

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.824-31,546.05

ВЛИЯНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКИ γ - Al_2O_3
НА ПРОЦЕСС РОСТА ЧАСТИЦ $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ В УСЛОВИЯХ
ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА¹

© 2020 г. О. Н. Макаревич^{a, b}, А. В. Иванов^{a, b}, А. И. Гаврилов^a,
А. М. Макаревич^{a, b}, О. В. Бойцова^{a, b, *}

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^bМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: boytsova@gmail.com

Поступила в редакцию 15.10.2019 г.

После доработки 27.10.2019 г.

Принята к публикации 01.11.2019 г.

Показана возможность формирования методом гидротермального синтеза текстурированных покрытий $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ на поверхности монокристаллических подложек γ - Al_2O_3 с использованием в качестве прекурсоров гексафтортитаната аммония и оксалатного комплекса ванадила. Полученные образцы охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, диоксид титана, диоксид ванадия, пленки

DOI: 10.31857/S0044457X20030083

ВВЕДЕНИЕ

Традиционно метод гидротермального синтеза используется для получения материалов, где требуется смягчение условий синтеза: уменьшение времени и температуры протекания реакций, компромиссные решения для совместного соосаждения, невозможного или ресурсозатратного в сухих способах синтеза [1]. Особенно актуально развитие этого направления при получении метастабильных соединений, в том числе покрытий с новыми свойствами или стабилизированных фаз, неустойчивых в объемном виде [2].

Одним из таких объектов являются твердые растворы пленок диоксида титана-ванадия, имеющие широкое применение в виде наночастиц [3, 4] или тонких пленок [5, 6]. В литературе информация о способах получения таких твердых растворов появилась не так давно [7–9]. В большинстве работ используется метод химического осаждения из газовой фазы [10], золь-гель метод [11], соосаждение [11–13] и физические методы [3, 14, 15].

Диоксид ванадия как в виде порошка, так и в виде пленок редко может быть получен в однофазном состоянии. Это связано с узкой областью кислородной стехиометрии и сосуществованием с фазами

Магнели $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ и Вадсли $\text{V}_m\text{O}_{2m+1}$ [16]. В статье предложен новый способ получения покрытий твердого раствора $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$, стабилизированного за счет образующейся структуры анатаза в присутствии устойчивого фторсодержащего прекурсора, используемого для формирования высокоструктурированных объектов на основе диоксида титана [17].

В рамках данной работы впервые продемонстрирована возможность получения текстурированных покрытий смешанного состава $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ методом гидротермального синтеза на монокристаллических подложках γ - Al_2O_3 , которые широко используются для получения эпитаксиальных пленок TiO_2 [18] и VO_2 [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений использовали гексафтортитанат аммония (ос. ч., Aldrich), изопропиловый спирт и оксалатный комплекс ванадила $(\text{NH}_4)_2[(\text{VO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Оксалатный комплекс ванадила синтезировали по методике, описанной в работе [20]. Состав комплекса подтвержден методами термогравиметрического анализа (ТГА) и ИК-спектроскопии. По результатам ТГА для стадии дегидратации рассчитано: 8%, найдено: 9%. Для следующей стадии образования V_2O_5 из безводного комплекса рассчитано:

¹ Статья публикуется по итогам III Международной научной конференции “Наука будущего” и IV Всероссийского молодежного научного форума “Наука будущего – наука молодых” (Сочи, 14–17 мая 2019 г., www.sfy-conf.ru).

Таблица 1. Условия получения образцов методом гидротермального синтеза

Параметр	Номер эксперимента			
	1	2	3	4
C _V , моль/л	0.1	0.07	0.05	0.02
C _{Ti} , моль/л	0.2	0.14	0.1	0.04
Порошок	+	–	–	–
Пленка	+	+	+	+

53%, найдено: 52%. В ИК-спектре присутствуют следующие характеристические частоты: 3050–3200 $\nu(\text{OH})$, 1594 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1398 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ + $\delta(\text{NH}_4^+)$, 1287 $\nu(\text{C-O})$, 974 $\nu(\text{V=O})$, 804 cm^{-1} $\delta(\text{V-O})$.

Синтез пленок и порошков Ti_{1-x}V_xO₂ осуществляли при совместной гидротермальной обработке титансодержащего прекурсора (NH₄)₂TiF₆ и прекурсора ванадия (NH₄)₂[(VO)₂(C₂O₄)₃(H₂O)₂]. Мольное соотношение металлов в исходной смеси составляло Ti : V = 2 : 1.

