

УДК 621.315.592

А. Г. Белоус, О. З. Янчевский, О. И. Вьюнов, Л. Л. Коваленко

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ-ПОЛУПРОВОДНИКОВ В СИСТЕМЕ $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3^*$

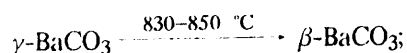
Исследованы полупроводниковые свойства и микроструктура сегнетоэлектриков-полупроводников в системе $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$. Установлены особенности образования и концентрационные пределы по стронцию (y) и иттрию (x), при которых в твердых растворах на основе титаната бария наблюдаются полупроводниковые свойства. Показана зависимость кристаллографических параметров, размера зерен, варисторного эффекта, величины температурного коэффициента сопротивления от степени изо- и гетеровалентного замещения в подрешетке бария.

Легированный гетеровалентными добавками титанат бария $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, как полупроводниковый материал с положительным температурным коэффициентом сопротивления (ПТКС), находит широкое использование в технике [1,2]. На практике важно управлять температурным диапазоном аномального роста удельного электрического сопротивления. Известно, что в зависимости от состава материала температура аномалии удельного сопротивления смещается вместе с точкой Кюри T_c . Для смещения T_c в сторону низких температур используют твердый раствор титаната бария-стронция [3,4]. Необходимо отметить, что приведенные в литературе данные о твердых растворах $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ неполны. Цель настоящей работы — расширить и систематизировать сведения о влиянии замещения ионов бария ионами стронция в метатитанате бария на полупроводниковые свойства и микроструктуру позисторной керамики.

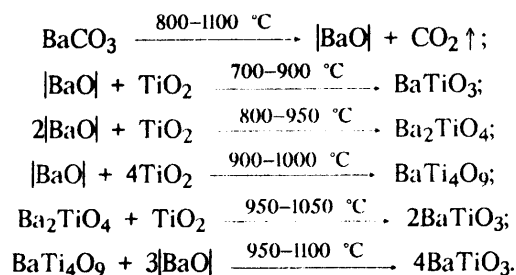
В качестве исходных реагентов использовали BaCO_3 , TiO_2 , Y_2O_3 , SiO_2 марки "ос.ч.", SrCO_3 — "х.ч.". Синтез сложных оксидов осуществляли по керамической технологии при 1100—1150 °С. Для получения поликристаллических образцов в синтезированные оксиды вводили 2 % (мол.) SiO_2 и спекали при температуре 1340—1380 °С в воздушной атмосфере с фиксированными скоростями нагрева и охлаждения.

Фазовые превращения изучали методами термического анализа (прибор Q-1000 ОД-102, скорость нагрева 10 град/мин) и рентгенофазового анализа. Идентификацию фаз осуществляли рентгеновским методом (установка ДРОИ-3М, CuK_{α} -излучение). Параметры кристаллической решетки синтезированных твердых растворов определяли на углах 2Θ в интервале 137—145 градусов (пики 224 и 422); при этом погрешность определения параметров не превышала $5 \cdot 10^{-2}$ пм. Омические контакты получали вжиганием алюминиевой пасты. Размеры кристаллитов в образцах определяли с помощью рентгеновского микроанализатора JCXA "Superprobe 733" (JEOL, Япония). Образование и свойства полупроводниковых фаз исследовались в системе $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Ln}_x\text{TiO}_3$, где $\text{Ln} = \text{Y}$; $0 < x < 0.01$; $0 < y < 0.35$.

При исследовании взаимодействия в системе $(1-x)\text{BaCO}_3-x\text{Y}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ было показано, что образование $\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ проходит через ряд фазовых превращений:

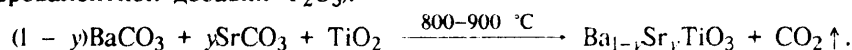


* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства по делам науки и технологий Украины.



Как видно, синтез метатитаната бария лимитируют процессы, описываемые двумя последними уравнениями, что, в свою очередь, обусловлено такой возможностью взаимодействия лабильного $|\text{BaO}|$ с TiO_2 , при которой образуются орто- и тетратитанаты бария.

