

УДК 621.315.592:54-185

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $\text{BaTi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$, ГДЕ М – Nb, Ta, Mo, W

© 2006 г. О. И. Вьюнов, Л. Л. Коваленко, А. Г. Белоус

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины,
e-mail: belous@ionc.kar.net

Поступила в редакцию 18.07.2005 г.

Методом комплексного импеданса исследованы свойства образцов $\text{BaTi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$, (Me – Nb, Ta, Mo, W), где ионы титана частично замещаются ионами элементов V (Nb, Ta) или VI (Mo, W) групп. Установлено, что использование элементов VI группы (Mo, W) в качестве донорной примеси в титанате бария менее эффективно (по сравнению с Nb, Ta), поскольку большая часть элементов располагается во внешнем слое, увеличивая его сопротивление.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые сегнетоэлектрические на основе титаната бария (позисторные материалы), обладающие положительным температурным коэффициентом сопротивления (ПТКС), используются при изготовлении активных элементов датчиков температуры, элементов коммутации и др. [1, 2]. Позисторный титанат бария можно получить, например, при частичном гетеровалентном замещении ионов титана ионами металлов V (Nb, Ta) или VI (Mo, W) групп с последующим окислением границ зерен при высокотемпературном спекании керамики на воздухе [3–4]. На эффект ПТКС в значительной мере влияет величина потенциального барьера на границе зерен. При определенных условиях синтеза формируются зерна керамики, химический состав которых и, следовательно, электрофизические свойства неоднородны по объему: сами зерна обладают полупроводниковыми свойствами, границы зерен характеризуются диэлектрическими свойствами, а внешний слой, который находится между границей зерна и самим зерном, может иметь как полупроводниковые, так и диэлектрические свойства. Это можно представить эквивалентной электрической схемой, состоящей из трех последовательно соединенных параллельных RC-элементов [5–7]. На величину эффекта ПТКС могут влиять электрофизические свойства различных областей зерна. Метод комплексного импеданса [8, 9] позволяет оценить вклад различных областей зерна в эффект ПТКС. Однако в литературе отсутствуют систематические исследования свойств различных областей зерна позисторной керамики на основе титаната бария.

Целью данной работы являлось исследование электрофизических характеристик самого зерна, внешнего слоя и границ зерен позисторной керамики на основе титаната бария $\text{BaTi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$, где

М – Nb, Ta, Mo, W, и оценка вклада каждой области зерна в эффект ПТКС.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Керамические образцы позисторного титаната бария получали методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реагентов использовали BaCO_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , MoO_3 и WO_3 квалификации “ос. ч”. Синтез образцов описан в работе [4].

Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН-4-07 (CoK_α -излучение, пошаговый режим в интервале $2\theta = 10^\circ\text{--}150^\circ$ с шагом $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ и экспозицией в каждой точке 10 с). В качестве внешних стандартов использовали SiO_2 (стандарт 2θ) и Al_2O_3 (стандарт интенсивности).

Для исследования электрофизических свойств использовали образцы цилиндрической формы диаметром 10 и толщиной 1 мм. В качестве электродов использовали алюминий, который наносили путем вжигания алюминиевой пасты. Измерения проводили в интервале температур 20–320°C на постоянном токе, а также в частотном диапазоне 100 Гц–1 МГц при помощи анализатора импеданса PGSTAT-30 (Solartron). Методика определения кратности изменения сопротивления в области ПТКС и коэффициента варисторного эффекта ($K_{\text{вар}}\%$) описана в работе [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские исследования показали, что керамические образцы состава $\text{BaTi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$, где М – Nb, Ta, Mo, W; $x = 0.001$ и 0.002 , являются однофазными и характеризуются тетрагонально-искаженной перовскитной структурой, что согласуется с данными [10].

