

05

Морфологические и фазовые изменения аблированных частиц TiO_2 при термическом отжиге

© М.А. Пугачевский

Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН
E-mail: rmaximal@mail.ru

Поступило в Редакцию 18 октября 2011 г.

Разработана методика получения наночастиц диоксида титана методом лазерной абляции. Установлено, что при импульсном лазерном воздействии с интенсивностью 10^9 W/m^2 диоксид титана распыляется частицами размером от 10 до 50 нм. Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа изучены фазовый состав и морфология частиц. Установлено, что температурный отжиг свыше 600°C приводит к увеличению размеров частиц и трансформации их структуры из анатаза в рутил. Определены количественные зависимости размеров частиц и фазового состава от температуры отжига. Показано, что метод лазерной абляции позволяет получить фазу анатаза с повышенной устойчивостью к температурным воздействиям.

В последнее время интенсивно проводятся исследования свойств диоксида титана, что связано с большим потенциалом данного материала в области фотокатализа, солнечной энергетики, применения в оптических устройствах и др. [1–3]. Известно, что в наноразмерном состоянии активность частиц TiO_2 увеличивается на порядок, что связано с увеличением площади активной поверхности. Одним из способов получения наночастиц может служить метод лазерной абляции [4,5]. Диоксид титана является полиморфным материалом, может находиться в трех состояниях: анатаз (А), брукит и рутил (R). Фотокаталитическая активность анатаза оценивается выше, чем у рутила, однако необратимая трансформация $\text{A} \rightarrow \text{R}$ при температуре свыше 500°C ограничивает его применение в высокотемпературных приложениях [6]. В большинстве случаев данный недостаток устраняют допированием примесей (P, F и др.) в структуру диоксида титана [7,8], что не всегда является оправданным. Наши исследования, представленные в данной

работе, показывают, что метод лазерной абляции позволяет получить без допирования фазу анатаза, более устойчивую к температурным воздействиям. В работе [9] отмечено, что термодинамическая стабильность фазового состава наноструктурного диоксида титана зависит как от размеров частиц, так и от способа их получения. Поэтому целью данной работы является изучение влияния термического отжига на морфологию и фазовый состав наночастиц диоксида титана, полученных методом лазерной абляции.

Эксперименты по абляции TiO_2 проводились на воздухе с помощью твердотельного $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ -лазера импульсного принципа действия с длиной волны $1.06 \mu\text{m}$, входящего в состав лазерного комплекса КВАН-15. Интенсивность излучения составляла 10^9 W/m^2 , длительность импульсов 4 ns , частота следования — от 1 до 25 Hz . В качестве мишени для лазерной абляции был использован сплавленный химически чистый порошок TiO_2 . Воздействие импульсного лазерного излучения приводило к абляции диоксида титана, в процессе которой диспергированные частицы TiO_2 осаждались на подложки различного типа (монокристаллический кремний; сапфир; стекло; кристалл NaCl), расположенные на расстоянии 10 mm от мишени. Время распыления варьировали от 1 до 10 min .

Температурную обработку аблированных частиц TiO_2 производили на воздухе в печи СНОЛ-0.2/1250 в диапазоне температур от 400 до 1200°C . Время отжига задавали 0.5 , 1 , 2 , 3 h .

Полученные слои из наночастиц TiO_2 исследовались с помощью металлографического микроскопа МИМ-10. Структура и фазовый состав наночастиц TiO_2 изучались в просвечивающем электронном микроскопе Zeiss Libra-120 (ускоряющее напряжение 120 kV), оснащенный HAADF-детектором и Ω -фильтром. Калибровка электронограмм в режиме микродифракций осуществлялась с помощью тестового образца для просвечивающей микроскопии на основе поликристаллической пленки Au. Идентифицирование дифракционных картин осуществлялось по данным картотека ASTM. Препарирование объектов для просвечивающей микроскопии производилось путем напыления аблированных частиц на кристаллы NaCl , с последующим растворением в воде и осаждением частиц на медные сеточки.

Качественный и количественный фазовый состав также определялся с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7. Количественный анализ осуществлялся с использованием программного комплекса

PDWin методом полного анализа многофазной системы с калибровкой по чистым фазам [10], где в качестве чистых фаз использовались аблированные частицы, отожженные при 400°C (чистая фаза анатаза) и при 1200°C (чистая фаза рутила).

Морфология и размеры, а также адгезионные свойства частиц TiO₂ изучались на атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima.

