

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

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК BN, AlN, ZrN НА СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ТИТАНАТА БАРИЯ

Методами термогравиметрического, рентгенофазового анализов и электронной микроскопии исследованы физико-химические свойства полупроводникового Y-содержащего BaTiO₃, легированного добавками BN, AlN, ZrN. При введении указанных добавок образуются соединения, которые влияют на окислительно-восстановительные реакции, что позволяет расширить температурный интервал восстановления полупроводниковой керамики.

Керамика на основе полупроводникового титаната бария (BaTiO₃) широко используется в резисторах с положительным температурным коэффициентом сопротивления (ПТКС). Полупроводниковые свойства в титанате бария образуются при легировании гетеровалентными донорными добавками. Наряду с донорными добавками в BaTiO₃ вводят минерализаторы, которые, не обеспечивая появления полупроводниковых свойств, в значительной степени влияют на поведение легирующих примесей, на формирование микроструктуры и на характер окислительно-восстановительных реакций при синтезе керамики. В производстве позисторов важно обеспечить воспроизводимость их свойств, поэтому вариации скорости охлаждения образцов должны минимально сказываться на окислении зерен керамики. Использование в качестве минерализаторов бескислородных соединений способствует стабилизации восстановленной полупроводниковой фазы за счет собственного окисления во время спекания. В свою очередь, продукты окисления вещества-минерализатора могут влиять на температуру спекания и микроструктуру керамики. В качестве бескислородных минерализаторов изучались Si₃N₄ [1,2], BN [3,4], TiB₂, TiC, TiN [5,6]. Результаты исследований бескислородных соединений титана [6] показывают, что лучшие электрофизические свойства достигаются при введении нитрида титана. Поэтому целесообразно расширить круг исследуемых нитридов в качестве минерализаторов для синтеза полупроводникового титаната бария.

Цель данной работы — выяснить характер воздействия добавок нитридов бора, алюминия и циркония на процесс образования и электрофизические свойства полупроводниковой керамики на основе титаната бария.

В качестве исходных реагентов для синтеза полупроводникового BaTiO₃ по керамической технологии использовали BaCO₃, TiO₂ и Y₂O₃ марки "ос.ч". Количество иттрия, замещающего ионы Ba²⁺, обеспечивало появление полупроводниковых свойств в образцах. В шихту перед второй термообработкой на стадии мокрого помола вводили BN, ZrN и AlN марки "х.ч." (помол с AlN проводили во избежание гидролиза в бензоле). В качестве эталона использовали керамику с добавкой SiO₂. Образцы в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 3 мм формовали полусухим способом с органической связкой под давлением 0.1 ГПа. Спекания проводили на воздухе в интервале температур 1300—1380 °С. Омический контакт с керамикой обеспечивали нанесением алюминиевых электродов. Процессы фазовых превращений изучали методом термического анализа (прибор Q-1000 ОД-102, скорость нагрева 10 град/мин) и методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М (излучение CuK_α). Измерения электрофизических свойств проводили в широком интервале температур и напряженностей электрического поля.

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

Т а б л и ц а 1

Фазовый состав BN, AlN, ZrN, подвергнутых термообработке длительностью 2 ч

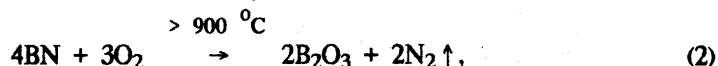
T, °C	Фазовый состав		
	BN	AlN	ZrN
20	BN	AlN	ZrN, следы ZrO _{2тетр} , ZrO _{2мнкл}
600	BN	AlN	ZrN, ZrO _{2тетр} , следы ZrO _{2тетр}
750	BN	AlN	ZrO _{2тетр} , ZrO _{2мнкл}
900	BN, следы-B ₂ O ₃	AlN, следы-Al ₂ O ₃	ZrO _{2тетр} , ZrO _{2мнкл}
1000	B ₂ O ₃	AlN, Al ₂ O ₃	ZrO _{2тетр} , ZrO _{2мнкл}
1200	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ZrO _{2тетр} , ZrO _{2мнкл}

