

УДК 621.315.592:54–185

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МАРГАНЦА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ПОЗИСТОРНОЙ КЕРАМИКИ (Ba, Y)TiO₃

© 2003 г. О. И. Вьюнов, Л. Л. Коваленко, А. Г. Белоус, В. Н. Беляков

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
Национальной академии наук Украины, Киев*

Поступила в редакцию 03.04.2002 г.

Исследованы электрофизические свойства и микроструктура позисторной керамики (Ba, Y)TiO₃, легированной марганцем. Установлено, что ионы марганца увеличивают потенциальный барьер на границах зерен и формируют высокоомный внешний слой. Исследованы зависимости сопротивления зерна, внешнего слоя и границ зерен, величины температурного коэффициента сопротивления и варисторного эффекта от содержания ионов марганца в позисторной керамике.

ВВЕДЕНИЕ

Положительный температурный коэффициент сопротивления (ПТКС) проявляется в керамических материалах на основе (Ba, Y)TiO₃ при температуре перехода из тетрагональной сегнетоэлектрической в кубическую параэлектрическую фазу [1]. Одним из условий возникновения данного эффекта является образование потенциального барьера на границах зерен. Поэтому при синтезе позисторной керамики на основе титаната бария целенаправленно создаются условия, при которых формируются высокоомные границы и полупроводниковые зерна керамики, что достигается, в частности, введением малых количеств ионов редкоземельных элементов в подрешетку бария и окислением границ зерен при спекании на воздухе.

Анализ результатов исследования комплексного импеданса и комплексного электрического модуля в широком частотном диапазоне [2–4] подтвердил, что такие материалы характеризуются наличием полупроводниковых зерен, внешнего слоя с более высоким сопротивлением по сравнению с зерном и высокоомной границы зерен. Это можно представить эквивалентной электрической схемой, состоящей из трех последовательно соединенных параллельных RC-элементов.

Позисторные материалы на основе титаната бария характеризуются относительно небольшой кратностью изменения сопротивления ($\rho_{\max}/\rho_{\min}$) в области ПТКС и значительным варисторным эффектом (уменьшением сопротивления под действием внешнего электрического поля), что является препятствием для применения таких материалов в устройствах, работающих при высоких напряженностях электрического поля. Известно, что при введении акцепторных примесей (в частности, ионов марганца) в синтезированные материалы указанные характеристики позисторного титаната бария улучшаются, что связано с изме-

нением сопротивления границ зерен [5]. Значительное влияние марганца на величину ПТКС позисторного титаната бария обусловлено тем, что окислительно-восстановительные превращения в оксидах марганца происходят в том же интервале температур, где протекают окислительно-восстановительные процессы в ПТКС-керамике, связанные с частичным переходом $Ti^{4+} \longleftrightarrow Ti^{3+}$ [6]. Однако информации о распределении акцепторной примеси марганца внутри поликристаллических материалов, которая позволила бы объяснить, а также целенаправленно управлять свойствами ПТКС керамики, в литературе недостаточно.

Поэтому целью данной работы было исследование распределения ионов марганца и его влияния на свойства зерна, внешнего слоя и границы зерна позисторной керамики.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных реагентов использовали BaCO₃, TiO₂, Y₂O₃, MnSO₄ и водный раствор аммиака квалификации “ос.ч.” Для уменьшения загрязнения шихты во время помола рабочие поверхности барабанов были покрыты вакуумной резиной. Для равномерного распределения акцепторной добавки марганец вводили методом осаждения из растворов. Для исследования электрофизических свойств использовали образцы, спеченные при 1340–1360°C. Размеры кристаллитов керамики определяли с помощью рентгеновского микроанализатора JCHA Superprobe 733 (JEOL, Япония). В качестве электродов применяли алюминий, который наносили путем вжигания алюминиевой пасты.

Электрические свойства материалов измеряли на постоянном и переменном токе: в частотном диапазоне 100 Гц–1 МГц использовали анализатор импеданса PGSTAT-30 (Solartron), а в диапазо-

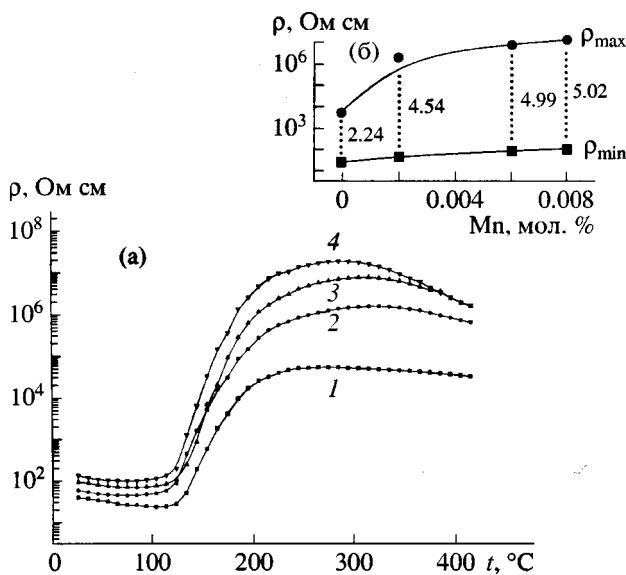


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления позисторной керамики ($\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$, легированной марганцем при $C_{\text{Mn}} = 0$ (1), 0.002 (2), 0.006 (3), 0.01 мол. % (4) (а) и зависимости максимального и минимального значений удельного сопротивления позисторной керамики от содержания марганца (цифрами обозначена величина $\lg(\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}})$) (б).

