

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ
СВЕРХПРОВОДНИКИ

УДК 546.431'824'814

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ
И ЗОЛЬ–ГЕЛЬ-МЕТОДОМ

© 2008 г. С. А. Солопан, А. Г. Белоус, О. И. Выюнов, Л. Л. Коваленко

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила в реакцию 20.07.2006 г.

Синтезированы твердые растворы $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ методами золь–гель и твердофазных реакций и изучены их электрофизические свойства. При синтезе золь–гель-методом в качестве исходных реагентов использовали $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, TiCl_4 и BaCO_3 . Методом инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового и дифференциального термического анализа исследованы условия образования BaTiO_3 , BaSnO_3 и $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$.

Твердые растворы на основе титаната и станната бария широко применяются в технике для изготовления различных типов материалов [1–5]. При синтезе твердых растворов $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ методом твердофазных реакций в качестве исходных реагентов обычно используют TiO_2 , SnO_2 и BaCO_3 . В этом случае однофазный продукт образуется при высокой температуре термообработки – 1360–1400°C [6, 7]. Недавно показана возможность получения данных материалов при более низкой температуре с использованием золь–гель-методов, в частности метода комплексной полимеризации Печини [8–11]. При синтезе этим методом, как правило, применяют алкоксиды металлов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9-n)_4]$, $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_4]$, $[\text{Sn}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_4]$, $[\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ [12, 13], работа с которыми требует особых условий (инертная атмосфера на протяжении всего синтеза, высокая стоимость исходных реагентов и сложность их получения, связанная с их чувствительностью к влаге), что затрудняет получение однофазного продукта. В то же время использование хлоридов $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, TiCl_4 дает возможность избежать особых условий при синтезе и позволяет проводить эксперимент с большими количествами исходных реагентов, а также использовать инертную атмосферу только на первой стадии – при растворении хлорида титана в спирте.

Цель данной работы – исследование условий получения титаната бария, станната бария и твердых растворов на их основе золь–гель-методом с использованием в качестве исходных компонентов $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, TiCl_4 и BaCO_3 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Твердые растворы на основе $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ получали золь–гель-методом [11] по схеме, приведенной на рис. 1, а также методом твердофазных реакций.

При получении мелкодисперсных порошков золь–гель-методом 0.1 моля хлорида титана (квалификации “о.с.ч.”) растворяли в изопропиловом спирте ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ “ч.д.а.” – Pr^iOH) в атмосфере сухого аргона, в полученный желтый раствор добавляли 1 моль безводной лимонной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ “ч.д.а.” – CA) и нагревали его при температуре $80 \pm 5^\circ\text{C}$ на воздухе до полного растворения кислоты. Затем к нему приливали 4 моля этиленгликоля ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ “ч.д.а.” – EG), добавляли необходимое количество $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), растворенного в изопропиловом спирте, и 0.1 моль безводного BaCO_3 (х.ч.). Полученный раствор перемешивали и нагревали на воздухе при температуре $135 \pm 5^\circ\text{C}$ до получения вязкого полимерного геля желтого цвета. Гель постепенно нагревали до $350 \pm 10^\circ\text{C}$, при этом происходила полимеризация геля с образованием резинообразной массы. Пиролиз геля проходил при температуре $350 \pm 10^\circ\text{C}$ (3 ч). Полученный продукт перетирали и прокаливали в тигле из Al_2O_3 в воздушной атмосфере при 1000°C в течение 4 ч.

При синтезе порошков методом твердофазных реакций [6, 7] в качестве исходных реагентов использовали BaCO_3 , TiO_2 , SnO_2 квалификации “о.с.ч.”. Стехиометрические количества высушенных исходных реагентов смешивали и гомогенизировали мелющими телами из корунда в течение 8 ч с добавлением бидистиллированной воды. Полученную шихту высушивали, перетирали и подвергали термообработке при 1100°C в течение 4 ч.

Синтезированный однофазные продукты, полученные методами золь–гель и твердофазных реакций, перетирали с добавлением водного раствора поливинилового спирта и прессовали в таблетки. Спекание керамических образцов проводили в интервале температур 1300–1400°C (1 ч).

