

15.2

Контролируемое формирование наноструктур TiO₂-рутила с заданной морфологией методом термического оксидирования титана

© С.А. Хубежов^{1–3}, Е.Ю. Понкратова², М.Е. Карсакова², В.В. Пригодич⁴, О.И. Ильин¹, И.В. Силаев³, И.В. Тваури³, Д.В. Якимчук⁴, Е.Ю. Канюков⁵, Д.А. Зуев²

¹ Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Таганрог, Россия

² Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

³ Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ, Россия

⁴ НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

⁵ Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, Москва, Россия

E-mail: Soslan.khubezhov@gmail.com

Поступило в Редакцию 9 марта 2022 г.

В окончательной редакции 2 мая 2022 г.

Принято к публикации 13 мая 2022 г.

Наноструктуры диоксида титана сформированы простым одностадийным методом термического оксидирования титана в диапазоне температур 700–900 °С. Структуры исследованы высокоразрешающими методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Показано, что в зависимости от температуры на поверхности металлического титана формируются наноструктуры в виде гранул и дендритов TiO₂-рутила. Предложенный метод перспективен для широкомасштабного создания развитых функционализированных TiO₂-поверхностей, применимых в катализе и сенсорике.

Ключевые слова: наноструктуры, диоксид титана, термическое оксидирование, морфология, дендриты.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.13.52740.19185n

Металлооксидные структуры на основе диоксида титана привлекают пристальное внимание исследователей благодаря перспективности их применения для создания катализаторов, газовых сенсоров, плазмонных резонаторов, оптических элементов в солнечной энергетике и т.д. [1,2]. Разработка новых методов и подходов получения оксидов металлов с заданными параметрами и свойствами обусловлена возможностью создания на их основе уникальных структур, способных более эффективно преобразовывать энергию света, повысить эффективную реакционную площадь. Широта спектра приложений обусловлена свойствами наноструктур TiO₂, которые напрямую зависят от морфологии, структуры и стехиометрии. Так, каталитическая активность и фотоактивность для систем на основе TiO₂ зависят от фазового состава оксида титана анатаз/рутил [3]. Наноструктурированный диоксид титана со структурной модификацией рутила образуется в процессах окисления титана при температурах более 500 °С [4].

Поиск простых подходов к созданию наноматериалов на основе TiO₂ является актуальной задачей в современном материаловедении. Среди наиболее распространенных методов можно выделить золь-гель-метод, анодирование и реактивное испарение или нагрев титана в атмосфере кислорода [5,6]. К преимуществам последнего можно отнести простоту методики, возможность контроля морфологии и относительно высокую скорость процесса получения наноструктур на основе TiO₂, что существенно расширит область его применения.

В настоящей работе впервые продемонстрирована возможность контролируемого получения наноструктур диоксида титана с использованием метода термического оксидирования титана в кислородсодержащей атмосфере и детально изучены морфология и структурные особенности полученных образцов.

Перед формированием образцов титановая фольга марки ВТ1-00 ГОСТ 22178–76 размером 50 × 10 × 0.08 mm подвергалась ионно-плазменной очистке в условиях вакуума ($4.2 \cdot 10^{-5}$ mbar). Окисление титана осуществлялось методом термического оксидирования в кислородной атмосфере с парциальным давлением $P_{O_2} = 100$ mbar. Титановая фольга нагревалась до заданной температуры пропусканием непосредственно через нее электрического тока (прямой электрический нагрев). Окисление проводилось при температурах $T = 700, 800$ и 900 °С и времени выдержки $t = 1.5$ min. Значения напряжения и силы тока на момент нагрева $T = 500$ °С за время $t = 0.3$ min составляли $U = 4$ В и $I = 25$ А соответственно. По мере оксидирования сопротивление фольги менялось, поэтому для равномерного подъема температуры значения токов и напряжений менялись динамически в автоматическом режиме по обратной связи. После формирования оксидов титана пленки отжигались при температуре $T = 200$ °С в условиях глубокого вакуума ($4.2 \cdot 10^{-5}$ mbar) в течение $t = 20$ min для установления термодинамического равновесия и удаления гидроксильных групп, при этом общее время подготовки образцов не превышало 50 min.

