

УДК 546.21'34'882'883.057

## Получение наноразмерных порошков и эпитаксиальных пленок сложных оксидов редких элементов IV–V групп из водно-пероксидных растворов\*

В. Т. КАЛИННИКОВ, Э. П. ЛОКШИН, О. Г. ГРОМОВ, Н. В. СИДОРОВ, А. П. КУЗЬМИН, Г. Б. КУНШИНА, В. И. ИВАНЕНКО

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева,  
ул. Ферсмана, 14, Апатиты 184200 (Россия)

E-mail: gromovog@chemy.kolasc.net.ru

(Поступила 14.07.04)

### Аннотация

Исследован процесс получения метатанталата лития, метаниобатов лития и натрия и их твердых растворов, литийпроводящих фосфатных твердых электролитов, эпитаксиальных пленок метатанталата и метаниобата лития, твердого электролита  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  на различных подложках с использованием пероксидных растворов их прекурсоров.

### ВВЕДЕНИЕ

Наиболее распространенным способом получения ниобата и танталата лития является твердофазное взаимодействие пентаоксида ниобия или тантала с карбонатом лития при нагревании до температуры  $>1200\text{ }^\circ\text{C}$  [1]. Полнота протекания реакции и степень однофазности конечного продукта зависят от размера зерен, однородности смеси, пассивации частиц продуктами реакции. Также имеет место неконтролируемое изменение состава конечного продукта, что обусловлено как метрологическими проблемами (сложностью определения содержания основного вещества в используемых для синтеза исходных материалах), так и потерей компонентов реакционной смеси в процессе высокотемпературного синтеза. Кроме того, при высокотемпературном спекании происходит агломерация продуктов, не позволяющая получать тонкодисперсные порошки, интерес к которым в последнее время растет.

Высокие требования, предъявляемые к качеству оксидных материалов, привели к

необходимости разработки принципиально новых методов их получения. Одним из перспективных является золь-гель метод, позволяющий, кроме того, получать эпитаксиальные пленки этих соединений. Однако использование в качестве прекурсоров алкоксидов значительно осложняет его реализацию [2].

В данной работе сообщается о разработке метода получения метатанталата лития, метаниобатов лития и натрия и их твердых растворов, литийпроводящих фосфатных твердых электролитов, эпитаксиальных пленок метатанталата и метаниобата лития, твердого электролита  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  на различных подложках с использованием пероксидных растворов их прекурсоров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Получение метаниобата и метатанталата лития

Разработанный нами способ получения высокочистых метаниобата и метатанталата лития базируется на относительно хорошем растворении свежееосажденного гидроксида ниобия или тантала в 35 %-м пероксиде водорода. Для синтеза стехиометрических тан-

\*Материалы X Семинара Азиатско-Тихоокеанской академии материалов «Наука и технология наноструктурированных материалов», Новосибирск, 2–6 июня 2003 г.

талата и ниобата лития прежде всего необходимо знать точное содержание оксида тантала или ниобия в свежесозданном гидроксиде. Поэтому в качестве исходных веществ использовали пентахлориды тантала или ниобия квалификации “ос. ч.”. Навеску соответствующего пентахлорида небольшими порциями при перемешивании загружали в 25 %-й водный раствор аммиака квалификации “ос. ч.”, взятый в соответствии с отношением  $T : Ж = 1 : 4$ . Образовавшийся осадок гидроксида ниобия или тантала отделяли от маточного раствора и для очистки от ионов хлора подвергали трехкратной репульсации в 5 %-м водном растворе аммиака. Содержание ионов хлора контролировали потенциометрическим методом с использованием Cl-селективного электрода марки ХС-С1-001. В промывной воде последней репульсации их содержание  $\leq 10$  мг/л.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При растворении свежесозданного гидроксида тантала или ниобия в  $H_2O_2$  при комнатной температуре после инерционного периода (15–20 мин) происходит резкий разогрев и вспенивание раствора. Для предотвращения этого эффекта процесс растворения необходимо осуществлять с предварительным охлаждением пероксида водорода до  $0^\circ C$ . Полное растворение осадка достигается за 35–40 мин.

