

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ ФТОРА НА МИКРОСТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ

© 2007 г. О. И. Вьюнов*, А. Г. Белоус*, Л. Л. Коваленко*, В. Ф. Зинченко**, Е. В. Тимухин**

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

**Физико-химический институт им. А.В.Богатского Национальной академии наук Украины, Одесса

Поступила в редакцию 20.02.2007 г.

Методами термогравиметрического, рентгенофазового анализов, электронной микроскопии, спектроскопии комплексного импеданса и диффузного отражения исследованы электрофизические свойства BaTiO_3 с частичным замещением кислорода фтором. Установлено, что частичное замещение кислорода фтором влияет на концентрационную область гетеровалентного замещения бария лантаном, в пределах которой возникает эффект положительного температурного коэффициента сопротивления.

ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрики-полупроводники на основе титаната бария, широко используемые для изготовления материалов с положительным температурным коэффициентом сопротивления (ПТКС), получают путем частичного гетеровалентного замещения в одной из катионных подрешеток. В качестве ионов, замещающих титан, могут использоваться ионы пятой группы (например, Nb^{5+} , Ta^{5+} , ...) [1, 2], а замещающих барий – Y^{3+} , La^{3+} , ионы некоторых лантаноидов [3, 4]. Редкоземельные ионы, имеющие относительно малый ионный радиус (Y, Dy–Ho), могут замещать как ионы бария, так и титана, в то время как ионы с большим ионным радиусом по стерическим требованиям предпочтительнее замещают ионы бария [5, 6]. Проводящая форма титаната бария, легированная ионами редкоземельных элементов, например лантана, при высокой температуре, может быть представлена химической формулой $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x}^{4+}\text{Ti}_x^{3+}\text{O}_3$ [7].

Свойства BaTiO_3 с замещением ионов бария ионами лантана, который характеризуется эффектом ПТКС, изучали в ряде работ [8–10]. ПТКС-эффект в значительной степени зависит от характеристик потенциального барьера на границах зерен. В соответствии с моделью Хеванга на границе зерен формируется потенциальный барьер, высота которого уменьшается в сегнетоэлектрической области температур из-за внутренних полей, обусловленных спонтанной поляризацией [11]. Потенциальный барьер возникает из-за акцепторных уровней на границах зерен, которые формируются акцепторными примесями (например, 3d-металлов [12]), сорбированным кислородом [13, 14] и катионными вакансиями [15, 16]. На характеристики потенциально барье-

ра существенное влияние оказывает атмосфера спекания [17]. Исследование фторсодержащего титаната бария без донорных добавок показало, что спекание в галогенсодержащей атмосфере сопровождается процессами сорбции на границах зерен, при этом фтор действует как акцепторная добавка [13, 18]. Фтор из газовой среды входит также в структуру титаната бария в позиции кислорода и действует как донорная добавка [19]. При этом влияние фтора проявляется только в случае последующей термообработки на воздухе (реокисление), которая способствует возникновению эффекта ПТКС [20]. В то же время введение фтора в структуру титаната бария из фторсодержащего реагента позволяет надеяться, что фтор будет входить только в кристаллическую структуру. В литературе мало данных о введении донорных добавок одновременно в катионную и анионную подрешетки.

Целью данной работы являлся синтез и исследование влияния фтора на свойства полупроводников-сегнетоэлектриков на основе титаната бария с частичным гетеровалентным замещением ионов бария ионами лантана.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных реагентов использовали BaCO_3 , TiO_2 , La_2O_3 “ос. ч.”, LaF_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-4-07 (CuK_α -излучение). Параметры элементарной ячейки определяли методом полнопрофильного анализа Ритвельда. Спектры диффузного отражения поликристаллических образцов (порош-

