

УДК 546.824:538.935

Н.В. Богомазова, ст. преподаватель; А.М. Тарасюк, студент;
Л.А. Башкиров, профессор

ВЛИЯНИЕ МАНГАНИТОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЗИСТОРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ

Structure, temperature dependence of electroresistance and dielectric of permittivity PTC of ceramics on a basis barium titanate with the additive $\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{0,28}\text{Pb}_{0,12}\text{MnO}_3$ is investigated. The applicability of various models used in chemistry of a solid state for the description of a nature PTC of effect is considered.

Позисторный эффект, или эффект аномального положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС), в полупроводниковых материалах на основе титаната бария в течение нескольких десятилетий является объектом активных исследований ученых, а также используется для создания эффективных электронных устройств. К настоящему времени достаточно широко исследовано влияние различных оксидов в BaTiO_3 на позисторный эффект в последнем, а также предложен целый ряд моделей, объясняющих возникновение участка с ПТКС на температурных зависимостях электросопротивления указанных материалов [1]. Эти модели выдвигают доминирующим фактором либо объемные свойства кристаллитов (например, гетеровалентное замещение ионов бария с последующей модификацией процессов электропереноса или значительная спонтанная поляризация, обуславливающая полевую ионизацию донорных собственных дефектов нестехиометрического титаната бария), либо особенности явлений электропереноса на границе зерен с учетом специфики энергетической структуры межзеренной границы в полупроводниковой керамике. В литературе приводятся различные результаты, коррелирующие как с одной, так и с другой моделью.

Целью наших исследований было изучение электрофизических свойств (в особенности наличие позисторного эффекта) полупроводниковой керамики на основе BaTiO_3 при введении оксидных добавок сложного состава с целью создания изоструктурных материалов переменного состава с изменяющимися по известному закону свойствами. Кроме того, представляла интерес оценка возможного механизма реализации позисторного эффекта в полученных материалах.

Экспериментальные результаты.

В данной работе образцы для экспериментов представляли собой керамику на основе титаната бария (от 99 до 99,9 ат.%) с добавлением частично замещенного манганита ниодима состава $\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{0,28}\text{Pb}_{0,12}\text{MnO}_3$ (в дальнейшем М1) в количестве от 1 до 0,1 ат.%. Кроме того, для проведения сравнительных экспериментов по оценке индивидуального вклада отдельных оксидных компонентов в получаемые результаты исследовалась керамика, легированная отдельными компонентами сложного манганита (например, Nd_2O_3 , MnO_2 , манганитом состава $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (в дальнейшем М)). Образцы изготавливались по традиционной керамической технологии с длительным перемешиванием, промежуточным отжигом и перетиранием с целью наиболее полного протекания твердофазных процессов в получаемых объектах. Температура предварительного отжига составляла 1100 °С (3 ч), а окончательного – 1300 °С (1 ч).

Исследования структуры образцов проводились с использованием рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН 3 в излучении CuK_α . Электрофизические свойства

ва полученных образцов исследовались с помощью температурных зависимостей электросопротивления (ρ) и диэлектрической проницаемости (ϵ) в диапазоне температур 15–550 °С.

Все полученные керамические образцы, включая исходный нелегированный титанат бария, имели зелено-коричневый оттенок различной степени, что часто считают качественным признаком наличия полупроводниковых свойств керамики на основе титаната бария и связывают с присутствием частично восстановленных ионов титана, ответственных за электронный тип проводимости полупроводника. По данным рентгенофазового анализа, образцы однофазны и характеризуются структурой типа перовскит с некоторыми отклонениями параметров кристаллической решетки от чистого BaTiO_3 . Как видно из представленных результатов обработки рентгенограмм (табл.1), при введении в титанат бария 0.1 ат.% $\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{0,28}\text{Pb}_{0,12}\text{MnO}_3$ происходит наиболее значительное увеличение параметров решетки и степени ее искажения, обусловленного движением узельных ионов вдоль оси z.

