

обусловлено, в первую очередь, стехиометрическим распределением кислорода и связанными с ним межзеренными барьерами.

УДК 621.315

Л.В. Васильева, В.Г. Зарапин, В.Г. Лугин,
Л.А. Башкиров, И.М. Жарский
(БГТУ, г. Минск)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОССТАНОВЛЕННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ

Полупроводниковый титанат бария можно получить двумя способами: либо с помощью метода управления валентностью, либо обработкой в восстановительной среде. Для получения полупроводниковой керамики титаната бария в атмосфере воздуха необходимы высокочистые исходные компоненты. При использовании реагентов чистотой ~98%, из которых синтезируют типичные диэлектрики, применяют восстановление в инертных газах и вакууме, а также другие методы восстановления.

Целью данной работы являлось исследование физико-химических свойств керамических полупроводников на основе титаната бария, допированного марганцем, а также составов, где в качестве замещающего барий элемента использовался стронций.

Исследования электрофизических свойств керамики $\text{Ba}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{TiO}_3$, полученной спеканием на воздухе при 1350°C и восстановленной в вакууме при 1500°C в течение от 1 до 5 минут, выявили у всех образцов ярко выраженные полупроводниковые свойства, т.е. температурная зависимость удельной электропроводности нормализуется Аррениусовской функцией, причем в зависимости от времени восстановления энергия активации проводимости изменяется от 0,04 эВ до 0,2 эВ. Что же касается кристаллической структуры восстановленных образцов, то параметры элементарной ячейки a и c имеют меньшие значения, чем приведенные в картотеке JCPDS, причем указанное уменьшение является как следствием термообработки в вакууме, так и влиянием легирующего компонента на кристаллическую структуру материала. Образцы $\text{Ba}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{TiO}_3$ имеют еще меньшие значения параметров элементарной ячейки, более того, различие между a и c становится мало ощутимым - менее 0,5%.

Из литературных источников известно, что марганец как легирующий компонент приводит к значительному снижению удельной электропроводности титаната бария. Это подтверждается и нашими исследованиями: керамика титаната бария, легированная марганцем в

количестве ~1% и восстановленная в вакууме, имеет удельное сопротивление на 1-3 порядка выше, чем состав, содержащий 0,5% марганца. Тем не менее практически у всех образцов, содержащих марганец в количестве 1% и полученных вышеуказанным методом, наблюдается температурная зависимость удельной электропроводности, подчиняющаяся уравнению Аррениуса. Время обработки в вакууме в интервале от 1 до 5 минут приводит к похожему, как и в случае состава с 0,5% Mn, значениям энергии активации.

Допирование марганцем керамики титаната бария приводит к снижению точки Кюри примерно на 20 градусов, при этом положение точки Кюри зависит от времени обработки в вакууме.

Поскольку одним из наиболее интересных свойств полупроводниковой сегнетокерамики на основе титаната бария является позисторный эффект, т.е. резкое снижение электропроводности в области точки Кюри, то для придания таких свойств восстановленные в вакууме образцы подвергались окислительному отжигу на воздухе при 900°C. Установлено, что образцы, подвергнутые либо кратковременному, либо продолжительному (1 и 5 минут соответственно) восстановлению приобретают позисторные свойства, остальные образцы сохраняют ОТКС. Керамика титаната бария, содержащая 1% марганца, после отжига на воздухе приобретает крайне высокое удельное сопротивление (10^7 и более).

Полупроводниковый титанат бария является нелинейным полупроводником, т.е. ВАХ такой керамики является нелинейным, что связано с наличием межзеренных барьеров, а также с температурной аномалией электропроводности и, исходя из литературных данных, подчиняется уравнению Френкеля. Нами установлено, что для позисторных образцов, полученных вышеуказанным методом, зависимость тока от напряжения является степенной функцией с показателем степени 1,375, а при напряженности поля менее 100 В/м ВАХ является омическим. Таким образом, нелинейные свойства полупроводникового титаната бария, полученного данным методом, описываются моделью диэлектрического диода Мотта-Герни.

При изовалентном замещении бария стронцием в керамике титаната бария происходит смещение точки фазового перехода в область более низких температур; внедрение 10% стронция в подрешетку бария приводит к тому, что точка Кюри приходится на 78-80°C (в зависимости от времени вакуумной обработки).

Аналогично, как и титанат бария, допированный марганцем, титанат бария, содержащий 10% стронция и 1% марганца ($Ba_{0,89}Sr_{0,1}Mn_{0,01}TiO_3$), восстановленный в вакууме, приобретает полупроводниковые свойства,

зависящие от времени вакуумной обработки, причем у данного состава на температурной зависимости электропроводности имеется два участка с энергией активации 0,04 эВ и 0,2 эВ.

При применении окислительного отжига состав $Ba_{0,89}Sr_{0,1}Mn_{0,01}TiO_3$, обработанный в вакууме в течение 8 минут, приобретает позисторные свойства, а электропроводность менее восстановленных образцов становится очень низкой.

Анализ величины предэкспоненциального множителя позволяет сделать оценку величины подвижности носителей заряда, порядок которой составляет 10^{-4} - 10^{-5} см²/В×с, что может предполагать прыжковый механизм проводимости.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в результате кратковременного вакуумного отжига диэлектрическая керамика на основе титаната бария приобретает полупроводниковые свойства, а после дополнительного окислительного отжига на воздухе - позисторные.

УДК 541.13+ 536.413

А.И. Клындок, Г.С. Петров,
Л.А. Башкиров, Е.А. Чижова

(БГУ, г. Минск)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ФАЗ СО СТРУКТУРОЙ $YBaCuFeO_5$

Соединение $YBaCuFeO_5$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии. Пространственная группа симметрии $P4mm$, $a = 0.3867$, $c = 0.7656$ нм, $z = 1$. Структура соединения образована двойными слоями $[CuFeO_5]$ соединенных вершинами четырехугольных пирамид CuO_5 (FeO_5), перпендикулярными оси c . Ионы бария находятся внутри двойных слоев, ионы иттрия расположены между двойными слоями и связывают их между собой. Температура антиферромагнитного упорядочения в $YBaCuFeO_5$ составляет 460 К [1]. Однако физико-химические данные для этого соединения в литературе отсутствуют.

Нами были исследованы термическое расширение, электропроводность (σ), диэлектрическая проницаемость (ϵ) и тангенс угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) фазы $YBaCuFeO_5$ (I), а также фазы $YbBaCuFeO_5$ (II) и некоторых твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_5$ (III) на воздухе в интервале температур 293-1123 К.

Методика эксперимента. Образцы были синтезированы керамическим методом из Y_2O_3 (ИТО-ЛЮМ7), Yb_2O_3 (И60-Е), Fe_2O_3 (осч 2-4), CuO (осч-9-2) NiO (осч10-2) и $BaCO_3$ (ч) на воздухе в течение 40-50