

УДК 621.315.592

А. Г. Белоус, О. И. Вьюнов, В. В. Ковыляев

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК GeO_2 И Si_3N_4 НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО BaTiO_3 *

Исследованы физико-химические свойства полупроводникового BaTiO_3 методами рентгено-фазового, термогравиметрического анализов и электронной микроскопии. Установлено, что при введении добавок GeO_2 и Si_3N_4 образуются соединения, влияющие на окислительно-восстановительные реакции, протекающие при синтезе керамики BaTiO_3 . Показана зависимость электрофизических свойств от фазового состава полупроводниковой керамики.

Полупроводниковая сегнетокерамика BaTiO_3 находит применение при изготовлении позисторов — термочувствительных резисторов с положительным температурным коэффициентом сопротивления (ПТКС) [1]. Выше температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в позисторных материалах с ростом температуры наблюдается увеличение на несколько порядков сопротивления, которое характеризуется минимальным ($\rho_{\min}$) и максимальным ($\rho_{\max}$) значениями. Рост напряженности внешнего электрического поля приводит к снижению величины резистивной аномалии (варисторный эффект). Существенное влияние на основные характеристики позисторных материалов (кратность изменения сопротивления, минимальное удельное сопротивление и варисторный эффект) оказывают добавки германия и кремния [2—5].

Согласно [2], при введении в полупроводниковый BaTiO_3 добавок германия и кремния уменьшается средний размер зерен керамики, с этим связывают уменьшение варисторного эффекта. При добавлении GeO_2 (7 % (мол.)) снижается температура синтеза керамики с 1380 до 1300 °С [3]. Используя добавку GeO_2 , можно получить полупроводниковую керамику, характеризующуюся при комнатной температуре низким значением сопротивления [4]. Добавление 0.5 % (вес.) Si_3N_4 снижает на 100 °С температуру синтеза керамики BaYTiO_3 [5]. Однако в литературе отсутствует объяснение получения низких значений сопротивления позисторной керамики при комнатной температуре при введении GeO_2 , нет данных о влиянии добавки Si_3N_4 на кратность изменения сопротивления.

Поэтому цель данной работы — выяснить характер воздействия добавок GeO_2 и Si_3N_4 на процесс синтеза и электрофизические свойства полупроводниковой керамики на основе титаната бария.

В качестве исходных реагентов для синтеза использовали соли и оксиды металлов марки “ос. ч”. Температура синтеза определялась количеством свободного оксида бария в получаемой шихте: после первой термообработки его концентрация не должна превышать 1 %. В полученную шихту вводили исследуемые добавки, концентрации которых составляли 0.1—10 % (мол.) и органическую связку, прессовали в диски диаметром 10 мм и толщиной 3 мм, после чего спекали при различных температурах (1250—1380 °С). Фазовые превращения изучали методом термогравиметрии на приборе типа

* Работа финансируется Государственным комитетом Украины по вопросам науки и технологии в рамках программы фундаментальных исследований.

Q-1000 ОД-102, скорость нагрева 10 град/мин. Полученные продукты идентифицировали рентгенографическим методом по дифрактограммам порошков, снятых на установке ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Электрофизические свойства измеряли в широком интервале температур и напряженностей электрического поля. В качестве электродов использовали химически нанесенный никель. Размеры кристаллитов керамики определяли с помощью рентгеновского микроанализатора JCXA "Supergrope 733" (JEOL, Япония), при этом образцы предварительно подвергали термохимическому травлению по методике, описанной в работе [6].

По данным дифференциально-термического анализа при нагревании системы $(\text{BaLn})\text{TiO}_3\text{—GeO}_2$ (где Ln — редкоземельный элемент) наблюдается экзоэффект в районе 960 °С. На дифрактограммах образцов $(\text{BaLn})\text{TiO}_3\text{—GeO}_2$, прокаленных в интервале температур 900—1300 °С (табл. 1), присутствуют отражения соединений $\text{Ba}_6\text{Ti}_7\text{O}_{40}$ и $\text{Ba}_2\text{Ge}_2\text{TiO}_8$, образованных в результате взаимодействия $(\text{BaLn})\text{TiO}_3$ с GeO_2 . Согласно [7], температура 1312 °С соответствует эвтектическому плавлению системы $\text{BaTiO}_3\text{—Ba}_6\text{Ti}_7\text{O}_{40}$, фаза $\text{Ba}_2\text{Ge}_2\text{TiO}_8$ плавится при 1200 °С [8]. Этим можно объяснить отсутствие пиков $\text{Ba}_6\text{Ti}_7\text{O}_{40}$ и $\text{Ba}_2\text{Ge}_2\text{TiO}_8$ на дифрактограммах образцов, прокаленных выше 1300 °С.

