

На правах рукописи

Савченко Ольга Ивановна

ОСОБЕННОСТИ АТОМНОЙ И МЕЗОСКОПИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
НАНОТРУБЧАТЫХ АНОДНЫХ ОКСИДОВ ТИТАНА

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Петрозаводск 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении высшего профессионального образования «Карельская государственная педагогическая академия» (ФГБОУ ВПО КГПА) на кафедре теоретической физики и методики преподавания физики

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор, **Яковлева Наталья Михайловна**, ФГБОУ ВПО «Петрозаводский государственный университет»

Официальные оппоненты: **Никифоров Константин Георгиевич**, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВПО "Калужский государственный университет им. Циолковского", проректор по научно-исследовательской работе, профессор кафедры общей физики

Владимир Викторович Ковалевский, доктор геолого-минералогических наук, кандидат физико-математических наук, Институт геологии Карельского научного центра Российской академии наук, заведующий лабораторией шунгитов

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»

Защита состоится «06» декабря 2013 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.190.06 при Федеральном государственном бюджетном учреждении высшего профессионального образования «Петрозаводский государственный университет» по адресу: 185910, г. Петрозаводск, пр. Ленина, д. 33, ауд. 221.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ПетрГУ

Автореферат разослан « ____ » _____ 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат физико-математических наук,
доцент

В.Б. Пикулев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Оксидные пленки, содержащие в себе наноразмерные структурные элементы, входят в широко изучаемую группу наноструктурированных материалов. Нанотрубчатый анодный оксид титана (НТАОТ) вызывает большой интерес благодаря его уникальной самоорганизованной структуре, а также потенциальной возможности управления ее размерными параметрами, что обеспечивает широкий спектр применений, в частности, в газовых сенсорах, солнечных элементах, фотокаталитических, биосовместимых покрытиях. В соответствии с этим, представляется интересным как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения комплексное изучение структуры НТАОТ на различных уровнях масштаба. Так, известно, что особенности зонной структуры твердых тел определяются ближним порядком (БП) в расположении атомов. Однако в литературных данных отсутствуют сведения об особенностях ближнего порядка в расположении атомов в аморфных пленках TiO_2 , сформированных анодированием титана.

При исследовании самоорганизованных оксидных пленок целесообразно говорить о так называемой «мезоскопической» структуре, характеризующей взаимное расположение структурных элементов, в случае НТАОТ – ячеек/трубок на поверхности барьерного и трубчатого слоев, соответственно. Анализ литературы показал, что количественные исследования мезоскопической структуры НТАОТ не проводились, а имеющаяся информация носит описательный характер. В связи с этим, является актуальным исследование структуры самоорганизованных нанотрубчатых анодных оксидов титана как на атомном, так и мезоскопическом уровнях.

При термическом воздействии на аморфные НТАОТ происходит их кристаллизация с образованием, в зависимости от условий отжига, кристаллических модификаций TiO_2 : анатаза (далее – $\alpha\text{-TiO}_2$) или рутила (далее – r-TiO_2), или их смеси. Известно, что фотокаталитические свойства анатаза лучше, чем рутила, а у нанокристаллического анатаза они проявляются еще в большей

степени. Таким образом, важным направлением исследований является изучение термически активированных структурных изменений в нанотрубчатых оксидных пленках титана. В литературе процесс кристаллизации рассматривается только с качественной точки зрения, и касается, в основном, термических воздействий на воздухе. По этой причине вызывает научный и практический интерес комплексное изучение фазовых превращений, происходящих в НТАОТ при отжиге, как в атмосфере, так и вакууме.

Цель работы заключалась в исследовании особенностей атомной и мезоскопической структуры наноструктурированных пленок анодных оксидов титана. Для достижения указанной цели были решены следующие **основные задачи**:

- Идентификация ближнего порядка в аморфных нанотрубчатых пленках анодных оксидов титана.
- Установление особенностей мезоскопической структуры в нанотрубчатых и нанопористых анодных оксидах титана.
- Комплексное изучение термически активированных структурных превращений в НТАОТ.

Научная новизна работы заключается в том, что в ней впервые:

1. Определена дальность корреляции в расположении атомов и идентифицирован тип ближнего порядка в аморфных нанотрубчатых пленках анодного оксида титана.
2. Установлены особенности доменной мезоскопической структуры поверхности барьерного слоя пленок. Рассчитан комплекс характеристик мезопорядка в расположении оксидных ячеек.
3. Обнаружены различия процесса кристаллизации нанотрубчатого анодного оксида титана при нагреве в вакууме и в атмосфере.

Соответствие паспорту научной специальности.

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния – в пунктах:

1 (Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления);

2 (Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы и дисперсные системы);

6 (Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Нанотрубчатые пленки анодного оксида титана, сформированные во фторсодержащих органических электролитах, являются рентгеноаморфными с дальностью корреляции в расположении атомов не более 0.5 нм. Расположение атомов в области ближнего порядка в исследованных пленках соответствует реализуемому в тетрагональной структуре анатаза.

2. Поверхность трубчатого слоя исследованных НТАОТ характеризуется неупорядоченным расположением трубок, т.е. аморфной мезоскопической структурой, тогда как на поверхности барьерного слоя присутствуют разориентированные области (домены), внутри которых имеет место гексагональный порядок в расположении ячеек. Наблюдаются заметные изменения величины эффективного диаметра оксидных ячеек от домена к домену, что может быть обусловлено локальной неоднородностью растворения F-ионами металла подложки на начальной стадии формирования пленки.

3. Отжиг исследованных аморфных НТАОТ при температуре $T=1093$ К на воздухе приводит к формированию микрокристаллического TiO_2 со структурой рутила, тогда как термическое воздействие в вакууме при той же температуре вызывает переход от нанотрубчатого к нанокристаллическому строению оксидной пленки, фазовый состав которой представлен совокупностью TiO_2 в форме анатаза и нестехиометрических оксидных фаз TiO , Ti_2O_3 и Ti_3O_5 . Присутствие последних фаз объясняется термически активированным уходом кислорода из оксида в титановую подложку в условиях вакуума.

