

单一立方相致密 ReO_3 块材的烧结制备

朱清^{1,2}, 杨芳^{1,3}, 郭建东^{1,2,3}

(1. 中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2. 中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

(3. 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

摘要:采用直接烧结的方式将 ReO_3 粉末压片制备成块材, 并结合 X 射线衍射 (XRD)、电输运、扫描电子显微镜 (SEM) 等表征手段优化了最佳烧结条件, 获得了纯立方相、结晶均匀、致密的 ReO_3 片状材料。初步的生长实验表明, 该方法制备的材料可以用作脉冲激光沉积的靶材, 为生长高质量 ReO_3 薄膜的工作打下了基础。

关键词: ReO_3 ; 烧结; 脉冲激光沉积

中图分类号: O469

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)01-0349-06

ReO_3 是 VIIB 族元素中唯一稳定的三氧化物^[1-3], 其中 Re^{6+} 的电子结构为 $[\text{Xe}][6s^0][4f^{14}][5d^1]$ 。在室温大气压下具有稳定的 ReO_3 立方结构 ($a=b=c=0.374 \text{ nm}$), 是一种电子导电型金属^[4], 而且其电子浓度高, 电导率高于金属 Re 并且在室温下接近金属铜^[3,5-8]。 ReO_3 受到基础科研和工业生产众多领域的广泛关注。有研究报道, ReO_3 与吸附在其表面的有机分子形成化学键, 进而呈现出与贵金属相似的表面增强拉曼光谱行为^[9,10], 成为表面科学、分析化学、物理化学、生物物理学等研究的理想模板材料。 ReO_3 在石油化工产业中还被用作催化剂, 能够有效提高反应活性与产物纯度^[11]。 ReO_3 还是二元金属氧化物里唯一一种同时具有金属导电性和负热膨胀性质的材料^[12-16], 通过与其它材料复合, 可以控制整个材料的膨胀系数, 获得零膨胀或低膨胀的复合材料, 用于制造精密机械与高端元器件等, 在航天航空、微电子、光电子等高科技领域显示出巨大的应用潜力。

立方相 ReO_3 可以被描述为 A 位未被占据的钙钛矿 (ABO_3) 结构^[9,17], 因而可以利用电场控制 O^{2-} 和 H^+ 等阴阳离子彼此独立的嵌入和脱出, 从而实现在不同功能材料间的可逆转变^[18]。例如, 结构中“空缺”的 A 位晶格可以容纳氢离子等插入, 从而在 ReO_3 中诱导产生离子电导^[19], 可应用于电子导电和离子导电相结合的器件中, 包括固态电池、聚合物太阳电池的阳极缓冲层、电致变色器件等^[20-23]。利用 ReO_3 结构相对简单、电子/空穴浓度能够在大范围调节的特点,

还可以将 ReO_3 插入到铜氧化物高温超导体的不同 CuO_2 层之间, 以期提高体系的超导转变温度^[4,24], 并通过栅极场效应向 ReO_3 注入空穴, 进一步深入理解材料的导电机理。另外, ReO_3 中 ReO_6 八面体形成的晶体场与钙钛矿结构的锰氧化物具有相似性, 借助场效应对载流子浓度的调控, 使其成为研究锰氧化物磁性物理机制的模型体系。

然而在实验上获得单一立方相的高质量 ReO_3 材料极具挑战性, 这与铼氧化物复杂的相图结构直接相关^[25,26]。首先, Re 在氧化物中呈现多种价态。比较常见的为 ReO_2 (深褐色)、 ReO_3 (红色) 与 Re_2O_7 (黄色); 其中 ReO_2 在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 时会分解为 Re_2O_7 和金属 Re , ReO_3 在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时会分解为 Re_2O_7 和 ReO_2 , 而 Re_2O_7 的熔点 ($220 \text{ }^\circ\text{C}$)、沸点 ($360 \text{ }^\circ\text{C}$) 都很低。另外, ReO_3 的稳定结构也随压强和温度变化, 比如高压烧结制备出的六方结构 ReO_3 在正常环境条件下是亚稳定相^[27]。本工作中, 利用不加压直接烧结 ReO_3 粉末压片的方式, 通过优化烧结温度和时间, 制备出稳定、单相、致密、结晶均匀的立方结构 ReO_3 块材, 可以用做脉冲激光溅射的靶材, 为生长高质量的 ReO_3 薄膜奠定基础。

