

**Титов Павел Леонидович**

канд. физ.-мат. наук, доцент

**Щеголева Светлана Анатольевна**

канд. физ.-мат. наук, доцент

**Хорин Михаил Александрович**

магистрант

ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет»

г. Владивосток, Приморский край

## ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОТРУБОК TiO<sub>2</sub> ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ПОЛУЧЕНИЯ

*Аннотация:* в статье проводится сопоставление СЭМ-изображений массивов нанотубулярных структур на основе оксида титана, полученных в различных условиях. Варьировались тип электролита и потенциал окисления. Авторами показана зависимость формы и диаметра нанотрубок, а также тип их упорядочения от условий получения. Проведена также количественная оценка упорядочения с привлечением конфигурационной геометрической энтропии.

*Ключевые слова:* нанотрубки, СЭМ-изображение, кластер.

На рисунках 1–3 представлены микрофотографии образцов. В подрисуночных подписях кратко указаны условия получения соответствующих структур и масштабы изображений. Также на некоторых изображениях выделены кластеры, отражающие преимущественный тип упорядочения структуры массива нанотрубок.

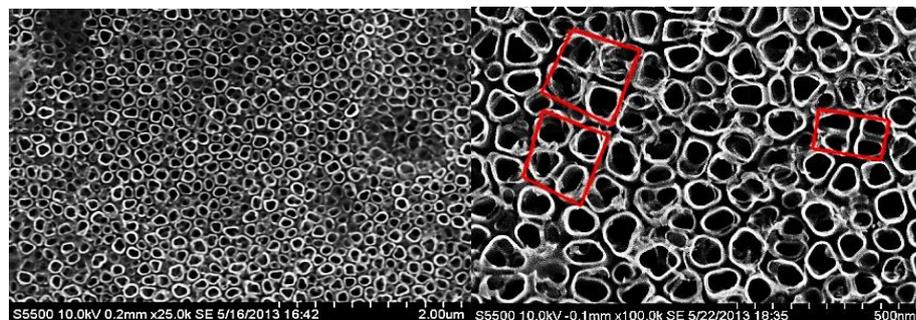


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности исследуемого образца №1 (ПАВ+NH<sub>4</sub>F, 1:1): а) 2 мкм; б) 500 нм

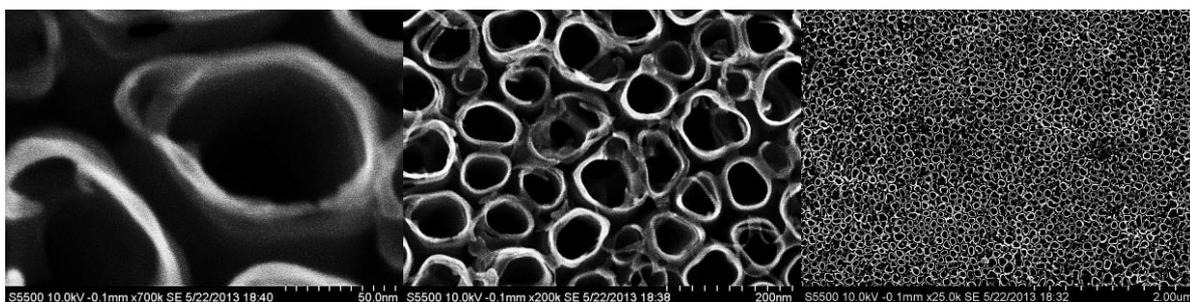


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности исследуемого образца №2 (ПАВ+NH<sub>4</sub>F, 1,25:1): а) 50 нм; б) 200 нм; в) 2 мкм

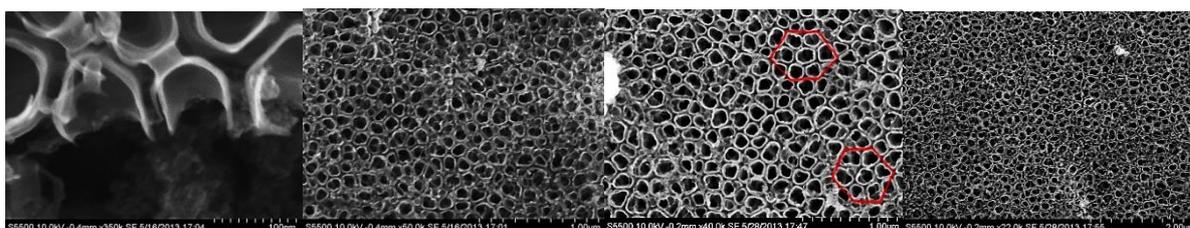


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности исследуемого образца №3 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,15% HF, 4 ч.): а) 100 нм; б) 1 мкм; в) 1 мкм; г) 2 мкм

