

УДК 621.315.594

ХАРАКТЕР ОБРАЗОВАНИЯ ФАЗ В TiO_2 ПРИ ЕЕ ЧАСТИЧНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ И ЛЕГИРОВАНИИ

А. Г. САРКИСЯН, В. М. АРУТЮНЯН, В. М. АРАКЕЛЯН

Ереванский государственный университет

Ю. В. ШМАРЦЕВ, Г. А. КУРБАТОВ

Ленинградский физико-технический институт

(Поступила в редакцию 2 октября 1982 г.)

Методом рентгенофазового и микроструктурного анализа исследованы составы из частично-восстановленной и легированной d -переходными элементами TiO_2 . Показано, что с увеличением температуры восстановления кристаллический рутил переходит в аморфную модификацию. При введении в TiO_2 до 1 ат. % d -переходных элементов наблюдается их полное растворение с образованием твердого раствора замещения.

Интерес к полупроводниковой двуокиси титана TiO_2 вызван, в частности, тем, что созданные на основе TiO_2 полупроводниковые электроды являются в настоящее время модельными для исследования фотоэлектролиза воды. Хотя фотоаноды из TiO_2 прозрачны в значительной части видимой области спектра и, следовательно, поглощают лишь малую долю солнечного излучения, на этих фотоанодах благодаря их высокой квантовой эффективности реализованы наибольшие КПД преобразования солнечной энергии [1—3].

Полупроводниковые фазы на основе TiO_2 для изготовления фотоанодов получают путем его частичного восстановления или легирования, так как стехиометрическая двуокись титана является непроводящей. Фоточувствительность и, следовательно, КПД фотоанодов во многом зависят от их примесно-дефектного состава, от состояния кристаллической решетки и поверхности, а также фаз и модификаций, стабилизирующихся при синтезе полупроводниковых составов. Указанные факторы определяются условиями синтеза составов.

В настоящей работе исследован характер образования фаз в TiO_2 при ее частичном восстановлении в разных средах и при разных температурах, а также при легировании d -переходными элементами. Исследованные восстановленные образцы были получены из TiO_2 (марка «ОСЧ») в следующих восстановительных средах: в атмосфере CO , в вакууме и в среде инертного газа. Восстановление проводилось при разных температурах (от 1100 до 1550°С), что обеспечивало разную степень восстановления образцов в интервале составов $TiO_{1,950} \rightarrow TiO_{1,995}$.

Легирование TiO_2 проводилось методом спекания спрессованного брикета, состоящего из порошков TiO_2 и окисла соответствующего леги-

рующего элемента (Nb_2O_5 , Cr_2O_3 , CoO , Ta_2O_5 , Al_2O_3 , V_2O_5 , NiO , Fe_2O_3 , Re_2O_7). Спекание проводилось в инертной среде при температуре $1300^\circ C$ в течение 3 часов.

Легирование TiO_2 рением было проведено в закрытых откачанных кварцевых ампулах, что диктовалось интенсивным испарением окиси рения, начиная с температуры $200^\circ C$. Откачанные и запаенные кварцевые ампулы с спрессованными из порошков TiO_2 и металлического рения брикетами постепенно отжигались при температурах $200-1000^\circ C$ в течение 50 ч. Далее спеченные образцы тщательно притирались и из них методом горячего прессования при температуре $1500^\circ C$ изготавливались компактные брикеты.

Легирование TiO_2 проводилось при температурах, достаточных для его частичного восстановления. Поэтому в дальнейшем образцы подвергались окислительному отжигу на воздухе с целью устранения кислородных вакансий, возникающих при легировании. Все синтезированные образцы (как восстановленные, так и легированные) имели электронный тип проводимости.

Полученные составы исследовались с помощью рентгенофазового и микроструктурного методов анализа. Рентгенофазовый анализ проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2, а микроструктурный — на растровом электронном микроскопе фирмы «Сатеса».