В соответствии с данными таб. 1 и рис. 1 в ряду BN—AlN—ZrN наименее термически устойчив нитрид циркония. Экзоэффект при 730 °C указывает на окисление ZrN по схеме:



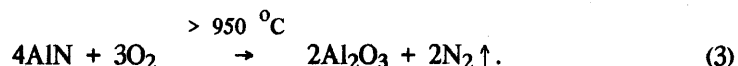
что согласуется с данными, приведенными в работе [10]. Согласно уравнению (1) окисление BN сопровождается приростом массы 17.1 % при экспериментально найденном 16.5 %. Для ZrN характерным является окисление до тетрагональной модификации оксида циркония.

Отсутствие экзоэффектов на кривых ДТА до 950 °C для образцов BN, AlN свидетельствует о более высоких температурах их окисления по сравнению с ZrN. Согласно данным термического и рентгенофазового анализов окисление нитрида бора, которое можно представить как



наблюдается при температуре выше 900 °C, тогда как в [7,8] для окисления BN приводится температура 800 °C.

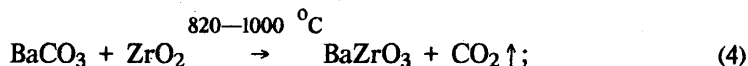
Наиболее термически устойчив нитрид алюминия, окисление которого до корунда с приростом массы (рис. 1, в) протекает при температуре выше 950 °C:



Для полного перехода AlN в Al₂O₃ необходима термообработка длительностью 2–4 ч при температуре не менее 1200 °C, что согласуется с [8, 9].

При введении ZrN, BN, AlN (15 % (мол.)) в шихту полупроводникового титаната бария (рис. 1, табл. 2) наблюдается понижение температур окисления указанных нитридов соответственно до 700 °C, 880 °C, 970 °C, что объясняется увеличением реакционной способности соединений в смесях из нескольких компонентов, способных вступать во взаимодействие друг с другом.

Образующийся в системе BaTiO₃—ZrN оксид циркония (ZrO_{2тетр}) существует в диапазоне 700—900 °C. Согласно данным термического и рентгенофазового анализов разложение карбоната бария и взаимодействие его с ZrO₂ происходит при температуре выше 820 °C:



Т а б л и ц а 2

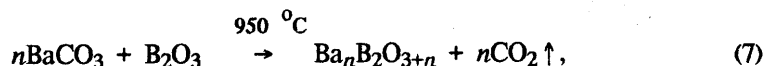
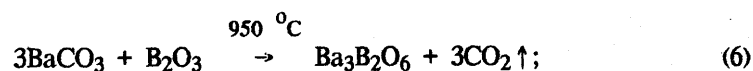
Фазовый состав смеси полупроводникового титаната бария с добавками нитридов (15 % (мол.)) при воздушной термообработке длительностью 2 ч

T, °C	Фазовый состав*		
	BaTiO ₃ —BaCO ₃ —BN	BaTiO ₃ —BaCO ₃ —AlN	BaTiO ₃ —BaCO ₃ —ZrN
20	BaTiO ₃ , BaCO ₃ , BN	BaTiO ₃ , BaCO ₃ , AlN	BaTiO ₃ , BaCO ₃ , ZrN
600	BaTiO ₃ , BaCO ₃ , BN	BaTiO ₃ , BaCO ₃ , AlN	BaTiO ₃ , BaCO ₃ , ZrN
750	BaTiO ₃ , BaCO ₃ , BN	BaTiO ₃ , BaCO ₃ , AlN	BaTiO ₃ , BaCO ₃ , следы ZrN, ZrO ₂ тетр
900	BaTiO ₃ , BaCO ₃ , следы BN, B ₂ O ₃	BaTiO ₃ , BaCO ₃ , AlN	BaTiO ₃ , BaCO ₃ , ZrO ₂ тетр, следы BaZrO ₃
1100	BaTiO ₃ , Ba ₃ B ₂ O ₆ , Ba _n B ₂ O _{3+n}	BaTiO ₃ , Ba ₁₀ Al ₂ O ₁₃	BaTiO ₃ , BaZrO ₃ , Ba ₂ ZrO ₄
1300	BaTiO ₃ , Ba ₃ B ₂ O ₆ , Ba _n B ₂ O _{3+n}	BaTiO ₃ , Ba ₁₀ Al ₂ O ₁₃	Ba(ZrTi)O ₃

