

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ KDP С ИНКОРПОРИРОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА СО СТРУКТУРАМИ АНАТАЗА И η -TiO₂

О.И. Тимаева¹, Г.М. Кузьмичёва¹, В.Б. Рыбаков², Е.Н. Доморощина¹, А.В. Косинова³, Н.В. Садовская⁴

¹Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

³Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, Украина

⁴ФГУП «НИФХИ им. Л.Я.Карпова», Москва, Россия

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время обсуждаются перспективы создания новых нелинейно-оптических сред на основе кристаллов KDP (KH₂PO₄), обладающих уникальной совокупностью физических свойств, с наночастицами TiO₂, что должно способствовать улучшению важных функциональных характеристик материалов.

Цель работы – установление влияния наночастиц TiO₂ разной природы на состав и специфику структурных особенностей монокристалльных композитов KDP:TiO₂.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

СИНТЕЗ НАНО-TiO₂:

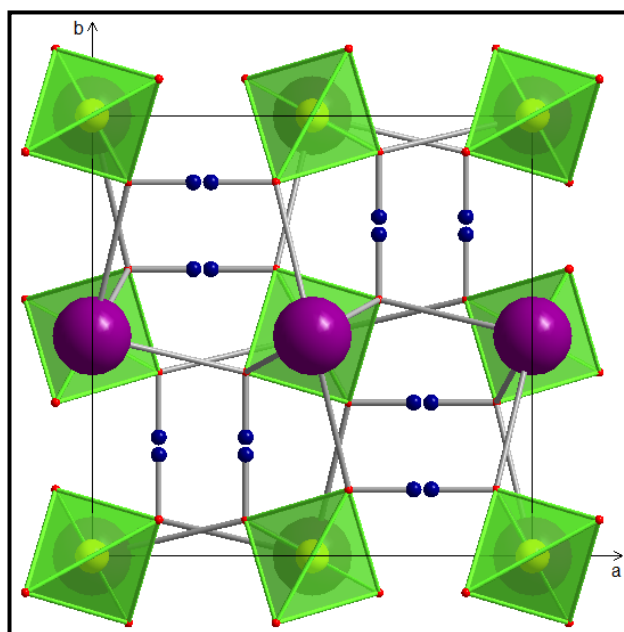
Образец 1 - нано-анатаз - сульфатный метод, исходный реагент TiOSO₄·2H₂O;

образец 2 - «нано-анатаз» - хлоридный метод, исходный реагент TiCl₄;

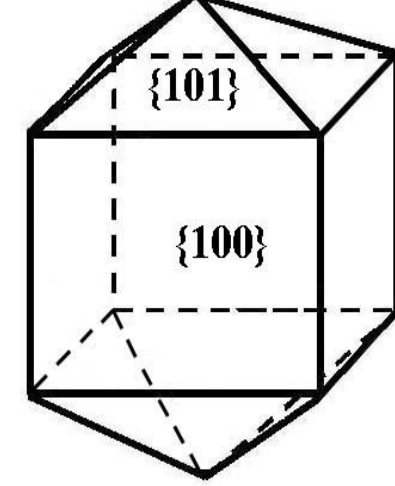
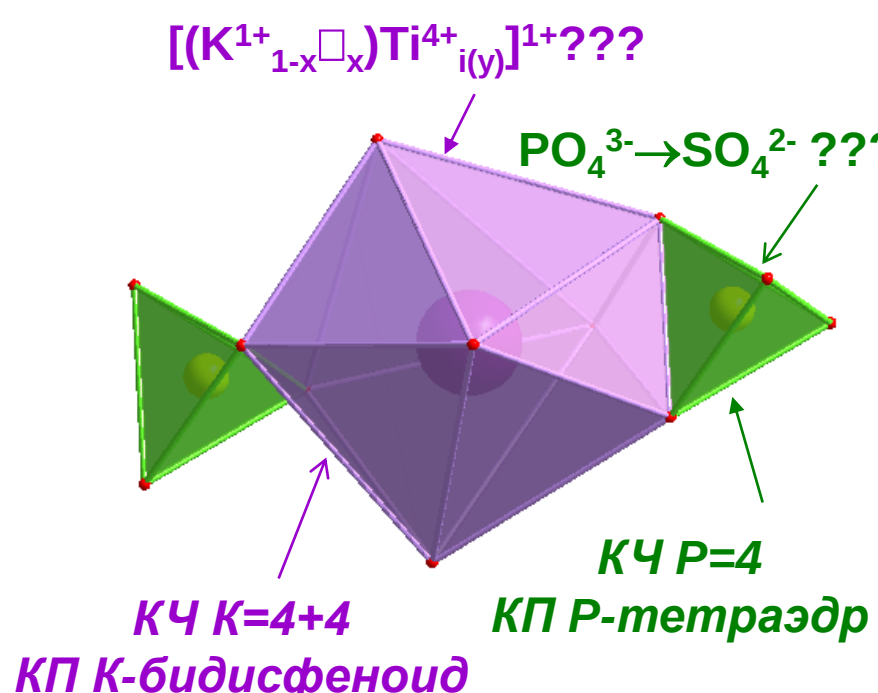
образец 3 - нано- η -TiO₂ - сульфатный метод, исходный реагент TiOSO₄·xH₂SO₄·yH₂O.

