

Электронная микроскопия наноструктур титаната бария-стронция в матрице оксида алюминия

© О.М. Жигалина, К.А. Воротилов*, А.Н. Кускова, А.С. Сигов*

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук, Москва, Россия

* Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (Технический университет), Москва, Россия

E-mail: vorotilov@mirea.ru

Методами электронной микроскопии выявлена закономерность образования наноструктур титаната бария-стронция при кристаллизации в объеме пор матрицы оксида алюминия в виде нанотрубок или наностолбиков диаметром 100–200 nm и длиной до нескольких микрометров, формируемых кристаллами титаната бария-стронция размером 3–100 nm.

Работа выполнена при поддержке гранта аналитической ведомственной целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008 гг.)“, подраздел № 2.1.2, и гранта РФФИ 07-02-12259-офи.

PACS: 77.84.Dy, 77.90.+k, 68.37.-d, 77.55.+f

1. Введение

Формирование материалов в пористых матрицах является эффективным способом создания наносистем, в том числе сегнетоэлектрических наноструктур (см., например, [1]). Среди перспективных применений сегнетоэлектрических наноструктур на основе пористых мембран следует отметить возможность их использования в качестве элементов памяти с высокой плотностью записи информации, устройств оптоэлектроники, нанофорсунок для жидких сред и пр.

В предыдущих работах нами было показано, что золь-гель-метод позволяет формировать сегнетоэлектрические наноструктуры в пористых матрицах кремния и оксида алюминия [1,2]. Ограничения по доставке прекурсора в каналы мембраны и особенности кристаллизации в замкнутом объеме вызывают сложности при формировании подобных структур и требуют проведения дальнейших исследований.

Целью настоящей работы было выявление характера заполнения и особенностей кристаллизации титаната бария-стронция (ТБС) в порах мембран путем визуализации структуры кристаллов методами электронной микроскопии.

2. Образцы и методика эксперимента

Для создания сегнетоэлектрических наноструктур использовали мембраны пористого оксида алюминия со средним диаметром пор 100 и 200 nm. С целью формирования сегнетоэлектрических наноструктур с одной стороны мембраны внедрение золь-гель-прекурсора в поры мембраны-матрицы осуществлялось методом центрифугирования. В качестве носителя использовалась кремниевая пластина, к которой приклеивали пористую

мембрану. Полученные структуры высушивались с помощью ИК-сушки, затем в печи при температуре 500°C в течение 10 min. Заключительный высокотемпературный отжиг проводили при температуре 700°C в течение 20 min.

Исследование заполнения композитов осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа FEIQuanta 3D при ускоряющем напряжении 20 kV и LFD-детектора (детектор для получения широкого поля зрения в режиме внутренней среды). Для визуализации кристаллов ТБС был использован растровый микроскоп JEOL 741F с полевой эмиссией. Изображения нанокристаллов получены с использованием режима Gentle Beam при ускоряющем напряжении 1 kV. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) поперечных срезов и образцов „в плане“ выполнялась с помощью электронных микроскопов Теснаі G²30ST, EM430ST при ускоряющем напряжении 300 и 200 kV.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* представлено изображение поперечного скола сегнетоэлектрической структуры на основе неупорядоченной мембраны пористого оксида алюминия, полученное с использованием LFD-детектора. Внедрение исходного раствора осуществлялось в направлении оси Z. В сечении мембраны видны каналы, как правило несквозные, образующие разветвления. Кристаллы заполняют каналы мембраны, образуя пористые агломераты, закрепленные на стенках канала (рис. 1, *b*). Заполнение сегнетоэлектриком имеет неравномерный характер. На спектре, полученном с торца пленки (рис. 1, *c*), кроме Al и O обнаружены Ti, Ba и Sr, что свидетельствует о присутствии ТБС внутри мембраны. Анализ изображений позволяет сделать вывод,

