УДК 621.793.7:546.82.03/.04

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ TiO_x-ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВАКУУМ-ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Нарцев В.М., Прохоренков Д.С., Осипенко Н.В., Зайцев С.В., Евтушенко Е.И.

ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», Белгород, e-mail: eveviv@intbel.ru

В статье приведены результаты исследования фазового состояния тонких TiO_x-покрытий, их оптических характеристик, смачиваемости и фотокаталитических свойств в зависимости от условий осаждения из магнетронной плазмы и режима термообработки. Синтез покрытий осуществлялся при содержании кислорода в плазме от 0 до 25% с шагом 5%. Термообработка производилась на воздухе при 300, 400 и 500°С в течение 5 минут. При этом обнаружено существование режимов магнетронного осаждения наиболее закристаллизованных покрытий и появление в них преимущественной кристаллографической ориентации. Если при термообработке покрытий одновременно с кристаллизацией происходит интенсивное окисление, то в них обнаруживаются нестабильные фазы. Для покрытий установлена линейная зависимость энергии запрещенной зоны от толщины, оценена пористость, а также концентрация областей, формирующих дополнительные энергетические уровни. По построенным картам смачиваемости и фотокаталитической активности определены условия одновременного проявления их максимальных значений.

Ключевые слова: магнетронное напыление, оксиды титана, покрытие, фазовый состав, оптические свойства, смачиваемость, фотокаталитическая активность

RESEARCH OF THE PROPERTIES OF TiO_x-COATINGS, FORMED WITH THE USE OF VACCUUM AND PLASMA TECHNOLOGIES

Nartsev V.M., Prokhorenkov D.S., Osipenko N.V., Zaytsev S.V., Evtushenko E.I.

Belgorod State Technological University n.a. V.G. Shoukhov, Belgorod, e-mail: eveviv@intbel.ru

The article gives the findings of researching fine TiO_x-coatings phase state, their optical properties, wetability and photocatalytic properties depending on the mode of deposition from magnetron plasma and on thermal processing mode. The coatings were synthesized at the concentration of oxygen in the plasma from 0 to 25% with step 5%. The thermal processing was carried out in air at 300, 400 and 500°C within 5 minutes. There was discovered the existing of magnetron deposition modes of crystalline coatings and the formation of the preferred crystal-lattice orientation in them. If during the thermal processing of coatings there takes place the intensive oxidization along with crystallization, there appear unstable phases. There was ascertained the linear dependence of band gap energy from thickness, evaluated the porosity and concentration of areas, forming the additional energetic levels. According to the created maps of wetability and photocatalytic activity there are established the conditions of the simultaneous displaying of their maximum values.

Keywords: magnetron sputtering, titanium oxides, coating, phase composition, optical properties, wetability, photocatalytic activity

Повышенный интерес к покрытиям из диоксида титана связан, прежде всего, с их способностью к супергидрофильности и фотокатализу. Благодаря этим свойствам различные материалы с TiO_2-покрытиям приобретают функцию самоочищения. Например, керамическая плитка, оконное стекло и т.д. с такими покрытиями дольше не загрязняются и, более того, проявляют бактерицидность, что особенно актуально для медицинских учреждений. Материалы с TiO_2-покрытиями применяются в фильтрах для очистки воды и воздуха от органики и перспективны для промышленного катализа, преобразователей солнечной энергии, ликвидации загрязнений водных объектов [5].

Однако широкомасштабное применение фотокаталитических технологий сдерживается низкой скоростью реакций, причиной чего является небольшой квантовый выход. Так, из потока ультрафиолетового света 10^{15} фотонов/(см^2·с), наблюдаемого в солнечный день в тени, только 0,03–0,2% фотонов участвует в полезных реакциях [7, 8], из-за чего окисление, например, мономолекулярного слоя стеариновой кислоты происходит примерно за 5–10 ч (теоретически требуется 10–20 минут). Поэтому в последнее десятилетие сформировалось два основных направления повышения эффективности фотокаталитических покрытий [6]:

1) расширение диапазона чувствительности в видимую область спектра за счет допирования (скорость можно увеличить примерно в 5–15 раз [8, 9]),

2) создание сложной архитектуры покрытия (например, реализовав структуру подобную ячейке Гратцеля (Grätzel) можно увеличить скорость не менее чем в 10–100 раз [7, 6]).

