

тем термическое воздействие, осуществляемое в ходе реакции, приводит к аннигиляции неравновесных дефектов, концентрация которых уменьшается во времени, и при увеличении степени превращения, соответственно, изменяются коэффициенты диффузии и, следовательно, изменяется механизм протекания реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. М.: Энергия, 1976.
2. Бохан Ю.И., Мисювянец В.З., Шкроб И.А. Кинетика образования титаната бария в высокочастотном поле // Неорганические материалы. - 1994. -Т.30. №12. -С.1567-1569.
3. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978.

УДК 621.315

Л.В. Васильева, В.Г. Зарапин, В.Г. Лугин,
Л.А. Башкиров, И.М. Жарский
(БГТУ, г. Минск)

СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BaTiO_3 , СИНТЕЗИРОВАННОГО В ВАКУУМЕ

Сегнетоэлектрическая керамика титаната бария со структурой перовскита на сегодняшний день является одним из центральных объектов исследований в физике и химии твердого тела. Полупроводниковые, позисторные, диэлектрические, тензорезистивные и другие свойства материалов на основе BaTiO_3 сильно зависят от разупорядочения кристаллической решетки, вызванного отклонением состава от стехиометрии, поэтому всесторонние исследования физико-химических свойств титаната бария оказываются связанными не только с общими проблемами физики и химии нестехиометрических соединений, но и с широким спектром уникальных свойств этого вещества в целях его дальнейшего практического использования.

В настоящее время существует огромная база фактического материала, посвященная подробной разработке методов керамической технологии получения BaTiO_3 и исследованию физико-химических свойств получаемых композиций, в то время как сведений о получении и свойствах полупроводникового BaTiO_3 , синтезированного в восстановительных средах, вакууме, с помощью лазерного излучения или с использованием других технологий в современной литературе приводится значительно меньше. Тем не менее полученные такими методами

материалы несомненно обладают уникальными как структурными, так и физико-химическими свойствами, и приборы, изготовленные на их основе, способны занять достойное место в ряду полупроводниковых устройств.

Целью данной работы являлось исследование физико-химических свойств полупроводниковой керамики BaTiO_3 , синтезированной в вакууме.

Исходные компоненты BaCO_3 и TiO_2 после смешения, влажного помола, прессования и сушки на воздухе спекались в высоком вакууме (10^{-5} Па) в графитовом тигле, нагреваемом электронным лучом. Образцы предварительно обжигали при 1000°C в течение 5 минут, затем спекали при 1500°C в течение от 1 до 5 минут. Фазовый состав определяли рентгенографическим методом ($\text{Cu K}\alpha$, $10^\circ\text{-}80^\circ$, $0,5$ град./мин), микроструктуру изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), элементное распределение - методом микрорентгеновского анализа (МРА).

Смесь исходных компонентов (по данным РЭМ и МРА) не являлась монодисперсной, а состояла из отдельных, достаточно крупных частиц TiO_2 размерами 20-30 мкм, равномерно расположенных в мелкодисперсной (0,5-3 мкм) смеси BaCO_3 (60 %) и TiO_2 (40 %). В результате предварительного обжига происходило практически полное разложение BaCO_3 с одновременным взаимодействием с TiO_2 и образованием BaTiO_3 , BaTi_4O_9 и Ba_2TiO_4 . Микроструктура образцов претерпевает значительные изменения: крупные частицы TiO_2 раскалываются и покрываются мелкими (~ 1 мкм) частицами продуктов взаимодействия. Общую химическую формулу этих частиц можно представить как $\text{BaTi}_{1,12}\text{O}_{3,53}$. Мелкодисперсная составляющая также претерпевает изменения: появляются контактные шейки между частицами, некоторые микрокристаллы срстаются в агломераты, хотя размеры частиц остаются прежними: 1-3 мкм.

В результате обжига при 1500°C в течение ~ 1 минуты все реагенты взаимодействуют с образованием фазы BaTiO_3 . Размеры микрочастиц в результате спекания значительно увеличиваются (от 3 до 10 мкм), все микрокристаллы, сросшиеся в развитую пористую структуру, имеют неправильную форму, а размеры сквозных пор в керамике достигают размеров 12-20 мкм. Химический состав частиц также неоднороден: мелкие микрочастицы обеднены кислородом ($\text{BaTiO}_{2,2-2,6}$); крупные зерна в центре содержат избыточное количество кислорода ($\text{BaTiO}_{3,5}$), а на периферии - значительный недостаток. Элементарная ячейка имеет

параметры $a=3,981 \text{ \AA}$, $c=4,016 \text{ \AA}$, что меньше данных JCPDS ($a=3,994 \text{ \AA}$, $c=4,038 \text{ \AA}$).