Синтез KDP и композитов нано-TiO₂/KDP: метод понижения температуры раствора на зерне с размером 10x10x10 мм³.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА KH₂PO₄ (KDP)



пр. гр. I42d, z=4



ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

KDP (ПР) – KDP: сектор роста <100>

Композит II (ПР) – KDP/нано-анатаз: сектор роста <100>

Композит I (ПР) – KDP/«нано-анатаз»: сектор роста <100>

Композит III (ПР) – KDP/нано- η -фаза: сектор роста <100>

KDP(ППР) – KDP: сектор роста <101>

Композит V (ППР) – KDP/нано-анатаз: сектор роста <101>

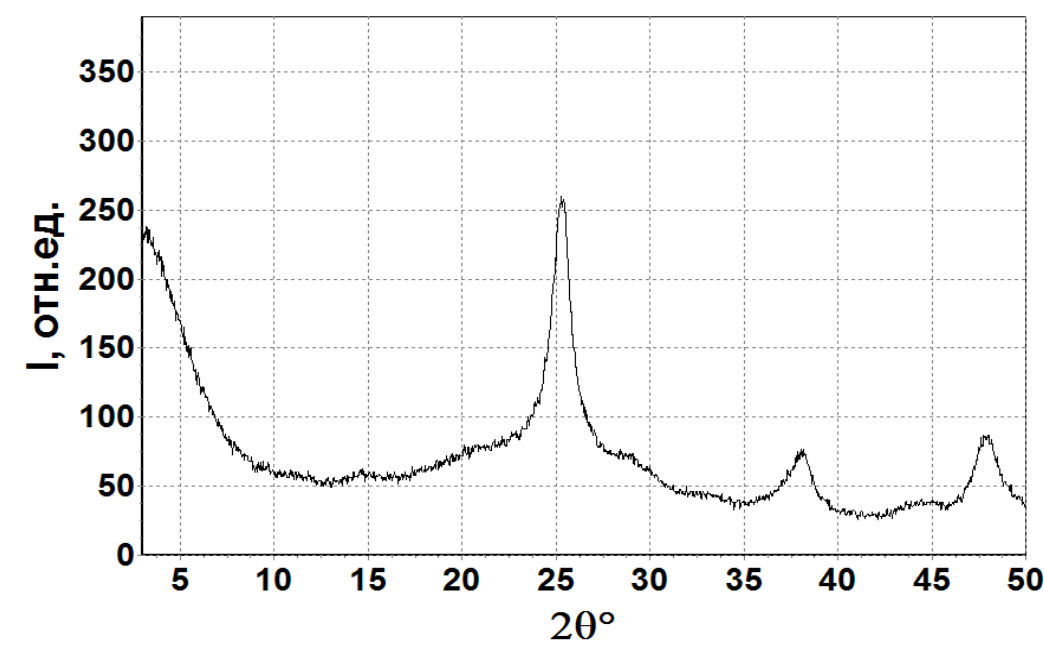
Композит IV (ППР) – KDP/«нано-анатаз»: сектор роста <101>

Композит VI (ППР) – KDP/нано- η -фаза: сектор роста <101>

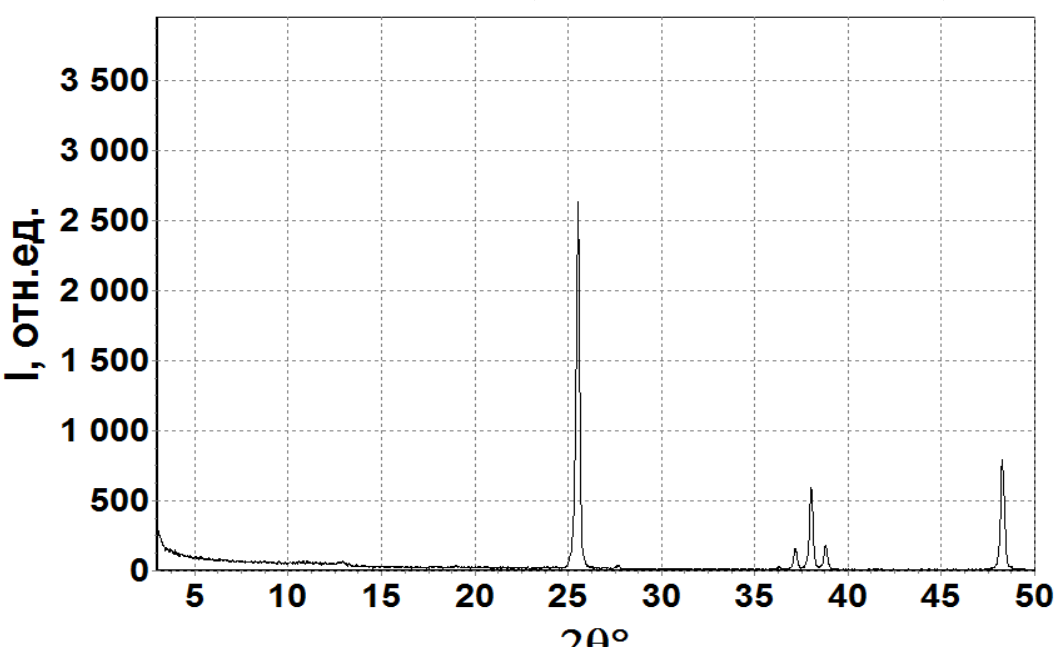
РЕНТГЕНОГРАФИЯ ИСХОДНЫХ ОБРАЗЦОВ НАНО-TiO₂

Дифрактометр HZG-4 (графитовый плоский монокроматор;