Таблица 1

Параметры кристаллической структуры титаната бария, легированного $\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{0,28}\text{Pb}_{0,12}\text{MnO}_3(\text{M1})$

Состав	Параметры решетки, А		
	a	c	c/a
BaTiO_3	3,994	4,038	1,0110
$\text{BaTiO}_3+0.1\% \text{ M1}$	4,0125	4,1735	1,0373
$\text{BaTiO}_3+0.2\% \text{ M1}$	3,9982	4,0850	1,01217
$\text{BaTiO}_3+0.8\% \text{ M1}$	4,0047	4,1344	1,0324

Полученные зависимости удельного электросопротивления образцов от температуры имеют схожий характер для всех изученных составов и представлены на примере состава $\text{BaTiO}_3+0.1\% \text{ M1}$ (рис.1). Они содержат два экстремума: минимум при температурах порядка 120 °С и максимум, положение которого зависит от природы и количества легирующего компонента. Таким образом, первое (низкотемпературное) изменение знака (с «-» на «+») температурного коэффициента электросопротивления (ТКС) для всех образцов происходило при температуре, которая совпадает с температурой полиморфного перехода перовскитной структуры титаната бария из гексагональной в кубическую сингонию. Выше 120 °С все кривые содержат участок с ПТКС. Температура второго (высокотемпературного) изменения знака ТКС (с «+» на «-») существенно отличалась у различных образцов (от 215 °С до 480 °С).

В качестве количественных показателей температурных зависимостей электросопротивления анализировались значения сопротивления в максимуме кривой ($\rho_{\text{макс}}$), температуры перехода позистор – полупроводник ($T_{\text{пп}}$), энергии активации носителей на участках с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (ОТКС) (ΔE_1 для низкотемпературного (до 120 °С) и ΔE_2 для высокотемпературного (выше $T_{\text{пп}}$) участков), величины позисторного эффекта (dp/dT), которые представлены в табл. 2.

В наших экспериментах подтверждены литературные данные [1] о существенном влиянии именно незначительных количеств (до 0.1 ат.%) легирующих добавок на электрофизические свойства титаната бария. При более высоком содержании лигатуры, согласно экспериментам, уменьшаются значения $\rho_{\text{макс}}$ и dp/dT .

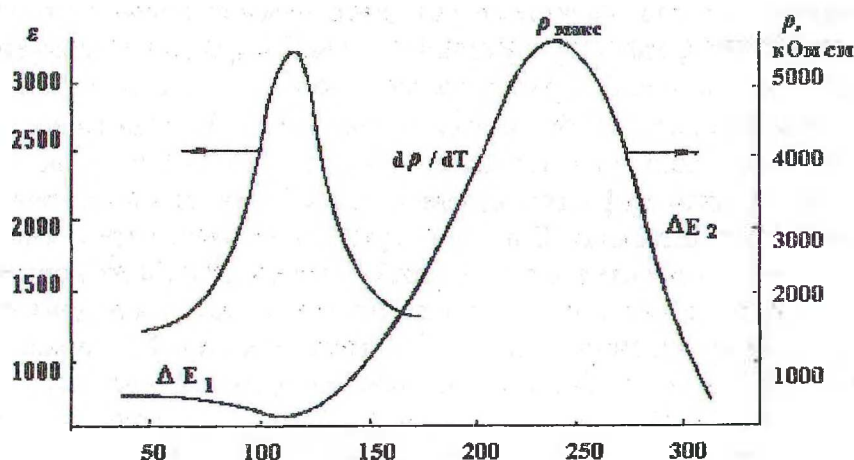


Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления и относительной диэлектрической проницаемости титаната бария, легированного $\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{0,28}\text{Pb}_{0,12}\text{MnO}_3$

