

УДК 537.226.33

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА НА КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ФАЗ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{BaTiO}_3\text{--CaTiO}_3$

Нестеров А.А., Панич А.Е., Васильев И.В., Доля В.К.

ФГАО ВПО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, e-mail: info@sfnedu.ru

Методом кристаллохимического подобия (МКХП) с использованием в качестве прекурсоров активных форм полимерных комплексов титана, осаждённых в процессе гидролиза титанорганических эфиров при температурах 273–280°K, синтезированы порошки фаз системы $\text{BaTiO}_3\text{--CaTiO}_3$, начальный диаметр частиц которых лежит в пределах от 15 до 33 нм. Исследовано изменение кристаллохимического строения этих порошков по мере увеличения их объёма, происходящего в процессе вторичной рекристаллизации частиц в интервале температур от 500 до 1100°K. Показано, что в процессе кристаллизации первичного аморфного продукта реакции, независимо от его качественного и количественного состава, на первом этапе процесса формируются кубические фазы со структурой типа перовскита, которые по мере увеличения объёма кристаллов трансформируются в тетрагональные фазы. Установлено, что при повышении температуры обжига порошков синтезированных фаз выше 1000°K, состав которых прилежит к ординате CaTiO_3 , в системе протекает монотропный фазовый переход тетрагональной фазы со структурой типа перовскита в ромбическую. Определены параметры элементарных ячеек исследованных фаз, частицы которых имеют различный объём, а также характерные для них температуры энантиотропных и монотропных превращений.

Ключевые слова: размерный эффект, метод кристаллохимического подобия (МКХП), фазы со структурой типа перовскита

EFFECT OF SIZE FACTOR ON THE CRYSTAL-CHEMICAL STRUCTURE OF PHASES SOLID SOLUTIONS $\text{BaTiO}_3\text{--CaTiO}_3$

Nesterov A.A., Panich A.E., Vasilev I.V., Dolya V.K.

FGAO VPO «Southern Federal University», Rostov-on-Don, Russia, e-mail: info@sfnedu.ru

By dint of the method of crystal-chemical similarity, using as precursors active forms polymer complexes of titanium, which were precipitated by hydrolysis organotitanium esters at temperatures 273–280°K, there were synthesized powders phases of $\text{BaTiO}_3\text{--CaTiO}_3$, the initial diameter of a particle is in the range of 15 to 33 nm. The change in the crystal-chemical structure of these powders with increasing their volume occurring during secondary recrystallization of particles in the range of temperature 500 to 1100°K were investigated. It was shown that during the crystallization of primary amorphous reaction product, regardless of its qualitative and quantitative composition, in the first stage of the process there were forming cubic phases with perovskite structure, which with increasing the volume of crystals transformed into the tetragonal phase. Found out that with increasing firing temperature powders synthesized phases above 1000°K, the composition of which comes near to the ordinate CaTiO_3 , the system undergoes monotropic phase transition of the tetragonal phase with perovskite structure in the orthorhombic. Identified the parameters of the unit cells of the studied phases, the particles of which have a different volume, and their temperature characteristics of enantiotropic and monotropic transitions.

Keywords: size effect, the method of crystal-chemical similarity (MCCS), phases with perovskite structure

Важной особенностью кристаллических фаз является влияние на их кристаллохимическое строение доли и типа равновесных и неравновесных дефектов, приходящихся на единицу объёма системы. Это связано с тем, что рост в кристаллах концентрации дефектов любых видов сопровождается увеличением их внутренней энергии в случае фиксированных параметров состояния системы. Одним из способов увеличения концентрации дефектов в кристаллах может быть уменьшение их линейных размеров, что увеличивает долю поверхностных элементарных ячеек отдельных частиц порошков, отнесённой к единице их объёма частицы. В связи с высокой разупорядоченностью поверхности кристалла по сравнению с его внутренними областями суммарная энергия частиц по мере уменьшения их объёма быстро увеличивается, что приводит к изменению строения фазы и, как следствие, к появлению у неё новых

физических, химических и механических свойств. Это явление, получившее название «размерный эффект» [1–10], лежит в основе современных нанотехнологий.

