

P14-2016-26

О. В. Артошина ^{*}, Ф. О. Милович ¹, А. Россоу ²,
Б. Л. Горберг ³, Л. Д. Исхакова ¹, Р. П. Ермаков ¹,
В. К. Семина, Ю. К. Кочнев, А. Н. Нечаев, П. Ю. Апель

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ
ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА,
НАНЕСЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТЬ
МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН
ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА МЕТОДОМ
РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Направлено в журнал «Неорганические материалы»

¹ Научный центр волоконной оптики РАН, Москва

² Университет г. Стелленбош, Южно-Африканская Республика

³ Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

* E-mail: artoshina@jinr.ru

Артошина О. В. и др.

P14-2016-26

Структура и фазовый состав тонких пленок диоксида титана, нанесенных на поверхность металлизированных трековых мембран из полиэтилентерефталата методом реактивного магнетронного напыления

Проведено исследование нанесенных на трековые мембраны (ТМ) из полиэтилентерефталата покрытий с составами: TiO_2 , Ag, Ag- TiO_2 , Cu- TiO_2 . Нанесение металлов и оксидов выполнено методом вакуумного реактивного напыления с использованием магнетрона планарного типа. Микроструктура образцов изучена методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Элементный состав покрытий определялся с помощью энергодисперсионного микроанализа. Для идентификации фазового состава использованы методы рентгенофазового анализа при различных температурах и электронограммы, снятые методом ПЭМ. Методом абсорбционной спектроскопии исследованы оптические свойства композитных мембран и пленок. Проведен расчет энергий прямых и непрямых разрешенных оптических переходов из экспериментальных спектров поглощения исследуемых пленок покрытий TiO_2 , Ag- TiO_2 , Cu- TiO_2 .

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2016

Artoshina O. V. et al.

P14-2016-26

Structure and Phase Composition of the Titanium Dioxide Thin Films Deposited on the Surface of the Metallized Track Membranes from Polyethyleneterephthalate by Reactive Magnetron Sputtering

Thin films of TiO_2 , Ag, Ag- TiO_2 , Cu- TiO_2 deposited on the surface of polyethyleneterephthalate track membranes (TM) were investigated. Metals and oxide deposition was carried out by the method of vacuum reactive sputtering with application of a planar magnetron. The microstructure of samples was studied by the scanning and transmission electron microscopy (TEM) techniques. The elemental composition of coatings was investigated using energy-dispersive spectroscopy. For the identification of phase structure, X-ray diffraction phase analysis was used at various temperatures, and the XRD crystal structure patterns of the samples were obtained by the selected area electron diffraction (SAED) in TEM analysis. Optical properties of composite membranes and films were investigated by the method of absorption spectroscopy. Calculation of energies of the direct and indirect allowed optical transitions was carried out based on the analysis of absorption spectra of the studied composite membranes.

The investigation has been performed at the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2016

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки диоксида титана (TiO_2) имеют ряд уникальных свойств: высокий коэффициент преломления в видимом спектре, высокий квантовый выход процесса фотокаталитического окисления под действием ультрафиолетового излучения, химическую стойкость. Эти свойства обуславливают широкую область применения пленок TiO_2 в качестве просветляющих слоев низкоэмиссионных покрытий, защитных слоев, тонкопленочных фотокатализаторов и «супергидрофилизаторов» [1–5].

Существуют разные методы осаждения пленок TiO_2 , в их числе: золь-гель-метод, пиролиз, газофазное осаждение, магнетронное распыление, дуговое осаждение [6]. Значительный интерес представляет метод реактивного магнетронного напыления, который обеспечивает высокую равномерность покрытия по толщине, низкое тепловое воздействие на подложку, отсутствие капельной фракции. Техника магнетронного нанесения тонких пленок, в свою очередь, также многообразна, и для нанесения диоксида титана используют системы планарного, дуального, обращенного цилиндрического напыления. Применение различных систем приводит к различию в фазовом составе напыляемых пленок TiO_2 — они могут иметь аморфную или кристаллическую структуру. TiO_2 в кристаллическом виде обычно существует в виде трех структур: рутила, брукита и анатаза. Это обстоятельство влияет на физико-химические свойства TiO_2 , например, на ширину запрещенной зоны, от которой зависит эффективность фотоиндуцируемых процессов на поверхности полупроводника.

В настоящее время активно ведутся работы по созданию гибридных фотокаталитических мембран для процессов водоподготовки и фильтрации воздуха, в том числе и на основе полимерных мембран. В работе [7] разработаны подходы к получению фотокаталитических фильтрационных материалов на базе трековых мембран (ТМ). Термостойкость ТМ позволяет применять методы магнетронного напыления тонких пленок TiO_2 на их поверхность.

В настоящей работе предложены и реализованы два подхода к получению гибридных ТМ. Первый заключается в нанесении тонких пленок TiO_2 непосредственно на поверхность ТМ. Второй основывается на нанесении TiO_2 на защищенную от фотокатализатора полимерную поверхность. В качестве материала защитного слоя предложено использовать серебро (Ag) и медь (Cu).

Нанесение тонких слоев TiO_2 , Ag и Cu осуществлялось методом реактивного вакуумного напыления с помощью магнетрона планарного типа. Для изучения микроструктуры и фазового состава получаемых тонких пленок на поверхности ТМ были использованы следующие методы: растровая и просвечивающая электронные микроскопии (ПЭМ), энергодисперсионный рентгеновский микроанализ, рентгенофазовый анализ, атомно-силовая микроскопия.

