

05.3;07

Исследование методом комбинационного рассеяния фазовых превращений наноструктурированного анатаза TiO_2 в результате ударного сжатия

© Ю.М. Шульга, Д.В. Матюшенко, А.А. Голышев, Д.В. Шахрай,
А.М. Молодец, Е.Н. Кабачков, Е.Н. Куркин, И.А. Домашнев

Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Московская область
E-mail: shulga@icp.ac.ru

Поступило в Редакцию 5 марта 2010 г.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния изучены продукты превращений в ударных волнах для двух порошков наноструктурированного диоксида титана (анатаза). Установлено, что в результате ударного сжатия до 42 GPa наночастицы анатаза могут превратиться в колумбит или аморфизироваться.

Интерес к диоксиду титана обусловлен использованием его в качестве основы фотокатализаторов, химических сенсоров, диэлектрического материала в конденсаторах и для других целей [1–12]. Предполагается, что увеличение отношения числа поверхностных атомов к числу объемных, достигаемое в случае наноразмерных частиц, придает материалу новые свойства.

Диоксид титана может существовать в виде нескольких кристаллографических фаз. Наиболее известные из них — это две тетрагональные фазы: анатаз ($P4/mnm$) и рутил ($I4_1/amd$). Анатаз переходит в рутил при нагреве приблизительно до 800°C. Температура фазового перехода уменьшается при уменьшении размера частиц и в присутствии катализатора. При статических давлениях 2–5 GPa анатаз трансформируется вначале в колумбит (орторомбическая структура типа $a\text{-PbO}_2$, $Pbcn$), а затем при давлениях выше 10 GPa в моноклинную структуру типа ZrO_2 ($P2_1/c$), если давление прикладывается при комнатной температуре. Рутил переходит в моноклинную структуру типа ZrO_2 при давлении приблизительно 12 GPa, минуя орторомбическую фазу. После деком-

прессии объемного материала наблюдается орторомбическая структура для обоих типов стартового материала. Эти данные описаны в работах [13–20].

Фазовые превращения диоксида титана можно стимулировать также высокими динамическими давлениями [21–22]. Высокие динамические давления возникают в результате взаимодействия ударных волн в образце, и поэтому ударный метод создания высоких давлений привносит дополнительные факторы. Для ударного нагружения характерны кратковременность процесса (обычно порядка микросекунды), увеличение температуры вещества и высокие скорости деформации. В этой связи можно ожидать, что в области высоких давлений ударного сжатия будут реализовываться иные, отличающиеся от статических, состояния нанокристаллического диоксида титана и последовательности его фазовых превращений. Цель данной работы заключалась в исследовании продуктов полиморфных превращений нанокристаллического анатаза, образовавшихся в условиях ударно-волнового нагружения. Отметим здесь, что наноструктурированный диоксид титана при высоких динамических давлениях до сих пор не исследовался. В качестве метода исследования был выбран метод спектроскопии комбинационного рассеяния, который позволяет определять не только фазовый состав, но и контролировать размер наночастиц диоксида титана (смотри ниже).

Для исследования были выбраны 2 порошка анатаза. Порошок 1 был получен нами золь-гель-методом. Порошок 2 был закуплен по каталогу фирмы Aldrich (№ 637254). Спектры комбинационного рассеяния (КР) исходных порошков представлены на рис. 1. Видно, что спектры практически совпадают. Согласно литературным данным, в спектре КР анатаза можно наблюдать 3 E_g -пики, которые располагаются при 144, 197 и 639 cm^{-1} (в работе [18] они обозначены как $E_g(1)$, $E_g(2)$ и $E_g(3)$ соответственно), $2B_{1g}$ -пики (399 и 519 cm^{-1}) и A_{1g} -пик (513 cm^{-1}). Пики, расположенные вблизи 513 и 519 cm^{-1} , разрешаются только при низкой температуре [23], а пик $E_g(2)$ имеет относительно малую интенсивность. В нашем случае мы наблюдаем все пики, характерные для спектра КР анатаза при комнатной температуре. Согласно построенной нами корреляции между положением пика $E_g(1)$ и размером частиц [24], порошок 1 ($\nu(E_g(1)) = 145.3\text{ cm}^{-1}$) состоит из частиц со средним размером 22 nm , а порошок 2 ($\nu(E_g(1)) = 144.6\text{ cm}^{-1}$) — из частиц со средним размером 25 nm . В пределах точности калибровочной кривой это практически один и тот же размер.

