

11. Камилов И. К., Степуренко А. А., Гумметов А. Э., Ковалёв А. С. Влияние поперечного магнитного поля на поведение продольных автосолитонов в p-InSb. ФТП. 2008. Т. 42. 393 с.
12. Звездин А. К., Осипов В. В. Движение шнура тока в магнитном поле в полупроводниках с S-образной вольтамперной характеристикой. ЖЭТФ. 1970. Т. 58. 160 с.
13. Камилов И. К., Степуренко А. А., Гумметов А. Э. Неустойчивость тока продольного автосолитона в p-InSb в продольном магнитном поле. ФТП. 2010. Т. 44: в. 2 ч. 154 с.
14. Камилов И. К., Степуренко А. А., Гумметов А. Э. Гальваномагнитные явления в продольном автосолидоне в p-InSb в поперечном и продольном магнитных полях. ФТП. 2011. Т. 45: в. 4. 456 с.

УДК 546.661+546.431'812-31:535.37

Марьяна Ульяна Андреевна, Воробьев Виктор Андреевич

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ ФАЗЫ BaSnO_3 И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ BaSnO_3 ИОНАМИ EU

В статье показаны исследования процесса формирования структуры перовскитоподобной фазы BaSnO_3 при различных температурных и временных параметрах прокалики экспериментальных образцов. Установлены оптимальные условия для синтеза этой структуры. Произведено легирование перовскитоподобного станната ионами редкоземельного металла Eu. Обнаружено, что в структуре $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{SnO}_3$ наблюдается слабая люминесценция. Высказано предположение, что структуры ASnO_3 ($A = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$), легированные ионами редкоземельных элементов, могут быть интересны в плане использования их для создания новых стоксовых люминофоров.

Ключевые слова: перовскитоподобные станнаты, люминесценция, редкоземельные элементы.

Mar'ina Uliana A., Vorobiev Viktor A.

FORMATION OF PEROVSKITE-LIKE PHASE BaSnO_3 STRUCTURE AND ITS LUMINESCENT PROPERTIES AT BaSnO_3 DOPING WITH Eu IONS

The article describes the process of BaSnO_3 perovskite-like phase development under various temperature and time parameters used for experimental sample baking. The item also shows the optimal conditions for the synthesis of such a structure. There has been doping of perovskite-like stannate done with the ions of the rare-earth metal Eu. It has been shown that the structure of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{SnO}_3$ reveals slight luminescence. The suggestion contained here goes that the structures of ASnO_3 ($A = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$) doped with rare-earth metal ions may be useful in terms of developing new Stokes phosphors.

Key words: perovskite-like stannates, luminescence, rare-earth metas.

Перовскитоподобные оксиды образуют один из наиболее интересных классов материалов, обладающих чрезвычайно разнообразными электромагнитными свойствами. В настоящее время их широко используют в качестве материалов для изготовления катодов, слоистые перовскитоподобные оксиды рассматриваются как перспективные фотокатализаторы, большой интерес представляют тонкопленочные материалы на основе перовскитов. Станнат бария BaSnO_3 нашел свое применение в радиотехнике в качестве превосходного диэлектрика, в последнее время его стали использовать при изготовлении высокотемпературных сверхпроводников. Он также может использоваться как конденсаторный и керамический материал для электроники.

Наше внимание перовскитоподобные структуры привлекли при поиске и создании новых люминесцентных материалов. Это, прежде всего, обусловлено тем, что люминесцентные свойства таких структур изучены крайне мало. Вместе с тем исследование физических и химических свойств таких

соединений как BaSnO_3 , SrSnO_3 , CaSnO_3 подтверждает перспективу их использования в качестве матриц для создания люминесцентных материалов. В связи с этим была предпринята попытка легирования стannата бария ионами редкоземельного элемента Eu с целью исследования люминесцентных свойств полученного соединения.

Для исследования процесса формирования структуры перовскитоподобной фазы BaSnO_3 в зависимости от температуры и времени прокалики получены две серии экспериментальных образцов.

Для идентификации различных фаз в образцах применялся рентгенофазовый анализ (РФА). Фазовый состав синтезированных образцов контролировали при помощи РФА (дифрактометр «ДИФРЕЙ 401», Cu-K α -излучение Ni-фильтр). Параметры элементарных ячеек рассчитывали при помощи программы «Diffract», непосредственно предназначенной для порошкообразных образцов.