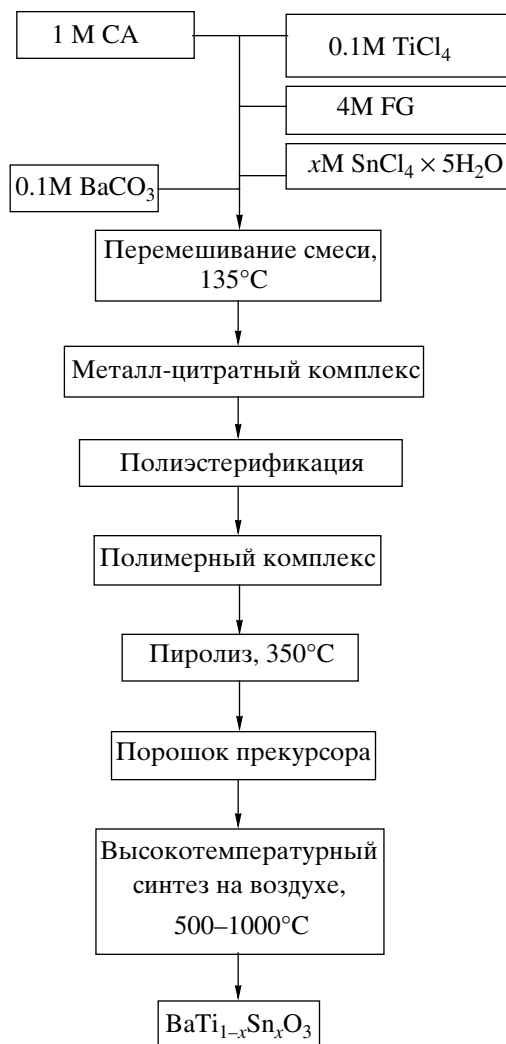


Рис. 1. Схема золь-гель-синтеза образцов $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$.

Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе Q-1000 ОД-102, скорость нагревали 10 град/мин. Фазовый состав полученных продуктов определяли по порошковым дифрактограммам, снятым на дифрактометре ДРОН 4-07 (CuK_α -излучение). Уточнение пара-

метров элементарной ячейки и координат атомов однофазного продукта проводили по методу Ритвельда. ИК-спектры в области $400\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ регистрировали на спектрометре SPECORD M30 (порошки синтезированного материала запрессовывали в таблетки с бромидом калия).

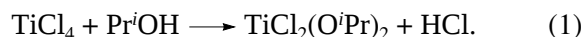
Размер частиц порошков и зерен керамики определяли с помощью сканирующих электронных микроскопов JSM-T20 и Superprobe 733 (JEOL, Япония).

Электрофизические свойства полученных образцов измеряли на измерителе добротности BM-560 в широком частотном диапазоне.

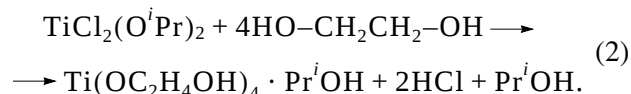
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение особенностей синтеза титаната бария, стannата бария и твердых растворов на их основе золь-гель-методом показало, что во всех случаях процесс образования однофазного продукта протекает по одной схеме.

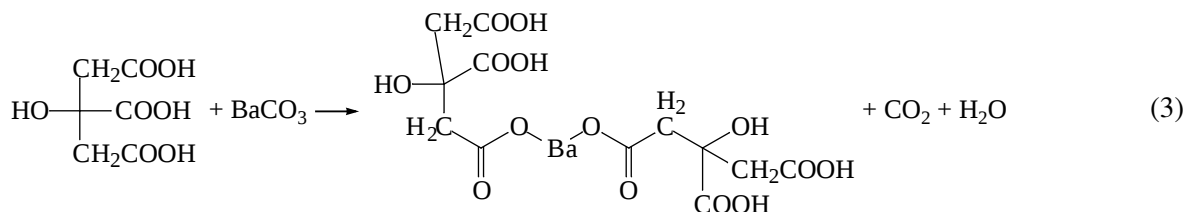
В соответствии со схемой синтеза образцов $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ (рис. 1), при растворении хлорида титана в изопропиловом спирте образуется частично замещенный алкоксид титана [14, 15]:



При добавлении этиленгликоля раствор становится прозрачным, что свидетельствует об образовании устойчивого комплекса согласно реакции (2), которая согласуется с данными [16].