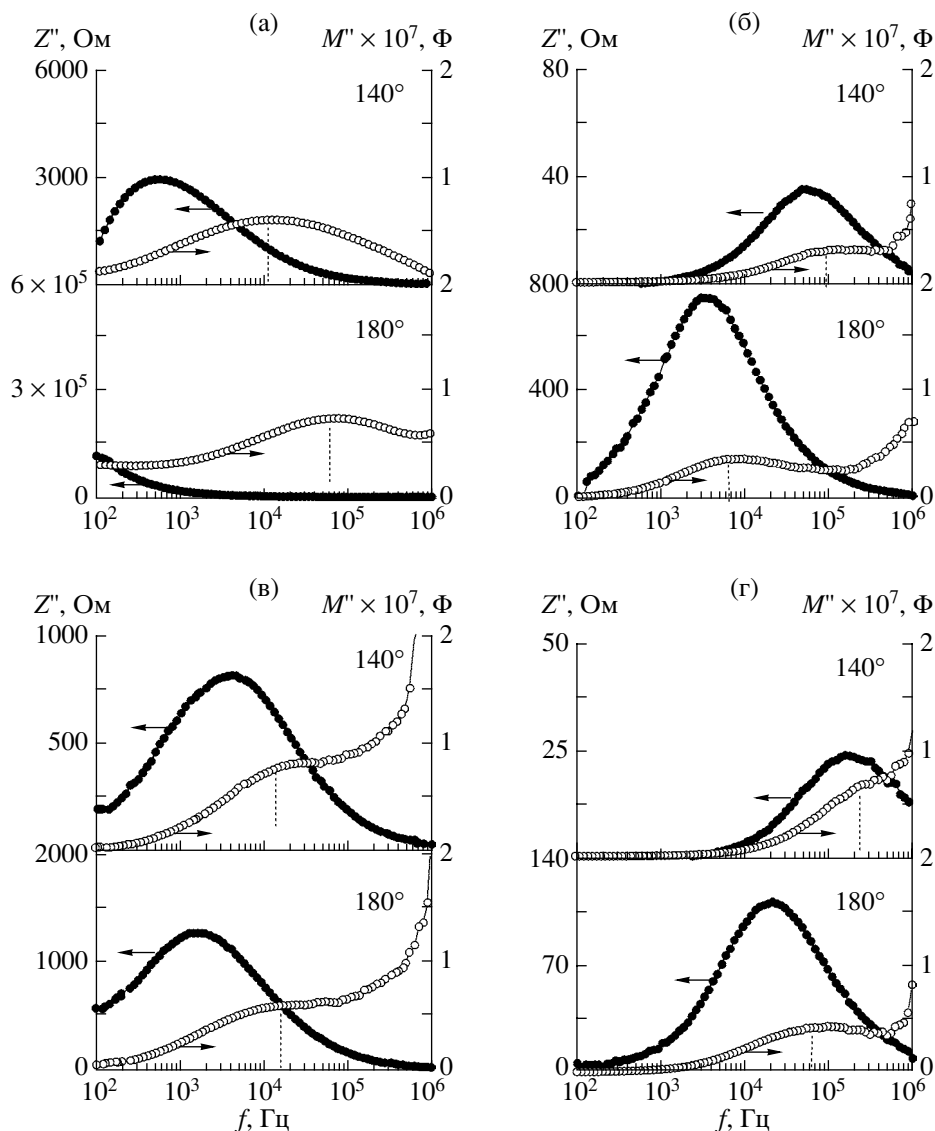


Рис. 1. Частотные зависимости Z'' и M'' позисторной керамики $\text{BaTi}_{0.999}\text{Nb}_{0.001}\text{O}_3$ (а), $\text{BaTi}_{0.998}\text{Nb}_{0.002}\text{O}_3$ (б), $\text{BaTi}_{0.999}\text{Ta}_{0.001}\text{O}_3$ (в), $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.998}\text{Ta}_{0.002})\text{O}_3$ (г) при различных температурах.

На температурных зависимостях удельного сопротивления позисторной керамики $\text{BaTi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ с увеличением x в образцах с Nb, Ta наблюдается повышение кратности изменения сопротивления на несколько порядков, а также сужение температурной области эффекта ПТКС, в то время как для образцов с Mo, W температурные зависимости удельного сопротивления изменяются слабо. Для выяснения причин различного характера зависимости $\rho(T)$ проведены исследования методом комплексного импеданса [5–7, 11–13].

На рис. 1 представлены частотные зависимости Z'' и M'' для образцов $\text{BaTi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$, где М – Nb, Ta, с $x = 0.001$ и 0.002 , исследованных в температурном диапазоне, в котором проявляется эффект ПТКС. В этом температурном диапазоне на

