

ANODDA OKSIDLƏŞMƏ METODU İLƏ NANOQURULUŞLU TiO₂ TƏBƏQƏLƏRİNİN SİNTEZİ

SAMİRƏ H. ABDULLAYEVA

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu

AZ1143, Bakı ş., H. Cavid pr., 131

e-mail: samireabdullayeva181@gmail.com

Təqdim olunan məqalədə anodda oksidləşmə metodu ilə titan lövhələri üzərində nanoborulu TiO₂ təbəqəsinin sintezi metodikasını və onların bir sıra fiziki xassələrinin tədqiqatı nəticələri göstərilmişdir. Təbəqələr rentgen faza analizi, Raman spektroskopiyası, skan- edici elektron (SEM) və atom qüvvə mikroskopiyası (AQM) metodları ilə tədqiq edilmişdir. AQM və SEM təsvirləri təbəqələrin xarici diametri 100-120 nm, daxili diametrinin (məsamələrin) isə 40-50 nm olan nanoborulu quruluşa malik olduğunu göstərir. Anodda oksidləşmədən bilavasitə sonra təbəqə amorf fazada olur, 300°-500°S-də havada termiki işlənmədən sonra isə anatazin polikristallik fazasına keçir. TiO₂ kristallitlərinin ölçüləri termiki işlənmədən sonra artır. Belə ki, 300°S-də termiki işlənmədən sonra onların ölçüləri 5-6nm, 500°S-dən sonra isə 10 nm-ə çatır. Təbəqələrin Raman spektrində TiO₂-nin anataz fazasına aid olan bütün rəqs modaları mövcuddur, brukit və rutil fazalarına aid modları isə aşkarlanmamışdır. Termiki işlənmiş və işlənməmiş nümunələrin Raman spektrlərinin qarşılıqlı müqayisəsi göstərdi ki, termiki işlənmə temperaturunun artması təbəqələrdəki atomların yaxın məsafədə nizamlanmadan uzaq məsafədə nizamlanmaya keçidini təmin edir.

Açar sözlər: anod təbəqələr, titan dioksid, anataz, rutil, Raman spektri

UOT: 621.378.826 535.8

GİRİŞ

TiO₂ - *n*-tipli yarımkəçiricidir və keçid metal oksidləri sinfinə aiddir. Onun fərqli xüsusiyyəti polimorf olmasıdır. Təbiətdə o ən çox anataz (tetraqonal), brukit (rombik) və rutil (tetraqonal) olaraq üç müxtəlif monokristallıq quruluşda kristallaşır. Bəzi hallarda monoklin quruluşa da rast gəlmək olar. 500°S temperaturundan aşağıda TiO₂ anataz quruluşunda formalaşır, 600°S-dən yüksək temperaturda isə o rutilə çevrilir [1, 2, 14].

TiO₂, bioloji kimyəvi dayanıqlıq və yüksək fotokatalitik aktivlik xüsusiyyətlərinə malikdir. Otaq temperaturunda anatazin qadağan olunmuş zonasını eni 3,3 eV, rutilin isə 3,06 eV olur. Optika və fotokataliz üçün TiO₂-in əsas çatışmazlığı onun yalnız ultrabənövşəyi şüalanma şəraitində aktivləşməsidir. Buna görə, TiO₂-nin görünən işıq diapazonunda da istifadəsini təmin etmək məqsədilə, onun udulma spektrinin genişləndirilməsi üçün müxtəlif üsullar işlənir.

F₂ tərkibli elektrolitdə metallik titanın anodda oksidləşməsi prosesi ilə alınan titan dioksid təbəqələri metal altlığa perpendikulyar yönəlmiş, bir-birinə paralel nanoölçülü borulardan ibarət olan struktura malikdir. Bu boruların daxili və xarici diametri, elektrolitin tərkibi və oksidləşmə rejimindən asılı olaraq, 10-100nm aralığında dəyişir. Bu tip quruluşun üstünlüyü ondadır ki, boruların məsamələri açıqdır və onlar ölçülərinə görə çox dar diapazonda paylanmışdır. Bundan əlavə, oksidləşdirmə prosesinin müəyyən şərtlərdə yetərincə qalın (10-50 mkm) və yüksək dərəcədə nizamlanmış nanoborulu təbəqələr almaq olar. Qeyd edilənlər, məsaməli TiO₂ əsasında daha mükəmməl qazselektiv membranların və qaz sensorlarının hazırlanmasında istifadə etməyə imkan verir [3].

