

УДК 621.315.592:54-185

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

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМ $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$
(Ln — Y, La, Nd, Sm)**

Представлены результаты исследования физико-химических свойств сегнетоэлектрической-полупроводниковой керамики на основе метатитаната бария $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, где барий частично замещается редкоземельными элементами (Ln — Y, La, Nd, Sm). Методом комплексного импеданса исследованы зависимости сопротивления зерна, внешнего слоя и границ зерен керамики от природы и концентрации редкоземельных элементов (РЗЭ). Установлено, что в иттрийсодержащей керамике основной вклад в эффект положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС) дают электрофизические свойства границ зерна. В то же время в лантан-, самарий- и неодимсодержащей керамике он обусловлен электрофизическими свойствами как границы зерна, так и внешнего слоя. Повышение степени замещения ионов бария ионами РЗЭ в исследованной области концентраций приводит к понижению величины потенциального барьера на границе зерен и, соответственно, к увеличению варисторного эффекта.

Основой современных активных элементов электрического оборудования и электронных схем (датчики коммутации, системы токовой и тепловой защиты) являются сегнетоэлектрические-полупроводниковые материалы на основе метатитаната бария благодаря эффекту положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС) [1, 2]. Данные материалы можно получить, например, гетеровалентным замещением бария редкоземельными элементами $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, где Ln — Y, La, Nd, Sm), при котором образуется полупроводниковый твердый раствор, с последующим окислением границ зерен при спекании керамики на воздухе, что приводит к формированию потенциального барьера [3, 4]. На эффект ПТКС влияет химическая, а, следовательно, и электрофизическая неоднородность зерна: полупроводниковый объем зерна, диэлектрические границы зерен и внешний слой зерна, который, находясь между границей зерна и самим зерном, может иметь как полупроводниковые, так и диэлектрические свойства [5—7]. Информацию об электрофизических свойствах отдельных областей зерна керамики можно получить методом комплексного импеданса [8, 9], который позволяет оценить вклад различных областей зерна в эффект ПТКС.

Цель данной работы — исследование электрофизических характеристик зерна, внешнего слоя и границ зерна сегнетоэлектрической-полупроводниковой керамики на основе метатитаната бария

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$ (где Ln — Y, La, Nd, Sm) и оценка вклада каждой области зерна в эффект ПТКС.

Исследования выполнены на керамических образцах сегнетоэлектрического-полупроводникового метатитаната бария с различной концентрацией редкоземельных элементов, полученных методом твердофазных реакций. В качестве исходных реагентов использовали карбонат бария, диоксид титана и оксиды редкоземельных элементов квалификации ос.ч. Стехиометрические количества исходных реагентов смешивали и гомогенизировали на вибромельнице с использованием бидистиллированной воды и материалов, исключаяющих намок. Полученную шихту высушивали, просеивали через капроновое сито и синтезировали при $\approx 1150^\circ\text{C}$. В синтезированную шихту вводили связующее, образцы прессовали и обжигали при $\approx 1360^\circ\text{C}$.

Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН-4-07 (CoK_α -излучение), подключенного через интерфейс к компьютеру. Съемку рентгенограмм осуществляли в пошаговом режиме в интервале $2\theta = 10\text{—}150^\circ$ с шагом $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ и экспозицией 10 с. В качестве внешних стандартов применяли SiO_2 (стандарт 2 θ) и Al_2O_3 (стандарт интенсивности).

