

Sinteza in lastnosti prahov $Ba_{1-x}La_xTiO_3$, pripravljenih s hidrotermalno sintezo

Synthesis and Properties of $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ Prepared with Hydrothermal Synthesis

S. Urek¹, M. Drogenik, IJS, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Nastanek polprevodne keramike z učinkom PTCR na osnovi dopiranega $BaTiO_3$ je povezan z vgradnjo dopanta in redukcijo $BaTiO_3$ med pretirano rastjo zrn in sintranjem. Majhna začetna zrnastost izhodnih prahov omogoča vgradnjo večje množine dopantov v mrežo barijevega titanata in izboljša efekt PTCR posistorjev. Preučevali smo hidrotermalno sintezo $BaTiO_3$ ob uporabi različnih alkalnih medijev (NH_4OH , N_2H_5OH , $(CH_3)_4NOH$) in prekurzorjev za pripravo Ti in Ba hidroksida. Dobljene prahove smo karakterizirali z rentgensko praškovno analizo, TGA, masno spektroskopijo ter SEM. Sintetizirani prahovi so imeli ozko porazdelitev velikosti delcev od 50 do 100 nm ter enako obliko delcev. Prahove smo sintrali na zraku ter merili električno upornost vzorcev v odvisnosti od temperature.

Ključne besede: barijev titanat, hidrotermalna sinteza, nanokristalinični delci, sintranje

We used precursors $Ba(CH_3COO)_2$, $Ba(OH)_2$ and $Ti(OC_2H_5)_4$ with a different alkaline media (NH_4OH , N_2H_5OH , $(CH_3)_4NOH$) to prepare nanosized $BaTiO_3$ powders. Powders prepared with $Ba(CH_3COO)_2$, $Ti(OC_2H_5)_4$, and $(CH_3)_4NOH$ precursors exhibit the smallest average grain size. However, a relatively large amount of organic disintegration products which delay the sintering process were identified in the powder after the hydrothermal processing. The hydrothermal synthesis was optimized in order to improve the sinterability of the powder. We characterize the powder with SEM, XRD, TG, mass spectroscopy, and dilatometry.

Key words: barium titanate, hydrothermal synthesis, nanocrystalline particles, sintering

1 Uvod

Za pripravo polprevodne keramike na osnovi $BaTiO_3$, dopiranega z donorji, je izhodna morfologija prahu zelo pomembna, ker je množina dopanta, ki se vgradi med sintranjem, odvisna poleg koncentracije dopanta in parcialnega tlaka kisika tudi od morfologije izhodnega $BaTiO_3$ ^{1,2}.

Dopirani $BaTiO_3$ lahko dobimo s kemijsko reakcijo v trdnem stanju iz oksidov ali pa med pretirano rastjo zrn med sintranjem v tekoči fazi. V prvem primeru, ko je dopant kompenziran v mreži barijevega titanata z barijevimi vrzeli, dobimo neprevodno keramiko svetlo rumene barve. V drugem primeru, ko je dopant v barijevem titanatu kompenziran z elektroni, pa dobimo polprevodno keramiko temnomodre barve. Nastanek polprevodne keramike med sintranjem je v prisotnosti tekoče faze odvisen od množine dopanta³, delnega tlaka kisika⁴ ter izhodne zrnastosti prahu².

V primeru, ko vsebuje dopirani barijev titanat kisikove vrzeli, ki so posledica žganja v redukcijski atmosferi, je nastanek potencialne pregrade na mejah med zrnici oviran. Te vrzeli v mreži barijevega titanata pospešijo volumsko difuzijo kisikovih ionov, adsorbiranih na površini mej med zrnici⁵, ter preprečujejo nastanek površinskih akceptorskih mest, potrebnih za nastanek potencialne pregrade.

Med pretirano rastjo zrn v prisotnosti tekoče faze nastane polprevodna oblika dopiranega barijevega ti-

tanata, pri kateri je koncentracija vrzeli minimalna. Taka oblika je relativno stabilna proti oksidaciji in je možna tvorba akceptorskih mest z adsorpcijo kisika.