Научно-практическая значимость работы.

- Установлены новые особенности атомной и мезоскопической структуры НТАОТ. Характеристики ближнего порядка в расположении атомов могут служить исходными данными для расчета зонной структуры широкозонных полупроводников, к каким относится TiO_2 .

- Результаты исследований самоорганизованных нанотрубчатых и нанопористых анодных оксидов титана (АОТ) используются при создании новых покрытий с различной функциональностью (например, биосовместимых, нанокомпозитных, фотокаталитических покрытий).

Апробация работы. Основные положения и результаты работы были представлены на 15 научных конференциях, в том числе на Международной школе-семинаре «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия» (Петрозаводск, 2007, 2010), 7-ой Всероссийской научной конференции «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, 2010), 5- и 6-ой Всероссийских конференциях «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН-2010, ФАГРАН-2012» (Воронеж, 2010, 2012), Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, 2010, 2012), 2-ой Международной конференции и выставке «Алюминий-21/Отделка и покрытия» (Санкт-Петербург, 2011), Международном европейском конгрессе «European Congress on Advanced

Materials and Processes – Euromat 2011», (Франция, Монпелье, 2011), 8-ой Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2011).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 19 работ, в том числе 1 статья в научном журнале, входящем в перечень ВАК, 18 материалов и тезисов докладов на конференциях. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Личное участие автора в полученных результатах

Постановка задач, определение направлений исследования выполнены совместно с д.ф.-м.н., профессором Яковлевой Н.М. Автором получена часть образцов; проведена обработка данных рентгеноструктурного анализа с расчетом характеристик ближнего порядка и идентификацией фазового состава; выполнен компьютерный анализ электронно-микроскопических изображений (ЭМИ) поверхности барьерного и трубчатого/пористого слоев АОТ и нанопористого анодного оксида алюминия (НПАОА) с получением количественных характеристик мезоскопической структуры; выполнена интерпретация результатов ИК-спектроскопического исследования атомно-молекулярной структуры НТАОТ и теоретический расчет динамических коэффициентов для молекулы TiO_2 , проведен анализ влияния отжига на строение и фазовый состав НТАОТ. Часть экспериментальных данных получена при участии вед. инженера Кокатева А.Н., к.ф.-м.н., доц. Яковлева А.Н., гл. физика ИГ КНЦ РАН Ининой И.С. Обсуждение и анализ результатов проведен совместно с д.ф.-м.н., профессором Яковлевой Н.М.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, списка используемых сокращений и списка цитируемой литературы из 187 наименований. Содержание изложено на 130 страницах, включая 68 рисунков и 22 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены научные положения, выносимые на защиту, дана краткая аннотация содержания работы по главам.

В **первой главе** приведен обзор имеющихся литературных данных о самоорганизованных нанотрубчатых и нанопористых оксидах титана и алюминия, формируемых методом электрохимического оксидирования. В первой части кратко рассмотрены современные представления о получении упорядоченных регулярно-пористых анодных оксидов Al (АОА). Во второй части описываются кристаллические модификации оксидов титана, обобщаются сведения о составе, структуре нанотрубчатых анодных оксидных пленок (АОП) на Ti, влиянии термических воздействий, а также о механизмах формирования. На основании анализа литературных данных сформулирована цель диссертационной работы.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследования, методик эксперимента и обработки данных. Объектами исследования являлись оксидные пленки, отделенные и неотделенные от металлической подложки, сформированные одно- и двухступенчатым анодированием титана (BT1-00) во фторсодержащих органических электролитах: $C_2H_4(OH)+0.25\%NH_4F$, $C_3H_5(OH)_3+0.5\% NH_4F$, а также пористые АОП, полученные анодированием Al (A99) в 3% $C_2H_2O_4$. Для исследования влияния термического воздействия проводился отжиг образцов на воздухе при температурах 553 К, 753 К, 873 К (3 ч) и 1093 К (30 мин), а также отжиг в вакууме при 1093 К (30 мин).

Атомная структура АОТ исследовалась методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и инфракрасной Фурье-спектроскопии (ИКФС). Обработка результатов рентгенографирования осуществлялась с помощью программного обеспечения дифрактометров и пакета прикладных программ ANALIZ. Расчет характеристик ближнего порядка (радиусов координационных сфер (КС) r_{ij} , координационных чисел (КЧ) N_{ij} и величин σ_{ij} , определяющих размытия КС в аморфном материале) был осуществлен для шести координационных сфер

методом функций парного взаимодействия атомов [1]. Интерпретация ИК-спектров поглощения НТАОТ была выполнена на основе литературных данных и результатов теоретического расчета коэффициентов динамического взаимодействия для молекулы TiO_2 [2].

Для изучения мезоскопической структуры поверхности, а также поперечных срезов анодных оксидов титана и алюминия применялись методы просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (ПЭМ и СЭМ). Компьютерный анализ ЭМИ проводился с помощью программ структурно-морфологического анализа неоднородностей OSA, Spot Calculator, а также с использованием среды MatLab [3]. Анализ предусматривал построение распределений по размерам (PP) и морфологических функций радиального распределения (МФРР) объектов изображения. Расчет характеристик мезоскопической структуры (координационных чисел N_i , радиусов координационных окружностей (КО) R_i и их размытий σ_i) проводился методом парных функций [3].