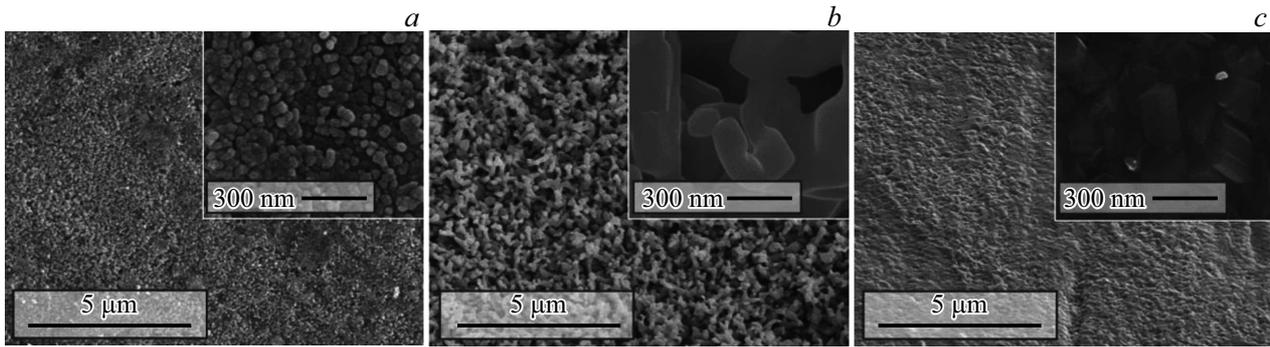


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности образцов TiO₂, полученных при $T = 700$ (a), 800 (b) и 900°C (c).

Морфология полученных структур исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установке Nova NanoLab 600 (FEL, Netherlands) в режиме вторичных электронов. Структурный анализ образцов проведен с применением рентгеновской дифракции (РД) на дифрактометре XRD-7000 Maxima фирмы Shimadzu с источником характеристического рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$). Запись данных производилась в геометрии Брэгга–Брентано $\theta-2\theta$ с угловой скоростью $2^\circ/\text{min}$ и шагом 0.01° .

На рис. 1, a–c представлены СЭМ-изображения поверхности образцов TiO₂, полученных при $T = 700, 800, 900^\circ\text{C}$ соответственно. Выбор температурного диапазона, с одной стороны, обусловлен исключением образования диоксида титана со структурной модификацией анатаз, который обычно формируется при $T < 500^\circ\text{C}$, а с другой — исключением формирования нитридов титана ($T < 1000^\circ\text{C}$) [7]. Для образца, полученного при 700°C (рис. 1, a), наноразмерные кристаллиты $15-30 \text{ nm}$ формируют агломераты размером $70-150 \text{ nm}$. При 800°C (рис. 1, b) на поверхности фольги формируются дендритные структуры, состоящие из отдельных наноструктур с длиной $500-2000 \text{ nm}$ и диаметром $100-200 \text{ nm}$, при этом отдельные наноразмерные гранулы в отличие от образца, полученного при 700°C , не видны. Этот факт позволяет выдвинуть гипотезу о том, что повышение температуры до 800°C способствует текстурированию и слиянию наногранул TiO₂ в нанокластеры, что в свою очередь приводит к анизотропному росту нанокристаллитов и формированию дендритных структур. Как видно из рис. 1, c, дальнейшее повышение температуры приводит к формированию плотноупакованных наноструктур размером $100-300 \text{ nm}$.