В раствор (NH₄)₂[(VO)₂(C₂O₄)₃(H₂O)₂] определенной концентрации (0.02, 0.05, 0.07 и 0.1 моль/л) добавляли рассчитанное количество порошка гексафтортитаната аммония и перемешивали при комнатной температуре до полного растворения компонентов. Полученный раствор переливали в тefлоновый вкладыш объемом 10 мл до степени заполнения 90% и помещали в него монокристаллическую подложку из γ -Al₂O₃. Tefлоновый вкладыш размещали в стальном автоклаве и проводили синтез при 195°C в течение 6 ч. В результате гидротермального синтеза образовался бирюзовый раствор с темным осадком и пленкой темного цвета на подложках. Пленку и твердый осадок промывали несколько раз в дистиллированной воде, спирте и оставляли на воздухе до полного высыхания.

Термический отжиг образцов порошков и пленок осуществляли в атмосфере аргона при 400°C в течение 4 ч.

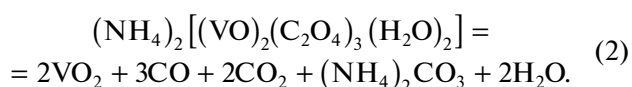
Рентгенофазовый анализ (РФА) порошковых образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK α -излучение) в диапазоне углов 2 θ 10°–60° при скорости вращения гониометра 3 град/мин, пленок – на дифрактометре Smart LAB. Индексирование дифрактограмм выполняли с использованием базы данных PDF2 (2012).

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ полученных образцов проводили с использованием микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного анализатором Oxford Instruments X-Max (80 мм²).

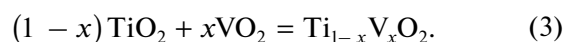
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гидротермальный синтез

Для реализации процесса соосаждения оксидных фрагментов V(+4) и Ti(+4) в твердый раствор использовали два подобранных прекурсора, которые представляли собой координационные соединения с хорошей растворимостью в воде и высокой устойчивостью к гидролизу при обычном давлении. Превращение указанных комплексов в оксидные соединения происходит в гидротермальных условиях. Реакции разложения прекурсоров можно представить следующим образом:



Целью данной работы является совместное разложение прекурсоров титана и ванадия для протекания реакции образования твердого раствора:



В табл. 1 приведены условия получения пленок и порошков в ходе экспериментов. Порошок в количестве, необходимом для проведения РФА, удалось получить только в эксперименте 1 с максимально высокой концентрацией прекурсоров.

На рис. 1 представлена рентгенограмма порошка, из которой видно, что расположение линий близко к рефлексам фазы анатаза TiO₂(A). Заметен некоторый сдвиг линий относительно сигналов фазы анатаза, что может быть связано с вхождением ванадия в структуру диоксида титана. Индексирование рентгенограммы порошка позволило получить следующие результаты: $a = 3.80$, $c = 9.48$ Å, что отличается от структуры TiO₂(A): $a = 3.78$, $c = 9.51$ Å.

На рентгенограмме пленки, полученной в тех же условиях (концентрация прекурсора ванадия 0.1 моль/л), можно отметить образование текстуры в пленочных образцах, о чем свидетельствуют выделяющиеся по интенсивности рефлексов линии на рентгенограмме пленочного образца. Направление текстуры определено как (004) и (101) анатаза, что отвечает наиболее быстро растущим граням кристаллов диоксида титана [21]. На рентгенограмме пленки есть дополнительный сигнал 36°, который отсутствует на рентгенограмме порошка. Рефлекс следует отнести к рефлексу рутила (101) TiO₂(R), который проявляется на пленочных образцах TiO₂/ γ -Al₂O₃, полученных газофазными методами [18], и указывает на эффект эпитаксиальной стабилизации высокотемпературной рутильной фазы диоксида титана в условиях гидротермального синтеза. Данное явление весьма интересно, так как эпитаксиальный рост

