

Примесные центры в керамике титаната бария, легированной редкоземельными ионами

© С.М. Корниенко, И.П. Быков, М.Д. Глинчук, В.В. Лагута, А.Г. Белоус*, Л. Ястрабик**

Институт проблем материаловедения Академии наук Украины,
252180 Киев, Украина

*Институт общей и неорганической химии Академии наук Украины,
252680 Киев, Украина

**Институт физики Академии наук Чехии,
Прага, Чехия

E-mail: glin@ipms.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 3 февраля 1999 г.

В окончательной редакции 1 апреля 1999 г.)

Методом ЭПР исследована керамика BaTiO_3 с примесью редкоземельных ионов Y, La, Nd, Sm, Lu и Dy с концентрацией 0.1–0.5 at.% в интервале $160 < T < 480$ К. Обнаружено несколько спектров ЭПР, наиболее интенсивные из которых имеют g -факторы вблизи 5.5 и 1.96. Изучены зависимости их интенсивности, g -фактора и ширины от концентрации редкоземельных ионов и температуры. Анализ полученных данных позволил определить критическую концентрацию редкоземельных ионов $x_c = 0.2–0.3$ at.%. Она характеризуется тем, что при $x < x_c$ либо $x > x_c$ все редкоземельные ионы, кроме Lu, замещают преимущественно Ba^{4+} либо Ti^{4+} соответственно. Установлены модели парамагнитных центров: $\text{Fe}^{3+}-V_O$ ($g \approx 5.5$), $\text{Ti}^{3+}-\text{Ln}^{3+}$ ($g \approx 1.96$), где V_O — вакансия кислорода, Ln — редкоземельный ион. Впервые обнаружено скачкообразное изменение аксиальной симметрии до кубической для центра $\text{Fe}^{3+}-V_O$ при фазовом переходе из тетрагональной в кубическую фазу. Обсуждается роль новых центров в возникновении позисторного эффекта.

Исследование примесных центров в моно- и поликристаллах BaTiO_3 привлекает пристальное внимание исследователей в течение многих лет [1,2]. Это связано с тем, что примеси и дефекты структуры существенно влияют на свойства этого материала, приводя к появлению полупроводниковых свойств BaTiO_3 . Наиболее ярким эффектом является аномальное возрастание сопротивления выше температуры Кюри T_c в керамических образцах титаната бария с примесями. Это последнее явление широко используется в термисторах с положительным коэффициентом сопротивления (позисторах) для ограничения неконтролируемого возрастания токов.

Позисторный эффект обычно наблюдается только в керамических образцах BaTiO_3 , легированных донорными примесями (например, редкоземельными ионами, ионами ниобия и др.). Было установлено также, что добавление долей процента акцепторных примесей (например, ионов Mn) существенно увеличивает скачок сопротивления вблизи T_c [2]. Укажем, что примеси ионов переходных элементов типа Mn, Fe, Cr обычно присутствуют и в недопированных образцах BaTiO_3 [3], так что позисторный эффект наблюдается и в образцах, легированных донорными примесями.

Таким образом, донорные и акцепторные центры необходимы для позисторных свойств керамики. Необходимость компенсации избыточных зарядов примесей может приводить к изменению их зарядового состояния, сопровождаемого ростом зерен и переходом примесей из межзеренного пространства в зерно [4], а также к появлению дефектов решетки типа ионов Ti^{3+} , как было показано на примере легированной керамики цирконата-титаната свинца [5]. С другой стороны, величина и знак

избыточного заряда примесей существенно зависит от типа замещаемого ими узла решетки. В связи с этим можно ожидать, что как местоположение ионов примеси в решетке, так и количество собственных дефектов структуры будут зависеть от концентрации вводимых примесей. Поскольку все вышеперечисленные факторы должны существенно влиять на электрофизические свойства материала, изучение типа примесей, их зарядового состояния и местоположения, а также собственных дефектов решетки необходимо для установления природы наблюдаемых аномалий.

В настоящей работе методом ЭПР исследованы примесные центры в керамике BaTiO_3 , легированной лишь редкоземельными ионами. Показано, что наблюдаемые спектры ЭПР принадлежат ионам Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ti^{3+} , а наиболее интенсивные спектры обусловлены центрами, идентифицированными как $\text{Fe}^{3+}-V_O$ и $\text{Ti}^{3+}-\text{Ln}^{3+}$ (Ln — редкоземельный ион, V_O — вакансия кислорода).

