



УДК 669.187.526

СТРУКТУРА КОНДЕНСАТОВ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ СПОСОБОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ В ВАКУУМЕ

Л. А. Крушинская

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины.
03680, г. Киев-150, ул. Боженко 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Исследованы морфология поверхности, микроструктура, элементный и фазовый составы толстых конденсатов TiO_2 , полученных способом EB PVD, в зависимости от температуры конденсации $T_{\text{п}}$. Экспериментальные исследования конденсатов проводили с применением рентгенодифракционного метода, оптической, растровой и просвечивающей электронной микроскопии. При формировании конденсатов TiO_2 в интервале температур конденсации 120...1200 °C зафиксированы те же закономерности, что и для большинства неорганических материалов: формирование наноразмерной до $T_{\text{п}} < 0,3T_{\text{пл}}$ и столбчатой структур в интервале $0,3T_{\text{пл}} < T_{\text{п}} < 0,5T_{\text{пл}}$. Дополнительный вклад в размерность и морфологию структуры вносят полиморфные превращения. Обнаружено присутствие наноструктурной составляющей различной морфологии и фазового состава в широком интервале температур осаждения. В интервале $T_{\text{п}}$ 120...700 °C формируется фрактальная структура с размерностью 2,92...2,95. Приведены результаты измерений электрической прочности конденсатов диоксида титана. Полученные способом вакуумного осаждения различные формы TiO_2 (покрытия, конденсированные материалы, наночастицы) с заданными морфологией и функциональными свойствами являются перспективными для многих направлений в технике и в медицине. Библиогр. 25, табл. 1, ил. 6.

Ключевые слова: электронно-лучевое осаждение; диоксид титана; микроструктура; наноматериалы; фазовый состав; полиморфные превращения; фрактальная размерность

Оксиды переходных металлов характеризуются широким спектром электрических, оптических и структурных свойств, широко используемых в электронной, микро- и нанoeлектронной технике, оптике, металлургии, сельском хозяйстве, косметологии, медицине и т. д. Среди них диоксид титана TiO_2 занимает одно из ведущих мест, его производство налажено во многих странах мира.

Диоксид титана широко используется не только как индивидуальное соединение (например, в виде порошка), но и как покрытие, которое наносят для увеличения удельной поверхности, механической прочности, повышения термической стойкости и увеличения селективности получаемых на его основе катализаторов [1, 2]. Основные исследования выполнены применительно к тонким пленкам.

В последние годы внимание исследователей привлекают нанокристаллические оксидные материалы, характеризующиеся рядом уникальных свойств. К ним, безусловно, относится диоксид титана TiO_2 . В настоящее время наиболее интенсивно изучают возможность контроля его морфологии на наноуровне, поскольку она определяет большинство функциональных свойств этого материала. Наноструктурные покрытия имеют более высокие значения функциональных свойств, чем идентичные порошковые и объемные материалы [3–5]. Их применение перспективно в материаловедении и физике твердого тела.

Практическое применение наноструктурного TiO_2 не ограничивается указанным. В настоящее время по-прежнему большое внимание привлекают к себе неконсолидированные структуры — наночастицы TiO_2 . Интерес вызван их широким применением и перспективами в наиболее важных областях современной медицины, таких как фармакология, лечебная косметология, создание биосовместимых материалов. Одним из вариантов является формирование дискретных наночастиц TiO_2 в матрице, которую при необходимости можно удалить уже после синтеза [6].

TiO_2 с уверенностью можно считать многофункциональным материалом исходя из его широкого практического применения. Именно поэтому в последнее время внимание исследователей сконцентрировано на разработке эффективных способов синтеза наноразмерного TiO_2 .

TiO_2 может быть получен с помощью большого количества способов осаждения [1]. Функциональные характеристики покрытий из TiO_2 (фотоактивность, реакционная способность и др.), определяемые поверхностными и объемными свойствами этих материалов, в значительной степени зависят от способа их получения [1, 5], при этом даже незначительные изменения условий синтеза существенно влияют на их характеристики.

В данной работе исследовали толстые (20...40 мкм) конденсаты оксида TiO_2 , полученные путем электронно-лучевого испарения с последующей



конденсацией паровой фазы в вакууме на подложку (ЕВ PVD). Физические процессы, положенные в основу данной технологии, бесспорно, позволяют отнести ее к нанотехнологиям [7, 8].

К сожалению, изучению формирования оксида TiO_2 способом ЕВ PVD уделено значительно меньше внимания, чем другим. Множество различных структур TiO_2 является дополнительным важным фактором, требующим исследования. Понимание механизмов образования той или иной модификации этого оксида интересно в научном плане и полезно для практических разработок.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании закономерностей формирования конденсатов диоксида титана в зависимости от основного технологического параметра — температуры подложки и влияния структурных особенностей на некоторые его физические характеристики.

Получение оксидных материалов и методы их исследования. Образцы диоксида титана изготавливали способом электронно-лучевого испарения штапиков TiO_2 диаметром 50 мм, полученных при помощи холодного прессования порошка диоксида титана марки ЧДА с последующей конденсацией парового потока на подложке.

Одним из основных факторов, определяющих структуру и свойства конденсатов, является температура подложки T_n [7, 8]. Применяли методику осаждения конденсатов на подложку с заданным вдоль ее оси градиентом температуры [9], позволяющую за один эксперимент получить информацию о конденсированных материалах в заданном непрерывном интервале температур осаждения.

Подложка [9] представляла собой пластину длиной 250 мм, шириной 22 мм, толщиной 2,4 мм. Материалом подложки служила сталь Ст3. Для легкого разделения конденсата на отдельные образцы с обеих сторон подложки фрезеровали поперечные канавки глубиной 0,9 мм; ширина образца составляла 6 мм. Перед нанесением конденсата подложку полировали и обезжировали. Градиент температур 120...1200 °С вдоль подложки создавали путем закрепления одного ее края в медный водоохлаждаемый штوك и нагрева электронным лучом противоположного края. Градиент температуры измеряли с помощью пяти хромель-алюмелевых термопар с погрешностью ± 10 °С.