Кристаллографические параметры керамики $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_3$ в зависимости от номинального содержания добавки (x)

x	0.0005	0.001	0.0025	0.003	0.004	0.005
a , Å	3.9925(2)	3.9932(2)	3.9942(3)	3.9937(2)	3.9938(2)	3.9947(3)
c , Å	4.0341(2)	4.0342(2)	4.0318(3)	4.0324(2)	4.0308(2)	4.0282(3)
V , Å ³	64.302(6)	64.329(6)	64.321(7)	64.315(6)	64.293(6)	64.280(8)
c/a	1.0104	1.0103	1.0094	1.0097	1.0093	1.0084
Ba/La z	0.536(4)	0.533(4)	0.528(6)	0.49(1)	0.50(3)	0.478(7)
O1 z	0.496(9)	0.471(9)	0.534(9)	0.54(1)	0.52(3)	0.52(2)
O2 z	0.05(2)	0.04(3)	0.06(1)	0.02(2)	0.02(3)	−0.02(2)
R_B , %	5.72	6.87	4.18	4.42	4.64	4.66
R_f , %	4.56	6.05	3.40	3.61	3.35	3.56

ков) записывали на спектрофотометре Lambda-9 (Perkin-Elmer) в ультрафиолетовом (200–400 нм) и видимом (400–800 нм) диапазонах, образцом сравнения служил тонкодисперсный MgO. Измерялись спектральные зависимости $F(R) = f(\lambda)$, где $F(R)$ – функция Кубелки-Мунка, определяемая соотношением: $F(R) = (1 - R)^2/2R = k/s$, где R – относительное отражение, k и s – коэффициенты поглощения и рассеяния, соответственно.

Для исследования электрофизических свойств использовали образцы, синтезированные при температурах 1340–1360°C на воздухе. Омические контакты получали вжиганием алюминиевой пасты. Размеры зерен керамики определяли с помощью рентгеновского микроанализатора JCSA Superprobe 733 (JEOL, Япония). Для проведения импедансных исследований в диапазоне 100 Гц – 1 МГц использовали анализатор импеданса PGSTAT-30 (Solartron), а в диапазоне 50 кГц – 35 МГц – изме-

ритель добротности BM-560. Определение электрической эквивалентной схемы и значений ее компонентов проводили при помощи компьютерной программы Frequency Response Analyser 4.7.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские исследования показали, что керамические образцы $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ и $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_3$ являются однофазными и имеют тетрагональную симметрию. По мере увеличения содержания добавки фторида лантана тетрагональное искажение (c/a) уменьшается (таблица). В качестве начального приближения при уточнении структурных параметров образцов в пр.гр. $P4mm$ методом полнопрофильного анализа использовались данные работы [21]. Полученные значения объема элементарной ячейки (V) показаны на рис. 1. Как видно из представленных данных, в обоих случаях зависимость $V(x)$ проходит через максимум, причем величина максимума существенно больше ошибки эксперимента. Наличие этого максимума можно объяснить изменением в точке максимума механизма компенсации заряда добавки [22]. В частности, увеличение объема элементарной ячейки можно связать с образованием в твердых растворах ионов Ti^{3+} , количество которых уменьшается при отклонении значения x в большую либо меньшую сторону от значения, при котором наблюдается максимум на зависимости $V(x)$.

Дополнительным подтверждением появления восстановленной формы ионов титана в исследуемых образцах служат спектры диффузного отражения (рис. 2). Спектр диффузного отражения легированных образцов титаната бария в ультрафиолетовом диапазоне содержит интенсивные бесструктурные полосы с максимумом в области 300 нм (рис. 2а) отвечающие электронному переносу заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ [23, 24]. В то же время в

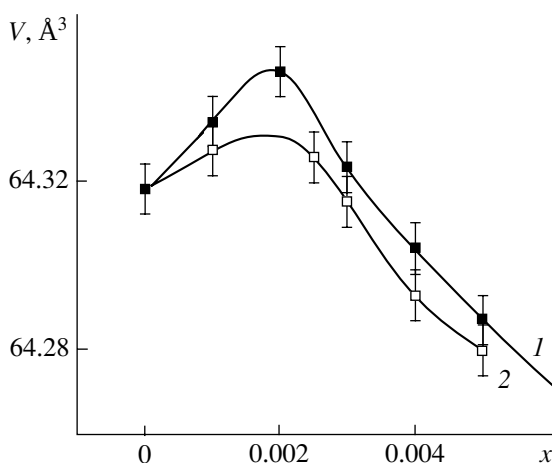


Рис. 1. Зависимости объема элементарной ячейки керамики $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ (1) и $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_3$ (2) от содержания добавок.

