

А.С.Штонда, С.Н.Лобода, А.Г.Богомолов

ЗАМЕЩЕНИЕ ТИТАНА ТАНТАЛОМ В СТРУКТУРЕ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Исследована возможность замещения титана танталом в структуре $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО) с использованием твердофазного синтеза в интервале температур 1000—1050 °С. Изучены условия синтеза однофазных образцов. С использованием рентгеновской дифракции и микрорентгеноспектрального анализа доказано соответствие полученного твердого раствора формуле $\text{Ca}_{1-x/2} \bullet_{x/2} \text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$, где x находится в диапазоне от 0 до 2. Определены закономерности изменения параметров кристаллической решетки и межатомных расстояний от количества введенного тантала. На керамических образцах установлены величины относительной диэлектрической проницаемости (ϵ_r) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$). Их значения зависят от условий получения и состава материала. Для образцов с x 0.4 и 0.6, спеченных при 1050 °С, величина ϵ_r составила 2200, $\text{tg}\delta = 0.04$.

ВВЕДЕНИЕ. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО) является одним из немногих материалов, величина относительной диэлектрической проницаемости которого может достигать порядка 10^4 у керамических образцов [1] и 10^5 — у монокристаллов [2]. Наличие столь необычных свойств у ССТО вызывает интерес к изучению изоструктурных ему соединений. Позиции кальция, меди и титана ССТО могут быть заняты другими атомами: вместо Ca^{2+} — Cd^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , Bi^{2+} , La^{3+} , другие редкоземельные элементы; вместо Ti^{4+} — Mn^{4+} , Fe^{3+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} [3]. В работах [4, 5] впервые описано соединение состава $\bullet \text{Cu}_3\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$, имеющее аналогичную ССТО кристаллическую структуру, которое можно представить как продукт замещения 50 % атомов титана на тантал. Вакансия на месте кальция способствует сохранению зарядов при введении иона более высокой степени окисления (Ta^{5+} вместо Ti^{4+}). На каждые два атома тантала, замещающих титан, приходится одна вакансия. Осуществляется такая схема замещения: $1/2\text{Ca}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow 1/2 \bullet + \text{Ta}^{5+}$.

Можно предположить, что замещение по указанной схеме будет протекать и при меньших степенях замещения. В таком случае следует ожидать образование непрерывного ряда соединений или твердого раствора с общей формулой $\text{Ca}_{1-x/2} \bullet_{x/2} \text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$. При $x = 2$ его состав будет соответствовать $\bullet \text{Cu}_3\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$, а при $x = 0$ — ССТО. О существовании такого твердого раствора какая-либо информация в современной литературе отсутствует. Несколько исследований посвящено изучению модифицированного танта-

лом ССТО с общей формулой $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ в диапазоне x от 0 до 0.1 [6—8]. Очевидно, что при таком химическом составе не учитывается баланс зарядов. Возможно, с этим связан выбор столь малых диапазонов x исследуемых составов. Только в одной из работ [8] сообщается о получении однофазных материалов со структурой ССТО при значениях x , равных 0.02 и 0.04, в других — либо данные о полученном химическом составе не указаны, либо материалы являются многофазными и состав основного продукта определить невозможно.

В данной работе изучены условия синтеза твердого раствора $\text{Ca}_{1-x/2} \bullet_{x/2} \text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$, закономерности изменения его кристаллической структуры и диэлектрических свойств в зависимости от состава. Это необходимо для установления концентрационных пределов, в которых возможно изменение химического состава ССТО путем замещения титана танталом, и определения, как изменение состава отражается на его диэлектрических свойствах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Образцы состава $\text{Ca}_{1-x/2} \bullet_{x/2} \text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$, где x имели значения от 0 до 2 с шагом 0.2, получали обычным твердофазным синтезом. В качестве исходных реагентов использовали CaCO_3 , CuO , TiO_2 и Ta_2O_5 с содержанием основного вещества не ниже 99.9 %. После перемешивания при растирании в агатовой ступке из полученной смеси прессовали диски диаметром 12 мм и толщиной 2–4 мм при давлении 90 МПа. Образцы прокаливали при температурах 900, 1000, 1020, 1050 °С

с выдержкой при каждой температуре около 20 ч. Перед каждым прокаливанием процедуру растирания и прессования повторяли.

