

ко отличаются от полос в спектре свободной 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты. В-четвертых, не для всех полученных продуктов на термогравиграммах присутствует эффект плавления кислоты.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено взаємодію 5,5-діетилбарбітуратів кобальту (II), нікелю (II), міді (II) та цинку з тіосемікарбазидом. Продукти взаємодії виділені та досліджені методами хімічного та рентгенофазового аналізів, ІЧ-спектроскопії та термогравіметрії.

**SUMMARY.** The interaction of cobalt (II), nickel (II), copper (II) and zinc (II) 5,5-diethylbarbiturates with thiosemicarbazide has been studied. The interaction products have been isolated and investigated by chemical analysis, X-ray powder diffraction study, IR spectroscopy and thermogravimetry methods.

1. Ковальчукова О.В., Молодкин А.К., Гридасова Р.К. // Журн. неорган. химии. -1983. -**28**, № 4. -С. 1067, 1068.
2. Ковальчукова О.В., Зайцев Б.Е., Молодкин А.К., Гридасова Р.К. // Там же. -1985. -**30**, № 7. -С. 1769—1773.
3. Ковальчукова О.В., Молодкин А.К., Гридасова Р.К., Вычужанин В.А. // Там же. -1985. -**30**, № 12. -С.

3134—3138.

4. Кокишарова Т.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 10. -С. 81—84.
5. Кокишарова Т.В. // Журн. общ. химии. -2004. -**74**, № 10. -С. 1644—1648.
6. Campbell M.J., Grzeskowiak R. // J. Chem. Soc. (A). -1967. -№ 3. -Р. 396—401.
7. Кокишарова Т.В., Присяжнюк А.И. // Укр. хим. журн. -1989. -**55**, № 12. -С. 1244—1247.
8. Singh B., Singh R., Chaudhary R.V., Thakur K.P. // Ind J. Chem. -1973. -**11**, № 2. -Р. 174—177.
9. Присяжнюк А.И., Кокишарова Т.В. Деп. в ВИНТИ 11 янв. 1983 г., № 184—83 Деп.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир, 1976.
11. Голуб А.М., Скопенко В.В. Основы координаційної хімії. -Київ: Вища шк., 1977.
12. Craven B.M., Vizzini E.A., Rodrigues M.M. // Acta Cryst. -1969. -**B25**. -Р. 1978—1993.
13. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. -М.: Высш. шк., 1985.
14. ASTM Diffraction data file, Phil, 1969.
15. Краткая химическая энциклопедия. -М.: Совет. энциклопедия, 1961. -Т. 1. -С. 534.
16. Lai Chian Sing, Tieknik Edward R.T. // Appl. Organomet. Chem. -2003. -**17**, № 4. -Р. 251—252; РЖХим 03.21-19В.23.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 09.12.2005

УДК 621.315.592:54-185

**О.И. Вьюнов, Д.А. Дурилин, Л.Л. Коваленко, А.Г. Белоус**

## **ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НИТРИДА БОРА НА ОБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ МЕТАТИТАНАТА БАРИЯ–СТРОНЦИЯ**

Получена сегнетоэлектрическая полупроводниковая керамика на основе метатитаната бария-стронция с добавкой нитрида бора, изучены ее микроструктура и электрофизические свойства. Определены концентрационные пределы стронция и нитрида бора, в которых керамика является низкоомной и проявляет эффект положительного температурного коэффициента сопротивления при относительно низкой температуре ( $\approx 60\text{--}70^\circ\text{C}$ ). Исследована зависимость электрофизических свойств от химического состава синтезированной керамики.