Информация о фазовом составе пленок, полученная в результате этого исследования, может быть использована для:

— промышленного получения полимерных материалов с напыленными тонкими пленками TiO_2 методом реактивного магнетронного напыления на установках планарного типа;

— получения ТМ с поверхностью, обладающей фотоиндуцированными свойствами — «супергидрофильностью» и «самоочищаемостью»;

— определения влияния полимерной подложки и металлизированных слоев на структуру и физико-химические свойства нанесенных слоев TiO_2

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Использовали ТМ с диаметром пор 0,2 мкм, с плотностью пор $5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$, толщиной 23 мкм. Мембраны были изготовлены в Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований из полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) пленки *Hostaphan* фирмы *Mitsubishi Polyester Films*. Основные детали процесса изготовления ТМ приведены в [8, 9].

Слой Ag и Cu толщиной 20–30 нм наносили вакуумным магнетронным распылением на ТМ. Для нанесения TiO_2 использовали метод реактивного магнетронного напыления. Перед напылением поверхность ТМ предварительно обрабатывали плазмой воздуха для увеличения адгезии тонких пленок к поверхности полимера. Для напыления применялась лабораторная магнетронная установка планарного типа (Ивановский государственный химико-технологический университет). Мишени изготавливались из следующих материалов: серебра марки Sr.999.9 (содержание серебра 99,99 %) производства компании «Полиметалл», меди марки М1 (содержание меди 99,9 %) производства ОАО «Норильский никель», титана марки ВТ 1-0 (содержание титана 99,7 %) производства корпорации ВСМПО-АВИСМА.

Нанесение TiO_2 на ТМ осуществляли при следующих параметрах обработки: расстояние от мембраны до мишени — 240 мм; давление кислорода — $4,6 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., общее давление ($\text{Ar} + \text{O}_2$) — $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.; ток разряда — 3 А; время напыления — 8 мин; скорость напыления — 13,8 нм/мин. Толщина пленки нанесенного TiO_2 составляла $\sim 100\text{--}110$ нм. Важно отметить, что напыление материалов в магнетроне планарного типа проводили без использования системы охлаждения напыляемой пленки. Термической

деформации ТМ не наблюдалось. Нанесение меди производилось при токе разряда 3 А, давлении аргона $1,8 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. в течение 10 с. Скорость напыления меди 1,4 нм/с. Нанесение серебра производилось при токе разряда 1 А, давлении аргона $1,8 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. в течение 16 с. Скорость напыления серебра — 1,3 нм/с.

Методы исследования композитных ТМ и тонких слоев на поверхности. Исследование микроструктуры выполнили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) HITACHI SU 8020 на базе холодного полевого катода в режиме вторичных электронов. Распределение элементов определяли методом рентгеноспектрального энергодисперсионного анализа с использованием системы AZtecENERGY, Oxford Instruments.

Идентификацию фазового состава осуществляли как методом рентгенофазового анализа (D2 PHASER Bruker, CuK_{α} -излучение), так и по электрограммам, полученным методом ПЭМ. Измерения на дифрактометре проводили как при комнатной температуре, так и при нагреве (D8 ADVANCE Bruker, CuK_{α} -излучение).

Структурные исследования методом ПЭМ выполнены на электронном микроскопе JEM 2100 высокого разрешения.

Оценку ширины запрещенной зоны проводили по краю собственного поглощения полупроводника в спектрах пропускания, полученных на спектрофотометре Unicо UV-2804.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Микроструктура пленок и анализ их состава. Микрофотографии образцов с различным составом покрытий приведены на рис. 1. Как видно из сопоставления микрофотографий, образцы ТМ, металлизированных ТМ и ТМ с нанесенным диоксидом титана (1–4) имеют аналогичную микроструктуру поверхности с открытыми порами. Нанесение TiO_2 на ТМ со слоем меди приводит к существенному изменению морфологии поверхности мембраны. Наиболее необычным является результат напыления TiO_2 на металлизированные серебром ТМ — на краях отверстий образуется пленочная структура в виде полусфер в области ранее существовавших отверстий. Диаметр этих образований близок к диаметру пор исходной трековой мембраны и составляет величину порядка 0,1–0,3 мкм. Механизм формирования столь необычных структур и их состав требуют дополнительного изучения. Ниже приведены результаты измерения удельной производительности полученных мембран, позволяющие косвенно оценить изменения, происходящие с ними.

