

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ Твёрдых Растворов СИСТЕМЫ $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$

В.В. Сафонов, профессор, В.Н. Цыганков, доцент

кафедра Общей химической технологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: v.tsigankov@mailfrom.ru

Изучены электрофизические свойства твёрдых растворов и композиционных составов, образующихся после распада твёрдых растворов, в системе $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$. Определены значения удельного объёмного электросопротивления, коэффициенты температурной чувствительности и температурные коэффициенты сопротивления фаз в указанной системе. Показана возможность качественной оценки кинетики твёрдофазного процесса распада твёрдых растворов методом измерения электросопротивления.

Electrophysical properties of solid solutions and composite structures of system $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ were studied. Values of specific volume resistivity, factors of temperature sensitivity and temperature factors of resistance of solid solutions and compositions formed as a result of their disintegration were defined. The possibility of qualitative evaluation of the kinetics of the solid-phase disintegration of solid solutions by measuring of electrical resistivity was shown.

Ключевые слова: твёрдые растворы, электропроводность, термисторы.

Key words: solid solutions, resistivity, thermistors.

Оксиды олова и титана находят широкое применение в качестве легирующих компонентов в производстве терморезисторов [1–3].

Фазовые равновесия в системе $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ исследовали различные авторы [4–7]. Отмечено, что в указанной системе при температурах выше 1380°C существует область твёрдых растворов со структурой рутила тетрагональной сингонии. Фазовая диаграмма системы $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ практически симметрична (критический состав – 47 мол.% TiO_2) и хорошо описывается с помощью модели регулярного раствора до температуры 1200°C . Параметры решетки непрерывного твёрдого раствора изменяются от: $a = 4.5943$ до 4.7380 , $c = 2.9586$ до $3.1867 \text{ \AA}$ с небольшим положительным отклонением от закона Вегарда (менее $0.001 \text{ \AA}$ при 55 мол.% TiO_2). При охлаждении твёрдые растворы распадаются.

Сведения о полупроводниковых свойствах оксидных фаз олова и титана представлены в [8–10], в то время как информация об электрофизических характеристиках твёрдых растворов и композиционных составов после их распада, содержащих измененный состав твёрдого раствора и выделившиеся компоненты, отсутствуют.

В связи с этим представляет практический интерес выявление возможности использования твёрдых растворов, образующихся в системе $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$, и эффекта их распада для совершенствования технологии изготовления термочувствительных датчиков, в частности, для повышения качества керамических термочувствительных элементов.

Целью настоящей работы является установление электрофизических характеристик равновесных фаз твёрдых растворов и композиционных составов системы $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ и

влияния на эти изменения процесса термообработки.

Методическая часть

Синтез твёрдых растворов системы $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ проводили по керамической технологии при температуре 1400°C в течение 30 – 50 ч с периодическим перемешиванием и закалкой в воду.

Электрофизические измерения выполняли на холоднопрессованных (давление прессования 200 МПа) поликристаллических образцах на постоянном и переменном (1000 Гц) токах в интервале температур 20 – 400°C на воздухе с использованием методики, описанной в [11, 12]. Все измерения осуществляли в строго идентичных условиях. Погрешность составляла $\pm 3\%$.

Фазовый состав синтезированных образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (метод порошка). Съёмку образцов осуществляли на дифрактометре типа ДРОН-2М (Cu K_α – излучение, Ni – фильтр). Скорость сканирования составляла 1–2 град/мин, напряжение на трубке – 44 кВ, ток – 20 мА. Интенсивность линий на дифрактограммах определяли по площади пика. При индировании дифрактограмм использовали картотеки ASTM, ICDD PDF – 2 и данные, опубликованные в периодической печати. В работе использовали также растровый электронный микроскоп с автоэмиссионным катодом «Hitachi S-800» (ускоряющее напряжение 6 и 9 кВ).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны в качестве примера температурные зависимости удельного объёмного электросопротивления (ρ_v) твёрдых растворов системы $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ в интервале концентраций 10 – 30 моль% TiO_2 . Следует

подчеркнуть, что аналогичный вид имеют указанные зависимости и для других составов.