Установлено, что растворение свежесозданного гидроксида тантала или ниобия в  $H_2O_2$  протекает более ровно в присутствии гидроксида лития. В связи с этим к свежесозданному гидроксиду тантала или ниобия добавляли стехиометрическое количество одноводного гидроксида лития квалификации “ос. ч.” и перемешивали. В смесь при интенсивном перемешивании порциями приливали пероксид водорода квалификации “ос. ч.” с концентрацией 35 % до полного растворения реагентов и получали прозрачный раствор прекурсора  $LiMeO_4$  с содержанием 90–110 г/л, который выпаривали до образования сухого осадка прекурсора  $LiMeO_4 \cdot nH_2O$ .

На рис. 1 представлена кривая ДТА высушенного при  $100^\circ C$  прекурсора ниобата лития. Небольшой эндоэффект при  $84$ – $128^\circ C$  связан с удалением кристаллизационной воды.

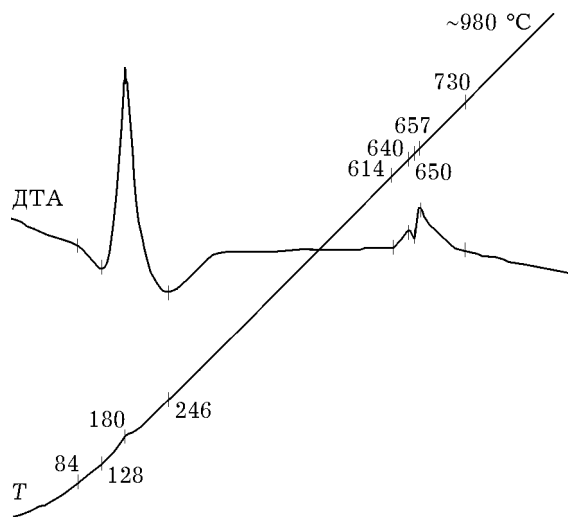


Рис. 1. Кривая ДТА прекурсора  $LiNbO_3$ , высушенного при  $100^\circ C$ .

Экзоэффект с максимумом при  $180^\circ C$  обусловлен разложением  $LiNbO_4$  с выделением активного кислорода [3]. Последующий эндоэффект с минимумом при  $246^\circ C$  может быть связан с взаимодействием остаточных гидроксидов ниобия и лития с удалением воды. Экзоэффект в интервале  $640$ – $730^\circ C$  соответствует кристаллизации  $LiNbO_3$ .

Из этого следует, что температура прокаливания прекурсора  $LiMeO_4 \cdot nH_2O$  должна составлять  $750$ – $800^\circ C$ . Конечный продукт представляет собой кристаллический нанодispersный порошок однофазного  $LiMeO_3$  стехиометрического состава. Дисперсность порошков установлена с помощью цифрового сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420 (разрешение  $7.5$  нм) и составляет  $80$ – $100$  нм. Однофазность подтверждена методом спектроскопии комбинационного рассеяния света на спектрометре Ramanog-1000 при возбуждении линией  $514.5$  нм Ar-лазера ILA-120 при комнатной температуре: спектры КРС керамических образцов синтезированных и эталонных  $LiMeO_3$  полностью совпадают. Соответствие состава синтезированных ниобата и тантала-та лития стехиометрии подтверждено химическим анализом:  $LiNbO_3$  содержит  $10.07$  мас. %  $Li_2O$  и  $89.93$  мас. %  $Nb_2O_5$  (теоретическое содержание:  $10.1$  мас. %  $Li_2O$  и  $89.9$  мас. %  $Nb_2O_5$ );  $LiTaO_3$  содержит  $6.31$  мас. %  $Li_2O$  и  $93.69$  мас. %  $Ta_2O_5$  (теоретическое содержание:  $6.33$  мас. %  $Li_2O$  и  $93.67$  мас. %  $Ta_2O_5$ ). Массовая доля лимитируе-

мых примесей в обоих продуктах составляет, %: Ca  $6 \cdot 10^{-4}$ , Mg  $6 \cdot 10^{-4}$ , V  $< 5 \cdot 10^{-4}$ , Fe  $< 3 \cdot 10^{-4}$ , Co  $< 5 \cdot 10^{-4}$ , Mn  $2 \cdot 10^{-4}$ , Cu  $< 5 \cdot 10^{-4}$ , Ni  $5 \cdot 10^{-4}$ , Cr  $5 \cdot 10^{-4}$ , Si  $6 \cdot 10^{-4}$ , Cl менее 0.01.