Для исследования электрофизических свойств использовали цилиндры диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. В качестве электродов применяли алюминий, который наносили, вжигая алюминиевую пасту. Измерения проводили при температуре

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические и электрофизические свойства сегнетоэлектрической-полупроводниковой керамики $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, где Ln — Y, La, Nd, Sm

Параметр	BaTiO ₃	(Ba _{1-x} Y _x)TiO ₃		(Ba _{1-x} La _x)TiO ₃		(Ba _{1-x} Nd _x)TiO ₃		(Ba _{1-x} Sm _x)TiO ₃	
		x=0.004	x=0.005	x=0.001	x=0.002	x=0.001	x=0.002	x=0.001	x=0.002
Параметры элементарной ячейки <i>P4mm</i>									
<i>a</i> , Å	3.9941(2)	3.9930(1)	3.9931(2)	3.9931(1)	3.9928(1)	3.9929(1)	3.9927(1)	3.9929(1)	3.9927(1)
<i>c</i> , Å	4.0337(2)	4.0362(1)	4.0355(2)	4.0348(2)	4.0365(1)	4.0359(2)	4.0370(2)	4.0359(2)	4.0370(1)
<i>V</i> , Å ³	64.349(5)	64.354(3)	64.345(5)	64.334(4)	64.352(4)	64.345(4)	64.356(4)	64.345(4)	64.356(4)
Факторы достоверности									
<i>R</i> _B , %	4.04	3.31	2.86	3.65	4.15	4.68	3.37	3.36	4.35
<i>R</i> _F , %	2.78	2.66	1.87	3.83	4.16	4.80	4.69	3.58	5.19
Электрофизические параметры									
<i>P</i> _{эксп} , г/см ³	5.42	5.24	5.49	5.41	5.26	5.39	5.30	5.29	5.17
<i>P</i> _{рент} , г/см ³	6.022	6.012	6.010	6.020	6.018	6.019	6.018	6.019	6.019
ρ _{20 °C} , Ом·см	>10 ⁸	50	100	80	300	80	500	25	245
ρ _{max} /ρ _{min}	—	3.4	3.3	3.1	2.8	4.0	3.7	3.3	3.0
<i>K</i> _{вар} , %	—	1.1	6.5	3.1	6.8	3.3	6.4	3.1	6.3
<i>d</i> _{ср} , мкм	20	69	70	45	40	55	48	70	68

П р и м е ч а н и е. $P_{\text{экср}}$ — плотность образца, измеренная пикнометрическим методом; $P_{\text{рент}}$ — рентгеновская плотность образца; $\rho_{20^\circ\text{C}}$ — удельное сопротивление образца при 20 °С; $\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$ — кратность изменения сопротивления; $K_{\text{вар}}$ — коэффициент варисторного эффекта; $d_{\text{ср}}$ — средний размер зерен.

20—320 °С на постоянном токе, а также в частотном диапазоне 100 Гц—1 МГц при помощи 1260 Impedance/Gain-phase Analyzer (Solartron Analytical). Кратность изменения сопротивления в области ПТКС определяли как соотношение максимального удельного сопротивления (ρ_{max}) к минимальному (ρ_{min}). Коэффициент варисторного эффекта ($K_{\text{вар}}$) определяли по формуле $\ln(\rho_E/\rho_{E_1})/(E_1 - E_2)$, где ρ_E и ρ_{E_1} — удельное сопротивление образца при напряжениях электрического поля E_1 и E_2 соответственно. Определение эквивалентной электрической схемы и значений ее компонентов проводили при помощи компьютерной программы Frequency Responce Analyser 4.7.

Установлено, что наибольшая кратность изменения сопротивления в области эффекта ПТКС наблюдается в керамике $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ при $x=0.004$ —0.005, а в керамике $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, где Ln — La, Nd, Sm, — при значениях $x=0.001$ —0.002, которые и были выбраны для исследования электрофизических характеристик зерна, внешнего слоя, границ зерна и оценки вклада каждой области зерна в эффект ПТКС.

Рентгеновские исследования показали, что

керамические образцы в исследуемых диапазонах x являются однофазными и характеризуются тетрагонально-искаженной перовскитной структурой (пространственная группа $P4mm$ (99), позиции и координаты атомов Ba(1b) 1/2 1/2 Z, Ti/M (1a) 0 0 0, O1 (1a) 0 0 Z, O2 (2c) 1/2 0 Z, что согласуется с литературными данными [10]. Кристаллографические и электрофизические параметры исследуемых систем приведены в табл. 1.

