

УДК 621.315.592:54-185

Л. Л. Коваленко, О. И. Вьюнов,
Б. С. Хоменко, О. З. Янчевский, А. Г. Белоус**ВЛИЯНИЕ TiB_2 , TiC , TiN НА ОБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА
ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ТИТАНАТА БАРИЯ**

Методами термогравиметрического и рентгенофазового анализов, электронной микроскопии исследованы физико-химические свойства полупроводникового $BaTiO_3$, легированного добавками TiB_2 , TiC , TiN . При введении указанных добавок образуются соединения, которые влияют на окислительно-восстановительные реакции, протекающие при синтезе керамики $(BaY)TiO_3$, и позволяют расширить температурный интервал восстановления.

Полупроводниковую позисторную керамику на основе титаната бария с заданными электрическими характеристиками получают обжигом в окислительной среде при гетеровалентном легировании. Наряду с примесями, выполняющими роль доноров, в позисторную керамику вводят минерализаторы, которые должны обеспечивать формирование однородной микроструктуры, снижение температуры спекания керамики, способствовать восстановлению керамики при высокотемпературном спекании, препятствовать глубокому окислению зерен, улучшить воспроизводимость свойств. В качестве минерализатора могут использоваться бескислородные соединения, которые при обжиге взаимодействуют с кислородом, ускоряя процесс восстановления. При выборе минерализатора следует также учитывать возможность его взаимодействия с $BaTiO_3$ или с продуктами его восстановления с образованием легкоплавкой жидкой фазы, способной замедлять процесс окисления зерен.

В качестве бескислородного минерализатора для введения в керамику $(BaY)TiO_3$ используют Si_3N_4 [1–3], соединения бора [1], титана [3–5]. Согласно [2], добавление нитрида кремния приводит к образованию слабовосстановительной среды и легкоплавких соединений, которые способствуют снижению удельного сопротивления и расширению температурного интервала спекания полупроводниковой керамики. В присутствии соединений бора температура обжига сдвигалась в область более низких температур, что, по мнению авторов [1], обусловлено образованием в процессе обжига борсодержащей низкотемпературной эвтектической смеси и спеканием в присутствии жидкой фазы. Материал, содержащий добавку нитрида титана, характеризуется повышенной воспроизводимостью [3]. Однако влияние бескислородных соединений титана на свойства полупроводниковой позисторной керамики в литературе изучено недостаточно.

Цель данной работы — выяснить характер воздействия добавок TiB_2 , TiC , TiN на процесс синтеза и электрофизические свойства полупроводниковой керамики на основе титаната бария.

В качестве исходных реагентов для синтеза шихты использовали $BaCO_3$ марки "ос. ч. 7–4", TiO_2 "ос. ч. 9–2", Y_2O_3 "ос. ч.". Температура синтеза выбиралась так, чтобы после первой термообработки концентрация свободного оксида бария в шихте не превышала 1 %. В шихту перед второй термообработкой на стадии мокрого помола наряду с SiO_2 вводили TiB_2 , TiC , TiN марки "х. ч." в количестве 0.1–0.7 % (мол.). В качестве этанола использовали керамику с добавкой SiO_2 . Образцы в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 3 мм формовали полусухим способом с органической связкой. Спекание проводили

© Л. Л. Коваленко, О. И. Вьюнов, Б. С. Хоменко, О. З. Янчевский, А. Г. Белоус, 1998

на воздухе в интервале температур 1300–1400 °С. Омический контакт с керамикой обеспечивали нанесением алюминиевых электродов. Фазовые превращения, наблюдаемые при нагревании TiB_2 , TiC , TiN и синтезе полупроводникового титаната бария, изучали методом термогравиметрии на приборе типа Q-1000 ОД-102, скорость нагрева 10 град/мин. Прокаленные при фиксированной температуре в течение 2 ч образцы идентифицировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-УМ (излучение $\text{CuK}\alpha$). Электрофизические свойства измеряли в широком интервале температур и напряженностей электрического поля.