### Получение твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$

Наиболее перспективным оказалось применение разработанного метода синтеза ниобата и танталата лития для получения твердых растворов типа  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ . К свежесозданному гидроксиду ниобия добавляли стехиометрические количества одноводного гидроксида лития квалификации "ос. ч." и гидроксида натрия той же квалификации в виде водного раствора с концентрацией 16.5 М (660 г/л) и перемешивали. В смесь при интенсивном перемешивании порциями приливали 35 % раствор пероксида водорода квалификации "ос. ч." до полного растворения реагентов. Прозрачный пероксидный раствор выпаривали в сушильном шкафу при 140 °С, сухой продукт прокаливали при 800 °С. Получены твердые растворы с  $x = 0.125, 0.17, 0.25$  и  $0.5$ . Исследование фазового состава синтезированных продуктов осуществляли рентгенофазовым анализом с использованием дифрактометра ДРОН-2 с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением и графитовым монохроматором. На дифрактограмме (рис. 2, кривая 1) твердого раствора  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$  присут-

ствуют только рефлексы  $\text{NaNbO}_3$ , что позволяет предположить существование твердых растворов на основе  $\text{NaNbO}_3$  в интервале  $0 < x \leq 0.125$ . При более высоких значениях  $x$  на дифрактограммах отмечаются рефлексы и  $\text{NaNbO}_3$ , и  $\text{LiNbO}_3$ , что более отчетливо видно на дифрактограмме вещества состава  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  (см. рис. 2, кривая 2). Это означает, что синтезированные продукты представляют собой смесь двух твердых растворов на основе  $\text{NaNbO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$ .

### Получение эпитаксиальных пленок $\text{LiTaO}_3$ и $\text{LiNbO}_3$

Образующиеся в качестве промежуточных продуктов пероксидные растворы прекурсоров  $\text{LiNbO}_4$  и  $\text{LiTaO}_4$  могут быть использованы для получения эпитаксиальных пленок  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  на различных подложках.

Растворы прекурсоров  $\text{LiNbO}_4$  и  $\text{LiTaO}_4$  неустойчивы, так как через 1–2 ч их pH с исходного значения 6 повышается до 8–9 и из них выпадает осадок. Установлено, что при добавлении в качестве пленкообразователя глицерина устойчивость растворов резко повышается: при содержании глицерина  $> 5\%$  (по объему) исходное значение pH сохраняется в течение 5–10 сут. Для получения пленок использовали пероксидные растворы, содержащие 1–5 мас. %  $\text{LiMeO}_3$  и 3–6 % (по объему) глицерина.

Слои раствора прекурсора на подложки наносили либо центробежным способом, либо медленным вытягиванием погруженной в пероксидный раствор подложки (методом окунания). После нанесения слоя раствора образец сушили на воздухе в течение 10–15 мин, помещали в вакуумсушильный шкаф, предварительно нагретый до 140 °С, выдерживали в нем в течение 15–30 мин. Затем его отжигали при 450 °С в течение 15–20 мин, медленно охлаждали до комнатной температуры и наносили на него следующий слой раствора с повторением температурной обработки. Заключительной стадией был отжиг образца при 900 °С в течение 1 ч.

На рис. 3 представлены дифрактограммы пленок с тремя, шестью и девятью слоями  $\text{LiTaO}_3$ , полученными на корундовой подложке центробежным способом с использованием 3%-го пероксидного раствора прекурсора

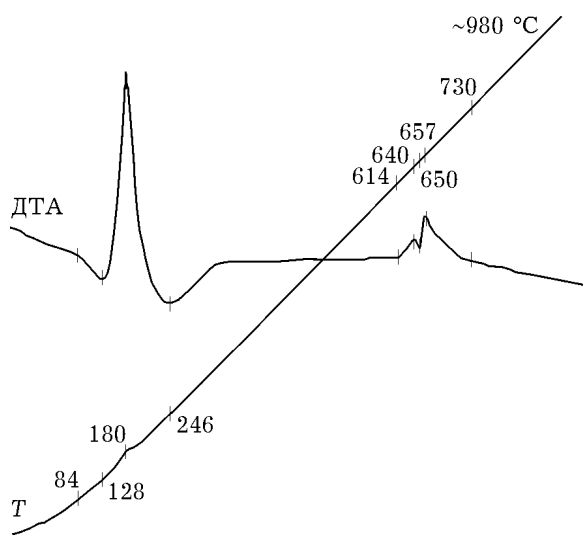


Рис. 2. Дифрактограммы твердых растворов  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$  (1) и  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  (2).