На температурных зависимостях удельного сопротивления керамики $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$ (где Ln — Y, La, Nd, Sm) при различных значениях x эффект ПТКС наблюдается в интервале температур 120—200 °С. При увеличении значения x повышается удельное сопротивление в сегнетоэлектрической области температур, снижается кратность изменения сопротивления, расширяется температурная область эффекта ПТКС, а также повышается варисторный эффект. Как показали исследования [11], на изменения данных электрофизических свойств сегнетоэлектрических-полупроводниковых материалов на основе метатитаната бария существенно влияет средний размер зерен керамики. Однако в исследуемых диапазо-

нах значений x средний размер зерен керамики не изменяется (см. табл. 1). Для выяснения причин изменения электрофизических свойств керамики в зависимости от природы и концентрации редкоземельного элемента методом комплексного импеданса исследованы электрофизические свойства материалов в широком температурном и частотном интервалах.

Детально методология исследования сегнето-электрической-полупроводниковой керамики на основе метатитаната бария описана в работе [14]. Первоначально результаты частотных исследований были получены в виде зависимостей $Z''=f(Z')$ (где Z'' и Z' — действительная и мнимая часть комплексного импеданса соответственно). Данное представление удобно для определения состава электрической 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'' . Это позволяет наглядно проследить температурные изменения величины каждого из компонентов электрической цепи [5—7, 12, 13].

На рис. 1 представлены частотные зависимости Z'' и M'' образцов систем $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$

и $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{TiO}_3$ (зависимости для керамики составов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, где Ln — La, Nd, имеют подобный характер), исследованных в температурном диапазоне, в котором проявляется эффект ПТКС. В данном температурном диапазоне на кривых $Z''(f)$ наблюдается один максимум, а на кривых $M''(f)$ — два максимума: один — в области средних частот, например, для образца $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ максимум M'' наблюдается при 140°C на частоте $f \approx 10^4$ Гц. Второй максимум M'' во всех исследуемых образцах наблюдается в высокочастотной области ($f > 10^8$ Гц). Изменение величины и положения максимума на кривых $Z''(f)$ связано с изменением электрофизических свойств границы зерна. Изменение величины и положения максимума на кривых $M''(f)$ в области средних частот связано с изменением электрофизических свойств внешнего слоя зерна, а в области $>10^8$ Гц — с изменением электрофизических свойств зерна [3—5].

На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны значения сопротивления зерна, внешнего слоя и границ зерна керамики систем $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$, где $x=0.004$ —0.005, и $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, где Ln — Y, La, Nd, Sm; $x=0.001$ —0.002 и их температурные изменения (рис. 2). В системе $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ при $x=0.004$ величина и характер температурных зависимостей сопротивления внешнего слоя и зерна керамики имеют полупроводниковый характер (рис. 2, а, кривые 1 и 2), основной вклад в эффект ПТКС вносят изменения электрофизических свойств границы зерна (см. рис. 2, а, кривая 3). При увеличении значения x до 0.005 электрофизические свойства зерна практически не изменяются, в то время как вклад в эффект ПТКС дают электрофизические свойства границы зерна и внешнего слоя зерна (см. рис. 2, б, кривые 2 и 3). Отличием керамики составов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, где Ln — La, Nd, Sm, является то, что независимо от содержания редкоземельного элемента, заметный вклад в эффект ПТКС дают электрофизические свойства границы зерна и внешнего слоя зерна (см. рис. 2, в, г).

