

В спектре номинально чистых кристаллов ниобата лития конгруэнтного ( $R = 0,946$ ) и стехиометрического ( $R = 1$ ) составов, а также в спектре кристаллов конгруэнтного состава, легированных сравнительно малыми количествами ионов с  $1 < z \leq 3$  ( $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ), в области мостиковых валентных колебаний наблюдается только одна линия. В спектре кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава, легированных сравнительно большими количествами этих же примесных ионов (в нашем случае  $Er$ ), в области валентных мостиковых колебаний атомов кислорода отчетливо наблюдаются две линии с частотами  $173$  и  $\approx 900$   $см^{-1}$ . Таким образом, номинально чистые и слабо легированные кристаллы ниобата лития в пределах области гомогенности обнаруживают одномодовое поведение. В случае сравнительно высоких концентраций легирующих добавок кристалл ниобата лития обнаруживает признаки двухмодового поведения. Такая ситуация возможна при неодинаковом расположении одноименных катионов в кислородных октаэдрах вследствие кластеризации основных и примесных ионов в катионной подрешетке. Этот факт может указывать на существование в катионной подрешетке сверхструктурных упорядоченных подрешеток кластерообразных дефектов разных типов, в противном случае наблюдалось бы не расщепление, а только уширение соответствующей линии. Таким образом, в катионной подрешетке легированных кристаллов ниобата лития присутствует разупорядочение структуры в виде кластеризации основных и примесных катионов. В результате при превышении определенной степени разупорядочения кластеризация катионов проявляется в спектре КР в виде двухмодового поведения.

## ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ТИТАНАТА БАРИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СЕНСОРА ГАЗОВ И НОВЫХ СЕГНЕТОМАГНЕТИКОВ

Л.А. Башкиров, О.А. Чеботарь, И.М. Жарский,  
Н.Я. Шишкин, Г.С. Петров

Белорусский государственный технологический университет

Позисторный эффект сегнетоэлектрических полупроводников на основе титаната бария  $BaTiO_3$  известен давно [1, 2]. Он проявляется в области температуры фазового перехода сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую, при котором наблюдается сначала резкое возрастание (на три и более порядков) электросопротивления, затем его спад. Природа позисторного эффекта изучалась многими исследователями, но окончательно не установлена. Наибольшее признание в настоящее время получила модель Хейванга — Джонкера, связывающая аномальный рост сопротивления полупроводникового титаната бария с явлениями, происходящими на границах зерен в поликристаллическом материале. По этой модели, каждое зерно окружено высокоомной прослойкой с определенным количеством

поверхностных акцепторных состояний, захвативших электроны. Уменьшение концентрации носителей заряда в пограничном слое полупроводника *n*-типа приводит к образованию положительно заряженной области и изгибу зоны проводимости  $E_C$  вверх. Это приводит к появлению поверхностного потенциала  $\phi_s$  по отношению к основному материалу (зерну) (рис. 1).

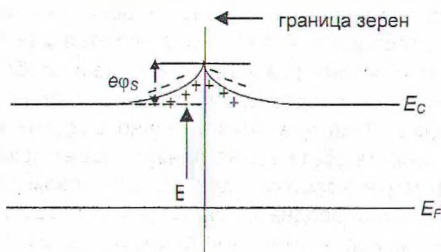


Рис. 1. Энергетическая диаграмма границы раздела зерен полупроводникового сегнетозлектрика  $\text{BaTiO}_3$ , легированного  $\text{La}_2\text{O}_3$  [1]

