

04,12,13

Структурные и морфологические трансформации нанокристаллов BaTiO_3 в тонких слоях боратных оксидных стекол

© В.В. Кедров, И.М. Шмытько

Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: shim@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 28 июля 2014 г.)

Методами рентгеновской дифрактометрии и электронной сканирующей микроскопии изучено влияние тонких слоев ($2\text{--}15\ \mu\text{m}$) расплавов некоторых оксидных стекол на нанокристаллиты BaTiO_3 . Показано, что расплавы свинцово-боратных и натриево-боратных стекол приводят к растворению нанокристаллитов BaTiO_3 и последующей кристаллизации в стекле уже титаната свинца и соответственно титаната натрия (Na_2TiO_3). Обнаружено сильное ориентирующее влияние тонких слоев расплавов этих стекол на кристаллиты вновь синтезированных из титаната бария соединений PbTiO_3 и Na_2TiO_3 . Результатом ориентирующего действия этих слоев стекла является образование ярко выраженной текстуры кристаллитов полученных перовскитов с осями текстуры вдоль направлений $[100]$ и $[001]$, параллельных нормали к подложке для титаната свинца, и ориентации плоскостей типа $(21\bar{1})$ поверхности пленки для натрий титанового оксида.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований Института физики твердого тела РАН.

1. Введение

Настоящий период физики твердого тела характеризуется углубленным изучением наноскопического состояния. На настоящий момент основные физические аспекты наноскопического состояния практически изучены, однако внедрение исследований в практику технического использования реально только начинается. Нами в этом направлении методами рентгеновской дифрактометрии и электронной сканирующей микроскопии были исследованы структурные и морфологические особенности кристаллов ортоборатов иттрия и лютеция, образующихся в тонких слоях ($2.5\text{--}20\ \mu\text{m}$) растворов-расплавов свинцово-боратных оксидных стекол при взаимодействии наноразмерных порошков оксидов иттрия и лютеция с борным ангидридом [1]. Было обнаружено ориентирующее влияние тонких слоев растворов-расплавов некоторых свинцово-боратных оксидных стекол на морфологию кристаллитов полученных ортоборатов, приводящее к образованию ярко выраженной текстуры вдоль нормали к подложке и изотропно ориентированных в плоскости подложки. Оказалось, что такая текстура в расположении кристаллитов приводит к высокой прозрачности полученных стеклокристаллических композиций. Измеренные при возбуждении рентгеновским излучением ($30\ \text{keV}$) и гамма квантами от источника Cs^{137} ($661\ \text{keV}$) люминесцентные и сцинтилляционные характеристики полученных стеклокристаллических материалов, активированных ионами Ce^{3+} , показали прекрасные характеристики по интенсивности и времени высвечивания. Это позволяет рассматривать их как возможные эффективные детекторы радиационного излучения.

Естественным продолжением подобных исследований является изучение кристаллических систем, функциональные свойства которых в значительной степени определяются текстурой кристаллической фазы. Такими объектами могут стать сегнетоэлектрические пленки для использования в высокочастотных конденсаторах. Известно, что сегнетоэлектрики обладают аномально высокой диэлектрической восприимчивостью (см., например, [2–5]), что обеспечивает миниатюризацию конденсаторов, стабильные характеристики при больших частотах переключений, необходимых в современной электронике. Обычно для конденсаторов используются сегнетоэлектрические керамики, направление оси спонтанной поляризации в которых имеет форму сферы. Получение систем с ориентационно-выделенной осью спонтанной поляризации будет приводить к повышению эксплуатационных характеристик таких конденсаторов. В настоящей работе предпринята попытка получения таких поляризационно ориентированных пленок посредством внедрения наноскопических порошков титаната бария (BaTiO_3) в раствор-расплав свинцово-боратных и натриево-боратных стекол. Далее описаны особенности структурных трансформаций и морфология полученных сегнетоэлектрических пленок.

