

546
Щ67

Белорусский ордена Трудового Красного Знамени
технологический университет им. С. М. Кирова.

536.42

На правах рукописи

ШКРОБ ИЛЬЯ АРКАДЬЕВИЧ

УДК 536.42:66.095

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ЛЕГИРОВАНИЯ
ТИТАНАТА СТРОНЦИЯ.

02.00.01. - неорганическая химия.

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук.

М И Н С К 1994

Работа выполнена в лаборатории физики диэлектриков Института технической акустики АНБ

научные руководители: доктор химических наук
профессор Башкиров Л. А.

кандидат физико-математических наук
Михневич Б. Б.

официальные оппоненты: доктор химических наук
профессор Воднарк И. Б.

кандидат технических наук, доцент
Дятлова Е. М.

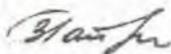
Безущая организация: НИИ электронной техники
ВПО МОНОЛИТ

Защита диссертации состоится 19 января 1995 года в
14.00 на заседании Специализированного совета К.056.01.04
БГТУ по адресу: Минск, Свердлова 13 А.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БГТУ.

автореферат разослан 19 декабря 1994 года.

ученый секретарь Совета
доцент

 С. А. Гайлевич

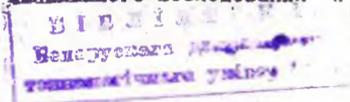
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Изучение процессов восстановления и легирования перовскитов ABO_3 представляет большой интерес как в связи с все большим применением этих материалов в конденсаторостроении, СВЧ-технике, оптоэлектронике, так и с точки зрения теории твердофазных реакций. В настоящее время полупроводниковые перовскиты ABO_3 , в частности, титанат стронция, широко используется в качестве основы для создания конденсаторных материалов с зернограничным слоем, обладавших большой удельной диэлектрической проницаемостью (до 100000) и хорошей термостабильностью. Следует также указать на перспективность применения титаната стронция в качестве анодов при фотолитизе воды, а также как материал для газовых датчиков.

С принципиальной точки зрения интерес к перовскитам типа ABO_3 обусловлен изучением влияния технологии получения этих сегнетоэлектрических и родственных материалов на их электрофизические свойства, а так же исследованием твердофазных реакций, протекающих в сложных неоднородных системах, какими являются керамики веществ ABO_3 , в частности, титаната стронция. Следует так же заметить, что это вещество имеет сходную структуру с высокотемпературными сверхпроводниками, что позволяет его использовать как подслоя при нанесении пленок ВТСП, а так же как модельный материал при изучении химии этих веществ.

Уникальные во многих отношениях свойства титаната стронция сочетаются с его относительно низкой стоимостью и высокой технологичностью. Кроме того, керамика титаната стронция достаточно легко спекается, ее проводимостью можно эффективно управлять с помощью восстановления и гетеровалентного легирования.

Все это обуславливает большой интерес к изучению титаната стронция, проявляемый на протяжении ряда лет. Вместе с тем многие принципиальные вопросы, связанные с восстановлением и легированием керамики титаната изучены сравнительно слабо. Примерами таких слабоизученных проблем могут служить процессы, связанные с распадом перовскитной кристаллической решетки при восстановлении, образование поверхностных микрофаз на границах зерен, влияние этих процессов на свойства керамики. Отсутствует так же полная ясность в теории легирования перовскитов ABO_3 , причем при объяснении явлений, возникающих в результате этого процесса применяются различные подходы. Требуется дальнейшего исследования и



интерпретации, например, эффект смены типа проводимости "вырожденного" полупроводникового титаната стронция при легировании его донором с металлического на полупроводниковый (эффект Burn'a-Neirmann'a-Chippolini). К интересным задачам как теоретического, так и практического аспекта следует отнести изучение возможности создания взрывобезопасной среды восстановления перовскитов ABO_3 с регулированием зависимости проводимости восстанавливаемых веществ от колебания состава среды и температуры. Перспективными так же представляются исследования тензорезистивных свойств реоксидированных слоев керамики на основе титаната стронция.

Решение этих и ряда других вопросов может быть получено при исследовании термодинамики процессов восстановления, а так же экспериментальном изучении физических характеристик восстановленных и легированных образцов.

Цель работы состоит в изучении процессов восстановления и легирования титаната стронция методом исследования его физических характеристик (электропроводности, микроструктуры т. д.), поскольку при гетеровалянтном легировании и взаимодействии с восстановительной средой в титанате стронция происходит разупорядочение кристаллической решетки, что приводит к изменению электропроводности и других физических свойств. Знание механизмов твердофазных реакций, протекающих при восстановлении и легировании, позволит управлять свойствами создаваемых материалов с помощью состава легирующих примесей, восстановительной среды и методов получения реоксидированных слоев.

Основные защищаемые положения.

1. Восстановление титаната стронция до 1700 К с распадом перовскитной решетки термодинамически маловероятно во всех средах, кроме метана, в отличие от титаната бария, для которого эта реакция возможна. Для титаната стронция термодинамически возможно образование на поверхности зерен соединений типа $SrO \cdot nSrTiO_3$ без выделения в виде отдельных фаз, причем более вероятно образование именно этих соединений, чем ортитаната стронция. Избыток диоксида титана TiO_2 больше 0,5 моль.% может взаимодействовать с такими поверхностными соединениями на зернах титаната стронция, повышая степень восстановления керамики и увеличивая ее проводимость.
2. Изучение с помощью термодинамических расчетов восстановления перовскитов ABO_3 метаном, конверсированным водяным паром либо

углекислым газом, показало, что при определенных соотношениях исходных компонентов колебания составов исходных смесей мало влияют на электропроводность исследуемых перовскитов. Предлагается использовать такие смеси, отличающиеся относительной безопасностью и дешевизной, для применения в технологических процессах получения полупроводниковой керамики на основе титанатов стронция и бария.