Так как вклад в проводимость вносят только те электроны, которые в состоянии преодолеть потенциальный барьер  $\phi_s$ , то средняя электропроводность керамики определяется уравнением  $\sigma = \sigma_v \exp(-e\phi_s/kT)$ , где  $\sigma_v$  — электропроводность основной массы зерна:  $\sigma_v = en_0u$ , где  $n_0$  — концентрация электронов в зоне проводимости и  $u$  — их подвижность. Отметим, что увеличение потенциального барьера  $\phi_s$  приводит к уменьшению электропроводности  $\sigma$ . По модели Хейванга, поверхностный потенциал  $\phi_s \approx (en_0)/(2\epsilon\epsilon_0) \cdot b^2$ , где  $b$  — толщина зоны приповерхностного заряда,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость вещества. Вблизи температуры Кюри диэлектрическая проницаемость резко падает, что приводит к значительному увеличению  $\phi_s$  и росту удельного сопротивления. При дальнейшем повышении температуры освобождаются электроны, захваченные поверхностными уровнями, и ширина зоны приповерхностного заряда уменьшается. В связи с этим удельное сопротивление образца начинает снижаться как у обычного полупроводника.

Важно отметить, что по этой модели возникновение поверхностных состояний связывается с избыточным кислородом в поверхностных слоях зерен, поглощенным при охлаждении образцов в воздушной среде. При этом следует заметить, что такой же механизм уменьшения электросопротивления произойдет, вероятно, при увеличении концентрации электронов при адсорбции газавосстановителя на поверхности полупроводника  $\text{BaTiO}_3$ . Этого следует ожидать, так как указанная выше модель механизма позисторного эффе́кта в значительной степени аналогична модели, объясняющей влияние хемосорбированных молекул на электропроводность оксидов металлов переменной валентности ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и др.), используемых в качестве химических сенсоров газов [3].

У полупроводников наличие локальных поверхностных уровней энергии приводит к тому, что электроны и дырки могут «прилипнуть» к поверхности, образуя поверхностный электрический заряд. При этом под поверхностью появляется равный по величине и противоположный по знаку индуцированный заряд, т. е. появляются обогащенные или обедненные носителями заряда поверхностные слои. Вследствие наличия заряда на поверхности электрический потенциал в поверхностном слое полупроводника изменяется и, соответственно, искривляются энергетические зоны (рис. 2).

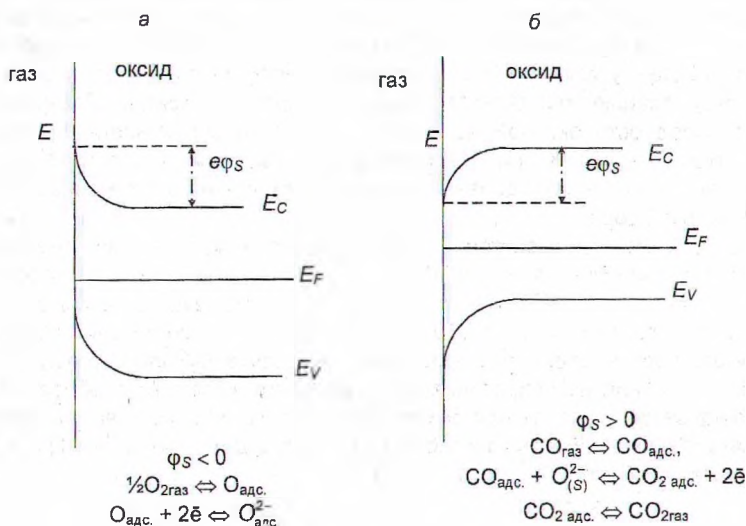


Рис. 2. Энергетическая диаграмма границы раздела газ — полупроводниковый оксид с p-типом проводимости. Процессы, протекающие при хемосорбции газа-окислителя (а), газа-восстановителя (б)

Разность потенциалов  $\varphi$  на поверхности полупроводника и в объеме, где зоны уже горизонтальны, называют поверхностным потенциалом  $\varphi_S$ . Адсорбированные на поверхности полупроводника молекулы газа могут либо отдавать электроны полупроводнику (доноры, например, CO), либо присоединять электроны полупроводника к себе (акцепторы, например, O<sub>2</sub>). Адсорбция молекул акцепторов на полупроводнике n-типа приводит к созданию приповерхностной области, обедненной электронами ( $\varphi_S < 0$ ), что, в свою очередь, вызывает уменьшение электропроводности. Для этого случая ( $\varphi_S < 0$ , адсорбция акцептора) энергетические зоны искривлены вверх (рис. 2, а), и уровни основных носителей  $E_C$  удаляются от уровня Ферми  $E_F$ , что и приводит к обеднению электронами поверхностного слоя.