Результаты рентгенофазового анализа составов, полученных путем восстановления при различных температурах в вакууме и в среде инертного газа, приведены на штрих-диаграммах (рис. 1 и 2). Для сравнения при-

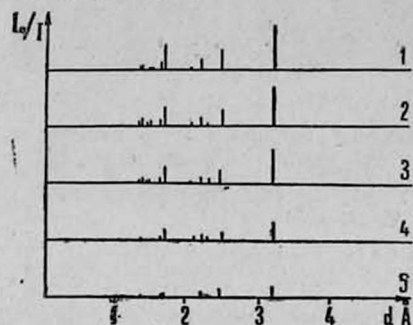


Рис. 1.

Рис. 1. Штрих-диаграммы рутила, восстановленного в вакууме при разных температурах: 1 — исходный; 2 — $1100^\circ C$; 3 — $1200^\circ C$; 4 — $1300^\circ C$; 5 — $1550^\circ C$.

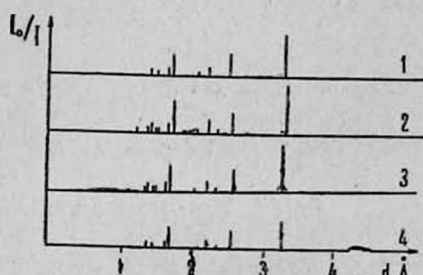


Рис. 2.

Рис. 2. Штрих-диаграммы рутила, восстановленного в инертной среде при разных температурах: 1 — исходный; 2 — $1100^\circ C$; 3 — $1200^\circ C$; 4 — $1300^\circ C$.

ведена также штрих-диаграмма исходного (невосстановленного) рутила. Как можно видеть, все образцы гомогенны (наличие какой-либо второй фазы не наблюдается). Все составы сохраняют структуру исходного рутила. Наблюдаемое уменьшение интенсивностей дифракционных максимумов с увеличением температуры восстановления указывает на постепенное нарушение упорядоченности кристаллической решетки рутила. При температуре $1550^\circ C$ происходит почти полное разупорядочение, т. е. кристаллическая решетка рутила переходит в почти аморфную модификацию. Ана-

логичные закономерности изменения упорядоченности кристаллической решетки с изменением температуры наблюдаются и у составов, восстановленных в среде CO . Заметим, что при восстановлении в вакууме и в среде CO происходит более заметное разупорядочение кристаллической решетки, чем при восстановлении в среде инертного газа.

Результаты рентгенофазового анализа образцов на основе TiO_2 , легированной различными примесями, приведены на рис. 3. Как и в случае

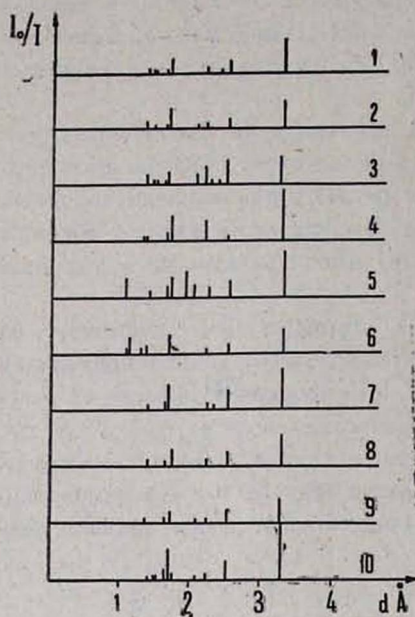


Рис. 3.

Рис. 3. Штрих-диаграммы TiO_2 с различными примесями: 1 — исходный; 2 — восстановленный; 3 — $TiO_2 < Fe >$; 4 — $TiO_2 < Cr >$; 5 — $TiO_2 < Co >$; 6 — $TiO_2 < V >$; 7 — $TiO_2 < Nb >$; 8 — $TiO_2 < Al >$; 9 — $TiO_2 < Ta >$; 10 — $TiO_2 < Re >$.

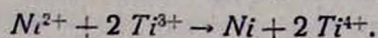
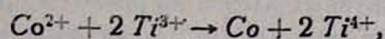


Рис. 4.