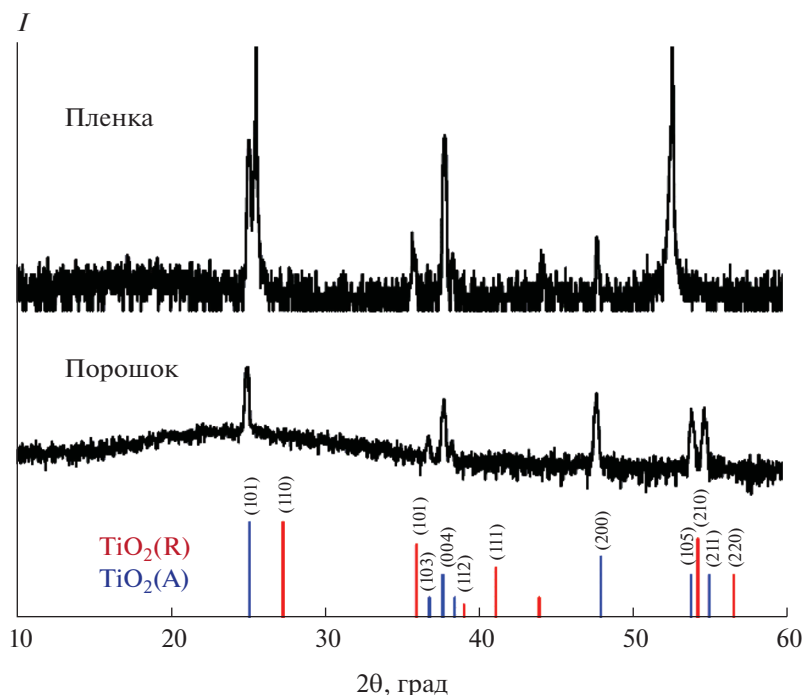


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, полученных в эксперименте 1.

происходит исключительно при низких температурах – всего 195°C.

На рис. 2 приведены микрофотографии пленки и порошка, полученных в аналогичных условиях. Пленка на подложке образована сериями микрочастиц различных размеров: ~100 нм, 1 мкм и слипшихся частиц с размером грани 4–5 мкм в форме, близкой к квадратной. Порошок образован чешуйчатыми частицами, каждая из которых состоит из микрочастиц размером 1–5 мкм. Микроморфология порошка и составляющих частиц покрытия носит родственный характер.

По данным микроанализа были определены соотношения Ti : V, в порошке и пленках они равны соответственно 5.30(5) : 1 и 4.90(5) : 1. Отличие соотношения Ti : V от стехиометрического объясняется разницей в кинетике разложения использованных прекурсоров титана и ванадия. Пленки по сравнению с порошком содержат меньше титана, возможно, вследствие более высокой склонности соединений титана к гидролизу и обеднению раствора вследствие выделения титансодержащего осадка.

Влияние концентрации раствора

Для выявления влияния концентрации исходного раствора ванадиевого прекурсора на морфологию и состав полученных пленок исследовали образцы с меньшими концентрациями (табл. 1). Из полученных данных РЭМ (рис. 3) видно, что

форма микрочастиц существенно не меняется, при этом количество наноразмерных частиц с уменьшением концентрации исходного раствора прекурсора падает. Соотношения Ti : V близки в пределах погрешности и равны 5.0 : 1, что совпадает с результатами для эксперимента 1.

При анализе рентгенограмм серии пленок по концентрации исходного прекурсора ванадия выявлена закономерность: с увеличением концентрации раствора более ярко выраженными становятся пики фазы анатаза TiO₂ [21-1272]. Нужно отметить, что сигналы, относящиеся к фазе рутила на рентгенограмме образца с самой высокой концентрацией исходного прекурсора, исчезают на рентгенограммах остальных образцов, что может быть связано с низкой интенсивностью рефлексов данной фазы.

Температурная обработка

Порошок и пленка образца с наибольшей концентрацией исходного прекурсора были подвергнуты отжигу в среде аргона при температуре 400°C (4 ч). Условия отжига были выбраны в соответствии с работой [22], где авторы показывают необходимость отжига в вакууме для повышения степени кристалличности фазы и минимизирования образования аморфного покрытия TiO₂. Дополнительный отжиг также способствует снятию напряжения в приповерхностном слое пленок,

