

УДК 546.82'87'43'32/621.316.723.2:[621.316.825.2]

Т.А.Плутенко, О.И.Вьюнов, А.Г.Белоус

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКИСЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$** 

Твердые растворы системы  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  синтезированы методом твердофазных реакций. Спекание керамических образцов проведено в восстановительной атмосфере  $\text{N}_2/\text{H}_2$  с последующим окислением на воздухе. Исследовано влияние температуры окисления на эффект ПТКС керамических образцов системы  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ . С помощью метода электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии найдено распределение основных элементов керамики в объеме и на границе зерен. Установлено, что с увеличением температуры окисления керамики в интервале  $600-1000^\circ\text{C}$  значения величин минимального и максимального сопротивлений возрастают. Показано, что с увеличением температуры окисления твердых растворов  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  потенциальный барьер на границах зерен растет.

**ВВЕДЕНИЕ.** Материалы на основе сегнетоэлектрического титаната бария, обладающие эффектом положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС), широко применяются в качестве пьезоэлектрических преобразователей, датчиков температуры, саморегулируемых нагревателей и т.д. [1]. Титанат бария при комнатной температуре является сегнетоэлектриком с тетрагональной структурой перовскита. При температуре Кюри ( $T_C = 120^\circ\text{C}$ ) он переходит в кубическую параэлектрическую фазу. Для повышения температуры Кюри  $\text{BaTiO}_3$  обычно добавляют небольшое количество титаната свинца  $\text{PbTiO}_3$ . Однако свинецсодержащие материалы характеризуются высокой токсичностью и запрещены для использования в электронной технике [2]. Поэтому на сегодняшний день важным является синтез и исследование бессвинцовых материалов, характеризующихся высокой температурой сегнетоэлектрического перехода  $T_C$ . Одной из таких перспективных систем является твердый раствор  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  [3]. Было показано [4], что полупроводниковые свойства в системе  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  обусловлены частичным восстановлением ионов титана ( $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ ) при спекании керамики в восстановительной атмосфере. Отмечено, что при дополнительном отжиге керамики в воздушной атмосфере в системе возникает эффект ПТКС. Хейвангом предложена мо-

дель для описания эффекта ПТКС в полупроводниковом титанате бария [5]. Согласно данной модели, на границах зерен керамики находятся акцепторы электронов, состоящие из сорбированных атомов кислорода. Акцепторы захватывают электроны проводимости с образованием потенциального барьера на границах зерен, приводящего к появлению эффекта ПТКС. Исходя из сказанного выше можно сделать вывод, что ПТКС-эффект в твердых растворах на основе титаната бария чувствителен к режимам окисления керамики. В литературе ограничены данные о влиянии окисления на электрофизические свойства керамики в системе  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ .

Цель данной работы — синтез и исследование влияния температуры окисления в интервале  $600-1000^\circ\text{C}$  на ПТКС-эффект в твердых растворах  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ .

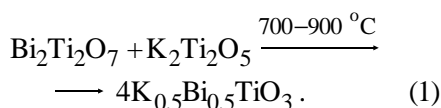
**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Синтез твердых растворов  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  проводили методом твердофазных реакций. В качестве исходных реагентов использовали  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  квалификации ос.ч. Порошки перемешивали в течение 4 ч в присутствии этанола в шаровой мельнице. Высушенные при  $100-120^\circ\text{C}$  порошки были просеяны через капроновое сито. Образцы обжигали в температурном интервале  $950-1000^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Обожженные порошки прессовали с использованием 10%-го поливинилово-

го спирта в таблетки (10 мм в диаметре и 2 мм толщиной) при давлении 150 МПа. Таблетки спекали в потоке смеси газов N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (99.5:0.5) в температурном диапазоне 1100—1200 °С с последующим окислением при охлаждении в интервале температур 600—1000 °С. Алюминиевые электроды наносили на поверхности образцов методом вжигания алюминиевой пасты. Скорости нагрева и охлаждения для всех образцов составляли 300 °С/ч.

