

МАТЕРИАЛЫ

УДК 621.315.612

МОРФОЛОГИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЛЕНОК ОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ БАРИЕМ И СТРОНЦИЕМ, ФОРМИРУЕМЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМТЭКВОН КИМ¹, Н.В. ГАПОНЕНКО¹, Е.А. СТЕПАНОВА¹, С.В. ГУСАКОВА²

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

²Белорусский государственный университет
просп. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь

Поступила в редакцию 9 апреля 2008

В работе исследовалась возможность синтеза пленок титаната бария-стронция, перспективных для диэлектрических болометров, с использованием золь-гель метода. Для синтеза золь-гелей использовались тетраэтоксититан $Ti(OC_2H_5)_4$ или тетрабутоксититан $Ti(OC_4H_9)_4$. Пленки ксерогелей оксида титана, легированные барием и стронцием с соотношением бария и стронция 60:40, формировали методом центрифугирования на кремнии с последующей сушкой и высокотемпературной обработкой до температуры 720°C. Обсуждаются влияния состава золя на морфологию и кристаллическую структуру пленок. Методом рентгеновской дифракции обнаружена фаза перовскита титаната бария-стронция в пленках, полученных из золь-гелей с использованием тетрабутоксититана.

Ключевые слова: титанат бария-стронция, золь-гель синтез, диэлектрический болометр.

Введение

В последние годы проводятся интенсивные исследования по разработке технологии формирования сегнетоэлектрических пленок титаната бария-стронция для использования в пироэлектрических приемниках [1]. В них при воздействии ИК-излучения меняется спонтанная поляризация или диэлектрическая проницаемость чувствительного конденсаторного элемента [2]. Пленки титаната бария-стронция формируют методами вакуумного напыления [3–5], импульсного лазерного осаждения [6–8] или химического осаждения из паровой фазы металлоорганических соединений [9], но такие методы сложны и требуют дорогостоящего оборудования.

Представляет интерес формирование пленок титаната бария-стронция золь-гель методом [10–12]. Использование золь-гель метода обеспечивает возможность точного управления соотношением компонентов получаемого вещества на молекулярном уровне, получения многокомпонентных оксидных соединений с точным соблюдением стехиометрического соотношения элементов при низкой температуре синтеза.

Существенно, что метод обладает низкой себестоимостью и не требует дорогостоящего вакуумного оборудования. На сегодняшний день имеется лишь незначительное количество публикаций по синтезу пленок титаната бария-стронция золь-гель методом. Представляет ин-

терес исследование возможности применения различных реагентов в золь-гель синтезе пленок титаната бария-стронция.

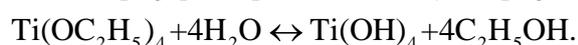
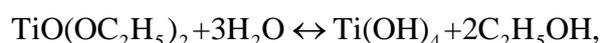
В данной работе исследовалась возможность синтеза пленок оксида титана, легированных барием и стронцием, из растворов на основе тетраэтоксититана, успешно применяемого ранее для формирования люминофоров видимого и ближнего ИК-диапазона [13], а также тетрабутоксититана.

Методика эксперимента

Были приготовлены золи оксида титана двух групп, содержащие барий и стронций, с использованием в качестве исходных компонентов тетраэтоксититана и тетрабутоксититана.

Золь оксида титана первой группы получали путем растворения тетраэтоксититана в этиловом спирте.

В результате реакции гидролиза тетраэтоксититана с водой, содержащейся в этиловом спирте (~4% об.), образовался осадок белого цвета — гидрат двуокиси титана — согласно реакциям [13, с. 62]:



Выпавший в результате гидролиза осадок $\text{Ti}(\text{OH})_4$ был переведен в коллоидную форму путем добавления концентрированной соляной или азотной кислоты до достижения рН раствора, равного 1.

рН раствора необходимо довести до 1, так как образующийся в результате гидролиза гидрат двуокиси титана начинает осаждаться уже при рН=1,5 [14].

Для приготовления раствора стронция в качестве исходного компонента брали соль азотнокислого стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, которую растворяли в водно-спиртовом растворе с соотношением спирт:вода 6:1, затем по капле добавлялась концентрированная соляная кислота до рН=1.

