

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ «БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 666.638, 666.651, 666. 652

**Хорт**  
**Александр Александрович**

**КЕРАМИЧЕСКИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
ДЛЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГАЗОВЫХ  
ДАТЧИКОВ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Минск 2014

Научная работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» на кафедре технологии стекла и керамики.

Научный руководитель

**Дятлова Евгения Михайловна**  
кандидат технических наук, доцент,  
доцент кафедры технологии стекла и керамики  
учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты:

**Башкиров Леонид Андреевич**  
доктор химических наук, профессор, профессор  
кафедры физической и коллоидной химии  
учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»;

**Бирюк Виктор Алексеевич**  
кандидат технических наук, доцент,  
профессор кафедры пожарной и промышленной безопасности государственного учреждения образования «Командно-инженерный институт МЧС Республики Беларусь»

Оппонирующая организация

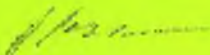
Белорусский национальный технический университет

Защита состоится «31» октября 2014 г. в 14<sup>00</sup> часов в аудитории 240 корпус 4 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.02 в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет», 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, тел. (8-017) 327-51-71, факс (8-017) 327-62-17. e-mail: [keramika@belstu.by](mailto:keramika@belstu.by)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан «30» сентября 2014 г.

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций  
доктор технических наук



А.Э. Левдинский

## ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрическая керамика относится к числу наиболее востребованных материалов в приборостроении благодаря своим уникальным электрофизическим и физико-химическим свойствам, что обуславливает ее широкое применение для изготовления конденсаторов, запоминающих устройств, высокочастотных и акустических приборов, элементов электромеханических преобразователей, физических и химических датчиков различного назначения. 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. Для одной из современных отраслей приборостроения, ориентированной на производство как датчиков различного назначения, так и автономных сенсорных систем, актуальной задачей является разработка новых и совершенствование известных материалов с целью повышения их эксплуатационных характеристик. Наиболее востребованы стабильные в широком диапазоне температур и частот керамические сегнетоэлектрики, обладающие высокими значениями диэлектрической проницаемости и низким удельным электросопротивлением, а также характеризующиеся технологичностью производства и надежностью в эксплуатации.

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа содержит научно обоснованные результаты теоретических и экспериментальных исследований в области синтеза керамических сегнетоэлектрических материалов для чувствительных элементов энергоэффективных полупроводниковых газовых датчиков диоксида углерода.

Связь работы с крупными научными программами, темами. Тема диссертационной работы соответствует приоритетному направлению фундаментальных исследований Республики Беларусь (постановление Совета Министров Республики Беларусь №585 от 15.04.2010 г.) и Союзного государства (постановление Совета Министров Союзного государства №1 от 25.01.2010 г.), научному направлению кафедры технологии стекла и керамики БГТУ и выполнялась в рамках следующих НИР: «Разработка составов керамических материалов для чувствительных элементов газовых датчиков CO<sub>2</sub>» по заданию ОАО «Минский НИИ радиоматериалов» в рамках программы Союзного государства «Разработка и создание нового поколения микросистемотехники и унифицированных интегрированных систем двойного назначения на ее основе («Микросистематехника»)» (БС 12-034). Срок выполнения 01.02.2012–31.12.2012 гг.; «Синтез нанокристаллических сегнетоэлектрических керамических материалов путем экзотермического взаимодействия»



ствия в растворах органо-солевых композиций» (ФФ 12-075 и БС 12-017). Срок выполнения 15.04.2012– 31.03.2014 гг.; «Разработка и исследование сенсорных платформ на основе нанокompозитов из смешанных оксидов переходных металлов для создания химических микросистем» (ГБ 14-151). Срок выполнения 02.01.2014 – 31.12.2015 гг.

**Цель и задачи исследования.** Целью диссертационной работы является разработка составов и технологических параметров синтеза керамических сегнетоэлектрических материалов для изготовления на их основе чувствительных элементов энергоэффективных селективных полупроводниковых газовых датчиков.

Достижение поставленной цели связано с решением следующих задач:

1. Проектирование области экспериментальных составов керамических материалов на основе титаната бария со структурой, модифицированной путем введения ионов d- и f-элементов в качестве неизовалентных заместителей в различные положения его кристаллической решетки, позволяющих обеспечить необходимый комплекс физико-химических и электрофизических свойств.

2. Синтез керамических сегнетоэлектрических материалов на основе модифицированного титаната бария при индивидуальном и совместном введении заместителей различных видов с использованием высокотемпературного спекания и метода экзотермических окислительно-восстановительных реакций.

3. Исследование влияние вида и количества модифицирующих добавок при индивидуальном и комплексном введении, а также метода и технологических параметров синтеза на фазовый состав и структуру полученных керамических сегнетоэлектрических материалов, выявление их взаимосвязи и установление механизмов, определяющих процесс формирования кристаллических решеток.

4. Установление закономерностей воздействия ионов-модификаторов на физико-химические и электрофизические свойства керамических материалов при индивидуальном и совместном использовании в зависимости от методов и технологических параметров синтеза. Определение наиболее эффективных видов и концентраций добавок для комплексного управляемого воздействия на основные характеристики керамических сегнетоэлектрических материалов.

5. Изготовление на основе разработанных керамических материалов чувствительных элементов полупроводниковых газовых датчиков диоксида углерода и изучение их эксплуатационные характеристики.

6. Оптимизация составов и разработка технологий синтеза керамических сегнетоэлектрических материалов, а также получения чувствительных элементов полупроводниковых газовых датчиков на их основе. Изготовление опытной партии изделий и проведение их опытно-промышленных испытаний.

Объектами исследования являются керамические сегнетоэлектрические материалы на основе титаната бария со структурой, модифицированной введением



ионов d- ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ ) и f- ( $La^{3+}$  и  $Ce^{4+}$ ) элементов в качестве неивалентных заместителей в положении А (взамен иона  $Ba^{2+}$ ) и В (взамен иона  $Ti^{4+}$ ) при индивидуальном и совместном использовании.

Предмет исследования – фазовый состав, структура, физико-химические и электрофизические свойства полученных керамических сегнетоэлектриков, а также основные эксплуатационные свойства чувствительных элементов полупроводниковых газовых датчиков диоксида углерода, изготовленных с применением разработанных материалов.

### Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Установленные зависимости влияния вида и количества вводимого модификатора на фазовый состав, микроструктуру и параметры кристаллических решеток синтезированных керамических материалов, показывающие, что использование ионов железа, никеля и меди способствует стабилизации тетрагональной полиморфной модификации титаната бария, в то время как введение ионов марганца приводит к возникновению метастабильной орторомбической, ионов кобальта – гексагональной, а ионов лантана и церия – псевдокубической полиморфных модификаций  $BaTiO_3$ .

2. Предложенные механизмы внедрения ионов-модификаторов в кристаллическую решетку титаната бария, показывающие, что определяющими факторами при этом являются структура внешней электронной оболочки атома модифицирующего иона, тип гибридизации его электронных орбиталей, а также соотношение ионных радиусов ионов-заместителей и замещаемых ими регулярных ионов решетки титаната бария.

3. Выявленные закономерности влияния вида и количества вводимой добавки на основные физико-технические и электрофизические свойства синтезированных керамических материалов, позволяющие установить, что наиболее эффективными индивидуальными модификаторами, оказывающими комплексное воздействие как на структуру, так и на свойства исследуемых образцов, являются ионы лантана и меди.

4. Установленные технологические аспекты получения керамических сегнетоэлектрических материалов с особым комплексом эксплуатационных свойств при совместном введении модификаторов в положение А и В титаната бария за счет эффекта аддитивности, а также взаимного влияния ионов-заместителей различной природы на фазовый состав и структуру синтезированных керамических сегнетоэлектриков.

5. Предложенные механизмы влияния различных модифицирующих добавок на основные свойства полученных материалов, определяющие, что для ионов-заместителей в положение В важнейшим фактором является степень искажения кристаллической решетки титаната бария, в то время как влияние ионов-

заместителей в положение А обусловлено возникновением квазисвободных электронов, локализующихся на атомах титана и приводящих к возникновению большого числа поляронов, повышающих степень внутренней поляризации материала.

