

3. Капуцкий Ф. Н., Юркштович Т. Л., Балабаева М. Д. и др.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1978, № 1, с. 15.
 4. Gregor H. P., Luttenger L. B., Loeble E. M.—J. Amer. Soc., 1957, v. 76, p. 5879.
 5. Старобинец Г. Л., Новицкая Л. В. Иониты и ионный обмен.—М., 1965, с. 140.

УДК 546.819:621.315.592.4

И. Я. ЛЮБКИНА, Н. Ф. КОНОНЮК

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИЦИЙ СИСТЕМЫ $\text{BaPbO}_3\text{—BaTiO}_3$

Высокая проводимость и небольшой положительный температурный коэффициент сопротивления (ТКС) метаплумбата бария от 220 до 870 К [1—4] делают его перспективным материалом для использования в качестве проводящей фазы при изготовлении резисторов. Для практических целей очень часто необходимы материалы с широкой шкалой номиналов сопротивлений. Особенно трудно бывает совместить в одном материале высокие сопротивления и незначительные ТКС. С целью изучения возможности получения резистивных материалов с широким диапазоном номиналов сопротивления и малыми ТКС к метаплумбату бария добавляли титанат бария, обладающий высоким сопротивлением. Получение исследуемых материалов осуществлялось по керамиче-

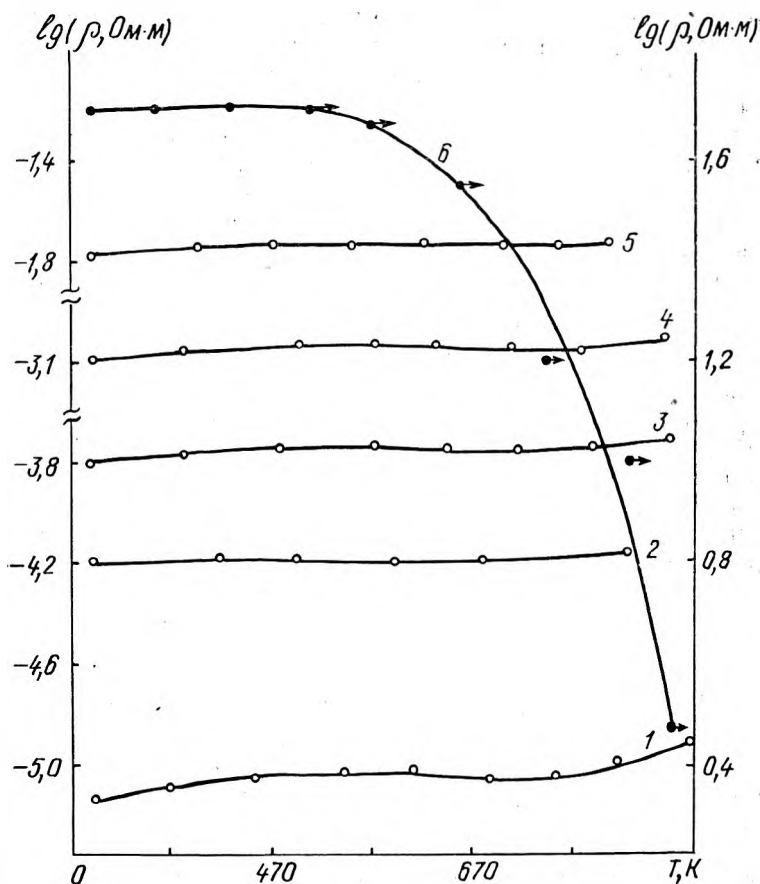


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления образцов системы $\text{BaPbO}_3\text{—BaTiO}_3$ при содержании BaTiO_3 : 0 (1); 20 (2); 40 (3); 60 (4); 72 (5) и 78 вес. % (6)

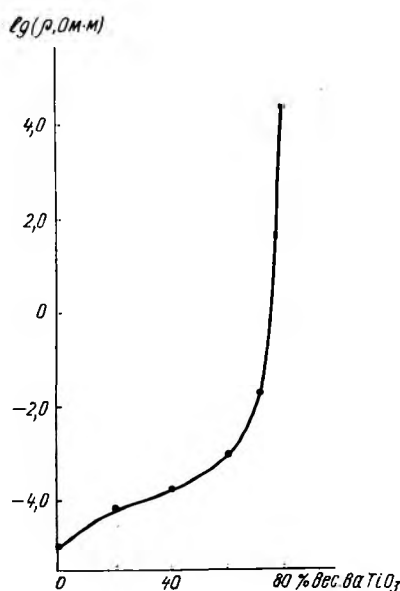


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления при комнатной температуре от содержания BaTiO_3 в композициях $\text{BaPbO}_3 - \text{BaTiO}_3$