Исследования оптической микроскопии показали, что на поверхности кремниевой подложки в процессе лазерной абляции диоксида титана образуется сплошное равномерное покрытие белого цвета. Толщина покрытия в зависимости от интенсивности и времени напыления варьировалась от 100 nm до 1 μm.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии было определено, что аблированный слой состоит из частиц сферической формы, что позволяет судить о том, что абляция TiO₂ протекает в жидкой фазе. На рис. 1, а представлено изображение в режиме STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) частиц TiO₂, аблированных при интенсивности лазерного излучения $2 \cdot 10^9$ W/m². Из рисунка видно, что размер частиц варьируется в пределах от 10 до 50 nm. Средний количественный размер, определенный с помощью гранулометрического анализа, составил 30 nm. На вставке к рис. 1, а представлена электронограмма в виде дифракционных колец, что свидетельствует о поликристалличности вещества. Межплоскостные расстояния дифракционных колец соответствуют структуре анатаза: 3.52 Å (101); 2.39 Å (004); 1.89 Å (200); 1.70 Å (105); 1.49 Å (213); 1.37 Å (116); 1.26 Å (215).

На рентгеновских дифрактограммах от напыленных покрытий TiO₂ также присутствуют максимумы, соответствующие структуре анатаза, однако их интенсивность незначительна, что можно объяснить малым размером частиц и большой концентрацией дефектов в поверхностных слоях частиц, образованных быстрой кристаллизацией расплавленного вещества в процессе лазерной абляции.

Изучение сил адгезии аблированных частиц диоксида титана на кремнии с помощью зонда атомно-силового микроскопа (АСМ) постепенно с увеличивающейся нагрузкой в диапазоне от 10 μN до 10 mN показало, что отслоение частиц друг от друга происходит уже при нагрузке на зонд порядка 500 μN.

Темпертурный отжиг покрытий TiO₂, полученных методом лазерной абляции, приводит как к изменению формы и размеров частиц, так и к модификации фазового состава. Изучение частиц в видимом свете

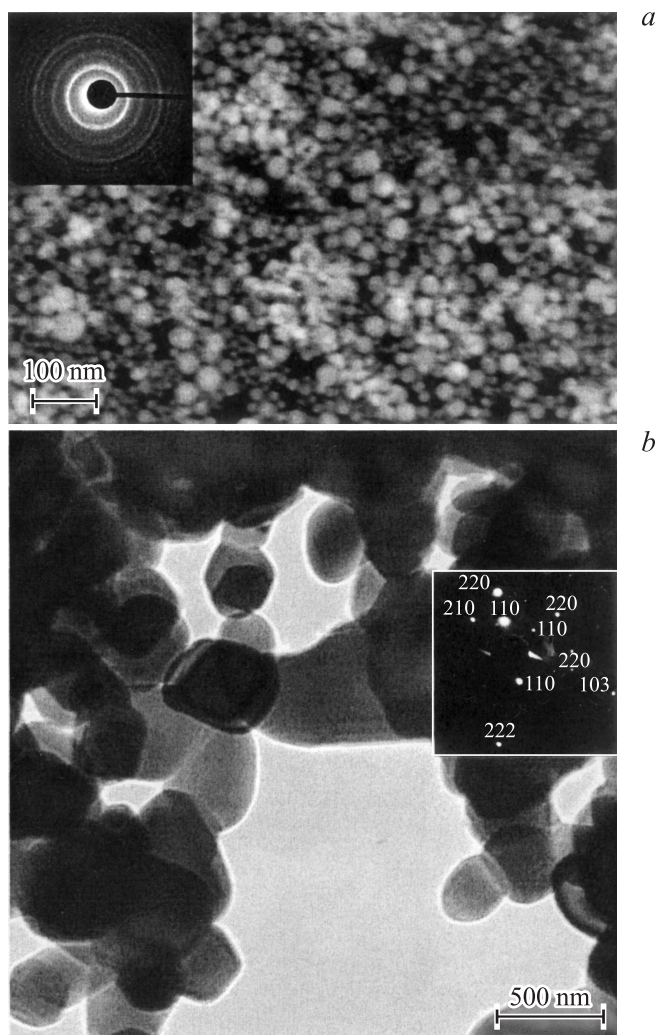


Рис. 1. Изображение, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии, исходных аблированных частиц TiO_2 и отожженных в печи в течение 3 h: *a* — без отжига (изображение в режиме STEM); *b* — после отжига при температуре 1000°C. На вставках к рисункам — электронные дифракции.

