

Физика

УДК 541.15:621.315.594

В. М. АРАКЕЛЯН, В. М. АРУТЮНЯН, А. Г. САРКИСЯН,
Г. М. СТЕПАНЯН, В. Л. ЭЛБАКЯН

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ TiO_2-MnO_2

Исследованы электрофизические и фотоэлектрохимические свойства твердых растворов на основе TiO_2-MnO_2 . Показано, что максимальной эффективностью обладают фотоелектроды, содержащие 1 ат. % Mn-а.

Повышение эффективности фотоэлектрохимического преобразования солнечной энергии, в частности процесса фотоэлектролиза воды, главным образом связано с проблемой получения стабильных, чувствительных в видимой части спектра полупроводниковых фотоелектродов. Перспективными для этих целей материалами являются полупроводниковые окислы металлов. Один из путей получения—сильное легирование стабильных широкозонных электродов, благодаря которому в них можно создать примесную зону (см., напр. [1]), обеспечивающую поглощение в видимой части спектра. Низкая подвижность носителей заряда в примесной зоне, однако, не позволяет существенно повысить эффективность фотоэлектролиза воды. Перспективным, на наш взгляд, является синтез новых полупроводниковых фаз на основе широкозонного и узкозонного окислов с целью получения материалов с промежуточной шириной запрещенной зоны, в результате чего спектр их поглощения больше будет перекрываться с спектром солнечного излучения.

В данной работе исследуются характер образования фаз в системе $TiO_2-MnO_2^*$, а также фотоэлектрофизические и фотоэлектрохимические свойства синтезированных фаз в зависимости от состава.

Примесные уровни, возникающие при замещении Ti^{4+} в решетке TiO_2 ионами переходных металлов, изучены, напр. в [2]. Уровни марганца расположены соответственно на 2,1; 2,7; 1,9 эВ ниже дна зоны проводимости. Эти примесные уровни могут обуславливать примесное поглощение квантов света, энергия которых меньше ширины запрещенной зоны, т. е. TiO_2 может стать фоточувствительным в более длинноволновой области спектра. Так, в [1] показано, что электроды из поликристаллического TiO_2 , легированные Mn-ем, чувствительны к видимому свету, что связано с формированием примесной зоны вблизи дна зоны проводимости.

В кристаллической решетке TiO_2 Mn может существовать в трех зарядовых состояниях Mn^{4+} , Mn^{3+} и Mn^{2+} . Все кристаллы рутила, в которых наблюдается спектр иона Mn^{4+} , характеризуются высокой степенью стехиометрии и крайне малой удельной проводимостью [3].

Известно, что MnO_2 разлагается до Mn_2O_3 при температуре около $800^\circ C$. Отсюда можно заключить, что ввод в решетку TiO_2 способствует переходу $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$. Стабилизация последнего валентного состояния

* Оба окисла TiO_2 и MnO_2 кристаллизуются в решетке типа рутил.

может быть объяснена тем, что Mn^{IV} в решетке TiO_2 может в химическом отношении имитировать Ti^{IV} , образуя сходное ближайшее окружение. Диффузия марганца не сопровождается образованием вакансий в решетке TiO_2 .

Полупроводниковые фазы на основе окислов TiO_2 и MnO_2 изготавливались методом спекания спрессованных брикетов из порошков исходных окислов марки «ОСЧ». Приводился ступеньчатый отжиг холодно-спрессованных брикетов на воздухе при температурах 1100 и 1200°C в течение 20 часов. С целью получения проводящих образцов спеченные брикеты восстанавливались в инертной среде при 1200°C. Описанным способом были получены образцы из TiO_2 , легированные до 4 ат. % Mn-а. Синтезировались также образцы, содержащие до 50 ат. % Mn-а (через 5—10 ат. %). Все образцы имели электронный тип проводимости. Гомогенность образцов контролировалась путем микроструктурного и рентгенофазового анализов. Рентгенофазовое исследование полученных образцов было осуществлено на рентгеновском дифрактометре Дрон-3. В качестве источника рентгеновского излучения была использована трубка 2.0БСВ24 с медным анодом ($\lambda_{K\alpha_1} = 1,54051 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha_2} = 1,54182 \text{ \AA}$). Дифракционная картина либо записывалась на ленте самопишущего прибора, либо по точкам вводилась в мини-ЭВМ с последующей машинной обработкой этой информации.

