

ОКСИД ТИТАНА И ЕГО ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Ш.Т. Хожиев¹, И.О. Косимов¹, Ш.К. Кучканов², А.Э. Кимизбаева², Б.А.
Бабажанов³, У.Х. Холиков⁴.

¹Институт биоорганической химии им. акад. А.С. Садыкова АН РУз, ул.
Мирзо Улугбека, 83, 100125, Ташкент, Узбекистан

²Ташкентский государственный технический университет им. Ислама
Каримова, ул. Университетская, 100095, Ташкент, Узбекистан

³Научный исследовательский институт Физики полупроводников и
Микроэлектроники НУУз

⁴Термезский инженерно-технологический институт, г. Термез. улица
И.Каримова, 288 а

Email: isroil.kosimov.76@mail.ru

Аннотация: Наноразмерный диоксид титана, являясь широкозонным полупроводником, имеет высокий потенциал применения в электронике и в электрооптике за счет прозрачности в видимой области спектра и высокого коэффициента преломления. Экспериментально обнаружены различные пики в спектре рентгенофазового анализа (РФА) образцов оксида титана TiO_2 . На основе данных РФА, определены индексы Миллера и параметры решетки. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с данными, полученными другими методами.

Ключевые слова: диоксид титана, порошок, широкозонный полупроводник, рентгенофазовый анализ, индексы Миллера, микроструктура.

ТИТАН ОКСИДИ ВА УНИНГ РЕНТГЕНОМЕТРИЯ ОРҚАЛИ АНИҚЛАНГАН АСОСИЙ ХУСУСИЯТЛАРИ.

Ш.Т. Хожиев¹, И.О. Косимов¹, Ш.К. Кучканов², А.Э. Кимизбаева², Б.А.

Бабажанов³, У.Х. Холиков⁴.

¹ Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси, Акад. О.С. Содиқов
номидаги Биоорганик кимё институти. Мирзо Улуғбек кўч. 83, 100125,
Тошкент, Ўзбекистон

² Ислон Каримов номидаги Тошкент давлат техника университети,
Университет кўчаси, 100095, Тошкент, Ўзбекистон

³ Ўз МУ ҳузуридаги Яримўтказгичлар физикаси ва микроэлектроника
илмий-тадқиқот институти

⁴ Термиз муҳандислик-технология институти, Термиз ш., И.Каримов к., 288а
Email: isroil.kosimov.76@mail.ru

Аннотация: Нано ўлчамдаги титан диоксиди кенг бўшлиқли ярим ўтказгич бўлиб, спектрнинг кўринадиган ҳудудида шаффофлиги ва юқори синиши индекси туфайли электроника ва электро-оптикада фойдаланиш учун юқори салоҳиятга эга. Титан оксиди TiO_2 намуналарининг рентген нурлари дифракцияси (РФА) спектрида экспериментал равишда турли чўққилар топилди. РФА маълумотлари асосида Миллер индекслари ва панжара параметрлари аниқланди. Олинган экспериментал маълумотлар бошқа усуллар билан олинган маълумотлар билан яхши мос келади.

Калит сўзлар: титан диоксиди, кукун, кенг оралиқли яримўтказгич, рентген фазали таҳлили, Миллер индекслари, микро тузилиши.

TITANIUM OXIDE AND ITS BASIC PROPERTIES DETERMINED BY X-RAY DIFFRACTOMETRY

Sh.T. Hozhiev¹, I.O. Kosimov¹, Sh.K. Kuchkanov², A.E. Kimizbaeva², B.A.
Babajanov³, U.Kh. Kholikov⁴

¹Institute of Bioorganic Chemistry named after. acad. O.S. Sodykova Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, st. Mirzo Ulugbek, 83, 100125, Tashkent.

²Tashkent State University named after Islam Karimov, st. Universitetskaya, 4, 100095, Tashkent.

