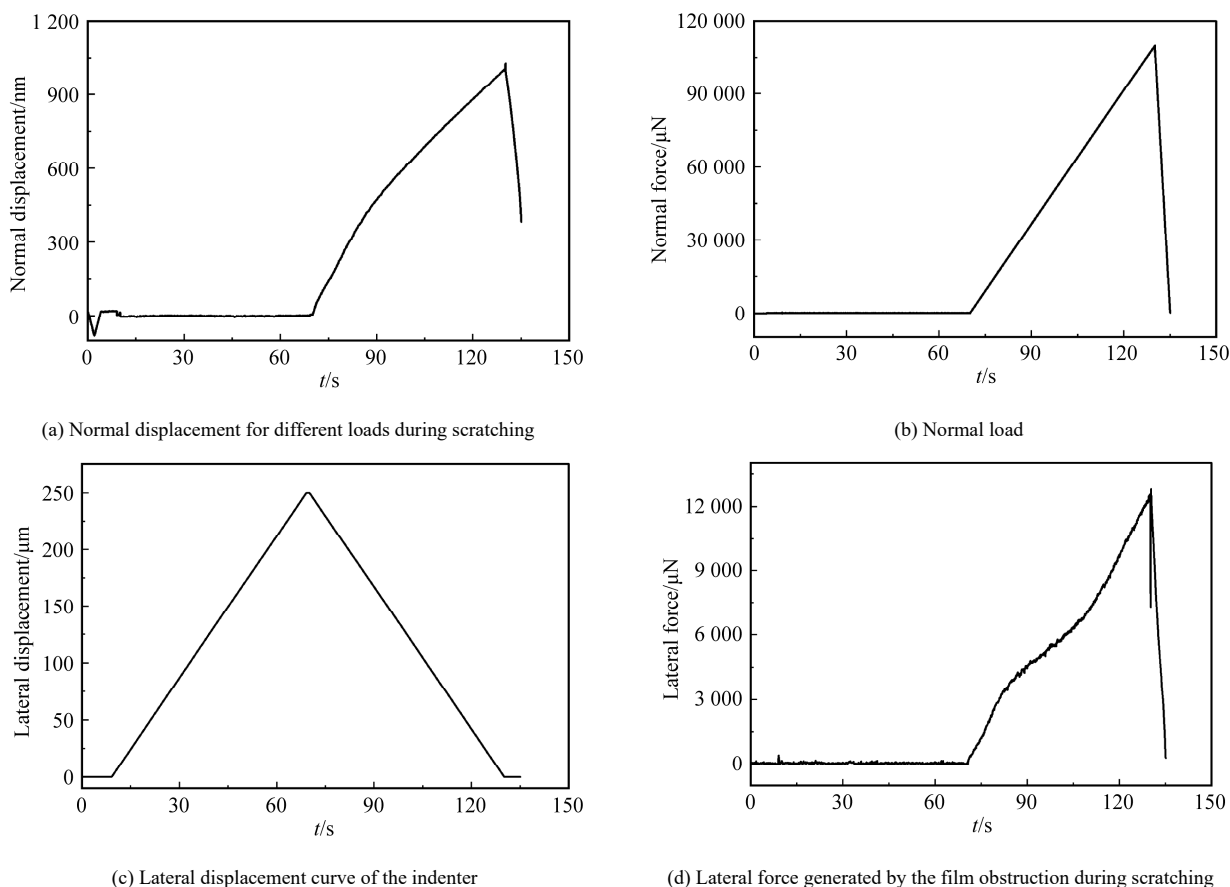


图 10 样品 1 划痕过程中的载荷和位移曲线

Fig. 10 Load and displacement curves during the scratch process of sample 1

表 2 样品表面膜层的力学性能参数

Table 2 Mechanical performance parameters of surface coatings on samples

Sample No.	Hardness/GPa	E/GPa	H/E	H^3/E^2	Adhesion/mN
1	2.64	76.68	0.034	0.003	2.76
2	4.91	80.54	0.061	0.018	2.78

H/E is Hardness/Young's modulus; H^3/E^2 is Hardness³/Young's modulus².