Среди методов синтеза покрытий наибольшим потенциалом по допированию и конструированию разнообразных структур обладает вакуум-плазменное магнетронное осаждение, возможности которого

в плане синтеза высокоэффективных фотокатализаторов не раскрыты полностью. Поэтому исследование структуры и фотокаталитических свойств TiO_x-покрытий в зависимости от условий их осаждения из магнетронной плазмы весьма актуально. В качестве варьируемого параметра режима осаждения выбрана доля кислорода в плазме, определяющая в основном стехиометрию покрытия. Для уточнения структурного состояния покрытий применялась термообработка, которая интересна и в технологическом плане [1, 2].

Методика синтеза образцов с покрытиями

Подложками служили обезжиренные пластины флоат-стекла с размерами 50×50×5 мм.

Покрытия осаждались на подложки в установке UniCoat 200 с дуальной магнетронной системой и импульсным питанием, по режимам: доля O_2 в плазме от 0 до 25% с шагом 5%; напряжение разряда – 420–520 В; ток разряда – 3,3 А; общее давление – 0,22 Па; время напыления – 30 мин. Часть образцов термообрабатывалась на воздухе (табл. 1).

Таблица 1

Режимы термообработки и обозначение образцов

Условия термообработки	Доля кислорода в плазме, об.%					
	25	20	15	10	5	0
Без термообработки	1/0	2/0	3/0	4/0	5/0	6/0
300°С 5 мин	1/300	2/300	3/300	4/300	5/300	6/300
400°С 5 мин	1/400	2/400	3/400	4/400	5/400	6/400
500°С 5 мин	1/500	2/500	3/500	4/500	5/500	6/500

Материалы и методы исследования

Фазовое состояние покрытий исследовалось с помощью рентгеновской дифракции (ARL X'TRA) в диапазоне углов 10–60° при скорости сканирования 3°/мин и длине волны излучения 1,540562 Å. Режим сканирования «2θ». При этом основное внимание уделялось фазам анатаза и рутила, которые обуславливают фотокаталитическую активность [8].

Толщина (d, нм), показатель преломления при 500 нм (n_{500}), пористость (P,%), энергия запрещенной зоны (E_g, эВ), высота пика поглощения (k), энергия дополнительных уровней (E_d, эВ), прозрачных покрытий производилась на спектрофотометре СФ-56 по методике [4].

Для измерения смачиваемости покрытий использовалась методика ISO 27448:2009, которая основана на согласованности между загрязненностью поверхности, изменяющейся при УФ-облучении, и краевым углом смачивания водой.

В качестве загрязняющего вещества использована олеиновая кислота («ч», ТУ 6-09-5290-86), которая равномерно наносилась на образцы из раствора в *н*-гептане («хч», ТУ 2631-080-44493179-02) с концентрацией 20 мг/дм^3. После загрязнения образцы облучались под светом в УФ-А диапазоне (лампа TL-D 36W 08 BLB 1PP (Philips)) с интенсивностью 1,0 мВт/см^2 (по радиометру «ТКА-01/3»).

В процессе облучения периодически измерялся угол смачивания с помощью установки, собранной из цифрового фотоаппарата, микроскопической приставки, 3-координатного столика и компьютера. Угол смачивания определялся не менее чем по 5 каплям в специально составленной программе. Точность считывания угла не превышает 0,1°.

Оценка смачиваемости (estθ,%) производилась по относительному уменьшению угла смачивания за 48 ч облучения:

$$\mathrm{est}\theta = (\theta_0 - \theta_{48})\cdot 100/\theta_0,$$

где θ_0 и θ_{48} – угол смачивания загрязненной поверхности в начале и по истечении 48 ч облучения. Следует отметить, что оценка estθ включает в себя как изменение гидрофильности при УФ-облучении, так и фотокаталитическое разложение загрязнителя.

Собственная фотокаталитическая активность покрытий оценивалась в соответствии с ISO 10678:2010 по относительной убыли концентрации индикатора – метиленовый синий. Он разлагается в водном растворе в присутствии фотокаталитически активной поверхности и УФ-облучении в диапазоне 320–400 нм, при котором не происходит прямой фотолиз индикатора.