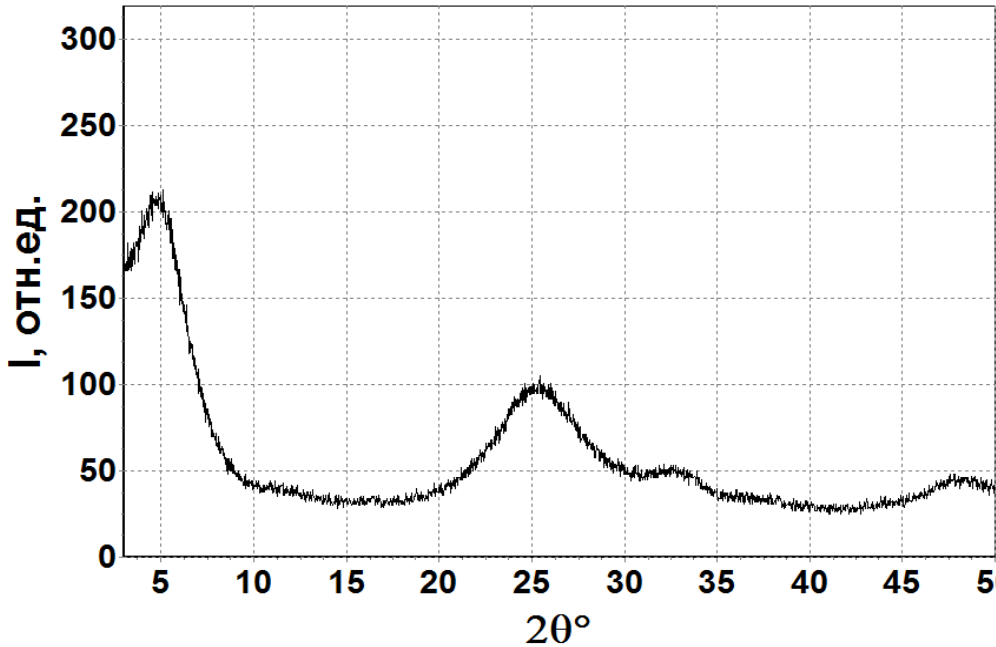
CuK α : τ = 10 сек., шаг = 0.02; 2θ = 2-50°)



Образец 1 - нано-анатаз



Образец 2 - «нано-анатаз»



Образец 3 - нано- η -фаза

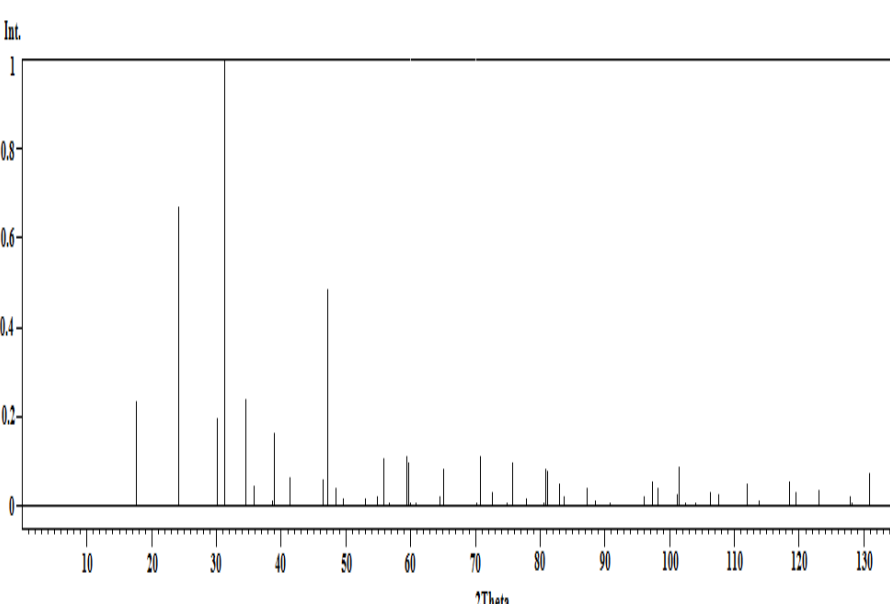
образец 1: анатаз + примесь β -TiO₂; D=50(4)Å, $c_s=2,20 \div 3,75$ вес. %

образец 2: анатаз + примесь рутила; D=150(8) Å,

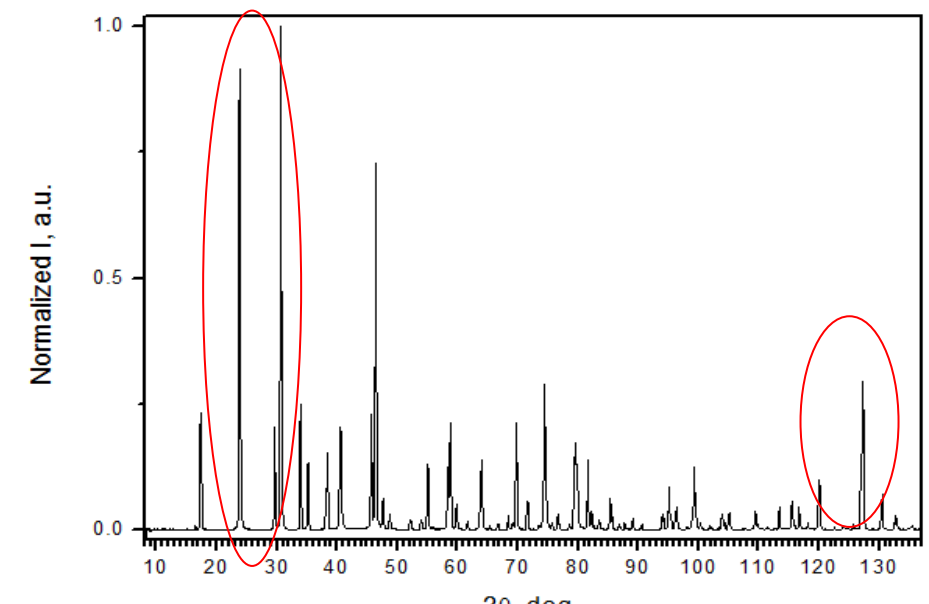
образец 3: η -TiO₂ + большая доля аморфной составляющей: D=38(2)Å, $c_s=4,40 \div 7,60$ вес. %