变形能力越强；而 H^3/E^2 则用于评估薄膜的抗塑性变形能力，数值越大表示薄膜的抗塑性变形能力和韧性越好^[19–20]。

由表 2 中可见，TiO₂/Au 复合薄膜结构的平板电极平均硬度、 H/E 和 H^3/E^2 的数值大于仅镀有 Au 薄膜的平板电极，以上结果表明 TiO₂/Au 复合薄膜结构的平板电极具有良好抗弹性应变和塑性变形的能力，这有利于提高其耐磨性^[21]，可以有效减少在装配使用过程中因摩擦、磨损等引起的表面损伤，从而提高各分立电极的均匀性、长期稳定性和可靠性。使用纳米划痕仪的计算结果表明 Au 薄膜与基底的结合力为 2.76 mN，TiO₂ 薄膜与 Au 薄膜的结合

力为 2.78 mN，其值相近，证明 TiO₂/Au 复合薄膜结构的平板电极表面膜层仍具有良好的结合力，符合平板电极表面薄膜的力学性能需求。

2.5.2 平板电极表面膜层的光催化性能 图 11 为平板电极表面膜层光催化 2 h 后甲基橙溶液的吸收光谱和降解效率，结果表明 TiO₂/Au 复合薄膜结构的平板电极具有良好的光催化性能。在相同光照条件下样品 2 对甲基橙溶液的降解率是样品 1 的 1.6 倍，说明在平板电极表面镀制 TiO₂ 薄膜更有利于降解膜层表面吸附的有机物。

此外，将样品 1 和样品 2 的 2 个平板电极与 2 个谐振子分别装配在一起，谐振子唇沿与平板电极之间的间隙大小约为 100 μm，装配成功的结构分别被称为表头 1 和表头 2。之后通过电容检测仪以及 FPGA 开发板测量初装配、污染后、光催化降解后的 2 个平板电极表面 8 个电极的电容值，最后通过 8 个电极的电容值求解出半球谐振陀螺的电容不均匀性，其值越小代表谐振陀螺表头性能越好，具体结果如表 3 所示。表头的污染是通过移液器在 2 个

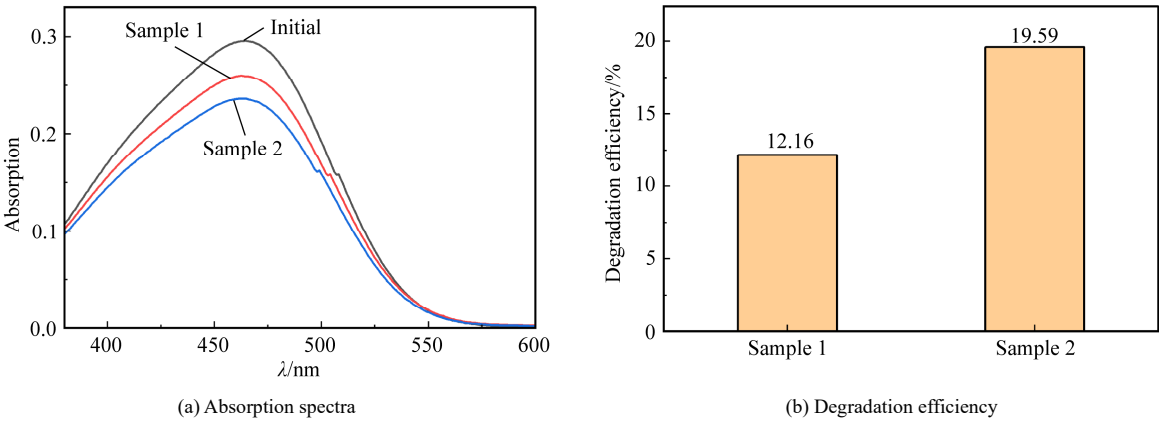


图 11 平板电极不同样品表面薄膜的光催化性能
Fig. 11 Photocatalytic performance of surface thin films of different samples on flat electrodes

