

УДК 621.315.592

МИКРОСТРУКТУРА И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА ТИТАНАТА БАРИЯ С ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫМИ ЗАМЕЩЕНИЯМИ В ПОДРЕШЕТКЕ ТИТАНА

© 1998 г. А. Г. Белоус, О. И. Вьюнов, Б. С. Хоменко

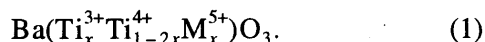
Институт общей и неорганической химии Национальной академии Украины, Киев

Поступила в редакцию 02.09.96 г.

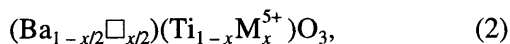
Методами термогравиметрического, рентгенофазового анализов и электронной микроскопии исследованы электрофизические свойства полупроводникового BaTiO_3 с гетеровалентными замещениями в подрешетке титана. Установлено, что гетеровалентные замещения не изменяют последовательности химических реакций, протекающих при синтезе керамики, влияют на степень тетрагональности керамики. Показана зависимость полупроводниковых свойств легированного титаната бария от микроструктуры.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковый титаната бария, широко используемый для изготовления позисторных материалов, получают гетеровалентным замещением в одной из катионных подрешеток. В качестве ионов, замещающих Ti, могут использоваться Nb, Ta, Sb, Mo, W, Re [1–7]. Появление полупроводниковых свойств можно объяснить на основании квазихимической модели, согласно которой восстановление титана происходит по схеме:



Увеличение степени гетеровалентного замещения титана приводит к переходу от твердых растворов замещения (схема (1)) к твердым растворам замещения с вычитанием ((2), [2]), при этом свойства изменяются от полупроводниковых до диэлектрических:



где $\square$ – вакансии по барью.

Свойства полупроводникового BaTiO_3 при замещении ионов титана ионами ниобия изучали в работах [1–3], ионами тантала – в [2, 4], ионами вольфрама – в [2, 5, 6]. В работе [7] указывается, что частичное замещение в титанате бария ионов титана ионами молибдена приводит к значительному понижению удельного сопротивления. В то же время литературные данные об исследовании позисторных свойств керамики $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Mo})\text{O}_3$ отсутствуют. Кроме того, недостаточно изучена взаимосвязь степени легирования, микроструктура и свойств полупроводникового BaTiO_3 при гетеровалентном замещении в подрешетке титана, что важно при разработке технологии позисторных материалов.

Целью данной работы являлся синтез и исследование свойств полупроводниковых фаз титаната бария при гетеровалентном замещении в подрешетке титана.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных реагентов использовали BaCO_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , SiO_2 “ос. ч.”, Ta_2O_5 , MoO_3 , WO_3 “х. ч”. Фазовые превращения изучали методом термогравиметрии на приборе типа Q-1000 ОД-102, скорость нагревания 10 град/мин. Полученные продукты идентифицировали рентгенографическим методом по дифрактограммам порошков, снятым на установке ДРОН-3М (CuK_α -излучение). Параметры элементарной ячейки определяли в интервале 2θ –139°–144° (hkl 224 и 422) с погрешностью $\pm 5 \times 10^{-5}$ нм. Для исследования электрофизических свойств использовали образцы, синтезированные при температурах 1340–1360°С. Омические контакты получали вжиганием алюминиевой пасты. Размеры кристаллитов керамики определяли с помощью рентгеновского микроанализатора JСХА Superprobe 733 (JEOL, Япония). Образование полупроводниковых фаз исследовали на образцах $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$, где М – Nb, Ta, Mo, W, $x = 0.001$ –0.09.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллографические параметры образцов с Nb и Ta при $x = 0$ –0.006 и с Mo и W при $x = 0$ –0.008 не изменяются и равны $a = 0.3992$ нм, $c = 0.4036$ нм, что совпадает с данными для нелегированного BaTiO_3 [8]. Тетрагональная область для образцов со всеми добавками находится в интервале $x = 0$ –0.01. При 0.01 снижение интенсивности и расщепления пиков 422 и 224 указывает на уменьшение

тетрагональности кристаллической решетки; пики также асимметрично расширяются, что объясняется присутствием в керамике наряду с тетрагональной кубической фазы. Подобные результаты наблюдались при гетеровалентном замещении бария лантаном [9]. На рис. 1 приведены зависимости параметров элементарной ячейки исследуемых образцов от степени гетеровалентного замещения в подрешетке титана. При $x \geq 0.05$, 0.04, 0.07 и 0.09 (для Nb, Ta, Mo и W соответственно) происходит переход от смеси тетрагональной и кубической фаз к кубической фазе. В отличие от