Высокотемпературный синтез образцов производился твердофазным методом. Алундовые тигли с исходной смесью ставили в кварцевый тигель, накрывали кварцевой крышкой и помещали в печь. В качестве реагентов использовали BaCO_3 и SnO_2 в соотношении 1:1.

Все образцы первой серии были синтезированы при температуре 1200 °C, изменялось лишь время прокалики: образец № 1 – 1 час, № 2 – 2 часа, № 3 – 3 часа, № 4 – 4 часа, № 5 – 5 часов, № 6 – 15 минут, № 7 – 30 минут.

На дифрактограммах всех полученных образцов наблюдались дифракционные максимумы, характерные для следующих фаз: BaCO_3 , SnO_2 , BaSnO_3 . Из работ авторов [1, 2] известно, что перовскит BaSnO_3 в равновесных условиях имеет кубическую структуру (пространственная группа $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) с величиной запрещенной щели 3.1 эВ.

На дифрактограмме образца № 6, который калился всего 15 минут, наблюдаются фазы BaSnO_3 , BaCO_3 , BaO и SnO_2 (рис. 1). Сувеличением времени прокалики до часа происходит перераспределение фазового состава. Фаза SnO_2 практически исчезает, уходят также другие пики фаз BaCO_3 и BaO , остаются дифракционные максимумы, характерные для BaSnO_3 .

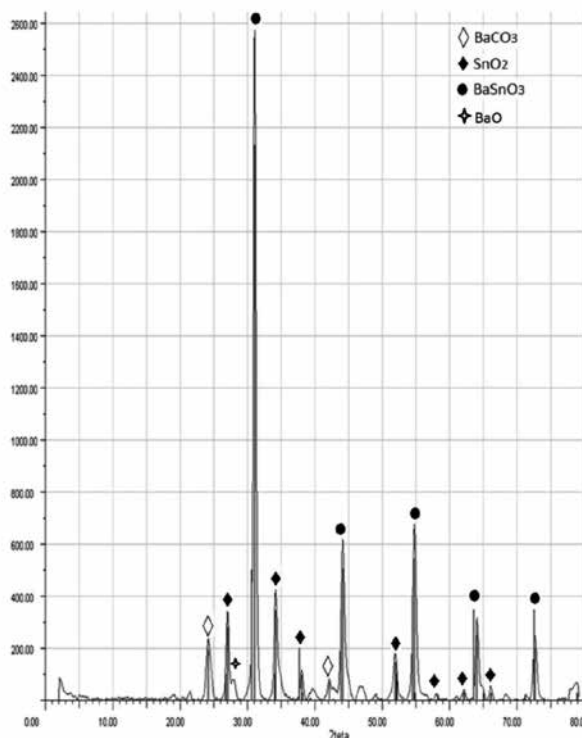


Рис. 1. Дифрактограмма образца № 6 серии № 1. Температура 1200 °C, время синтеза $t = 15$ мин

На дифрактограмме образца № 5 (рис. 2) присутствуют четкие дифракционные максимумы BaSnO_3 , что говорит о завершении формирования структуры станната бария.

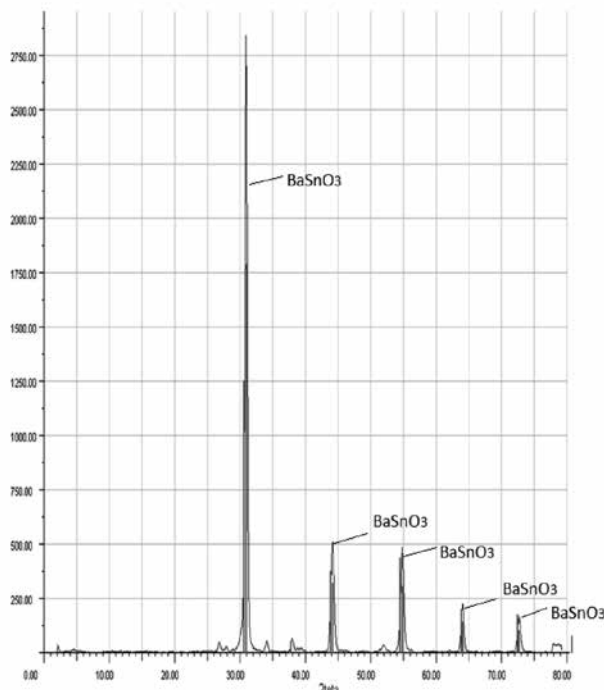


Рис. 2. Дифрактограмма образца № 5 серии № 1. Температура 1200 °С, время синтеза $t = 5$ часов

