

Л.Л. Коваленко, О.В. Овчар, А.Г. Білоус

### ВПЛИВ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Ba_{1-x}Ln_xTi_{1-x/4}O_3$ ( $Ln — La, Nd$ )

У концентраційній області  $0.05 \leq x \leq 0.07$  встановлено існування твердих розчинів  $Ba_{1-x}Ln_xTi_{1-x/4}O_3$  ( $Ln = La, Nd$ ), в яких часткове заміщення йонів барію йонами р.з.е. супроводжується утворенням структурних вакансій у підгратці титану. При цьому спостерігається зменшення об'єму елементарної комірки та ступеня тетрагональності структури перовскіту. В області існування твердих розчинів  $Ba_{1-x}Ln_xTi_{1-x/4}O_3$  із збільшенням ступеня заміщення ( $x$ ) спостерігається зниження температури фазового переходу та зростання максимальної величини діелектричної проникності ( $\epsilon_{max}$ ). При  $0.05 \leq x \leq 0.07$  незалежно від йона р.з.е. перехід у спонтанно поляризований стан відбувається нижче кімнатної температури. При цьому синтезовані матеріали демонструють рекордно високу величину діелектричної проникності  $\epsilon \approx 12000—16000$  (на частоті 1 МГц) та незначні діелектричні втрати —  $tg\delta \approx 2—4 \cdot 10^{-1}$ .

Починаючи з відкриття метатитанату барію  $BaTiO_3$  у 1942 році [1] ця сполука привертає значний науковий та практичний інтерес. Висока діелектрична проникність ( $\epsilon \approx 1000—1500$ ), притаманна для  $BaTiO_3$  [2, 3], зумовлює його широке використання в якості конденсаторного матеріалу, зокрема для створення багатошарових керамічних конденсаторів (БШКК) високої ємності [4, 5]. Величина діелектричної проникності при кімнатній температурі в першу чергу зумовлена сегентоелектричними характеристиками  $BaTiO_3$ , зокрема його температурою Кюрі ( $T_C$ ), при якій досягаються максимальні значення  $\epsilon$ . Відомо, що для нелегованого титанату барію  $T_C$  становить приблизно  $120^\circ C$  [2, 3]. Раніше було показано, що зміна характеристик матеріалу на основі  $BaTiO_3$  можлива при частковому заміщенні в катіонних підгратках  $BaTiO_3$ . Модифікація структури  $BaTiO_3$  може призводити до зміщення температури Кюрі в область кімнатних температур, що спостерігається, наприклад, у твердих розчинах заміщення типу  $Ba_{1-x}(Ca,Sr)_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}(Zr,Sn)_xO_3$  [4, 6]. При цьому досягаються високі величини діелектричної проникності ( $\epsilon \approx 5000—8000$ ) [5]. Проте для практичних застосувань необхідні матеріали з більшою величиною  $\epsilon$  ( $\geq 10000$ ). Крім того, синтез матеріалів на основі  $BaTiO_3$  пов'язаний з можливістю часткового відновлення кераміки, що суттєво знижує її діелектричну проникність та електроізоляційні властивості [4, 7]. Відновлювані властивості  $BaTiO_3$  можна понизити за рахунок введення в склад матеріалу легуючих акцепторних добавок, таких як  $MnO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CaO$  [4—6], або оксидів р.з.е., таких як  $Y_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$ ,  $La_2O_3$  [7, 8]. В останньому випадку при певному співвідношенні концентрації добавок можливе утворення так званої “зернистої” (core-shell) структу-

ри, яка приводить до стабілізації матеріалу. Авторами роботи [8] на прикладі  $BaTiO_3$ , легованого  $La_2O_3$ , було показано, що часткове заміщення барію лантаном, яке супроводжується утворенням вакансій у кристалографічних позиціях титану, може приводити до значного збільшення величини діелектричної проникності, вимірної при кімнатній температурі [9]. При цьому спостерігається майже лінійне зміщення температури Кюрі в область низьких температур. Високі значення діелектричної проникності були отримані авторами [9] в результаті спікання керамічного матеріалу в кисневій атмосфері протягом 3 діб. На жаль, в роботі [9] не приведені дані щодо величини діелектричних втрат ( $tg\delta$ ) частково заміщеного титанату барію, що є вкрай важливе з точки зору перспектив його застосування. Можна також очікувати, що при спіканні кераміки на повітрі буде спостерігатись часткове відновлення  $BaTiO_3$ , що викликати певну деградацію його властивостей. Крім того, важливим є дослідження впливу природи р.з.е. на діелектричні властивості твердих розчинів  $Ba_{1-x}Ln_xTi_{1-x/4}O_3$ . Вирішення цього питання з практичної точки зору дозволить оптимізувати хімічний склад матеріалу з метою отримання найвищих значень  $\epsilon$  та найнижчих  $tg\delta$  разом із найбільш слабкою залежністю даних параметрів від температури.

