

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 65, №1, 2012 Химический журнал Армении

СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ
СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $BaO-B_2O_3-2AlF_3-3LaF_3$

К. А. НАЛБАНДЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна II-ой пер. дом 10
E-mail: nalkar2007@yandex.ru

Поступило 16 XII 2011

Осуществлена направленная кристаллизация стекол системы $BaO-B_2O_3-2AlF_3-3LaF_3$. Для монофазной кристаллизации стекол выбран двухступенчатый режим термообработки. В результате структурных и физико-химических исследований выявлено, что для получения сегнетоэлектрических стеклокристаллических материалов (СКМ) наиболее оптимальной совокупностью свойств обладает стекло состава $BaLa_3Al_2B_6(O_{10},F_{15})$. Изучены диэлектрические свойства СКМ, полученных в результате направленной кристаллизации данного стекла. Выявлено, что максимальные значения (≥ 10000) имеют стеклокристаллические образцы, степень кристалличности которых $\sim 85\%$, а длительность термообработки – 30 ч. Основываясь на результаты рентгеноструктурных и ИК-спектроскопических исследований соединения $BaLa_3[F_4/AlB_3O_5]_2F_7$, предложена возможная пространственная структурная модель данного соединения.

Рис. 4, библиографические ссылки 10.

В настоящее время сегнетоэлектрические материалы получают из монокристаллов (в основном из перовскитов) и их твердых растворов, синтез которых требует высоких температур, сложной аппаратуры и технологии, и приводит к низкому выходу конечного продукта [1].

Весьма перспективным направлением является синтез сегнетоэлектрических стеклокристаллических материалов (ССКМ) технологией направленной кристаллизации стекол определенного состава, способствующей получению материалов, сочетающих одновременно достоинства стекол и кристаллов. ССКМ с полярной структурой, отличающиеся высокими диэлектрическими и нелинейно-оптическими свойствами, кото-

рые сопоставимы с их монокристаллическими аналогами, представляют большой практический интерес в различных отраслях электроники и оптики.

В настоящее время известно ограниченное число стеклообразующих систем ($\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$, $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{PbO}-\text{GeO}_2$ и т.д.) для получения полярных ССКМ [2,3].

Если учесть, что алюмооборатные, в частности фторалюмооборатные, системы мало изучены для получения на их основе ССКМ, а также возможность изоморфного замещения VO_4 и AlO_4 групп в структуре алюмооборатных стеклообразных материалов, то актуально способом направленной кристаллизации получить недорогие стеклокристаллические материалы аналогичных по структуре боросиликатов, свойства которых сопоставимы с их более дорогими монокристаллическими аналогами [4,5].

Экспериментальная часть

Варка стекол производилась в электрической печи при температуре $950 \div 1150^\circ\text{C}$, в платиновом тигле с продолжительностью $30 \div 45$ мин. Для синтеза стекол применялись химически чистые вещества: борная кислота (H_3BO_3), оксид бария (BaO), фториды алюминия (AlF_3) и лантана (LaF_3). Учитывая высокую летучесть соединений бора и фтора, использовался предварительно синтезированный метаборат бария BaB_2O_4 . Фториды AlF_3 и LaF_3 вводились в шихту в виде впервые синтезированного нами соединения $2\text{AlF}_3 \cdot 3\text{LaF}_3$ (плавится конгруэнтно при 1130°C), что позволило при варке стекла уменьшить потери от $3 \div 5$ до $0.8 \div 1$ масс. %.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) стекол производился в платиновом тигле на дериватографе «Q-1500» (эталон Al_2O_3), скорость нагрева – $15^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Рентгенофазовый анализ (РФА) закристаллизованных стекол проведен на дифрактометре «ДРОН 2.0» ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$, излучение $\text{CuK}\alpha$, никелевый фильтр), под углом $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, скорость съемки – $2^\circ \cdot \text{мин}^{-1}$.

