

УДК 537.311.33

ПОЗИСТОРНЫЙ ЭФФЕКТ В ТИТАНАТАХ КАЛИЯ-ВИСМУТА, НАТРИЯ-ВИСМУТА И ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ИХ ОСНОВЕ

*И. П. Раевский, С. М. Емельянов, А. А. Божов,
Ю. М. Попов, А. Н. Павлов*

Исследован позисторный эффект в керамиках титаната калия-висмута (ТКВ), натрия-висмута (ТНВ) и их твердых растворов с титанатом стронция, переведенных в полупроводниковое состояние с помощью восстановления.

В ТКВ аномалия удельного сопротивления ρ наблюдается в области перехода между сегнетоэлектрическими фазами (~ 540 К). В ТНВ температура аномалии ρ не совпадает с температурами известных фазовых переходов, что связано с особенностями их размытия. И в ТКВ и в ТНВ аномалии ρ характеризуются аномально большой величиной температурного гистерезиса ΔT_r , достигающей 100 К.

При измерениях в сильных полях наблюдались смещение аномалий ρ в сторону низких температур и повышение ρ в сегнетофазе, связанные с перестройкой доменной структуры под действием электрического поля.

Основные закономерности проявления позисторного эффекта, характерные для ТКВ и ТНВ, проявляются и в их твердых растворах. В твердых растворах ТКВ в зависимости от степени окисления образцов аномалия ρ наблюдается либо вблизи точки Кюри, либо в области сегнето-сегнетоэлектрического фазового перехода. С ростом содержания титаната стронция отмечено уменьшение ΔT_r твердых растворов на основе ТНВ в 2—3 раза.

Позисторный эффект — аномальное возрастание удельного сопротивления ρ полупроводниковой сегнетокерамики при нагревании в области фазового перехода — был обнаружен более 30 лет назад в BaTiO_3 [1, 2]. Хотя с тех пор этот эффект наблюдался еще в нескольких соединениях [3—5], BaTiO_3 и его твердые растворы остаются единственными позисторными материалами, получившими практическое применение [1, 2]. Существенными недостатками позисторов на основе BaTiO_3 являются узкий интервал концентраций легирующих добавок и связанная с этим сложность технологии их получения. Эти недостатки еще сильнее проявляются в твердых растворах на основе BaTiO_3 , когда для изменения точки Кюри T_k и связанного с ней рабочего интервала температур приходится заменять значительную часть ионов Ti или Ba изовалентными ионами [1, 2]. В связи с этим актуальной задачей является поиск новых позисторных материалов с температурами фазовых переходов, значительно отличающимися от T_k BaTiO_3 .

В данной статье исследован позисторный эффект в титанатах калия-висмута (ТКВ) $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ и натрия-висмута (ТНВ) $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, имеющих высокотемпературные фазовые переходы различного типа, а также в твердых растворах на основе этих соединений.

Керамические образцы ТКВ, ТНВ и твердых растворов на их основе получали как обычным спеканием, так и горячим прессованием при 1300—1400 К. Перевод в полупроводниковое состояние осуществляли либо восстановлением спеченных образцов в атмосфере CO, либо проведением горячего прессования по методике [6] с использованием засыпки, содержащей графит. Измерения ρ проводили двухэлектродным методом на образцах с электродами из аквадага или алюминия, нанесенного вакуумным испарением. Омичность контактов проверяли по вольт-амперным характеристикам. Погрешность определения ρ не превышала 7 % температуры при измерениях $\rho(T)$ 2 К.

В ТКВ, кроме $T_k \approx 650$ К, имеется также переход между двумя тетрагональными сегнетоэлектрическими (СЭ) фазами в области 540 К. Оба перехода являются размытыми [7].

На зависимостях $\rho(T)$ полупроводниковых керамик ТКВ, независимо от способа их получения, наблюдается аномальное возрастание ρ в области T_1 (рис. 1). Зависимости $\rho(T)$ имеют большой температурный гистерезис, величина которого ΔT_r и крутизна ветви $\rho(T)$, соответствующей охлаждению, у разных образцов различаются (рис. 1). Если при измерениях образцы нагреваются выше 680—720 К, то происходит частичное окисление керамики, и значения ρ при температурах ниже ≈ 400 К оказываются выше первоначальных. Степень окисления зависит от плотности керамики, и в образцах с плотностью более 95—97 % теоретической нагрев до 700—720 К практически не сказывается на начальных значениях ρ (рис. 1).