Для приготовления раствора бария в качестве исходных компонентов использовали уксуснокислый барий $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, нитрат бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и хлорид бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и также доводили рН раствора до 1.

Для приготовления золя титаната бария-стронция с мольным соотношением катионов $\text{Ba}:\text{Sr}:\text{Ti}=0,6:0,4:1,0$ использовали 1 мл золя TiO_2 , в который добавляли рассчитанное количество раствора стронция, после чего раствор тщательно перемешивали. Затем в полученный золь, содержащий титан и стронций, добавлялся по капле один из четырех растворов уксуснокислого бария, содержащего требуемое стехиометрическое количество $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, но с разной степенью разбавления.

Состав используемых растворов приведен в таблице. В каждый раствор по капле добавляли соляную кислоту до рН=1.

Соотношение воды и спирта в растворе бария

№	Вода, мл	Спирт, мл
1	2	1
2	1	1
3	0,5	1
4	2	2

На этой стадии золь-гель синтеза осуществлялся визуальный контроль приготовленных растворов.

Вторую группу зольей титаната бария-стронция получали из тетрабутоксититана $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, с использованием уксуснокислых солей бария и стронция. Золь оксида титана получали путем растворения тетрабутоксититана в бутиловом спирте. Для получения раствора, содержащего барий-стронций в соотношении 60:40, рассчитанное количество $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и

$\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в уксусной кислоте с кипячением при температуре 100°C в течение 30 мин. После охлаждения раствор бария–стронция смешивали с золей оксида титана. Затем в золь добавляли несколько мл ацетилацетона в качестве стабилизатора.

pH полученного раствора был <1 . Полученные золи использовались для формирования пленок ксерогелей методом центрифугирования с последующей термообработкой.

Сформированные пленки анализировались методами растровой электронной микроскопии, энерго-дисперсионного микроанализа и рентгеновской дифракции.

Результаты и их обсуждение

При использовании тетраэтоксититана и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в растворах образовывался осадок и сформировать золи не удалось.

При использовании уксуснокислого бария в золях № 2 и № 3 (таблица), содержащих меньшее количество воды, осадок образовывался сразу после их приготовления, причем наибольшее количество осадка наблюдалось в золе № 3. При этом золи № 1 и № 4 сохраняли прозрачность в течение 3–4 ч и использовались для нанесения пленок.

На наш взгляд, образование осадка обусловлено низкой растворимостью азотнокислого бария, который образуется в растворе в присутствии ионов NO_3^- :



Растворимость нитрата бария в 8 раз ниже растворимости уксуснокислого бария [14]. По-видимому, при наличии достаточного количества воды (золи № 1 и № 4), содержащейся в общем объеме золя титаната бария–стронция, обеспечивается растворимость формируемого в золе нитрата бария.

Полученные золи № 1 и № 4 использовались для формирования пленок. Перед нанесением золя подложки монокристаллического кремния обезжиривали раствором хромовой кислоты, затем промывали водой и спиртом. Пленки формировали при скорости центрифугирования 2500 об/мин длительностью 30 с. После центрифугирования сформированные пленки подвергались сушке при температуре 200°C в течение 30 мин.

Для рентгеновского анализа были приготовлены пленки, состоящие из пяти слоев, формируемых последовательно с помощью центрифугирования и сушки. После этого пленки подвергались окончательной термообработке длительностью 30 мин при 720°C .

На рис. 1 приведены снимки пленок, сформированных из золя № 1, полученные с помощью растрового электронного микроскопа. Также приведены аналогичные изображения для пленок, полученных из золя и № 4.

