

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ NiO – ZnO

В.Н. Цыганков, доцент, В.В. Сафонов, профессор, Н.В. Манулик, студент  
кафедра Общей химической технологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия  
e-mail: v.tsigankov@yandex.ru

Изучены электрофизические свойства твердых растворов системы NiO – ZnO. Определены значения удельного объемного электросопротивления, коэффициенты температурной чувствительности и температурные коэффициенты сопротивления фаз. Исследованы изменения электросопротивления в процессе распада твердого раствора ZnO(NiO). Отмечена перспективность применения твердых растворов на основе NiO(ZnO) в термочувствительных датчиках.

**Ключевые слова:** твердые растворы, электропроводность, распад твердого раствора.

### Введение

Оксиды никеля и цинка обладают полупроводниковыми и каталитическими свойствами [1–8] и находят широкое применение в современной технике. Так, оксид никеля применяют для производства терморезисторов, полифункциональных сенсоров, катализаторов процесса конверсии метана и крекинга нефтяных продуктов; оксид цинка используют при изготовлении варисторов, тиристоров, солнечных батарей, катализаторов синтеза метанола, высших спиртов и др.

Исследование фазовых равновесий системы NiO – ZnO [9–11] позволило установить существование областей твердых растворов и на основе NiO, и на основе ZnO [12]. Предельные составы при температурах синтеза до 1200°C: Ni<sub>0,7</sub>Zn<sub>0,3</sub>O и Zn<sub>0,95</sub>Ni<sub>0,05</sub>O. Сведения об электрофизических свойствах твердых растворов и их стабильности отсутствуют. Известно, однако, что твердые растворы в зависимости от концентрации катионов легирующих компонентов могут направленно корректировать такие полупроводниковые свойства, как электросопротивление, ширина запрещенной зоны, термочувствительность, магнитные, люминесцентные и другие электрофизические характеристики.

Цель настоящей работы – установление электрофизических характеристик (электросопротивление, температурный коэффициент сопротивления) твердых растворов на основе оксида никеля и оксида цинка, а также стабильности электросопротивления при термообработке для оценки перспективности их применения в термочувствительных датчиках.

### Экспериментальная часть

В работе использовали для синтеза оксиды никеля и цинка марки «х.ч.». Синтез проводили на воздухе при температурах 900–1200°C в течение 30–50 ч с периодическим перемешиванием и последующей закалкой.

Основным методом исследования твердых растворов служил метод политермической резистометрии, который обладает высокой чувст-

вительностью к твердофазным взаимодействиям [13]. Измерения электрофизических характеристик равновесных фаз и изучение их стабильности при термообработке проводили в соответствии с методикой [14]. Измерения осуществляли на холоднопрессованных (давление прессования 200 МПа) поликристаллических образцах при постоянном и переменном (1000 Гц) токах на установке, смонтированной на базе мостов типов Р 577, Е7-8 (цифровой измеритель L,C,R), Щ-34 (цифровой омметр) и Е6-13А (терраомметр) в интервале температур 20–700°C. Все измерения осуществляли в строго идентичных условиях. Погрешность составляла ~3%. Фазовый состав синтезированных образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (метод порошка). Съемку образцов осуществляли на дифрактометре типа ДРОН-2М (Cu K<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр).

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны температурные зависимости удельного объемного электросопротивления ( $p_V$ ) твердых растворов на основе оксида никеля в интервале концентраций 80–95% мол. NiO, а на рис. 2 – твердых растворов на основе оксида цинка в интервале концентраций 95–99% мол. ZnO.

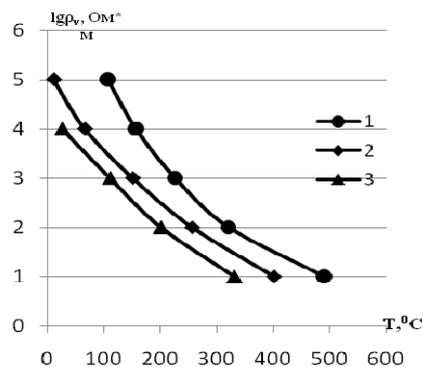


Рис. 1. Зависимость  $p_V = f(T)$  для твердых растворов в системе NiO – ZnO:  
1 – 95% мол. NiO + 5% мол. ZnO;  
2 – 85% мол. NiO + 15% мол. ZnO;  
3 – 80% мол. NiO + 20% мол. ZnO.

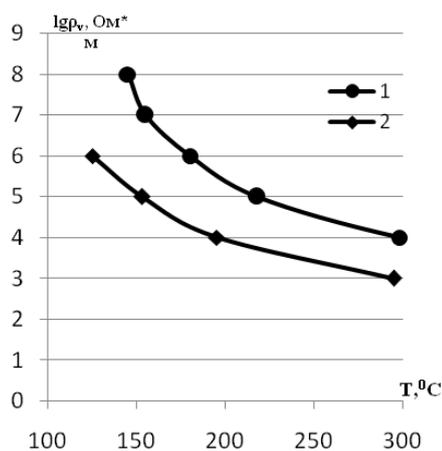


Рис. 2. Зависимость  $p_v = f(T)$  для твердых растворов в системе NiO – ZnO: 1 – 5% мол. NiO + 95% мол. ZnO; 2 – 1% мол. NiO + 99% мол. ZnO.

Результаты, полученные при постоянном и переменном токах, практически совпадают, что указывает на отсутствие заметной ионной составляющей в общей проводимости образцов. По полученным зависимостям  $p_v$  от температуры рассчитаны значения коэффициентов температурной чувствительности ( $B$ ) и температурные коэффициенты сопротивления ( $a$ ), которые находятся в интервалах 3500–11000 К и 3.0–8.9%/°C, соответственно.

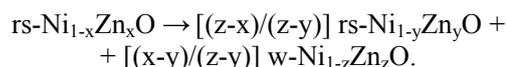
Расчеты проводили по формулам:

$$B = 2.303 \frac{\lg R_{T2} - \lg R_{T1}}{1/T_2 - 1/T_1} \text{ и } a = \frac{dR}{RdT},$$

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

Установлено, что твердые растворы на основе оксида никеля (интервал 80–95% мол. NiO) при термообработке на воздухе до 700°C стабильны – электросопротивление, значения  $B$  и  $a$  не изменяются. Твердые растворы на основе оксида цинка – нестабильны. Отмечено, что более низкой концентрации NiO соответствует более высокая температура начала распада. Процесс распада сопровождается увеличением удельного объемного электросопротивления. Он происходит непрерывно в одну стадию и начинает протекать с заметными скоростями при температурах выше 350°C. При изотермической термообработке наблюдается плавное

изменение электросопротивления (рис. 3), характерное для диффузионного механизма распада твердых растворов с образованием новых фаз по предложенной автором [12] схеме:



При этом кубическая фаза исходного твердого раствора распадается на два твердых раствора с вюрцитной и кубической структурой.

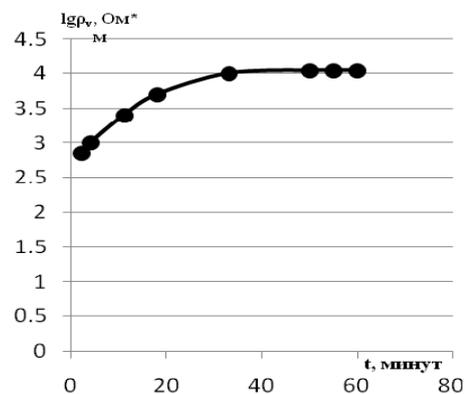


Рис. 3. Зависимость  $p_v$  от времени термообработки твердого раствора состава 1% мол. NiO + 99% мол. ZnO при 370°C.