2. Экспериментальная часть

В качестве стеклообразующих сред были использованы стекла разных химических составов и плотностей: низкоплотное натриево-боратное стекло состава $5.3\ \text{mol.}\% \text{Na}_2\text{O}\text{--}94.7\ \text{mol.}\% \text{B}_2\text{O}_3$ и более плотное свинцово-боратное стекло состава

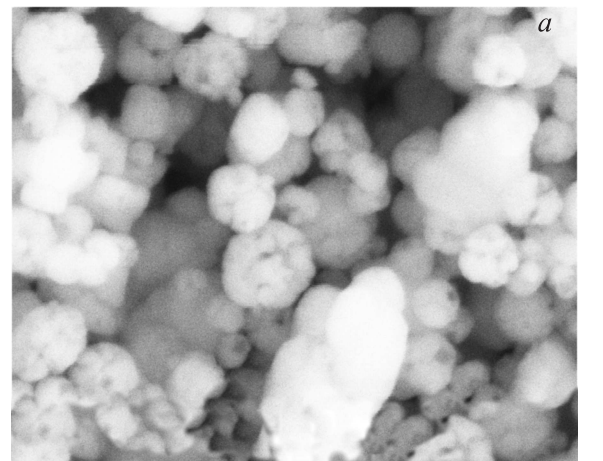
40.8% PbO–59.2% B₂O₃ (здесь и далее составы стекол приведены в mol.%). Компоненты стекол брались в виде соединений NaNO₃, H₃BO₃, PbO. Чистота всех использованных реагентов была марки „ОСЧ“. В качестве наполнителя использовались нанокристаллический порошок титаната бария с размером частиц ~ 30 nm и микрокристаллический порошок титаната свинца с размером частиц 5 μm, массовая доля которых в стекле составляла 7–10%. Компоненты стекла совместно с нанопорошком титаната бария тщательно перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта. После испарения растворителя полученную смесь переносили в керамический тигель и отжигали при температуре 500–600°C в течение 5–7 min. В процессе такой термообработки происходило удаление из смеси реакционных газов и плавление борного ангидрида. Продукт этой стадии представлял собой пористую стекловидную массу, которую далее истирали в агатовой ступке. В результате получали композит в виде тонкого порошка, который далее суспендировали в спирте при помощи ультразвука и осаждали центрифугированием на подложки размером 2 × 2 см, изготовленные из монокристаллического оксида алюминия (сапфира) или из металлического циркония.

Количество осажденного на подложки порошка определялось взвешиванием с точностью 0.1 mg и составляло 2–20 mg/cm². Завершающей стадией приготовления стеклокристаллического образца был отжиг находящегося на подложке порошка при температурах 600–1000°C в течение 0.5–2 h. В результате такого отжига на подложке образовывалась стекловидная прозрачная пленка.

Изучение фазового состояния синтезированных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре D500 (Siemens). Использовалось монохроматизированное CuK_α-излучение. Морфологию и химический состав полученных образцов контролировали с помощью сканирующего электронного микроскопа SUPRA 50VP.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены SEM-изображение наночастиц BaTiO₃ исходного порошка и его дифракционный спектр, а на рис. 2 показан дифракционный спектр тонкого слоя стеклокристаллического композита, полученного при отжиге исходной шихты, содержащей 10 wt.% порошка BaTiO₃, при температуре 700°C в течение 30 min. Сравнение этого спектра со спектром исходного нанопорошка показывает, что он не соответствует структуре титаната бария, а характерен для титаната свинца, находящегося в тетрагональной фазе [6]. Как следует из штрих-диаграммы тетрагональной фазы титана свинца, три пары рефлексов относятся к базисным отражениям: (001) и (100) для первой пары, (101) и (110) для второй пары и (002) и (200) для третьей пары. Отсутствие других рефлексов, характерных для порошка титаната свинца, характеризует полученный стеклокристалличе-