* Согласно результатам химического анализа содержание BaCO₃ < 5 % (мол.).

При температурах, близких к температурам спекания керамики (1300 °C), цирконаты бария образуют с титанатом бария твердый раствор типа Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃.

В системе BaTiO₃—BN после окисления нитрида бора до борного ангидрида наблюдается экзотический эффект при 950 °C, связанный с образованием боратов бария:



где $n > 3$. Значительное снижение общей интенсивности всех рефлексов на дифрактограммах образцов после термообработки при 1200 °C указывает на образование борсодержащих стекол с титанатом бария.

В системе BaTiO₃—AlN, в отличие от индивидуального нитрида алюминия, эндотический эффект при 970 °C свидетельствует о непосредственном окислении AlN до алюмината бария, образование которого оказывается предпочтительнее, чем корунда:



Поэтому в ряду рассматриваемых нитридов AlN представляет собой добавку с наиболее активными восстановительными свойствами в области высоких температур.

Зависимость удельного сопротивления полупроводниковой керамики от концентрации введенных BN, AlN, ZrN представлена на рис. 2. В диапазоне малых концентраций (0-2 % (мол.)) все рассматриваемые добавки значительно, на 5-6 порядков, снижают электрическое сопротивление позисторной керамики. Особенно эффективно стабилизируют восстановленную полупроводниковую фазу добавки BN и AlN.

Наиболее широким интервалом концентраций, в котором сохраняются полупроводниковые свойства, обладает нитрид бора. В тех случаях, когда необходимо понизить температуру спекания керамики, BN оказывается наиболее удачным минерализатором. Так, введение 3 % (мол.) нитрида бора позволяет снизить температуру спекания керамики при сохранении полу-

проводниковых свойств с 1360 до 1300 °С. Можно полагать, что при таких концентрациях нитрида бора на границах зерен образуется количество жидкой фазы, достаточное для "смачивания" границ зерен; при этом скорость диффузии кислорода по границам зерен уменьшается. Следовательно, дальнейшее увеличение концентрации BN не будет изменять удельное сопротивление поликристаллических образцов. В пользу данного объяснения свидетельствуют результаты исследований температурной зависимости удельного сопротивления борсодержащей полупроводниковой керамики (рис. 3): начиная с концентрации нитрида бора 3% (мол.) и более в области температур 200–400 °С электрическое сопротивление образцов сохраняется постоянным; это согласуется с выводами, приведенными в [11] о влиянии стеклофазы на температурную зависимость сопротивления позисторной керамики. В тоже время с ростом концентрации BN непрерывно возрастают значения ПТКС керамики.

При использовании других нитридов — AlN, ZrN, в отличие от BN,

диапазон концентраций, в которых сохраняются полупроводниковые свойства керамики, сужается до 0.5–5% (мол.) и 1.5–2.5% (мол.) соответственно. Этот факт объясняется тем, что ионы Al^{3+} и Zr^{4+} при температурах спекания способны в заметных количествах диффундировать с границы внутрь полупроводниковых зерен титаната бария, входя в его кристаллическую решетку. При этом алюминий действует как акцептор, снижающий эффективную концентрацию донорных атомов иттрия; образование же титаната-цирконата бария сопровождается нарушением стехиометрии Ba:Ti, что оказывает заметное влияние на свойства керамики [12]. Более низкая эффективность ZrN как понижающей сопротивление добавки, по сравнению с нитридами бора и алюминия, обусловлена наиболее низким температурным интервалом, в котором проявляются ее восстановительные свойства.