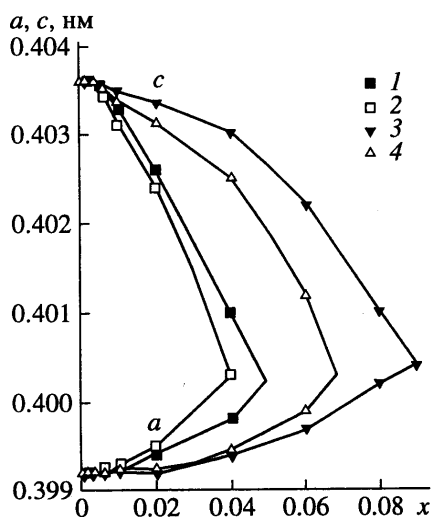


Рис. 1. Кристаллографические параметры керамики $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$ в зависимости от содержания добавок: М – Nb (1); Ta (2); Mo (3); W (4).

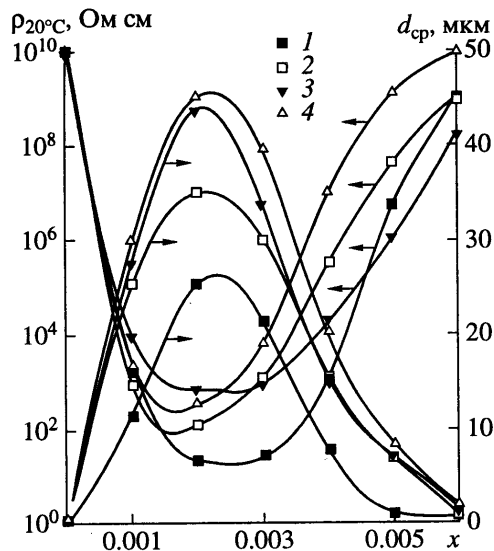


Рис. 2. Зависимости удельного сопротивления и среднего размера частиц керамики $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$ от концентрации добавок: М – Nb (1); Ta (2); Mo (3); W (4).

результатов работы [9], в исследованных системах не выявлена аномалия в изменении параметров решеток при концентрациях, когда наблюдается значительное уменьшение размеров зерен (рис. 1, рис. 2).

Концентрации, при которых наблюдаются экстремальные значения средних размеров зерен (d_{cp}), удельного сопротивления при комнатной температуре (рис. 2), а также удельной плотности (рис. 3), близки $x \approx 0.002$. Быстрый рост зерен керамики препятствует уменьшению пористости, поэтому крупнозернистая керамика менее плотная. Наиболее плотная и мелкозернистая керамика образуется при введении добавки ниобия. Интересно отметить, что разница в размерах зерен с добавками оксидов металлов V и VI групп незначительна (рис. 4). С одной стороны, кинетика роста зерен при гетеровалентном замещении может определяться ускорением диффузионных процессов в электрическом поле, которое возникает за счет поверхностного заряда кристалла [10, 11]. Большой заряд металла легирующего оксида, очевидно, должен приводить к возникновению большего электрического поля на поверхности кристалла и увеличению скорости роста зерен. Однако с другой стороны, согласно термодинамическим представлениям, рост зерен замедляется, когда их размер превышает критический размер зародыша при данной температуре [12]. Поэтому отсутствие заметной разницы в размерах зерен керамики с одинаковой концентрацией ионов металлов V и VI групп можно объяснить тем, что время спекания керамики больше интервала времени, соответствующего значительной скорости роста зерен. Зависимости удельного сопротивления керамики от концентрации добавок проходят через минимум (рис. 2). Снижение удельного сопротивления в области малых концентраций добавок ($x = 0-0.002$) обусловлено увеличением количества носителей заряда; при этом в основном

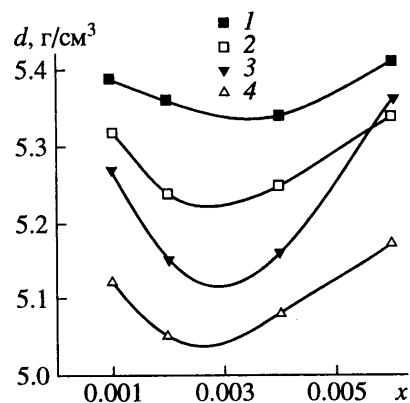


Рис. 3. Зависимости удельной плотности керамики $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$ от концентрации добавок: М – Nb (1); Ta (2); Mo (3); W (4).