Тому метою даної роботи було дослідження умов утворення твердих розчинів типу  $Ba_{1-x}Ln_xTi_{1-x/4}O_3$ , де  $Ln = La, Nd$ , та їх електрофізичних властивостей ( $\epsilon$  та  $tg$ ) у широкому частотному і температурному діапазонах.

Тверді розчини  $Ba_{1-x}Ln_xTi_{1-x/4}O_3$ , де  $Ln = La, Nd$ , вивчали при  $x$  0.05 та 0.07. Відповідно до даних роботи [9] у цій концентраційній області можна було очікувати отримання матеріалів з най-

вищим значенням  $\epsilon$ . Для синтезу використовували оксиди ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) та карбонати ( $\text{BaCO}_3$ ) кваліфікації ос.ч. Полікристалічні матеріали синтезували в два етапи: на першому проводили попередню термообробку відповідно зважених та гомогенізованих сумішей, на другому — шихту після попередньої термообробки повторно гомогенізували та запресувували в заготовки циліндричної форми з діаметром 5.5 мм та висотою 6—7 мм. Спінання проводили на повітрі при температурі 1300—1400 °C протягом 8 год. Фазовий склад спечених зразків досліджували за допомогою рентгенівського дифракційного аналізу, проведеного на дифрактометрі ДРОН-ЗУМ з використанням  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання. Діелектричні параметри синтезованих зразків вивчали за допомогою  $Q$ -метрів та імпедансної спектроскопії з використанням імпедансометру Solartron 1260A та програмного забезпечення Smart.

Відповідно до результатів рентгенівського дифракційного аналізу, незалежно від типу йона р.з.е., у дослідженій концентраційній області ( $0.05 \leq x \leq 0.07$ ) утворюються однофазні тверді розчини  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$  — на дифрактограмах спечених зразків відсутні рентгенівські рефлекси додаткових кристалічних фаз (рис. 1). Слід відмітити, що порівняно з нелегованим  $\text{BaTiO}_3$  (файл PDF # 05-0626) при частковому заміщен-

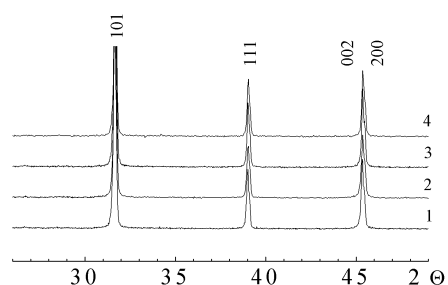


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми, зняті з полікристалічних зразків  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ , спечених при 1400 °C для Ln = La (1, 3), Ln = Nd (2, 4) при значеннях  $x=0.05$  (1, 2) та  $x=0.07$  (3, 4).

ні барію йонами р.з.е. об'єм елементарної комірки  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$  зменшується на 2—5 % з 64.5 до 61—62 Å<sup>3</sup>. При цьому збільшення ступеня заміщення та зменшення йонного радіуса р.з.е. від La до Nd демонструє тенденцію до подальшого зменшення об'єму елементарної комірки. Проте в цьому випадку зміни знаходяться на межі інструментальної похибки. Невелике зменшення об'єму елементарної комірки, яке спостерігається в твердих розчинах  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ , імовірно, пов'язане з меншим розміром йонів р.з.е. порівняно із йонами барію, а також утворенням вакансій у підгратці титану. Крім того, заміщення барію йонами р.з.е. (La та Nd) приводить до помітного зменшення ступеня тетрагональності елементарної комірки титанату барію (рис. 1). В усіх досліджених твердих розчинах на відносно малих кутах ( $2\Theta = 20\text{—}60^\circ$ ) рентгенівські рефлекси практично співпадають з аналогічними рефлексами кубічного  $\text{BaTiO}_3$  (# 31-0174), зміщеними на 0.5 градуса на шкалі  $2\Theta$  в напрямку вищих кутів.