100 μm

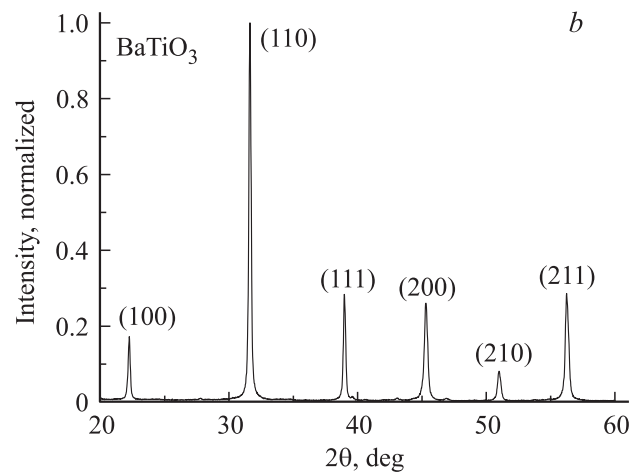


Рис. 1. *a* — SEM-изображение исходного нанопорошка BaTiO₃; *b* — его дифракционный спектр.

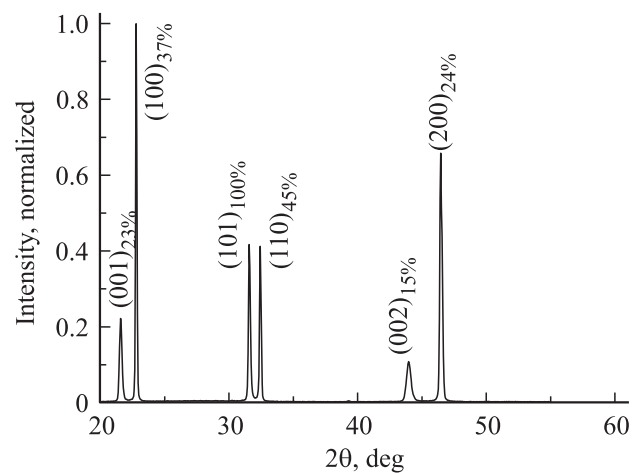


Рис. 2. Дифрактограмма порошка BaTiO₃ в тонком слое стекла 40.8PbO–59.2%B₂O₃. $T_{\text{анн}} = 700^\circ\text{C}$, время отжига — 30 min. В процентах показана интенсивность рентгеновских рефлексов эталонного микропорошка титаната бария из базы данных PDF-2, карточка № 00-005-0626.

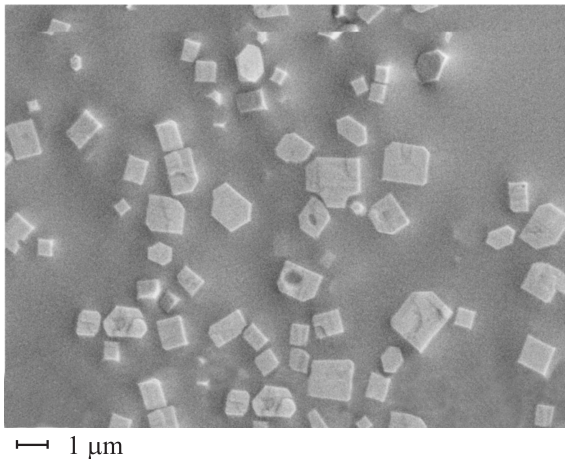


Рис. 3. SEM-изображение результирующего состояния, полученного отжигом исходного нанокристаллического порошка BaTiO₃ в тонком слое стекла 40.8% PbO–59.2%B₂O₃. $T_{\text{ann}} = 700^{\circ}\text{C}$, время отжига — 30 min.