Рис. 4. Микрофотография $TiO_2 < Co >$. Увеличение $\times 1000$.

частичного восстановления, образцы в основном гомогенны. В большинстве случаев происходит полное растворение легирующего элемента в TiO_2 и образуется твердый раствор замещения. Все гомогенные образцы сохраняют структуру рутила. Наблюдается некоторый сдвиг дифракционных максимумов, обусловленный малым изменением постоянной решетки рутила при замещении атомов титана атомами легирующего элемента. Некоторое увеличение интенсивностей дифракционных максимумов для состава из TiO_2 , легированного рением, объясняется тем, что необходимая для легирования рением длительная термообработка образцов, вероятно, приводит к достаточно высокой степени упорядоченности их кристаллической структуры по сравнению со структурой исходного порошка рутила. Образцы, легированные никелем и кобальтом, не гомогенны (двухфазны). В качестве второй фазы выпадает металлический никель или кобальт. Стабилизация Ni^{2+} и Co^{2+} в $n-TiO_2$ достаточно трудна — электроотрицательность кобальта

и никеля велика. Поэтому катионы Co^{2+} и Ni^{2+} легко восстанавливаются ионами Ti^{3+} в металлический Co и Ni в соответствии с реакциями



Появляющиеся на штрих-диаграмме (рис. 3) дополнительные линии действительно относятся к металлическому кобальту.

Выпадение металлической фазы кобальта видно и на микрофотографии пластины TiO_2 , легированной кобальтом (рис. 4). Светлая область в средней части соответствует более тяжелому элементу (кобальту), т. е. связана с выделением отдельной фазы кобальта.

На рис. 5 приведены результаты анализа на РЭМ образца из частично восстановленной TiO_2 . Как можно видеть, образцы однофазны. На микрофотографиях (рис. 5а, б), снятых в режиме отражения электронов