В **третьей главе** представлены результаты исследования атомной структуры НТАОТ. Первоначально анализируются кинетические зависимости роста оксидов. Установлено, что ход регистрируемых $j_a(t)$ типичен для формирования самоорганизованных НТАОТ [4]. Далее приводятся результаты рентгенографирования исследованных образцов. Распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей $I(s)$ (рис.1а) свидетельствуют о рентгеноаморфности объектов исследования. Показано, что дальность корреляции в расположении атомов в НТАОТ, как следует из кривой распределения функций парного взаимодействия атомов $D(r)$, рассчитанной Фурье-преобразованием дифракционных данных $I(s)$, не превышает 0.5 нм.

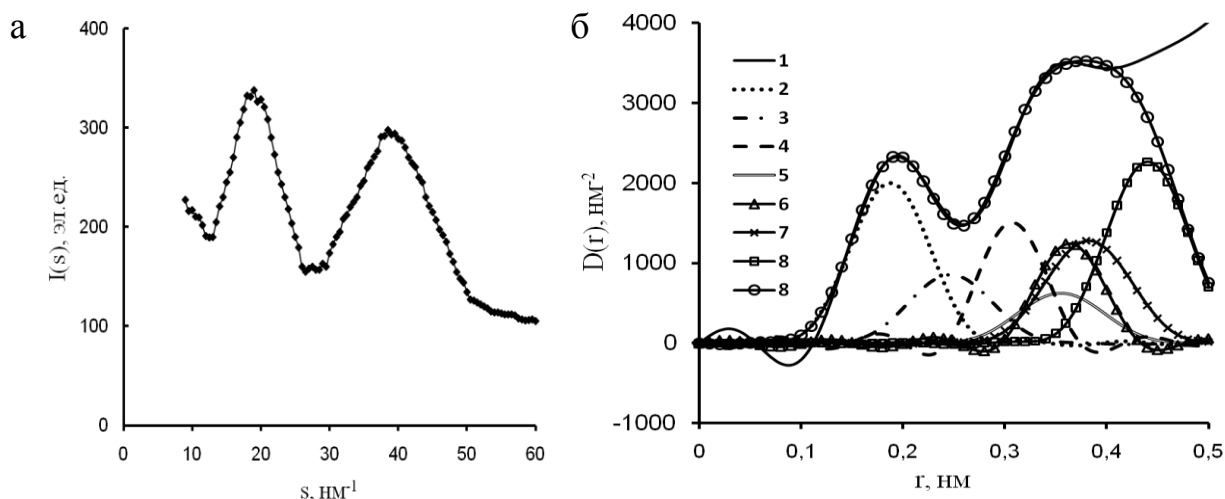


Рис. 1. Распределение интенсивности рассеяния $I(s)$ для НТАОТ, сформированной в $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2+0.25\%\text{NH}_4\text{F}$ (а), кривая $D(r)$ для нанотрубчатой пленки TiO_2 (1), а также вклады шести координационных сфер: Ti-O_I (2), O-O_I (3), Ti-Ti_I (4), O-O_{II} (5), Ti-Ti_{II} (6), Ti-O_{II} (7) и кривая, представляющая сумму этих вкладов (8) (б).

Найденные значения КЧ для первых шести КС в аморфных НТАОТ хорошо соответствуют последовательности координационных чисел в кристаллической структуре $\alpha\text{-TiO}_2$ (табл. 1).

Таблица 1.

Характеристики ближнего порядка для шести координационных сфер в нанотрубчатых TiO_2 , сформированных в $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2+0.25\%\text{NH}_4\text{F}$

Параметр БП	Значение параметра БП					
	Ti-O_I	O-O_I	Ti-Ti_I	O-O_{II}	Ti-Ti_{II}	Ti-O_{II}
Нанотрубчатый TiO_2						
$r_{ij}, \text{Å}$	1.88	2.48	3.06	3.55	3.65	3.80
$\sigma_{ij}, \text{Å}$	0.24	0.22	0.08	0.25	0.12	0.24
$N_{ij}, \text{ат.}$	6.1 ± 0.1	11.4 ± 1.3	4.5 ± 0.2	8.9 ± 1.5	4.3 ± 0.1	8.4 ± 0.2
$\Delta r_{ij} = (0.01-0.02) \text{Å}, \Delta \sigma_{ij} = (0.01-0.06) \text{Å}$						
$\alpha\text{-TiO}_2$						
$\langle r_{ij} \rangle, \text{Å}^*$	1.95	2.83	3.04	3.79	3.78	3.87
$\langle N_{ij} \rangle, \text{ат.}^*$	6	10	4	7	4	8

* $\langle r_{ij} \rangle, \langle N_{ij} \rangle$ - средневесовые значения радиусов КС и КЧ для анатаза

Для всех исследованных образцов радиусы КС, образованных атомами титана: Ti-Ti_I и Ti-Ti_{II} , наиболее близки к имеющимся в $\alpha\text{-TiO}_2$. Выявлено уменьшение значения радиусов КС: O-O_I и O-O_{II} , а также угла связи O-Ti-O , и, соответственно, увеличение угла Ti-O-Ti по сравнению с анатазом. Таким

образом, имеют место определенные искажения «ячейки порядка» в аморфной пленке TiO_2 по сравнению со структурой $\alpha\text{-TiO}_2$.

В заключительной части главы представлены результаты исследования структуры НТАОТ методом ИКФС. Показано, что на всех спектрах присутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям O-H, C-H и C-O групп ($3500\text{-}1100\text{см}^{-1}$), обусловленные внедрением анионов электролита в тонкий поверхностный слой. Кроме того, установлено наличие пиков поглощения с частотами $(874\pm 2)\text{ см}^{-1}$ и $(460\pm 10)\text{ см}^{-1}$, которые были интерпретированы как относящиеся к валентным и деформационным симметричным колебаниям Ti-O. Исходя из найденных значений частот с использованием теоретически рассчитанных коэффициентов динамического взаимодействия для TiO_2 были оценены длина связи Ti-O ($r_{\text{Ti-O}}$) и угол связи O-Ti-O ($\alpha_{\text{O-Ti-O}}$). Полученные значения: $r_{\text{Ti-O}} \approx 1.84\text{ \AA}$ и $\alpha_{\text{O-Ti-O}} \approx 77^\circ$ хорошо соответствуют величинам, определенным на основе комплекса характеристик ближнего порядка, рассчитанного методом функций парного взаимодействия.