Температуру другого вида подложки (водоохлаждаемой) поддерживали в интервале 50...100 °С. Вакуум в рабочей камере во время осаждения парового потока TiO_2 равнялся $1 \cdot 10^{-2}$ Па. Скорость конденсации в данных экспериментах была постоянной и составляла в среднем 1,8...3,0 мкм/мин. Толщина полученных конденсатов достигала 20...40 мкм.

Структуру металла поверхности и в сечении конденсатов TiO_2 исследовали с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Cam Scan 4D в режимах вторичных и упругоотраженных электронов.

Для определения элементного состава покрытий применяли рентгеноспектральный микроанализатор (приставка EDX к микроскопу Cam Scan 4D); программу обработки результатов Inca-2000. Погрешность измерений составляла $\pm 0,3$ %.

Фазовый состав полученных конденсатов исследовали способом рентгеновской дифракции на приборе ДРОН-3М в $Cu-K\alpha$ -излучении (длина волны 0,1542 нм) с фокусировкой по Бреггу–Брентано на отражение в диапазоне углов 2θ 10...100°; вывод информации осуществлялся на самопишущий прибор. Рентгеноструктурный анализ дифрактометрических данных проводили путем уточнения по способу Ритвельда [10] с использованием программы Maud [11, 12].

Исследование тонкой структуры конденсатов диоксида титана осуществляли способом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе Н-800 (Hitachi) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Использовали тонкие участки, прозрачные для электронов, полученные путем отслоения от массивного конденсата. Идентификацию электронограмм и дифрактограмм проводили по картотеке ASTM.

Электрическую прочность (напряжение пробоя) диэлектрического покрытия TiO_2 измеряли при постоянном и переменном токах в условиях комнатной температуры по методике, представленной в работе [13].

Результаты и их обсуждение. Исследования элементного состава показали, что полученные конденсаты по составу соответствовали стехиометрическому соединению TiO_2 (в интервале от $TiO_{1,9}$ до $TiO_{2,0}$) во всем исследованном диапазоне температур конденсации T_n (120...1200 °С). В конденсатах, полученных по электронно-лучевой технологии, обнаружено уменьшение содержания примесей по сравнению с исходным материалом, суммарная концентрация примесей не превышала 0,1 мас. %.

Чувствительной характеристикой к целому ряду эксплуатационных свойств покрытий является шероховатость поверхности, зависящая у толстых конденсатов, как правило, от размера объемной структуры материала. Выяснить закономерности формирования рельефа поверхности конденсатов TiO_2 особенно важно для планирования каталитических и оптических свойств этого оксида. Поэтому наряду со структурой сечений конденсатов TiO_2 изучали одновременно морфологию их поверхностей.

Естественная поверхность конденсатов TiO_2 , полученных способом ЕВ PVD при температуре подложки T_n в интервале 120...350 °С, визуализируется гладкой, блестящей, прозрачной и стеклоподобной. Микроструктура поверхности таких конденсатов представлена на рис. 1, а. В поперечном сечении структура конденсатов однородная и слабо разрешима способом сканирующей электронной микроскопии.

При T_n выше 350 °С на поверхности конденсатов выявлены формы роста, развитость поверхности возрастает при увеличении температуры. На рис. 2 даны изображения естественной поверхности образцов TiO_2 при различных температурах конденсации T_n . Микроструктура поперечных сечений конденсатов TiO_2 в плоскости, перпендикулярной подложке в области температур T_n 350...700 °С, коррелирует со структурой их поверхности (рис. 2).

В результате конденсации при T_n 350...450 °С возникают V-образные столбики с кинетически благоприятной ориентацией размером до 3,0 мкм.

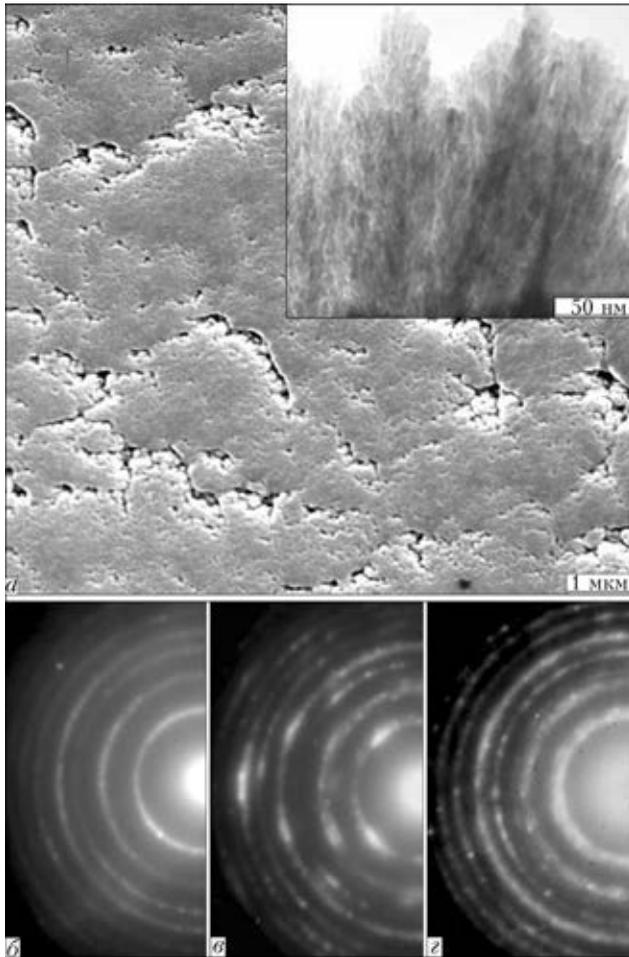


Рис. 1. Микроструктура конденсатов TiO_2 и соответствующие электронограммы при $T_{\text{п}}$, °C: а — 120...300; б — 135; в, г — 300

При повышении температуры конденсации в интервале $T_{\text{п}}$ 450...650 °C развивается структура с мелкостолбчатой (тонковолокнистой) текстурой. Все столбики TiO_2 размером в поперечнике $d = 0,3...0,5$ мкм, длиной до 30...40 мкм, с тетрагональными вершинами одинаково ориентированы вертикально по отношению к подложке в направлении падения парового потока.

