

PACS numbers: 61.05.cp, 61.66.Fn, 72.80.Jc, 77.80.Bh, 77.84.Dy, 81.20.Ev, 82.33.Pt

Полупроводниковые свойства твёрдых растворов (1- x)BaTiO₃- x Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃

Т. А. Плутенко, О. И. Вьюнов

*Институт общей и неорганической химии НАН Украины,
просп. Акад. Палладина, 32/34,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Изучены условия образования твёрдых растворов (1- x)BaTiO₃- x Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃ ($0 \leq x \leq 0,3$) с эффектом положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС). Твёрдые растворы были приготовлены с использованием предварительно синтезированного BaTiO₃ методами твёрдофазных реакций и оксалатного соосаждения. Спекание образцов было проведено в восстановительной атмосфере N₂/H₂ в интервале температур 1100–1240°C с последующим окислением на воздухе при 700°C. Установлено влияние условий синтеза и спекания на электрофизические свойства твёрдых растворов.

Вивчено умови утворення твердих розчинів (1- x)BaTiO₃- x Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃ ($0 \leq x \leq 0,3$) з ефектом позитивного температурного коефіцієнта опору (ПТКО). Тверді розчини було приготовано з використанням попередньо синтезованого BaTiO₃ методами твердофазних реакцій і оксалатного співосадження. Спінання зразків було виконано у відновній атмосфері N₂/H₂ в інтервалі температур 1100–1240°C з подальшим окисненням на повітрі при 700°C. Встановлено вплив умов синтезу і спінання на електрофізичні властивості твердих розчинів.

Conditions of the (1- x)BaTiO₃- x Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃ solid solutions formation ($0 \leq x \leq 0.3$) with effect of positive temperature coefficient of resistance (PTCR) are studied. Solid solutions were prepared using previously synthesized BaTiO₃ with using solid-state reactions and oxalate co-precipitation methods. Sintering of samples was carried out in N₂/H₂ reducing atmosphere within the temperature range 1100–1240°C with subsequent oxidation on air at 700°C. The influence of synthesis and sintering conditions on the electrical properties of solid solutions is revealed.

Ключевые слова: твердофазный синтез, титанаты, эффект ПТКС, РФА, перовскиты.

(Получено 21 октября 2011 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что материалы, в которых проявляется эффект положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС), находят широкое применение в качестве датчиков температуры, нагревателей, датчиков уровня жидкости и т.д. [1]. При температурах выше 120°C используются твердые растворы системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{PbTiO}_3$ [2]. Однако на сегодняшний день возрастает интерес к экологически чистым бессвинцовым материалам, проявляющим эффект ПТКС [3–5]. Одними из таких материалов являются твердые растворы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$. Поскольку, эффект ПТКС в титанате бария проявляется выше температуры Кюри (T_C) [6], то для увеличения температуры проявления данного эффекта к титанату бария BaTiO_3 ($T_C = 120^{\circ}\text{C}$) добавляют титанат натрия-висмута $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ($T_C = 320^{\circ}\text{C}$) [7–9]. В ПТКС-керамике объемы зерен обладают полупроводниковыми свойствами, в то время как границы зерен — диэлектрическими. Полупроводниковые свойства зерен возникают при частичном восстановлении титана ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$) во время спекания материалов в восстановительной атмосфере. При последующем охлаждении в воздушной атмосфере границы зерен керамики окисляются и приобретают диэлектрические свойства [10]. Спекание твердых растворов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ проводят при температурах выше 1280°C [11, 12]. При высоких температурах спекания наблюдаются значительные потери натрия и висмута, которые приводят к образованию керамических материалов с низкой плотностью и невысокими температурами Кюри [13, 14]. С целью снижения температуры образования, а также увеличения чистоты и дисперсности титаната бария используют химические методы синтеза [15–17]. В частности, метод оксалатного соосаждения позволяет получить стехиометрический порошок BaTiO_3 с высокой дисперсностью [18–23].

