

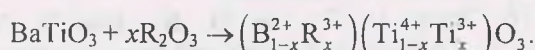
Г. Г. Эмелло, доцент; Т. А. Шичкова, доцент; Л. А. Башкиров, профессор

СИНТЕЗ ТИТАНАТА БАРИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ОКСИДОМ ЛАНТАНА $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ И ОКСИДОМ ВОЛЬФРАМА $BaTi_{1-x}W_xO_3$ ($x = 0,001; 0,002$)

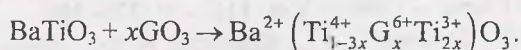
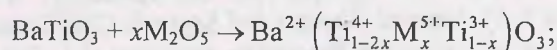
Sol-gel method of synthesis of semiconducting barium titanate doped by lanthanum and tungsten is developed. It is established that the ceramics based on the modified barium titanate has a posistor effect.

Одним из основных компонентов многих керамических сегнетоэлектрических материалов является метатитанат бария со структурой перовскита [1], свойства которого можно изменять в заданном направлении путем введения в его кристаллическую решетку легирующих добавок [2]. Например, титанат бария $BaTiO_3$, легированный микроколичествами редкоземельных элементов, проявляет полупроводниковые свойства и обладает позисторным эффектом [3]. Такие сегнетоэлектрические материалы широко используются в электронной промышленности [4].

Легирование добавками оксидов металлов с валентностью выше 2, ионы которых замещают ионы Ba^{2+} , происходит по следующему механизму:



Если же с этой целью используются оксиды металлов с валентностью выше 4, то их ионы замещают ионы Ti^{4+} в структуре титаната бария, и легирование осуществляется по следующим механизмам [5]:



В получаемых твердых растворах замещения присутствуют ионы трехвалентного титана, которые являются донорами, т. е. поставляют электроны в зону проводимости. Их наличие в полупроводниковом титанате бария установлено путем магнетохимических исследований [6–7].

Целью данной работы явилось получение мелкодисперсных частиц титаната бария, легированного оксидом лантана $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ и оксидом вольфрама $BaTi_{1-x}W_xO_3$ ($x = 0,001; 0,002$) и исследование их электрических свойств. Синтез мелкодисперсных порошков легированного титаната бария осуществлялся золь-гель методом.

В последние годы золь-гель метод находит все более широкое применение при создании новых композиционных материалов, в том числе и неорганических [8]. Известно применение золь-гель метода и для получения титанатов бария [9].

Согласно золь-гель методу, ионы всех металлов входят в состав коллоидных частиц золя в заданном стехиометрическом соотношении.

Это позволяет снизить температуру твердофазных реакций, протекающих на поверхности мелкодисперсного порошка геля, и облегчает процесс легирования по сравнению с керамическим (оксидным) методом. Однако, поскольку получаемые золи и гели являются метастабильными системами, поэтому требуются определенные условия, при которых сохраняется их однородность и устойчивость и осуществляется целенаправленный переход золя в гель и затем к конечному продукту.

Разработка золь-гель метода включала следующие стадии:

– выбор исходных веществ для получения водного многокомпонентного истинного раствора;

– установление условий образования золя (концентрации растворов солей металлов, их pH, порядок смешивания, количество комплексобразователя – лимонной кислоты и стабилизатора – поверхностно-активного вещества);

– установление условий перевода золь в гель (время и температура выпаривания, количество связующего – этиленгликоля);

– установление условий перевода гелей в ксерогели (время и температура высушивания).

Из ксерогелей были получены порошки и проведен их рентгенофазовый анализ на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием $CuK\alpha$ -излучения, который показал, что порошки являются рентгеноаморфными.

Было установлено, что образование фазы метатитаната бария со структурой перовскита во всех исследованных системах начинается после термообработки порошков в печи на воздухе при температуре $450^\circ C$, так как высокая степень их дисперсности предполагает интенсификацию твердофазных реакций. Увеличение температуры до $800^\circ C$ приводит к углублению процесса кристаллизации, но совместно с фазой $BaTiO_3$ появляется незначительное количество фазы $BaTi_2O_5$. При этом для титаната бария, легированного оксидом лантана, доля примесной фазы больше, чем для титаната бария, легированного оксидом вольфрама.

На рис. 1 и 2, полученных на электронном микроскопе Jeol JSM 5610LV, представлены электронно-микроскопические фотографии порошков ксерогелей, прошедших термообработку в печи на воздухе при температуре $800^\circ C$ в течение двух часов.