Элементный анализ показал, что покрытия были неоднородными по составу и содержание компонентов варьировалось от одного участка поверхности к другому. Характеристический пик кислорода на рентгеновском эмис-

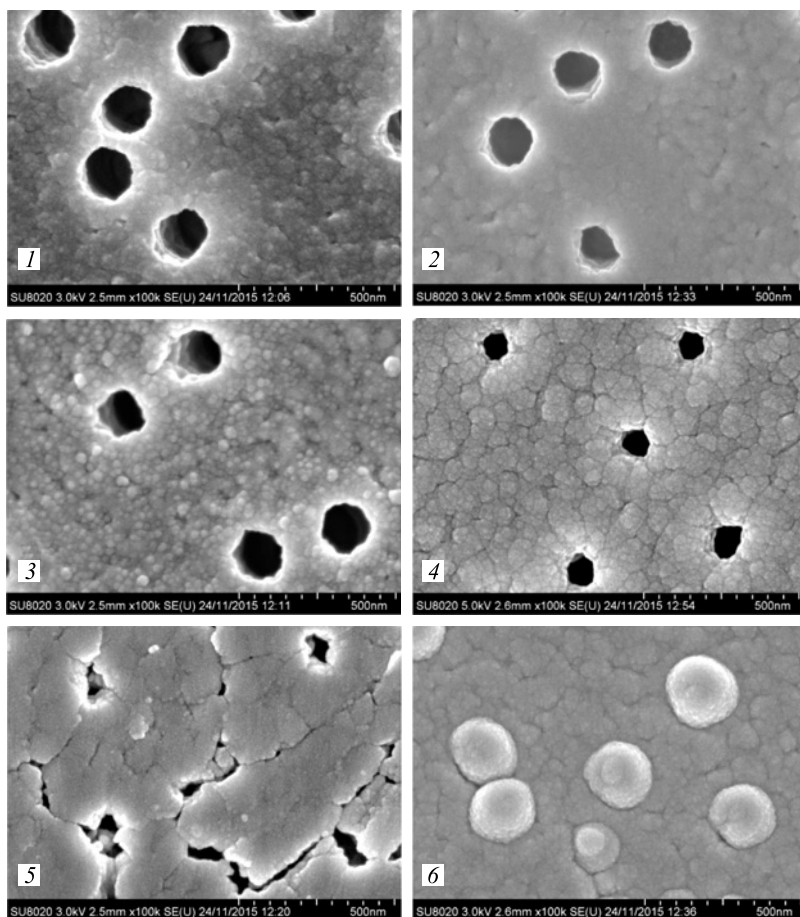


Рис. 1. Микрофотографии модифицированных ТМ: 1 — исходная ТМ; 2 — с покрытием Ag; 3 — с покрытием Cu; 4 — с покрытием TiO₂; 5 — с покрытием Cu-TiO₂; 6 — с покрытием Ag-TiO₂

сионном спектре (рис. 2) доказывает, что медь в покрытиях присутствует не в металлической, а в оксидной форме. В покрытиях составом Ag-TiO₂ атомное соотношение элементов Ti:Ag в среднем составляет ~3:1 (рис. 3), в покрытиях Cu-TiO₂ соотношение Ti:Cu изменяется от 0,7 до 1.

Рентгенофазовый анализ покрытий. Рентгенофазовый анализ при обычной температуре не позволяет установить фазовый состав пленок, поскольку наиболее сильный дифракционный пик анатаза TiO₂ ($2\theta = 25,325^\circ$) накладывается на широкий дифракционный пик частично кристаллического ПЭТФ с максимумом $2\theta = 25,85^\circ$. Кроме того, из-за малой толщины напыленной

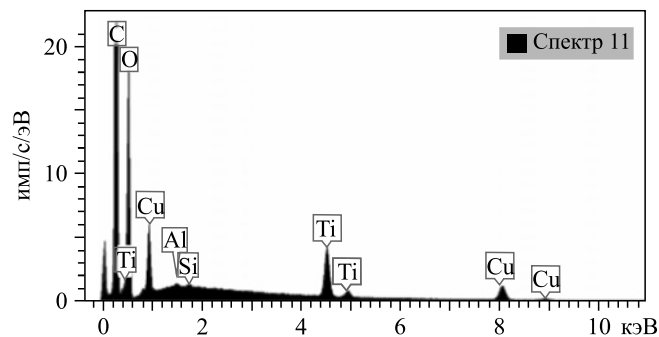


Рис. 2. Рентгеновский спектр покрытия Cu-TiO₂

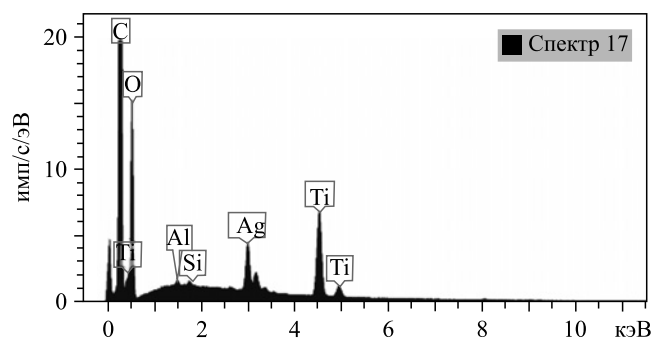


Рис. 3. Рентгеновский спектр покрытия Ag-TiO₂

пленки, которая намного меньше толщины ТМ, вклад напыленной пленки в общую дифракционную картину незначителен. Если для серебра еще можно различить его сильный пик (111), то для TiO₂ вычленить характерные линии не удалось. Прогнозируемое уширение дифракционных пиков вследствие дисперсности напыленных фаз усиливает этот эффект. Полученные рентгенограммы от различных покрытий отличались лишь интенсивностью рефлекса ПЭТФ и практически не отличались от ранее опубликованных данных для деформированной пленки ПЭТФ [11].