ИК-спектроскопическое исследование закристаллизованных стекол проводилось на спектрофотометре «IR-75» в диапазоне $1500 \div 400 \text{ см}^{-1}$, скорость съемки – $160 \text{ см}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Плотность определялась методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при комнатной температуре с точностью $\pm 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3$.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) измерялся на dilatометре «ДКВ-4» при скорости нагрева $3 \div 3.5^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$, точность определения ТКЛР в интервале $20 \div 300^\circ\text{C}$ составляла $\pm 3 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Диэлектрическую проницаемость (ϵ) и диэлектрические потери ($\text{tg}\delta$) определены на универсальном устройстве «Е7-11», электроды серебряные.

Результаты и их обсуждение

В результате структурных и физико-химических исследований стекол системы $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-}2\text{AlF}_3(3\text{LaF}_3)$ выявлено, что для получения СКМ практического значения оптимальной совокупностью свойств обладает стекло состава $\text{BaLa}_3\text{Al}_2\text{B}_6(\text{O}_{10},\text{F}_{15})$.

По данным РФА, в результате кристаллизации стекла указанного состава образуются как сложные фторборатные соединения, так и фториды. На кривой ДТА стекла состава $\text{BaLa}_3\text{Al}_2\text{B}_6(\text{O}_{10},\text{F}_{15})$ ярко выражены два экзотермических эффекта с температурными максимумами при 750 и 930°C. Высокотемпературный экзотермический эффект соответствует выделению кристаллического соединения $\text{BaLa}_3[\text{F}_4/\text{AlB}_3\text{O}_5]_2\text{F}_7$, а низкотемпературный – $\text{Ba}_2\text{La}_3[\text{F}_6/\text{AlB}_7\text{O}_{10}]_2\text{F}_4$.

Для монофазной кристаллизации стекла выбран двухступенчатый режим термообработки. Термообработке подвергались образцы толщиной 2÷2.2 мм и диаметром 14÷15 мм. Температура первой ступени термообработки, при которой образуется максимальное количество центров кристаллизации ($T_{\text{оцк}} - 550\pm 10^\circ\text{C}$), определялась на основе температуры размягчения стекла (535°C) исследованием температурной области, лежащей на 50÷150°C выше и ниже этой температуры с температурным шагом 50°C. За показатель принимались ТКЛР и плотность закристаллизованного стекла. Температура второй ступени, при которой наблюдается максимум скорости роста кристаллов ($T_{\text{мрк}} - 930\pm 10^\circ\text{C}$), определялась по высокотемпературному экзоэффекту на кривой ДТА (рис. 2 кривая, исходного стекла) исследуемого стекла. Длительность термообработки (τ) для образцов составила 6÷30 ч, при этом первая стадия длилась приблизительно в два раза меньше, чем вторая. Стекла до температуры $T_{\text{оцк}}$ нагревались со скоростью 8÷10°C/мин. Образцы от температуры $T_{\text{оцк}}$ до температуры $T_{\text{мрк}}$ нагревались со скоростью 18÷20°C/мин, которая позволила в полученном СКМ минимизировать образование нежелательной фазы $\text{Ba}_2\text{La}_3[\text{F}_6/\text{AlB}_7\text{O}_{10}]_2\text{F}_4$ (а также других фторборатных и фторидных соединений). Увеличению количества основной кристаллической фазы в ситалле способствует также увеличение времени второй ступени термообработки. Сравнение интенсивностей основных дифракционных максимумов соединений $\text{BaLa}_3[\text{F}_4/\text{AlB}_3\text{O}_5]_2\text{F}_7$ и $\text{Ba}_2\text{La}_3[\text{F}_6/\text{AlB}_7\text{O}_{10}]_2\text{F}_4$ (рис. 1а) показало, что увеличение времени термообработки приводит к увеличению высокотемпературной фторалюмоборатной фазы. При этом увеличивается также общее количество кристаллической фазы, о чем можно судить по увеличе-

нию приращения плотности и уменьшению значений ТКЛР термообработанных стекол (рис. 2).

