

4. Шманькова Н.А., Орехова С.Е., Ашуйко В.А., Хмылко Л.И. Изучение процесса сорбции формальдегида сорбентами на основе модифицированной древесины // Техника и технология защиты окружающей среды: Материалы докладов Международной научно-технической конференции. Минск, 23–25 октября, 2002 г. – Мн.: БГТУ, 2002. – С. 95–97.

5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М., 1963. – 590 с.

6. Шагидулин Р.Р., Чернова А.В., Виноградова В.С. Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений. – М., 1984.

УДК 621.315.592

Г.Г. Эмелло, ст. преподаватель; Т.А. Шичкова, доцент

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ТИТАНАТА БАРИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО СВИНЦОМ И ВОЛЬФРАМОМ

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

Титанат бария является диэлектриком с удельным сопротивлением 10^{13} – 10^{12} Ом·см [1]. Материаловедческие задачи по созданию полупроводниковой керамики на основе титаната бария с заданными электрическими параметрами и характеристиками решают путем модификации свойств базового соединения за счет легирования его выбранными добавками, обеспечивающими изменение свойств материала [2 – 5].

Известно, что введение в состав титаната бария микроскопических количеств оксидов некоторых элементов, например оксида вольфрама [6], приводит к уменьшению электросопротивления легированного титаната бария на несколько порядков, и он становится полупроводником.

Электросопротивление полупроводников с увеличением температуры обычно падает. В полупроводниковом титанате бария наблюдается аномальный характер температурной зависимости электросопротивления: в процессе нагревания электросопротивление его вблизи температуры фазового перехода из тетрагональной модификации в кубическую (393 К) на 3–4 порядка возрастает; при дальнейшем повышении температуры снова уменьшается. Такая аномалия электрических свойств при нагревании полупроводникового титаната бария получила название положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС) или позисторного эффекта [7].

Изучение позисторного эффекта представляет большой научный и практический интерес, так как создает предпосылки для получения терморезисторов с положительным температурным коэффициентом сопротивления [8]. Для изготовления керамических терморезисторов с положительным температурным коэффициентом сопротивления (ПТКС), имеющих начальную рабочую температуру более 393 К, используют твердые растворы $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ с $x=0,1$ – $0,6$ [9]. Однако технология их производства достаточно сложна, так как температура получения керамики титаната бария-свинца обычно превышает 1573 К и при этом происходит сильная потеря свинца за счет его испарения.

Известен также способ получения полупроводниковой керамики на основе титаната бария легированием свинцом и вольфрамом из жидкой фазы, в качестве которой использовались легкоплавкие стекла, так как расплавы их хорошо смачивают поверхность зерен. Стекла, полученные предварительно, смешивали с синтезированным по-

рошком, образцы прессовали и спекали. Авторам этой работы удалось понизить температуру спекания до 1533 К и повысить содержание свинца в получаемом материале.

Целью данной работы явилась разработка золь-гель метода получения полупроводникового титаната бария, легированного свинцом и вольфрамом. В золь-гель технологии гетерогенная смесь исходных компонентов, используемая в традиционном способе изготовления керамики, заменяется на гомогенный многокомпонентный раствор, содержащий ионы всех металлов, которые должны присутствовать в получаемом твердом растворе. При правильном проведении золь-гель процесса получают высокодисперсные порошки, что значительно облегчает протекание твердофазных реакций и позволяет осуществить процесс спекания при более низких температурах, чем по обычной керамической технологии [11, 12].

В качестве исходных веществ для приготовления многокомпонентного водного раствора мы использовали треххлористый титан (15%-ный раствор в соляной кислоте), хлористый барий, азотнокислый свинец и водорастворимые соли вольфрама. Исходные вещества брали в стехиометрическом соотношении по металлам, необходимом для получения фазы требуемого состава $Ba_{0,9}Pb_{0,1}Ti_{0,999}W_{0,001}O_3$.

Из литературных источников известно, что в водных растворах лимонная кислота образует множество цитратных комплексов с титаном (III) в широком интервале значений pH [13]. Если для доведения pH использовать 25%-ный водный раствор аммиака, то образуются аммиачно-цитратные комплексы. Такие же комплексы образуют и ионы других металлов, присутствующих в исследуемой системе. Поэтому мы использовали лимонную кислоту в качестве комплексообразователя.