Из дифрактограмм полученных образцов видно, что падение интенсивности линий сопровождается их уширением и наоборот. Этот эффект был использован для оценки размеров кристаллитов BaSnO_3 в образцах. Размер их может быть определен по формуле Селякова – Шеррера [3]:

$$\Delta(2\theta) = \frac{0,94\lambda}{L \cos \theta} \quad (1)$$

где $\Delta(2\theta)$ – «полуширина» пика, L – линейный размер кристаллита в направлении, перпендикулярном к отражающим плоскостям, λ – длина волны излучения, θ – угол дифракции в радианах. При использовании $\text{Cu-K}\alpha$ -излучения и выражении угла дифракции в градусах формула примет вид

$$\lambda(2\theta) \approx \frac{100}{L} \quad (2)$$

отсюда размер кристаллита

$$L = \frac{100}{\lambda(2\theta)} \quad (3)$$

Подставляя значения «полуширины» самых интенсивных пиков BaSnO_3 в формулу, были получены приблизительные размеры кристаллитов во всех образцах. Так, размер кристаллита в образце № 6 ($t = 15$ минут) составил 125 Å, в образце № 5 ($t = 5$ часов) около 200 Å. Таким образом, с увеличением времени прокали порошкообразной смеси BaCO_3 и SnO_2 наблюдается рост кристаллитов соединения BaSnO_3 .

Для всех образцов первой серии был проведен количественный фазовый анализ, основанный на том, что интенсивность линий каждой фазы пропорциональна объемной доле данной фазы в смеси. По результатам анализа была построена диаграмма, которая отражает динамику роста фаз в процессе взаимодействия продуктов BaCO_3 и SnO_2 при $T = 1200$ °С и различном времени прокали (рис. 3).

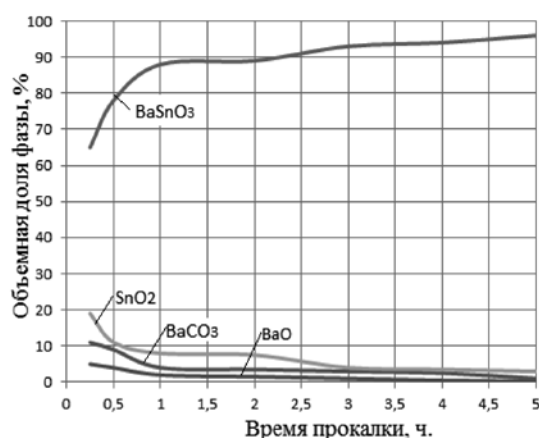


Рис. 3. Диаграмма роста фаз в порошкообразной смеси $\text{BaCO}_3 + \text{SnO}_2$ при 1200°C и при разном времени прокалики

Из представленной диаграммы видно, что в порошкообразной смеси после 15 мин. синтеза присутствуют фазы BaSnO_3 (65 %), BaCO_3 (11 %), SnO_2 (19 %) и BaO (5 %), а уже к 30 мин отжига содержание целевой фазы BaSnO_3 достигает 78 %. Дальнейший ход синтеза показывает, что после 1 часа отжига содержание BaCO_3 и SnO_2 продолжает снижаться, что свидетельствует о завершении формирования фазы BaSnO_3 . После 5 часов синтеза при температуре 1200°C в образце содержание целевой фазы BaSnO_3 достигает 96 %.

При синтезе образцов второй серии время прокалики было постоянным – 5 часов, изменялась температура прокалики: образец № 1 – 800°C , № 2 – 900°C , № 3 – 1000°C , № 4 – 1100°C , № 5 – 1200°C .

На дифрактограмме образца № 1, который калился при температуре 800°C , зафиксировано множество максимумов, характерных для фаз BaCO_3 и SnO_2 (рис. 4).

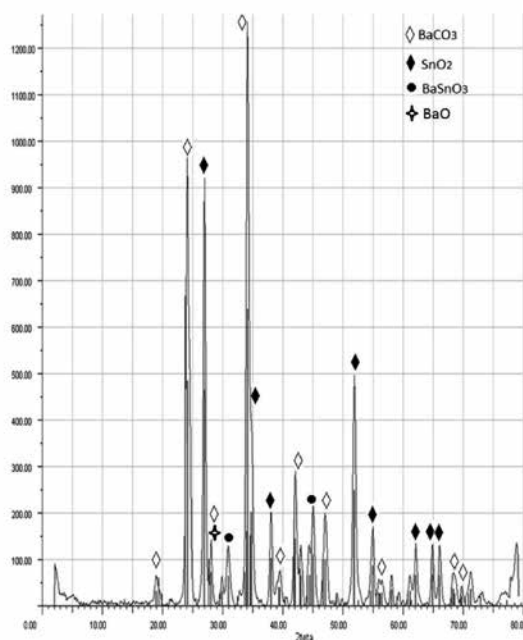


Рис. 4. Дифрактограмма образца № 1 серии № 2. Температура 800°C , время синтеза $t = 5$ часов