6. Разработанные составы композиций и параметры синтеза керамических сегнетоэлектрических материалов на основе модифицированного титаната бария с применением экзотермических окислительно-восстановительных реакций и установленные особенности их фазового состава и микроструктуры во взаимосвязи с основными свойствами.

7. Технологические схемы изготовления керамических сегнетоэлектрических материалов и чувствительных элементов полупроводниковых газовых датчиков диоксида углерода на их основе, обладающих высокой чувствительностью (коэффициент чувствительности 1,8–2,1), низким энергопотреблением (83–86 мВт), а также малочувствительных к CO, H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>.

**Личный вклад соискателя.** Личный вклад соискателя заключается в непосредственном участии в постановке задач исследования, анализе патентной и научной литературы, в проектировании областей составов керамических сегнетоэлектрических материалов и определении технологических параметров их получения, проведении экспериментальных исследований по синтезу керамики на основе модифицированных титаната бария и изготовлению чувствительных элементов полупроводниковых газовых датчиков диоксида углерода, изучению их фазового состава, структуры и свойств с обработкой экспериментальных данных и обобщением результатов исследования, разработке технологических параметров получения керамических сегнетоэлектриков и чувствительных элементов газовых датчиков, в осуществлении опытно-промышленной апробации изделий на основе разработанных керамических материалов, подготовке научных публикаций и заявок на получение патентов.

Вклад соавторов совместных публикаций состоял в общем научном руководстве, участии в постановке цели и задач исследований, обсуждении результатов работы.

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты диссертационной работы доложены на следующих научных конференциях: Международной конференции студентов и аспирантов «Образование, наука, производство», Белгород, 2011; Научно-технической конференции студентов и магистрантов», Минск, 2011; Республиканской научно-технической конференции «Новые материалы и технологии их обработки», Минск, 2011; Международной студенческой научно-технической конференции «Новые направления развития приборостроения», Минск, 2011; Международной научно-технической конференции «Наука – образованию, производству, экономике», Минск, 2011; Международной конференции молодых ученых «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленно-

сти», Могилев, 2011 и 2012 гг.; Международной научно-технической конференции «Реактив-2012», Минск, 2012; Международной научно-технической конференции «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии», Гродно, 2013; Международной научно-технической конференции «Приборостроение-2013», Минск, 2013; Научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ, Минск, 2013 и 2014 гг.

**Опубликованность результатов.** Основные результаты исследования опубликованы в 27 печатных работах, в том числе: 4 – в научных рецензируемых журналах (1,85 авторских листа), 13 – в сборниках материалов конференций, 10 – в сборниках тезисов докладов; получен 1 патент и 2 положительных решения на выдачу патентов РБ. Общий объем публикаций составляет 4,19 авторских листа.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, 7 глав, заключения, списка использованных источников литературы и приложений. Полный объем диссертации – 201 страница. Работа содержит 120 страниц машинописного текста, 78 иллюстраций, 13 таблиц, 6 приложений, 170 наименований цитируемой литературы, из них 27 – публикаций соискателя.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

**Первая глава** посвящена аналитическому обзору литературы в области теории и практики получения керамических сегнетоэлектрических материалов. Представлены классы сегнетоэлектриков и основные факторы, влияющие на свойства керамических сегнетоэлектрических материалов; рассмотрены преимущества и недостатки существующих материалов и основных методов их синтеза; определены основные виды легирующих добавок и характер их модифицирующего воздействия на структуру и свойства сегнетокерамики.

Показано, что в настоящее время материалы на основе модифицированного титаната бария широко применяются для создания радиоэлектронных изделий различного назначения, в том числе и для чувствительных элементов физических и химических датчиков. Однако существующие материалы все в меньшей степени удовлетворяют потребителей по своим основным электрофизическим характеристикам: диэлектрической проницаемости, удельному электросопротивлению, частотной и температурной стабильности свойств.

Анализ литературных данных выявил недостаточное освещение вопросов комплексного воздействия модификаторов различного вида при их индивидуальном и совместном введении на структуру и свойства модифицированного титаната бария. Кроме того практически отсутствуют данные исследования структуры,

фазового состава и свойств материалов на основе  $\text{BaTiO}_3$ , синтезированных с применением метода экзотермических окислительно-восстановительных реакций.

На основе материала, изложенного в первой главе, сформулирована цель диссертационной работы и определены основные задачи исследования.

Во второй главе описан выбор исходных компонентов, обоснован вид и количество вводимых модифицирующих добавок, методика проведения исследований и методы математической обработки экспериментальных данных.

Определение основных физико-химических (открытая пористость, истинная плотность, температура точка Кюри) и электрофизических (диэлектрическая проницаемость, удельное электросопротивление и диэлектрические потери) свойств осуществлялись по стандартным методикам. Фазовый состав и параметры кристаллических решеток материалов определялись рентгенофазовым анализом и ИК-спектроскопией; изучение структуры керамических сегнетоэлектриков проведено с использованием электронной микроскопии.

Эксплуатационные характеристики газовых датчиков определялись в условиях ОАО «Минский НИИ радиоматериалов» в изолированной камере с возможностью подачи газов различных видов и регулирования температуры измерения.

Третья глава посвящена исследованию влияния модифицирующих добавок различных видов на фазовый состав, структуру и свойства керамических сегнетоэлектрических материалов на основе модифицированного титаната бария, синтезированных с применением метода высокотемпературного спекания.

При проведении первого этапа исследований керамические сегнетоэлектрические материалы были синтезированы высокотемпературным спеканием смеси исходных компонентов, состоящей из карбоната бария, оксида титана, а также компонента-носителя одного из модифицирующих ионов. Образцы, содержащие в качестве модификаторов ионы марганца, железа, кобальта, никеля или меди в качестве неизовалентных заместителей в положение В титаната бария объединены в серию МВ, а ионы лантана или церия в качестве заместителей в положение А – в серию МА. Содержание ионов-модификаторов всех видов обеих серий варьировалось в пределах от 0,02 до 0,08 мол. долей.

Использование ионов d- и f-элементов в качестве неизовалентных заместителей в положение А и В перовскитоподобной кристаллической решетки титаната бария позволяет осуществлять направленное регулирование структуры и, как следствие, свойств исследуемых материалов.

При анализе дифрактограмм материалов серии МВ установлено, что основной кристаллической фазой в них является титанат бария с кристаллической решеткой типа перовскита. Кроме того в полученных материалах выявлены побочные фазы феррита, манганита и кобальтита бария, а также оксидов меди и никеля.



Исследования показали, что введение ионов железа, никеля или меди приводит к росту соотношения параметров  $c/a$  с 1,0087 до 1,0099–1,0103 (рисунок 1), что говорит о повышении степени тетрагонального искажения кристаллической решетки  $BaTiO_3$  и пропорционального роста степени поляризации его структуры. Ионы кобальта мало влияют на соотношение параметров кристаллической решетки титаната бария, в то время как ионы марганца приводят к его снижению до 1,0075. Это, вероятно, связано с тем, что ионы кобальта и марганца способствуют формированию фазового полиморфизма с одновременным существованием титаната бария в стабильной тетрагональной и метастабильных гексагональной или орторомбической полиморфных модификациях, что подтверждается данными ИК-спектроскопии и измерениями температуры точки Кюри исследуемых материалов.

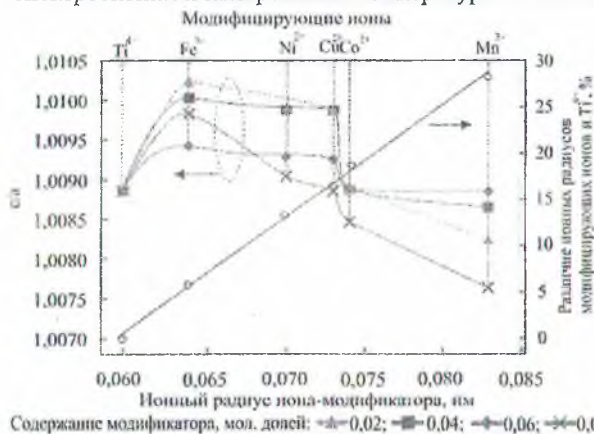


Рисунок 1. — Зависимость соотношения  $c/a$  параметров кристаллической решетки титаната бария образцов серии MB от ионного радиуса иона-модификатора

из гибридных  $z$  орбиталей кислородного октаэдра кристаллической решетки титаната бария.

