

with pH-potentiometry technique. There were calculated spectrochemical increments of nitrogen and oxygen atoms of donor groups in Dq values on the base of visible electronic spectra data.

1. Williams D. R. An introduction to bioinorganic chemistry. - Springfield, Illinois: Charles C. Thomas Publ., 1976.
2. Mildvan A. Cohn M. // J. Biol. Chem. - 1966.-241. -P. 143—147.
3. Sigel H. //Coordination Chemistry-20 / Ed by D. Banerjia - Oxford: Pergamon Press; 1980. -P. 27-45.
4. Metal ions in biological systems /Ed by H. Sigel. - New York etc.: Marcell Dekker Inc., 1973. - V. 2.
5. Яцимирский К. Б., Манорик П. А., Давиденко Н. К. и др. //Докл. АН СССР. - 1984. -279. -С. 654—658.
6. Яцимирский К. Б., Манорик П. А., Давиденко Н. К. и др. //Координац. химия. - 1988. -14. -С. 311—319.
7. Sigel H., Priejs B. //Inorg. Chem. Acta. - 1981.-56. № 1. -P. 45—49.
8. Sigel H., Martin R. B. //Chem. Rev. - 1982. -82. -P. 385—426.
9. Менлер Д. Биохимия. -М.: Мир, 1980. - Т. 1—3.
10. Sayce I. G. //Talanta. - 1968. -15, № 12. -P. 1397—1411.
11. Perrin D. D., Sayce I. G. //Ibid. - 1967. -14, № 7. -P. 833—842.
12. Lever A. P. P. Inorganic Electronic Spectroscopy. -Amsterdam etc.: Elsevier, 1964.
13. Lever A. B. P., Paoletti P., Fabrizzi L. //Inorg. Chem. - 1979. -18. -P. 1979.
14. Bartecki A., Staszak M. //Materials Science. - 1985. -11. -P. 3—8.
15. Walmsley F., Walmsley J. A. J. //J. Inorg. Nucl. Chem. - 1979. -41, № 12. -P. 1711—1718.
16. Шевченко Ю. //., Давиденко Н. К., Манорик П. А. и др. //Журн. неорган. химии. - 1977. -22. -С. 417—421.
17. Brubaker G. R., Bush D. H. //Inorg. Chem. - 1966.-5. -P. 2110—2115.
18. Billo E. J. //J. Inorg. Nucl. Chem. Lett. - 1974. -10, № 8.- P. 613—617.
19. Sigel H., Naumann C. F., Priejs B. et. al //Inorg. Chem. - 1977. 16, № 4. -P. 790—796.
20. Маришелл Э. Биофизическая химия. -М.: Мир, 1981. -Т. 1.
21. Kaneda A, Martell A. E. // J. Coord. Chem. - 1975. -4. - P. 137—151.
22. Эйхгорн Г. Неорганическая биохимия. -М.: Мир, 1978. - Т. 1.
23. Манорик П. А. Разнолигандные биokoординационные соединения металлов в химии, биологии, медицине. -Киев: Наук. думка, 1991.

Ин-т физ. химии НАН Украины, Киев

Поступила 24.06.93

УДК 621.315.592

А. Г. Белоус, О. З. Янчевский, О. И. Вьюнов

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 НА СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО $BaTiO_3$

Показано, что введение сложной добавки на основе Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 в полупроводниковый $BaTiO_3$ усиливает варисторный эффект и расширяет температурный интервал восстановления позисторной керамики, дано объяснение наблюдаемым результатам.

Известно [1] что добавка редкоземельных элементов в титанат бария приводит к уменьшению удельного сопротивления, которое достигает значения 10^{-1} — 10^4 Ом·м, совпадая с удельным сопротивлением обычных полупроводников. Такие материалы характеризуются высоким положительным температурным коэффициентом сопротивления выше температуры фазового перехода (позисторные свойства). Получение позисторной керамики на основе титаната бария, обладающей значительным положительным температурным коэффициентом сопротивления, является сложной научно-технической задачей. Основными химическими реакциями, ответственными за появление полупроводниковых и позисторных свойств, являются реакции восстановления при высокотемпературном синтезе и окисления при охлаждении.