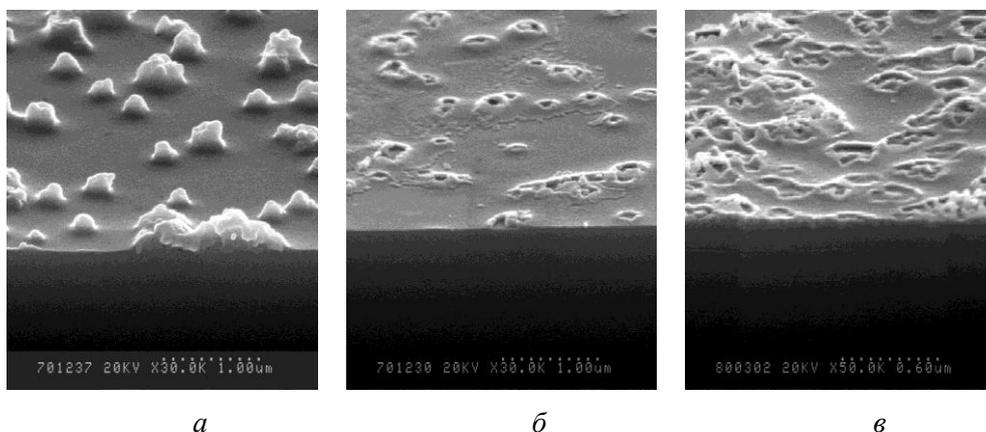


Рис. 1. РЭМ-изображения пленок $[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, полученных из золя № 1: *а* — однослойной после сушки при температуре 200°C в течение 30 мин; *б* — однослойной после термообработки при температуре 720°C в течение 30 мин; *в* — пяти-слойной после термообработки при температуре 720°C в течение 30 мин

На рис. 2 приведены результаты энерго-дисперсионного микроанализа однослойной пленки.

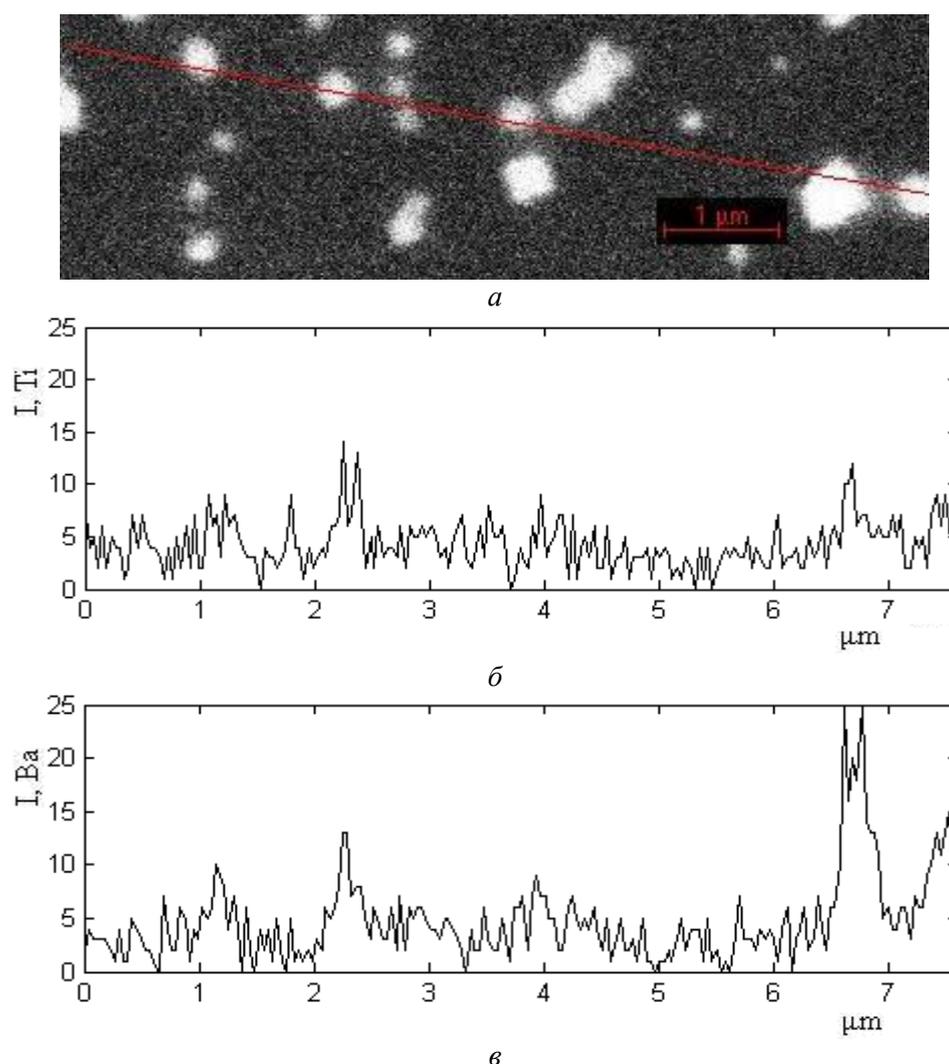


Рис. 2. Результаты анализа элементов вдоль линии сканирования однослойной пленки: *a* — область сканирования; *б* — интенсивность K_{α} Ti, *в* — интенсивность L_{α} Ba.