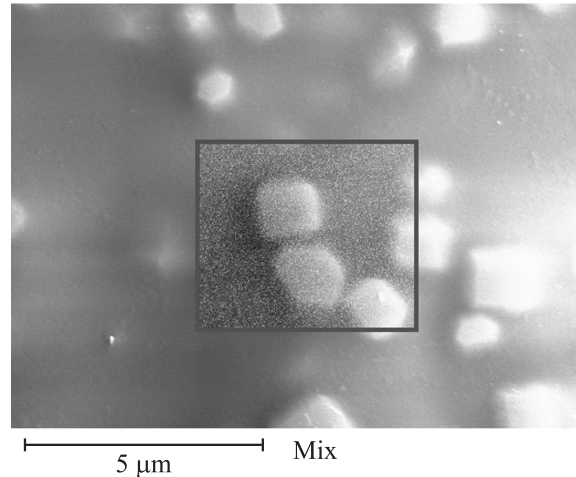


Рис. 4. SEM-изображение результирующего состояния полученных кристаллитов PbTiO₃ в Ва–La-излучении.

ский композит как высоко текстурированный материал с четырьмя осями текстуры, нормальных плоскости подложки, а именно осями [001], [010], [101] и [110]. Только два из этих направлений имеют составляющие спонтанной поляризации P_s на нормаль к плоскости подложки. Это [001] и [101].

Исчезновение кристаллической фазы титаната бария и появление новой фазы PbTiO₃ подтверждается и данными сканирующей электронной микроскопии. На рис. 3, где показано SEM-изображение кристаллитов полученной фазы в стекле, наглядно видно, что вместо исходного нанокристаллического порошка BaTiO₃ с размером частиц ~ 30 nm образовались пластинки титаната свинца PbTiO₃ размером в несколько микрометров с развитой поверхностью, параллельной плоскости полученной стеклокристаллической пленки. Появление новой кристаллической фазы PbTiO₃ при отжиге стекла, по-видимому, можно объяснить диссоциативным растворением исходных наночастиц титаната бария в расплаве стекла и последующим взаимодействием образовавшихся анионов TiO₃²⁻ с катионами Pb²⁺. Ионы Ba²⁺ при этом, занимая места ионов Pb²⁺, становятся компонентами стекла, изменяя его исходный состав на (0.598PbO + 0.092BaO)–B₂O₃. Это предположение подтверждает SEM-изображение, полученное в Ва–La-излучении (см. рис. 4), из которого следует, что барий распределен во всей обзорной области стекла и вне микрочастиц титаната свинца. При этом следует допустить, что соединение PbTiO₃ плохо растворимо в стеклянной матрице, обогащенной ионами бария, и поэтому оно выпадает в виде микрокристаллов. Для проверки этого допущения изучалось поведение микрокристаллов PbTiO₃ в расплаве стекла состава 40.8% PbO–59.2% B₂O₃. Из рис. 5, где показан дифракционный спектр исходного порошка титаната свинца, видно присутствие всех от-

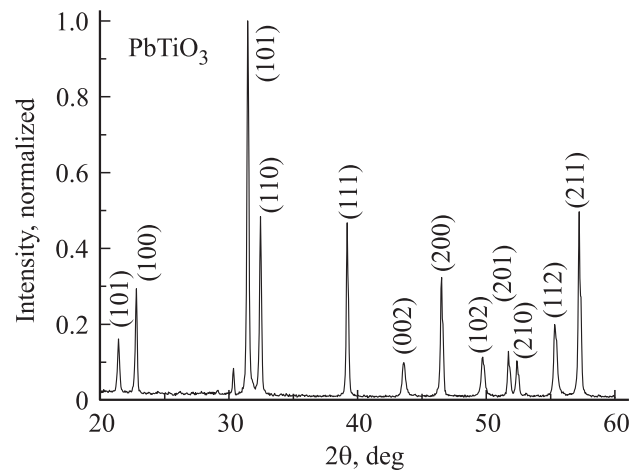


Рис. 5. Дифрактограмма исходного порошка PbTiO₃.