При исследовании взаимодействия в системе $(1-x-y)\text{BaCO}_3-x\text{Y}_2\text{O}_3-y\text{SrCO}_3-\text{TiO}_2$ ($x = 0.01$; $y = 0.20$) результаты термического анализа показали, что наблюдается только один эндоэффект при $845-850\text{ }^\circ\text{C}$, сопровождающийся потерей массы образца. Данные рентгенофазового анализа (табл. 1) не указывают на существование среди продуктов термообработки как свободных оксидов (BaO , SrO), так и промежуточных фаз. Поэтому можно полагать, что вся последовательность химических реакций образования твердого раствора метатитаната бария-стронция протекает в узком диапазоне температур и условно может быть выражена схемой (без учета гетеровалентной добавки Y_2O_3):



Таким образом, по сравнению с $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ синтез $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ протекает в более "мягких условиях", что может быть обусловлено снижением температуры разложения индивидуальных карбонатов в ряду $\text{BaCO}_3-\text{SrCO}_3-\text{CaCO}_3$, приводящее к исключению появления в числе промежуточных продуктов орто- и тетратитанатов.

Электрофизические исследования твердого раствора $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ показали, что возникновение полупроводниковых свойств зависит как от степени гетеровалентного замещения (x), так и степени изовалентной замещающей добавки (y) (рис. 1). Рост содержания стронция приводит к сужению концентрационного интервала иттрия, при котором возникают полупроводниковые свойства. Особенно заметно сужается диапазон концентраций иттрия (x) при больших ($y > 0.15$) концентрациях стронция. Предельная степень замещения бария на стронций ($y = 0.30-0.32$), при которой сохраняются полупроводниковые свойства твердого раствора $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$, возможна только при значениях по иттрию $0.0040 < x$

Т а б л и ц а 1

Фазовый состав смеси $(1-x-y)\text{BaCO}_3-x\text{Y}_2\text{O}_3-y\text{SrCO}_3-\text{TiO}_2$ после термообработки длительностью 2 ч

$T, ^\circ\text{C}$	Фазовый состав*
600	$\text{BaCO}_3, \text{TiO}_2, \text{SrCO}_3$
700	$\text{BaCO}_3, \text{TiO}_2, \text{SrCO}_3, \text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{TiO}_3$
800	$\text{BaCO}_3, \text{TiO}_2, \text{SrCO}_3, \text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{TiO}_3$
900	$\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{TiO}_3$
1000	$\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{TiO}_3$
1300	$\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{TiO}_3$

* При исследуемых значениях x Y-содержащие фазы находятся вне чувствительности рентгенофазового анализа.

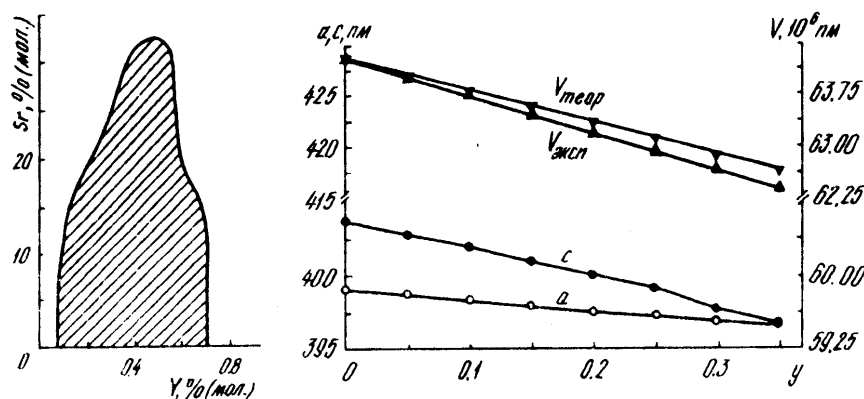
Т а б л и ц а 2

Кристаллографические параметры тетрагональной модификации BaTiO_3 , описанные в литературе

Состав	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c/a</i>	<i>V</i> , 10 ⁶ пм	Источник
	пм				
BaTiO ₃	399.4	403.8	1.011	64.41	[6]
BaTiO ₃	398.9	402.9	1.010	64.11	[7]
BaTiO ₃	399.2	403.6	1.011	64.32	[8]
BaTiO ₃	399.45	403.30	1.0096	64.35	[9]
Ba _{0.996} Y _{0.004} TiO ₃	399.09	403.73	1.0116	64.30	—*

* Наши данные.

< 0.0055 . При степенях изовалентного замещения бария стронцием $y < 0.25$ более низкоомную керамику можно получить при концентрациях иттрия $x = 0.006$; однако с увеличением содержания стронция ($y > 0.25$) необходимое количество иттрия снижается до $x = 0.004$.

Рис. 1. Аддитивное влияние изо- и гетеровалентных замещений на полупроводниковые свойства системы $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$; полупроводниковая область заштрихована.Рис. 2. Параметры и объем элементарной ячейки керамики $(\text{Ba}_{0.996-y}\text{Sr}_y\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ в зависимости от степени изовалентного замещения y .