Za pripravo polprevodne keramike s pozitivnim temperaturnim koeficientom električne upornosti je navadno potrebna koncentracija dopanta okoli 0,3 at.%, v primeru, ko ima izhodni prah barijevega titanata povprečno zrnastost okoli 1 μm , kar je značilno za $BaTiO_3$, ki je pripravljen po klasičnem postopku. Pri bolj finih prahovih se lahko ravnotežna koncentracija dopanta, ki še dopušča pretirano rast zrn in nastanek polprevodne faze med sintranjem, poveča tudi do 0,6 at.%².

Namen dela je sintetizirati fine prahove $BaTiO_3$ s hidrotermalno sintezo ter iz njih pripraviti polprevoden $BaTiO_3$ s povečano vsebnostjo dopanta in s pozitivnim koeficientom električne upornosti.

2 Eksperimentalno delo

Barijev titanat smo pripravili s hidrotermalno sintezo. Kot prekurzorje za pripravo $BaTiO_3$ smo uporabili $Ba(OH)_2$ (98%), $Ba(CH_3COO)_2$, $Ti(OC_2H_5)_4$ (vsi FLUKA) ter NH_4OH (25%), N_2H_5OH (51,8%) in $(CH_3)_4NOH$ (25%). Pripravili smo vodne raztopine $Ba(OH)_2$ oz. $Ba(CH_3COO)_2$ in etanolno raztopino $Ti(OC_2H_5)_4$ z določenim razmerjem koncentracije kationov proti določeni koncentraciji hidroksidnih ionov ob dodatku alkalnega medija. Raztopine smo zmešali in dobljene suspenzije označili s kraticami, podanimi v **tabeli 1**. Razmerje je bilo $Ba/Ti < 1$.

Suspenzijo smo avtoklavirali (avtoklav Parr, 250M, 4560) pri 150°C, 2h. Dobljeno suspenzijo smo vakuum-

¹ Sandra UREK, dipl.inž.
Institut Jožef Stefan
Jamova 39, 1000 Ljubljana

sko filtrirali, sprali z vročo vodo in absolutnim alkoholom. Prahove smo karakterizirali z rentgensko praškovo difrakcijo, pregledom s SEM, določitvijo specifične površine, TGA ter analizo razkrojnih produktov, nastalih med žganjem hidrotermalnih prahov BaTiO₃, z masno spektroskopijo.

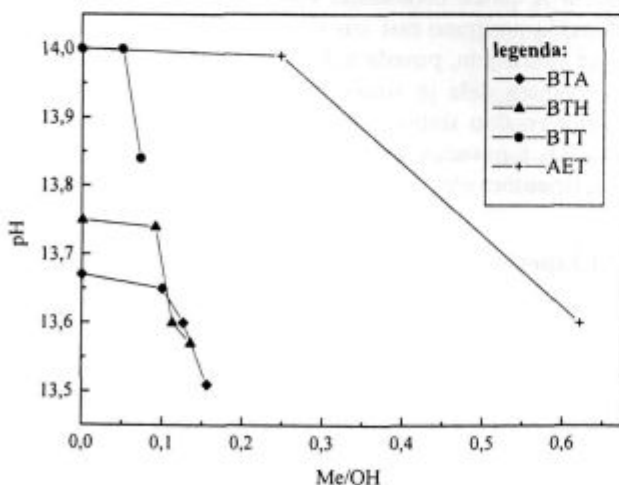
Tabela 1: Oznake izhodnih raztopin

oznaka	sestava	izhodne raztopine
BT		Ba(OH) ₂ + Ti(OC ₂ H ₅) ₄
BTA		Ba(OH) ₂ + Ti(OC ₂ H ₅) ₄ + NH ₄ OH
BTH		Ba(OH) ₂ + Ti(OC ₂ H ₅) ₄ + N ₂ H ₅ OH
BTT		Ba(OH) ₂ + Ti(OC ₂ H ₅) ₄ + (CH ₃) ₄ NOH
AET		Ba(CH ₃ COO) ₂ + Ti(OC ₂ H ₅) ₄ + (CH ₃) ₄ NOH

Stisnili smo tablete $\phi = 8$ mm, $h = 7$ mm ter izvedli dilatometrično analizo. Prahove BaTiO₃, ki so bili pripravljene iz Ba-acetata, smo dopirali z 0,9 at.% La. Dopirane in nedopirane prahove smo sintrali pri 1350°C, 2h na zraku ter ohladili do sobne temperature. Pri dopiranih vzorcih, ki so bili polprevodni, smo izmerili upornost v odvisnosti od temperature in impedančni spekter.