На спектре не удается выделить линию стронция, так как она полностью перекрывается полосой кремния, вызванной возбуждением в подложке. Проведенный элементный анализ указывает, что для наблюдаемых в микроскоп неоднородностей характерно резкое увеличение количества бария по отношению к титану. На рентгеновском анализе детектировались только дифракционные линии подложки кремния.

Таким образом, первая группа золь оказалась непригодной для формирования сплошной однородной пленки титаната бария-стронция, что обусловлено, на наш взгляд, в первую очередь образованием плохо растворимых солей бария в золе при центрифугировании, сопровождаемом испарением воды и спирта.

Значительное улучшение качества пленок достигается при использовании золя второй группы, содержащего тетрабутоксититан, уксуснокислый барий и уксуснокислый стронций. Центрифугирование золя позволяет формировать визуально однородные пленки. Для рентгеновского анализа были сформированы пленки, состоящие из семи последовательно сформированных слоев с окончательной термообработкой при температуре 720°C длительностью 30 мин.

На рис. 3 приведены снимки пленок, полученных с помощью растрового электронного микроскопа. Толщина пленки, состоящей из семи слоев, составляет 0,3 мкм. Дифрактограмма такой пленки приведена на рис. 4.

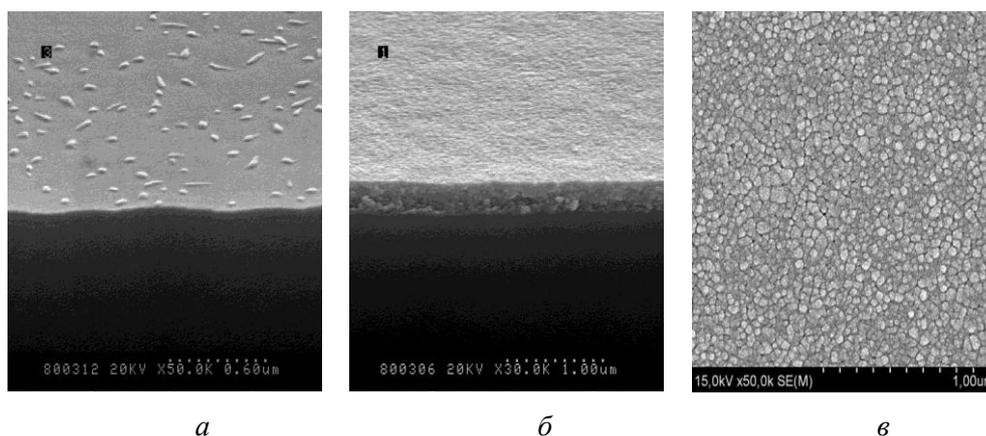


Рис. 3. РЭМ-изображения пленок $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4\text{-Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$: *a* — однослойной после сушки при температуре 200°C в течение 30 мин; *б, в* — семислойной и после термообработки при температуре 720°C в течение 30 мин