РЕНТГЕНОГРАФИЯ ИЗМЕЛЬЧЕННЫХ В ПОРОШОК МОНОКРИСТАЛЛОВ KDP И КОМПОЗИТОВ KDP/TiO₂

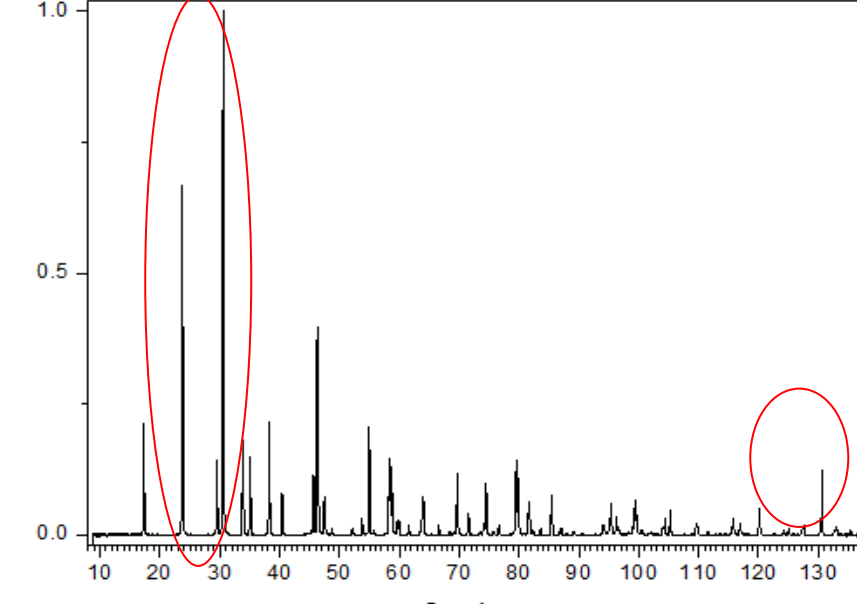
Станция «Структурное» материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения.



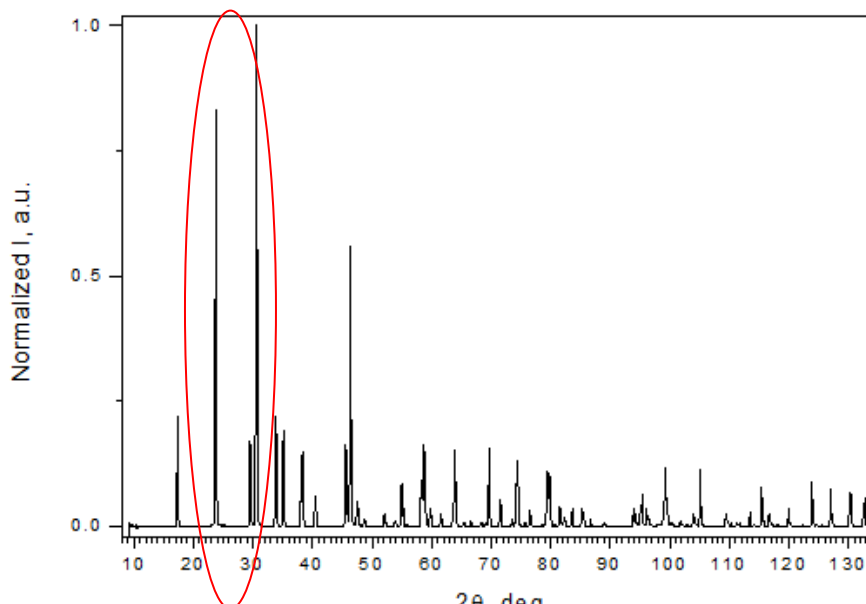
Теоретическая дифрактограмма



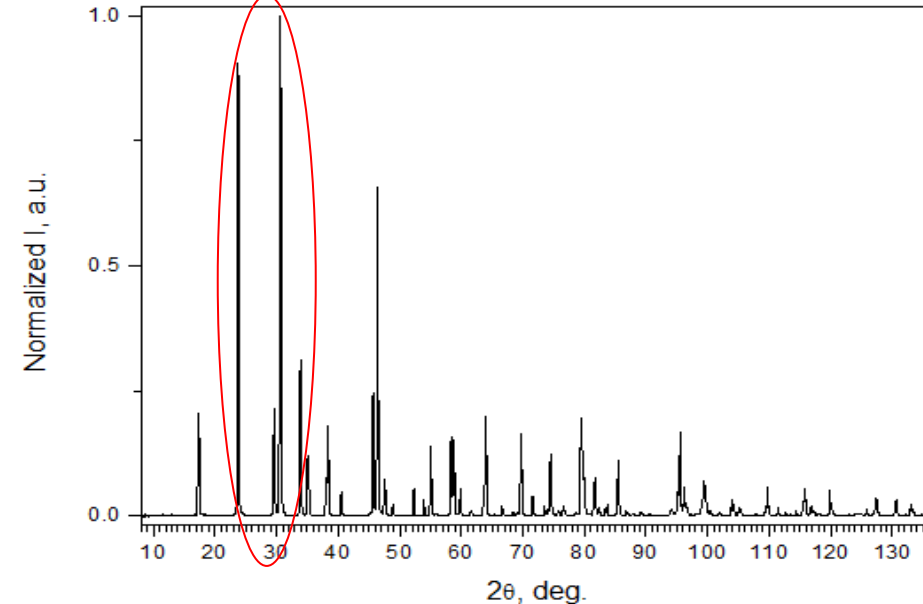
KDP (ППР)