1. Образцы и детали эксперимента

Исследовалась серия керамических образцов $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{TiO}_3$, где Ln — редкоземельный элемент Y, La, Nd, Sm, Lu, Dy. Концентрация редкоземельных элементов составляла 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 at.%. В качестве исходных реагентов использовали BaCO_3 , TiO_2 , Y_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Dy_2O_3 , Lu_2O_3 марки "осч". Фазовые превращения изучали методом термогравиметрии на приборе типа Q-1000 ОД-102, скорость нагревания 10 К/мин. Полученные продукты идентифицировали рентгенографическим методом по дифрактограммам порошков,

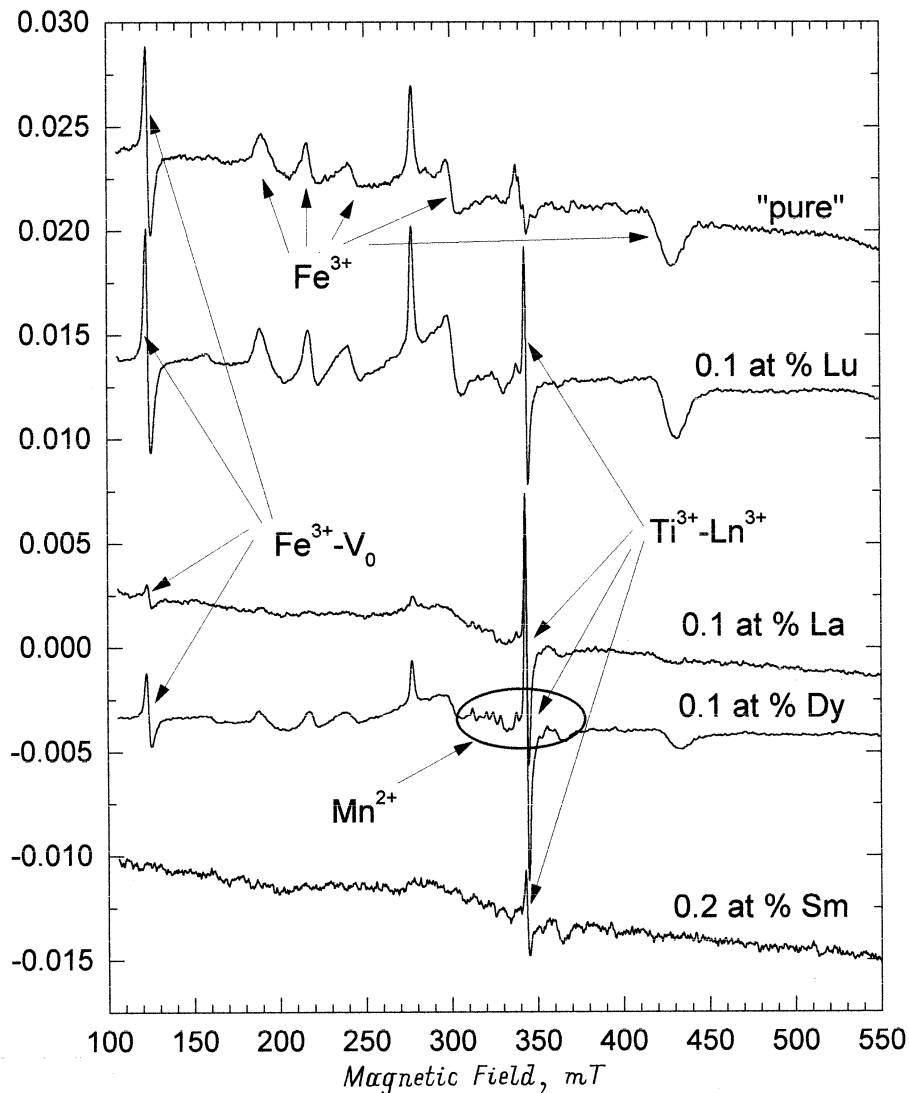


Рис. 1. Спектры ЭПР чистого BaTiO_3 и $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{TiO}_3$ при $T = 300 \text{ K}$, $f = 9455.73 \text{ MHz}$.

снятым на установке ДРОН-3М ($\text{Cu K}\alpha$ -излучение). Для исследования использовали образцы, синтезированные при температурах $1340\text{--}1360^\circ\text{C}$ в воздушной атмосфере.

Спектры ЭПР регистрировались в X -диапазоне СВЧ излучения. Измерения проводились в интервале температур $160\text{--}480 \text{ K}$.

2. Результаты

На рис. 1 представлены ЭПР спектры ряда образцов при $T = 300 \text{ K}$. Наряду с линиями хорошо изученных центров Fe^{3+} , Mn^{2+} ([6–9]) нами были обнаружены интенсивные линии, имеющие g -факторы вблизи 5.5 и 1.96.