Поэтому целью данной работы является синтез твердых растворов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ с использованием предварительно синтезированного BaTiO_3 оксалатным методом и исследования его электрофизических свойств.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При получении твердых растворов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ вначале был приготовлен титанил оксалат бария $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ методом оксалатного соосаждения (метод ОС). Для этого использовали TiCl_4 , BaCl_2 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ квалификации «х.ч.». Водные растворы BaCl_2 и TiCl_4 были смешаны, после чего при непрерывном перемешивании были добавлены в раствор щавелевой кислоты. Белый осадок $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ был отфильтрован и тщательно промыт дистилли-

рованной водой. Осадок сушили при 150°C в течение 2-х часов. BaTiO_3 был получен прокаливанием $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)$ при 900°C в течение 2-х часов. Затем порошки Na_2CO_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 квалификации «ос.ч.» и полученный BaTiO_3 были смешаны в течение 4-х часов в присутствии этанола в шаровой мельнице. Обжиг образцов проводили в температурном интервале $800\text{--}870^\circ\text{C}$ в течение 4-х часов.

Для сравнения свойств твердые растворы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ были получены методом твердофазных реакций (метод ТР). В качестве исходных реагентов использовали Na_2CO_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 и BaCO_3 квалификации «ос.ч.». Порошки перемешивались в течение 4-х часов в присутствии этанола в шаровой мельнице. Высушенные при $100\text{--}120^\circ\text{C}$ порошки просеивали через капроновое сито. Обжиг образцов проводили в температурном интервале $900\text{--}950^\circ\text{C}$ в течение 4-х часов.

Обожженные порошки, приготовленные разными методами, прессовались с использованием поливинилового спирта в таблетки (10 мм в диаметре и 2 мм в толщиной) при давлении 150 МПа. Спекание проводили в потоке смеси газов N_2/H_2 (99,5/0,5) в температурном интервале $1100\text{--}1240^\circ\text{C}$ с последующим окислением при 700°C . Скорости нагрева и охлаждения для всех образцов составляют $300^\circ\text{C}/\text{час}$.

Содержание натрия в керамических образцах определяли методом пламенной фотометрии с использованием спектрофотометра Pye Unicam SP9 в пламени воздух–ацетилен. Содержание висмута определяли с помощью трилонометрического титрования с использованием ксиленолового оранжевого в качестве индикатора.

Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием DRON-4-07 (CuK_α -излучение; 40 кВ, 20 мА). Дифрактограммы были получены в диапазоне $2\theta = 10\text{--}150^\circ$ с размером шага $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ и временем съемки 6 сек на точку.

Температурную зависимость электрического сопротивления образцов измеряли при охлаждении в диапазоне температур от 400 до 20°C . Данные импедансометрических исследований были получены с помощью 1260 Impedance/Gain-phase Analyzer (Solartron Analytical). Диэлектрическая проницаемость и тангенс диэлектрических потерь были исследованы в диапазоне от 1 Гц до 1 МГц.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом РФА было обнаружено, что образование твердого раствора (рис. 1) $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ происходит при температурах выше 970°C в случае синтеза методом ТР, и при 800°C при синтезе методом ОС. Расчет параметров элементарной ячейки методом Ритвельда в системе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ подтверждает выполнение правила Вегарда. Понижение температуры образования твердого раствора в случае синтеза методом ОС связано с понижением темпе-

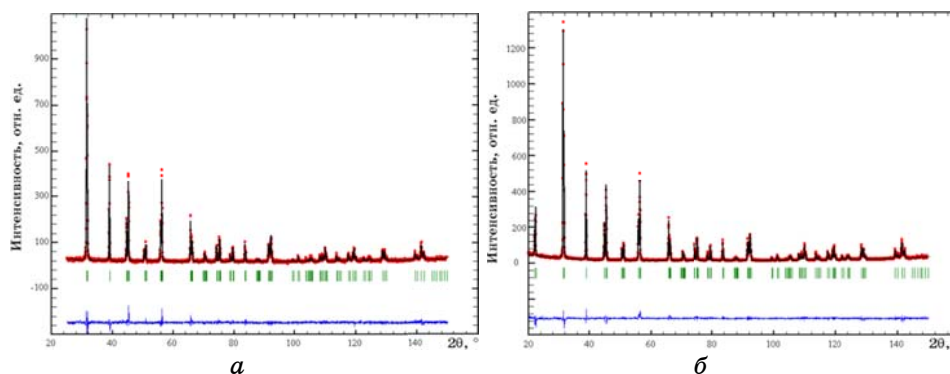


Рис. 1. Экспериментальная (точки) и вычисленная (линия) дифрактограммы при комнатных температурах твердого раствора $\text{Ba}_{0,9}\text{Na}_{0,05}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$, синтезированного методами ТР (а) и ОС (б). Вертикальные линии указывают положения пиков.