В четвертой главе рассматриваются результаты электронно-микроскопического исследования мезоскопической структуры НТАОТ и количественного анализа изображений поверхности барьерного и трубчатого слоев. В начале главы описаны особенности строения поверхности трубчатого и барьерного слоев, а также сломов НТАОТ, полученных долговременным одноступенчатым анодированием. Как следует из ЭМИ сломов, исследованные НТАОТ имеют толщину порядка 40 мкм и характерное регулярно-трубчатое строение (рис.2). На поверхности трубчатого слоя отмечается присутствие «дефектного» нанопористого слоя толщиной 80-100 нм, со слабой адгезией к трубчатому массиву (рис. 2а). Характер рельефа поверхности этого нанослоя соответствует состоянию поверхности барьерного слоя на стадии зарождения пор. Поверхность трубчатого массива НТАОТ характеризуется неупорядоченным расположением трубок, т.е. аморфной мезоскопической структурой. Внешний и внутренний диаметр трубок составляют $d_{\text{внеш}}=(150\pm 30)\text{ нм}$, $d_{\text{внут}}=(90\pm 20)\text{ нм}$, что

коррелирует с литературными данными для аналогичных НТАОТ [5]. Показано, что морфология поверхности барьерного слоя носит ячеистый характер и типична для самоорганизованных нанопористых и нанотрубчатых АОП (рис.3а). Впервые установлена доменная или «поликристаллическая» мезоструктура поверхности барьерного слоя НТАОТ (рис.3а) с линейными размерами доменов в диапазоне от 0.5 до 2 мкм.

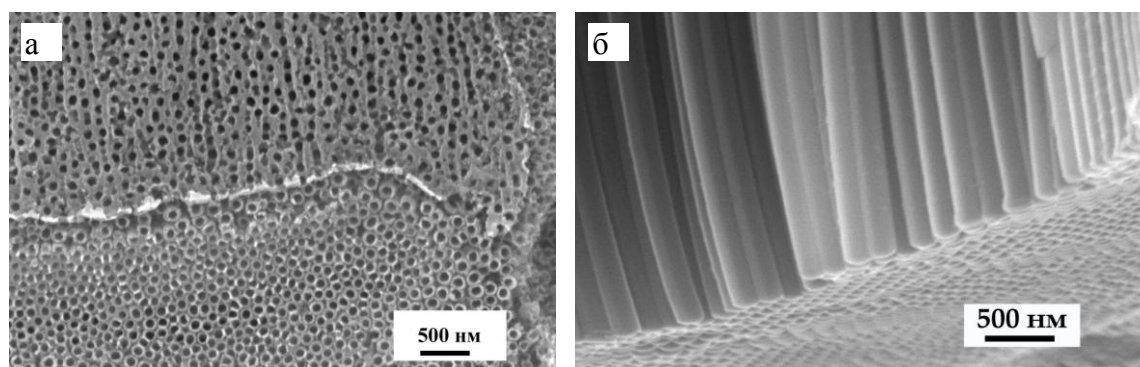


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности трубчатого слоя (а) и поперечного слома (б) НТАОТ толщиной 40 мкм, сформированного долговременным (23 ч) анодированием в $C_2H_4(OH)_2+0.25\%NH_4F$.

Построение распределения ячеек по размерам (рис.3б) показало, что значение среднего эффективного диаметра ячеек составляет $\langle D_{яч} \rangle = (200 \pm 40) \text{ нм}$. Для всех исследованных образцов обнаружены определенные отклонения РР от нормального распределения, по всей видимости, обусловленные изменениями величины $D_{яч}$ от домена к домену. Выдвинуто предположение, что установленная особенность доменной мезоструктуры ячеек НТАОТ вызвана локальной неоднородностью растворения F-ионами металла подложки на начальной стадии формирования пленки. Вид МФРР ячеек (рис.3в) свидетельствует о том, что дальность корреляции в расположении ячеек составляет $\sim 4-5 \text{ КО}$, т.е. $\sim 500-600 \text{ нм}$. Расчет характеристик мезопорядка в расположении ячеек в пределах установленной дальности корреляции показал, что значения КЧ практически совпадают с определенными для идеальной гексагональной мезоструктуры ячеек с тем же значением $\langle D_{яч} \rangle$, а размытие радиусов КО порядка $\langle \sigma_i \rangle \sim 40 \text{ нм}$ (табл.2).

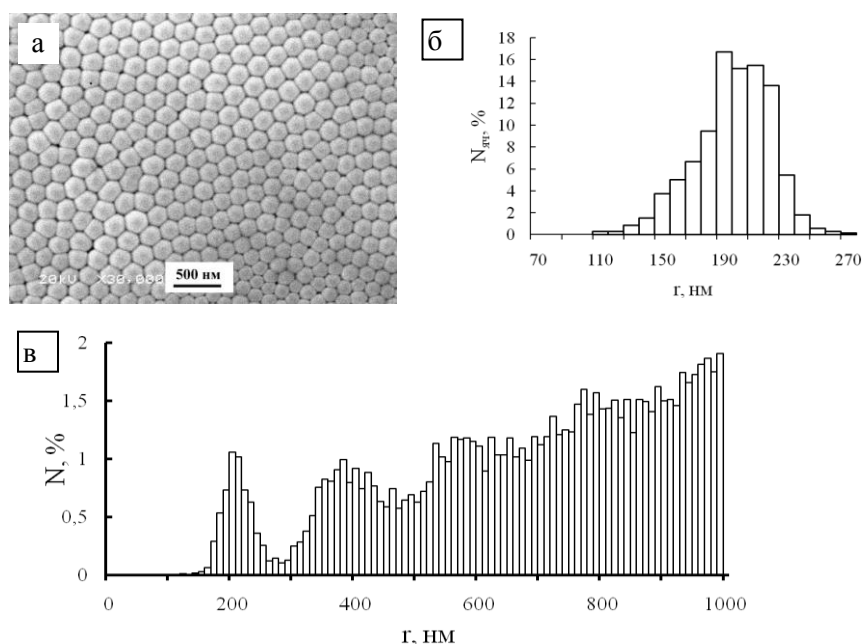


Рис. 3. СЭМ-изображение поверхности барьерного слоя НТАОТ, сформированного анодированием в $C_2H_4(OH)_2+0.25\%NH_4F$ в течение 23 ч (а), соответствующее распределение ячеек по размерам (б) и МФРП ячеек (в).