В связи с тем, что основой «размерного эффекта» является изменение строения фазы по мере роста внутренней и поверхностной энергии её частиц, актуальной представляется задача исследования влияния объёма кристаллов на параметры и сингонию элементарных ячеек фаз фиксированного качественного и количественного состава. В данной работе показана возможность её решения путём использования процесса вторичной рекристаллизации порошков наноуровня, которые синтезированы в рамках единой технологии и характеризуются узкой полосой дисперсности. Необходимость фиксирования типа процесса синтеза и его технологических параметров связано с тем, что их варьирование изменяет тип и концентрацию дефектов в по-

лучаемых частицах целевых фаз, а, следовательно, и величину избыточной энергии объектов исследований [11]. Непонимание влияния технологических факторов на «размерный эффект» является причиной крайне противоречивых литературных данных по свойствам одной и той же фазы [1–10], которые касаются как температур фазовых переходов и степени искажённости элементарных ячеек, так и энергии активации параллельных процессов.

В связи с этим для количественной оценки влияния «размерного фактора» на строение и параметры элементарных ячеек фаз системы $\text{BaTiO}_3\text{--CaTiO}_3$ нами был разработан метод синтеза их порошков различного состава, частицы которых имеют области когерентного рассеивания (ОКР) от 15 до 33 нм. Путём целенаправленной вторичной рекристаллизации исходных порошков (без изменения их качественного и количественного состава) размер их частиц варьировать от исходного значения до 1000–1500 нм. В связи с узкой областью дисперсности первичной фазы её рекристаллизация с ростом температуры протекает относительно медленно, что позволило получить партии порошков различной дисперсности с линейными размерами, отличающимися друг

от друга менее чем на 12–15% и изучить влияние «размерного фактора» на их строение и дефектность.

В рамках данной работы фазы системы $\text{BaTiO}_3\text{--CaTiO}_3$ были синтезированы путём взаимодействия изополисоединений титана (IV) с насыщенными растворами соединений бария и кальция (метод кристаллохимического подобия (МКХП)). Два типа прекурсоров для синтеза порошков фаз указанной системы были получены:

а) в процессе гидролиза тетрабутилата титана (IV) с последующим отделением осадка методом центрифугирования;

б) добавлением к насыщенным растворам ацетатов бария (кальция) 25% раствора аммиака. При изготовлении прекурсоров в системах поддерживалась температура не выше 280°K.

Полученные суспензии (типа (а) и (б)) в течение 30 минут смешивались в реакторе (типа Ready) при температуре 273–280°K. На втором этапе полученный первичный продукт проходил механическую обработку в планетарной мельнице (Pulverisette 5) и затем сушился при 365°K. По данным ДТА и РФА, полученный после сушки первичный рентгеноаморфный продукт кристаллизуется в интервале 500–600°K (рис. 1).

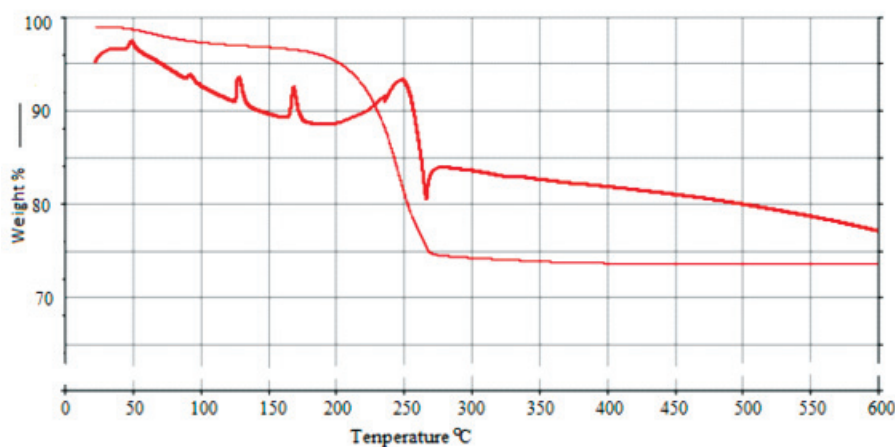


Рис. 1. Данные ТГА и ДТА первичного продукта состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{CH}_3\text{COONH}_4$

Процессу кристаллизации предшествует удаление из системы воды, аммиака и уксусной кислоты, которые были обнаружены в продуктах отгона. Как известно, рентгеноструктурный анализ позволяет оценить степень несовершенств строения исследуемого образца и размеры областей его когерентного рассеивания (ОКР) (т.е. размеры кристаллических областей гетерогенной системы). Способ определения ОКР основан на том, что при взаимодействии с рентгеновским пучком наноразмерных порошков имеет место отражение не только под углом Брэгга. Это спо-