Наибольшей степенью искажения кристаллической решетки характеризуются материалы, модифицированные относительно небольшими ионами железа, в то время как замещение ионами кобальта затруднено стерическими факторами. Повышение степени тетрагонального искажения кристаллической решетки титаната бария в случае введения ионов меди связано с тем, что длина связи  $Cu-O$  кислородного октаэдра по оси  $z$  в 1,28 раз больше, чем по осям  $x$  и  $y$ . Близким по характеру искажением структуры характеризуются материалы, модифицированные атомами  $Ni$  с  $sp^2d$  гибридизацией орбиталей.

Для атомов марганца характерна  $sp^3d^3$  гибридизация с образованием структуры в виде пентагональной дипирамиды, включающей одну несвязанную

Искажение кристаллической решетки, вероятно, связано с образованием кислородных вакансий в структуре материала при замещении регулярных атомов титана заместителями. Кислородные вакансии способствуют смещению атомов титана по кристаллографической оси  $z$  в противоположных направлениях за счет ослабления уравновешивающих электростатических сил одной

электронную пару атома марганца. В результате этого в окрестности внедрения иона-заместителя происходит значительное искажение кристаллической решетки титаната бария в плоскости  $x-y$  со стабилизацией его орторомбической полиморфной модификации и образованием одной кислородной вакансии на каждый замещающий ион марганца.

Установлено, что введение в структуру титаната бария ионов-модификаторов оказывает существенное влияние на дисперсность керамических порошков. Ионы железа, марганца способствуют снижению размера частиц керамического порошка до 180–220 нм. Использование в качестве модификаторов ионов никеля и меди приводит к увеличению их размеров по сравнению с немодифицированным титанатом бария до 330 нм и 460 нм соответственно, в то время как ионы кобальта практически не оказывают влияние на дисперсность материала. Вероятно, основными факторами, влияющими на характер изменения дисперсности при данных условиях синтеза, являются природа модификатора, его концентрация и температура плавления.

На основе данных рентгенофазового анализа материалов серии МА установлено, что основная кристаллическая фаза исследуемых образцов – титанат бария находится в псевдокубической полиморфной модификации. Об этом свидетельствует уменьшение соотношения параметров  $c/a$  кристаллических решеток материалов вплоть до 1, а также данные ИК-спектроскопии. Кроме того при повышении содержания модификаторов наблюдается снижение температуры точки Кюри образцов синтезированных материалов до 35–40 °С.

Введение ионов лантана и церия в структуру титаната бария приводит к образованию квазисвободных электронов. При этом один из атомов титана связывает образующийся электрон, изменяя свою степень окисления с +4 на +3. Материалы, модифицированные подобным образом, приобретают полупроводниковые свойства.

Установлено, что введение модификаторов, замещающих ионы бария в положении А, приводит к значительному повышению дисперсности синтезированных материалов. Ионы лантана и церия выступают как ингибиторы роста кристаллов благодаря чему средний размер частиц синтезированных керамических порошков снижается до 120–150 нм у материалов, модифицированных ионами лантана, и 135–165 нм – ионами церия.

По результатам исследования основных физико-химических свойств синтезированных материалов установлено, что использование в качестве модификатора ионов меди, за счет относительно низкой температуры образования жидкой фазы в процессе синтеза по методу высокотемпературного спекания, позволяет получать образцы с практически безпористой плотносспекшейся структурой. В то

время как при введении других видов модификаторов открытая пористость достигает 3–6 %.

Изучено влияние фазового состава и структуры синтезированных керамических материалов на их основные электрофизические свойства: диэлектрическую проницаемость, удельное электросопротивление, диэлектрические потери, а также их частотную и температурную зависимость. Результаты исследований основных электрофизических свойств представлены на рисунке 2.

Установлено, что введение ионов железа, меди, никеля, лантана и церия приводит к повышению значений диэлектрической проницаемости и снижению удельного сопротивления. Наибольшей диэлектрической проницаемостью характеризуются образцы, модифицированные ионами железа, для которых максимальное значение  $\epsilon$  достигает  $76 \cdot 10^3$ , в то время как максимальная диэлектрическая проницаемость материалов, содержащих ионы никеля, меди, церия и лантана, возрастает слабее – до  $9 \cdot 10^3$ ,  $10 \cdot 10^3$ ,  $11 \cdot 10^3$  и  $14 \cdot 10^3$  соответственно. Повышение содержания в составе керамического сегнетоэлектрика ионов марганца и кобальта приводит к снижению максимальной диэлектрической проницаемости образцов до  $0,3 \cdot 10^3$  и  $1,5 \cdot 10^3$  соответственно.

Введение в кристаллическую решетку ионов меди, никеля, кобальта, железа, а также церия и лантана приводит к снижению удельного сопротивления керамических материалов, в то время как ионы марганца способствуют росту значений  $\rho_v$ . Наиболее эффективным является влияние ионов меди, позволяющих снизить удельное сопротивление до 5 Ом·м.

На основе анализа литературных и экспериментальных данных можно предположить, что наибольшее влияние на механизм возникновения специфических электрофизических свойств сегнетоэлектрических материалов на основе модифицированного титаната бария оказывает степень собственной внутренней поляризации их доменных структур. Для керамики, модифицированной заместителями в положение В, поляризация зависит от степени тетрагонального искажения кристаллической решетки титаната бария. В случае введения заместителей в положение А, вероятно, механизм поляризации связан с образованием поляронов при изменении степени окисления части ионов Ti с  $4+$  на  $3+$  при локализации ими квазисвободных электронов.

Полученные зависимости удельного электросопротивления можно объяснить формированием р-п полупроводниковой структуры обменного типа, в которой 3d- электроны перемещаются по свободным 3d орбиталям при введении в кристаллическую структуры BaTiO<sub>3</sub> ионов 3d- и 4f- элементов.





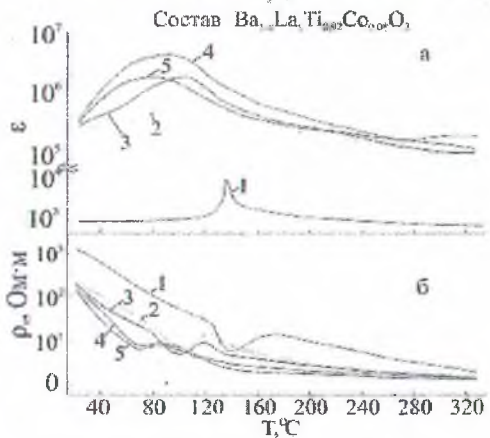
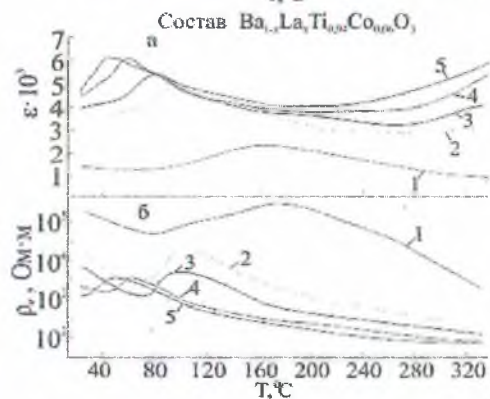
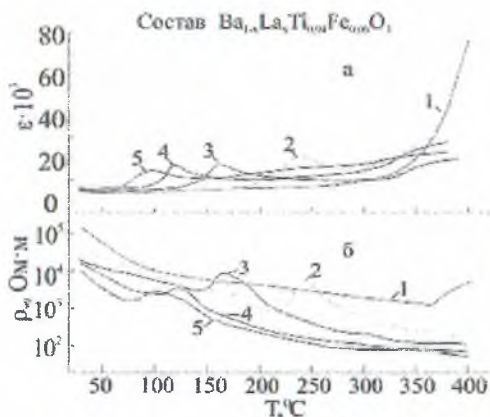
В сегнетоэлектрической температурной области в результате воздействия сильного внутреннего электрического потенциала перемещение электронов происходит значительно легче, чем в параэлектрической. Кроме того, возможен механизм возникновения проводимости полупроводниковой структуры как результат поверхностного перераспределения плотности электрических зарядов. Вероятно, на процесс проводимости оказывают влияние оба описанных механизма, а величина  $\rho_b$  в каждом отдельном случае будет определяться их комплексным воздействием.