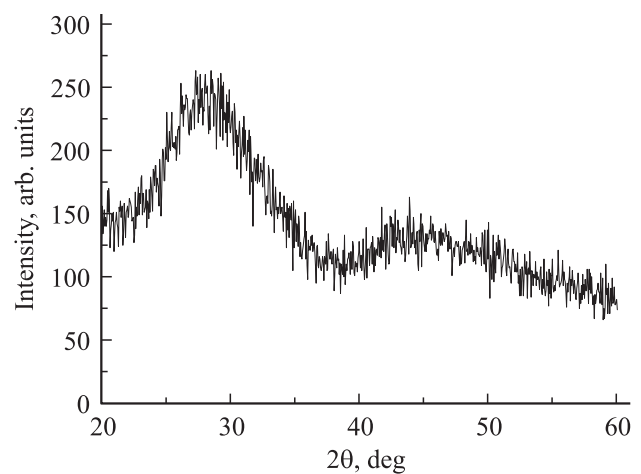


Рис. 6. Дифрактограмма микропорошка PbTiO₃ в тонком слое стекла 40.8 PbO–59.2% B₂O₃, отожженного при $T_{\text{ann}} = 550^{\circ}\text{C}$ в течение 30 min.

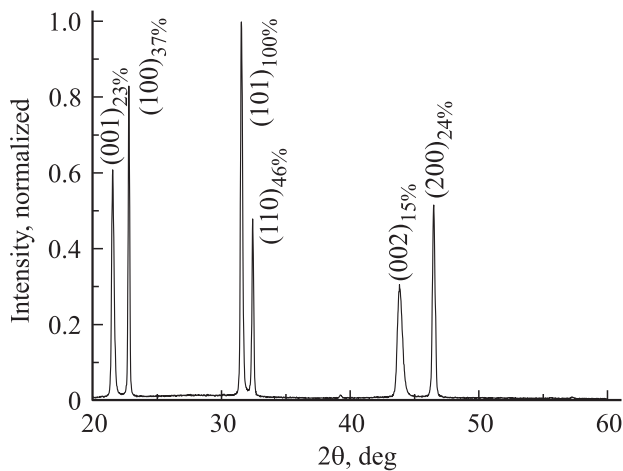


Рис. 7. Дифрактограмма PbTiO_3 в тонком слое стекла 40.8% PbO –59.2% B_2O_3 . $T_{\text{ann}} = 800^\circ\text{C}$, время отжига — 4 h.

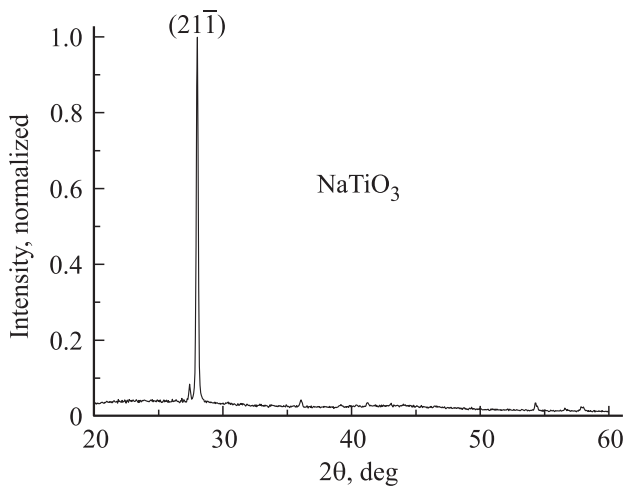


Рис. 8. Дифрактограмма нанопорошка BaTiO_3 в тонком слое стекла 5.3% Na_2O –94.7% B_2O_3 . $T_{\text{ann}} = 800^\circ\text{C}$, время отжига — 3.2 h.

ражений в соответствии со штрих-диаграммой и базы данных PDF-2. На рис. 6 показан дифракционный спектр образца, полученного после отжига шихты, содержащей 10% порошка титаната свинца, при температуре 550°C в течение 30 min. Галообразный характер этого спектра наглядно свидетельствует об отсутствии кристаллов PbTiO_3 в свинцово-боратном стекле, т. е. об их растворении, причем повышение температуры отжига не приводило к какой-либо последующей кристаллизации. Эти факты дают основание предположить, что растворяющая способность расплава свинцово-боратного стекла 40.8% PbO –59.2% B_2O_3 по отношению к титанату свинца сильно уменьшается даже при частичной замене ионов свинца на ионы бария (в нашем случае эта замена составила не более 13–15 at.%.)