3 Rezultati in diskusija

Za pripravo BaTiO₃ s hidrotermalno sintezo, je pomembna pH-vrednost suspenzije med hidrotermalno sintezo. Nukleusi BaTiO₃, nastali med hidrotermalno sintezo, niso stabilni, če pH-vrednost ne presega 13⁶. Rast nukelusov iz prenasočene raztopine poteka z adsorpcijo ionov iz prenasočene raztopine, z aglomeracijo in rastjo večjih delcev na račun manjših (Ostwald ripening). Raztapljanje TiO₂ delcev pri hidrotermalnih razmerah je



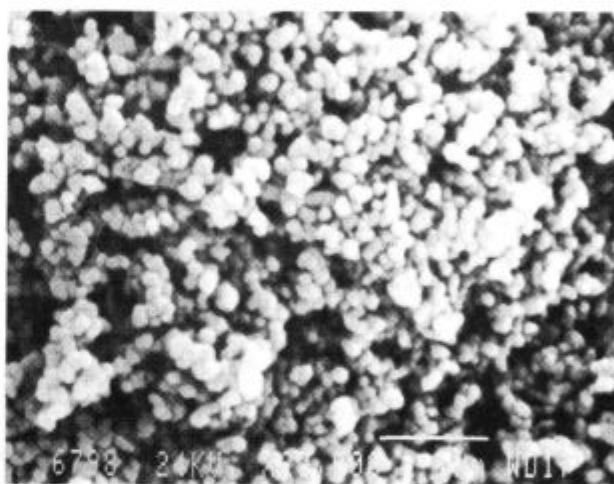
Slika 1: pH vrednost začetne suspenzije v odvisnosti od razmerja koncentracije kationov (Me/OH). Pri tem pomenijo Me katione Ba⁺, Ti⁴⁺ in OH hidroksilne ione uporabljenih hidroksidov (NH₄OH, N₂H₅OH, (CH₃)₄NOH)

Figure 1: Change in pH value with (Me/OH) ratio for suspensions prepared from Ba(OH)₂ + Ti(OC₂H₅)₄ + hydroxide (NH₄OH, N₂H₅OH, (CH₃)₄NOH), where (Me) is the total concentration of metal ions and OH is the concentration of hydroxyl ion

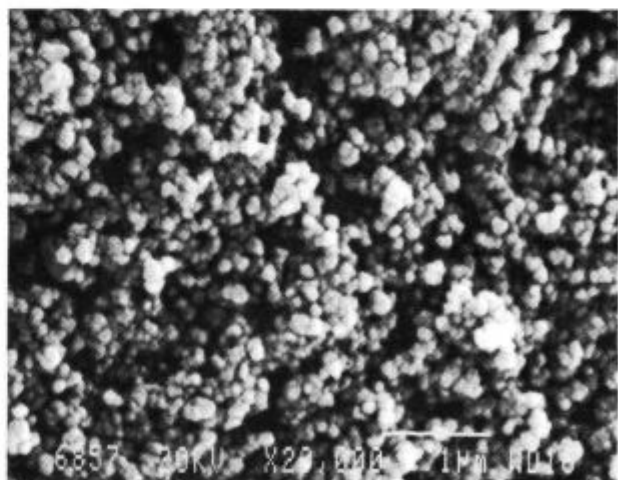
poleg ustrezne pH-vrednosti nasičene raztopine najpomembnejši faktor, ki določa uspešnost hidrotermalne sinteze. Na **sliki 1** je diagram, ki prikazuje odvisnost pH-vrednosti suspenzije od izračunanega razmerja molov dodanih kationov in anionov v suspenziji. Suspenzijam Ba-hidroksida in Ti-etoksida ter Ba-acetata in Ti-etoksida z molskim razmerjem Ba/Ti = 1 smo dodajali mole alkalnih medijev: NH₄OH, N₂H₅OH in (CH₃)₄NOH, ter izmerili vrednosti pH.

Vrednost pH suspenzije se bistveno ni spremenila po hidrotermalni sintezi. Na osnovi diagrama lahko ugotovimo, kakšna mora biti sestava suspenzije za doseg ustreznega pH reakcijske mešanice. Suspenzije, katerih pH je bil večji od 13,5, smo avtoklavirali pri temperaturi 150°C, 2h.