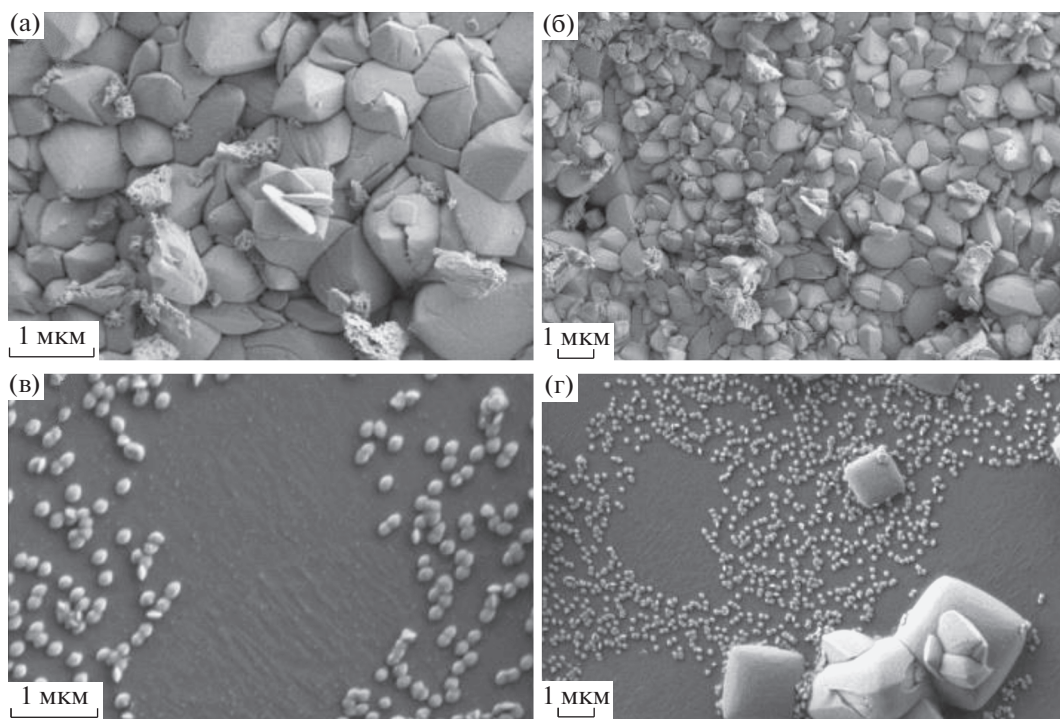


Рис. 2. РЭМ образцов из эксперимента 1: порошка (а, б) и пленки (в, г).

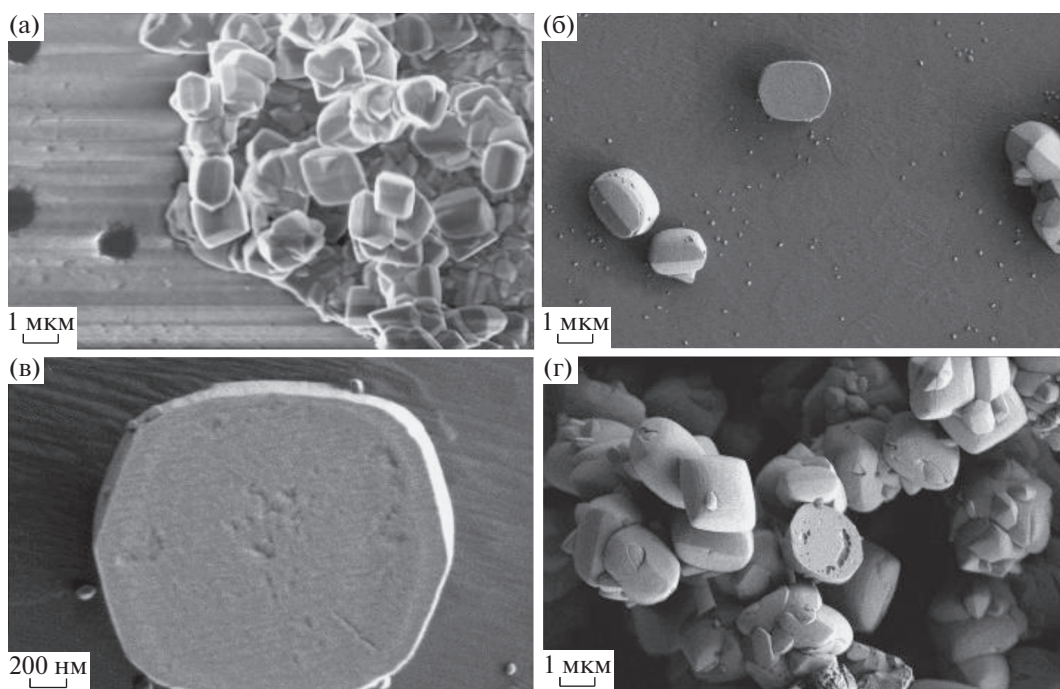


Рис. 3. Микрофотографии РЭМ образцов, полученных в экспериментах 4 (а), 3 (б, в) и 2 (г).

