

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 546.661+546.442'81:535.37

Марьина Ульяна Андреевна, Воробьев Виктор Андреевич

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СТРУКТУР ТИПА $M\text{SnO}_3$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ

В статье сделан обзор существующих методов синтеза структур типа $M\text{SnO}_3$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$). Экспериментально исследован процесс формирования перовскитоподобных фаз BaSnO_3 , SrSnO_3 , CaSnO_3 , полученных твердофазным синтезом. Выявлены особенности синтеза этих структур. Произведено легирование перовскитоподобных станнатов ионами редкоземельного металла Eu. Обнаружено, что в структурах $(\text{Sr}1-x\text{Eu}x)\text{SnO}_3$, $(\text{Ba}1-x\text{Eu}x)\text{SnO}_3$ и $(\text{Ca}1-x\text{Eu}x)\text{SnO}_3$, полученных твердофазным синтезом, наблюдается люминесценция в видимой области спектра. Сделано предположение, что синтезируя вышеуказанные соединения из растворов, можно добиться лучшего взаимодействия компонентов, и, как следствие, лучших показателей интенсивности люминесценции.

Ключевые слова: перовскитоподобные станнаты, люминесценция, редкоземельные элементы.

Ul'ana Mar'ina, Viktor Vorob'ev

FEATURES OF SYNTHESIS THE PEROVSKITE-LIKE OF STRUCTURES LIKE $M\text{SnO}_3$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) AND RESEARCH OF THEIR LUMINESCENT PROPERTIES

The review of the existing methods of synthesis of structures of type $M\text{SnO}_3$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) is made. Formation process the phases of perovskite BaSnO_3 , SrSnO_3 , CaSnO_3 received by solid-phase synthesis is experimentally investigated. Features of synthesis of these structures are revealed. It was produced doping rare-earth metal Eu ions stannate. It is revealed that in structures $(\text{Sr}1-x\text{Eu}x)\text{SnO}_3$, $(\text{Ba}1-x\text{Eu}x)\text{SnO}_3$ and $(\text{Ca}1-x\text{Eu}x)\text{SnO}_3$ received by solid-phase synthesis observe a luminescence in visible area of a range. The assumption is made that synthesizing the above connections from solutions, it is possible to achieve the best interaction of components, and, as a result, the best indicators of intensity of a luminescence.

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

Перовскитоподобные станнаты $M\text{SnO}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) – технически и промышленно интересная керамика. Помимо их полезных диэлектрических свойств, их также активно применяют в качестве термостойчивых конденсаторов и полупроводниковых датчиков газов, температуры и влажности. В последнее время большой интерес к этим соединениям связан с перспективой их использования как прозрачных проводящих оксидов. В связи с этим исследование различных маршрутов синтеза станнатов и экспериментальных данных о полученных образцах особенно актуально.

В зависимости от требований, которые исследователи предъявляют к синтезируемому перовскитоподобному соединению (размер кристаллитов, фотоэлектрические свойства, плотность материала, и т. д.), подбираются те или иные методы и условия для его получения.

Большинство методов синтеза перовскитоподобных станнатов требуют высоких температур и продолжительного времени синтеза (до 24 ч). Наиболее распространенным и доступным методом является твердофазный синтез, который осуществляется при температурах 1100–1400 °С. В качестве исходных компонентов обычно выступают простые оксиды и карбонаты, входящие в целевой продукт, но могут также использоваться и термически разлагаемые соли: ацетаты, нитраты, сульфаты и т. д. Реагенты механически измельчают, смешивают и подвергают термической обработке [1]. Авторы

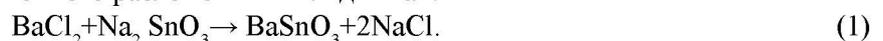
работы [7] для получения плотной керамики использовали карбонаты стронция, бария и кальция, которые смешивали с диоксидом олова, спрессовывали и подвергали термообработке сначала в течение 2 часов при температуре 1250 °С, а затем после размола – повторной термообработке при температуре 1350–1400 °С в течение 1–1,5 часов. Авторы [13, 16] для синтеза BaSnO_3 использовали смесь BaCO_3 и SnO_2 , которую спрессовывали и подвергали двукратной термообработке при температуре 1300–1400 °С в течение 8 часов. При снижении температур прокалики до 1100 °С и ниже в твердом растворе, помимо фазы BaSnO_3 , появляется вторая фаза Ba_2SnO_4 , которая бывает нежелательной, и убирается повторными прокаликами при более высоких температурах [17]. Особенности формирования фазового состава BaSnO_3 в зависимости от температурно-временных показателей описаны нами в работе [2].