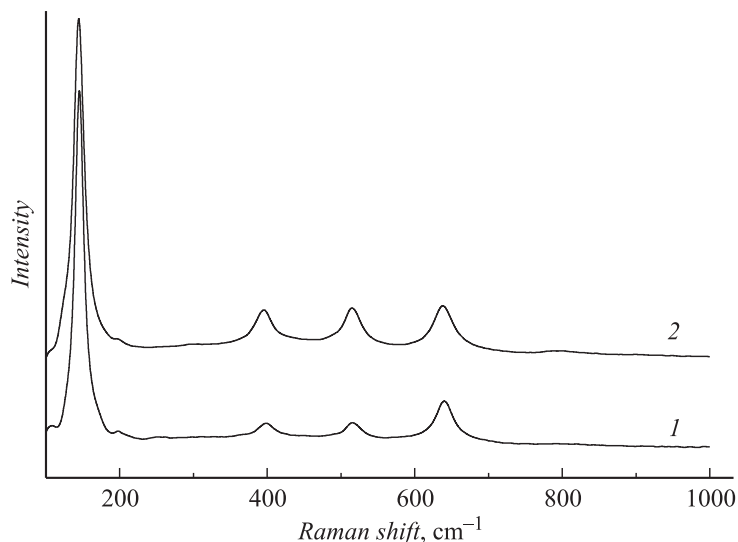


Рис. 1. Спектры КР исходных образцов диоксида титана TiO₂. Номер спектра на рисунке соответствует номеру образца (см. текст).

Эксперимент по воздействию ударных волн на образцы проводили с использованием специального устройства, конструкция которого представлена на рис. 2. Образец исследования спрессовывали в таблетку диаметром 10 mm, высотой 0.9 mm. В случае порошка 1 удельная плотность таблетки получилась равной 2.34 (2) g/cm³. При равных условиях прессования таблетка образца 2 имела плотность 1.94 (5) g/cm³.

Таблетку исследуемого образца помещали в тефлоновую шайбу толщиной 0.9 mm. Добавочные тефлоновые пленки толщиной 0.32 mm в виде дисков диаметром 24 mm располагались сверху и снизу образца, изолируя образец от прямого контакта с окружающими металлами. Разгон ударника осуществлялся с помощью взрывного устройства [25]. Соотношение геометрических размеров ударника и образца обеспечивало одномерные условия нагружения до 42 GPa.

После обработки взрывом образец 1 превратился, как и следовало ожидать из обзора литературы, в колумбит. Это следует из совпадения формы полученного нами спектра (рис. 3) со спектром колумбита, полученного после статического сжатия анатаза [19]. Положения наиболее интенсивных пиков на полученном нами спектре (152.4, 173.9,