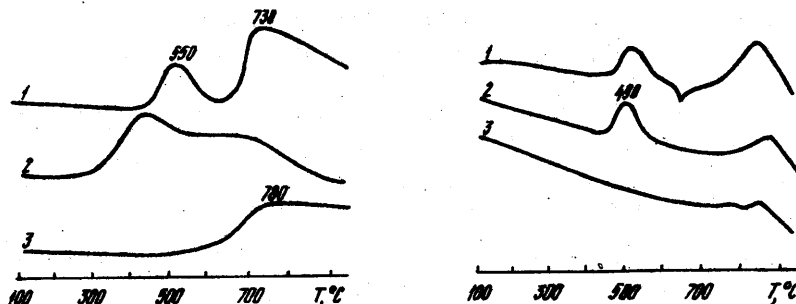


Рис. 1. Термограммы (ДТА) соединений TiB_2 (1), TiC (2), TiN (3).

Рис. 2. Термограммы (ДТА) систем $(\text{BaY})\text{TiO}_3\text{--TiB}_2$ (1), $(\text{BaY})\text{TiO}_3\text{--TiC}$ (2), $(\text{BaY})\text{TiO}_3\text{--TiN}$ (3).

Результаты дифференциально-термического и рентгенофазового анализов фазовых превращений при окислении добавок TiB_2 , TiC , TiN представлены на рис. 1 и в табл. 1. При нагревании диборида титана (TiB_2) в интервале температур 20...1000 °С наблюдается экзоэффект при 550 °С (рис. 1), вызванный образованием анатазной модификации оксида титана (IV) и оксидов бора (B_2O_3 , B_2O_2). Реакции протекают в соответствии с уравнением [6, 7]:



Методом РФА (табл. 1) фазы оксидов бора не обнаружены, так как при данной температуре они расплавлены [8]. При 640 °С фиксируется смесь анатазной и рутильной модификации TiO_2 . На термограмме присутствует второй экзоэффект при 730 °С, вызванный взаимодействием низшего оксида бора B_2O_2 и TiO_2 с образованием бората титана [9]:

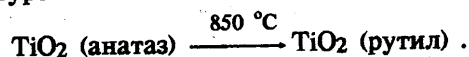


Таблица 1

Фазовые превращения, наблюдаемые при нагревании TiB_2 , TiC , TiN в воздушной атмосфере ($\tau = 2$ ч)

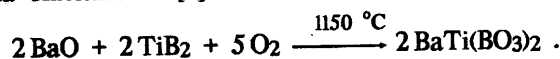
T, °C	Фазовый состав		
	TiB_2	TiC	TiN
300	TiB_2	TiC	TiN
500	TiB_2	TiC , TiO_2 (анатаз), TiO_2 (рутил) следы	TiN
640	TiB_2 , TiO_2 (анатаз), TiO_2 (рутил) следы	TiO_2 (анатаз), TiO_2 (рутил) следы	TiN
800	TiO_2 (анатаз) следы, TiB_2 , TiO_2 (рутил)	TiO_2 (анатаз) следы, TiO_2 (рутил), Ti_2O_3	TiO_2 (рутил), Ti_2O_3
1300	TiB_2 , TiO_2 (рутил), TiBO_3	TiO_2 (рутил)	TiO_2 (рутил)
1360	TiB_2 , TiO_2 (рутил), Ti_3O_5	TiO_2 (рутил)	TiO_2 (рутил)

При температуре выше 850 °С анатаз полностью переходит в рутил:

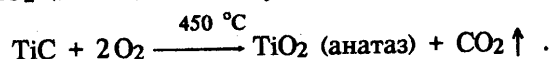


При температурах выше 1300 °С обнаружена фаза Ti_3O_5 , возникшая в результате разложения бората титана с образованием ряда промежуточных продуктов [9, 10].

