



УКРАЇНА

(19) UA (11) 49335 (13) A

(51) 6 H01C7/02, C04B35/46

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ПОЗИСТОРНИЙ КЕРАМІЧНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ ТИТАНАТУ БАРІЮ

1

2

(21) 2001117669

(22) 09.11.2001

(24) 16.09.2002

(46) 16.09.2002, Бюл. № 9, 2002 р.

(73) ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ
ХІМІЇ НАН УКРАЇНИ

(57) Позисторний керамічний матеріал на основі титанату барію, що включає BaCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , Y_2O_3 та TiO_2 кваліфікації "особливо чисті", взяті у співвідношенні відповідно до формули $(\text{Ba}_{1-x-y-y'}\text{Ca}_y\text{Sr}_{y'}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ ($0.002 < x < 0.006$; $0.05 \leq y \leq 0.15$; $0.05 \leq y' \leq 0.35$), який відрізняється додатковим частковим заміщенням іонів барію на іони кальцію

та стронцію в позисторному титанаті барію та введенням акцепторної домішки оксиду мангану II, що призводить до зменшення величини варисторного ефекту і підвищення кратності зміни питомого опору ($\rho_{\text{max}} / \rho_{\text{min}}$) при такому співвідношенні компонентів (мол. %):

BaCO_3	44,94 – 14,48
CaCO_3	2,5 – 17,18
SrCO_3	2,5 – 17,18
TiO_2	44,95 – 51,98
Y_2O_3	0,05 – 0,26
MnO	0,002 – 0,03.

Винахід відноситься до розробки нових позисторних матеріалів на основі титанату барію з позитивним температурним коефіцієнтом опору (ПТКО) і може бути використаний при виготовленні керамічних саморегулюючих нагрівачів й елементів для теплового і струмового захисту електронних схем та електричного устаткування [1 - 5].

До складу відомих позисторних матеріалів на основі титанату барію входять BaCO_3 , TiO_2 , домішки рідкісноземельних елементів для одержання напівпровідникових властивостей, а також 0,15 - 3,5% SiO_2 , що відіграє роль плавня [6]. При температурі спікання $1360 \pm 10^\circ\text{C}$ в атмосфері повітря такі матеріали мають питомий опір при кімнатній температурі $\geq 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ і температуру фазового переходу 120°C . Недоліками таких матеріалів є крупнозерниста структура (фіг.1а) і, як наслідок, значний варисторний ефект (збільшення питомого електричного опору у вузькому температурному інтервалі) (фіг.2 крива 1), а також невелика (біля 4 порядків) кратність зміни опору в області ПТКО.

Найбільш близьким по технічній суті і досягнутим результатам до винаходу, який заявляється, є позисторний матеріал системи $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Y})\text{TiO}_3$ [7]. Такий матеріал у порівнянні з керамікою системи $(\text{Ba}, \text{Y})\text{TiO}_3$ має дрібнозернисту структуру і малий варисторний ефект, але кратність зміни опору залишається незмінною.

В основу даного винаходу покладено завдання одержати низькоомний позисторний матеріал з кратністю зміни опору в області ПТКО більше 4 порядків з дрібнозернистою структурою та малим варисторним ефектом. Поставлене завдання досягається додатковим частковим заміщенням іонів барію на іони кальцію та стронцію в позисторному титанаті барію $((\text{Ba}_{1-x-y-y'}\text{Ca}_y\text{Sr}_{y'}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$; $0.002 < x < 0.006$; $0.05 < y < 0.15$; $0.05 < y' < 0.35$) та введенням акцепторної домішки оксиду мангану II.

При частковому заміщенні барію на кальцій та стронцій в позисторному титанаті барію матеріал формується з однорідною і дрібнозернистою структурою, що призводить до зменшення варисторного ефекту. Зменшення питомого опору ($\rho_{200^\circ\text{C}}$) позисторних матеріалів системи $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Y})\text{TiO}_3$, на відміну від матеріалів системи $(\text{Ba}, \text{Y})\text{TiO}_3$, відбувається за рахунок утворення політитанатних фаз, які легше відновлюються ніж титанат барію [8]. Введення акцепторної домішки оксиду мангану II після синтезу шихти забезпечує кратність зміни опору в області ПТКО, що досягає 5 - 6 порядків, завдяки формуванню високоомного діелектричного шару на границях зерен. При цьому питомий опір при кімнатній температурі позисторних матеріалів зберігається завдяки підвищенню вмісту сполук марганцю на границях зерен, перешкоджаючи компенсації заряду внутрішньої частини

(13) A

(11) 49335

(19) UA

[9]. Зменшення температури фазового переходу позисторних матеріалів з 120°C (у системі (Ba, Y)TiO₃) до 80°C (у системі (Ba, Ca, Sr, Y)TiO₃) є перспективним для розробки саморегулюючих нагрівачів й елементів для теплового і струмового захисту електронних схем та електричного устаткування.