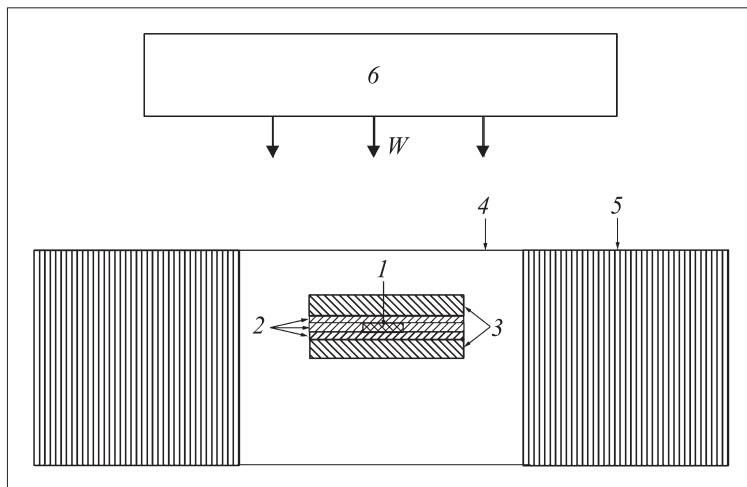


Рис. 2. Устройство для ступенчатого ударного нагружения и последующего сохранения образцов: 1 — образец; 2 — тefлоновые прокладки; 3 — вольфрамовые диски; 4 — медная ампула сохранения; 5 — охранные стальное кольцо; 6 — алюминиевый ударник.

285.2, 315.6, 339.7, 356.8, 426.3, 532.5 и 568.5 cm^{-1}) также близки к таковым на спектре колумбита, полученного авторами [22] в результате динамического нагружения крупных порошков диоксида титана ($152, 175, 285, 315, 340, 358, 428, 532$ и 575 cm^{-1}).

Образец 2 типа в результате аналогичной обработки превращается в порошок серого цвета, в котором, согласно проведенному элементному анализу, присутствует примесь меди в количестве нескольких массовых процентов. Интенсивность спектра КР существенным образом уменьшается (рис. 3). Уменьшение интенсивности спектра КР свидетельствует, в соответствии с данными работы [26], об аморфизации образца. Тем не менее в результате длительного накопления удается обнаружить 2 пика (443.4 и 604.6 cm^{-1}), которые по своему положению совпадают с наиболее интенсивными пиками E_g и A_{1g} наноструктурированного рутила [20]. Оценки по описанной в [20] зависимости сдвига пика A_{1g} , помеченного на рис. 3 звездочкой, от размера частиц рутила показывают, что в нашем образце частицы рутила имеют средний размер, равный 5 nm .

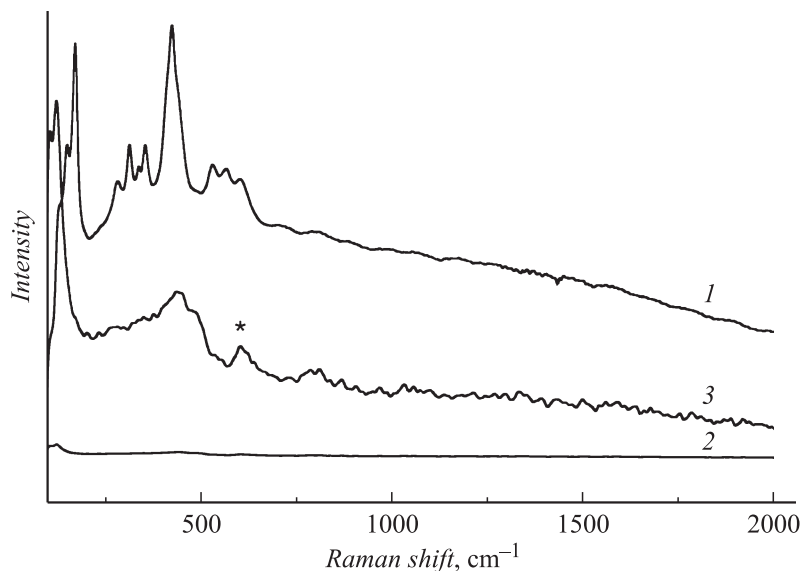


Рис. 3. Спектры КР образцов диоксида титана TiO_2 после ударного сжатия. Номер спектра на рисунке соответствует номеру образца (см. текст). Под номером 3 приведен спектр образца 2, для которого шкала интенсивности увеличена в 25 раз.