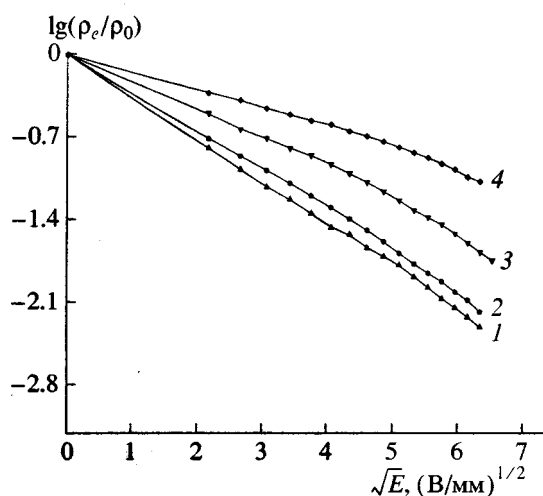


Рис. 2. Зависимости нормированного сопротивления от приложенного внешнего электрического поля позисторной керамики ($\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$, легированной марганцем при $C_{\text{Mn}} = 0$ (1), 0.002 (2), 0.006 (3), 0.01 мол. % (4).

не 50 кГц–35 МГц – измеритель добротности ВМ-560 [7]. Используемые образцы были цилиндрической формы диаметром 8 ± 0.1 и толщиной 2 ± 0.01 мм. Определение электрической эквивалентной схемы и значений ее компонентов прово-

дили при помощи компьютерной программы Frequency Response Analyser 4.7.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При введении марганца в позисторную керамику на основе титаната бария повышается кратность изменения сопротивления в области ПТКС (рис. 1), которую определяли как отношение максимального удельного сопротивления (ρ_{max}) к минимальному (ρ_{min}). Также существенно уменьшается варисторный эффект, величину которого можно оценить по зависимости нормированного удельного сопротивления (ρ_E/ρ_0 , где ρ_0 и ρ_E – удельное сопротивление при нулевом и приложенном напряжении) от напряженности электрического поля (E) (рис. 2).

На величину варисторного эффекта может влиять ряд факторов, в том числе степень окисления границ зерен [8, 9]. Согласно проведенным ранее исследованиям позисторного титаната бария, легированного иттрием [10], величина варисторного эффекта коррелирует со средним размером зерен керамики: в мелкозернистой керамике варисторный эффект меньше. Как показали исследования, при введении марганца в позисторный титанат бария, когда наблюдается значительное уменьшение (улучшение) варисторного эффекта, средний размер зерен керамики практически не изменяется (рис. 3). Поэтому можно предположить, что снижение варисторного эффекта связано с образованием высокоомного приповерхностного слоя на границах зерен керамики.

Полученные данные исследований керамики ($\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$, легированной марганцем, могут быть проанализированы в виде четырех типов частотных зависимостей: комплексного импеданса (Z^*), комплексного адмитанса (Y^*), комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ^*) и комплексного электрического модуля (M^*) [2–4, 11, 12]. Комплексные величины находятся во взаимосвязи:

$$M^* = 1/\epsilon^* = j\omega C_0 Z^* = j\omega C_0 (1/Y^*),$$

где $j = \sqrt{-1}$. Первоначально результаты частотных исследований позисторных материалов были получены в виде зависимостей $Z'' = f(Z')$. Данное представление удобно для определения состава эквивалентной схемы. Для анализа результаты исследований комплексного импеданса были представлены также в виде частотных зависимостей мнимых частей комплексного импеданса Z'' и комплексного электрического модуля M'' . Для параллельной RC-цепочки частотные зависимости Z'' и M'' описываются уравнениями [2–4, 11, 12]:

$$Z'' = R \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2}, \quad (1)$$

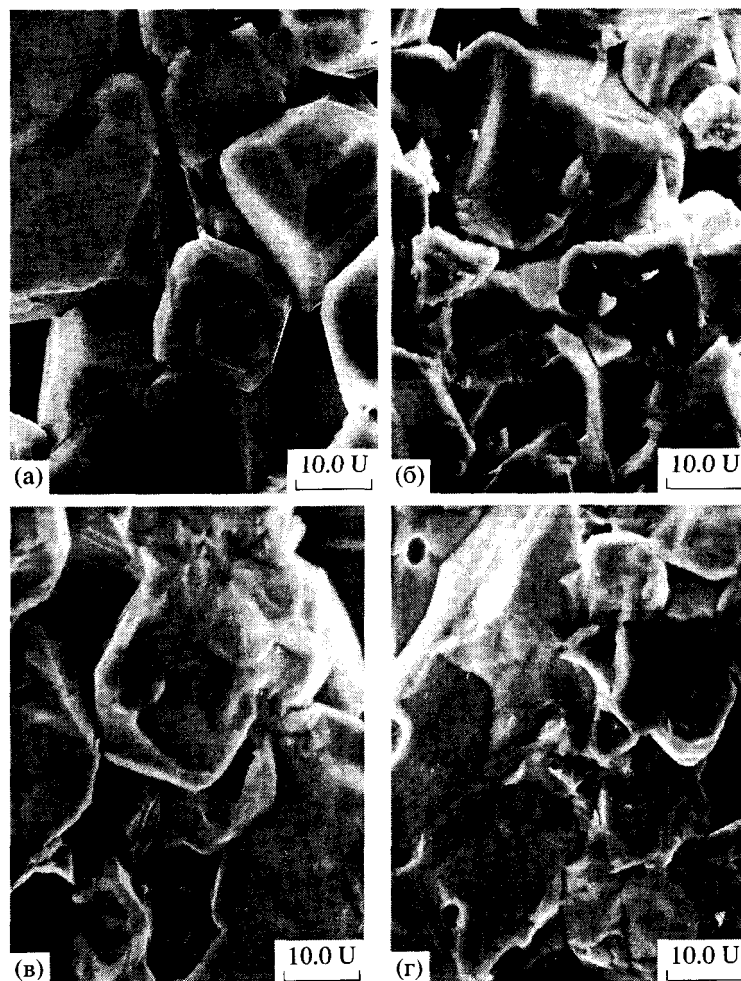


Рис. 3. Фотографии микроструктуры позисторной керамики $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$, легированной марганцем при $C_{\text{Mn}} = 0$ (а), 0.002 (б), 0.006 (в), 0.01 мол. % (г); $\times 2000$.

$$M'' = \frac{\epsilon_0}{C} \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2}, \quad (2)$$

где $\omega = 2\pi f$ (f – частота, Гц), ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость (8.854×10^{-14} Ф/см).

Уравнения (1), (2) показывают, что характер изменения кривой Z'' чувствителен к изменению сопротивления (в данном случае сопротивление границы зерна), а на характер кривой M'' влияет емкость (с малыми значениями) в RC -цепи эквивалентной электрической схемы (в данном случае емкость зерна и внешнего слоя) [2–4].

Из уравнений (1), (2) следует:

$$\omega_{\text{max}} = \frac{1}{RC}, \quad (3)$$

$$Z''_{\text{max}} = \frac{R}{2}, \quad (4)$$

$$M''_{\text{max}} = \frac{\epsilon_0}{2C}. \quad (5)$$

Уравнения (3)–(5) показывают, что смещение пиков Z''_{max} и M''_{max} в зависимости от частоты связано с изменением как емкости, так и сопротивлением в соответствующей RC -цепи эквивалентной электрической схемы. Необходимо подчеркнуть, что зависимости Z''_{max} и M''_{max} являются только различными формами представления экспериментальных данных и взаимосвязаны:

$$M'' = \frac{\epsilon_0 Z''}{C R}. \quad (6)$$

На рис. 4 представлены частотные зависимости Z'' и M'' образцов составов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$, где $x = 0.002, 0.003$ и 0.004 , исследованных при комнатной температуре. На кривой $Z''(f)$ наблюдается один пик (при $x = 0.002 \sim 10^4$ Гц; при $x = 0.003$

