

УДК 546.82'43'817/621.316.723.2:[621.316.825.2]

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $(1 - x)(\text{Ba}, \text{Y})\text{TiO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$ С ДОБАВКОЙ ЛЕГКОПЛАВКОГО СТЕКЛА СИСТЕМЫ $\text{B}_2\text{O}_3\text{—PbO—SiO}_2$

© 2011 г. Т. А. Плутенко, О. И. Выюнов, О. З. Янчевский, А. Г. Белоус

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины, Киев
e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

Поступила в редакцию 17.03.2011 г.

Изучены электрофизические свойства твердых растворов на основе $(1 - x)(\text{Ba}, \text{Y})\text{TiO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$ с различным содержанием легкоплавкого стекла. Материалы синтезированы методом твердофазных реакций. Спекание проведено на воздухе при 1100–1300°C. Материалы исследованы с помощью метода комплексного импеданса в широких частотном и температурном интервалах. Показано, что основной вклад в эффект положительного температурного коэффициента сопротивления материалов с различным содержанием легкоплавкого стекла вносят как граница зерна, так и приграничная область. С ростом концентрации стекла наблюдается повышение кратности изменения сопротивления и увеличение влияния приграничной зоны на эффект положительного температурного коэффициента сопротивления. Обнаружено, что при повышении концентрации стекла в материалах $(1 - x)(\text{Ba}, \text{Y})\text{TiO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$ величина потенциального барьера на границах зерен возрастает.

ВВЕДЕНИЕ

Материалы, проявляющие эффект позитивного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС), находят широкое применение в качестве датчиков температуры, ограничителей тока, переключателей и т.п. [1]. Эффект ПТКС проявляется в резком увеличении сопротивления материала в узком температурном диапазоне в области сегнетоэлектрического фазового перехода.

В титанате бария, легированном редкоземельными элементами, фазовый переход наблюдается при температуре Кюри (120°C) [2]. Для смещения области ПТКС в сторону высоких температур к титанату бария прибавляют титанат свинца [3]. При повышении концентрации свинца в $(1 - x)(\text{Ba}, \text{Y})\text{TiO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$ температура фазового перехода возрастает от 120 до 490°C при $x = 0$ и 1 соответственно [4]. Однако спекание свинецсодержащей керамики при высоких температурах приводит к образованию материалов с низкой плотностью, что связано с большими потерями свинца при спекании [5]. Кроме того, высокая летучесть свинца препятствует получению керамических образцов с высокой температурой фазового перехода.

С целью уменьшения летучести свинца авторы [6] проводили спекание образцов в свинецсодержащей атмосфере при добавлении в тигли порошка того же состава, что и спекаемая керамика. Другим методом, направленным на снижение потерь свинца при спекании, является введение стеклообразующих добавок [7, 8]. Авторами [8] установлено, что использование легкоплавкого стекла системы

$\text{B}_2\text{O}_3\text{—PbO—SiO}_2$ (BPS) позволяет получать плотную полупроводниковую керамику с содержанием PbTiO_3 до 60 мол. % за счет значительного снижения температуры спекания.

В то же время известно, что керамика с эффектом ПТКС характеризуется электрически неоднородной структурой зерен. В частности, ядро зерна, граница зерна и приграничный слой обладают различными электрофизическими свойствами. Однако данные о влиянии электрически неоднородной структуры зерна на эффект ПТКС в данной системе материалов, которые позволили бы управлять свойствами ПТКС керамики, отсутствуют.

Цель настоящей работы — исследование влияния различных областей зерна на эффект ПТКС в материалах $(1 - x)(\text{Ba}, \text{Y})\text{TiO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$ с разной концентрацией стекла.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения легкоплавкого стекла BPS оксиды B_2O_3 , PbO и SiO_2 квалификации “х.ч.” в определенном стехиометрическом соотношении сплавляли в платиновом тигле в интервале температур 800–1000°C. Горячий расплав выливали в холодную воду, дробили, измельчали и пропускали через сито до получения тонкодисперсного порошка. Порошок сушили при 150°C.