© А. Г. Белоус, О. З. Янчевский, О. И. Вьюнов, 1995

дении. Температурная область формирования полупроводниковых свойств определяется присутствием жидкой фазы и температурой ее появления, наличием и составом титаносодержащих примесных фаз, а также температурой образования LnTiO_3 (титанатов редкоземельных элементов—доноров) [2].

Следует также отметить, что при соотношении $\text{Ti}^{4+}/\text{Ba}^{2+} < 1$ в титанате бария происходит сегрегация на поверхности зерен шихты ортитаната бария (Ba_2TiO_4), который резко меняет кинетические свойства [2]. Фаза Ba_2TiO_4 на поверхности зерен может образовываться и при соотношении $\text{Ti}^{4+}/\text{Ba}^{2+} = 1$ [3]. Ортитанат бария не восстанавливается в условиях эксперимента. Кроме того, Ba_2TiO_4 препятствует спеканию материала.

При соотношении $\text{Ti}^{4+}/\text{Ba}^{2+} > 1$ на поверхности зерен образуется гексавариевый гептадекатитанат $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ [4], который хорошо восстанавливается при температурах более низких, чем требуются для восстановления метатитаната бария BaTiO_3 [5]. Следовательно, эта фаза определяет степень восстановления керамики при низких температурах.

В работе [6] исследовалось влияние сложной примеси (AST), которая включает Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 . Показано, что введение AST улучшает проводимость промышленного BaTiO_3 , чего нельзя было достичь, используя известные донорные добавки, например La_2O_3 , Bi_2O_3 . Авторы объясняют это тем, что сложная добавка AST сорбирует вредные примеси, содержащиеся в промышленном сырье, тем самым способствует возникновению полупроводниковых свойств в BaTiO_3 . Выбор определенного соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{TiO}_2$ и концентрации добавки основывался на обеспечении стабильности свойств, что, в свою очередь, связано с микроструктурой синтезированной керамики. В том случае, когда образцы имели одинаковые и малые зерна, разброс удельного сопротивления был минимальным. Было показано [6], что при концентрации AST в пределах 1.6—2.8 % (мол.) наблюдается сильный рост зерен в керамике (до 50—100 мкм), при концентрации 3—7% (мол.) AST рост замедляется, а при больших концентрациях (свыше 8 % (мол.)) зерна опять растут. В работе [6] также указывается, что примесь AST не дала желаемого результата при синтезе BaTiO_3 оксалатным методом. В то же время в работе [6] не говорится о наличии донорной примеси и ее концентрации, о влиянии AST на свойства полупроводникового BaTiO_3 при синтезе из химически чистых реактивов. Отсутствуют данные и о влиянии AST на свойства позисторной керамики в сильных электрических полях.

Поэтому целью данной работы было выяснение влияния сложной добавки Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 на электрофизические свойства полупроводникового титаната бария, полученного из химически чистых реактивов.

В качестве исходных реагентов для синтеза использовались соли и оксиды металлов марки "ос. ч.". Температура синтеза определялась количеством свободного оксида бария в получаемой шихте: после первой термообработки его концентрация не должна превышать 1 %. Образовавшийся BaTiO_3 смешивали с органической связкой, прессовали в диски диаметром 10 мм и толщиной 3 мм, после чего спекали при высокой температуре. Активное восстановление титана служило критерием выбора температуры спекания, а используемая скорость охлаждения обеспечивала окисление только границ зерен. Идентификацию получаемых продуктов осуществляли рентгенографическим методом по дифрактограммам порошков, снятых на установке ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). В качестве электродов использовали химически нанесенный никель. Измерения электрофизических свойств проводили в широком интервале температур и напряженностей электрического поля. Размеры кристаллитов керамики определяли на рентгеновском микроанализаторе "JCSA Super probe-733" (JEOL, Япония).

