

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ ТИТАНАТА
БАРИЯ СО СТЕКЛОМ СИСТЕМЫ $BaO-TiO_2-B_2O_3$

М. А. ПОГОСЯН¹, М. С. САРГСЯН¹, О. А. АЛЕКСАНИЯН²

¹ Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН Республики Армения,
Армения, Ереван, 0051, ул. Аргутяна, 2 пер., зд. 10
E-mail: pogosyanmanuk@gmail.com

² Институт прикладных проблем физики НАН Республики Армения,
Армения, Ереван 0014, ул. Грачья Нерсисяна 25
E-mail: hovakaleks@yahoo.com

Поступило 12.08.2022

Изучены плотность, водопоглощение, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) и электрические свойства титаната бария и его композитов со стеклом Ti-1. Показано, что при использовании нитрата бария и оксида титана температура синтеза титаната бария уменьшается с 1300 оС до 800 оС. Расхождение ТКЛР титаната бария и стекла Ti-1 от ТКЛР композитов свидетельствует об их взаимодействии. Диэлектрическая проницаемость композитов при температуре Кюри по сравнению с титанатом бария уменьшается, при этом происходит смещение температуры Кюри в область высоких температур. У композитов со стеклом наблюдается сильный позисторный эффект, что может расширить область их применения.

Библ. ссылок 8, рис. 10.

Ключевые слова: титанат бария, стекло, композит, температура Кюри, позистор

В середине сороковых годов двадцатого столетия советскими физиками Б.М. Вулом и М.Л. Гольдманом [1] были открыты сегнетоэлектрические свойства титаната бария. В настоящее время титанат бария является одним из самых важных сегнетоэлектриков, который используется в радиотехнике и микроэлектронике.

Традиционным методом получения титаната бария является твердофазный синтез из карбоната бария и диоксида титана при температуре

1300-1450 °C. Эта технология не отвечает современным требованиям. В связи с миниатюризацией электронных элементов возникает интерес к наноструктурной керамике размерами кристаллов порядка 100-150 нм. Для получения нанокерамики необходимы нанодисперсные порошки титаната бария с размером частиц 10-20 нм. Это повышает интерес к низкотемпературным методам получения порошков, к которым можно отнести химические методы, основанные на соосаждении из растворимых исходных компонентов [2]. К этим методам можно отнести такие как: оксалатный [3-5], пероксидный, пероксалатный, гидротермальный, цитратный, алкоксидный, золь-гель и др. Перечисленные методы позволяют снизить температуру синтеза титаната бария до 600-700 °C.

Данная работа посвящена синтезу титаната бария традиционным методом с некоторыми коррективами и созданию композитов со стеклом системы BaO-TiO₂-B₂O₃, содержащего B₂O₃ – 30 мол. % и BaO+TiO₂ = 70 мол. % с соотношением BaO/TiO₂ = 1/1 (условное обозначение Ti-1). По нашему мнению, использование стеклокерамического композита позволит наиболее простым способом получить тонкие пленочные структуры, сохраняя при этом необычные свойства титаната бария. Кроме того, присутствие стекла в составе композита с молекулярным соотношением BaO/TiO₂ = 1/1 может стать дополнительным источником образования кристаллов титаната бария из стеклофазы при синтезе композитов.

В работе [6] разработаны основы получения высокодисперсных порошков с использованием химических реакций в многокомпонентных солевых расплавах. В основе синтеза титаната бария в этой работе являлась реакция нитрата бария с гидроксидом титана при температуре 600 °C, время синтеза – 1ч.

Нами был проведен синтез титаната бария с частичным использованием метода, описанного в работе [6]. В качестве исходных компонентов использованы нитрат бария (Тпл = 595 оС) и оксид титана. Это позволило снизить температуру синтеза с 1300 оС до 800 оС.

Для синтеза использованы порошки Ba(NO₃)₂ марки «Ч» и TiO₂ марки «ХЧ», которые были перемешаны в фарфоровой ступке. Обжиг смеси производился в корундовом тигле при температуре 800 оС в течение 1 часа. Полученный спек подвергли рентгенофазовому анализу на дифрактометре ДРОН-1,5 при комнатной температуре. Использовалось медное излучение ($\lambda = 1,542\text{\AA}$), отфильтрованное через Ni – фильтр. Скорость счетчика составляла 2 О/мин.