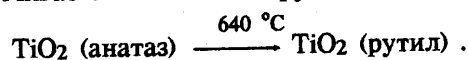
Результаты фазовых превращений в системе $(\text{BaY})\text{TiO}_3\text{—TiB}_2$ представлены на рис. 2 и в табл. 2. В указанной системе диборид титана реагирует с BaO , образуя $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$, и лишь незначительная часть добавляемого диборида титана окисляется [8]:



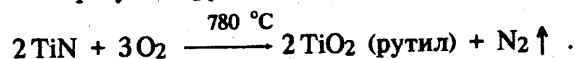
При нагревании TiC наблюдается экзотический эффект при 450 °С, вызванный образованием TiO_2 (анатаз) с последующим его переходом в рутил [11]:



Исследование фазовых превращений в системе $\text{BaYTlO}_3\text{—TiC}$ показало, что карбид титана окисляется при 480 °С до TiO_2 (анатаз). При повышении температуры увеличивается количество рутильной модификации (табл. 2):



Соединение TiN окисляется при относительно высоких температурах (780 °С), при этом образуется рутильная модификация оксида титана [10]:



Из-за высокой температуры окисления TiN [8, 10] анатазная фаза TiO_2 не фиксируется. Исследуемые образцы содержат рутильную модификацию, и при повышении температуры содержание TiO_2 (рутил) увеличивается (табл. 1).

В системе $(\text{BaY})\text{TiO}_3\text{—TiN}$ при температуре выше 800 °С содержание TiO_2 (рутил) увеличивается.

Во всех исследуемых случаях при спекании керамики $(\text{BaY})\text{TiO}_3$ с добавками TiB_2 , TiC , TiN в воздушной атмосфере возникает слабовосстановительная среда внутри образцов. Кроме того, образуется избыток TiO_2 и формируется жидкая фаза в межзеренном пространстве. Это приводит к улучшению процесса спекания и к расширению температурного интервала восстановления.

Т а б л и ц а 2

Фазовые превращения, наблюдаемые при нагревании систем $(\text{BaY})\text{TiO}_3\text{—TiB}_2$, $(\text{BaY})\text{TiO}_3\text{—TiC}$, $(\text{BaY})\text{TiO}_3\text{—TiN}$ в воздушной атмосфере ($\tau = 2\text{ ч}$)

T, °C	Фазовый состав *		
	$(\text{BaY})\text{TiO}_3\text{—TiB}_2$	$(\text{BaY})\text{TiO}_3\text{—TiC}$	$(\text{BaY})\text{TiO}_3\text{—TiN}$
20	TiB_2 , BaTiO_3	TiC , BaTiO_3	TiN , BaTiO_3
350	TiB_2 , BaTiO_3	TiC , BaTiO_3	TiN , BaTiO_3
500	TiB_2 , BaTiO_3 , TiO_2 (анатаз) следы, TiO_2 (рутил)	TiC , BaTiO_3 , TiO_2 (анатаз) следы, TiO_2 (рутил)	TiN , BaTiO_3
800	TiB_2 следы, BaTiO_3 , TiO_2 (анатаз), TiO_2 (рутил)	BaTiO_3 , TiO_2 (анатаз), TiO_2 (рутил)	TiN следы, BaTiO_3 , TiO_2 (рутил)
1150	BaTiO_3 , TiO_2 (рутил), $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$	BaTiO_3 , TiO_2 (рутил)	BaTiO_3 , TiO_2 (рутил)
1360	BaTiO_3	BaTiO_3	BaTiO_3

* Иттрий не обнаружен по результатам рентгенофазового анализа.

Зависимости удельного сопротивления полупроводниковой керамики на основе титаната бария от концентрации TiB_2 , TiC , TiN приведены на рис. 3. При малых концентрациях добавок удельное сопротивление снижается, что можно объяснить образованием слабовосстановительной атмосферы