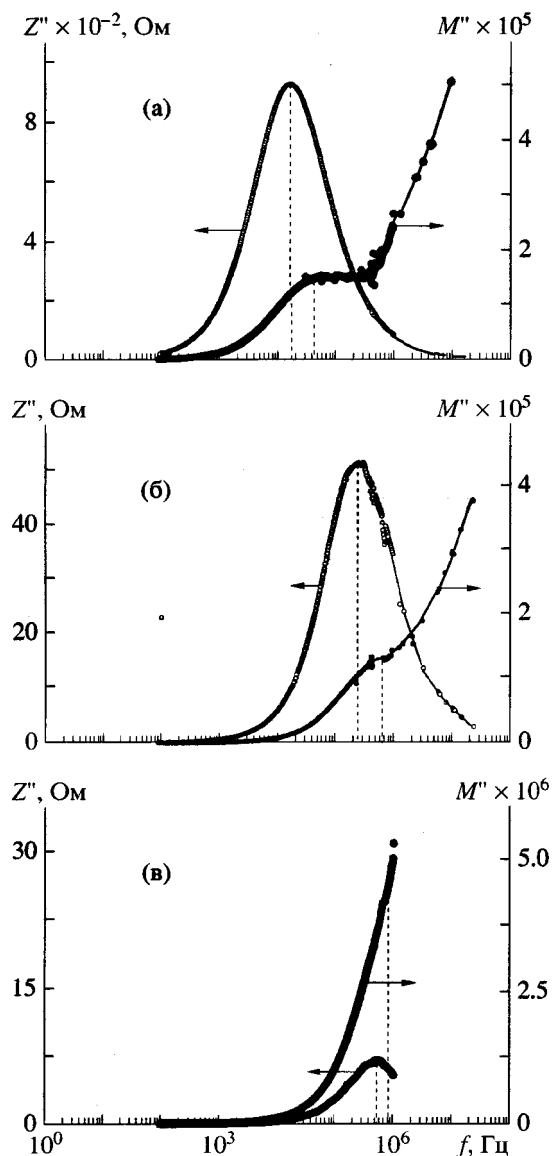


Рис. 4. Частотные зависимости Z'' и M'' позисторной керамики $(\text{Ba}_{0.998}\text{Y}_{0.002})\text{TiO}_3$ (а), $(\text{Ba}_{0.997}\text{Y}_{0.003})\text{TiO}_3$ (б) и $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ (в) ($t_{\text{изм}} = 20^\circ\text{C}$).

$\sim 10^5$ Гц; при $x = 0.004 \sim 10^6$ Гц), а на кривой $M''(f)$ – два пика: один в области средних частот (при $x = 0.002 \sim 10^5$ Гц; при $x = 0.003 \sim 10^6$ Гц; при $x = 0.004 > 10^6$ Гц), а второй в высокочастотной ($> 10^8$ Гц) области.

Особенностью представленных зависимостей является то, что независимо от содержания иттрия в $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ пики Z''_{max} и M''_{max} не совпадают по частоте. Это можно объяснить тем, что на характер изменения данных максимумов влияют различные области керамики [2–4]. В частности, изменение величины и положения максимума на кривой $Z''(f)$ связано с изменением электрофизи-

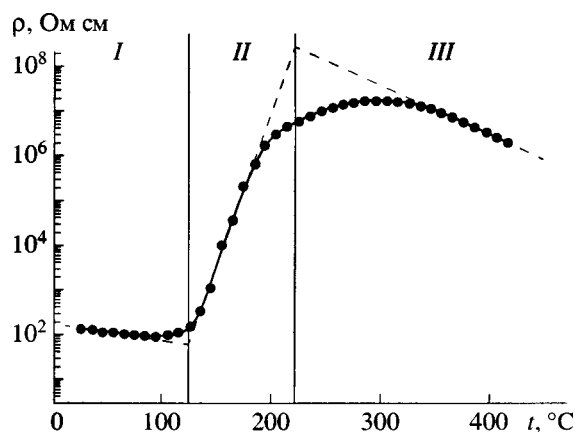


Рис. 5. Температурная зависимость удельного сопротивления, характерная для ПТКС-керамики; I–III – см. текст.

ческих свойств границы зерна, на кривой $M''(f)$ в области средних частот – внешнего слоя зерна, а на кривой $M''(f)$ в области $> 10^8$ Гц – с изменением электрофизических свойств самого зерна.

Следовательно, независимо от содержания иттрия в позисторной керамике $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ можно выделить три области: зерно, его внешний слой и граница зерна. Анализируя результаты исследования комплексного импеданса и комплексного электрического модуля в широком частотном диапазоне, можно определить электрические свойства данных областей. Однако с повышением проводимости образцов электрические свойства зерна и внешнего слоя зерна при комнатной температуре трудно различить из-за небольшой разницы в сопротивлениях.

На температурной зависимости удельного сопротивления, характерной для ПТКС керамики, можно выделить три области (рис. 5). В области I температурное изменение сопротивления подобно таковому для полупроводников, в области III – для диэлектриков, а в области II – проявляется ПТКС-эффект.

На рис. 6 приведены частотные зависимости Z'' и M'' для $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ в трех температурных областях: I ($17\text{--}70^\circ\text{C}$), II ($137\text{--}187^\circ\text{C}$) и III ($237\text{--}287^\circ\text{C}$). Как видно, в области I с повышением температуры величина Z''_{max} снижается, что, согласно уравнениям (3), (4), связано с уменьшением сопротивления, а смещение положения Z''_{max} в высокочастотную область обусловлено снижением значения емкости в RC-цепи эквивалентной электрической схемы, которая соответствует границе зерна (см. рис. 5 и 6, область I). В области II наблюдается значительное смещение положения пика Z''_{max} уже в низкочастотную область. При этом