В горячепрессованной керамике ТКВ наблюдалась анизотропия значений ρ , измеренных параллельно (ρ_{\parallel}) и перпендикулярно (ρ_{\perp}) направлению приложения давления при спекании ($\rho_{\perp} > \rho_{\parallel}$). На зависимостях $\rho_{\perp}(T)$ наблюдались аномалии в области T_1 и T_k , в то время как на зависимости $\rho_{\parallel}(T)$ имелась только аномалия в области T_1 (рис. 2). Подобная анизотропия ρ наблюдалась ранее в горячепрессованной керамике BaTiO_3 [8]. Она обусловлена преимущественной ориентацией c -осей

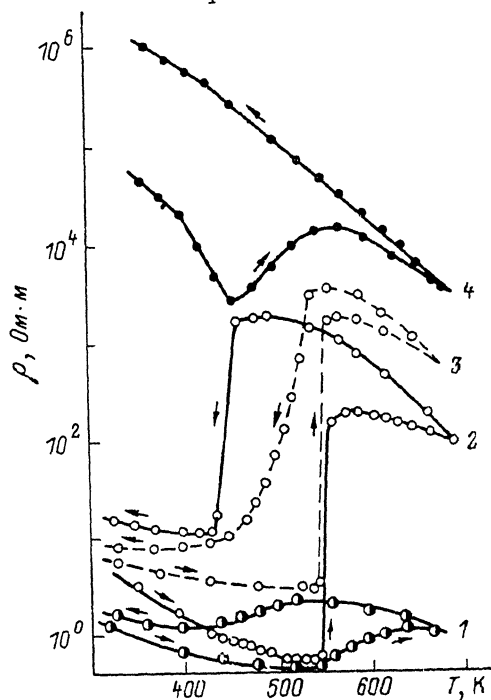


Рис. 1. Зависимости $\rho(T)$ различных образцов полупроводниковой керамики ТКВ.

$E = 0.3$ (1—3), $100 \text{ кВ}\cdot\text{м}^{-1}$ (4).

доменов в направлении, перпендикулярном оси давления (вследствие наличия в керамике остаточных механических напряжений), и объясняется известным различием подвижности носителей заряда вдоль c - и a -осей в тетрагональной фазе BaTiO_3 [1, 2]. Большая по сравнению с BaTiO_3 величина анизотропии ρ в ТКВ связана с большой величиной отношения c/a и соответственно с большей анизотропией подвижности в монодоменных областях.

Различный вид $\rho_{\parallel}(T)$ и $\rho_{\perp}(T)$, по-видимому, также связан с эффектами преимущественной ориентации доменов, так как, например, в монодоменных кристаллах BaTiO_3 аномалия $\rho(T)$ в области T_k наблюдается только при измерениях вдоль оси c [2].

С целью выяснения возможности изменения температуры Θ начала аномалии $\rho(T)$ исследовалась система твердых растворов $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{V}_{10.5}\text{TiO}_3 - x\text{SrTiO}_3$, в которой, согласно [7], T_k и T_1 линейно уменьшаются с ростом x (рис. 2, б). Образцы получались методом горячего прессования с использованием засыпки, содержащей 5 мас % графита. Оказалось, что как Θ , так и величины аномалий ρ существенно зависели от предыстории образца — максимальной температуры нагрева и времени выдержки при высоких (≥ 600 К) температурах. Эта зависимость, по-видимому, обусловлена окислением образцов. В качестве примера показано изменение вида $\rho(T)$ образца с $x=0.2$ в результате последовательных отжига при температуре 720 К в течение 0.5 ч (рис. 3). Непосредственно после спекания (до первого отжига) аномалии на кривой $\rho(T)$

отсутствовали, если не считать небольшого перегиба в области T_k . После первого цикла термообработки наблюдаются увеличение ρ и появление аномалии $\rho(T)$ вблизи T_k . В процессе последующих отжигов по мере повышения ρ за счет окисления наряду с этой аномалией появляется аномалия ρ в области T_1 и, наконец, при $\rho \geq 10^5$ Ом·м реализуется только аномалия ρ в области T_1 .

