

УДК 538.958

Гамза Светлана ВикторовнаАмурский государственный университет
г. Благовещенск, Россия**Нещименко Виталий Владимирович**Амурский государственный университет
г. Благовещенск, Россия*E-mail:* vlta1y@mail.ru**Gamza Svetlana Viktorovna**Amur State University
Blagoveschensk, Russia**Neshchimenko Vitaly Vladimirovich**Amur State University
Blagoveschensk, Russia*E-mail:* vlta1y@mail.ru**РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОРОШКОВ ТИТАНАТА БАРИЯ,
ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ****RADIATION RESISTANCE OF BARIUM TITANATE POWDERS
PRODUCED BY THE SOL-GEL METHOD**

Аннотация. Проведен сравнительный анализ спектров диффузного отражения в области от 200 до 2500 нм и их изменений после облучения электронами с энергией 30 кэВ порошков титаната бария, полученных золь-гель методом и химически чистых промышленных порошков. Установлено, что концентрация центров наведенного поглощения в синтезированных порошках меньше по сравнению с химически чистыми промышленными порошками.

Abstract. A comparative analysis of the diffuse reflectance spectra in the range from 200 to 2500 nm and their changes after irradiation by 30 keV energy electrons of barium titanate powders obtained by the sol-gel method and chemically pure industrial powders is carried out. It has been established that the concentration of induced absorption centers in the synthesized powders is lower than in chemically pure industrial powders.

Ключевые слова: титанат бария, золь-гель метод, спектры диффузного отражения, облучение, электроны.

Key words: barium titanate, sol-gel method, diffuse reflectance spectra, irradiation, electrons.

DOI: 10.22250/20730268_2022_97_41

Введение

Большой интерес представляют исследования зависимости оптических свойств от характеристик фазового перехода соединений типа АВО₃, в том числе ВаТiО₃, которые могут использоваться в качестве пигментов термостабилизирующих покрытий. Одной из областей применения таких покрытий является космическая техника, поскольку излучение – единственный способ теплопередачи в условиях вакуума.

Порошки титаната бария в отличие от известных широко применяемых пигментов (ZnO, TiO₂, ZrO₂ и др.) для покрытий космических аппаратов и для бытовых красок обладают невысокой радиа-

ционной стойкостью. Но их применение привлекательно из-за наличия фазовых переходов в компонентах покрытий. Поэтому актуальной является задача создания термостабилизирующих покрытий на основе порошков-пигментов титаната бария, обладающих фазовыми переходами в заданной температурной области и высокой радиационной стойкостью.

Деградацию покрытий при облучении можно уменьшить осаждением наночастиц на поверхности зерен и гранул микропорошков [1-2]. Нами предлагается новый способ уменьшения концентрации радиационных дефектов за счет снижения концентрации собственных дорадиационных дефектов в кристаллической структуре титаната бария путем равномерного распределения ионов бария золь-гель методом.

Цель настоящей работы – проведение сравнительного анализа спектров поглощения в области 0.5-4 эВ и их изменений после облучения электронами порошков титаната бария, полученных золь-гель методом из ацетата бария и тетроиизопроксититана.

Эксперимент

Эталонные промышленные порошки BaTiO_3 имели степень чистоты 99,8% (CAS №12047-27-7). Для формирования ксерогеля титаната бария синтезируются золи титаната бария. Исходными компонентами золь-гелей являются ацетат бария $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ и тетроиизопроксититан $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$. В качестве растворителя используется уксусная кислота. Тетроиизопроксититан $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (50 мл) смешивается с уксусной кислотой (50 мл) до полного растворения. После этого к полученному раствору добавляется ацетат бария (6 г), перемешивается до полного растворения, в результате чего формируется устойчивый пленкообразующий золь. Золи наносятся методом центрифугирования со скоростью 2700 оборотов в минуту в течение 30 с на подложку монокристаллического кремния. После нанесения каждого слоя образцы подвергаются термообработке при температуре 200°C в течение 10 мин. Затем следует окончательная термообработка в течение 30 мин. при температуре 850°C.