собствует уширению дифракционных пиков, которое будет тем больше, чем меньше размер кристаллитов. Нами размеры ОКР оценивались по отражениям [200], [002] и [020] с использованием формулы Шеррера–Селякова (дифрактометр ARL X’TRA, $\text{K}_{\alpha 1}$ излучение, Ni-β-фильтр). Величины микродеформаций ($\Delta d/d$) определялись для направления [200] методом аппроксимации (эталонные и экспериментальные дифракционные профили функций вида $y = A \cdot \exp(-\alpha^2 x^2)$). Среднеквадратичные смещения ионов из идеальных позиций ($\sqrt{u^2}$), которые вызваны наличием

в ОКР вакансий и межузельных ионов или молекул, определялись в направлениях [111] и [200] в соответствии с псевдотепловым множителем $\exp[8\pi^2\bar{u}^2(\sin\theta/\lambda)^2]$ (где θ – угол Вульфа–Брега, λ – длина волны рентгеновского излучения) [12–14]. Абсолютная погрешность определения параметров элементарных ячеек составила 0,0003 нм, относительная погрешность определения ОКР не превышает 15%.

На первом этапе процесса кристаллизации образуются порошки, характеризующиеся величиной ОКР от 15 до 33 нм и кубическим строением элементарной ячейки, формирующихся в системе фаз (табл. 1). Наименьший размер ОКР отмечен у порошков, состав которых отвечает двухфазной области системы (рис. 2), а максимальный – для составов, примыкающих к ординате BaTiO_3 .

Таблица 1

Структурные параметры фаз состава $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{TiO}_3$ и $\text{Ba}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{TiO}_3$, синтезированных при различных температурах (время обжига 1 часа) и размеры ОКР в формирующихся частицах

Состав фазы $T_{\text{обжига}}$ (°К)	$\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{TiO}_3$			$\text{Ba}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{TiO}_3$			
	параметр нм			параметр нм			
	a	c	ОКР	a	b	c	ОКР
550	0,409	-	32	0,388	-	-	27
700	0,403	0,407	59	0,382	-	0,386	47
900	0,401	0,405	74	0,380	-	0,383	71
1050	0,394	0,400	91	0,377*	0,380**	0,381*	86
1200	0,393	0,398	> 100	0,377*	0,379**	0,380*	> 100

Примечания: * $a/\sqrt{2}$ или $c/\sqrt{2}$; ** $b/2$.

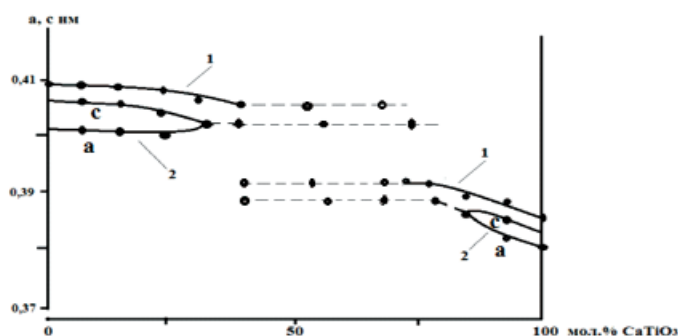


Рис. 2. Параметры элементарных ячеек фаз со структурой типа перовскита состава $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$, синтезированных в рамках МКХП: 1 – 550°К, 2 – 800°К (время изотермического обжига порошков 1 час)

Повышение температуры (до значений > 600°К), а также времени изотермического обжига первичных порошков способствует росту значений их ОКР (табл. 1, рис. 4) и превращению первичных кубических фаз в тетрагональные (при размере ОКР от 55 до 93 нм в зависимости от состава фазы). Достижение энергии активации фазового перехода не сопровождается изменением массы системы (рис. 1), однако объём элементарных ячеек фаз твёрдых растворов как на основе BaTiO_3 , так и на основе CaTiO_3 уменьшается (рис. 2). Одновременно происходит и сокращение ширины областей этих твёрдых растворов. В то же время фазы состав $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$ с x от 0,7 до 0,2

остаются кубическими при температуре обжига 600–900°К (рис. 2). Появление в этой области составов тетрагональных фаз наблюдается при температурах обжига выше 1000°К. Одновременно с этим в системе фиксируется образование ромбических фаз (с $x \leq 0,2$) (рис. 3).

Дальнейшее увеличение температуры и времени обжига приводит к образованию порошков с диаметром частиц порядка 1000–1500 нм и постепенному уменьшению объёма элементарных ячеек фаз всех исследованных составов, величина которого приближается к значениям, представленным в литературе (табл. 1) [15].