В стаканы помещались образцы, куда приливалось по 30 мл водного раствора индикатора с концентрацией 2 мкмоль/л. Далее стаканы герметично закрывались и выдерживались в темноте в течение 12 ч для адсорбционного насыщения поверхности. После выдержки производилось фотометрирование проб раствора при длине волны 664 нм и оптической толщине кюветы 20,11 мм на спектрофотометре СФ-56. Затем стаканы, герметично закрытые УФ-прозрачной пленкой (полиэтилен), облучались УФ-светом. Интенсивность облучения на уровне образца составляла 1,0 мВт/см^2. В процессе облучения растворы перемешивались через каждые 20 мин. Фотометрирование проб осуществлялось через 10 ч облучения.

Оценка фотокаталитической активности (estD,%) производилась по относительному уменьшению оптической плотности раствора за 10 ч облучения:

$$\mathrm{est}D = (D_0 - D_{10})\cdot 100/D_{10},$$

где D_0 и D_{10} – оптическая плотность растворов в начале и по истечении 10 ч облучения.

Результаты исследования и их обсуждение

Фазовый состав образцов 1/0–1/500 представлен соединениями в диапазоне от $TiO_{1.75}$ до TiO_2. С увеличением температуры термообработки на фоне общего увеличения доли TiO_2 снижается количество

анатаза и растет доля моноклинной модификации диоксида титана. Доля рутила, по-видимому, не изменяется. Для группы образцов 2/0–2/500 уменьшение доли анатаза и увеличение доли рутила наблюдается более отчетливо.

Иначе ведут себя при термообработке покрытия 3/0–3/500 (рис. 1). Так, с ростом температуры существенно увеличивается доля анатаза (пик (101) на рис. 1), наблюдается переход от $TiO_{1.75}$ к $TiO_{1.9}$ и появление орторомбической фазы TiO_2 (образцы 3/300 и 3/400).

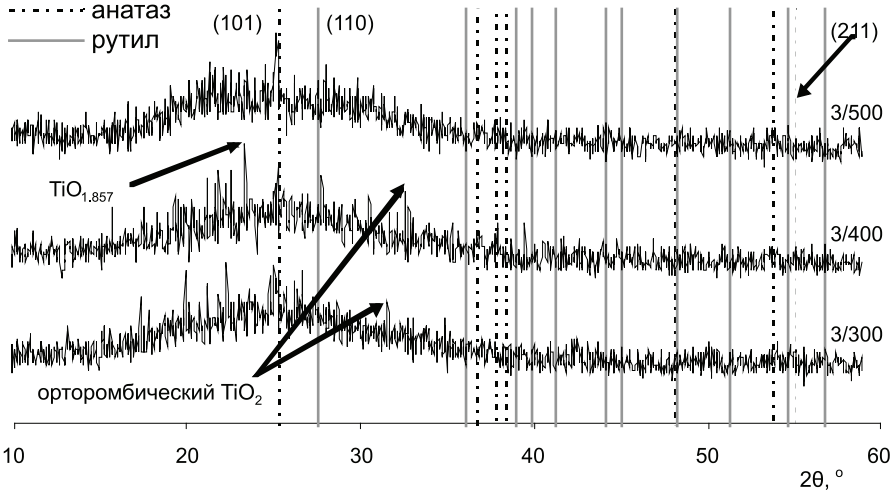


Рис. 1. Дифрактограммы образцов 3/300 – 3/500

Покрытия группы 4/0–4/500 имеют преимущественный состав в диапазоне $TiO_{1.75}$–$TiO_{1.83}$, а также не содержат рутил и анатаз, кроме образца 4/400.

Наибольшее совпадение пиков в группе 5/0–5/500 наблюдается для соединений в диапазоне TiO–$TiO_{1.75}$, пики рутила и анатаза не выражены.

В ряду 1/0, 2/0, 3/0, 4/0 и 5/0 максимально закристаллизовано покрытие 2/0.

Доминирование одного пика над другими для образцов 6/0–6/500 свидетельствует о преимущественной ориентации кристаллической структуры покрытия (рис. 2).

