

УДК [537.226 + 537.311.33] : 537 + [537.226 + 537.311.33] : 535

Л. С. ПАЛАТНИК, Ю. И. МАЛЮК, В. В. БЕЛОЗЕРОВ

**РЕНТГЕНДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
МЕХАНИЗМА ОБРАТИМЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИЭЛЕКТРИК \rightleftharpoons ПОЛУПРОВОДНИК В Nb_2O_5**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 3 V 1973)

В процессе изучения физико-химических свойств пятиокиси ниобия нами было обнаружено явление, ранее не описанное в литературе. При прикосновении к спеченной таблетке из Nb_2O_5 , находящейся под слоем электролита (0,1 N H_2SO_4), графитовым стержнем, на котором предварительно электролитически был адсорбирован водород, в точке прикосновения появляется голубое пятно, увеличивающееся со временем в диаметре; при последующем смещении потенциала графитового электрода в область отрицательных значений до потенциала выделения водорода интенсивность окраски таблетки изменялась во времени от голубой до темно-синей. После извлечения таблетки из электролита и подсушивании ее нагреванием на воздухе окраска полностью исчезала.

Изменение окраски таблетки косвенным образом указывает на возникновение дефектной структуры. Из литературных данных известно, например, что при термическом восстановлении Nb_2O_5 в области гомогенности $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_{4,8}$ наблюдается переход от диэлектрика к полупроводнику в результате образования анионных вакансий в подрешетке кислорода ⁽¹⁾. При этом отмечаются характерные для подобных дефектных структур вычитания окислов переходных металлов изменения свойств: появление голубой окраски, *n*-проводимости ⁽²⁾, магнитной восприимчивости ⁽³⁾.

Для установления типа дефектной структуры Nb_2O_5 , полученной описанным выше способом, нами изучалась температурная зависимость электропроводности продуктов реакции и проводились их рентгеноструктурные исследования.

Полученная зависимость в координатах $\lg \sigma(1/T)$ очевидным образом указывала на примесный характер проводимости с энергией активации примесного подуровня для полученной нами степени восстановления около 0,8 эв (энергия активации зависела от степени восстановления). Определение знака заряда носителей методом термозонда показало, что полученный препарат является полупроводником электронного типа. В опытах использовалась β -модификация Nb_2O_5 высшей степени очистки (марка о. ч., ТУ ИРЕА 34-67 для оптического стекловарения).

Образцы Nb_2O_5 в виде таблеток рентгенографически исследовались на различных стадиях: 1) в исходном стехиометрическом состоянии, 2) максимально восстановленные катодной поляризацией описанным выше способом и 3) снова окисленные нагреванием на воздухе. Фотографическим методом и съемкой дифрактограмм при помощи электронного потенциометра не выявлено различий в положении дифракционных максимумов и их интенсивности. Значения межплоскостных расстояний d , полученные из дифрактограмм, позволяют идентифицировать исследованные препараты как высокотемпературную моноклинную модификацию Nb_2O_5 с параметрами элементарной ячейки $a = 21,50$; $b = 20,60$, $c = 3,82$ Å, $\gamma = 121^\circ 45'$ ⁽⁴⁾.

Прецизионные съемки на дифрактометре ДРОН-1 (излучение железного анода) при точечной регистрации дифракционных линий позволили выявить смещение дифракционных максимумов в сторону меньших углов в электрохимически восстановленных образцах, что соответствует увеличению межплоскостных расстояний. Исследования были проведены неоднократно на разных образцах и эффект во всех случаях воспроизводился.

В табл. 1 приведены результаты по одному из образцов. Погрешность измерения d не превышала $\pm 3 \cdot 10^{-4}$ Å. Из таблицы видно, что изменение d (кроме $d = 1,267$) значительно превышает погрешность наших измерений. По разным кристаллографическим направлениям наблюдается анизотропия изменения межплоскостных расстояний. Межплоскостные расстояния после окисления восстановленного образца принимают исходное значение, т. е. этот процесс является полностью обратимым. При неполном восстановлении образцов (они приобретают голубой цвет) межплоскостные расстояния принимают промежуточное значение.