Рентгеновские дифрактограммы порошков получали при помощи модернизированного дифрактометра ДРОН-2 (излучение — $\text{CuK}\alpha$, фильтр — Ni) с электронным управлением и цифровой записью информации. Измерения проводили при комнатной температуре в дискретном режиме в интервале углов 2θ от 10° до 140° с шагом 0.05° и выдержкой в каждой точке 3 с. Кристаллические структуры уточняли по методу Ритвельда с использованием пакета программ FullProf Suite. Микрорентгеноспектральный анализ выполняли методом сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV фирмы JEOL с микроанализатором INCA Penta FETx3 мод. 7574-OXFORD INSTRUMENTS при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для снятия поверхностного заряда на облучаемую поверхность шлифа напыляли слой углерода толщиной не более 100 Å. Микроанализ фаз проводили в точках, используя данные не менее чем по трем измерениям.

Относительную диэлектрическую проницаемость (ϵ_r) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) определяли на керамических образцах в виде дисков при помощи цифрового L, C, R-измерителя E7-8 на частоте 1000 Гц при комнатной температуре. В качестве электродов использовали графит, который наносили на предварительно шлифованную керамику.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Кристаллическая структура ССТО в образцах $\text{Ca}_{1-x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ почти полностью формируется после прокаливания при 1000°C . Характерные для этой структуры отражения присутствуют на рентгенограммах при любых значениях x от 0 до 2 (рис. 1, а). При высоких x (1.6 и 2) на дифрактограммах также заметны линии, принадлежащие другой структуре, интегральная интенсивность которых относительно линий основной фазы не превышает 2 % (на рисунке их положения отмечены). Повышение температуры прокаливания до 1020°C ведет к тому, что посторонние линии становятся не отличимыми от фона, и можно говорить о полном протекании взаимодействия с образованием однофазного материала со структурой ССТО (рис. 1, б). По-

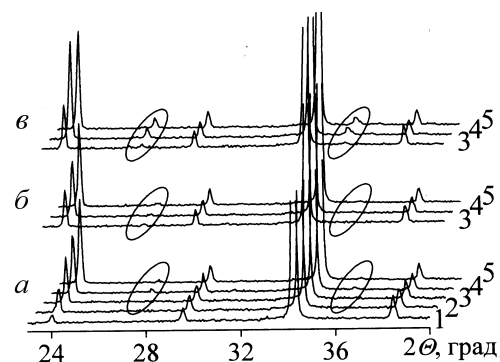


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Ca}_{1-x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$, где $x = 0.4$ (1); 0.8 (2); 1.2 (3); 1.6 (4) и 2.0 (5), прокаленных при 1000°C (а), 1020°C (б) и 1050°C (в).

следующее прокаливании при 1050°C инициирует обратный процесс, снова появляются линии второй фазы, интенсивность которых уже выше и достигает 5 % (рис. 1, в). Положение линий примесной фазы соответствует структуре типа рутила TiO_2 (JCPDS# 21-1276), но увеличенные параметры решетки (смещение отражений в сторону меньших углов) свидетельствует о несколько ином составе примеси. Вполне возможно, что это твердый раствор замещения, в котором кроме титана присутствуют другие катионы изучаемой системы. Похожая фаза наблюдалась нами в системе $\text{Ca}_{1-x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ [9].

Химический состав фазы со структурой ССТО в образцах, полученных при 1020°C , установлен методом микрорентгеноспектрального анализа, а также рассчитан на основе величин заселенностей кристаллографических позиций, найденных в результате уточнения структуры методом Ритвельда (табл. 1). Состав полученных материалов, определенный двумя независимыми методами, соответствует ожидаемому согласно формуле $\text{Ca}_{1-x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$.

Кристаллическая структура ССТО хоть и является кубической, но существенно отличается от более простых перовскитов с кубической ячейкой типа BaTiO_3 [10]. Октаэдры TiO_6 в ССТО размещены под наклоном, образуя угол Ti-O-Ti , равный приблизительно 141° . Такая конфигурация позволяет наиболее выгодно разместить как малые ионы Cu^{2+} , с образованием квадратной координации с атомами кислорода, так и крупные Ca^{2+} с координатным числом 12. В тве-

Т а б л и ц а 1

Относительное содержание (%) основных элементов в $\text{Ca}_{1-x/2} \cdot x/2 \text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ (в скобках — стандартное отклонение последнего знака)