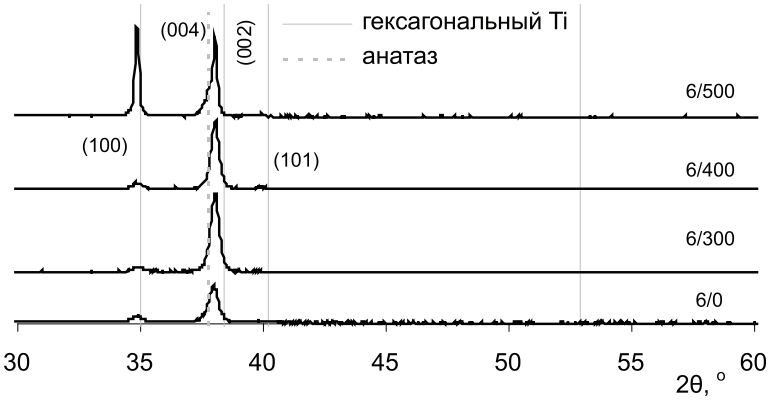


Рис. 2. Дифрактограммы образцов 6/0–6/500

Так, покрытие 6/0 представляет собой слой гексагональной модификации Ti, причем плоскости (002) параллельны поверхности образца. Это покрытие находится в растянутом состоянии, на что указывает смещение пиков относительно линий массивных образцов. Термообработка приводит к частичной релаксации напряжений, причем в основном за счет топологического перехода, приводящего к формированию зерен, плоскости (100) которых параллельны поверхности (образец 6/500). Причиной асимметрии пика (002) является образование анатаза в процессе окисления титана. Его выделение обусловлено топологическим переходом и напряжениями в покрытии (на отожженных образцах образуется рутил [1, 3]).

Таким образом, при доле O_2 в плазме не менее 15% в осаждаемых покрытиях

кристаллизуются анатаз, рутил и оксиды $TiO_{1.9}$–$TiO_{1.75}$. Снижение доли O_2 приводит к образованию оксидов $TiO_{1.75}$–TiO. Покрытие, полученное в бескислородной среде, имеет преимущественную кристаллическую ориентацию и внутренние напряжения. Термообработка инициирует одновременное протекание 3-х процессов: окисление, кристаллизация, релаксация напряжений. Если интенсивность окисления (и/или релаксации) велика, то создаются условия для формирования менее стабильной фазы анатаза, иначе образуется рутил.

В табл. 2 сведены характеристики покрытий, вычисленные из спектров их пропускания.

Таблица 2

Свойства покрытий

Обозначение образца	Характеристики					
	d, нм	n_{500}	E_g, эВ	E_d, эВ	k	P, %
1/0	85	2,4608	3,65	3,11	0,00	20
1/300	85	2,4581	3,65	3,11	0,04	21
1/400	83	2,4540	3,67	3,20	0,07	21
1/500	82	2,3687	3,67	3,20	0,17	27
2/0	137	2,3979	3,61	3,29	0,01	25
2/300	142	2,4613	3,57	3,29	0,05	20
2/400	138	2,5035	3,61	3,45	0,14	17
2/500	137	2,4801	3,58	3,18	0,08	19
3/0	216	2,6702	3,54	3,11	0,16	4
3/300	248	2,5234	3,49	3,00	0,07	4
3/400	255	2,4331	3,48	3,00	0,06	10
3/500	248	2,5234	3,49	3,00	0,07	4

Согласно табл. 2, со снижением в плазме доли кислорода от 25 до 15 % увеличивается скорость осаждения покрытий с 2,3 до 7,2 нм/мин; растет концентрация областей, формирующих дополнительные энергетические уровни в запрещенной зоне (параметр k в табл. 2 для образов 1/0, 2/0 и 3/0); уменьшается энергетическая ширина запрещенной зоны, что в основном обусловлено толщиной покрытия (рис. 3).