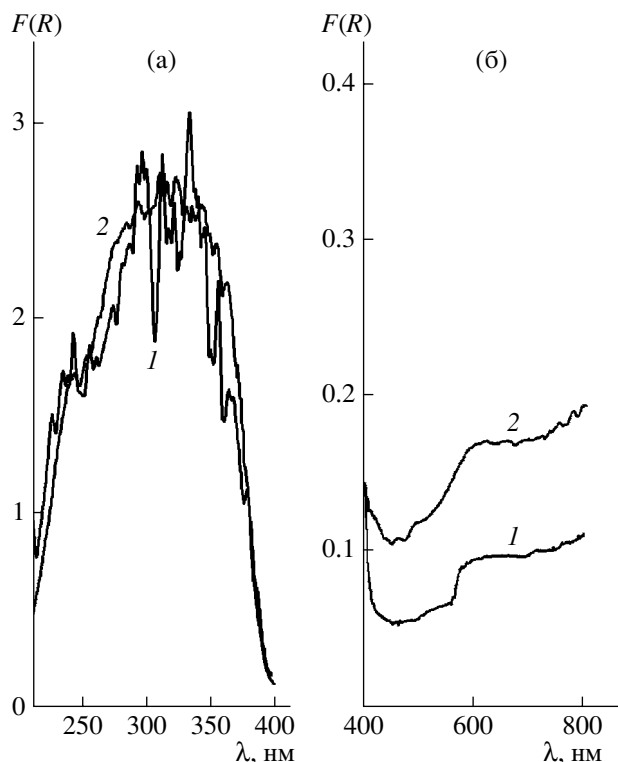


Рис. 2. Спектры диффузного отражения поликристаллических образцов $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ (1) с $x = 0.002$ и $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_3$ (2) с $x = 0.0025$ в ультрафиолетовом (а) и видимом (б) диапазонах спектра.

видимом диапазоне на спектрах образцов BaTiO_3 , содержащих добавки La_2O_3 и LaF_3 , появляется выраженная полоса поглощения (рис. 2б) с размытым максимумом при 500–600 нм. Эта полоса связана с внутрицентровыми $3d-3d$ -электронными переходами в ионах Ti^{3+} , возникающих при гетеровалентном замещении [23, 24]. Относительная интенсивность спектральных кривых указывает на более высокую концентрацию ионов Ti^{3+} в случае введения добавки LaF_3 по сравнению с La_2O_3 .

Исследования микроструктуры керамики $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ и $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_3$ (рис. 3) показали, что в обоих случаях при $x \leq 0.002$ керамика является крупнозернистой, что обусловлено аномальным ростом зерен [25]. Из зависимости среднего размера зерен от содержания введенной добавки (рис. 4) видно, что во всем исследованном диапазоне значений x при одинаковой концентрации лантана фторсодержащая керамика является более крупнозернистой по сравнению с керамикой без фтора.

Исследования температурных зависимостей удельного сопротивления керамики $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ и $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_3$ (рис. 5) показывают, что в $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_3$ эффект ПТКС наблюдается в более широком концентрационном диапазоне по сравнению с $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$.