Снизить температуру синтеза и добиться более плотной и однородной структуры с чистой целевой фазой BaSnO_3 удалось авторам [5]. Вместо традиционных карбонатов и оксидов они использовали нитрат бария в качестве предшественника. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и SnO_2 смешивались в соотношении 1:1, а затем размалывались циркониевыми шарами 4 часа в воздухонепроницаемом полистироловом баллоне с добавлением изопропилового спирта. Далее смесь спрессовали и подвергали термообработке в течение 8 часов при температуре 800 °С. Вторую прокалику проводили при температуре 1000 °С 24 часа. К недостаткам твердофазного метода можно отнести сильное загрязнение мельницы, а также вероятность попадания в реакционную смесь материала, из которого изготовлена мельница, что может отрицательно сказаться на свойствах готового продукта. Кроме того, механическое смешение твердых компонентов не позволяет получить высокой однородности состава.

Другой альтернативный маршрут получения MSnO_3 основан на экзотермической реакции, протекающей в процессе синтеза соединения, его также называют методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [5]. Металлический оловянный порошок смешивали с безводным $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в соотношении 1:1, помешали в платиновую лодочку и плавил в течение 4 часов при температуре 250 °С. В связи с низкой температурой плавления Sn (232 °С), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ постепенно смачивался расплавом олова, после чего температуру поднимали до 800 °С и выдерживали в течение 4 часов. Однако РФА показал присутствие двухфазового ($\text{Ba}_2\text{SnO}_4 + \text{BaSnO}_3$) состава, поэтому образец подвергли повторной прокалике в течение 24 часов при температуре 1200 °С. Таким образом, теплота, которая выделялась в ходе реакции и шла также на нагрев реакционного пространства, не смогла оказать заметной выгоды с точки зрения энергоэффективности всего процесса.

Наноструктурированный станнат стронция (SrSnO_3) получали [6] методом микроволнового прокаливания оловянного гидроксида стронция $\text{SrSn}(\text{OH})_6$. Образцы с $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ подвергались микроволновому воздействию в специальной печи при разном времени и температуре выдержки. Поглощение электромагнитного сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения микроволнового диапазона приводило к нагреванию вещества. Результаты исследований полученных образцов SrSnO_3 показали, что микроволновой метод прокаливания приводит к значительному уменьшению времени реакции и температуры синтеза вследствие прямого взаимодействия СВЧ-излучения с материалом. Полностью сформированную кристаллическую фазу SrSnO_3 им удалось получить уже через 10 минут при температуре 500 °С. Было также замечено, что микроволновое прокаливание улучшает фотолюминесцентные свойства и поверхностную морфологию SrSnO_3 .

Есть также способ снизить температуру синтеза BaSnO_3 , получая его твердофазным путем с использованием реакции обменного разложения [14]. Вместо окисей и карбонатов авторы использовали BaCl_2 и Na_2SnO_3 . Компоненты смешивали в твердом виде и прокаливали в течение 4 часов при температуре 800 °С. Реакция обменного разложения выглядит так:



Для получения чистого станната образцы отмывали водой, чтобы устранить побочный продукт реакции NaCl .