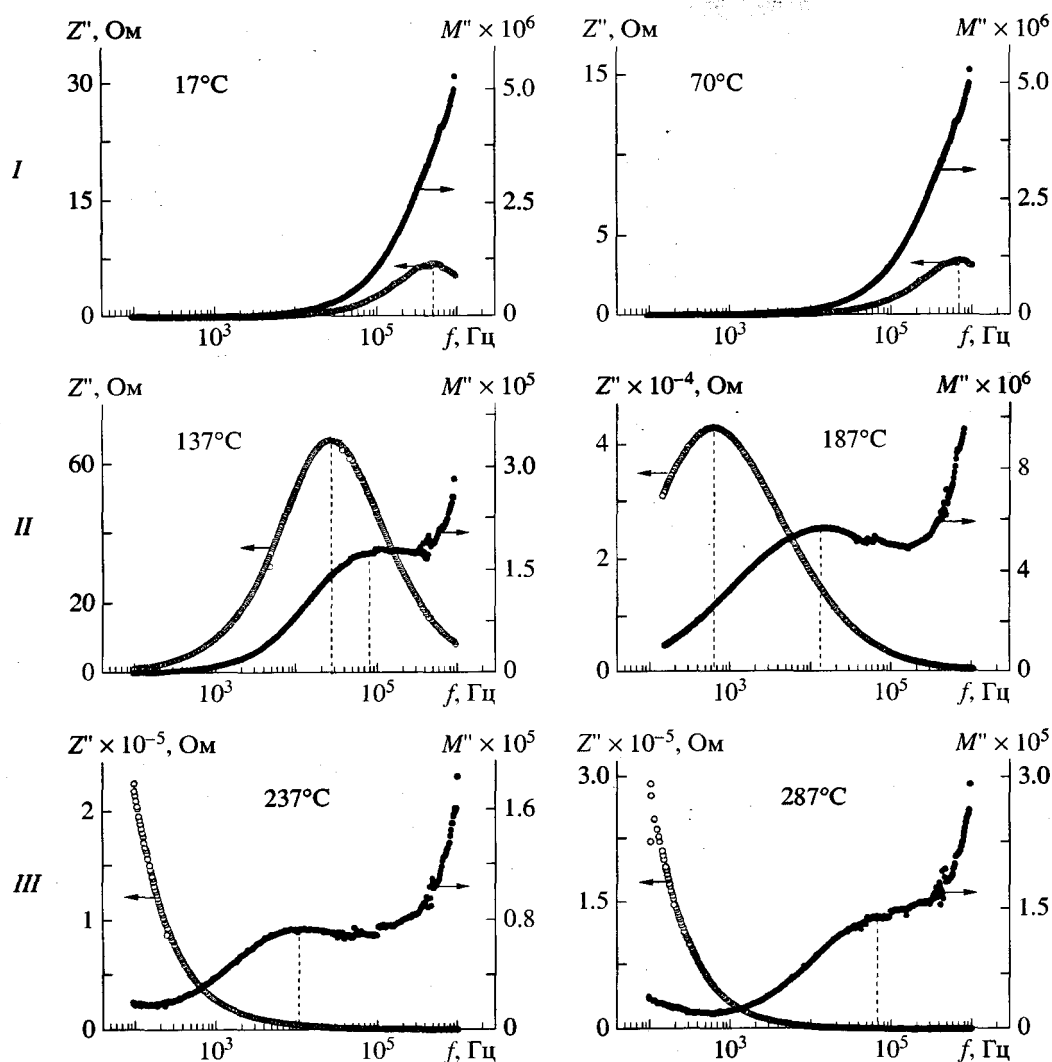


Рис. 6. Частотные зависимости Z'' и M'' керамики состава $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ при различных температурах.

сам пик возрастает, что, согласно уравнениям (3), (4), связано с увеличением емкости и сопротивления в RC -цепи (см. рис. 5 и рис. 6, область III). В отличие от пика Z''_{max} , пик M''_{max} в области средних частот с повышением температуры незначительно смещается в сторону высоких частот, что, согласно уравнениям (3), (5), обусловлено уменьшением сопротивления в RC -цепи, которая соответствует внешнему слою зерна.

На основании полученных экспериментальных данных проведен расчет сопротивления зерна, внешнего слоя и границ зерна позисторной керамики состава $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ (рис. 7). Величина и характер температурных зависимостей сопротивления внешнего слоя и зерна керамики подобны (зависимости 1 и 2), и температурные аномалии сопротивления отсутствуют. Следовательно, появление ПТКС-эффекта в керамике $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$

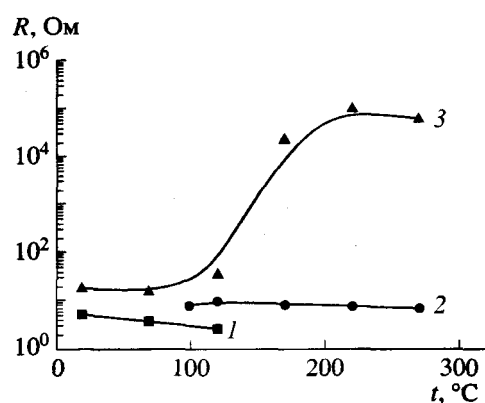


Рис. 7. Температурные зависимости сопротивления зерна (1), внешнего слоя (2) и границы зерна (3) керамики $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$.