На фотографии (рис. 1) порошка ксерогеля, соответствующего составу $\text{BaTi}_{0,998}\text{W}_{0,002}\text{O}_3$, видны единичные кристаллы кубической формы размерами 0,3–1,0 мкм и агрегаты, состоящие из сросшихся кубических кристаллов.

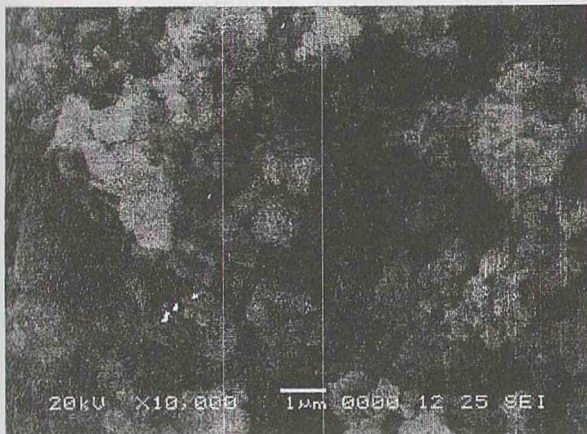


Рис. 1. Электронно-микроскопическая фотография порошка ксерогеля, соответствующего составу $\text{BaTi}_{0,998}\text{W}_{0,002}\text{O}_3$, прошедшего термообработку при температуре 800°C

Из рис. 2, видно, что кристаллы ксерогеля, соответствующего составу $\text{Ba}_{0,998}\text{La}_{0,002}\text{TiO}_3$, имеют различную форму: кубическую и в виде овальных брусков. Размеры кубических кристаллов составляют 0,2–1,5 мкм, а агрегаты этих кристаллов меньше, чем в предыдущем случае. Кристаллы в виде брусков имеют длину до 3 мкм, а ширину до 0,4 мкм.



Рис. 2. Электронно-микроскопическая фотография порошка ксерогеля, соответствующего составу $\text{Ba}_{0,998}\text{La}_{0,002}\text{TiO}_3$, прошедшего термообработку при температуре 800°C

На рис. 3 и 4, представлены электронно-микроскопические фотографии порошков ксерогелей, прошедших термообработку в печи на воздухе при температуре 900°C в течение двух часов.

Из рис. 3 видно, что при повышении температуры термообработки от 800 до 900°C появи-

лись кристаллы в виде брусков, но большую долю составляют кубические кристаллы и агрегаты сросшихся кубических кристаллов.



Рис. 3. Электронно-микроскопическая фотография порошка ксерогеля, соответствующего составу $\text{BaTi}_{0,998}\text{W}_{0,002}\text{O}_3$, прошедшего термообработку при температуре 900°C

Из фотографии, представленной на рис. 4, видно, что количество кристаллов в виде брусков более значительно, чем на предыдущем снимке (рис. 3). Размеры их различны.



Рис. 4. Электронно-микроскопическая фотография порошка ксерогеля, соответствующего составу $\text{Ba}_{0,998}\text{La}_{0,002}\text{TiO}_3$, прошедшего термообработку при температуре 900°C

Как свидетельствуют данные рентгенофазового анализа, увеличение температуры обработки порошков до 1000°C приводит к увеличению доли кристаллической фазы BaTi_2O_5 , причем значительно в образцах, легированных лантаном, чем в образцах, легированных вольфрамом. Повышение температуры до 1100°C влечет за собой уменьшение доли полтитаната в кристаллических образцах.

Многими исследователями было замечено, что при получении титаната бария со структурой перовскита различными способами возможно появление сопутствующих фаз: $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ [10],

$BaTi_2O_5$ и $BaTi_5O_{11}$ [11], Ba_2TiO_4 [12], Ba_2TiO_4 и $BaTi_4O_9$ [13], разложение которых происходит при температуре выше $1200^\circ C$. Следует отметить, что причины этого различны в зависимости от способа синтеза титаната бария.

Из порошков легированного титаната бария были сформованы таблетки и произведен их обжиг в печи на воздухе в течение двух часов при температурах 1000, 1100 и $1200^\circ C$. На установке Е6-13А измеряли электросопротивление полученных образцов в процессе их нагревания от комнатной температуры до 450 К. В качестве контактов использовали сплав индия с галлием.