Демонстрируемая столбчатая структура является характерной особенностью конденсатов, получаемых способом ЕВ РВД [7, 8] в интервале $0,3T_{\text{пл}} < T_{\text{п}} < 0,5T_{\text{пл}}$, что находится в соответствии с зонной теорией формирования структуры конденсированных материалов [14, 15]. Однако при увеличении $T_{\text{п}}$ ожидаемого заметного роста размера кристаллитов не происходит, поперечный размер кристаллитов фактически остается таким же. Мелкостолбчатая структура $d = 0,5...0,7$ мкм сохраняется вплоть до $T_{\text{п}}$ (700±10) °C.

Конденсаты отличаются текстурной пористостью, т. е. пустотами между кристаллитами. Межкристаллитная пористость — открытая, размером 0,1...0,3 мкм с узким интервалом распределения пор по размерам. Механизмы формирования пористости подобны таковым для большинства конденсатов простых веществ [15].

Исследование эволюции фазового состава конденсатов TiO_2 при увеличении $T_{\text{п}}$ проведено методом рентгенофазового анализа (РФА). Из трех су-

ществующих кристаллических модификаций диоксида титана [16] наиболее известными являются две тетрагональные фазы: анатаз ($P4/mnm$) и рутил ($I4_1/amd$). Несмотря на принадлежность к одной сингонии они имеют различные кристаллические решетки и поэтому дают различные рентгенограммы.

Согласно результатам рентгенографического анализа образцы, полученные при $T_{\text{п}}$ ниже 200 °C, являются рентгеноаморфными.

Уточнение данных рентгеновской дифрактометрии образцов, осажденных на подложку при $T_{\text{п}} = 220; 430; 550; 690$ и 1050 °C, проводили по способу Ритвельда с использованием многочисленных параметров, включая фазовые масштабные факторы и компоненты фона рентгенограммы; параметры решетки; отклонение нуля счетчика; параметры профиля рентгеновской линии и анизотропии микронапряжений и микродеформаций [12] для обеих фаз; координаты атомов в элементарной ячейке и изотропный тепловой параметр для всех атомов; параметры текстуры. В качестве примера на рис. 3 приведены результаты такого уточнения для TiO_2 , полученного при значениях температуры конденсации 220, 550, 1050 °C. Вертикальные риски представляют собой позиции Брэгговских отражений отмеченных фаз. Точки обозначают экспериментальные данные; сплошная линия — расчет; кривая внизу — разность между экспериментальными и расчетными значениями. Показаны факторы надежности. Объемные доли фаз приведены без учета влияния подложки. Фазовый состав конденсатов и структурные параметры фаз для всех исследованных образцов приведены в таблице.

Из представленных на рис. 3 рентгенограмм видно, что при $T_{\text{п}} = 220$ °C (рис. 3, а) на фоне рефлексов от ОЦК железа подложки обнаруживаются основные характеристические пики анатаза (55%), рутила (43%) и небольшого количества Fe_2TiO_4 (2%).

Рост температуры осаждения в интервале до $T_{\text{п}} = 550$ °C приводит к тому, что структура образцов представляет собой смесь только двух фаз: анатаза ($a\text{-TiO}_2$) и рутила ($r\text{-TiO}_2$). При этом анатаз является доминирующей фазой в смеси анатаз-рутил, интенсивность соответствующих ему пиков заметно возрастает с увеличением температуры осаждения $T_{\text{п}}$, соответственно его объемная доля увеличивается до максимального значения (70% при $T_{\text{п}} = 550$ °C) (рис. 3, б). Отмечена сильная текстура роста $a\text{-TiO}_2$ с осями текстуры [116] и [110].

Как видно из таблицы, при температурах конденсации $T_{\text{п}} > 550$ °C осажденный диоксид титана по-прежнему представляет собой смесь стабильной и метастабильной модификаций ($a\text{-TiO}_2$ и $r\text{-TiO}_2$), однако соотношение фаз меняется. Количество анатаза уменьшается, метастабильная фаза — анатаз ($a\text{-TiO}_2$) — постепенно превращается в термодинамически стабильную модификацию — рутил ($r\text{-TiO}_2$). Сильная текстура роста $a\text{-TiO}_2$ с осями [116] и [110] сохраняется и при $T_{\text{п}} = 690$ °C.

Конденсация на подложку, подогретую до $T_{\text{п}} = 1050$ °C, приводит к образованию рутила и ильменита FeTiO_3 приблизительно в равных количествах (рис. 3, в). В данном случае фиксируются слабые текстуры роста для обеих фаз. Так, для рутила осью текстуры



является направление [110], а для ильменита — [113].

Параметры кристаллических решеток анатаза и рутила практически не зависят от температуры конденсации T_n и незначительно отличаются от эталонных значений (таблица).

Более детальные характеристики структуры исследованных конденсатов получены с использованием ПЭМ. Изображения и микродифракционные картины оксида титана представлены на рис. 1, 4.

Согласно данным ПЭМ образец, полученный при 135 °С, отличается наноразмерной структурой (рис. 1, а, вставка), его морфология — иголки, столбики размером 5...10 нм. Дифракционная картина этого образца не содержит четких рефлексов, тем не менее отчетливо видны уширенные кольца, соответствующие наличию поликристаллической наноструктуры размером 5...7 нм (рис. 1, б). Все рефлексы относятся к фазе анатаза.

При повышении T_n до 300 °С размер кристаллической структуры возрастает до 40...70 нм (рис. 1, в). Очевидно, что при дальнейшем повышении T_n этот процесс продолжается. Картины дифракции электронов при конденсации в области температуры 300...400 °С (рис. 1, в, 4, а, б) идентичны и носят кольцевой характер, рефлексы относятся к поликристаллическому α -TiO₂, но с повышением T_n становятся более интенсивными и четкими, что свидетельствует о более полной кристалличности фазы. Размер структурных составляющих равен 20...200 нм.

При $T_n = 520$ и 690 °С согласно результатам ПЭМ структура состоит из агрегатов размером 0,5...0,7 мкм, которые складываются из отдельных элементов размером 0,1...0,2 мкм. Данные электронной дифракции свидетельствуют о наличии обеих фаз — α -TiO₂ и r -TiO₂ (рис. 4, в, г). При этом электронограммы, снятые с отдельных образований на поверхности конденсатов пластинчатой формы, соответствуют фазе r -TiO₂ (на рис. 4, г, вставка). Рефлексы на электронограмме, снятой с образца, полученного при $T_n = 980$ °С, являются точечными. Они подтверждают данные РФА о наличии двух фаз: r -TiO₂ и ильменита (рис. 4, д).