1 实验

将纯度为 99.9% 的 ReO_3 粉末 (来源于 Alfa Aesar 公司) 装入直径为 25 mm 不锈钢模具中, 通过 YCF-60T 型防护手动压片机 (天津优品思创科技发展有限公司)

收稿日期: 2019-01-22

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFA0303600); 国家自然科学基金 (11634016, 11474334); 中国科学院战略性先导科技专项 (B 类) (XDB07030100)

作者简介: 朱清, 女, 1992 年生, 博士生, 中国科学院物理研究所, 北京 100190, E-mail: qzhu@iphy.ac.cn

司),以17 MPa的压力压制样品并保持10 min。然后将其放在2个陶瓷垫片中间(保证烧结时受热均匀),一起装进石英管进行真空密封,最后在马弗炉(弗恩森电炉有限公司)里进行烧结。升温、降温速率均为0.2℃/min,通过改变烧结时间与烧结温度获得性质不同的样品。

用扫描电子显微镜(SEM, XL30 S-FEG, 美国FEI公司)观测烧结试样的形貌;采用粉末X射线衍射仪(XRD, Ultima IV, 日本Rigaku公司)分析物相组成;电输运性质测量采用四点法,用银胶制备电极。

2 结果与分析

ReO₃ 粉末压完片以及烧结之后的样品如图 1 所示,均为带有金属光泽的红色固体。

烧结时首先控制烧结时间为 24 h, 烧结温度分别为 200, 300, 400, 500, 600 °C, 烧结前后样品的 XRD 结果如图 2 所示。对照标准 PDF 卡片可以得出, 烧结温度为 200, 300 °C 的样品只有立方相 ReO₃, 从 400 °C 以后开始出现 ReO₂ 相(本研究中得到的 ReO₃ 都是立方结构)。随着烧结温度的升高, ReO₂ 所占比例逐步提高。出现 ReO₂ 峰的原因是 ReO₃ 发生分解反应生成 Re₂O₇ 和 ReO₂, 而 Re₂O₇ 的沸点低, 所以 XRD 中没有观察到 Re₂O₇ 的峰。

在 SEM 下的观察结果如图 3 所示。立方结构 ReO₃ 的晶粒应该呈现出规则的方形形状, 但是烧结前的 ReO₃ 粉末压片(图 3a)和 200 °C 烧结样品(图 3b)的表面都显示出一些不规则形状的颗粒; 结合 XRD 表征的结果(见图 2)可以断定, ReO₃ 的晶粒被非晶包裹。随着烧结温度的升高, 样品表面显露出方形规则的晶粒, 而且晶粒尺寸趋向于均匀。在 300, 400 °C 烧结的样品中可以排除有非晶成分存在。

样品电输运性质随温度的变化关系如图 4 所示。可以看到随着烧结温度从 200 到 400 °C 逐渐提高, 样品

电阻率不断减小。在烧结温度为 400 °C 时, 样品电阻率达到最低, 并且在 100~300 K 的温度范围内, 与单晶 ReO₃ 的电阻率在同 1 个数量级上。结合 SEM 的形貌观测结果可以发现, 样品电阻率随烧结温度(200~400 °C)的提升不断减小起源于样品晶粒形状趋向于规则, 非晶成分的逐渐消失, 因而其对载流子的散射逐渐被抑制(见图 3 所示)。注意 XRD 表征显示, 在 400 °C 烧结的样品中开始出现 ReO₂, 但与较低温度烧结的样品相比较, 其电阻率仍然有所下降, 这是由于晶粒形状趋于规则、尺寸变大, 因而晶界对电运输的散射减弱。当烧结温度进一步提高到 600 °C 时, 样品电阻率显著增加, 趋向于接近单晶 ReO₂ 的性质。这也进一步说明样品中 ReO₂ 成分的比例不断增加, 与 XRD 结果相吻合。因此, 结合 XRD、SEM 与电输运性质的测量, 可以有助于优化 ReO₃ 块材的烧结条件。