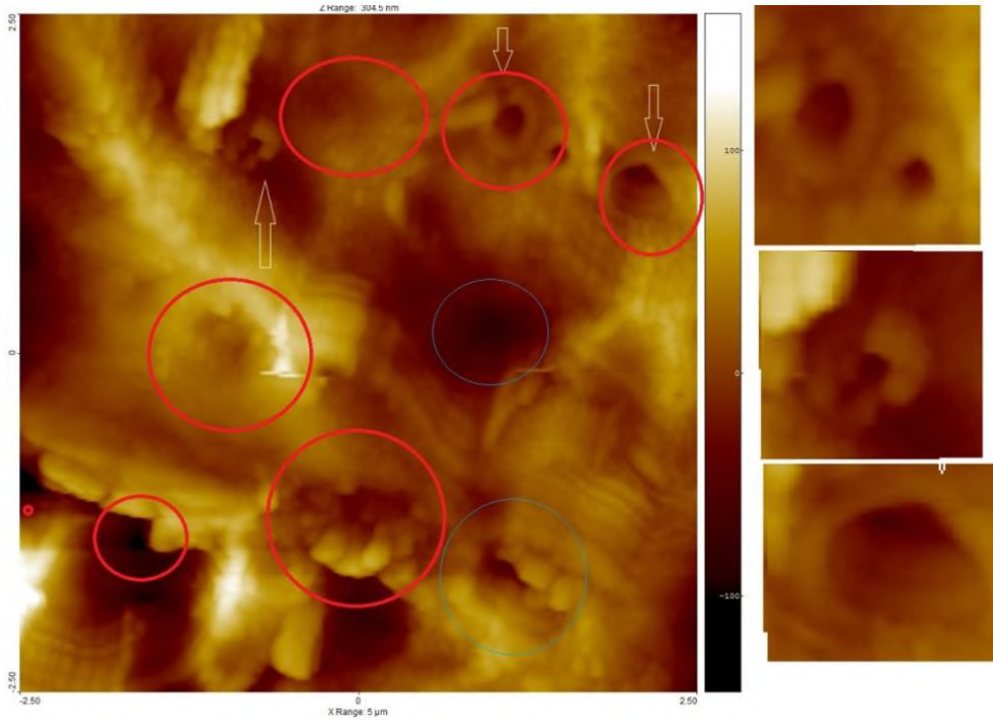
Tədqiqatımızın məqsədi, anodda oksidləşmə prosesi ilə alınan TiO₂-nin nanokristallarının fiziki xassələrinin onların termiki emal şəraitindən asılılığını tədqiq etməkdən ibarətdir. Tədqiqat metodu kimi səthin morfologiyasının, rentgen difraksiyası və Raman spektrinin öyrənilməsi metodları seçilmişdir. Bu üsullarla

tədqiqat nəticəsində materialın nəinki faza tərkibini, həmçinin onun kristallitlərinin ölçülərini təyin etmək mümkündür.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Sintez üçün qalınlığı 1 mm olan VT-1 (99,5%) markalı texniki titan lövhələrindən istifadə edilmişdir. Oksidləşdirilmədən əvvəl 15x22 mm ölçülü lövhələrin səthi mexaniki və kimyəvi-mexaniki yolla cilalanmış və yağlardan təmizlənmişdir. Cilalanma iki pillədə aparılmışdır. Birinci pillədə cilalama təbii dəridən istifadə etməklə yüksək sürətlə fırlanan cilalama diski ilə aparılmışdır. İkinci pillədə isə Cambridge-Multipol-2 markalı cilalayıcı dəzgahında submikron tozvari ZrO₂ abrazivindən və etilenqlikol:2%HF-məhlulundan istifadə etməklə kimyəvi-mexaniki cilalanma prosesi aparılmışdır. Proses, nümunənin üzərindəki yüklənmənin 800 q/sm², cilalayıcının sürətinin $\omega=20\div30$ dəq⁻¹ olmaqla, təbəqə səthinin ilkin vəziyyətindən asılı olaraq 8÷12 saat müddətində aparılmışdır. Cilalanmış nümunə CCl₄-də 2-3 dəq. ərzində qaynadılmaqla, sonra isə asetona və izopropil spirti məhlulunda 10 dəqiqə ərzində ultrasəs vannasında yağlardan təmizlənmiş və distillə olunmuş su ilə yuyulduqdan sonra quru azot qazı ilə qurudulmuşdur.

Anodda oksidləşmə prosesi, bizim laboratoriyada hazırlanmış iki elektrodlu elektrokimyəvi hücrədə aparılmışdır. Yardımcı elektrod qismində platin spiralından, işçi elektrod qismində isə bilavasitə titan lövhəsi çıxış etmişdir. Elektrolit qismində 0.75 (kütlə %) NH₄F və 2 kütlə% H₂O tərkibli etilenqlikol (Mersk, Almaniya) məhlulundan istifadə edilmişdir. Anodda oksidləşmə zamanı elektrolit mütəmadi olaraq fırlanma sürəti 300 dövr/dəq olan mühərrik vasitəsilə qarışdırılmış, titan lövhəsi isə elektrik sahəsinin intensivliyinin biricinsliyini təmin etmək üçün platin spiralına paralel olaraq, ondan 2-3 sm məsafədə horizontal vəziyyətdə elektrolitdə yerləşdirilmişdir.