что улучшает их адгезивные и механические свойства.

На рис. 5 приведены рентгенограммы порошка и пленки (эксперимент 1) после отжига. Для

порошка сдвиг всех линий также сохраняется, однако становится менее заметным. Индицирование рентгенограммы порошка после отжига привело к следующим результатам: $a = 3.79$, $c = 9.46 \text{ \AA}$, т.е.

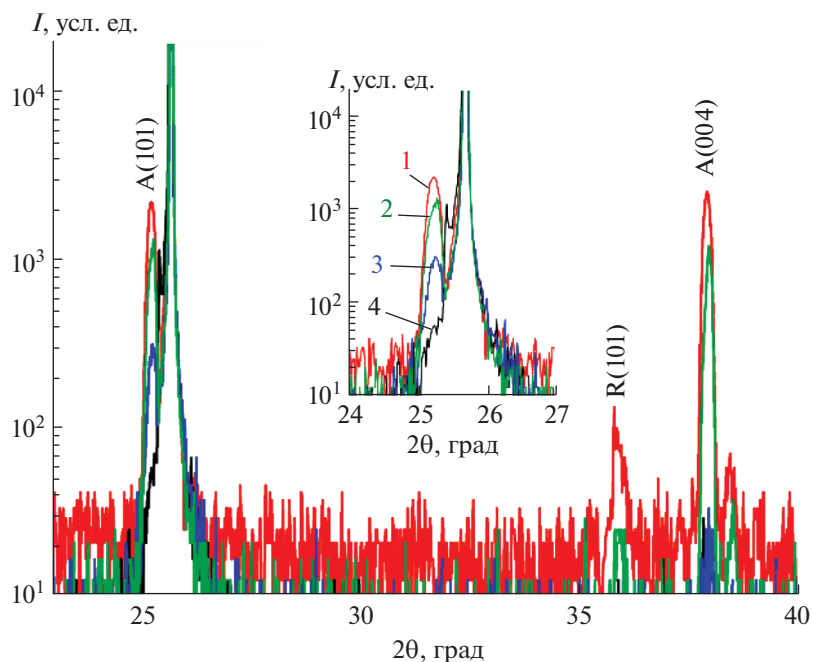


Рис. 4. Рентгенограммы пленочных образцов, полученных в экспериментах 1–4 с различной концентрацией исходного раствора.

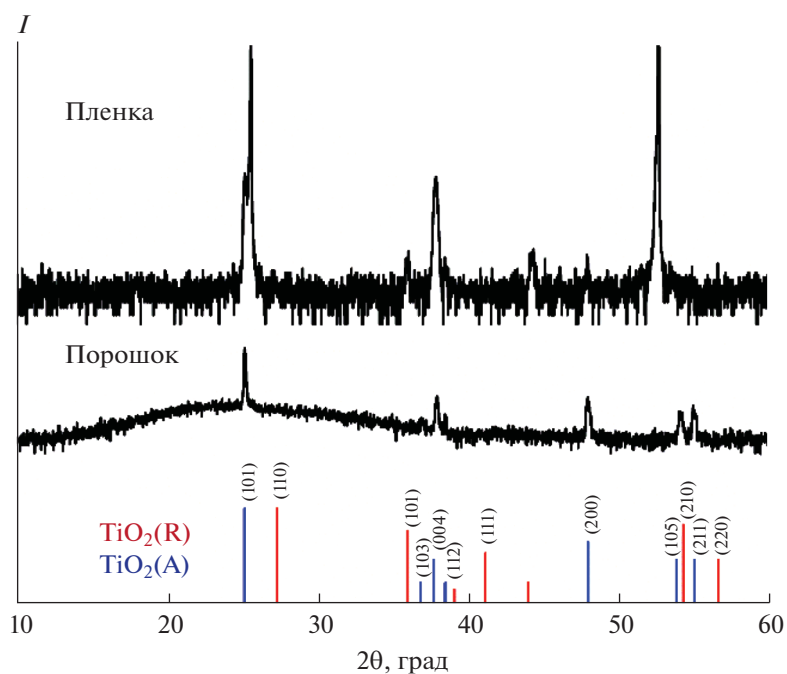


Рис. 5. Рентгенограммы образцов из эксперимента 1 после отжига.

параметр с несколько уменьшается по сравнению с фазой анатаза.