При добавлении хлорида олова в полученный раствор, содержащий избыток изопропилового спирта и этиленгликоля, взаимодействие происходит аналогично реакции для титана (1), (2) [17, 19]. При добавлении карботана бария выделяется углекислый газ, что свидетельствует про образование комплекса бария с лимонной кислотой и согласуется с данными [20]:

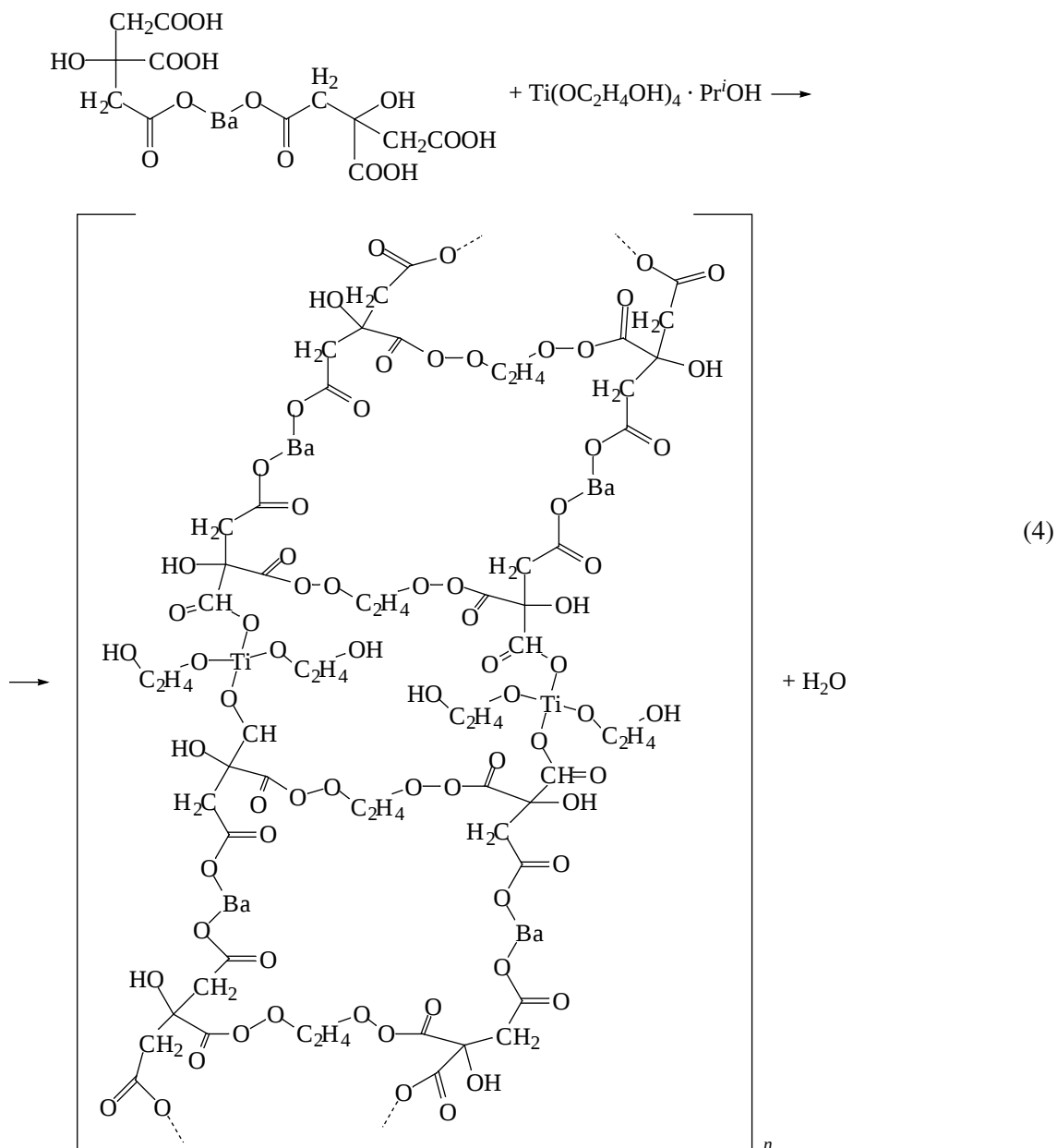


При перемешивании и нагревании смеси до 135°C происходит полиэстерификация комплек-

сов лимонной кислоты и этиленгликоля согласно реакции (4), о чем свидетельствует образование

геля светло-желтого цвета и исчезновение запаха этиленгликоля, что также согласуется с литера-

турными данными [11]. Повышение температуры до 350°C приводит к пиролизу геля.