Все вышеперечисленные методы синтеза станнатов относят к так называемым сухим методам, но применяются также мокрые химические методы синтеза (из растворов), например золь-гель метод. Он включает в себя получение золя с дальнейшим переводом его в гель – коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсной среды. Чаще всего в качестве полимеризующего агента используют этиленгликоль [1]. Станнат бария BaSnO_3 в работе [11] получали следующим образом: оловянный хлорид SnCl_4 растворяли в дистиллированной воде и стабилизировали его комплексообразующим агентом, затем смешали его с BaCO_3 и лимонной кислотой. Полученный комплекс был нейтрализован добавлением аммиака и нагрет до 80°C . Водный гель синтезирован введением метилен-бисазобисизобутиронитрил в соль и подвергался термообработке, чтобы преобразовать гель в порошок при 600°C в течение 5 часов. Повторную прокалку проводили при 1000°C в течение 17 часов. В работе [15] SnCl_4 растворяли в этиленгликоле вместо воды и затем смешивали с лимонной кислотой. В [3] использовали SnCl_4 и алкоксиалкоголят Ba, Sr и Ca, взаимодействие которых осуществляли добавлением аммиака до pH 9–10. Далее смесь охлаждали, отфильтровывали, сушили и подвергали термообработке. Золь-гель метод обеспечивает получение станнатов щелочноземельных металлов с выходом до 80 % по массе и низким содержанием примесей – до 10–3 % по массе. Возможно получение порошков с очень малыми размерами частиц до 8,3 нм (для SrSnO_3) и 4,2 нм (для BaSnO_3) [8]. В целом же золь-гель метод довольно популярен из-за своей простоты и универсальности. Кроме того, стоит отметить чистоту и хороший контроль составов получаемых оксидов.

Еще один низотемпературный метод синтеза станнатов [4] предполагает получение станнатов щелочноземельных металлов из насыщенных растворов и эмульсий $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$). Для этого к ним добавляют эквимолярное количество водного раствора SnO_2 и перемешивают в течение 40–60 минут. Для предотвращения снижения pH жидкой фазы к системе в процессе синтеза добавлялся раствор NH_3 , в результате чего в ней происходило формирование буферного раствора ($\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Затем суспензию высушивали при температуре от 40 до 50°C и атмосферном давлении 3–4 кПа. Полученный рентгеноаморфный продукт при нагревании на воздухе разлагался в интервале температур от 50 до 350°C с формированием на заключительном этапе перовскитоподобной структуры.

Для осуществления гидротермального синтеза станнатов щелочноземельных металлов используют специальный автоклав с тефлоновой подложкой [9]. Смесь оловянной кислоты ($x\text{SnO}_2 - y\text{H}_2\text{O}$) и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ помещали в автоклав и нагревали под давлением при температуре 150 – 280°C . Промежуточный порошок $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ при нагревании на воздухе до температуры 260°C преобразовывался в BaSnO_3 . В некоторых источниках термическое разложение осуществляют при температурах 500 – 600°C . Добавление 0,1 % поливинилового спирта (ПВА) как поверхностного модификатора позволяет уменьшить размер частиц в диапазоне от 0,2 до 1 μm . Метод может быть перспективным для получения наноразмерного порошка BaSnO_3 . Один из важных недостатков – формирование при низких температурах синтеза дополнительных фаз Ba_2SnO_4 и SnO_2 , которые приводят к нестехиометрии состава и плохо удаляются впоследствии.

Метод соосаждения позволяет получать практически нерастворимые высокооднородные солевые смеси, карбонаты и гидроксиды из сильно пересыщенных растворов, смешанных с раствором, содержащим ион-осадитель. Для полного осаждения необходимо постоянно контролировать показатель pH раствора осадителя. G. Pfaff [12] использовал аммиак NH_3 для осаждения водного раствора $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и SnCl_4 , компоненты брали в различных молярных соотношениях. Осадок отфильтровывали, отмывали водой, сушили, подвергали температурной обработке при 1200 – 1400°C . В результате удалось получить чистые порошки BaSnO_3 и Ba_2SnO_4 с большой площадью поверхности и малым размером зерна. В другой работе [10] станнаты получали низкотемпературным маршрутом, используя в качестве реагентов $\text{M}(\text{OH})_2$ (где $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$), SnCl_4 и NaOH . Реакция проводилась в закрытом реакторе в атмосфере азота при температуре 80°C :



Далее реактор оставляли на продолжительное время (до 100 часов) при температуре 80 °С. После выпадения осадка его фильтровали, отмывали до нейтрального pH, сушили и спекали при температуре 270 °С. В результате теплового разложения получали перовскит $MSnO_3$.