表 3 平板电极的电容性能

Table 3 Capacitive performance of the planar electrode

Electrode	Capacitance value/pF					
	Sample 1			Sample 2		
	Initial assembly	After contamination	After photocatalysis	Initial assembly	After contamination	After photocatalysis
Electrode 1	1.459	1.494	1.465	1.531	1.608	1.533
Electrode 2	1.463	1.496	1.461	1.518	1.612	1.520
Electrode 3	1.502	1.528	1.498	1.514	1.587	1.515
Electrode 4	1.526	1.555	1.521	1.516	1.600	1.517
Electrode 5	1.532	1.666	1.583	1.526	1.617	1.528
Electrode 6	1.521	1.610	1.512	1.543	1.723	1.545
Electrode 7	1.492	1.522	1.485	1.562	1.638	1.562
Electrode 8	1.456	1.487	1.452	1.544	1.604	1.555
Capacitance inhomogeneity	5.082	11.635	8.756	3.120	8.371	3.043

平板电极表面的 2 个相邻电极分别添加 1.5 μL 的甲基橙悬浮液(浓度为 2 g/L), 光催化降解过程是将被污染的表头 1 和表头 2 分别放入 100 mL 的超纯水中, 在紫外灯下照射 30 min。

由表 3 可见, 污染后样品 1 和样品 2 的电容不均匀性都有所上升, 这证明有机杂质的存在将使电容不均匀性增大, 影响陀螺性能。但是通过光催化降解后, 样品 1 和样品 2 的电容不均匀性都有所下降, 但是样品 1 的下降幅度较小, 说明仍存在较多的有机杂质, 样品 2 的电容不均匀性比初始值还要小一些, 说明具有 TiO_2/Au 复合薄膜结构的样品 2 具有优异的降解有机物的性能, 降低有机杂质对谐振子与平板电极之间的电容均匀性的影响, 从而有助于提升半球谐振陀螺性能。

3 结论

通过射频磁控溅射法在熔融石英衬底上制备不同厚度(80~327 nm)的 TiO_2 薄膜, 研究发现随着薄膜厚度的增加, 其结晶度、晶粒大小和表面粗糙度也不断增加, 其中厚度为 240 nm 的 TiO_2 薄膜具有最小的禁带宽度, 适当的晶粒尺寸, 因此具有最佳光催化活性, 因此确定平板电极表面 TiO_2 薄膜的厚度为 240 nm。通过实验对 TiO_2/Au 复合薄膜结构的平板电极的力学性能、光催化性能、电容性能验证, 研究发现 TiO_2/Au 复合薄膜结构的平板电极的膜层结合力满足实际应用的需求, 凭借 TiO_2 薄膜优异的硬度和弹性模量, 也大大地提升了平板电极表面膜层的耐摩擦性能, 同时 TiO_2/Au 复合薄膜结构的平板电极的光催化降解有机杂质的效率是普通平板电极的 1.6 倍。最后将制备的平板电极与半球谐振子进行装配并通过电容仪测试, 发现在紫外光照射下, TiO_2/Au 复合薄膜结构的平板电极可以将有机杂质进行降解, 减小有机杂质对谐振子与平板电极之间的间隙电容的影响, 可见 TiO_2/Au 复合薄膜结构有望在谐振陀螺平板电极制作技术中得到实际应用。

参考文献:

- [1] B 宁·鲍里斯·谢尔盖耶维奇. 固体波动陀螺理论与技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2020.
- [2] 曲天良. 半球谐振陀螺研究现状、关键技术和发展趋势分析[J]. 光学与光电技术, 2022, 20(2): 1–16.
- [3] QU Tianliang. Opt Optoelectron Technol, 2022, 20(2): 1–16.
- [4] FRANK S N, BARD A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder[J]. J Am Chem Soc, 1977, 99(1): 303–304.
- [5] 宋晨路, 刘军波, 翁伟浩, 等. 常压化学气相沉积法制备氟掺杂 TiO_2 自清洁薄膜[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(1): 58–63.