Оптимизационный анализ использованных индивидуальных модификаторов позволил установить, что наиболее эффективными добавками, оказывающими комплексное модифицирующее воздействие на структуру и свойства  $\text{BaTiO}_3$ , являются ионы лантана (в положение А), меди, железа и кобальта (в положение В).

В **четвертой главе** приведены результаты исследования влияния совместно введения добавок ионов-заместителей в положение А и В на фазовый состав, структуру и свойства керамических сегнетоэлектрических материалов на основе модифицированного титаната бария, синтезированных с применением метода высокотемпературного спекания.

Составы керамических сегнетоэлектрических материалов на основе титаната бария, одновременно содержащие в качестве модифицирующих добавок неизоэвалентные заместители (в положение А и В), и соответствующие эмпирической формуле  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{R}_y\text{O}_3$ , (где  $x = 0,06; 0,08; 0,10; 0,12$ ;  $y = 0,06; 0,08$ ; R – Fe, Co, Cu) были объединены в серию МАВ1. Выбор концентрационных пределов модификаторов обусловлен установленной степенью их индивидуального влияния на физико-химические и электрофизические свойства материалов на основе титаната бария. Синтез образцов по методу высокотемпературного спекания проводился в электрической печи при температуре  $1250 \pm 10$  °С.

Согласно данным рентгенофазового анализа образцов данной серии установлено, что при совместном введении ионов  $\text{La}^{3+}$  и одного иона из ряда ионов железа, кобальта и меди кроме основной фазы  $\text{BaTiO}_3$  выявлено наличие побочных кристаллических фаз кобальтита бария, оксида меди, а также, при концентрации ионов  $\text{La}^{3+}$  свыше 0,1 мол. доли, оксида лантана. Повышение содержания ионов лантана способствует формированию титаната бария в псевдокубической полиморфной модификации. Это может быть вызвано механическим сжатием элементарных ячеек кристаллической решетки, обусловленным повышением дисперсности синтезированных порошков. Кроме того, при этом наблюдается снижение температуры точки Кюри за счет уменьшения энергии, необходимой для перестройки кристаллической структуры, вследствие близости параметров кубической и псевдокубической полиморфных модификаций.



Содержание иона  $\text{La}^{3+}$ , мол. долей:

1 - 0; 2 - 0,06; 3 - 0,08; 4 - 0,10; 5 - 0,12.

Рисунок 3. - Температурная зависимость  $\epsilon$  (а) и  $\rho_v$  (б) материалов серии МАВ1

Установлено, что повышение содержания в составе образцов ионов лантана приводит к росту дисперсности синтезированных порошков на 20–55 % и, в определенной степени зависит от концентрации и вида иона-заместителя в положение В, т.е. значительную роль играет совместное воздействие модификаторов различных видов на процессы формирования кристаллической структуры. Наибольшей дисперсностью (100–150 нм) характеризуются керамические порошки составов  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0,94}\text{Fe}_{0,06}\text{O}_3$ , модифицированные совместным введением ионов лантана и железа, которые ингибируют рост кристаллов, а наименьшей (200–340 нм) – материалы составов  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0,92}\text{Co}_{0,08}\text{O}_3$ . Введение ионов кобальта не оказывает существенного влияния на процесс роста зерен материалов.

Исследован также характер влияния добавок ионов d- и f-элементов при их совместном введении в качестве заместителей в положение А и В  $\text{BaTiO}_3$  на температурную и частотную зависимость диэлектрической проницаемости и удельного электросопротивления синтезируемых материалов (рисунок 3).

Установлено, что повышение содержания ионов лантана в образцах до 0,12 мол. долей при сохранении постоянной концентрации ионов железа приводит к снижению максимальных значений  $\epsilon$  от  $76 \cdot 10^3$  до  $17 \cdot 10^3$ . В случае модифицирования  $\text{BaTiO}_3$  совместным введением ионов

лантана и ионов кобальта или меди, наоборот, наблюдается рост  $\epsilon$  по мере повыше-  
ния концентрации  $\text{La}^{3+}$ . У керамических сегнетоэлектрических материалов  
 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0,92}\text{Cu}_{0,08}\text{O}_3$  значения  $\epsilon$  достигают аномально высоких значений с макси-  
мумом порядка  $7 \cdot 10^6$ .

При совместном введении модификаторов в положение А и В титаната бария  
с увеличением содержания в керамических материалах ионов лантана для образцов  
всех составов наблюдается падение значений удельного электросопротивления.  
Минимальное  $\rho_v$ , равное 2 Ом·м, достигается в материале состава  
 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0,92}\text{Cu}_{0,08}\text{O}_3$  с содержанием ионов лантана 0,1 мол. доли.

На основе анализа литературных и экспериментальных данных предложены  
возможные механизмы проявления специфических электрофизических свойств в  
исследуемых материалах. Наибольшее влияние на диэлектрическую проницае-  
мость керамических сегнетоэлектриков оказывают поляроны, возникшие за счет  
изменения степени окисления части ионов титана. При повышении концентрации  
ионов лантана количество поляронов в объеме материала возрастает, что приво-  
дит к увеличению внутренней поляризации и росту диэлектрической проницаемо-  
сти. В свою очередь, в возникновении аномально высоких значений диэлектриче-  
ской проницаемости образцов, модифицированных ионами лантана и меди, опре-  
деляющую роль играет образование большого числа микроконденсаторов, состо-  
ящих из диэлектрического ядра, покрытого тонким медьсодержащим проводящим  
слоем. Падение удельного сопротивления исследуемых образцов связано с повы-  
шением внутреннего электрического потенциала поляризованных доменных  
структур, способствующих увеличению подвижности проводящих 3d-электронов  
и снижению потенциального барьера на границе раздела фаз.

По результатам исследований установлено, что наиболее эффективное влия-  
ние на свойства синтезированных материалов на основе титаната бария оказы-  
вает добавка ионов лантана при ее содержании 0,1 мол. доли при постоянной кон-  
центрации ионов-заместителей в положение В.

В пятой главе представлены результаты исследований фазового состава,  
структуры и электрофизических свойств керамических сегнетоэлектрических ма-  
териалов на основе модифицированного титаната бария, синтезированных энер-  
гоэффективным методом экзотермического взаимодействия.

На основе термодинамического моделирования и экспериментально опре-  
делены оптимальные сочетания исходных компонентов и параметров реакции,  
обеспечивающие достижение необходимых термодинамических критериев экзо-  
термического взаимодействия растворов исходных компонентов в системе нитрат  
бария–нитрат титанила–восстановитель. При применении в качестве восстано-  
вителя глицина при температуре инициализации реакции горения, равной 600 °С,  
основной фазой продуктов реакции является титанат бария с кристаллической

решеткой типа перовскита в псевдокубической полиморфной модификации. При использовании в качестве восстановителей карбамида и глицерина синтезированные материалы кроме основной фазы титаната бария содержат нежелательные побочные кристаллические фазы и требуют дополнительной термообработки при температуре 800 °С.

Применение метода экзотермического синтеза позволяет получать ультрадисперсные керамические материалы со средним размером зерен 70–80 нм, что связано с особенностями синтеза, заключающимися в быстром взаимодействии компонентов исходного раствора (3–5 мин) в процессе протекания экзотермической реакции.

Исследовано также влияние вида лантансодержащего компонента и способа его введения на фазовый состав синтезированных керамических материалов.