3. Процессы, протекающие при гетеровалянтном легировании титаната стронция, хорошо описываются как методом квазихимических реакций, так и подходом, где основное внимание уделяется образованию и распаду твердых растворов. При восстановлении керамики титаната стронция до величин, близких к предельным, возможно наступление равновесия, причем процессы восстановления и легирования затрудняют протекание друг друга. Эффект смены типа проводимости восстановленной керамики от металлического к полупроводниковому с повышением уровня донорного легирования объясняется возникновением акцепторных уровней, связанных с вакансиями стронция.

5. Обнаружено, что реоксидированные слои керамики на основе титаната стронция имеют тензочувствительные свойства, обусловленные контактным сопротивлением зерен на границе металл-реоксидированные слои. Предлагается использование обнаруженных свойств для разработки конкретных измерительных устройств.

Научная новизна. В работе с использованием литературных данных по уравнению $\Delta G_T = \Delta H_T - \Delta S_T$ для различных температур проведены расчеты изменения энергии Гиббса реакций, которые могут протекать при восстановлении титанатов стронция и бария в газовой среде. Сделан вывод о малой вероятности распада перовскитной решетки титаната стронция с выделением фазы Sr_2TiO_4 , в отличие от титаната бария, что в последствии подтвердилось экспериментально. Образование соединений типа $SrO \cdot nSrTiO_3$ ($n > 1$) на поверхности зерен более выгодно термодинамически, чем Sr_2TiO_4 . Экспериментально показано, что зависимость проводимости керамики восстановленного титаната стронция от избытка добавленного диоксида титана имеет минимум в районе концентрации оксида титана 0,5 моль.%, что связывается с растворением слоев $SrO \cdot nSrTiO_3$ на поверхности зерен в результате взаимодействия $SrO \cdot nSrTiO_3$ с TiO_2 с образованием $SrTiO_3$. На основе термодинамических данных определена наиболее вероятная модель процесса восстановления

перовскитов ABO_3 взрывобезопасной газовой средой, состоящей из конверсированного водой или углекислым газом метана и предложены принципы выбора оптимальных первоначальных концентраций исходных компонентов для получения минимального разброса проводимости восстанавливаемых образцов. Исследованы электрофизические параметры керамики на основе титаната стронция, легированной оксидами молибдена(VI), сурьмы(V), европия и неодима в широком интервале концентрации этих донорных примесей. Изучены так же физические характеристики системы $SrTiO_3 - SrVO_3$. Показано, что явление изменения типа проводимости восстановленного и легированного титаната стронция с металлического на полупроводниковый при легировании донором выше определенной величины может быть объяснено образованием стронциевых вакансий. Обнаружено, что реоксидированные слои керамики на основе титаната стронция обладают тензорезистивными свойствами, что объясняется изменением контактного сопротивления зерен под действием приложенной силы.

Практическая ценность. Результаты исследований по донорному легированию и внесению избытка оксида титана (IV) могут быть использованы для получения керамики титаната стронция с заданными свойствами. Предложенная модель восстановления перовскитов ABO_3 может служить основой для разработки конкретного технологического процесса восстановления, а также при определенном составе керамики-технологического процесса получения конденсаторов с электродами из благородных металлов. Тензорезистивные свойства реоксидированных слоев могут быть заложены в конструкции чувствительных датчиков силы, давления, механических напряжений.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на 3 Всесоюзной конференции "Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов и их роль в ускорении научно-технического прогресса", Москва-1987; 3 - ей Всесоюзной конференции по физико-химическим основам и технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов, Звенигород-1988, XI Всесоюзной конференции по физике сегнетоэлектриков, Ростов-на-Дону, 1989, 3 - ем Всесоюзном совещании "Высокотемпературные физико-химические процессы на границе раздела твердое тело - газ", Звенигород, 1988, 6-ом Международном семинаре по физике сегнетоэлектриков-полупроводников, Ростов-на-Дону, 1993.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 11 печатных работах. Вклад автора в работы, выполненные в соавторстве, является основным.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 135 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, методической части, трех оригинальных глав, выводов и списка литературы (88 наименований). Работа содержит 49 рисунков, 3 таблицы.

Краткое содержание работы

Во введении показано состояние проблемы, актуальность темы диссертационной работы, поставлена цель и задачи исследования, сформулированы основные защищаемые положения.

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературных данных по химии восстановления и легирования титаната стронция, а также физических характеристик титаната стронция и структур на основе перовскитов.

Во второй главе описаны методы получения и исследования образцов керамики на основе титаната стронция.

Керамику титаната стронция получали традиционными способами спекания при высокой температуре, однако в различных случаях технология изготовления модифицировалась.

Титанат стронция использовали готовый (марки "ч"), или синтезировали из карбоната стронция ("ч. д. а.") и диоксида титана ("ос. ч."). Легирующие примеси использовались марок "х. ч.", "ч. д. а." или "ос. ч.". Смешивание производили в капролоновых емкостях в планетарной мельнице или в агатовых ступках с добавлением спирта. Легирование производилось с добавлением эквимольных количеств диоксида титана или карбоната стронция, если противное не указано в тексте. Спекание производили в камерных печах на воздухе при температурах 1630 - 1720 К.

Восстановление керамики титаната стронция производили в засышке молотого активированного угля. Каждую группу образцов с одинаковым составом помещали в отдельный алуновыи тигель и засыпали инертным наполнителем (оксид алюминия, х. ч.). Затем тигли помещали в герметичный алуновыи контейнер с плавкими затворами, который наполняли молотым активированным углем.