Slika 2 prikazuje morfologijo prahov, pripravljenih iz zmesi Ba(OH)₂ + Ti(OC₂H₅)₄ + (CH₃)₄NOH (BTT) ter Ba(CH₃COO)₂ + Ti(OC₂H₅)₄ + (CH₃)₄NOH (AET). V **tabeli 2** so najpomembnejše karakteristike prahov.



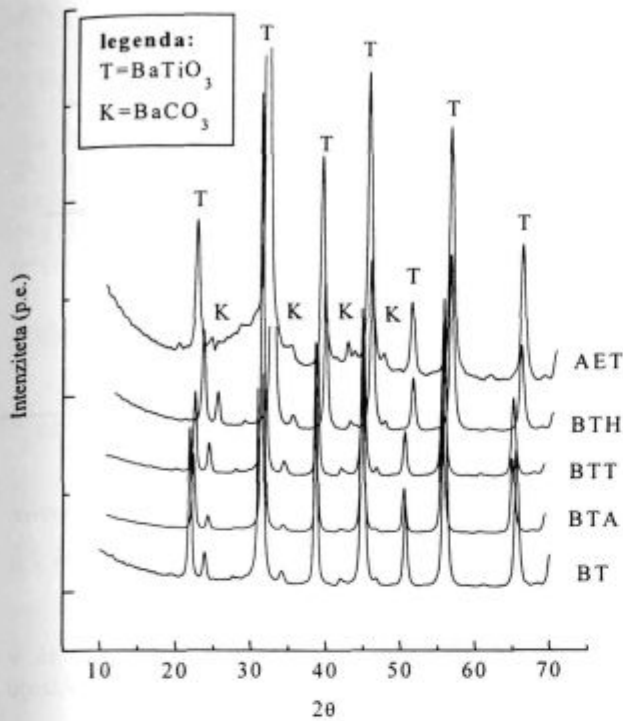
a)



b)

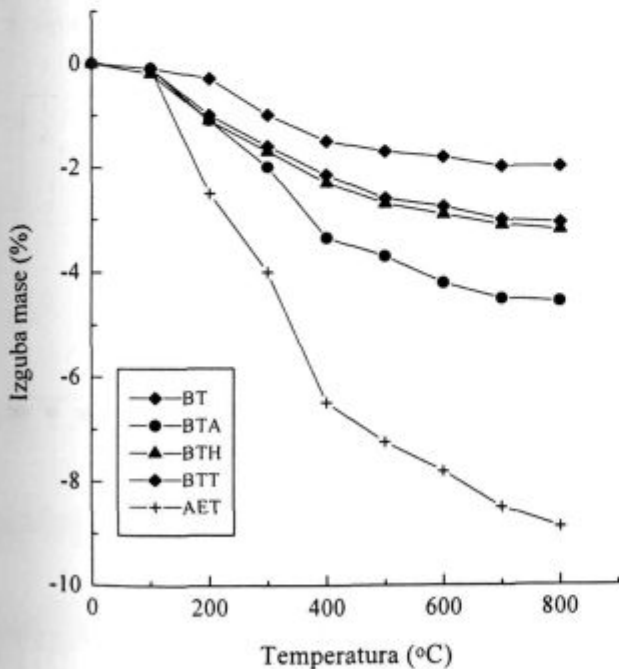
Slika 2: SEM-posnetki prahov, pripravljenih iz a) Ba(OH)₂ + Ti(OC₂H₅)₄ + (CH₃)₄NOH ter b) Ba(CH₃COO)₂ + Ti(OC₂H₅)₄ + (CH₃)₄NOH

Figure 2: Typical SEM image of BaTiO₃ powder prepared from a) Ba(OH)₂ + Ti(OC₂H₅)₄ + (CH₃)₄NOH and b) Ba(CH₃COO)₂ + Ti(OC₂H₅)₄ + (CH₃)₄NOH



Slika 3: Rentgenski praškovni difraktogram prahov, pripravljenih s hidrotermalno sintezo

Figure 3: X-ray powder diffraction patterns of nanosized BaTiO₃ powders, prepared from various hydroxides