Установлено, что при использовании нитрата лантана (материалы серии МАВ2 (N)), вводимого в раствор исходных компонентов, значительная доля ионов лантана выкристаллизовывается в виде фазы оксида лантана, практически не участвуя в процессе модификации структуры ВаTiO<sub>3</sub>. Применение хлорида лантана, вводимого в состав синтезированного керамического материала с последующей прокалкой смеси при температуре 800 °С (материалы серии МАВ2 (Cl)), обеспечивает большую степень замещения ионами La<sup>3+</sup> регулярных ионов кристаллической решетки ВаTiO<sub>3</sub>. В качестве побочной фазы при этом образуется оксохлорид лантана.

В ходе исследований основных электрофизических свойств образцов синтезированных материалов установлено, что использование метода экзотермических окислительно-восстановительных реакций позволяет повысить температурную стабильность их электрофизических свойств по сравнению с материалами аналогичных составов, полученных с применением высокотемпературного спекания. При этом у исследуемых образцов наблюдается падение максимальных значений  $\epsilon$  на 64–97 % и некоторое снижение удельного сопротивления до 2 Ом·м. Это связано с уменьшением степени поляризации кристаллических решеток титаната бария вследствие ее сильного механического сжатия, а также снижением количества поляронов Ti<sup>4+</sup>–O–Ti<sup>3+</sup>. Уменьшению удельного электросопротивления образцов способствует нерегулярность расположения элементов кристаллической решетки основной кристаллической фазы, приводящей к появлению проводимости через обмен носителей зарядов между близкими по энергии уровнями, а также побочные кристаллические фазы, образовавшиеся в процессе экзотермического взаимодействия. Применение метода экзотермического синтеза позволило снизить диэлектрические потери исследуемых образцов на 20–50 %, что связано с уменьше-



нием доли энергии, затрачиваемой на поляризацию керамических сегнетоэлектриков.

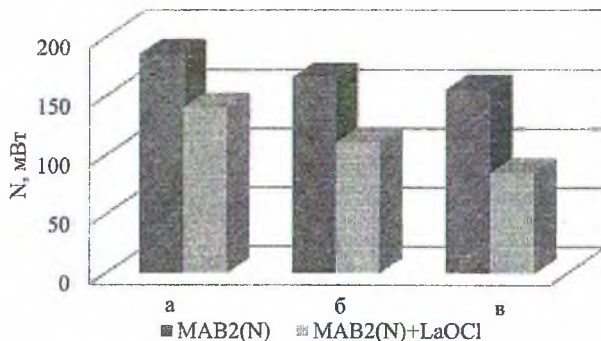
Таким образом, применение метода экзотермического синтеза позволяет получать керамические сегнетоэлектрические материалы, характеризующиеся нанодисперсной структурой и обладающие высокими значениями диэлектрической проницаемости и низким удельным электросопротивлением, при снижении температуры и времени протекания процесса синтеза, что позволяет добиться значительного уменьшения удельных энергозатрат.

**Шестая глава** посвящена описанию процесса изготовления чувствительных элементов полупроводниковых газовых датчиков диоксида углерода на основе разработанных керамических материалов серий MAB2 (N) и MAB2 (Cl) и исследованию их эксплуатационных характеристик.

Согласно литературным данным, одним из наиболее перспективных направлений в развитии материалов для чувствительных элементов газовых сенсоров  $\text{CO}_2$  является создание композиций на основе системы  $\text{BaTiO}_3\text{-CuO}$  при мольном отношении компонентов, равном 1:1. Таким образом, для проведения дальнейших исследований выбраны тонкодисперсные смеси на основе разработанных керамических сегнетоэлектрических материалов составов  $\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Ti}_{0,94}\text{Fe}_{0,06}\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Ti}_{0,94}\text{Co}_{0,06}\text{O}_3$ , и  $\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Ti}_{0,92}\text{Cu}_{0,08}\text{O}_3$ , синтезированных с применением экзотермических реакций, в сочетании с эквивалентным количеством оксида меди.

Установлено, что наиболее высокими значениями коэффициента чувствительности характеризуются датчики с чувствительными элементами на основе сегнетоэлектриков, содержащих в качестве модификаторов структуры ионы лантана и меди. Вид исходного лантансодержащего компонента не оказал существенного влияния на коэффициент чувствительности датчиков, однако сенсорные элементы, изготовленные на основе материалов с использованием хлорида лантана характеризовались более низким энергопотреблением.

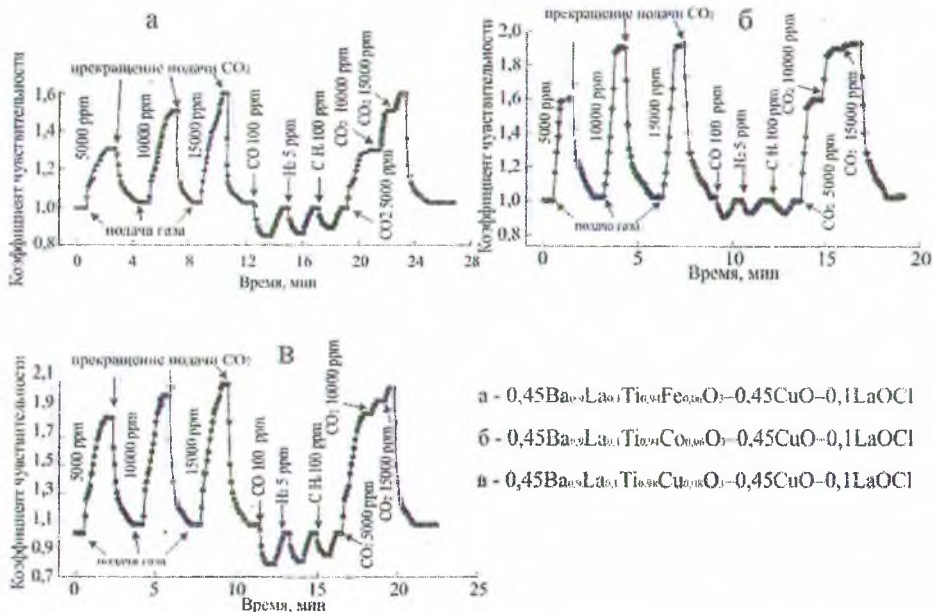
Доказана, что снижение потребляемой мощности датчиков достигается за счет уменьшения удельного сопротивления материалов чувствительного слоя и повышения склонности поверхности полупроводника к адсорбции молекул  $\text{CO}_2$ . Адсорбция увеличивается в присутствии оксохлорида лантана, способствующего выделению радикалов  $\text{CO}_3^{2-}$ , участвующих в реакции взаимодействия с диоксидом углерода. В этом случае образование радикалов  $\text{CO}_3^{2-}$  происходит при более низкой рабочей температуре датчика, что приводит к пропорциональному снижению потребляемой мощности. Введение в материалы серии MAB2 (N) оксохлорида лантана способствовало снижению потребляемой мощности датчиков на 30–45 % (рисунок 4).



а –  $0,5Ba_{0,9}La_{0,1}Ti_{0,94}Fe_{0,06}O_3-0,5CuO$ ; б –  $0,5Ba_{0,9}La_{0,1}Ti_{0,94}Co_{0,06}O_3-0,5CuO$ ;  
 в –  $0,5Ba_{0,9}La_{0,1}Ti_{0,92}Cu_{0,08}O_3-0,5CuO$

Рисунок 4. – Сравнительные данные потребляемой мощности датчиков

Исследования зависимости коэффициента чувствительности датчиков к газам различных видов и концентраций (рисунок 5) показали, что изготовленные датчики обладают высокими значениями коэффициента чувствительности (до 2,1) к диоксиду углерода в концентрационном диапазоне 5000–15000 ppm и малой чувствительностью к CO, H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>.