Сопоставление литературных данных для BaTiO_3 с полученными нами результатами показывает, что гетеровалентное замещение в подрешетке бария при выбранных значениях иттрия заметно не влияет на величину кристаллографических параметров (табл. 2).

Повышение степени изовалентного замещения (y) при образовании твердого раствора $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ (рис. 2) приводит к уменьшению объема и параметров элементарной ячейки, что согласуется с результатами работы [10], где, однако, не рассматривается влияние на кристаллографические параметры твердого раствора метатитаната бария-стронция гетеровалентного замещения в катионной подрешетке бария.

Проведенные исследования микроструктуры керамики $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ показывают (рис. 3), что изо- и гетеровалентные добавки существенно влияют на размер зерен титаната бария, приводя к уменьшению последних. При значениях $x > 0.008$ наблюдается резкое уменьшение размеров зерен керамики, которое совпадает с ее переходом в диэлектрическую область. Одной из причин появления диэлектрических свойств может быть полное окисление зерен легированного титаната бария при высокотемпературной обработке.

Поскольку изо- и гетеровалентное замещение в катионной подрешетке бария уменьшает размер зерен BaTiO_3 , то варисторный эффект рассматриваемых материалов должен снижаться, что согласуется с экспериментальными данными (рис. 4). Следует отметить, что особенно сильно влияет на величину варисторного эффекта введение в метатитанат бария добавки стронция. Наименьшая чувствительность к напряженности электрического поля характерна для твердого раствора состава $(\text{Ba}_{0.744}\text{Sr}_{0.25}\text{Y}_{0.006})\text{TiO}_3$.

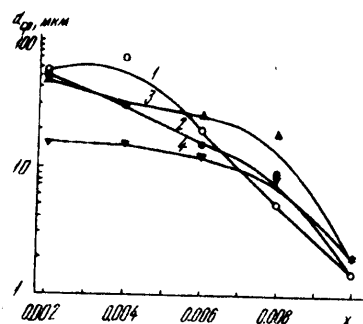


Рис. 3. Средний размер зерен керамики $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$, $y = 0$ (1); 0.05 (2); 0.15 (3); 0.25 (4).

Результаты изучения зависимости удельного электрического сопротивления твердого раствора $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ от температуры приведены на рис. 5. Смещение точки Кюри в сторону низких температур составляет 2.5 K/% (мол.) Sr, что согласуется с данными авторов [1]. При фиксированных степенях y изовалентного замещения в подрешетке бария большие величины ПТКС наблюдаются при небольших степенях гетеровалентного замещения ($x = 0.004$). Кроме того, при высоких степенях изовалентного замещения ($y > 0.25$) наблюдается тенденция к снижению кратности изменения сопротивления $\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$ и величины ПТКС.

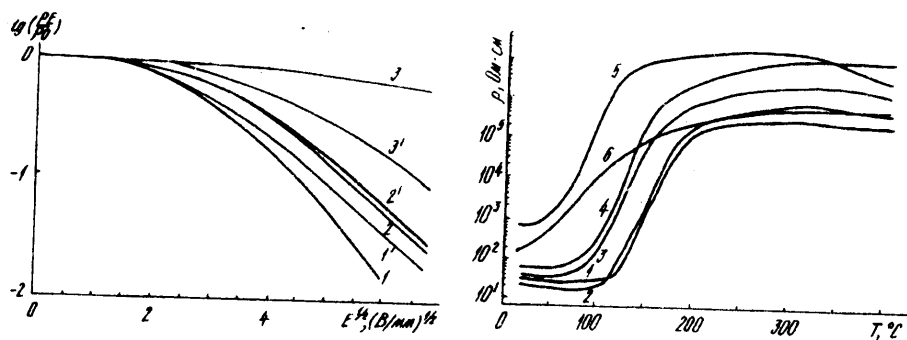


Рис. 4. Зависимость логарифма нормированного удельного сопротивления от напряженности электрического поля керамики $(\text{Ba}_{0.85-x}\text{Sr}_{0.15}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ при температуре 300 °C: $x = 0.004$ (1); 0.006 (2); 0.007 (3); $(\text{Ba}_{0.994-y}\text{Sr}_y\text{Y}_{0.006})\text{TiO}_3$: $y = 0.05$ (1'); 0.15 (2'); 0.25 (3').

Рис. 5. Зависимость удельного сопротивления керамики $(\text{Ba}_{0.996-x}\text{Sr}_y\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ от температуры: $y = 0$ (1); 0.05 (2); 0.10 (3); 0.15 (4); 0.20 (5); 0.25 (6).