³Scientific Research Institute of Semiconductor Physics and Microelectronics

⁴Termez Engineering and Technology Institute, Termez, st. I.Karimov, 288a

Email: isroil.kosimov.76@mail.ru

Annotation: *Nanosized titanium dioxide, being a wide-gap semiconductor, has a high potential for application in electronics and electro-optics due to transparency in the visible region of the spectrum and a high refractive index. Various peaks were experimentally detected in the spectrum of X-ray diffraction analysis (XRD) of samples of titanium oxide TiO₂. Based on the XRD data, the Miller indices and lattice parameters are determined. The experimental data obtained are in good agreement with the data obtained by other methods.*

Keywords: *titanium dioxide, powder, wide-gap semiconductor, Miller's indices, microstructure.*

Введение

В настоящей работе порошковый рентгенофазовый метод анализа использован для изучения структуры, состава, свойств сырьевых материалов и продуктов оксида титана TiO₂. С его помощью был исследован минералогический и фазовый составы [1-4]. В последние годы объектами пристального внимания исследователей являются сенсорные, адсорбционные, оптические, электрические и каталитические свойства TiO₂ [1–5]. Диоксид титана широко исследуется, благодаря своей высокой фотокаталитической активности, которая может найти потенциальное

применение для фотоиндуцированного очищения от вредных органических сложных соединений в воздухе и в воде [6-14]. Разработка фотокатализаторов на его основе в настоящее время является перспективным направлением, поскольку TiO_2 недорогой, химически стойкий материал. Особый интерес представляет синтез диоксида титана в тонкопленочном состоянии. Наноразмерный диоксид титана, являясь широкозонным полупроводником, имеет высокий потенциал применения в электронике и в электрооптике за счет прозрачности в видимой области спектра и высокого коэффициента преломления [2-5, 11-17]. Основным недостатком TiO_2 для оптики и фотокатализа является его активность под действием только ближнего ультрафиолетового (УФ) излучения, которое составляет лишь 5–8% от всего солнечного спектра, достигающего поверхности Земли.

Целью данной статьи является изучение зависимости размера и кристалличности частиц с помощью рентгенофазового анализа порошков, а также для определения изменения, состава и степени кристаллизации наночастиц TiO_2 в порошкообразном состоянии.

Методы и принципы исследования

Порошковая рентгеновская дифракция – метод исследования структурных характеристик материала при помощи дифракции рентгеновских лучей (рентгеноструктурный анализ) на порошке или поликристаллическом образце исследуемого материала. Результатом исследования является зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния. Соответствующий прибор называют порошковым дифрактометром. Преимуществом метода является то, что дебаеграмма для каждого вещества уникальна и позволяет определить вещество даже тогда, когда его структура не известна. Рентгенофазовый метод анализа использовали для изучения структуры, состава, свойств сырьевых материалов и продуктов обжига. С его помощью исследовали минералогический и фазовый составы [5].

Монохроматический пучок рентгеновского излучения направляется на образец исследуемого материала, растертого в порошок. На фотоплёнке, свернутой цилиндром вокруг образца, изображение (дебаеграмма) получается в виде колец. Расстояние между линиями одного и того же кольца на дебаеграмме позволяет найти брэгговские углы отражения. Затем, по формуле Брэгга–Вульфа ($2d \sin \theta / n \lambda$) можно получить отношение d/n расстояния между отражающими плоскостями к порядку отражения.

Рентгеновский анализ позволяет решать следующие задачи:

Определение качественного состава образца, полуколичественное определение компонентов образца, определение кристаллической структуры вещества. Также прецизионное определение параметров элементарной ячейки, определение расположения атомов в элементарной ячейке (полнопрофильный анализ, метод Ритвельда), определение размера кристаллитов (области когерентного рассеяния) поликристаллического образца. Исследование текстуры в поликристаллических материалах.

Кроме того, исследование фазового состава вещества и изучение диаграмм состояния, оценка размера кристаллитов в образце. В ниже приведены основные результаты, полученные нами в результате исследования данного порошкового образца TiO_2 .