Şəkil 1. TiO₂ təbəqəsinin AQM təsviri. Nanoborular dairələrlə işarə olunub, oxlarla işarə olunan nanoboruların təsviri sağ tərəfdə bir qədər böyüdülmüş halda göstərilmişdir.

Titanın anodda oksidləşdirilməsi zamanı onun səthində TiO₂ təbəqəsi və hidrolizin əlavə məhsulları yaranır. Ona görə də Masudanın məlum metoduna əsaslanaraq [12], oksidləşmə prosesi 2 mərhələdə aparılmışdır. Birinci mərhələdə oksidləşmə 40V sabit gərginlikli potensiostatik rejimdə, 5-15°S temperaturda 8-10 saat ərzində aparılmışdır. İkinci mərhələdə oksidləşmiş TiO₂ qatı 36%-li xlorid turşusu (HCl) məhlulunda ultrasəs vannasında həll edilərək tamamilə aradan qaldırılmışdır. Bundan sonra 5 saat ərzində 1-ci mərhələdəki rejimdə ikinci oksidləşmə prosesi aparılmışdır. Nümunələrin amorf quruluşunun kristallik fazaya modifikasiyası məqsədilə onlar hava mühitində mufel sobasında 300°-500°S-də 1 saat müddətində termiki işlənmişlər. Səthin topoqrafiyasını tədqiq etmək üçün atom qüvvə mikroskopundan (AQM) və skanedic elektron mikroskopundan (SEM) istifadə edilmişdir.

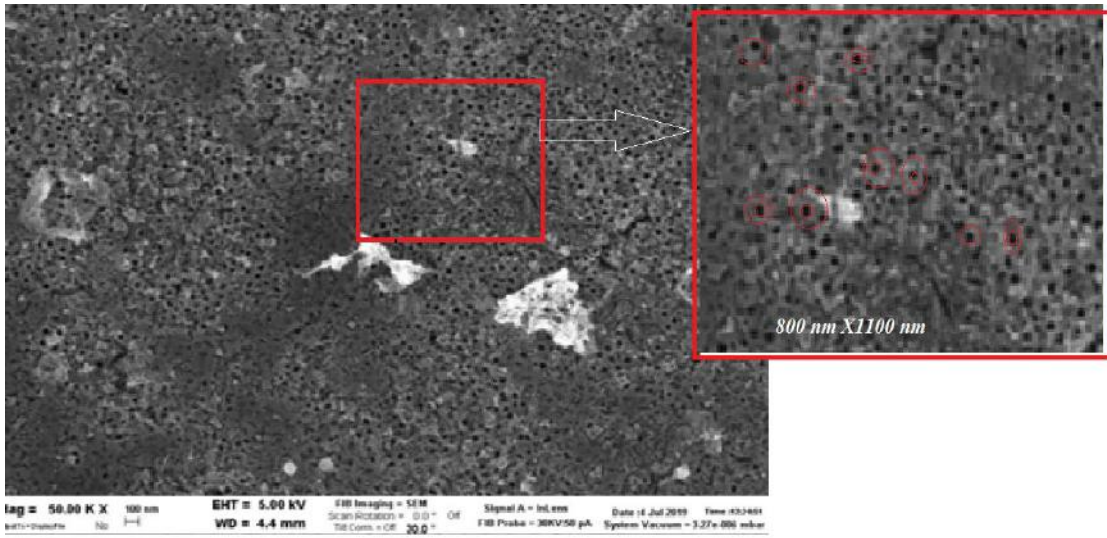
Nümunənin kristallik quruluşunun rentgen faza analizi *Bruker D8 Advanced* (CuK α , $\lambda=0,154$ nm) markalı difraktometrində, işığın Raman kombinasiyon səpələnməsi isə dalğa uzunluğu 532 nm, 10 mVt gücündə olan lazerlə təchiz edilmiş *Konfokal Nanofinder 30* (Tokyo Instrument, Japan) markalı Raman spektrometrində tədqiq olunmuşdur.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