Наиболее значительный позисторный эффект, равный $200 \text{ кОм}\cdot\text{см}/^\circ\text{C}$, обнаружен в образце состава $\text{BaTiO}_3+0.1\% \text{ M1}$, что в нашем случае в 32 раза больше, чем в нелегированном BaTiO_3 . Концентрационные зависимости $\rho_{\text{макс}}$, $T_{\text{пп}}$, dp/dT для образцов состава $\text{BaTiO}_3+x\text{M1}$ характеризуются немонотонностями, которые хорошо согласуются между собой. Так, керамика с наибольшим позисторным эффектом имеет наиболее низкую температуру перехода позистор–полупроводник и наоборот. Интересно, что вместе с тем ΔE_1 монотонно уменьшается при увеличении содержания M1 в титанате бария, а ΔE_2 зависит от концентрации M1 подобно $\rho_{\text{макс}}$, $T_{\text{пп}}$, dp/dT (кроме состава $\text{BaTiO}_3+0.5\% \text{ M1}$).

Таблица 2

Параметры процессов электропереноса незначительно легированного титаната бария

Состав	$\rho_{\text{макс}}$, кОм·см	$T_{\text{пп}}$, °C	dp/dT , кОм·см/°C	ΔE_1 , эВ	ΔE_2 , эВ
BaTiO_3	611	239	6.3	0.205	0.338
$\text{BaTiO}_3+0.1\% \text{ MnO}_2$	448	215	3.1	0.131	-
$\text{BaTiO}_3+0.1\% \text{ Nd}_2\text{O}_3$	285	248	98.3	0.086	-
$\text{BaTiO}_3+0.1\% \text{ M}$	1060	255	10.4	0.378	-
$\text{BaTiO}_3+0.1\% \text{ M1}$	5563	243	200	0.338	0.431
$\text{BaTiO}_3+0.2\% \text{ M1}$	291	345	1.5	0.316	0.646
$\text{BaTiO}_3+0.5\% \text{ M1}$	79	480	0.3	0.256	0.239
$\text{BaTiO}_3+0.8\% \text{ M1}$	252	432	0.5	0.252	0.359
$\text{BaTiO}_3+1\% \text{ M1}$	338	412	0.9	0.251	0.402

Были исследованы также температурные зависимости диэлектрической проницаемости полученных образцов. Все кривые имели экстремум (максимум), характерный для сегнетоэлектриков в области температур около 120°C (рис. 1). Наиболее выраженным сегнетоэлектрическим эффектом характеризовались образцы состава $\text{BaTiO}_3+0.2\% \text{ M1}$. Для них максимальное значение ϵ составило 6500, что в 2 раза больше, чем для нелегированного титаната бария.

Обсуждение результатов.

По нашему мнению, низкотемпературный участок температурных зависимостей электросопротивления, характеризующийся ОТКС, обусловлен термогенерацией носителей заряда в объеме зерна поликристаллического титаната бария с участием примесных электронных уровней, глубина залегания которых ΔE_1 монотонно уменьшается при увеличении содержания М1 в титанате бария. Следующий участок с ПТКС отражает названное позисторным эффектом явление, характерное для полупроводниковой керамики на основе титаната бария. В общем случае оно может быть связано либо с уменьшением подвижности носителей заряда, либо с уменьшением их концентрации в определенном интервале температур. Первая причина кажется нам недоминирующей по нескольким соображениям. Во-первых, подвижность носителей, вообще говоря, действительно уменьшается при увеличении температуры за счет усиления электрон-фононного взаимодействия, но монотонно и несильно. С другой стороны, возможно изменение подвижности носителей в результате полиморфного перехода, но резким скачком, слабо зависящим от незначительных количеств лигатуры. В нашем случае участок с ПТКС сильно отличается крутизной для различных образцов и скорее обусловлен уменьшением концентрации носителей заряда, например, в результате явления локализации носителей на некоторых центрах (ловушках захвата), активированных либо образующихся в кубической структуре в отличие от гексагональной. В таком случае наличие второго участка полупроводниковой проводимости на зависимостях может быть связано с термостимулированной делокализацией носителей заряда с ловушек и релаксацией электросопротивления к начальному уровню. Как видно из представленных данных (табл. 2), центры локализации образуют более глубокие примесные уровни, что обуславливает более высокие температуры их ионизации ($\Delta E_1 < \Delta E_2$).