Нами было установлено, что получение многокомпонентного раствора без выпадения осадка в исследуемой системе невозможно без введения стабилизатора. С этой целью мы использовали неионогенное поверхностно-активное вещество. На стадии перевода золя в гель с целью повышения вязкости системы и предотвращения агрегации частиц золя в нее добавляли органическое связующее – этиленгликоль. Содержание этиленгликоля составляло 1,2% (серия 1) и 2,4% (серия 2) от объема приготовленного многокомпонентного раствора.

Образование золя в многокомпонентном растворе на стадии его выпаривания происходило при значении $pH = 8,0-8,3$. Выпаривание заканчивали, когда золь превращался в гель – прозрачную сиропобразную массу.

Гель высушивали в сушильном шкафу при температуре 353 К в течение 28 ч и при температуре 483 К в течение 7 ч. Полученные пористые ксерогели тщательно растирали в агатовой ступке и проводили термическую обработку порошков при температурах 623, 873, 1073, 1273 и 1473 К в течение 1 ч.

На рис. 1 представлены рентгенограммы порошков серии 1, анализ которых сводится к следующему:

- термообработка порошка при температуре 623 К приводит к появлению фазы высокодисперсного $BaTiO_3$, размер ОКР (область когерентного рассеяния) которого не превышает 100 ангстрем;
- при температуре 873 К помимо фазы $BaTiO_3$ появляются новые пики, идентификация которых затруднительна;
- рентгенограмма образцов, обожженных при температуре 1073 К, аналогична предыдущей;