Адсорбция частиц донорного типа ( $\phi_S > 0$ ) на полупроводнике n-типа приводит к созданию приповерхностного слоя, обогащенного электронами. Для этого случая (адсорбция донора) энергетические зоны искривлены вниз (рис. 2, б), и край зоны основных носителей  $E_C$  приближается к уровню Ферми  $E_F$ , что приводит к увеличению концентрации носителей заряда, и при отсутствии уменьшения их подвижности это приводит к увеличению электропроводности.

Увеличение степени заполнения поверхности полупроводника хемосорбированными молекулами, пропорциональное содержанию этих молекул в газовой среде, увеличивает поверхностный потенциал. При этом увеличивается изгиб электронных зон, приближая или удаляя их от уровня Ферми  $E_F$ , что приводит к соответствующему изменению электропроводности, которое позволяет определять концентрацию примесного газа в воздушной среде. Поверхностная электропроводность оксидов металлов переменной валентности в интервале температур 400 — 700 К при хемосорбции анализируемого газа изменяется от концентрации газа по определенной зависимости, что и лежит в основе работы химического сенсора.

По этой причине позисторный эффект также может быть использован для разработки химических сенсоров [4].

Так, нами показано, что титанат бария, легированный оксидом иттрия (0,2 % мол.), при температуре 380 К может служить хорошим сенсором на CO [4]. При этом установлено, что присутствие в воздухе  $H_2S$  (до 5 % об.) почти не оказывает влияния на сопротивление позисторной керамики в области позисторного эффекта, что является безусловным преимуществом, так как позволяет создавать газовые сенсоры, способные селективно детектировать CO в воздухе в присутствии  $H_2S$  (рис. 3).

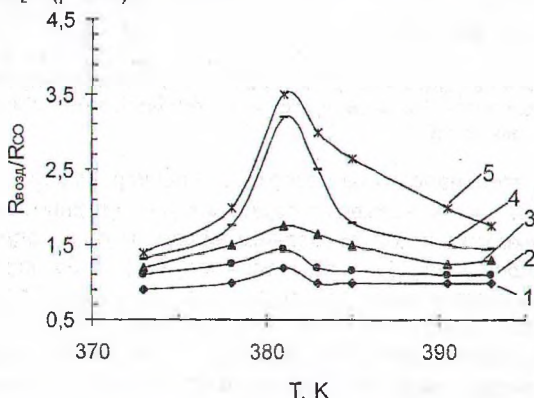


Рис. 3. Изменение чувствительности  $Ba_{0,998}Y_{0,002}TiO_3$  зависимости от температуры при различных концентрациях CO в воздухе: 1 — 0; 2 — 0,25; 3 — 0,5; 4 — 1; 5 — 2; 6 — 2,5 об. % [4].

Эффективность использования полупроводникового титаната бария для изготовления химического сенсора газов показано и другими исследователями [5, 6]. Температура позисторного эффекта полупроводникового титаната бария  $BaTiO_3$  связана с температурой Кюри, которую можно смещать изовалентным замещением ионов бария ионами стронция и свинца, а ионов титана — ионами циркония и олова. Температура Кюри при одном замещении ( $Pb^{2+}$ ) смещается в сторону более высоких температур, а при других замещениях ( $Sr^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ) — в сторону более низких температур. Это положение можно использовать при разработках химических сенсоров газов, работающих с максимальной чувствительностью в области температур позисторного эффекта. В связи с этим и по другим причинам для создания химических сенсоров газов используются полупроводниковые твердые растворы титаната — станната бария со структурой перовскита [7].