Методом совместного осаждения можно получить широкий спектр материалов с заданной структурой. К достоинствам также можно отнести возможность введения добавок на различных стадиях синтеза, равномерное распределение частиц по размерам и контроль их роста.

Перовскитоподобные структуры, синтезированные описанными выше методами, подвергались тщательным исследованиям с использованием различных физико-химических методов анализа. Несмотря на большое количество полученной информации об этих структурах, данных о люминесцентных свойствах в российских и зарубежных источниках крайне мало. Ранее нами уже была зарегистрирована люминесценция в структуре $BaSnO_3$, синтезированной твердофазным путем и легированной ионами европия Eu. В связи с этим возник интерес к исследованию люминесцентных свойств $SrSnO_3$ и $CaSnO_3$, полученных таким же методом.

В ходе эксперимента с целью наблюдения за формированием перовскитоподобных структур $BaSnO_3$, $SrSnO_3$ и $CaSnO_3$ были получены опытным путем три серии образцов.

Регистрация фазового состава образцов производилась рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре «ДИФРЕЙ 401» (Cu K α -излучение Ni-фильтр). Параметры элементарных ячеек рассчитывали при помощи программы «Diffract». Спектры люминесценции образцов снимались на спектрофотометре Hitachi 850. Для возбуждения излучения использовалась ксеноновая лампа. Высокотемпературный синтез образцов производился твердофазным методом. Алундовые тигли с исходной смесью помещали в кварцевый тигель, накрывали кварцевой крышкой и калили. В качестве реагентов использовали карбонаты щелочноземельных металлов MCO_3 ($M = Ba, Sr, Ca$) и оксид олова SnO_2 (1:1).

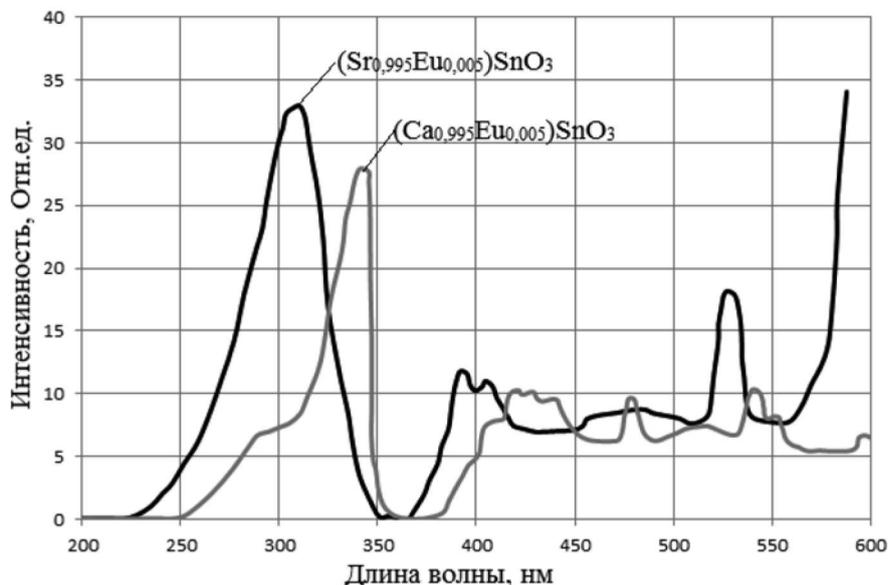


Рис. 1. Спектры возбуждения образцов $(Sr_{0,995}Eu_{0,005})SnO_3$ и $(Ca_{0,995}Eu_{0,005})SnO_3$ для полос 596 нм и 621 нм