Т а б л и ц а 1

Фазовый состав прокаленных образцов систем $\text{BaTiO}_3\text{—GeO}_2$ и $\text{BaTiO}_3\text{—Si}_3\text{N}_4$

T, °C	$\text{BaTiO}_3\text{—GeO}_2$	$\text{BaTiO}_3\text{—Si}_3\text{N}_4$
800	BaTiO_3	BaTiO_3
900	BaTiO_3 , $\text{Ba}_2\text{Ge}_2\text{TiO}_8$ (следы)	BaTiO_3 , $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{TiO}_8$ (следы)
1000	BaTiO_3 , $\text{Ba}_6\text{Ti}_7\text{O}_{40}$ (следы), $\text{Ba}_2\text{Ge}_2\text{TiO}_8$	BaTiO_3 , $\text{Ba}_6\text{Ti}_7\text{O}_{40}$ (следы), $\text{Ba}_2\text{Ge}_2\text{TiO}_8$
1100	BaTiO_3 , $\text{Ba}_6\text{Ti}_7\text{O}_{40}$, $\text{Ba}_2\text{Ge}_2\text{TiO}_8$	BaTiO_3 , $\text{Ba}_6\text{Ti}_7\text{O}_{40}$, $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$
1200	BaTiO_3 , $\text{Ba}_6\text{Ti}_7\text{O}_{40}$ (следы), $\text{Ba}_2\text{Ge}_2\text{TiO}_8$ (следы)	BaTiO_3 , $\text{Ba}_6\text{Ti}_7\text{O}_{40}$, $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$
1300	BaTiO_3	BaTiO_3 , $\text{Ba}_6\text{Ti}_7\text{O}_{40}$ (следы), $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (следы)
1360	BaTiO_3	BaTiO_3

В соответствии с данными дифференциально-термического анализа, в системе $(\text{BaLn})\text{TiO}_3\text{—Si}_3\text{N}_4$ экзоэффект наблюдается в районе 900 °С, при этом выше 800 °С начинает увеличиваться масса навески. Рост массы в системе $(\text{BaLn})\text{TiO}_3\text{—Si}_3\text{N}_4$ при нагревании соответствует окислению нитрида кремния до SiO_2 . При температурах 900—1300 °С титанат бария взаимодействует с оксидом кремния с образованием соединений $\text{Ba}_6\text{Ti}_7\text{O}_{40}$ и $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (см. табл. 1). Согласно [9], фаза $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ плавится при 1300 °С, а для системы $\text{BaTiO}_3\text{—Ba}_6\text{Ti}_7\text{O}_{40}$, как указывалось выше, температура 1312 °С соответствует эвтектическому плавлению. Этим можно объяснить отсутствие пиков соединений $\text{Ba}_6\text{Ti}_7\text{O}_{40}$ и $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ на дифрактограммах образцов, прокаленных выше 1300 °С.

Как показали исследования, введение GeO_2 и Si_3N_4 способствует образованию в титанате бария фазы $\text{Ba}_6\text{Ti}_7\text{O}_{40}$, которая легко восстанавливается при температурах выше 1300 °С и быстро окисляется при охлаждении на воздухе [7, 10, 11]. Присутствие легкоплавких соединений $\text{Ba}_2\text{Ge}_2\text{TiO}_8$ и $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ в исследуемых системах $(\text{BaLn})\text{TiO}_3\text{—GeO}_2$, $(\text{BaLn})\text{TiO}_3\text{—Si}_3\text{N}_4$, по-видимому, затрудняет окислительные процессы на стадии охлаждения, стабилизируя титан в трехвалентном состоянии. Поэтому степень восстановления керамики с добавками GeO_2 и Si_3N_4 повышается, на что указывают измерения удельного сопротивления керамики, которое понижается при введении в титанат бария GeO_2 и Si_3N_4 .