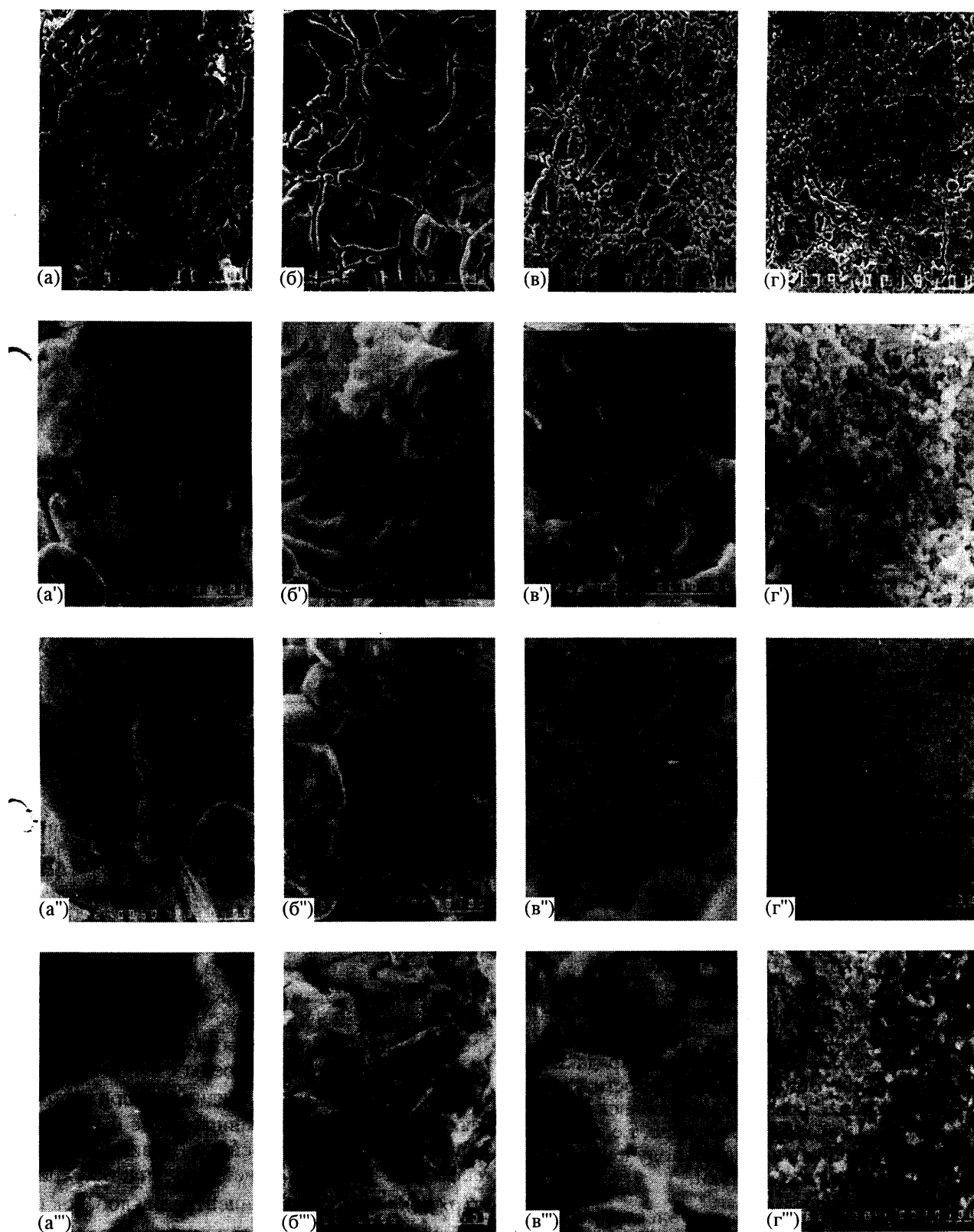


Рис. 4. Микроструктура полупроводниковой керамики $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$, где $\text{M} - \text{Nb}$ (а-г), Ta (а'-г'), Mo (а''-г''), W (а'''-г'''), с $x = 0.001$ (а-а'''), 0.002 (б-б'''), 0.004 (в-в'''), 0.006 (г-г'''); $\times 1000$.