Штрих-рентгенограмма полученного образца представлена на рис.1.

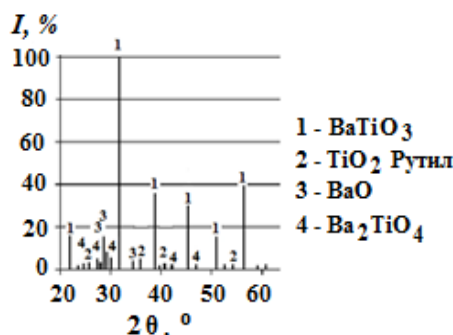


Рис.1. Штрих-рентгенограмма титаната бария полученная обжигом смеси $\text{BaNO}_3 + \text{TiO}_2$ при 800°C в течение 1 часа.

Рентгенофазовый анализ позволил идентифицировать BaTiO_3 , который является основным компонентом в продуктах синтеза. Видны также неинтенсивные реплики, связанные с присутствием TiO_2 (рутил), BaO и Ba_2TiO_4 , которые не влияли на основные свойства титаната бария.

Стекло, условно обозначенное Ti-1, варили из компонентов BaCO_3 , TiO_2 и H_3BO_3 марок «Ч» и «ХЧ» при температуре 1350°C в электрической печи с карбидокремневыми нагревателями в корундовом тигле, с временем выдержки 30-40 мин. Полученный расплав стекла гранулировали отливкой в холодную воду. Далее гранулы стекла сушили и измельчали в фарфоровой ступке. Тонкость измельчения контролировали путем просеивания 10 г порошка через сито с отверстием 60 мкм. Остаток на сите не должен превышать 10%, то есть 1 г.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде, водопоглощение – путем определения процента поглощенной воды после кипячения сухих образцов в дистиллированной воде в течение одного часа, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) измерялся на вертикальном кварцевом dilatометре ДКВ-5А по стандартной методике.

Дериватографические исследования проводились на дериватографе марки Q-1500. Навеска образцов составила 700-1000 мг, скорость нагрева $-10-15^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температур 850 - 1000°C .

Температурную зависимость электросопротивления в твердом состоянии изучали при помощи измерителя высокого сопротивления - Agilent, 4339A. Образцы в виде плоскопараллельных дисков толщиной 1-2 мм и диаметром 16-20 мм, спрессованных под давлением 150 атм., термообработанных при температуре 800°C в течение 1 часа, покрывались серебряными электродами с обеих сторон методом вакуумного напыления на установке ВУП-2К. Расчет электросопротивления проводился по формуле:

$$\rho_v = R_v \cdot S/b,$$

где ρ_v - удельное объемное сопротивление в Ом см ; R_v - объемное сопротивление в Ом ; S - поверхность электродов в см^2 ; b - толщина образцов в см .

Диэлектрическую проницаемость одновременно с диэлектрическими потерями образцов измеряли в автоматическом режиме записи температурной зависимости на прецизионном LCR метре модели 1920 фирмы Quad Tech, США одновременно на частотах 10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^5 и 10^6 Гц .

На рис. 2 представлены изменения плотности и водопоглощения титаната бария и композита с 10 масс. % стекла Ti-1. Как видно из рисунка, плотность титаната бария, синтезированного нами, составляет $5,22 \text{ г/см}^3$. Это близко к значению, приведенному в работе [7], которое составляет $5,3 \text{ г/см}^3$. Если учесть величину водопоглощения, то плотность в безпористом состоянии должна была составлять порядка $5,74 \text{ г/см}^3$, что на $0,34 \text{ г/см}^3$ ниже чем плотность монокристаллического титаната бария.

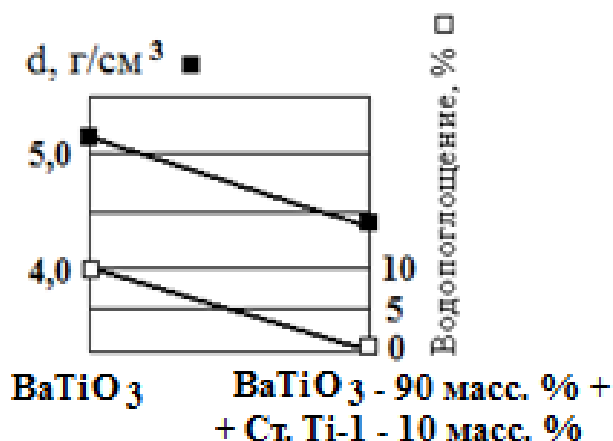


Рис. 2. Плотность и водопоглощение титаната бария и композита BaTiO_3 – 90 масс. % + 10 масс. %Ti-1.