Композит VI (ППР) – KDP/нано- η -фаза



KDP (ПР)



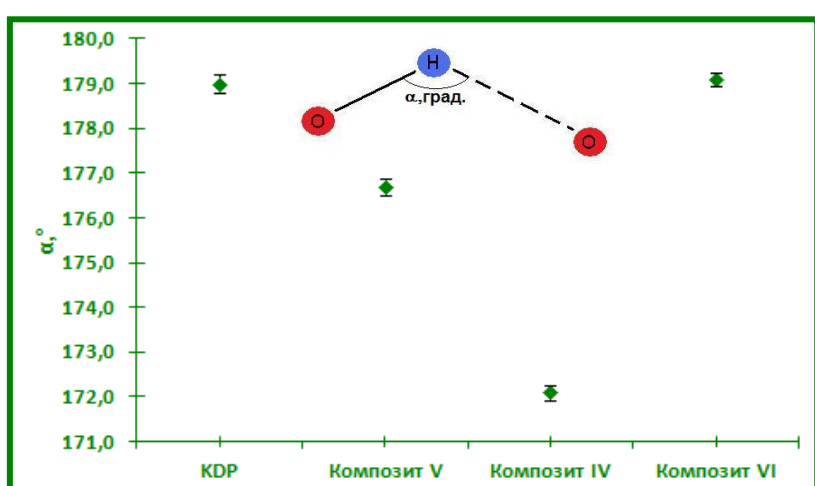
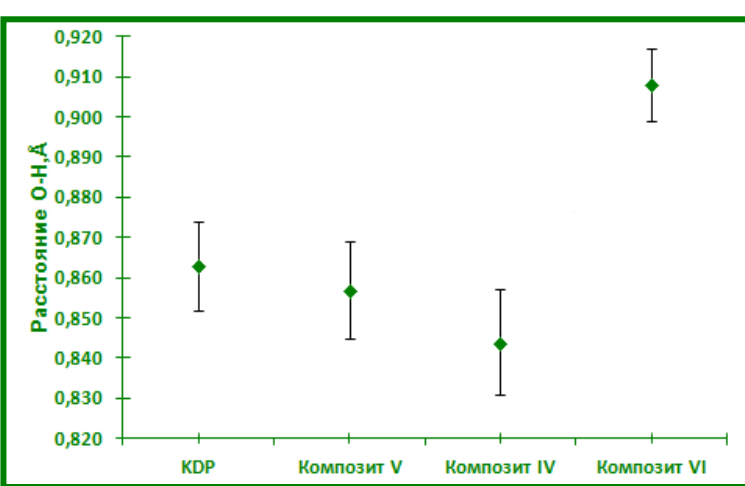
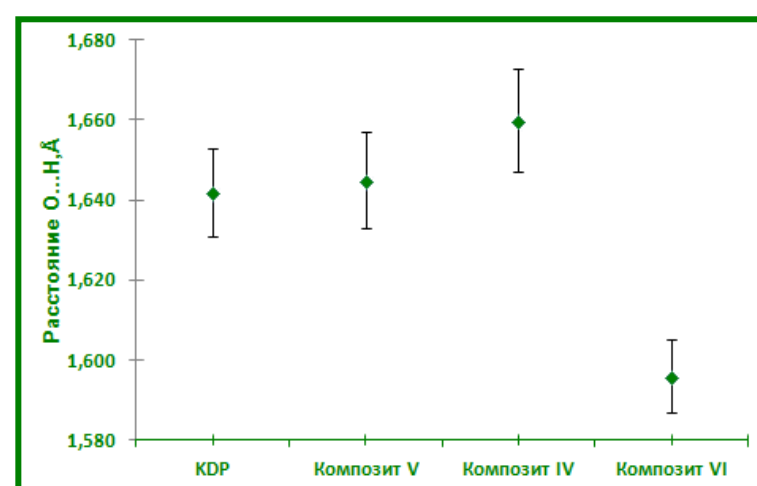
Композит III (ПР) - KDP/нано- η -фаза

Перераспределение интенсивности обусловлено вхождением контролируемых (Ti, S) и неконтролируемых (Cu, K, Na) примесей в состав монокристаллов

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ KDP И КОМПОЗИТОВ KDP/TiO₂

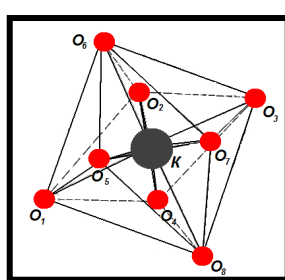
Монокристалльный дифрактометр STOE STADI VARI PILATUS-100K (MoK α , λ = 0.71073Å)

Пирамидальный сектор роста



Реальные интервалы межтомных расстояний O...H (1.600÷1.700Å) и O-H (0.800÷0.900Å) в пирамидальных секторах роста KDP и композитов KDP/нано-TiO₂