Таблица 2.

Характеристики мезопорядка в расположении ячеек, рассчитанные для нанотрубчатых TiO_2 , сформированных в $C_2H_4(OH)_2+0.25\%NH_4F$, в сравнении с данными для идеальной гексагональной мезоструктуры

Характеристики *	Координационная окружность			
	1	2	3	4
НТАОТ				
R_i , нм	205	356	418	550
σ_i , нм	26	38	41	58
N_i , яч.	6.01 ± 0.01	5.93 ± 0.06	6.05 ± 0.08	11.44 ± 0.09
$\Delta R_i = 1-2$ нм, $\Delta \sigma_i = 1-3$ нм				
Идеальная гексагональная структура				
R_i , нм	205	355	410	542
N_i , яч.	6	6	6	12

* R_i , σ_i - радиусы и размытия КО, N_i – КЧ

Расчет распределения по координации ближайших ячеек показал, что большая часть октаэдрически координирована (~80%), пяти-координированные ячейки составляют ~15%, также присутствует незначительное количество 4- и 7-координированных ячеек.

В этом же разделе приведены результаты анализа мезоструктуры барьерного и пористого слоев АОА, сформированных одноступенчатым

аноодированием в 3%С₂Н₂О₄. Установлено, что для таких АОА неупорядоченная, аморфная мезоструктура характерна для поверхности как пористого, так и барьерного слоев. Средний эффективный диаметр ячеек $\langle D_{\text{яч}} \rangle = (280 \pm 50)$ нм. Дальность корреляции в расположении ячеек также составляет ~600 нм. Показано, что для АОА на поверхности барьерного слоя преобладают ячейки с 5-ой координацией (~50 %), присутствует также примерно равное число ячеек с координацией 4 и 6 (25%), а соответствующее значение первого координационного числа $N_1 \sim 5$.

Далее представлены особенности мезоструктуры высокоупорядоченных АОП, полученных двухступенчатым анодированием титана и алюминия. Показано, что оксидная пленка, сформированная двухступенчатым анодированием титана, имеет пористую мезоструктуру (рис. 4а) со средним эффективным диаметром пор $\langle d_{\text{п}} \rangle = (150 \pm 20)$ нм. СЭМ-изображения поверхности как пористого, так и барьерного слоев демонстрируют ярко выраженную доменную мезоструктуру с размером домена $d_{\text{д}} \sim 2-3$ мкм. Необходимо отметить, что и для таких анодных оксидов титана имеют место изменения размера пор/ячеек от домена к домену.

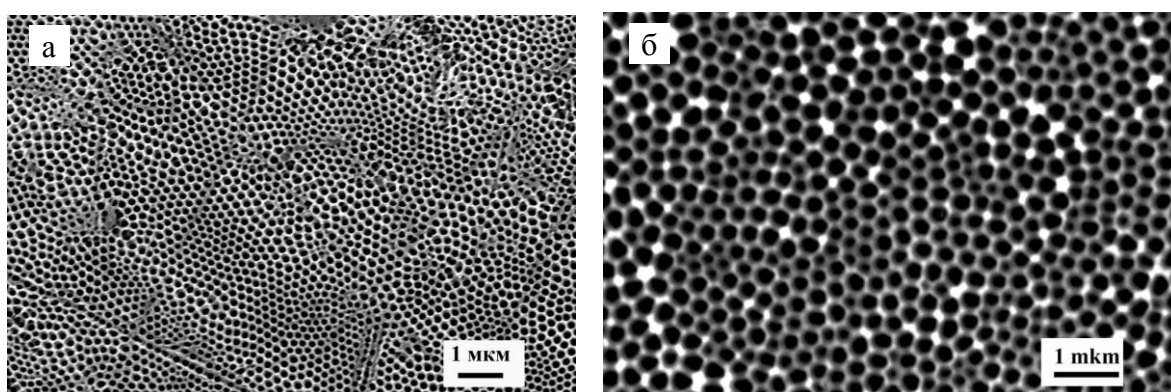


Рис.4. СЭМ-изображение поверхности пористого слоя оксидов, полученных двухступенчатым анодированием (а)Ti в C₂H₄(OH)₂+0.25%NH₄F и (б) Al в 3% C₂H₂O₄.

Для нанопористого АОА (рис.4б), полученного в режимах самоорганизованного роста, также характерна поликристаллическая мезоструктура пористого и барьерного слоев с незначительным разбросом в размере ячеек/пор: $\langle D_{\text{я}} \rangle = (310 \pm 20)$ нм, $\langle d_{\text{п}} \rangle = (210 \pm 20)$ нм и размером доменов $d_{\text{д}} \sim 1-2$ мкм. Однако в отличие от нанопористого анодного оксида титана для

высокоупорядоченного пористого АОА не наблюдается различия в размерах ячеек/пор в разных доменах, что объяснено с точки зрения разных механизмов растворения оксидной пленки при анодировании титана и алюминия. Оценка координации ближайших ячеек в нанопористых АОП показала, что большая часть ячеек/пор октаэдрически координирована как для АОП на титане, так и для АОП на алюминии, что обусловлено образованием в обоих случаях доменной мезоскопической структуры как барьерного, так и пористого слоев.