Электронно-микроскопические исследования показали, что путем электронно-лучевого осаждения формируется однородная по всему объему конденсата наноструктура со средним характерным размером элементов структуры менее 100 нм. Степень кристалличности массивных конденсатов TiO₂ при использовании данной технологии возрастает с повышением T_n . Однако при толщине конденсатов более 25...30 мкм

и температуре конденсации 300...450 °С отмечена фазовая неоднородность по толщине. Так, согласно электронограммам на фоне общей структуры α -TiO₂ (рис. 1, в) ближе к поверхности обнаружены двухфазные области (рис. 1, г), состоящие из смеси поликристаллических α -TiO₂ и r -TiO₂. Подобное

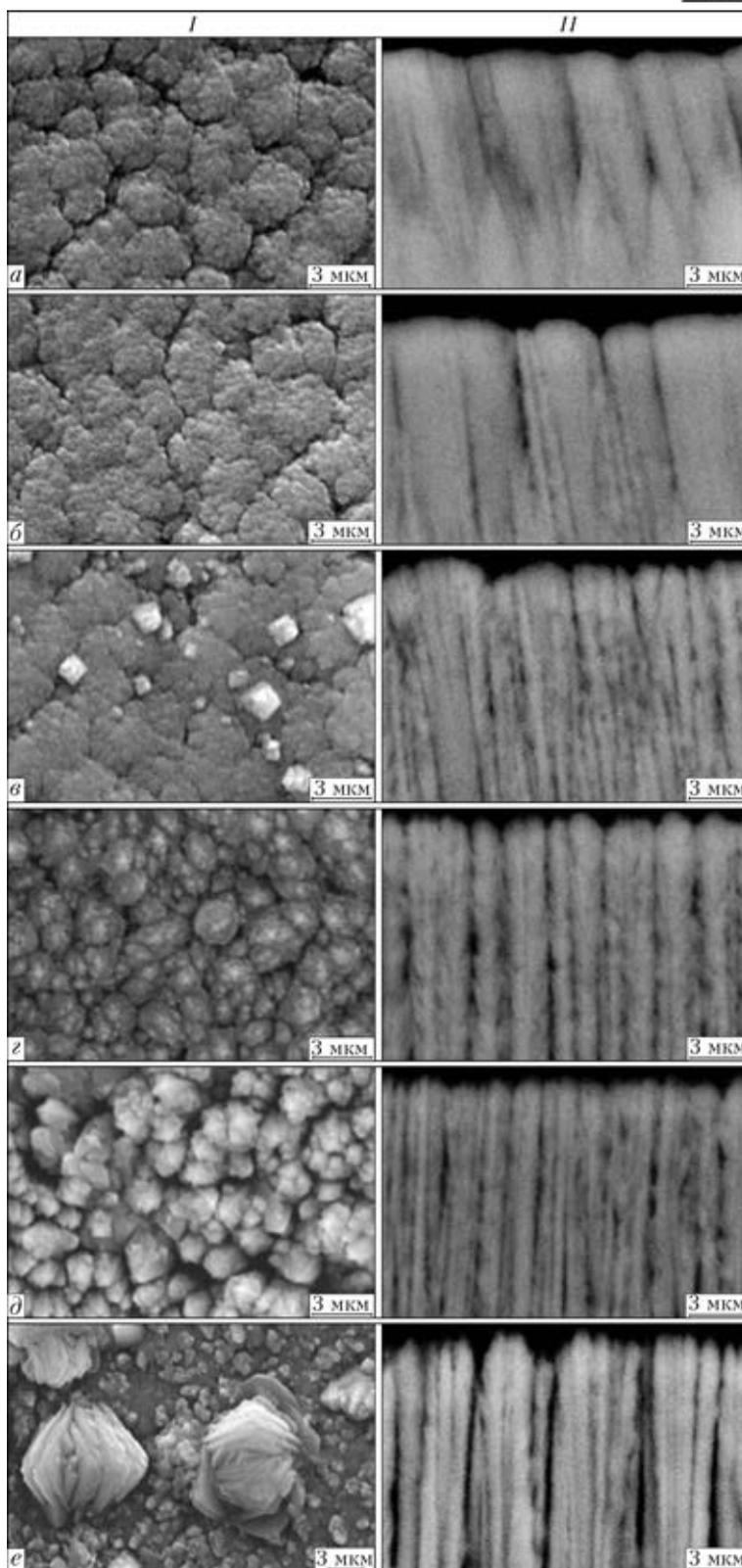


Рис. 2. Микроструктура конденсатов TiO₂ при различных T_n , °С: а — 350; б — 430; в — 450; г — 550; д — 650; е — 700; I — поверхность; II — сечение

Фазовый состав и структурные параметры диоксида титана при различных значениях температуры конденсации

$T_{\text{п}}, ^\circ\text{C}$	$a\text{-TiO}_2$			$r\text{-TiO}_2$		
	$a, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	Количество фазы, %	$a, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	Количество фазы, %
220	0,37853	0,95517	55,0	0,46009	0,29526	43,0
430	0,37853	0,95517	63,8	0,45928	0,29588	36,2
550	0,37908	0,94706	69,4	0,45997	0,29614	30,6
690	0,37812	0,95064	66,9	0,45895	0,29649	34,1
1050	—	—	—	0,46016	0,29640	49,3
Эталон	0,37842	0,95146	—	0,4593	0,2959	—

Примечание. Здесь a и c — постоянные кристаллической решетки анатаза и рутила. Абсолютная номинально допустимая погрешность измерения параметров решетки составляет $\pm 0,00018$.

уже обнаруживали на массивных конденсатах Al_2O_3 [17].