Низкие значения удельного сопротивления при комнатной температуре в керамике $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_3$ наблюдаются в более широком диапазоне концентраций добавки лантана по сравнению с керамикой $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$. Так, кера-

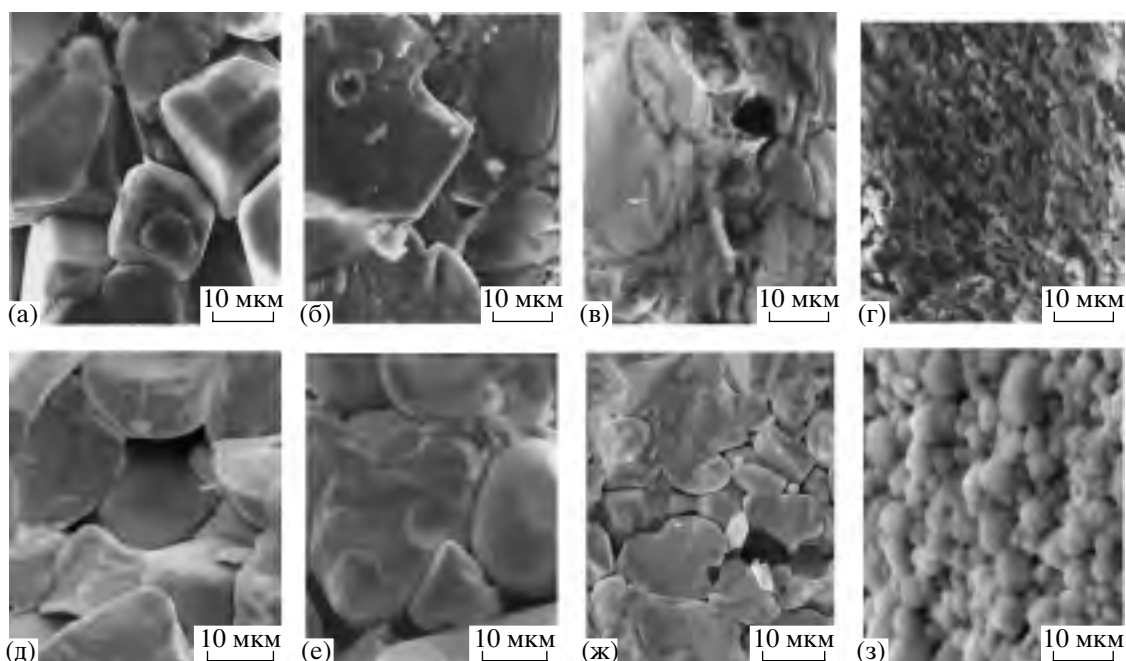


Рис. 3. Микроструктура керамики $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$, где $x = 0$ (а), 0.001 (б), 0.002 (в), 0.003 (г) и $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_3$, где $x = 0.0005$ (д), 0.001 (е), 0.003 (ж), 0.004 (з).

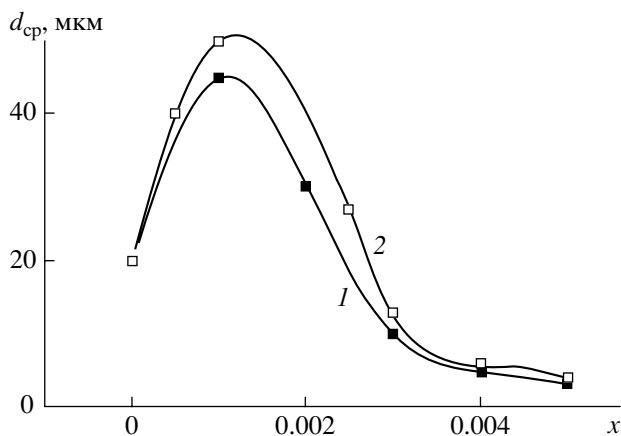


Рис. 4. Зависимости среднего размера частиц керамики $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ (1) и $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_3$ (2) от содержания добавок.