- SONG Chenlu, LIU Junbo, WENG Weihao, et al. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(1): 58–63.
- [5] SZOLDRA P, FRAC M, ADAMCZYK A, et al. Characterization and photocatalytic activity of TiO_2 thin films prepared by sol-gel method for NO_x degradation[J]. Mater Sci Eng B, 2024, 301: 117189.
- [6] MAUCHAUFFÉ R, KANG S, MOON S Y. Fast formation of amorphous titanium dioxide thin films using a liquid-assisted plasma-enhanced deposition process in open air[J]. Surf Coat Technol, 2019, 376: 84–89.
- [7] DAUGHTRY J, ALOTABI A S, HOWARD-FABRETTO L, et al. Composition and properties of RF-sputter deposited titanium dioxide thin films[J]. Nanoscale Adv, 2021, 3(4): 1077–1086.
- [8] PADMANABHAN N T, JOHN H. Titanium dioxide based self-cleaning smart surfaces: A short review[J]. J Environ Chem Eng, 2020, 8(5): 104211.
- [9] 顾少轩, 李斌, 刘保顺, 等. TiO_2 薄膜光生载流子功效应与光催化性能的关系[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(1): 54–57.
- GU Shaoxuan, LI Bin, LIU Baoshun, et al. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(1): 54–57.
- [10] HEIKKILÄ M, PUUKILAINEN E, RITALA M, et al. Effect of thickness of ALD grown TiO_2 films on photoelectrocatalysis[J]. J Photochem Photobiol A Chem, 2009, 204(2/3): 200–208.
- [11] MUSLIM N, IDRIS M N S M, SOON Y W, et al. Effect of coating thickness (25–100 nm) on properties of TiO_2 thin films prepared by DC magnetron sputtering with a TiO_2 target and post-annealing process[J]. Adv Sci Lett, 2018, 24(11): 8930–8934.
- [12] LEE S W, JUNG H S, KIM D W, et al. Correlation of thickness with the photocatalytic characteristic of TiO_2 thin films[J]. Mater Sci Forum, 2005, 486–487: 65–68.
- [13] SHANG J, LI W, ZHU Y F. Structure and photocatalytic characteristics of TiO_2 film photocatalyst coated on stainless steel webnet[J]. J Mol Catal A Chem, 2003, 202(1/2): 187–195.
- [14] JUNG S C, KIM S J, IMAISHI N, et al. Effect of TiO_2 thin film thickness and specific surface area by low-pressure metal-organic chemical vapor deposition on photocatalytic activities[J]. Appl Catal B Environ, 2005, 55(4): 253–257.
- [15] WU C Y, LO Y S, WUA C H. Thickness dependent photocatalytic performance of nanocrystalline TiO_2 thin films[M]//ACS Symposium Series. Washington, DC: American Chemical Society, 2014: 85–109.
- [16] KUMAR K J, RAJU N R C, SUBRAHMANYAM A. Thickness dependent physical and photocatalytic properties of ITO thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering[J]. Appl Surf Sci, 2011, 257(7): 3075–3080.
- [17] BEAKE B D, GOODES S R, SHI B. Nanomechanical and nanotribological testing of ultra-thin carbon-based and MoST films for increased MEMS durability[J]. J Phys D: Appl Phys, 2009, 42(6): 065301.
- [18] CHU J N, LIU X, ZHANG X, et al. Annealing temperature dependence of mechanical and structural properties of chromium-gold films on the silica glass substrate[J]. Thin Solid Films, 2023, 774: 139849.
- [19] 宋宇涛, 李春玲, 张淑珍, 等. Inconel 718 合金表面纳米多层 CrAlN/CrN 涂层的制备及高温摩擦学性能研究[J]. 材料保护, 2023, 56(5): 63–70.
- SONG Yutao, LI Chunling, ZHANG Shuzhen, et al. Mater Prot, 2023, 56(5): 63–70.
- [20] 黄达, 何卫锋, 吕长乐, 等. 离子注入对 TC4 钛合金 TiN/Ti 涂层结合力和抗砂尘冲蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 184–191.
- HUANG Da, HE Weifeng, LV Changle, et al. Surf Technol, 2020,

49(7): 184–191.

[21] LI H T, SUN P F, CHENG D H. Structure and properties of DLC films

deposited on Mg alloy at different C_2H_2 flows of magnetron sputtering process[J]. Coatings, 2021, 11(7): 815.