кривых $Z''(f)$ наблюдается один максимум, а на кривых $M''(f)$ – два максимума. Первый максимум находится в области средних частот, например, при 140°C для образца $\text{BaTi}_{0.999}\text{Nb}_{0.001}\text{O}_3$ он наблюдается на частоте $f \approx 10^4$ Гц, а для образца $\text{BaTi}_{0.998}\text{Nb}_{0.002}\text{O}_3$ – при $f \approx 10^5$ Гц (см. рис. 1а, 1б). Второй максимум $M''(f)$ наблюдается в высокочастотной области ($f > 10^8$ Гц). Особенностью полученных закономерностей является то, что независимо от содержания добавок ниобия и тантала в образцах $\text{BaTi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ $Z''_{\max}$ и $M''_{\max}$ не совпадают по частоте. Это можно объяснить тем, что на положение и величину данных максимумов влияют различные области керамики: максимум на кривой $Z''(f)$ связан с изменением электрофизических свойств границы зерен, на

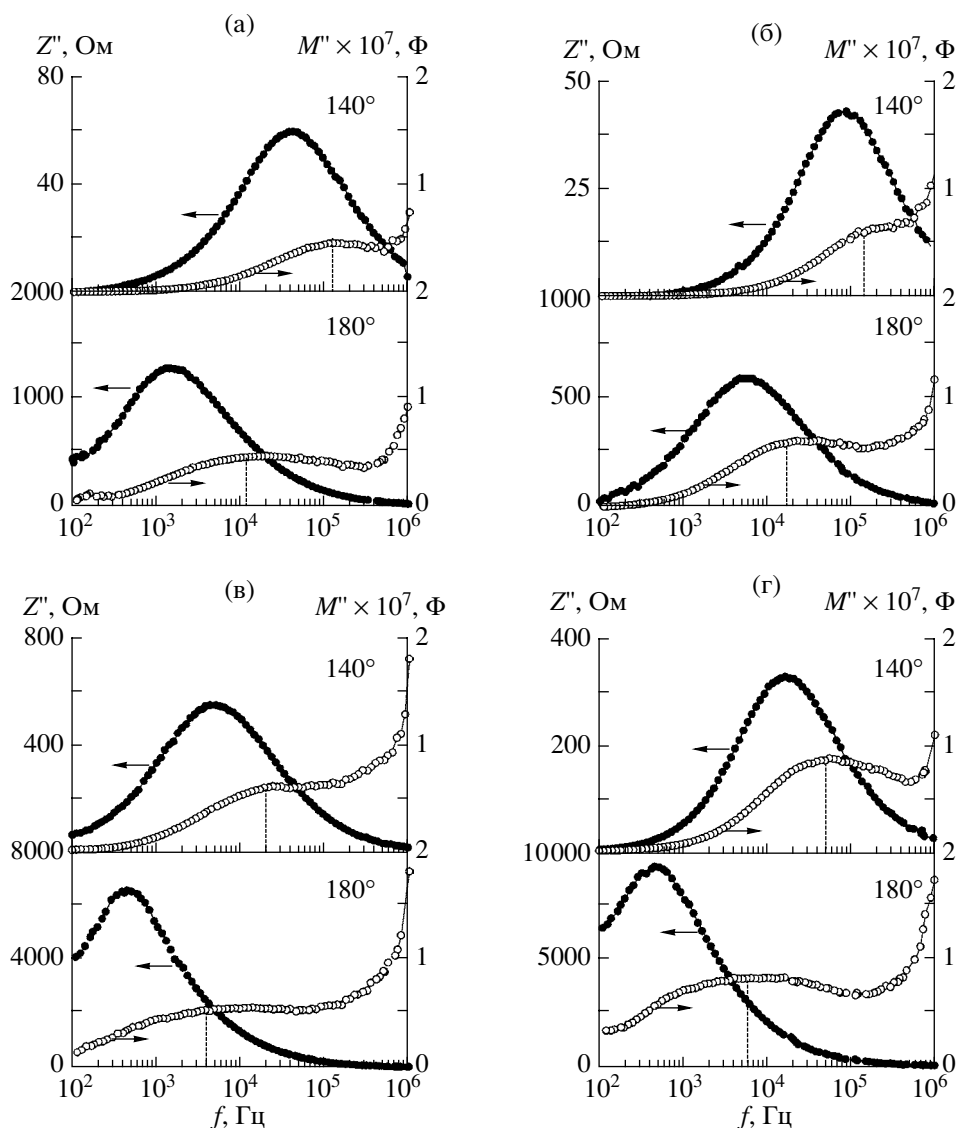


Рис. 2. Частотные зависимости Z'' и M'' позисторной керамики $\text{BaTi}_{0.999}\text{Mo}_{0.001}\text{O}_3$ (а), $\text{BaTi}_{0.998}\text{Mo}_{0.002}\text{O}_3$ (б), $\text{BaTi}_{0.999}\text{W}_{0.001}\text{O}_3$ (в), $\text{BaTi}_{0.998}\text{W}_{0.002}\text{O}_3$ (г) при различных температурах.