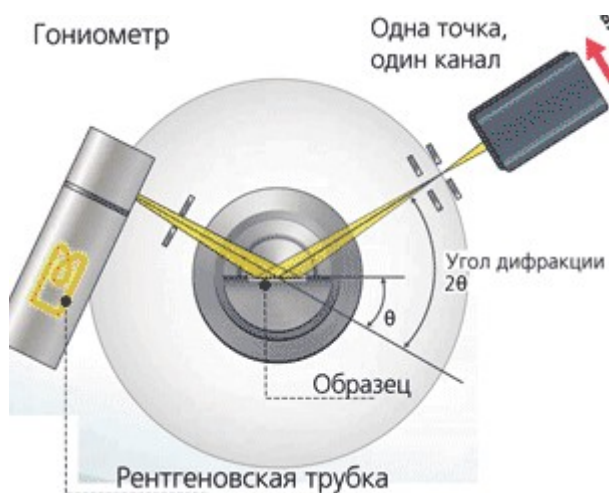


Рисунок 1. Процесс получения дифрактограмма для образца TiO_2 нагретого до температуры 800°C на аналитическом приборе порошкового рентгеновского дифрактометра XRD-6100.

Основные результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ состава частиц порошкового титана показал, что в исходном материале присутствует не только преобладающая гексагональная α -фаза металлического титана в виде твердого раствора кислорода, азота и, может быть, углерода в α -титане (эта фаза упоминается в дальнейшем как макрофаза), а также нестехиометрические фазы внедрения TiX_z , TiX_mY_n , где $\{X,Y\} = \{O, C, N\}$. Последние присутствуют в порошковом материале в незначительных количествах в виде микро- и, возможно, в нанофаз, и терминологически обозначены далее, как микро- и нанофазы [18-19]. Относительные объемные доли V_i и составы этих фаз, обладающих широкой областью гомогенности [3-5], меняются в частицах с изменением температуры испытаний. На рис. 2. представлены спектральные зависимости TiO_2 полученная методом порошкового дифрактометра. Кроме того, приведены индексы Миллера, а также межплоскостное расстояние d_{hkl} для данного образца [20].