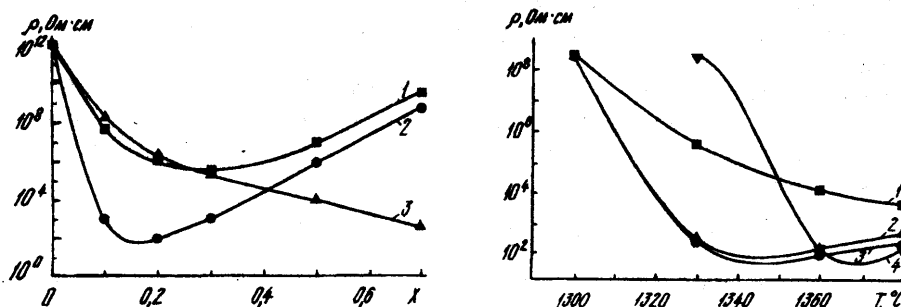


Рис. 3. Концентрационная зависимость удельного сопротивления полупроводниковой керамики BaTiO_3 с добавками TiB_2 (1), TiC (2), TiN (3) ($T_{\text{спек}} = 1330^\circ\text{C}$).

Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления ($\rho_{20^\circ\text{C}}$) от температуры спекания полупроводниковой керамики BaTiO_3 с добавками, % (мол.): 0,3 TiB_2 (1), 0,1 TiC (2), 0,7 TiN (3), 2 SiO_2 (4).

и жидкой фазы, препятствующей окислению при охлаждении. При содержании TiB_2 , TiC , TiN в количестве 0,3, 0,7 % (мол.) соответственно наблюдаются минимумы удельного сопротивления. С дальнейшим ростом концентрации добавок в образцах увеличивается содержание сверхстехиометрического TiO_2 , что приводит к повышению сопротивления [12]. Отличия в концентрациях, при которых наблюдается минимум удельного сопротивления, можно объяснить различным характером окисления добавок, а в случае TiB_2 — наряду с процессами окисления образованием легкоплавкого соединения $\text{BaTi(BO}_3)_2$.

Введение бескислородных добавок титана приводит к расширению температурного интервала, в котором образуются полупроводниковые свойства. Подобные результаты были получены в работе [13] при введении добавки углерода, приводящей к образованию слабовосстановительной атмосферы. Керамика с добавкой SiO_2 , которая часто используется при изготовлении позисторов, обладает оптимумом свойств при температуре спекания 1360°C (рис. 4). Введение добавок TiB_2 , TiC , TiN снижает температуру спекания до 1330°C , при этом в материалах с введенными карбидом и нитридом титана удельное сопротивление остается близким к сопротивлению керамики с добавкой SiO_2 (рис. 4). Повышение сопротивления полупроводниковой керамики с TiB_2 можно объяснить образованием соединений бора.

На рис. 5 представлены температурные зависимости удельного сопротивления керамических материалов с добавками TiB_2 , TiC , TiN (обжиг при 1330°C) и образца с добавкой SiO_2 (обжиг при 1360°C). Введенные TiC , TiN увеличивают отношение значений максимального сопротивления к минимальному ($\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$). Анализ зависимости нормированного удельного сопротивления от напряженности электрического поля для образцов с концентрациями добавок, при которых удельное сопротивление минимально (рис. 6), показывает, что удельное сопротивление керамики с добавками TiB_2 , TiC , TiN в меньшей степени зависит от величины напряженности электрического поля по сравнению с образцами с SiO_2 при 1360°C .

Таким образом, при введении TiB_2 , TiC , TiN в полупроводниковый титанат бария наблюдаются следующие закономерности. Введение добавки TiB_2 в полупроводниковый титанат бария приводит к образованию при спекании слабовосстановительной атмосферы внутри керамики, фаз TiO_2 и $\text{BaTi(BO}_3)_2$. При этом расширяется температурный интервал восстановления,

уменьшается величина варисторного эффекта, повышается сопротивление образцов. Введение в титанат бария добавок TiC, TiN способствует образованию при спекании фазы TiO_2 и слабовосстановительной атмосферы внутри керамики. Это приводит к расширению температурного интервала восстановления, увеличению отношения $\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$ и уменьшению величины варисторного эффекта.