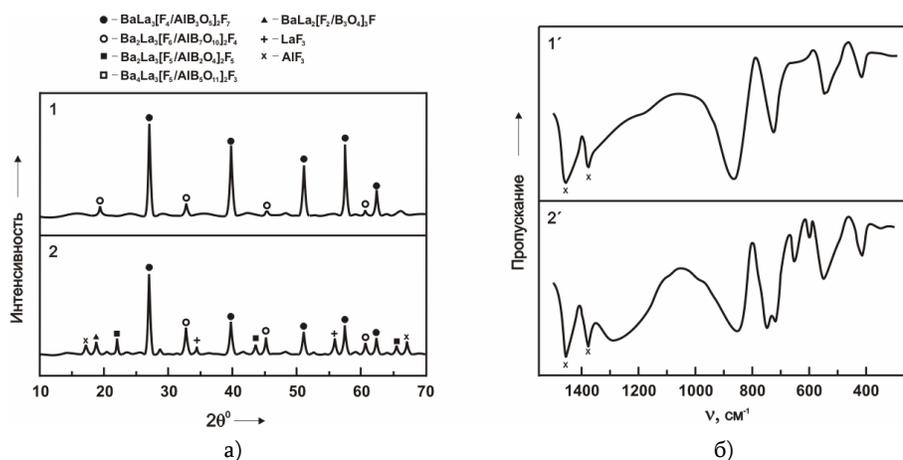
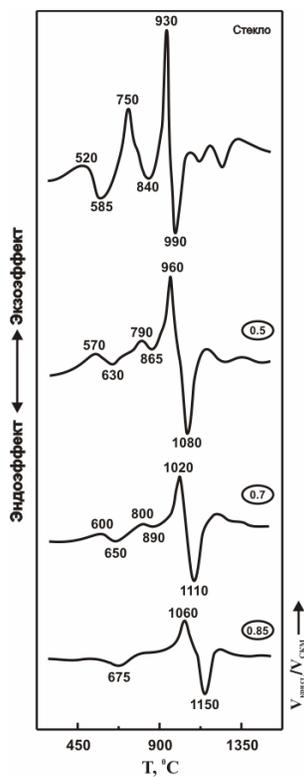


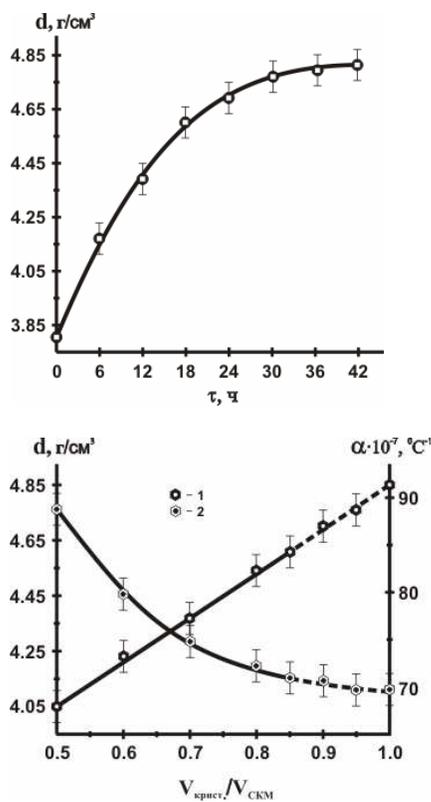
Рис. 1. Диффрактограммы (а) и ИК-спектры (б) поглощения термообработанного при 930°C стекла BaLa₃Al₂B₆(O₁₀,F₁₅) при разных экспозициях термообработки: 1, 1' – 30 ч; 2, 2' – 6 ч.

Из ИК-спектров (рис. 1б) этих же образцов видно, что при больших значениях τ (≥ 30 ч) поглощения в области 1350÷1150 $см^{-1}$, характерные для состояния бора в тройной координации, практически отсутствуют. Слабое поглощение с максимумом ~ 1150 $см^{-1}$ связано с проявлением колебаний связей В(О,Ф)₃ групп в остаточной стекловидной фазе. Увеличение общей интенсивности и смещение центра максимума поглощения от 840 до 860 $см^{-1}$ свидетельствуют об усилении связей В-О и В-Ф и увеличении количества В(О,Ф)₄ групп. Существенным образом меняется характер поглощения в области 550÷730 $см^{-1}$, где проявляются валентные колебания алюминатных оксифторидных групп [6,7]. При длительной термообработке в спектре практически отсутствуют полосы поглощения в области 600(680 $см^{-1}$, что связывается с переходами Al(O,F)₆Al(O,F)₄. Однако незначительная часть алюминия остается в шестерной координации, учитывая образование слабовыраженного плеча в этой же области, обусловленного колебаниями связей в Al(O,F)₆ группах. Следовательно, есть основание считать, что в синтезированном СКМ ионы В³⁺ и Al³⁺ входят в структуру кристаллической фазы BaLa₃[F₄/AlB₃O₅]₂F₇ преимущественно в четверной координации, образуя тетраэдры В(О,Ф)₄ и Al(O,F)₄ [8].