Три образца первой серии $(Ba_{1-x}Eu_x)SnO_3$, $(Sr_{1-x}Eu_x)SnO_3$, $(Ca_{1-x}Eu_x)SnO_3$ были получены следующим образом. Карбонаты металлов смешивали с оксидом олова (предварительно просеянные), добавляли 0,005 мольных % Eu в виде раствора $Eu(NO_3)_3$, доводили дистиллированной водой до ка-

щицеобразного состояния и тщательно перемешивали. Смесь помещали в сушильный шкаф, где она выпаривалась до сухого состояния при температуре 150 °С. Затем затвердевшую массу размалывали пестиком в керамической ступке и просеивали через сито. Подготовленную таким образом шихту засыпали в алундовые тигли, которые помещали в кварцевый тигель, и ставили в печь. Температура прокали первой серии образцов 1200 °С, время прокали 5 часов. Как показали исследования [2], такие температурно-временные требования необходимы для полного формирования целевых фаз вышеуказанных перовскитоподобных структур. После прокали спекшиеся корольки извлекали из тиглей, размалывали в ступке и просеивали.

При исследовании полученных порошков на спектрофотометре образец $(\text{Ba}_{0,995}\text{Eu}_{0,005})\text{SnO}_3$ показал очень малую интенсивность люминесценции, поэтому его спектры не записывались. Возбуждение люминесценции всех образцов наблюдается в диапазоне длин волн от 250 до 350 нм (рис. 1).

Спектры люминесценции регистрировали при возбуждении структур излучением длиной волны 320 нм (рис. 2). При этом у образца $(\text{Sr}_{0,995}\text{Eu}_{0,005})\text{SnO}_3$ наблюдается наибольшая интенсивность люминесценции. Два пика с максимумами 596 нм и 625 нм характерны для ионов трехвалентного европия Eu^{3+} . У образца $(\text{Ca}_{0,995}\text{Eu}_{0,005})\text{SnO}_3$ максимум зарегистрирован на длине волны 621 нм, у образца $(\text{Ba}_{0,995}\text{Eu}_{0,005})\text{SnO}_3$ на длине волны 597 нм.

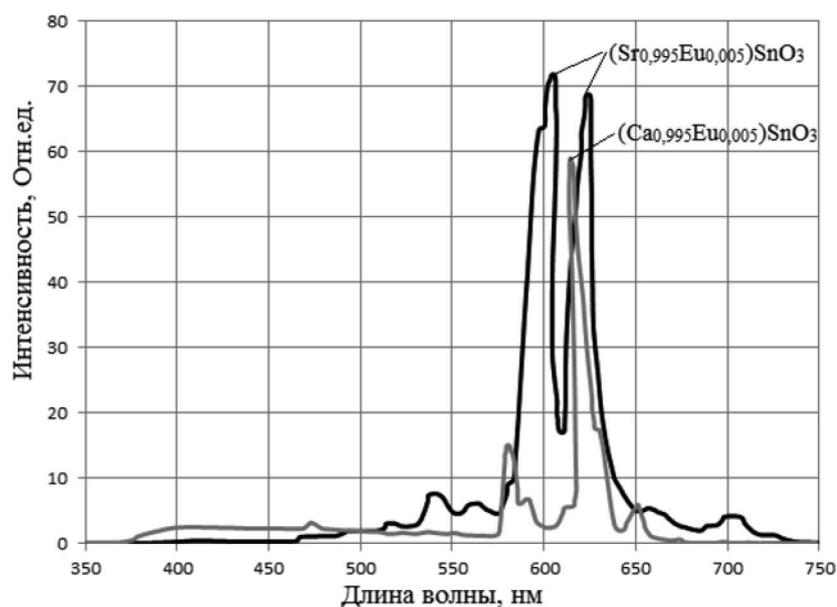


Рис. 2. Спектр люминесценции образцов $(\text{Sr}_{0,995}\text{Eu}_{0,005})\text{SnO}_3$ и $(\text{Ca}_{0,995}\text{Eu}_{0,005})\text{SnO}_3$ при возбуждении длиной волны 320 нм

С целью улучшить люминесцентные свойства перовскитоподобных структур была предпринята попытка очистить используемое в качестве реактива оловянное соединение от нежелательных примесей, поскольку они могут вызвать значительное гашение люминесценции. Вторая серия включает в себя четыре образца оксида олова SnO_2 , полученного из хлорида олова SnCl_2 методом осаждения.