Керамика на основе сегнетоэлектрического полупроводникового метатитаната бария благодаря положительному температурному коэффициенту сопротивления (ПТКС) широко применяется в технике (термостабилизированные нагреватели, системы защиты электрических схем и др.) [1, 2]. Полупроводниковые свойства в сегнетоэлектрическом метатитанате бария образуются при частичном гетеровалентном замещении ионов бария

ионами редкоземельных элементов (донорные добавки) [3]. При использовании в качестве донорной добавки иттрия с концентрацией 0.2—0.4 % мол. керамика обладает высоким температурным коэффициентом сопротивления. Температурный интервал, в котором проявляется эффект ПТКС, связан с температурой фазового перехода сегнетоэлектрик—параэлектрик (в метатитанате бария  $\approx 120^\circ\text{C}$ ). Температуру фазового перехода можно

© О.И. Вьюнов, Д.А. Дурилин, Л.Л. Коваленко, А.Г. Белоус, 2007

изменять, например, частичным замещением бария изовалентными ионами кальция, стронция, свинца [4]. Так, смещение эффекта ПТКС в низкотемпературную область наблюдается при образовании твердого раствора метатитаната бария-стронция. Однако при повышении содержания стронция в метатитанате бария сужается концентрационный диапазон донорной добавки, в котором проявляется эффект ПТКС [5] и повышается удельное сопротивление при комнатной температуре. В то же время для ряда технических нужд важно получить керамику на основе метатитаната бария-стронция, в которой данный эффект проявлялся бы при относительно низких температурах ( $\approx 60\text{--}70^\circ\text{C}$ ), и которая была бы низкоомной при комнатной температуре ( $\rho \approx 100\text{--}200\text{ Ом}\cdot\text{см}$ ). Часто при изготовлении такой керамики в качестве минерализатора используют диоксид кремния, который не входит в кристаллическую структуру. Как показали исследования, применение в качестве минерализатора бескислородных соединений ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  [6], BN [7],  $\text{TiB}_2$ , TiC, TiN [8]), которые в значительной степени влияют на микроструктуру и характер окислительно-восстановительных реакций, обеспечивает улучшение электрофизических свойств керамики с  $T > 120^\circ\text{C}$  (в частности, понижение удельного сопротивления при комнатной температуре). Поэтому целью данной работы было исследование возможности получения материалов, в которых эффект ПТКС проявлялся бы при низких температурах ( $\approx 60\text{--}70^\circ\text{C}$ ) и которые характеризовались бы относительно низким удельным сопротивлением при комнатных температурах ( $\rho \approx 100\text{--}200\text{ Ом}\cdot\text{см}$ ).

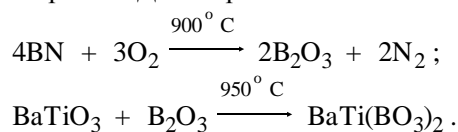
Материалы для исследования были получены методом твердофазных реакций из исходных реагентов  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  квалификации ос.ч. Стехиометрические количества данных реагентов смешивали и гомогенизировали на вибромельнице из материалов, исключаящих намола. Синтез шихты проводили при температуре  $1150^\circ\text{C}$ , в которую вводили нитрид бора BN марки х.ч. Прессовали образцы диаметром 10 мм и толщиной 3 мм. Обжиг проводили в воздушной атмосфере в диапазоне температур  $1300\text{--}1380^\circ\text{C}$ .

Фазовые превращения изучали методом термического анализа (прибор Q-1000 ОД-102, скорость нагрева  $10\text{ град}/\text{мин}$ ). Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН-4-07 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение), подключенного через интерфейс к компьютеру. Съемку рентгенограмм осуществляли в пошаговом режиме в интервале  $2\theta = 10\text{--}150^\circ$  с шагом  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$  и экспозицией 10 с.

Для исследования электрофизических свойств на спеченные образцы наносили алюминиевые электроды методом выжигания пасты. Измерения проводили в широком интервале температур и напряженностей электрического поля. Кратность изменения сопротивления в области ПТКС определяли как соотношение максимального удельного сопротивления ( $\rho_{\text{max}}$ ) к минимальному ( $\rho_{\text{min}}$ ). Коэффициент варисторного эффекта ( $K_{\text{вар}}$ ) определяли по формуле  $\ln(\rho_{E_1}/\rho_{E_2})/(E_1 - E_2) \cdot 100\%$ , где  $\rho_{E_1}$  и  $\rho_{E_2}$  — сопротивление образца при напряженностях электрического поля  $E_1$  и  $E_2$  соответственно.