мика $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ имеет при 20°C удельное сопротивление $<10^3$ Ом см в диапазоне $0.001 < x < 0.002$, в то время как керамика $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_3$ – в более широком диапазоне $0.0006 < x < 0.005$ (рис. 6а). Введение фтора в подрешетку кислорода приводит также к расширению диапазона концентраций лантана, в котором наблюдаются высокие значения кратности изменения удельного сопротивления $\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$ (рис. 6б).

Известно, что сегнетоэлектрическая-полупроводниковая керамика на основе титаната бария содержит несколько областей, отличающихся по электрическим характеристикам: объем зерен, границы зерен и слой зерен, располагающийся между их границей и объемом [26]. Для выяснения влияния фтора на проводимость этих областей были проведены исследования методом комплексного импеданса.

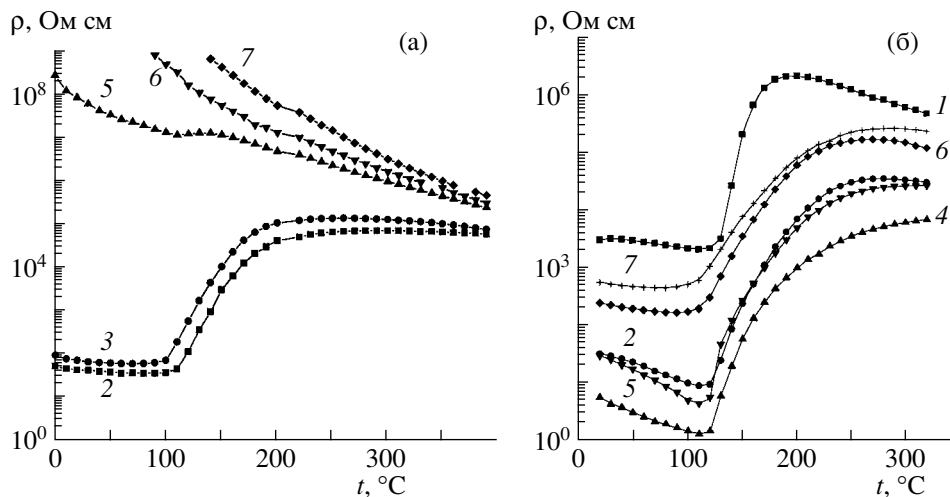


Рис. 5. Температурные зависимости удельного сопротивления керамики $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ (а) и $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_3$ (б): $x = 0.0005$ (1), 0.001 (2), 0.002 (3), 0.0025 (4), 0.003 (5), 0.004 (6) и 0.005 (7).

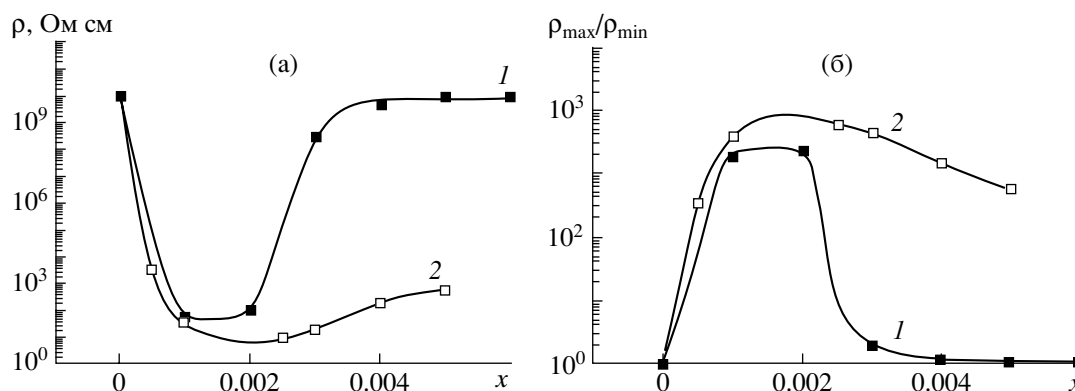


Рис. 6. Зависимости удельного сопротивления при 20°C (а) и кратности изменения сопротивления (б) керамики $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ (1) и $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_3$ (2) от содержания добавок.