Полупроводниковые твердые растворы на основе титанатов бария-свинца синтезировали методом твердофазных реакций. В качестве исходных реагентов использовали BaCO_3 , TiO_2 , Y_2O_3 квалифика-

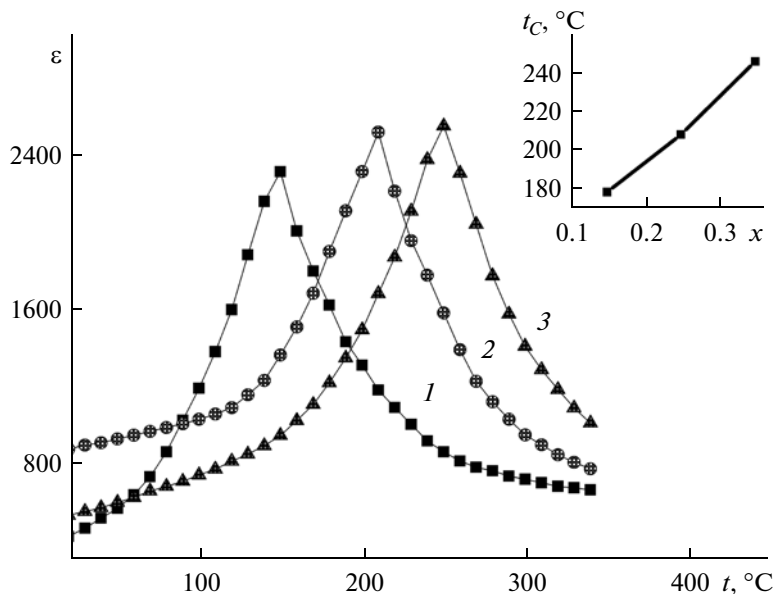


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамики $(1-x)(\text{Ba}, \text{Y})\text{TiO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$, где $x = 0.15$ (1), 0.25 (2), 0.35 (3), на частоте 100 кГц. На вставке — зависимость температуры Кюри керамики $(1-x)(\text{Ba}, \text{Y})\text{TiO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$ от x .

ции “ос.ч.” и PbTiO_3 “х.ч.”. Порошки перемешивали в течение 6–10 ч с добавлением бидистиллированной воды в шаровой мельнице. Далее проводили обжиг полученной шихты в течение 2 ч при 900–1100°C. Для получения керамики к обожженному порошку прибавляли 2–6 мас. % BPS, и проводили “мокрый” вибропомол с добавлением бидистиллированной воды (6–8 ч). В высушенную шихту с BPS вводили связующее вещество и прессовали таблетки диаметром 10 и высотой 3 мм. Спекание проводили на воздухе в интервале 1100–1300°C в течение 1 ч. Скорости нагрева и охлаждения составляли 150–400°C/ч. На поверхности полученных образцов наносили алюминиевые электроды путем вжигания алюминиевой пасты.

Температурную зависимость электрического сопротивления образцов измеряли при охлаждении в диапазоне температур от 600 до 20°C.

Данные импедансометрических исследований получали с помощью 1260 Impedance Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical) в диапазоне от 100 Гц до 1 МГц. Компоненты эквивалентной схемы идентифицировали с использованием программного обеспечения ZView (Scribner Associates).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости для образцов $(1-x)(\text{Ba}, \text{Y})\text{TiO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$ ($0.15 \leq x \leq 0.35$) на частоте 100 кГц приведены на рис. 1. По мере увеличения содержания свинца (x) температура максимума

на зависимости $\epsilon(T)$, которая соответствует фазовому переходу, повышается (вставка на рис. 1).