Полученные фазы исследовали в интервале температур 20—1100 °С методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием DRON-4-07 (CuK<sub>α</sub>-излучение; 40 кВ, 20 мА). Дифрактограммы были получены в диапазоне 2Θ = 10 — 150° с размером шага Δ2Θ = 0.02 ° и временем съемки 10 с на точку. В качестве внешних стандартов использовали SiO<sub>2</sub> (для 2Θ) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NIST SRM 1976 (для интенсивности).

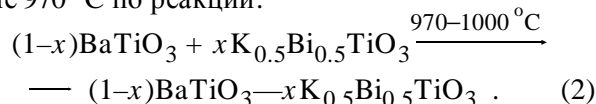
Температурная зависимость электрического сопротивления образцов измерена в диапазоне температур 20—400 °С. Данные импедансометрических исследований получены с помощью 1260 Impedance / Gain-phase Analyzer (Solartron Analytical) в диапазоне от 1 Гц до 1 МГц. Микроструктуру керамики исследовали, применяя сканирующий электронный микроскоп JSM 6510 JEOL (Япония) с системой энергодисперсионного рентгеновского анализа EDX JED-2201.

Методом рентгенофазового анализа показано, что образование однофазного продукта твердого раствора системы (1-x)BaTiO<sub>3</sub>-xK<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> происходит в температурном интервале 970—1000 °С. Нами было показано ранее, что промежуточными фазами при синтезе твердых растворов (1-x)BaTiO<sub>3</sub>-xK<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> являются полтитанаты BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>, Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, K<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [6]. В системе (1-x)BaTiO<sub>3</sub>-xK<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> при синтезе происходит параллельное образование титаната бария и титаната калия-висмута. Фаза K<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> формируется в температурном интервале 700—900 °С по реакции:

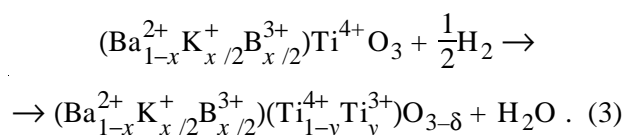


Образование конечного продукта твердого раствора (1-x)BaTiO<sub>3</sub>-

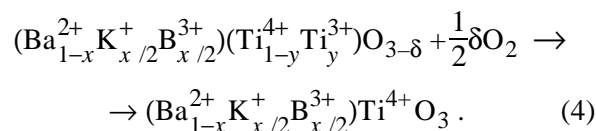
xK<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> происходит при температуре выше 970 °С по реакции:



Эффект ПТКС в данной системе материалов обусловлен наличием полупроводниковых свойств в объеме зерна и диэлектрических — на границе. Для придания полупроводниковых свойств проводят спекание материалов в восстановительной атмосфере. При этом происходит частичное восстановление титана и материал приобретает полупроводниковые свойства:



Для придания диэлектрических свойств на границах зерен проводят последующее окисление восстановленных образцов в атмосфере воздуха:



С помощью метода электронной микроскопии с применением энергодисперсионного анализа исследована поверхность керамических образцов системы (1-x)BaTiO<sub>3</sub>-xK<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> (рис. 1). Установлено, что с увеличением концентрации титаната калия-висмута размер зерен уменьшается. Карты распределения основных элементов показали отсутствие существенной разницы в концентрации их на границе и в объеме керамических зерен. В то время как для кислорода наблюдается увеличение его концентрации на

