

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

### ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ТИТАНАТА БАРИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ОЛОВОМ И НЕОДИМОМ

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

В последние годы керамические конденсаторы прочно занимают лидирующие позиции в массиве электрических конденсаторов: они применяются практически во всех видах радиоэлектронной и электротехнической аппаратуры. Доля их выпуска в общем количестве конденсаторов, изготавливаемых в промышленно развитых странах, превышает 60%, производство составляет свыше 400 миллиардов штук в год, и темпы роста объемов выпуска постоянно растут [1].

Одним из основных компонентов многих керамических материалов для конденсаторов является метатитанат бария  $\text{BaTiO}_3$ , который представляет собой диэлектрик с удельным сопротивлением  $10^{10}$ – $10^{11}$  Ом·м [2, 3]. В технологической практике широко применяется легирование титаната бария оксидами различных металлов, что позволяет осуществлять инверсию свойств получаемой керамики [4, 5]. Возникновение полупроводниковых свойств титаната бария может быть достигнуто введением в твердые растворы титаната бария легирующих добавок, создающих донорные уровни. К ним относятся добавки оксидов металлов с валентностью выше 2, ионы которых замещают ионы  $\text{Ba}^{2+}$ , и оксидов металлов с валентностью выше 4, ионы которых замещают  $\text{Ti}^{4+}$  в кристаллической решетке  $\text{BaTiO}_3$  [6, 7].

При нагревании титаната бария, легированного микроколичествами редкоземельных элементов, наблюдается необычно резкое повышение сопротивления вблизи точки Кюри ( $\sim 120$  °С). Этот эффект, называемый позисторным, является физической основой действия полупроводниковых резисторов с положительным температурным коэффициентом сопротивления (ПТКС) – позисторов [8].

Цель данной работы – получение полупроводникового титаната бария, легированного оловом и неодимом, обладающего позисторным эффектом. Так как при работе с полупроводниковыми титанатами необходимо использовать особо чистые материалы и принимать меры к недопущению загрязнений заготовок в технологическом процессе, поэтому для получения мелкодисперсных порошков титаната бария, легированного ионами олова и неодима, нами был использован золь-гель метод. В золь-гель технологии гетерогенная смесь исходных компонентов, используемая в традиционном способе получения керамики, заменяется на гомогенный многокомпонентный раствор, содержащий ионы всех металлов, которые должны присутствовать в получаемом твердом растворе [9].

При правильном проведении золь-гель процесса получают мелкодисперсные порошки, что значительно облегчает протекание твердофазных реакций. Однако, поскольку получаемые золи и гели являются метастабильными системами, требуются определенные условия, при которых сохраняется их однородность, устойчивость и целенаправленный переход золя в гель и затем к конечному продукту. Нами данный метод был использован ранее для получения полупроводникового титаната бария, легированного свинцом и вольфрамом [10].

Для приготовления многокомпонентных растворов использовали треххлористый титан  $\text{TiCl}_3$  (15%-ный раствор в соляной кислоте), хлористый барий  $\text{BaCl}_2$ , хлористое олово и азотно-кислый неодим. В качестве комплексообразователя в данной системе была выбрана

лимонная кислота в двойном количестве по отношению к эквивалентному, необходимому для связывания ионов металлов в цитраты различного состава, в качестве стабилизатора – неионогенное поверхностно-активное вещество, в качестве органического связующего – этиленгликоль.

Образование золь в многокомпонентных растворах происходит при определенном значении рН на стадии его выпаривания, поэтому до выпаривания смесей их рН доводили до требуемого значения добавлением 25%-ного водного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Были получены многокомпонентные растворы по двум вариантам: раствор по варианту 1 имел более низкий рН, чем по варианту 2.

Многокомпонентные системы представляли собой темно-бурые растворы. Через некоторое время после начала выпаривания при температуре 333–343 К смесь по варианту 2 полностью обесцветилась, а смесь по варианту 1 приобрела сине-фиолетовую окраску. Для золь, полученного по варианту 2, определяли размер частиц турбидиметрическим методом [11]. Он составил 80–90 нм. Выпаривание заканчивали, когда золь по варианту 2 превращался в прозрачную сиропобразную массу, а золь по варианту 1 – в вязкую массу сине-фиолетового цвета.