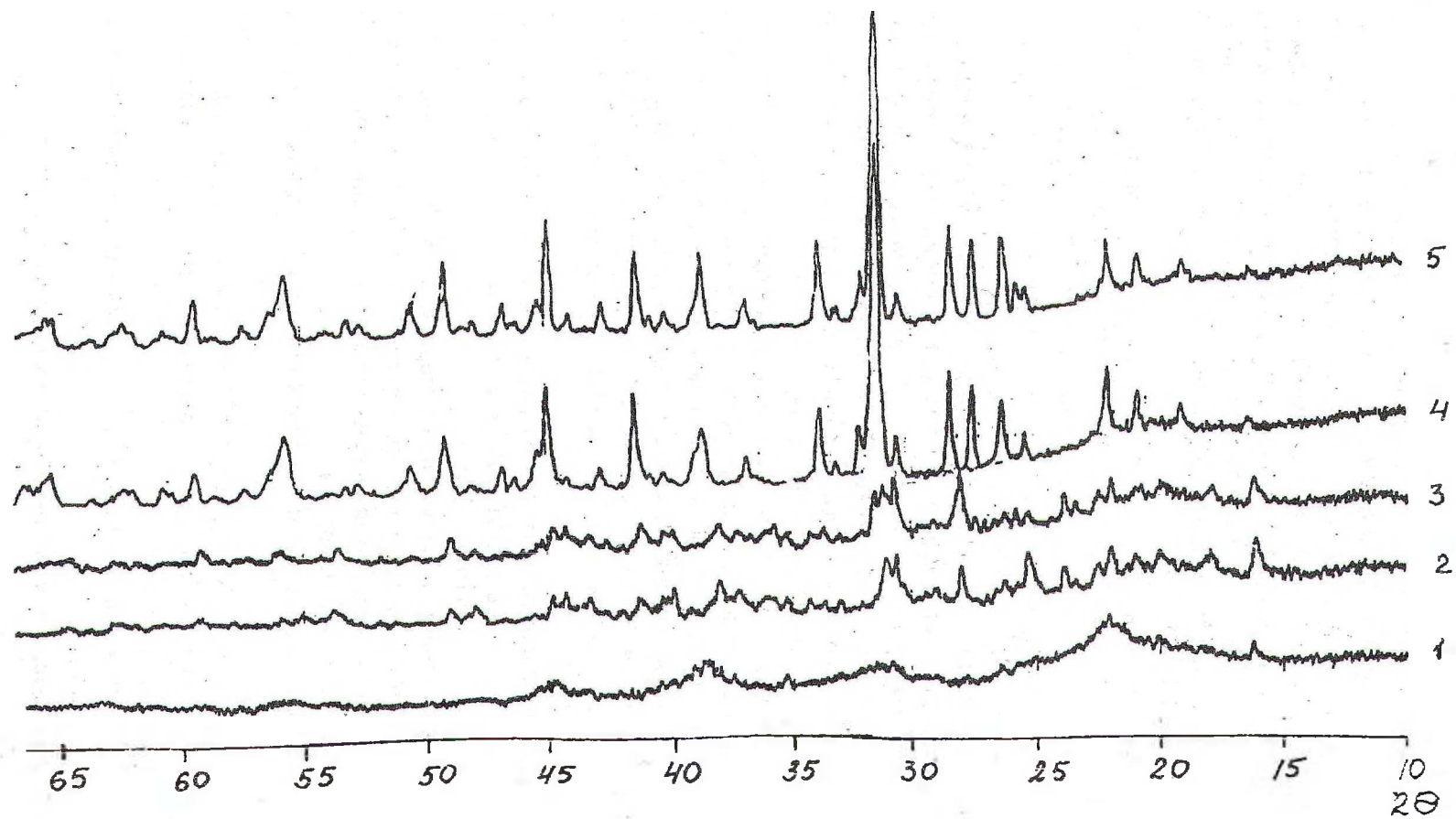


Рис. 1. Рентгенограммы порошков серии 1, обожженных при температурах 623 (1), 873 (2), 1073 (3), 1273 (4) и 1473 К (5)