Фаза BaCO_3 содержится в большом количестве, это связано с тем, что BaCO_3 начинает плавиться лишь при температуре 811°C . Фаза SnO_2 также имеет множество характерных пиков. Фаза BaSnO_3 при температуре прокалики 800°C только начинает формироваться.

При дальнейших исследованиях температуру прокалики постепенно увеличивали до 1200°C . При этом также наблюдался процесс роста кристаллитов BaSnO_3 , для образца № 1 линейный размер кристаллита соответствует приблизительно $133\text{ \AA}$, для образца № 5 уже $200\text{ \AA}$.

По результатам полученных дифрактограмм образцов второй серии также был проведен количественный фазовый анализ и построена диаграмма роста фаз в процессе взаимодействия продуктов BaCO_3 и SnO_2 при различных температурах и времени прокалики 5 часов (рис. 5).

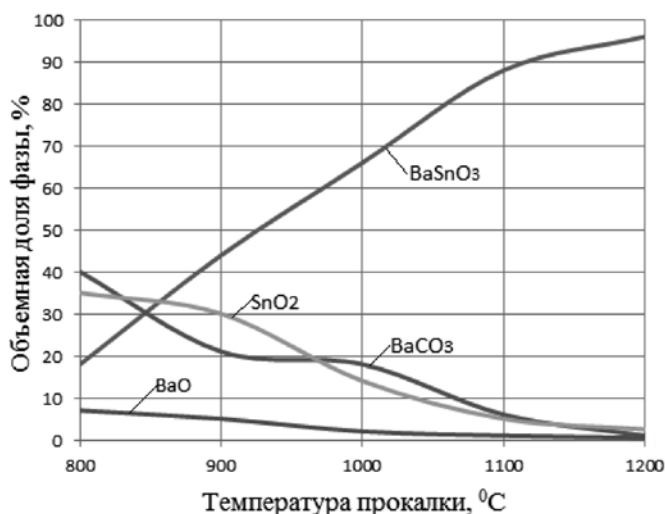


Рис. 5. Диаграмма роста фаз в порошкообразной смеси $\text{BaCO}_3 + \text{SnO}_2$ при времени прокалики 5 часов и различных температурах

Из представленной диаграммы видно, что в порошкообразной смеси при времени прокалики 5 часов и температуре 800°C присутствуют фазы BaSnO_3 (18 %), BaCO_3 (40 %), SnO_2 (35 %) и BaO (7 %). С увеличением температуры синтеза до 1000°C содержание фаз BaCO_3 , BaO и SnO_2 резко снижается. При температуре 1200°C количество фазы BaSnO_3 достигает 96 %.

Полученные результаты позволяют заключить, что для получения чистой фазы BaSnO_3 с кубической структурой необходимо синтезировать образцы при температуре 1200°C и времени прокалики не менее 5 часов, при этом исходные компоненты смеси BaCO_3 и SnO_2 берутся в соотношении 1:1. Эти данные находят подтверждение в исследованиях авторов [4], которые в бинарной системе $\text{BaO} - \text{SnO}_2$ помимо фазы BaSnO_3 , выделяют также фазы $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ и Ba_2SnO_4 . В синтезированных нами образцах первой и второй серии не было обнаружено присутствия фазы ортостаната Ba_2SnO_4 , который согласно исследованиям автора [5] имеет тетрагональную сингонию и образуется при температуре синтеза 1250°C и времени выдержки 24 часа. По мнению авторов [4], обязательным условием для формирования этой фазы должен быть избыток оксида олова в исходной смеси. Фаза $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ в наших образцах также не обнаружена. Очевидно, это связано с тем, что для ее формирования необходимо создать избыток оксида бария в исходной смеси [4].

Для подтверждения этих данных были дополнительно синтезированы три образца при температуре 1250°C и времени выдержки 24 часа с соотношением исходных компонентов BaCO_3 и SnO_2 (1:1,5), (1,5:1) и (1:1) соответственно. Исследование рентгенограмм показало, что в первом и втором образцах действительно присутствуют фазы Ba_2SnO_4 и $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$, но их содержание не превышает 3 %. В третьем образце содержание этих фаз не превышает 0,5 %.