кривой $M''(f)$ в области средних частот – внешнего слоя зерна, а на кривой $M''(f)$ в области $f > 10^8$ Гц – самого зерна. Как видно из рис. 1, с повышением температуры керамики $\text{BaTi}_{0.999}\text{Me}_{0.001}\text{O}_3$, где М – Nb, Ta, наблюдается смещение положения максимума Z''_{max} в низкочастотную область и увеличение его значения, что связано с увеличением сопротивления в RC-цепи, которое описывает свойства границ зерен. Максимум M''_{max} в области средних частот с повышением температуры смещается в сторону высоких частот, что связано с уменьшением сопротивления в RC-цепи, которое описывает свойства внешнего слоя зерна.

Характер зависимостей для образцов $\text{BaTi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$, с М – Mo, W (рис. 2) отличается от зави-

симостей для образцов с М – Nb, Ta (рис. 1) тем, что с повышением температуры максимум M''_{max} смещается в сторону низких частот независимо от x . Это изменение связано с увеличением сопротивления в RC-цепи, обусловленного свойствами внешнего слоя зерна.

На основании полученных экспериментальных данных проведен расчет сопротивления зерна, внешнего слоя и границ зерен позисторной керамики $\text{BaTi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$, где М – Nb, Ta, Mo, W, при $x = 0.001, 0.002$. Температурные зависимости сопротивления внешнего слоя и зерна для образцов $\text{BaTi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ с Nb, Ta при $x = 0.001$ подобны (рис. 3, кривые 1 и 2) и не содержат аномалий. Появление ПТКС-эффекта в керамике $\text{BaTi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ с Nb, Ta при $x = 0.001$ связано только с изменением элек-

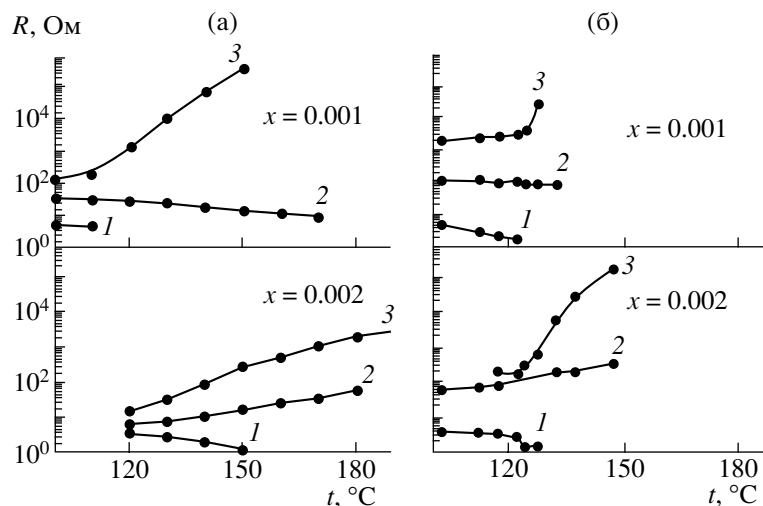


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления зерна (1), внешнего слоя (2) и границы зерен (3) позисторной керамики $\text{BaTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (а), $\text{BaTi}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ (б).

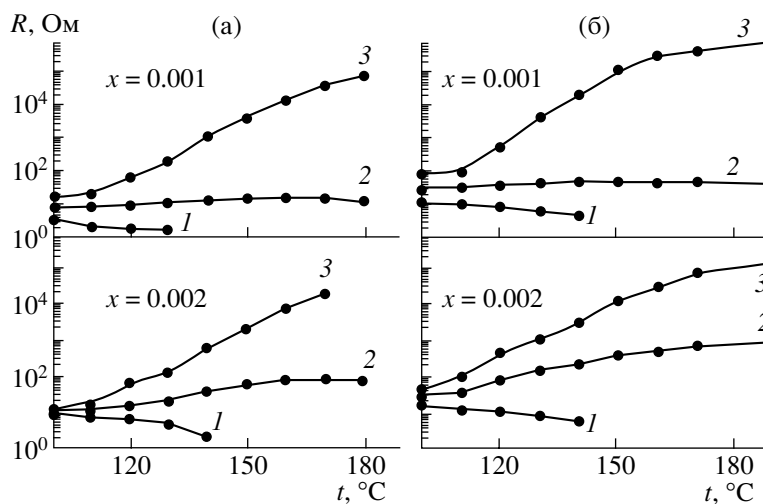


Рис. 4. Температурные зависимости сопротивления зерна (1), внешнего слоя (2) и границы зерен (3) позисторной керамики $\text{BaTi}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ (а), $\text{BaTi}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ (б).