Т а б л и ц а 2

Результаты электрофизических исследований образцов BaTiO₃ с добавкой GeO₂ и Si₃N₄

Добавка	Концентрация добавки, % (мол.)	Кратность измерения сопротивления	Сопротивление при 20 °С, Ом·см	Величина варисторного эффекта, %	Средний размер зерен, мкм
—	—	1	10 ⁶	5.0	10
GeO ₂	0.1	2	8·10 ⁵	6.7	10
	0.5	3	10 ⁵	7.6	15
	1.0	3·10 ³	2·10 ³	8.1	—
	3.0	2.4·10 ⁴	2.5·10 ²	8.6	—
	5.0	2.5·10 ⁴	3·10 ²	8.8	40
Si ₃ N ₄	0.1	4	3·10 ²	6.2	10
	0.5	3·10 ³	5·10 ²	7.0	16
	1.0	1.6·10 ⁴	8·10 ²	7.7	—
	3.0	2.5·10 ⁴	3·10 ²	8.0	—
	5.0	3·10 ⁴	4·10 ²	8.1	45

Результаты электрофизических исследований сведены в табл. 2. При увеличении содержания добавок GeO₂ или Si₃N₄ до 1 % (мол.) кратность изменения сопротивления $\rho_{\max}/\rho_{\min}$ возрастает на три порядка. Высокие значения кратности сохраняются до 5 % (мол.) как при введении добавки GeO₂, что согласуется с результатами работы [5], так и при введении добавки Si₃N₄. Рост величины кратности изменения сопротивления обусловлен в основном снижением низкотемпературного сопротивления $\rho_{\min}$.

Варисторный эффект определяли в соответствии с уравнением [12]

$$K = -\frac{\ln(\rho_{E_1}/\rho_{E_2})}{E_1 - E_2} \cdot 100\%,$$

где ρ_{E_1} и ρ_{E_2} — удельное сопротивление при напряженностях электрического поля E_1 и E_2 (В/мм) соответственно.

При введении GeO₂ и Si₃N₄ величина варисторного эффекта возрастает (табл. 2). Одним из факторов, влияющих на варисторный эффект, является размер зерен керамики. Последний определяли с помощью методов электронной микроскопии. Поверхность образцов позисторов предварительно подвергали термохимическому травлению, что заметно улучшало различимость границ зерен (см. рисунок). Зависимость величины варисторного эффекта от среднего размера зерен нелинейна. Отклонение от линейного закона можно объяснить изменением формы потенциального барьера на границах зерен (BaLn)TiO₃ [1] и влиянием сопротивления внутренних областей зерна [13].

Таким образом, при введении GeO₂ и Si₃N₄ в полупроводниковый титанат бария наблюдаются следующие закономерности. Введение добавки GeO₂ приводит к образованию наряду с фазой титаната бария соединений Ba₆Ti₁₇O₄₀ и Ba₂Ge₂TiO₈. Присутствие фазы Ba₆Ti₁₇O₄₀ способствует восстановлению титана, а соединение Ba₂Ge₂TiO₈, температура плавления которого 1200 °С, препятствует быстрому окислению керамики при охлаждении. Это приводит к снижению сопротивления полупроводникового титаната бария в низкотемпературной области. Введенный в титанат бария Si₃N₄ при высокой температуре окисляется до SiO₂, способствуя образованию слабо-восстановительной среды. В результате взаимодействия между диоксидом кремния и титанатом бария образуются соединения Ba₆Ti₁₇O₄₀ и Ba₂TiSi₂O₈.