Оценка размеров отдельных кристаллитов, а также определение структурных параметров кристаллической решетки образцов TiO₂, полученных при различной температуре, проведены с привлечением РД (рис. 2). Опираясь на литературные данные и базы данных JCPDS (75-1753), ICDD PDF-2 (N 01-072-4819, 01-076-0317), можно заключить, что во всех случаях представленные дифрактограммы соответствуют диоксиду титана тетрагональной сингонии пространственной группы $P42/mnm$

со структурной модификацией рутил [8–10]. Характерное отличие в дифрактограммах наблюдается как в количестве углов отражений, так и в интенсивности и ширине на полувысоте дифракционных рефлексов, что свидетельствует о разном объеме сформированных оксидов, размере и текстурировании кристаллитов. Дифрактограммы для образцов, полученных при температурах 700 и 900°C (рис. 2, a, c), свидетельствуют о поликристалличности оксида титана. В случае же образца, полученного при температуре 800°C (рис. 2, b), наблюдаются лишь два интенсивных рефлекса, соответствующих параллельным кристаллографическим плоскостям (110) и (220). Данный факт, с одной стороны, свидетельствует о текстурировании оксида, а с другой — указывает на преимущественный рост нанокристаллитов в определенных направлениях, в частности перпендикулярно направлению [110]. В табл. 1 представлены рассчитанные межплоскостные расстояния решетки в сравнении с литературными данными.

С использованием уравнения Дебая–Шеррера

$$D = K\lambda/\beta \cos \theta \quad (1)$$

были оценены средние размеры нанокристаллитов, полученных при $T = 700, 800$ и 900°C , которые составили $25.23, 30.31$ и 47.11 nm соответственно (табл. 2), что качественно согласуется с результатами СЭМ-анализа.

В формуле (1) D — средний размер кристаллитов, K — постоянная Шеррера, λ — длина волны рентгеновского излучения, β — ширина рефлекса на полувысоте, θ — угол дифракции. Значение постоянной Шеррера выбрано с учетом симметрии кристаллической структуры, что в среднем для тетрагональной сингонии составляет $K = 0.88$ [11]. Структурные параметры были рассчитаны по формуле для тетрагональной сингонии с пространственной группой $P42/mnm$:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (2)$$

где h, k, l — индексы Миллера, d — межплоскостное расстояние, a и c — параметры решетки.

По результатам рентгеноструктурного анализа (табл. 1) видно качественное согласие с литературными