Проведенные в [9] на примере BaTiO_3 и KNbO_3 расчеты показывают, что в зависимости от соотношения ряда полупроводниковых параметров (плотность поверхностных состояний на границах зерен N_s , концентрация доноров в объеме зерен N_D) в сегнетоэлектриках с несколькими фазовыми переходами ано-

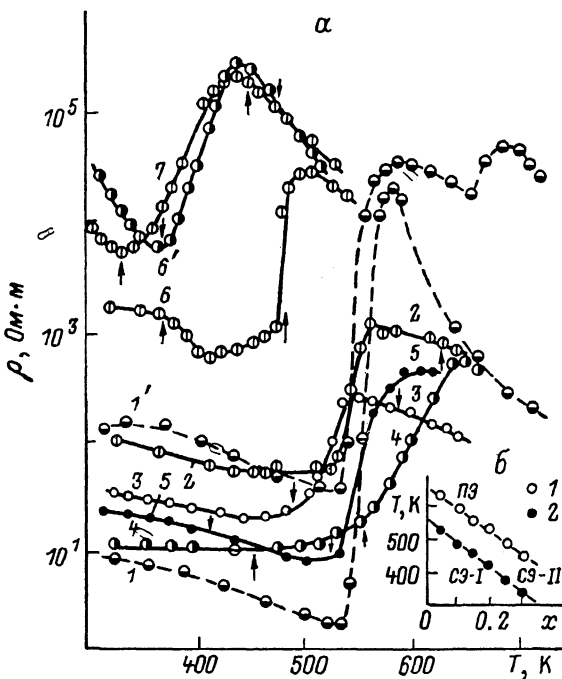


Рис. 2. Зависимости $\rho(T)$ в режиме нагрева образцов горячепрессованной керамики $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$.

α : 1, 1' — $x=0$, 2 — 0.05, 3 — 0.10, 4 — 0.15, 5 — 0.20, 6, 6' — 0.25, 7 — 0.30. Стрелками отмечены температуры фазовых переходов по данным [7]. Образцы 1 и 1' вырезаны из одного блока керамики таким образом, что измерения ρ проводились в направлениях соответственно параллельном (1) и перпендикулярном (1') направлению приложения давления при спекании. 2, 3, 6', 7 — высокая степень окисления, 4, 5, 6 — относительно низкая. б — концентрационная зависимость температур, соответствующих началу аномалии $\rho(T)$, в случае относительно низкой (1) и высокой (2) степеней окисления образцов. Штриховая кривая — фазовая (x, T)-диаграмма твердых растворов $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ по данным [7].

малии ρ могут наблюдаться как в области T_k , так и при переходах между СЗ фазами. Можно ожидать, что в исследованных нами образцах окисление приводит к увеличению N_s и уменьшению N_D . В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что аномалии ρ в области T_1 наблюдаются только у образцов с достаточно высоким ρ .

На рис. 2, а приведены зависимости $\rho(T)$ твердых растворов, соответствующие высокой (кривые 2, 3, 6', 7) и относительно низкой (кривые 4, 5, 6) степеням окисления. Сравнение величин Θ образцов, имеющих различную степень окисления, с x, T -диаграммой твердых растворов $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ (рис. 2, б) показывает, что при высокой степени окисления величины Θ близки к T_1 , в то время как в тех же образцах при низкой степени окисления величины Θ близки к T_k .

Таким образом, в ТКВ и его твердых растворах с SrTiO_3 в зависимости от степени окисления образца аномалии ρ могут проявляться как в области T_k , так и в области T_1 .

Картина фазовых переходов в ТНВ еще более сложна, чем в ТКВ. Помимо размытых фазовых переходов между ромбоэдрическими СЭ и антисегнетоэлектрической (АСЭ) фазами (~ 470 К) и между ромбоэдрической АСЭ и тетрагональной параэлектрической (ПЭ) фазами (≈ 600 К), в ТНВ имеется еще так называемая точка «изотропизации» ($T_x \approx 550$ К при нагреве), в которой происходит полное потемнение кристаллов в поляризованном свете. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , оптических и структурных параметров характеризуются аномально большими величинами температурного гистерезиса ΔT_T (рис. 4). Эти необычные свойства ТНВ, а также несовпадение температурных областей аномального изменения структуры и электрофизических свойств обусловлены особенностями размытия фазовых переходов, в частности сосуществованием в широком интервале температур нескольких фаз [10].