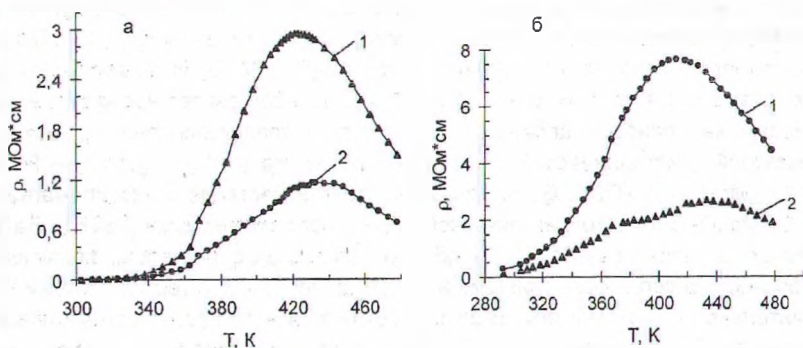


Рис. 4. Температурная зависимость удельного электросопротивления полупроводникового сегнетоэлектрика  $Ba_{0.999}Ce_{0.001}Ti_{0.9}Sn_{0.1}O_3$  (а),  $Ba_{0.999}Ce_{0.001}Ti_{0.8}Sn_{0.2}O_3$  (б) на воздухе (1) и в воздухе, содержащем 10 об. %  $NO_x$  (2) [8]

Так, нами для изучения влияния присутствия оксида азота в воздушной среде на электропроводность керамики полупроводникового титаната бария использовались образцы твердых растворов  $Ba_{0.999}Ce_{0.001}Ti_{1-x}Sn_xO_3$  со значениями  $x = 0,1; 0,2$  [8]. На рис. 4 приведены температурные зависимости удельного электросопротивления образцов твердых растворов в атмосфере воздуха и в присутствии 10 об. %  $NO_x$ . Установлено, что присутствие в атмосфере воздуха 2 — 10 об. %  $NO_x$  приводит во всем интервале температур позисторного эффекта полупроводникового титаната — станната бария, легированного диоксидом церия, к уменьшению удельного электросопротивления, которое быстро

восстанавливается до первичных значений при замене газовой среды на атмосферу воздуха. Лучшие результаты получены на образце состава  $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_3$  при максимальной концентрации  $\text{NO}_x$  10 об. %. Удельное электросопротивление этого образца уменьшилось на 73 % при температуре 390 К. Для образца состава  $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$  при этой температуре сопротивление уменьшилось на 69 %.

В сегнетомагнетиках сосуществуют сегнетоэлектрические и магнитные свойства. Они могут выполнять многие функции сегнетоэлектриков и ферромагнетиков, благодаря чему из них могут быть созданы многофункциональные элементы электронных устройств.

В сегнетомагнетиках диэлектрические, магнитные и другие свойства взаимосвязаны. На этой основе уже предложен ряд принципиально новых устройств, в которых электрическое поле используется для управления магнитными параметрами и, наоборот, магнитное поле — для управления электрическими параметрами. Из известных к настоящему времени около 70 сегнетомагнитных соединений половина имеет структуру перовскита типа  $\text{BaTiO}_3$ . В структуре перовскита кристаллизуются как сегнетоэлектрики типа титаната бария  $\text{BaTiO}_3$ , так и ферромагнитные твердые растворы типа  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ . В связи с этим еще в 60-х годах 20-го века Ю.Н. Веневцевым был проведен синтез новых сегнетомагнетиков на основе двойных систем сегнетоэлектрик-ферромагнетик с одинаковой кристаллической структурой перовскита ( $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$  —  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  —  $\text{BaTiO}_3$ ). Было показано, что при растворении ферромагнетика  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  в сегнетоэлектрической фазе и сегнетоэлектрика ( $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ) в ферромагнетике  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  образуются твердые растворы, являющиеся одновременно сегнетоэлектриками и ферромагнетиками, с температурами Кюри значительно ниже комнатной. В этих работах в качестве сегнетоэлектрического компонента был взят диэлектрик  $\text{BaTiO}_3$  и электропроводность измерялась ниже комнатной температуры. Нами в качестве сегнетоэлектрика был взят полупроводниковый титанат бария, обладающий позисторным эффектом при 393 К, а в качестве ферромагнетика - твердый раствор  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ , обладающий фазовым переходом металл-полупроводник при температуре, близкой к сегнетоэлектрической температуре Кюри полупроводникового титаната бария [9, 10]. Для исследования были приготовлены эквимолекулярные смеси порошков  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$  и  $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$ , которые затем отжигались в течение 1 часа при 1523 К. Неоднородный по составу твердый раствор, образовавшийся при изотермическом обжиге, являлся полупроводниковым сегнетомагнетиком, ферромагнитная и сегнетоэлектрическая температуры Кюри которого равнялись 370 и 470 К (рис. 5, 6), величина магнитосопротивления, измеренная в магнитном поле 0,95 Т при 100 К, равнялась 18 %.