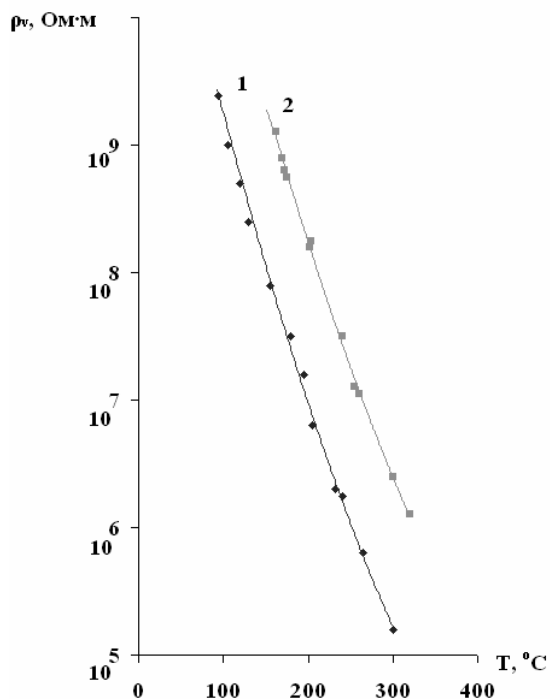


Рис. 1. Температурные зависимости изменения удельного объёмного электро-сопротивления твёрдых растворов:

1 – 10%TiO₂, 90%SnO₂; 2 – 30%TiO₂, 70%SnO₂.

По полученным зависимостям $\rho_v = f(T)$ рассчитывали значения коэффициентов температурной чувствительности (В) и температурные коэффициенты сопротивления (α).

Расчёты проводили по формулам [1]:

$$B = 2.303 \frac{\lg R_{T_2} - \lg R_{T_1}}{1/T_2 - 1/T_1}, \text{ К и } \alpha = \frac{dR}{RdT}, \text{ \% / К}$$

где R_1 и R_2 – сопротивление образца при T_1 и T_2 ($T_1 < T_2$), Ом.

Согласно расчетам, установлено, что значения В и α находятся в интервалах 4000 – 8000 К и 3.5 – 9.4 %/К, соответственно.

Кинетические зависимости изменения электросопротивления твёрдых растворов и образующихся в результате их распада составов при изотермической термообработке (700°C) показаны на рис. 2.

Как видно из рис. 2, в процессе изотермической термообработки происходит распад твёрдого раствора, сопровождающийся уменьшением ρ_v до постоянных значений. С заметной скоростью он идет при температуре > 400°C, а при 700°C ρ_v становится постоянным после 30 – 40 мин термообработки (рис. 2). Значения отклонений коэффициентов В и α для композиционных составов распавшихся твёрдых растворов по сравнению с исходными находились в пределах 10%.

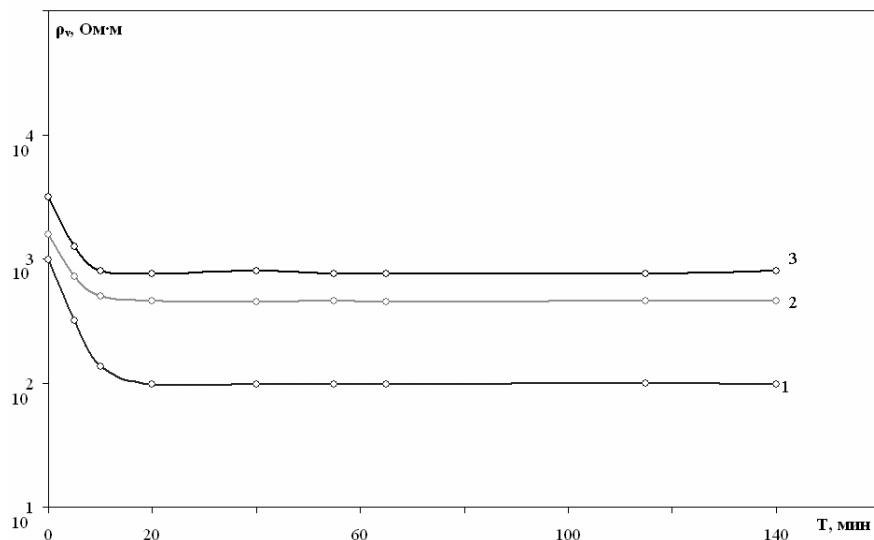


Рис. 2. Изменение удельного объёмного электросопротивления при изотермической термообработке твёрдых растворов на воздухе при 700°C: 1 – 10%TiO₂, 90%SnO₂; 2 – 15%TiO₂, 85%SnO₂; 3 – 20% TiO₂, 80%SnO₂.

Снижение ρ_v и изменения величин В и α предположительно можно объяснить выделением из твёрдого раствора SnO₂, электросопротивление которого на 2–3 порядка по сравнению с исходным твёрдым раствором.

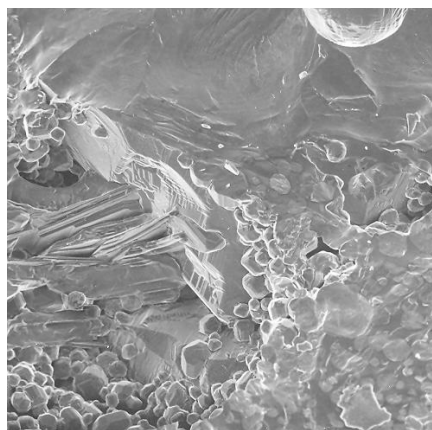
Полученные кинетические кривые распада твёрдых растворов хорошо описываются уравнением Авраами [13]. Значения энергии активации процесса распада твёрдых растворов при тем-

пературе 700°C лежат в интервале 0.15 – 0.30 эВ.

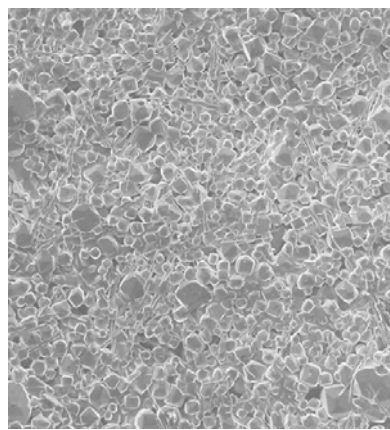
Исследование образцов на растровом электронном микроскопе показали, что при спекании позисторной керамики на основе титаната бария и легировании твёрдым раствором SnO₂ – TiO₂ по сравнению с легированием той же керамики аналогичными количествами индивидуальных оксидов олова и титана наблюдается измельчение зёрен (поликристалллов) керамики и

усреднение структуры. На рис. 3 приведены снимки образцов серийной позисторной кера-

мики (позистор марки СТ15–2) и с добавкой 10 мол.% твёрдого раствора $\text{SnO}_2\text{:TiO}_2 = 1\text{:}1$.



а



б

Рис. 3. Электронномикроскопические снимки образцов керамики BaTiO_3 , легированной при спекании ($t=1200^\circ\text{C}$): а) индивидуальными оксидами SnO_2 и TiO_2 , б) твёрдым раствором $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ (10% TiO_2), предварительно синтезированным при 1400°C с последующей закалкой.

Выводы

Показана возможность качественной оценки кинетики твёрдофазного процесса распада твёрдых растворов методом измерения электросопротивления.

Определены величины электросопротивлений, коэффициентов температурной чувстви-

тельности и температурных коэффициентов сопротивления твёрдых растворов и составов после их распада.

Полученные результаты указывают на перспективность применения твёрдых растворов $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ в качестве исходных легирующих компонентов термочувствительных позисторных материалов на основе титаната бария.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Шефтель И.Т. Терморезисторы. – М.: Наука, 1973. 416 с.
2. Мэклин Э.Д. Терморезисторы. – М.: Радио и связь, 1983. 208 с.
3. Медведев Ф., Никитин П., Текстер-Проскуракова Г., Тесленко С. Керамические полупроводниковые нелинейные резисторы // Электроника: Наука, технология, бизнес. 2002. № 6. С. 10–15.
4. Stubican V.S., Schultz A.H. Phase separation by spinodal decomposition in the tetragonal system // J. Amer. Ceram. Soc. 1970. V. 53. № 4. P. 211–214.
5. Stubican V.S. Metastable phases in some oxide system // Collog. Int. CNRS. 1972. № 205. P. 447–451.
6. Garcia D., Speidel D. Reexamination of the system $\text{TiO}_2\text{--SnO}_2$ // J. Amer. Ceram. Soc. 1972. V. 55. № 6. P. 322.
7. Park M., Mitchell T.E., Hauer A.H. Subsolidus equilibria in the $\text{TiO}_2\text{--SnO}_2$ system // J. Amer. Ceram. Soc. 1975. V. 58. № 1-2. P. 43–47.
8. Физико-химические свойства оксидов / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. 472 с.
9. Лазарев В.Б., Краснов В.Г., Шаплыгин И.С. Электропроводность оксидных систем и пленочных структур. – М.: Наука, 1979. 168 с.
10. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука, 1983. 239 с.
11. Цыганков В.Н. Устройство для физико-химического анализа веществ: а.с. 1221525 СССР. № 3711364; заявл. 21.03.1984; опубл. 1986. Бюл. № 12. С. 204.
12. Цыганков В.Н., Сафонов В.В. Применение метода политермической резистометрии при изучении физико-химических свойств сложнооксидных соединений и материалов на их основе // Всерос. научные чтения с международным участием, посвященные 70-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР М.В. Мохосоева: тез. докл. Улан-Удэ, 27–30 июня 2002. – Улан-Удэ, 2002. С. 95–96.
13. Фистуль В.И. Распад пересыщенных полупроводниковых твердых растворов. – М.: Металлургия, 1977. 240 с.