Для выяснения причины изменения электрофизических сво-

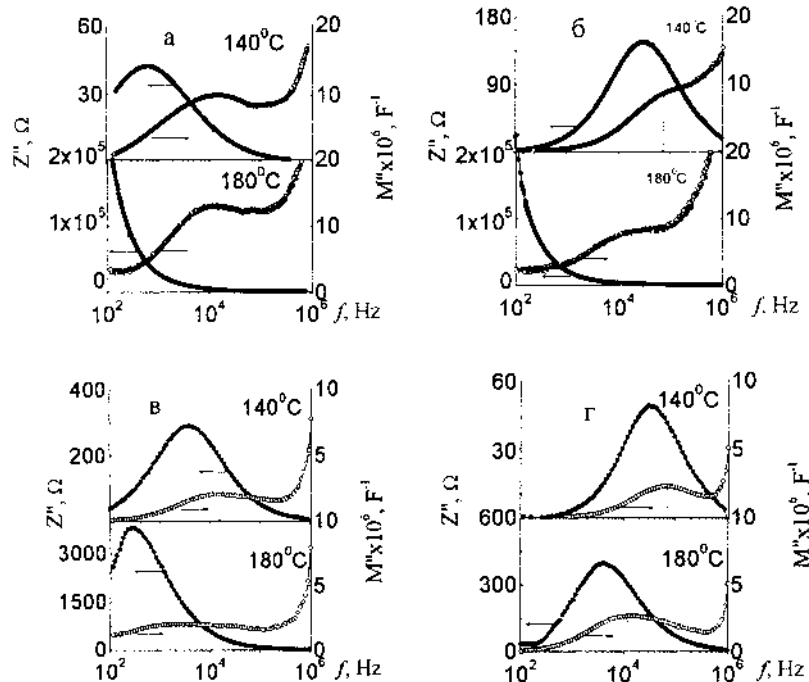


Рис. 1. Частотные зависимости Z'' и M'' керамики $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ (а); $(\text{Ba}_{0.995}\text{Y}_{0.005})\text{TiO}_3$ (б); $(\text{Ba}_{0.999}\text{Sm}_{0.001})\text{TiO}_3$ (в); $(\text{Ba}_{0.998}\text{Sm}_{0.002})\text{TiO}_3$ (г) при различных температурах.

йств (снижение кратности изменения сопротивления, размытие температурной области эффекта ПТКС и повышение варисторного эффекта) позисторной керамики $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, где Ln — Y, La, Nd, Sm, при повышении содержания гетеровалентного иона проведен расчет величины потенциального барьера на границе зерен. Изменение сопротивления в сегнетоэлектрической и параэлектрической областях температур описывается уравнениями [12, 17]:

$$\rho_I = \rho_0 \cdot e^{(E_a^I/kT)}; \quad \rho_{III} = \rho_0^{III} \cdot e^{(E_a^{III}/kT)}, \quad (1)$$

где ρ_0 и ρ_0^{III} — константы для титаната бария

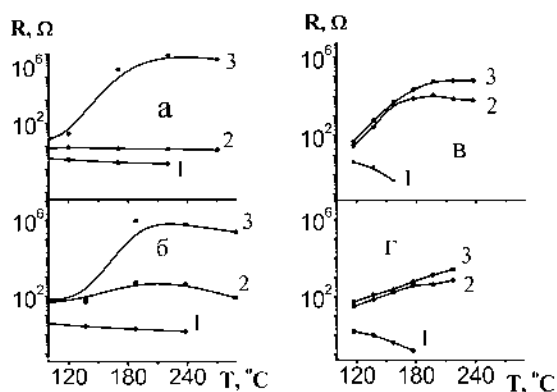


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления зерна (1), внешнего слоя (2) и границы зерна (3) керамики $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ (а); $(\text{Ba}_{0.995}\text{Y}_{0.005})\text{TiO}_3$ (б); $(\text{Ba}_{0.999}\text{Sm}_{0.001})\text{TiO}_3$ (в); $(\text{Ba}_{0.998}\text{Sm}_{0.002})\text{TiO}_3$ (г).