Дополнительные комплексные исследования конденсатов TiO_2 , осажденных при $T_{\text{п}} 50\dots 100^\circ\text{C}$, показали, что они имеют аморфную либо наноразмерную структуру. Переход диоксида титана от аморфной структуры к нанокристаллической требует незначительной термической активации. Так, образцы конденсатов TiO_2 , сформированные при $T_{\text{п}} (50\pm 10)^\circ\text{C}$ являются рентгеноаморфными (до-

полнительными исследованиями этих образцов способом ПЭМ не удалось обнаружить зеренную структуру, электронограммы фиксировали только диффузное отражение), а при повышении температуры до $T_{\text{п}} (100\pm 10)^\circ\text{C}$ получили конденсаты с нанокристаллической фазой диоксида титана. Степень превращения диоксида титана с аморфной структурой в нанокристаллическую фазу (TiO_2 — анатаз с параметрами $a = 0,3788$; $b = 0,3788$; $c = 0,9489$), достигает 85 %, а размер области когерентного рассеяния — 40...50 нм.

Таким образом, анализ полученных результатов позволяет заключить, что при формировании конденсатов TiO_2 соблюдаются те же закономерности, что и для большинства неорганических материалов [7, 8], полученных способом EB PVD — формирование наноразмерной (5...10 нм) до $T_{\text{п}} < 0,3T_{\text{пл}}$ и столбчатой структур (размер кристаллитов 0,5...3,0 мкм) в интервале $0,3T_{\text{пл}} < T_{\text{п}} < 0,5T_{\text{пл}}$.

Дополнительный вклад в размерность и морфологию структуры вносят полиморфные превращения, характерные для оксида TiO_2 . Так, формирование стабильной модификации $r\text{-TiO}_2$ на базе метастабильной $a\text{-TiO}_2$ начиная с $T_{\text{п}} \sim 500^\circ\text{C}$ сопровождается формированием дисперсно-столбчатой структуры (0,5...0,7 мкм) (рис. 2).

Нетривиальным результатом является появление рутила при $T_{\text{п}} = 220^\circ\text{C}$. В соответствии с фазовой диаграммой [18] анатаз необратимо переходит в рутил при нагреве до 700...800 $^\circ\text{C}$. Сведения о более низкотемпературном переходе в научной литературе встречаются довольно редко. Так, экспериментально зафиксирован подобный переход в пленках при температуре подложки 500 $^\circ\text{C}$ [19]. Появление рутила в тонких пленках при $T_{\text{п}} = 220^\circ\text{C}$ в процессе химического синтеза связывают с резко неравновесными условиями [20]. Температура фазового перехода может снижаться при уменьшении размера структурных составляющих конденсатов. Имеются данные [21], что TiO_2 с аморфной структурой переходит в $a\text{-TiO}_2$ при нагреве свыше 300 $^\circ\text{C}$. В нашем случае можно лишь предположить, что решающим является именно размерный фактор, однако причины такого низкотемпературного превращения требуют детальных исследований.

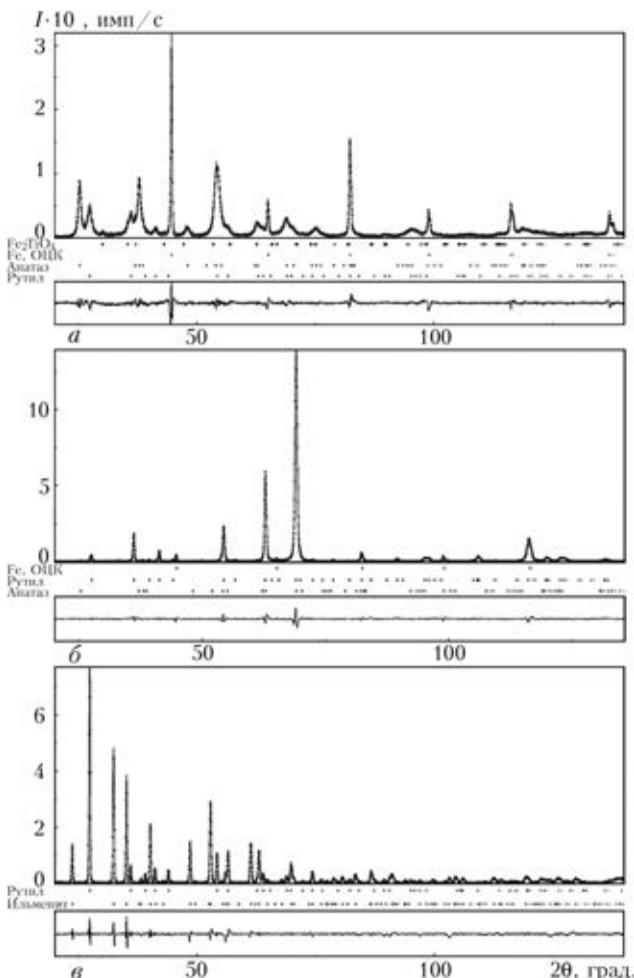


Рис. 3. Уточненные рентгеновские дифракционные картины (по способу Ритвельда) для TiO_2 , осажденного при разных $T_{\text{п}}, ^\circ\text{C}$: а — 220; б — 550; в — 1050; I — интенсивность