Сопоставление данных по изучению температурных зависимостей электросопротивления и диэлектрической проницаемости, а именно наличие общего экстремума в области температур 120 °С и отдельного максимума на зависимостях электросопротивления, позволяет предположить различную природу явлений, ответственных за экстремумы. По нашему мнению, полученные результаты неплохо коррелируют с теоретической моделью Хейванга–Джонкера [1], которая поясняет природу позисторного эффекта явлениями, происходящими на границах зерен (доменов) в поликристаллических материалах. Согласно этой модели, максимуму температурной зависимости ϵ соответствует минимум температурной зависимости ρ , что в нашем случае наблюдается при температуре 120 °С (рис. 1).

Хейванг рассматривает границу раздела между двумя кристаллитами полупроводникового материала, имеющую некоторое число поверхностных состояний, удерживающих носители заряда из объема зерна. Это приводит к образованию области пространственного заряда в приграничном слое, искривлению энергетических зон и возникновению потенциального барьера (ϕ) на границе зерна. В этом случае вклад в процессы электропереноса по материалу вносят те носители, которые преодолели потенциальный барьер, например, за счет тепловой энергии. Суммарная электропроводность материала (σ) зависит от объемной (σ_V) и граничной составляющих согласно выражению $\sigma = \sigma_V \exp(-e\phi/kT)$.

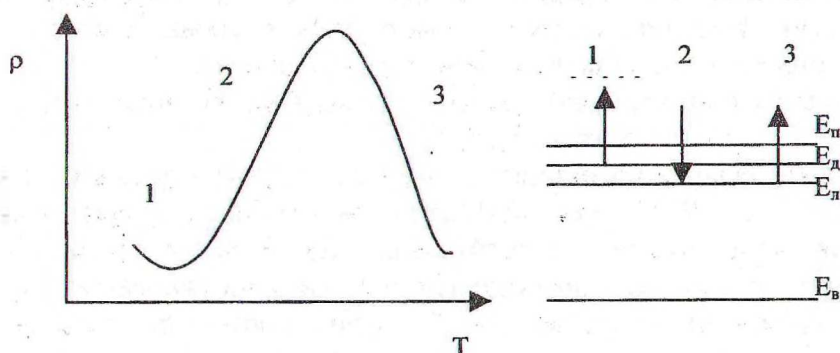


Рис. 2. Схема термостимулированных электронных переходов в позисторной керамике титаната бария между зоной проводимости (E_p), примесными донорными (E_d) и акцепторными (E_n) уровнями и валентной зоной (E_v)

В расчетах Хейванг предполагал, что $\sigma_v = \text{const}$. Такое допущение кажется оправданным для наших систем при температурах выше 120°C , то есть после первого участка с ОТКС, на котором происходит генерация носителей заряда в объеме зерна. Тогда проводимость материала в основном определяется экспоненциальным членом уравнения. В модели Хейванга с использованием уравнения Пуассона для величины потенциального барьера получено выражение $\phi = enb^2/\epsilon\epsilon_0$, связывающее концентрацию носителей заряда (n), толщину области пространственного заряда (b) и относительную диэлектрическую проницаемость материала. Наличие обратной зависимости между высотой потенциального барьера (a значит, проводимостью) и диэлектрической проницаемостью отмечено в наших экспериментах на участке с ПТКС (рис.1), что дает основание интерпретировать явления, ответственные за этот участок, в терминах образования поверхностных центров локализации (ловушек захвата) носителей заряда на границе зерна.