Результати дослідження основних діелектричних характеристик ( $\epsilon$  та  $\text{tg}\delta$ ) в діапазоні частот від  $10^2$  до  $10^7$  Гц твердих розчинів  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$  представлені на рис. 2, з якого видно, що для всіх досліджених складів характерна значна дисперсія діелектричної проникності. Величина  $\epsilon$  змінюється від величин  $\epsilon \approx 45000\text{—}150000$  на низьких частотах ( $10^2\text{—}10^3$  Гц) до 5000—15000 на частоті  $10^6$  Гц. Зменшення величини діелектричної проникності з частотою пов'язане із зменшенням частки релаксаційного вкладу в загальну величину поляризації, що супроводжується появою характерних максимумів на частотних залежностях тангенса кута діелектричних втрат (рис. 2) [10]. Слід відмітити, що в усіх досліджених твердих розчинах діелектричні втрати демонструють тенденцію до подальшого збільшення з частотою, що зумовлене перевагою резонансного поляризаційного вкладу (рис. 2). На частоті  $1\text{—}2 \cdot 10^6$  Гц, незалежно від хімічного складу досліджених твердих розчинів, величина їх діелектричних втрат знаходиться в межах  $\text{tg}\delta = 0.05\text{—}0.2$ . При збільшенні ступеня заміщення (Ln = La, Nd,  $x=0.07$ ) діелектричні втрати твердих розчинів суттєво зростають, досягаючи значень  $\text{tg}\delta = 0.8\text{—}1.0$  на частотах, вищих за  $10^6$  Гц. Значення  $\epsilon$  та  $\text{tg}\delta$ , визначені при кімнатній температурі на частоті  $10^6$  Гц, приведені в таблиці. З таблиці та рис. 2 видно, що при рівних концентраціях йонів заміщення (Ln або Nd) у випадку Ln = Nd спостерігаються більш високі значен-

ні барію йонами р.з.е. об'єм елементарної комірки  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$  зменшується на 2—5 % з 64.5 до 61—62 Å<sup>3</sup>. При цьому збільшення ступеня заміщення та зменшення йонного радіуса р.з.е. від La до Nd демонструє тенденцію до подальшого зменшення об'єму елементарної комірки. Проте в цьому випадку зміни знаходяться на межі інструментальної похибки. Невелике зменшення об'єму елементарної комірки, яке спостерігається в твердих розчинах  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ , імовірно, пов'язане з меншим розміром йонів р.з.е. порівняно із йонами барію, а також утворенням вакансій у підгратці титану. Крім того, заміщення барію йонами р.з.е. (La та Nd) приводить до помітного зменшення ступеня тетрагональності елементарної комірки титанату барію (рис. 1). В усіх досліджених твердих розчинах на відносно малих кутах ( $2\Theta = 20\text{—}60^\circ$ ) рентгенівські рефлекси практично співпадають з аналогічними рефлексами кубічного  $\text{BaTiO}_3$  (# 31-0174), зміщеними на 0.5 градуса на шкалі  $2\Theta$  в напрямку вищих кутів.

Діелектричні параметри твердих розчинів  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$  при кімнатній температурі на частоті 1 МГц

Склад	$\epsilon$	$\text{tg}\delta$
Ln = La ( $x = 0.05$ )	11000	0.19
Ln = La ( $x = 0.07$ )	12000	0.31
Ln = Nd ( $x = 0.05$ )	15000	0.31
Ln = Nd ( $x = 0.07$ )	14500	0.47