Плотность образцов с 10 масс.% стекла Ti-1 (рис. 2) составила $4,45 \text{ г/см}^3$. Уменьшение плотности связано как с меньшим парциальным вкладом стекла Ti-1, у которого плотность намного ниже, чем у титаната бария ($3,56 \text{ г/см}^3$), так и, вероятно, с взаимодействием титаната бария со стеклом. С другой стороны, у этих образцов очень низкое водопоглощение порядка 0,1-0,2%, что может быть результатом либо заполнения пор стеклом, либо закупоривания стеклом поверхностного слоя открытых пор.

На рис. 3. приведена кривая ДТА стекла указанного выше состава Ti-1. Как видно, стекло вероятно имеет ликвационный характер, о чем свидетельствуют две эндотермические температуры при 575 °C и 595 °C, которые соответствуют температурам стеклования легкоплавкой и тугоплавкой фаз. Далее температуры 645 °C и 715 °C, вероятно, можно отнести к началам деформации этих составляющих.

Два экзотермических эффекта при температурах 775 °C и 800 °C, вероятно, соответствуют, согласно данным работы [7], выделению кристаллов титаната бария и бората бария. Температура эндотермического эффекта при 870 °C связана с температурой ликвидуса смеси и образованием расплава.

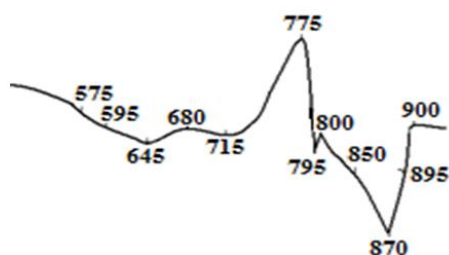


Рис. 3. Кривая ДТА стекла Ti-1

Для выявления состава основных фаз, выпадающих при кристаллизации стекла Ti-1 при температуре 775 °C, порошок стекла, просеянный через сито с отверстиями 40 мкм, выдержали при этой температуре и подвергли рентгенофазовому анализу. Штрих-рентгенограмма этого образца представлена на рис. 4.

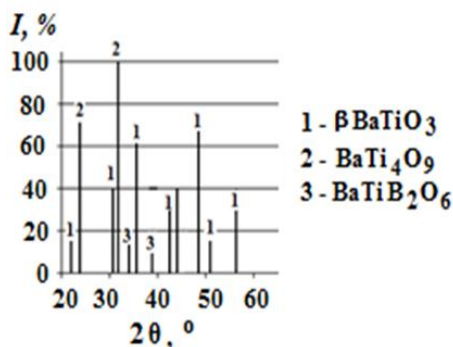


Рис. 4. Штрих-рентгенограмма продуктов кристаллизации стекла Ti-1.

Как видно, одной из фаз наряду с соединениями BaTi_4O_9 и BaTiB_2O_6 является βBaTiO_3 . Об этом свидетельствуют и данные, приведенные в работе [7].

На рис. 5. представлены кривые относительного удлинения образцов от температуры BaTiO₃-а), стекла Ti-1-б) и композита BaTiO₃+Ti-1-в) с содержанием 10 масс. % стекла Ti-1.

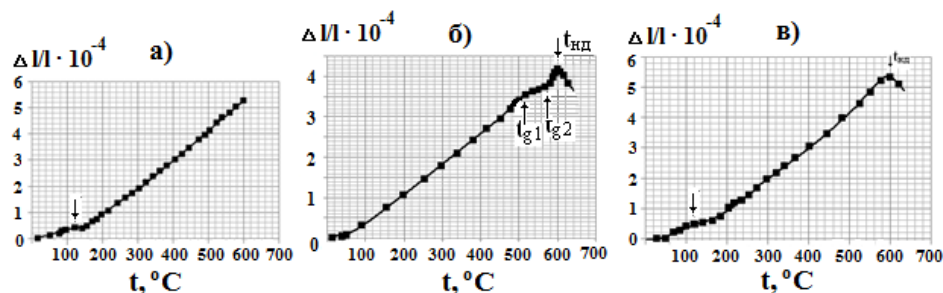


Рис. 5. Кривые относительного удлинения образцов от температуры BaTiO₃- а), стекла Ti-1 – б) и композита BaTiO₃+Ti-1 – в) с содержанием 10 масс. % стекла Ti-1