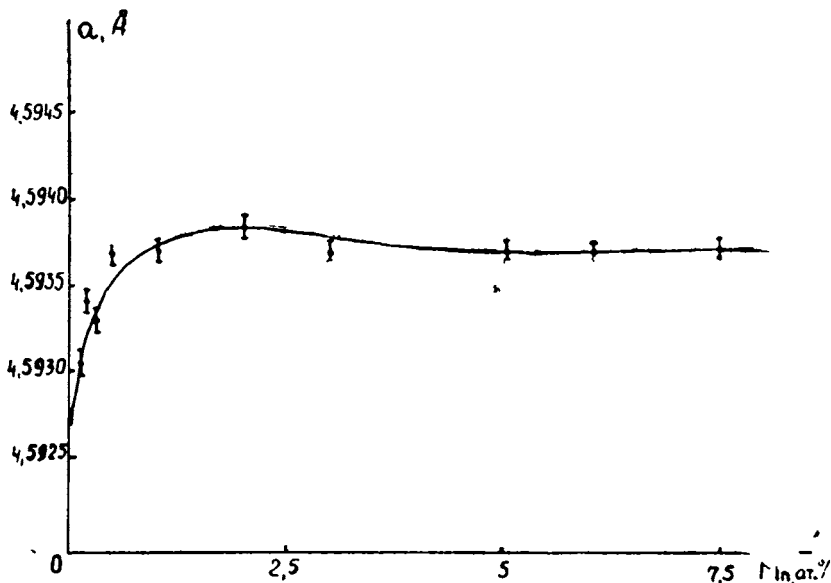


Рис. 1. Зависимость постоянной решетки TiO_2 от содержания марганца.

В результате анализа дифракционных спектров исследуемых образцов установлено, что начиная с определенного содержания MnO_2 в исходной шихте наблюдается выделение второй фазы в виде соединений $MnTiO_3$. Относительное изменение содержания $MnTiO_3$ в исследуемых образцах определено по отношению интенсивностей дифракционных максимумов $(110)_{TiO_2}$ и $(104)_{MnTiO_3}$. Образцы, содержащие до 1 ат. % Mn, гомогенны. Анализ образования твердых растворов проведен на основе прецизионного определения параметров решетки. Для этого использованы дифракционные линии (521) и (303) ругила, которые находятся в прецизионной области углов. На рис. 1 приведено изменение постоянной решетки a в зависимости от содержания марганца. В начальной стадии легирования (до 0,15 ат. %) постоянная решетки заметно

увеличивалась, что, вероятно, связано с заполнением дефектов в катионной подрешетке. Медленный рост постоянной решетки продолжался с увеличением концентрации марганца до 1 ат. %. Начиная с 2 ат. % Mn-а постоянная решетка а оставалась постоянной величиной, т. к. состав твердого раствора с увеличением концентрации Mn-а не менялся из-за выпадения второй фазы. Постоянная решетки с в указанном концентрационном интервале заметно не изменяется.

Проводимость нелегированной двуокиси титана зависит от нарушения стехиометрического состава. В невосстановленных образцах $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ примесные атомы марганца, замещающие в решетке рутила ионы Ti^{4+} , находятся в четырехвалентном состоянии Mn^{4+} , о чем убедительно свидетельствуют результаты по измерению спектров ЭПР Mn в TiO_2 [3]. Поэтому невосстановленные образцы характеризуются высокой степенью стехиометрии и крайне малой удельной проводимостью ($\sigma < 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$).

Частичное восстановление образцов сопровождается резким увеличением удельной проводимости. Скорее всего, это связано с тем, что частичное восстановление рутила приводит к изменению зарядового состояния четырехвалентного иона титана (Ti^{4+}) — переходу его в трехвалентное состояние.