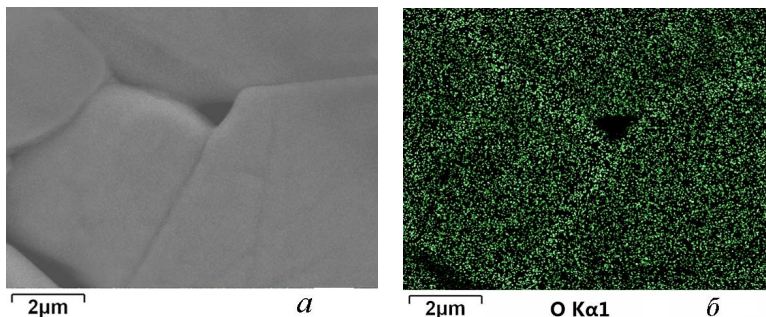


Рис. 1. Микрофотография (а) и карты распределения кислорода (б) керамического образца Ba<sub>0.9</sub>K<sub>0.05</sub>Bi<sub>0.05</sub>TiO<sub>3</sub>.

границах зерен, что подтверждается наличием более светлых областей на рис. 1, б. Такое распределение кислорода согласуется с предложенным механизмом образования эффекта ПТКС в данной системе материалов (уравнения (3), (4)).

На рис. 2 представлена температурная зависимость сопротивления для твердого раствора  $\text{Ba}_{0.9}\text{K}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{TiO}_3$ , окисленного при разных температурах в интервале 600—1000 °С. При окислении на воздухе кислород концентрируется на границах зерен керамики, образуя диэлектрическую оболочку зерна (уравнение (4)), что приводит к появлению потенциального барьера на

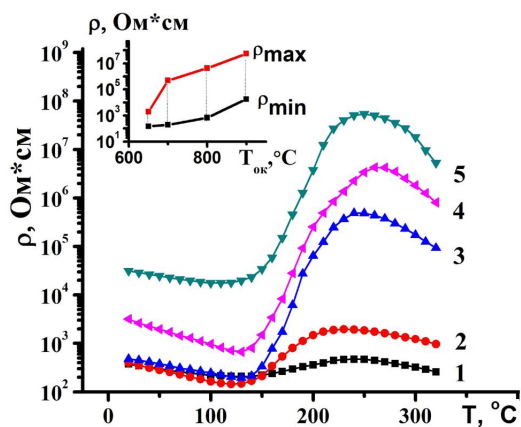


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления керамических образцов  $\text{Ba}_{0.9}\text{K}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{TiO}_3$ , окисленных при 600 (1); 650 (2); 700 (3); 900 (4) и 1000 °С (5). Вставка: зависимость максимальных  $\rho_{\max}$  и минимальных  $\rho_{\min}$  значений сопротивления от температуры окисления.

границах зерен. Установлено, что удельное сопротивление возрастает с увеличением температуры окисления керамики. Показано, что минимальное значение соотношения  $\rho_{\max}/\rho_{\min}$  характерно для керамики, окисленной при 600 °С. На рис. 2 видно, что наибольшая величина  $\rho_{\max}/\rho_{\min}$  при наименьшем начальном сопротивлении наблюдается у материалов, окисленных при 700 °С. Увеличение сопротивления с ростом температуры окисления объясняется увеличением плотности акцепторных состояний кислорода на границе зерен.

С использованием модели Хэйванга проведен расчет потенциального барьера на границах зерен ( $\Phi_0$ ) по методике [5, 7]. На рис. 3 приведено изменение величины потенциального барье-

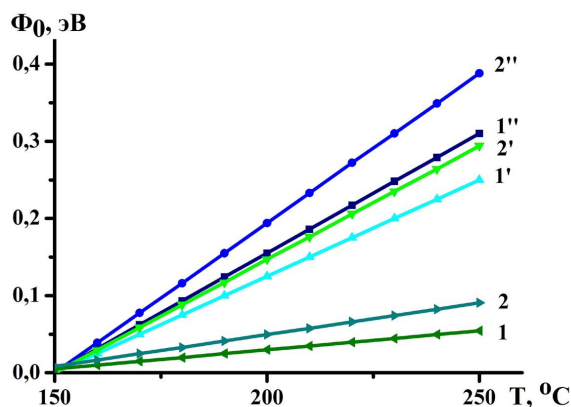


Рис. 3. Температурная зависимость величины потенциального барьера керамики  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  ( $x = 0.1$  (1), 0.2 (2)), окисленной при 600 (1, 2); 700 (1', 2') и 900 °С (1'', 2'').