ратуры образования промежуточной фазы синтеза BaTiO_3 . Кроме того, была выявлена зависимость температуры спекания порошков от метода синтеза. На рисунке 2, а представлены температурные зависимости относительной плотности керамических образцов $\text{Ba}_{0,9}\text{Na}_{0,05}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$, синтезированного методами ТР и ОС. Температурный интервал спекания порошков, синтезированных методом ТР составляет $1200\text{--}1270^\circ\text{C}$, в то время как порошки, синтезированные методом ОС спекаются в интервале температур $1120\text{--}1200^\circ\text{C}$ (рис. 2, б). Более низкие температуры спекания образцов, синтезированных методом ОС могут быть связаны с увеличением активности порошка. При этом уменьшается время и температуры спекания.

Поскольку значение температуры Кюри в $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (320°C) значительно выше, чем в BaTiO_3 (120°C) [24, 25], то с увеличением значения x температура фазового перехода повышается. Значения температур Кюри материалов, полученных методом ОС выше, чем у материалов полученных методом ТР (рис. 2, б), что связано с уменьшением потерь висмута и натрия при спекании.

С помощью методов трилометрического титрования и пламенной фотометрии было определено содержание висмута и натрия в керамических образцах. Найдено, что в материалах $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, где $x = 0,1, 0,2$ и $0,3$, при синтезе методом ТР потери висмута после спекания составляют 1,6, 2,1 и 2,5 масс.%, а натрия — 12, 19 и 26 масс.% соответственно. В то же время в материалах, синтезированных методом ОС, потери висмута составляют 0,02 и 0,4 масс.%, а натрия — 5,4, 9,2 и 17 масс.% соответственно. Более низкие потери летучих компонентов при спекании твердого раствора $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, синтезированного методом ОС, можно объяснить высокой активностью порошка и, как следствие,

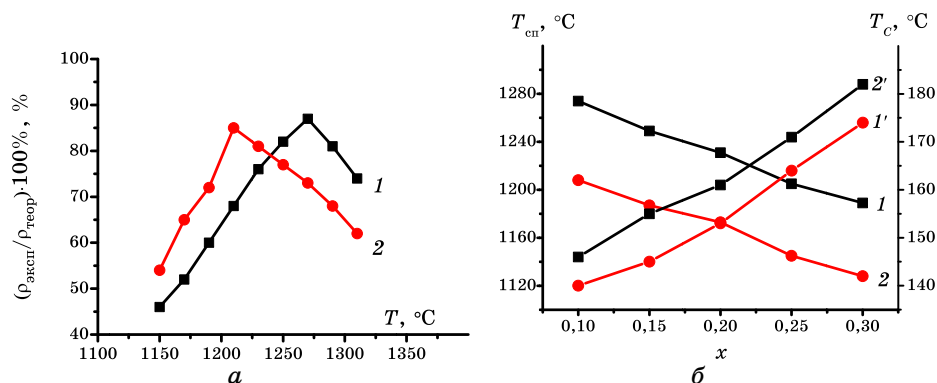


Рис. 2. *а* — Температурная зависимость относительной плотности керамических образцов $\text{Ba}_{0,9}\text{Na}_{0,05}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$, синтезированных методом ТР (1) и методом ОС (2). *б* — Зависимость температуры спекания (кривые 1 и 2) и температуры Кюри (кривые 1' и 2') твердых растворов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ от x , синтезированных методами ТР и ОС, соответственно.

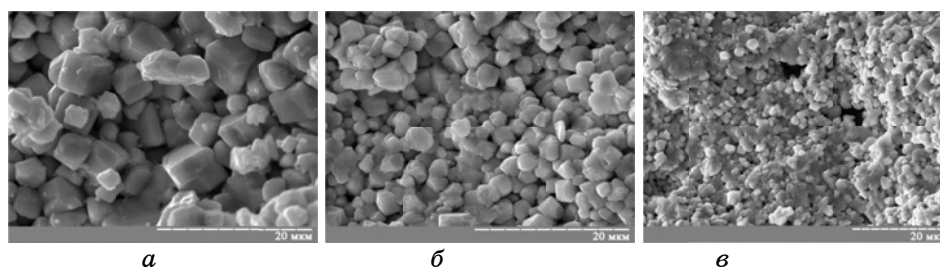


Рис. 3. Микрофотографии твердых растворов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, синтезированных методом ТР: (а) $x = 0,10$; (б) $x = 0,15$; (в) $x = 0,25$.