Обработку образцов подобным образом производили в течение двух часов при 1600-1630 К печи на воздухе.

Одним из наиболее распространенных методов исследования твердофазных реакций титаната стронция является измерение

электропроводности, поскольку реакции восстановления и легирования часто сопровождаются образованием или поглощением электронов. Поэтому в данной работе изучение проводимости осуществлялось как четырехзондовым методом для низкоомной керамики, так и двухзондовым - для высокоомных образцов. Исследовались зависимости электропроводности керамики титаната стронция как от концентрации легирующей примеси, так и от температуры.

Измерение тензорезистивных свойств производили с помощью разрывной машины РМУ-0.05-1 с дополнительным устройством, меняющим усилие с растягивающего на сжимающее.

Измерение плотности производили гравиметрическим методом.

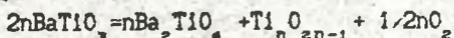
Исследование микроструктуры производили на растровом электронном микроскопе РЭМ - 100У.

Распределение элементов изучали с помощью микрозонда MS-40 "Солесо".

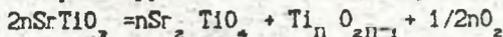
Рентгенографические исследования производились с помощью дифрактометра ДРОН-2.0.

В третьей главе описаны результаты теоретического и экспериментального изучения процессов восстановления титаната стронция и титаната бария.

Из литературных источников явствует, что при восстановлении титаната бария обнаружен распад перовскитной решетки по реакции:



и такой процесс экстраполируется и на титанат стронция :

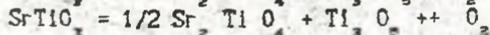
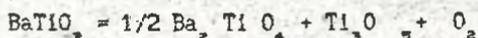


В работе использовали анализ процессов восстановления титанатов стронция и бария по различным возможным реакциям, приведенным ранее.

При расчетах в качестве соединения $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ был выбран оксид Ti_3O_5 ($n=3$) как наиболее изученный из ряда Магнели, и кроме этого, соединения $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ с индексом $n > 3$ являются родственными, мало различающимися по термодинамическим параметрам.

Расчеты велись по реакциям, приводящим к распаду кристаллической решетки перовскита.

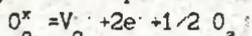
На воздухе, в вакууме 10 мм.рт.ст. и азоте с примесью 1 об. % O_2 :



а так же в среде "влажного" водорода с точкой росы 263 К и метана.

Расчеты изменений энергии Гиббса проводили на микроЭВМ (язык Бэйсик) по методу Темкина-Шварцмана для диапазона температур 1000- 1900 К с интервалом 20 К.

Расчеты восстановления титаната бария без распада кристаллической решетки с образованием дефектов по кислороду проводили квазихимическим методом в воздушной среде, в вакууме 10 мм.рт.ст. и азоте с примесью 1 об% O_2 :



а так же в среде "влажного" водорода с точкой росы $-10^\circ C$ и метана.

Изменения энергии Гиббса для реакций по методу Темкина-Шварцмана рассчитывались так же, как и для предыдущих реакций на микро-ЭВМ (язык Бэйсик) в диапазоне 1000-1900 К с интервалом 20 К.

Для титаната стронция, к сожалению, параметры для расчета процесса восстановления с образованием вакансий по кислороду найдены не были, однако известно, что такой процесс может протекать в интервале температур 1000-1900 К.

Анализ полученных результатов показывает, что величина изменения энергии Гиббса для реакций дефектообразования титаната бария меньше, чем для процесса с расходом перовскитной решетки практически для всех восстановительных сред. В данном случае процесс будет преимущественно протекать с образованием дефектов кристаллической решетки без выделения другой фазы. Поскольку реакция восстановления до ортотитаната бария с образованием фаз Магнели все же термодинамически разрешена в вакууме, метане и кислороде, то она, по-видимому идет с небольшой скоростью. Полученные данные объясняют тот факт, что титанат бария распадается в сильных восстановителях лишь при высоких температурах. Эти же данные объясняют наличие небольшого количества продуктов распада фазы титаната бария.

Аналогичные расчеты, проведенные для титаната стронция указывают на низкую вероятность его восстановления с расходом перовскитной решетки во всех атмосферах, за исключением метана в области температур 1150-1900 К.

В последнее время в литературе появились экспериментальные подтверждения проведенных нами термодинамических расчетов. Например, обнаружено, что при восстановлении керамики титанатов стронция и бария в керамике титаната бария присутствуют фазы Магнели, а в керамике титаната стронция-нет.

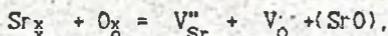
Для титаната бария возможно образование ортотитаната при его восстановлении как с распадом перовскитной решетки без процесса дефектообразования, так и с образованием дефектов кристаллической решетки перовскита при миграции ионов бария и кислорода к поверхности $BaTiO_3$ по реакции:



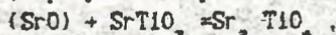
где (BaO) - вышедший на поверхность зерен оксид бария и образующий соединение Ba_2TiO_4 .

Рассмотрим возможные механизмы образования обогащенных стронцием слоев на поверхности $SrTiO_3$. Они могут состоять или из фаз $SrO \cdot nSrTiO_3$, или же из ортотитаната стронция.