Пятая глава посвящена комплексному исследованию термически активированных структурных превращений в нанотрубчатых пленках АОТ методами рентгенографии, электронной микроскопии и инфракрасной спектроскопии. В начале главы излагаются результаты электронно-микроскопического изучения влияния отжига на воздухе и в вакууме на мезоскопическую структуру поверхности трубчатого слоя. Установлено, что поверхность трубчатого слоя не претерпевает заметных изменений в результате отжига на воздухе в диапазоне температур $T=553-753$ К. Для АОТ, отожженных при $T=873$ К, также сохраняется нанотрубчатая мезоструктура, причем стенки трубок и поверхностный слой представлены совокупностью наночастиц с линейными размерами в диапазоне 10-40 нм; появляется также некоторая «гофрированность» рельефа стенок трубок (рис.5а,б).

Показано, что в результате отжига при температуре $T=1093$ К на воздухе происходит переход от нанотрубчатой поверхности к микрокристаллической, состоящей из совокупности хаотически расположенных частиц с линейными размерами 1-3 мкм, форма которых соответствует кристаллитам рутила [6] (рис. 5в). Тогда как на поверхности АОТ, отожженных при той же температуре в вакууме, наблюдаются как области скопления наночастиц «зеренной» формы размером 400-900 нм, так и области с пористым рельефом, включающим отдельные наночастицы (рис.5г).

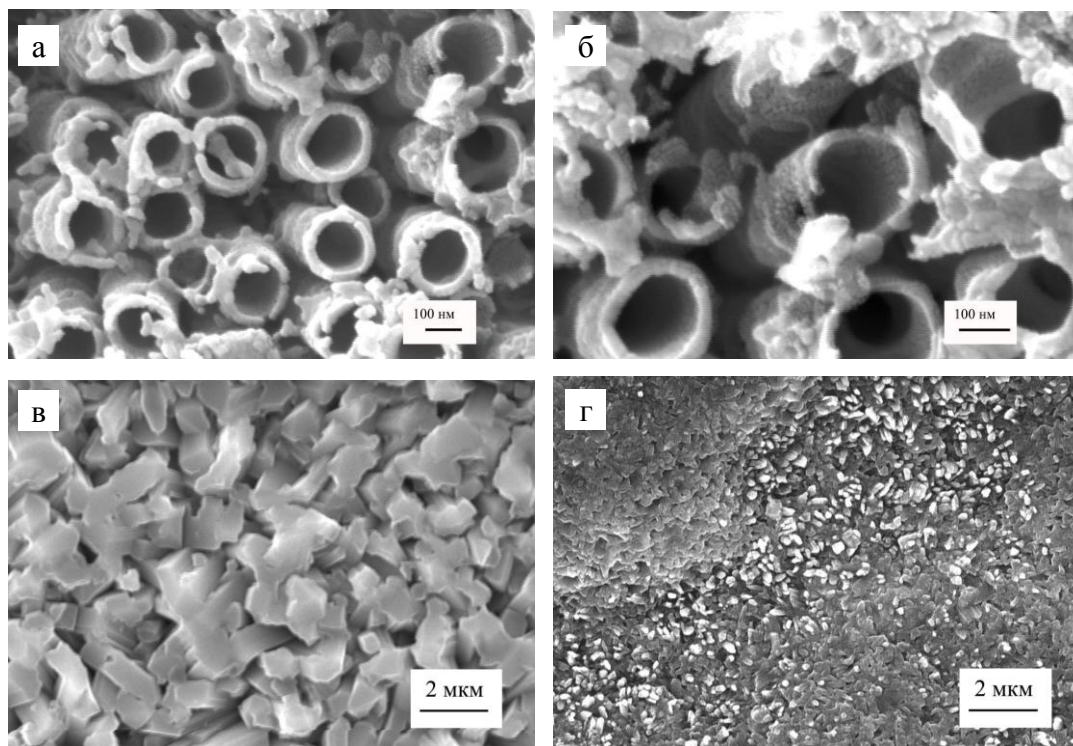


Рис. 5. СЭМ-изображения поверхности НТАОТ, сформированного одноступенчатым анодированием в $C_2H_4(OH)_2 + 0.25\% NH_4F$, после отжига в атмосфере при 873 К (а, б), а также после отжига при 1093 К в атмосфере (в) и в вакууме (г).

В следующем разделе описаны результаты исследования структурных изменений в аморфных АОТ при отжиге методами РСА и ИКФС. Установлено, что отжиг при $T=553$ и 753 К на воздухе вызывает кристаллизацию оксидов с образованием $\alpha-TiO_2$, а повышение температуры отжига до $T=873$ К приводит к появлению в составе пленок наряду с $\alpha-TiO_2$ незначительного ($\sim 10\%$) содержания $r-TiO_2$. Выдвинуто предположение, что рутил образуется в области границы металл/оксид за счет поступления кислорода извне, при этом фазовый состав нанокристаллитов в стенках трубок и поверхностном слое отвечает анатазу. Методом ИКФС показано, что после отжига образцов при $T=553$ К и 753 К наблюдается резкое увеличение интенсивности поглощения в области $460 - 650$ cm^{-1} , соответствующей деформационным симметричным колебаниям связи Ti-O в диоксиде титана, обусловленное, скорее всего, упорядочением структуры вследствие кристаллизации.

Фазовый состав оксидной пленки после отжига на воздухе при $T=1093$ К соответствует $r-TiO_2$ (рис.6а). Впервые установлено, что структура АОТ после

термообработки в вакууме при той же температуре представляет собой смесь нанокристаллического анатаза, нестехиометрических фаз Ti_3O_5 и Ti_2O_3 , присутствуют также следы TiO (рис.6б).