На рис. 2 представлены результаты дифференциального термического анализа прекурсора для получения образца $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$. На кривой ТГ наблюдаются три области потери массы: в интервале температур 20–150, 250–500 и 500–750°C. Потеря массы в диапазоне 20–200°C свидетельствует о потере сорбционной воды из геля.

Потеря массы в диапазоне 250–600°C сопровождается интенсивным экзотермическим эффектом при 400°C. По результатам рентгенофазового анализа (рис. 3), продукт после термообработки при 400°C является рентгеноаморфным. В то же время на ИК-спектрах (рис. 4) наблюдаются полосы поглощения в области 1430 и 860 см⁻¹, относящиеся соответственно к валентным и де-

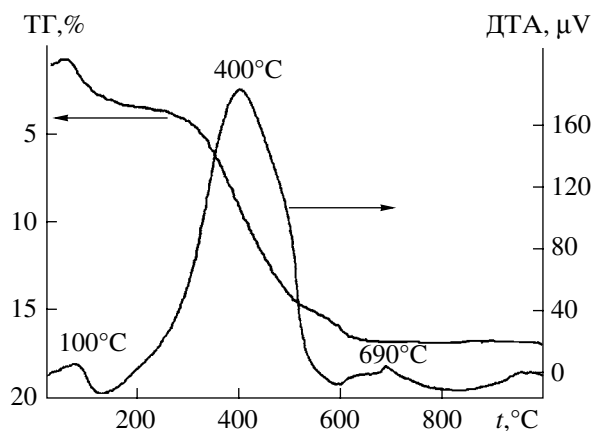


Рис. 2. Дериватограмма прекурсора для получения образца $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$.

формационным колебаниям карбонатных групп [21]. Поэтому можно сделать вывод, что экзотермический эффект при 400°C связан с образованием карбоната бария.

Незначительная потеря массы (рис. 2) в области температур 500–750°C связана с разложением карбоната бария. Экзотермический эффект при ~700°C указывает на начало образования твердого раствора $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$. При повышении температуры термообработки до 800°C на рентгенограмме (рис. 3) одновременно с рефлексам BaCO_3 и TiO_2 появляются рефлекс $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$.

При этом в ИК-спектрах (рис. 4) наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения в области 1430 и 860 cm^{-1} , а последующее повышение температуры термообработки приводит к их исчезновению. Однофазный $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$, по данным РФА и ИК-спектроскопии, образуется после термообработки при 1000°C.

Для определения размеров частиц синтезированных порошков были проведены электронно-микроскопические исследования (рис. 5а). Результаты исследований показывают, что частицы всех исследуемых составов являются наноразмерными: для всех синтезированных образцов размер частиц составляет 40–60 нм.

Для уточнения параметров элементарных ячеек и координат атомов синтезированных порошков использовали рентгенограммы полученных однофазных образцов (рис. 6). Результаты расчетов параметров для образцов $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$, полученных разными методами, представлены в таблице [22, 23]. Как видно из таблицы, параметры элементарных ячеек образцов, полученных золь-гель-методом, больше по сравнению с параметрами образцов, полученных твердофазным методом. Этот факт можно объяснить образованием наноразмерных частиц, при спекании которых в керамике образуются поверхностные дефекты. О получении наноразмерных частиц свидетельствует также увеличение ширины пиков на рентгенограммах (рис. 6).