Исследование влияния добавки нитрида бора на электрофизические свойства сегнетоэлектрической полупроводниковой керамики проводили на образцах состава  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Y}_{0.004}\text{Sr}_{0.15})\text{TiO}_3$ , который, как показали наши исследования [5], лучше всего удовлетворяет поставленным требованиям. Недостатком этой керамики при использовании в качестве минерализатора диоксида кремния является высокое удельное сопротивление при комнатной температуре (таблица). Для снижения удельного сопротивления данной керамики на стадии спекания вводили минерализатор — нитрид бора.

По данным термического и рентгенофазового анализов установлено, что в системе  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Y}_{0.004}\text{Sr}_{0.15})\text{TiO}_3$  — 10 % мол. BN наблюдается снижение температуры окисления нитрида бора на  $100^\circ\text{C}$ , по сравнению с температурой окисления индивидуального BN, в диапазоне температур  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ , уменьшается количество нитрида бора и образуется фаза двойного бората бария-титана в результате взаимодействия оксида бора с метатитанатом бария, что сопровождается экзоэффектом на кривой ДТА при  $950^\circ\text{C}$ :



Снижение интенсивности рефлексов твердого раствора метатитаната бария-стронция на дифрактограммах образцов после термообработки при  $1360^\circ\text{C}$  связано с образованием борсодержащих стекол  $(\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$  и  $\text{Ba}_n\text{B}_2\text{O}_{3+n}$ , где  $n > 3$ ). По результатам рентгенофазового анализа присутствие индивидуальных фаз, содержащих иттрий, не выявлено, так как содержание иттрия в образцах не превышает 1 % мол.

При использовании в качестве минерализатора диоксида кремния в позисторной керамике состава  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Y}_{0.004}\text{Sr}_{0.15})\text{TiO}_3$  достигается максимальная проводимость образцов при температуре спекания  $1360 \pm 5^\circ\text{C}$ . Преимуществом испо-

**Кристаллографические и электрофизические свойства керамики на основе метатитаната бария-стронция**

Параметры	$(\text{Ba}_{0.846}\text{Y}_{0.004}\text{Sr}_{0.15})\text{TiO}_3$ + 2 % мол. $\text{SiO}_2$	$(\text{Ba}_{0.846}\text{Sr}_{0.15}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3 + y$ % мол. BN					
		$y = 0.1$	$y = 0.25$	$y = 0.4$	$y = 0.55$	$y = 0.7$	$y = 1.5$
Параметры элементарной ячейки $P4mm$							
$a$ , Å	3.9866(6)	3.9866(5)	3.9866(4)	3.9866(6)	3.9866(3)	3.9866(5)	3.9866(6)
$c$ , Å	4.0281(1)	4.0281(1)	4.0281(2)	4.0281(1)	4.0281(3)	4.0281(2)	4.0281(1)
$V$ , Å <sup>3</sup>	63.664(4)	63.665(4)	63.664(4)	63.663(4)	63.664(4)	63.666(4)	63.664(4)
Фактор достоверности							
$R_B$ , %	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04
$R_f$ , %	2.78	2.78	2.78	2.78	2.78	2.78	2.78
Электрофизические параметры							
$P_{\text{эсп}}$ , г/см <sup>3</sup>	5.42	5.42	5.43	5.41	5.43	5.44	5.41
$P_{\text{рент}}$ , г/см <sup>3</sup>	6.02	6.02	6.02	6.02	6.02	6.02	6.02
$\rho_{20}^{\circ\text{C}}$ , Ом·см	10 <sup>3</sup>	71.8	93.4	103.8	109.5	118.1	147.7
$\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$	3.871	3.779	3.887	4.202	4.288	4.233	4.239
Квар, %	9.991	35.51	36.49	36.56	37.82	38.22	44.53
$d_{\text{ср}}$ , мкм	10	8	8	6	5	4	10

льзования нитрида бора в качестве минерализатора является то, что оптимум электрофизических свойств образуется в широком температурном интервале (рис. 1) благодаря борсодержащей жидкой фазе, которая интенсифицирует формирование полупроводникового твердого раствора и керамической структуры, что важно для обеспечения высокой степени воспроизводимости.