Микрофотографии были получены на растровом электронном микроскопе OXFORD MX2600FE. Рентгеноструктурный анализ (РСА) осуществляли на рентгеновском дифрактометре Philips X'Pert PRO MRD ($V = 40$ кВ, $I = 40$ мА, $\text{CuK}\alpha = 1.5405$) методом Дебая – Шеррера. Определение фазового состава и расчет параметров ячейки производили в программе MDI Jade 5.0 XRD. Образцы для регистрации спектров диффузного отражения (ρ_λ) приготавливали прессованием порошков под давлением 1 МПа в подложке диаметром 17 мм, высотой 4 мм, со временем выдержки 2 мин. Облучение осуществляли в вакууме $2,5 \cdot 10^{-4}$ Па, флюенсом электронов $\Phi = 5 \cdot 10^{15}$ см⁻² с энергией $E = 30$ кэВ при плотности потока $\phi = 1 \cdot 10^{12}$ см⁻²с⁻¹. Спектры поглощения α_λ рассчитывали по измеренным в области 200-2500 нм спектрофотометром Perkin Elmer Lambda 950 (диаметр интегрирующей сферы 150 мм, шаг 5 нм/с) спектрам диффузного отражения (ρ_λ).

Результаты и обсуждение

Из полученных на растровом электронном микроскопе микрофотографий установлено (рис.1), что промышленные порошки титаната бария имеют средний размер частиц порядка 3-10 мкм. Поликристаллы синтезированных порошков, полученных золь-гель методом, имеют размер 10-100 нм. Рентгеноструктурный анализ показал (рис.2), что исследуемые синтезированные золь-гель методом порошки титаната бария имеют фазу как с тетрагональной симметрией кристаллической решетки пространственной группы $P4mm$, так и фазу с кубической симметрией кристаллической решетки с пространственной группой $Pm-3m$, что соответствует параэлектрической фазе. Известно, что структура $P4mm$ титаната бария обладает сегнетоэлектрической фазой, в которой может происходить возникновение спонтанной поляризации в кристалле, даже в отсутствии внешнего электрического поля. Промышленные порошки имели кубическую симметрию кристаллической решетки, что соответствует параэлектрической фазе. Элементарная ячейка представляет собой простую кубическую решетку и

включает 15 атомов. Катионы титана находятся в центрах кислородных октаэдров. Эти октаэдры связаны вершинами и образуют трехмерную сетку с кубической структурой, пустоты в которых заполнены катионами бария. Для тетрагональной фазы катионы титана упорядочены в позициях, сдвинутых на 0.1 \AA к одной вершине октаэдра TiO_6 по координатной трансляции с.

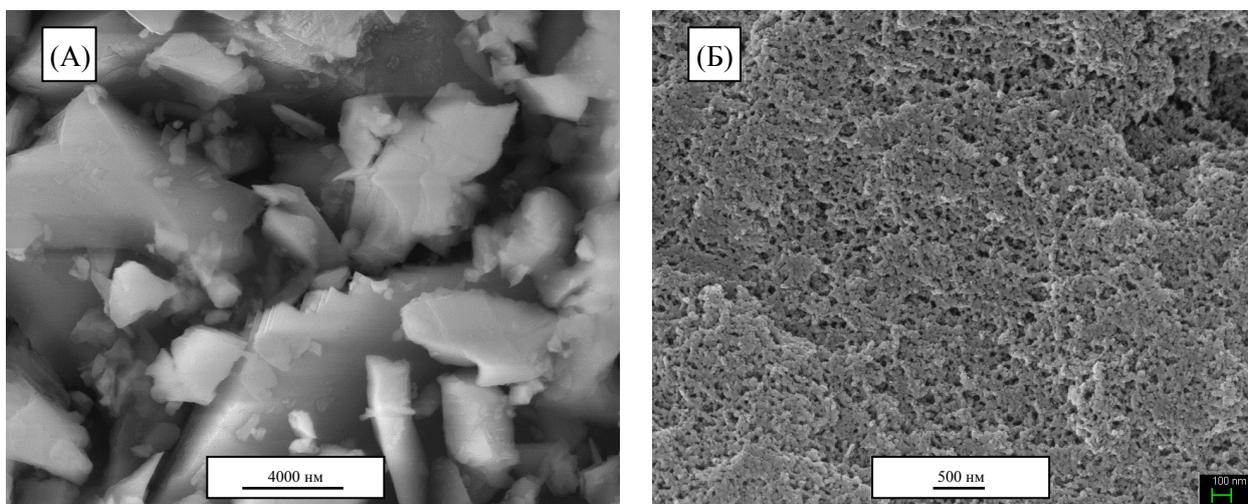


Рис. 1. Микрофотография промышленных (А) и синтезированных золь-гель методом (Б) порошков титаната бария.