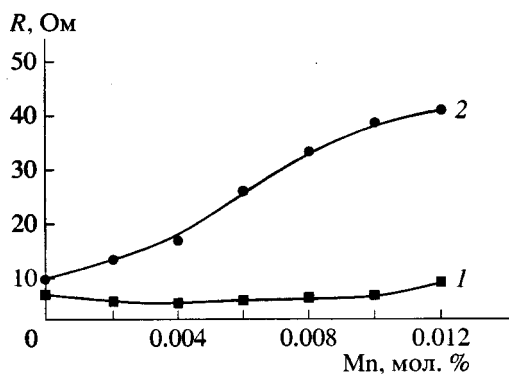


Рис. 8. Зависимость сопротивления зерна (1), границы зерна (2) керамики $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$, легированной марганцем, от содержания марганца ($t_{\text{изм}} = 20^\circ\text{C}$).

без примесей ионов марганца связано с изменением электрофизических свойств границы зерна (зависимость 3).

Зависимости сопротивления позисторной керамики $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ при комнатной температуре от концентрации введенного в качестве акцепторной добавки марганца представлены на рис. 8. Как видно, при повышении содержания марганца сопротивление границ зерна увеличивается, в то время как проводимость зерна практически не изменяется. Данный экспериментальный факт можно объяснить тем, что марганец в исследуемой концентрационной области не внедряется в кристаллическую решетку зерна позисторного титаната бария. Изменение сопротивления внешнего слоя зерна от концентрации марганца не удается определить при комнатной температуре из-за незначительной разницы со-

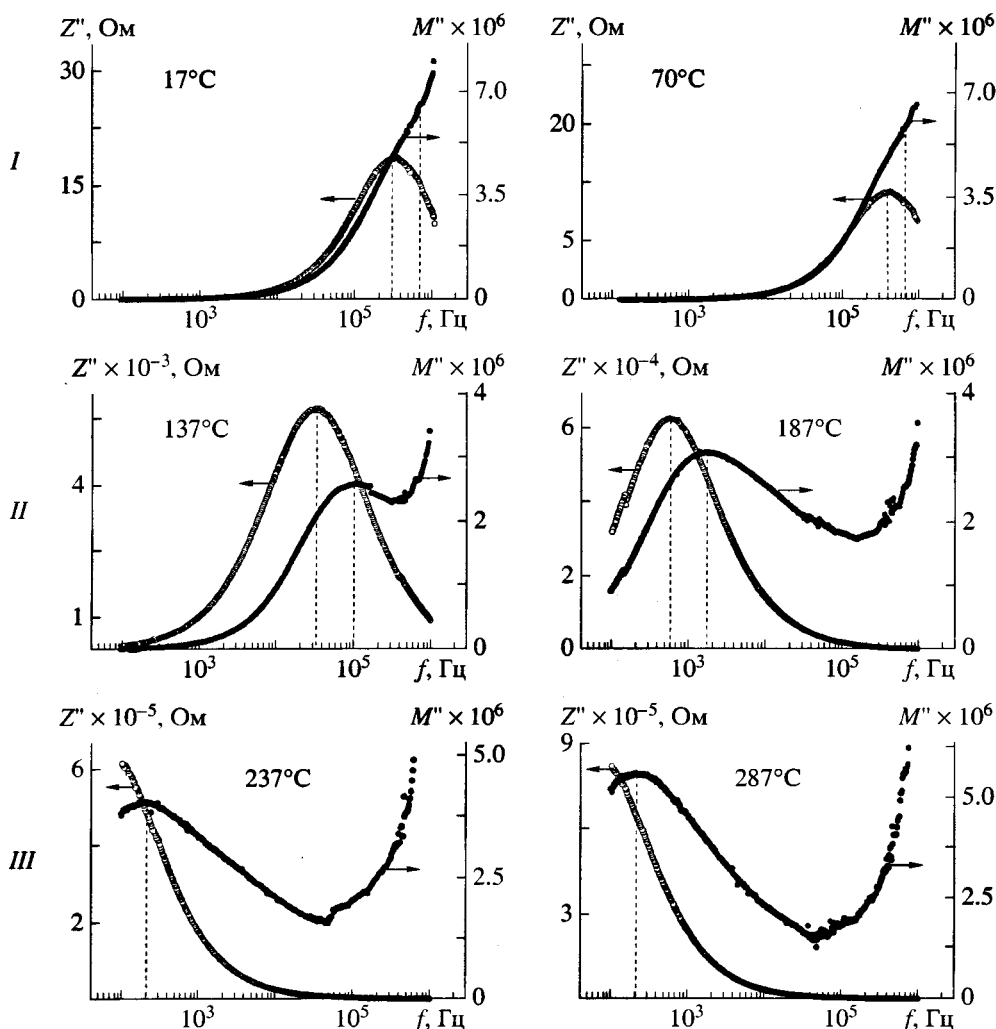


Рис. 9. Частотные зависимости Z'' и M'' керамики $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$, легированной марганцем (0.006 мол. %), при различных температурах.