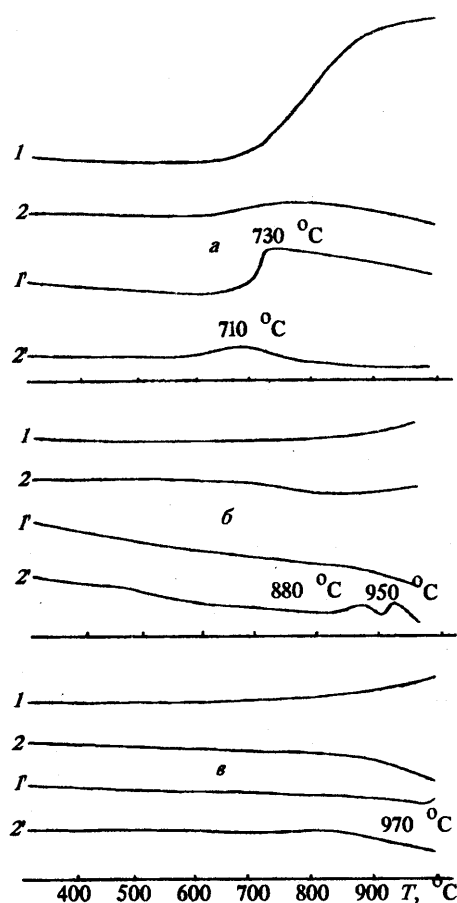


Рис. 1. Термограммы ТГ (1,2); ДТА (1',2') порошков: ZrN (1, 1'), (BaY)TiO₃—ZrN (2,2') (а); BN (1,1'), (BaY)TiO₃—BN (2,2') (б); AlN (1,1'), (BaY)TiO₃—AlN (2,2') (в).

Широко используемая при изготовлении позисторов керамика с добавкой SiO₂ обладает максимальной проводимостью при температуре спекания 1360 ± 10 °С (рис. 4). Введение таких бескислородных добавок, как нитриды позволяет либо понизить температуру спекания керамики на 50–60 °С в случае BN, либо повысить проводимость в случае AlN. Применение нитрида циркония с точки зрения расширения температурного интервала восстановления не обеспечивает заметных преимуществ по сравнению с рассматриваемыми добавками.

Для позисторной керамики важным техническим параметром является ее устойчивость к напряженности электрического поля. На рис. 5 представлены зависимости нормированного удельного сопротивления (ρ_E / ρ_0) полупроводниковой керамики на основе BaTiO_3 с добавками нитрида бора от напряженности электрического поля. Как видно, при низком содержании

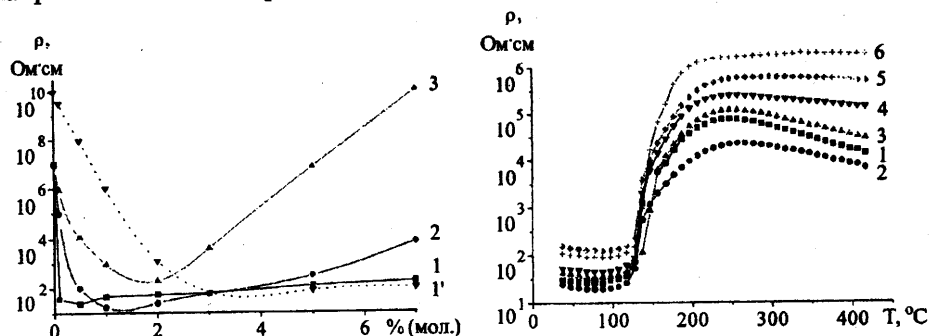


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления ($\rho_{20}^{\circ\text{C}}$) полупроводниковой керамики на основе BaTiO_3 от количества добавок BN (1), AlN (2), ZrN (3) ($T_{\text{спек}} = 1360^{\circ}\text{C}$); BN (1') ($T_{\text{спек}} = 1300^{\circ}\text{C}$).

Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления полупроводниковой керамики на основе BaTiO_3 с добавками BN, % (мол.): 0.1 (1); 0.5 (2); 1 (3); 3 (4); 5 (5); 7 (6).

BN (0.1—0.5 % (мол.)) наблюдается некоторое увеличение зависимости удельного сопротивления от напряженности электрического поля; дальнейшее увеличение концентрации добавки приводит к некоторому снижению варисторного эффекта. Исследования микроструктуры этих же образцов (рис. 6) показывают, что при введении 3 % (мол.) BN и более наблюдается уменьшение размеров кристаллитов, которое обеспечивает снижение варисторного эффекта.

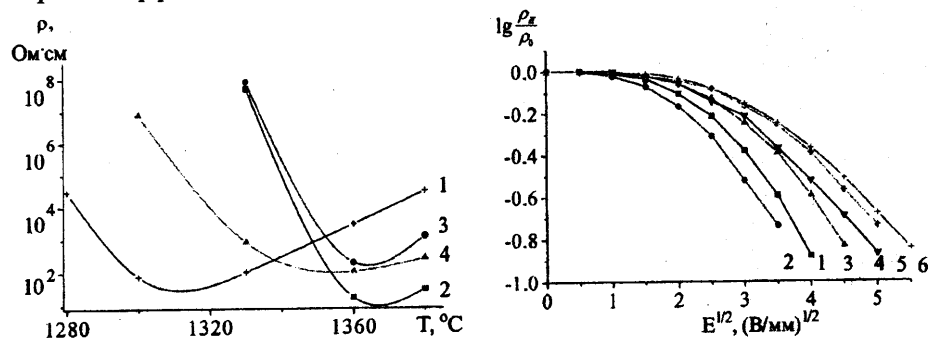


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления ($\rho_{20}^{\circ\text{C}}$) полупроводниковой керамики на основе BaTiO_3 с добавками, % (мол.): 5 BN (1), 1 AlN (2), 2 ZrN (3), 2 SiO_2 (4) от температуры спекания.

Рис. 5. Зависимость нормированного удельного сопротивления полупроводниковой керамики на основе BaTiO_3 с добавками BN от напряженности электрического поля, % (мол.): 0.1 (1); 0.5 (2); 1 (3); 3 (4); 5 (5); 7 (6). $T_{\text{спек}} = 1360^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, при исследовании влияния добавок нитридов бора, алюминия и циркония на свойства полупроводникового титаната бария установлены следующие закономерности: температурная устойчивость нитридов к окислению возрастает в ряду ZrN-BN-AlN ; способность нитридов к стабилизации восстановленной полупроводниковой фазы позисторной керамики прямо пропорциональна их температурной устойчивости и возрастает в ряду ZrN-BN-AlN ; в сравнении с SiO_2 значительно расширяет и понижает температурный интервал процесса спекания-восстановления полупроводниковой керамики только стеклообразующая добавка BN.

РЕЗЮМЕ. Методами термічного, рентгенофазового аналізу та електронної мікроскопії досліджено фізико-хімічні властивості напівпровідникового Y-вмісного BaTiO₃, легованого домішками BN, AlN, ZrN. При додаванні зазначених домішок утворюються сполуки, що впливають на окислювально-відновлювальні реакції та процес синтезу напівпровідникової кераміки BaTiO₃ й дозволяють або розширити температурний інтервал її відновлення, або знизити її електричний опір.

SUMMARY. The physico-chemical properties of semiconducting Y-containing BaTiO₃ ceramics doped by BN, AlN and ZrN have been investigated using thermogravimetric measurements, X-ray diffraction analysis and electron microscopy. When specified additives were added, compounds are formed which affect redox reactions occurring during the synthesis of BaTiO₃ and allow one to expand the temperature interval of ceramic reduction.