Как говорилось выше, в накопителях заряда в основном используются сегнетоэлектрические керамики,

характеризующиеся сферической формой направления оси спонтанной поляризации. Системы с ориентационно-выделенной осью спонтанной поляризации будут обладать повышенными эксплуатационными характеристиками. В данной работе было установлено, что дополнительные отжиги полученных стеклокристаллических пленок с титанатом свинца при более высоких температурах и в течение более продолжительного времени позволяют значительно улучшить текстурные характеристики с позиции увеличения доли „правильно“ ориентированных кристаллитов. На рис. 7 приведен дифракционный спектр, полученный после дополнительного отжига образца при температуре 800°C в течение 4 h. Видно, что произошла значительная перекачка ориентаций [100], [101] и [110] в ориентацию вдоль оси спонтанной поляризации [001].

С учетом необычных „трансформаций“ нанокристаллов титаната бария в свинцово-боратном расплаве в титанат свинца представляло интерес провести подобные исследования, используя стекло, не содержащее свинца. Аналогично предыдущим процедурам в расплаве натрий-боратного стекла состава 5.3% Na_2O –94.7% B_2O_3 был диспергирован нанопорошок титаната бария при температуре 800°C . На рис. 8 показан дифракционный спектр полученного стеклокристаллического материала с явно выраженной текстурой, характеризующейся наличием только одного дифракционного рефлекса. Что касается фазового содержания полученного материала, то он может быть уверенно отнесен к моноклинной модификации Na_2TiO_3 ($a = 9.064 \text{ \AA}$, $b = 6.457 \text{ \AA}$, $c = 5.54 \text{ \AA}$, $\beta = 97.923^\circ$, PDF-2, карточка № 00-037-0346 [6]). Единственный сильный рефлекс в этом случае отображает ориентацию кристаллитов, параллельных плоскости $(21\bar{1})$. Можно было бы предположить, что мы имеем дело с текстурой одной из компонент закладки стекла, а именно Na_2O (Sp. Gr. $Fm\bar{3}m$, $a = 5.55 \text{ \AA}$, PDF-2, карточка № 00-003-1074). Однако в этом случае отсутствие отражений от внедренного нанопорошка титаната бария указывает на его растворение в матрице натрий боратного стекла, как и в случае свинцово-боратного раствора-расплава.

4. Заключение

Обнаружено химическое взаимодействие между нанокристаллическим порошком титаната бария и компонентами свинцово-боратного или натрий-боратного стекла, приводящее к образованию ориентированных кристаллов титаната свинца или натрий титанового перовскита. Проведенные исследования показали, что, используя разрабатываемую нами методику синтеза кристаллов в тонких слоях растворов-расплавов оксидных стекол, можно получать ориентированные кристаллические структуры, в том числе и некоторых сегнетоэлектриков. Поскольку ранее нами было обнаружено ориентирующее влияние тонких слоев оксидных боратных стекол

на нано- и микрокристаллы ортоборатов иттрия и лютеция [1], можно признать универсальность этой методики для получения ориентированных стеклокристаллических материалов.

Список литературы

- [1] V.V. Kedrov, I.M. Shmytko, S.Z. Shmurak, E.A. Kudrenko, N.V. Klassen. *J. Mater. Res.* **27**, 2116 (2012).
- [2] M.E. Lines, A.V. Glass. *Principles and Application of Ferroelectrics and related materials*. Clarendon Press, Oxford. (1977). 736 p.
- [3] И.С. Желудев. *Основы сегнетоэлектричества*. Атомиздат. М. (1973). 472 с.
- [4] Э.В. Бурсиан. *Нелинейный кристалл титанат бария*. Наука. М. (1974). 296 с.
- [5] J.C. Burfoot. *Ferroelectrics. An Introduction to the Physical Principles*. Princeton, New Jersey, Toronto (1967). 352 P.
- [6] PDF-2 Database. JCPDS-ICDD (International Centre for Diffraction Data) (2000).