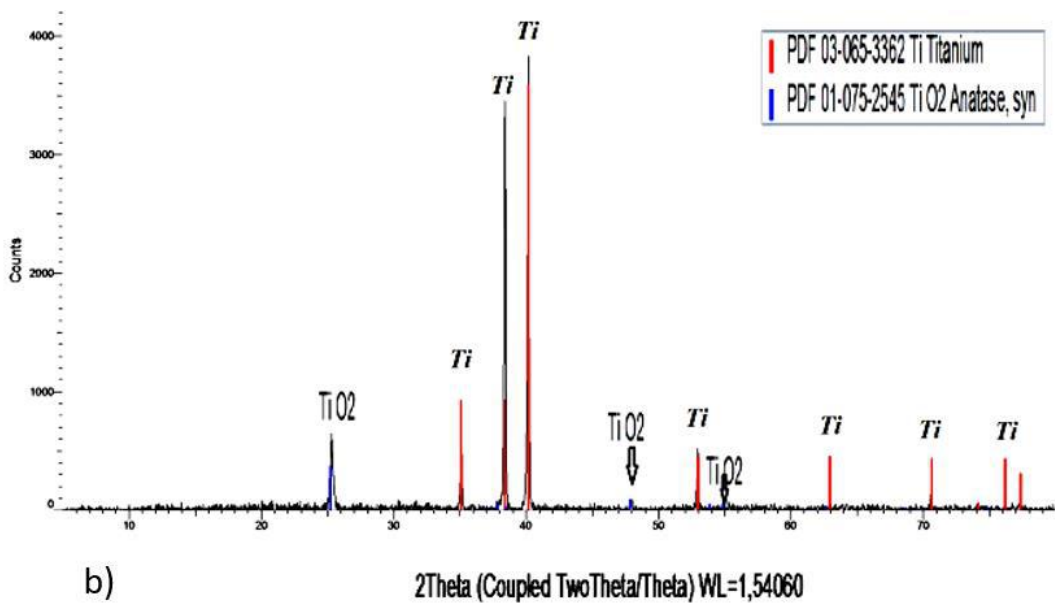
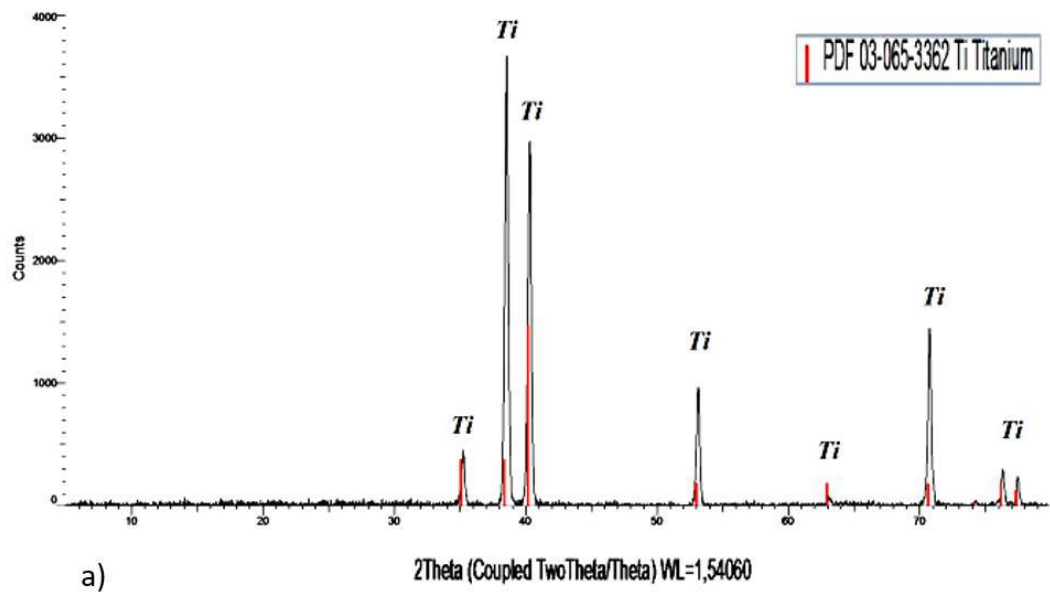
Nanoborulu titan dioksidin AQM təsviri şəkil 1-də, SEM görünüşləri isə şəkil 2-də göstərilmişdir. Bu təsvirlərdən görüldüyü kimi, boruların xarici diametri 100-120 nm, məsələlərin diametri isə 40-50 nm-ə yaxındır. Anodda oksidləşmə prosesi TiO₂-nın elektrokimyəvi formalaşması və onun fluor ionlarıyla kimyəvi həll olunması proseslərinin bir-biri ilə rəqabəti şəraitində gedir. Elektrolitdə fluor ionlarının olmadığı halda metalın səthində gedən $Ti+2H_2O \rightarrow TiO_2+4H^++4e^-$ reaksiyası nəticəsində çəpər oksid qatı yaranır. Tətbiq