Slika 4: Termogravimetrična analiza vzorcev na zraku

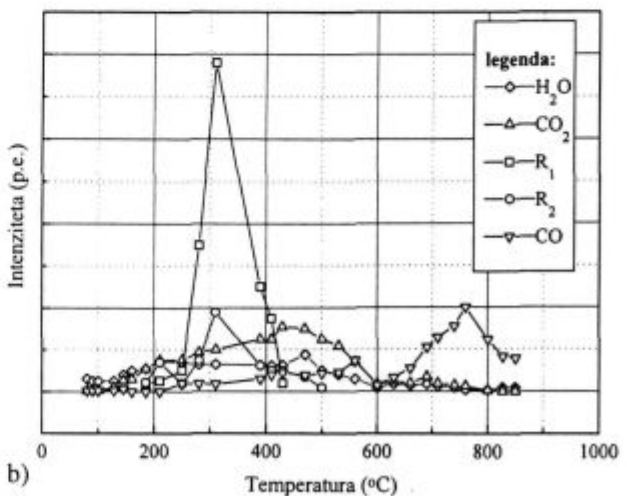
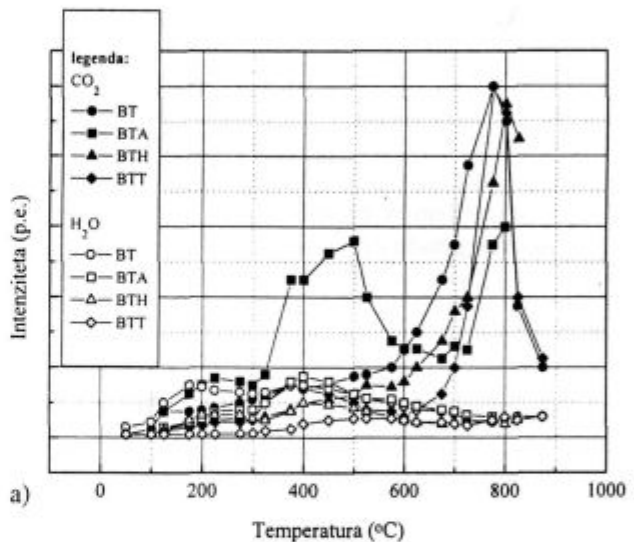
Figure 4: TG analyses of BaTiO₃ powders obtained by hydrothermal synthesis

Tabela 2: Specifična površina in povprečna velikost zrn prahov, pripravljenih s hidrotermalno sintezo

oznaka	specifična površina (m ² /g)	povprečna velikost zrn (nm)
BT	22	39
BTA	20	50
BTH	32	46
BTT	24	61
AET	159	8

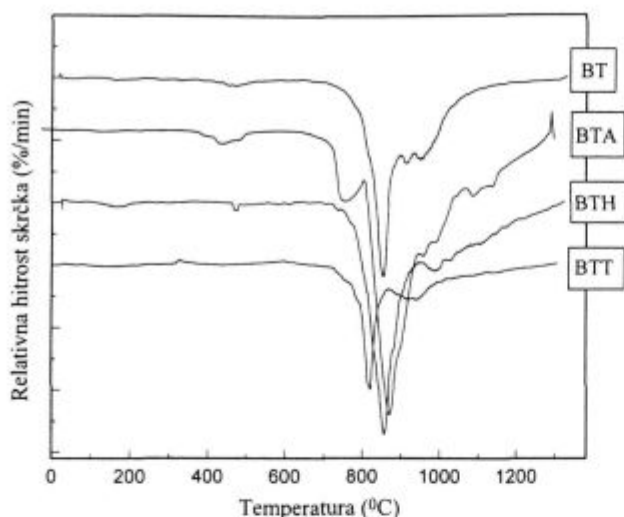
Rentgenski praškovni difraktogrami na **sliki 3** nam kažejo, da so prahovi kristalinični ter da vsebujejo BaCO₃. Vzorec AET vsebuje organske nečistoče, katerih prisotnost potrjuje analiza TG in masna spektroskopija.