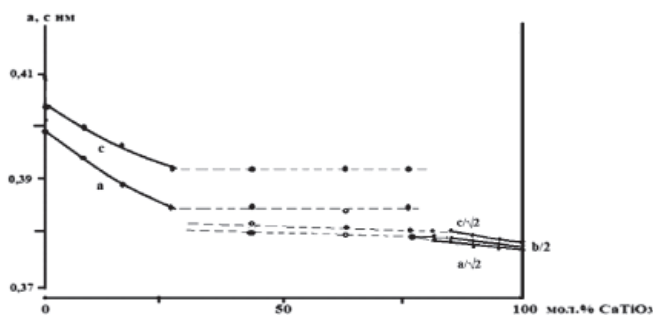


Рис. 3. Параметры элементарных ячеек фаз со структурой типа перовскита состава $Ba_xCa_{1-x}TiO_3$, синтезированных в рамках МКХП при $1050^\circ K$ ($\tau_{\text{обжига}} = 1$ ч)

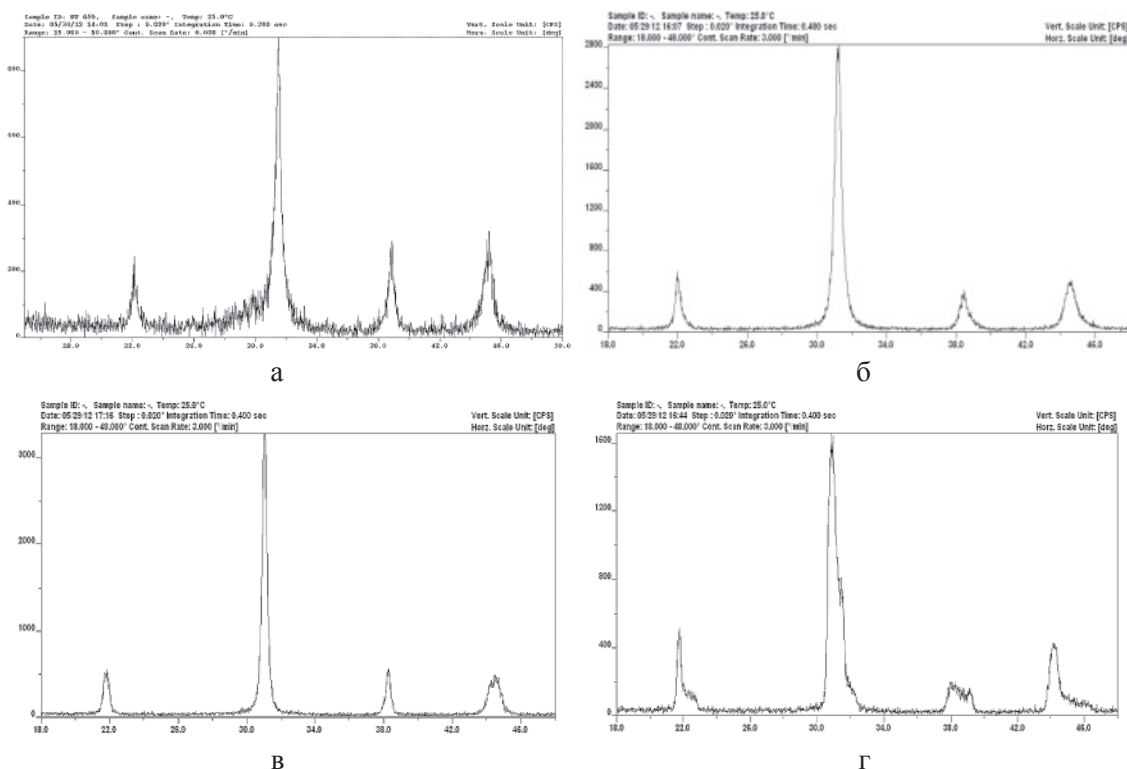


Рис. 4. Дифрактограммы порошков фазы $Ba_xCa_{1-x}TiO_3$ (для а, б и в – $x = 0,2$): $T_{\text{обжига}}$: а – $550^\circ K$, б – $800^\circ K$, в – $1050^\circ K$ и (для г – $x = 0,5$ и $T_{\text{обжига}} = 1050^\circ K$), синтезированных в рамках МКХП (время изотермического обжига порошков 1 ч)

С ростом объёма частиц порошков наблюдается постепенное снижение величин микродеформаций ($\Delta d/d$) и среднеквадратичных смещений ионов из идеальных позиций ($\sqrt{u^2}$) элементарных ячеек синтезированных фаз. При этом степень упорядоченности ионов в фазах исследованной системы зависит как от их состава, так и от температуры обжига образцов (табл. 2).