olunan elektrik sahəsi bu reaksiyanı gücləndirir və yetisməkdə olan oksid təbəqəsinin qalınlığı boyunca O²⁻ və Ti⁴⁺ ionlarının keçməsinə təmin edir. Oksid təbəqəsi qalınlaşdıqca təbəqə boyunca elektrik sahəsi tədricən zəifləyir. Bu isə oksidləşmə prosesini ləngidir və oksidləşmə cərəyanı zəifləyir. Oksid-elektrolit sərhədinə çatmış Ti⁴⁺ ionları suda həll olunmur. Məhlulda fluor ionlarının mövcud olmadığı halda bu səthdə Ti(OH)_xO_y hidrokسيد təbəqəsi formalaşır. Ancaq fluor ionları Ti⁴⁺ kationlarla suda həll olunan komplekslər əmələ gətirir, bununla da Ti(OH)_xO_y formalaşmasının qarşısını alır. Onlar həmçinin oksidlə $TiO_2^{4+}+6F^- \rightarrow [TiF_6]^{2-}$ reaksiyasına girərək suda həll olunan $[TiF_6]^{2-}$ kompleksləri yaradırlar. Beləliklə, oksidləşmə prosesilə eyni zamanda çəpər qatının həll olunması və dağılması baş verir. Nəticədə, titan oksidin elektrik sahəsi ilə tənzimlənən böyümə sürəti, onun fluor ionları ilə həlləlmə sürətinə bərabər olur. Bu isə, öz növbəsində Ti lövhəsi ilə oksid qatının təmas səthindəki çəpər qatının qalınlığının sabit qalmasına gətirib çıxarır.

Şəkil 3-də titan dioksidin 300°S və 500°S temperaturlarında aparılmış termiki işlənmədən əvvəl və ondan sonra çəkilmiş rentqen difraktoqramları (RDQ) göstərilmişdir. Difraktoqramların qarşılıqlı müqayisəsindən görüldüyü kimi, termiki işlənmədən əvvəl RDQ-də yalnız titana aid piklər mövcuddur, TiO₂ kristallik fazasına aid olan piklər isə müşahidə olunmur (şəkil 3, a). 500°S-də termiki işlənmədən sonra difraktoqramda $2\theta = 25,4^\circ$ bucağında səthlərarası məsafəsi $d = 0,3516$ nm olan anataza aid pik, $2\theta = 47,5^\circ$ -də zəif (200), 54° -də isə çox zəif (211) pik müşahidə olunur. Bu piklərin hamısı kristallik tetraqonal anataz fazasının, müvafiq olaraq kristallik qəfəsin (101), (200) və (211) səthlərindən əks olunan refleksləri kimi identifikasiya olunur. Burada Brukit fazasının refleksləri müşahidə olunmur.



Şəkil 2. TiO₂ təbəqəsinin SEM təsviri. Sağda haşiyəyə alınmış 800 nm x 1100 nm ölçüdəki fraqmentin böyüdülmüş təsviri.



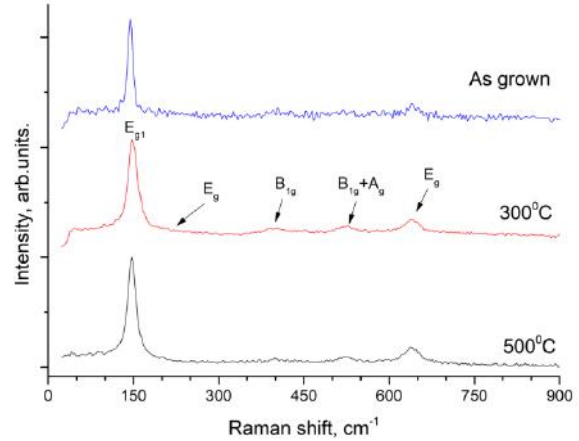
Şəkil 3. TiO₂-in rentgen difraktoqramı: a) termiki işlənmədən əvvəl; b) 500°S-də termiki işlənmədən sonra.

TiO₂-təbəqəsindəki nanokristallitlərinin orta ölçüsü $d = k\lambda/\delta\cos\theta$ Debay-Şerrer düsturundan istifadə etməklə qiymətləndirilmişdir. Bu düsturda $k = 0.98$ – Şerrer sabiti-hissəciklərin forma əmsalı, $\lambda = 0,154$ nm - rentgen şüalanmasının dalğa uzunluğu, θ -Breqq difraksiya bucağı, β - müşahidə olunan pikin yarımhündürlüyünün enidir. Difraktoqramda $2\theta=25,4^\circ$ bucağında müşahidə olunan nisbətən yüksək olan pikin əsasında aparılmış hesablamalara görə 300°S-də termiki işlənmədən sonra anataz kristallitlərinin ölçüsü 5nm, 500°S-də termiki işlənmədən sonra isə 9nm olmuşdur. Bu nəticələr ədəbiyyatdakı göstəricilərlə uyğun gəlir [13].