При введении в ПТКС-керамику на основе титаната бария-свинца добавки BPS повышается кратность изменения сопротивления в области ПТКС (рис. 2), которую определяли как отношение максимального удельного сопротивления ($\rho_{\max}$) к минимальному ($\rho_{\min}$). С ростом содержания стекла BPS наблюдается постепенное смещение температурного интервала ПТКС в сторону высоких температур и увеличение температуры Кюри. Такая зависимость вызвана уменьшением потерь свинца в образце при спекании, что может быть обусловлено как снижением температуры спекания, так и увеличением взаимодействия оксида свинца из добавки BPS с основным веществом.

Импедансометрические исследования эффекта ПТКС в $(1-x)(\text{Ba}, \text{Y})\text{TiO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 + \text{BPS}$ могут быть представлены четырьмя типами частотных кривых: комплексного импеданса (Z^*), комплексного адмитанса (Y^*), комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ^*), комплексного электрического модуля (M^*) [9, 10]. Комплексные величины связаны между собой:

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

Здесь ω — угловая частота, а C_0 — емкость пустой ячейки ($j = \sqrt{-1}$). Первоначальные результаты исследования материалов были получены в виде зависимостей $Z'' = f(Z')$. Для определения составных частей эквивалентной схемы данные импедансометрических исследований представлены в виде

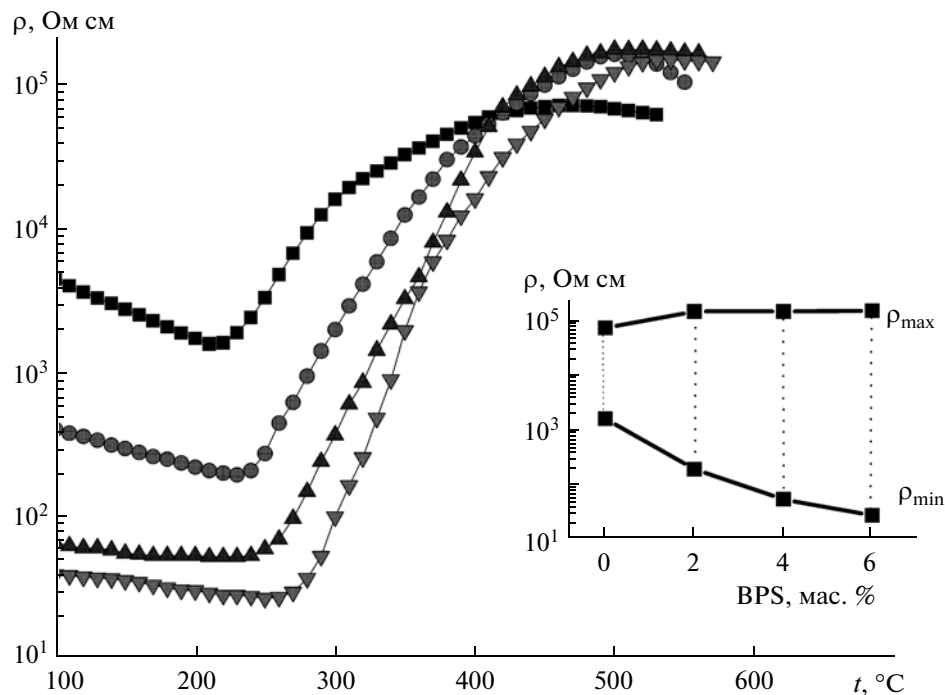


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления позисторной керамики $\text{Ba}_{0.745}\text{Y}_{0.005}\text{TiO}_3\text{—Pb}_{0.25}\text{TiO}_3 + \text{BPS}$ при содержании BPS 0 (1), 2 (2), 4 (3), 6 мас. % (4). На вставке — зависимости максимального и минимального значений удельного сопротивления керамики от содержания BPS.