Выводы

1. Установлено, что кристаллохимическое строение фаз состава $Ba_xCa_{1-x}TiO_3$, лежащих в основе нано- и ультрамелких частиц, предопределяется концентрацией в них неравновесных дефектов (вакансий и межузельных ионов).

2. Доля этих дефектов в системе увеличивается по мере уменьшения объёма частиц, снижения температуры их формирования и при приближении состава фаз к двухфазной области системы.

3. Полученные зависимости позволяют сделать вывод, что причиной изменения кристаллохимического строения порошков фаз системы $BaTiO_3$ – $CaTiO_3$, синтез которых осуществляется при температурах 500 – $1200^\circ K$, является кинетический фактор. Так, низкая скорость диффузии катионов, формирующих подрешётку (А) фазы со структурой типа перовскита, при температурах ниже $1000^\circ K$ затрудняет упорядочивание ионов в пределах ОКР и снижает скорость роста зародышей целевых фаз.

Это в свою очередь повышает долю поверхностных элементарных ячеек в системе, которые по определению являются дефектными. Эти проблемы возрастают по мере

роста доли второго катиона типа (А) в составе фазы, так как взаимное упорядочение этих частиц повышает энергию активации рассматриваемого процесса.

Таблица 2

Величины микродеформаций ($\Delta d/d$) и среднеквадратичных смещений ионов из идеальных позиций ($\sqrt{u^2}$) элементарных ячеек фаз состава $Ba_{0,85}Ca_{0,15}TiO_3$ и $Ba_{0,1}Ca_{0,9}TiO_3$, синтезированных при различных температурах (время обжига 1 часа)

Состав фазы $T_{обжиг}$ (°К)	$Ba_{0,85}Ca_{0,15}TiO_3$			$Ba_{0,1}Ca_{0,9}TiO_3$		
	параметр			параметр		
	$\Delta d/d_{[200]} \cdot 10^3$	$\sqrt{u_{[111]}^2}$, нм	ОКР, нм	$\Delta d/d_{[200]} \cdot 10^3$	$\sqrt{u_{[111]}^2}$, нм	ОКР, нм
550	2,03	0,026	32	1,93	0,023	27
700	1,76	0,022	59	1,66	0,018	47
900	1,69	0,019	74	1,59	0,016	71
1050	1,55	0,016	91	1,43	0,012	86
1200	1,47	0,014	> 100	1,38	0,010	> 100

Работа выполнена в ЦКП «Высокие технологии» Южного федерального университета при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы».

Список литературы

1. Leite E.R., Cerqueira M., Perazoli L.A., Nasar R.S., Longo E., and J. Varela, Mechanism of Phase Formation of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ Synthesized by a Partial Oxalate Method // J. Am. Ceram. Soc. – 1996. – Vol. 79 (6). – P. 1563.
2. Chattopadhyay S., Ayyub P., Palkar V.R., Multani M. Size-induced diffuse phase transition in the nanocrystalline ferroelectric $PbTiO_3$ // Phys. Rev. – 1995. – B 52. – P. 13177.
3. Wang B., Zhang L., Size effects on structure and Raman spectra of $BaTiO_3$ thin films // Phys. Stat. Sol. – 1998. – Vol. 169. – P. 57.
4. Zhong W.L., Wang Y.G., Zhang P.L., Qu B.D. Phenomenological study of the size effect on phase transitions in ferroelectric particles // Phys. Rev. – 1994. – B 50. – P. 698.
5. Hsiang H. I. and Yen F. S., Effect of crystallite size on the ferroelectric domain growth of ultrafine $BaTiO_3$ powders // J. Am. Ceram. Soc. – 1996. – Vol. 79 [4]. – P. 1053.
6. Петрович Э.В., Рязанцева Н.И. Влияние нестехиометрии и наноразмерности $PbZrO_3$ на его структурные состояния // Электронный научный журнал «Исследовано в России». – 2005. – № 127. – pdf 1301.
7. Buessem W.R., Cross L.E., Goswami A.K. Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine-Grained Barium Titanate // J. Am. Ceram. Soc. – 1966. – Vol. 49. – № 1. – P. 33–36.
8. Mishra S.K., Ranjan R., Pandey D. and Stokes H.T. Resolving the controversies about the «nearly cubic» and other phases of $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$): I. Room temperature structures // J. Phys. Condens. Matter. – 2006. – Vol. 18. – P. 1885.
9. Головки Ю.И., Радченко М.Г., Колесова Р.В., Дудкевич В.П., Фесенко Е.Г. Структурные аномалии в мелкодисперсном $BaTiO_3$ // Кристаллография. – 1980. – т. 25, Вып. 1. – С. 195.
10. Пул Ч. Нанотехнологии: пер. с англ / Ч. Пул, Ф. Оуэнс; под ред. Ю.И. Головина. – М.: Техносфера, 2004. – 328 с.
11. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978. – 360 с.
12. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М.: Изд. МГУ, 230 с.
13. Плясова Л.М. Введение в рентгенографию катализаторов. – Новосибирск: Изд. института катализа им. Г.К. Борескова, 2010. – 58 с.
14. Нестеров А.А., Масуренков К.С., Карюков Е.В. Влияние дисперсности шихты на свойства керамических пьезоматериалов // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, № 12. – С. 1949–1952.
15. Muller O., Roy R. The major ternary structural families. – Berlin. Springer-Verlag, 1974. – 487 p.