Таким образом, при изовалентном замещении ионов бария ионами стронция в полупроводниковом титанате бария наблюдаются следующие закономерности: образование $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ по сравнению с $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ протекает в более "мягких" условиях в узком интервале температур; максимальная степень изовалентного замещения бария стронцием, при которой твердый раствор $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ сохраняет полупроводниковые свойства, составляет $y = 0.32-0.33$ при содержании иттрия $0.004 < x < 0.0055$; при повышении степени изовалентного замещения наблюдается закономерное изменение кристаллографических параметров и объема элементарной ячейки; введение в полупроводниковый титанат бария ионов стронция приводит к уменьшению размера зерен керамики; повышение степени изовалентного замещения ионов бария ионами стронция снижает величину варисторного эффекта для твердого раствора $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$;

для твердого раствора $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ смещение температуры позисторного эффекта составляет $-2.5 \text{ K}/\%$ (мол.) Sr; при высоких степенях изовалентного замещения ($y > 0.25$) наблюдается тенденция к снижению кратности изменения сопротивления $\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$ и величины ПТКС.

РЕЗЮМЕ. Досліджено напівпровідникові властивості і мікроструктуру сегнетоелектриків-напівпровідників у системі $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$. Встановлено особливості утворення і концентраційні межі по стронцію (y) і ітрію (x), при яких в твердих розчинах на основі титанату барію спостерігаються напівпровідникові властивості. Показано залежність кристаллографічних параметрів, розміру зерен, варисторного ефекту, величини температурного коефіцієнта опору від ступеня ізо- і гетеровалентного заміщення в підґратці барію.

SUMMARY. The semiconducting properties and microstructure of ferroelectric semiconductors in the system $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ have been investigated. The peculiarities of formation and concentration range of strontium (y) and yttrium (x), in which the semiconducting properties are observed, have been determined. The dependence of lattice parameters, grain size, varistor effect, and temperature coefficient of resistance on the degree of iso- and aliovalent substitution in Ba sublattice has been shown.

1. Полупроводники на основе титаната бария / Пер. с японск. И. Б. Реута. -М.: Энергоиздат, 1982.
2. Chan N. H., Smyth D. M. // J. Amer. Ceram. Soc. -1984. -67. -P. 285.
3. Sauer H., Flaschen S. S. // Electronics Components Symp. Proceedings. -1956. -P. 41—46.
4. Кудзин Ф. Ю. // Кристаллография. -1964. -9, № 2. -С. 295—297.
5. Muller O., Roy R. The major ternary structural families. -Berlin: Springer-Verlag, 1974. -P. 487.
6. Swenson, Fuyat // NBS Circular. -1953. -3. -P.539.
7. Фесенко Е. Г. Семейство перовскита и сегнетозлектричество. -М.: Атомиздат, 1972.
8. Mitsui T., Wesphal W. B. // Phys. Rev. -1961. -124, № 5. -P. 1354—1359.
9. Tanaka M. et al. // Japan. J. Appl. Phys. -1980. -19, № 9. -P. 1757—1762.
10. Веневцев Ю. Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. -1969. -33, № 7. -С.1125—1132.
11. Костишкова Г. П., Костишков Ю. П. // Неорган. материалы. -1993. -29, № 8. -С. 1136—1137.
12. Murakami T. et al. // J. Amer. Cer. Soc. -1973. -№ 56. -P. 294.

Институт общей и неорганической химии
им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 25.02.98

УДК 539.266:539.213

А. Б. Мельник

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЖИДКОГО ГАЛЛИЯ

Описана методика реконструкции строения неупорядоченных систем на основе экспериментальных структурных факторов. С помощью предложенной методики построена модель структуры жидкого галлия. Атомное упорядочение в модели исследовалось с помощью формализма атомных пар и угловых корреляционных функций. Обнаружено наличие областей типа β -Ga, доля которых уменьшается с нагревом.

Для описания физических свойств любого материала необходимым элементом является знание его атомной структуры. В случае неупорядоченных систем (аморфных тел, жидкостей) задача определения атомного упорядочения носит нетривиальный характер. Это обусловлено прежде всего отсутствием трансляционной симметрии, которая наблюдается для кристаллов и существенно облегчает определение их структуры с помощью дифракционных методов. Неупорядоченные системы (НС) обладают изотропной, неперіодической атомной структурой, вследствие чего их дифракционные данные носят усредненный характер. Детальная информация об их строении может быть получена только в результате модельной интерпретации имеющихся экспериментальных данных. Построение моде-

© А. Б. Мельник, 1998