Способ определения	Ca	Cu	Ti	Ta
$x = 1.2$				
По формуле	5.4	40.6	37.8	16.2
По заселенностям	6.6(2)	39.5(7)	37.7(4)	16.2(4)
Из микроанализа	5.0(5)	41(1)	36.2(9)	18(1)
$x = 1.6$				
По формуле	2.8	41.7	33.3	22.2
По заселенностям	3.4(2)	41.4(7)	31.8(7)	23.5(7)
Из микроанализа	2.7(4)	42(3)	32(3)	23(2)
$x = 2.0$				
По формуле	0	42.8	28.6	28.6
По заселенностям	0.9(2)	41.5(8)	29.5(9)	28.1(9)
Из микроанализа	0.0(2)	43(3)	28(2)	29(2)

Т а б л и ц а 2

Диэлектрические свойства керамики $\text{Ca}_{1-x/2} \cdot x/2 \text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$

x	ϵ_r	$\text{tg}\delta$	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$
0	20000	0.16	1050
0.2	1700	0.08	1050
0.4	2200	0.04	1050
0.6	2200	0.04	1050
1.2	1200	0.11	1020
1.6	1600	0.14	1020
2.0	1100	0.23	1020

рдом растворе $\text{Ca}_{1-x/2} \cdot x/2 \text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ позиции титана частично занимает тантал, а на местах кальция образуются вакансии. При этом структура ССТО сохраняется, а размеры кристаллической решетки увеличиваются с ростом содержания тантала от 7.391 Å для чистого ССТО до 7.442 Å для $\bullet \text{Cu}_3\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ (рис. 2). Линейный характер этой зависимости может свидетельствовать о протекании единой схемы замещения при любых значениях x от 0 до 2.

Подтверждением схемы замещения могут быть изменения межатомных расстояний, которые так же, как и параметры решетки, линейно изменяются с изменением x (рис. 3). При образо-

вании вакансий в положении кальция средняя величина расстояния Ca–O увеличивается. Это изменение наиболее сильное, так как оно обусловлено отталкиванием одноименно заряженных ионов кислорода, расположенных вокруг вакансий, появляющихся на местах катионов кальция. В меньшей степени растет среднее межатомное расстояние Ti(Ta)–O, поскольку его рост обеспечивается только лишь более крупными ионами тантала (радиус Ti^{4+} — 0.605 Å, Ta^{5+} — 0.64 Å [11]). Вполне логично, что межатомное расстояние Cu–O при этом остается почти без изменений, потому что окружение меди и, по-видимому, ее степень окисления, не меняются с изменением состава раствора.

Свойства полученных керамических образцов, такие как относительная диэлектрическая проницаемость (ϵ_r) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$), сильно зависят от состава и условий синтеза. В табл. 2 приведены наиболее высокие значения ϵ_r и условия, при которых они были получены. При более высокой температуре прокаливания (1050 °C) в диапазоне составов с x от 0 до 0.6 достигаются самые большие вели-

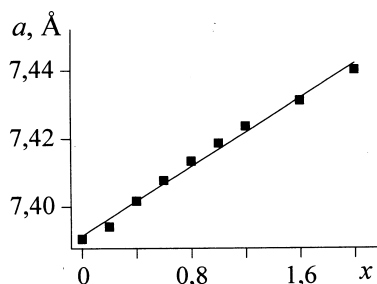


Рис. 2. Зависимость параметра a элементарной ячейки от состава твердого раствора $\text{Ca}_{1-x/2} \cdot x/2 \text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$.

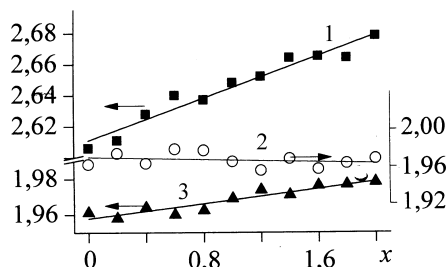


Рис. 3. Зависимость межатомных расстояний, Å: 1 — Ca–O; 2 — Cu–O; 3 — Ti(Ta)–O от состава твердого раствора $\text{Ca}_{1-x/2} \cdot x/2 \text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$.

чины ϵ_r . При увеличении x выше 0.6 при этой же температуре, как упоминалось ранее, происходит разложение материала, в нем возникает вторая примесная фаза и соответственно ухудшаются диэлектрические свойства (удельное сопротивление падает до 5—10 Ом·м). Поэтому более высокие значения ϵ_r при x от 1.2 до 2 имеет керамика, спеченная при 1020 °С. В общем случае при введении атомов тантала в состав материала наблюдается существенное снижение величины ϵ_r . Также наблюдается и снижение $\text{tg}\delta$, значения которого минимальны при x 0.4 и 0.6.