В результате 5-минутного обжига при 1500°C размеры элементарной ячейки увеличиваются ($a=3,992 \text{ \AA}$, $c=4,030 \text{ \AA}$), зерна приобретают округлую форму, а их размеры несколько уменьшаются (до 3-8 мкм), хотя сохраняются и крупные микрочастицы с размерами до 20 мкм, и сквозные микропоры размерами 12-20 мкм.

Химический состав керамики становится более однородным ($\text{BaTiO}_{2,7-2,9}$), однако на границах зерен имеются значительные неоднородности распределения кислорода.

Таким образом, в результате обжига при 1500°C в вакууме происходят не только значительные изменения микроструктуры керамики BaTiO_3 , но и перераспределение содержания кислорода в структуре.

Исследования электрофизических свойств керамики BaTiO_3 , спеченной в вакууме, показали, что электросопротивление образцов сильно зависит от времени обжига. Образцы, обожженные в течение 1 минуты при 1500°C , обладают удельным сопротивлением, экспоненциально снижающимся с температурой (энергия активации проводимости составляет 0,1 эВ). Титанат бария, спеченный в течение 3 минут, показал положительный температурный коэффициент сопротивления в интервале температур 20-200 $^\circ\text{C}$: зависимость сопротивления от температуры квадратичная с температурными коэффициентами, равными 2×10^{-5} . Образцы, обожженные в течение 5 минут, характеризуются седловидной температурной зависимостью: до температуры $\sim 120^\circ\text{C}$ сопротивление характеризуется ОТКС, а выше температуры Кюри - ПТКС.

Образцы BaTiO_3 , спеченные в вакууме в течение 1 и 5 минут и отожженные на воздухе при температуре 450-500 $^\circ\text{C}$ в течение одного часа, характеризовались практически линейной температурной зависимостью сопротивления с ПТКС, равным $3,2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ и $2,8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ соответственно.

Проведенные исследования показали, что гетеровалентное допирование керамики титаната бария не является определяющим условием, необходимым для получения полупроводниковых материалов с ПТКС, а служит лишь дополнительным фактором, оказывающим влияние на величину скачка сопротивления в области точки Кюри. Явление ПТКС

обусловлено, в первую очередь, стехиометрическим распределением кислорода и связанными с ним межзеренными барьерами.

УДК 621.315

Л.В. Васильева, В.Г. Зарапин, В.Г. Лугин,
Л.А. Башкиров, И.М. Жарский
(БГТУ, г. Минск)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОССТАНОВЛЕННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ

Полупроводниковый титанат бария можно получить двумя способами: либо с помощью метода управления валентностью, либо обработкой в восстановительной среде. Для получения полупроводниковой керамики титаната бария в атмосфере воздуха необходимы высокочистые исходные компоненты. При использовании реагентов чистотой ~98%, из которых синтезируют типичные диэлектрики, применяют восстановление в инертных газах и вакууме, а также другие методы восстановления.

Целью данной работы являлось исследование физико-химических свойств керамических полупроводников на основе титаната бария, допированного марганцем, а также составов, где в качестве замещающего барий элемента использовался стронций.

Исследования электрофизических свойств керамики $Ba_{0,995}Mn_{0,005}TiO_3$, полученной спеканием на воздухе при $1350^\circ C$ и восстановленной в вакууме при $1500^\circ C$ в течение от 1 до 5 минут, выявили у всех образцов ярко выраженные полупроводниковые свойства, т.е. температурная зависимость удельной электропроводности нормализуется Аррениусовской функцией, причем в зависимости от времени восстановления энергия активации проводимости изменяется от 0,04 эВ до 0,2 эВ. Что же касается кристаллической структуры восстановленных образцов, то параметры элементарной ячейки a и c имеют меньшие значения, чем приведенные в картотеке JCPDS, причем указанное уменьшение является как следствием термообработки в вакууме, так и влиянием легирующего компонента на кристаллическую структуру материала. Образцы $Ba_{0,99}Mn_{0,01}TiO_3$ имеют еще меньшие значения параметров элементарной ячейки, более того, различие между a и c становится мало ощутимым - менее 0,5%.

Из литературных источников известно, что марганец как легирующий компонент приводит к значительному снижению удельной электропроводности титаната бария. Это подтверждается и нашими исследованиями: керамика титаната бария, легированная марганцем в