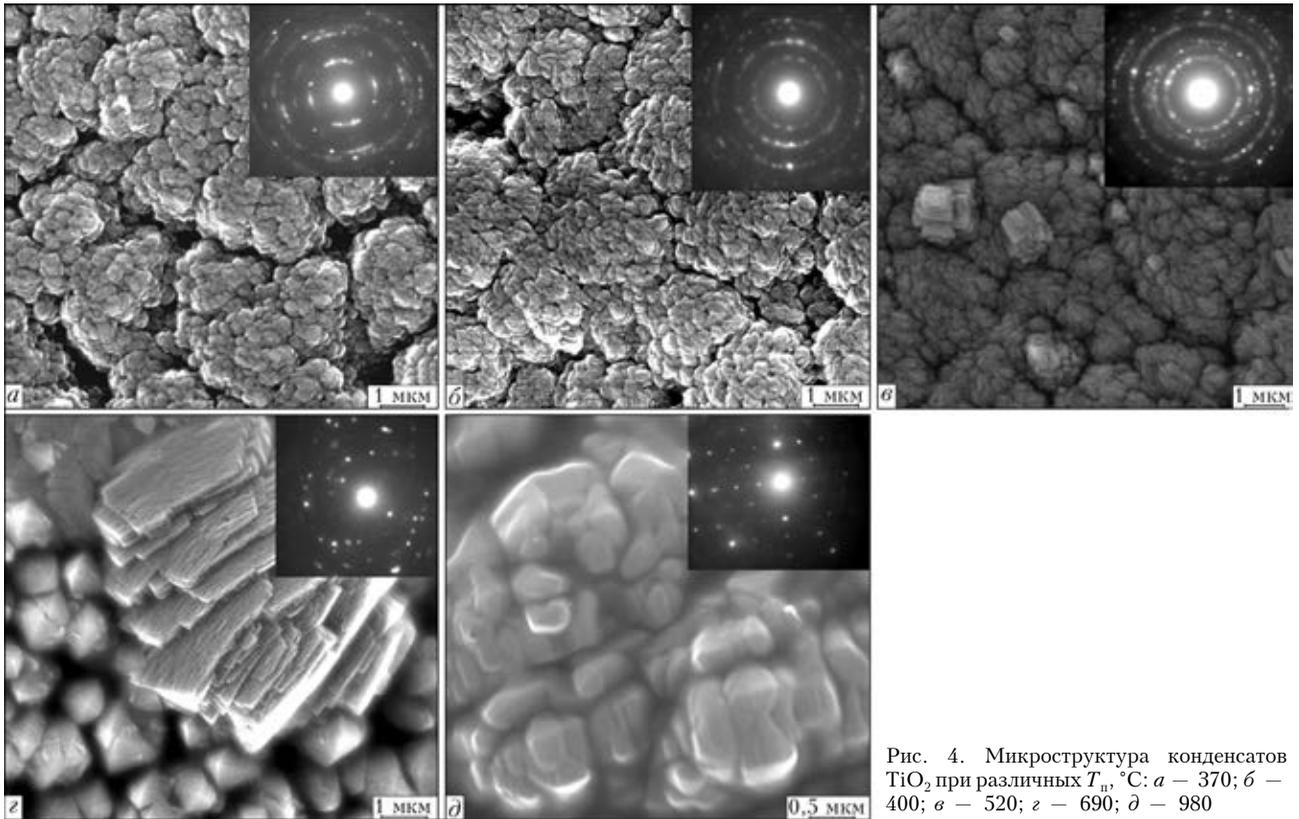


Рис. 4. Микроструктура конденсатов TiO_2 при различных $T_n, ^\circ C$: *a* – 370; *b* – 400; *c* – 520; *z* – 690; *d* – 980

Образцы нанокристаллического диоксида титана, полученные в зоне образования столбчатой структуры, характеризуются еще одной особенностью. По данным СЭМ, столбики размером 0,5...3,0 мкм представляют собой агрегаты, состоящие из более мелких объектов (до 140 нм) стержнеобразной (столбчатой) формы (рис. 5).

Качественный анализ морфологии позволяет классифицировать структуру конденсата толщиной 20...30 мкм как фрактальную, т. е. структуру, состоящую из отдельных частей (объектов), подобных целому (рис. 5) [22].

С использованием сканирующей и просвечивающей микроскопии исследован отдельный объект

(рис. 5, б). Единичный столбик размером 140...200 нм является достаточно рыхлым агрегатом и состоит из скопления столбиков размером 5...10 нм. Структура имеет фрактальную геометрию как объема, так и поверхности. Для проверки этого явления был привлечен фрактальный анализ. Как количественную меру геометрической сложности объекта предложено использовать фрактальную размерность D , показывающую, насколько плотно и равномерно элементы объекта заполняют пространство. По методикам, описанным в работе [23], определена фрактальная размерность. Показано, что оценка D не зависит от масштаба рассмотрения, расчетная погрешность составляет $\pm 0,004$, а значит, D

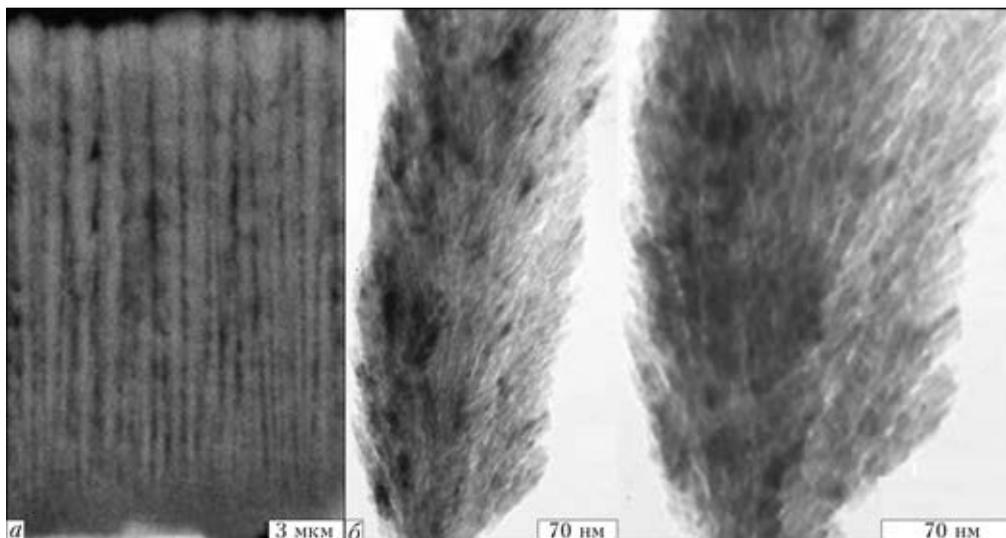


Рис. 5. Примеры фрактальной структуры конденсатов TiO_2 : *a* – структура конденсата; *b* – единичный объект

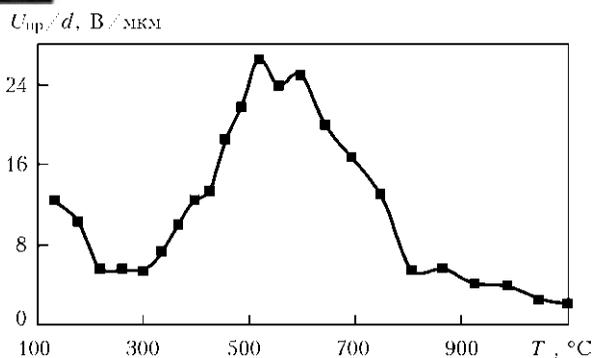


Рис. 6. Электрические свойства (напряжение пробоя) конденсатов TiO_2 в зависимости от $T_{\text{п}}$

позволит оценить периодичность повторения определенной структуры на изображении и сопоставить структуру разных конденсатов. Анализ зависимости фрактальной размерности от температуры $T_{\text{п}}$ показал, что значения этого параметра в области температур $T_{\text{п}}$ 120...700 °C практически совпадают и находятся в диапазоне 2,92...2,95.