50 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде объемом 300 мл до белого мутного раствора. Термостойкий стакан с раствором нагревали на электрической печи до 100 °С, постепенно добавляя в него соляную кислоту HCl , пока раствор не стал прозрачным. Осаждение проводили гидратом аммиака NH_4OH до полного выпадения осадка (pH = 7). После того как раствор отстоялся,

отфильтровывали осадок через фильтровальную бумагу и промывали его дистиллированной водой. Полученный таким образом гидроксид олова помещали в сушильный шкаф, где его высушивали при температуре 150 °С. Далее гидроксид просеивали и подвергали термообработке в течение 2 часов при температуре 800 °С. На рентгенограммах этого образца помимо фазы SnO_2 присутствуют также фазы Sn и SnO. Чтобы избавиться от посторонних фаз, было решено увеличить время и температуру прокалики до 3 часов и 1000 °С соответственно. РФА образцов, полученных при таких условиях, показал наличие в них хорошо сформированной чистой фазы SnO_2 .

Для получения образцов третьей серии использовали полученный ранее гидроксид олова, который смешивали с карбонатами металлов (Sr, Ba, Ca) и добавляли 0,02 мольных % Eu в виде раствора $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$. Далее образцы готовились по технологическому маршруту, описанному для образцов первой серии. Спектры люминесценции всех образцов имеют вид (рис. 3).

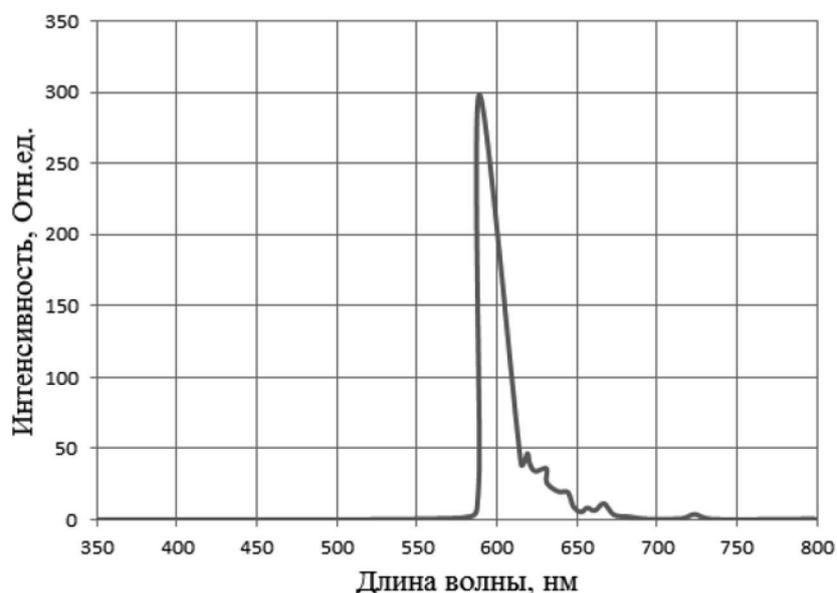


Рис. 3. Спектр люминесценции образцов третьей серии при возбуждении длиной волны 310 нм

Полученные спектры перовскитоподобных структур $(\text{Ba}_{0,98}\text{Eu}_{0,02})\text{SnO}_3$, $(\text{Sr}_{0,98}\text{Eu}_{0,02})\text{SnO}_3$, $(\text{Ca}_{0,98}\text{Eu}_{0,02})\text{SnO}_3$ характеризуются большими интенсивностями люминесценции. На основании этого можно сделать вывод о необходимости тщательного контроля чистоты реактивных компонентов, выступающих в роли основания для приготовления люминофоров. Сделано предположение, что синтезируя перовскитоподобные соединения из растворов, можно добиться лучшего взаимодействия компонентов и, как следствие, лучших показателей интенсивности люминесценции.