Вторым этапом исследования структуры станната бария было легирование ее ионами европия ($\text{Eu} = 0,005$). Eu_2O_3 вводили в шихту в виде раствора, полученную пасту сушили, просеивали через сито, помещали в тигель и калили 5 часов при температуре 1200°C .

Спектры люминесценции образца $(\text{Ba}_{0,995}\text{Eu}_{0,005})\text{SnO}_3$ снимались на спектрофотометре Hitachi 850. В качестве источника возбуждения излучения использовалась ксеноновая лампа [6].

При возбуждении образца светом с длиной волны 250 нм наблюдаются два узких пика с максимальной длиной волны излучения 597 нм и 618 нм (рис. 6).

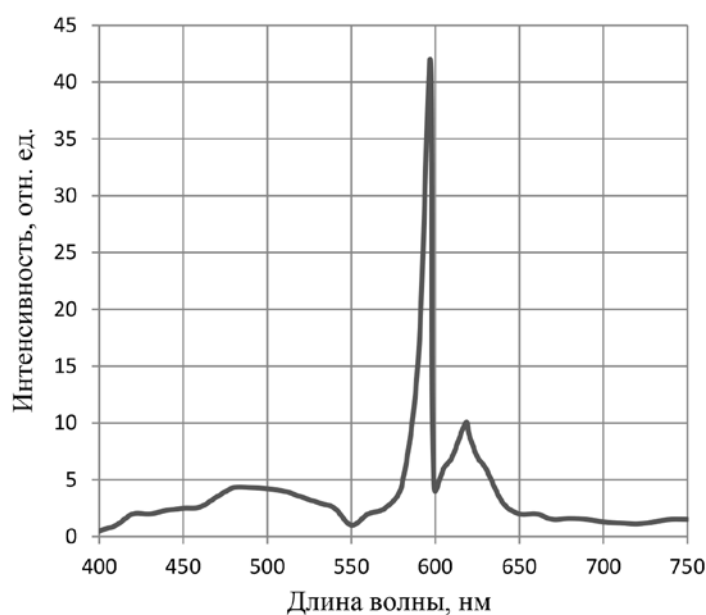


Рис. 6. Спектр люминесценции образца $(\text{Ba}_{0,995}\text{Eu}_{0,005})\text{SnO}_3$

Две полосы люминесценции соответствуют оптическим переходам в трехвалентном европии Eu^{3+} между частично заполненными уровнями 4f-оболочки: $5D_0 \rightarrow 7F_1$ (597 нм) и $5D_0 \rightarrow 7F_2$ (618 нм).

Наличие люминесценции в структуре $\text{BaSnO}_3 : \text{Eu}$ делает ее перспективной для дальнейших исследований. Кроме того, такие станнаты, как SrSnO_3 и CaSnO_3 при легировании их ионами редкоземельных элементов, могут также обладать определенными люминесцентными свойствами. В связи с этим они также стали предметом наших дальнейших исследований.

Литература

1. Шеин И. Р. Зонная структура перовскитоподобных фаз $\text{A}(\text{Snn-xMx})\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$): поиск новых магнитных полуметаллов / И. Р. Шеин, В. Л. Кожевников, А. Л. Ивановский // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. Вып. 11. С. 1295–1299.
2. Kim Bog G., Jo J. Y., Cheong S. W. Hybrid functional calculation of electronic and phonon structure of BaSnO_3 // Journal of Solid State Chemistry. 2013. Vol. 197. P. 134–138.
3. Богдан Т. В. Основы рентгеновской дифрактометрии: учеб. пособие для вузов. М.: Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова. Химический факультет. 2012. 26 с.
4. Richard C. Ropp. Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds. Newnes, December 31, 2012. P. 454–455.
5. Торопов Н. А. Диаграммы состояния силикатных систем / Н. А. Торопов, В. П. Бараковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева // Справочник. Выпуск 1. Двойные системы. Л.: Наука (Ленинградское отделение), 1969. 366 с.
6. Костюков С. В., Воробьев В. А. Изучение люминесцентных свойств $\text{Y}_{0.85}\text{xYb}_{0.15}\text{ErxAl}_3(\text{BO}_3)_4$ // Вестник Северо-Кавказского федерального университета. 2013. № 2 (35). С. 109–113.