Во всех исследованных образцах ТНВ наблюдалась резкая аномалия ρ в области 540—550 К, характеризующаяся чрезвычайно большой величиной $\Delta T_T \approx 100$ К. Отметим, что в ТНВ θ не совпадает с температурами СЭ—АСЭ и АСЭ—ПЭ фазовых переходов, но близка к T_x , хотя величина ΔT_T аномалии $\rho(T)$ почти вдвое больше, чем у T_k (рис. 4). В этой же области температур наблюдается излом на зависимостях $\epsilon(T)$, кроме того, по

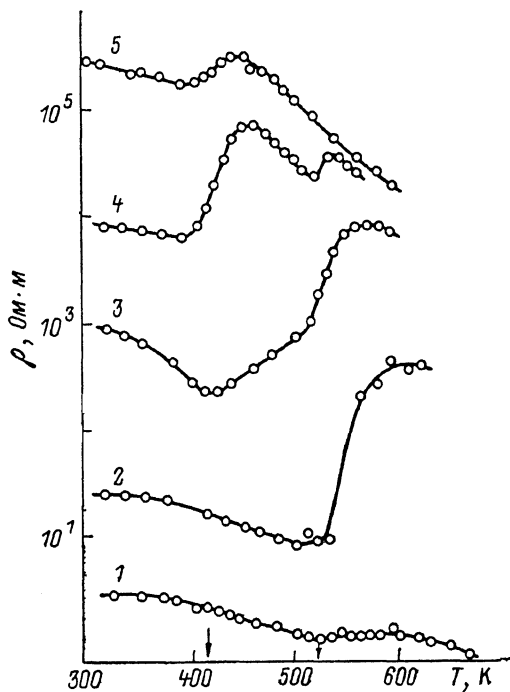


Рис. 3. Зависимости $\rho(T)$ горячепрессованного образца состава $0.8K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3 - 0.2SrTiO_3$ непосредственно после спекания (1) и после последовательных циклов отжига при 720 К в течение 0.5 ч (2—5).

данном нейтронографии практически перестает зависеть от температуры радиус корреляции СЭ флуктуаций, что связывается с возникновением ниже 550 К стабильных областей СЭ фазы [10].

Особенности позисторного эффекта в ТНВ могут быть объяснены сосуществованием в широком интервале температур областей полярной (СЭ) и неполярной (АСЭ или ПЭ) фаз. Поскольку высота потенциальных барьеров, ограничивающих электропроводность, понижается только в СЭ областях [1, 2], то СЭ фазу можно рассматривать как проводящую, а АСЭ и ПЭ фазы как непроводящие и использовать для описания полученных результатов теории протекания [11]. Объемная концентрация СЭ фазы x_M изменяется с температурой, и аномалии ρ в такой модели связаны с разрушением (при нагреве) или образованием (при охлаждении) бесконечного кластера СЭ фазы, т. е. достижением порога протекания $x_M = x_c \approx 0.15$ [11]. Расчет температурной зависимости x_M по методике [12], предложенной для случая фазовых переходов, происходящих в широком интервале температур, показал, что x_M начинает заметно уменьшаться в области 370 К и обращается в ноль вблизи 570 К (рис. 4). Отметим, что эти температуры приблизительно соответствуют началу резкого уменьшения спонтанной поляризованности P_s кристаллов ТНВ и ее исчезновению (рис. 4) по данным измерений пиротока [13].

В твердых растворах $(1-x)Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3 - xSrTiO_3$ на зависимостях $\rho(T)$ появляется небольшая дополнительная аномалия ρ , предшествующая основной аномалии (рис. 5, а). Сравнение с фазовой T, x -диаграммой данных твердых растворов (рис. 5, б) показывает, что, как и в чистом ТНВ, температуры ано-

малый $\rho(T)$ не совпадают с температурами фазовых переходов. Исключения составляют температуры дополнительной аномалии ρ , довольно хорошо совпа-