Зависимость удельного сопротивления сегнетоэлектрической полупроводниковой керамики состава  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Y}_{0.004}\text{Sr}_{0.15})\text{TiO}_3 + y$  % мол. BN от содержания нитрида бора представлена на рис. 2. При малых содержаниях нитрида бора (до 0.1 %

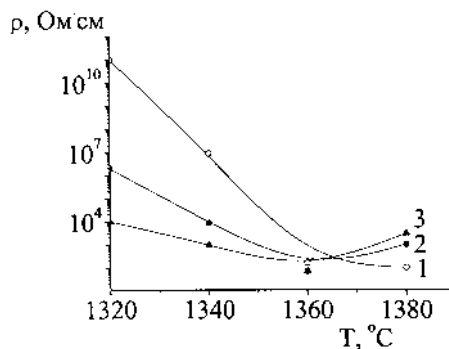


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления керамики от температуры спекания:

- 1 —  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Sr}_{0.15}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3 + 2$  % мол.  $\text{SiO}_2$  ;
- 2 —  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Sr}_{0.15}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3 + 0.1$  % мол. BN ;
- 3 —  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Sr}_{0.15}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3 + 1.5$  % мол. BN.

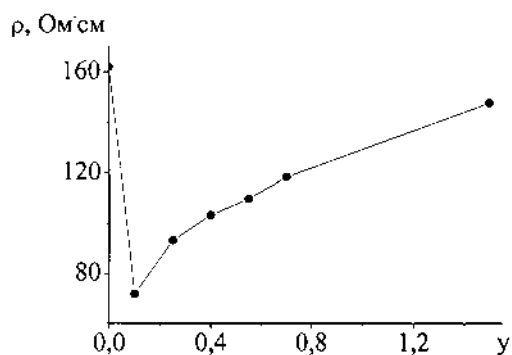


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления керамики состава  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Sr}_{0.15}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3 + y$  % мол. BN от содержания нитрида бора.

мол.) удельное сопротивление образцов снижается, что связано с образованием слабовосстановительной атмосферы в результате окисления BN (на стадии нагрева керамики в процессе спекания), а также с формированием борсодержащей жидкой фазы, которая препятствует глубокому окислению зерен (на стадии охлаждения). В последнем случае происходит процесс “смачивания” границ зерен, при котором скорость диффузии кислорода в объем зерна уменьшается [8]. С дальнейшим ростом содержания минерализатора наблюдается плавное увеличение удельного сопротивления образцов, так как происходит повышение содержания непроводящей жидкой фазы на границе зерен.

Повышение содержания жидкой фазы между зёрнами в позисторной керамике также влияет на характер эффекта ПТКС. А именно, с ростом содержания нитрида бора удельное сопротивление образцов в области температур 200—400 °С слабо изменяется (рис. 3). Это связано с тем, что при высоких температурах электрофизические свойства керамики преимущественно определяются свойством диэлектрической фазы на границе зёрен [10]; в межзёрненном пространстве присутствует несегнетоэлектрическая фаза, свойства которой мало зависят от температуры, следовательно, удельное сопротивление в температурном диапазоне 200—400 °С изменяется незначительно. Кроме этого, с ростом содержания нитрида бора в позисторной керамике наблюдается рост кратности изменения сопротивления в области ПТКС, что важно для ее технического применения (см. рис. 3, а).

Исследования микроструктуры керамики системы  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Sr}_{0.15}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3 + y$  мол. BN показывают, что при введении нитрида бора наблюдается уменьшение размеров кристаллитов (рис. 4), однако при содержании BN выше 1.5 % мол. в межзёрненном пространстве образуется избыточное количество боросодержащей жидкой фазы, что приводит к нежелательному росту зёрен.