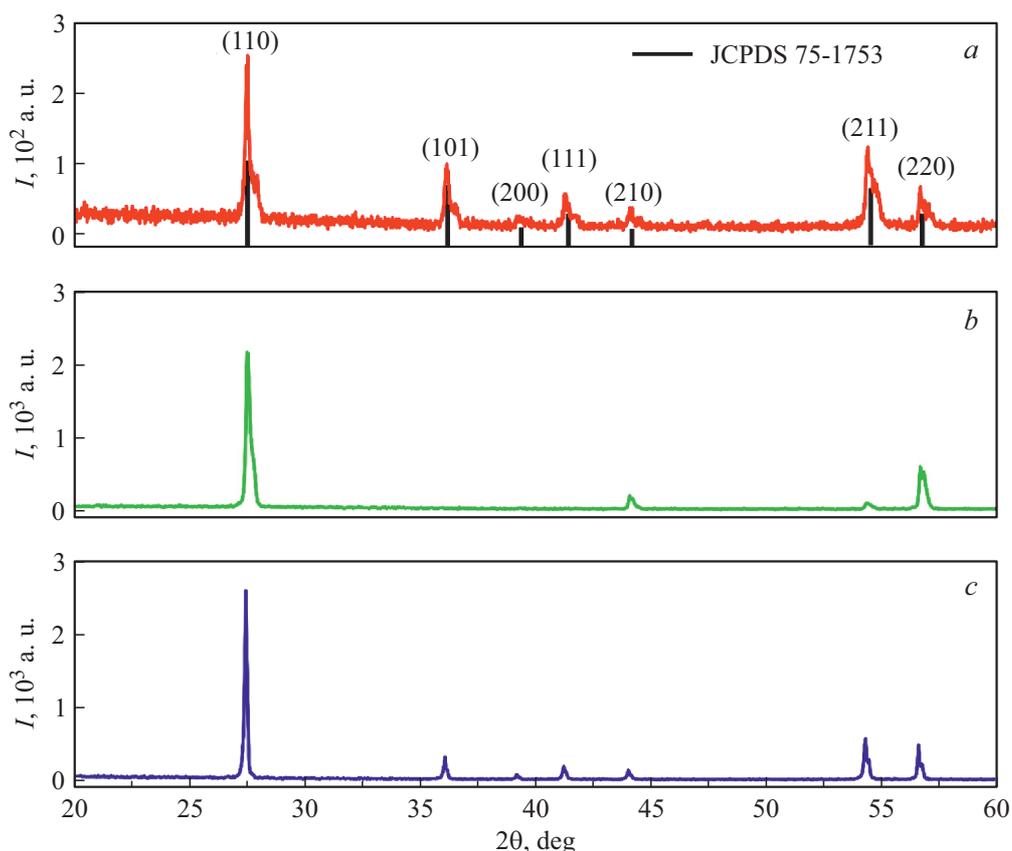


Рис. 2. Дифрактограммы образцов TiO_2 , полученных при $T = 700$ (a), 800 (b) и 900°C (c).

данными о формировании TiO_2 -рутила, полученного разными способами. Согласно расчетным данным (табл. 2), с ростом температуры наблюдается тенденция к росту размеров структурных элементов, формирующих наногранулы и дендриты. Увеличение размеров структурных элементов, а также изменение интенсивностей и количества дифракционных рефлексов предполагает возникновение наноксидов разной формы в виде нанокубиков, наностержней и нанопластинок. Данный факт объясняет наблюдаемую морфологию структур в СЭМ в виде агломератов из нанозерен для образца, полученного при $T = 700^\circ\text{C}$, и нанопластинок

Таблица 1. Межплоскостные расстояния кристаллической решетки и сравнение их с литературными данными

hkl	$d_{hkl}, \text{Å}$					
	700°C	800°C	900°C	[8]	[9]	[10]
110	3.25	3.25	3.26	3.27	3.25	3.25
101	2.49	—	2.49	2.51	2.49	2.49
200	2.30	—	2.30	2.31	2.30	2.30
111	2.19	—	2.19	2.20	2.19	2.19
210	2.05	2.05	2.06	2.07	2.05	2.05
211	1.68	1.69	1.69	1.70	1.69	1.69
220	1.62	1.62	1.63	1.64	1.62	1.62

Таблица 2. Структурные параметры кристаллической решетки и средние параметры кристаллитов

Образец TiO_2	$V_{cell}, \text{Å}^3$	D, nm	Параметры решетки	
			$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
700°C	62.37	25.23	4.59	2.96
800°C	62.37	30.31	4.59	2.96
900°C	62.90	47.11	4.61	2.96
Данные [8]	63.88		4.63	2.98
Данные [9]	62.39		4.59	2.96
Данные [10]	62.39		4.59	2.96

для образца, полученного при $T = 900^\circ\text{C}$. Отсутствие же различного сигнала от структурных элементов в образце с дендритной структурой ($T = 800^\circ\text{C}$) предполагает их ориентированный рост вдоль параллельных плоскостей, что позволяет „сшиваться“ наностержням с минимальными поверхностными дефектами.