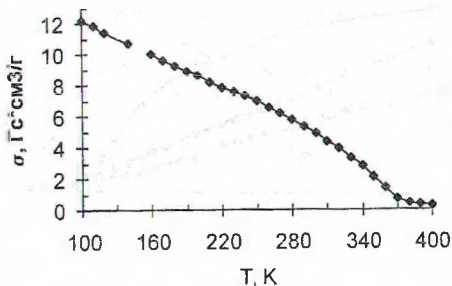


Рис. 5. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения  $\sigma$ ,  $\text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ , смеси  $0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 + 0,5\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$ , обожженной при 1573 К в течение 1 часа [9]

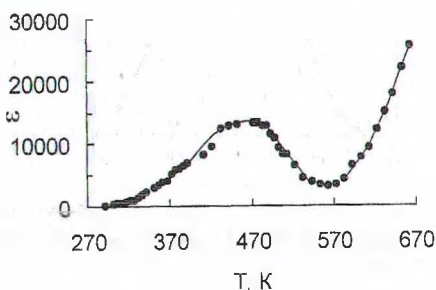


Рис. 6. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости смеси  $0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 + 0,5\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$  после обжига при температуре 1523 К в течение 1 часа (частота 1 МГц) [9]

Проведено также исследование фазового состава, электрических и магнитных свойств композиционного материала на основе квазидвойной системы  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,001; 0,002$ ).

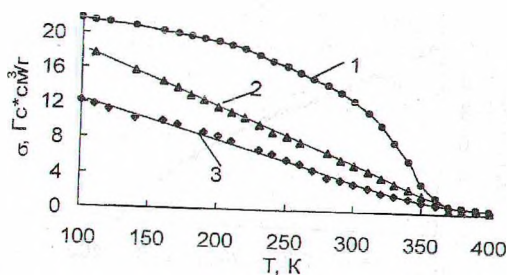


Рис. 7. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения  $\sigma_s$ ,  $\text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$  смеси  $0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 + 0,5\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{0,998}\text{W}_{0,001}\text{O}_3$ , обожженной при 1273 (1), 1423 (2), 1523 К (3) в течение 2 часов [10].

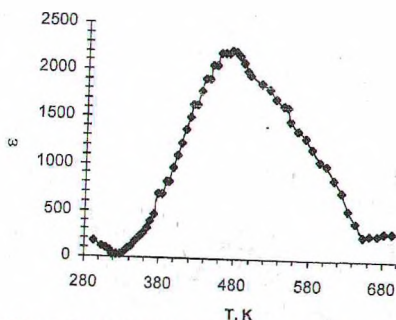


Рис. 8. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости смеси  $0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 + 0,5\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{0,998}\text{W}_{0,002}\text{O}_3$ , обожженной при 1523 К в течение 2 часов (частота 1 МГц) [10].