Изменение d могло быть вызвано внутренними напряжениями, возникающими в образце в процессе электрохимического восстановления. Поэтому исходные и восстановленные образцы исследовались на внутренние напряжения методом наклонных съемок (⁵, ⁶). Наклона на графиках $d - \sin^2 \varphi$ не обнаружено, что указывает на отсутствие внутренних напряжений в образцах в исходном и восстановленном состояниях.

Представляет интерес сопоставить полученные нами результаты с данными рентгеноструктурных исследований термически восстановленных окислов Nb₂O₅.

В одной из наиболее обстоятельных работ (⁷) на основе результатов измерений электропроводности и параметров решетки подтверждено, что преобладающим типом равновесных дефектов в нестехиометрическом окисле Nb₂O₅ являются кислородные вакансии. При этом электропровод-

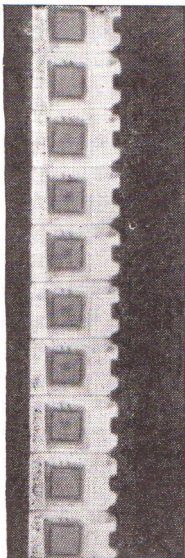


Рис. 1

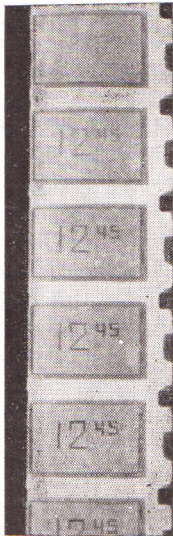


Рис. 2

Рис. 1. Кинограмма процесса обратимого изменения цвета оксидированного ниобиевого электрода при знакопеременной электрохимической поляризации одним периодом переменного тока частотой 50 гц

Рис. 2. Кинограмма переходного процесса воспроизведения информации на мозаичном табло, состоящем из набора оксидированных ниобиевых электродов

Таблица 1

исходн.	$d, \text{Å}$		$(\pm \Delta d/d) \cdot 10^4$	Вероятные индексы (hkl)
	восстановл.	окислен.		
1,3185	1,3193	1,3182	6	—
1,3061	1,3082	1,3059	16	(16,60)
1,2809	1,2821	1,2807	9	—
1,2670	1,2668	1,2669	0	(003)
1,2394	1,2410	1,2391	13	—
1,0546	1,0557	1,05443	11	—

ность и энергия активации функционально зависят от концентрации вакансий, а параметр решетки систематически уменьшается с отклонением от стехиометрического состава как следствие релаксации ионов вокруг анионных вакансий.

Полученные нами результаты и приведенное сопоставление позволяют сделать вывод, что при восстановлении Nb_2O_5 описанным выше методом возникает дефектная структура внедрения за счет диффундирующих в окисел атомов водорода, которые располагаются в междоузлиях кристаллической решетки окисла, как бы распирая ее при этом. В запрещенной зоне окисла возникает донорный подуровень, обуславливающий переход его от диэлектрика к полупроводнику с соответствующим изменением свойств: появлением n -проводимости и центров окраски. Восстановление Nb_2O_5 протекает в пределах одной и той же области гомогенности этой фазы.

Восстановление компактной Nb_2O_5 при прикисновении к ней графитового стержня с адсорбированным на нем водородом вызывается десорбцией водорода с поверхности графита с последующим переходом его в твердую фазу Nb_2O_5 , вероятно, по каталитическому механизму диссоциативной хемосорбции.

Полученные нами результаты указывают на возможность электрохимического способа введения протонных дефектов в компактные диэлектрические окислы и идентификации таких превращений с помощью прецизионных дифрактометрических исследований, а также на полную обратимость протекающих в Nb_2O_5 электрохимических превращений.

Исследование обратимости электрохимических превращений в окислах ниобия было продолжено нами также для низкотемпературной α -модификации Nb_2O_5 . Поликристаллическая оксидная пленка была получена анодированием технической ниобиевой фольги в гальваностатическом режиме при $d_a = 5$ ма/см² до $U_a = 200$ в с последующей выдержкой при этом напряжении в течение 3 час, электролитом служила 0,1 N H_2SO_4 .