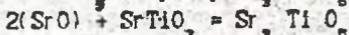
Можно предположить, что под действием температуры обжига ионы стронция и кислорода покидают решетку и мигрируют к поверхности:



где O_x^{\cdot} и Sr_x^{\cdot} - ионы стронция и кислорода в соответствующих узлах кристаллической решетки, V_O^{\cdot} и V_{Sr}'' - соответственно кислородная и стронциевая вакансии, (SrO) - оксид стронция, "растворенный" в метатитанате стронция. В приповерхностных слоях такой оксид может взаимодействовать с основным веществом - метатитанатом стронция, образуя либо ортотитанат стронция



либо встраиваясь блоками в перовскитную решетку с образованием фаз $SrO \cdot nSrTiO_3$, например, Sr_2TiO_6 :



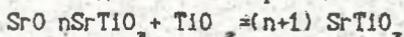
Проверить такое предположение представляется возможным методами термодинамических расчетов путем моделирования образования поверхностных фаз. Кроме того, такие расчеты могут показать, образование какого вещества выгоднее термодинамически: ортотитаната стронция или же соединений типа $SrO \cdot nSrTiO_3$ ($n > 1$). Для моделирования процесса образования соединения типа $SrO \cdot nSrTiO_3$ было выбрано соединение Sr_2TiO_6 ($n=2$) как типичный представитель этого семейства. Расчеты показали, что термодинамически разрешены обе реакции, но предпочтительнее образование фаз типа $SrO \cdot nSrTiO_3$ ($n > 1$).

Обобщая сказанное, можно отметить следующее. Возможны два типа реакций образования фаз, обогащенных щелочноземельным металлом: с распадом перовскитной решетки без дефектообразования и с образованием дефектов по стронцию или барию. Если в титанате бария, по-видимому, возможны оба таких механизма, то в титанате

стронция сегрегация фаз на поверхности зерен, по-видимому, возможна только в результате образования дефектов по стронцию и кислороду.

Результаты сегрегации оксидов бария и стронция на поверхности зерен соответствующих метатитанатов тоже, по-видимому, будут различны. При обращении к фазовым диаграммам обоих веществ можно выяснить, что между $BaTiO_3$ и Ba_2TiO_4 никаких соединений не обнаружено, в то время как между $SrTiO_3$ и Sr_2TiO_4 существуют так называемые фазы Ruddlesden-Popper'a $SrO \cdot nSrTiO_3$. Они являются фазами кристаллографического сдвига и при образовании из метатитаната стронция не выделяются в виде собственно новой фазы, а располагаются на поверхности зерен. Таким образом, меньшую устойчивость титаната бария к восстановлению по сравнению с титанатом стронция можно объяснить, с одной стороны, большей термодинамической устойчивостью титаната стронция (это проявилось на примере восстановления титаната бария с распадом перовскитной решетки), а с другой стороны тем, что зерна титаната стронция могут защищать от дальнейшего восстановления не ортотитанат, а соединения $SrO \cdot nSrTiO_3$, которые образуются легче, чем соответствующий ортотитанат.

Разрушения таких слоев возможно путем их взаимодействия с избытком оксида титана по реакции:



На рис. 1 показана зависимость электропроводности восстановленной керамики от избытка диоксида титана. Видно, что минимум наблюдается при концентрации последнего приблизительно 0,5 моль.%. Это может быть объяснено разрушением соединений на поверхности зерен после прекращения растворения оксида титана в титанате стронция.

Необходимо отметить, что повышение проводимости в данном случае, видимо, не связано с ростом электропроводности межзеренной прослойки, поскольку в полупроводниковом титанате стронция проводимость прослойки несколько меньше проводимости зерен.

В настоящей работе предлагается для получения низкоомной керамики перовскитов ABO_3 (например, титанатов бария и стронция) использовать восстановление синтез-газом (метан, конверсированный окислителем). Такая смесь отличается дешевой исходных компонентов, относительно низкой взрывоопасностью. Кроме того, управлять восстановительной способностью подобной атмосферы можно, варьируя отношение исходных компонентов.

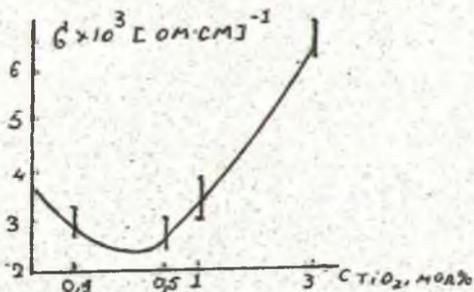


Рис. 1. Зависимость проводимости керамики восстановленного $SrTiO_3$ от избытка TiO_2 .

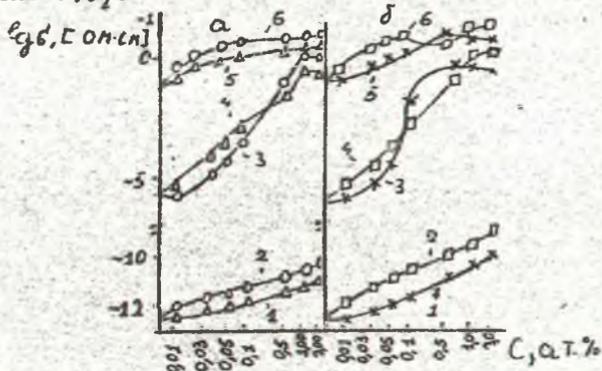


Рис. 2. Зависимости проводимости керамики титаната стронция от концентрации Nd_2O_3 и Eu_2O_3 (а) (1-невосстановленная керамика с добавкой Nd_2O_3 , 2-невосстановленная керамика с добавкой Eu_2O_3 , 3-восстановление при $1300^\circ C$, добавка Eu_2O_3 , 4-восстановление при $1300^\circ C$, добавка Nd_2O_3 , 5-восстановление при $1340^\circ C$, добавка Nd_2O_3 , 6-восстановление при $1340^\circ C$, добавка Eu_2O_3) и MoO_3 и Sb_2O_5 (б) (1-невосстановленная керамика с добавкой Sb_2O_5 , 2-невосстановленная керамика с добавкой MoO_3 , 3-восстановленная керамика при $1300^\circ C$, добавка MoO_3 , 4-восстановление при $1300^\circ C$, добавка Sb_2O_5 , 5-восстановление при $1340^\circ C$, добавка Sb_2O_5 , 6-восстановление при $1340^\circ C$, добавка MoO_3).