Полиэдр K0₈ - бидисфеноид

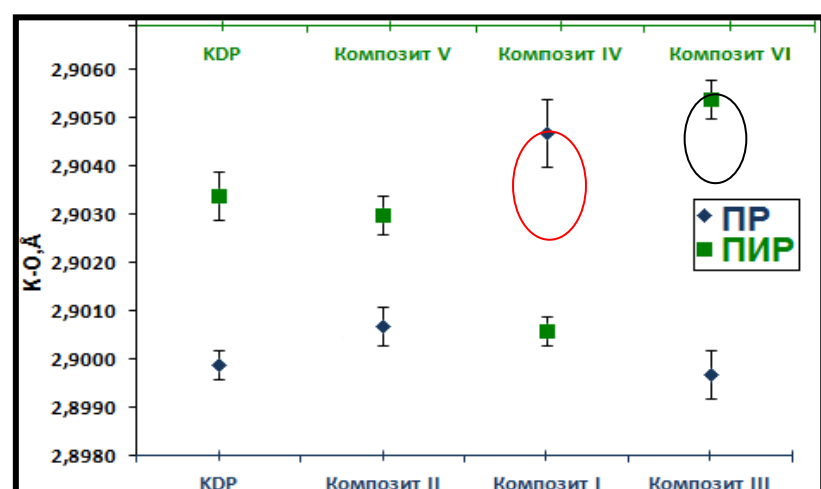
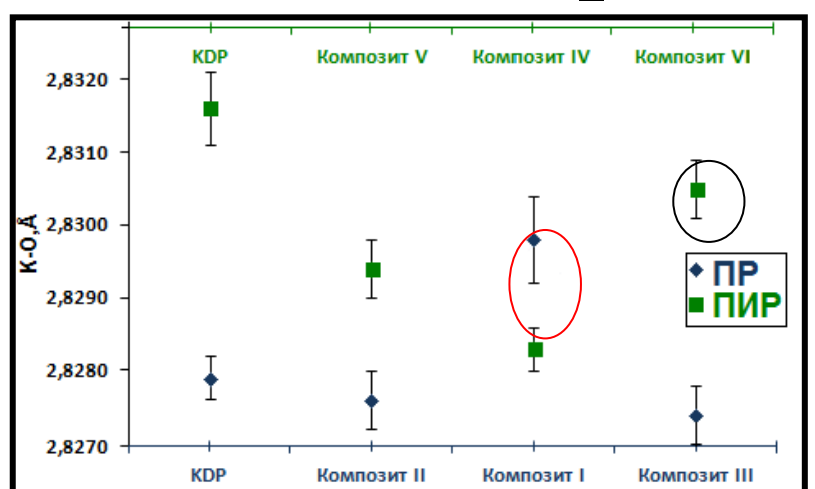


K- 4O (O1,O3,O6,O8)

(дисфеноид)>

K- 4O (O2,O4,O5,O7)

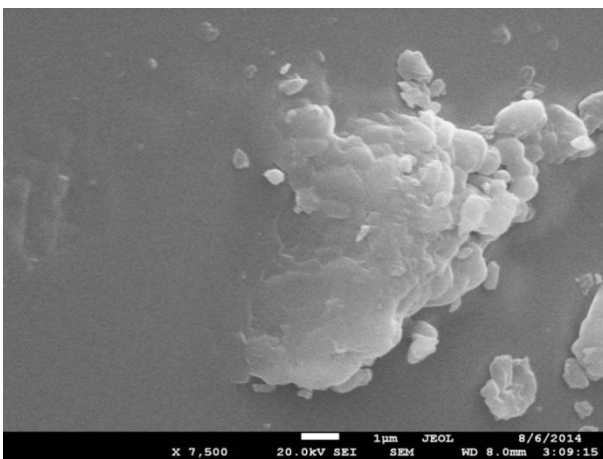
(дисфеноид)



При уточнении кристаллической структуры KDP (K: 0 0 0) обнаружен пик в остаточной электронной плотности с координатами: -0,048 0,045 0,550 (**композит III (ПР) – KDP/нано- η -фаза**), что не исключает присутствие ионов Ti, в этих позициях. Уточненный состав **композита III (ПР) – KDP/нано- η -фаза**: (K_{0,950(1)}□_{0,050})Ti_{0,052(2)}(H⁺_{2-x}□_x)(PO₄)_{3-y}(SO₄²⁻)_{1-y}] (□-вакансии).

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ И РЕНГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ

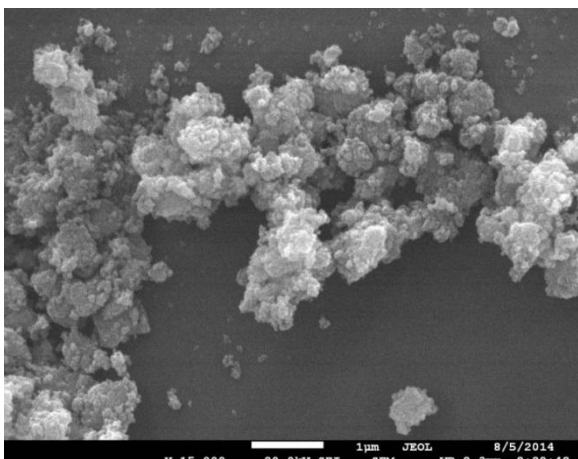
Электронный микроскоп высокого разрешения 7500F фирмы JEOL, Япония