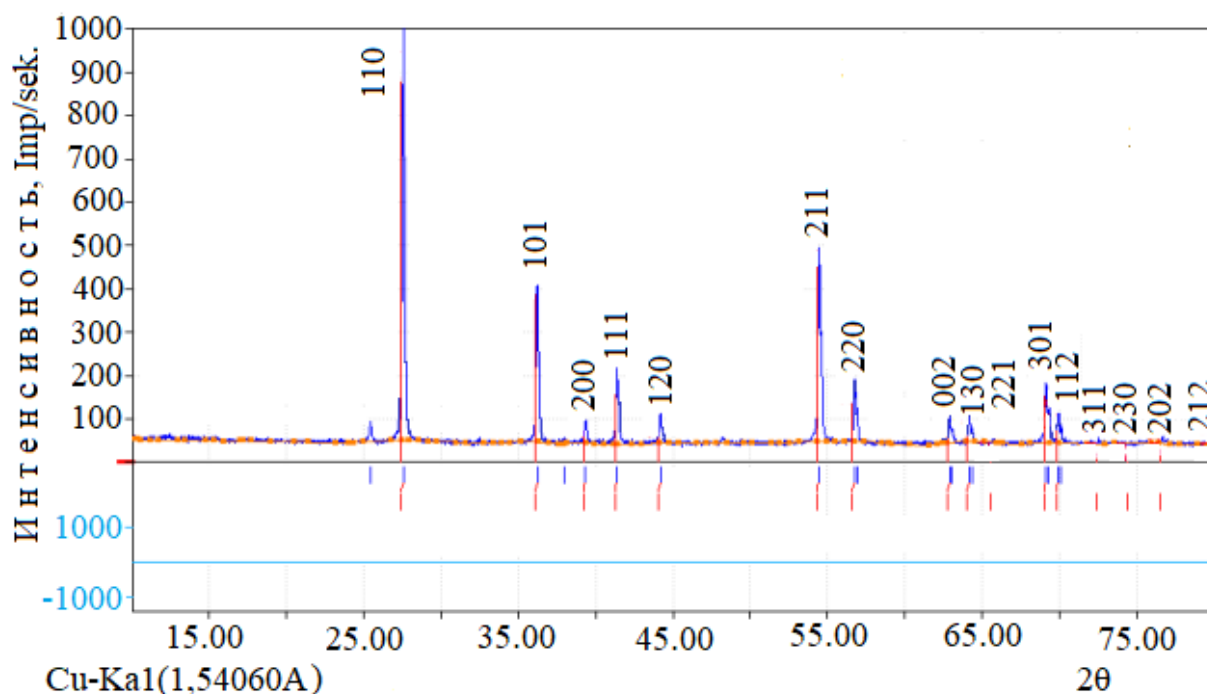


Рисунок. 2. Спектральная зависимость TiO_2 полученная методом порошкового дифрактометра. Приведены индексы Миллера. **Ushbu rasimni tiniqroq va rus tilida bo'lishi kerak**

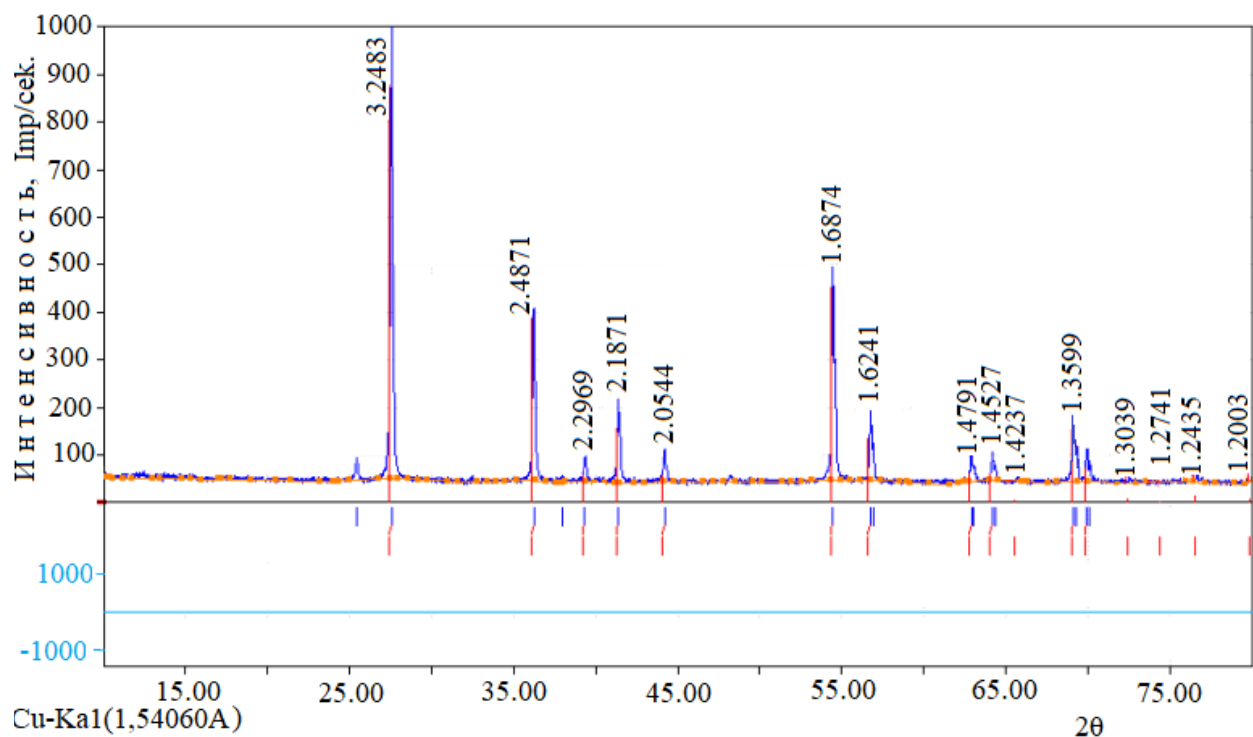


Рисунок.3. Спектральная зависимость TiO_2 полученная методом порошковой дифрактометрии. Приведены межплоскостное расстояние d_{hkl} для данного образца. **Ushbu rasimni tinigroq va rus tilida bo'lishi kerak**

Таблица 1. Для структуры TiO_2 межатомное расстояние и средний размер кристаллов определенное формулой Дебая-Шеррера