С целью оптимизации предложенного процесса выполнены термодинамические расчеты восстановления перовскитов в среде синтез-газа при 1250, 1300 и 1350 К. Моделью был выбран титанат бария как наиболее изученный. В качестве окислителей для конверсии метана были выбраны вода и углекислый газ: они не дают с метаном взрывоопасных смесей. Результаты расчетов показывают, что конверсированный метан пригоден для восстановления перовскитов, в частности, титаната бария, причем стабильность восстановления при небольших колебаниях состава исходной смеси разная: при конверсии метана водой она выше, при использовании углекислого газа - ниже. С другой стороны, зависимость восстановления от температуры ниже в смеси CH_4 - CO при содержании последнего приблизительно 75 %.

В главе 4 описаны результаты исследования физических характеристик легированной керамики титаната стронция и проявляющиеся при этом результаты твердофазных реакций.

В параграфе 1 главы 4 исследованы зависимости электропроводности от концентрации доноров. При выборе легирующих примесей руководствовались следующими соображениями. В качестве доноров, замещающих стронций при легировании, были взяты оксиды редкоземельных элементов - неодима и европия, которые устойчивы в трехвалентном состоянии и имеют ионный радиус, близкий к ионному радиусу двухвалентного стронция. В качестве доноров, замещающих ион титана, применены пятивалентная сурьма (Sb_2O_5) и шестивалентный молибден (MoO_3), поскольку их ионные радиусы схожи с ионом четырехвалентного титана. С практической точки зрения представляет интерес исследование возможности управления электропроводностью керамики титаната стронция с помощью относительно дешевых легирующих добавок - оксидов молибдена (VI) и сурьмы (V).

Результаты измерений зависимостей проводимости от концентрации примесей изображены на рис. 2. Видно, что при одинаковых степенях восстановления концентрационные зависимости проводимости для исследуемых примесей являются подобными. Наблюдаемые зависимости изменения проводимости от концентрации легирующей примеси можно объяснить приближением квазихимических реакций. Для невосстановленных образцов компенсация легирования по условию электронейтральности в основном происходит с образованием стронциевых вакансий V_{Sr}'' , необходимых для компенсации примесных донорных ионов на месте титана (для молибдена и сурьмы) или стронция (для неодима и европия).

Стабилизацию проводимости в области концентраций 0,1-3 ат. % для образцов, восстановленных при 1300 С, следует, по-видимому, связывать с компенсацией электронов акцепторными стронциевыми вакансиями. Следует так же заметить, что по эффективности легирования оксидами молибдена и сурьмы не уступают оксидам неодима и европия, что подтверждается быстро растущей проводимостью.

Процессы растворения и ионизации примеси, например трехвалентной, могут быть представлены уравнением:



где D[·] - донор на месте иона стронция. При концентрации доноров 0,1-3 ат. % равновесие может смещаться влево, то есть растворимость донора становится близкой к предельной.

Концентрационную зависимость электропроводности для образцов, восстановленных при 1340° С можно объяснить, учитывая тот факт, что монокристаллы чистого титаната стронция, восстановленного до электропроводности 10⁴ (ом см) (22° С), имеют металлический тип проводимости. Это означает, что примесная зона, образованная вакансиями кислорода, начинает перекрываться с дном зоны проводимости, и увеличение числа носителей практически не будет приводить к увеличению электропроводности материала, то есть в данной области электропроводность близка к насыщению. Из выражения для концентрации ионизированных доноров:

$$[D^{\cdot}] = \frac{K_{10} [V_{Sr}'''] [V_b^{\cdot}]^{3/2}}{[e^{\cdot}]}$$

видно, что генерация электронов при восстановлении титаната стронция будет препятствовать растворению легирующей примеси в основном материале при сравнимом уровне легирования и восстановления. Следует так же отметить, что легирование, в свою очередь, может препятствовать восстановлению. Такое состояние системы, близкой к равновесию, можно назвать "буферным": она слабо реагирует на небольшие изменения концентрации реагентов.

В параграфе 2 главы 4 описаны свойства и структура керамики системы SrTiO₃-SrVO₃. Ванадий был выбран, исходя из предположения, что он, вероятно, будет хорошим легирантом для получения полупроводникового титаната стронция, поскольку обладает кубической перовскитной структурой, близкими параметрами кристаллической решетки, схожими радиусами ванадия (IV) и титана, а так же достаточно большой электропроводностью. Кроме того, представляло интерес изучить изовалентное легирование титаната

стронция четырехвалентным ванадием.

В данном случае спекание было совмещено с восстановлением и проводилось при температуре 1630 К.

Как видно из сопоставления приведенных на рис. 3а и б графиков, изменение среднего диаметра зерен совпадает, в основном, с изменением плотности, максимальное значение которой так же приходится на область малых добавок.

Анализ полученных результатов показал, что при введении небольшого (до 0.1-0,5 ат.%) количества ионов ванадия (IV), по-видимому, происходит снижение температуры плавления системы, что приводит к образованию жидкой фазы в межзеренных прослойках. Это способствует процессу уплотнения, а так же процессу роста зерен. Однако с увеличением содержания легирующей примеси в керамике количество жидкой фазы, вероятно, уменьшается или же она вообще не образуется. Это проявляется и в падении плотности керамики, и в снижении среднего размера зерен.

На рис. 3 в изображена зависимость электропроводности керамики от концентрации SrVO_2 .

