



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОВОДЕННЯ
ІМ. Н. Н. ФРАНЦЕВИЧА

ЭЛЕКТРОННАЯ
МИКРОСКОПИЯ
И ПРОЧНОСТЬ
МАТЕРИАЛОВ

КНЕВ 1997

О.З. Янчевский, О.И. Вьюнов, А.Г. Белоус, А.Д. Васильев

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ Мп-СОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ТИТАНАТА БАРИЯ

Для твердых полупроводниковых растворов на основе BaTiO_3 показано преимущество введения марганецсодержащей добавки в виде MnSO_4 , а не $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Максимальная степень сегрегации марганца на границах зерен наблюдается при 0,012 мол.% добавки.

Полупроводниковая сегнетокерамика на основе BaTiO_3 используется для изготовления позисторов - материалов с высоким положительным температурным коэффициентом сопротивления (ПТКС) [1, 2]. Увеличение напряженности внешнего электрического поля приводит к снижению величины резистивной аномалии позисторов (варисторный эффект) [3, 4]. При наличии значительного варисторного эффекта, малых значениях пробивного напряжения в ряде случаев возможности практического использования ПТКС-керамики ограничиваются.

Одним из путей снижения варисторного эффекта является введение микроколичеств соединений 3d-металлов; в числе последних наиболее широко используется Мп [5, 6]. Находясь в низших степенях окисления, марганец действует как акцептор, усиливая тем самым ПТКС. Условием этого является сегрегация акцепторной добавки на границе раздела полупроводниковых фаз. Авторы исследования [7] полагают, что введение марганца не увеличивает плотность акцепторных состояний на границах зерен, как и скорость их окисления при спекании керамики, а изменяет энергию акцепторных состояний. Поскольку количество вводимого марганца мало по сравнению с количеством донорной добавки (Ln^{3+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} и т.п.), очень важным является равномерное распределение Мп-содержащего компонента по объему материала. При использовании твердофазных реагентов (MnCO_3 , Mn_2O_3 , MnO) трудно обеспечить высокую степень гомогенности шихты. Поэтому целью данной работы являлось исследование особенностей введения марганца в виде водных растворов $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, MnSO_4 на свойства полупроводникового титаната бария.

Методика эксперимента. Для синтеза позисторных материалов на основе твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)(\text{Ti}^{3+}_8\text{Ti}^{4+}_{1-8})\text{O}_3$, $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Pb}_y(\text{Ti}^{3+}_8\text{Ti}^{4+}_{1-8})\text{O}_3$ использовались следующие реагенты: ZnCO_3 , TiO_2 , Y_2O_3 - "осч", PbTiO_3 - "хч". Смешивание и мокрый помол проводили в течение 6 ч на вибромельнице в яшмовом барабане с кальцедоновыми шарамн. Водные растворы MnSO_4 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ готовились из соответствующих солей марки "хч". Фиксированные количества растворов, содержащих марганец, добавляли к предварительно синтезированным при температурах 1000-1150°C порошкам полупроводникового BaTiO_3 . Для обеспечения однородного распределения марганца в шихте последнюю подвергали повторному мокрому помолу с добавлением минерализатора (SiO_2). Из высушенного порошка прессовали с добавлением связующего (водного раствора ПВС) таблетки диаметром 10 мм и толщиной 3-5 мм. Подготовленные образцы подвергали спеканию при температурах 1300-1380°C в течение 1 ч.

Измерение электрофизических свойств спеченной керамики проводили в широком интервале температур и напряженностей электрического поля. В качестве электродов использовали химически нанесенный никель. Микроскопические исследования осуществляли с помощью рентгеновского микроанализатора JCXA "Superprobe-733" (JEOL, Япония). Коэффициент варисторного эффекта К определяли по формуле [8]:

$$K = \frac{\ln(\rho_{E1}/\rho_{E2})}{E_1 - E_2} \cdot 100\%$$

где ρ_{E1} и ρ_{E2} - удельное сопротивление при напряженности электрического поля E_1 и E_2 (В/мм) соответственно.

Результаты исследования и их обсуждение. Сопоставление влияния природы марганецсодержащей добавки на кажущуюся плотность керамики состава $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ (рис. 1) указывает, что большая плотность образцов достигается при использовании $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Принимая во внимание, что при добавках более 0,03 мол.% Mn проводимость позисторной керамики существенно снижается и наблюдается изменение окраски образцов от черной до светло-коричневой, можно полагать следующее:

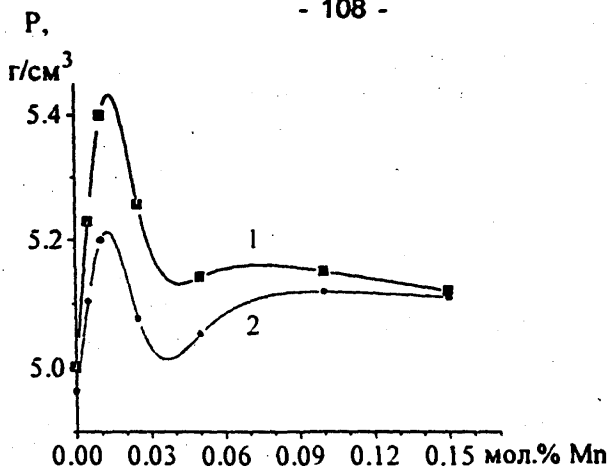


Рис. 1. Влияние на кажущуюся плотность керамики $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ концентрации марганца, вводимого в виде раствора $\text{Mn(NO}_3)_2$ (1) и MnSO_4 (2). $T_{\text{спек}} = 1330^\circ\text{C}$.

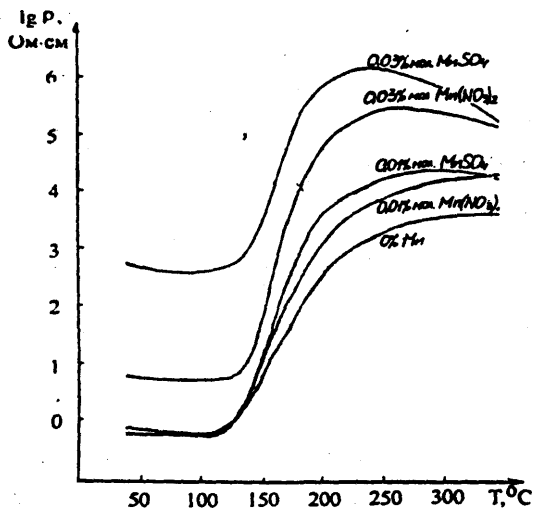


Рис. 2. Влияние формы Mn-содержащей добавки на характеристики ПТКС керамики $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$. $T_{\text{спек}} = 1330^\circ\text{C}$.

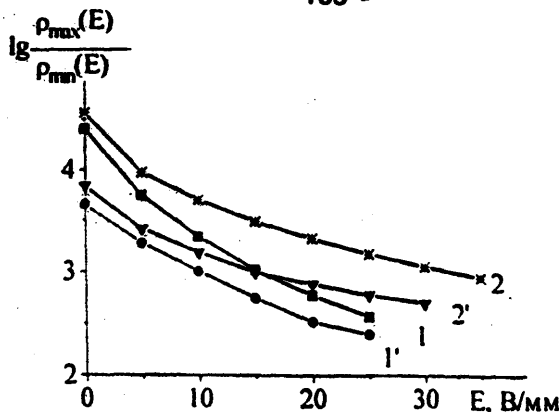


Рис. 3. Варисторный эффект керамики $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ с добавками
 0,01 мол.% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $T_{\text{спек}} = 1330^\circ\text{C}$ (1);
 0,01 мол.% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $T_{\text{спек}} = 1360^\circ\text{C}$ (1');
 0,01 мол.% MnSO_4 , $T_{\text{спек}} = 1330^\circ\text{C}$ (2);
 0,01 мол.% MnSO_4 , $T_{\text{спек}} = 1360^\circ\text{C}$ (2').

1. В диапазоне концентраций 0-0,01 мол.% марганец концентрируется главным образом на поверхности зерен керамики и действует вместе с SiO_2 как добавка-минерализатор, способствующая спеканию.
2. При концентрациях 0,01-0,03 мол.% ионы марганца начинают диффундировать от диэлектрической границы раздела внутрь проводящих зерен керамики; при этом понижается как ее проводимость, так и кажущаяся плотность.

В то же время для позисторной керамики отсутствует однозначная корреляция между кажущейся плотностью и удельным сопротивлением: как следует из рис. 2, при одних и тех же концентрациях большее влияние на ПТКС оказывает не $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, а MnSO_4 .

Изучение воздействия внешнего электрического поля на эти же системы свидетельствует, что меньший варисторный эффект также наблюдается при введении марганца в виде MnSO_4 (рис. 3). При этом пробивные напряжения оказываются на 8-15 В/мм выше, чем в случае использования $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.