ра на границе зерен ПТКС-керамики, окисленной при различных температурах, в зависимости от содержания калий-висмут титаната. С увеличением концентрации калий-висмут титаната и температуры окисления величина потенциального барьера повышается (рис. 3), что является причиной роста удельного сопротивления керамики (рис. 2). Такую зависимость можно объяснить увеличением количества сорбированного кислорода на границах зерен и, как следствие, увеличением толщины окисленного диэлектрического слоя на поверхности зерен с ростом температуры окисления.

**ВЫВОДЫ.** Таким образом, проведенные исследования показали, что эффект ПТКС в системе твердых растворов  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  образуется за счет полупроводникового ядра и окисленного диэлектрического слоя на границе керамических зерен. Обнаружено, что с увеличением температуры окисления в интервале 600—1000 °С удельное сопротивление материалов возрастает. Было определено, что величина потенциальных барьеров на границах зерен увеличивается с повышением температуры окисления, что связано с увеличением толщины окисленного слоя на поверхности зерен. Показано, что оптимальное соотношение  $\rho_{\max}/\rho_{\min}$  наблюдается у материалов, окисленных при температуре 700 °С.

**РЕЗЮМЕ.** Тверді розчини системи  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$  синтезовано методом твердофазних реакцій. Спінання керамічних зразків проведено у від-

новній атмосфері  $N_2/H_2$  з наступним окисненням на повітрі. Досліджено вплив температури окиснення на ефект ПТКО керамічних зразків системи  $(1-x)BaTiO_3-x(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ . За допомогою методів електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії знайдено розподіл основних елементів кераміки в ядрі та на границі зерен. Встановлено, що зі збільшенням температури окиснення кераміки в інтервалі 600–1000 °С значення величин мінімального та максимального опорів зростає. Показано, що із збільшенням температури окиснення твердих розчинів  $(1-x)BaTiO_3-x(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$  потенційний бар'єр на границях зерен зростає.

**SUMMARY.** Solid solutions of  $(1-x)BaTiO_3-x(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$  system were synthesized by solid state reaction technique. Sintering of ceramic samples were carried out in a reducing atmosphere of  $N_2/H_2$  with subsequent oxidation in air. The influence of oxidation temperature on PTCR effect in ceramic samples of  $(1-x)BaTiO_3-x(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$  was investigated. The electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy show the distribution of the main elements of ceramics in bulk and at the grain boundary. It was found that with

increasing in oxidation temperature in the range of 600–1000 °С the values of the minimum and maximum resistance of ceramics increase. It was shown that with increasing in oxidation temperature of  $(1-x)BaTiO_3-x(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$  potential barrier at the grain boundaries increases.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Okazaki K.* Ceramic Engineering for Dielectrics. - Tokyo: Gakken-Sha Publ. Co., 1983.
2. *Directive 2002/95/EC* of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official J. Europ. Union. -2003. -**L 37**. -P. 19–23.
3. *Leng S., Li G., Zheng L. et al.* // J. Amer. Ceram. Soc. -2009. -**92**, № 11. -P. 2772–2775.
4. *Xiang P.H., Harinaka H., Takeda H. et al.* // J. Appl. Phys. -2008. -**104**, № 9. -P. 094108.
5. *Heywang W.* // J. Amer. Ceram. Soc. -1964. -**47**. -P. 484–490.
6. *Плутенко Т.А., Вьюнов О.И., Белоус А.Г.* // Укр. хим. журн. -2011. -**77**, № 11 -P. 20–24.
7. *Heywang W.* // Solid-State Electronics. -1961. -**3**, № 1. -P. 51–58.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 10.12.2012