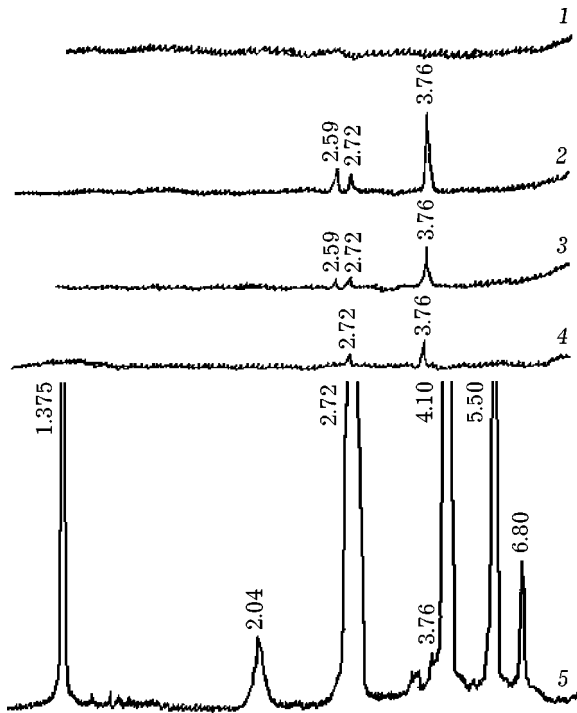


Рис. 3. Дифрактограммы пленок  $\text{LiTaO}_3$ , нанесенных на корундовую подложку. Обозн. см. в тексте.

ра  $\text{LiTaO}_4$  с 4 % (по объему) глицерина. На рис. 3, кривая 1 представлена дифрактограмма корундовой подложки. Видно, что после нанесения трех слоев на дифрактограмме (см. рис. 3, кривая 2) наблюдаются три слабых рефлекса ( $3.76 \text{ \AA}$ ,  $2.74 \text{ \AA}$ ,  $2.59 \text{ \AA}$ ), характерных для порошкообразного  $\text{LiTaO}_3$ . При нанесении шести слоев на дифрактограмме (см. рис. 3, кривая 3) интенсивность этих рефлексов снизилась почти в 2 раза, а при нанесении 9 слоев на дифрактограмме (см. рис. 3, кривая 4) рефлекс с  $d = 2.59 \text{ \AA}$  исчез, а интенсивность двух оставшихся рефлексов уменьшилась еще в 2 раза. Это косвенно свидетельствует о том, что с увеличением толщины пленки возрастает доля ориентированного слоя метатанталата лития. Для регистрации отражений от ориентированного слоя  $\text{LiTaO}_3$  счетчик аппарата ДРОН-2 установили под углом  $2\theta = 32.7^\circ$ , а образец с девятислойным покрытием вручную повернули до получения интенсивных отражений от плоскости 104 ( $d = 2.739 \text{ \AA}$ ). В этом положении сделана запись дифрактограммы (см. рис. 3, кривая 5), на которой присутствуют семь рефлексов. Рефлексы с  $d = 1.375$  и  $2.72 \text{ \AA}$  характерны для монокристаллического  $\text{LiTaO}_3$ , а рефлексы с  $d = 2.04$ ,  $3.76$ ,  $4.10$ ,  $5.50$  и  $6.80 \text{ \AA}$ ,

по-видимому, возникли вследствие дефектности структуры пленки  $\text{LiTaO}_3$ .

Аналогичные результаты получены при использовании пероксидного раствора прекурсора  $\text{LiNbO}_4$ .