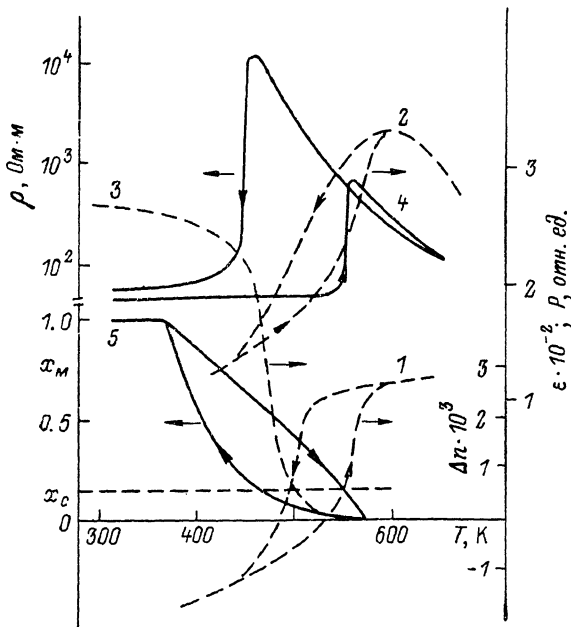


Рис. 4. Экспериментальные зависимости от температуры двулучепреломления Δn (1), диэлектрической проницаемости ϵ (2), спонтанной поляризованности P_s (3) кристаллов [10, 13] и удельного сопротивления ρ керамики ТНВ (4), а также рассчитанная по методике [12] температурная зависимость x_M (5).

дающие с температурами АСЭ—ПЭ фазового перехода. По-видимому, сложный характер фазовых переходов, характерный для чистого ТНВ, сохраняется

и в его твердых растворах. Малая изученность изменений природы фаз ТНВ и областей их температурной стабильности при образовании твердых растворов затрудняет объяснение такого поведения $\rho(T)$. Отметим лишь, что, как и в случае ТКВ, образование твердых растворов дает возможность в некоторых пределах изменять температуру аномалии $\rho(T)$. Кроме того, с ростом x довольно быстро уменьшается и ΔT_r (рис. 5, б).

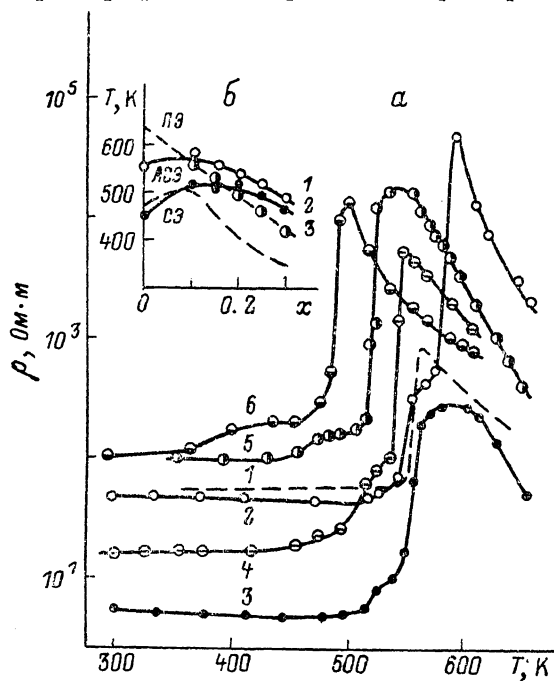


Рис. 5. Зависимости $\rho(T)$ в режиме нагрева образцов твердых растворов $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$.

а: 1 — $x=0$, 2 — 0.10, 3 — 0.15, 4 — 0.20, 5 — 0.25, 6 — 0.30. б: зависимости от x температур основной (1 — нагрев, 2 — охлаждение) и дополнительной (3) аномалий $\rho(T)$. Штриховой кривой показана фазовая (x, T)-диаграмма твердых растворов $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$, по данным [14].

Как в ТНВ, так и в ТКВ с увеличением напряженности электрического поля E аномалии ρ при измерениях в режиме нагрева смещаются в сторону низких температур; величины ΔT_r и аномалии ρ при этом практически не из-

меняются (рис. 1, 6). Измерения ρ в сильных полях при охлаждении указывают на повышение ρ в СЭ фазе (тем больше, чем больше E) вплоть до полного исчезновения аномалии ρ при $E \geq 10$ кВ/м. В то же время при измерениях на высоких частотах ρ керамики продолжает оставаться низким (рис. 6, б).