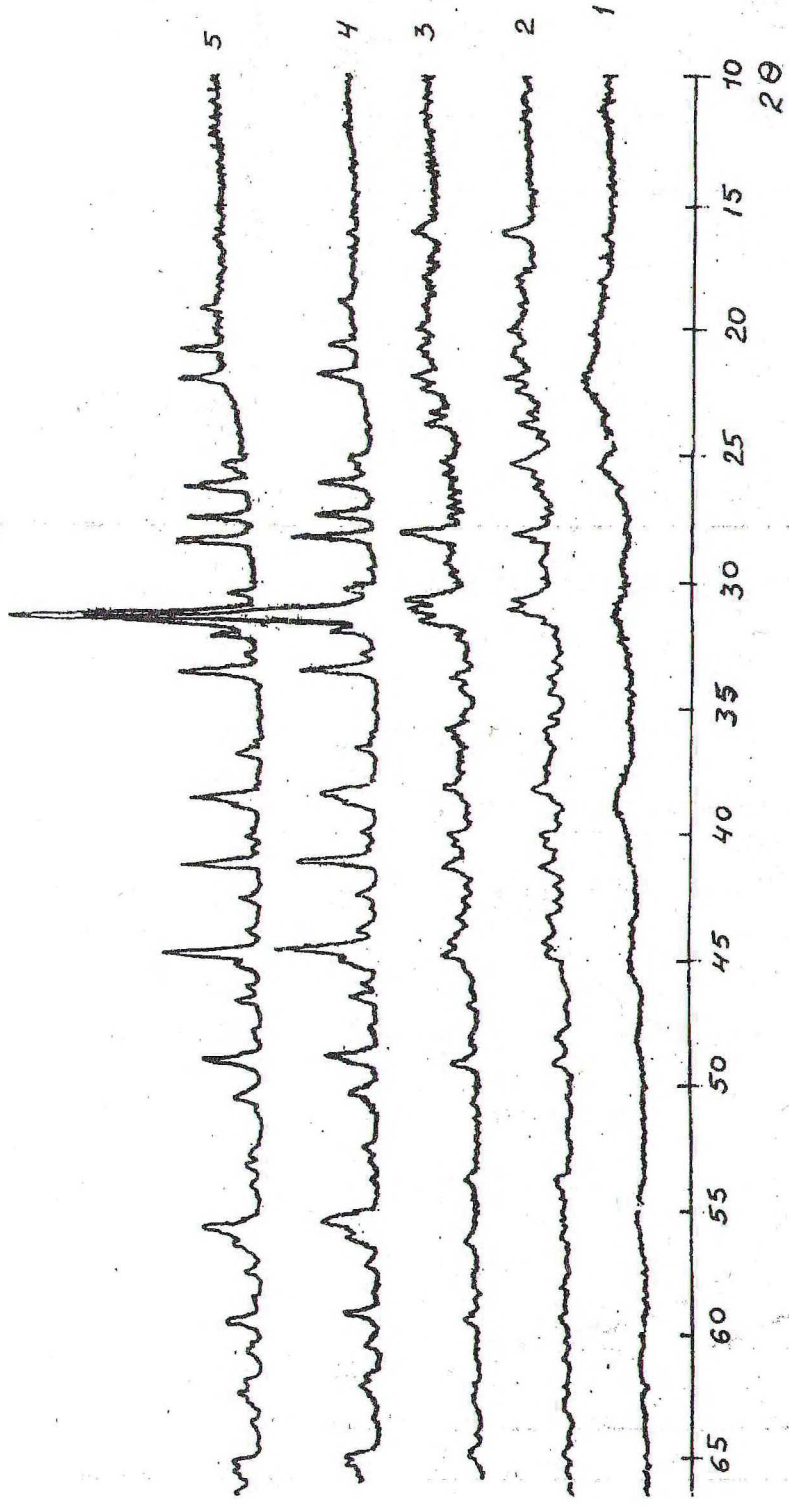


Рис. 2. Рентгенограммы порошков серии 2, обожженных при температурах 623 (1), 873 (2), 1073 (3), 1273 (4) и 1473 К (5)

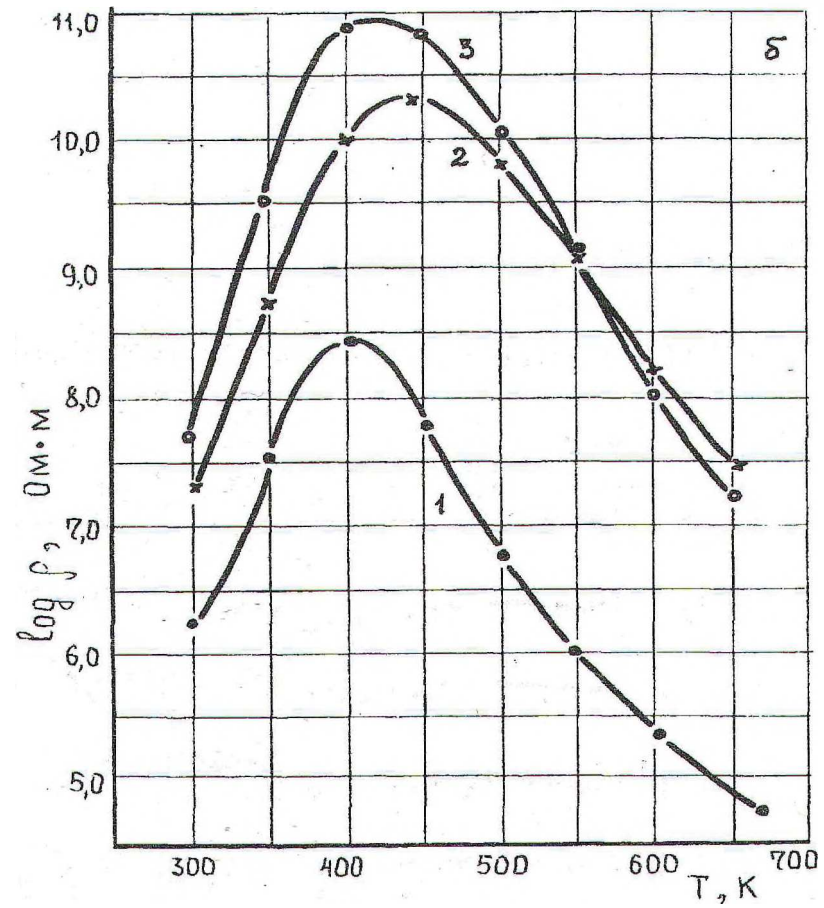
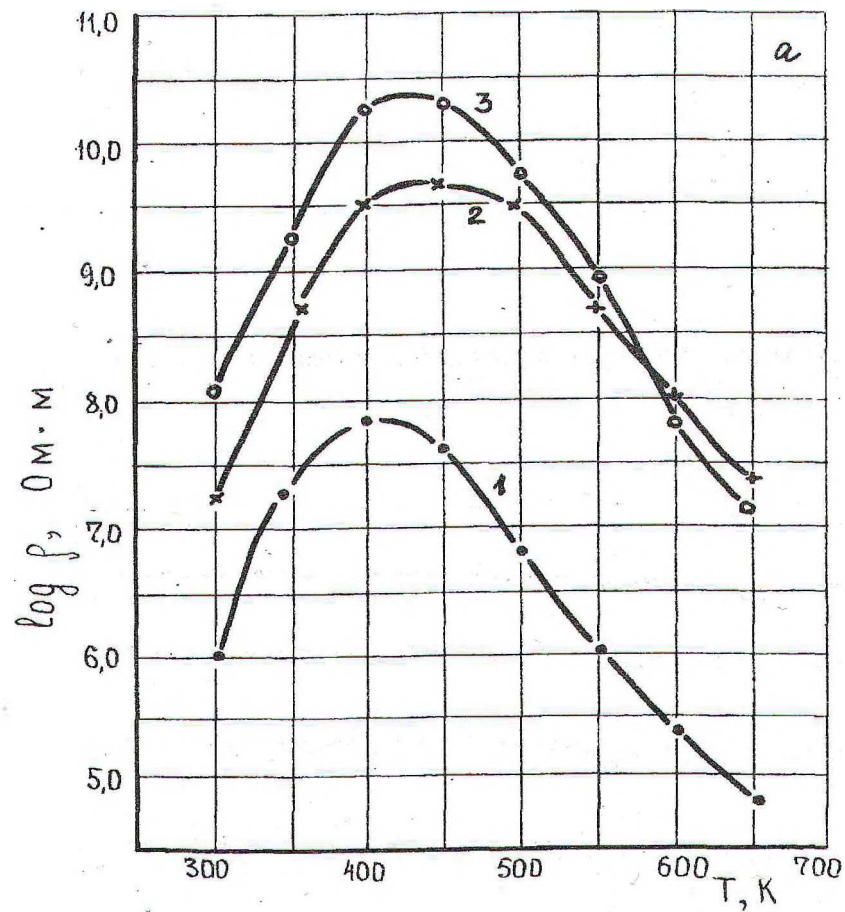