Исследовано влияние температуры обжига на фазовый состав, температурную зависимость намагниченности насыщения, диэлектрической проницаемости, электросопротивления, магнитосопротивления смесей с различным соотношением этих сегнетоэлектриков и ферромагнетиков. Показано, что в квазидвойной системе  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3\text{-Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$  частичное взаимное растворение исходных компонентов не приводит к изменению точки Кюри ферромагнитной фазы (рис. 7) и на 20 — 40 К повышает температуру Кюри сегнетоэлектрической фазы (рис. 8). Это позволяет сделать вывод, что в таком двухфазном материале в широком интервале температур, включая комнатную, наблюдается одновременно и магнитное, и электрическое упорядочение, т. е. он является полупроводниковым сегнетомагнетиком.



## Литература

1. Полупроводники на основе титаната бария / Под ред. К. Окадзаки. М.: Энергоиздат, 1982. 327 с.
2. Kuwabara M., Nagata H. A new phenomenon in barium lead titanate ceramics with positive temperature coefficients of resistivity. // J. Amer. Ceram. Soc. 1986. Vol. 69, № 8. P. 176 — 177.
3. Special Issue proceedings of the Ninth International Meeting on Chemical Sensors, IMCS-9. Part II. Gas Sensors / Editor group: J. Stetter, Shen Yao (Editors) — Sensors and Actuators B Chem. Boston, 2002. 614 p.
4. Сенсорные свойства полупроводникового титаната бария с позисторным эффектом / Л.А. Башкиров, Н.Я. Шишкин, О.А. Чеботарь и др. // Весці Акад. навук Беларусі. Сер. хіміч. навук. 1999. № 1. С. 43 — 44.
5. Reigel J., Hardtl K.H.. Analysis of combustible gases in air with calorimetric gas sensor based on semiconducting BaTiO<sub>3</sub> ceramics // Sensors And Actuators B. 1990. P. 54 — 57.
6. Kuwabara M., Ide T. CO gas sensitivity in porous semiconducting barium titanate // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1987. Vol. 66. P. 1401 — 1405.
7. Lampe U., Gerblinger J., Meixner H. Carbon-monoxide sensors based on thin films of BaSnO<sub>3</sub> // Sensors and Actuators B 24/25. 1995. P. 657 — 660.
8. Чеботарь О.А., Башкиров Л.А., Шишкин Н.Я. Влияние оксида азота на позисторный эффект полупроводниковых твердых растворов системы BaTiO<sub>3</sub> — BaSnO<sub>3</sub> // Весці Акад. навук Беларусі. Сер. хіміч. навук. 2001. № 2. С. 28 — 32.
9. Исследование сегнетомагнетика в квазибинарной системе La<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>MnO<sub>3</sub>-Ba<sub>0,999</sub>Ce<sub>0,001</sub>Ti<sub>0,9</sub>Sn<sub>0,1</sub>O<sub>3</sub> / Л.А. Башкиров, О.А. Чеботарь, И.М. Жарский и др. // Неорган. материалы. 2002. Т. 38, № 4. С. 493 — 497.
10. Фазовый состав, электрические и магнитные свойства композитного материала на основе квазидвойной системы La<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>MnO<sub>3</sub> — Ba<sub>0,9</sub>Pb<sub>0,1</sub>Ti<sub>0,9</sub>W<sub>0,3</sub>O<sub>3</sub> / Л.А. Башкиров, О.А. Чеботарь, О.И. Курбачев и др. // Труды Белорусского государственного технологического университета, Серия III, Химия и технология неорганических веществ. 2001. Вып. 9. С. 13 — 19.

## ЗАРОЖДЕНИЕ И РОСТ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В МАССИВНОМ АМОРФНОМ PbTiO<sub>3</sub>

С.А. Гриднев, Н.И. Репников

Воронежский государственный технический университет, Россия

Изучение процесса перехода вещества из аморфного в кристаллическое состояние представляет большой интерес для физики неупорядоченных материалов. Это связано с тем, что такие исследования позволяют получить сведения о кинетике и механизмах кристаллизации, а также о возникновении неравновесных метастабильных кристаллических фаз, которые не существуют