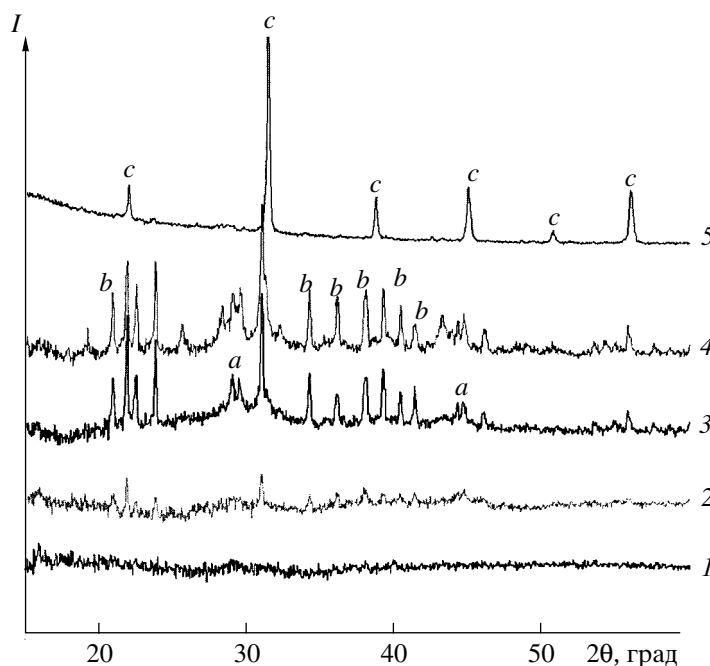


Рис. 3. Рентгенограммы прекурсора для получения образца $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$ при разных температурах термообработки, °C: 400 (1), 700 (2), 800 (3), 900 (4), 1000 (5). а – TiO_2 , б – BaCO_3 ; с – $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$.

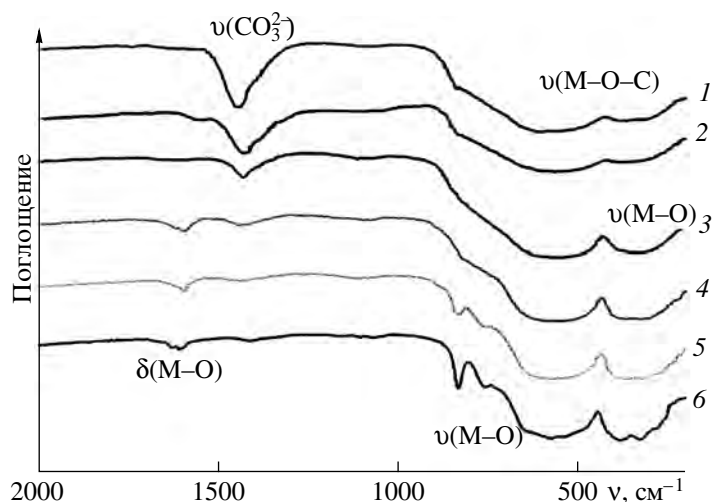


Рис. 4. ИК-спектр поглощения прекурсора для получения образца $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$ при разных температурах термообработки, °C: 350 (1), 600 (2), 700 (3), 800 (4), 900 (5), 1000 (6).

В результате спекания наноразмерного порошка образуется крупнозернистая керамика с размером зерен до 20 мкм (рис. 5б). Одновременно на микрофотографиях наблюдаются более мелкие частицы размером до 1 мкм, наличие которых приводит к увеличению концентрации поверхностных дефектов.

На рис. 7 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для образцов, полученных твердофазным и золь-гель-методом. Как показали результаты исследований, для последних происходит увеличение диэлектрической проницаемости по сравнению с образцами, полученными методом твердофазных реакций. Кроме того, в образце $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$, полученном золь-гель-методом, увеличиваются диэлектрические потери, что может указывать на образование напряжений в кристаллической структуре.

Зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от напряженности электрического поля для образцов состава $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$ показаны на рис. 8. Для образца, полученного золь-гель-методом, происходит более резкое изменение величины диэлектрической проницаемости в зависимости от приложенного электрического поля. То же наблюдается на кривой зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от напряженности электрического поля. Это можно объяснить образованием напряжений в кристаллической структуре, которые, в свою очередь, связаны с одновременным образованием в керамике крупных и мелких зерен. Для определения величины диэлектрической нелинейности используют коэффициент, характеризующий квадратичную нелинейность $\alpha = (1/\epsilon)(\Delta\epsilon/\Delta E)$

[24]. Для образца, полученного золь-гель-методом, коэффициент нелинейности в шесть раз пре-

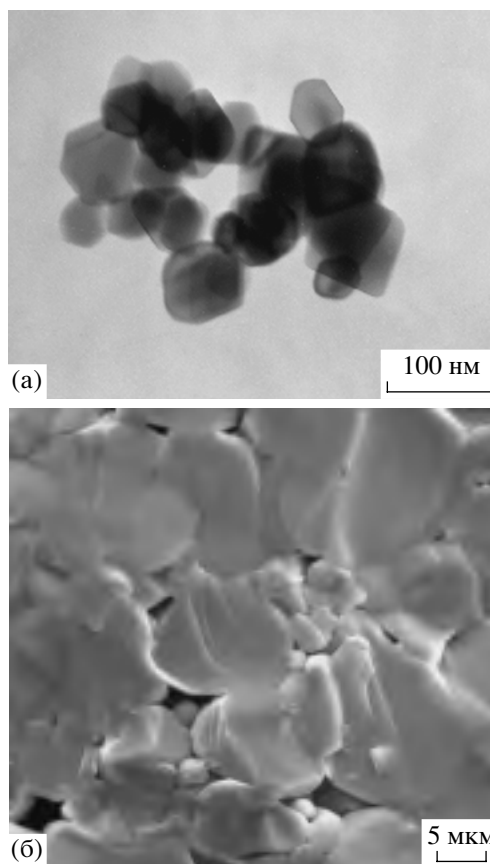


Рис. 5. Электронные микрофотографии: а – порошка BaSnO_3 , полученного золь-гель-методом; б – керамики $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$.

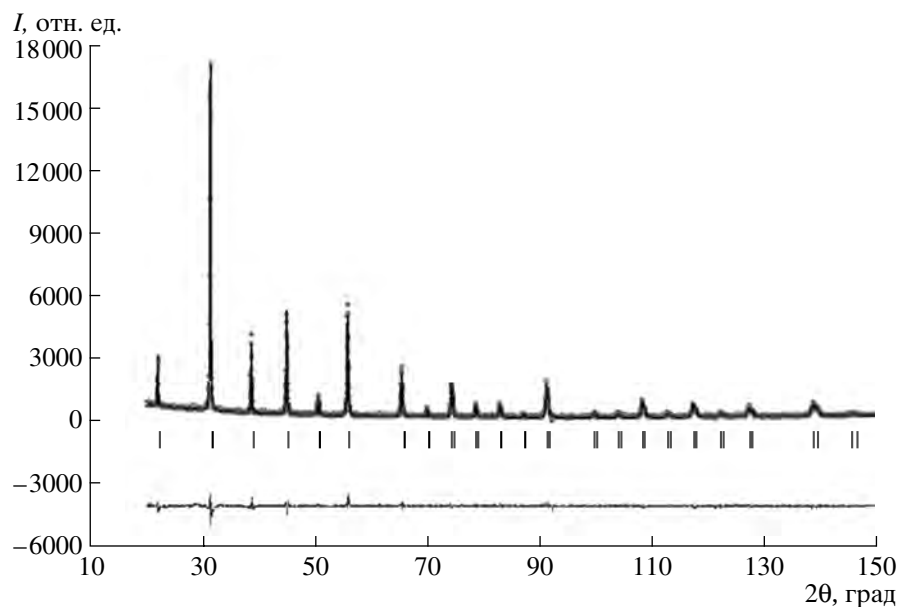


Рис. 6. Рентгенограмма образца $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$ после термообработки при 1000°C и результаты расчета методом полнопрофильного анализа.