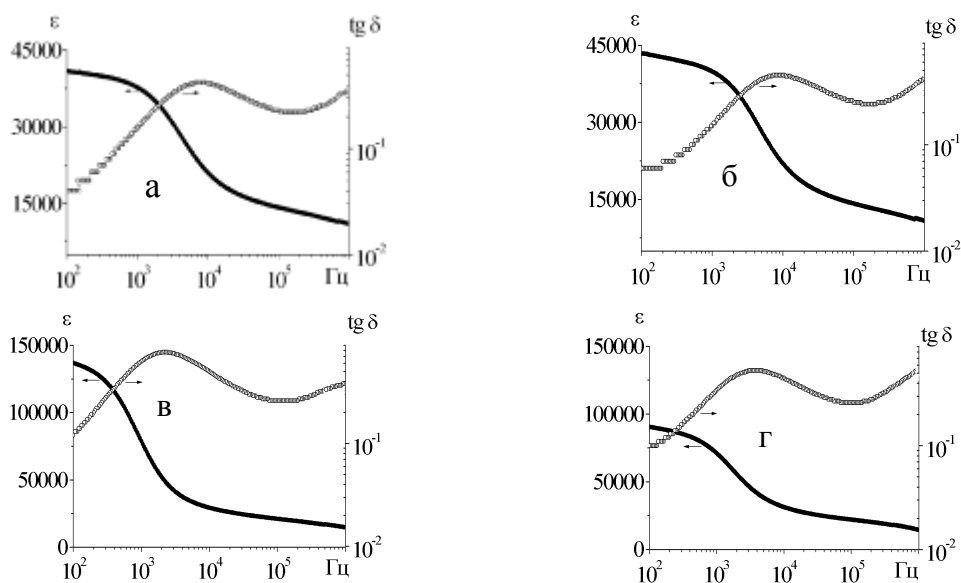


Рис. 2. Діелектричні спектри, зняті з полікристалічних зразків  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ , спечених при  $1400^\circ\text{C}$ , для  $\text{Ln} = \text{La}$  (а, б),  $\text{Ln} = \text{Nd}$  (в, г) при  $x=0.05$  (а, б) та  $x=0.07$  (б, г).

ня  $\epsilon$ . Проте високі  $\epsilon$ , притаманні Nd-вмісним твердим розчинам, супроводжуються також високими значеннями  $\text{tg}\delta$  ( $\approx 0.3\text{--}0.5$ ). Суттєве збільшення діелектричних втрат твердих розчинів  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ , яке спостерігається при збільшенні ступеня заміщення ( $x$ ) або зменшенні розміру йона заміщення (Nd замість La), пов'язане, ймовірно, із ростом ангармонізму коливань кристалічної комірки  $\text{BaTiO}_3$ , що виникає внаслідок різниці в розмірах йонів у еквівалентних кристалографічних положеннях [11].

Аналіз температурних залежностей діелектричних параметрів  $\epsilon$  та  $\text{tg}\delta$  (рис. 3) вказує на те, що в обох випадках —  $\text{Ln} = \text{La}$  ( $x=0.07$ ) та  $\text{Ln} = \text{Nd}$  ( $x=0.05$ ) — область фазового переходу у спонтанно поляризований стан знаходиться при температурах, нижчих за кімнатну. В області температур, близьких до кімнатної, величина діелектрич-

ної проникності  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$  зменшується у відповідності до закону Кюрі–Вейса, тобто пропорційно до  $1/T$ . Така поведінка  $\epsilon(T)$  є характерною для параелектриків поблизу області фазового переходу. При цьому максимальна величина діелектричної проникності ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) в області переходу помітно вища у випадку  $\text{Ln} = \text{Nd}$  ( $\epsilon = 8000\text{--}16000$ ). В той же час температурні залежності діелектричних втрат для даних твердих розчинів практично не відрізняються (рис. 3, криві 1' та 2'): величина  $\text{tg}\delta$ , визначена на частоті 1 МГц, знаходиться в межах  $\text{tg}\delta = 0.3\text{--}0.4$  при зміні температури від 20 до  $200^\circ\text{C}$ .

Отримані експериментальні дані вказують на значний потенціал твердих розчинів  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$  з точки зору їх використання при створенні нових радіочастотних матеріалів з високою діелектричною проникністю та низькими діелектричними втратами. Такі матеріали будуть визначатися невисокою вартістю вихідних реагентів ( $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ), простою технологією отримання (низькі температури спікання, незначний час витримки, спікання проводиться у повітряній атмосфері) та надвисокими значеннями діелектричної проникності:  $\epsilon = 8000\text{--}16000$ , що дозволить ефективно вирішувати питання мікромініатюризації сучасної електронної апаратури.

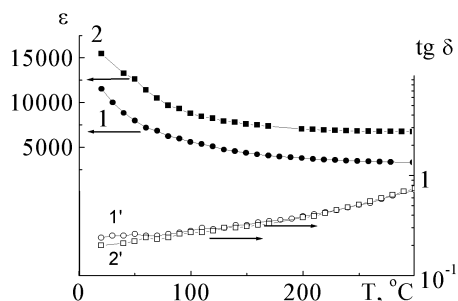


Рис. 3. Температурні залежності  $\epsilon$  (1, 2) та  $\text{tg}\delta$  (1', 2') у твердих розчинів  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$  на частоті 1 МГц для  $\text{Ln} = \text{La}$  ( $x=0.07$ ) (1, 1') та  $\text{Ln} = \text{Nd}$  ( $x=0.05$ ) (2, 2').

РЕЗЮМЕ. Исследована структура и свойства твердых растворов  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) при  $0.05 \leq x \leq 0.07$ . Установлено уменьшение объема элементар-

ной ячейки и степени тетрагональности с ростом  $x$ . Показано, что увеличение степени замещения приводит к смещению фазового перехода в область более низких температур. Это сопровождается увеличением максимального значения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_{max}$ ) вблизи фазового перехода. При  $0.05 \leq x \leq 0.07$  независимо от типа р.з.э. переход в спонтанно-поляризованное состояние наблюдается ниже комнатной температуры. В параэлектрической области синтезированные материалы демонстрируют высокие значения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon \approx 12000$ — $16000$  на частоте  $1$  МГц) и незначительные диэлектрические потери ( $\text{tg}\delta \approx 2$ — $4 \cdot 10^{-1}$ ).