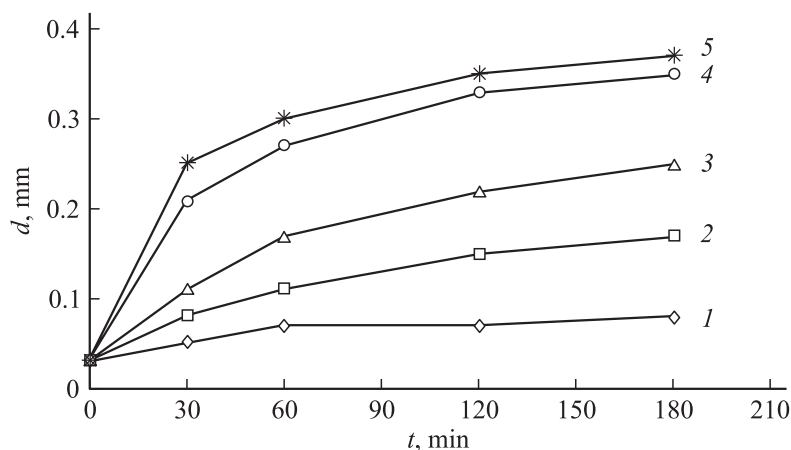


Рис. 2. Зависимость среднего размера аблированных частиц TiO_2 от времени отжига при различных температурах: 1 — 400°C; 2 — 600; 3 — 800; 4 — 1000; 5 — 1200°C.

показало, что с увлечением температуры и времени отжига цвет частиц приобретает все больше желтый окрас. При этом размер частиц при термическом отжиге увеличивается. На рис. 1, *b* представлено изображение частиц TiO_2 , отожженных в течение 3 h при температуре 100°C. Средний размер частиц при этом, согласно гранулометрическому анализу, составляет 350 nm. На рис. 2 показана зависимость среднего размера частиц от времени и температуры отжига. Как видно из рисунка, размеры частиц увеличиваются как с течением времени, так и с ростом температуры.

Исследование аблированных частиц TiO_2 , подвергнутых термическому отжигу при температуре 400°C, показало, что размер частиц увеличивается за счет коалесценции. Сферические частицы объединяются друг с другом с образованием конгломератов частиц неправильной формы. При большом увеличении в этих образованиях заметны границы составляющих из мелких частиц. На электронограммах на фоне дифракционных колец появляются отдельные рефлексы, связанные с увеличением размеров наночастиц.

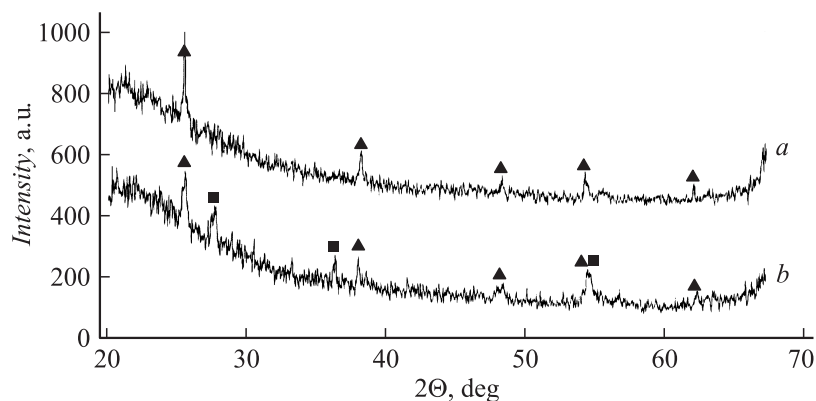


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы от аблированных частиц TiO_2 : *a* — отожженных при температуре 400°C в течение 3 h; *b* — отожженных при температуре 800°C в течение 2 h. \blacktriangle — анатаз; \blacksquare — рутил.

С ростом температуры (более 600°C) и времени отжига количество коалесцирующих частиц TiO_2 растет, а границы их разделения исчезают, что приводит к увеличению размеров и выравниванию формы конгломератов (рис. 1, *b*). Электронограмма от частиц, отожженных при температуре 1000°C , представляет собой точечную дифракцию (вставка к рис. 1, *b*), на которой межплоскостные расстояния рефлексов соответствуют структуре рутила: 3.22 \AA [110]; 2.48 \AA [101]; 2.03 \AA [210]; 1.64 \AA [220]; 1.10 \AA [222]; 0.95 \AA [103].

В результате температурного отжига также изменяется степень сцепления частиц диоксида титана между собой. Так, частицы, отожженные в течение 30 min при 600°C , отслаиваются друг от друга только при нагрузке на зонд АСМ 20 mN, а для частиц, отожженных в течение 60 min при 800°C , требуется нагрузка более 50 mN.