К фрактальным структурам относятся преимущественно твердые тела, имеющие высокие значения пористости, поэтому фрактальная размерность D может быть характеристикой пористого вещества и определять его адсорбционную способность [24]. В настоящее время принято считать, что твердотельные фрактальные системы представляют собой новый тип структурного состояния вещества, характеризующегося кардинальными изменениями многих физических свойств, поэтому получение веществ с фрактальной структурой, а также поиск связи между фрактальной размерностью, физическими и химическими свойствами часто является нетривиальной экспериментальной задачей [22, 24].

Дополнительное изучение электрических свойств образцов диоксида титана показало, что во всем исследованном интервале температур конденсации они проявляют диэлектрические свойства ($\rho = 3,0 \dots 6,2 \cdot 10^{-6}$ Ом·м). Зависимость кривой изменения напряжения пробоя от температуры конденсации $T_{\text{п}}$ показана на рис. 6. Она носит немонотонный характер и коррелирует с изменениями микроструктуры и фазового состава конденсата. Очевидно, что пик кривой на рис. 6 связан с преимущественным образованием фазы анатаза в составе конденсатов при повышении температуры их осаждения и соответствует ее максимальному количеству ($a\text{-TiO}_2 \sim 70\%$) при $T_{\text{п}}$ 500 °C. Формирование стабильной модификации $r\text{-TiO}_2$ на базе метастабильной $a\text{-TiO}_2$ в конденсатах при $T_{\text{п}} > 550$ °C сопровождается формированием мелко столбчатой структуры (0,5...0,7 мкм) (рис. 2), а также резким падением напряжения пробоя (рис. 6).

Поскольку TiO_2 характеризуется разнообразием морфологических и структурных форм, ведется дискуссия, какая из его модификаций наиболее предпочтительна для промышленного производства [1–4, 20, 25].

Брукит — наименее стабильная фаза, которая в природе встречается редко и, вероятно, по этой

причине коммерческого интереса не представляет. Анатаз имеет бактерицидные свойства, в отличие от рутила, который зато на 30 % лучше рассеивает свет. Поскольку $r\text{-TiO}_2$ является стабильной фазой, именно его используют при изготовлении белого пигмента.

Анатаз менее атмосферостоек, чем $r\text{-TiO}_2$, и хуже защищает полимеры от УФ лучей. Однако в ряде стран Европы используют это свойство $a\text{-TiO}_2$ для создания материалов (например, упаковочных), деструкция которых происходит со временем под воздействием солнечного света, что важно для защиты окружающей среды.

Диоксид титана (нетоксичный и относительно недорогой) является одним из перспективных фотокатализаторов и может широко применяться для очистки воды и воздуха от вредных для здоровья человека органических веществ, создания самоочищающихся, антибактериальных покрытий и т. д. Часто наиболее фотокаталитичной фазой TiO_2 считают анатаз, однако уже появляются сведения, что смесь фаз $r\text{-TiO}_2$ и $a\text{-TiO}_2$ позволяет достичь лучших параметров с точки зрения фотокатализа по сравнению с однофазными материалами [1, 25].

Таким образом, следует отметить что способ EB PVD имеет определенное преимущество перед другими способами синтеза, поскольку позволяет получать (конструировать) наносистемы на основе диоксида титана с заранее заданными физико-химическими характеристиками. Возможность управляемого регулирования структурой и фазовым составом конденсатов для конкретного применения без дополнительных термических и других последующих сложных обработок позволит расширить область применения этого способа.

Полученные способом EB PVD различные формы TiO_2 (покрытия, конденсированные материалы, наночастицы) с заданными морфологией и функциональными свойствами являются перспективными для многих направлений в технике и в медицине, в частности при получении высокоэффективных каталитических систем, мембранных катализаторов и оптических материалов.

Выводы

1. Установлено, что при формировании конденсатов TiO_2 соблюдаются те же закономерности, что и для большинства неорганических материалов, полученных способом EB PVD: формирование наноразмерной (5...10 нм) до $T_{\text{п}} < 0,3T_{\text{пл}}$ и столбчатой (размер кристаллитов 0,5...3,0 мкм) структур в интервале $0,3T_{\text{пл}} < T_{\text{п}} < 0,5T_{\text{пл}}$. Дополнительный вклад в размерность и морфологию структуры вносят полиморфные превращения, характерные для диоксида TiO_2 .

2. Полученный путем вакуумного осаждения нанокристаллический диоксид титана содержит фазы $a\text{-TiO}_2$ и $r\text{-TiO}_2$, при этом тип кристаллической решетки определяется условиями синтеза ($T_{\text{п}}$).

3. Обнаружено, что полиморфное превращение $a\text{-TiO}_2$ в $r\text{-TiO}_2$ в конденсатах происходит в районе



температуры 220 °С, что значительно ниже фазового перехода массивного TiO₂.

4. Определено, что формирование преимущественно стабильной модификации *r*-TiO₂ на базе метастабильной *a*-TiO₂ начиная с T_p , равного (500±10) °С, сопровождается формированием дисперсно-столбчатой структуры (0,5...0,7 мкм), а также резким падением напряжения пробоя.

5. Установлена принципиальная возможность формирования фрактальных свойств конденсатов TiO₂ в широком диапазоне температур T_p (120...700 °С), фрактальная размерность имеет значения от 2,92 до 2,95 в зависимости от условий получения (T_p).

6. Показано, что материалы и наносистемы на основе диоксида титана, полученные способом EB PVD, с заданными физико-химическими характеристиками могут найти широкое применение в прикладном материаловедении и альтернативной энергетике благодаря возможности управления их структурой и свойствами.