На рентгенограмме пленки после отжига основные сигналы сохраняют свое положение, при этом

незначительно изменяется интенсивность рефлексов, в том числе и относящихся к фазе рутила.

Исчезновение микронапряжений продемонстрировано исчезновением сдвига основных ре-

флексов. В данном случае в качестве стандарта служат рефлексы монокристаллической подложки сапфира.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате гидротермального синтеза при 195°C в течение 6 ч из смеси NH_4TiF_6 и $(\text{NH}_4)_2[(\text{VO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2 : 1) образуются поликристаллические порошки примерного состава $\text{Ti}_{0.83}\text{V}_{0.17}\text{O}_2$ со структурой анатаза. В аналогичных условиях на поверхности монокристаллического сапфира образуются пленки, текстурированные в направлении (004) и (101). Сдвиг на рентгенограмме поверхности и однородное распределение элементов на поверхности подложек в совокупности свидетельствуют об образовании твердых растворов ванадий-титана и стабилизации ванадия в структуре анатаза. Замечен эффект эпитаксиальной стабилизации, приводящий к образованию рутильной фазы диоксида титана на поверхности γ - Al_2O_3 уже при температуре 195°C .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и ЦКП ФНМ МГУ при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10212).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sharikov F.Yu., Ivanov V.K., Tretyakov Yu.D. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. P. 1841. [Шариков Ф.Ю., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. и др. // Журн. неорганической химии. 2006. Т. 51. № 12. С. 1841.] <https://doi.org/10.1134/S0036023606120011>
2. *Srinivasa R.P., Marinela M., Artemenko A. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 4780. <https://doi.org/10.1021/ic301201k>
3. *Chen S., Dai L., Liu J. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 17537. <https://doi.org/10.1039/c3cp52009a>
4. *Volkov V.L., Zaharova G.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 6. P. 917. [Волков В.Л., Захарова Г.С., Волкова Е.Г. и др. // Журн. неорганической химии. 2006. Т. 51. № 6. С. 917.] <https://doi.org/10.1134/S0036023606060015>
5. *Chen Z., Wang X., Qi Y. et al.* // ACS Nano. 2016. V. 10. P. 10237. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b05736>
6. *Radecka M., Brudnik A., Kulinowski K. et al.* // J. Electron. Mater. 2019. V. 48. P. 5481. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07266-8>
7. *Sun G., Cao X., Yue Y. et al.* // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 5342. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23412-4>
8. *Matsuura Y., Yoshii F., Otsuka T. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. P. 5043. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.07.035>
9. *Gavrilov A.I., Balakhonov S.V., Churagulov B.R.* // Inorg. Mater. 2016. V. 52. P. 1240. <https://doi.org/10.1134/S0020168516120049>
10. *Wilkinson M., Kafizas A., Bawaked S.M. et al.* // ACS Comb. Sci. 2013. V. 15. P. 309. <https://doi.org/10.1021/co400027p>
11. *Cimieri I., Poelman H., Ryckaert J. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2013. V. 263. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.04.025>
12. *Wu Y., Fan L., Liu Q. et al.* // Sci Rep. 2015. V. 5. P. 9328. <https://doi.org/10.1038/srep09328>
13. *Dhandayuthapani T., Sivakumar R., Ilangovan R. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2018. V. 22. P. 1825. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-3888-0>
14. *Huang K., Meng Y., Xu X. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 355402. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa7707>
15. *Wisam J.A., Saja Q.A., Nisreen Z.J.* // Silicon. 2018. V. 10. P. 2101. <https://doi.org/10.1007/s12633-017-9730-y>
16. *Kang Y.B.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 3187. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.045>
17. *Boytsova O.V., Baranchikov A.E., Yaprntsev A.D. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 567. <https://doi.org/10.1134/S0036023618050029>
18. *Lotnyk A., Senz S., Hesse D.* // Thin Solid Films. 2007. V. 515. P. 3439. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.10.106>
19. *Makarevich A.M., Sadykov I.I., Sharovarov D.I. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 9197. <https://doi.org/10.1039/c5tc01811k>
20. *Wenda E.* // J. Therm. Anal. 1981. V. 20. P. 153. <https://doi.org/10.1007/BF01913007>
21. *Diebold U.* // Surf. Sci. Rep. 2003. V. 48. P. 53. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0)
22. *Li Y., Ji S., Gao Y. et al.* // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 1370. <https://doi.org/10.1038/srep01370>