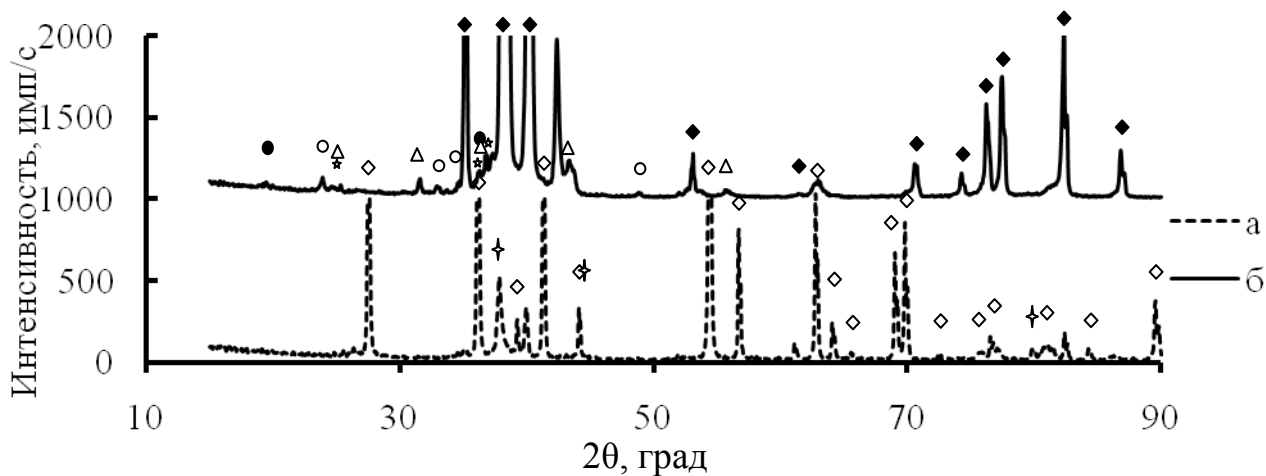


Рис. 6. Распределение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей для НТАОТ после термической обработки при 1093 К на воздухе (а) и в вакууме (б) (\diamond - r - TiO_2 , \blacklozenge - Ti , \circ - Ti_2O_3 , \bullet - TiO , Δ - Ti_3O_5 , $*$ - a - TiO_2 , \dagger - Au).

Образование оксидов титана нестехиометрического состава, по всей видимости, обусловлено уходом кислорода из оксида в металлическую подложку во время отжига в вакууме. На основе анализа результатов исследования предложена слоистая модель строения оксидной пленки, определяющая порядок расположения фаз: $Ti - TiO - Ti_2O_3 - Ti_3O_5 - a-TiO_2$.

Таким образом, установлено, что в результате отжига в вакууме при $T=1093$ К происходит переход от нанотрубчатой мезоструктуры АОТ к нанокристаллической, фазовый состав которой представлен совокупностью анатаза и нестехиометрических оксидных фаз TiO , Ti_2O_3 и Ti_3O_5 .

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Нанотрубчатые анодные оксиды титана, сформированные во фторсодержащих органических электролитах, являются рентгеноаморфными с дальностью корреляции в расположении атомов не более 0.5 нм.

2. На основе расчета характеристик ближнего порядка для 6 координационных сфер установлено, что расположение атомов в области

ближнего порядка в исследованных аморфных нанотрубчатых пленках TiO_2 близко к реализуемому в тетрагональной структуре анатаза.

3. Установлено, что поверхность ячеистого слоя нанотрубчатого анодного оксида титана обладает доменной мезоструктурой с размером доменов 0.5-2 мкм. Причем имеют место заметные изменения эффективного диаметра оксидных ячеек от домена к домену, что объясняется локальной неоднородностью растворения F-ионами металла подложки на начальной стадии формирования пленки.

4. Обнаружено, что двухступенчатое анодирование титана во фторсодержащем этиленгликолевом электролите вызывает формирование пористого оксида с доменной мезоструктурой поверхности.

5. Установлено, что трубчатая структура НТАОТ сохраняется при термической обработке на воздухе вплоть до температуры 873 К, несмотря на прошедшую кристаллизацию оксида.

6. Установлено, что термическая обработка НТАОТ на воздухе при 1093 К приводит к кристаллизации с образованием микрокристаллического рутила, а в вакууме – к формированию нанокристаллической оксидной пленки, имеющей слоистое строение, соответствующее совокупности фаз TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 и анатаза. Присутствие нестехиометрических фаз может быть объяснено растворением кислорода оксида в подложке в процессе отжига в вакууме.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yakovleva N.M., Yakovlev A.N., Chupakhina E.A. Structural analysis of alumina films produced by two-step electrochemical oxidation //Thin Solid Films. – 2000. – V.366. – P.37–42.

2. Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. В 2-х томах. Т.1: Геометрия и механика колебаний молекул. – М., Л.: Гостехиздат. –1949. – 600 с.

3. Яковлева Н.М., Яковлев А.Н., Гафиятуллин М.М., Денисов А.И. Компьютерная диагностика мезоскопической структуры нанопористых оксидов алюминия //Заводская лаборатория. –2009. –Т.75. –С.21-26.

4. Sulka G.D., Kapusta-Kołodziej J., Brzyzka A., Jaskuła M. Fabrication of nanoporous TiO₂ by electrochemical anodization // Electrochim. Acta. – 2010. – V. 55. – P. 4359–4367.

5. Roy P., Berger S., Schmuki P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications// Angew. Chem. – 2011. – V. 50.-N13. – P. 2904-2939.

6. Varghese O. K., Gong D., Paulose M., Grimes C. A., Dickey E. C. Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays // J. Mater. Res. –2003. – V. 18. – P. 156-165.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ

1. Савченко О.И., Яковлева Н.М., Яковлев А.Н., Кокатев А.Н., Петтерссон Х. Атомная структура нанотрубчатого анодного оксида титана // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2012. – Т. 14. – С. 243-249.