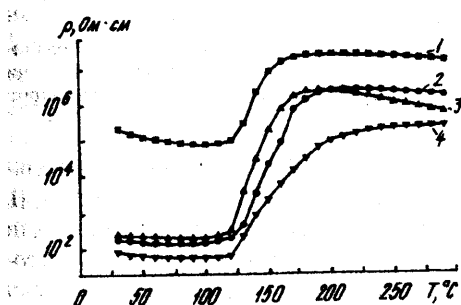


Рис. 5. Температурная зависимость удельного сопротивления полупроводниковой керамики BaTiO_3 с добавками, % (мол.): 0,3 TiB_2 (1), 0,1 TiC (2), 0,7 TiN (3), 2 SiO_2 (4). Здесь и на рис. 6 1–3 — $T_{\text{спек}} = 1330^\circ\text{C}$, 4 — 1360°C .

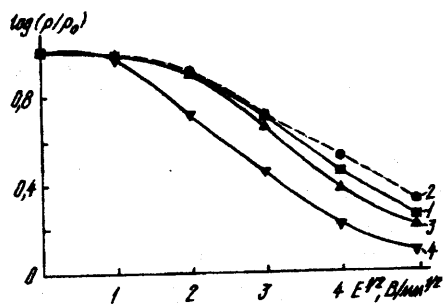


Рис. 6. Зависимость логарифма нормированного удельного сопротивления полупроводниковой керамики BaTiO_3 с добавками, % (мол.): 0,3 TiB_2 (1), 0,1 TiC (2), 0,7 TiN (3), 2 SiO_2 (4).

РЕЗЮМЕ. Методами термогравіметричного та рентгенофазового аналізу, електронної мікроскопії досліджені фізико-хімічні властивості напівпровідникової BaTiO_3 , легованого домішками TiB_2 , TiC , TiN . При введенні вказаних добавок утворюються сполуки, які впливають на окислювально-відновні реакції, що протікають при синтезі кераміки $(\text{BaY})\text{TiO}_3$ і дозволяють розширити температурний інтервал відновлення.

SUMMARY. The physico-chemical properties of semiconductive BaTiO_3 doped by TiB_2 , TiC , TiN dopants have been characterized by thermogravimetric measurements, X-ray diffraction analysis, electron microscopy. Addition of the above dopants is accompanied by the formation of compounds, which affect redox reactions occurring during the synthesis of BaTiO_3 ceramic and make it possible to widen the temperature range of reduction.

1. Полупроводники на основе титаната бария / Пер. с японского И. Б. Реута. -М.: Энергоиздат, 1982.
2. Белоус А. Г., Вьюнов О. И., Ковыляев В. В. // Укр. хим. журн. -1996. -62, № 6. -С. 75—78.
3. Пат. 2 097 778 А Великобритания, МКИ С 04 В 35/46. / Т. Хиоки, Ш. Дой, О. Камлглалто и др. -Опубл. 10.11.1982.
4. Лейкина Б. Б., Петухов А. П., Андреев Ю. В. // Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы. -1986. -22, № 3. -С. 446—449.
5. Заявка 60-31794 Япония, МКИ Н 01 С, С 04 В. / К. К. Тоеда тую кенкюсе. -Опубл. 24.07.1985.
6. Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Неронов В. А. Бориды. -М.: Атомиздат, 1975.
7. Войтович Р. Ф., Пугач Э. А. // Порошков. металлургия. -1974. -135, № 3. -С. 86—92.
8. Самсонов Г. В., Голубева Н. К. // Журн. физ. химии. -1956. -30, вып. 6. -С. 1258.
9. Бораты и боратные системы / Под ред. Г. Я. Слайдинь, Н. В. Троицкой, Г. К. Годе, Е. В. Шварц. -Рига: Зинатне, 1978.
10. Химия и физика нитридов / Под ред. Г. В. Самсонова, М. Д. Лютой, А. В. Гончарук. -К.: Наук. думка, 1968.
11. Войтович Р. Ф., Пугач Э. А. // Порошков. металлургия. -1972. -№ 2. -С. 63—68.
12. Великая Н. П., Квантов М. А., Рубальский Г. Д., Ярмаркин В. К. // Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы. -1986. -22, № 3. -С. 519—520.
13. Chlou B. S., Lin S. T., Duh J. G. // J. Mater. Chi. -1988. -23. -Р. 3889—3893.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского, Киев

Поступила 20.02.97