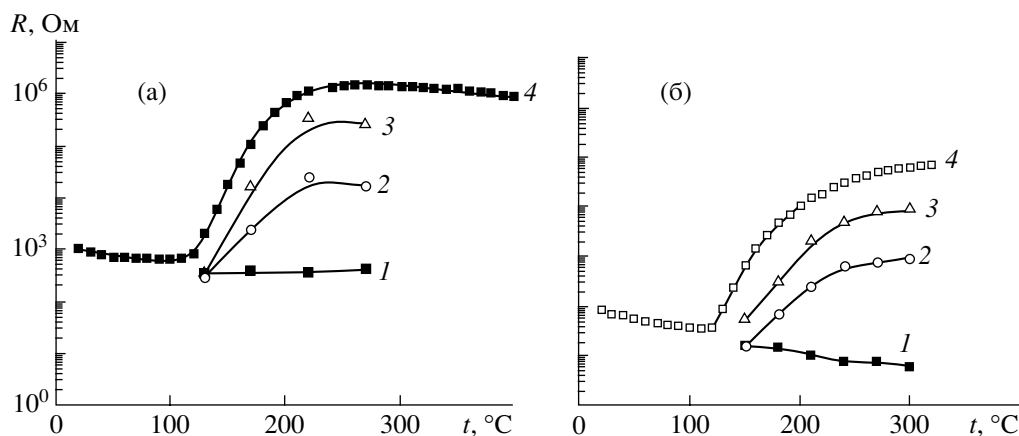


Рис. 7. Температурные зависимости сопротивления объема зерен (1), внешнего слоя зерен (2), границ зерен (3) и суммарного сопротивления (4) керамики $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ с $x = 0.002$ (а) и $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_3$ с $x = 0.0025$ (б).

