

УКРАЇНА



# ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 86863

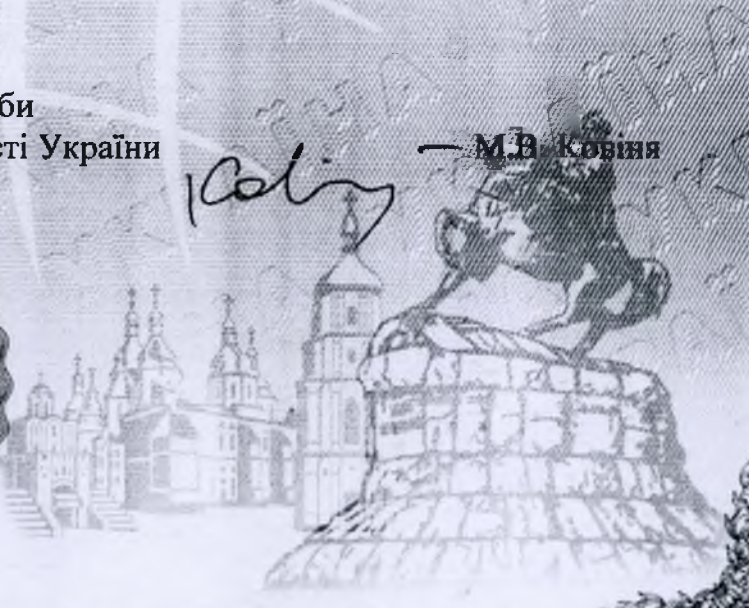
**СПОСІБ СИНТЕЗУ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ  
СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ-НАПІВПРОВІДНИКІВ НА ОСНОВІ  
ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ТИТАНАТІВ БАРІЮ ТА КАЛІЮ-  
ВІСМУТУ**

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі **10.01.2014.**

Голова Державної служби  
інтелектуальної власності України

*Коліс* — М.В. Ковіня



(19) UA

(51) МПК (2013.01)  
H01C 7/02 (2006.01)  
C04B 35/00

(21) Номер заявки: u 2013 09566

(22) Дата подання заявки: 31.07.2013

(24) Дата, з якої є чинними  
права на корисну модель: 10.01.2014

(46) Дата публікації відомостей  
про видачу патенту та  
номер бюлетеня: 10.01.2014,  
Бюл. № 1

(72) Винахідники:

Плутенко Тетяна  
Олександрівна, UA,  
В'юнов Олег Іванович, UA,  
Білоус Анатолій Григорович,  
UA

(73) Власник:

ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА  
НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ НАН  
УКРАЇНИ,  
пр. Палладіна, 32/34, м. Київ,  
03680, UA

(54) Назва корисної моделі:

**СПОСІБ СИНТЕЗУ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ-НАПІВПРОВІДНИКІВ НА  
ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ТИТАНАТІВ БАРІЮ ТА КАЛІЮ-ВІСМУТУ**

(57) Формула корисної моделі:

Спосіб синтезу високотемпературного сегнетоелектрика-напівпровідника на основі титанатів барію та калію-вісмуту  $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  ( $0,05 \leq x \leq 0,15$ ), який відрізняється тим, що для зниження температури спікання, зменшення втрат вісмуту і калію і електричного опору при кімнатній температурі, а також для підвищення температур Кюрі, як барійвмісні сполуки використовують попередньо приготований оксалатним методом титанат барію.

**UA 86863 U**

Корисна модель належить до області виробництва керамічних функціональних напівпровідникових сегнетоелектриків-напівпровідників на основі твердих розчинів титанатів барію та калію-вісмуту, що проявляють ефект позитивного температурного коефіцієнту опору (ПТКО) при температурах вище 120 °C і можуть бути використані в елементах

5 тепловентиляторів та датчиків температур [1, 2].

В наш час широко використовується позисторна кераміка на основі титанату барію, виготовлена керамічним методом. При цьому хімічні реакції протікають при високій температурі в твердій фазі [3, 4]. Напівпровідникові позисторні матеріали на основі титанату барію, що

10 виготовлені керамічним методом проявляють ефект ПТКО вище температури переходу з полярної тетрагональної у неполярну кубічну фазу. З метою створення нагрівних елементів для тепловентиляторів необхідні позисторні матеріали, які характеризуються високими температурами Кюрі (130-160 °C) і мають відносно низькі значення опорів при кімнатній температурі ( $\rho_{20\text{ °C}} \leq 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ).