Beləliklə, termiki işlənmə temperaturu artdıqca, təbəqənin kristallıq dərəcəsi və kristallitlərin ölçüsü artır. Termiki işlənməmiş nümunələrin, strukturunun əsas hissəsi amorf fazasındadır, tərkibinə böyük miqdarda rabitəli su daxildir, anataz kristallitləri hələ mövcud deyil və buna görə də, onlar sensor xassələrinə malik olmur. Termiki işlənməmiş nümunələrin RDQ piklərin yaranması və onların intensivliyinin termiki işlənməmiş amorf nümunələrə nisbətən artması onların istiliyin təsirinə kristallik fazaya malik olması ilə əlaqədardır. [13] əsasən temperaturun 20°S -dən 250°S-ə qədər artması ilə kristallitin ölçüləri nisbətən yavaş artır (2 nm-dən 5nm-ə qədər). 300°S -500°S aralığında artım bir qədər sürətlənir (6 nm-dən 10nm-ə qədər), daha yüksək temperaturalarda (500°S -600°S intervalında) isə böyümə sürəti artır (10 nm-dən 25nm-ə qədər). 300°S-dən yüksək temperaturalarda kristallitlərin böyüməsinin sürətlənməsi, onların bu şəraitdə kristallaşma prosesinin aktivləşmə enerjisindən daha yüksək enerjini udmasıyla izah olunur.

Məlumdur ki, anatazin elementar qəfəsi D_{4h}^{19} fəza qrupuna aiddir və o, iki TiO₂ molekulundan təşkil olunan iki primitiv qəfəsdən ibarətdir. Anataz fazasındakı TiO₂-nin Raman səpilməsinin spektrində aktiv qəfəs

rəqslərinin 6 modası mövcuddur. Bu modaların pikləri 144 sm^{-1} (E_g), 197(E_g), 396 sm^{-1} (B_{1g}), 515 sm^{-1} (A_{1g}) və 641 sm^{-1} -də (E_g) yerləşir. A_{1g} və B_{1g} modaları otaq temperaturunda görünməyən vahid pik əmələ gətirirlər. Rutil fazasına 4 ədəd $A_{1g}+B_{1g}+B_{2g}+E_g$ modaları, brukitə isə 36 moda ($9A_{1g}+9B_{1g}+9B_{2g}+9B_{3g}$) xasdır. Bu piklərin intensivliyi bir-birindən əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir. Burada A_{1g} və B_{1g} qəfəs rəqslərinin cırlaşmamış modalarını, E_g -isə ikiqat cırlaşmış modalarını göstərir.



Şəkil 4. TiO₂ təbəqəsinin termiki işlənmədən öncə və 300°S-500°S-də işlənmədən sonra çəkilən Raman spektrləri.

Aldığımız təbəqələrin oksidləşmədən bilavasitə sonra və 300°S və 500°S-də termiki işlənmədən sonra ölçülmüş Raman spektrləri şəkil 4-də göstərilmişdir. Nümunənin termiki işlənmədən əvvəl və sonra müşahidə edilən bu spektrin əsas piklərinin vəziyyətləri və onların maksimumunun yarımhündürlüyündə (G) tam enləri cədvəldə göstərilmişdir.

Cədvəl

Kristallitlərin ölçüləri və qəfəslərin rəqs modları

| Rəqs modu | $E_g(1)$ | | E_g | $B_{1g}(1)$ | $B_{1g}(2) \& A_{1g}$ | $E_g(3)$ | |
|-----------------------------------|---------------------|--------------|---------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|--------------|
| | ω_1, sm^{-1} | G, sm^{-1} | ω_1, sm^{-1} | ω_1, sm^{-1} | ω_1, sm^{-1} | ω_1, sm^{-1} | G, sm^{-1} |
| Oksidləşmədən sonra | 147.0 | - | 197 | 397.65 | 519 | 647 | - |
| 300°S-də termiki işlənmədən sonra | 146.83 | 27 | 192 | 403 | 516 | 638.66 | 54 |
| 500°S termiki işlənmədən sonra | 143.97 | 15 | 195 | 395 | 518.9 | 638.65 | 17 |
| Nümunələrin müqayisəsi | 143 [21] | 8.6 | 198 [15,16] | 396 [21] | 514 [21] | 637 [21] | 23.4 |

Həcmi nümunələrlə qarşılaşdırmaq üçün biz 99,9% təmizliyində olan iri dənəcikli anataz tozu üçün əsas Raman spektrin maksimumlarının vəziyyəti barəsində olan ədəbiyyat verilənləri [15, 16, 21] bir istinad (standart) kimi qəbul etdik. Cədvəldən və qrafiklərdən görüldüyü kimi, Raman spektrlərində anataza aid olan standart piklərin hamısı müşahidə olunur. 195 sm^{-1} yaxınlığındakı E_g piki çox zəifdir, ancaq onu da ölçmə nəticələrinin rəqəmsal verilənlərindən aşkar etmək mümkündür.