На кривой относительного термического расширения титаната бария (рис. 5а) наблюдается небольшой горизонтальный участок, середина которого соответствует температуре Кюри -120 °C (фазовый переход сегнетоэлектрик – параэлектрик). Величина ТКЛР в интервале температур от 20 °C до 300 °C составляет $84,6 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$.

Кривая относительного удлинения стекла Ti-1 (рис.5б) в области температур стеклования имеет S-образный вид, что характерно для ликвирующих стекол с температурами стеклования $tg_1 = 530$, $tg_2 = 575$ °C и начала деформации при температуре 600 °C. Ликвационный характер данного стекла был зафиксирован также на кривой ДТА. ТКЛР стекла Ti-1 в интервале от 20 °C до 300 °C и составляет $85 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$. Некоторое несоответствие температур стеклования и начала деформации на кривой ДТА и относительного удлинения образцов от температуры объясняется принципиальными отличиями методов их определения.

На рис.5в представлена кривая относительного термического расширения BaTiO₃ с 10 масс.% стекла Ti-1. Из рисунка видно, что на дилатометрической кривой наблюдается слабо выраженный S-образный изгиб в интервале температур 100-180 °C, что характерно для расширения чистого титаната бария (см. рис. 5б), связанный с фазовым переходом сегнетоэлектрик – параэлектрик, температура которого находится в области 120 °C. Из кривой также видно, что не проявляется эффект связанный с ликвацией стекла.

ТКЛР композита титанат бария +10 масс.% стекло Ti-1 в интервале 20-300 °C составляет $92 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$. Разница ТКЛР композита и исходных компонентов можно объяснить происходящим взаимодействием стекла с титанатом бария, вследствие чего исчезает и ликвационный характер кривой.

По данным работы [8] при температуре Кюри диэлектрическая проницаемость наноразмерного (80 нм) титаната бария имеет значени ~ 4800 единиц при частоте 25 Гц.

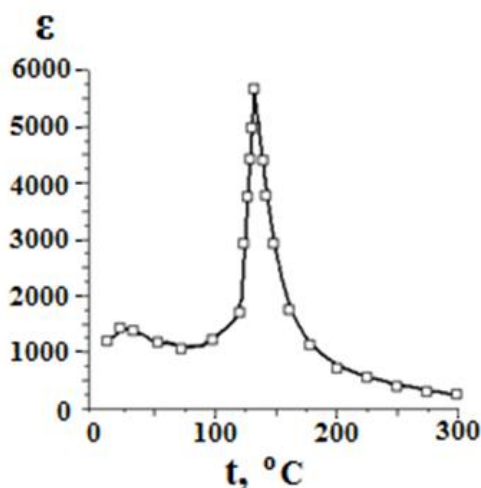


Рис. 6. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости синтезированного нами титаната бария при частоте 10^2 Гц.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости синтезированного нами титаната бария, приведенная на рис. 6, указывает на величину порядка ~ 5620 единиц при частоте 10^2 Гц. Это вполне ожидаемо, поскольку отличаются условия определения по частоте и физическому состоянию исследованных образцов. В принципе в разных работах приводятся разные величины диэлектрической проницаемости титаната бария (от 4000 до 14000 единиц), полученных разными способами и находящихся в разных структурных состояниях и измеренных в разных частотных диапазонах. Поэтому сравнение этих данных не может быть объективным.

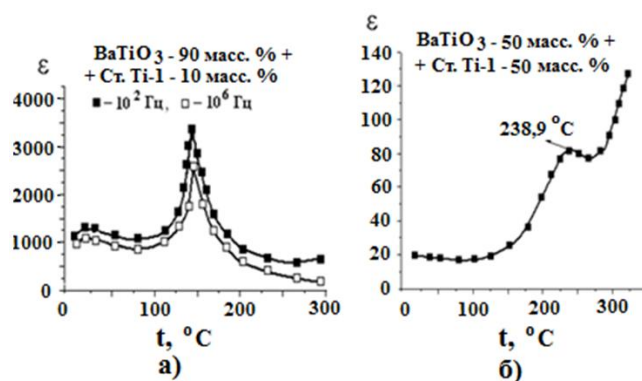


Рис. 7. Зависимости диэлектрической проницаемости от температуры для $\text{BaTiO}_3 + \text{ст. Ti-1}$.