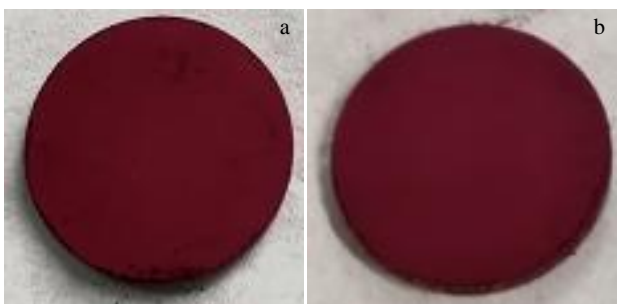


图 1 ReO₃ 粉末压片烧结之前与之后的照片

Fig.1 Pressed chips of ReO₃ powders before (a) and after (b) sintering

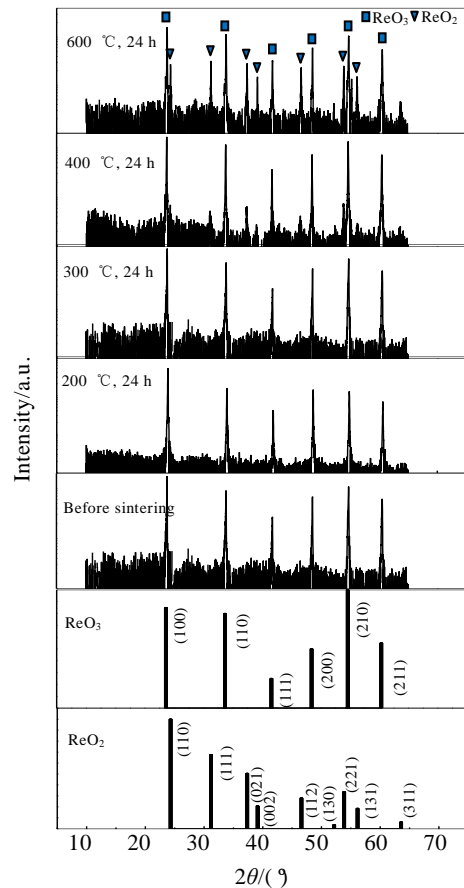


图 2 烧结前以及不同烧结温度烧结 24 h 的样品 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of samples before sintering and sintered at different temperatures for 24 h (the standard PDF cards of cubic ReO₃ and orthorhombic ReO₂ are shown in the bottom)