Termiki işlənməmiş nümunənin rentgen faza analizi nəticələri onların amorf fazada olmasını təsbit etməsinə baxmayaraq, onun Raman spektrində anataza

aid piklər aşkarlanır. E_{g1} piklərinin hamısı istinad həcmi nümunəsilə müqayisədə yüksək tezliklər oblastına sürüşmüşdür. Anodlaşdırmadan sonra ($E_{g1}=147$) sürüşmə 4 sm^{-1} təşkil edir. Temperaturun artımı ilə bu sürüşmə gözə çarpacaq dərəcədə azalır. Belə ki, 300°S də aparılan termiki işlənmədən sonra ($E_{g1}=146,83 sm^{-1}$), artım 3,8 sm^{-1} təşkil etmiş, 500°S-də termiki işlənmədən sonra isə ($E_{g1}=143.97 sm^{-1}$) o, 1.93 sm^{-1} -ə qədər azalmışdır. Bununla yanaşı piklər daralır və onların G-si azalır.

Məlumdur ki, Raman sürüşməsinin qiyməti kristallitlərin ölçülərindən asılıdır və onların artmasıyla nisbətən aşağı tezliklər oblastına sürüşür (mavi sürüş-

mə) [17, 18]. Yuxarıda göstəriləyi kimi, bizim nümunəmizdə 300°S- dəki termiki işləmədən sonra kristallitlərin ölçüsü 5 nm, 500°S-də isə 9 nm-dir. Buna əsaslanaraq gəldiyimiz qənaətə görə, tezlik sürüşmələri nazik təbəqədəki kristallitlərin ölçülərinin TiO₂ həcmi kristallarla müqayisədə daha kiçik olması və onların termiki işlənmə nəticəsində böyüməsilə əlaqələndirilə bilər. Raman spektrində brukitə və rutilə aid olan gözəçarpan səviyyədə piklər aşkar edilməmişdir.

(E_{g1}) intensiv modasının mövcud olması onu göstərir ki, nanokristallar atomlarının qarşılıqlı yerləşməsində uzaq nizamlılıq dərəcəsinə malikdir. 300°S-də termiki işləmədən sonra bu modanın G -sinin qiyməti 27sm⁻¹, 500°S-də termiki işləmədən sonra isə 17sm⁻¹ təşkil etmişdir. 638sm⁻¹-dəki E_{g3} modasını 300°S-də termiki işləmədən sonrakı G -sinin qiyməti 54 sm⁻¹ təşkil edir. Piklərin yüksək dalğa ədədlərində genişlənməsi və onların nisbi zəifliyi strukturda atomların qarşılıqlı yerləşməsində yaxın nizamlanmanın mövcud olmasını göstərir. Temperaturun artımı ilə G -nin azalması (piklərin daralması) uzaq nizamlanma dərəcəsinin artımını göstərir.

NƏTİCƏ

Beləliklə, titanın həcmi lövhələrinin səthində nanoməsaməli TiO₂ təbəqələrinin anodda oksidləşdirmə

üsulu ilə alınması metodikası işlənmişdir. Alınmış təbəqələrin rentgenfaza analizi, Raman spektroskopiyası, skanedici elektron (SEM) və atom qüvvə mikroskopiyası (AQM) üsulları ilə tədqiq edilmişdir. Bu tədqiqatlar TiO₂ təbəqəsinin havada termiki işlənmənin onların kristallik quruluşuna və onlardakı kristallitlərin ölçülərinə təsirini müəyyən etməyə imkan vermişdir. AQM təsvirləri təbəqələrin səthinin yetərinə hamar olmasını, SEM təsvirlərinin isə nizamlanmış diametrləri 10-50 nm olan nanoborulardan ibarət olduğunu göstərmişdir. Rentgen faza analizi təbəqələrin oksidləşmə prosesindən bilavasitə sonra qismən amorf fazada olduğu, hava mühitində 300°S-500°S temperatur aralığında aparılan termiki işləmədən sonra isə anatazin polikristallik quruluşuna çevrilməsi müəyyən edilmişdir. 300°S-də termiki işlənmə nəticəsində təbəqədə kristallitlərin ölçülərinin 5-6 nm, 500°S- də isə 10 nm qədər böyüdüüyü müəyyən edilmişdir. Təbəqələrin Raman spektrində TiO₂-nin anataz fazasına aid olan bütün rəqs modalalarının mövcud olması, brukit və rutil fazalarına xas olan modalaların isə olmaması müəyyən edilmişdir. 300°S -500°S də termiki işlənmiş və işlənilməmiş nümunələrin Raman spektrlərinin qarşılıqlı müqayisəsi onu göstərdi ki, işlənmə temperaturunun artması təbəqələrdəki atomların qarşılıqlı yerləşməsinin yaxın nizamlanmadan uzaq nizamlanmaya keçməsinə təmin edir .