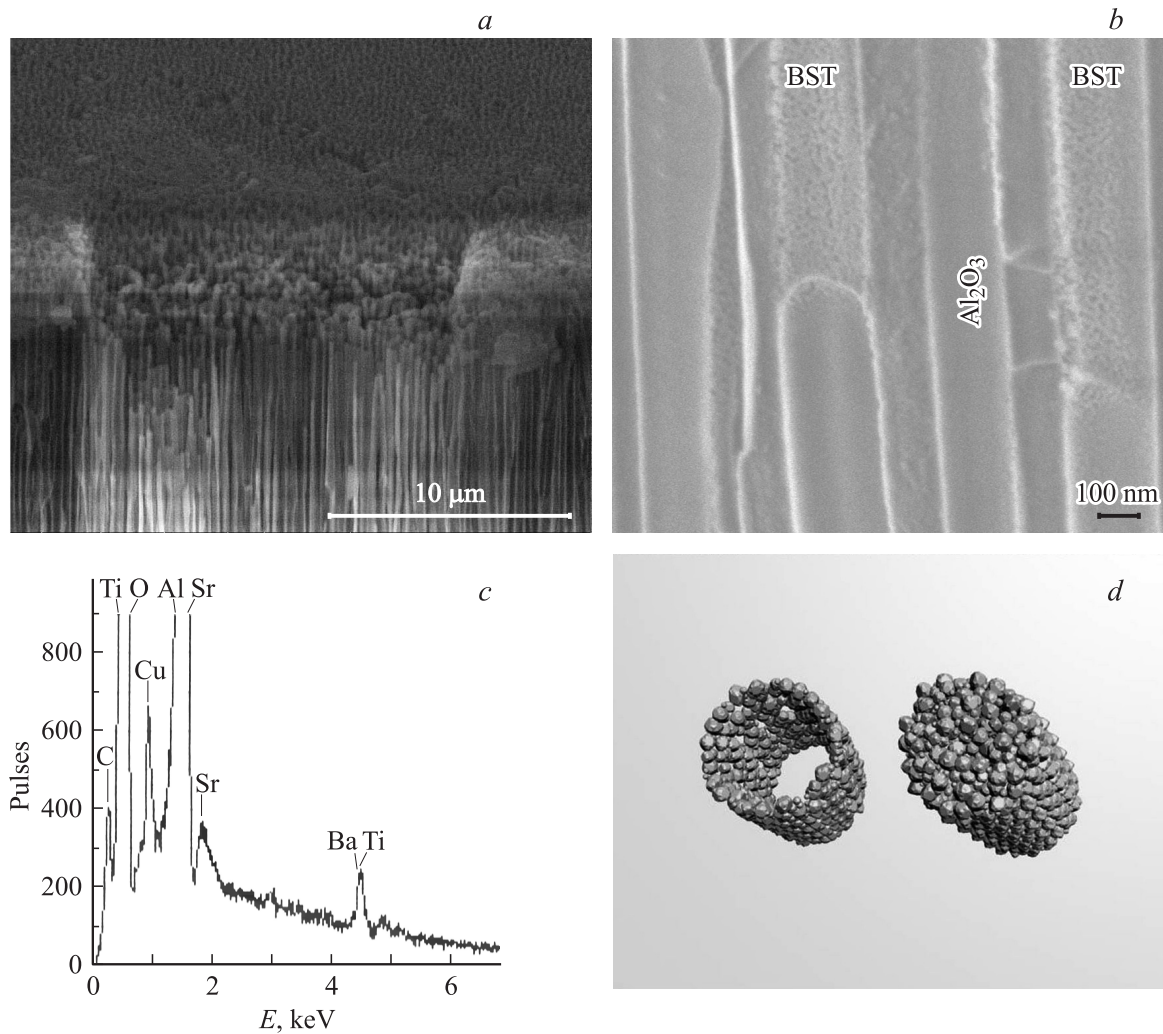


Рис. 1. Изображение поперечного скола сегнетоэлектрической структуры (*a*), увеличенное изображение каналов мембраны, полученное в режиме Gentle Beam (*b*), энергодисперсионный спектр (*c*) и модели формы конгломератов ТБС (*d*).

что в большинстве случаев образуются полые трубки нанокристаллов ТБС, кристаллизующихся на стенках мембраны, однако в некоторых случаях образуются стержни. Модель, изображающая данные типы формируемых наноструктур, представлена на рис. 1, *d*. Длина таких образований может достигать нескольких микрометров.

На рис. 2 представлены ПЭМ-изображения структуры. В большинстве каналов ТБС располагается по стенкам (рис. 2, *a*), причем размеры кристаллов ТБС сильно различаются. На соответствующем изображении цифрой 1 обозначен участок с крупными кристаллами, цифрой 2 — область мелких кристаллов. На дифракционной картине гало соответствует мембране (не имеет кристаллической структуры), а рефлексы — отражениям от кристаллов ТБС, имеющих большой разброс по размерам. В отличие от пленок, выраженных на кристаллических подложках и отожженных при тех же температурах [3,4], форма кристаллов ТБС, сформиро-

ванных в каналах мембраны, произвольная, а размер может различаться на два порядка и составляет от 3 до 100 nm. Степень заполнения пор зависит от их размера: поры с меньшим диаметром заполняются более равномерно.

На ПЭМ-изображении поперечного среза (рис. 2, *b*) видны темные вертикальные полосы, которые соответствуют стенкам каналов мембраны. Между ними располагаются более светлые области с несплошностями округлой формы, что свидетельствует о характере расположения ТБС в порах: кристаллы росли на стенках каналов (рис. 2, *c*) и тем самым повторяли их форму, однако толщина слоя ТБС на разных участках стенок канала могла быть различной. Поэтому при приготовлении поперечного среза в сегнетоэлектрике образовались отверстия в тех местах, где слой кристаллов ТБС был более тонким. В том случае, когда слой имел достаточную толщину или заполнение канала было полным, просветы при приготовлении не возникали.