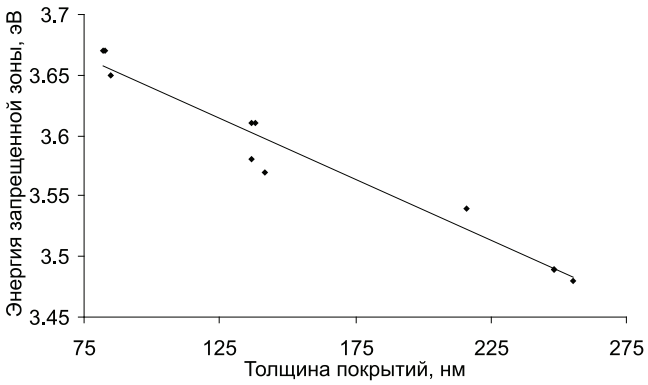


Рис. 3. Зависимость энергии запрещенной зоны от толщины покрытия

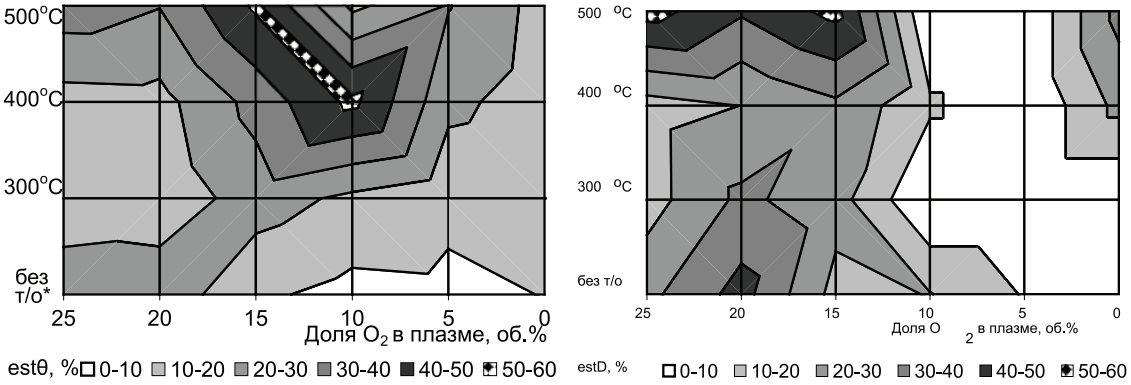
Скачок пористости для покрытия 2/0 по сравнению с образцами 1/0 и 3/0 указывает на выраженную кристалличность, что согласуется с данными рентгеновской дифракции.

Наблюдаемое при термообработке образцов 1 группы уменьшение толщины покрытия и рост пористости связаны с убылью объема при переходе от анатаза к моноклинной форме TiO_2, что, видимо, сопровождается появлением микроразрывов покрытия. Первичными продуктами окисления покрытий 2 группы являются анатаз и $TiO_{1.8}$, что существенно уменьшает, а при дальнейшей термообработке и выделении рутила увеличивает пористость.

Процесс окисления при термообработке малопористых покрытий 3/0–3/400, вероятно, провоцирует образование анатаза, на что также указывает самое низкое значение

E_d = 3,00 эВ. Причиной роста пористости может быть выделяющийся анатаз, который, сжимая покрытие, способствует кристаллизации более плотных $TiO_{1.857}$, рутила, орторомбической фазы TiO_2 (см. рис. 1, образец 3/400). При этом скачок толщины, очевидно, обусловлен накоплением TiO_2 при окислении. Дальнейшая термообработка, помимо выделения анатаза, сопровождается залечиванием пор.

Результаты определения оценки смачиваемости (estθ) и фотокаталитической активности (estD) в зависимости от режима магнетронного напыления и условий термообработки приведены на рис. 4 а и б.



а б

Рис. 4. Зависимость смачиваемости (а) и фотокаталитической активности (б) от условий синтеза покрытийб

В общем, с ростом температуры термообработки наблюдается закономерное улучшение смачиваемости, причем более существенное, чем при повышении доли O_2 в плазме.

Наиболее интересной особенностью рис. 4 а является наличие «полуострова», соответствующего образцам 4/400 и 3/500, высокая смачиваемость которых имеет различную природу: для 3/500 причиной является максимальное количество анатаза в покрытии, для 4/400 –существенную роль играет оптимальная доля Ti^{3+}. Аналогичная концентрация Ti^{3+} (согласно рис. 4 а) должна наблюдаться и для покрытия пятой группы при более длительной выдержке или более высокой температуре.

Следует отметить, что установление причин различной способности к смачиванию затруднительно из-за того, что к лучшему растеканию может приводить множество факторов: усиление шероховатости в процессе кристаллизации, повышение доли супергидрофильной фазы, уменьшение на фотокаталитически активной поверхности количества загрязнителей, развитие на поверхности сети межзеренных границ, играющих роль капилляров.

На рис. 4 б выделяется 4 максимума, которые соответствуют образцам 3/500, 1/500, 2/0 и 6/500. При этом активность покрытия 2/0 обусловлена благоприятным сочетанием относительно низкого значения E_g, выраженной кристалличности и повышенной пористости, в то время как активность покрытия 1/500 связана в основном с очень высокой пористостью. Для образцов 3/500 и 6/500 наиболее вероятной причиной повышенной активности является формирование фазы анатаза. «Провал» на рис. 4 б в диапазоне 300–400 °C и 20–25 об. %, видимо, связан с кристаллизацией $TiO_{1.8–1.857}$, которые не обладают активностью.