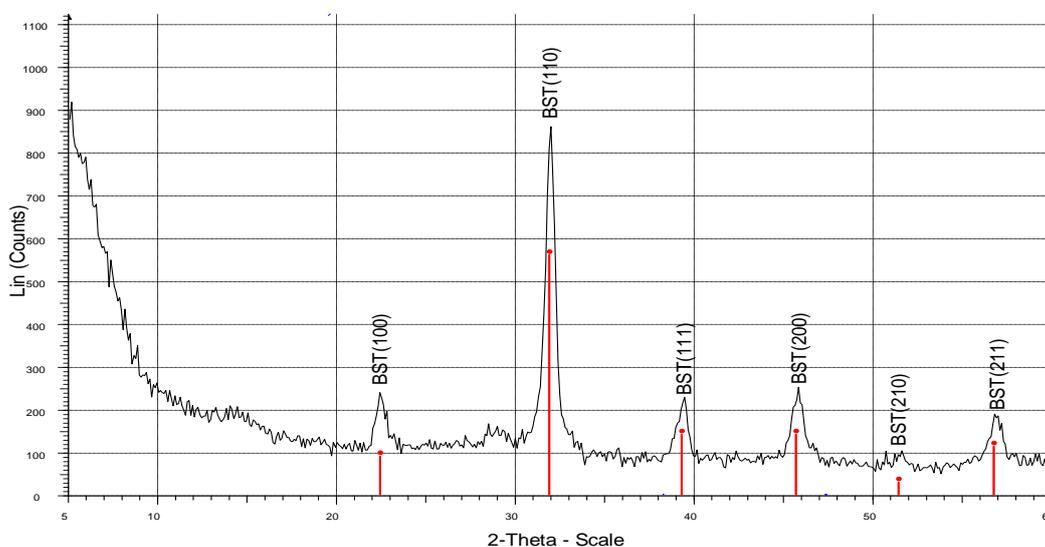


Рис. 4. Дифрактограмма пленки титаната бария-стронция после термообработки при температуре 720°C.

На дифрактограмме видны отчетливые линии кристаллической фазы. Все наблюдаемые линии по положению и относительной интенсивности совпадают с известными стандартами для структуры перовскита $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ (PDF Card No. 00-034-0411).

На рис. 5 приведены результаты энерго-дисперсионного микроанализа семислойной пленки.

Таким образом, использование золя второй группы, состоящего из тетрабутоксититана, уксуснокислого бария и уксуснокислого стронция, позволяет формировать пленку титаната бария-стронция с кристаллической фазой перовскита.