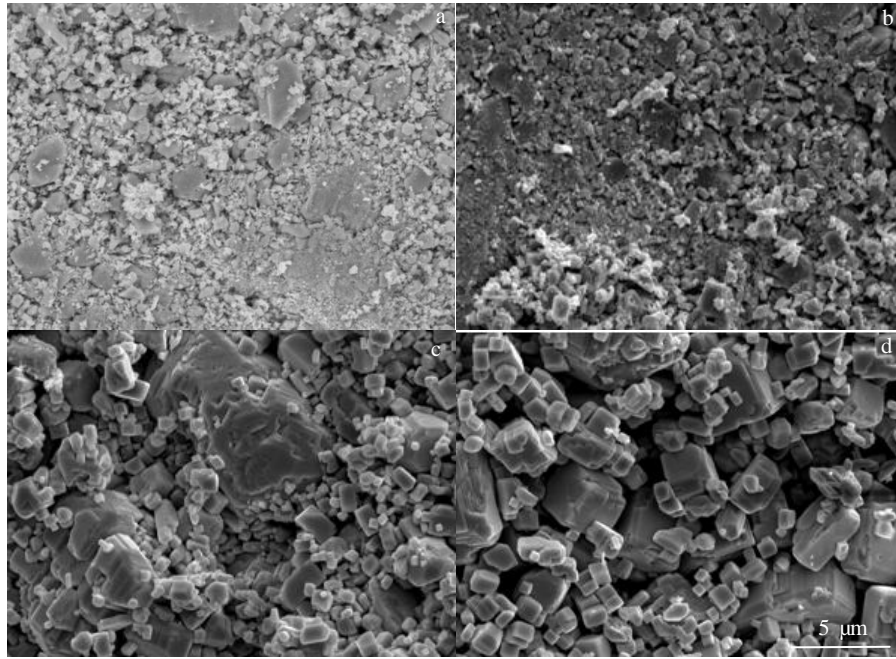


图 3 烧结前以及不同烧结温度烧结 24 h 的样品 SEM 照片

Fig.3 SEM images of samples before sintering (a) and sintered at different temperatures for 24 h: (b) 200 °C, (c) 300 °C, and (d) 400 °C

为了得到纯立方相、结晶均匀的 ReO_3 块材, 作者进一步固定烧结温度在 300 °C 同时延长烧结时间, 或固定烧结温度在 400 °C 而缩短烧结时间, 期望可以在保证获得单相 ReO_3 的同时, 最大限度地提高结晶的均匀性。烧结样品的 XRD 结果如图 5 所示。与 ReO_3 标准 PDF 卡片相对照可知, 这些样品均为单一立方相的 ReO_3 。在 300 °C 烧结样品的电阻率随着烧结时间的增加而逐渐降低, 其中烧结 48 h 的样品在 100~300 K 的范围里与单晶 ReO_3 的电阻率在同 1 个数量级(图 4), 因此可以推断其晶粒之间具有很好的连通性, 具有三维块体的特性。进一步结合 SEM 的形貌观测(图 3a、3c、6a、6b)对晶粒尺寸的平均值和晶粒尺寸的方差进行统计(如图 7), 可以发现在 300 °C 的烧结温度下随着烧结时间的延长, 样品的晶粒形状趋向于规则, 晶粒尺寸趋向于细小、均匀, 这与电运输的测量结果相一致。在 400 °C 条件下随着烧结时间的延长(6, 12, 24 h), 也可以观察到样品电阻率逐渐降低, 对应于晶化程度的提高。但其电阻率数值还是高于在 300 °C、48 h 条件下烧结的样品, 尤其在低温区显著比单晶 ReO_3 的高(图 4)。这很可能是由于在较高温度(400 °C)的烧结下, 随着烧结时间的延长, 样品在晶化形成 ReO_3 相的同时, 伴随着少量 ReO_2 相的形成。尽管在 400 °C、6/12 h 烧结样品的 XRD 谱中未观测到除立方 ReO_3 之外的杂相, 但是电运输测量结果

给出了更灵敏的烧结优化依据, 即较低温度(300 °C)、较长时间(48 h)的烧结最有利于块材质量的提高。

为了表征烧结样品的三维特性, 作者对比烧结前压片测量了样品的致密度。单相样品的致密度定义为实际测到的样品密度与其理论密度的比值。因为样品

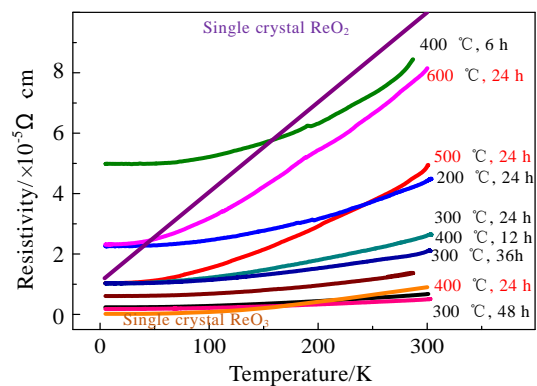


图 4 不同条件下烧结样品以及单晶 ReO_3 ^[7] 和 ReO_2 ^[28] 电阻率随温度的变化关系。黑色标记的样品只含有 ReO_3 相, 红色标记的样品含有 ReO_3 和 ReO_2 相