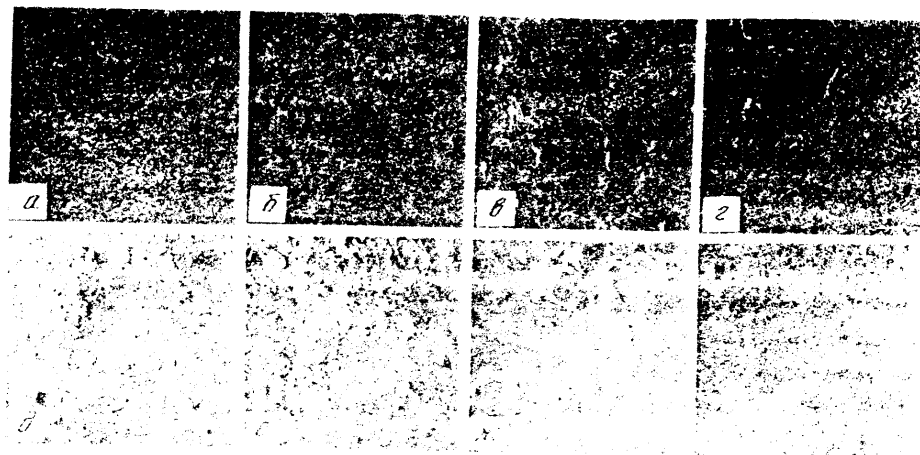


Рис. 1. Поверхня кераміки, синтезованої за допомогою лазерного випромінювання: а) $x = 0,1$; б) $x = 0,2$; в) $x = 0,3$; г) $x = 0,4$; е) $x = 0,5$; ж) $x = 0,6$; з) $x = 0,7$; 4) $x = 0,8$.

($T_{\text{пл}} = 1200^\circ\text{C}$) у середовищі O_2 та N_2 атмосферах, дослідив вплив введення до складу полікристалічних зразків низькотемпературної області.

Результати дослідження фізико-хімічних властивостей напівпровідникової BaTiO_3 кераміки, синтезованої термічними методами та електронною мікроскопією. Встановлено, що при введенні домішок GeO_2 та Si_3N_4 утворюються сполуки, які впливають на хімічні та відновлювальні реакції, що протікають при синтезі кераміки. Встановлено, що електрофізичні властивості від фазового складу напівпровідникової кераміки.

SUMMARY. Physico-chemical properties of semiconductive BaTiO_3 ceramics have been investigated using X-ray diffraction analysis, thermogravimetric analysis and electron microscopy. It has been found that complex affecting redox reactions occurring during the synthesis of BaTiO_3 ceramics are formed when GeO_2 and Si_3N_4 dopants are added. The dependence of electro-physical properties on phase composition of semiconductive ceramics has been shown.

1. Полупроводники на основе титаната бария / Пер. с японского И. Б. Фути. - М.: Энергоиздат, 1982.
2. Лейкина Е. Б., Петухов А. П., Андреев Ю. В. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. -1986. -22, № 3. -С. 440—449.
3. Пат. 43—15261 Япония, МКИ 62 А 221. -Опубл. 27.06.1968.
4. Пат. 48—27556 Япония, МКИ H 04 C. C 04 B / М. Сюэдо, В. Сигетакэ. -Опубл. 23.07.1973.
5. Пат. 2 097 778 А Великобритания, МКИ C 04 B 35/46 / Т. Хисеки, Ш. Дэй, О. Каматадо и др. -Опубл. 10.11.1982.
6. I. O. Owate, R. Freer // J. Am. Ceram. Soc. -1992. -75, № 5. -P. 1266—1268.
7. O'Brayan H. M., Thomson I. // J. Amer. Ceram. Soc. -1974. -57, № 12. -P. 520—522.
8. Masse, Durif // Bull. Soc. frans. min. Grist. -1967. -90. -P. 407—408.
9. John T., Alfors, Melvin C. et al. // Amer. Min. -1965. -50. -P. 314—340.
10. H. Inrig // Physica status solidy (a) -1978. -47, № 2. -P. 437—444.
11. Великая Н. П., Квантов М. А., Рубальский Г. Д., Ярмаркин В. И. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. -1986. -22, № 3. -С. 518—519.
12. Пат. 47—41153 Япония, МКИ H 01 C. C 04 B / Ф. Нарао. -Опубл. 18.10.1972.
13. Al-Aliak H. M., Illingsworth J., Brinkman A. W. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. -1989. -22, № 9. -P. 1393—1397.

Ин-т общ. и неорган. химии НАН Украины, Киев

Поступила 13.05.94