Была предпринята попытка перевода ПЭТФ в рентгеноаморфное состояние в процессе его длительного выдерживания при высоких температурах. Однако термообработка приводила лишь к снижению интенсивности пика ПЭТФ, но не устраняла его полностью.

В связи с этим выполнили высокотемпературное рентгеновское исследование покрытий. На рис. 4 представлены некоторые из результатов измерений.

Из рис. 4 видно, что до температуры 200 °С на рентгенограмме сохраняются рефлексы, отвечающие только ПЭТФ, и лишь на снятой при 200 °С

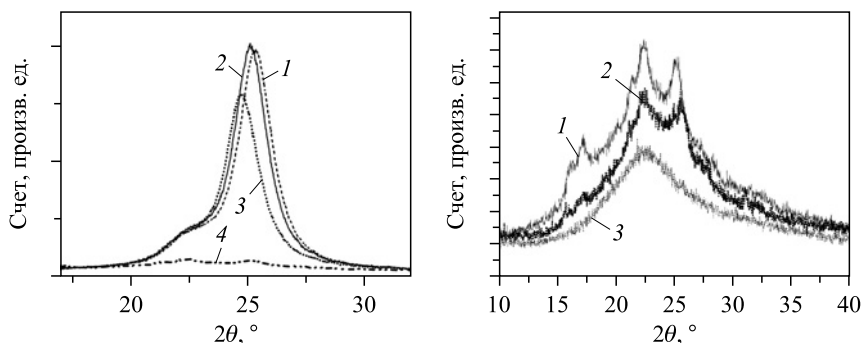


Рис. 4. Сопоставление рентгенограмм TM-Ag-TiO₂, снятых при температуре: 1 — 25 °С, 2 — 60 °С, 3 — 122 °С, 4 — 200 °С (слева), а также в процессе остывания: 1 — 200 °С, 2 — 25 °С, 3 — подложка из кварцевого стекла (справа)

рентгенограмме исчезает пик от ПЭТФ и появляется ряд других слабых размытых рефлексов. Из них только одно из отражений с $d = 3,52 \text{ \AA}$ совпадает с величиной наиболее сильного рефлекса (101) анатаза. Остальные рефлексы могут быть отнесены лишь к ПЭТФ и свидетельствуют об изменении его структуры [10]. Рефлексов, соответствующих металлическому серебру, на рентгенограмме не наблюдалось. Это могло быть обусловлено как очень малым содержанием серебра в пленке, так и наноразмерами частиц серебра, вследствие чего соответствующие этой фазе рефлексы размыты и их трудно выделить на фоне рентгеноаморфного гало от подложки. Образец после съемки при данной температуре представлял собой порошок темного цвета. Анализ его элементного состава показал, что в образце присутствуют частицы металлического серебра и диоксида титана. Вероятной формой, в которой содержится TiO₂ в образце, является анатаз, как указывалось выше. Поскольку традиционный рентгенофазовый анализ малоинформативен, исследование проведено методом просвечивающей микроскопии.

Исследование образцов методом просвечивающей микроскопии. Для идентификации оксидов меди и титана, а также фазы серебра методом ПЭМ подложку из TM удаляли путем химического травливания в 3М растворе NaOH.

Микроструктура образца с покрытием из TiO₂ представлена на рис. 5, из которого видно, что покрытие из TiO₂ состоит из наноразмерных частиц. Анализ электронограммы образца (табл. 1, рис. 5) показал, что пленка TiO₂ состоит из аморфной и мелкодисперсной кристаллической фаз TiO₂. О наличии аморфной фазы свидетельствует аморфное гало, а нанокристаллической фазы TiO₂ — уширенные кольца электронограммы. По рассчитанным межплоскостным расстояниям можно предположить, что кристалли-

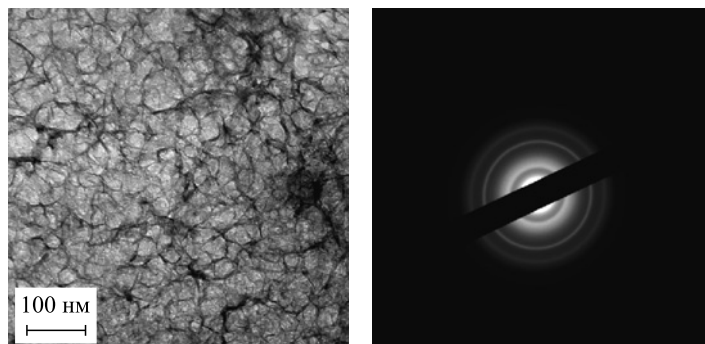


Рис. 5. Светлопольное изображение структуры пленки TiO_2 (слева) и электронограмма (справа) после удаления ТМ

Таблица 1. Результаты идентификации кристаллических фаз в покрытиях

Номер	Фаза TiO_2 , анатаз			Фаза Ag			Фаза Cu_2O		
	$d_{\text{эксп}}$, Å	d , Å PDF 78-2486	hkl	$d_{\text{экс}}$, Å	d , Å Card 4-783	hkl	$d_{\text{эксп}}$, Å	d , Å Card 78-2076	hkl
1	3,53	3,516	101	2,36	2,359	111	2,93	3,01	110
2	1,89	1,8922	200	2,04	2,044	002	2,39	2,46	111
3	1,73	1,7000	105	1,44	1,445	202	2,04	2,13	200
4	1,3	1,3380	107	1,24	1,231	113	1,74	1,74	211
5	1,16	1,1721	303	1,18	1,18	222	1,44	1,42	221
6							1,28	1,29	311

ческий TiO_2 является смесью фаз: тетрагонального анатаза (пр. гр. $I4_1/amd$. Card 75-1537 [10]) и ромбического брукита (пр. гр. $Pbca$, Card 75-1582 [10]).