### Выводы

Изучены закономерности изменения удельного объемного электросопротивления твердых растворов системы NiO – ZnO в интервале температур 20–700°C. Установлено, что все составы твердых растворов имеют отрицательный температурный коэффициент сопротивления. Электросопротивление твердых растворов стабильно при термообработке на воздухе до 700°C. Твердые растворы на основе оксида цинка распадаются при температурах выше 350°C. Твердые растворы на основе оксида никеля имеют высокие значения коэффициентов температурной чувствительности: 3500–11000 К, превышающие значения серийно выпускаемых терморезисторов [5, 6]. Из полученных значений величин  $B$  и  $a$ , стабильности их свойств при термообработке можно сделать вывод о перспективности использования твердых растворов на основе NiO в качестве материалов для изготовления высокотемпературных термочувствительных устройств в интервале температур 20–700°C.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука, 1983. 239 с.
2. Лазарев В.Б., Краснов В.Г., Шаплыгин И.С. Электропроводность оксидных систем и пленочных структур. – М.: Наука, 1979. 168 с.
3. Физико-химические свойства оксидов / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. 472 с.
4. Шефтель И.Т. Терморезисторы. – М.: Наука, 1973. 416 с.
5. Маклин Э.Д. Терморезисторы. – М.: Радио и связь, 1983. 208 с.

6. Медведев Ф., Никитин П., Текстер-Проскураков Г., Тесленко С. Керамические полупроводниковые нелинейные резисторы // Электроника: Наука. Технология. Бизнес. 2002. № 6. С. 10–15.
7. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 679 с.
8. Промышленная химия и катализ : сб. науч. трудов. Вып. 185. / Под ред. В.И. Грунского. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 240 с.
9. Bates C.R., White W.B., Roy R. The solubility of transition metal oxides in zinc oxide and the reflectance spectra of  $Mn^{2+}$  and  $Fe^{2+}$  in tetrahedral fields // J. Inorg. & Nucl. Chem. 1966. V. 28. № 2. P. 397–405.
10. Паньков В.В., Башкиров Л.А., Саксонов Ю.Г. Взаимодействие окиси железа с NiO, ZnO и твердым раствором (Ni, Zn)O // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1978. Т. 14. № 5. С. 922–927.
11. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 3. / Сост.: А.К. Ширвинская, М.А. Петрова. Ин-т химии силикатов им. И.В. Гребенщикова. – Л.: Наука, 1987. 287 с.
12. Соколов П.С. Синтез кубической модификации оксида цинка и твердых растворов на ее основе при высоких давлениях и температурах : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2010. 25 с.
13. Цыганков В.Н., Сафонов В.В. Применение метода политермической резистометрии при изучении физико-химических свойств сложнооксидных соединений и материалов на их основе // Тез. докл. «Всероссийские научные чтения с международным участием, посвященные 70-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР М.В. Мохосоева». – Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2002. С. 95–96.
14. Цыганков В.Н. Устройство для физико-химического анализа : а.с. 1221525 СССР. № 3711364; заявл. 21.03.1984; опубл. 1986. Бюл. № 12. С. 204.

## ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS NiO – ZnO

V.N. Tsygankov<sup>@</sup>, V.V. Saphonov, N.V. Manulik

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 117571 Russia*

*<sup>@</sup>Corresponding author e-mail: v.tsigankov@yandex.ru*

*Regularities of changes in the electrical conductivity of solid NiO – ZnO solutions in the temperature range of 20–700°C were studied. It was found that all the compositions of solid solutions have a negative temperature coefficient of resistance. The change in electrical resistance is 3–4 orders of magnitude. Solid solutions of NiO(ZnO) are stable under thermal treatment up to 700°C, and changes in electrical resistance upon the heat treatment do not occur. Solid solutions of ZnO(NiO) decompose at temperatures above 350°C. Decomposition occurs by the diffusion mechanism with the formation of two new phases of solid solutions. Solid solutions of NiO – ZnO have the values of coefficients of temperature sensitivity 4000–11000 K. Solid solutions of NiO(ZnO) are perspective for use in temperature sensors and thermistors.*

**Key words:** *solid solutions, resistivity, stability phases.*