Существенным преимуществом метода окупания является резкое уменьшение расхода пероксидного раствора, поскольку при центробежном способе 95 % раствора сбрасывается с поверхности подложки и нуждается в регенерации. Для получения этим методом многослойных покрытий  $\text{LiTaO}_3$  на подложке из монокристаллической пластины  $\text{LiNbO}_3$  толщиной 1.5 мм применяли растворы, содержащие 1.5–2.5 мас. %  $\text{LiTaO}_4$  и 2–3 % (по объему) глицерина. Перед нанесением

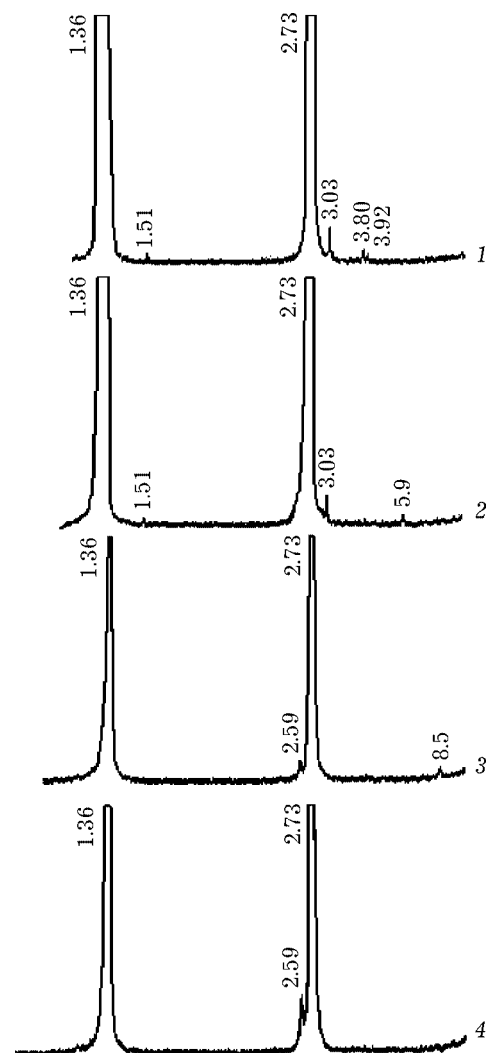


Рис. 4. Дифрактограммы пленок  $\text{LiTaO}_3$ , полученных на подложке из  $\text{LiNbO}_3$  методом окупания. Обозн. см. в тексте.

раствор нагревали до 30 °С, подложку вытягивали из раствора со скоростью 0.6 см/мин.

Как следует из рис. 4, кривая 1, на дифрактограмме подложки наряду с интенсивными рефлексами 2.73 и 1.36 Å, характерными для монокристаллического LiNbO<sub>3</sub>, присутствуют четыре слабых дополнительных рефлекса (3.92, 3.80, 3.03 и 1.51 Å). Их появление свидетельствует о дефектности поверхности подложки. При нанесении двух слоев LiTaO<sub>3</sub> на дифрактограмме (см. рис. 4, кривая 2) рефлексы 3.92 и 3.80 Å исчезают, интенсивность рефлекса 3.03 Å уменьшается на 1/3, но появляется слабый рефлекс 5.90 Å. При нанесении трех слоев LiTaO<sub>3</sub> на дифрактограмме (см. рис. 4, кривая 3) исчезают рефлексы 5.90, 3.03 и 1.51 Å и появляются слабые рефлексы 2.59 и 8.50 Å. При четырехслойном покрытии на дифрактограмме (см. рис. 4, кривая 4) остается только один дополнительный рефлекс 2.59 Å, характерный для порошкообразного LiTaO<sub>3</sub>. Исходя из этого сделан вывод о том, что для получения высокоориентированной пленки LiTaO<sub>3</sub> на монокристаллической подложке LiNbO<sub>3</sub> достаточно трехслойного покрытия методом окунания. Полученная после четырехслойного покрытия пленка прозрачная, с толщиной 0.3 мкм (толщина единичного слоя в среднем составляет 75 нм).