Выводы

1. Установлено, что при определенных сочетаниях параметров магнетронного осаждения (доля кислорода, плотность мощности разряда и т.д.) формируются наиболее закристаллизованные TiO_2-покрытия и, как следствие, более пористые.

2. Повышение фотокаталитической активности наблюдается как при росте пористости TiO_2-покрытия, так и при выделении анатаза.

3. Кристаллизация, окисление и релаксация напряжений при термообработке покрытий способствуют фиксации нестабильных, в том числе фотокаталитически активных фаз, последовательность переходов между которыми задается режимом осаждения покрытий.

4. В исследованной области режимов наиболее интересным для практического применения является режим осаждения при доле O_2 в плазме 15 об. % с последующей

термообработкой. При этом достигается высокая фотокаталитическая активность и смачиваемость.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (2009–2013 гг.) по проекту № 16.740.11.0031 и реализации Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова на 2012–2016 гг.

Список литературы

1. Синтез и свойства тонких пленок диоксида титана / Ю.В. Герасименко, В.А. Логачёва и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Т. 12, № 2. – С. 113–118.

2. Евтушенко Е.И. Структурная динамика в твердофазных превращениях и реакциях // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2005. – № 2. – С. 60–63

3. Иевлев В.М., Канныкин С.В., Кущев С.Б. и др. Способ получения нанокристаллических пленок рутила // Патент России № 2436727. 2011, Бюл. № 32.

4. К вопросу определения характеристик тонких покрытий на основе диоксида титана / В.М. Нарцев, С.В. Зайцев, Е.И. Евтушенко и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – № 9. – С. 31–36.

5. Хороших В.М. Пленки диоксида титана для фотокатализа и медицины / В.М. Хороших, В.А. Белоус // Физическая инженерия поверхности. – 2009. – Т. 7. – № 3. – С. 223–238.

6. Braun A. Photocatalysis for energy and environmental sustainability / A. Braun, J. Augustynski, E.A. Chandler and oth. // Journal of Materials Research. – 2010. – Vol. 25, № 1. – P. 1–5

7. Hashimoto K. TiO2 Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects / K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima // Japanese Journal of Applied Physics. – 2005. – Vol. 44, № 12. – P. 8269–8285.

8. Hoffmann M.R. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis / M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi and oth. // Chemical Reviews. – 1995. – Vol. 95, № 1. – P. 69–96.

9. Nie X. Doping of TiO2 Polymorphs for Altered Optical and Photocatalytic Properties / X. Nie, S. Zhuo, G. Maeng, and oth. // International Journal of Photoenergy. – 2009. – Vol. 2009, Article ID 294042. – 22 p.

References

1. Gerasimenko J.V., Logachjova V.A. and oth. Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy, 2010, no. 2, pp. 113–118.

2. Evtushenko E.I. Izvestija vuzov. Severo-Kavkazskij region. Tehnicheskie nauki, 2005, no. 2, pp. 60–63.

3. Ievlev V.M., Kannykin S.V., Kuwev S.B., Sinel'nikov A.A., Soldatenko S.A., Solncev K.A. Sposob poluchenija nanokristallicheskih plenok rutila, Pat. RU, no. 2436727. 2011.

4. Nartsev V.M., Zajcev S.V., Evtushenko E.I. and oth. Ogneupory i tehnicheskaja keramika, 2011, no.9, pp. 31–36.

5. Horoshih V.M., Belous V.A. Fizicheskaja inzhenerija poverhnosti, 2009, no.3, pp. 223–238.

6. Braun A., Augustynski E.A. Chandler and oth. Journal of Materials Research, 2010, no.1, pp. 1–6

7. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. Japanese Journal of Applied Physics, 2005, no.12, pp. 8269–8285.

8. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. and oth. Chemical Reviews, 1995, no. 1, pp. 69–96.

9. Nie X., Zhuo S., Maeng G. and oth. International Journal of Photoenergy, 2009, Article ID 294042, p. 22.

Рецензенты:

Павленко В.И., д.т.н., профессор, директор ИСМиТБ ФГБОУ БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород;

Лесовик В.С., д.т.н., профессор, зав. кафедрой СМиК ФГБОУ БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород.

Работа поступила в редакцию 13.11.2012.