а –  $0,45Ba_{0,9}La_{0,1}Ti_{0,94}Fe_{0,06}O_3-0,45CuO-0,1LaOCl$

б –  $0,45Ba_{0,9}La_{0,1}Ti_{0,94}Co_{0,06}O_3-0,45CuO-0,1LaOCl$

в –  $0,45Ba_{0,9}La_{0,1}Ti_{0,94}Cu_{0,08}O_3-0,45CuO-0,1LaOCl$

Рисунок 5. – Коэффициент чувствительности датчиков в атмосфере газов различных видов и концентрации

Это достигается за счет сочетания особенностей фазового состава и микроструктуры разработанных композиций, способствующих значительному увеличению количества адсорбированных на чувствительном элементе молекул  $\text{CO}_2$ .

Таким образом, разработанные полупроводниковые композиции могут быть рекомендованы для изготовления высокочувствительных селективных энергоэффективных датчиков диоксида углерода.

В седьмой главе приведены технологические схемы синтеза керамических материалов оптимальных составов с применением энергоэффективного метода экзотермических окислительно-восстановительных реакций, а также изготовления из них чувствительного элемента полупроводникового газового датчика диоксида углерода.

В условиях ОАО «Минский НИИ радиоматериалов» проведены опытные испытания изделий, результаты которых представлены в таблице.

Таблица – Результаты испытаний эксплуатационных характеристик полупроводниковых газовых датчиков диоксида углерода

Наименование показателя	Детектируемые газы и их концентрации, ppm					
	$\text{CO}_2$ , 5000	$\text{CO}_2$ , 10000	$\text{CO}_2$ , 15000	CO 80	$\text{H}_2$ 5	$\text{CH}_4$ 100
Коэффициент чувствительности, S	1,7	2,0	2,1	0,89–0,95	0,85–0,91	0,85–0,91
Потребляемая мощность, мВт	83–86	83–86	83–86	83–86	83–86	83–86
Время детектирования, с	90–130	90–120	100	90	80–110	90–110
Время релаксации, с	120–140	110–140	120–140	120	120–150	120–150

Установлено, что разработанные полупроводниковые композиции на основе модифицированного титаната бария позволяют создавать чувствительные элементы полупроводниковых газовых датчиков диоксида углерода, характеризующихся энергопотреблением 83–86 мВт; высоким коэффициентом чувствительности к диоксиду углерода 1,7–2,1, а также малочувствительные к CO,  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные и практические результаты диссертации

1. Проведен синтез керамических сегнетоэлектрических материалов на основе титаната бария со структурой, модифицированной путем индивидуального и

совместного введения ионов металлов d- и f-элементов в качестве неизовалентных заместителей в положения А и В методами высокотемпературного спекания и экзотермического взаимодействия, а также комплексное исследование их свойств. Установлены зависимости влияния вида и количества вводимого модификатора на фазовый состав, микроструктуру и параметры кристаллических решеток полученных керамических материалов. Экспериментально показано, что использование ионов железа, никеля и меди способствует стабилизации тетрагональной полиморфной модификации титаната бария, в то время как введение ионов марганца приводит к возникновению метастабильной орторомбической, ионов кобальта – гексагональной, а ионов лантана и церия – псевдокубической полиморфных модификаций BaTiO<sub>3</sub> [1, 2, 5–10, 21, 27].

2. Предложены механизмы внедрения ионов-модификаторов в кристаллическую решетку титаната бария. При этом определяющими факторами являются структура внешней электронной оболочки атома, модифицирующего иона, тип гибридизации его электронных орбиталей, а также соотношение ионных радиусов ионов-заместителей и замещаемых ими регулярных ионов решетки титаната бария [1, 2, 5, 9, 22, 27].

3. Установлены закономерности влияния вида и количества вводимого заместителя на основные физико-химические и электрофизические свойства синтезированных керамических материалов, позволившие определить, что наиболее эффективными индивидуальными модификаторами являются ионы лантана и меди, оказывающие комплексное воздействие на структуру и свойства исследуемых образцов [1, 2, 6, 7, 22].

4. Экспериментально показано, что совместное введение модификаторов в положение А и В решетки титаната бария за счет эффекта аддитивности, а также взаимного влияния ионов-заместителей различной природы на фазовый состав и структуру синтезированных керамических сегнетоэлектриков позволяет получать материалы с особым комплексом эксплуатационных свойств: низким удельным сопротивлением (2 Ом·м) и аномально высокими значениями диэлектрической проницаемости ( $7 \cdot 10^6$ ) [1–3, 7, 22, 27].

5. Предложены механизмы влияния различных модифицирующих добавок на основные свойства полученных образцов. Для ионов-заместителей в положение В определяющей является степень искажения кристаллической решетки титаната бария, влияющей на фазовый полиморфизм, температуру точки Кюри и, как следствие диэлектрические свойства синтезированных керамических материалов. Влияние ионов-заместителей в положение А обусловлено возникновением квазисвободных электронов, локализующихся на атомах титана, что приводит к возникновению большого числа поляронов, значительно повышающих степень



внутренней поляризации и способствующих повышению основных диэлектрических свойств [1, 2, 6, 7, 27].

6. Разработаны параметры синтеза керамических сегнетоэлектриков на основе модифицированного титаната бария с применением энергоэффективного метода экзотермических окислительно-восстановительных реакций и изучены особенности фазового состава, микроструктуры и основные свойства полученных материалов в зависимости от вида исходных компонентов, применяемого восстановителя и технологических условий синтеза [4, 11–14, 23].

7. Изготовлены чувствительные элементы полупроводниковых газовых датчиков диоксида углерода на основе разработанных керамических материалов. Изучение их эксплуатационных свойств показало, что датчики обладают высокой чувствительностью, сопоставимой с характеристиками аналогов (коэффициент чувствительности 1,8–2,1), более низким энергопотреблением (83–86 мВт), а также малой чувствительностью к CO, H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> [3, 15–18, 24, 25].

8. Разработанные керамические сегнетоэлектрические материалы благодаря особенностям фазового состава, структуры, а также сочетанию комплекса физико-технических и электрофизических свойств рекомендованы в качестве материалов для изготовления чувствительных элементов энергоэффективных полупроводниковых газовых датчиков для создания автономных сенсорных систем. Кроме того, благодаря своим особым электрофизическим свойствам полученные материалы могут быть рекомендованы для изготовления чувствительных элементов датчиков физических величин емкостного типа [15, 17, 20, 24–26].

Разработаны технологические схемы производства керамических сегнетоэлектрических материалов с использованием экзотермического синтеза, а также изготовления из них чувствительных элементов датчиков диоксида углерода.

### **Рекомендации по практическому использованию**

В условиях научно-исследовательской лаборатории ОАО «Минский НИИ радиоматериалов» произведены приемочные испытания расширенной партии полупроводниковых газовых датчиков диоксида углерода с чувствительными элементами на основе разработанных керамических сегнетоэлектрических материалов. Испытания показали, что изготовленные газовые датчики характеризуются высоким коэффициентом чувствительности, низкой потребляемой мощностью, а также селективностью по отношению к CO, H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>. По результатам испытаний датчики были признаны соответствующими требованиям, установленным техническим заданием по ОКР 1.14 «Разработка конструкции, изготовление и технологии произ-

водства унифицированных сенсоров  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  для датчиков на углеводородные соединения и «парниковые» газы для пороговых анализаторов» научно-технической программы Союзного государства «Микросистемотехника» и рекомендованы к постановке на производство, что подтверждено актом опытных испытаний, актом приемочной комиссии и справкой о практическом применении результатов диссертационного исследования.

Составы разработанных керамических сегнетоэлектрических материалов для изготовления чувствительных элементов полупроводниковых газовых датчиков диоксида углерода, а также конструкция и технология изготовления датчиков защищены патентами Республики Беларусь.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи

1. Дятлова, Е.М. Фазовый состав и микроструктура титаната бария, модифицированного оксидом меди (II) / Е.М. Дятлова, А.А. Хорт // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 6. – С. 8–14.

2. Хорт, А.А. Исследование керамических сегнетоэлектрических материалов на основе  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  / А.А. Хорт, Е.М. Дятлова, А.Л. Никольская // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. – № 4–5. – С 37–41.

3. Хорт, А.А. Полупроводниковые сенсоры  $\text{CO}_2$  на основе модифицированного титаната бария / А.А. Хорт, Е.М. Дятлова, И.А. Таратын // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 9. – С. 15–19.