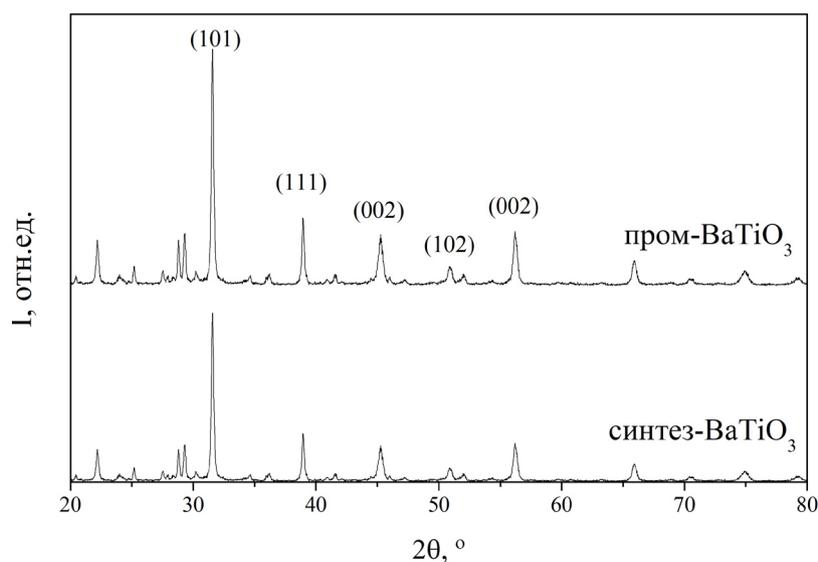


Рис. 2. Рентгенограмма промышленных и синтезированных золь-гель методом порошков титаната бария.

Из полученных спектров диффузного отражения следует (рис.3), что коэффициент отражения (ρ_λ) для промышленных и синтезированных порошков BaTiO_3 свыше 90 % – в области от 400 до 1200 нм. В ближней ИК-области регистрируются пики резкого уменьшения коэффициента отражения, которые обусловлены наличием хемосорбированных газов, поглощающих в этой области спектра. В промышленных порошках титаната бари такие пики выражены слабо. Вблизи значений 1190, 1430, 1780, 1940 и 2270 нм дают поглощение различные овертоны ОН-групп. В УФ-области регистрируется смещение края фундаментального поглощения в коротковолновую область. Для промышленных частиц увеличение коэффициента отражения имеет выраженный крутой подъем, а для синтезированных частиц такое изменение носит затяжной характер в длинноволновую область спектра.

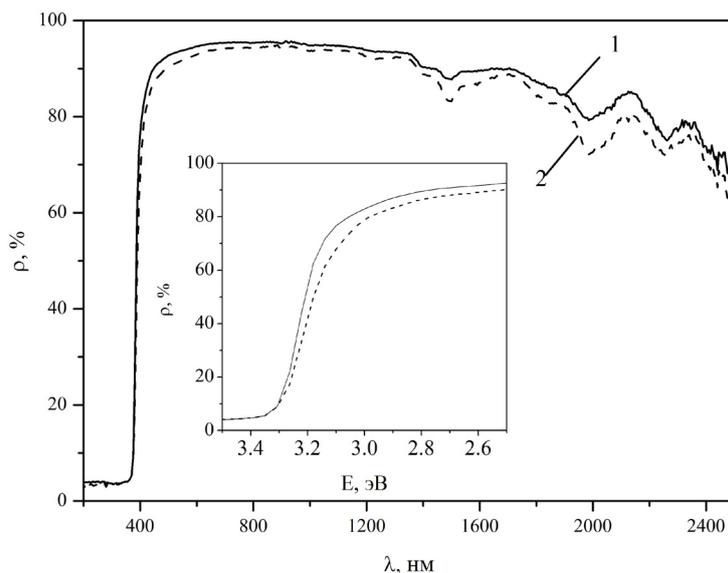


Рис. 3. Спектры диффузного отражения необлученных промышленных (1) и синтезированных золь-гель методом (2) порошков титаната бария.

В спектрах ρ после облучения электронами 30 кэВ и флюенсом $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ промышленных и синтезированных золь-гель методом порошков титаната бария регистрируется уменьшение отражательной способности во всем диапазоне спектра (рис.4). Такое изменение спектров связано с образованием радиационных дефектов, которые фактически являются центрами поглощения квантов света, приводя к уменьшению отражательной способности порошков. Наибольшее различие спектров промышленных и синтезированных порошков характерно для области вблизи 1200 нм, которое составляет около 15 %. В других областях спектра изменения меньше.

После облучения порошков электронами с энергией 30 кэВ и флюенсом $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ в разностных спектрах диффузного отражения, являющихся спектрами наведенного поглощения, регистрируется интегральная полоса наведенного поглощения в области от 3.5 до 0.5 эВ (рис.5). В спектрах $\Delta\rho_E$ промышленных и синтезированных порошков после облучения электронами регистрируется как минимум четыре пика поглощения, вблизи 2,8, 2,1, 1,01, 0,78 эВ. Интенсивность данных пиков у синтезированных золь-гель методом порошков титаната бария меньше по сравнению с промышленными порошками. Наибольшая разница заметна для полосы вблизи 1 эВ.