Preparation of TiO_2 /Au Composite Films for Planar Electrode

MEI Yuying^{1,2}, LEI Bing^{1,2}, PAN Yao^{1,2}, LUO Yiming^{1,2}, YANG Kaiyong^{1,2}, JIA Yonglei^{1,2}

(1. College of Advanced Interdisciplinary Studies, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China;

2. Nanhu Laser Laboratory, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Extended Abstract

Introduction The gyroscope operation relies on the electrostatic actuation and capacitance detection between the resonator and the planar electrode, with a typical gap ranging from 20–150 μm . When organic impurities adhere to planar electrode's surface, gap's capacitance changes, leading to fluctuations in the excitation detection signal and thereby affecting the accuracy and reliability of the gyroscope. TiO_2 thin film can effectively degrade organic pollutants through photocatalytic reactions. However, little research on its application on the surface of high-precision devices has been reported yet. The thickness of the TiO_2 thin film affects the generation and effective separation of photo-generated electron-hole pairs, thereby influencing the photocatalytic performance of the TiO_2 thin film. It is thus necessary to determine the thickness of the TiO_2 thin film on the surface of the planar electrode through experiments. In this paper, a TiO_2 /Au composite thin film was designed to reduce the adsorption of organic substances on the surface of planar electrode and improve the thin film quality on the planar electrode surface.

Methods TiO_2 thin films with different thicknesses were prepared on fused quartz substrates via radio frequency magnetron sputtering. The films were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), UV–visible spectrophotometry (UV–Vis), and photocatalytic reaction analysis. The crystalline structure, grain size, surface morphology, and optical absorption characteristics of the TiO_2 thin films were analyzed to assess their impacts on the photocatalytic performance. The optimal thickness of the TiO_2 thin film suitable for the surface of the planar electrode was determined to be 240 nm. Finally, the planar electrode with a TiO_2 /Au composite thin film was fabricated. The surface film layer of the planar electrode was characterized by nanoindentation, nano-scratching, and photocatalytic reaction equipment. The exceptional performance of the TiO_2 -coated planar electrode in terms of adhesion, friction resistance, and photocatalytic self-cleaning properties was validated. The final step involved assembling the prepared flat electrode with a hemispherical resonator and using a capacitance meter to validate the superior performance of the TiO_2 /Au composite film structured planar electrode for reducing the impact of organic impurities on the gap capacitance between the resonator and the planar electrode.

Results and discussion The XRD patterns show that the crystalline integrity and grain size of the film gradually increase as the thickness of TiO_2 thin film increases. The SEM and AFM images reveal that the surface roughness increases with the enlargement of grains as the film thickness increases. Based on the analysis of the properties of the TiO_2 thin film, TiO_2 thin film with a thickness of 240 nm exhibits the smallest bandgap width and the optimal photocatalytic performance. For the mechanical properties of the surface film layer on the planar electrode, the abrasion resistance of the planar electrode coated with the TiO_2 thin film is higher than that of the electrode uncoated with the thin film. Also, the adhesion between TiO_2 thin film and Au film on the surface of the planar electrode is comparable to the adhesion between Au film on the surface of the uncoated planar electrode and the substrate. The planar electrode undergoes photocatalytic self-cleaning experiments, TiO_2 /Au composite film structured flat electrode can reduce the impact of organic impurities on the capacitance uniformity between the resonator and the flat electrode, thereby contributing to the enhanced performance of the hemispherical resonant gyroscope.

Conclusions The crystallinity, grain size, and surface roughness of the TiO_2 thin film increased with increasing TiO_2 film thickness. The TiO_2 thin film with a thickness of 240 nm exhibited the smallest bandgap width and appropriate grain size, thus demonstrating the optimal photocatalytic activity. The experimental verification of mechanical, photocatalytic, and capacitive performance of planar electrodes coated with TiO_2 /Au composite films revealed that the adhesion of the TiO_2 thin film on the planar electrode met practical application requirements. Leveraging the excellent hardness and elastic modulus of the TiO_2 thin film significantly enhanced the abrasion resistance of the surface film layer on the planar electrode. Also, the efficiency of photocatalytic degradation of organic impurities on the planar electrodes coated with TiO_2 thin films was 1.6 times higher than that of the electrodes uncoated with the thin film. For assembling the prepared flat electrode with a hemispherical resonator and conducting capacitance meter testing, the TiO_2 /Au composite film structured flat electrode could degrade organic impurities and reduce their impact on the gap capacitance between the resonator and the flat electrode under UV light exposure. It was evident that the TiO_2 /Au composite film could have a promising practical application in the fabrication of resonant gyroscope flat electrodes.

Keywords resonant gyroscope; planar electrode; titanium dioxide thin film; photocatalysis; self-cleaning