Т а б л и ц а 2

Влияние РЗЭ на свойства сегнетоэлектрической-полупроводниковой керамики $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, где Ln — Y, La, Nd, Sm

Параметр	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$		$(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$		$(\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{TiO}_3$		$(\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{TiO}_3$	
	$x=0.004$	$x=0.005$	$x=0.001$	$x=0.002$	$x=0.001$	$x=0.002$	$x=0.001$	$x=0.002$
ρ_0^I , Ом	1.5	2.1	0.26	0.32	0.48	0.87	0.27	1.0
E_a^I , эВ	0.09	0.07	0.037	0.01	0.031	0.01	0.024	0.019
$4n_s^2/n_D$, см ⁻¹	$9.1 \cdot 10^8$	$9.8 \cdot 10^8$	$5.7 \cdot 10^8$	$5.96 \cdot 10^8$	$5.22 \cdot 10^8$	$1.3 \cdot 10^9$	$1.08 \cdot 10^9$	$1.12 \cdot 10^9$
ρ_0^{III} , Ом	107	115	101	106	102	125	103	124
E_a^{III} , эВ	0.2	0.4	0.43	0.60	0.38	0.57	0.36	0.69

П р и м е ч а н и е. ρ_0^I — Сопротивление образца в сегнетоэлектрической области температур; E_a^I — энергия активации проводимости в сегнетоэлектрической области температур; $4n_s^2/n_D$ — соотношение поверхностных концентраций акцепторных состояний n_s и объемной концентрации электронов n_D ; ρ_0^{III} — сопротивление образца в температурной области, находящейся выше эффекта ПТКС; E_a^{III} — энергия активации проводимости в температурной области, находящейся выше эффекта ПТКС.

[15]; E_a^I и E_a^{III} — энергия активации проводимости в сегнетоэлектрической и параэлектрической областях температур соответственно; k — постоянная Больцмана ($1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К = $8.62 \cdot 10^{-5}$ эВ/К).

Изменение сопротивления в области температур, где проявляется эффект ПТКС, обычно описывают, исходя из модели Хейванга [12]:

$$\rho = \alpha \cdot \rho_s \cdot e^{(\Phi_0(T)/kT)}, \quad (2)$$

где α — фактор геометрической конфигурации; Φ_0 — высота потенциального барьера на границах зерен:

$$\Phi_0 = \frac{e^2 n_D b^2}{2\epsilon_i(T)\epsilon_0}, \quad (3)$$

e — заряд электрона ($1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл); n_D — объемная концентрация электронов; b — толщина потенциального барьера ($2b = n_s/n_D$, где n_s — поверхностная концентрация акцепторных состояний); $\epsilon_i(T)$ — значение диэлектрической проницаемости зерен, которая в сегнетоэлектриках изменяется по закону Кюри-Вейсса: $\epsilon_i(T) = \frac{C}{T - \Theta}$ (где C — постоянная Кюри; T_C — температура Кюри (для титаната бария $C = 1.7 \cdot 10^5$ К; $\Theta = 110$ °С [17]).

Результаты расчетов показывают, что в керамике $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, где Ln — Y, La, Nd, Sm, с повышением содержания РЗЭ в сегнетоэлектрической области температур сопротивление образца (ρ_0^I) увеличивается, при этом уменьшается энергия активации проводимости (E_a^I); в пара-

электрической области температур сопротивление образца (ρ_0^m) и энергия активации проводимости (E_a^m) повышаются (табл. 2). С повышением содержания РЗЭ в сегнетоэлектрической-полупроводниковой керамике величина потенциального барьера на границе зерна снижается, что и объясняет изменение электрофизических свойств материала. Следует отметить, что с повышением содержания гетеровалентного иона самария в керамике $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{TiO}_3$ величина потенциального барьера изменяется сильнее по сравнению с изменением величины потенциального барьера на границе зерен керамики $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, где Ln — La, Nd, что связано со значительным уменьшением сопротивления границ зерен.