4. Khort, A.A. Effect of reductant type on phase composition and ferroelectric behavior of combustion synthesized  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  / A.A. Khort, K.B. Podbolotov // International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis. – 2014. – Vol. 12, № 2. – P. 106–111.

### Материалы конференций

5. Хорт, А.А. Керамические сегнетоэлектрические материалы на основе титаната бария / А.А. Хорт // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности: материалы международной конференции молодых ученых, Могилев, 17 – 18.11 2011 г. / Белорус.-Росс. у-нт.; редкол.: И.Ф. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2011. – С 110.

6. Хорт, А.А. Получение сегнетоэлектрических материалов на основе системы  $\text{BaO}(\text{CuO})\text{-TiO}_2$  / А.А. Хорт // Новые направления развития приборостроения: материалы 4-ой международной студенческой научно-технической конценрации, Минск, 22.04.2011 г. / БНТУ. – Минск, 2011. – С. 83.

7. Хорт, А.А. Синтез и исследование свойств керамических сегнетоэлектрических материалов в системе  $BaO-TiO_2-R_xO_y$  / А.А. Хорт, А.А. Мокич // Технология – 2014: материалы междунар. научно-технической конференции, Северодонецк, 4–5 апреля 2014 г. в 3 ч./ Технолог. ин-т Східноукр. нац. у-т. им. В. Даля; редкол.: О.В. Поркуян [и др.]. – Северодонецк, 2014. – Ч. 1. – С. 93–95.

8. Хорт, А.А. Керамические материалы на основе системы  $BaO(CuO)-TiO_2$  / А.А. Хорт // Материалы 64 региональной научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов, Ярославль, 24 апреля 2011 / Ярославский гос. тех. ун-т.; редкол.: И.Г. Абрамов [и др.]. – Ярославль, 2011, – С. 16.

9. Хорт, А.А. Керамические сегнетоэлектрические материалы на основе титаната бария / А.А. Хорт // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XII всероссийской научно-практической конференции, Томск, 11-13.05. 2011 г. / Томский политех. ун-т. – Томск, 2011. – С. 127–129.

10. Хорт, А.А. Влияние температурных параметров синтеза на спекание и электрофизические характеристики керамических материалов на основе титаната бария // А.А. Хорт // Новые материалы и технологии их обработки: материалы XII республиканской научно-технической конференции, Минск, 26–29 апреля 2011 г. / БНТУ. – Минск, 2011. – С. 142–143.

11. Хорт, А.А. Получение титанатов и цирконатов металлов методом СВС / А.А. Хорт, К.Б. Подболотов // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности: материалы международной конференции молодых ученых, Могилев, 30–31.10 2012 г. / Белорус.-Росс. у-нт.; редкол.: И.Ф. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2012. – С. 84.

12. Хорт, А.А. Влияние восстановителей на фазовый состав и микроструктуру керамических сегнетоэлектриков при экзотермическом синтезе / А.А. Хорт, К.Б. Подболотов, А.Л. Никольская // Технология – 2013: материалы междунар. научно-технической конференции, Северодонецк, 26-27.04. 2013 г. в 3 ч. / Технолог. ин-т Східноукр. нац. у-т. им. В. Даля; редкол.: О.В. Поркуян [и др.]. – Северодонецк, 2013. – Ч. 1. – С. 154–156

13. Podbolotov, K.B. Solution combustion synthesis of ferroelectric ceramic materials on the base of titanates // K.B. Podbolotov, A.A. Khort, A.L. Nikolskaya // XII International Symposium on self-propagating high temperature synthesis, South Padre Island, 21 – 24 october 2013 / TX, USA. – South Padre Island, 2013. – P. 131–132.

14. Хорт, А.А. Керамические сегнетоэлектрические материалы для создания покрытий в газоанализаторах / А.А. Хорт // Образование, наука, производство: материалы V международной конф. студентов и аспирантов, Белгород, 15 – 16.05 2011 г. / БГТУ им. Шухова. – Белгород, 2011. – С. 47–50.

15. Хорт, А.А. Керамические чувствительные покрытия для

газоанализаторов / А.А. Хорт // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности: материалы международной конференции молодых ученых, Могилев, 17 – 18.11 2011 г. / Белорус.-Росс. у-нт.; редкол.: И.Ф. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2011. – С 111.

16. Таранын, И.А. Сегнетокерамические материалы для датчиков различного назначения / И.А. Таратын, Е.М. Дятлова, А.А. Хорт // Наука – образованию, производству, экономике: материалы 9 международной научно-технической конференции, Минск, 24 – 28.10 2011г. / БНТУ. – Минск, 2011. – С. 405.

17. Никольская, А.Л. Особенности фазового состава керамических полупроводниковых материалов для чувствительных элементов газовых сенсоров / А.Л. Никольская, А.А. Хорт // Технология – 2013: материалы междунар. научно-технической конференции, Северодонецк, 26-27.04. 2013 г. в 3 ч. / Технолог. ин-т Східноукр. нац. у-т. им. В. Даля; редкол.: О.В. Поркуян [и др.]. – Северодонецк, 2013. – Ч. 2. – С. 88–90.

18. Хорт, А.А. Изучение влияния оксидных модификаторов на свойства чувствительных покрытий газовых сенсоров / А.А. Хорт, А.Л. Никольская // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности: материалы международной конференции молодых ученых, Могилев, 30–31.10 2013 г. / Белорус.-Росс. у-нт.; редкол.: И.Ф. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2013. – С. 88.

19. Дятлова, Е.М. Полупроводниковые газовые сенсоры с чувствительными керамическими покрытиями / Е.М. Дятлова, А.А. Хорт, И.А. Таратын // Приборостроение – 2013: материалы 6-й международной научно-технической конференции, Минск, 20-22 ноября 2013 г. / БНТУ. – Минск, 2013, – С. 54–56.

#### **Тезисы докладов**

20. Хорт, А.А. Влияние оксида меди на диэлектрические характеристики керамики на основе титаната бария / А.А. Хорт // Тез. док. 62 научно-технической конференции студентов и магистрантов, Минск, 18–23.04.2011 в 2 ч., / БГТУ. – Минск, 2011. – С. 302–304.

21. Хорт, А.А. Изменение свойств керамики на основе титаната бария под действием оксидных модификаторов / А.А. Хорт, Е.М. Дятлова // Реактив – 2012: тез. док. XXVI международной научно-технической конференции, Минск, 2–4 ноября 2012 г. – Минск, 2012. – С 47.

22. Подболотов, К.Б. Синтез сегнетоэлектрических керамических материалов методом СВС / К.Б. Подболотов, А.А. Хорт, А.Л. Никольская // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: тез. док. X международной научно-технической конференции, Гродно: 15–16.10 2013 г. / ГрГУ им. Я. Купалы. – Гродно, 2013. – С. 54–55.

23. Хорт, А.А. Полупроводниковые керамические материалы для газовых



сенсоров / А.А. Хорт, Дятлова Е.М., А.Л. Никольская // Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов: тез. док. IV международной конференции Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, Москва, 2012 г. в 2. т. / РХТУ им. Д.И.Менделеева : ИФХЭ им. А.Н.Фрумкина РАН.– Москва, 2012. – Т. 1. – С. 324–236.

24. Хорт, А.А. Энергоэффективные датчики  $\text{CO}_2$  с чувствительными элементами на основе керамических полупроводниковых материалов / А.А. Хорт, А.Л. Никольская, Е.М. Дятлова // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: тез. док. X международной научно-технической конференции, Гродно: 15–16 октября 2013 г. / ГрГУ им. Я. Купалы.– Гродно, 2013. – С. 22–23.

25. Дятлова, Е.М. Керамические материалы для создания чувствительных элементов газовых датчиков  $\text{CO}_2$  / Е.М. Дятлова, А.А. Хорт, А.Л. Никольская // Тез. док. 77 научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ, Минск, 4–9 февраля 2013 г. / БГТУ. – Минск, 2013. – С. 15.