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления керамических образцов серии 1, полученных при температурах 1073 (1), 1273 (2) и 1473 (3) при их нагревании (а) и охлаждении (б)

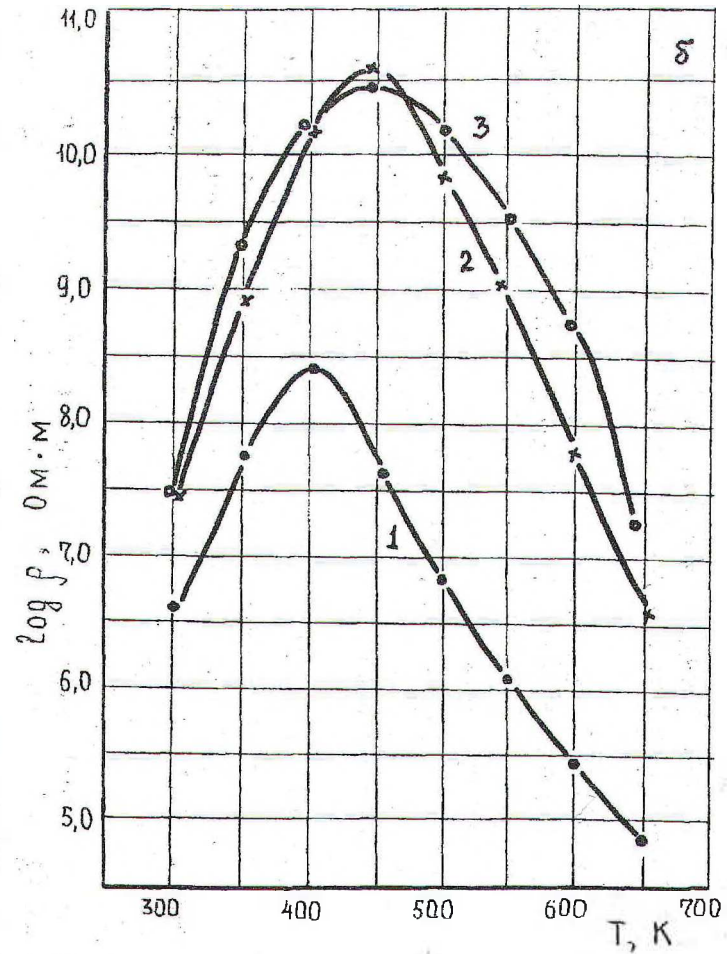
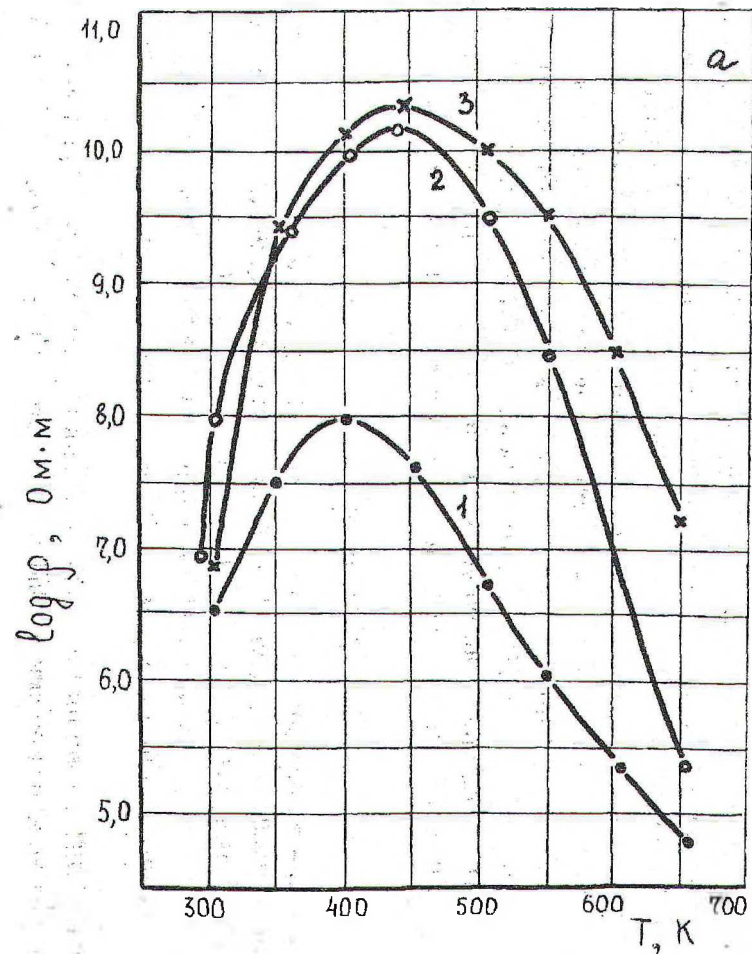


Рис. 4. Температурные зависимости удельного электросопротивления керамических образцов серии 2, полученных при температурах 1073 (1), 1273 (2) и 1473 К (3) при их нагревании (а) и охлаждении (б)

– обжиг образцов при температуре 1273 К приводит к дальнейшему углублению процессов кристаллизации фаз, на рентгенограмме обнаруживаются две фазы титанатов BaTiO_3 и фаза $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$, количественное соотношение которых установить не представляется возможным;

– рентгенограмма образцов, обожженных при температуре 1473 К, такая же, как предыдущая, откуда можно сделать вывод, что формирование фаз закончилось уже при температуре 1273 К;

– рефлексы на всех рентгенограммах слегка сдвинуты в область больших углов по сравнению с литературными данными для нелегированного BaTiO_3 , что соответствует уменьшению параметров решетки, связанному с частичным замещением ионов бария ионами свинца, имеющими меньший ионный радиус.

Представленные на рис. 2 рентгенограммы высокодисперсных порошков серии 2 не отличаются существенно от рентгенограмм порошков серии 1. Следовательно, содержание этиленгликоля в исследованном интервале не влияет на процесс формирования фаз титанатов бария.

Обожженные при температурах 1073, 1273 и 1473 К порошки обеих серий прессовали в таблетки, подвергали повторному обжигу при тех же температурах в течение 2 ч и измеряли величину электросопротивления полученных керамических образцов в интервале температур 300–700 К. На рис. 3, 4 представлены температурные зависимости удельного сопротивления для образцов серий 1 и 2.