трофизических свойств границы зерен (рис. 3, кривые 3). При увеличении x характер температурных зависимостей сопротивления внешнего слоя изменяется: оно растет с ростом температуры. Следовательно, при повышении содержания ниобия и тантала в керамике $\text{BaTi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ до $x = 0.002$ вклад в позисторный эффект вносит внешний слой зерна. Значительное повышение эффекта ПТКС связано с уменьшением толщины потенциального барьера на границе зерен, который формируется акцепторными уровнями, образованными примесями (например, $3d$ -металлами [14]), сорбированным кислородом [15], катионными вакансиями [16].

Характер зависимостей отдельных областей зерна керамики $\text{BaTi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$, где $\text{Me} - \text{Mo}, \text{W}$,

(рис. 4) отличается от характера аналогичных зависимостей для керамики с $\text{Me} - \text{Nb}, \text{Ta}$ (рис. 3). В данном случае подобны зависимости сопротивления внешнего слоя и границы зерен независимо от x . При увеличении x сопротивление внешнего слоя зерна и границы зерен повышается. Следовательно, при повышении содержания молибдена и вольфрама в керамике $\text{BaTi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ вклад в позисторный эффект вносит внешний слой зерна и граница зерен.

Для выяснения причины повышения кратности изменения сопротивления в области эффекта ПТКС керамики $\text{BaTi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$, где $\text{Me} - \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}$, при увеличении x проведен расчет величины потенциального барьера на границе зерен.

Влияние гетеровалентного иона на свойства позисторной керамики $\text{BaTi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$, где М – Nb, Ta, Mo, W

М	Nb		Ta		Mo		W	
x	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002
Электрофизические параметры								
$\rho_{\text{эсп}}, \text{Г/см}^3$	5.39	5.36	5.32	5.24	5.27	5.15	5.12	5.05
$\rho_{\text{рент}}, \text{Г/см}^3$	6.020	6.019	6.021	6.021	6.020	6.020	6.021	6.021
$\rho_{20^\circ\text{C}}, \text{Ом см}$	6.6×10^3	4.1×10^2	2.0×10^4	3.1×10^2	1.5×10^2	1.2×10^2	3.9×10^2	1.5×10^2
$\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$	3.32	4.16	2.16	4.09	2.99	3.84	3.49	3.64
$K_{\text{вар}}, \%$	1.030	0.622	0.999	0.693	0.664	0.628	0.799	0.628
$d_{\text{ср}}, \text{мкм}$	22	25	25	35	27	44	30	45
Параметры величины потенциального барьера на границе зерен								
$\rho_0^{\text{I}}, \text{Ом}$	9.2	3.7	5.5	1.5	2.0	0.8	8.0	3.3
$E_a^{\text{I}}, \text{эВ}$	0.06	0.01	0.04	0.03	0.11	0.10	0.12	0.088
$\frac{4n_s^2}{n_D}, \text{см}^{-1}$	6.42×10^8	1.67×10^9	8.27×10^8	1.20×10^9	8.97×10^8	1.04×10^9	9.68×10^8	1.13×10^9
$\rho_0^{\text{III}}, \text{Ом}$	60	100	80	300	75	200	70	250
$E_a^{\text{III}}, \text{эВ}$	0.34	0.86	0.27	0.69	0.60	0.78	0.60	0.82

При этом учитывали, что при температурах ниже и выше интервала, в котором наблюдается эффект ПТКС, температурные зависимости удельного сопротивления подчиняются экспоненциальному закону и могут быть охарактеризованы константой ρ_0^{I} , энергией активации E_a^{I} и константой ρ_0^{III} , энергией активации E_a^{III} соответственно [17–19]. В области эффекта ПТКС температурная зависимость удельного сопротивления определяется величиной потенциального барьера, который пропорционален соотношению поверхностных концентраций акцепторных состояний n_s и объемной концентрации электронов n_D : $\frac{4n_s^2}{n_D}$. Модельные уравнения, по которым проводили расчет, приведены в работе [13].