Hidrotermalno pripravljene prahove smo analizirali s TGA, **slika 4**. Izgube mase sintetiziranih prahov se spreminjajo v odvisnosti od uporabljenega hidroksida med



Slika 5: Masna spektroskopija razkrojnih produktov prahov med segrevanjem do 800°C a) spektri prahov z oznako BT, BTA, BTH, BTT b) prahu AET

Figure 5: Mass spectra of various BaTiO₃ powders prepared from different precursors: a) samples BT, BTA, BTH, BTT and b) sample AET



Slika 6: Hitrost krčenja vzorcev, stisnjenih iz različnih prahov, v odvisnosti od temperature segrevanja na zraku

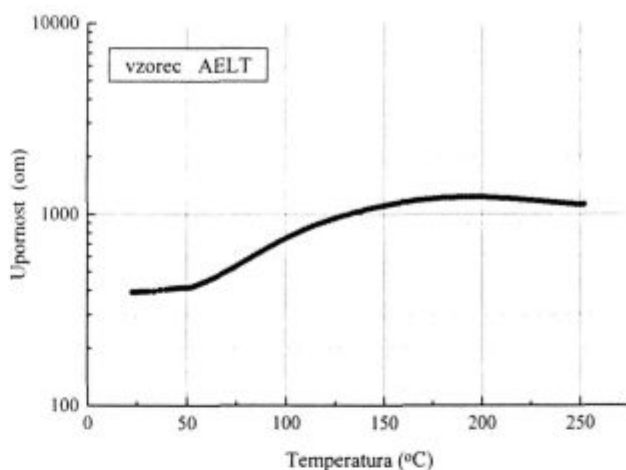
Figure 6: Shrinkage rate spectra samples

sintezo oz. od pH vrednosti suspenzije. Na **sliki 5a** so masni spektri prahov BT, BTA, BTH in BTT, ki kažejo, da je med razkrojnimi produkti največ CO_2 . To se ujema s podatki rentgenske praškovne analize, iz katere je razvidno, da je glavna nečistoča v hidrotermalno pripravljene BaTiO_3 iz Ba-hidroksida in Ti-etoksida ob dodatku različnih alkalnih medijev, BaCO_3 .

Relativno krčenje vzorcev med sintranjem je prikazano na **sliki 6**. Prahovi se začenejo zgoščevati že pri temperaturi 600-700°C. Prah, pripravljen s hidrotermalno sintezo suspenzije iz acetata, se vede drugače. Izguba mase je večja, temperatura, kjer dosega hitrost krčenja maksimum, je najvišja. Predvidevamo, da je to posledica prisotnosti stranskih produktov, ki se deponirajo na zrnih hidrotermalno pripravljene BaTiO_3 . Z masno spektroskopijo teh prahov (**slika 5b**) smo ugotovili, da so razkrojni produkti ogljikovi oksidi, voda in organski radikali.

Razkrojni produkt CO ima relativno močno intenziteto v celotnem temperaturnem področju, vendar leta posebno naraste pri okoli 800°C. Na osnovi tega sklepamo, da so meje obložene z razkrojnimi produkti z veliko vsebnostjo ogljika, ki pri višji temperaturi na zraku zgorijo. Produkti, s katerimi so površine zrn prekrite, ovirajo direktni kontakt med zrn in s tem zavrejo pričetek sintranja. Do intenzivnega zgoščevanja pride šele po polni oksidaciji in odstranitvi produktov iz površine zrn.

Prahe, pripravljene iz $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, smo uporabili za pripravo polprevodnega BaTiO_3 zaradi najmanjše izhodne zrnivosti. Pripravili smo zmes s prebitno sestavo $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, $x = 0,9$ at.% La v obliki $\text{La}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.



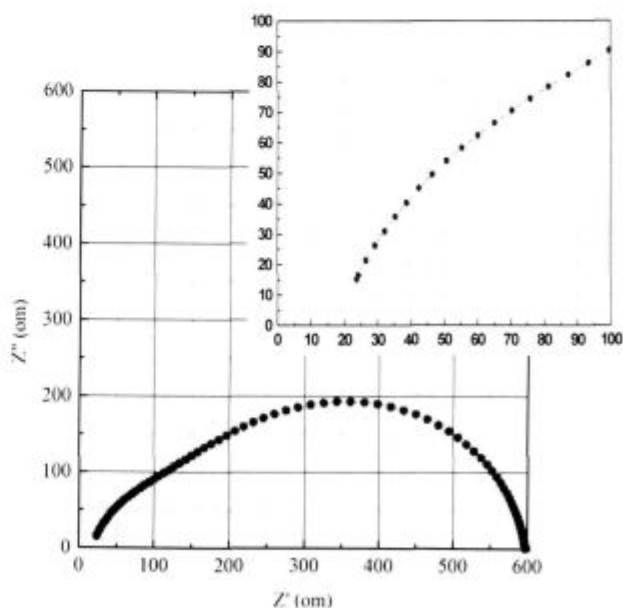
Slika 7: Temperaturna odvisnost električne upornosti vzorca, dopiranega z 0,9 at.% La

Figure 7: Resistivity vs. temperature of sample doped with 0,9 at.% La

Vzorce smo sintrali pri temperaturi 1350°C, 1h v dušiku ter ohlajali na zraku. Sintran vzorec izkazuje efekt PTCR (**slika 7**).