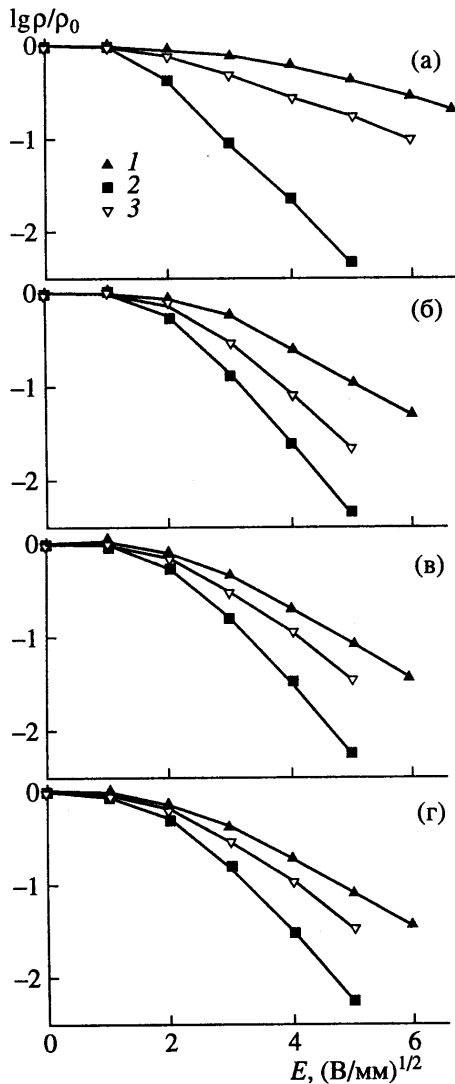


Рис. 5. Зависимости логарифма нормированного удельного сопротивления керамики $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$, где $\text{M} - \text{Nb}$ (а), Ta (б), Mo (в), W (г), с $x = 0.001$ (1), 0.002 (2), 0.004 (3) от напряженности электрического поля при 300°C .

образуются твердые растворы замещения в соответствии со схемой (1). Рост сопротивления при $x \geq 0.002$ обусловлен преимущественным образованием твердых растворов типа (2), приводящим к уменьшению количества носителей заряда. В то же время концентрационные зависимости удельного сопротивления при введении добавок Nb, Ta, Mo, W между собой отличаются мало, т.е. влияние концентрации добавки и условий получения керамики, больше чем типа добавки.

Увеличение напряженности электрического поля приводит к уменьшению сопротивления позисторной керамики (варисторный эффект). Проведенные исследования показали, что наибольший варисторный эффект наблюдается в об-

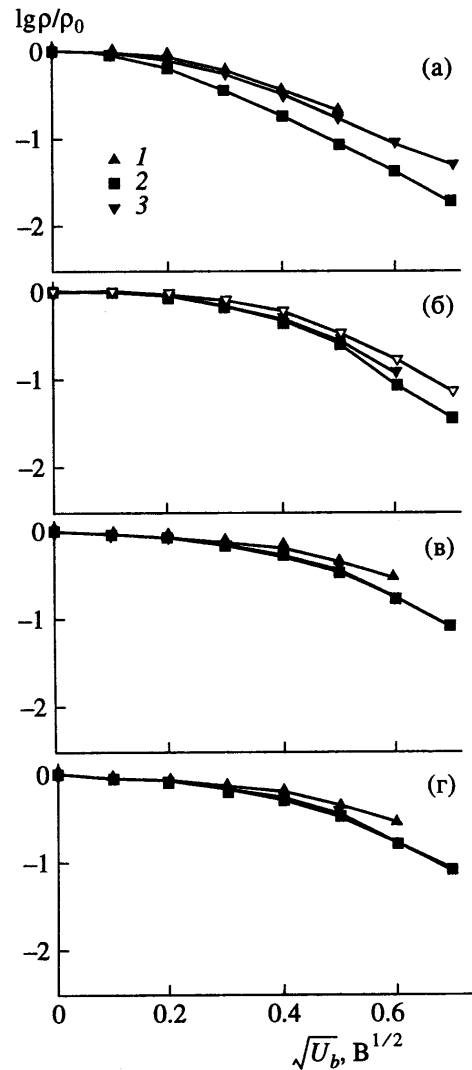


Рис. 6. Зависимости логарифма нормированного удельного сопротивления керамики $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$, где $\text{M} - \text{Nb}$ (а), Ta (б), Mo (в), W (г), с $x = 0.001$ (1), 0.002 (2), 0.004 (3) от напряжения на единичном барьере при 300°C .