Джонкер дополняет модель Хейванга с учетом доменной структуры материала, что вполне уместно для образцов, обладающих сегнетоэлектрическим эффектом, как в нашем случае. Согласно представлениям Джонкера, в области температуры сегнетоэлектрического эффекта в результате полиморфного превращения полярной фазы в неполярную исчезает доменная структура материала и нарушается компенсация поверхностных зарядов на границах зерен, что затрудняет процессы электропереноса в материале. Джонкер также указывает, что поверхностные заряженные состояния могут быть образованы сверхстехиометрическим кислородом, адсорбированным на границах зерен при термообработке в кислородсодержащей газовой среде при температурах порядка 1000°C .

Выводы.

Полученные данные с привлечением представлений модели Хейванга–Джонкера позволяют предположить, что при увеличении температуры от комнатной до 500°C в полупроводниковом титанате бария, легированном незначительными количествами частично замещенного манганита ниодима, происходят следующие процессы (рис. 2):

1) генерация носителей заряда в объеме зерен полупроводника с участием донорных примесных уровней;

2) локализация носителей заряда на поверхностных акцепторных центрах, в качестве которых могут выступать сверхстехиометрические атомы кислорода, адсорбирующиеся на границах зерен поликристаллического материала;

3) делокализация (регенерация) носителей заряда на границах зерен с участием поверхностных состояний (ловушек захвата).

Наиболее значительный позисторный эффект среди исследованных систем обнаружил образец состава $\text{BaTiO}_3 + 0.1\% \text{Nd}_{0.6} \text{Sr}_{0.28} \text{Pb}_{0.12} \text{MnO}_3$, что свидетельствует об эффективности введения именно незначительных (до 0.1%) количеств замещенных манганитов указанного состава в позисторную керамику на основе титаната бария. К сожалению, на данном этапе исследований трудно прояснить природу и степень влияния компонентов легирующего манганита на обнаруженные эффекты (позисторный и сегнетоэлектрический) в условиях гетеровалентных (Nd^{+3} , Mn^{+3}) и изовалентных (Sr^{+2} , Pb^{+2}) изоморфных превращений, реализующихся в перовскитной структуре титаната бария при введении лигатуры. Вероятно, отмеченные результаты связаны с дифференцированным влиянием замещающих ионов (Nd^{+3} , Mn^{+3} , Sr^{+2} , Pb^{+2}) на параметры ловушек захвата (глубину залегания, время релаксации). Кроме того, как показывают более поздние исследования ученых, возможно, не последнюю роль все-таки играет объем зерна [2] или его подповерхностные области при наличии в них глубоких акцепторных уровней [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Полупроводники на основе титаната бария / Под ред. К.Окадзаки. – М.: Энергоиздат, 1982.–327 с.
2. Gillot C., Michenance J.P., Baukens J. etc. Microscopic origin of the PTC effect in niobium-doped barium titanate // J. Amer. Ceram. Soc. – 1997. – V.80, No 4. – P.1043–1046.
3. Hary N.S., Padmini P., Kutty T.R. Complex impedance analyses of n-BaTiO₃ ceramics showing positive temperature coefficient of resistance // J. Mater. Sci. Electron.– 1998. – V.8, No 1. – P.15–22.

УДК 621.357.7

Н.Л. Смоляг; доцент; И.М. Жарский, профессор

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ИЗ СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АССИМЕТРИЧНОГО ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

The process of iron coatings electrodeposition with using assymetric AC is studied. It is established that by changing of the composition of the solution and the anode/cathode correlation it can operate by quality of produced coatings. The microhardness of produced coatings and it is dependence from electrolysis current conditions is determined.

Одним из методов восстановления изношенных металлических поверхностей является электрохимическое нанесение железных покрытий. Возможность практически полной автоматизации процесса, получение с высокой точностью покрытий требуемой толщины с минимизацией затрат на последующую механическую обработку поверхности, исключение термического воздействия на основу, регенерируемость растворов и