Композит II (ПР)- KDP/нано-анатаз

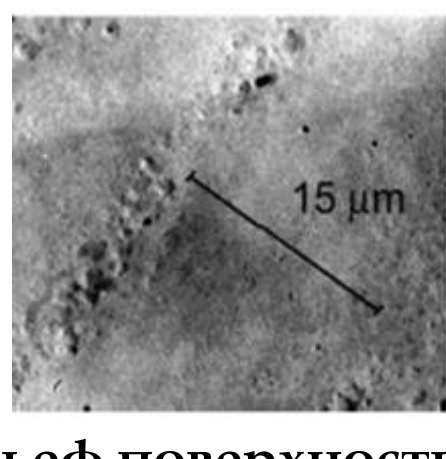
C_{Ti}=~0÷~0,16 вес. %

Сера по данным РСМА в композитах отсутствует

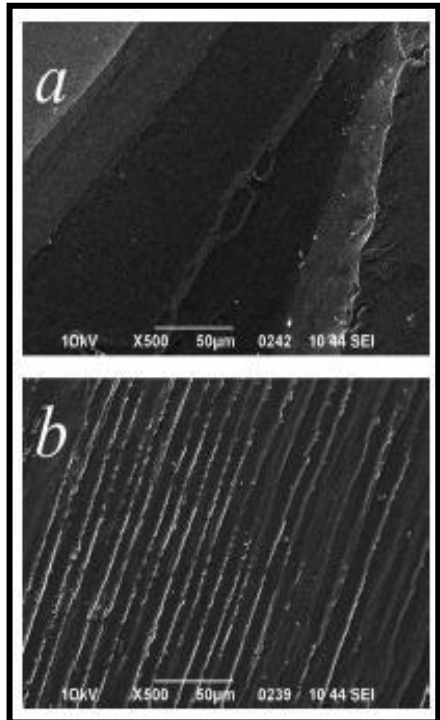


Композит III (ПР) – KDP/нано- η -фаза

C_{Ti}=~0÷~12 вес. %



Рельеф поверхности композита V (ППР)- KDP/нано-анатаз до травления по данным СЭМ (Grachev V.G. et al. 2012)



Рельеф протравленной поверхности KDP (а) и композита V (ППР)- KDP/нано-анатаз (б) (Grachev V.G. et al. 2012)

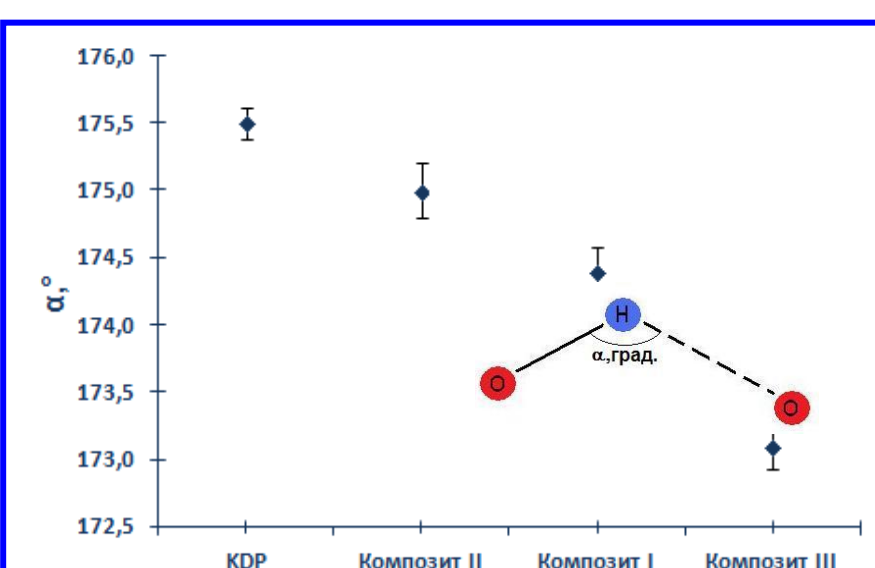
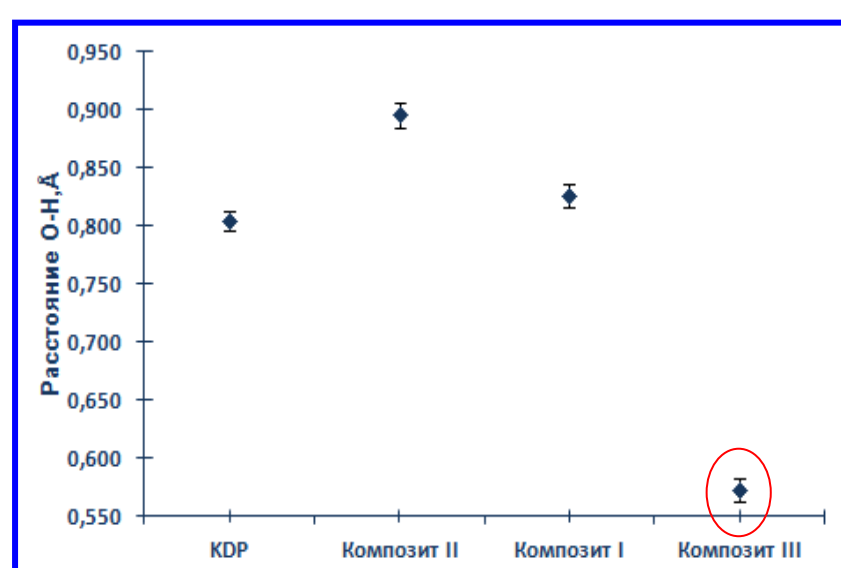
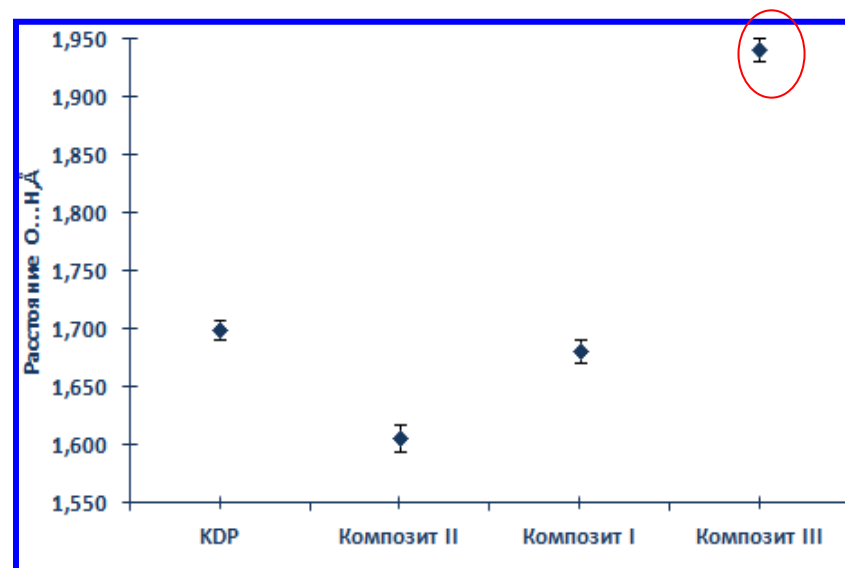
•Поверхности пирамидальных граней расширяют границы между ростовыми слоями, содержащих наночастицы TiO₂;