Изменение сопротивления сегнетоэлектрической полупроводниковой керамики при прило-

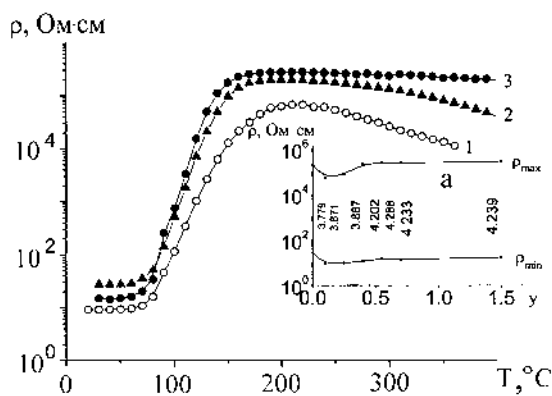


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления керамики состава  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Sr}_{0.15}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$  с различным содержанием минерализатора (% мол.): 0.1 BN (1); 0.7 BN (2); 1.5 BN (3); а — зависимость максимального и минимального удельного сопротивления керамики состава  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Sr}_{0.15}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3 + y$  мол. BN от содержания нитрида бора (цифры — значения  $\lg(\rho_{\max}/\rho_{\min})$ ).

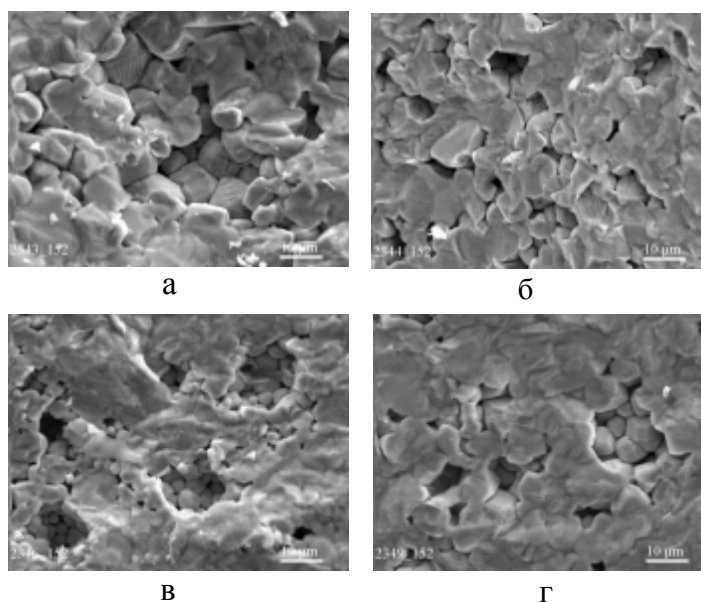


Рис. 4. Фотографии микроструктуры керамики состава  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Sr}_{0.15}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$  с различным содержанием минерализатора (% мол.): 2  $\text{SiO}_2$  (а); 0.1 BN (б); 0.7 BN (в); 1.5 BN (г).

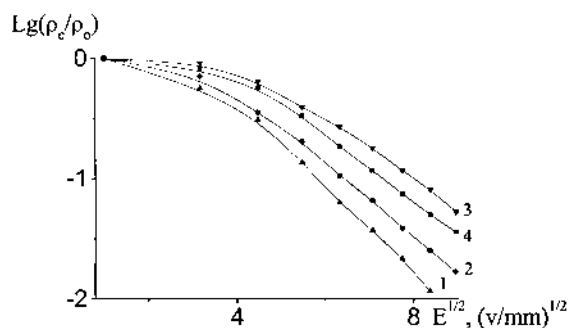


Рис. 5. Зависимость нормированного удельного сопротивления от напряженности электрического поля керамики состава  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Sr}_{0.15}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$  с различным содержанием минерализатора (% мол.): 2  $\text{SiO}_2$  (1); 0.1 BN (2); 0.7 BN (3); 1.5 BN (4).

жении внешнего электрического поля (варисторный эффект) является важным техническим требованием. Анализ зависимости нормированного удельного сопротивления от напряженности электрического поля образцов систем  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Sr}_{0.15}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3 + y$  мол. BN с различным содержанием нитрида бора показывает, что удельное сопротивление керамики в меньшей степени зависит от величины напряженности электрического поля по сравнению с образцом этой же системы, но в которой в качестве минерализатора используется диоксид кремния (рис. 5). Также наблюдается зависимость варисторного эффекта от микроструктуры сегнетоэлектрической полупровод-

никовой керамики, а именно, в мелкозернистой керамике варисторный эффект меньше. Это объясняется тем, что напряжение внешнего электрического поля распределяется преимущественно по диэлектрическим границам зерен. В керамике с меньшим размером зерен количество диэлектрических границ на единицу объема больше по сравнению с крупнозернистой керамикой, следовательно, варисторный эффект меньше.