частотных зависимостей мнимых частей комплексного импеданса Z'' и комплексного электрического модуля M'' (рис. 3). Известно, что частотные зависимости Z'' и M'' для параллельной RC -цепи описываются уравнениями [9–11]:

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

$$M'' = \frac{\varepsilon_0}{C} \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2}, \quad (2)$$

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

Из уравнений (1) и (2) следует:

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

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

$$M''_{\max} = \frac{\varepsilon_0}{2C}. \quad (5)$$

Уравнения (3)–(5) показывают, что при смещении пиков $Z''_{\max}$ и $M''_{\max}$ в зависимости от частоты наблюдается изменение как емкости, так и сопротивления RC -цепи эквивалентной электрической схемы. При этом $Z''_{\max}$ и $M''_{\max}$ находятся во взаимосвязи

$$M'' = \frac{\varepsilon_0}{C} \frac{Z''}{R}. \quad (6)$$

Был проведен анализ экспериментальных данных с использованием модели зерна ПТКС-керамики, предложенной авторами [11]. Согласно этой модели, ядро зерна обладает полупроводниковыми свойствами, тогда как у границ зерна проявляются диэлектрические свойства. Между этими двумя областями находится переходная область, в которой удельное сопротивление выше, чем в объеме зерна, но ниже, чем на границах зерен. Эти области керамики электрически неоднородны и могут быть представлены эквивалентной схемой, состоящей из трех параллельных RC -элементов, последовательно соединенных. В частности изменение в величинах и положениях максимумов $Z''(f)$ и $M''(f)$ определяется электрофизическими свойствами следующих областей зерна: границы зерен определяются значениями $Z''(f)$, переходная область определяется значениями $M''(f)$ в середине частотного диапазона, тогда как объем зерна определяется значениями $M''(f)$ при частотах более 10^6 Гц.

На рис. 3 представлены частотные зависимости Z'' и M'' образцов составов $\text{Ba}_{0.645}\text{Y}_{0.005}\text{TiO}_3\text{—Pb}_{0.35}\text{TiO}_3 + \text{BPS}$ (0 и 4 мас. %, BPS), исследованных при 450°C. Показано, что пики $Z''_{\max}$ и $M''_{\max}$ не совпадают по частоте, что свидетельствует о наличии нескольких областей зерна с разными электрофизическими свойствами. На кривой $Z''(f)$ наблюдается один

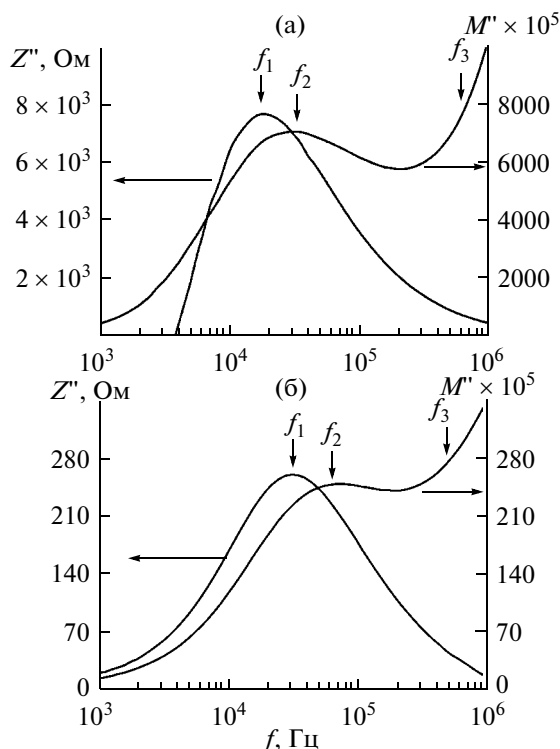


Рис. 3. Частотные зависимости Z'' и M'' керамики $\text{Ba}_{0.645}\text{Y}_{0.005}\text{TiO}_3\text{--Pb}_{0.35}\text{TiO}_3 + \text{BPS}$ при температуре 450°C и содержании BPS 0 (а), 4 мас. % (б).