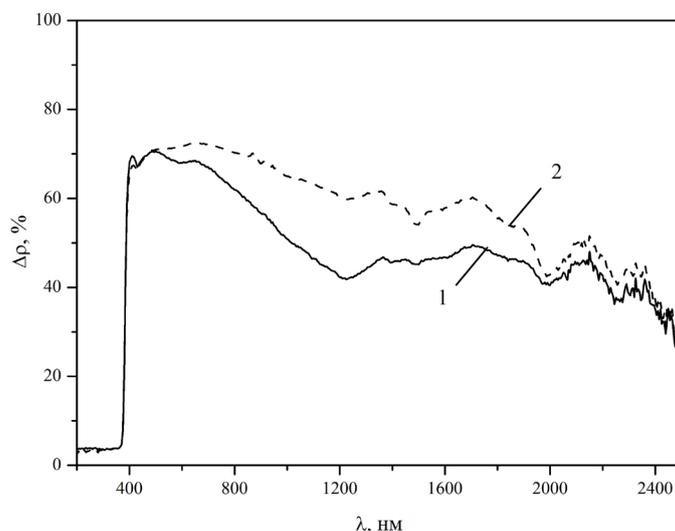


Рис. 4. Спектры диффузного отражения после облучения электронами 30 кэВ промышленных (1) и синтезированных золь-гель методом (2) порошков титаната бария.

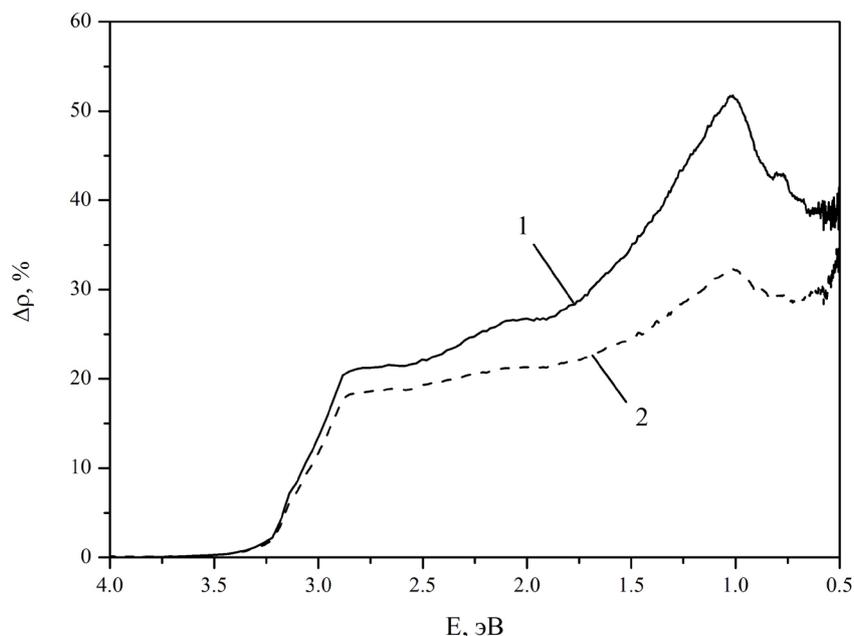


Рис. 5. Спектры поглощения наведенного облучением электронами 30 кэВ промышленных (1) и синтезированных золь-гель методом (2) порошков титаната бария.

Из анализа положения центров поглощения в работах [3-7] следует, что под действием ускоренных электронов в порошках титаната бария могут образовываться следующие центры поглощения: 3,05 эВ – V_O^X/V_O^\bullet , 2,9 эВ – V_O^\bullet/V_O^\bullet , 0,8 эВ – $X_i^{\bullet\bullet}/X_i^{\bullet\bullet\bullet}$, 2,4 эВ – $X_i^{\bullet\bullet}/X_i^{\bullet\bullet\bullet}$, 1,3 эВ – $Y_i^{\bullet\bullet}/Y_i^{\bullet\bullet\bullet}$, 1,9 эВ – $Y_i^{\bullet\bullet}/Y_i^{\bullet\bullet\bullet}$, 1 эВ – V_{Ba}^\bullet/V_{Ba}^X , 1,8 эВ – $V_{Ba}^{\bullet\bullet}/V_{Ba}^\bullet$, где “/” – обозначает переход электрона между уровнями соответствующего точечного дефекта при поглощении кванта света; $X_i^{\bullet\bullet}$, $X_i^{\bullet\bullet\bullet}$, $X_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ – междоузельные дефекты в катионной подрешетке, природа которых точно не установлена, эти точечные дефекты могут быть обусловлены как катионами Ti, так и катионами Ba, по некоторым данным могут являться и примесными дефектами Fe или Mn; другая группа центров поглощения $Y_i^{\bullet\bullet}$, $Y_i^{\bullet\bullet\bullet}$, $Y_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ определяется иной природой, отличной от катионов X_i , и может быть обусловлена катионами Ti, Ba, Fe, Mn.