Исследованные позисторные материалы могут быть разделены на две группы: материалы на основе твердого раствора титаната бария и титанатов

редкоземельных элементов с эквимолярным соотношением ионов в катионных подрешетках ($Ti/(Ba+Ln)=1$, где $Ln—Y$ или редкоземельные элементы), содержащие различное количество сложной добавки AST (3, 7, 11 % (мол.)); материалы, имеющие равное количество сложной добавки AST (7% (мол.)) и отличающиеся содержанием редкоземельных элементов, а также наличием небольшого избытка TiO_2 ($Ti/(Ba+Ln)=1.04$).

Параллельно исследовались свойства полупроводникового титаната бария без избытка оксида титана ($Ti/(Ba+Ln)=1$) и с избытком ($Ti/(Ba+Ln)=1.04$), в который примесь AST не вводилась (составы 1,5). В этом случае зависимости сопротивления материалов от температуры отличаются мало (рис. 1, а). Это указывает на то, что сопротивление керамики в основном определяется степенью восстановления фазы $BaTiO_3$, при этом окисление границ зерен слабо зависит от соотношения $Ti/Ba+Ln$.

На рис. 1, а представлены температурные зависимости удельного сопротивления керамических материалов с фиксированной концентрацией донорной добавки и $Ti^{4+}/Ba^{2+}=1$, отличающиеся количеством вводимого AST. Увеличение концентрации добавки AST приводит к росту сопротивления образцов, при этом уменьшается отношение p_{max}/p_{min} , где p_{max} и p_{min} — удельное сопротивление в точке максимума и минимума характеристики $p(T)$ соответственно. Данная закономерность объясняется тем, что образующаяся при введении AST жидкая фаза [6] затрудняет восстановление метатитаната бария при высокотемпературном обжиге.

Сравнивая свойства керамики с различным количеством донорной добавки при содержании AST 7% (мол.) (рис. 1, б), можно отметить, что в интервале РЗЭ 0.2...0.4 % (мол.) наблюдается значительное понижение сопротивления (составы 6,7), связанное с увеличением концентрации носителей заряда. Дальнейшее увеличение количества РЗЭ резко снижает сопротивление в параэлектрической области температур, что, вероятно, обусловлено замедлением процесса окисления при охлаждении керамики.

Свойства полупроводникового $BaTiO_3$, в который вводилась добавка AST, существенно зависят от соотношения Ti^{4+}/Ba^{2+} . В случае одинаковой концентрации донора и AST (составы 3,6) керамика имеет более низкое удельное сопротивление при небольшом избытке оксида титана

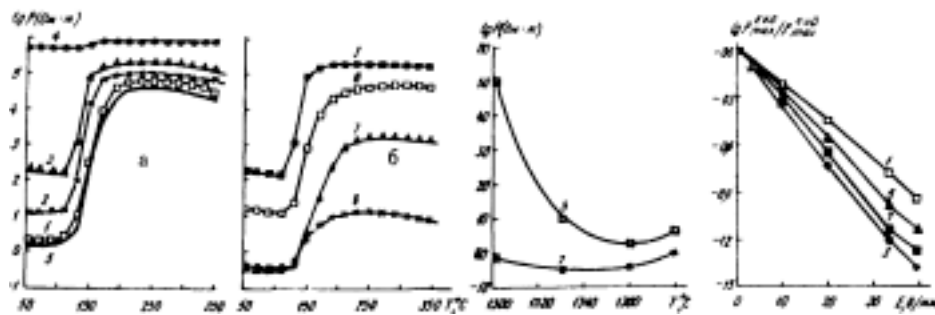


Рис. 1. Зависимости удельного сопротивления от температуры полупроводниковых материалов состава: 1— $Ba_{0.998}Y_{0.002}TiO_3$, 2— $Ba_{0.998}Y_{0.002}TiO_3 + 3\%AST$, 3— $Ba_{0.998}Y_{0.002}TiO_3 + 7\%AST$, 4— $Ba_{0.998}Y_{0.002}TiO_3 + 11\%AST$, 5 — $Ba_{0.998}Y_{0.002}Ti_{1.04}O_3$, 6— $Ba_{0.998}Y_{0.002}Ti_{1.04}O_3 + 7\%AST$, 7— $Ba_{0.996}Y_{0.004}Ti_{1.04}O_3 + 7\%AST$, 8— $Ba_{0.988}Y_{0.012}Ti_{1.04}O_3 + 7\%AST$.