При знакопеременной электрохимической поляризации полученных электродов были отмечены следующие ранее не описанные в литературе явления: 1) при катодной поляризации цвет оксидированного ниобиевого электрода изменяется от белого до темно-синего, причем интенсивность окраски функционально зависит от количества электричества; 2) после снятия катодной поляризации окраска электрода не изменяется; 3) при последующей анодной поляризации цвет электрода полностью восстанавливается до прежнего белого также с промежуточными полутонами зависимости от количества электричества; 4) синхронно с изменением цвета анодированного электрода изменяется обратное сопротивление ($p - n$)-перехода оксидной пленки также в зависимости от количества прошедшего электричества.

Кинограмма (рис. 1) иллюстрирует обратимость изменения цвета и зависимость интенсивности окраски оксидной пленки на ниобиевом электроде при знакопеременной электрохимической поляризации его током частотой 50 гц.

Значения межплоскостных расстояний d , полученные из дифрактограмм, позволяют идентифицировать исследованные препараты как низкотемпературную гексагональную модификацию Nb_2O_5 с параметрами элементарной ячейки $a = 3,607$, $c = 3,925$ Å. Прецизионные съемки не позволили, однако, выявить смещение дифракционных линий ввиду их значительной размытости. Получить более острые пики на дифрактограммах путем отжига препаратов оказалось невозможным из-за метастабильности оксидной пленки.

Сопоставление с приведенными выше данными рентгеноструктурных исследований электрохимически восстановленных препаратов $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ указывает, что описанные обратимые изменения оптических и электрофизических свойств оксидной пленки на ниобии при знакопеременной

электрохимической поляризации также обуславливаются дефектами внедрения — атомами водорода, создающими центры окраски в окисле и компенсирующими ($p - n$)-переход в анодной пленке.

Принципиально важными являются данные рентгеноструктурного анализа, указывающие на полную обратимость наблюдаемых явлений, поскольку это создает возможность их технического применения. Например, нетрудно представить себе экран, содержащий мозаику из оксидированных ниобиевых электродов, находящихся под тонким слоем электролита, не растворяющего Nb_2O_5 и продукты его восстановления; вспомогательным электродом могут служить графитовые стержни, располагающиеся по периметру мозаики (рис. 2). Коммутируя выборочно электроды мозаичного табло, представляется возможным синтезировать, например, буквенную, цифровую или мнемоническую информацию с одновременным преобразованием ее в электрическом виде.

Применение описанных явлений позволяет создать принципиально новые устройства отображения информации ($8-10$), обладающие уникальными свойствами, главные из которых — возможность восприятия информации в ярко освещенных помещениях, собственная память, и, как следствие, высокая экономичность, низкие напряжения срабатывания (1–2 в), высокая надежность. Области применения устройств подобного рода могут простирались от электронных наручных часов до малокадровых накопительных телевизионных систем при соответствующих конструктивных исполнениях.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
20 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Norin, A. Magneli, Naturwiss., B. 47, 354 (1960). ² А. И. Манаков, О. Н. Есин, Б. М. Лепинский, ДАН, т. 142, № 5, 1124 (1962). ³ C. Brauer, Zs. anorg. Chem., B. 256, 10 (1948). ⁴ G. W. Brindley, Index to the X-ray Powder Data File, 1958. ⁵ М. Я. Фукс, Л. И. Гладких, Зав. лаб., т. 31, 978 (1965). ⁶ Д. М. Васильев, Зав. лаб., т. 31, 972 (1965). ⁷ W. K. Chen, R. A. Swalew, J. Phys. and Chem. Solids, v. 27, № 1, 57 (1966). ⁸ Ю. И. Малюк, Авт. свид., № В 706, 1963. ⁹ Ю. И. Малюк, А. В. Зелинский, Авт. свид. № В 707, 1963. ¹⁰ Ю. И. Малюк, В. Г. Шидновский, А. В. Зелинский, Японск. пат. № 542802, 1966; англ. пат. № 1152024, 1966; канадск. пат. № 822344, 1966, пат. США № 3500392, 1970.