Статьи и тезисы докладов в трудах конференций

2. Савченко О.И., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н. Термически активированные структурные превращения в нанотрубчатых анодных пленках TiO₂ // Материалы 6-ой Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН-2012». Воронеж. – 2012. – С. 242-243.

3. Савченко О.И., Яковлева Н.М., Яковлев А.Н., Кокатев А.Н., Петтерссон Х. Ближний порядок в нанотрубчатых анодных пленках TiO₂ // Труды Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов – НФМ-2012». СПб.: Изд. Политехнического университета. – 2012. – С. 109-113.

4. Савченко О.И. Ближний порядок в нанотрубчатом анодном оксиде титана // Сборник материалов 8 Российской ежегодной конференции молодых научных

сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. – 2011. – С. 321.

5. O. Savchenko, N. Yakovleva, A. Yakovlev, A. Kokatev. Atomic Structure Of Nanotubular Anodic Titania // Electronic materials of European Congress on Advanced Materials and processes «Euromat 2011». Montpellier, France. – 2011. –Р.[1].

6. N. Iakovleva, A. Kokatev, H. Pettersson, O. Savchenko, A. Iakovlev, E. Chupakhina, K. Suomolajnen, K. Stepanova, E. Khanina. Self-organized porous anodic oxide matrix and nanocomposite materials on their base // Electronic materials of European Congress on Advanced Materials and processes «Euromat 2011 Montpellier, France. – 2011. –Р. [1].

7. Яковлева Н.М., Чупахина Е.А., Яковлев А.Н., Ханина Е.Я., Кокатев А.Н., Петтерссон Х., Савченко О.И., Суомолайнен К.М., Степанова К.В. Наноструктурирование поверхности алюминия и его сплавов // Электронные материалы 2-ой Международной конференции и выставки «Алюминий-21/Отделка и Покрытия». СПб. – 2011. – С. [1-12].

8. Савченко О.И., Яковлева Н.М., Яковлев А.Н., Кокатев А.Н. Атомная структура нанотрубчатого анодного оксида титана // Тезисы докладов 2-й Международной школы-семинара «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия – НСОПП-2010». Петрозаводск: КГПУ. – 2010. – С.40-41.

9. Суомолайнен К.М., Яковлева Н.М., Савченко О.И., Яковлев А.Н. Применение пакета символьной математики MatLab для анализа электронно-микроскопических изображений наноструктурированных материалов // Тезисы докладов 2-й Международной школы-семинара «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия – НСОПП-2010». Петрозаводск: КГПУ. – 2010. – С.42-43.

10. Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Чупахина Е.А., Яковлев А.Н., Ханина Е.Я., Савченко О.И., Степанова К.В. Особенности формирования нанотрубчатых анодных оксидов титана // Тезисы докладов 2-й Международной школы-семинара «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия – НСОПП-2010». Петрозаводск: КГПУ. – 2010. – С.49-50.

11. Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Чупахина Е.А., Савченко О.И., Яковлев А.Н., Ханина Е.Я. Композитные материалы на основе наноструктурированных анодных оксидов алюминия и титана // Тезисы докладов 2-й Международной школы-семинара «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия – НСОПП-2010». Петрозаводск: КГПУ. – 2010. – С.58-59.

12. Суомолайнен К.М., Яковлева А.А., Савченко О.И., Яковлева Н.М. Анализ электронно-микроскопических изображений наноструктурированных материалов с помощью пакета символьной математики MatLab // Труды Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов». Санкт-Петербург. – 2010. – С.625.

13. Савченко О.И., Яковлева Н.М., Яковлев А.Н., Кокатев А.Н. Атомная структура нанотрубчатого анодного оксида титана // Материалы 5-ой Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН-2010». В 2-х томах. Воронеж. – 2010. – С.433-434.

14. Яковлева Н.М., Яковлев А.Н., Кокатев А.Н., Савченко О.И., Степанова А.В., Суомолайнен К.М., Чупахина Е.А. Структурная иерархия в самоорганизованных оксидах алюминия и титана // Материалы 5-ой Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН-2010». В 2-х томах. Воронеж. – 2010. – С. 480-482.

15. Кокатев А.Н., Яковлева Н.М., Чупахина Е.А., Савченко О.И., Яковлев А.Н., Ханина Е.Я. Нанокompозитные структуры на основе пористых/трубчатых анодных оксидов алюминия и титана // Тезисы докладов 7-ой Всероссийской научной конференции «Керамика и композиционные материалы». Сыктывкар. – 2010. – С. 117-119.

16. Кокатев, А. Н., Яковлева Н. М., Чупахина Е. А., Савченко О. И. Бактерицидные нанокompозиты с металлооксидной матрицей // Электронные материалы 1-ой Международной научной школы-семинара «Наноматериалы и нанотехнологии в живых системах. – М. –2009. – С. 244 –246.

17. Кокатев А.Н., Савченко О.И., Чупахина Е.А., Яковлева Н.М. Изучение гетерогенности нанопористых оксидных пленок алюминия методом инфракрасной спектроскопии // Материалы 1-ой Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – НАНО-2008». – Минск: Белорус. Наука. – 2008. –765 с.

18. Yakovleva N.M., Yakovlev A.N., Chupachina E.A., Gafiyatullin M.M., Savchenko O.I. Nanoporous alumina membranes: formation and characteristics // Materials of Nanotech Northen Europe. Helsinki, Finland. –2007. – P. 86.

19. Яковлева Н.М., Яковлев А.Н., Савченко О.И., Гафиятуллин М.М., Чупахина Е.А. Мембраны на основе нанопористых оксидов алюминия: получение и характеристики // Тезисы докладов 1-й Международной школы-семинара «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия – НСОПП-2007». Петрозаводск: КГПУ. – 2007. – С. [1].