Как видно из рис. 3, концентрационные зависимости плотности и электропроводности керамических образцов в значительной мере повторяют друг друга. Это говорит о том, что в данной системе процессы образования и распада твердых растворов существенным образом влияют на электропроводность керамики.

Параграф 3 главы 4 посвящен изучению явления изменения типа проводимости при донорном легировании керамики титаната стронция. Этот эффект заключается в изменении электропроводности керамики титаната стронция, легированной оксидом иттрия, с металлического типа на полупроводниковый при повышении концентрации легирующей примеси.

Для более глубокого понимания этого явления были исследованы образцы керамики титаната стронция, легированные оксидами иттрия, лантана, ниобия, ванадия, причем легирующие примеси были выбраны с различной валентностью (ниобий пятивалентен, иттрий и лантан трехвалентны, ванадий после восстановления четырехвалентен) для сопоставления механизмов реакций, протекающих в керамике.

На рис. 4а показаны температурные зависимости электропроводности легированной оксидом ниобия и восстановленной керамики титаната стронция. Эффект Burn'a-Neirmann'a-Chippolini

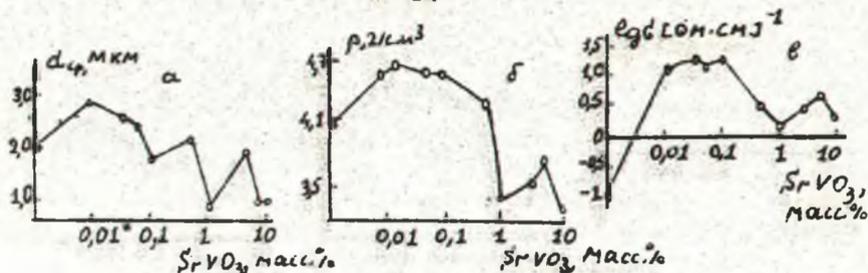


Рис.3. Концентрационные зависимости среднего размера зерна (а), плотности (б) и электропроводности (в) в образцах из восстановленной керамики системы $SrTiO_3 - SrVO_3$.

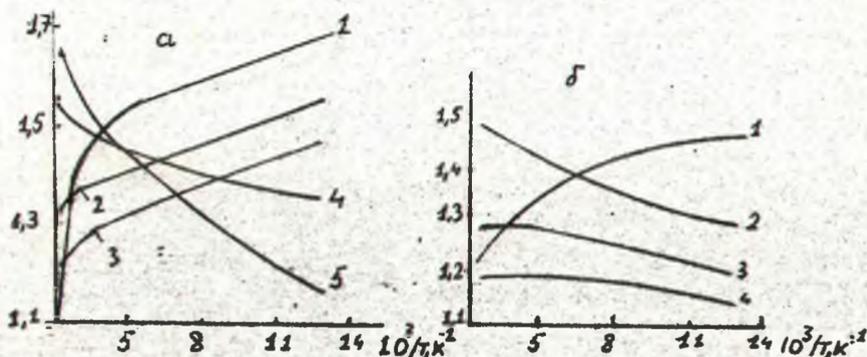


Рис.4. Температурные зависимости электропроводности керамики восстановленного титаната стронция, содержащего: (а) I-0; 2-0,6, 3-0,7, 4-0,8, 5-0,9 ат. % $SrO/2Nb_2O_5$, (б) I-0,5, 2-0,8, 3-0,6, 4-0,7 ат. % $I/2Nb_2O_5$.

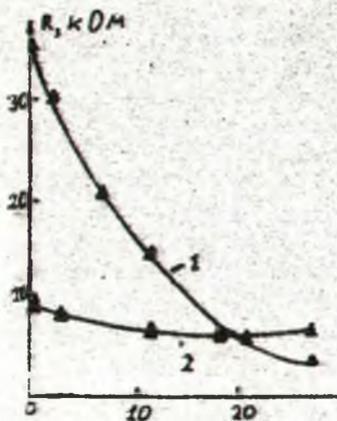
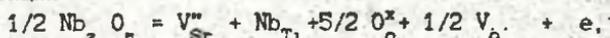


Рис.5. Зависимости сопротивления от приложенного давления для образцов с реоксидированными слоями и серебряными (1) и медными (2) электродами.

наблюдается лишь при легировании титаната стронция оксидом ниобия, а добавки других доноров аналогичного воздействия не оказывают.

Полученный результат можно объяснить следующим образом. Сохранение электрической нейтральности кристалла при гетеровалентном замещении ионов в сложных оксидах полупроводников может происходить посредством как электронной, так и ионной компенсации примеси. Превалирование того или иного механизма компенсации в сложных оксидных полупроводниках обусловлена, в основном, соотношением температуры и природы восстановительной среды. Если процесс рассматривать при постоянной температуре, то компенсация в сильновосстановительных средах является электронной, а в слабовосстановительных - ионной. В нашем случае создается необычная ситуация: в результате предельного восстановления электронная компенсация исчерпывает свои возможности и начинает действовать ионная компенсация, которая становится возможна за счет образования вакансий в стронциевой подрешетке. Стронциевые вакансии являются акцепторами. Таким образом, при концентрации ниобия свыше 0,7 ат. % число стронциевых вакансий становится достаточным для того, чтобы значительная часть электронов перешла из примесной зоны на акцепторные уровни. Если данное предположение является верным, то при дополнительно созданном числе стронциевых вакансий, например, при нестехиометрическом легировании титаната стронция оксидом ниобия по реакции:



переход от металлического к полупроводниковому типу проводимости должен наблюдаться при меньших атомарных концентрациях ниобия.