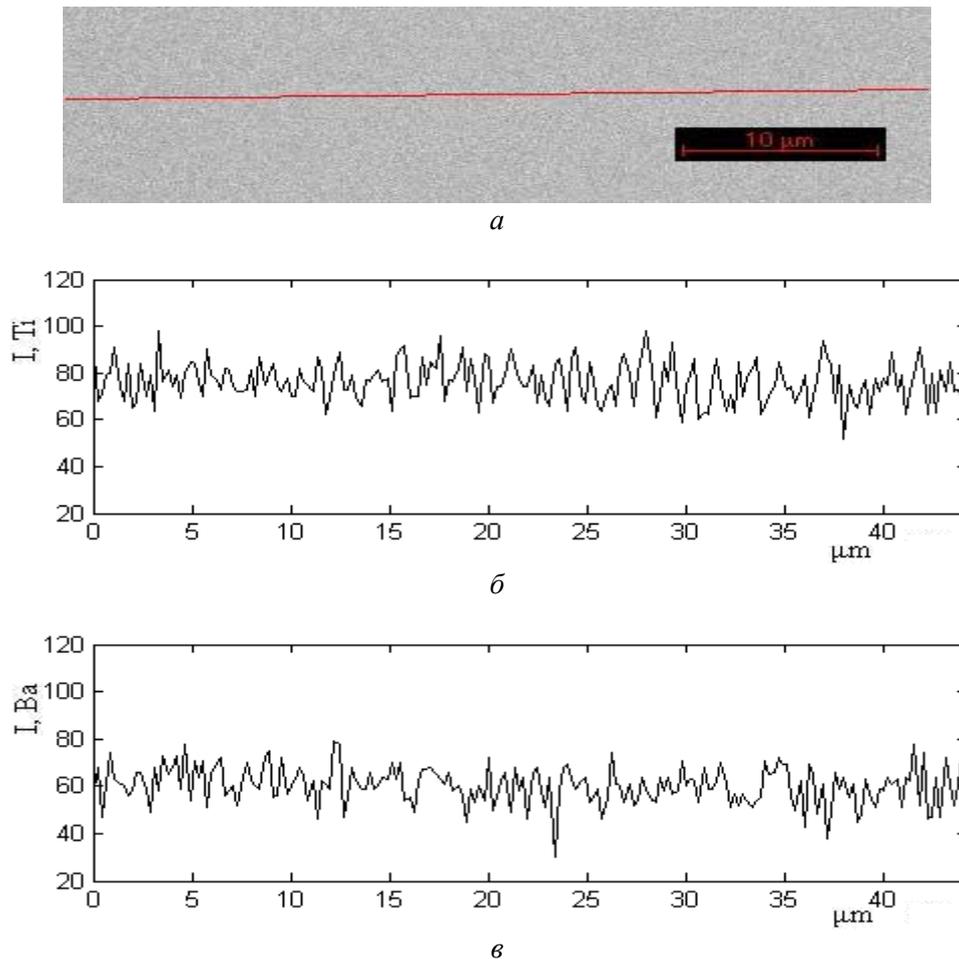


Рис. 5. Результаты анализа элементов вдоль линии сканирования семислойной пленки:
a — область сканирования, *б* — интенсивность K_{α} Ti, *в* — интенсивность L_{α} Ba.

Заклучение

Предложена лабораторная технология формирования пленок титаната бария-стронция с кристаллической фазой перовскита после термообработки при температуре 720°C с использованием золь-гель метода. Обнаружено, что для достижения однородного покрытия монокристаллического кремния пленкой титаната бария-стронция целесообразно синтезировать золь оксида титана на основе тетрабутоксититана и уксуснокислых солей бария и стронция. На наш взгляд, дальнейшее развитие метода формирования пленок титаната бария-стронция будет способствовать развитию технологии формирования неохлаждаемых диэлектрических болометров, обладающей низкой себестоимостью.

MORPHOLOGY AND CRYSTAL STRUCTURE OF SOL-GEL DRIVEN TITANIUM OXIDE FILMS, MODIFIED WITH BARIUM AND STRONTIUM

TAEKWON KIM, N.V. GAPONENKO, E.A. STEPANOVA, S.V. GUSAKOVA

Abstract

In the paper we investigated the possibility of synthesis the barium strontium titanate films, which are promising for dielectric bolometers, with sol-gel method. The precursor solution with Ba and Sr ratio 60:40 was prepared by sol-gel synthesis using titanium alkoxides. Tetraethyltitanate

Ti(OC₂H₅)₄ and tetrabutyltitanate Ti(OC₄H₉)₄ were used separately as the precursors for sol-gel synthesis. Barium strontium titanate xerogel films with barium and strontium ratio 60/40 were deposited on silicon substrate by spin-on technique followed by drying and high temperature annealing at the temperature 720°C. Influence of precursors and content of sol on film morphology and crystal structure is discussed. X-ray diffraction analysis revealed observation of perovskite phase of barium-strontium titanate for the films fabricated from sol of tetrabutyltitanate.

Литература

1. Noda M. // Sensor Letters. 2005. Vol. 3, N 3. P. 194–205.
2. Noda M., Zhu H., Xu H., et al. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2001. Vol. 655. P. 1–6.
3. Pervez N.K., Hansen P.J., York R.A. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85, N 19. P. 4451–4453.
4. Taylor T.R., Hansen P.J., Acikel B., et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80, N 11. P. 1978–1980.
5. Liu C.H., Wu J.-M. // Electrochemical and Solid-State Letters. 2006. Vol. 9, N 2. G 23–G26.
6. Lookman A., Bowman R.M., Gregg J.M., et al. // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 96, N 1. P. 555–562.
7. Lu S.G., Zhu X.H., Mak C.L., et al. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 82, N 17. P. 2877–2879.
8. Craciun V., Singh R.K. // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76, N 14. P. 1932–1934.
9. Lee J.-H., Rhee S.-W. // Electrochemical and Solid-State Letters. 2001. Vol. 4, N 1. F1–F2.
10. Wodecka-duś B., Lisińska-czekaj A., Orkisz T., et al. // Materials Scien-Poland. 2007. Vol. 25, N 3. P. 791–799.
11. Vasiljev V.A., Vorotilov K.A., Yanovskaya M.I., et al. // J. of Sol-Gel Science and Technology. 1998. Vol. 13. P. 877–883.
12. Giridharan N.V., Jayavel R., Ramasamy P. // Cryst. Res. Technol. 2001. Vol. 36, N 1. P. 65–72.
13. Гапоненко Н.В. Пленки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в мезопористых матрицах. Минск. 2003. С. 136.
14. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 2. М., 1969. С. 400.