Причина указанных отличий в воздействии на полупроводниковую керамику добавок марганца может быть объяснена особенностями пиролиза солей [9,10]:

- 110 -

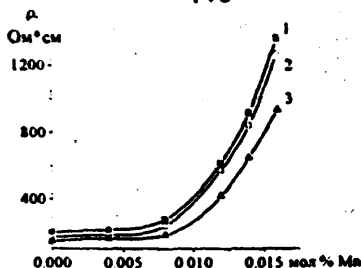
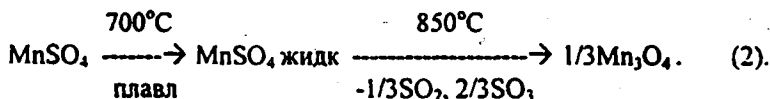
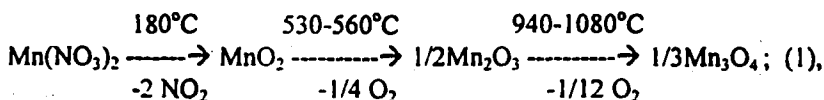
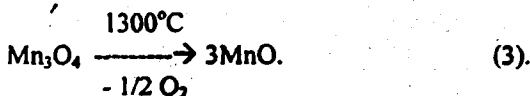


Рис. 4. Влияние MnSO_4 и условий спекания на удельное сопротивление керамики $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Pb}_y)\text{TiO}_3$. $T_{\text{спек}} = 1315^\circ\text{C}$ (1), $T_{\text{спек}} = 1325^\circ\text{C}$ (2), $T_{\text{спек}} = 1335^\circ\text{C}$ (3).



При температурах спекания полупроводникового титаната бария имеются условия для дальнейшего восстановления марганца:



Образующийся через жидкую фазу MnSO_4 оксид марганца Mn_3O_4 (уравнение 2) имеет более благоприятные условия для равномерного распределения на поверхности частиц шихты по сравнению с твердыми продуктами разложения $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (уравнение 1). Однако высокая активность первого продукта разложения нитрата марганца - MnO_2 в диапазоне температур $200-550^\circ\text{C}$ способствует более раннему взаимодействию Mn-содержащей добавки с веществами-минерализаторами (SiO_2). При этом активность MnO на этапе непосредственного спекания позисторов оказывается пониженной. Поэтому более предпочтительной формой введения марганца в позисторные материалы является MnSO_4 , обеспечивающая большую степень сегрегации ионов марганца на границах зерен.

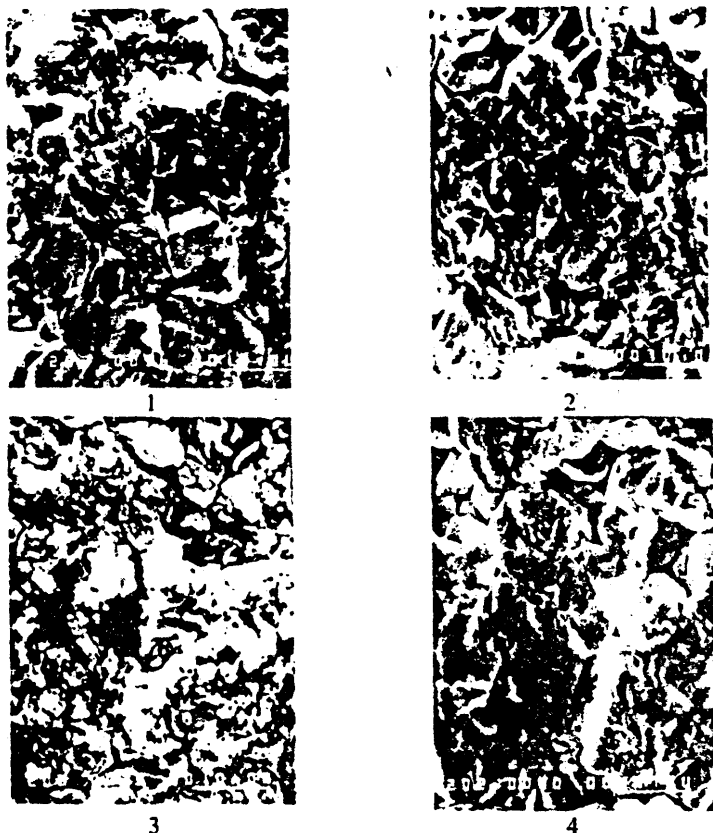


Рис. 5. Микроструктура керамики $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Pb}_y)\text{TiO}_3$ с добавкой MnSO_4 : 1 - 0 мол.%; 2 - 0,008 мол.%; 3 - 0,012 мол.%; 4 - 0,016 мол.%. $T_{\text{спек}} = 1330^\circ\text{C}$; $\times 1000$.