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что плотность таблетки наноструктурированного анатаза имеет принципиальное значение для последовательности его фазовых превращений в ударных волнах. Известно (см., например, [27]), что уменьшение начальной плотности ударно-сжимаемого образца существенно повышает его температуру при ударном сжатии. Поэтому можно полагать, что высокие температуры в случае образца 2 приводят к тому, что после взрывной нагрузки нанокристаллический анатаз превращается не в колумбит, а в практически аморфный рутил.

Список литературы

- [1] O'Regan B., Grätzel M. // *Nature*. 1991. V. 353. P. 737.
- [2] Pawlewicz W.T., Exarhos G.J., Conaway W.E. // *Appl. Opt.* 1983. V. 22. P. 1837.

- [3] *Kormann C., Bahnemann D.W., Hoffmann M.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 5196.
- [4] *Kamat P.V., Dimitrijevic N.M.* // Sol. Energy. 1990. V. 44. P. 83.
- [5] *Kimer U., Schiermaum K.D., Gopel W., Leibold B., Nicoloso N., Weppner W., Fisher D., Chu F.* // Sensors and Actuators. B. 1990.V. 1. P. 103.
- [6] *Desu S.B.* // Mater. Sci. Eng. B. 1992. V. 13. P. 299.
- [7] *Takao Y., Iwanaga Y., Shimizu M.* // Sensors and Actuators. B. 1993. V. 10. P. 229.
- [8] *Lobl P., Huppertz M., Mergel D.* // Thin Solid Films. 1994. V. 251. P. 72.
- [9] *Ha Y.K., Yosimoto M., Koinuma H., Moon B., Ishiwara H.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. P. 2965.
- [10] *Natarajan C., Nogami G.* // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 1547.
- [11] *Gao L., Li Q., Song Z., Wang J.* // Sensors and Actuators. B. 2000. V. 71. P. 179.
- [12] *Grätzel M.* // Nature. 2001. V. 414. P. 338.
- [13] *Dewhurst J.K., Lowther J.E.* // Phys. Rev. B. 1996. 54. P. R3673.
- [14] *Jamieson J.C., Olinger B.* // Science. 1968. V. 161. P. 893.
- [15] *Arlt T., Bermejo M., Blanco M.A., Gerward L., Liang J.Z., Olsen J.S., Recio J.M.* // Phys. Rev. B. 2000. 61. P. 14414.
- [16] *Sato H., Endo S., Sugiyama M., Kiewgawa T., Shimonura O., Kusaba K.* // Science. 1991. V. 251. P. 786.
- [17] *Swamy V., Dubrovinsky L.S., Dubrovinskaia N.A., Simonovici A.S., Drakopoulos M., Dmitriev V., Weber H.-P.* // Solid State Commun. 2003. V. 125. P. 111.
- [18] *Swamy V., Kuznetsov A., Dubrovinsky L.S., Caruso R.A., Shchukin D.G., Muddle B.C.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 184302.
- [19] *Swamy V., Kuznetsov A., Dubrovinsky L.S., McMillan P.F., Prakapenka V.B., Shen G., Muddle B.C.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 135702.
- [20] *Swamy V.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 195414.
- [21] *Linde R.K., DeCarli P.S.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 319.
- [22] *El Goresy A., Chen M., Gillet P., Dubrovinsky L., Graup G., Ahuja R.* // Earth and Planetary Science Letters. 2001. V. 192. P. 485.
- [23] *Mikami M., Nakamura S., Kitao O., Arakawa H.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 155213.
- [24] *Шульга Ю.М., Матюшенко Д.В., Кабачков Е.Н., Колесникова А.М., Куркин Е.Н., Домашнев И.А., Бричкин С.Б.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. С. 142.
- [25] *Канель Г.И., Молодец А.М., Воробьев А.А.* // ФГВ. 1974. Т. 10. С. 884.
- [26] *Ma W., Lu Z., Zhang M.* // Appl. Phys. A. 1998. V. 66. P. 621.
- [27] *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966.