На рис. 7 представлена зависимость диэлектрической проницаемости композита с содержанием BaTiO_3 - 90 масс.% + ст. Ti-1 – 10 масс.% при частотах 10^2 и 10^6 Гц (а) и композита с содержанием BaTiO_3 - 50 масс.% + ст. Ti-1 – 50 масс.% (б) от температуры при частоте 10^2 Гц.

Как видно, температура Кюри композита титанат бария с 10 масс.% стекла Ti-1, измеренная при частоте 10^2 Гц, смещается в сторону высоких температур (140°C), а диэлектрическая проницаемость снижается, принимая значение 3350 единиц. Измерения при частоте 10^6 Гц приводит к незначительному смещению температуры Кюри в область высоких температур, а диэлектрическая проницаемость снижается до уровня 2550 единиц, что вполне естественно.

С повышением концентрации стекла Ti-1 в композите с титанатом бария до 50 масс.% (рис. 6б) при частоте 10^2 Гц температура Кюри возрастает (до $\sim 240^\circ\text{C}$), а диэлектрическая проницаемость уменьшается (составляет 83 единицы). Такая зависимость диэлектрической проницаемости композитов от температуры, также свидетельствовать о частичном взаимодействии титаната бария со стеклом Ti-1. Повышение температуры Кюри можно оценить, как положительный эффект, что позволяет применять их в приборах с широким диапазоном рабочих температур.

На рис. 8. приведена зависимость удельного электрического сопротивления, синтезированного нами титаната бария от температуры. Как видно, при комнатной температуре удельное сопротивление принимает наибольшее значение. При повышении температуры до 60°C сопротивление резко падает. В области температуры Кюри ($T_K = 120^\circ\text{C}$) наблюдается небольшое повышение и далее следует спад сопротивления. Это изменение связано с переходом материала из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние.

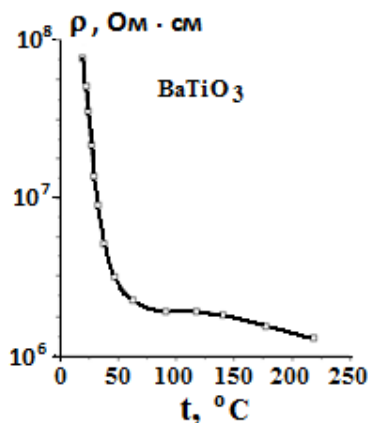


Рис. 8. Зависимость удельного электрического сопротивления BaTiO_3 нашего синтеза от температуры.

На рис. 9 представлена зависимость удельного электрического сопротивления композитов BaTiO_3 с 10 и 50 масс.% стекла Ti-1 от температуры. На рис. 9а наблюдается ярко выраженный пик удельного сопротивления близ температуры Кюри, а на рис. 9б указанный пик становится более интенсивным и смещается в сторону высоких температур. Такое поведение изменения удельного сопротивления от температуры носит название позисторного эффекта, что хорошо известен и широко применяется в технике для создания различных датчиков.