Приклади, що ілюструють винахід.

Позисторні матеріали на основі метатитанату барію одержували в повітряній атмосфері методом твердофазних реакцій. Основними вихідними компонентами були BaCO₃, TiO₂ і Y₂O₃ кваліфікації "ос.ч.". Як домішки використовували CaCO₃ та SrCO₃ кваліфікації "ос.ч.". Для рівномірного розподілу оксиду мангану II і його сегрегації на границях зерен проводили осадження з розчину сульфату мангану аміаком на синтезовану шихту. Для зменшення забруднення шихти під час технологічного процесу робочі поверхні барабанів були покриті вакуумною гумою. Термічний аналіз проводили за допомогою приладу типу Q-1000 ОД-102. Кількість вільного оксиду барію в системах на основі метатитанату барію визначали методом хімічного аналізу. Вміст основних елементів визначали за до-

помогою атомно-адсорбційного спектрофотометра SP9 фірми Puc Unicom. Рентгенофазовий аналіз (РФА) проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М (CuKα випромінювання, Ni-фільтр). Мікроструктуру кераміки досліджували за допомогою електронного скануючого мікроскопу JCXA Superprobe 733 (JEOL, Японія). Омичні контакти одержували випалюванням алюмінієвої пастки. Вимірювання питомого опору в залежності від температури і напруги електричного поля проводили двозондовим методом.

У таблиці приведено конкретні склади позисторних матеріалів і їх характеристики. На рисунку 3 наведена температурна залежність питомого опору позисторних матеріалів системи (Ba, Ca, Sr, Y)TiO₃ від вмісту домішки мангану. Як видно з представленої залежності, матеріал, що заявляється, має низький питомий опір при кімнатній температурі та зміну кратності опору, що досягає 5 - 6 порядків. Крім того даний матеріал має малий варисторний ефект (фіг.4).

Таблиця 1

Склад та властивості позисторного керамічного матеріалу

No	BaCO ₃	CaCO ₃	SrCO ₃	Y ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	Питомий опір ρ ₂₀ ⁰ с, Ом См	Температура фазового пе- реходу, °С.	Кратність змі- ни опору log (ρ _{max} /ρ _{min})	Коефіцієнт варисторного ефекту К*, %
1.	44,9	2,5	2,5	0,1	50,0	-	10 ³	100	14	3,2
2.	39,9	5,0	5,0	0,1	50,0	-	2 · 10 ³	90	2,2	3,3
3.	37,9	5,0	7,5	0,1	50,0	-	4 · 10 ³	80	2,0	2,9
4.	32,4	7,5	10,0	0,1	50,0	-	5 · 10 ³	60	1,7	2,7
5.	29,9	7,5	12,5	0,1	50,0	-	10 ⁵	50	0,8	2,6
6.	27,4	7,5	15,0	0,1	50,0	-	10 ⁶	45	0,6	2,6
7.	24,9	7,5	17,5	0,1	50,0	-	10 ⁶	40	0,3	2,57
8.	37,3	5,0	7,5	0,2	50,0	-	10 ³	80	2,4	2,9
9.	37,2	5,0	7,5	0,3	50,0	-	5 · 10 ³	80	1,7	2,4
10.	44,02	2,45	2,45	0,09	51,0	-	600	100	2,1	3,2
11.	39,02	4,9	4,9	0,19	51,0	-	15	90	2,6	2,5
12.	36,6	4,9	7,35	0,19	51,0	-	20	80	2,6	2,4
13.	31,6	7,35	9,8	0,29	51,0	-	100	60	2,57	2,0
14.	24,2	7,35	17,15	0,29	51,0	-	800	40	2,1	1,8
15.	24,8	7,5	17,15	0,2	50,0	-	10 ⁵	40	0,8	2,2
16.	36,6	4,9	7,35	0,19	51	0,02	52	120	2,9	2,8
17.	36,6	4,9	7,35	0,19	51	0,04	19,415	80 - 90	2,94	2,2
18.	36,6	4,9	7,35	0,19	51	0,06	24,05	80 - 90	3,14	1,8
19.	36,6	4,9	7,35	0,19	51	0,08	26	80 - 90	3,42	1,5
20.	36,6	4,9	7,35	0,19	51	0,1	26,68	80 - 90	3,59	1,04
21.	36,6	4,9	7,35	0,19	51	0,2	28,41	80 - 90	3,81	1,0
22.	36,6	4,9	7,35	0,19	51	0,3	38,46	80 - 90	3,87	0,8

$$-K = -\frac{\ln(\rho_{E_1}/\rho_{E_2})}{E_1 - E_2} \cdot 100\% ; \text{де } \rho_{E_1} \text{ та } \rho_{E_2} - \text{пи-}$$

томий опір зразків при напруженості електричного поля E₁ та E₂ (V/mm) відповідно.