Sintranje pri nizkem parcialnem tlaku kisika ter sorazmerno majhna izhodna zrnivost prahu omogočata pretirano rast zrn, nastanek polprevodnega BaTiO_3 z relativno visoko vsebnostjo dopanta $x = 0,9$ at.%, kar je $1,41 \cdot 10^{20}$ donorjev v cm^3 BaTiO_3 .

Polprevodna zrna imajo relativno nizko hladno specifično upornost: $\rho = 5 \Omega\text{cm}$, kar je razvidno s **slike 8**. Na osnovi zveze $n_D = 1/e\mu\rho$, pri čemer pomenijo: e



Slika 8: Impedančni spekter vzorca BaTiO_3 , dopiranega z 0,9 at.% La, v odvisnosti od frekvence, s povečanim visokofrekvenčnim delom spektra

Figure 8: Impedance spectra of sample BaTiO_3 doped with 0,9 at.% La vs. frequency, with increased high frequency part of spectra

naboj elektrona ($1,6 \cdot 10^{-19}$ As), μ gibljivost elektrona ($1/2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) in n_D gostota prevodnih elektronov, nastalih z disociacijo dopanta $\text{La} \rightarrow \text{La}^{\bullet} + e$, smo ugotovili, da je n_D za dva velikostna reda manjši od nominalne koncentracije dopanta. Na osnovi tega rezultata lahko sklepamo, da se niso vgradili vsi dopanti v zrna BaTiO_3 med sintranjem oz. da je ustrezna koncentracija akceptorjev (V_{Ba}^{\bullet}) in (V_{Ti}^{\bullet}), nastalih med reoksidacijo, vezala del prevodnih elektronov.

4 Sklep

Hidrotermalna sinteza je primerna za pripravo nanokristaliničnih prahov BaTiO_3 .

Prahovi pripravljene iz Ba-hidroksida, Ti-etoksida in različnih alkalnih medijev dajo nanokristalinični BaTiO_3 , vendar je specifična površina teh prahov manjša od površine prahu, pripravljenega iz Ba-acetata, Ti-etoksida in $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$. Prahovi z oznako BT, BTA, BTH in BTT vsebujejo BaCO_3 , ki med sintranjem preprečuje nastanek zelene mikrostrukture.

Prahovi, pripravljene iz Ba-acetata, Ti-etoksida in $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$, imajo veliko specifično površino, kar omogoča vgradnjo 0,9 at.% dopanta med sintranjem. Specifična električna upornost zrn dopiranega BaTiO_3 je $5 \Omega\text{cm}$. Koncentracija prevodnih elektronov je manjša od nominalne koncentracije dopanta, kar kaže na povečano koncentracijo elektronskih vrzeli (V_{Ba}^{\bullet}), (V_{Ti}^{\bullet}) v dopiranih zrnih.

5 Literatura

- ¹W. J. Dawson, Hydrothermal Synthesis of Advanced Powders, *Am. Cer. Soc. Bull.*, 67, 1988, 19, 1673-78
- ²M. Drogenik, Initial Specific Surface and Grain Growth in Donor Doped Barium Titanate, *J. Am. Cer. Soc.*, 73, 1990, 6, 1587-92
- ³W. Heywang, Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate, *J. Am. Cer. Soc.*, 47, 1964, 10, 484-490
- ⁴M. Drogenik, Oxygen Partial Pressure and Grain Growth in Donor Doped BaTiO_3 , *J. Am. Cer. Soc.*, 70, 1987, 5, ???-???
- ⁵A. B. Alles, V. R. W. Amarakoon, V. L. Burdick, Positive Temperature Coefficient of Resistivity Effect in Undoped Atmospherically Reduced Barium Titanate, *J. Am. Cer. Soc.*, 72, 1989, 1, 148-51
- ⁶D. Hennings, G. Rosenstein, H. Schreinmayer, Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate from Barium-Titanate Acetate precursors, *J. Eur. Cer. Soc.*, 8, 1991, 107-115