ской технологии путем обжига при 1120—1140 К в кислороде и на воздухе смеси BaTiO_3 , BaCO_3 и PbO_2 в заданных соотношениях. Синтезируемые материалы перетирались, и из полученных порошков под давлением около 300 Мн/м² прессовались параллелепипеды $0,03 \times 0,005 \times 0,005$ м³. Спекание образцов осуществляли на воздухе и в кислороде при 1220 К. Электропроводность спеченных образцов измеряли по схеме одинарно-двойного моста с использованием серебряных электродов (на торцы образцов наносились серебряные контакты) в интервале температур от 290 до 870 К. Разброс значений удельных сопротивлений для образцов одной партии не превышал 10—15 %, а для образцов разных партий — 25—35 %. Рентгенофазовый анализ проводили на установке типа ДРОН-0,5 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Рентгенофазовый анализ образцов с содержанием BaTiO_3 от 20 до 80 вес. % показал, что спеченные прессовки являются двухфазными. Спекание же при температурах выше 1220—1240 К недопустимо, поскольку в этих условиях BaPbO_3 начинает разлагаться. Можно было предполагать, что при керамическом способе получения не достигается достаточной однородности, что препятствует образованию однофазного твердого раствора. Для проверки этой гипотезы был получен материал с 78 вес. % BaTiO_3 по методике [5], согласно которой мелкодисперсный BaTiO_3 получают из пероксотитаната аммония, который готовят растворением воздушно-сухой гидроокиси титана (метатитановой кислоты) в смеси NH_4OH и H_2O_2 . Введение пльмбата бария осуществлялось путем добавления азотнокислых солей свинца и бария. Полученный материал обжигали в муфеле при 1190 К в течение 4 ч. Рентгенографический анализ полученного порошка показал, что в этих условиях, как и в случае механического перемешивания исходных смесей, однофазный твердый раствор не образовывался.

На рис. 1 представлены температурные зависимости удельного сопротивления метапльмбата бария с добавкой 20, 40, 60, 72 и 78 вес. % титаната бария. Все составы до содержания 72 вес. % BaTiO_3 имеют положительный ТКС, как и у чистого пльмбата бария. С повышением содержания титаната бария происходит постепенное увеличение удельного сопротивления образцов (рис. 2). Так, при возрастании содержания BaTiO_3 от 20 до 72 вес. % удельное сопротивление постепенно увеличивается на 2,5 порядка. При дальнейшем увеличении количества добавки происходит резкий, скачкообразный рост удельного сопротивления: у образцов с 78 вес. % BaTiO_3 на 6 порядков по сравнению с сопротивле-

нием материала, содержащего 20 вес. % BaTiO_3 . Электрическая характеристика образцов при этом заметно изменяется. От комнатной температуры до 520 К сопротивление образцов с повышением температуры незначительно увеличивается, сохраняя металлический характер, а при дальнейшем повышении температуры оно резко падает, изменяя характер проводимости с металлического на полупроводниковый (см. рис. 1, кривая 5). При дальнейшем увеличении содержания BaTiO_3 до 80 вес. % сопротивление образцов становилось выше 10^4 Ом·м.

Таким образом, все указанные композиционные материалы на основе метатитаната и титаната бария могут быть использованы для изготовления объемных резисторов на широкий диапазон температур, поскольку их ТКС на участке 290—670 К является положительным и не превышает 0,04—0,08 %/град, а удельное сопротивление находится в пределах 10^{-5} — 10^1 Ом·м.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nitta T., Nagase K., Hayakawa S. A., Iida Y.—J. Amer. Ceram. Soc., 1965, v. 48, N 12, p. 642.
2. Ikushima H. A., Hayakawa S.—Solid-State Electron., 1966, v. 9, N 10, p. 921.
3. Shannon R. D., Biersted P. E.—J. Amer. Ceram. Soc., 1970, v. 53, N 11, p. 635.
4. Цунэдзи Нитта. Способ изготовления электропроводящей керамики с положительной характеристикой сопротивление—температура. Пат. Японии, 1976, № 51-38915.
5. Лимарь Т. Ф., Барабанщикова Р. М. А. с. 590299. (СССР) Способ получения мелкодисперсных порошков.—БИ, 1978, № 4.

УДК 541.128

Г. А. БРАНИЦКИЙ, С. Н. МАЛЬЧЕНКО, Д. И. МЫЧКО

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ TiO_2 —Pd И ZnO —Pd, МОДЕЛИРУЮЩИХ ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ КАТАЛИЗАТОРА

В наших предыдущих работах [1—5] указывалось, что труднокристаллизующиеся соли органических кислот (резинаты, абиеаты, стеараты, лактаты, глицинаты и др.), а также некоторые алкоксиды являются перспективными исходными веществами для получения на поверхности твердых тел, выполняющих функцию носителей катализаторов, островковых или сплошных пленок (до ~ 1000 — 2000 Å) металлов, сплавов и оксидов различного состава.

При введении в указанные вещества небольших количеств соединений благородных металлов возможно получение оксидных пленок с распределенными в них мелкодисперсными частицами серебра, палладия, платины и других металлов. Подобные пленки являются удобными моделями катализаторов на носителях. Изучение их поведения при прогреве может пролить дополнительный свет на характер взаимодействия малых частиц металла с поверхностью катализатора, на закономерности в изменении размеров и распределения частиц металла при протекании химической реакции, на факторы, определяющие термическую стабильность катализаторов и др. Кроме того, они могут представлять собой не только модельные, но и реальные катализаторы «корочкового» типа, характеризующиеся термической стабильностью. Это установлено при изучении реакций окисления углеводородсодержащих газов, изомеризации и гидрирования [1].

Все это предопределило предпринятое нами исследование, ставящее своей целью изучение процессов, протекающих при формировании и при последующем прогреве на воздухе и в атмосфере водорода пленок TiO_2 —Pd и ZnO —Pd.