Гели высушивали в сушильном шкафу при температуре 353 К в течение 28 ч, при температуре 473 К в течение 7 ч, растирали до порошков в агатовой ступке и осуществляли их термообработку в течение 1 ч при температурах: 1073 и 1373 К. Затем проводили ИК-спектроскопический анализ порошков в диапазоне  $300\text{--}3900\text{ см}^{-1}$ . Установлено, что полосы поглощения в области  $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$ , где могли бы наблюдаться колебания связи  $\text{Me}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Me}$ , которые могут свидетельствовать об образовании титаната бария, обнаруживаются только в образцах порошков, прошедших термообработку при температуре 1373 К.

Из порошков, полученных по золь-гель методу, прессовали таблетки, отжигали их на воздухе при различных температурных режимах и проводили рентгенофазовый анализ на рентгеновском аппарате ДРОН-3М (излучение  $\text{Cu}\text{--}\text{K}\alpha$ ). Рентгенограммы отожженных образцов, полученных золь-гель методом по варианту 1, представлены на рис. 1, образцов, полученных по варианту 2 – на рис. 2.

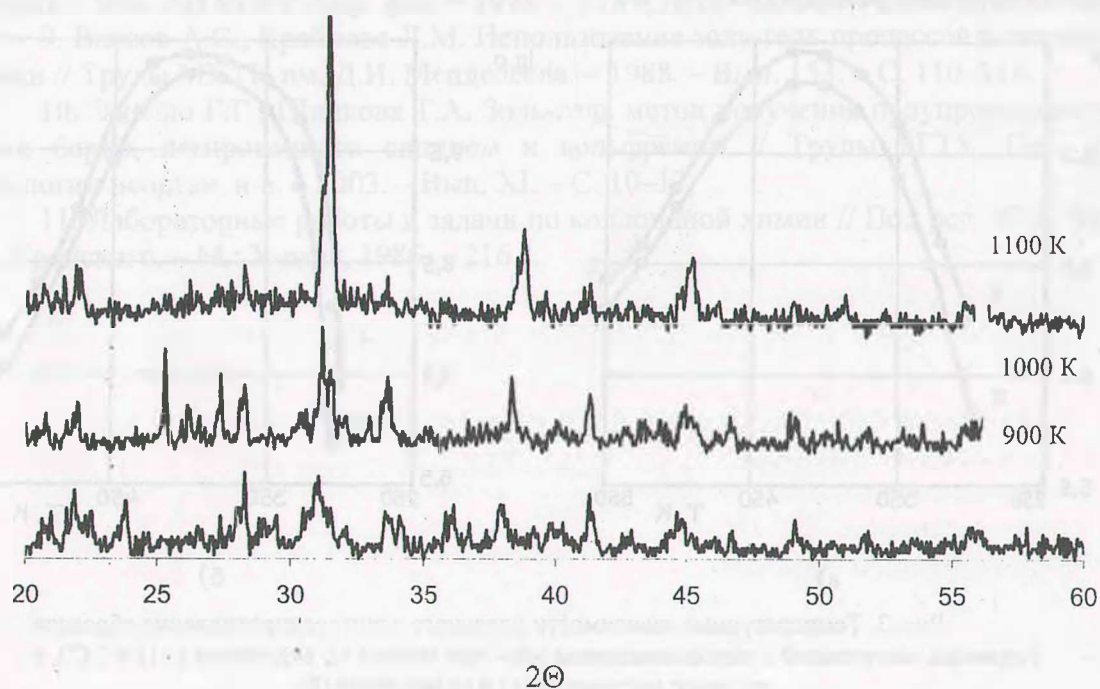


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков, полученных золь-гель методом по варианту 1, после термообработки на воздухе при различных температурах