Рис. 2. Зависимости минимума удельного сопротивления $p(T)$ от температуры материалов состава: 5— $Ba_{0.998}Y_{0.002}Ti_{1.04}O_3$, 7— $Ba_{0.996}Y_{0.004}Ti_{1.04}O_3 + 7\%AST$.

Рис. 3. Снижение удельного сопротивления в точке максимума $p(T)$ в зависимости от напряженности приложенного поля материала состава: 1— $Ba_{0.998}Y_{0.002}TiO_3$, 3— $Ba_{0.998}Y_{0.002}TiO_3 + 7\%AST$, 5— $Ba_{0.998}Y_{0.002}Ti_{1.04}O_3$, 7— $Ba_{0.996}Y_{0.004}Ti_{1.04}O_3 + 7\%AST$.

$Ti^{4+}/Ba^{2+}=1.04$ (рис. 1, а), который приводит к образованию фазы $Ba_6Ti_{17}O_{40}$. Гексабариевый гептадекатитанат способствует восстановлению керамики в более мягких условиях.



Рис. 4. Микрофотографии сколов керамик состава: 1 — $Ba_{0.998}Y_{0.002}Ti_1O_3$, 3 — $Ba_{0.998}Y_{0.002}Ti_1O_3 + 7\%AST$ (x400).

Образующаяся при введении AST жидкая фаза способствует расширению интервала восстановления (рис. 2), позволяет снизить температуру спекания керамики на $50—70$ градусов. Введение больших концентраций AST приводит к росту зерен (рис. 4), усиливает варисторный эффект (рис. 3). Таким образом, при введении AST в легированный $BaTiO_3$, синтезированный из материалов марки "ос. ч.", наблюдаются следующие закономерности. При условии $Ti^{4+}/Ba^{2+}=1$ введение AST на втором этапе синтеза препятствует восстановлению титаната бария, что приводит к значительному повышению сопротивления. При небольшом избытке оксида титана ($Ti^{4+}/Ba^{2+}=1.04$) введение AST способствует восстановлению титаната бария. Большие концентрации донора и AST препятствуют окислению при охлаждении, что обуславливает относительно небольшое изменение сопротивления вблизи точки Кюри. Это объясняется ростом кристаллитов и значительным количеством стеклофазы. Введение AST приводит к значительному варисторному эффекту, который обусловлен ростом кристаллитов.

Температурный интервал восстановления расширяется при введении AST из-за появления низкотемпературной жидкой фазы.

РЕЗЮМЕ. Показано, що при введенні складної домішки на основі Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 в напівпровідниковий $BaTiO_3$, посилюється варисторний ефект і збільшується температурний інтервал відновлення позисторної кераміки; дається пояснення одержаним результатам.

SUMMARY. The increasing of varistor effect and of temperature interval needed for ceramic reduction was observed when semiconductive $BaTiO_3$ was doped by Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 . Explanation of the results was given.

1. Полупроводники на основе титаната бария /Пер. с япон. И. Б. Реута. — М., Энергоиздат, 1982.
2. Лейкина Б. Б., Костиков Ю. Л., Олекс А. О. //Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1989.-25. № 2. -С. 325—327.
3. Квантов М. Л., Тарабанов Г. А. / Там же. - 1991.-27, № 11. -С. 2402—2405.
4. Inrig H. //Phys. status solidy (a). -1978.-47, № 2. -Р. 437—444.
5. Великая Н. П., Квантов М. Л., Рубальский Г. Д., Ярмаркой В. И. //Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1986.-22, № 3. -С. 519.
6. Matsuo Y., Fujimura M., Sasaci H., Nagase K., Hayakawa S. //Amer. Ceram. Soc. Bull. -1968.-47, № 3. -Р. 292—297.

Ин-т общ. и неорган. химии НАН Украины, Киев

Поступила 11.06.93