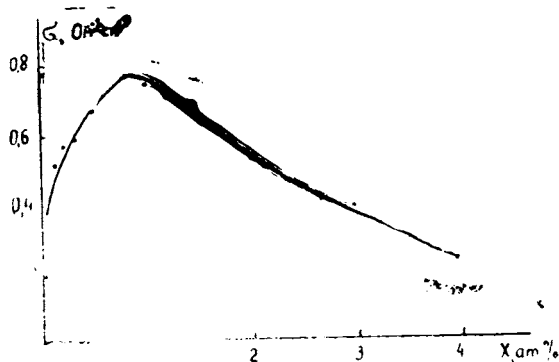


Рис. 2. Электропроводность образцов.

Концентрационная зависимость электропроводности составов $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ в области малых концентраций проходила через максимум (рис. 2). Наблюдавшаяся концентрационная зависимость электропроводности может быть объяснена следующим образом. Известно, что в двуокиси титана дефектна анионная подрешетка. Однако возможно существование малых концентраций дефектов и в катионной подрешетке. При низком уровне легирования наряду с изоэлектронным замещением титановых узлов кристаллической решетки рутила, возможно, происходит постепенное заполнение марганцем вакантных катионных узлов. В результате уменьшается дефектность решетки, что, в свою очередь, приводит к уменьшению рассеяния носителей на дефектах кристаллической решетки и, следовательно, к увеличению электропроводности образцов.

Отметим, что характер концентрационной зависимости электропроводности исследуемых образцов хорошо согласуется с результатами исследования концентрационной зависимости параметра решетки (рис. 1). Рентгенофазовый анализ показал, что при дальнейшем увеличении концентрации Mn-а наряду с подрастворением Mn-а в рутиле, к сожалению, выделяется вторая непроводящая фаза в виде MnTiO_3 , количество которой увеличивается с ростом концентрации марганца. Это приводит к снижению электропроводности двухфазных образцов, содержащих бо-

лее 1 ат. % Mn-а. При концентрации Mn-а более 20 ат. % объемная доля $MnTiO_3$ становится критической и ею блокируются зерна твердого раствора $Ti_xMn_{1-x}O_2$ (образуется бесконечный кластер непроводящей фазы). При этом происходит резкое уменьшение электропроводности, которая в целом определяется в основном электропроводностью $MnTiO_3$. Поэтому дальнейшее частичное восстановление указанных образцов не приводит к заметному возрастанию электропроводности.

Состав электродов	J_{cb} (mA)	J_T (mA)	μ ($\frac{cm^2}{V \cdot сек}$)	η (%)
TiO_2	56	0,1	2,8	1,0
Ti 0,999 Mn 0,001 O_2	77	0,2	3,6	1,1
Ti 0,998 Mn 0,002 O_2	70	0,2	3,2	1,1
Ti 0,997 Mn 0,003 O_2	60	0,2	4,5	1,0
Ti 0,995 Mn 0,005 O_2	50	0,2	5,3	1,0
Ti 0,993 Mn 0,007 O_2	58	0,1	6,2	1,0
Ti 0,99 Mn 0,01 O_2	80	0,1	10,4	1,2
Ti 0,97 Mn 0,03 O_2	58	0,1	4,5	1,0
Ti 0,96 Mn 0,04 O_2	50	0,1	3,3	0,9
Ti 0,95 Mn 0,05 O_2	30	0,1	0,6	0,8
Ti 0,9 Mn 0,1 O_2	22	0,1	—	0,4
Ti 0,85 Mn 0,15 O_2	24	0,2	—	0,4
Ti 0,8 Mn 0,2 O_2	22	0,2	—	0,3
Ti 0,7 Mn 0,3 O_2	не фоточувствителен	0,2	—	—
Ti 0,6 Mn 0,4 O_2	не фоточувствителен	0,2	—	—
Ti 0,5 Mn 0,5 O_2	не фоточувствителен	0,2	—	—

Фотоэлектролиз воды осуществлялся с помощью частично восстановленных электродов $Ti_{1-x}Mn_xO_2$. Результаты исследований приведены в таблице. Здесь приведены значения фототока и темнового тока короткого замыкания при интенсивном освещении электродов ксеноновой лампой ($W \approx 1$ кВт), а также значения подвижности носителей заряда (электронов), полученные из исследований эффекта Холла.