противлений зерна и внешнего слоя зерна. Отличие в сопротивлениях зерна и внешнего слоя зерна отчетливо проявляется с повышением температуры.

Температурное изменение частотных зависимостей Z' и M'' позисторного образца с добавкой марганца (рис. 9) отличается от $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ (рис. 6) тем, что с повышением температуры M''_{max} смещается в сторону низких частот, что, согласно уравнениям (3), (5), связано с увеличением сопротивления в RC -цепи, которая соответствует внешнему слою зерна. Проведенный расчет сопротивлений зерна, внешнего слоя и границы зерна на основе полученных экспериментальных данных показал, что характер температурного изменения сопротивления внешнего слоя подобен таковому для границы зерна. При введении акцепторной добавки марганца в позисторный титанат бария сопротивление границ зерен также повышается (рис. 10).

Для выяснения причины повышения кратности изменения сопротивления в области ПТКС позисторной керамики от содержания марганца проведен расчет величины потенциального барьера на границе зерен. Изменение сопротивления в области I (рис. 5) описывается уравнением [1, 13]

$$\rho_s = \rho_0 e^{\frac{E_a^I}{kT}}, \quad (7)$$

где ρ_0 – константа для титаната бария [14]; E_a^I – энергия активации проводимости в области I; k – постоянная Больцмана, а в области III – уравнением [1, 13]

$$\rho_d = \rho_0 e^{\frac{E_a^{III}}{kT}}, \quad (8)$$

где E_a^{III} – энергия активации проводимости в области III.

Изменение сопротивления в области II, где проявляется ПТКС-эффект, обычно описывают исходя из модели Хейванга [1]:

$$\rho = \alpha \rho_s e^{\frac{\Phi_0(T)}{kT}}, \quad (9)$$

где α – фактор геометрической конфигурации; $\Phi_0(T)$ – высота потенциального барьера на границах зерен:

$$\Phi_0(T) = \frac{e^2 n_D b^2}{2 \epsilon_i(T) \epsilon_0}. \quad (10)$$

Здесь e – заряд электрона (1.602×10^{-19} Кл); n_D – объемная концентрация электронов; b – толщина потенциального барьера ($2b = \frac{n_S}{n_D}$, где n_S – поверх-

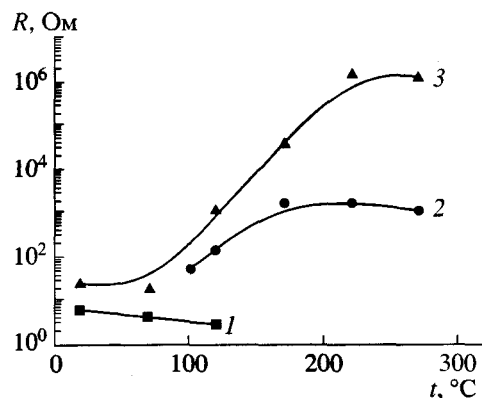


Рис. 10. Температурные зависимости сопротивления зерна (1), внешнего слоя (2) и границы зерна (3) керамики $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$, легированной марганцем (0.006 мол. %).

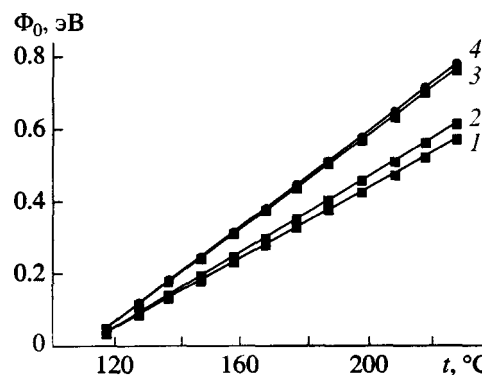


Рис. 11. Температурная зависимость потенциального барьера на границах зерен керамики $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$, легированной марганцем при $C_{\text{Mn}} = 0$ (1), 0.006 (2), 0.008 (3), 0.012 мол. % (4).

ностная концентрация акцепторных состояний); $\epsilon_i(T)$ – значение диэлектрической проницаемости зерен, которая в сегнетоэлектриках изменяется по закону Кюри–Вейсса: $\epsilon_i(T) = \frac{C}{T - \Theta}$ (C – постоянная Кюри; T_C – температура Кюри (для титаната бария $C = 1.7 \times 10^5$ К; $\Theta = 383$ К [13])).