На рис. 2 приведены кривые ДТА, зависимости плотности и ТКЛР исходного и термообработанных стекол от времени термообработки и объемной доли кристаллической фазы ($V_{крст.}/V_{СКМ} = f$) в стеклокристаллическом материале.



а)



б)

Рис. 2. а – кривые ДТА образцов при разных соотношениях $V_{\text{крст.}} / V_{\text{СКМ}}$, б – зависимости плотности (d) и ТКЛР (α) стеклокристаллических образцов от длительности термообработки (τ) и объемной доли кристаллической фазы в СКМ ($V_{\text{крст.}} / V_{\text{СКМ}}=f$).

Как видно из рисунка, в интервале $6 \leq \tau \leq 24$ ч с ростом τ резко увеличиваются значения плотности стеклокристаллических образцов. При больших значениях $\tau (\geq 24$ ч) плотности СКМ значительно уменьшаются, а в интервале $36 \div 42$ ч значения d остаются практически неизменными. Ход кривой d - τ становится прямолинейным, что свидетельствует о неизменности соотношения между аморфной и кристаллической фазами при выбранных режимах термообработки исходного стекла. В результате исследований выявлено, что существует линейная зависимость между плотностью и соотношением $V_{\text{крст.}} / V_{\text{СКМ}}$. В отличие от плотности, зависимость α - f стеклокристаллических образцов нелинейная, и ТКЛР монотонно уменьшается от 87 до $72 \cdot 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ при значениях $f=0.5 \div 0.85$. Нелинейная зависимость значений α от степени кристаллизации стекла, вероятно, обусловлена изменениями координационных состояний бора и алюминия. Исследования проводились до степени кристалличности $f \leq 0.85$, а в интервале $f=0.85 \div 1.0$ значения d и α определялись с помощью экстраполяции соответствующих кривых. Разница значений плотностей

и ТКЛР стеклокристаллического материала, полученного в результате 42-часовой термообработки, и полностью закристаллизованного стекла, определяемая экстраполяцией, невысокая и равна 0.03 г/см^3 и $2.05 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, соответственно. Это позволяет значения d и α (4.85 г/см^3 и $70.0 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), определенные экстраполяцией соответствующих кривых, с некоторой приближенностью отнести к монокристаллу $\text{BaLa}_3[\text{F}_4/\text{AlB}_3\text{O}_5]_2\text{F}_7$. Значения d и α монокристалла и стеклокристаллического материала с $f=0.85$ близки и значительно превосходят соответствующие значения исходного стекла ($d=3.81 \text{ г/см}^3$, $\alpha=104.0 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Приведенные сравнения позволяют сделать предположение о высокой степени формированности кристаллической структуры СКМ, об отсутствии пористости и разрывов сплошности между кристаллическим и стеклообразным фазами. Об этом косвенно свидетельствуют также кривые ДТА стеклокристаллических образцов, где с ростом f резко уменьшаются интенсивности эндо- и экзотермических эффектов, а соответствующие им температуры смещаются в область высоких температур.