Результаты исследования электропроводности на образцах восстановленной керамики титаната стронция, легированного оксидом ниобия сверх стехиометрии SrTiO_3 , представлены на рис. 4 б. Как видно из рисунка, восстановленная керамика титаната стронция, содержащая сверх стехиометрии 0,5 и 0,7 ат. % ниобия, имеет слабо выраженную зависимость проводимости от температуры, похожую на зависимость легированных полупроводников в области истощения донорной примеси. Полученный результат подтверждает предположение о механизме ионной компенсации за счет образования вакансий, поскольку изменение типа проводимости в керамике с созданными вакансиями смещается в сторону меньших концентраций ниобия. Отсутствие наблюдаемого эффекта при легировании керамики титаната стронция оксидами лантана, иттрия и ванадия можно

объяснить частичным встраиванием трехвалентных доноров (ионов лантана и иттрия) на места титана. При этом так же должны образовываться акцепторы, но такие, которые могут захватывать не два электрона, как стронциевые вакансии, а один, что снизит отток носителей на акцепторные уровни. Ванадий на месте титана, по-видимому, частично переходит в четырехвалентное состояние.

Глава 5 посвящена описанию тензорезистивных свойств реоксидированных слоев керамики на основе титаната стронция, поскольку предположили, что такая структура может проявлять тензочувствительность, подобно родственным системам. Были проведены исследования тензорезистивных характеристик образцов с реоксидированным слоем, зависимостей их проводимостей от температуры, микроструктуры и распределения элементов на границе металл-керамика. Тензорезистивные характеристики образцов с реоксидированными слоями и медными и серебряными электродами изображены на рис. 5. Видно, что тензочувствительность образцов с серебряными электродами значительно выше, чем с медными. Коэффициент преобразования для образцов с серебряными электродами составляет 37 отн. %/ 10^5 Па, а с медными - приблизительно 1 отн. %/ 10^5 Па.

Наблюдаемые нами тензорезистивные свойства реоксидированных слоев титаната стронция можно объяснить следующим образом. Тензочувствительность монокристаллов восстановленного титаната стронция мала (0,026 отн. % / 10^5 Па) по кристаллографической оси (100) и имеет положительный знак, то есть сопротивление повышается с увеличением давления, поэтому представляется вероятным, что наблюдаемые тензорезистивные свойства определяются не объемными характеристиками монокристаллов, а процессами протекания тока на границах зерен. Реоксидированный слой можно рассматривать как полупроводниковую поликристаллическую пленку на проводящей подложке. Модель такой системы разработана для поликристаллических пленок теллурида сурьмы-висмута. Электропроводность пленки описывается моделью плоской решетки, а связь между зернами осуществляется в месте контакта частиц. При приложении усилия контактное сопротивление между зернами уменьшается и проводимость возрастает. Более высокую чувствительность образцов с серебряными электродами по сравнению с медными, объясняется, по-видимому, тем фактом, что при вжигании серебряной

пасты кремнийсодержащая стеклофритта проникает по границам зерен на глубину 6-7 мк, образуя между ними тонкий изолирующий слой, из-за чего разница в проводимости зерен керамики и прослойки резко возрастает. Электропроводность области, граничащей с серебряным электродом, падает по сравнению с остальным объемом реоксидированного слоя. По-видимому, с этим связана повышенная тензочувствительность образцов с серебряными электродами. При нанесении электродов химическим меднением слоев, обогащенных кремнием, не образуется, и поэтому тензочувствительность значительно ниже.

Реоксидированные слои на титанате стронция могут служить основой для разработки чувствительных и дешевых датчиков силы, давления, массы.

ВЫВОДЫ.

В работе методами измерения электропроводности, микроструктурным анализом, микрондовым анализом, а так же термодинамическими расчетами изучены процессы восстановления и легирования донорными примесями керамики на основе титаната стронция. Исследованы так же тензорезистивные свойства реоксидированных слоев такой керамики.

На основании полученных результатов могут быть сделаны следующие выводы.

1. Восстановление титаната стронция до 1700 К с распадом перовскитной решетки термодинамически маловероятно во всех средах, кроме метана, в отличие от титаната бария, для которого эта реакция возможна. Для титаната стронция термодинамически более вероятно образование на поверхности зерен соединений типа $SrO \cdot nSrTiO_2$, чем ортотитаната стронция. Избыток оксида титана больше 0,5 моль. % может взаимодействовать с соединениями $SrO \cdot nSrTiO_2$, расположенных на поверхности зерен титаната стронция, что приводит к повышению степени восстановления и увеличению электропроводности керамики.
2. Проведенные расчеты термодинамических величин (изменения энергии Гиббса, энтальпии, энтропии) возможных реакций, протекающих при восстановлении титаната бария метаном, конверсированным водяным паром или углекислым газом, показали, что при определенных соотношениях исходных компонентов колебания составов исходных смесей мало влияют на проводимость перовскитов. Предлагается

использовать такие смеси, отличающиеся относительной безопасностью и дешевизной, для изготовления изделий из полупроводниковой керамики.

3. Процессы, протекающие при легировании титаната стронция, достаточно хорошо описываются как приближением квазикимических реакций процессов разупорядочения кристаллической решетки, так и подходом, где основное внимание уделяется образованию и распаду твердых растворов. При восстановлении керамики титаната стронция до величин, близких к предельным, возможно наступление равновесия, причем процессы восстановления и легирования затрудняют друг друга.

4. Исследования эффекта смены типа проводимости восстановленной керамики от металлического к полупроводниковому с повышением уровня донорного легирования объясняется возникновением акцепторных уровней, связанных с вакансиями стронция.

5. Обнаружено, что реоксидированные слои керамики на основе титаната стронция имеют тензочувствительные свойства, связанные с изменением контактного сопротивления зерен на границе металл-реоксидированные слои. Предлагается использование обнаруженных свойств для разработки конкретных измерительных устройств.