Как показали исследования рентгенофазового анализа, при термическом отжиге происходят фазовые изменения аблированных частиц TiO_2 . На рис. 3 представлены рентгеновские дифрактограммы аблированных частиц TiO_2 , нанесенных на кремниевую подложку. В таблице показан количественный фазовый состав покрытий, подвергнутых температурному отжигу. Из представленных данных следует, что у аблированных частиц, отожженных при температуре 400°C , сохраняется фаза анатаза

Количественный анализ фазового состава TiO_2 при термическом отжиге (А — анатаз, R — рутил)

T, °C	Время отжига			
	30 min	60 min	120 min	180 min
400	A: 100%	A: 100%	A: 100%	A: 100%
	R: —	R: —	R: —	R: —
600	A: 95%	A: 95%	A: 90%	A: 90%
	R: 5%	R: 5%	R: 10%	R: 10%
800	A: 90%	A: 70%	A: 50%	A: 40%
	R: 10%	R: 30%	R: 50%	R: 60%
1000	A: 60%	A: 20%	A: —	A: —
	R: 40%	R: 80%	R: 100%	R: 100%
1200	A: 5%	A: —	A: —	A: —
	R: 95%	R: 100%	R: 100%	R: 100%

(рис. 3, *a*). При этом рост интенсивности и уменьшение полуширины пиков на рентгенограмме можно связать с увеличением размеров и снижением концентрации дефектов в поверхностных слоях наночастиц. При термическом отжиге с более высокой температурой начинает формироваться фаза рутила (рис. 3, *b*), количество которой определяется временем отжига. При отжиге покрытия при температуре свыше 1000°C в течение 3 h фаза анатаза полностью переходит в фазу рутила.

В работе [11] отмечено, что для наночастиц размером 30 nm энергетически выгоднее структура анатаза. Данный факт позволяет объяснить формирование анатаза у наночастиц, распыленных с поверхности мишени методом лазерной абляции, поскольку размер гранул, аблированных при интенсивности лазерного излучения 10^9 W/m^2 , не превышает 50 nm. При термическом отжиге свыше 600°C за счет коалесценции происходит увеличение частиц более 100 nm и энергетически выгоднее становится структура рутила.

Известно, что фазовый переход $\text{A} \rightarrow \text{R}$ диоксида титана начинается уже при температуре 450°C , а термический отжиг 750°C формирует чистую фазу рутила [12]. Наши исследования показывают, что метод лазерной абляции позволяет получать наночастицы TiO_2 с фазой анатаза, более устойчивой к температурным воздействиям. Так, при температурной обработке TiO_2 в течение 3 h при 600°C сохраняется

до 90% анатаза, а при 800°С — до 40% (см. таблицу). Термостойкость к фазовым изменениям наночастиц диоксида титана можно объяснить формированием дефектов в поверхностных слоях наночастиц, связанных с быстрой кристаллизацией вещества в процессе лазерной абляции [5]. Наличие данных дефектов обуславливает развитие стабилизирующих термоупругих напряжений на поверхности частиц, которые могут служить энергетическим барьером для фазовых трансформаций.

Работа выполнена при поддержке президиума ДВО РАН (грант № 12-III-B-02-024).

Список литературы

- [1] *Chen X., Mao S.S.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 2891–2959.
- [2] *Yang H.G., Sun C.H., Qiao S.Z.* et al. // Nature. 2008. V. 453. P. 638–641.
- [3] *Зайнулина В.М., Жуков В.П., Красильников В.Н.* и др. // ФТТ. 2010. Т. 52. В. 2. С. 253–261.
- [4] *Barreca F., Acacia N., Barletta E.* et al. // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 256. P. 6408–6412.
- [5] *Пугачевский М.А., Заводинский В.Г., Кузьменко А.П.* // ЖТФ. 2011. Т. 81. В. 2. С. 98–102.
- [6] *Miyake Y., Tada H.* // J. Chem. Eng. Jpn. 2004. V. 37. P. 630.
- [7] *Burns A., Hayes G., Li W.* et al. // Mater. Sci. Eng. B. 2004. V. 111. P. 150.
- [8] *Reidy D.J., Holmes J.D., Morris M.A.* // Ceram. Int. 2006. V. 32. P. 235.
- [9] *Zhang H., Bandfield J.E.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 3481–3493.
- [10] *Karlak R.F., Burnett D.S.* // Anal. Chem. 1966. V. 38. N 12. P. 183–187.
- [11] *Zhang H., Banfield J.F.* // J. Mater. Chem. 1998. V. 8. P. 2073–2088.
- [12] *Lv Y., Yu L., Huang H., Liu H., Feng Y.* // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. P. 9548–9552.