**SUMMARY.** Structure and properties of solid solutions  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) have been investigated at  $0.05 \leq x \leq 0.07$ . Both the unit cell volume and tetragonality factor have been found to decrease with  $x$ . An increase in the substitution degree was shown to shift the phase transition towards lower temperatures. This is accompanied by increasing maximum value of permittivity ( $\epsilon_{max}$ ) in the vicinity of the phase transition. When  $0.05 \leq x \leq 0.07$  regardless of the rare-earth element the transition to spontaneously polarized state is observed below the room temperature. In the paraelectric state the synthesized materials demonstrate high values of permittivity

( $\epsilon \approx 12000$ — $16000$  at the frequency of  $1$  MHz) and low dielectric loss ( $\text{tg}\delta \approx 2$ — $4 \cdot 10^{-1}$ ).

1. *Hippel A.R.* In *Dielectrics and Waves*. -Wiley: New York, 1954.
2. *Smolenskii G.A., Isupov V.A.* // *Zhurn. Tekhn. Fiziki*. -1954. -**24**, № 1375. -P. 20—211.
3. *Rupprecht G., Bell R.O.* // *Permittivity of Ferroelectrics*, *Phys. Rev.* -1964. -**135**, № A748. -P. 145—150.
4. *Sakabe Y., Minai K., Wakino K.* // *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* -1981. -**20**, № 20, -P. 147—150.
5. *Kishi H., Mizuno Y., Chazono H.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* -2003. -**42**, № 1. -P. 1—15.
6. *Dreksler O., Shat V.K.* // *Conf. British Ceram. Soc. and the Nederlandse Keramische Vereniging*, 26–30 June 1961, Oxford (UK). -P. 48—59.
7. *Sakabe Y., Wada N., Hiramatsu T., Tonogaki T.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* -2002. -**41**, № 11B. -P. 6922—6925.
8. *Morrison F.D., Sinclair D.C., Skakle J.M.S., West A.R.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* -1998. -**81**. -P. 1957.
9. *Morrison F.D., Sinclair D.C., Skakle J.M.S., West A.R.* // *Ibid.* -1998. -**81**, № 7. -P. 1957—1960.
10. *Поплавко Ю.М.* Фізика діелектриків. -Київ: Виш. шк., 1980.
11. *Belous A.G., Ovchar O.V., Valant M., Suvorov D.* // *J. Appl. Phys.* -2002. -**92**, № 7. -P. 3917—3922.

Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 26.05.2008

УД 541.128.3 + 542.943.7

**В.Я. Забуга, Г.Г. Цапюк, В.Є. Діюк, А.В. Яцимирський**

## **КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ОКСИДІВ КОБАЛЬТУ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ САЖІ**

Досліджено окиснення сажі киснем повітря у присутності оксидів кобальту при атмосферному тиску в діапазоні температур  $673$ — $723$  К. Визначено константи швидкості каталітичного процесу. Одержано порівняльні характеристики активності оксидів кобальту, марганцю і міді.

У попередніх роботах [1, 2] нами запропонований варіант визначення константи швидкості каталітичної реакції вуглецю сажі з киснем повітря шляхом вичленення реакції із сумарного процесу і оцінена активність оксидів марганцю та міді в реакції окиснення сажі. За міру активності приймалося відношення констант швидкості каталітичного і некаталітичного процесів.

У даній роботі досліджено каталітичну активність кобальту в реакції окиснення сажі марки К354 з питомою поверхнею  $88 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  і зольністю  $0.05$  % мас. Як і в попередніх роботах, константу швид-

кості каталітичного процесу  $k_Z$  оцінювали вичлененням її з ефективної константи  $k_{ef}$ , що характеризує сумарний процес і визначається при обробці експериментальної кінетичної кривої. Експеримент виконували при малому вмісті каталізатора в зразку. Каталізатор вводили змочуванням сажі водним розчином ацетату кобальту, що сприяє рівномірному його розміщенню на поверхні часточок сажі у вигляді йонів, а після висушування і термічного розкладу солі — у вигляді молекул оксиду.

Константу швидкості каталітичного процесу розраховували за формулою:

© В.Я. Забуга, Г.Г. Цапюк, В.Є. Діюк, А.В. Яцимирський, 2008