Таблица1

T/r	2θ	$\cos\theta = \frac{2\theta}{2}$	$FWHM$ $\beta = \text{rad}$	K	λ	$d = \text{общий}$
1	27.59	13.795	0.2000	0.9	$1.54\text{\AA}$	$D_{\text{общ}} = 0.11\text{ \AA}$
2	36.34	18.17	0.1600	0.9	$1.54\text{\AA}$	
3	39.35	19.675	0.2400	0.9	$1.54\text{\AA}$	
4	41.40	20.7	0.1600	0.9	$1.54\text{\AA}$	
5	44.20	22.1	0.1600	0.9	$1.54\text{\AA}$	
6	54.47	27.235	0.1600	0.9	$1.54\text{\AA}$	
7	56.78	28.39	0.1200	0.9	$1.54\text{\AA}$	
8	62.91	31.455	0.1600	0.9	$1.54\text{\AA}$	
9	64.19	32.095	0.1200	0.9	$1.54\text{\AA}$	
10	69.15	34.575	0.1600	0.9	$1.54\text{\AA}$	
11	69.95	34.975	0.1600	0.9	$1.54\text{\AA}$	
12	76.83	38.415	1.1600	0.9	$1.54\text{\AA}$	
13	79.97	39.98	1.1600	0.9	$1.54\text{\AA}$	

Используя формулы Дебая-Шеррера для кристаллической структуры TiO_2 определяли межатомное расстояние и средний размер кристаллов:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Здесь d – средний размер кристаллов;

K – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера);

λ – длина волны рентгеновского излучения;

β – ширина рефлекса на полувысоте (в радианах, и в единицах 2θ);

θ – угол дифракции (брегговский угол).

Коэффициент K в зависимости от формы частиц может принимать различные значения. Например, для сферических частиц K обычно принимают равным 0,9 [21]. А для, например, кристаллитов кубической формы постоянная Шеррера может быть рассчитана для каждого рефлекса [22]. Расчеты приведены в таблице 1.

Результаты, полученные для образцов TiO_2 (исходный и отожженный) (XRD-6100) сравнивали с литературными данными, и было обнаружено, хорошая согласованность с полученными результатами. Как видно из рисунок-3. Интенсивность пика показывает, что сильный дифракционный максимум пика при $2\theta=27,58^\circ$ относится к фазе рутила с наивысших интенсивностей для TiO_2 . Пики $2\theta=36,31^\circ$ и $2\theta=69,08^\circ$ относятся к пикам с наименьших интенсивностей, которые наблюдались слабые дифракционные пики для данного материала.

Таблица 2. На таблице приведено процентная доля кристаллической и аморфной части данного образца.

Область профиля	Количество	Сумма
Общая площадь	1774312	100,00%
Дифракционные пики	334750	18,87%
Фон	143962	81,13%
Инструментальный фон	0	0,00%
Аморфность	1439562	81,13%

Для образцов TiO_2 измеренных методом рентгенофазового анализа по методике “Search and Match” software [6-10], проведено оценка степени кристалличности и аморфности. Аморфная фаза для оксида титана составляет-81,13%, кристаллическая фаза составляет всего -18,87 %. Это свидетельствует о том, что наш порошок в основном является аморфным.

Заключение.

Экспериментально обнаружены различные пики в спектре рентгенофазового анализа (XRD) образцов оксида титана TiO_2 . На основе данных (XRD) оксида титана TiO_2 , полученных для образцов с различными режимами получения порошка, определены индексы Миллера и параметры решетки. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с данными, полученными другими методами. Степень кристалличности и аморфности образцов TiO_2 оценивали методом рентгенофазового анализа с использованием программы “Search and Match”. Для оксида титана было установлено, что аморфная фаза составляет - 81,13 %, а кристаллическая фаза - 18,87 % соответственно.