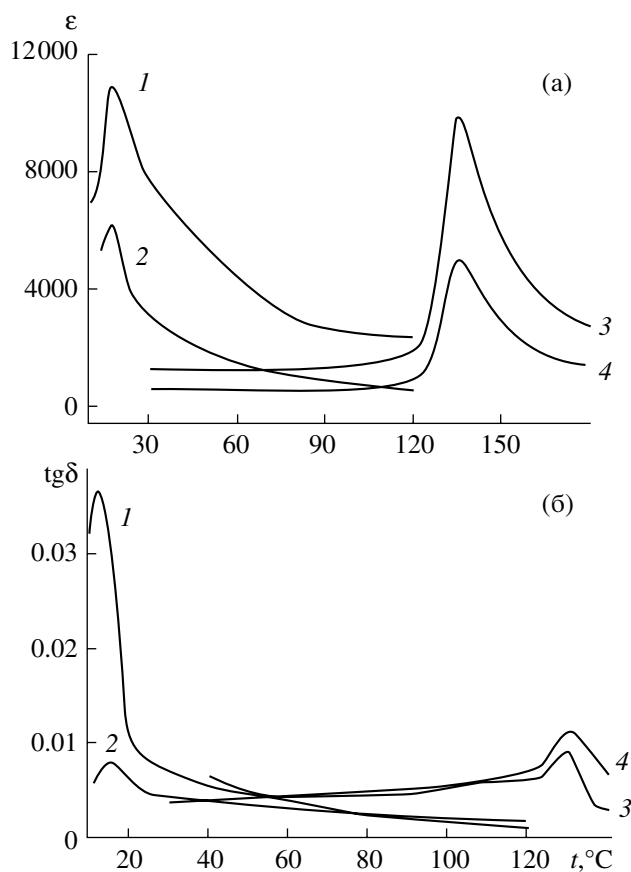


Рис. 7. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) соединений $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$, измеренные на частоте 1.33 МГц: $x = 0.15$ (1, 2), $x = 0.0$ (3, 4). Образцы получены золь-гель (1, 3) и твердофазным методом (2, 4).

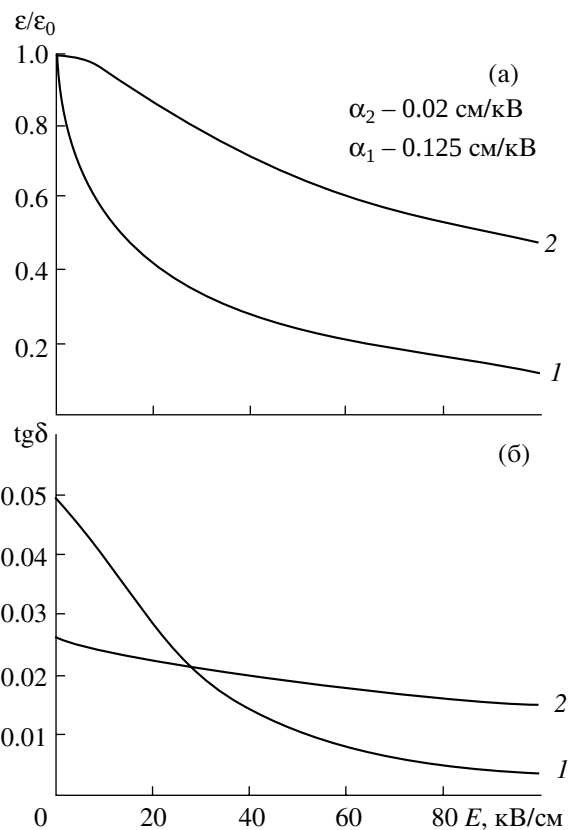


Рис. 8. Зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) от напряженности электрического поля, измеренные на частоте 1.33 МГц для соединения $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$, полученного золь-гель (1) и твердофазным (2) методом.

Параметры элементарных ячеек и координаты атомов образцов состава $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$, полученных разными методами

Состав	Метод получения	Пространственная группа	a , Å	c , Å	V , Å ³	z_{Ba}	z_{O1}	z_{O2}
BaTiO_3	Твердофазный	$P4mm$	3.994(1)	4.034(1)	64.41(1)	0.497(5)	0.501(3)	0.005(4)
BaTiO_3	Золь–гель	$P4mm$	4.0013(9)	4.024(1)	64.440(3)	0.485(7)	0.503(4)	0.020(9)
$\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$	Твердофазный	$P4mm$	4.013(1)	0.4019(2)	64.75(9)	0.487(5)	0.511(6)	0.036(4)
$\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$	Золь–гель	$P4mm$	4.019(1)	4.021(1)	64.98(6)	0.440(8)	0.507(7)	0.040(9)
BaSnO_3	Твердофазный	$Pm3m$	4.0109(2)	—	69.41(2)	—	—	—
BaSnO_3	Золь–гель	$Pm3m$	4.1160(3)	—	69.731(1)	—	—	—

Примечание. Координаты атомов образцов состава $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ для пр. гр. $P4mm$: Ba 1b (1/2 1/2 z); Ti/Sn 1a (0 0 0); O1 1a (0 0 z); O2 2c (1/2 0 z) [22]; для пр. гр. $Pm3m$: Ba 1b (1/2 1/2 1/2); Ti/Sn 1a (0 0 0); O 3d (1/2 0 0) [23].