Результаты расчетов указывают на то, что с повышением x сопротивление образца в сегнетоэлектрической области температур (ρ_0^{I}) уменьшается, при этом снижается энергия активации проводимости в данной температурной области (E_a^{I}), в то время как сопротивление образца в параэлектрической области температур (ρ_0^{III}) увеличивается, а соответствующая энергия активации проводимости (E_a^{III}) повышается (таблица). С увеличением x величина потенциального ба-

рьера Φ_0 повышается, что и объясняет повышение кратности изменения сопротивления в области ПТКС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования методом комплексного импеданса в широком интервале температур показали, что в керамике $\text{BaTi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ с частичным гетеровалентным замещением ионов титана на ионы элементов V группы (Nb, Ta) при повышении x большее количество гетеровалентного иона эффективно используется в качестве донорной примеси, что приводит к понижению сопротивления объема зерна (из-за увеличения количества электронов) и границы зерен (из-за уменьшения толщины потенциального барьера). При этом гетеровалентные ионы располагаются во внешнем слое зерна, что приводит к росту его сопротивления.

Использование элементов VI группы (Mo, W) в качестве донорной примеси в позисторной керамике менее эффективно, поскольку, независимо от их содержания, большая часть ионов располагается во внешнем слое, увеличивая его сопротивление. При этом характер эффекта ПТКС мало изменяется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ford R., Khan H. Positive Temperature Coefficient Resistors as High-Power Switches: Performance Limitations, Temperature Effects and Triggering Behavior // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. № 6. P. 2381–2386.
2. Padmini P., Hari N.S., Kutty T.R. Cryogenic Sensors from Semiconducting Barium-Titanate Ceramics with Strong Negative Temperature-Coefficient of Resistance // Sens. Actuators, A. 1995. V. 50. № 1–2. P. 39–44.
3. V'yunov O.I., Belous A.G. Phase Transformation in the Synthesis of $\text{BaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ -based PTCR Ceramic // J. Eur. Ceram. Soc. 1999. V. 19. P. 935–938.
4. Heywang W. Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate // J. Am. Ceram. Soc. 1964. V. 47. № 10. P. 484–490.
5. 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.
6. Morrison F.D., Sinclair D.C., West A.R. An Alternative Explanation for the Origin of the Resistivity anomaly in La-doped BaTiO_3 // J. Am. Ceram. Soc. 2001. V. 84. № 2. P. 474–476.
7. 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.
8. Yamamoto T., Takao S. Complex Impedance Analysis of Nb-Doped $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ PTC (Positive Temperature Coefficient) Thermistors // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. V. 31. P. 3120–3123.
9. Hee Young Lee, Kyeung Ho Cho, Hyo-Duk Nam. Complex Impedance Analysis of Doped Barium Titanates // Ferroelectrics. 1994. V. 154. P. 143–148.
10. Evans H.T. X-Ray Diffraction Study of Tetragonal Barium Titanate // Acta Crystallogr. 1961. V. 14. № 10. P. 1645–1654.
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. 1996. V. 35. № 12A. P. 6145–6152.
13. Вьюнов О.И., Коваленко Л.Л., Белоус А.Г., Беляков В.Н. Распределение ионов марганца и его влияние на свойства позисторной керамики // Неорг. материалы. 2003. Т. 39. № 2. С. 245–252.
14. Ueoka H. The Doping Effects of Transition Elements on the PTC Anomaly of Semiconductive Ferroelectric Ceramics // Ferroelectrics. 1974. V. 7. P. 351.
15. Jonker G.H. Halogen Treatment of Barium Titanate Semiconductors // Mater. Res. Bull. 1967. V. 2. P. 401–407.
16. Lewis G.V., Catlow C.R.A. Defect Studies of Doped and Undoped Barium Titanate Using Computer Simulation Techniques // J. Phys. Chem. Solids. 1986. V. 47. № 1. P. 89–97.
17. Heywang W. Semiconducting Barium Titanate // J. Mater. Sci. 1971. № 6. P. 1214–1226.
18. Wang D.Y., Umeya K. Electrical Properties of PTCR Barium Titanate // J. Am. Ceram. Soc. 1990. V. 73. № 3. P. 669–677.
19. Hari N., Padmini P., Kutty T. Complex Impedance Analyses of $n\text{-BaTiO}_3$ Ceramics Showing Positive Temperature Coefficient of Resistance // J. Mater. Sci. 1997. V. 8. P. 15–22.