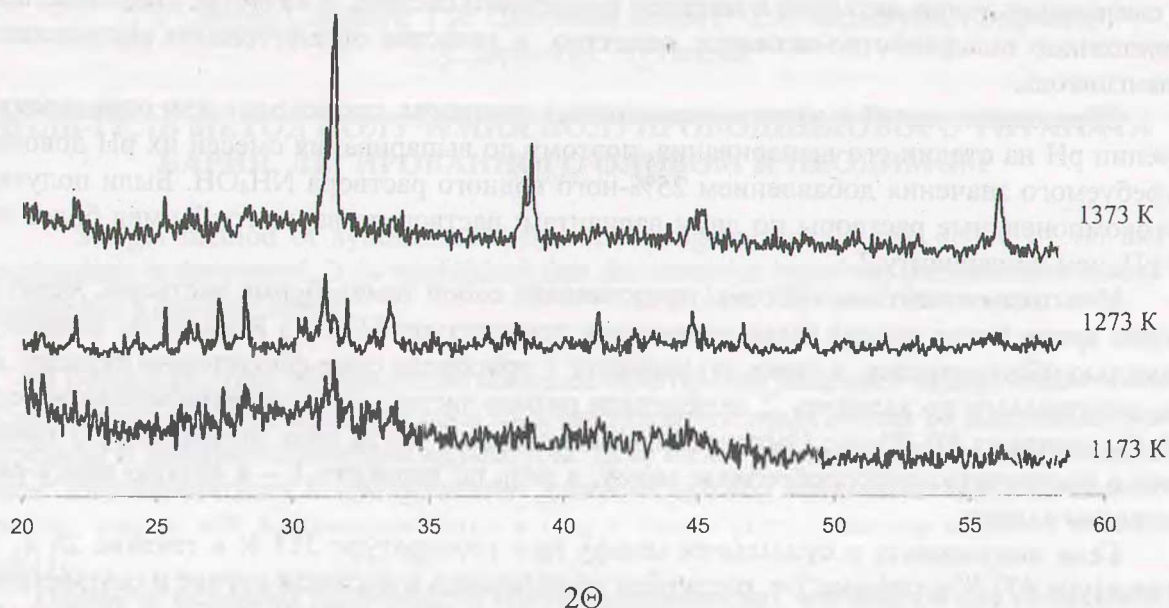


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков, полученных золь-гель методом по варианту 2, после термообработки на воздухе при различных температурах

Из рентгенограмм следует, что термообработка при  $T=1173$  К, либо при  $T=1273$  К в течение 2 ч приводит к образованию нескольких кристаллических веществ, идентификация которых затруднительна. Увеличение температуры до 1373 К привело к дальнейшему углублению процессов кристаллизации и формированию фазы метатитаната бария, хотя замечено присутствие в незначительной мере и других кристаллических веществ. Рентгенограммы образцов, полученных в результате обжига при  $T=1373$  К в течение 5 ч, имеют четкие рефлексы кристаллической фазы  $BaTiO_3$ .