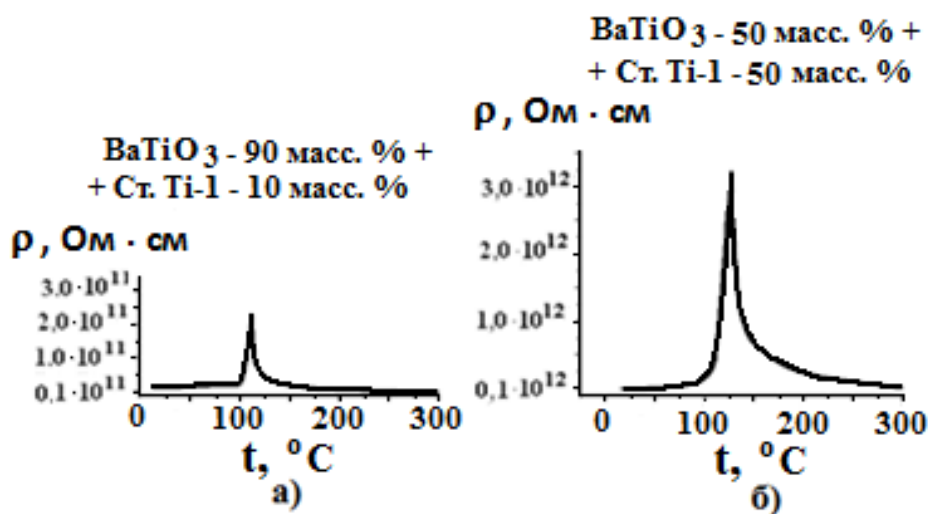


Рис. 9. Зависимость удельного электрического сопротивления композитов BaTiO_3 + ст. Ti-1 от температуры

На рис. 10 представлены зависимости тангенса угла диэлектрических потерь титаната бария и композитов титаната бария + ст. Ti-1 при разных частотах от температуры.

Видно, что тангенс угла диэлектрических потерь титаната бария (рис. 10 а) имеет незначительный пик при температуре 120 $^{\circ}\text{C}$. Далее, с увеличением частоты указанный пик становится диффузным. С повышением частоты домены не успевают сориентироваться, поэтому эффект исчезает. Выше 120 $^{\circ}\text{C}$, в параэлектрической области, диэлектрическая проницаемость меняется экспоненциально как у обычных диэлектриков.

На рис.10б и10в приведены зависимости изменения тангенса угла диэлектрических потерь композитов титаната бария – 90 масс.% + ст. Ti-1- 10 масс. % и титаната бария – 50 масс.% + ст. Ti-1 – 50 масс.% при разных частотах от температуры. Максимумы на кривых этих композитов более интенсивны и с повышением частоты наблюдается их уменьшение и смещение в область высоких температур.

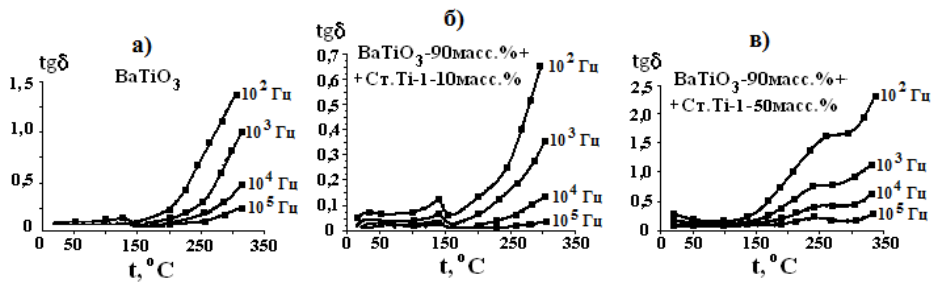


Рис. 10. Зависимость от температуры тангенса угла диэлектрических потерь титаната бария и композитов титаната бария со стеклом Ti-1 при разных частотах.

На кривых тангенса угла диэлектрических потерь композита титаната бария – 50 масс.% + ст. Ti-1 – 50 масс.% пики представлены в виде площадок и не смещаются относительно друг от друга в зависимости от температуры.

Таким образом, можно отметить следующее:

- Замена в исходных компонентах традиционного синтеза титаната бария углекислого бария на нитрат бария позволяет снизить температуру синтеза с 1300 до 800 °C.
- Синтезированный нами титанат бария и стекло Ti-1 имеют практически одинаковые значения ТКЛР порядка $85 \cdot 10^{-7} \text{град.}^{-1}$. Увеличение ТКЛР у композита титаната бария, содержащего 10 масс. % стекла Ti-1 до $92 \cdot 10^{-7} \text{град.}^{-1}$, нами объясняется взаимодействием исходных компонентов.
- Создание композитов титаната бария со стеклом Ti-1 из системы BaO-TiO₂-B₂O₃ позволяет расширить температурную область проявления сегнетоэлектрических свойств, возникает сильный пьезоторный эффект, что расширит область их применения.