Литературы

- [1] G.S.Jdanov, A.S.Ilyushin, S.V.Nikitina //Difrakcionniyi rezonansniy strukturniy analiz. // Moskva «Nauka». 1980.
- [2] H.Gnaser, B.Huber, Ch.Ziegler // Encyclopedia of Nano-science and Nanotechnology. 2004. V. 6. P. 505–535.
- [3] Yu.M. Shul’ga, D.V.Matyushenko, A.A.Gol’shev, D.V. Shahrav., A.M. Molodets, Ye.N.Kabachkov, Ye.N.Kurkin, I.A. Domashnev // Pisma v JTF. 2010. T. 36. Vip. 18. S. 26–31.
- [4] Kh.B.Ashurov, J. M., Khojiev, Sh. T., I. O. Qosimov, B. B Gaibnazarov, M.Sh.Teshayev, //Study of the physico-chemical properties of aluminum oxide Al_2O_3 by the method of powder diffractometry. // International Scientific Journal ISJ Theoretical & Applied Science Philadelphia, USA is-sue10, volume 102, P 9, published October 30, 2021.
- [5] R.A. Xmel'nitskiy. Sovremenniy metode issledovaniya agronomicheskix ob'ektov. — M.: Visshaya shkola, 1981. — S. 61.
- [6] A.A.Skomorohov, L.B.Mixnev, G.A.Banderenko, Universalniy usilitel malix signalov dilya issledovaniya fotoelektricheskix yavleniy v shirokozonnix

materialax i strukturax na ix osnove. //Vesnik Severo-Kavkazskogo Severo-Kavkazskogo federalnogo universiteta. 2016. № 1(52). С. 14-20.

[7] K.I.Zamaraev, M.I.Khramov // Rev.-Sci.Eng.1994.V.36.P.617.

[8] L.Miao, P. Jin, K Kaneko., et al.// Materials Chemistry and Physics. 2009. V. 114. №1. P217—226.

[9] H.Tang, H.Berger, P.E.Schmid, et al.//Solid State Commun. 1993. V. 87. P. 847.

[10] O. Carp, C.L.Huissman, A.Reller //Progress Solid State Chem. 2004. V.32. P.33.

[11]. Schwandt C., Fray D. J. Determination of the kinetic pathway in the electrochemical reduction of titanium dioxide in molten calcium chloride //Electrochimica Acta. – 2005. – T. 51. – №. 1. – С. 66-76.

[12]. Luca V., Djajanti S., Howe R. F. Structural and electronic properties of sol-gel titanium oxides studied by X-ray absorption spectroscopy //The Journal of Physical Chemistry B. – 1998. – T. 102. – №. 52. – С. 10650-10657.

[13]. Huang N. et al. Hemocompatibility of titanium oxide films //Biomaterials. – 2003. – T. 24. – №. 13. – С. 2177-2187.

[14]. Lu P. J. et al. Analysis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in cosmetics //Journal of food and drug analysis. – 2015. – T. 23. – №. 3. – С. 587-594.

[15] Feng B. et al. Characterization of surface oxide films on titanium and bioactivity //Journal of materials science: Materials in Medicine. – 2002. – T. 13. – №. 5. – С. 457.

[16] Kulkarni A. K. et al. Dependence of the sheet resistance of indium-tin-oxide thin films on grain size and grain orientation determined from X-ray diffraction techniques //Thin solid films. – 1999. – T. 345. – №. 2. – С. 273-277.

[17] Hou Y. Q. et al. Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film //Applied Surface Science. – 2003. – T. 218. – №. 1-4. – С. 98-106.

[18]. Feng B. et.al. Characterization of surface oxide films on titanium and bioactivity, Journal of materials science: Materials in Medicine. T.13. №.5. С. 457. 2002.

[19]. Caglar M., Caglar Y., Ilican S. The determination of the thickness and optical constants of the ZnO crystalline thin film by using envelope method //Journal of optoelectronics and advanced materials. – 2006. – T. 8. – №. 4. – С. 1410

[20] Y. Matsumoto, U.Unal, N.Tanaka et al.// J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 4205.

[21] B.D. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd Ed., Prentice-Hall Inc, 2001. ISBN 0-201-61091-4.

[22].A.I.Gusev. Nanomateriali, nanostrukturi, nanotexnologii Fiz-matlit., 2005. ISBN 978-5-9221-05828