Исследование покрытия из серебра при разных увеличениях показало, что оно состоит из нанокристаллических частиц (рис. 6). Совпадение экспериментально найденных по электронограмме (рис. 6) значений межплоскостных расстояний с литературными данными (PDF 2, Card 4-783, табл. 1 [10]) доказывает, что кристаллы являются металлическим серебром, принадлежащим к кубической сингонии, пр. гр. $Fm-3m$. Анализ покрытия при разных увеличениях показал, что размеры наночастиц Ag колеблются от нескольких нанометров до десятков нанометров, часто встречаются двойниковые кристаллы.

Изображение структуры образца с покрытием составом Ag-TiO_2 представлено на рис. 7. При более сильном увеличении хорошо различимы кри-

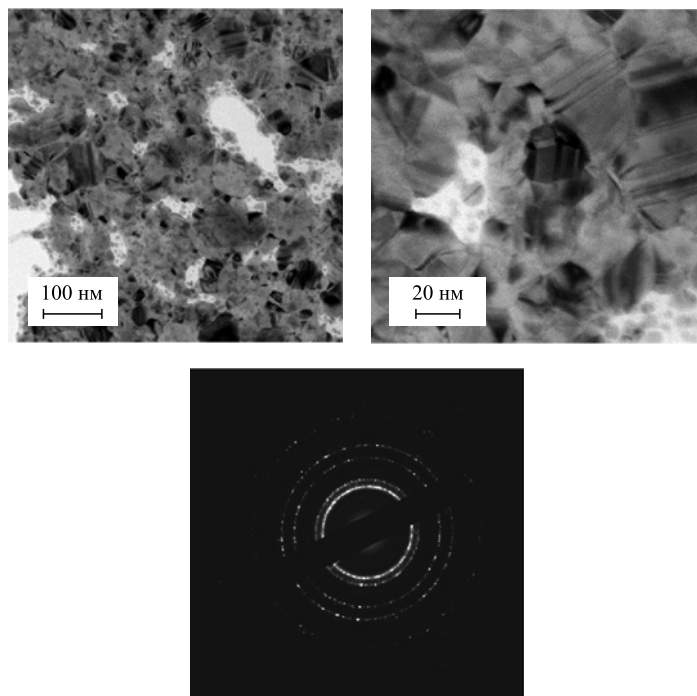


Рис. 6. Светлопольное изображение покрытия из Ag (вверху) и электронограмма (внизу)

сталлические частицы серебра, морфология которых и электронограмма аналогичны приведенным на рис. 6. Также на электронограмме присутствует гало от аморфного диоксида титана (нижняя стрелка) и различимы дифракционные кольца (верхняя стрелка) слабой интенсивности от кристаллической фазы TiO_2 . Размеры кристаллических частиц серебра, судя по светлопольным изображениям, варьируются в широких пределах (от 5 до 70–80 нм).

В содержащих медь покрытиях она присутствует в виде нанокристаллов оксида Cu_2O , принадлежащего к кубической сингонии (табл. 1). На образцах с покрытием из $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ частицы не образуют плотную пленку и не закрывают всю площадь образца в отличие от частиц Ag в образцах с покрытием из Ag- TiO_2 или Ag (рис. 6, 7). На рис. 8 отчетливо видна структура, характерная для агломератов из нанокристаллов диоксида титана.

Дифракционная картина, представленная на рис. 8, соответствует смеси фаз. Основной в ней является кубическая фаза Cu_2O (пр. гр. Pn-3m , $a = 4,267 \text{ \AA}$, PDF 78-2076, табл. 1 [10]). С учетом наноразмеров кристаллов они приемлемо совпадают с литературными данными для этой фазы. На электро-

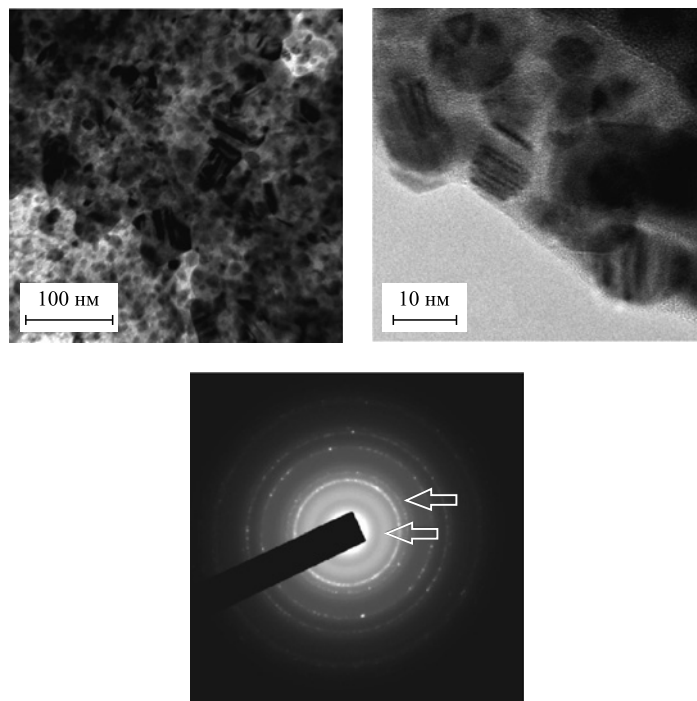


Рис. 7. Изображения структуры покрытия Ag-TiO₂ (вверху) и электронограмма (внизу)

нограмме помимо колец от оксида меди присутствуют кольца от кристаллического TiO₂ (горизонтальная стрелка) и гало от аморфного TiO₂ (вертикальная стрелка).