Таким образом, в работе представлен простой и быстрый способ формирования наноструктур на основе TiO_2 с различной морфологией, что подтверждается взаимодополняющими исследованиями с применением СЭМ и РД. В результате термического оксидирования титановой фольги размером $50 \times 10 \times 0.08 \text{ mm}$

в кислородсодержащей среде с парциальным давлением $P_{O_2} = 100$ mbar в трех температурных режимах ($T = 700, 800, 900^\circ\text{C}$) со временем выдержки $t = 1.5$ min происходит формирование диоксида титана со структурой рутил. Предполагается, что в зависимости от температурного режима механизм формирования наноструктур имеет различный характер, что приводит к получению наноструктур разной морфологии, размера и объема. Так, при 700°C формируются поликристаллические наноразмерные агломераты размером $70\text{--}150$ nm из нанозерен TiO₂ размером $15\text{--}30$ nm, при 800°C — дендритная поверхность с характеристическими размерами $500\text{--}2000$ nm в длину и $100\text{--}200$ nm в диаметре. В случае 900°C формируются наноструктуры, состоящие из более крупных структурных элементов с размерами около 47 nm. Предложенный метод термического оксидирования титана в кислородсодержащей газовой фазе и контроля морфологии получаемых наноструктур перспективен для быстрого и контролируемого получения оксидных наноматериалов на большой поверхности, что перспективно для задач сенсорики и катализа.

Благодарности

Авторы благодарят руководство ЦКП „Физика и технологии наноструктур“ за рентгеноструктурные исследования.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке РФФИ (договор № 20-52-04015), БРФИ (договор № Ф21РМ-054), а также при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание в области научной деятельности № FENW-2022-0001).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Wang, D. Astruc, Chem. Soc. Rev., **43** (20), 7188 (2014). DOI: 10.1039/C4CS00145A
- [2] G. Žerjav, M. Roškarič, J. Zavašnik, J. Kovač, A. Pintar, Appl. Sur. Sci., **579**, 152196 (2022). DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.152196
- [3] M. Murdoch, G.I.N. Waterhouse, M.A. Nadeem, J.B. Metson, M.A. Keane, R.F. Howe, J. Llorca, H. Idriss, Nature Chem., **3**, 489 (2011). DOI: 10.1038/nchem.1048
- [4] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, J. Mater. Sci., **46** (4), 855 (2011). DOI: 10.1007/s10853-010-5113-0
- [5] С.В. Булярский, Г.Г. Гусаров, Д.А. Коива, Г.А. Рудаков, ФТТ, **63** (10), 1994 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.10.51425.123 [S.V. Bulyarskiy, G.G. Gusarov, D.A. Koiva, G.A. Rudakov, Phys. Solid State, **63**, 1611 (2021). DOI 10.1134/S1063783421100061].
- [6] А.А. Сивков, Д.Ю. Герасимов, Д.С. Никитин, Письма в ЖТФ, **42** (23), 21 (2016). DOI: 10.21883/pjtf.2016.23.43978.16362 [A.A. Sivkov, D.Yu. Gerasimov, D.S. Nikitin, Tech. Phys. Lett., **43**, 16 (2017). DOI: 10.1134/S1063785016120105].
- [7] T. Krekeler, S.S. Rout, G.V. Krishnamurthy, M. Störmer, M. Arya, A. Ganguly, D.S. Sutherland, S.I. Bozhevolnyi, M. Ritter, K. Pedersen, A.Yu. Petrov, M. Eich, M. Chirumamilla, Adv. Opt. Mater., **9** (16), 2100323 (2021). DOI: 10.1002/adom.202100323
- [8] M. Okrusch, R. Hock, U. Schüssler, A. Brummer, M. Baier, H. Theisinger, Am. Mineral., **88** (7), 986 (2003). DOI: 10.2138/am-2003-0706
- [9] X. Bokhimi, A. Morales, F. Pedraza, J. Solid State Chem., **169** (2), 176 (2002). DOI: 10.1016/S0022-4596(02)00046-4
- [10] K. Sugiyama, Y. Takéuchi, Z. Kristallogr. — Cryst. Mater., **194** (1-4), 305 (1991). DOI: 10.1524/zkri.1991.194.14.305
- [11] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, J. Appl. Cryst., **11**, 102 (1978). DOI: 0.1107/S0021889878012844