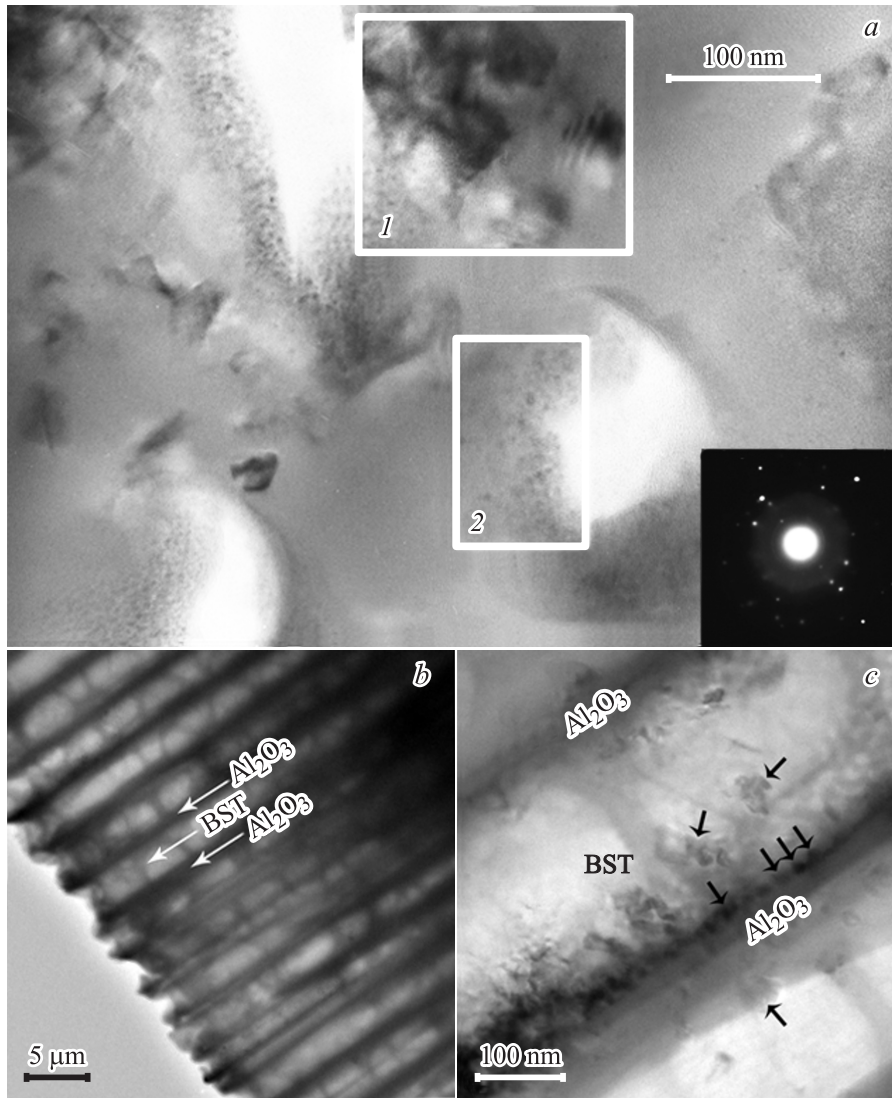


Рис. 2. Изображения структуры ТБС– Al_2O_3 , полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа. *a* — вид „в плане“ (*1* — область крупных кристаллов, *2* — область мелких кристаллов) и микродифракция; *b* — изображение поперечного среза структуры; *c* — увеличенное изображение поперечного среза, стрелками отмечены некоторые кристаллы ТБС.

4. Заключение

Исследована кристаллическая структура ТБС в матрице пористого оксида алюминия с диаметром пор 100–200 нм. Установлено, что сегнетоэлектрик формируется преимущественно в виде нанотрубок либо наностолбиков длиной до нескольких микрометров. Размер кристаллитов ТБС в подобных агломератах составляет 3–100 нм.

Список литературы

- [1] Е.Д. Мишина, К.А. Воротилов, В.А. Васильев, А.Г. Сигов, N. Ohta, S. Nakabayashi. *ЖЭТФ* **112**, 9, 582 (2002).
- [2] O.M. Zhigalina, E.D. Mishina, N.E. Sherstuk, K.A. Vorotilov, A.V. Vasiliev, A.S. Sigov, O.I. Lebedev, Yu.V. Grigoriev, M.P. de Santo, R. Barberi, Th. Rasing. *Ferroelectrics* **336**, 1, 247 (2006).
- [3] O.M. Zhigalina, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov, A.S. Kumskov. *Ferroelectrics* **335**, 1, 13 (2006).
- [4] О.М. Жигалина, К.А. Воротилов, А.Г. Сигов, Д.Н. Хмеленин, А.С. Кумсков. *Материалы Междунар. науч. конф. „Тонкие пленки и наноструктуры“*. МИРЭА, М. (2005). Ч. 1. С. 19.