На рис. 3 приведены зависимости ϵ -T и $\text{tg}\delta$ -T от длительности термообработки и степени кристалличности синтезированных СКМ. Максимумы на кривых ϵ -T и $\text{tg}\delta$ -T получаются в температурном интервале сегнетоэлектрического фазового перехода $425 \pm 5^\circ\text{C}$ (точка Кюри). В целом значения ϵ стеклокристаллических образцов увеличиваются с ростом продолжительности термообработки. Однако выделяющиеся кристаллические фазы на начальном этапе более существенно влияют на диэлектрические свойства: в интервале $\tau=6 \div 24 \text{ ч}$ наблюдается более резкий рост диэлектрической проницаемости, далее ($\tau=24 \div 30 \text{ ч}$) значения ϵ увеличиваются плавно. Такой же ход зависимости ϵ наблюдается от степени кристалличности СКМ: до 70% значения ϵ увеличиваются резко, а в интервале 70÷85% – плавно. Максимальные значения ϵ (≥ 10000) имеют стеклокристаллические образцы, степень кристалличности которых $\sim 85\%$ ($\tau=30 \text{ ч}$). В противоположность ϵ , значения $\text{tg}\delta$ с ростом τ и степени кристаллизации образцов монотонно уменьшаются, достигнув своих минимальных значений при степени кристалличности $\sim 85\%$ и $\tau=30 \text{ ч}$.

По данным рентгеноструктурного анализа, соединение $\text{BaLa}_3[\text{F}_4/\text{AlB}_3\text{O}_5]_2\text{F}_7$, являющееся основной кристаллической фазой в СКМ, кристаллизуется в орторомбической сингонии и имеет следующие параметры пространственной сетки: $a=8.96$, $b=16.7$, $c=7.8$; структурная группа – $\text{Pc}21\text{n}$. Основываясь на результаты РСА и ИК-спектроскопических исследований соединения $\text{BaLa}_3[\text{F}_4/\text{AlB}_3\text{O}_5]_2\text{F}_7$, предложена возможная пространственная структурная модель данного соединения (рис. 4).

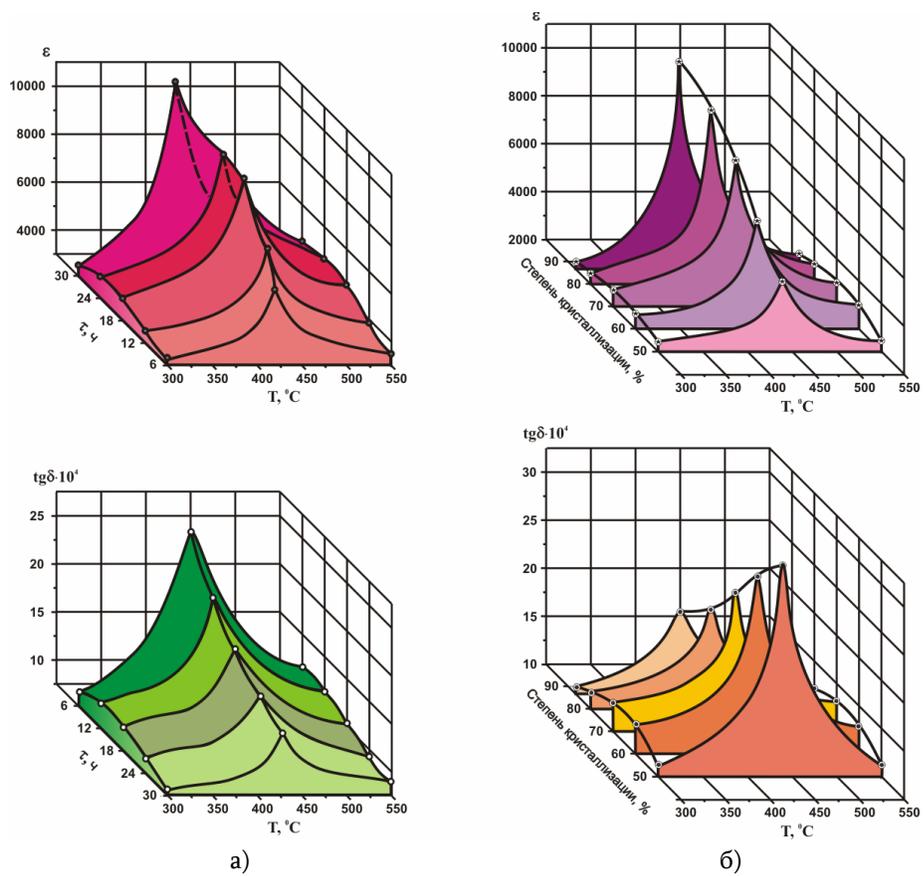


Рис. 3. Зависимости ϵ -T и $\text{tg}\delta$ -T стеклокристаллических образцов от длительности термообработки (а) и степени кристалличности СКМ (б).