На поверхности образца встречались места, свободные от больших частиц Cu₂O, где более отчетливо различима структура TiO₂ (рис. 9). Расшифровка электронограммы этой области ближе всего подходит к мелкодисперсной фазе анатаза.

Определение ширины запрещенной зоны. Расчет ширины запрещенной зоны необходим для оценки фотоиндуцируемых свойств напыленных слоев широкозонного полупроводника — TiO₂, в том числе и допированного серебром и медью. Ширина запрещенной зоны полупроводника определяет величину энергии, необходимой для перевода электрона из валентной зоны в зону проводимости. Кроме того, данные о ширине запрещенной зоны позволяют дать качественное заключение о фазовом составе диоксида титана. На рис. 10 представлены спектры пропускания для модифицированных ПЭТФ пленок (слева) и ТМ (справа). Следует отметить резкое увеличение пропуска-

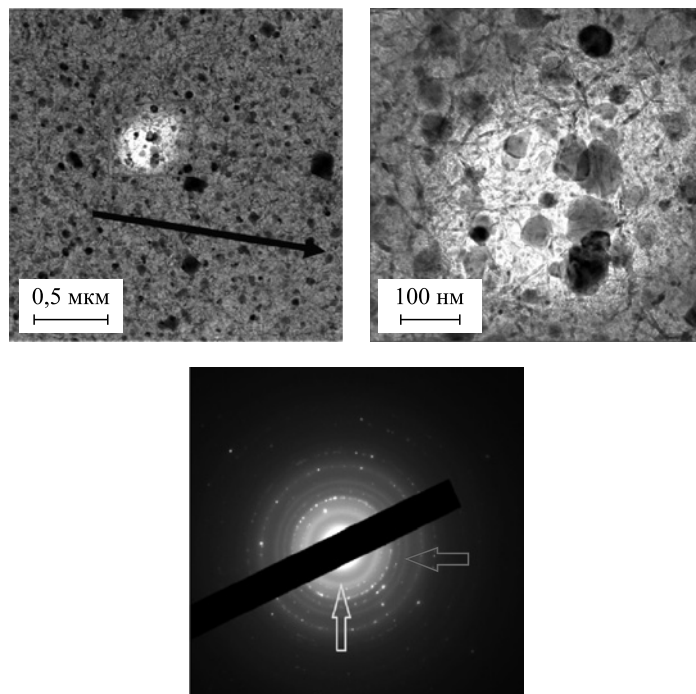


Рис. 8. Изображения структуры покрытия $\text{CuO}_2\text{-TiO}_2$ (вверху) и электронограмма (внизу)

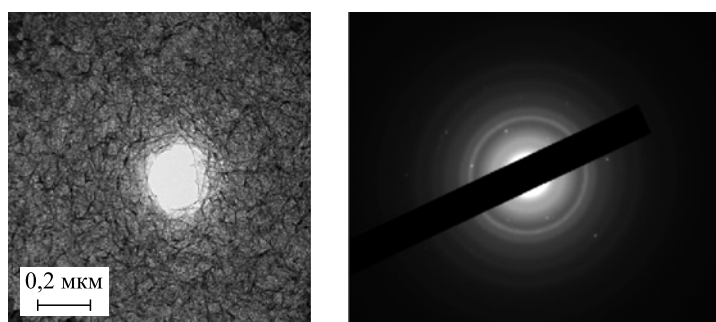


Рис. 9. Изображение области поверхности образца, где TiO_2 находится без частиц Cu_2O (слева), и электронограмма (справа)

ния в области 400–450 нм с максимумом на длине волны 425 нм для образца ПЭТФ-Ag-TiO₂. Подобное явление просветления оптических свойств наблюдалось в работе [6].

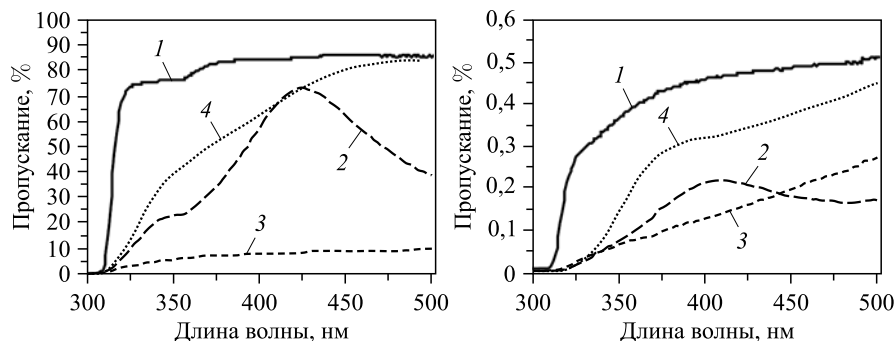


Рис. 10. Спектры пропускания для ПЭТФ пленки (слева), где 1 — ПЭТФ; 2 — ПЭТФ-Ag-TiO₂; 3 — ПЭТФ-Cu-TiO₂; 4 — ПЭТФ-TiO₂, и для ТМ (справа), где 1 — ТМ; 2 — ТМ-Ag-TiO₂; 3 — ТМ-Cu-TiO₂; 4 — ТМ-TiO₂

