



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 50899

(13) A

(51) 6 H01C7/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ
ВЛАСНИКА
ПАТЕНТУ

(54) ПОЗИСТОРНИЙ КЕРАМІЧНИЙ МАТЕРІАЛ

1

(21) 2000116465

(22) 15 11 2000

(24) 15 11 2002

(46) 15 11 2002, Бюл. №11, 2002 р.

(72) Білоус Анатолій Григорович, В'юнов Олег Іва-
нович, Коваленко Леонід Леонідович(73) ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ
ХІМІЇ НАН УКРАЇНИ(57) Позисторний керамічний матеріал, що вклю-
чає BaCO_3 , TiO_2 , Y_2O_3 , взятих у співвідношенні

2

відповідно формули $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($0,001 < x < 0,005$),
який відрізняється тим, що містить додатково
 AlN , BN при такому співвідношенні компонентів,
мол %

BaCO_3	45,93 - 48,63
TiO_2	48,0 - 49,8
Y_2O_3	0,02 - 0,12
AlN	0,1 - 2,0
BN	0,1 - 4,0

Винахід відноситься до розробки нових матеріалів з позитивним температурним коефіцієнтом опору (позисторних матеріалів) і може бути використаний при виготовленні активних елементів датчиків температури, елементів комутації, елементів для високоефективної теплової і струмового захисту електричного устаткування й електронних схем, а також саморегуючих нагрівачів [1 - 5].

Відомі позисторні матеріали на основі титанату барію, до складу яких входять BaCO_3 , TiO_2 , домішки для одержання напівпровідникових властивостей, а також добавка 0,15 - 3,5% SiO_2 , яка відіграє роль плавня [6]. Такі матеріали мають питомий опір при кімнатній температурі більше 10^2 Ом см і температуру спікання біля 1360 - 1380°C. Недоліками таких матеріалів є високий питомий опір і температура спікання, а також вузький температурний інтервал спікання, який складає 20 - 30°C, що значно збільшує різницю у властивостях зразків однієї партії (тобто зменшує відтворюваність).

Найбільше близьким по технічній суті і досягнутим результатам до винаходу, що заявляється є позисторний матеріал [7]. До позисторного матеріалу $(\text{Ba}_{0,997}\text{Y}_{0,003})\text{TiO}_3$ додатково додається 0,5 мас % (2 мол %) нітриду титану TiN . Це приводить до зниження температури спікання (1320 - 1340°C) та питомого опору (19 - 21 Ом см). Проте температура спікання залишається досить високою

В основу даного винаходу покладено завдання одержати низькоомний позисторний матеріал з відносно низькою температурою спікання та високою відтворюваністю властивостей за рахунок розширення температурного інтервалу спікання для застосування при виготовленні нагрівачів елементів для пристроїв двигунів внутрішнього згоряння.

Поставлене завдання досягається тим, що до позисторного матеріалу на основі титанату барію додатково вводяться добавки AlN , BN . Введення добавки AlN забезпечує низький рівень електричного опору позисторної кераміки на основі титанату барію, а введення BN знижує температуру спікання кераміки до ~1280°C і відповідно розширює температурний інтервал на 30 - 40 градусів. При цьому електрофізичні характеристики (зокрема, питомий опір) позисторних матеріалів зберігаються. Зниження опору відбувається у випадку введення AlN за рахунок утворення поліалюмінатних фаз, а зниження температури спікання у випадку введення BN відбувається за рахунок утворення легкоплавкої борвмісної фази $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$. Крім того, окиснення нітрідів приводить до утворення слабовідновлюючого середовища, що теж зменшує опір. Продукти реакції, маючи високу хімічну активність, рівномірно розосереджуються по границям зерен, перешкоджаючи швидкому окисненню зерен при охолодженні, що додатково зменшує опір і сприяє відтворюваності властивостей кераміки.

(13) A

(11) 50899

(19) UA

Приклади, що ілюструють винахід

Позисторні матеріали на основі метатитанату барію одержували в повітряній атмосфері методом твердофазних реакцій. Основними вихідними компонентами були BaCO_3 , TiO_2 і Y_2O_3 кваліфікації "ос ч". Як домішки використовували AlN , BN кваліфікації "ос ч". 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 допомогою атомно-адсорбційного спектрофотометра SP9 фірми Ріе Unicom. Рентгенофазовий аналіз (РФА) проводили

за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-ЗМ (Cu-випромінювання, Ni-фільтр). Питому густину зразків встановлювали пікнометрично з використанням чотирихлористого вуглецю. Мікроструктуру кераміки досліджували за допомогою електронного скануючого мікроскопу JСХА Superprobe 733 (JEOL, Японія). Для зйомки мікроструктури використовували термохімічне травлення поверхні. Омичні контакти одержували випалюванням алюмінієвої пасті. Вимірювання питомого опору в залежності від температури і напруги електричного поля проводили двохзондовим методом.