Образец с четырехслойным покрытием исследован при комнатной температуре методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) на спектрометре Ramanor U-1000 с использованием оптического микроскопа Microgamap с локальностью 1.5–10.0 мкм. Использовалась геометрия рассеяния “на отражение”. Установлено, что подложка равномерно покрыта слоем метатанталата лития. Сканирование по поверхности покрытия не выявило существенных отличий (в пределах ошибки эксперимента) в спектрах КРС в разных точках поверхности. На рис. 5 приведены типичные спектры КРС в неполяризованном излучении керамических образцов танталата и ниобата лития, полученных обычным методом высокотемпературного синтеза, а на рис. 6 – спектры пленочного покрытия и подложки. Спектры состоят из трех групп линий, отделенных энергетической щелью: в областях 100–450, 550–650 и 850–900 см<sup>-1</sup> расположены линии, отвечающие колебаниям

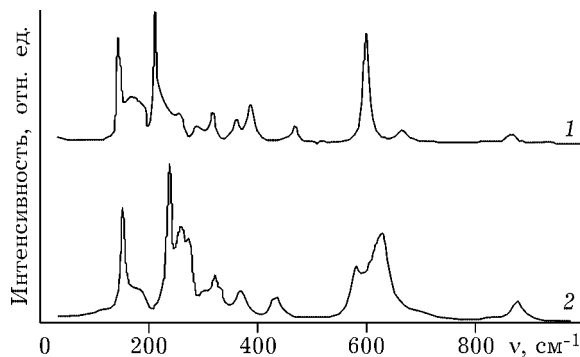


Рис. 5. Спектры КРС керамических образцов LiTaO<sub>3</sub> (1) и LiNbO<sub>3</sub> (2).

ионов В (Nb или Ta), находящихся в кислородных октаэдрах, колебаниям кислородных октаэдров VO<sub>6</sub> и мостиковым валентным колебаниям ионов кислорода в октаэдре VO<sub>6</sub> соответственно.

На рис. 6, кривая 3 приведен разностный спектр КРС подложки и покрытия. Из него отчетливо видно, что в спектре покрытия уверенно присутствуют линии в области колебаний кислородных октаэдров (500–700 см<sup>-1</sup>), линии в области колебаний ионов, находящихся в октаэдрических пустотах (0–500 см<sup>-1</sup>). Есть “наметка” на наличие линии в области валентных мостиковых колебаний В–О–В (850–900 см<sup>-1</sup>). Важно отметить, что распределение интенсивностей и частот спектра полученных пленочных покрытий полностью соответствует распределению частот и интенсивностей в спектре подложки заданной ориентации.

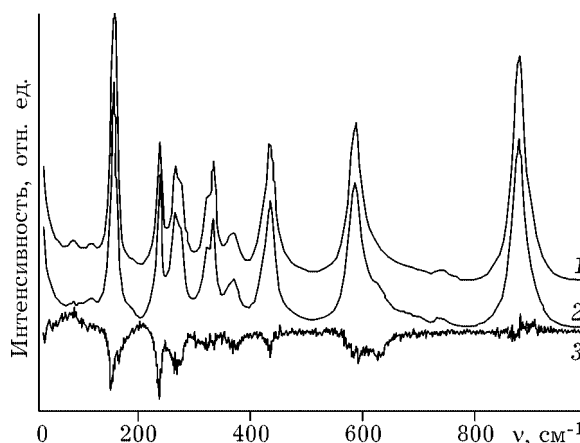


Рис. 6. Спектры КРС пленочного покрытия (1), подложки (2) и разностный спектр КРС подложки и пленочного покрытия (3).

Вид разностного спектра КРС позволяет утверждать следующее. На поверхности подложки происходит образование ориентированной пленки, возможно даже монокристаллической, но с существенно более разупорядоченной структурой, чем структура керамических образцов ниобата или танталата лития, полученных обычным высокотемпературным синтезом. Можно предположить, что покрытие представляет собой сильно разупорядоченный (возможно, наноструктурный) ориентированный приповерхностный твердый раствор ниобата-танталата лития, напоминающий монокристаллический. В спектре КРС такое сильное разупорядочение структуры обычно проявляется не в виде уширения отдельных линий, а в виде слияния групп линий в широкие диффузные полосы, что и наблюдается на рис. 6. Однако не исключено, что полученные пленочные покрытия представляют собой хорошо ориентированный поликристаллический танталат лития с сильно разупорядоченными катионной и анионной подрешетками, близкий к наноструктурам. Все эти варианты структуры покрытия (твердый раствор, поликристаллический танталат лития с разупорядоченной структурой, а также их наноструктурные варианты) соответствуют полученным спектрам КРС. Можно предположить, что наблюдаемое разупорядочение покрытия из метатанталата лития на поверхности метаниобата лития объясняется сильным разупорядочением тонкого поверхностного слоя подложки, возникающего при механической полировке поверхности абразивными порошками.