Экспериментально измеренный спектр пропускания модифицированных ТМ перестраивали в координатах зависимостей $(\alpha h\nu)^2$ и $(\alpha h\nu)^{0,5}$ от энергии фотона $h\nu$, где коэффициент поглощения $\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right)$. Экстраполяцией линейного участка полученных зависимостей определяли значения ширины запрещенной зоны для прямых и непрямых разрешенных переходов. Исходя из анализа линейности участков экстраполирования зависимостей $(\alpha h\nu)^2$ и $(\alpha h\nu)^{0,5}$ от энергии к нулевому значению достаточно трудно сделать однозначный вывод о характере электронной структуры переходов. Это может быть связано с высокой степенью неоднородности структуры и состава напыленных тонких пленок. Поэтому в табл. 2 представлены полученные значения энергии фотона как для прямых, так и непрямых переходов.

Таблица 2. Сопоставление значений энергии прямых и непрямых разрешенных оптических переходов из экспериментальных спектров поглощения исследуемых пленок TiO₂, Ag-TiO₂, Cu-TiO₂

Образец	Край поглощения для оптических переходов, эВ	
	Прямые разрешенные, $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$	Непрямые разрешенные, $(\alpha h\nu)^{0,5} = f(h\nu)$
ПЭТФ-TiO ₂	4,02	3,94
ПЭТФ-Ag-TiO ₂	4,02	3,94
ПЭТФ-Cu-TiO ₂	4,025	3,89
ТМ-TiO ₂	3,72	2,6
ТМ-Ag-TiO ₂	3,82	2,92
ТМ-Cu-TiO ₂	3,90	3,11

Значения ширины запрещенной зоны для слоя диоксида титана, полученного методом магнетронного напыления, близки к данным, полученным в работах [6, 12]. Следует отметить, что данные расчета ширины запрещенной зоны тонких слоев на пленке и мембране существенно отличаются. Это может быть связано с влиянием морфологии поверхности трековых мембран на структуру напыленных пленок. Из приведенных в табл. 2 данных также видно, что металлизация мембран приводит к увеличению ширины запрещенной зоны. Это обстоятельство может повлиять на фотокаталитическую активность и проявление «супергидрофильных» свойств поверхности тонких пленок [13].

Анализ влияния модификации на удельную производительность мембран. Как было показано выше, напыление композитных слоев приводит к существенному изменению морфологии поверхности. Это обстоятельство может влиять на эксплуатационные характеристики ТМ (селективность и производительность). Измерения удельной производительности ТМ выполнялись на фильтрационной ячейке тупикового типа [14] при различных значениях приложенного давления. На основании полученных экспериментальных данных проведен расчет коэффициента массопереноса 0,01М раствора KCl через полученные мембраны. Для мембран ТМ, ТМ-Ag, ТМ-TiO₂, ТМ-Ag-TiO₂ коэффициент проницаемости составляет 84, 82, 32 и 22 л·м⁻²·Па⁻¹ соответственно. Данные по мембранам, модифицированным медью и диоксидом титана, в этом ряду не представлены, так как при контакте с водой их поверхностный слой разрушается. Напыление TiO₂ на поверхность пленок, металлизированных серебром, приводит к «закупорке» пор, как было описано выше. Однако мембраны проницаемы для воды, но коэффициент проницаемости почти в 4 раза меньше, чем для исходной ТМ. Электронно-микроскопический анализ поверхности показал, что под воздействием приложенного давления происходит частичное разрушение образовавшихся после напыления на металлизированную мембрану TiO₂ структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы.

1. Изученные образцы трековых мембран на основе ПЭТФ, с нанесенными на них покрытиями составом TiO₂, Ag, Cu, являются пористыми пленками с морфологией пор, характерной для ТМ. ТМ с двухкомпонентным покрытием не обладают морфологией поверхности, характерной для ТМ. Наблюдается также неравномерное распределение компонентов покрытий по их поверхности. В двухкомпонентных покрытиях атомное соотношение Ti:Ag близко к 3, соотношение Ti:Cu изменяется в интервале 0,7–1,0.

2. Рентгенофазовый анализ при обычной температуре не позволяет идентифицировать содержащиеся в покрытиях нанокристаллические фазы из-за того, что во всех подложках ПЭТФ присутствовал в закристаллизованном виде и его сильные рефлексы перекрывают слабые отражения от неорганических фаз. Применение высокотемпературного рентгенофазового анализа показало, что структура ПЭТФ претерпевает перестройки в процессе нагрева и методика высокотемпературного анализа требует специальной разработки.

3. Эффективным методом идентификации фаз применительно к исследованным пленкам является просвечивающая электронная микроскопия.