Из уравнений (7), (9) можно получить выражение

$$\rho = \alpha \rho_0 e^{\frac{E_a^I}{kT}} e^{\frac{e^2 n_D b^2 (T - \Theta)}{2 \epsilon_0 C k T}}. \quad (11)$$

Результаты расчетов приведены в соответствии с уравнениями (7), (8), (11) и указывают, что с повышением содержания марганца в области I значение ρ_0 увеличивается, при этом энергия активации E_a^I значительно снижается, в то время как

Влияние содержания марганца на свойства позисторной керамики

Mn, мол. %	R_0 , Ом	E_a^I , эВ	$n_{Db}b^2$, см ⁻¹	R_0^d , Ом	E_a^{III} , эВ
0	1.5	0.09	9.1×10^8	1070	0.20
0.002	5.9	0.06	9.3×10^8	35.0	0.59
0.004	7.0	0.06	9.3×10^8	25.0	0.70
0.006	9.0	0.06	9.8×10^8	5.0	0.75
0.008	15.1	0.05	1.2×10^9	0.4	0.91
0.010	20.2	0.05	1.2×10^9	0.9	0.85
0.012	34.2	0.04	1.3×10^9	1.0	0.85

в области III величина ρ_0^d уменьшается, а энергия активации проводимости повышается (таблица).

На основании полученных данных было рассчитано (уравнение (10)) изменение величины потенциального барьера на границе зерен (Φ_0) позисторной керамики в зависимости от содержания марганца во II температурной области, где наблюдается значительный рост сопротивления (рис. 11). Как видно, с увеличением содержания марганца величина потенциального барьера повышается, что и объясняет повышение кратности изменения сопротивления в области ПТКС (рис. 1). Полученные величины потенциального барьера на границе зерен позисторного титаната бария согласуются с литературными данными [15]. Таким образом, при введении акцепторной добавки марганца в позисторный титанат бария формируется высокоомный внешний слой и увеличивается потенциальный барьер на границах зерен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования позисторной керамики (Ba, Y)TiO₃, легированной марганцем, в широком интервале частот и температур показали, что содержание марганца слабо влияет на сопротивление зерен. Ионы марганца в основном располагаются на границах и во внешнем слое зерен, выполняя роль акцепторов. Это существенно улучшает свойства ПТКС материалов: повышается кратность изменения сопротивления в области ПТКС и уменьшается варисторный эффект.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heywang W. Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate // J. Am. Ceram. Soc. 1964. V. 47. № 10. P. 484–490.
2. Sinclair D.C., Morrison F.D., West A.R. Applications of Combined Impedance and Electric Modulus Spectroscopy to Characterise Electroceramics // Int. Ceram. 2000. V. 2. P. 33–37.
3. Morrison F.D., Sinclair D.C., West A.R. An Alternative Explanation for the Origin of the Resistivity Anomaly in La-Doped BaTiO₃ // J. Am. Ceram. Soc. 2001. V. 84. № 2. P. 474–476.
4. Morrison F.D., Sinclair D.C., West A.R. Characterization of Lanthanum-Doped Barium Titanate Ceramics Using Impedance Spectroscopy // J. Am. Ceram. Soc. 2001. V. 84. № 3. P. 531–538.
5. Янчевский О.З., Вьюнов О.И., Белоус А.Г., Васильев А.Д. Влияние природы Mn-содержащей добавки на свойства полупроводникового титаната бария // Электронная микроскопия и прочность материалов. Киев: Изд-во Ин-та проблем материаловедения, 1997. С. 106–113.
6. Костиков Ю.Д., Лейкина Б.Б. Влияние оксидов переходных 3d-металлов на позисторные свойства керамики на основе полупроводникового титаната бария // Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 4. С. 884–886.
7. Подкин Ю.Д., Фединчин Е.И. Расширение пределов измерения куметров // ПТЭ. 1977. № 3. С. 167–168.
8. Павлов А.Н., Раевский И.П. Варисторный эффект в полупроводниковой сегнетокерамике // Журн. техн. физики. 1997. Т. 67. № 12. С. 21–25.
9. Gaosheng L., Roseman R.D. Secondary Thermal Treatment Effect on PTCR BaTiO₃ // J. Mater. Sci. Lett. 1999. V. 18. P. 1875–1878.
10. Белоус А.Г., Колодяжный Т.В., Янчевский О.З. О варисторном эффекте в позисторной керамике на основе полупроводникового титаната бария // Укр. хим. журн. 1995. Т. 61. № 8. С. 86–89.
11. Jonker G.H. Some Aspects of Semiconducting Barium Titanate // Solid-State Electron. 1964. V. 7. P. 895–903.
12. Dutta P.K., Alim M.A. The AC Electrical Behavior of Hydrothermally Synthesized Barium Titanate Ceramics // Jpn. J. Appl. Phys., A. 1996. V. 35. № 12. P. 6145–6152.
13. Heywang W. Semiconducting Barium Titanate // J. Mater. Sci. 1971. № 6. P. 1214–1226.
14. Wang D.Y., Umeya K. Electrical Properties of PTCR Barium Titanate // J. Am. Ceram. Soc. 1990. V. 73. № 3. P. 669–677.
15. Hari N., Padmini P., Kutty T. Complex Impedance Analyses of n-BaTiO₃ Ceramics Showing Positive Temperature Coefficient of Resistance // J. Mater. Sci. 1997. V. 8. P. 15–22.