ԲԱՐԻՈՒՄԻ ՏԻՏԱՆԱՏԻ ԵՎ BaO-TiO₂-B₂O₃ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԱՊԱԿՈՒ ՀԵՏ ՆՐԱ ԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Մ. Ա. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Հ. Ա. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են բարիումի տիտանատի և Ti-1 ապակու հետ նրա կոմպոզիտների խտությունը, ջրակլանումը, գծային ընդարձակման ջերմային գործակիցը (ԳԼՋԳ) և էլեկտրական հատկությունները: Ցույց է տրված, որ երբ բարիումի տիտանատը սինթեզվում է բարիումի նիտրատից և տիտանի օքսիդից, նրա ստացման ջերմաստիճանը 1300 °C – ից նվազում է մինչև 800 °C: Բարիումի տիտանատի և Ti-1 ապակու ԳԼՋԳ – ի տարբերությունը նրանց կոմպոզիտային բաղադրության ԳԼՋԳ – ից վկայում է դրանց միջև փոխազդեցության մասին:

Կոմպոզիտների դիէլեկտրիկ թափանցելիությունը, համեմատած բարիումի տիտանատի դիէլեկտրիկ թափանցելիության հետ, Կյուրիի ջերմաստիճանում նվազում է, միաժամանակ դիտվում է Կյուրիի կետի տեղաշարժ դեպի բարձր ջեր-

մաստիճանային տիրույթ: Բարիումի տիտանատի և Ti-1 ապակու հետ նրա կոմպոզիտներում նկատվում է ուժեղ պոզիստորային էֆեկտ, որը կարող է զգալիորեն ընդլայնել դրանց օգտագործման բնագավառը:

SYNTHESIS AND STUDY OF THE PROPERTIES OF BARIUM TITANATE COMPOSITES WITH GLASS SYSTEM BaO-TiO₂-B₂O₃

M. A. POGOSYAN¹, M. S. SARGSYAN¹ AND O. A. ALEKSANYAN²

¹ M. G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
10, Argutyan Str., Lane 2, Yerevan, 0051, Armenia
E-mail: m_pogosyn@mail.ru

² Institute of Applied Problems of Physics NAS RA
25, Hr. Nersesyan Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: hovakaleks@yahoo.com

Received 12.08.2022

The article describes density, water absorption, thermal coefficient of linear expansion (TCLE), and electrical properties of barium titanate and its composites with Ti-1 glass. It is shown that when barium nitrate and titanium oxide are used, the synthesis temperature of barium titanate decreases from 1300 °C to 800 °C. The difference between the TCLE of barium titanate and Ti-1 glass from the TCLE composite indicates their interaction. The permittivity of composites at the Curie temperature decreases compared to barium titanate, and the Curie temperature shifts to higher temperatures. Composites with glass have a strong posistor effect, which can expand the field of their application.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Березанская В.М. - Бенцион Моисеевич Вул: Жизнь, воспоминания, документы. Под ред. Гунтус А.А., М. ООО «ЛЕНАНД», 2013, с. 296 .
- [2] Pithan C., HeningsD., Waser.R., Progress in the synthesis of nanocrystalline BaTiO₃ powders for MLCC. // J. Appl. Ceram. Technol., 2,2005, p. p. 1-14.
- [3] Potdar H., Deshpande S., Khollam Y., Patil A., Pradhan S., Date S. - Simplified chemical route for the synthesis of barium titanil oxalate (BTO) // Intern. J. Of Inorganic Materials., № 3, 2001, p. p. 613-623.
- [4] Рагуля А., Лобунец Т., Баглей Н., Полотай А., Клименко В. - Эволюция структуры продуктов термического разложения кристаллогидрата титанил-оксалата бария в неизотермических условиях. // Нанокристаллические материалы., 2003, с.с. 39-45.
- [5] Stockenhuber M., Mayer H., Lercher J. - Preparation of Barium Titanates from Oxalates // J.Am. Cer.Sos, 76 (5), 1994, p.p. 1185-1190.
- [6] Жабров В.А., Ефименко Л.П., Барышников В.Г., Афанасьев В.П. - Состав композиции для получения сегнетоэлектрического материала. (Патент РФ) RU (11) 2 356 838(13) С2 с датой приоритета от 25.05.2007. Опубликовано: 27.05.2009, бюл. № 15.
- [7] Панич А.Е., Левина Т.Г. «Физика сегнетоэлектрической керамики», Учебное пособие по курсу «Физика и технология пьезокерамических материалов», Ростов на Дону, 2002 г., с. 45.
- [8] Swartz S.L. - IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 25, Issue: 5, 1990. p.p. 935-987.