вышает значение, полученное для образца, синтезированного методом твердофазных реакций.

Таким образом, с использованием дифференциального термического, рентгеновского анализа и ИК-спектроскопии были изучены особенности синтеза наноразмерного порошка и керамики индивидуальных соединений BaTiO_3 , BaSnO_3 и твердого раствора $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$ с использованием в качестве исходных реагентов $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и TiCl_4 и BaCO_3 .

Установлено, что формирование однофазных продуктов происходит при температуре 800°C, а полностью однофазными продуктами становятся после термообработки при 1000°C.

Изучены электрофизические свойства керамических материалов состава $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$, полученных золь–гель-методом и методом твердофазных реакций.

Показано, что золь–гель-метод приводит к получению наноразмерных частиц, при спекании которых возможно получение керамики с высоким коэффициентом нелинейности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Subbarao E.C. // *Ferroelectrics*. 1981. V. 35. P. 143.
2. Hennings D. // *Int. J. High Technol. Ceramics*. 1987. V. 3. P. 91.
3. Jonker G.H. // *Solid State Electronics*. 1964. V. 7. № 12. P. 895.
4. Vivekanandan R., Kutty R.N. // *Mater. Sci. Eng.* 1990. V. 21. № 7. P. 1190.
5. Halder S., Vicror P., Laha A. et al. // *Solid State Commun.* 2002. V. 121. P. 329.
6. Kajtoch C. // *Mat. Sci. Eng. B*. 1999. V. 64. P. 25.
7. Stojanovic B.D., Simoes A.Z., Paiva-Santos C.O. et al. // *J. Europ. Ceramic Soc.* 2005. V. 25. P. 1985.
8. Pechini M.P. U.S. Patent. 1967. 3,330,697.
9. Udawatte C.P., Kakihana M., Yoshimura M. // *Solid State Ionics*. 1998. V. 108. P. 23.
10. Zhai J., Shen B., Yao X., Zhang L. // *Mat. Res. Bull.* 2004. V. 39. P. 1599.
11. Kakihana M. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1996. V. 6. P. 4.
12. Dixit A., Majumder S.B., Savvinov A. et al. // *Mat. Lett.* 2002. V. 56. P. 933.
13. Zhang H.X., Kam C.H., Chu Y. et al. // *Mat. Chem. Phys.* 2000. V. 63. P. 174.
14. Bradley D.C., Hancock D.C., Wardlow W. // *J. Chem. Soc.* 1952. P. 2773.
15. Bradley D.C. // *J. Chem. Soc.* 1952. P. 4204.
16. Marek I. *Titanium and zirconium in organic synthesis*. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. P. 512.
17. Yoshino N., Kondo Y., Yoshino T. // *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* 1973. № 3(4). P. 397.
18. Bradley D.C., Cardwell E.V., Wardlaw W. // *J. Chem. Soc.* 1957. P. 4775.
19. Bradley D.C., Cardwell E.V., Wardlaw W. // *J. Chem. Soc.* 1957. P. 3039.
20. Sillen L.G., Martell A.E. *Stability constant of metal-ion complexes*. Spec. Publ. nos. 17 and 25. London: Chem. Soc., 1964, 1972.
21. Драго П. *Физические методы в химии*. Т. 1. М.: Мир, 1981. С. 456.
22. Evans H.T. // *Acta Crystallogr.* 1961. V. 14. P. 1019.
23. Hinatsu Y. // *J. Solid State Chem.* 1996. V. 122. P. 384.
24. Vendik O.G., Ter-martirosyan L.T., Dedyk A.I. et al. // *Ferroelectrics*. 1993. V. 144. P. 33.