Для образцов, полученных при температуре $1100^\circ C$ установлено, что легирование титаната бария оксидом лантана приводит к понижению удельного сопротивления, которое при комнатной температуре составило $7,22 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ для состава $Ba_{0,999}La_{0,001}TiO_3$ и $2,33 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ для состава $Ba_{0,998}La_{0,002}TiO_3$. Оксид вольфрама проявил себя как менее эффективная добавка в тех же условиях эксперимента: при комнатной температуре удельное сопротивление образцов составило: $5,22 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ($BaTi_{0,999}W_{0,001}O_3$) и $2,64 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ($BaTi_{0,998}W_{0,002}O_3$).

Кривые зависимости электросопротивления образцов от температуры проходят через максимум (резкое повышение сопротивления вблизи сегнетоэлектрической точки Кюри), что свидетельствует о проявлении эффекта, называемого позисторным.

Для образца, соответствующего составу $Ba_{0,999}La_{0,001}TiO_3$, позисторный эффект составил 3,4 порядка (увеличение I_{gr} от 5,9 до 9,3), а для образца $Ba_{0,998}La_{0,002}TiO_3$ – 3,9 порядка (увеличение I_{gr} от 5,3 до 9,2).

Величина позисторного эффекта у образцов титаната бария, легированного оксидом вольфрама, несколько ниже: 3,1 порядка для образца, соответствующего составу $BaTi_{0,999}W_{0,001}O_3$, и 3,3 порядка для образца, соответствующего составу $BaTi_{0,998}W_{0,002}O_3$.

Кривые температурных зависимостей электросопротивления образцов легированного титаната бария тех же систем, полученных путем термообработки при температурах 1000 и $1200^\circ C$ аналогичны предыдущим. При этом следует отметить, что на них наблюдается незначительное смещение всех точек кривых в сторону более высоких сопротивлений (I_{gr} увеличивается на 0,3–0,4) для образцов, полученных при температуре $1000^\circ C$ и смещение всех точек кривых в сторону более низких электросопротивлений (I_{gr} уменьшается на 0,4–0,5) для образцов, полученных при температуре $1200^\circ C$. Величина позисторного эффекта при этом практически не меняется.

Литература

1. Окадзаки К. Полупроводники на основе титаната бария. – М.: Энергоиздат, 1982. – 328 с.
2. Ротенберг Б. А., Данилюк Ю. Л. О природе возникновения полупроводниковых свойств легированного титаната бария // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1967. – Т. 31, № 11. – С. 1824–1828.
3. Текстер-Проскуракова Г. Н., Шефтель И. Т. Полупроводниковые титанаты бария-стронция с положительным температурным коэффициентом сопротивления // ФТТ. – 1963. – Т. 5, № 12. – С. 3463–3472.
4. Ротенберг Б. А., Дорохова М. П. Современное состояние и перспективы развития сегнетокерамических материалов для конденсаторостроения // Электронная техника. Сер. «Радиодетали и радиокомпоненты». – 1986. – Вып. 2(36). – С. 3–8.
5. Прокопало О. И. О механизме электропроводности титаната бария // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1971. – Т. 35, № 9. – С. 1956–1960.
6. Квантов М. А., Костиков Ю. П. Магнетохимическое исследование титаната бария, легированного пентаоксидом тантала // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1982. – Т. 18, № 6. – С. 988–990.
7. Леонов А. И., Квантов М. А., Костиков Ю. П. Магнетохимическое исследование титаната бария, легированного оксидом иттрия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1983. – Т. 19, № 5. – С. 799–802.
8. Власов А. С., Крайнова Л. М. Использование золь-гель процессов в технологии керамики // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. – 1988. – Вып. 153. – С. 110–115.
9. Larbot A., Garcia F., Guizard Ch. Barium titanate by the sol-gel process // Eur. J. Solid State and Inorg. Chem. – 1989. – V. 2, № 3. – P. 327–337.
10. Hilarius V., Kleinstaub W. Gefugeausbildung und phasenanalyse von $BaTiO_3$ -keramik // Hermsdorf. Tech. Mitt. – 1986. – V. 26, № 70. – С. 2229–2234.
11. Suwa Y., Sugimoto Y., Naka S. Получение системы $BaO-TiO_2$ при соосаждении алколятов // J. Jap. Soc. Powder Met. – 1978. – V. 25, № 5. – P. 164.
12. Туревская Е. П., Яновская М. И., Лымарь В. К. Биметаллические алколяты бария-титана и реакции их распада с образованием оксокомплексов // Журн. неорган. химии. – 1993. – Т. 38, № 4. – С. 609–617.
13. Hennings D. Review of Chemical Preparation Routes for Barium Titanate // Br. Ceram. Proc. – 1989. – V. 41 (Electroceramics). – P. 1.