#### Получение твердого электролита $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$

При синтезе твердых электролитов типа  $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$  керамическим методом возникает проблема воспроизводимости свойств конечного продукта, что обусловлено механизмом твердофазных реакций. Наиболее перспективным способом получения твердых электролитов этого типа со стабильными свойствами должен быть предварительный перевод всех исходных компонентов в раствор с последующей его выпаркой. При этом самым сложным является перевод в раствор

титана. Установлено, что свежееосажденный гидроксид титана удовлетворительно растворяется в виде пероксидного комплекса в кислой среде. Свежееосажденный гидроксид титана получали путем растворения навески оксида титана анатазной формы в плавиковой кислоте. Полученный кислый фторидный раствор нагревали до температуры 50–60 °С и приливали небольшими порциями при перемешивании в 25 %-й раствор аммиака. Выпавший аморфный осадок гидроксида титана отмывали 5 %-м раствором аммиака от ионов фтора репульсацией. Содержание ионов фтора контролировали потенциометрическим методом с использованием F-селективного электрода марки ХС-F-001. В промывной воде последней репульсации оно  $\leq 10$  мг/л.

Синтез твердого электролита  $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$  осуществляли с использованием свежееосажденного гидроксида титана, водных растворов 1 М  $LiNO_3$  и  $Al(NO_3)_3$ ,  $HNO_3$  (массовая доля 65 %),  $H_3PO_4$  (массовая доля 85 %),  $H_2O_2$  (массовая доля 35 %). Гидроксид титана растворяли в смеси, содержащей 70 % (по объему)  $HNO_3$  и 30 % (по объему)  $H_2O_2$ . К полученному раствору приливали при перемешивании растворы  $LiNO_3$ ,  $Al(NO_3)_3$  и  $H_3PO_4$  в соответствии со стехиометрией. В результате образовывался прозрачный воднопероксидный раствор рубинового цвета, содержащий 160–170 г/л конечного продукта. Полученный после выпаривания раствора порошок белого цвета прокаливали при температуре 900 °С в течение 1 ч, затем из него прессовали таблетки, которые спекали при 1000 °С в течение 1 ч. Ионная проводимость спеченных таблеток составила  $6 \cdot 10^{-4}$  См/см при комнатной температуре, что совпадает со значением проводимости образцов  $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ , полученных твердофазным синтезом.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основное преимущество разработанного способа получения устойчивых пероксидных растворов в системе  $Li_2O-Al_2O_3-TiO_2-P_2O_5-H_2O-H_2O_2$  заключается в возможности использования их для получения тонких пленок твердого электролита  $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$  на подложке методом окунания при добавлении

глицерина в качестве пленкообразователя. В качестве подложки использовали диск из монокристаллического сапфира. Раствор, содержащий в 100 мл 12 г прекурсора твердого электролита  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  и 5 мл глицерина, устойчив в течение 7 сут. Для нанесения пленки подложку окунали в раствор, затем вытягивали со скоростью 0.6 см/мин, подсушивали на воздухе, отжигали при 450 °С в течение 15 мин и охлаждали до комнатной температуры. Процесс нанесения раствора на подложку повторяли, только отжиг образца проводили при 850 °С в течение 30 мин. Образование пленки на подложке подтверждено с помощью микроскопа Neophot-2 (ув. 200). Рентгенофазовый анализ показал, что на дифрактограмме полученной пленки наблюдается четыре рефлекса, характерных для порошкообразного электролита

$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ . Отсюда следует, что методом окупания можно получать на соответствующих подложках перспективные для производства тонкопленочных химических источников тока пленки литийпроводящих титанофосфатных твердых электролитов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Комплексной программы Президиума РАН "Новые принципы и методы создания и направленного синтеза веществ с заданными свойствами".

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров, В. Т. Калинин, Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала, Наука, С.-Петербург, 2001, 304 с.
- 2 А. П. Леонов, М. И. Яновская, Е. П. Туревская, *Неорганические материалы*, 21, 11 (1985) 1935.
- 3 Н. К. Григорьева, К. И. Селезнева, В. М. Дуганова, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 6 (1962) 937.