1. Хороших В. М., Белоус В. А. Пленки диоксида титана для фотокатализа и медицины // Физическая инженерия поверхности. — 2009. — 7, № 3. — С. 223–238.
2. Ищенко О. М., Костылева К. Л. Диоксид титана — чудо материал // http://www.nanometer.ru/2008/04/22/konkurs_statej_46690.html.
3. Karuppuchamy S., Iwasaki M., Minoura H. Physico-chemical, photoelectrochemical and photocatalytic properties of electrodeposited nanocrystalline titanium dioxide thin films // Vacuum. — 2007. — 81. — P. 708–712.
4. Герасименко Ю. В., Логачева В. А., Ховив А. М. Синтез и свойства тонких пленок диоксида титана // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2010. — 12, № 2. — С. 113–118.
5. Narashimha Rao K., Mohan S. Optical properties of electron-beam evaporated TiO₂ films deposited in an ionized oxygen medium // J. of vacuum science and technology A: Vacuum, Surfaces and Films. — 1990. — 8. — P. 3260–3264.
6. Электронно-променевый синтез наночастинок титана и их термична стабільність / Б. О. Мовчан, Ю. А. Курапов, Л. А. Крушинська та ін. // Металознавство та обробка металів. — 2012. — № 1. — С. 40–45.
7. Mochan B. A. Inorganic materials and coatings produced by EB PVD // Surface Engineering. — 2006. — 22, № 1. — P. 35–45.
8. Мовчан Б. А. Электронно-лучевая технология испарения и осаждения из паровой фазы неорганических материалов с аморфной, нано- и микроструктурой // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии: 36. наук. праць. — Київ: Академперіодика, 2004. — 2, вып. 4. — С. 1103–1125.
9. Яковчук К. Ю., Стельмах Я. А. Лабораторная электронно-лучевая установка для осаждения из паровой фазы неорганических материалов с аморфной, нано- и микроразмерной структурой // Материалы конференции НАНСИС 2004 (12–14 окт., 2004, Киев). — Киев, 2004. — С. 387.
10. Young R. A. The Rietveld method. — Oxford: Oxford University Press, 1995. — 298 p.
11. Materials analysis using diffraction. <http://www.ing.unitn.it/~maud/>
12. Papa N. C., Balzar D. An analytical approximation for a size-broadened profile given by the lognormal and gamma distributions // J. Appl. crystallogr. — 2002. — 35. — P. 338–346.
13. Исследование влияния толщины слоя на структуру и свойства вакуумных конденсатов окиси алюминия и двуокиси циркония, полученных электронно-лучевым испарением / Ф. Н. Тавадзе, О. П. Шаламберидзе, М. Н. Окросашвили, Э. Р. Кутелия // Пробл. спец. электротехнологии. — 1981. — Вып. 14. — С. 71–78.
14. Thornton J. A. High rate thick film growth // Ann. Rev. Mater. Sci. — 1977. — 7. — P. 239–260.
15. Microstructural evolution during film growth / I. Petrov, P. V. Barna, L. Hultman, J. E. Greene // J. Vac. Sci. Technol. A. — 2003. — 21, Sept./Oct. — P. 117–128.
16. Крушинская Л. А., Стельмах Я. А. Структура и некоторые свойства толстых конденсатов оксида алюминия, получаемых электронно-лучевым испарением и осаждением паровой фазы в вакууме // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. — 2010. — 8, № 4. — С. 1003–1014.
17. Diebold U. The surface science of titanium dioxide // Surface Science Reports. — 2003. — 48. — P. 53–229.
18. Landolt-Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. Vol. III/17 g. — Berlin: Semiconductor, Springer Verlag, 1984. — P. 413.
19. Atomic layer growth of epitaxial TiO₂ thin films from TiCl₄ and H₂O on alpha - Al₂O₃ substrate / J. Aarik, A. Aidla, H. Mandar et al. // J. Cryst. Growth. — 2002. — P. 242, 189.
20. Фазовые превращения в тонких пленках оксида титана в процессе химического синтеза при резко неравновесных условиях / А. П. Беляев, А. А. Мальгин, В. В. Антипов, В. П. Рубец // Физика твердого тела. — 2009. — 51, вып. 3. — С. 465–467.
21. Фазовые переходы в тонких пленках оксида титана под действием излучения эксимерного лазера / П. Митриев, Дж. Бервенути, П. Хофман и др. // Письма в ЖТФ. — 2005. — 31, Вып. 21. — С. 17–23.
22. Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Логинова В. И. Твердотельные фрактальные структуры // Альтернативная энергетика и экология. Наносистемы: синтез, свойства, применение. — 2005. — № 9. — С. 56–66.
23. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. — М.: Институт компьютерных исследований, 2002. — 656 с.
24. Олемский А. И., Флат А. Я. Использование концепции фрактала в физике конденсированной среды // Успехи физических наук. — 1993. — 163, № 12. — С. 1–50.
25. Chenchua Sun, Nuanxia Wang, Shiyi Zhou et al. Preparation of self-supporting hierarchical nanostructured anatase/rutile composite TiO₂ films // Chemical Communications. — 2008. — Is. 28. — P. 3293–3245.

Investigated are the morphology of surface, microstructure, element and phase composition of thick condensates TiO₂, produced by EB PVD method, depending on temperature of condensation T_c . Experimental investigations of condensates were carried out using X-ray diffraction method, optic, scanning and transmission microscopy. In formation of condensates TiO₂ within the interval of 120...1200 °С temperatures of condensation the laws were observed that are also same for the majority of inorganic materials: formation of nanodimensional up to $T_s < 0.3T_m$ and columnar structures within the interval $0.3T_m < T_s < 0.5T_m$. Polymorphous transformations make an additional contribution into dimension and morphology of structure. Presence of nanostructural component of different morphology and phase composition within the wide interval of temperatures of deposition was revealed. Within the interval T_s 120...700 °С the fractal structure is formed with dimension 2.92...2.95. The results of measurements of electrical strength of titanium dioxide condensates are given. Different forms of TiO₂ (coatings, condensed materials, nanoparticles) produced by the method of vacuum deposition with preset morphology and functional properties are promising for many directions in engineering and also in medicine. Ref. 25, Table 1, Figures 6.

Key words: electron beam deposition; titanium dioxide; microstructure; nanomaterials; phase composition; polymorphous transformations; fractal dimension

Поступила 23.02.2014