Таким образом, наиболее интенсивный пик поглощения может быть связан с высокой концентрацией вакансий бария, которые обуславливают переход электрона с уровня V_{Ba}^\bullet на уровень V_{Ba}^X . В полученных золь-гель методом порошках титаната бария концентрация этих центров поглощения существенно ниже, что может определяться равномерным распределением катионов бария в суперрешетке диоксида титана.

После облучения электронами, помимо образования вакансий бария, кислорода и титана, происходит образование междоузельных катионов и анионов в различном зарядовом состоянии, вследствие чего может являться увеличение концентрации свободных носителей заряда за счет образования электронно-дырочных пар, пространственное разделение которых приводит к разложению кристаллической решетки с образованием таких же типов дефектов, как и при упругом взаимодействии. После взаимодействия с регулярными узлами, с дефектами решетки и с ядрами атомов происходит термализация и накопление свободных электронов в объеме на глубине пробега. При действии электронов с энергией, недостаточной для прямого смещения атомов, вероятен процесс образования дефектов путем многократной ионизации одного из атомов анионной подрешетки (механизм Варли). Данный механизм состоит в том, что при двух- (или более) кратной ионизации анионный атом оказывается заряженным положительно и его нормальное положение в узле, окруженном катионами, неустойчиво. В результате электростатического взаимодействия с положительно заряженными катионами такой положительно заряженный анион выталкивается в междоузелье, где впоследствии и нейтрализуется. Равномерное распределение катионов и анионов в титанате бария, полученном золь-

гель методом, уменьшает образование кластеров, в которых возможно накопление заряда по механизму Варли.

Заключение

Выполненные исследования показали, что интенсивность поглощения в спектрах наведенного поглощения в порошках титаната бария, синтезированных золь-гель методом, меньше, чем в промышленных химически чистых порошках. Синтезированные порошки обладают повышенной радиационной стойкостью к воздействию электронов 30 кэВ флюенсом $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ по сравнению промышленными образцами. Причиной увеличения радиационной стойкости является равномерное распределение катионов бария и титана в кристаллической решетке, что, вероятно, обуславливает подавление механизма Варли, вследствие чего снижается концентрация центров образования электронно-дырочных пар и, как итог, происходит уменьшение концентрации вакансий бария, определяющих наиболее интенсивный пик поглощения в области от 1,2 до 0,8 эВ.

1. Mikhailov, M.M., Ulyanitskii, V.Yu., Vlasov, V.A., Sokolovskiy, A.N., Lovitskii, A.A. Thermostabilizing BaTiO₃ coatings synthesized by detonation spraying method // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – V.319. – P.70-75.

2. Mikhailov, M.M., Alekseeva, O.A., Yuryev, S.A., Lapin, A.N., Koroleva, E.Yu. Phase transitions and diffuse reflectance spectra of barium titanate-zirconate solid solutions // *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics*. – 2021. – V.14 (2). – P.16-27.

3. Wechsler, B.A., Klein, M.B. Thermodynamic point defect model of barium titanate and application to the photo-refractive effect // *J. Opt. Soc. Am. B*. – 1988. – Vol. 5, No. 8. – P.1711-1723.

4. Erhart, P., Albe, K. Modeling the electrical conductivity in BaTiO₃ on the basis of first-principles calculations // *Journal of applied physics*. – 2008. – V.104. – 044315(1-8).

5. Maier, R. A., Pomorski, T. A., Lenahan, P. M., Randall, C. A. Acceptor-oxygen vacancy defect dipoles and fully coordinated defect centers in a ferroelectric perovskite lattice: Electron paramagnetic resonance analysis of Mn²⁺ in single crystal BaTiO₃ // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – V.118. – P.164102.

6. Choi, M., Oba, F., Tanaka, I. Electronic and structural properties of the oxygen vacancy in BaTiO₃ // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 98. – P. 172901.

7. Ma, Y., Chen, Y., Zhou, Y. Molecular dynamics simulations of the radiation-induced structural changes in BaTiO₃ // *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 2008. – V.163. – P.189-197.