Основные результаты диссертации изложены в работах:

1. Гелясин А. Е., Шкроб И. А. Некоторые термодинамические аспекты восстановления титаната стронция. // Вестн АН БССР, сер. хим. наук. - 1989. - N 3. - С. 40-43.
2. Гелясин А. Е., Михневич В. В., Шкроб И. А. Термодинамический анализ восстановления титаната бария. // Известия АН СССР. Сер. "Неорганические материалы". - 1990. - т. 26. - С. 1499-1502.
3. Михневич В. В., Шкроб И. А. Влияние нестехиометрии на проводимость керамики титаната стронция. // Latvijas kimijas žurnāls. - 1992. - N 3. - С. 173-176.
4. Михневич В. В., Башкиров Л. А., Шкроб И. А., Шишкин Н. Я., Козловская А. Е., Котин И. М. Термодинамическая модель восстановления перовскитов ABO_3 конверсированным метаном. // Стекло и керамика. - 1992. - N 10. - С. 13-14.
5. Михневич В. В., Шкроб И. А. Электрофизические свойства легированной керамики титаната стронция. // Вестн АНБ, сер. хим. наук. - 1992. - N 2. - С. 63-68.
6. Гелясин А. Е., Шкроб И. А., Михневич В. В., Дашенко Т. Е. Структура и свойства восстановленной керамики системы $SrTiO_3 - SrVO_3$. //

Известия АН СССР. Сер. "Неорганические материалы". - 1992. - т. 26. -
N 4. - С. 801- 804.

7. Гелясин А. Е., Шкроб И. А. Эффект ионной компенсации в
восстановленной керамике титаната стронция. // Письма в ЖТФ. -
1990. - т. 16. - вып. 10. - С. 60-64.
8. Михневич В. В., Шкроб И. А. Тензорезистивные свойства
реоксидированной керамики на основе титаната
стронция. // Электронная техника. Сер. Радиодетали и
радиокомпоненты. - 1991. - вып. 4 (85). - С. 22-25.
9. Гелясин А. Е., Михневич В. В., Шкроб И. А. Структура и свойства
восстановленной керамики системы $SrTiO_3$ - $SrVO_3$. III Всесоюзная
конф. по физико-химическим основам и технологии
сегнетоэлектрических и родственных материалов. Запорожье, 24-28
окт. 1988 г. Тез. докл. - М., "Наука", 1988. - с. 181.
10. Гелясин А. Е., Шкроб И. А. Полупроводниковые свойства легированной
керамики титаната стронция. // XII Всесоюзная конференция по
физике сегнетоэлектриков. Ростов-на-Дону, август
1989, Тез. докл. Изд. РГУ, Ростов-на-Дону, 1989. - т. 3. - с. 5.
11. Шкроб И. А. Исследование процессов восстановления и легирования
полупроводникового титаната стронция. // 6 Международный семинар
по физике сегнетоэлектриков-полупроводников. Июнь 1993. Тез.
докл. Изд. РГУ, Ростов-на-Дону, 1993-с. 99.

Р Е З Ю М Е

В диссертации теоретическими и экспериментальными методами исследованы процессы, протекающие при восстановлении перовскитной керамики титаната стронция в атмосфере обжига и легировании его донорными примесями. Проведен термодинамический анализ восстановления титанатов бария и стронция с распадом перовскитной решетки, анализ возможности образования и распада поверхностных фаз на зернах титаната стронция, построена термодинамическая модель восстановления перовскитов в конверсированном метане. Исследованы физические свойства титаната стронция, легированного донорными примесями (ванадием, -неодимом, европием, сурьмой (V), молибденом). Экспериментально показано, что эффект перехода металлической проводимости в полупроводниковую у восстановленного титаната стронция при легировании донором связан с ионной компенсацией. Обнаружены и исследованы тензорезистивные свойства реоксидированной керамики на основе титаната стронция.

Р Е З Ю М Э

У дисертації теоретичними і експериментальними методами

даследаваны працэсы, працякаючы пры аднаўленні пераускітнай керамікі тытанату стронцыя у паветры абпальвання і легіравання яго донорнымі дамешкамі. Праведзен тэрмадынамічны аналіз аднаўлення тытанатау барыя і стронцыя з распадам перавскітнай рашоткі, аналіз магчымасці утварэння і распаду павярхоўных фаз на зярнях тытанату стронцыя, збудавана тэрмадынамічная мадэль аднаўлення пераускітау у канверсаваным метану. Даследаваны фізічныя уласцівасці тытанату стронцыя, легіраванага донорнымі дамешкамі (ванадыем, неодымам, яўропіям, сурмой (V), малібдэнам). Эксперыментальна паказана, што эфект пераходу металічнай правадзімасці у пауправадніковую у адноўленым тытанату стронцыя звязаны з іоннай кампенсацияй. Выяўлены і даследаваны тэнзарэзістыўныя уласцівасці рэаксідаванай керамікі на аснове тытанату стронцыя.

A B S T R A C T S

In the thesis the processes during reductions of strontium titanate perovskite ceramic in annealing atmosphere and it's donor doping have been investigated by the theoretical and experimental methods. The calculated thermodynamical analysis of SrTiO_3 and BaTiO_3 reduction processes with perovskite lattice decomposition, analysis of possibility of creation and decomposition surfaces phases on strontium titanate grains have been carried out, the thermodynamical model of perovskite reduction in converted methane have been constructed. Physical properties of donor dopted SrTiO_3 (vanadium, neodimum, europium, stibium (V), molubdenum) have been investigation. It is shown, that metal -semiconductor transition in reduced SrTiO_3 is caused by ionic compensation. Tensoresistive properties of SrTiO_3 -based reoxidated ceramic have been discovered and investigated.

Uttam