У таблиці 1 приведені конкретні склади позисторних матеріалів, а в таблиці 2 - характеристики відповідних матеріалів.

Таблиця 1

Склад позисторного керамічного матеріалу (мол %) і температури спікання ($^{\circ}\text{C}$)

No	BaCO_3	TiO_2	Y_2O_3	AlN	BN	$T_{\text{сп}}, ^{\circ}\text{C}$
1	47,48	48,4	0,02	0,1	4,0	1360
2	47,43	48,4	0,07	0,1	4,0	1360
3	47,28	48,5	0,12	0,1	4,0	1360
4	47,83	48,0	0,07	0,1	4,0	1360
5	45,93	48,0	0,07	2,0	4,0	1330
6	45,93	48,0	0,07	2,0	4,0	1300
7	48,33	49,5	0,07	2,0	0,1	1360
8	48,63	49,8	0,07	1,0	0,5	1360
9	48,63	49,8	0,07	1,0	0,5	1300
10	48,63	49,8	0,07	1,0	0,5	1280

Таблиця 2

Властивості позисторного керамічного матеріалу

No (склад відповідає Табл. 1)	Питомий опір при $T = 20^{\circ}\text{C}$ ρ , Ом см	Кратність зміни опору $\lg(\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}})$	Густина кераміки P , г/см ³	Розмір зерен кераміки d , мкм
1	700	2,8	5,1	55
2	90	3,4	4,8	60
3	120	3,3	5,0	50
4	310	2,3	5,4	5
5	19	3,1	4,9	20
6	18	3,5	5,1	25
7	20	3,4	5,0	40
8	19	3,3	5,2	35
9	18	3,5	5,3	30
10	230	2,7	5,4	20

На Фіг. наведена залежність питомого опору від температури спікання кераміки на основі титанату барію для матеріалу, що заявляється (Зразок № 10) та прототипу. Як видно з представленої залежності, матеріал, що заявляється, спікається при порівняно низьких температурах і має низький питомий опір.

Список літератури

- 1 Шефтель И. Г. Терморезисторы. М: Наука, 1973. - 416.
- 2 Полупроводники на основе титаната бария / Пер. с японского И. Б. Реуга. - М: Энергоиздат, 1982. - 325с.

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, No 6. - P. 2381 - 2386.

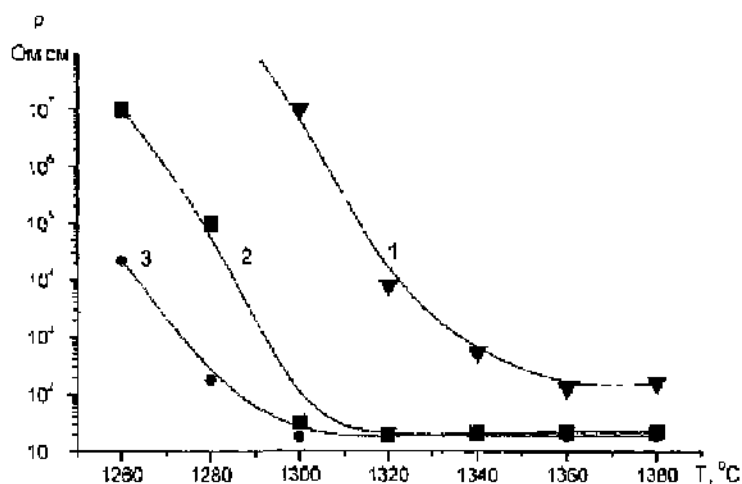
4 А. С. Богатин, И. П. Раевский, М. А. Малицкая, В. Н. Богатина. Новые применения позисторов // Изв. Академии Наук. Сер. Физическая. - 1993. - 57, № 6. - С. 151 - 154.

5 P. Padmini, N. S. Han, 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 - Оубл 18 06 1976 "Изобретения стран
мира", Вип 49, № 20 МКІ Н 01 В 1/08

7 "К К Тойода тьоо кенкюсю" Напівпровідникова
кераміка на основі титанату барію / Пат 60-31794
Японії - Оубл 1986 "Изобретения стран
мира", Вип 54, № 2 МКІ С 04 В 35/46, Н 01 С 7/02



Фіг. Залежність питомого опору від температури спікання кераміки на основі титанату барію. 1 – кераміка з домішкою SiO_2 ; 2 – прототип (кераміка з домішкою TiN) [?]; 3 – кераміка, склад якої залишається.

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

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

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ "Міжнародний науковий компет"

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

(044) 216 – 32 – 71