Fig.4 Temperature dependence of the resistivity of samples sintered under different conditions (the data of single crystalline ReO_3 ^[7] and ReO_2 ^[28] are plotted for reference)

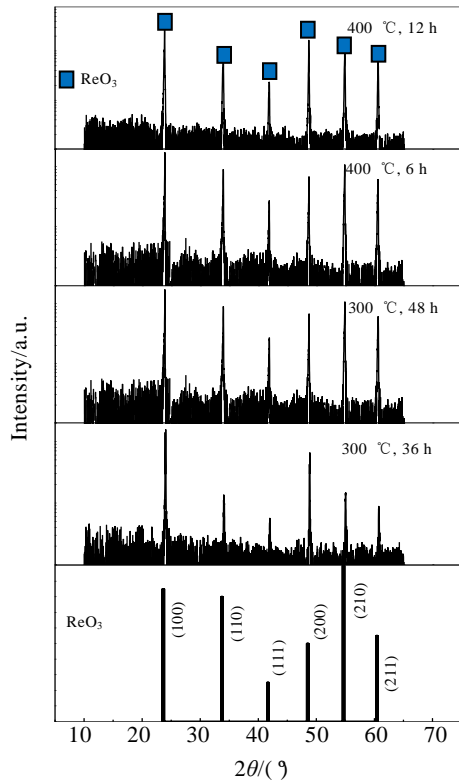


图 5 烧结温度分别为 300、400 °C，不同烧结时间样品的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of samples sintered at 300 °C and 400 °C for different time

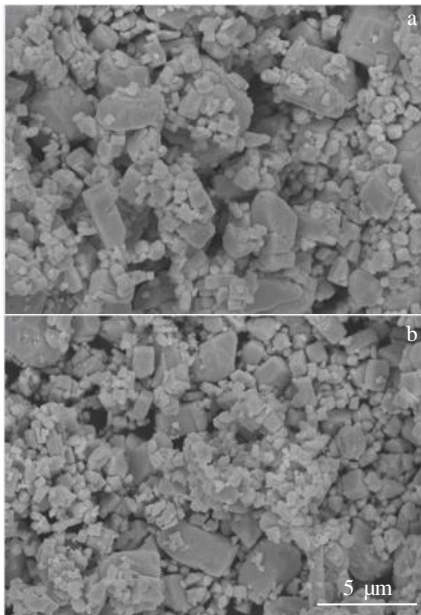


图 6 烧结温度为 300 °C、烧结时间分别为 36、48 h 样品的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of samples sintered at 300 °C for 36 h (a) and 48 h (b)

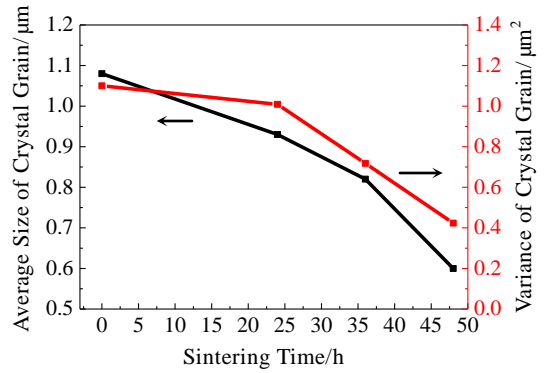


图 7 300 °C 烧结下，样品晶粒平均尺寸与晶粒尺寸的统计均方差随烧结时间的变化

Fig.7 Average size and the statistical deviation of the crystalline grains of the samples sintered at 300 °C for different time