References

1. Leite E.R., Cerqueira M., Perazoli L.A., Nasar R.S., Longo E., and J. Varela, Mechanism of Phase Formation of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ Synthesized by a Partial Oxalate Method // J. Am. Ceram. Soc. 1996. Vol. 79 (6). pp. 1563.
2. Chattopadhyay S., Ayyub P., Palkar V.R. and Multani M. Size-induced diffuse phase transition in the nanocrystalline ferroelectric $PbTiO_3$ // Phys. Rev. 1995. B 52. pp. 13177.
3. Wang B. and Zhang L., Size effects on structure and Raman spectra of $BaTiO_3$ thin films // Phys. Stat. Sol. 1998. Vol. 169. pp. 57.
4. Zhong W.L., Wang Y.G., Zhang P.L. and Qu B.D. Phenomenological study of the size effect on phase transitions in ferroelectric particles // Phys. Rev. 1994. B 50. pp. 698.
5. Hsiang H. I. and Yen F. S., Effect of crystallite size on the ferroelectric domain growth of ultrafine $BaTiO_3$ powders // J. Am. Ceram. Soc. 1996. Vol. 79 [4]. pp. 1053.
6. Petrovich E.V., Ryazantseva N.I., Effect of non-stoichiometry and nanoscale $PbZrO_3$ to its structural condition. Electronic scientific journal «Investigated in Russia» 2005/127. pdf 1301.
7. Buessem W.R., Cross L.E., Goswami A.K. Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine-Grained Barium Titanate // J. Am. Ceram. Soc. 1966. Vol. 49. no. 1. pp. 33–36.
8. Mishra S.K., Ranjan R., Pandey D. and Stokes H. T., Resolving the controversies about the «nearly cubic» and other phases of $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$): I. Room temperature structures // J. Phys. Condens. Matter. 2006. Vol. 18. pp. 1885.
9. Golovko Y.I., Radchenko M.G., Kolesova R.V., Dudkevich V.P., Fesenko E.G., Structural abnormalities in a finely divided $VaTiO_3$ / Crystallography. 1980. t.25, Issue 1. pp. 195.
10. Poole C. Nanotechnology / Pool, C., F. Owens / Translate from English. Ed. Yu.I. Golovina., Technosphere, 2004. 328 p.
11. Tretyakov Y.D., Solid State Reactions, Chemistry, 1978. 360 p.
12. Kovba L.M., Trunov V.K., X-ray analysis / Kovba L.M., Trunov V.K., Ed. MSU. 230.
13. Plyasova L.M., Introduction to X-rays of catalysts / Plyasova L.M., Novosibirsk., Ed. Institute of Catalysis. Boretkov G.K., 2010. 58.
14. Nesterov A.A., Masurenkov K.S., Karyukov E.V., / Influence of dispersion of the charge on the properties of ceramic ferroelectric materials // Journal of Applied Chemistry, 2008, Vol. 81, no. 12 pp. 1949–1952.
15. Muller O., Roy R. The major ternary structural families. Berlin. Springer-Verlag. 1974. 487 p.

Рецензенты:

Луков В.В., д.х.н., профессор кафедры физической и коллоидной химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону.
 Евстифеев Е.Н., д.т.н., профессор кафедры химии Донского государственного технического университета, г. Ростов-на-Дону.
 Работа поступила в редакцию 16.04.2013.