ВЫВОДЫ. Между $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и $\bullet\text{Cu}_3\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ существует непрерывный ряд твердых растворов состава $\text{Ca}_{1-x/2}\bullet_{x/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$, в котором x изменяется от 0 до 2. Образование твердого раствора протекает по схеме, согласно которой на каждые два замещенных танталом атомов титана образуется одна вакансия в положении кальция. Высокая температура спекания (1050 °С) ведет к частичному разложению составов с величиной x выше 0.6 и ухудшению диэлектрических свойств. Значение ϵ_r при замещении титана танталом резко падает, но также снижаются и потери $\text{tg}\delta$. Лучшие свойства имеют материалы с величиной x 0.4 и 0.6, у которых $\epsilon_r = 2200$, $\text{tg}\delta = 0.04$.

РЕЗЮМЕ. Досліджено можливість заміщення титану на тантал у структурі $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО) при твердофазному синтезі в інтервалі температур 1000—1050 °С. Вивчено умови синтезу однофазних зразків. Спираючись на дані рентгенівської дифракції та мікrorентгеноспектрального аналізу, доведено відповідність отриманого твердого розчину формулі $\text{Ca}_{1-x/2}\bullet_{x/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$, де x знаходиться у діапазоні від 0 до 2. Визначено закономірності зміни параметрів кристалічних ґраток та міжатомних відстаней від кількості введеного танталу. На керамічних зразках встановлено величини відносної діелектричної проникності (ϵ_r) і тангенсу кута діелектричних втрат ($\text{tg}\delta$). Їх значення залежать від умов отримання та хі-

мічного складу. Для зразків з x 0.4 и 0.6, спечених при 1050 °С, величина ϵ_r складає 2200, $\text{tg}\delta = 0.04$.

SUMMARY. The possibility of titanium for tantalum substitution in the structure of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) using solid-phase synthesis in the temperature range 1000—1050 °C was studied. Sintering conditions of single phase samples were determined. The compliance of the solid solution to the formula $\text{Ca}_{1-x/2}\bullet_{x/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ (x ranging from 0 to 2) was proved using data from X-ray diffraction and electron microprobe analysis. The regularities of changes in the lattice parameters and atomic distances with the amount of tantalum were defined. The values of the relative dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss tangent ($\text{tg}\delta$) were determined on the ceramic samples. Values of ϵ_r and $\text{tg}\delta$ depend from synthesis conditions and chemical composition. ϵ_r is 2200 and $\text{tg}\delta$ is 0.04 for sintered at 1050 °C samples with x 0.04 and 0.06.

ЛИТЕРАТУРА

1. Subramanian M.A., Li D., Duan N. et al. // J. Solid State Chem. -2000. -**151**, № 2. -P. 323—325.
2. Homes C.C., Vogt T., Shapiro S.M. et al. // Science. -2001. -**293**, № 5530. -P. 673—676.
3. Subramanian M.A., Sleight A.W. // Solid State Sci. -2002. -**4**, № 3. -P. 347—351.
4. Bochu B., Deschizeaux M.N., Joubert J.C. et al. // J. Solid State Chem. -1979. -**29**, № 2. -P. 291—298.
5. Propach V. // Z. Anorg. Allg. Chem. -1977. -**435**, № 1. -P. 161—171.
6. Chung S.-Y., Choi J.-H., Choi J.-K. // Appl. Phys. Lett. -2007. -**91**, № 9. -P. 091912—1—3.
7. Rai A.K., Singh N.K., Acharya S.K. et al. // Mater. Sci. Eng. B. -2012. -**177**, № 14. -P. 1213—1218.
8. Thongbai P., Jompatam J., Yamwong T., Maensiri S. // J. Eur. Ceram. Soc. -2012. -**32**, № 10. -P. 2423—2430.
9. Штонда А.С., Кормовицкий С.О., Лобода С.Н. и др. // Вісн. ДонНУ. Сер. А: Природничі науки. -2012. -№ 2. -С. 148—151.
10. West A.R., Adams T.B., Morrison F.D., Sinclair D.C. // J. Eur. Ceram. Soc. -2004. -**24**, № 6. -P. 1439—1448.
11. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. -1976. -**32**, № 5. -P. 751—767.