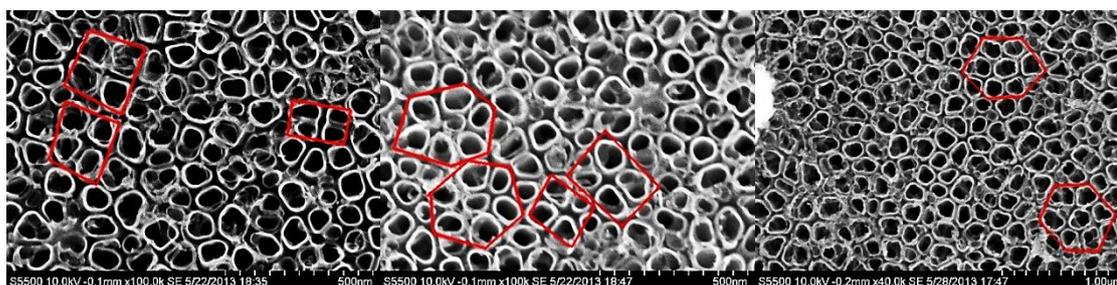


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхностей исследуемых образцов:  
а) №1 (ПАВ+NH<sub>4</sub>F, 1:1), 500 нм; б) №2 (ПАВ+NH<sub>4</sub>F, 1,25:1), 500 нм;  
в) №3 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,15% HF, 4 ч.), 1 мкм

Визуально анализируя снимки образцов 1–3, можно сказать, что образец 1 в значительной степени обладает тетрагональной упорядоченностью, как видно из рис. 4 а. Такой факт тетрагонального упорядочения массива нанотрубок можно объяснить тем, что при низких потенциалах окисления ( $\leq 20$  В) дисперсия среднего радиуса пор достаточно высока [1]. Вместе с тем, сами нанотрубки по сечению оконтурены достаточно грубо, их контуры далеки от плавных, часто наблюдаются почти прямые углы. В результате плотная гексагональная упаковка реа-

лизуется труднее, и более предпочтительной становится тетрагональная упаковка пор, которая в случае одинаковых пор является менее плотной, но в данном случае, по-видимому, оптимальна.

Образец 2, окисленный при напряжении 20 В, обладает, как тетрагональной, так и гексагональной упаковками наноструктур (рис. 4 б). По-видимому, это объясняется тем, что при увеличении концентрации ионов  $H^+$  (за счёт подкисления электролита), в поре увеличивается локальное значение pH [1]. Соответственно, увеличиваются скорость растворения  $TiO_2$  и скорость роста оксидной плёнки за счёт увеличения скорости диффузии ионов  $O^{2-}$ .

Образец 3 (рис. 4 в), полученный при использовании другого электролита и напряжении 30 В, обладает преимущественно гексагональной упаковкой наноструктур. Также видно, что при увеличении напряжения растёт внутренний радиус пор. Кроме того, толщина стенки поры равна удвоенной толщине барьерного слоя, а толщина барьерного слоя увеличивается с ростом напряжения (так как увеличивается скорость роста оксидной плёнки за счёт увеличения скорости диффузии иона  $O^{2-}$ ). При этом скорость химического растворения оксида титана с образованием  $[TiF_6]^-$  остаётся постоянной. Таким образом, при росте напряжения увеличивается толщина нанотрубок  $TiO_2$  [1].

Для численного анализа рассматриваемых структур привлекается понятие конфигурационной геометрической энтропии собственной конструкции. Такая энтропия базируется на расстояниях между всеми возможными парами точек выбранного множества (здесь просматривается аналогия с полносвязным графом, в котором все пары точек соединены ребрами). Как и положено для традиционной энтропии [2], максимальное ее значение достигается при равенстве всех возможностей, в данном случае таковыми выступают расстояния. Если они одинаковы, то энтропия максимальна. Фигурой, в которой все пары точек равноудалены друг от друга, является  $n$ -точечный симплекс, который также является и  $n$ -мерным. В двумерном случае симплекс – это равносторонний треугольник, в трехмерном – тетраэдр. Разумеется, при числе точек  $n > 3$  симплекс не может быть уложен без

искажений на двумерную плоскость, каковой является изображение исследуемой поверхности множества нанотрубок. Таким образом, при  $n > 3$  в нашем случае всегда будет наблюдаться отличие от максимальной энтропии симплекса указанной точечности.

Если рассматривать симплекс как наиболее совершенную фигуру, то тогда энтропия выступает не мерой разупорядоченности, а мерой совершенства [3]. Вместе с тем, следует помнить о том, что простое увеличение числа точек даже без упорядочения структуры приведет к увеличению энтропии (за счет увеличения числа возможных расстояний между парами точек). Поэтому подлежат сопоставлению только кластеры, содержащие одинаковое число точек.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Госзадание №2014/36, код проекта 1141), а также при поддержке ДВФУ (проект №14-08-03-37\_и).*

#### ***Список литературы***

1. Петухов Д.И., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – №1(45). – С.65–69.
2. N.F.G. Martin and J.W. England. Mathematical Theory of Entropy (Addison-Wesley Publishing Company, London, 1981).
3. Yudin V.V., Titov P.L., Mikhalyuk A.N.// Bulletin of the RAS: Physics, 2009. – V.73. – P.1269–1276.