Для исследований были выбраны образцы с близкими значениями средних размеров зерен $d \approx 25$ мкм (см. рис. 4). Результаты исследования электрических характеристик зерен керамики $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ с $x = 0.002$ и $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_3$ с $x = 0.0025$ представлены на рис. 7. Как видно, при температурах ниже температуры фазового перехода (около 120°C) сопротивление керамики преимущественно определяется сопротивлением объема зерен в обоих типах твердых растворов. Частичное замещение кислорода фтором в легированном титанате бария приводит к уменьшению сопротивления объема зерен керамики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Легированная керамика на основе титаната бария $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ и $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_3$ ($x < 0.005$) при комнатной температуре обладает тетрагональной симметрией элементарной ячейки, объем которой с увеличением x проходит через максимум. Увеличение объема элементарной ячейки объясняется образованием ионов Ti^{3+} , присутствие которых в исследованных сегнетоэлектриках-полупроводниках подтверждается спектрами диффузного отражения. Введение в титанат бария фторида лантана расширяет концентрационную область, в пределах которой возникает ПТКС-эффект, приводит к уменьшению сопротивления объема зерен керамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ротенберг Б.А., Данилюк Ю.Л. О природе полупроводниковых свойств титаната бария с добавками // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1967. Т. 31. № 11. С. 1824–1827.
2. Belous A.G., V'yunov O.I., Khomenko B.S. Microstructure and Semiconducting Properties of Barium Titanate Containing Heterovalent Substituents on the Titanium Site // Inorg. Mater. 1998. V. 34. № 6. P. 725–729.
3. Saburi O. Properties of Semiconductive Barium Titanates // J. Phys. Soc. Jpn. 1959. V. 14. P. 1159–1174.
4. Tennery V.J., Cook R.L. Investigation of Rare-earth Doped Barium Titanate // J. Am. Ceram. Soc. 1961. V. 44. № 4. P. 187–193.
5. Xue L.A., Chen Y., Brook R.J. The Influence of Ionic Radii on the Incorporation of Trivalent Dopants into BaTiO_3 // Mater. Sci Eng., B. 1988. V. 1. P. 193–201.
6. Belous A.G., V'yunov O.I., Yanchevskii O.Z., Kovalenko L.L. Thermodynamic and Experimental Investigation of the Effect of Rare-Earth Ions (Ln^{3+}) Nature on the Posistor Properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{TiO}_3$ // Key Eng. Mater. 1997. V. 132–136. Part 1. P. 1313–1316.
7. Полупроводники на основе титаната бария / Пер. с яп. Реута И.Б. М.: Энергоиздат, 1982. 325 с.
8. Iguchi E., Kubota N., Nakamori T. et al. Polaronic Conduction in n -Type BaTiO_3 Doped with La_2O_3 or Gd_2O_3 // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. № 10. P. 8646–8649.
9. Urek S., Drofenik M. PTCR Behaviour of Highly Donor Doped BaTiO_3 // J. Eur. Ceram. Soc. 1999. V. 19. P. 913–916.
10. Morrison F.D., Sinclair D.C., West A.R. Doping Mechanisms and Electrical Properties of La-Doped BaTiO_3 // Int. J. Inorg. Mater. 2001. V. 3. P. 1205–1210.
11. Heywang W. Barium Titanate as a Semiconductor with Blocking Layers // Solid State Electron. 1961. V. 3. № 1. P. 51–58.
12. Ueoka H. The Doping Effects of Transition Elements on the PTC Anomaly of Semiconductive Ferroelectric Ceramics // Ferroelectrics. 1974. V. 7. P. 351.
13. Jonker G.H. Halogen Treatment of Barium Titanate Semiconductors // Mater. Res. Bull. 1967. V. 2. P. 401–407.
14. Igarashi H., Hayakawa S., Okazaki K. PTC Behavior of Semiconductive Ceramics Under Reduced Atmosphere // J. Jpn. Appl. Phys. 1981. V. 20. P. 135–38.
15. Daniels J., Hardtl K.H., Wernicke R. The PTC Effect of Barium Titanate // Phil. Tech. Rev. 1978. V. 38. № 3. P. 73–82.
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. Ashida T., Toyoda H. The Effect of Additives and of Ambient Atmosphere During Heating on the Electrical Resistivity of Semiconducting BaTiO₃ // Jpn. J. Appl. Phys. 1966. V. 5. P. 269–274.
18. Alles A.B., Amarakoon V.R., Burdick V.L. Positive Temperature Coefficient of Resistivity Effect in Undoped, Atmospherically Reduced Barium Titanate // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. № 1. P. 148–153.
19. Endo T., Kobayashi T., Sato T., Shimada M. High Pressure Synthesis and Electrical Properties of BaTiO_{3-x}F_x // J. Mater. Sci. 1990. V. 25 № 1B. P. 619–623.
20. Ul N., Makovec D., Drofenik M. Electrical Properties of Undoped BaTiO₃ Ceramics Annealed in a Fluorine Containing Atmosphere // J. Eur. Ceram. Soc. 2001. V. 21. P. 1899–1903.
21. Evans H.T. An X-ray Diffraction Study of Tetragonal Barium Titanate // Acta Crystallogr. 1961. № 14. P. 1019–1026.
22. Makovec D., Drofenik M. Microstructural Changes during the Reduction/Reoxidation Process in Donor-Doped BaTiO₃ Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. № 10. P. 2593–2599.
23. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 226 с.
24. Зинченко В.Ф., Ефрюшина Н.П., Кочерба Г.И. и др. Разработка материалов для нанесения покрытий оптических деталей лазеров для видимого и ближнего ИК-диапазонов спектра // Опт. журн. 2006. Т. 73. № 12. С. 78–81.
25. Drofenik M. Initial Specific Surface Area and Grain Growth in Donor-Doped Barium Titanate // J. Am. Ceram. Soc. 1990. V. 73. № 6. P. 1587–1592.
26. 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.