Найбільш близьким аналогом за технічною суттю до корисної моделі, яка заявляється, є

15 твердофазний спосіб синтезу напівпровідникового матеріалу на основі твердих розчинів  $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  ( $0,05 \leq x \leq 0,15$ ) (титанат барію - титанат калію-вісмуту) [5, 6]. При цьому матеріали  $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  синтезують з карбонатів  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  і оксидів  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  та  $\text{TiO}_2$ . Напівпровідникові властивості в даній системі матеріалів утворюються за рахунок спікання у інертній та відновній атмосферах. Матеріали системи  $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ , де

20  $0,05 \leq x \leq 0,15$  проявляють ефект ПТКО в температурному інтервалі 135-154 °C, при цьому значення опорів при кімнатній температурі складають 280-685 Ом·см. Основним недоліком матеріалів на основі  $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  ( $0,05 \leq x \leq 0,15$ ), синтезованих твердофазним способом є високі значення температур спікання (1320-1270 °C), що призводить до великих втрат калію (12-18,5 мас. %) та вісмуту (1,4-2,2 мас. %). Через великі втрати калію та вісмуту

25 відбувається зниження провідності цих матеріалів та зменшення температури фазового переходу і, як наслідок, температура, при якій проявляється ефект ПТКО знижується.

В основу корисної моделі поставлена задача одержати матеріал на основі  $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  ( $0,05 \leq x \leq 0,15$ ), в якому ефект ПТКО проявляється при 140-160 °C з низькою температурою спікання (1240-1180 °C) і низькими значеннями опору при кімнатній температурі

30 ( $120\text{-}325 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ).

Поставлена задача вирішується використанням як барійвісної сполуки при синтезі системи  $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  попередньо приготованого оксалатним методом титанату барію та спіканням матеріалу у відновній атмосфері.

Спікання у відновній атмосфері дозволяє отримати матеріали з напівпровідниковими властивостями за рахунок часткового відновлення титану  $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ . Введення попередньо синтезованого оксалатним методом титанату барію при синтезі твердих розчинів  $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  ( $0,05 \leq x \leq 0,15$ ) (напівоксалатний метод синтезу) призводить до зниження температури спікання матеріалів від 1320-1266 °C до 1240-1180 °C і дозволяє знизити втрати калій та вісмутвмісних сполук при спіканні, що призводить до зниження опору при кімнатній

40 температурі (таблиця). При цьому зменшення втрат калію та вісмуту приводить до підвищення температур Кюрі (140-160 °C) в системі твердих розчинів  $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  ( $0,05 \leq x \leq 0,15$ ) на 7-10 °C (таблиця).

Завдяки запропонованому способу синтезу кераміки на основі системи  $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  ( $0,05 \leq x \leq 0,15$ ) можна одержати нові функціональні низькоомні матеріали

45 ( $\rho_{20\text{ °C}} = 120\text{-}325 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), в яких ефект ПТКО проявляється при 140-160 °C, з високою кратністю зміни опору ( $\lg(\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}) = 2.3\text{-}3.1$ ) і з низькою температурою спікання (1240-1180 °C).

Приклади.

Для приготування  $\text{BaTiO}_3$  оксалатним методом використовують  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$  і  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  у молярному співвідношенні 1:1,1:2 кваліфікації "х.ч.". Водні розчини  $\text{BaCl}_2$  і  $\text{TiCl}_4$  змішують, після чого при безперервному перемішуванні додають в розчин щавлевої кислоти. Розчин доводять до кипіння і залишають на 2 години відстоюватися. Після чого білий осад, що утворився  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  відфільтровують і ретельно промивають дистильованою водою. Осад висушують при 150 °C протягом 2х годин.  $\text{BaTiO}_3$  отримують прожарюванням  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  при температурі 900 °C протягом 2-х годин. На другому етапі синтезу для отримання

55 позисторних матеріалів системи  $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  ( $0,02 \leq x \leq 0,3$ ) до приготовленого  $\text{BaTiO}_3$  додають  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  кваліфікації "ос.ч." у необхідному співвідношенні. Після цього порошки змішують протягом 4-х годин у присутності етанолу в кульовому млині. Термообробку зразків проводять в температурному інтервалі 800-900 °C протягом 4-х годин. Порошки після термообробки пресують з використанням полівінілового спирту в таблетки (10 мм в діаметрі і 2

60 мм товщиною) при тиску 150 МПа. Спікання проводять в потоці суміші газів  $\text{N}_2/\text{H}_2$  (99,5:0,5) в

температурному інтервалі 1125-1320 °С з подальшим окисленням в повітряній атмосфері при 700 °С. Швидкості нагріву і охолодження для всіх зразків становлять 300 °С/год. На поверхні зразків наносять алюмінієві електроди.

- 5 Фазовий склад визначають методом рентгенофазового аналізу (РФА) з використанням ДРОН-4-07 (Cu K $\alpha$  випромінювання, 40 кВ, 20 мА). Дифрактограми отримують в діапазоні  $2\theta=10-150^\circ$  з розміром кроку  $\Delta 2\theta=0,02^\circ$  та часом зйомки 10 сек. на точку. Вивчення температурної залежності електричного опору зразків в діапазоні температур від 20 до 500 °С проводять методом комплексного імпедансу. Дані імпедансометричних досліджень отримують за допомогою 1260 Impedance / Gain-phase Analyzer (Solartron Analytical) в діапазоні від 1 Гц до 1