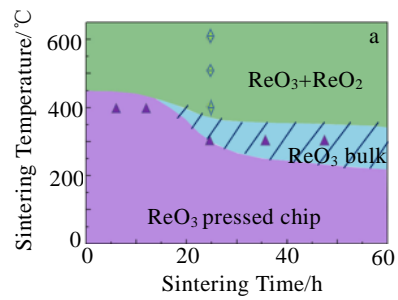
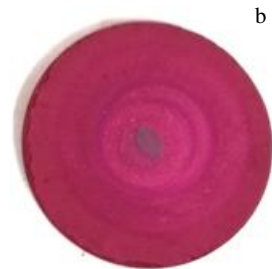


图 8 ReO₃ 粉末压片随烧结时间与烧结温度变化的相图及 ReO₃ 靶材经过激光脉冲溅射后的照片

Fig.8 Phase diagram of the pressed chip of ReO₃ powder upon different sintering temperatures and time (a); image of ReO₃ target after pulsed laser sputtering (b)



为形状规则的圆柱体，所以通过直接测量样品的质量及其体积的方式得到样品的实际密度。考虑到 ReO_3 单晶的理论密度为 7.13 g/cm^3 ，可以得到刚压好样品的相对密度为 92.24%；而在 300 °C 温度下烧结 48 h 后，样品的相对密度提升到 94.2%，表现出良好的致

密度。此外, 还进一步测量了烧结样品的力学性能: 对 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下烧结 48 h 的圆柱形样品 (直径为 5 mm, 高度为 1.44 mm) 进行准静态压缩测试, 在 10^{-4} s^{-1} 的应变率之下, 通过应力应变曲线得到样品的屈服强度为 240 MPa, 而且压完后样品仍具有良好的完整性。

用 ReO_3 粉末制备 ReO_3 块材的优化条件可以用烧结时间和烧结温度为坐标轴总结为如图 8a 所示的相图。图中紫色三角形标出获得单相 ReO_3 样品的烧结条件, 绿色菱形则标出获得 ReO_3 与 ReO_2 共存相样品的烧结条件。可以推断, 图中绿色区域为 ReO_2 开始出现的条件; 而蓝色阴影区域则对应将 ReO_3 粉末烧结为单一立方相、结晶均匀且致密的 ReO_3 块材的优化条件。

最后, 把 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下烧结 48 h 得到的 ReO_3 块材放入脉冲激光沉积系统中进行薄膜沉积。脉冲激光所形成的羽辉饱满均匀; 并且通过一段时间的溅射, 块材上也没有明显被破坏的痕迹, 如图 8b 所示。这说明得到了致密、结晶均匀、单相立方结构并且可以实际应用的高质量 ReO_3 靶材。

3 结 论

1) 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、烧结 48 h 的条件下, 可以获得单一立方相结构的 ReO_3 , 其晶粒形状规则, 晶粒尺寸细小、均匀, 而且致密度高达 94.2%。

2) 本实验给出的 Re 氧化物烧结的相图为以后制备铼氧化物块材提供了有价值的参考, 得到的 ReO_3 片状块体还可以用做脉冲激光溅射的靶材, 为生长高质量的 ReO_3 薄膜奠定了基础。