Таким образом, при исследовании влияния нитрида бора на синтез и электрофизические свойства керамики на основе метатитаната бария-стронция установлено, что в процессе окисления VN происходит образование борсодержащей жидкой фазы, которая препятствует глубокому окислению зерен, а также интенсифицирует процессы формирования полупроводникового твердого раствора и керамической структуры. Это позволило синтезировать низкоомную керамику при комнатной температуре ( $\rho \approx 100\text{—}200\text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), в которой эффект ПТКС проявляется при относительно низких температурах ( $\approx 60\text{—}70\text{ }^\circ\text{C}$ ).

**РЕЗЮМЕ.** Отримано сегнетоелектричну напівпровідникову кераміку на основі метатитанату барію-стронцію з домішкою нітриду бору, вивчені її мікроструктура та електрофізичні властивості. Досліджено концентраційні межі стронцію та нітриду бору, в яких кераміка є низкоомною і проявляє ефект позитивного темпера-

турного коефіцієнта опору при відносно низькій температурі ( $\approx 60\text{—}70\text{ }^\circ\text{C}$ ).

**SUMMARY.** Ferroelectrics-semiconductors based on barium-strontium titanate doped with boron nitride have been synthesized. Microstructure and electrophysical properties of synthesized ceramics have been studied. Concentration ranges of strontium and boron nitride, within which ceramics have low resistivity at room temperature and positive temperature coefficient of resistivity in the temperature range above  $T \approx 60\text{—}70\text{ }^\circ\text{C}$ , have been determined.

1. Ford R., Khan H. // J. Appl. Phys. -1987. -**61**, № 6. -P. 2381—2386.
2. Padmini P., Hari N.S., Kutty T.R. // Sensors and actuators. A. Phys. -1995. -**50**, № 1—2. -P. 39—44.
3. Belous A.G., Vyunov O.I., Yanchevskii O.Z., Kovalenko L.L. // Key Engineering Materials. -1997. -**132—136**, № 1. -P. 1313—1316.
4. Белоус А.Г., Вьюнов О.И., Коваленко Л.Л. и др. // Неорган. материалы. -2003. -**39**, № 2. -С. 181—186.
5. Белоус А.Г., Янчевский О.З., Вьюнов О.И., Коваленко Л.Л. // Укр. хим. журн. -1998. -**64**, № 11. -С. 3—7.
6. Белоус А.Г., Вьюнов О.И., Ковьялев В.В. // Там же. -1996. -**62**, № 6. -С. 75—78.
7. Коваленко Л.Л., Вьюнов О.И., Хоменко Б.С. и др. // Там же. -1998. -**64**, № 3. -С. 13—18.
8. Коваленко Л.Л., Вьюнов О.И., Хоменко Б.С. и др. // Там же. -1998. -**64**, № 2. -С. 3—8.
9. Неупор В.С., Самсонов Г.В. // Журн. прикл. химии. -1957. -**30**, № 11. -С. 1584—1588.
10. Раевский И.П., Павлов А.Н., Бондаренко Е.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Физ. -1990. -**54**, № 4. -С. 760—763.

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

Поступила 19.07.2006

УДК 546.87'42'41'56'65

**С.А. Недилько, Т.А. Войтенко**

### **СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОРОДА И СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$ (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu)**

Твердофазным методом с предварительным получением прекурсора синтезированы образцы состава  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$  (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu). Исследованы область гомогенности, структурные и электрофизические характеристики, кислородная стехиометрия образцов в системах  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$  (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) от степени замещения  $x$  и температуры перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c^{\text{on}}$ . Изучено влияние условий термической обработки на величину кислородного индекса и критическую температуру. Показано, что границы области гомогенности уменьшаются от  $\text{Lu}^{3+}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) к  $\text{La}^{3+}$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ).

Высокотемпературные сверхпроводящие материалы на основе купратов висмута и редкозе-

мельных элементов применяются в микроэлектронике, медицине и технике [1]. Хотя структурные

© С.А. Недилько, Т.А. Войтенко, 2007