пик (при 0 мас. % BPS — $\sim 1 \times 10^4$ Гц; при 4 мас. %, BPS — $\sim 3 \times 10^4$ Гц), а на кривой $M''(f)$ — два пика: один в области средних частот (при 0 мас. %, BPS — $\sim 3 \times 10^4$ Гц; при 4 мас. %, BPS — $\sim 7 \times 10^4$ Гц), а второй в высокочастотной ($> 10^6$ Гц) области.

Результаты анализа показали, что разделить свойства зерна, границы зерна и приграничного слоя можно только выше 220°C (рис. 4). Сопротивление ядра зерна мало изменяется в исследуемой

температурной области. В то же время сопротивление границы зерна и приграничного слоя проходит через максимум (рис. 4, кривые 2 и 3). Это указывает на то, что основной вклад в ПТКС-эффект исследуемых материалов вносят граница зерна и приграничный слой. При увеличении содержания BPS в керамике $(1-x)(\text{Ba}, \text{Y})\text{TiO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 + \text{BPS}$ наблюдается повышение сопротивления приграничного слоя (рис. 4а, 4б, кривые 2). При этом значение отношения максимальных сопротивлений границы зерна (R_b) и приграничного слоя (R_0) с ростом содержания BPS уменьшается (рис. 5).

При спекании керамики $(1-x)(\text{Ba}, \text{Y})\text{TiO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$ наблюдаются высокие потери свинца [8]. Приграничная область в этих материалах может быть представлена областью диффузии вакансий

свинца V_{Pb}'' от границы к ядру зерна. При этом часть вакансий свинца компенсируется ионами иттрия по реакции

$$V_{\text{Pb}}'' + 2Y_{\text{Ba}}' = 0.$$

При введении добавки сопротивление приграничного слоя приближается по значению к сопротивлению границы зерна (рис. 5), что свидетельствует об уменьшении различия электрофизических свойств между ними. Это может быть связано с уменьшением количества вакансий свинца в приграничной области при введении BPS. Таким образом, с ростом содержания BPS количество свободных электронов в ядре зерна возрастает, что подтверждается снижением величины ρ_{min} и увеличением кратности изменения сопротивления (вставка на рис. 2).

Для определения причины повышения кратности изменения сопротивления керамики $(1-x)(\text{Ba}, \text{Y})\text{TiO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 + \text{BPS}$ в области ПТКС от содержания BPS проведен расчет величины потенциального

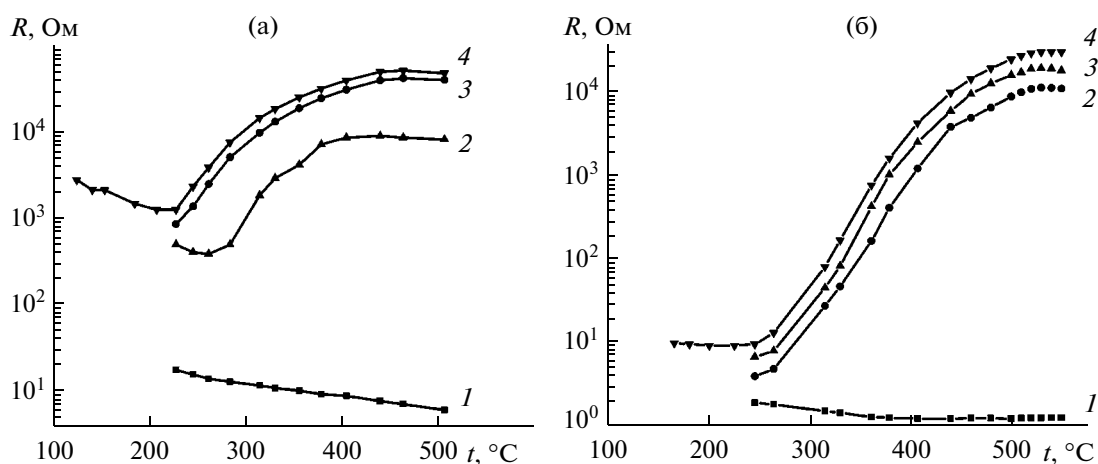


Рис. 4. Температурные зависимости сопротивления объема зерна (1), приграничного слоя (2), границы зерна (3) и полного сопротивления (4) керамики $\text{Ba}_{0.745}\text{Y}_{0.005}\text{TiO}_3\text{--Pb}_{0.25}\text{TiO}_3 + \text{BPS}$ при содержании BPS 0 (а), 6 мас. % (б).