уменьшением времени и температуры спекания.

Обнаружено, что с увеличением x размер зерен спеченной керамики материалов, синтезированных методом ТР, уменьшается (рис. 3). Это может быть связано с сегрегацией ионов Na^+ вблизи границ зерен, что приводит к замедлению переноса вещества и образованию меньших по размеру зерен [26]. Размер зерен керамики в твердых растворах $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ уменьшается от 4 до 1 мкм для $x = 0,1$ и 0,4 мкм соответственно.

На рисунке 4, *а* показана температурная зависимость удельного сопротивления твердых растворов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, где $x = 0,1$, синтезированных разными методами. При повышении концентрации титаната висмута-натрия в системе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ максимальные и минимальные значения сопротивлений в области ПТКС увеличиваются (рис. 4, *б*). Увеличение макси-

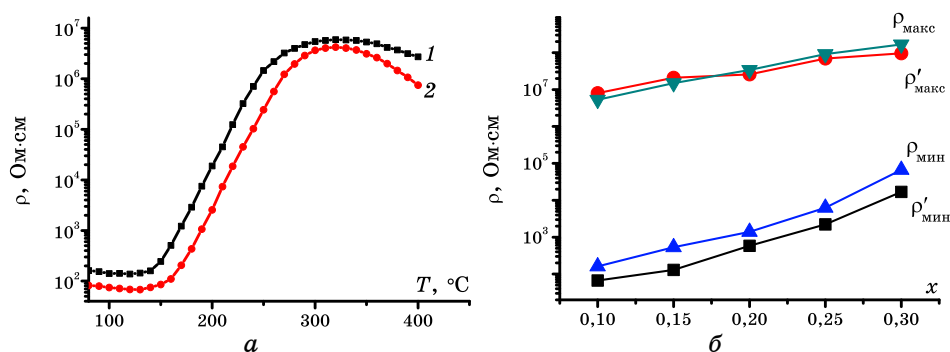


Рис. 4. *а* — Температурные зависимости удельного сопротивления твердого раствора $\text{Ba}_{0,9}\text{Na}_{0,05}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$, синтезированного методом ТР (1) и методом ОС (2); *б* — зависимости максимального и минимального значений удельного сопротивления твердых растворов, синтезированных методом ТР ($\rho_{\text{макс}}$, $\rho_{\text{мин}}$) и методом ОС ($\rho'_{\text{макс}}$, $\rho'_{\text{мин}}$) от содержания x .

мальных значений сопротивлений может быть связано с увеличением потенциального барьера на границах зерен [27].

С уменьшением размера зерен в ПТКС-керамике увеличивается общее количество диэлектрических границ зерен. Это приводит к увеличению общего сопротивления материала [28]. Следовательно, увеличение значения минимального сопротивления $\rho_{\text{мин}}$ (рис. 4, б) твердых растворов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ с ростом x обусловлено уменьшением размера зерна (рис. 3).

Как видно, максимальное значение сопротивления твердых растворов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, синтезированных методами ТР и ОС, отличается мало, в то время как минимальное значение сопротивления ниже у материалов синтезированных методом ОС (рис. 4, б). При этом температурный интервал проявления эффекта ПТКС выше у материалов, синтезированных методом ОС, что можно объяснить более низкими потерями висмута и натрия при спекании керамики.