4. Серебро в покрытиях представляет собой нанокристаллы кубической сингонии с размерами в диапазоне от 20 до 80 нм. Диоксид титана в покрытии Ag-TiO₂ присутствует в форме нанокристаллов тетрагонального анатаза и в рентгеноаморфной форме.

5. В содержащих медь покрытиях идентифицирован кубический Cu₂O. В покрытиях составом Cu₂O-TiO₂ оксид меди может кристаллизоваться в виде достаточно крупных (до 200 нм) кристаллов, а TiO₂ существует преимущественно в форме тетрагонального анатаза.

6. Полученные значения ширины запрещенной зоны напыленных пленок TiO₂ как на металлизированные, так и на неметаллизированные полимерные субстраты в ряде случаев выше значений, характерных для пленок диоксида титана, полученных на неорганических субстратах. Исходя из данных расчета ширины запрещенной зоны для прямых и непрямых переходов, трудно сделать однозначный вывод о характере электронных переходов в имеющих сложный фазовый состав тонких пленках на поверхности ТМ. В связи с этим для расчета ширины зоны полученных материалов требуются дополнительные исследования и расчеты ширины запрещенной зоны по процедуре вычитания парциальных спектров.

Полученные данные о микроструктуре и фазовом составе тонких фотокаталитических пленок, нанесенных методом реактивного магнетронного напыления в установке планарного типа, могут быть использованы при производстве фотокаталитических трековых мембран и фотокаталитических материалов на основе гибких подложек из полиэфирных пленок. Технология их получения требует совершенствования с целью обеспечения дополнительной защиты нанесенного на полимер металла от воздействия кислорода плазмы в системе планарного магнетрона, например, напыления дополнительного слоя титана толщиной от 5 до 10 нм.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (соглашение о предоставлении субсидии № 14.604.21.0151).

Авторы выражают особую благодарность Н. Е. Лизунову за выполнение РЭМ исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Siti Hawa Mohamad, Idris M. I., Abdullah H. Z., Ismail A. F.* Short Review of Ultrafiltration of Polymer Membrane As a Self-Cleaning and Antifouling in the Wastewater System // *Adv. Mater. Res.* 2013. V. 795. P. 318–323.
2. *Kim S. H., Kwak S. Y., Sohn B. H., Park T. H.* Design of TiO₂ Nanoparticle Self-Assembled Aromatic Polyamide Thin-Film-Composite (TFC) Membrane As an Approach to Solve Biofouling Problem // *J. Membr. Sci.* 2003. V. 211, No. 1. P. 157–165.
3. *Yamashita H., Nakao H., Takeuchi M., Nakatani Y., Anpo M.* Coating of TiO₂ Photocatalysts on Super-Hydrophobic Porous Teflon Membrane by an Ion Assisted Deposition Method and Their Self-Cleaning Performance // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* 2003. V. 206. P. 898–901.
4. *Madaeni S. S., Ghaemi N.* Characterization of Self-Cleaning RO Membranes Coated with TiO₂ Particles under UV Irradiation // *J. Membr. Sci.* 2007. V. 303, Iss. 1. P. 221–233.
5. *Rahimpour A., Madaeni S. S., Taheri A. H., Mansourpanah Y.* Coupling TiO₂ Nanoparticles with UV Irradiation for Modification Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 313, Iss. 1–2. P. 158–169.
6. *Герасименко Ю. В., Логачева В. А.* Синтез и свойства тонких пленок диоксида титана // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12, № 2. С. 113–118.
7. *Fink D., Rojas-Chapana J., Petrov A., Tributsch H., Friedrich D., Kuppers U., Wilhelm M., Apel P. Y., Zrineh A.* The “Artificial Ostrich Eggshell” Project: Sterilizing Polymer Foils for Food Industry and Medicine // *Solar Energy Materials & Solar Cells.* 2006. V. 90, Iss. 10. P. 1458–1470.
8. *Флеров Г. Н., Анель П. Ю., Дидык А. Ю., Кузнецов В. И., Оганесян Р. Ц.* Использование ускорителей тяжелых ионов для изготовления ядерных мембран // *Атомная энергия.* 1989. Т. 67, № 4. С. 274.
9. *Apel P. Yu., Dmitriev S. N.* Micro- and Nanoporous Materials Produced Using Accelerated Heavy Ion Beams // *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2011. V. 2, No. 1. 013002. P. 1–8.
10. *JCPDS database.* www.icdd.com
11. *Blanton T. N., Majumdar D., Melpolder S. M.* Microstructure of Clay-Polymer Composites // *Adv. X-Ray Analysis.* 2000. V. 42. P. 562.
12. *Иевлев В. М. и др.* Спектры поглощения тонких пленок TiO₂, синтезированных реактивным высокочастотным магнетронным распылением титана // *Физика и техника полупроводников.* 2014. Т. 48, вып. 7. С. 875–884.
13. *Fujishima A. et al.* Titanium Dioxide Photocatalysis // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2000. No. 1. P. 1–21.
14. *Тверской В. А.* Мембранные процессы разделения. Полимерные мембраны: Учеб. пособие. М.: МИТХТ, 2008. С. 22.

Получено 6 апреля 2016 г.

Редактор *Е. В. Калининкова*

Подписано в печать 10.06.2016.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,06. Уч.-изд. л. 1,24. Тираж 205 экз. Заказ № 58842.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/