Литература

1. Гаврилова Л. Я. Методы синтеза и исследование перспективных материалов: учебно-методический комплекс дисциплины / Федер. агентство по обр., Урал. гос. ун-т им. А. М. Горького. Екатеринбург, 2008. URL: http://elar.urfu.ru/bitstream/10995/1474/4/1334502_schoolbook.pdf (дата обращения: 26.11.2015).
2. Марьина У. А., Воробьев В. А. Формирование структуры перовскитоподобной фазы BaSnO_3 и исследование ее люминесцентных свойств при легировании BaSnO_3 ионами Eu // Вестник СКФУ. 2014. № 6 (45). С. 44–49.
3. Способ получения станнатов щелочноземельных металлов: пат. 049064 РФ. № 92008715/26; заявл. 01.12.1992; опубл. 27.11.1995. Бюл. № 33.

4. Фоменко Е. А. Низкотемпературный синтез станнатов, титаностаннатов, циркостаннатов (IV) и свойства материалов на их основе: автореф. дис. ... канд. хим. наук (02.00.01 – Неорг. химия). Ростов-н/Д., 2006. С. 11–12.
5. Azad A.-M., Hon N. C. Characterization of BaSnO₃ – based ceramics. Part 1. Synthesis, processing and microstructural development // *Journal of Alloys and Compounds*. 1998. Vol. 270. P. 95–106.
6. Bohnemann J., Libanori R., Moreira M. L. High-efficient microwave synthesis and characterisation of SrSnO₃ // *Chemical Engineering J.* 2009. Vol. 155. P. 905–909.
7. Hien P. Z., Shpinel V. S. Resonance absorption of gamma quanta in Ba-, Sr-, Ca- stannate // *Journal of Soviet Physics JETP*. 1963. Vol. 17. № 6. P. 1271–1275.
8. Jahangeer A., Blakely C. K., Bruno S. R. Synthesis of MSnO₃ (M = Ba, Sr) nanoparticles by reverse micelle method and particle size distribution analysis by whole powder pattern modeling // *Mat. Res. Bulletin*. 2012. Vol. 47. P. 2282–2287.
9. Kutty T. R. N., Vivekanadan R. BaSnO₃ fine powders from hydrothermal preparations // *Materials Research Bulletin*. 1987. Vol. 22. P. 1457–1465.
10. Leoni M., Viviani M., Nanni P., Buscaglia V. Low-temperature aqueous synthesis (LTAS) of ceramic powders with perovskite structure // *Journal of Materials Science Letters*. 1996. Vol. 15. P. 1302–1304.
11. Licheron M., Jouarf G., Husson E. Characterization of BaSnO₃ Powder obtained by a modified Sol-Gel Route // *J. Eur. Cer. Soc.* 1997. Vol. 17. P. 1453–1457.
12. Pfaff G. Wet Chemical Synthesis of BaSnO₃ and Ba₂SnO₄ Powders // *Journal of the European Ceramic Society*. 1993. Vol. 12, P. 159–164.
13. Sano H., Herber R. H. On the Mossbauer parameters of barium stannate // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1968. Vol. 30. P. 409–413.
14. Sujana K. U., Suresh P. Solid-State metathetic Synthesis of Phase Pure BaSnO₃ and BaZrO₃ // *Int. Res. J. of Pure and Applied Chem.* 2013. Vol. 3(4). P. 347–356.
15. Udawatte C. P., Kakihana M., Yoshimura M. Preparation of pure perovskite-type BaSnO₃ powders by the polymerized complex method at reduced temperature // *Solid State Ionics*. 1998. Vol. 108. P. 23–30.
16. Upadhyay S., Parkash Om. Preparation and characterization of barium stannate BaSnO₃ // *Journal of Materials Science Letters*. 1997. Vol. 16. P. 1330–1332.
17. Wagner Von G., Binger H. Untersuchung der bintiren Systeme BaO-SnO₂ und BaO-PbO₂ // *Z. für anorg. und allgemeine Chemie*. 1958. Vol. 17. P. 1453–1457.