- 10 МГц.
- У таблиці приведено склади позисторних матеріалів, синтезованих твердофазним і напівоксалатним методами. Як видно з таблиці, матеріали системи  $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ , синтезовані твердофазним методом, в концентраційному інтервалі  $0,05 \leq x \leq 0,15$  мають високі температури спікання 1320-1266 °С, що призводить до великих втрат вісмуту (1,4-2,2 мас. %) та калію (12,1-18,5 мас. %). При цьому такі матеріали характеризуються високими значеннями опору при кімнатній температурі ( $\rho_{20^\circ\text{C}}=280-685$  Ом·см). В той час як матеріали системи  $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ , синтезовані напівоксалатним методом, в концентраційному інтервалі  $0,05 \leq x \leq 0,15$  демонструють високі температури Кюрі ( $T_C = 140-160$  °С) одночасно з низькими значеннями опору при кімнатній температурі ( $\rho_{20^\circ\text{C}}=120-325$  Ом·см). Показано, що втрати летких компонентів вісмуту та калію при спіканні в матеріалах, синтезованих напівоксалатним методом, значно нижче порівняно з твердофазним, при цьому дані матеріали мають нижчі температури спікання ( $T_{\text{сп}}=1240-1180$  °С) та характеризуються вищою кратністю зміни опору ( $\lg(\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}})=2,3-3,1$ ). В той же час температури Кюрі і кратності зміни опору  $\lg(\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}})$  матеріалів синтезованих твердофазним методом є більшими порівняно із заявленим матеріалом (таблиця). Таким чином, параметри матеріалів на основі  $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ , синтезованих твердофазним методом, не відповідають вимогам до високотемпературних позисторних нагрівних елементів.

Таблиця

Порівняння властивостей позисторних матеріалів системи  $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ , синтезованих твердофазним та напівоксалатним методами

| №  | x    | Корисна модель, що заявляється (синтез напівоксалатним методом) |     |                                 |                       |                                                    |                                            | Найближчий аналог (синтез твердофазним методом) |      |                                 |                       |                                                    |                                            |
|----|------|-----------------------------------------------------------------|-----|---------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------|------|---------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------|
|    |      | Втрати летких компонентів, мас. %                               |     | $T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$ | $T_C, ^\circ\text{C}$ | $\rho_{20^\circ\text{C}}, \text{Ом}\cdot\text{см}$ | $\lg(\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}})$ | Втрати летких компонентів, мас. %               |      | $T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$ | $T_C, ^\circ\text{C}$ | $\rho_{20^\circ\text{C}}, \text{Ом}\cdot\text{см}$ | $\lg(\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}})$ |
|    |      | Bi                                                              | K   |                                 |                       |                                                    |                                            | Bi                                              | K    |                                 |                       |                                                    |                                            |
| 2. | 0,05 | 0,1                                                             | 4,2 | 1240                            | 140                   | 120                                                | 2,32                                       | 1,4                                             | 12,1 | 1320                            | 130                   | 280                                                | 2,15                                       |
| 3. | 0,1  | 0,1                                                             | 7,6 | 1200                            | 152                   | 161                                                | 2,69                                       | 2,0                                             | 16,4 | 1285                            | 145                   | 344                                                | 2,14                                       |
| 4. | 0,15 | 0,2                                                             | 9,2 | 1180                            | 161                   | 325                                                | 3,13                                       | 2,2                                             | 18,5 | 1266                            | 154                   | 685                                                | 2,27                                       |

- 30 Джерела інформації:

1. Окадзакі К. Полупроводники на основі титаната барія. - М.: Энергоиздат, 1982. - 328 с.
2. Шефтель И.Г. Терморезисторы. - М.: Наука, 1973. - 416 с.
3. Vijatovic M. M., Bobic J. D., Stojanovic B. D. History and Challenges of Barium Titanate: Part I // Sci. Sinter. 2008. - V. 40. - P. 155-165.
- 35 4. Brzozowski E., Castro M.S. Lowering the synthesis temperature of high-purity  $\text{BaTiO}_3$  powders by modifications in the processing conditions // Thermochim. Acta. 2003. - V. 398. № 1-2. - P. 123-129.
5. Xiang P. H. Annealing effects on the characteristics of high  $T_C$  lead-free barium titanate-based positive temperature coefficient of resistivity ceramics // J. Appl. Phys. 2008. - V. 104. P. 108.
- 40 6. Takeda H. Fabrication and positive temperature coefficient of resistivity properties of semiconducting ceramics based on the  $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$  system // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. - V. 30. № 2. - P. 555-559.

## ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 5 Спосіб синтезу високотемпературного сегнетоелектрика-напівпровідника на основі титанатів барію та калію-вісмуту  $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  ( $0,05 \leq x \leq 0,15$ ), який відрізняється тим, що для зниження температури спікання, зменшення втрат вісмуту і калію і електричного опору при кімнатній температурі, а також для підвищення температур Кюрі, як барійвмісні сполуки використовують попередньо приготований оксалатним методом титанат барію.

---

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601