Література:

1. Шефтель И.Т. Терморезисторы. М.: Наука, 1973. - 416.
2. Полупроводники на основе титаната бария

/Пер. с японского И.Б.Реута. - М.: Энергоиздат. 1982. - 325 с.

3. R.Ford, H.Khan. Positive Temperature Coefficient Resistors as High-Power Switches: Performance Limitations, Temperature Effects and Triggering Behavior //J.Appl.Phys. - 1987. -61, № 6.-P.2381-2386.

4. А.С.Богатин, И.П.Раевский, М.А.Малицкая, В.Н.Богатина. Новые применения позисторов

//Изв. Академии Наук. Сер.физическая. -1993. - 57, № 6. - С. 151-154.

5. P.Padmini, N.S.Hari, T.R.N.Kutty. Cryogenic Sensors from Semiconducting Barium-Titanate Ceramics with Strong Negative Temperature-Coefficient of Resistance //Sensors and actuators. A. Physical. - 1995. - 50, Iss.1-2. - P.39-44.

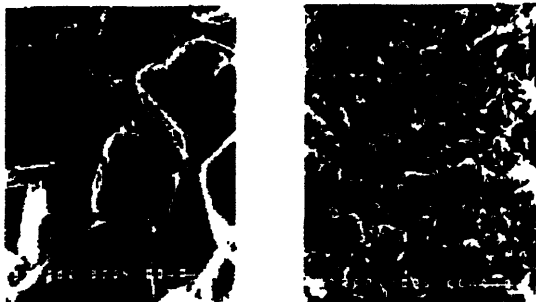
6. "Токе денкі кагаку коге К.К." Напівпровідникова кераміка на основі титанату барію /Пат. 51-19599 Японії. - Оpubл. 18.06.1976. "Изобретения стран мира", Вип. 49, № 20. МКІ Н01В1/08.

7. "К.К. Мурада сойсокусе" Состав полупро-

водниковой керамики на основе титаната бария /Пат. 59-10949 Японії. - Оpubл. 1.03.1988. "Изобретения стран мира", Вип. 49, № 11. МКІ Н01В1/08

8. Костиков Г.П., Костиков Ю.П. Химические процессы при легировании оксидов. С-Петербург: Из-во С-Петербургского университета. -1997. - 156 с.

9. О.І. В'юнов, Л.Л. Коваленко. Вплив домішки мanganу на властивості ПТКО кераміки на основі BaTiO_3 //XV українська конференція з неорганічної хімії за міжнародною участю. Київ. 3-7 вересня 2001 р. с. 238.



а

б

Fig.1

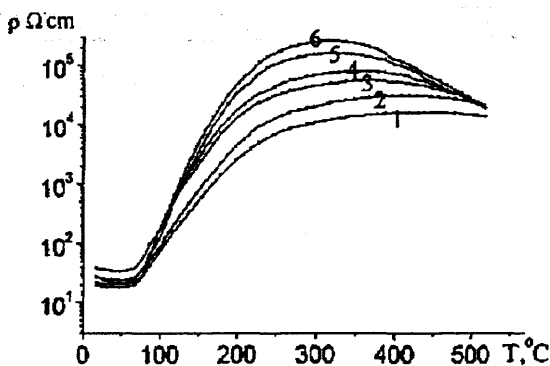


Fig.3

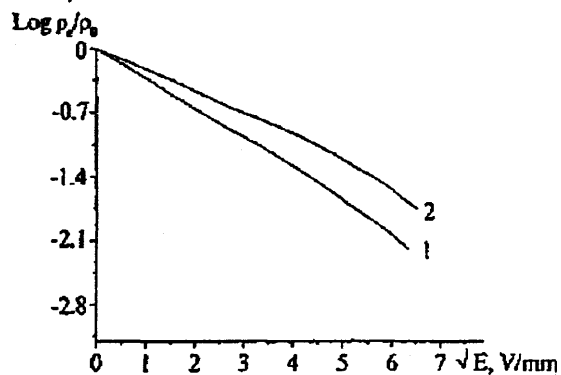


Fig.2

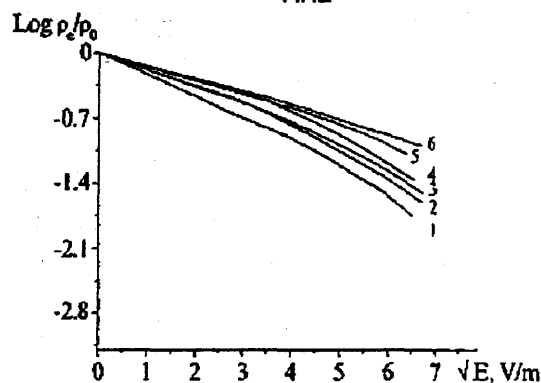


Fig.4

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ "Міжнародний науковий комітет"

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71