

Е.М. Дятлова, доц., канд. техн. наук
dytlova@belstu.by (БГТУ, г. Минск)
А.А. Хорт, науч.сотр., канд. техн. наук
khort@belstu.by (БГТУ, г. Минск)
Д.С. Кулак, студ.
Р.В. Головач, студ.
(БГТУ, г. Минск)

КЕРАМИЧЕСКИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТИТАНАТОВ БАРИЯ И ВИСМУТА

Сегнетоэлектрическая керамика относится к числу наиболее востребованных материалов в приборостроении благодаря своим уникальным электрофизическим и физико-химическим свойствам. Однако, в связи с быстрым процессом морального устаревания и постоянным ростом требований к эксплуатационным характеристикам, существующие материалы все в меньшей степени способны удовлетворить потребности производства. Разработка новых материалов тесно связана с применением новейших методов синтеза, среди которых одним из наиболее перспективных является методом экзотермического горения в растворах.

Образцы керамических материалов на основе титаната бария, легированного ионами La^{3+} , Fe^{3+} и Cu^{2+} с общей формулой $\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Ti}_{1-x}\text{R}_x$ были синтезированы методом экзотермического горения в растворах (SCS) стехиометрических смесей нитратов соответствующих металлов, а также глицина в качестве восстановителя. Нитраты бария, лантана, железа или меди, а также глицин в количестве, необходимом для соблюдения соотношения восстановитель/окислитель $\varphi = 1,25$ были растворены в минимальном количестве горячей дистиллированной воды. В полученные растворы добавлялось стехиометрическое количество раствора нитрата титанила, приготовленного путем растворения изопророксида титана в разбавленном растворе азотной кислоты. В полученные растворы при постоянном перемешивании медленно приливался раствор аммиака до получения значения $\text{pH} = 6,5-7$. После этого образовавшиеся гели медленно обезвоживались при температуре 95°C до полной потери воды.

Образцы керамических материалов на основе титаната висмута с общей формулой $\text{Bi}_{3,6}\text{R}'_{0,4}\text{Ti}_{2,76}\text{R}''_{0,24}$ (где $\text{R}' - \text{La, Ce, Ba}$; $\text{R}'' - \text{Fe, Mn}$) были синтезированы методом экзотермического горения в растворах (SCS) стехиометрических смесей нитратов соответствующих металлов и восстановителей. В качестве восстановителей использова-

лась смесь глицина и лимонной кислоты в мольном отношении 4:1. Для приготовления растворов прекурсоров готовились три исходных раствора: раствор нитрат висмута в азотной кислоте, раствор смеси восстановителей и нитратов металлов, использующих в качестве легирующих добавок и раствора нитрата титанила, приготовленного путем растворения изопропоксида титана в разбавленной азотной кислоте. Все три раствора сливались при постоянном перемешивании. Полученные растворы прекурсоров помещались в микроволновую печь и подогревались для быстрого удаления воды. Выбор вида, количества и соотношения восстановителей сделан на основе предварительных исследований.

Полученные порошки прекурсоров материалов обеих систем помещались в предварительно разогретую до 600 °С муфельную печь, где происходила экзотермическая реакция горения, сопровождающаяся выделением большого объема газообразных продуктов реакции. В результате горения образовывались легкие рыхлые порошки. Синтезированные порошки были измельчены и прокалены на воздухе при температуре 800 °С в течении 60 мин.

Полученные таким образом материалы подвергали рентгенофазовому и микроструктурному исследования. Кроме того, на изготовленных из порошков образцах были измерены основные электрофизические свойства синтезированных сегнетоэлектриков.

Проведенные исследования показали, что основными кристаллическими фазами полученных керамических материалов являются титанаты бария и титаната висмута с незначительным содержанием примесных фаз: оксидов ионов-модификаторов и ряда титанатов висмута и бария с неперовскитовой кристаллической структурой. Фазовая неоднородность синтезированных керамических материалов объясняется особенностями протекания синтеза с применением экзотермических окислительно-восстановительных реакций.

Исследование микроструктуры на электронном сканирующем микроскопе высокого разрешения образцов сегнетоэлектрических керамических материалов подтвердило наличие наноразмерных кристаллических структурных образований. Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что все получаемые материалы характеризуются высокой дисперсностью. Средний размер зерен исследуемых порошков составляет 30–50 нм. Кроме того микроструктура материалов представлена пористыми и тонкими (менее 10 нм) чешуйчатыми образованиями. Это связано с особенностями синтеза, заключающимися во взаимодействии компонентов в структуре, напоминающей пену, которая образуется при испарении воды и разложе-

нии органической составляющей раствора совместно с солями металлов.