Установлено, что введение в титанат бария вольфрама в количестве 0,1 ат. % приводит к понижению электросопротивления полученного материала до 10^6 – 10^8 Ом·м. Все керамические образцы, полученные с использованием золь-гель технологии, обладают позисторным эффектом. Максимум удельного сопротивления на кривых нагрева и охлаждения находится в интервале температур 410–450 К, которые превышают температуру сегнетоэлектрической точки Кюри для полупроводникового титаната бария на 15–55 К. Это свидетельствует о том, что свинец входит в состав твердого раствора титаната бария, синтезированного с использованием золь-гель технологии.

Таким образом, разработана золь-гель технология получения высокодисперсных порошков титаната бария, легированного свинцом и вольфрамом. Применение золь-гель метода позволило снизить температуру образования твердого раствора до 1273 К. Керамические образцы полупроводникового титаната бария обладают позисторным эффектом. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [6, 10, 14].

ЛИТЕРАТУРА

1. Полупроводники на основе титаната бария. М.: Энергоиздат, 1982. – 328 с.
2. 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.
3. Квантов М.А., Костиков Ю.П., Лейкина Б.Б. Природа полупроводниковых свойств керамического титаната бария // Неорг. матер. – 1987. – Т. 23, № 10. – С. 1722–1725.
4. Костиков Ю.П., Лейкина Б.Б. Закономерности компенсации электронной проводимости при сложном легировании BaTiO_3 // Неорг. матер. – 1983. – Т. 19, № 8. – С. 1365–1367.

5. Цыганков В.Н., Сафонов В.В. Влияние легирующих добавок на свойства твердых растворов на основе титаната бария // Неорг. матер. – 2002. – Т. 38, № 4. – С. 486–488.
6. Белова Л.А., Гольцов Ю.И., Прокопало О.И. Получение полупроводниковой керамики BaTiO_3 легированием из жидкой фазы // Неорг. матер. – 1986. – Т. 22, № 6. – С. 1004–1008.
7. 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.
8. Шефтель И.Т. Терморезисторы. М.: Наука, 1973.
9. Галлерчик Б.А., Лейкина Б.Б., Сопина В.Н. Высокотемпературные позисторы-нагреватели для бытовых электроприборов // Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов: Тез. докл. 11 Всесоюз. конф. – М.: НИИТЭХИМ. – 1984.–Ч. 1. – С. 238.
10. Гольцов Ю.И., Шпак Л.А. Получение и свойства полупроводниковой керамики на основе титаната бария-свинца // Неорг. матер. – 1990. – Т. 26, № 11. – С. 2418–2421.
11. 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.
12. Сычев М.М. Перспектива использования золь-гель метода в технологии неорганических материалов // Журн. прикл. химии. – 1990. – Т. 63, № 3. – С. 489–498.
13. Черная Н.В., Матяшев В.Г., Набивинец Б.И. Взаимодействие в системе титан (111) – лимонная кислота // Укр. хим. журн. – 1988. – Т. 54, № 11. – С. 1177–1179.
14. Рубальский Г.Д., Ярмаркин В.К. Фазовый состав и устойчивость к восстановлению керамики на основе BaTiO_3 // Неорг. матер. – 1990. – Т. 26, № 11. – С. 2412–2417.

УДК549.748+54-165

Т.А. Шичкова, доцент; Г.Г. Эмелло, ст. преподаватель

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ФЕРРОМАГНИТНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА МАНГАНИТА ЛАНТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО СВИНЦОМ

Solid solution of ferromagnetic $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ has been obtained after high temperature treatment of synthesized by sol-gel method powders. It was found that phase of solid solution of ferromagnetic $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ was formed at lower temperature than one synthesized by traditional ceramic method. The crystal structure and magnetic properties of this solid solution were studied.

Введение.

Объектом данного исследования явились твердые растворы манганита лантана, легированные свинцом общей формулой $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$. Эти соединения принадлежат к классу манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ (где Me: Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+}), представляющих большой научный и практический интерес благодаря тому, что при определенном содержании легирующего элемента они обнаруживают уникальные электрические и магнитные свойства. Например, известный для этих соединений эффект гигантского магнитосопротивления (ГМС) [1, 2] позволяет рассматривать их в качестве нового поколения материалов в изделиях электронной техники.