参考文献 References

- [1] Pearsall T. *Journal of Crystal Growth*[J], 1973, 20(3): 192
- [2] Quinn Rod K, Neiswander Patricia G. *Materials Research Bulletin*[J], 1970, 5(5): 329
- [3] Ferretti A, Rogers D B, Goodenough J B. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 1965, 26(12): 2007
- [4] Manabu Ohkubo, Kumiko Fukai, Matsuo Kohji *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2002, 15(12): 1778
- [5] King C N, Kirsch H C, Geballe T H. *Solid State Communications*[J], 1971, 9(12): 907
- [6] Tanaka T, Akahane T, Bannai E *et al.* *Journal of Physics C: Solid State Physics*[J], 1976, 9(7): 1235
- [7] Pearsall T P, Lee C A. *Physical Review B*[J], 1974, 10(6): 2190
- [8] Allen Philip B, Schulz Werner W. *Physical Review B*[J], 1993, 47(21): 14 434
- [9] Biswas Kanishka, Bhat S V, Rao C N R. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2007, 111(15): 5689
- [10] Maitra Urmimala, Ghosh Sandeep, Biswas Kanishka *et al.* *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*[J], 2010, 4(7): 169
- [11] Yuan Youzhu, Iwasawa Yasuhiro. *The Journal of Physical Chemistry B*[J], 2002, 106(17): 4441
- [12] Chatterji Tapan, Henry Paul F, Mittal R *et al.* *Physical Review B*[J], 2008, 78(13): 134 105
- [13] Rodriguez Efrain E, Llobet Anna, Proffen Thomas *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2009, 105(11): 114 901
- [14] Chatterji Tapan, Hansen Thomas C, Brunelli Michela *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2009, 94(24): 241 902
- [15] Matsuno Naoshi, Yoshimi Masatoshi, Ohtake Shuichi *et al.* *Journal of the Physical Society of Japan*[J], 1978, 45(5): 1542
- [16] Purans J, Fornasini P, Ali S E *et al.* *Physical Review B*[J], 2015, 92(1): 014 302
- [17] Gaidelene J, Kuzmin A, Purans J *et al.* *Physica Status Solidi (c)* [J], 2005, 2(1): 149
- [18] Lu Nianpeng, Zhang Pengfei, Zhang Qinghua *et al.* *Nature*[J], 2017, 546(7656): 124
- [19] Horiuchi S, Kimizuka N, Yamamoto A. *Nature*[J], 1979, 279(5710): 226
- [20] Tan Zhan'ao, Li Liangjie, Wang Fuzhi *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2014, 4(1): 1 300 884
- [21] Cazzanelli E, Castriota M, Marino S *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2009, 105(11): 114 904
- [22] Zerbino J O, Castro Luna A M, Zinola C F *et al.* *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2002, 521(1): 168
- [23] Xu Hao, Yang Liying, Tian Hui *et al.* *Optoelectronics Letters*[J], 2010, 6(3): 176
- [24] Jiao K L, Chang L H, Wallace R *et al.* *Applied Superconductivity*[J], 1995, 3(1): 55
- [25] Shcheglov P A, Drobot D V. *Russian Journal of Physical Chemistry*[J], 2006, 80(11): 1819
- [26] Dyuzheva T I, Bendeliani N A, Glushko A N *et al.* *Physica Scripta*[J], 1989, 39(3): 341
- [27] Dyuzheva T I, Bendeliani N A, Kabalkina S S. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1987, 133(2): 313
- [28] Rogers B Donald, Shannon Robert D, Sleight Arthur W *et al.* *Inorganic Chemistry*[J], 1969, 8(4): 841

Synthesis of the Single Cubic Phase, Dense ReO_3 Bulk by Sintering

Zhu Qing^{1,2}, Yang Fang^{1,3}, Guo Jiandong^{1,2,3}

(1. Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(2. School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(3. Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Beijing 100190, China)

Abstract: In this paper, we synthesize rhenium trioxide (ReO_3) bulk by direct sintering of the pressed chips of ReO_3 powders under the ambient pressure. With the characterizations of X-ray diffraction (XRD), electric transport and scanning electron microscope (SEM), we optimize the sintering temperature and time, and obtain the ReO_3 materials in monophasic cubic structure, with high crystalline homogeneity and high density. Preliminary growth experiments demonstrate that the obtained ReO_3 can be used as the target in pulsed laser deposition technology, promising for future researches on the high-quality ReO_3 films.

Key words: ReO_3 ; sintering; pulsed laser deposition

Corresponding author: Zhu Qing, Candidate for Ph. D., Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China, E-mail: qzhu@iphy.ac.cn