При анализе зависимостей диэлектрической проницаемости и удельного электросопротивления образцов исследуемых материалов установлено, что у материалов на основе титаната бария, модифицированных ионами 4f- и 3d-элементов, диэлектрическая проницаемость достигают аномально высоких значений ($5 \cdot 10^3$ – $17 \cdot 10^4$ в зависимости от состава). Полученные показатели могут быть объяснены сочетанием особенностей структуры и фазового состава керамических материалов, заключающейся в образовании в материале искаженной тетрагональной структуры и образования поляронов $Ti^{4+}-O-Ti^{3+}$.

При рассмотрении зависимостей удельного электросопротивления образцов исследуемых материалов в системе $Ba_{0.9}La_{0.1}Ti_{1-x}R_x$ следует отметить, что вблизи верхнего температурного предела измерений ρ_v керамики снижается вплоть до значений, не превышающих 50 Ом·м для состава, содержащего ионы лантана и железа, 10 Ом·м, у образца, модифицированного ионами кобальта и лантана, и 5 Ом·м у керамики с добавками ионов лантана и меди. Можно предположить, что в данном случае высокой проводимости материалов способствует нерегулярность расположения элементов кристаллической решетки основной фазы, приводящей к появлению проводимости через обмен носителей зарядов между близкими по энергии уровнями, а также побочные кристаллические фазы, образованные при экзотермическом синтезе.

При анализе данных измерений электрофизических свойств материалов на основе титаната висмута было установлено, что при замещении ионов висмута ионами бария наблюдается снижение значений ϵ и ρ , что может быть связано с образованием побочных кристаллических фаз, характеризующихся меньшей степенью внутренней поляризации кристаллической решетки.

Введение ионов марганца приводит к значительному росту диэлектрической проницаемости и снижению удельного объемного сопротивления. Это вероятно обусловлено повышением поляризации структуры сегнетоэлектрика за счет замещения ионами марганца ионов титана в регулярной кристаллической решетке титаната висмута. При этом происходит сдвиг элементов решетки в одном или двух кристаллографических направлениях. Также для данного образца наблюдается сдвиг точки Кюри в более низкотемпературную область.

При введении в качестве модификаторов ионов железа наблюдается резкий скачок удельного сопротивления. Можно предположить, что это связано с фазовой неоднородностью, приводящей к

формированию на границе раздела фаз запирающих слоев. При этом наблюдается снижение поляризации структуры керамических сегнетоэлектриков.

В ходе исследования были проведены испытания полупроводниковых датчиков диоксида углерода с чувствительными элементами, изготовленными на основе разработанных керамических материалов. Исследования проводились в изолированных камерах, в которые подавались газы с различной концентрацией CO_2 .

Было установлено, что наибольшим коэффициентом чувствительности обладают датчики, где в качестве материалов для изготовления сенсорных элементов использовались образцы составов $\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Ti}_{0,92}\text{Cu}_{0,08}\text{O}_3$. Близкими к ним показателями по чувствительности характеризуются датчики, изготовленные с применением керамики составов $\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Ti}_{0,94}\text{Co}_{0,06}\text{O}_3$. Наименьшей чувствительностью обладают датчики, изготовленные с применением полупроводников на основе титаната бария, модифицированного ионами лантана и железа. На поверхности полупроводникового материала на границах фаз вблизи p-n переходов образуются дополнительные ионные электрические заряды, концентрация которых возрастает по мере повышения количества абсорбированных молекул CO_2 . При локализации поверхностным акцепторным уровнем полупроводника дополнительного отрицательного электрического заряда происходит расширение обедненного слоя у поверхности зерна. Это, в свою очередь, приводит к повышению высоты потенциального барьера Φ_0 , препятствующего перемещению носителей зарядов по свободным 3d уровням материала. Так как Φ_0 пропорциональна квадрату эффективной ширины обедненного слоя, то при абсорбировании даже небольшого количества молекул диоксида углерода электрическое сопротивление чувствительного элемента датчика значительно возрастает.

Кроме того, высокой чувствительности способствует развитая поверхность синтезированных керамических материалов. Благодаря этому значительно возрастает количество адсорбированных на чувствительном элементе молекул диоксида углерода.

При сопоставлении экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что применение метода экзотермических окислительно-восстановительных реакций позволяет получать нанокристаллические керамические сегнетоэлектрические материалы на основе модифицированных титанатов бария и висмута с уникальными электрофизическими свойствами и эксплуатационными характеристиками.