Зависимость коэффициента варисторного эффекта полупроводникового твердого раствора $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Pb}_y)\text{TiO}_3$ от количества добавки Mn

Содержание MnSO_4 , мол.%	0,004	0,008	0,012	0,016	0,025
Коэффициент варисторного эффекта K, %	2,0	0,5	0,25	0,10	0,07

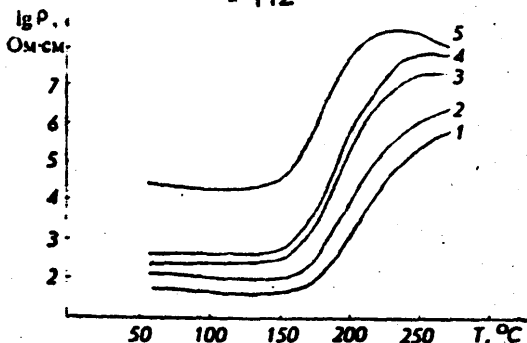


Рис. 6. Эффект ПТКС керамики $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Pb}_y)\text{TiO}_3$ с добавкой MnSO_4 : 1 - 0,004 мол.%; 2 - 0,008 мол.%; 3 - 0,012 мол.%; 4 - 0,016 мол.%; 5 - 0,025 мол.%. $T_{\text{свск}} = 1330^\circ\text{C}$.

Исследования влияния добавки марганца на резистивные свойства свинецсодержащих полупроводниковых твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Pb}_y)\text{TiO}_3$ (рис. 4) свидетельствуют, что до 0,012 мол.% MnSO_4 удельное сопротивление образцов возрастает незначительно (в 1,5 - 2 раза). Наибольший интерес при практическом использовании представляет именно такое количество добавок. При концентрациях марганца более 0,016-0,020 мол.% наблюдается изменение окраски поликристаллических образцов: от черной к темно-коричневой и коричневой. Данные электронной микроскопии керамики (рис. 5) указывают, что наиболее мелкие зерна обеспечиваются введением в твердый раствор 0,012 мол.% MnSO_4 . В этом случае на поверхности полупроводниковых зерен отчетливо видно присутствие марганецсодержащей фазы. Дальнейшее повышение концентраций MnSO_4 приводит не только к росту зерен, но и к увеличению их однородности, т.е. имеет место растворение побочной фазы в основной.

Исследования влияния электрического поля на позисторную керамику (см. таблицу) показывают, что добавки марганца обеспечивают значительное снижение варисторного эффекта. При этом коэффициент варисторного эффекта с ростом содержания акцепторной добавки (Mn) изменяется по нелинейному закону.

Изучение температурной зависимости удельного сопротивления полупроводниковой керамики (рис. 6) подтверждает, что улучшение характеристик ПТКС без существенного возрастания сопротивления при комнатной температуре ограничивается добавками 0,016 - 0,018 мол.% Mn.

Таким образом, использование в качестве акцепторной добавки для позисторных материалов марганца более предпочтительно в форме MnSO_4 по сравнению с $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.

Диапазон рабочих концентраций марганца непосредственно связан с переходом от сегрегирования на поверхности к диффузии внутрь полупроводникового зерна керамики и составляет 0 - 0,02 мол.% в зависимости от состава позисторного материала и поставленных целей.

1. Полупроводники на основе титаната бария /Пер. с японского И.Б.Реута. - М.: Энергоиздат, 1982. - 325 с.
2. Костиков Ю.П., Лейкина Б.Б. Влияние природы легирующих оксидов на свойства полупроводникового титаната бария //Изв. АН СССР. Неорг. материалы. - 1985. - 21, № 11. - С.1915-1917.
3. Li B.R., Gong S.P., Zhou D.X. An Investigation of the Voltage-Withstanding Mechanism of BaTiO_3 Ceramic Semiconductors //J.Appl.Phys. - 1987. - 62, № 11. - P.4629-4631.
4. Лейкина Б.Б., Петухов А.П., Андреев Ю.В. Влияние легирования на величину варисторного эффекта в позисторном материале. //Изв. АН СССР. Неорг. материалы. - 1986. - 22, № 3. - С.446-449.
5. The Effect of Mn on the Positive Temperature Coefficient of Resistance Characteristics of Donor Doped BaTiO_3 Ceramics/ H.M. Al-Allak, A.W. Brinkman, G.J. Russell, J. Woods. //J.Appl.Phys.-1988. - 63, № 9. - P.4530-4535.
6. Lee J.H., Kim S.H., Cho S.H. Valence Change of Mn Ions in BaTiO_3 -Based PTCR Materials //J.Amer.Ceram.Soc. - 1995. - 78, № 10. - P.2845-2848.
7. Huybrechts B., Takata M., Ishizaki K. Grain Boundary Oxidation of Semiconductive Mn-Doped BaTiO_3 //Ceram. Transact. Am. Ceram. Soc. 1994. - Vol.44. - P.151-160.
8. Пат. 47-41153 Япония. МКИ Н 01 С, С 04 В. Полупроводниковая керамика на основе титаната бария /Ф.Нагао. - Оpubл. 18.10.72, Бюл. № 10.
9. Салли А.Х. Марганец /Пер. с англ. Ю.Б. Батнина. - М.: Металургиздат, 1959. - 300 с.
10. Позин М.Е. Технология минеральных солей: В 2-х ч.-Ч. I. - Л.: Химия, 1974. - 792 с.