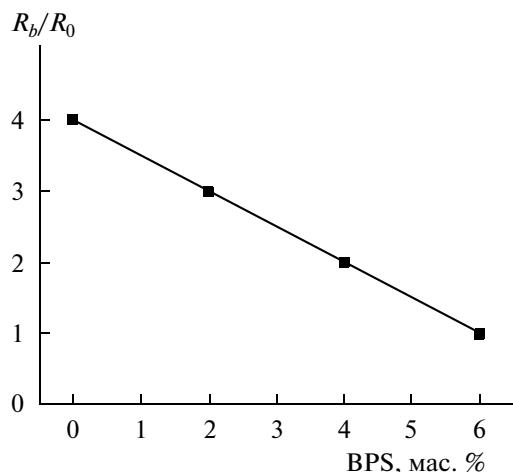


Рис. 5. Зависимость значения R_b/R_0 от содержания BPS в керамике $Ba_{0.745}Y_{0.005}TiO_3-Pb_{0.25}TiO_3 + BPS$ (R_b , R_0 — максимальные значения сопротивлений границы зерна и приграничного слоя).

барьера на границе зерен. На температурной зависимости удельного сопротивления, характерной для ПТКС-керамики, можно выделить три области [12]. В области *I* температурное изменение сопротивления подобно таковому для полупроводников, в области *III* — для диэлектриков, а в области *II* — проявляется эффект ПТКС. В области эффекта ПТКС изменение удельного сопротивления можно описать с помощью модели Хэйванга [2]. В соответствии с этой моделью на границах зерен существуют акцепторные уровни, приводящие к возникновению потенциального барьера.

Был проведен расчет величины потенциального барьера на границе зерен системы $(1-x)(Ba,Y)TiO_3-xPbTiO_3 + BPS$. Изменение сопротивления в области *I* описывается уравнением [2, 13]:

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

где ρ_0 — константа; E_a^I — энергия активации проводимости в области *I*, а в области *III* — уравнением [2, 13]:

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

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

Изменение сопротивления в области *II*, где проявляется эффект ПТКС, описывают уравнением [2]:

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

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 — поверхностная концентрация акцепторных состояний); $\epsilon_i(T)$ — значение диэлектрической проницаемости зерен, которая в сегнетоэлектриках изменяется по закону Кюри–Вейсса: $\epsilon_i(T) = \frac{C}{T - \Theta}$ (C — постоянная Кюри; T_C — температура Кюри (например, для титаната бария $C = 1.7 \times 10^5$ К; $\Theta = 383$ К [12])).

Из уравнений (1), (3) 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, приведенных в соответствии с уравнениями (7), (8), (11), указывают на то, что с повышением содержания BPS в области *I* значение ρ_0 уменьшается, а в области *III* значение ρ_0^d увеличивается, при этом значения энергий активации E_a^I и E_a^{III} снижаются (таблица).

На основании полученных данных с использованием уравнения (10) было рассчитано изменение величины потенциального барьера на границе зерен (Φ_0) ПТКС-керамики в зависимости от x . Расчет проводили для температурной области *II*, в которой наблюдается значительный рост сопротивления. С увеличением содержания BPS величина потенциального барьера повышается (рис. 6), что и объясняет повышение кратности изменения сопротивления в области ПТКС.