РЕЗЮМЕ. Представлено результати дослідження фізико-хімічних властивостей сегнетоелектричної-напівпровідникової кераміки на основі метатитанату барію $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, де барій частково заміщений рідкісноземельними елементами (Ln — Y, La, Nd, Sm). Методом комплексного імпедансу досліджено залежності опору зерна, зовнішнього шару та границь зерен кераміки від природи і концентрації рідкісноземельних елементів (РЗЕ). Встановлено, що в ітрієвісній кераміці основний вклад в ефект позитивного температурного коефіцієнту опору (ПТКО) дають електрофізичні властивості границь зерен. В той же час в лантан-, самарій- та неодімівмісній кераміці помітний вклад в ефект ПТКО дають електрофізичні властивості як границь зерен, так і зовнішніх шарів зерен. Підвищення ступеня заміщення йонів барію йонами РЗЕ приводить до зниження величини потенційного бар'єру на границі зерен і, відповідно, збільшення варисторного ефекту.

SUMMARY. Electrophysical properties of ferroelectric-semiconductor ceramics based on barium titanate, $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, where rare-earth elements (Ln = Y, La, Nd, Sm) partially substituted for barium, have been investigated. Resistances of grains, outer layers and grain boundaries of ceramics as a function of nature and concentration of rare-earth elements (REE) have been studied using method of complex impedance ana-

lysis. It has been determined that in yttrium-containing ceramics, the electrophysical properties of grain boundaries give the main contribution to the effect of positive temperature coefficient of resistivity (PTCR). At the same time, in lanthanum-, samarium- and neodymium-containing ceramics, the electrophysical properties of both grain boundaries and outer layers of grains give the notable contribution in PTCR effect. The increase in degree of substitution of REE for barium decreases the value of potential barrier at grain boundaries and, as a result, increases the value of varistor effect.

1. Ford R., Khan H. // J. Appl. Phys. -1987. -**61**, № 6. -P. 2381—2386.
2. Padmini P., Hari N.S., Kutty T.R. // Sensors and actuators. A. Physical. -1995. -**50**, № 1–2. -P. 39—44.
3. V'yunov O.I., Belous A.G. // J. European Ceram. Soc. -1999. -**19**. -P. 935—938.
4. Sinclair D.C., Morrison F.D., West A.R. // Int. Ceram. -2000. -**2**. -P. 33—37.
5. Morrison F.D., Sinclair D.C., West A.R. // J. Amer. Ceram. Soc. -2001. -**84**, № 2. -P. 474—476.
6. Morrison F.D., Sinclair D.C., West A.R. // Ibid. -2001. -**84**, № 3. -P. 531—538.
7. Yamamoto T., Takao S. // Jpn. J. Appl. Phys. -1992. -**31**. -P. 3120—3123.
8. Hee Y.L., Kyeung H.C., Nam H.-D. // Ferroelectric. -1994. -**154**. -P. 143—148.
9. Evans H.T. // Acta Crystallogr. -1961. -**14**, № 10. -P. 1645—1654.
10. Белоус А.Г., Колодяжный Т.В., Янчевский О.З. // Укр. хим. журн. -1995. -**61**, № 8. -С. 86—89.
11. Belous A.G., V'yunov O.I., Kovalenko L.L. // Mat. Res. Bull. -2004. -**39**. -P. 297—308.
12. Heywang W. // J. Mater. Sci. -1971. № 6. -P. 1214—1226.
13. Dutta P.K., Alim M.A. // Jpn. J. Appl. Phys. -1996. -**35**, 12A. -P. 6145—6148.
14. Вьюнов О.И., Коваленко Л.Л., Белоус А.Г., Беляков В.Н. // Неорган. материалы. -2003. -**39**, № 2. -С. 245—252.
15. Wang D.Y., Umea K. // J. Amer. Ceram. Soc. -1990. -**73**, № 3. -P. 669—672.
16. Hari N., Padmini P., Kutty T. // J. Mater. Sci. -1997. -**8**. -P. 15—23.
17. Heywang W. // J. Amer. Ceram. Soc. -1964. -**47**, № 10. -P. 484—490.