С увеличением концентрации марганца до 4 ат. % заметного изменения фототока не наблюдается. Это связано с тем, что изоэлектронное замещение в решетке рутила приводит к существенному изменению свойств двуокиси титана. Добавление в TiO_2 больше 4 ат. % марганца приводит к значительному уменьшению фоточувствительности электродов. Это связано с появлением второй нефоточувствительной фазы — $MnTiO_3$. С увеличением концентрации Mn-а в электродах доля нефоточувствительной фазы увеличивается. Электроды, содержащие больше 20 ат. % Mn-а, уже нефоточувствительны. Аналогичным образом изменяется и эффективность фотоанодов в зависимости от содержания Mn-а (в таблице приведены данные для эффективности, определенные из измерений тока короткого замыкания непосредственно под солнцем ($W \approx 100$ мВт)).

Заметим, что во всех известных нам работах, в которых исследовались рутиловые электроды, легированные акцепторными примесями (V, Cr, ...), наблюдалось уменьшение общего к. п. д., несмотря на появление в видимой части спектра фоточувствительности [4—6]. В наших же экспериментах легирование TiO_2 Mn (до 4 ат. %) не приводит к существенному изменению к.п.д. Более того, фотоэлектроды, легирован-

ные Mn до 1 ат. %, обладают большей эффективностью по сравнению с нелегированными, частично восстановленными электродами. Это связано с тем, что изоэлектронное замещение Ti-а марганцем в решетке рутила не привело в этих случаях к существенному искажению кристаллической решетки, какое имеет место в случае других акцепторных уровней.

При низком уровне легирования (до 0,2 ат. % Mn), где преимущественно предполагается заполнение вакансий в катионной подрешетке, наблюдается некоторое повышение общего к. п. д. электродов. Это связано с увеличением подвижности неравновесных носителей заряда. Дальнейшее увеличение концентрации Mn до 0,7 ат. % приводит к падению к.п.д. Видимо, здесь становится существенным рассеяние носителей на примесных центрах, а вклад в общий фототок электронно-дырочных пар, возбужденных фотонами с энергией меньше E_g , незначителен из-за низкой подвижности неравновесных дырок по локализованным акцепторным центрам. При концентрациях марганца, больших 0,7 ат. %, начинается формирование примесной подзоны вблизи потолка валентной зоны, в результате чего происходит некоторая делокализация неравновесных дырок, т. е. увеличивается их подвижность в примесной зоне, и вклад электронно-дырочных пар в общий к. п. д. становится существенным. Поэтому к. п. д. электродов растет с увеличением концентрации Mn от 0,7 до 1 ат. % и доходит до максимального значения (1%).

Как уже отмечалось выше, установлено, что образцы, содержащие больше 1 ат. % Mn, двухфазны. В качестве второй фазы выпадает высокоомный нефоточувствительный $MnTiO_3$, из-за которого фоточувствительность фотоанодов падает с ростом объемной доли указанной фазы. Когда концентрация второй фазы становится критичной, электроды теряют фоточувствительность. Это подтверждается и результатами исследования спектральных характеристик фотоанодов в зависимости от содержания марганца.

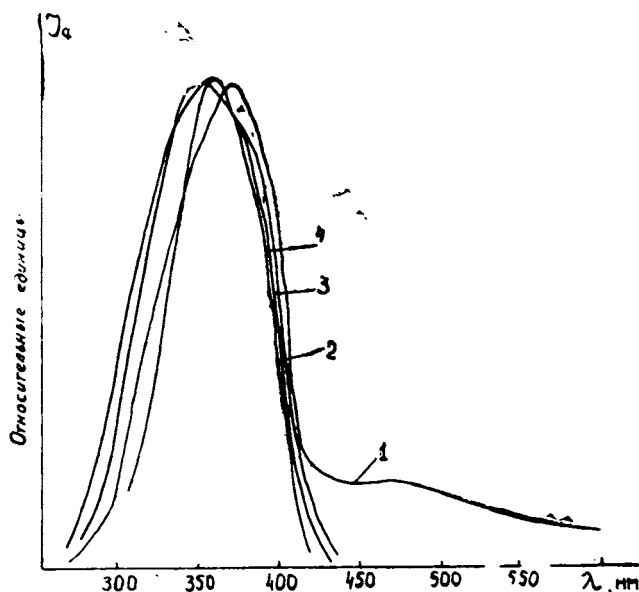


Рис. 3. Спектральная зависимость тока фотолиза:

1. $Ti_{0,95}Mn_{0,05}O_{2-y}$; 2. TiO_{2-y} ; 3. $Ti_{0,998}Mn_{0,007}O_{2-y}$; 4. $Ti_{0,997}Mn_{0,003}O_{2-y}$

Электроды, содержащие до 1 ат. % Mn, не чувствительны в видимой части спектра (рис. 3). При 1 ат. % Mn электроды чувствительны при облучении квантами света с энергиями $h\nu < E_g$, что связано с формированием примесной зоны вблизи валентной зоны рутила.

Таким образом, исследования показали, что растворение MnO_2 (до 1 ат. %) в TiO_2 приводит к появлению фоточувствительности в видимой части спектра, что приводит к увеличению к. п. д. фотоэлектродов. Дальнейшее расширение области твердых растворов может привести к слиянию примесной зоны с валентной зоной, т. е. к сужению запрещенной зоны, что, в свою очередь, может сместить максимум фоточувствительности электродов в более длинноволновую часть спектра и увеличить эффективность электродов на основе таких твердых растворов. Удастся ли при этом ослабить установленное нами выше влияние второй фазы ($MnTiO_3$) и сохранить (или увеличить) квантовую эффективность новых полупроводниковых фаз—покажут будущие исследования.

Кафедра физики полупроводников и диэлектриков, проблемная лаборатория физики полупроводниковых материалов и приборов ЕГУ

Поступила 4.10.1985

ЛИТЕРАТУРА

1. Matsumoto I., Kurimoto S., Shimizu T., Sato E. Photoelectrochemical properties of Polycrystalline TiO_2 doped with 3d transition metals. — J. Electrochem. Soc., 1981, v. 128, p. 1040 — 1044.
2. Mizushima K., Tanaka M., Asai A., Iida S., Goodenough J. B. Impurity levels of iron — group ions in TiO_2 (II). — J. phys. chem. solids., 1979, v. 40, p. 1129 — 1140.
3. Печеный А. П., Близнюк В. И., Ткаченко В. Д. Электронный парамагнитный резонанс Mn^{2+} в частично-восстановленном рутиле.—ФТТ, 1980, т. 22, в. 4, с. 1254—1257.
4. Саркисян А. Г., Арутюнян В. М., Степанян Г. М., Погосян А. А., Хачатурян Э. А. Исследование керамических фотоанодов из рутила, легированного хромом.— Электрохимия, 1985, т. 21, в. 2, с. 261—265.
5. Gautron J., Lemasson P., Poumellec B., Marucco J. F. Photoelectrochemical study of $(Ti,V)O_2$ and $(Ti,Nb)O_2$ alloys. — Solar Energy mater., 1983, v. 9, p. 101—111.
6. Phillips T. E., Moorjani K., Murphy I. C., Pochler T. O. TiO_2 — VO_2 alloys — reduced bandgap effects in the photoelectrolysis of water. — J. Electrochem. Soc., 1982, v. 129, №6, p. 1210 — 1215.

Վ. Մ. ԱՐԱԹԵԼՅԱՆ, Վ. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Գ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Գ. Մ. ՍՏԵԹԱՆՅԱՆ,
Վ. Լ. ԷՐԱԿՅԱՆ

TiO_2 — MnO_2 ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է TiO_2 — MnO_2 -ի հիման վրա ստեղծված պինդ լուծույթների էլեկտրաֆիզիկական և ֆոտոէլեկտրաքիմիական հատկությունները: Ցույց է տված, որ ամենամեծ էֆեկտիվությամբ օժտված են այն ֆոտոանոդները, որոնք պարունակում են 1 ատոմային տոկոս Mn: