

**КНІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ**

*На правах рукописи*

**ЖЕГЛОВА Анка Іванова**

УДК 621.373.12

**СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
ОКСИДНОЇ КЕРАМІКИ ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ  
В ЕЛЕКТРОНІЦІ**

**Спеціальність — 05.27.01 — твердотільна електроніка  
і мікроелектроніка**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на одержання вченого ступеня  
кандидата технічних наук

Київ — 1994

Роботою є, рукопис.

Робота виконана на кафедрі електронної техніки та мікроелектроніки Вищого машиноелектротехнічного інституту — Габрово.

**Наукові керівники:**

доктор фізико-математичних наук, професор  
ПОПЛАВКО Ю. М.,

кандидат фізичних наук, доцент, ІОРДАНОВ С. П.,  
Болгарія.

**Офіційні опоненти:**

доктор хімічних наук, завідувачий відділом інституту  
неорганічної хімії АН України БІЛОУС А. Г.,

кандидат технічних наук, доцент КПІ ЦИКАЛОВ В. Г.

**Ведуча організація:**

Інститут проблем матеріалознавства АН України, м. Київ.

Захист відбудеться «19» грудня 1994 р. о 15-00 год.

на засіданні Спеціалізованої Ради К'068:14.17 в Київському політехнічному інституті за адресою: 252056, м. Київ,  
пр. Перемоги, 37.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці КПІ.

Автореферат розісланий «14» листопада 1994 р.

Відгуки на автореферат в одному екземплярі, завірені печаткою організації, просимо надсилати за адресою інституту  
Вченому секретарю Спеціалізованої Ради.

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

Вчений секретар  
спеціалізованої Ради,  
кандидат технічних наук,  
доцент

Ю. Д. КОБЦЕВ

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00777213 (R)

Актуальность. Поиск и исследование новых электроматериалов является приоритетным направлением в развитии электротехники и радиотехники. Керамические материалы, наряду с полупроводниковыми кристаллами, определяют в настоящее время прогресс в области электроники. Будучи интегрированы в монокристаллической структуре вместе с полупроводниковыми преобразующими и усиливающими структурами, керамические тонкие пленки являются актуальными и перспективными элементами этих структур. Разработка новых керамических материалов с разнообразными электрическими и магнитными свойствами актуальна, поскольку требования к ним со стороны разработчиков электронных, радиотехнических и электроэнергетических устройств постоянно изменяются и повышаются. Во многих случаях для изготовления тех или иных элементов электронных устройств может быть использована простая и экономичная керамическая технология. Она в ряде случаев должна оперативно перестраиваться в связи с изменением задач, что является актуальным научно-техническим направлением. Возможностям адаптации керамической технологии применительно к изменяющимся требованиям техники и посвящена данная работа.

Цель работы: найти и реализовать общие принципы в технологии радиокерамики различного назначения для оперативной разработки и внедрения в производство мелкосерийных партий оксидной полупроводниковой и диэлектрической керамики. Реализовать технологический исследовательский комплекс для синтеза радиокерамики в условиях вузовской лаборатории или производственного участка небольшой фирмы с обеспечением экономичности, экологичности и оперативности проведения исследований и организации производства.

Для достижения этой цели в диссертации были поставлены и решены следующие задачи:

1. Изучить процессы спекания полупроводниковых и диэлектрических керамических материалов с целью исследования влияния основных технологических факторов на электрические свойства керамики.
2. Провести исследование керамических систем  $(\text{CdO}-\text{CuO})$ ,  $(\text{CdO}-\text{CuO}): \text{Bi}_2\text{O}_3$ , а также  $(\text{CdO}-\text{CuO})$ :стеклофаза с целью получения линейной термостабильной резистивной керамики.
3. Исследовать возможность получения нелинейной низковольтной керамики на основе модифицированного оксида цинка. Обратить внимание на процессы деградации цинкоксидных варисторных составов при токовой нагрузке и повышенной температуре с целью повышения стабильности этих материалов.
4. Провести работы по оптимизации технологического процесса получения пьезокерамики, отвечающей требованиям к керамическим

датчикам вибраций, используя стандартное технологическое оборудование. Исследовать влияние комплексного легирования керамики.

5. Изучить возможности синтеза керамического метатитаната марганца ( $MnTiO_3$ ) как перспективного материала для фотоанодов, используемых при фотоэлектролизе воды.

Методы исследования: в работе использованы основы теории спекания, основы теории фазовых переходов, метод математического планирования эксперимента.

Новизна работы:

1. Разработана линейная резистивная керамика на основе впервые исследованной системы ( $CdO-CuO$ ). Изучено влияние различных технологических факторов на деградацию этой керамики. На основе выполненных исследований установлена взаимосвязь физико-химических условий получения и электрических свойств керамики на основе оксидов кадмия, меди и висмута.

2. Впервые исследован поликристаллический метатитанат марганца, предназначенный для фотоанодов, применяемых при фотоэлектролизе воды.

3. Оптимизирован технологический режим изготовления нелинейной цинкоксидной керамики с целью получения низковольтных варисторов. Изучена деградация висмутосодержащих варисторов при постоянной нагрузке и при изменении поллярности нагрузки.

4. Исследовано влияние комплексного легирования ЦТС керамики оксидами  $Al_2O_3$  и  $Li_2O$ . На этой основе разработан пьезокерамический материал с повышенным пьезомодулем  $g_{31}$ .

На защиту выносятся:

1. Новый керамический материал на основе смешанных оксидов ( $CdO-CuO$ ):  $Bi_2O_3$  в качестве основы для линейной термостабильной керамики для изготовления объемных резисторов, в том числе - высокоомных. Разработка конструкции резисторов и полного комплекса их испытаний.

2. Способ получения низковольтной  $ZnO$ -варисторной керамики, основанный на легировании  $V_2O_5$  и применении специальной технологии с предварительным синтезом гранул.

3. Модификация пьезокерамики ЦТС оксидом алюминия, позволяющая при стандартной керамической технологии увеличить пьезомодуль  $g_{31}$  и в результате повысить эффективность пьезодатчиков вибрации и угловых ускорений.

4. Разработка метода вакуумного синтеза для получения керамического метатитаната марганца, перспективного материала для фотоанодов при фотоэлектролизе воды. Обнаружение высокого терморезистивного эффекта в  $MnTiO_3$ .

Практическая ценность работы:

1. Установлены закономерности физико-химических процессов синтеза оксидной радиокерамики с целью адаптации производства керамических материалов применительно к конкретным условиям и потребностям техники.
2. Получен линейный термостабильный материал для объемных резисторов на основе новой керамической системы  $(\text{CdO}-\text{CuO})\text{:B}_2\text{O}_3$ . Разработана конструкция таких резисторов и проведены полные их испытания.
3. На основе полученного диссертантом авторского свидетельства на состав и технологию, проводятся внедрение объемных резисторов в производство и их дополнительные государственные испытания.
4. Разработаны низковольтные варисторные составы, которые находят применение при изготовлении варисторов для защиты от перенапряжения различных электрических аппаратов и узлов.
5. Опытные образцы варисторов переданы для монтажа в устройствах частотного управления асинхронными двигателями на ТЭЦ "Аврам Стоянов", г. Сливен.
6. На основе модифицированной ЦТС керамики, удовлетворяющей требованиям высокой чувствительности по прямому пьезоэффекту, в ВМЭИ-Габрово разработаны датчики вибрации и скоростей, которые нашли применение в текстильной промышленности и машиностроении.
7. Разработана вакуумная технология синтеза керамического метатитаната марганца - перспективного материала для фотоанодов при фотоэлектролизе воды.

Личный вклад автора диссертации:

Разработка технологии керамических материалов различного назначения для применения в электронных схемах. Поиск научных основ адаптации технологического комплекса к изменяющимся задачам синтеза (применение теории спекания, отработка физико-химических процессов твердофазного синтеза, обеспечение экологичности и экономичности производства радиовзлектронных керамических изделий). Проведение комплекса электрических исследований образцов синтезируемой керамики, а также статистическая обработка данных, полученных при исследовании партий керамических изделий.

Реализация результатов работы:

Диссертационная работа выполнялась в связи с договорами на НИР в связи с Государственными планами: N 14805 "Сегнетозлектрические запоминающие устройства и их применение", N 14106 "Гамма сегнетозлектрических приборов и устройств", N 14308 "Разработка

гаммы металлоокисных варисторов для защиты полупроводниковых и других элементов и устройств от перенапряжения", N 14507 "Разработка керамики метатитаната марганца с заданными параметрами", N 14622 "Разработка оксидных керамических материалов для изготовления объемных резисторов".

#### Апробация работы:

Основные положения диссертационных исследований были доложены и обсуждены на Третьей научно-технической конференции "ТНТМ в электронизации и кибернетизации", София, 1983 г.; на Научной конференции, посвященной 25-летию ВМЭИ, г. Габрово, 1989 г.; на Третьем национальном симпозиуме "Физика и электронизация", г. Пловдив, 1984 г.; на Юбилейных научных сессиях г. Габрово, в 1986, 1987 и 1988 гг.; на Научных сессиях ВМЭИ-Габрово и ВНЕАУ-Шумен, в 1983 и 1984 гг.; на Третьем молодежном симпозиуме с международным участием "Современные проблемы электротехнической промышленности СИБЕЛ-85", Варна, 1985 г. В 1994 году часть работы докладывалась на Международном симпозиуме по применению сегнетозлектриков ISAF'94 в США, Пенсильванский университет. На XIII национальной выставке ТНТМ в 1985 г. разработка автора диссертации отмечена золотым значком (удостоверение N СВО-13-3).

Публикации: результаты работы освещены в 21 публикациях, в том числе в 3-х авторских свидетельствах.

Структура работы: Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения. Содержит 157 страниц основного текста, иллюстрируемого 107 рисунками и 24 таблицами.

#### КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и сформулирована цель исследования. Приводятся положения, выносимые на защиту, анализируется новизна работы и ее практическая ценность.

В первой главе на основе литературных данных и поставленной задачи описывается разработка и исследование новой линейной термостабильной керамики. Проведен анализ свойств известных керамических материалов, применяемых для объемных резисторов, и обоснован выбор основных компонентов, использованных в данной работе: (CdO-CuO). Большое внимание уделяется процессу помола и исследованию изменения удельной поверхности оксидов в зависимости от способа и времени помола. Подробно рассмотрены процессы спекания двух взаимно-нерастворяющихся компонент (CdO и CuO). Спекание происходит за счет уменьшения поверхностной энергии контактирующих частиц с образованием контактного перешейка. Теоретически рассчитана линейная усадка керамики системы CdO -

CuO в предположении о сферичности частиц и одинаковой концентрации зерен в объеме. Получено хорошее совпадение экспериментальных и теоретических значений. В процессе спекания определяющее значение имеет CdO, который при температуре 900°C разлагается, изменяя концентрацию компонентов CdO - CuO.

Для описания концентрационной зависимости удельного электрического сопротивления применено математическое моделирование перколяционного фазового перехода металл-диэлектрик. На рис. 1 показана экспериментальная концентрационная зависимость проводимости для двух режимов спекания керамики. При малых объемных концентрациях проводящая фаза (CdO) образует изолированные островки или группы островков в "диэлектрической" матрице CuO. Удельная проводимость такой смеси мала и близка к удельной проводимости CuO. Напротив, при малой концентрации CuO островки высокоомной фазы мало влияют на проводимость матрицы CdO. В промежуточной области, при некоторой "критической" концентрации CdO (близкой к 40%) проводящие островки начинают соприкасаться, образуя как бы "бесконечную" проводящую цепочку в высокоомной матрице. Этой структуре соответствует резкое, пороговое возрастание проводимости. В таких системах электроны, локализованные при низкой температуре на случайно расположенных атомах проводящей компоненты, при повышении ее концентрации способны совершать перескоки под действием приложенного электрического поля, если их волновые функции начинают перекрываться. Используя результаты математической модели фазового перехода металл - диэлектрик, можно представить концентрационную зависимость удельной проводимости в критической области  $|C - C_k| < 0,1$  в виде степенной функции:

$$\sigma = \sigma_1 (C_k - C)^{-q} \quad \text{при } C < C_k, \quad \sigma = \sigma_2 (\delta_1 / \delta_2)^s \quad \text{при } C = C_k,$$

$$\sigma = \sigma_2 (C - C_k)^t \quad \text{при } C > C_k,$$

где  $C$  - концентрация CdO с проводимостью  $\sigma_2$ ;  $C_k$  - критическая концентрация (порог протекания);  $\sigma_1$  - проводимость высокоомной фазы (CuO), а  $t, q, s$  - степенные показатели (критические индексы). Для последних из общей теории фазовых переходов должно выполняться соотношение:  $q = t(1/s)$ , что соответствует полученным данным.

В табл. 1 приводятся экспериментальные и расчетные результаты для системы CdO-CuO для разных режимов спекания. Для первых трех режимов спекания полученные результаты хорошо совпадают с теоретическими значениями для двухмерной системы. Однако для последнего режима наблюдается существенное различие, которое объясняется автором отличием данной технологии от оптимальной (химическим разложением одной из компонент).

В области протекания полученным материалам соответствует низкий температурный коэффициент сопротивления, что чрезвычайно

важно для разработки термостабильных объемных резисторов.

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и теоретических результатов по перколяции в системе (CdO-CuO).

| Режим спекания<br>(град. С, время) | Kс   | q    | s     | t    | q =<br>t(1/s) | $\beta_1$<br>$\times 10^4$ | $\beta_2$ |
|------------------------------------|------|------|-------|------|---------------|----------------------------|-----------|
| 850, 1 час                         | 0,36 | 1,2  | 0,515 | 1,38 | 1,29          | 8,2                        | 55,7      |
| 850, 2 часа                        | 0,4  | 1,2  | 0,48  | 1,35 | 1,47          | 2,9                        | 33,1      |
| 950, 1 час                         | 0,4  | 1,57 | 0,498 | 1,52 | 1,53          | 1,6                        | 47,6      |
| 950, 2 часа                        | 0,4  | 1,87 | 0,44  | 1,23 | 1,57          | 3,2                        | 50,1      |

С целью дальнейшего уменьшения ТКС и управления номиналами сопротивления резисторов в диссертации исследована также керамическая система (CdO-CuO): $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с содержанием  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  0 - 5 мол%. Полученные результаты показывают, что легирование оксидом висмута уменьшает водопоглощение, понижает ТКС и увеличивает плотность и удельное сопротивление основной системы (CdO-CuO). На рис. 2 показана зависимость удельного сопротивления керамики от содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Вид этой зависимости объясняется фазовыми переходами  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в температурном интервале 800-900°C, а также образованием нового соединения  $\text{Bi}_{10}\text{Cd}_8\text{O}_{18}$ , являющегося высокоомным. Улучшение качества керамики, повышенная плотность и малое водопоглощение являются результатом присутствия жидкой фазы в процессе спекания. Исследование нелинейности и старения (CdO-CuO): $\text{Bi}_2\text{O}_3$  указывают на слабое изменение удельного сопротивления. Небольшая нелинейность вольтамперных характеристик вызвана повышенной плотностью тока в контактных областях между кристаллитами керамики. Этот ток может во много раз превышать среднюю плотность тока, что вызывает локальные перегревы, приводящие к некоторому изменению сопротивления резисторов.

Из исследований системы (CdO-CuO):стекло видно, что стеклофаза понижает температуру спекания керамики по сравнению с основной системой. В концентрациях до 1 вес. % стекло слабо влияет на электросопротивление резистивной керамики, однако при увеличении его содержания сопротивление керамической системы повышается из-за эффекта разбавления или образования изоляционной пленки на зернах CdO. В целом, стеклофаза не улучшает ТКС керамики, предназначенной для объемных резисторов.

Исследование свойств керамических систем (CdO-CuO): $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и (CdO-CuO):стекло показывает, что эти материалы отвечают требованиям, предъявляемым к параметрам объемных резисторов, и на их

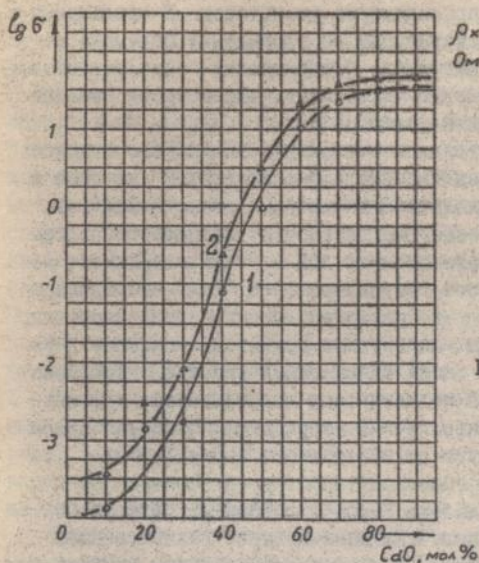


Рис. 1. Концентрационная зависимость проводимости в системе (CdO-CuO). Синтез при  $850^{\circ}\text{C}$  течение 1 часа (кривая 1) и 2 часов (2).

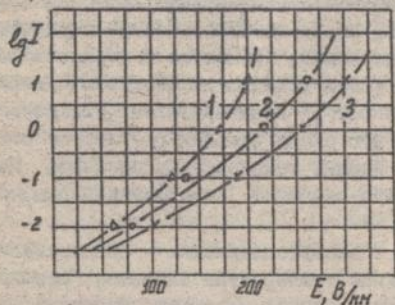


Рис. 3. Влияние температуры вжигания электродов на ВАХ цинкоксидных варисторов: 1 -  $800^{\circ}\text{C}$ , 2 -  $700^{\circ}\text{C}$ , 3 -  $650^{\circ}\text{C}$ .

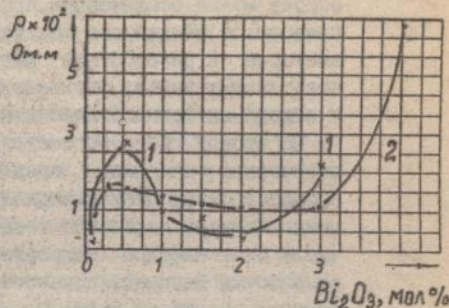


Рис. 2. Влияние примеси оксида висмута на удельное объемное сопротивление системы (CdO-CuO). Синтез проводился в течение 1 часа при температурах  $850^{\circ}\text{C}$  (кривая 1) и  $900^{\circ}\text{C}$  (кривая 2).

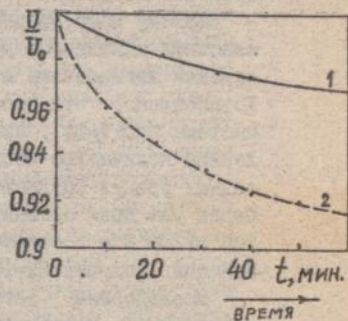


Рис. 4. Характеристики деградации цинкоксидных варисторов для прямой (1) и обратной (2) ветвей ВАХ.

основе можно реализовать производство резисторов. В приложении приводится разработка конструкционного оформления объемных резисторов и разработана методика планирования экспериментов, позволяющих найти оптимальную связь между параметрами изделий и исходными технологическими факторами.

Во второй главе рассмотрены новые физико-химические и технологические принципы, предложенные и реализованные автором в процессе разработки низковольтной нелинейной резистивной керамики. Изучены известные тенденции разработки варисторов, в том числе опыт кафедры микроэлектроники КПИ и научно-технические разработки Днепропетровского госуниверситета. Было исследовано влияние  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  на свойства цинкооксидной керамики, содержащей различные виды легирующих примесей. Наиболее детально исследована система оксид цинка-оксид висмута. Показано, что для достижения высокой нелинейности вольтамперных характеристик при пониженных электрических напряжениях особенно важно распределение оксида висмута по поверхности зерен  $\text{ZnO}$ .

С целью получения низковольтной варисторной керамики нами исследован также и оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с добавками. Для этого типа варистора нами была получена максимальная величина коэффициента нелинейности ( $\beta=4,5$ ) при классификационном напряжении  $U_k = 4,3$  В/мм (что соизмеримо с величиной нелинейности  $\text{SiC}$  варисторов). Хотя в этих низковольтных варисторах параметр  $U_k$  меньше, чем в карборундовых, но их нелинейность все же существенно уступает цинкооксидным варисторам.

Поэтому нами проводилось исследование возможности снижения классификационного напряжения высоконелинейных  $\text{ZnO}$ -составах, изменяя легирование и применяя новые технологические варианты. Установлено, что поставленная задача решается в керамической системе  $\text{ZnO}:\text{V}_2\text{O}_5$ , причем по нашей технологии вводится определенное количество (порядка 20 вес. %) предварительно синтезированных гранул. Предполагается, что оксид ванадия регулирует рост зерен уже при сравнительно низких температурах спекания. При  $T_{\text{сп}} = 1200^\circ\text{C}$  с добавкой гранул в керамику, легированной оксидом ванадия, получен  $U_k=100$  В/мм.

Исследована деградация висмутсодержащих цинкооксидных варисторов. Установлено влияние температуры вжигания серебра для электродов на параметры варисторной керамики. На рис. 3 показана типичная зависимость тока от напряженности поля для одного из исследованных составов при различной температуре термообработки. Для определения деградации при токовой нагрузке элементы подвергались воздействию постоянного тока одной полярности

и разных полярностей. На рис. 4 показано изменение отношения  $U/U_0$  от времени старения при токе  $0,01$  мА при униполярной нагрузке для прямой (1) и обратной (2) ветви ВАХ.

Термообработка варисторов сильно влияет на их параметры. Это обусловлено наличием фазовых переходов у  $Bi_2O_3$  при температурах вжигания серебра. Деградация на постоянном токе происходит из-за дрейфа примесных ионов на границах зерен, что приводит к асимметрии барьеров. При перемене нагрузки происходит частичное восстановление параметров варисторов, что можно объяснить обратным движением примесных ионов и восстановлением потенциального барьера. Этот процесс ускоряется при перемене полярности напряжения. После деградации также наблюдается частичное восстановление ВАХ висмутосодержащих варисторов, что обуславливается обратной диффузией примесных ионов из-за градиента коэффициента концентрации. В работе оценены возможности использования полученных цинкоксидных варисторов на высоких частотах. С увеличением частоты возрастает емкостная составляющая тока, что приводит к шунтированию варистора. Граничная частота для исследуемых составов оказалась равной нескольким килогерцам.

Полученные при исследовании варисторной керамики результаты могут найти применение при производстве небольших серий низковольтных варисторов в лабораторных условиях.

В третьей главе для решения поставленной задачи по созданию пьезокерамики для датчиков изучались свойства ПТС керамики в окрестности морфотропной области и влияние различных модификаторов на ее свойства. Был оптимизирован технологический процесс получения этой керамики (в соответствии с возможностями обычной керамической лаборатории (в том числе вузовской лаборатории), не используя методов горячего прессования и распылительной сушки. В этих условиях было исследовано влияние ряда технологических факторов на пьезосвойства полученного материала. Для уменьшения испарения  $PbO$  и предотвращения изменения стехиометрического состава использовалась предварительно синтезированная засыпка из того же материала. Было изучено влияние совместного легирования  $Al_2O_3$  и  $Li_2O$  на свойства ПТС керамики. В отдельности оба оксида оказывают противоположное действие; при совместном легировании удалось получить снижение плотности (и следовательно, диэлектрической проницаемости) керамики без значительной потери в пьезоактивности. В результате сравнительно простая технология позволила повысить пьезомодуль  $g_{31}$ , не снижая существенно коэффициент связи  $K_p$  и пьезомодули  $d_{31}$  и  $d_{33}$ . Предполагается, что оксид алюминия способствует образованию композитоподобной (разрыхлен-

ной) структуры, т.е. при взаимодействии ПТС керамики с  $Al_2O_3$  изменяются условия керамического синтеза. Пористая керамика с контролируемыми технологически и воспроизводимыми свойствами дает возможность получить материалы с высокой чувствительностью к механическим воздействиям, т.е. характеризуется повышенным пьезоэлектрическим коэффициентом  $g_{ij}$  при сохранении достаточно высокой величины коэффициента электромеханической связи. В табл. 2 приведены параметры двух из исследованных составов. Из приведенных пьезокерамических материалов первый состав является более подходящим для изготовления пьезокерамики для датчиков.

Таблица 2. Основные параметры пьезокерамики для датчиков.

| Состав                     | I     |      |       | II    |       |       |
|----------------------------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
|                            | 1050  | 1100 | 1150  | 1100  | 1150  | 1150  |
| Тсп, °С                    | 1050  | 1100 | 1150  | 1100  | 1150  | 1150  |
| Время спекания, час        | 2     | 2    | 2     | 2     | 2     | 3     |
| $tg\delta$                 | 0,025 | 0,03 | 0,03  | 0,08  | 0,05  | 0,04  |
| $\epsilon$                 | 320   | 340  | 370   | 365   | 390   | 410   |
| $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | 5,91  | 5,77 | 5,83  | 5,72  | 5,86  | 5,91  |
| w, %                       | 4,66  | 3,72 | 2,38  | 3,8   | 3,4   | 2,8   |
| Kp                         | 0,28  | 0,30 | 0,32  | 0,26  | 0,31  | 0,35  |
| $d_{31} \cdot 10^{-12}$    | 50    | 57   | 62    | 57    | 54    | 66    |
| Кл/Н                       |       |      |       |       |       |       |
| $g_{31} \cdot 10^{-3}$     | 18    | 19   | 19    | 12    | 13    | 17    |
| В·м/Н                      |       |      |       |       |       |       |
| kt                         | 0,45  | 0,47 | 0,49  | 0,41  | 0,41  | 0,43  |
| Тк, °С                     | 344   | 344  | 344   | 358   | 358   | 358   |
| $d_{33} \cdot 10^{-12}$    | -     | 95   | 95    | -     | 79    | 79    |
| Кл/Н                       |       |      |       |       |       |       |
| $\beta$ , $10^{-6}$        | 0,08  | 0,08 | 0,082 | 0,072 | 0,074 | 0,074 |
| $Om^{-1}m^{-1}$            |       |      |       |       |       |       |

В четвертой главе рассмотрены вопросы синтеза керамического метатитаната марганца. К началу наших исследований  $MnTiO_3$  был изучен недостаточно, хотя он считается перспективным материалом для фотоанодов при фотоэлектролизе воды. В температурном интервале 950 - 1300°С марганец изменяет валентность, так что  $MnO$  трансформируется в  $Mn_2O_3$  и в  $MnO_2$ . По этой причине синтез данной керамики следует проводить с недостатком кислорода, то есть, в инертной среде или в вакууме. В работе установлено, что синтез однофазного  $MnTiO_3$  наиболее целесообразно проводить в

вакууме при температуре  $1100^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа и 30 минут.

С целью получения керамических материалов для фотоанодов была исследована система  $\text{MnTiO}_3\text{-MnZrO}_3$ , где количество  $\text{MnZrO}_3$  изменялось от 0 до 15 мол%. Изучены физические характеристики керамики  $\text{MnTiO}_3$  и  $\text{MnTiO}_3\text{-MnZrO}_3$  (плотность, линейная усадка, водопоглощение) после двухкратного обжига в зависимости от режимов спекания и синтеза. Измерены ВАХ, электрическое сопротивление и зависимости тока от температуры. Обнаружено, что у чистого  $\text{MnTiO}_3$  наблюдается сильный термисторный эффект. Для полученного  $\text{MnTiO}_3$ , который оказался полупроводником n-типа, были изучены вольтамперные и спектральные характеристики. При исследованиях было установлено, что соотношение токов в освещенном и темновом состояниях выше 10. Эти данные соизмеримы с соответствующими параметрами фотоанодов из  $\text{NiTiO}_3$ , которые широко исследованы в литературе.

При изучении стабильности полученных в работе фотоанодов из n-типа  $\text{MnTiO}_3$  установлено, что в них не возникает коррозия в электролите при непрерывном освещении в течение 8 часов при напряжении  $U_0=0,5$  В. Однако, спектральная чувствительность n-типа  $\text{MnTiO}_3$  фотоанодов характеризуется максимумом в ультрафиолетовой области спектра, что не позволяет максимально использовать энергию солнечного облучения. Нами продолжают работы по легированию этого материала с целью смещения максимума чувствительности в наиболее эффективную область спектра.

#### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Показано, что процесс спекания керамики в системе ( $\text{CdO-CuO}$ ) описывается механизмом уменьшения свободной поверхностной энергии контактирующих частиц оксидов с образованием контактного перешейка. Рассчитанная линейная усадка для керамической системы ( $\text{CdO-CuO}$ ) в предположении сферичности частиц и одинаковой концентрации зерен  $\text{CdO}$  и  $\text{CuO}$  хорошо согласуется с экспериментальными данными.

2. Установлено, что легирование системы ( $\text{CdO-CuO}$ ) как оксидом висмута, так и стеклообразующими оксидами повышает плотность и линейную усадку керамики, а также снижает температурный коэффициент сопротивления и повышает температурную стабильность электрических параметров.

3. Математическое моделирование системы метал-диэлектрик в применении к описанию концентрационного изменения удельной проводимости керамики системы  $\text{CdO-CuO}$  дало возможность оценить критическую концентрацию компонент перколяционного фазового

перехода:  $\text{Sn}-40 \text{ мол}\% \text{ CdO}$  (при температуре спекания  $850-950^\circ\text{C}$ ).

4. Показано, что легирование системы  $\text{CdO}-\text{CuO}$  оксидом висмута затрудняет разложение и испарение  $\text{CdO}$  в окрестности  $900^\circ\text{C}$ , повышая плотность керамики и уменьшая ее водопоглощение. При содержании  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  более 5% плотность и водопоглощение уменьшаются из-за образования нового соединения  $\text{Bi}_{10}\text{Cd}_8\text{O}_{48}$ . Оксид висмута увеличивает удельное сопротивление чистой керамики ( $\text{CdO}-\text{CuO}$ ) на один-два порядка и улучшает температурный коэффициент электросопротивления.

5. Керамические материалы системы  $(\text{CdO}-\text{CuO}):\text{Bi}_2\text{O}_3$  обладают весьма низкими значениями коэффициентов электростарения и нелинейности. Они удовлетворяют требования к объемным резисторам и поэтому были использованы для разработки и промышленного выпуска применяемых на практике резисторов. Стеклообразующие оксиды в количестве до 1 вес% слабо влияют на величину электросопротивления керамики системы ( $\text{CdO}-\text{CuO}$ :стекло), но содержание стеклофазы более 1 вес% приводит к увеличению удельного сопротивления. В целом, стеклофаза не улучшает ТКС резисторов.

6. Установлено, что при изготовлении цинкоксидных варисторов решающее влияние оказывает способ легирования висмутом ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$  или  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ). Низковольтные варисторы можно получить, используя "затравочные" гранулы. Последние предварительно синтезируются из  $\text{ZnO}:\text{V}_2\text{O}_5$  керамики. Низковольтные варисторы были получены также на основе керамики  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $U_k=0,72\text{В/мм}$  при  $\beta=4$ ).

7. Показано, что деградация висмутосодержащей варисторной керамики обусловлена фазовыми переходами  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и миграцией ионов кислорода при длительном протекании тока. Изменение коэффициента нелинейности с температурой может быть различным для разных составов и режимов спекания. При изменении полярности нагрузки происходит частичное восстановление параметров варисторов, что можно объяснить обратным движением примесных ионов и восстановлением симметрии потенциального барьера.

8. Найдено, что использование  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для модифицирования ЦТС керамики можно получить пьезокерамические материалы с высоким значением пьезомодуля  $g_{31}$ , удовлетворяющим требованиям к пьезоэлектрическим датчикам вибраций. Установлено, что совместное влияние легирующих добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Li}_2\text{O}$  сводится к понижению температуры спекания и плотности ЦТС керамики.

9. Исследование условий синтеза керамики  $\text{MnTiO}_3$  для фотоанодов показало, что полный синтез реализуется в вакууме при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 1,5 часа. Исследования возможностей применения разработанной керамики в качестве фотоанодов,

проведенные в Центральной лаборатории СИНЕЙ г.София, свидетельствуют об их перспективности и о необходимости дополнительных экспериментов по легированию  $MnTiO_3$  с целью улучшения его спектральной чувствительности. Обнаружено, что полученный полупроводниковый (п-типа)  $MnTiO_3$  характеризуется сильным термисторным эффектом.

Основное содержание диссертации отражено в следующих работах:

1. Йорданов С. П., Жеглова А. И. Получаване и параметри на пиезокерамика с ниска плътност. Сборник доклади от III конференция "ТНТМ в електронизацията и кибернетизацията", Институт по електроника, София, 1983 г., с. 143-146.

2. Жеглова А., Йорданов С. Влияние на някои окиси върху параметрите и структурата на пиезокерамика  $Pb(ZrO, 53TiO, 47)O_3$ . Научна сесия ВМЕИ-Шумен. Габрово, 1983 г., Деп. ЦНТБ-Н НД 3594/84.