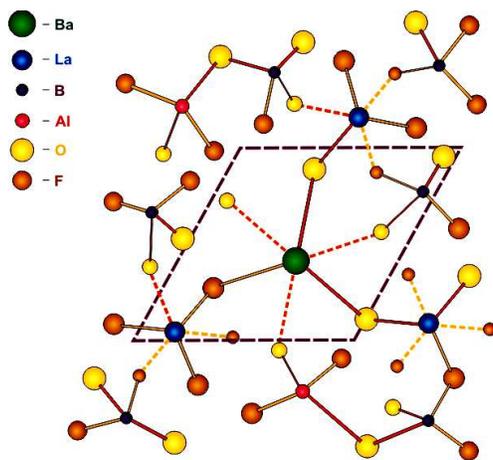


Рис. 4. Пространственная структурная модель соединения $\text{BaLa}_3[\text{F}_4/\text{AlB}_3\text{O}_5]_2\text{F}_7$.

В заключение следует отметить, что в широком диапазоне температур изучены диэлектрические свойства синтезированных стеклокристаллических материалов, полученных на основе монофазной кристаллизации стекла с составом $BaLa_3Al_2B_6(O_{10},F_{15})$. Выявлено, что полученные СКМ отличаются широким температурным интервалом фазового перехода ($\Delta T \sim 150^\circ C$), высокими значениями диэлектрической проницаемости ($\epsilon \geq 10000$). Стеклокристаллические материалы отличаются сравнительно низкой температурой сегнетоэлектрического фазового перехода ($T_c \approx 425 \pm 5^\circ C$) по сравнению с известными аналогами ($T_c \approx 520-540^\circ C$) [9,10]. Синтезированы сегнетоэлектрические СКМ нового типа на основе легкоплавкой системы с такой совокупностью свойств, которая создает возможность для их широкого применения в практике.

BaO-B₂O₃-2AlF₃-3LaF₃ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՌԻՂՈՐԴՎԱԾ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ԱՊԱԿԵԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՍԵԳՆԵՏՈՒԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ, ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ ԵՎ ԴԻԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Կ. Ա. ՆԱԼԲԱՆՅԱՆ

$BaO-B_2O_3-2AlF_3-3LaF_3$ համակարգում կիրառական նշանակության ապակեբյուրեղային սեգնետոէլեկտրական նյութերի ստացման համար անհրաժեշտ հատկությունների լավագույն համախմբով և բարձր վերարտադրելիությամբ օժտված է $BaLa_3Al_2B_6(O_{10}F_{15})$ բաղադրությամբ ապակին: Ըստ ռենտգենաֆազային անալիզի արդյունքների պարզվել է, որ նշված ապակու բյուրեղացման արգասիքներում առկա են ֆտորբորատային և ֆտորիդային (AlF_3 և LaF_3) բյուրեղային միացություններ, որոնցից $BaLa_3[F_4/AlB_3O_5]_2F_7$ -ի (բյուրեղանում է օրթոռոմբիկ սինգոնիայում) բաղադրությունը մոտ է ապակու ստեխիոմետրիկ բաղադրությանը: Բացահայտվել է, որ ϵ -ի առավելագույն (≥ 10000) և $tg\delta$ -ի նվազագույն ($\approx 0.001-0.0015$) արժեքներ ցուցաբերում են ապակեբյուրեղային նմուշները, որոնց բյուրեղացման աստիճանը $\sim 85\%$ է, իսկ $\tau=30$ ժ: Հիմնվելով $BaLa_3[F_4/AlB_3O_5]_2F_7$ բյուրեղային միացության ռենտգենակառուցվածքային և ԻԿ-սպեկտրասկոպիկ հետազոտությունների արդյունքների վրա, մեր կողմից տրվել է նշված միացության հավանական տարածական կառուցվածքի մոդելը:

Պարզվել է, որ մշակված ապակեբյուրեղային նյութերն իրենց դիէլեկտրական և ֆիզիկաքիմիական հատկություններով համադրելի են լայն գործնական կիրառություն գտած մոնոբյուրեղային (մասնավորապես բնական ստիլուելիտ միներալի բյուրեղագիտական նմանակների ($LaBGeO_5$, $LaBSiO_5$) և սեգնետոէլեկտրամիկական նյութերի հետ: Իսկ սեգնետոէլեկտրական ֆազային անցման զգալիորեն ցածր ջերմաստիճանը ($T_c \sim 425 \pm 5^\circ C$), հայտնի նմանակների ($LaBGeO_5$ ՝ $T_c \sim 520-540^\circ C$) համեմատ, թույլ է տալիս ստանալ նոր դասի բևեռային կառուցվածքով ապակեբյուրեղային սեգնետոէլեկտրական նյութեր հատկությունների այնպիսի համադրությամբ, որը հնարավորություն է ստեղծում դրանք լայնորեն կիրառել տեխնիկայում:

THE DIELECTRIC PROPERTIES AND STRUCTURE OF FERROELECTRIC GLASS-CERAMICS OBTAINED BY MEANS OF DIRECTED CRYSTALLIZATION OF GLASSES OF $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-2AlF}_3\cdot 3\text{LaF}_3$ SYSTEM

K. A. NALBANDYAN

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
10, Argutyun Str., 2 District, 0051, Yerevan, Armenia
E-mail: nalkar2007@yandex.ru

The directed monophasic crystallization of glasses has been realized in the system $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-2AlF}_3\cdot 3\text{LaF}_3$. We have chosen two-stage heat treatment for the monophasic crystallization of glasses. It has been revealed, that in the investigated system the glass with composition $\text{BaLa}_3\text{Al}_2\text{B}_6(\text{O}_{10},\text{F}_{15})$ has necessary optimal properties for obtaining on its basis the ferroelectric glass-ceramics. The dielectric properties of glass-ceramics (GC) synthesized by means of directed crystallization of the given glass have been researched. The maximal values of ϵ (≥ 10000) and the minimal values of $\text{tg}\delta$ ($\approx 0.001\div 0.0015$) show the glass-samples, which have $\sim 85\%$ degree of crystallization and the duration of heat treatment $\tau = 30\text{ h}$. We have given the possible structural model of the compound $\text{BaLa}_3[\text{F}_4/\text{AlB}_3\text{O}_5]_2\text{F}_7$, based on the X-ray structural analysis and IR-spectroscopic investigations of that crystalline compound.

The obtained GC show a large temperature interval of the phase transition ($\Delta T \sim 150^\circ\text{C}$), high values of the dielectric constant ($\epsilon \geq 10000$), considerably low temperature of ferroelectric phase transition ($T_c \sim 425 \pm 5^\circ\text{C}$), compared with the well-known analogs ($T_c \sim 520 \div 540^\circ\text{C}$). It allows to obtain a new type of ferroelectric GC, which has the great prospect for the future application in practice.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Davis M.J., Vullo P.* // Journal of the Americ. Ceramic Society, 2008, v. 91, p. 2878.
- [2] *Knyazyan N.B.* // Phys. Chem. Glasses, 2003, v. 44, p. 215.
- [3] *Jain H.* // Ferroelectrics, 2004, v. 306, p. 111.
- [4] *MacDowell J.F.* // Journal of the American Ceram. Society, 1990, v. 73, p. 2287.
- [5] *Tauch D., Rüssel C.* // Journal of Non-Crystalline Solids, 2005, v. 351, p. 2294.
- [6] *Оганесян Р.М., Князян Н.Б., Костанян К.А.* // Хим. ж. Армении. 2007, т. 60, №4, с. 648.
- [7] *Соколов И.А., Тарлаков Ю.П., Мурин И.В., Пронкин А.А.* // Физика и химия стекла, 1999, т. 25, №2, с. 96.
- [8] *Налбандян К.А.* // Хим. ж. Армении. 2011, т. 64, №3, с. 344.
- [9] *Сигаев В.Н., Саркисов П.Д., Лопатина Е.В.* // Физика и химия стекла, 1996, т. 22, №3, с. 153.
- [10] *Стефанович С.Ю., Сигаев В.Н.* // Физика и химия стекла, 1995, т. 21, №4, с. 345.