-
- [1] S. Mo, W. Ching. Physical Review B, 1995, v.51, p.p. 13023-13032.
- [2] G.Cao, Y.Wang. Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications, Singapore: World Scientific, 2011, 193 p.
- [3] W. Maziarz, A. Kusior, A. Tenczek-Zajac. Beilstein J. Nanotechnol., 2016, v. 7, p.1718–1726.
- [4] Meng-Yu Xie, Kang-Yang Su, Xin-Yuan Peng et al. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, p. 1-7.
- [5] M. Diamanti, B. Del Curto, M. Pedferri. J. Appl. Biomater. Biomech., 2011, v 9, p. 55-69.
- [6] U. Akgul. Eur. Phys. J. Plus., 2019, p.1341-1347.
- [7] W.B. Wang, A. Yanguas-Gil, Y. Yang et al. Journal of Vacuum Science&Technology, 2014, v. A 32, p.1-4.
- [8] M. Wang, Q. Li, H. Yu, S.H. Hur et al. J. Alloys Compd., 2013, v.578, p.419-424.
- [9] A.S. Bakri, M.Z. Sahdan, F. Adriyantoetal. Effect of annealing temperature of titanium dioxide thin films on structural and electrical properties. AIP Conference Proceedings, 2017, v. 1788, p. 1-7.
- [10] A. Hosseinia, Ç. İçlibd, M. Özenbauc et al. Fabrication and characterization of spin-coated TiO₂ films. E -MRS Spring Meeting 2014 Symposium Y “Advanced materials and characterization techniques for solar cells II, Lille, France, 2014, p. 191-197.
- [11] G. Ali, C. Chen, S.H. Yoo, J.M. Kumet et al. Nanoscale Research Letters, 2011, v. 6, p. 1-10.
- [12] E. Choudhary, V. Szalai. Two- Step Cycle for Producing Multiple Anodic Aluminum Oxide (AAO). Films with Increasing Long-Range Order, RSC Adv., 2016, v. 6, p. 67992-67996.
- [13] W.F. Zhang, Y. L. He, M.S. Zhang. J. Phys. D: Appl. Phys. 2000, v. 33, p. 912–916.
- [14] Ю.М. Шульга, Е.Н. Кабачков, Д.В. Матюшенко. Журнал технической физики, 2011, т. 81, с. 101-105.
- [15] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki. Journal of Raman spectroscopy, 1978, v. 7, p. 321-324.
- [16] U.U. Balachandran, N.G. Eror. Journal of solid state chemistry, 1982, v. 42, p. 276-282.
- [17] Y. Gao, X. Zhao, P. Yin. Size-dependent raman shifts for nanocrystals. Scientific Reports, 2016, v.6, p. 1-5.
- [18] A. Bassi, D. Cattaneo, V. Russo et.al. Journal of Applied Physics, 2005, v. 98, p. 1-6.
- [19] S.Mamedov, M.Takumi, N.Tomoko, N.Nabatova et al. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2013, v.1578, p.1-4.
- [20] D. Bersani, P.P. Lotticia, D. Xing-Zhao. Appl. Phys. Lett., 1998, v.72, p.73-75.
- [21] А.А.Гончаров, А.Н.Добровольский, Е.Г.Костин и др. Журнал технической физики, 2014, т. 84, с.98-106.

Samira H. Abdullayeva

**SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED TiO₂ FILMS
BY THE METHOD OF ANODIC OXIDATION**

The method of synthesis of TiO₂ nanoporous layers on the surface of titanium substrate employing an anodization technique is described and results of study of their physical properties was presented. Characterization of the layer using XRD, Raman spectroscopy, the both SEM and AFM imaging allowed to investigate the effect of thermal processing on both the structure of layers and the size of crystallites in them. AFM images indicate that the surface of the layers is sufficiently brittle, while SEM images demonstrate the nanoporous structure with the pore diameter of 10-20 nm. After oxidation, the layers were partially in the amorphous phase, whereas after the annealing in air at 300-500°C temperatures they are obtained a polycrystalline structure. After annealing at 300°C, the size of TiO₂ crystallites is 5-6 nm, and after annealing at 500°C, they increase and reach 10 nm.

Самира Г. Абдуллаева

**СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК TiO₂
МЕТОДОМ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ**

В статье описана методика синтеза пленок нанопористого TiO₂ на поверхности пластин титана методом анодного окисления и представлены результаты исследования целого ряда их физических свойств. Пленки были исследованы методами рентгенофазового анализа, Рамановской спектроскопии, растровой электронной микроскопии и атомной силовой микроскопии. АФМ и РЭМ изображения показали, что пленки обладают нанотрубчатой структурой с внешним диаметром нанотрубок 100-120 нм и внутренним диаметром 40-50 нм. Непосредственно сразу после окисления пленки имеют аморфную структуру, а после отжига на воздухе при 300-500°C наблюдается переход в поликристаллическую фазу анатаза. После термического отжига кристаллиты имеют размеры 5-6 нм, а после 500°C достигают 10 нм. В рамановском спектре присутствуют все моды присущие фазе анатаза. Мод присущих брукиту и рутилу не обнаружено. Сравнение этих спектров отожженных и неотожженных пленок показало, что с ростом температуры отжига происходит переход от близкого порядка упорядочения атомов к дальнему.

Qəbul olunma tarixi: 12.04.2021