разцах при $x = 0.002$ (рис. 5), что соответствует максимальному размеру зерен. На рис. 6 приведены зависимости нормированного удельного сопротивления от напряжения на единичном барьере ($U_b = Ed_{cp}$), которые построены с использованием данных о размерах зерен. Видно, что при напряжениях на межзеренной границе выше $0.3 \text{ В}^{1/2}$ указанные зависимости линейные. Зависимости тангенса угла наклона линейного участка кривой $\lg(\rho/\rho_0) = \varphi(U_b)^{1/2}$ от концентрации добавок ниобия, тантала, молибдена и вольфрама практически совпадают. Следовательно, природа легирующих ионов не оказывает определяющего влияния на варисторный эффект; влияние степени гетеро-

валентного замещения в основном обусловлено изменением размеров зерен керамики.

Работа выполнена при поддержке Государственного комитета по науке, технике и промышленной политике Украины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полупроводниковый титанат бария с гетеро-валентными замещениями в подрешетке титана при комнатной температуре является тетрагональным ($a = 0.3992$ нм, $c = 0.4036$ нм). В интервале $x = 0.01$ – 0.05 (ниобий), 0.01 – 0.04 (тантал), 0.01 – 0.07 (молибден), 0.01 – 0.09 (вольфрам) в керамике наблюдается сосуществование тетрагональной и кубической фаз. С увеличением концентрации гетеро-валентных ионов сингония изменяется с кубической. Величина ионного радиуса и заряда гетеро-валентных ионов существенно не влияют на микроструктуру керамики. Величина варисторного эффекта слабо зависит от природы легирующих ионов и в основном определяется размером зерен керамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fu S.L., Ho I.C., Chen L.S.* Studies on Semiconductive $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ Ceramics // *J. Mater. Chi.* 1990. V. 25. P. 4042 – 4046.
2. *Ротенберг Б.А., Данилюк Ю.Л.* О природе полупроводниковых свойств титаната бария с добавками // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1967. Т. 31. № 11. С. 1824–1927.
3. *Белоус А.Г., Вьюнов О.И.* Полупроводниковый титанат бария, легированный оксидом ниобия // *Неорган. материалы.* 1996. Т. 32. № 8. С. 998–1002.
4. *Saburi O.* Properties of Semiconductive Barium Titanate // *J. Phys. Soc. Japn.* 1959. V. 14. P. 1159–1174.
5. *Синяков Е.В., Колесниченко К.А.* Полупроводниковые свойства твердых растворов $\text{Ba}(\text{TiSn})\text{O}_3$, легированных WO_3 // *Сегнетоэлектрики и оксидные полупроводники.* Днепропетровск, 1971. С. 69–74.
6. *Гольцов Ю.И., Шнак Л.А.* Получение и свойства полупроводниковой керамики титаната бария-свинца. // *Изв. АН СССР. Неорган. материал.* 1990. Т. 26. № 11. С. 2418–2421.
7. *Прокопало О.И., Гольцов Ю.И., В.С. Филиппов и др.* Классификация модификаторов титаната бария // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1969. Т. 33. № 7. С. 1157–1161.
8. *Mitsui T., Wesphal W.B.* Dielectric and X-Ray Studies of $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ and $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ // *Phys. Rev.* 1961. V. 124. № 5. P. 1354–1359.
9. *Kleint C.A., Stopel U., Rost A.* X-Ray Diffraction and Conductivity Investigations of Lanthanum-Doped Barium Titanate Ceramics // *Phys. Status. Solidi (A).* 1989. V. 115. P. 165–172.
10. *Беляков А.В., Лукин Е.С.* Физико-химические основы получения порошков твердых растворов и сложных оксидов // *Тр. МХТИ.* 1987. Вып. 146. С. 5–18.
11. *Hwang S.L., Chen I.W.* Grain Size Control of Tetragonal Zirconia Polycrystals Using the Space Charge Concept // *J. Am. Ceram. Soc.* 1990. V. 73. № 11. P. 3269–3277.
12. *Zajc I., Drofenik M.* Grain Growth and Densification in Donor-Doped BaTiO_3 // *Br. Ceram. Trans. J.* 1989. V. 88. P. 223–225.