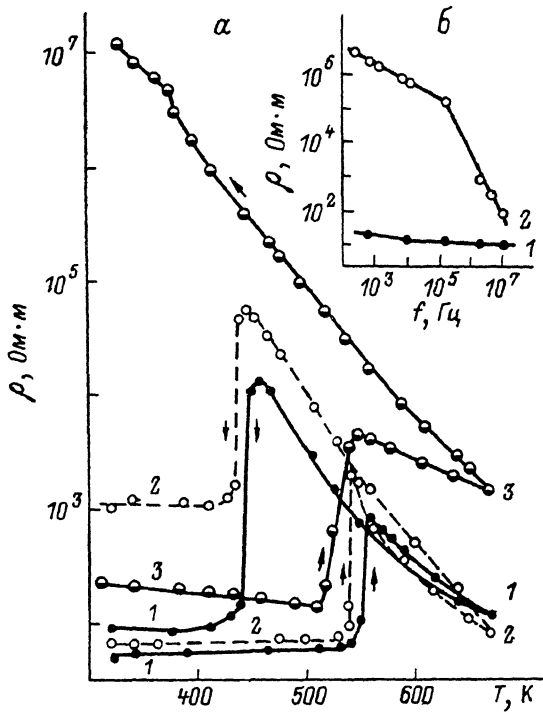


Рис. 6. Зависимости $\rho(T)$ полупроводниковой керамики ТНВ при различной напряженности измерительного поля E (кВ·м⁻¹).

а — 1 — 0.27, 2 — 2.7, 3 — 13.5. После каждого цикла измерений образец нагревался без приложения поля до 650 К. б: частотные зависимости ρ полупроводниковой керамики ТНВ, измеренные при 300 К до (1) и после (2) снятия кривой (3).

Остаточные эффекты значительно уменьшаются при прогреве до 700—720 К. Аналогичные явления ранее наблюдались в ВаTiO₃ и КNbO₃ [15] и связаны с переориентацией доменов под действием сильного измерительного поля, что приводит к изменению высоты потенциальных барьеров.

Выводы

Высокие температуры аномалий $\rho(T)$, отсутствие в составе материалов токсичных соединений свинца, низкие температуры спекания делают ТКВ и ТНВ перспективной основой для разработки новых позисторных материалов.

Хотя позисторный эффект в ТКВ и ТНВ имеет ряд особенностей (аномально большие величины температурного гистерезиса $\rho(T)$, сильная зависимость ρ в сегнетофазе от напряженности измерительного поля E), препятствующих большинству традиционных применений позисторов [1, 2], эти особенности могут быть существенно уменьшены при переходе к твердым растворам на основе ТКВ или ТНВ. С другой стороны, особенности позисторных свойств ТКВ и ТНВ могут явиться основой для новых применений позисторной керамики.

Литература

- [1] Шефтель Т. Т. Терморезисторы. М.: Наука, 1973. 415 с.
- [2] Полупроводники на основе титаната бария. М.: Энергоиздат, 1982. 328 с.
- [3] Notuma S., Doi K. Jap. J. Appl. Phys., 1970, v. 9, N 6, p. 716.
- [4] Гольцов Ю. И., Прокопало О. И., Белова Л. А. ФТТ, 1972, т. 14, № 3, с. 937—938.
- [5] Раевский И. П., Емельянов С. М., Тарасенко П. Ф. В кн.: Получение и применение сегнето- и пьезоматериалов в народном хозяйстве. М., 1984, с. 46—50.

- [6] Раевский И. П., Резниченко Л. А., Попов Ю. М. В кн.: Получение и применение сегнето- и пьезоматериалов в народном хозяйстве. М., 1981, с. 101—105.
- [7] Емельянов С. М., Раевский И. П., Прокопало О. И. ФТТ, 1983, т. 25, № 5, с. 1542—1544.
- [8] Бондаренко Е. И., Раевский И. П., Павлов А. Н., Тарасенко П. Ф. ЖТФ, 1986, т. 56, № 10, с. 1980—1984.
- [9] Раевский И. П., Павлов А. Н., Прокопало О. И. Тез. докл. XI Всес. конф. по физике сегнетоэлектриков. Киев, 1986, т. 1, с. 122.
- [10] Vakhrushev S. V., Isupov V. A., Kvyatkovsky V. E. et al. Ferroelectrics, 1985, v. 63, N 1/4, p. 153—160.
- [11] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
- [12] Дульнев Г. Н., Мешковский И. К., Новиков В. В., Соколов И. А. ИФЖ, 1979, т. 37, № 2, с. 329—335.
- [13] Емельянов С. М., Раевский И. П., Смотраков В. Г., Савенко Ф. И. ФТТ, 1984, т. 26, № 6, с. 1897—1899.
- [14] Богатко В. В., Веневцев Ю. Н., Абрамова А. Н. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1980, т. 16, № 1, с. 92—95.
- [15] Раевский И. П., Бондаренко Е. И., Павлов А. Н. и др. ЖТФ, 1985, т. 55, № 3, с. 603—607.

Ростовский-на-Дону
государственный университет
Научно-исследовательский
институт физики

Поступило в Редакцию
31 июля 1987 г.