•Найдено присутствие квазиравномерных полос, вызванных захватом частиц TiO₂ (б)

БЛАГОДАРНОСТИ

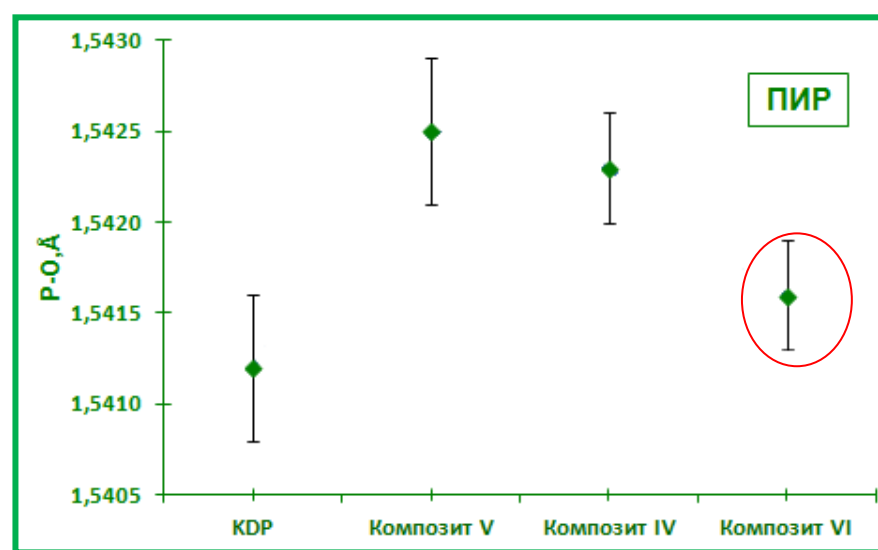
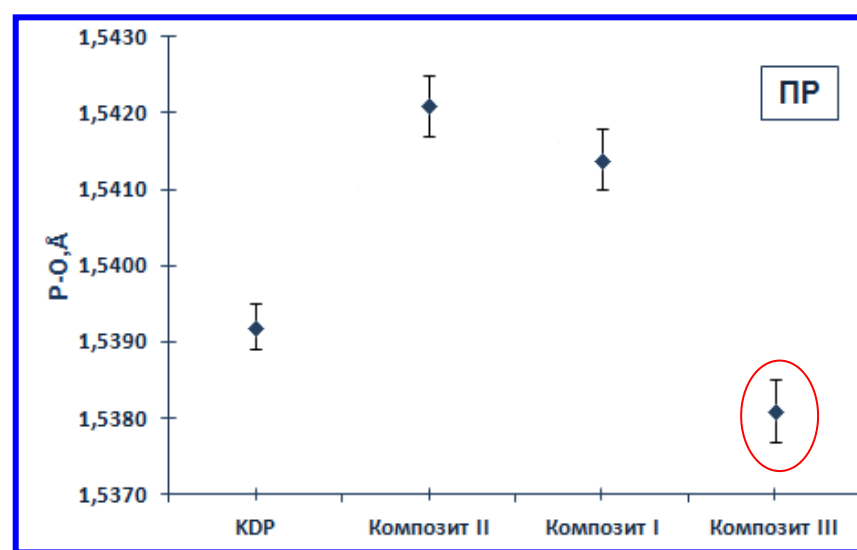
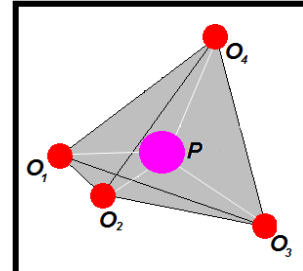
Работа выполнена с использованием оборудования (дифрактометра STOE STADI VARI PILATUS-100K), приобретенного по программе развития МГУ, а также в рамках Государственного задания Минобрнауки Российской Федерации (№ 4.745.2014/К; 2014-2016 гг)

Призматический сектор роста



Аномально малое расстояние O-H (0.560Å) и аномально большое расстояние O...H (1.950Å) в структуре **композита III (ПР) - KDP/нано- η -фаза**), что может свидетельствовать о дефектности позиции водорода.

Полиэдр PO₄ - тетраэдр



PO₄³⁻→SO₄²⁻(dPO₄³⁻=1.55Å>dSO₄²⁻=1.50Å)

Содержание серы в призматическом секторе роста (**композит III (ПР) – KDP/нано- η -фаза**) больше по сравнению с пирамидальным сектором роста (**композит VI (ППР) – KDP/нано- η -фаза**)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

•Введение нано-TiO₂ с разными физико-химическими свойствами в монокристаллическую матрицу KDP оказывает влияние на кристаллическую структуру композита (в большей степени для композита **III(ПР)- KDP/нано- η -фаза**: дефектность позиции водорода и присутствие внедренных ионов Ti)

•Наибольшее содержание примесей (контролируемых и неконтролируемых) содержится в призматическом секторе роста композитов KDP/нано-TiO₂.

•Наночастицы TiO₂ формируют микроструктуру нанокомпозитов (в большей степени для композита **III(ПР)- KDP/нано- η -фаза**).

Диэлектрические свойства композитов коррелируют со параметрами кристаллической структуры, а оптические – с характеристиками микроструктуры.