Влияние содержания BPS на свойства позисторной керамики

BPS, мас. %	ρ_0 , Ом см	E_a^I , эВ	$(n_D b^2) \times 10^{-8}$, см ⁻¹	ρ_0^d , кОм см	E_a^{III} , эВ
0	46.0	0.05	2.3	5.33	0.17
2	43.0	0.03	2.8	6.00	0.15
4	42.5	0.02	2.9	38.4	0.10
6	42.0	0.01	3.0	52.1	0.07

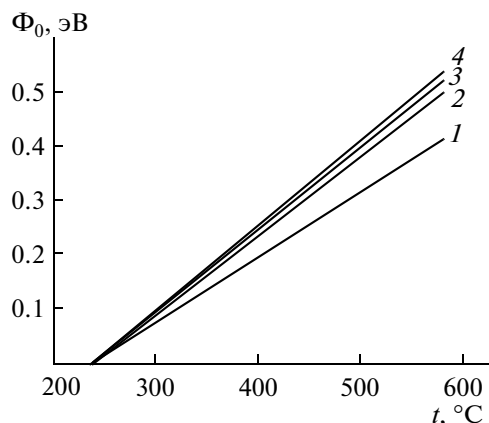


Рис. 6. Температурные зависимости величины потенциального барьера керамики $\text{Ba}_{0.745}\text{Y}_{0.005}\text{TiO}_3 - \text{Pb}_{0.25}\text{TiO}_3 + \text{BPS}\%$ (4) при содержании BPS 0 (1), 2 (2), 4 (3), 6 мас. % (4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования керамики $(1-x)(\text{Ba}, \text{Y})\text{TiO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$ с добавкой BPS в широком интервале частот и температур показали, что основной вклад в эффект ПТКС материалов с разным содержанием легкоплавкого стекла вносят как граница зерна, так и приграничная область.

Показано, что с ростом концентрации стекла наблюдается повышение кратности изменения сопротивления, температуры Кюри и увеличение влияния приграничной зоны на эффект ПТКС.

Обнаружено, что при повышении концентрации стекла в материалах $(1-x)(\text{Ba}, \text{Y})\text{TiO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$ величина потенциального барьера на границах зерен возрастает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Окадзаки К. Полупроводники на основе титаната бария. М.: Энергоиздат, 1982. 328 с.
2. Heywang W. Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate // J. Am. Ceram. Soc. 1964. V. 47. № 10. P. 484–490.
3. Веневцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 255 с.
4. Xing X., Deng J., Zhu Zh., Liu G. Solid Solution $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ and Its Thermal Expansion // J. Alloys Compd. 2003. V. 353. P. 1–4.
5. Мясоедов А.В., Сырцов С.Р. Положительный температурный коэффициент сопротивления в свинец-содержащей керамике титаната бария // ЖТФ. 1997. Т. 67. № 9. С. 126–127.
6. Chun-Hung L., Tseung-Juen T. Preparation and AC Electrical Response Analysis for $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ PTCR Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 1993. V. 76. № 3. P. 781–784.
7. Гольцов Ю.И., Шпак Л.А. Получение и свойства полупроводниковой керамики на основе титаната бария-свинца // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1990. Т. 26. № 11. С. 2418–2421.
8. Янчевский О.З., Вьюнов О.И., Белоус А.Г. Получение полупроводниковой керамики на основе титаната бария-свинца с использованием легкоплавких стекол и ее свойства // Неорг. материалы. 2003. Т. 39. № 6. С. 761–768.
9. 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.
10. 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.
11. Sinclair D.C., West A.R. Use of Succinic Acid to Test the Stability of PTCR Barium Titanate Ceramics under Reducing Conditions // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. № 1. P. 241–244.
12. Вьюнов О.И., Коваленко Л.Л., Белоус А.Г., Беляков В.Н. Распределение ионов марганца и его влияние на свойства позисторной керамики $(\text{Ba}, \text{Y})\text{TiO}_3$ // Неорг. материалы. 2003. Т. 39. № 2. С. 245–252.
13. Heywang W. Semiconducting Barium Titanate // J. Mater. Sci. 1971. № 6. P. 1214–1226.