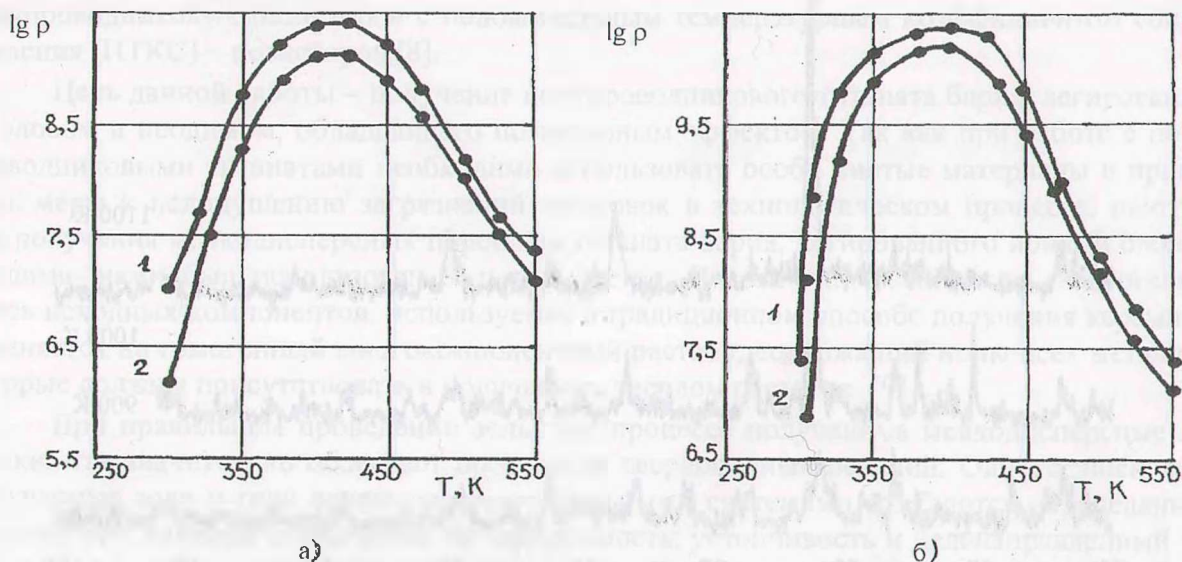


Рис. 3. Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов керамики, полученной с использованием золь-гель метода по вариантам 1 (1) и 2 (2), в процессе нагревания (а) и охлаждения (б)

Характер температурной зависимости удельного электросопротивления позволяет сделать вывод о том, что синтез золь-гель методом титаната бария, легированного оксидами олова

и неодима, приводит к проявлению позисторного эффекта в интервале температур 300–420 К. Удельное сопротивление образца, полученного золь-гель методом по варианту 1, при нагревании от 300 К до 420 К возрастает от  $1,03 \cdot 10^7$  Ом м до  $2,64 \cdot 10^9$  Ом м, а образца по варианту 2 – от  $1,35 \cdot 10^6$  Ом·м до  $1,69 \cdot 10^{10}$  Ом·м. Нелегированный титанат бария является диэлектриком с удельным сопротивлением  $10^{10}$ – $10^{11}$  Ом·м без позисторного эффекта.

Таким образом, разработан золь-гель метод получения титаната бария, легированного оловом и неодимом. Установлено, что керамические образцы титаната бария, легированного оксидами олова и неодима (по вариантам 1 и 2), спеченные при температуре 1473 К в течение 5 ч, являются полупроводниковыми сегнетоэлектриками. Полупроводниковый титанат бария, легированный оловом и неодимом, полученный с использованием золь-гель технологии, обладает позисторным эффектом в интервале температур в области точки Кюри. Величина позисторного эффекта составляет 2,5–3,0 порядка.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ротенберг Б.А. Керамические конденсаторные диэлектрики. – СПб.: Типография ОАО НИИ «Гириконд», 2000. – 246 с.
2. Титанат бария. – М.: Наука, 1973. – 263 с.
3. Полупроводники на основе титаната бария. – М.: Энергоиздат, 1982. – 328 с.
4. Веневцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. – М.: Химия, 1985. – 225 с.
5. Прокопало О.И., Гольцов Ю.И., Филиппев В.С. Классификация модификаторов титаната бария // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1969. – Т. 33, № 7. – С. 1157–1161.
6. Квантов М.А., Костиков Ю.П., Лейкина Б.Б. Природа полупроводниковых свойств керамического титаната бария // Неорган. матер. – 1987. – Т. 23, № 10. – С. 1722–1725.
7. Цыганков В.Н., Сафонов В.В. Влияние легирующих добавок на свойства твердых растворов на основе титаната бария // Неорган. матер. – 2002. – Т. 38, № 4. – С. 486–488.
8. Квасков В.Б., Валеев Х.С. О модели позисторного эффекта в проводящем титанате бария // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1975. – Т. 39, № 6. – С. 1327–1331.
9. Власов А.С., Крайнова Л.М. Использование золь-гель процессов в технологии керамики // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1988. – Вып. 153. – С. 110–115.
10. Эмелло Г.Г., Шичкова Т.А. Золь-гель метод получения полупроводникового титаната бария, легированного свинцом и вольфрамом // Труды БГТУ. Сер. химии и технологии неорган. в-в. – 2003. – Вып. XI. – С. 10–17.
11. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии // Под ред. Ю.Г. Фролова и А.С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216 с.