26. Дятлова, Е.М. Влияние модифицирующих добавок на структуру и электрофизические свойства керамических сегнетоэлектрических материалов для чувствительных элементов полупроводниковых датчиков диоксида углерода / Е.М. Дятлова, А.А. Хорт, А.А. Мокич // тезисы 78-й науч.-техн. конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 3-13 февраля 2014 г. [Электронный ресурс] / отв. за издание И. М. Жарский; УО БГТУ. – Минск : БГТУ, 2014. – С. 68–69.

### **Патенты Республики Беларусь**

27. Керамический сегнетоэлектрический материал: пат. 17877 Респ. Беларусь : МПК С 04В 35/468 (2006), Н 01G 4/12 (2006) / А.А. Хорт, Е.М. Дятлова, К.Б. Подболотов, И.А. Таратын; дата публ.: 08.09.2013.



## РЭЗЮМЭ

Хорт Аляксандр Аляксандравіч

### Керамічныя сегнетаэлектрычныя матэрыялы для адчувальных элементаў паўправадніковых газавых датчыкаў дыаксиду вугляроду

Ключавыя словы: тытанат барыя, высокатэмпературны сінтэз, мадыфікуючыя дабаўкі, электрафізічныя ўласцівасці, экзатэрмічны сінтэз, паўправадніковыя датчыкі дыаксиду вугляроду.

Мэта работы – распрацоўка саставаў і тэхналагічных параметраў сінтэзу керамічных сегнетаэлектрычных матэрыялаў для вырабу на іх аснове адчувальных элементаў энергаэфектыўных селектыўных паўправадніковых газавых датчыкаў дыаксиду вугляроду.

Метады даследвання – рэнтгенафазавы, інфрачырвоная спектраскапія, дыферэнцыяльная сканіруючая каларыметрыя, тэрмічны аналіз, сканіруючая электронная мікраскапія.

Устаноўлены асаблівасці ўплыву віда і колькасці легіруючых дабавак іонаў  $3d (R' - Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+})$ - і  $4f (R'' - La^{3+} \text{ и } Ce^{4+})$ - элементаў пры іх індыўідуальным і сумесным выкарыстанні для мадыфікацыі фазавага саставу і структуры керамічных сегнетаэлектрыкаў у сістэме  $Ba(R')O-Ti(R'')O_2$ , а таксама метадаў і тэхналагічных параметраў сінтэзу матэрыялаў на іх асноўныя электрафізічныя ўласцівасці, якія складаюцца ў вар'іраванні ўнутранай палярызацыі тытаната барыя за кошт змянення ступені скажэння яго крышталічнай рашоткі і ўтварэнні паляронаў, а таксама фарміраванні паўправадніковых структур.

Распрацаваны новыя саставы і тэхналагічныя параметры энергаэфектыўнага экзатэрмічнага сінтэзу керамічных сегнетаэлектрычных матэрыялаў, а таксама тэхналагічныя параметры вырабу з іх сэнсарных элементаў высокаадчувальных селектыўных энергаэфектыўных паўправадніковых газавых датчыкаў дыаксиду вугляроду, якія характарызуюцца энергаспажываннем 83-86 мВт, каэфіцыентам адчувальнасці да дыаксиду вугляроду 1,7–2,1, а таксама малой адчувальнасцю да  $CO$ ,  $H_2$  і  $CH_4$ .

Выраблена вопытная партыя датчыкаў дыаксиду вугляроду з выкарыстаннем распрацаваных матэрыялаў і праведзены выпрабаванні ва ўмовах ААТ «Мінскі НДІ радыёматэрыялаў», па выніках якіх вырабы былі рэкамендаваныя да пастаноўкі на прамысловую вытворчасць.

Вобласці выкарыстання – керамічная і радыёэлектронная прамысловасці.

## РЭЗЮМЕ

Хорт Александр Александрович

### Керамические сегнетоэлектрические материалы для чувствительных элементов полупроводниковых газовых датчиков диоксида углерода

Ключевые слова: титанат бария, модифицирующие добавки, высокотемпературный синтез, экзотермический синтез, электрофизические свойства, чувствительные элементы, датчики диоксида углерода.

Цель работы – разработка составов и технологических параметров синтеза керамических сегнетоэлектрических материалов для изготовления на их основе чувствительных элементов энергоэффективных селективных полупроводниковых газовых датчиков диоксида углерода.

Методы исследования – рентгенофазовый, инфракрасная спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, термический анализ, сканирующая электронная микроскопия.

Установлены особенности влияния вида и количества легирующих добавок ионов  $3d$  ( $R' - Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ )- и  $4f$  ( $R'' - La^{3+}$  и  $Ce^{4+}$ )-элементов при их индивидуальном и совместном использовании для модификации фазового состава и структуры керамических сегнетоэлектриков в системе  $Ba(R')O-Ti(R'')O_2$ , а также методов и технологических параметров синтеза материалов на их основные электрофизические свойства, заключающиеся в варьировании внутренней поляризации титаната бария за счет изменения степени искажения его кристаллической решетки и образования поляронов, а также формировании полупроводниковых структур.

Разработаны новые составы и технологические параметры энергоэффективного экзотермического синтеза керамических сегнетоэлектрических материалов, а также технологические параметры изготовления из них сенсорных элементов высокочувствительных селективных энергоэффективных полупроводниковых газовых датчиков диоксида углерода, характеризующихся энергопотреблением 83–86 мВт, коэффициентом чувствительности к диоксиду углерода 1,7–2,1, а также малой чувствительностью к  $CO$ ,  $H_2$  и  $CH_4$ .

Изготовлена опытная партия датчиков диоксида углерода с использованием разработанных материалов и проведены испытания в условиях ОАО «Минский НИИ радиоматериалов», по итогам которых изделия были рекомендованы к постановке на промышленное производство.

Области применения – керамическая и радиоэлектронная промышленности.

## SUMMARY

Khort Aleksandr

### Ferroelectric ceramic materials for sensing elements of carbon dioxide semiconductor gas sensors

**Keywords:** barium titanate, modifying additives, high temperature synthesis, exothermic synthesis, electrophysical properties, sensing elements, carbon dioxide sensors.

The work aim is the development of the raw compositions and technological parameters of synthesis of ferroelectric ceramic materials for sensitive elements of carbon dioxide energy-efficient selective semiconductor gas sensor.

Investigation methods: X-rays-phase analysis, IR spectroscopy, differential scanning calorimetry, thermal analysis, scanning electron microscopy.

Features of influence of the kind and amount of dopants ions 3d ( $R' - Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ )- and 4f ( $R'' - La^{3+}$  и  $Ce^{4+}$ )-elements in their individual and joint use for modifying phase composition and structure of ceramic ferroelectrics in the system  $Ba(R')O-Ti(R'')O_2$ , as well as methods and technological parameters of synthesis of materials on their basic electrophysical properties, consisting in varying the internal polarization of barium titanate by changing the degree of distortion of its crystal lattice and the formation of polarons and the formation of semiconductor structures are established

The new compositions and technological parameters of energy-efficient exothermic synthesis of ferroelectric ceramic materials, and technological parameters of manufacturing of the sensing elements of highly sensitive energy-efficient selective carbon dioxide semiconductor gas sensors, characterized by power consumption 83–86 mW, sensitivity coefficient to carbon dioxide 1.7–2.1, and low sensitivity to  $CO$ ,  $H_2$  and  $CH_4$  are developed.

The pilot batch of carbon dioxide sensors with the use of developed materials is manufactured and tested in conditions of OJSC "Minsk research institute of radio-materials" which resulted in products have been recommended for industrial production.

Fields of application are ceramic and radio-electronic industries.



Научное издание

Хорт Александр Александрович

**КЕРАМИЧЕСКИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
ДЛЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
ГАЗОВЫХ ДАТЧИКОВ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук  
по специальности

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических  
материалов

Ответственный за выпуск А.А. Хорт

Подписано в печать 29.09.2014. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,5.

Тираж 60 экз. Заказ 407.

Издатель и полиграфическое исполнение:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя,  
изготовителя, распространителя печатных изделий

№ 1/227 от 20.03.2014.

ЛП № 02330/12 от 30.12.2013.

Ул Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.