1. Пат. 2 097 778 А Великобритани. МКИ С 04 В 35/46. / Т. Хиоки, Ш. Дой, О. Камлгалто и др. -Опубл. 10.11.1982.
2. Белоус А. Г., Вьюнов О. И., Ковыляев В. В. // Укр. хим. журн. -1996. -62, № 6. -С. 75—78.
3. Но I.-О. // J. Amer. Ceram. Soc. -1994. -77, № 3. -Р. 829—832.
4. Полупроводники на основе титаната бария / Пер. с япон. И. Б. Реута. -М.: Энергоиздат, 1982.
5. Shen J. Q., Huang Z. Z., Sun Z. H. // Ferroelectrics. -1994. -154, № 1. -Р. 237—240.
6. Заявка 60-31794 Япония, МКИ H 01 С, С 04 В. / К. К. Тоёда тую кенкюсе. -Опубл. 24.07.1985.
7. Химия и физика нитридов. / Под ред. Г. В. Самсонова, М. Д. Лютой, А. Б. Гончарук. -К.: Наук. думка, 1968.
8. Люта М. Д., Буханевич В. Ф. // Журн. неорган. химии. -1962. -7, вып. II. -С. 2487—2494.
9. Гнесин Г. Г. // Неорган. материалы. -1993. -29, № 6. -С. 756—763.
10. Попова О. И., Кабаниш Г. Е. // Журн. неорган. химии. -1960. -5, вып. 4. -С. 930—934.
11. Раевская И. П., Павлов А. Н., Бондаренко Е. И., Прокопало О. И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. -1990. -54, № 4. -С. 760—763.
12. Kuwabara M. // J. Amer. Ceram. Soc. -1981. -64, № 12. -Р. 170—171.

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

Поступила 09.06.97

УДК 546.541.12.017

М. Ю. Сабов, Є. Ю. Переш, І. Є. Барчій

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМАХ $Tl_2S(Se,Te)-ZrS_2(Se_2,Te_2)$

Методами диференціально-термічного і рентгенофазового аналізу вивчено характер фізико-хімічної взаємодії в системах $Tl_2S(Se, Te)-ZrS_2(Se_2, Te_2)$, побудовано відповідні діаграми стану. Система Tl_2S-ZrS_2 характеризується наявністю трьох проміжкових фаз: Tl_4ZrS_4 , Tl_2ZrS_3 і $Tl_2Zr_2S_5$. Сполуки Tl_4ZrS_4 та Tl_2ZrS_3 плавляться конгруентно при 985 і 1085 К, а $Tl_2Zr_2S_5$ утворюється по перитектичній реакції (1145 К). Із використанням результатів ДТА та інтерполяційних сплайнів було розраховано параметри дисоціації сполуки Tl_4ZrS_4 при плавленні. Кількісним диференціально-термічним аналізом вивчено область гомогенності сполуки Tl_4ZrS_4 . Розраховано ентальпію і ентропію плавлення цієї сполуки.

Фазові рівноваги та властивості проміжкових фаз в системах $Tl_2C^{VI}-B^{IV}C_2^{VI}$ ($B^{IV}-Si, Ge, Sn$; $C^{VI}-S, Se$) описані в роботах [1—3]. Характерною особливістю хімічної взаємодії в цих системах є утворення різних по типу сполук, наприклад, $Tl_4B^{IV}C_4^{VI}$ (I), $Tl_2B^{IV}C_4^{VI}$ (II) і $Tl_2B_2^{IV}C_5^{VI}$ (III). З кристалохімічної точки зору їх об'єднує однакова координація центральних атомів (Si, Ge), що дорівнює чотирьом. Вона відповідає тетрадрам $[B^{IV}S_4]$ для сполуки (I), асоційованим іонам $[B_4^{IV}S_{10}]^{4-}$ або $[B_3^{IV}S_{12}]^{2n-}$, об'єднаними однією (III) або декількома (II) вершинами [5—9]. Крім цього, сполуки $Tl_4B^{IV}C_6^{VI}$ кристалізуються в одному і тому ж структурному типі $Tl_4Ge_2S_6$ [9].

© М. Ю. Сабов, Є. Ю. Переш, І. Є. Барчій, 1998