4. ВЫВОДЫ

Твердые растворы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ были синтезированы двумя разными методами: оксалатным (метод ОС) и твердофазным (метод ТР). Показано, что температуры образования твердых растворов и спекания керамики ниже в случае синтеза методом ОС. Установлено, что это приводит к снижению потерь висмута и натрия. Обнаружено, что значения температур Кюри и температур проявления эффекта ПТКС материалов, полученных методом ОС выше, чем у материалов полученных методом ТР, что связано с меньшими потерями висмута и натрия. Показано, что с увеличением x в материалах увели-

чиваются максимальные и минимальные значения сопротивлений. При этом в материалах, синтезированных методом ОС, минимальные значения сопротивлений ниже, чем в случае синтеза методом ТР. Таким образом, материалы, синтезированные методом ОС, проявляют лучшие свойства чем материалы, синтезированные методом ТР.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. К. Окадзаки, *Полупроводники на основе титаната бария* (Москва: Энергоиздат: 1982).
2. О. З. Янчевский, О. И. Вьюнов, А. Г. Белоус, *Неорган. материалы*, **39**, № 6: 761 (2003).
3. T. Shimada, K. Touji, Y. Katsuyama, H. Takeda, and T. Shiosaki, *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, No. 13–15: 3877 (2007).
4. Y. Pu, J. Wei, Y. Mao, and J. Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, **498**, No. 2: L5 (2010).
5. W. Huo and Y. Qu, *Sensors and Actuators A: Physical*, **128**, No. 2: 265 (2006).
6. W. Heywang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, No. 10: 484 (1964).
7. H. Takeda and T. Shimada, *J. Electroceram.*, **22**, No. 1–3: 263 (2009).
8. P. H. Xiang, H. Takeda, and T. Shiosaki, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, No. 16: 162904 (2007).
9. T. Shimada, K. Touji, *J. Europ. Cer. Soc.*, **27**, No. 13–15: 3877 (2007).
10. J. G. Kim, W. S. Cho, and K. Park, *Materials Science and Engineering B*, **83**, No. 1–3: 123 (2001).
11. M. Viviani, M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, P. Nanni, D. Vladikova, *J. Europ. Cer. Soc.*, **24**, No. 6: 1221 (2004).
12. M. Spreitzer, M. Valant, and D. Suvorov, *J. Mater. Chem.*, **17**, No. 2: 185 (2007).
13. Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, *J. Appl. Phys.*, **105**, No. 8: 084112 (2009).
14. N. Yasuda, S. Hashimoto, H. Ohwa, O. Sakurada, K. Fujita, Y. Yamashita, M. Iwata, and Y. Ishibashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**: 09KC06 (2009).
15. M. Cernea, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **7**, No. 6: 3015 (2005).
16. M. H. Frey and D. A. Payne, *Chem. Mater.*, **7**, No. 1: 123 (1995).
17. A. Ianculescu, D. Berger, C. Matei, P. Budrugaec, L. Mitoseriu, and E. Vasile, *J. Electroceram.*, **24**, No. 1: 46 (2010).
18. J. F. Fernandez, P. Duran, and C. Moure, *Journal of Materials Science Letters*, **11**, No. 17: 1188 (1992).
19. V. A. Zazhigalov, V. V. Sidorchuk, S. V. Khalameida, and L. S. Kuznetsova, *Inorganic Materials*, **44**, No. 6: 641 (2008).
20. Y. S. Malghe, A. V. Gurjar, and S. R. Dharwadkar, *Bull. Mater. Sci.*, **27**, No. 3: 217 (2004).
21. S. Gijp, L. Winnubst, and H. Verweij, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, No. 5: 1175 (1999).
22. S. Chatterjee, B. D. Stojanovic, and H. S. Maiti, *Materials Chemistry and Physics*, **78**, No. 3: 702 (2003).
23. L. Simon-Seveyrat, A. Hajjaji, Y. Emziane, B. Guiffard, and D. Guyomar, *Ce-*

- ramics International*, **33**, No. 1: 35 (2007).
24. M. Chen, Q. Xu, B. K. Ahn, J. H. Ko, W. J. Kang, and O. J. Nam, *J. Europ. Cer. Soc.*, **28**, No. 4: 843 (2008).
 25. D. Lin, K. W. Kwok, and H. L. W. Chan, *Solid State Ionics*, **178**, No. 37–38: 1930 (2008).
 26. J. Wei, Y. Pu, Y. Mao, and J. Wang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, No. 6: 1527 (2010).
 27. O. I. V'yunov, T. O. Plutenko, A. G. Belous, and A. V. Bilous'ko, *Chem. Met. Alloys*, **3**, No. 3–4: 120 (2010).
 28. D. Y. Wang and K. Umeyama, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, No. 3: 669 (1990).