3. Йорданов С., Жеглова А. Изследване на някои окисни системи на основата на меден окис с кадмиев окис с цел създаване на обемни резистори. Доклади от третия национален симпозиум с международно участие "физика и електронизация" том I, Пловдив, 1984г., с. 149-152.

4. Жеглова А., Йорданов С., Козарев Н., Изследване на керамични материали от системата одрвен титанат-бисмутов титанат. Юбилейна научна сесия на ВМЕИ-Габрово и ВНАУ-Шумен, Габрово, 1984 г. Деп. ЦНТБ-Н НД 1616/85.

5. Жеглова А., Йорданов С., Цавков Р. Проводяща керамика на основа на меден окис-кадмиев окис. III Младежки симпозиум с международно участие "Съвременни проблеми на електротехническата промишленост СИЕЛТ-85" Варна, 1985г. Деп. ЦНТБ-Н НД 3590/85.

6. Цавков Р., Йорданов С., Жеглова А. Изследване стабилността на параметрите на някои варисторни състави. III Младежки симпозиум с международно участие "Съвременни проблеми на електротехническата промишленост СИЕЛТ-85" Варна, 1985г. Деп. ЦНТБ-Н НД 3591/85.

7. Жеглова А., Йорданов С. Електрични свойства на керамични материали от системата меден окис-кадмиев окис. Юбилейна научна сесия, ВМЕИ-Габрово, 1986г.

8. Стефанов С., Жеглова А., Йорданов С. Изследване условията за синтез на манганов титанат. Юбилейна научна сесия, ВМЕИ-Габрово, 1986г.

9. Жеглова А., Йорданов С., Цавков Р., Стефанов С. Електрически свойства на керамика на основата на манганов титанат.

Юбил. науч. сесия, ВМЕИ-Габрово, 1986 г. Деп. ЦНТБ-Н НД 3594/84.

10. Йорданов С., Жеглова А., Стефанов С., Николов Д. Изследване основните параметри на обемни резистори от окисна керамика. Юбилейна научна сесия- ВМЕИ-Габрово, 1987 г. Деп. ЦНТБ-Н НД 1958/88.

11. Стефанов С., Йорданов С., Жеглова А. Химични методи за получаване на керамика за обемни резистори на основата на кадмиев окис. Юбилейна научна сесия - ВМЕИ-Габрово, 1987 г. Деп. Н НД 17974/88.

12. Жеглова А. И., Стефанов С. И., Йорданов С. П. Керамични материали за обемни резистори. Научна конференция посветена на 25-годишнината на ВМЕИ, г. Габрово, 1989 г.

13. Стефанов С., Йорданов С., Жеглова А. Влияние на някои технологични фактори върху параметрите на керамика за обемни резистори. Юбилейна научна сесия на ВМЕИ-Габрово и ВНВАУ-Шумен. Габрово, 1988 г. Деп. Н НД 17974/88.

14. Йорданов С. П., Жеглова А. И., Стефанов С. И. Гама керамични материали за обемни резистори. Сп. "Електропромишленост и приборостроене" N7, София, 1989 г., с. 29 - 39.

15. Стефанов С. И., Йорданов С. П., Жеглова А. И. Изследване условията за синтез на манганов титанат и електрическите му свойства. Известия на ВМЕИ и СНР, том XVI, книга втора, Габрово, 1990 г., с. 78 - 83.

16. Жеглова А. И., Йорданов С. П., Авторско свидетелство НРБ N 71542/23. 08. 1985 г.

17. Жеглова А. И., Йорданов С. П., Стефанов С. И., Проводяща керамика за обемни резистори. Авторско свидетелство НРБ N 42653/24. 09. 1986 г.

18. Жеглова А. И., Йорданов С. П., Стефанов С. И. Резисторен материал, Авторско свидетелство НРБ N 81842/20. 09. 1988 г.

19. Жеглова А., Йорданов С. Термисторен ефект в керамика на базата на кадмиев окис. Юбил. научна сесия- ВМЕИ-Габрово, 1987г.

20. Йорданов С. П., Цавков Р. Я., Стефанов С. И., Жеглова А. И. Термисторен ефект в керамика на основата на манганов титанат. Юбилейна научна сесия, ВНБУ "В. Левски"-Велико Търново., 1987г.

21. Jordanov S. P., Zheglova A. I., Poplavko Yu. M. The properties of multicomponent modified  $Pb(Ti_{10}, 53 ZrO. 47)O_3$  Ceramics, Abstracts of ISAF'94 (The Ninth International Symposium of the Applications of Ferroelectrics), PennState University, USA, p. 27.

# ABSTRACT

Zheglova A. I.

## SYNTHESIS AND ELECTRICAL PROPERTIES OF THE OXIDE CERAMICS FOR ELECTRONIC APPLICATIONS

Summary of the Master's Thesis on Solid State Electronics and microelectronics (Speciality No 05.27.01).

The work was performed in Bulgaria at Gabrovo Technic University on Electronics and Microelectronics Department.

The defend of Thesis will be provided in Kiev Polytechnic Institute on the Special Council K 068.14.17.

Main ideas and results: a correlation between the physical and chemical conditions of synthesis and electrical properties of ceramics based on Cd-, Cu- and Bi-oxides has been established. Based on (CdO-CuO) linear resistive ceramics has been developed. Low-voltage varistors were worked out from ZnO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system. Semiconducting MnTiO<sub>3</sub> ceramics as photoanode material have been first prepared and studied. It was shown that good piezosensor ceramics could be synthesized from PZT ceramics doped by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## А Н О Т А Ц І Я :

Жеглова А. І.

### СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДНОЇ КЕРАМІКИ ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ В ЕЛЕКТРОНІЦІ

Автореферат рукопису дисертації на одержання  
вченого ступеню кандидата технічних наук  
Спеціальність: 05.27.01

- твердотільна електроніка і мікроелектроніка

Роботу виконано у Болгарії у Габровському Вишньому машиноелектротехнічному інституті на кафедрі електронної техніки та мікроелектроніки.

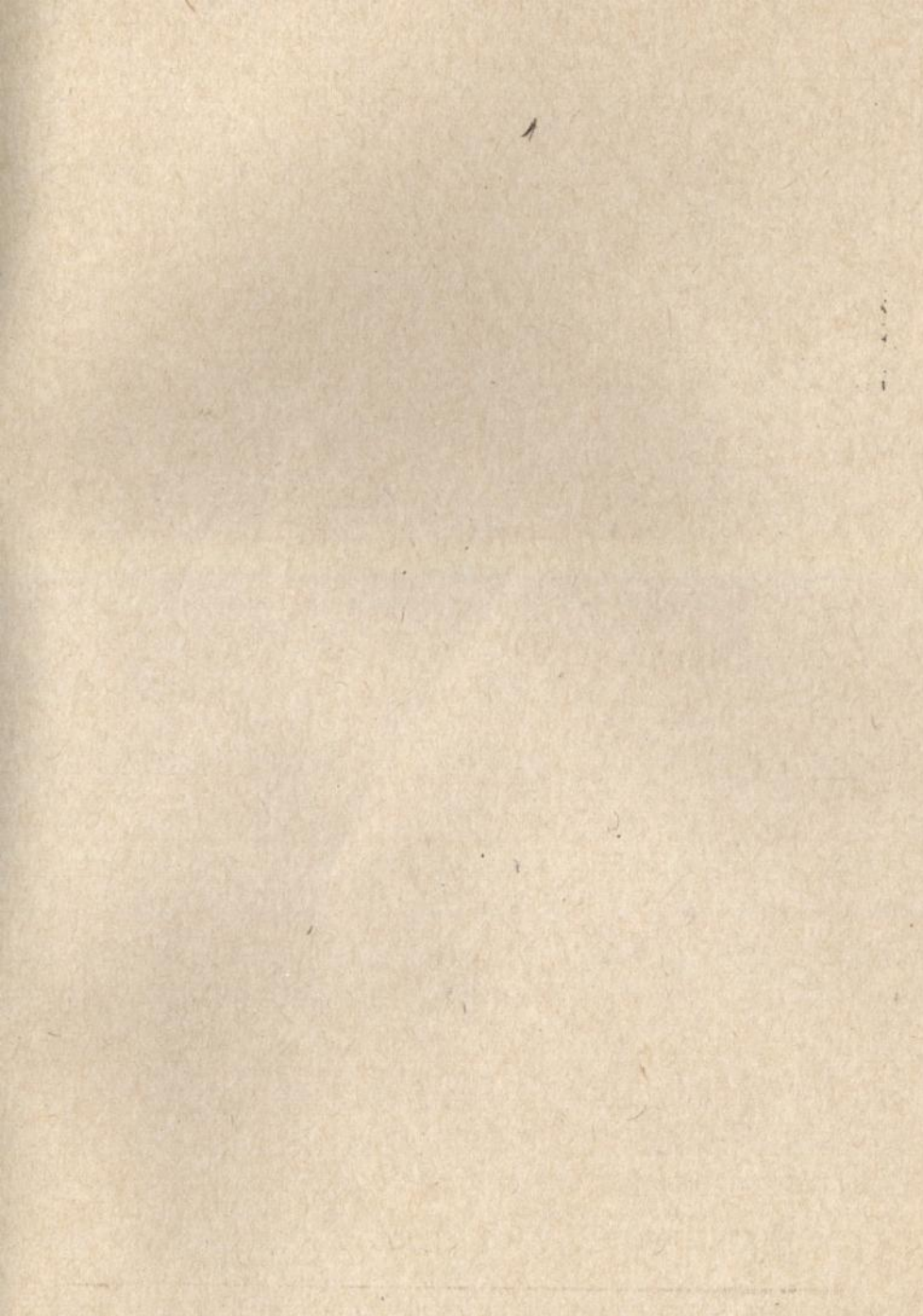
Захист дисертації відбудеться у Київському політехнічному інституті на засіданні Спеціалізованої ради К 068.14.17.

Основні ідеї та результати: встановлено взаємозв'язок фізико-хімічних умов синтезу та електричних властивостей кераміки на основі оксидів кадмію, міді та вісмуту. Розроблена лінійна резистивна кераміка на основі вперше дослідженої системи CdO-CuO. Вивчено вплив різних технологічних факторів на деградацію кераміки. Оптимізовано технологічний режим виготовлення нелінійної цинкооксидної кераміки з метою одержання низьковольтних варисторів. Уперше досліджено полікристалічний метатитанат марганцю, який призначається для фотоанодів в приладах для фотоелектролізу води. Досліджено вплив комплексного легування ЦТС кераміки оксидани Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Li<sub>2</sub>O. На цій основі розроблено п'єзокерамічний матеріал з підвищеним п'єзомодулем  $\epsilon_{31}$  для датчиків прискорень та вібрацій.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: технологія оксидної кераміки, керамічні резистори, варистори, п'єзоелектрики, фотоаноли.

ІНБ ім. В. Стефаника  
АН України





AB 31.317

**AB 31.317**