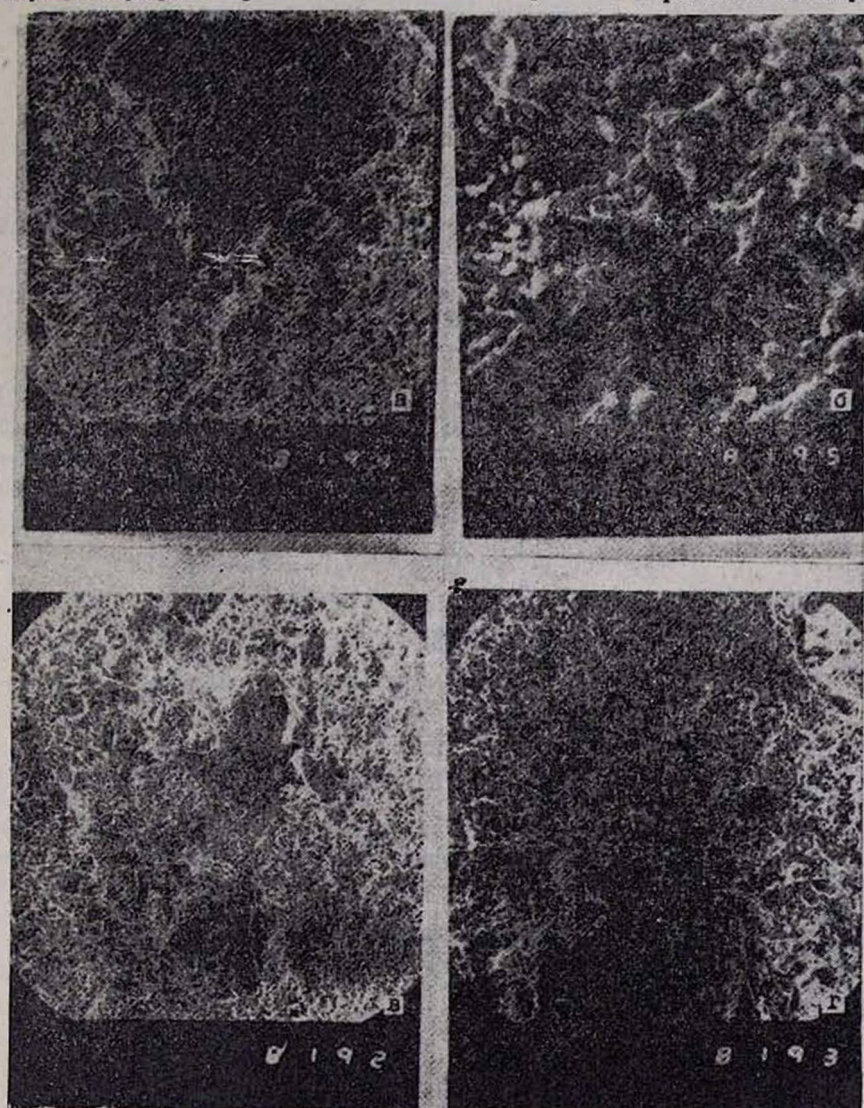


Рис. 5. Микрофотографии частично восстановленного TiO_2 . Увеличение: а) $\times 300$; б) $\times 1000$; в) $\times 100$; г) $\times 300$.

(фазового контраста), наличие второй фазы не наблюдается. Рядом с мелкодисперсной основной фазой имеются крупные блоки той же фазы (рис. 5в). В области крупных блоков по краям видны также поры различных размеров. Заметим, что внутри блоков фаза является сравнительно однородной. Увеличение области между двумя блоками (рис. 5г) более четко выделяет пористый рельеф исследуемых образцов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что состояние кристаллической решетки рутила существенно зависит не только от степени восстановления, но и от среды и температуры восстановления. При легировании TiO_2 *d*-переходными элементами образуются твердые растворы замещения. Вводимые примеси до 1 ат. % полностью растворяются в TiO_2 , замещая атомы титана в решетке рутила. В случае легирования никелем и кобальтом наблюдается выпадение второй металлической фазы никеля или кобальта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tomkiewicz M., Fay H. Appl. Phys., 18, 1 (1979).
2. Арутюнян В. М. и др. Электрохимия, 17, 1471 (1981).
3. Саркисян А. Г. и др. Изв. АН АрмССР, Физика, 16, 206 (1981).

ՖԱԶԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԲՆՈՒՅԹԸ TiO_2 -ՈՒՄ ՄԱՍՆԱԿԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ԵՎ ԼԵԳԻՐԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա. Գ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Վ. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, ՅՈՒ. Վ. ՇՄԱՐՏԵՎ,
Վ. Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Գ. Ա. ԿՈՒՐԲԱՏՈՎ

Ռենտգենաֆազային և միկրոստրուկտուրային անալիզի հղանակով ուսումնասիրվել են մասնակի վերականգնված և *d*-անցումային մետաղներով լեգիրացված TiO_2 բաղադրությունները: Ցույց է արված, որ վերականգնման ջերմաստիճանը մեծացնելիս բյուրեղային ուստիլը անցնում է ամորֆ վիճակի: TiO_2 մեջ մինչև 1ատ% *d*-անցումային էլեմենտները մտնելիս դիտվում է նրանց լոկալ լուծելիություն տեղակալման պինդ լուծույթի առաջացումը:

THE CHARACTER OF PHASE FORMATION IN TiO_2 DURING ITS PARTIAL REDUCTION AND DOPING

A. G. SARKISYAN, V. M. HARUTYUNYAN, Uu. V. SHMARTSEV,
V. M. ARAKELYAN, G. A. KURBATOV

Compositions of TiO_2 partially reduced and doped with *d*-transition elements were investigated by means of X-ray phase and microstructure analysis. It was shown that with the increase of reduction temperature the crystalline rutile transferred into the amorphous modification. With the introduction of up to 1at% of *d*-transition elements to TiO_2 their complete dissolving was observed with the formation of substitutional solid solution.