2.1. Линия ЭПР вблизи $g \approx 5.5$. В чистом не легированном редкоземельными ионами BaTiO_3 линия, имеющая $g = 5.549$ (рис. 1), наиболее вероятно принадлежит тетрагональному центру $\text{Fe}^{3+}-\text{V}_0$. Спектр такого центра обычно описывается эффективным спин-

гамильтонианом $H_{\text{eff}} = g_{\text{eff}}\beta HS_{\text{eff}}$ с эффективным спином $S_{\text{eff}} = 1/2$, поскольку из-за большого тетрагонального расщепления спиновых уровней в X -диапазоне видна только одна линия при $H \approx 100 \text{ mT}$. Подобное явление наблюдается для всех центров, содержащих вакансию кислорода, и его очень хорошо исследовали в SrTiO_3 для $\text{Fe}^{3+}-\text{V}_0$ и $\text{Mn}^{2+}-\text{V}_0$ [10]. Центр $\text{Fe}^{3+}-\text{V}_0$ ранее исследовался в монокристаллическом BaTiO_3 [11], но спектр этого центра был виден только в ромбоэдрической фазе при $T = 20 \text{ K}$ и в образцах, допированных железом. В тетрагональной фазе эта линия ($g = 5.542$) наблюдалась в керамических образцах, допированных ниодимом и железом, тогда как в образцах, дополнительно легированных оловом, спектр $\text{Fe}^{3+}-\text{V}_0$ отсутствовал (см. [12,13]). В данной работе спектр этого центра наблюдался в тетрагональной фазе керамических образцов, которые не были легированы железом. Исследовалось поведение линии ЭПР этого

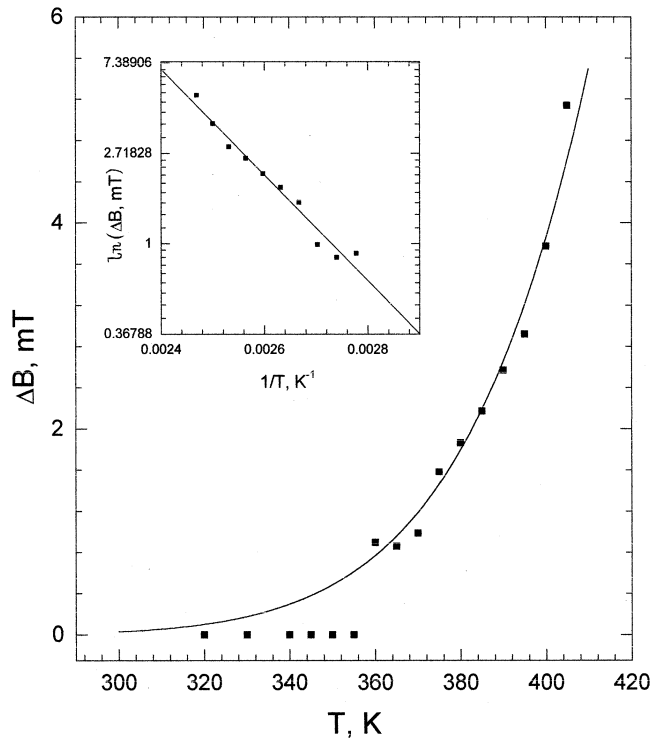


Рис. 2. Зависимость уширения ΔB линии $\text{Fe}^{3+} - V_0$ от температуры. На вставке — зависимость $\ln(\Delta B)$ от $1/T$. Точки — эксперимент, сплошная линия — сшивание по формуле (1).

центра в зависимости от температуры. Линия ЭПР центра $\text{Fe}^{3+} - V_0$ появлялась в тетрагональной фазе, при этом, начиная с $T \approx 350$ К, линия начинала уширяться (рис. 2). Это уширение подчиняется закону Аррениуса

$$\Delta B \sim 1/\tau = 1/\tau_0 \exp(-E_a/kT). \quad (1)$$

По наклону зависимости $\ln(\Delta B) = f(1/T)$ (вставка к рис. 2) определены параметры реориентационного движения вакансии кислорода $E_a = 0.5$ eV, $1/\tau_0 = 2.54 \cdot 10^{13}$ Hz.

При переходе в кубическую фазу линия, соответствующая аксиальному центру $\text{Fe}^{3+} - V_0$, пропадала, но появлялась линия ЭПР кубического центра Fe^{3+} , не содержащего вакансии кислорода. Такое скачкообразное изменение симметрии подобных центров при фазовом переходе обнаружено впервые.

Помимо зависимости ширины линии от температуры, g -фактор линии ЭПР парамагнитного центра $\text{Fe}^{3+} - V_0$ зависит от концентрации и типа примеси (табл. 1). Зависимость интенсивности линии ЭПР парамагнитного центра $\text{Fe}^{3+} - V_0$ от концентрации примеси представлена на рис. 3, а. Видно, что в ряде образцов эта линия пропадает при возрастании концентрации примерно до 0.2 at.% и появляется вновь уже при большей концентрации примеси. Исчезновение спектра обозначено стрелкой в табл. 1.

2.2. Линия ЭПР вблизи $g \approx 1.963$. Линия ЭПР, имеющая $g \approx 1.963$ при малой концентрации редкоземельных примесей в BaTiO_3 (рис. 1), приписана нами центру $\text{Ti}^{3+} - \text{Ln}^{3+}$ (редкоземельный ион замещает

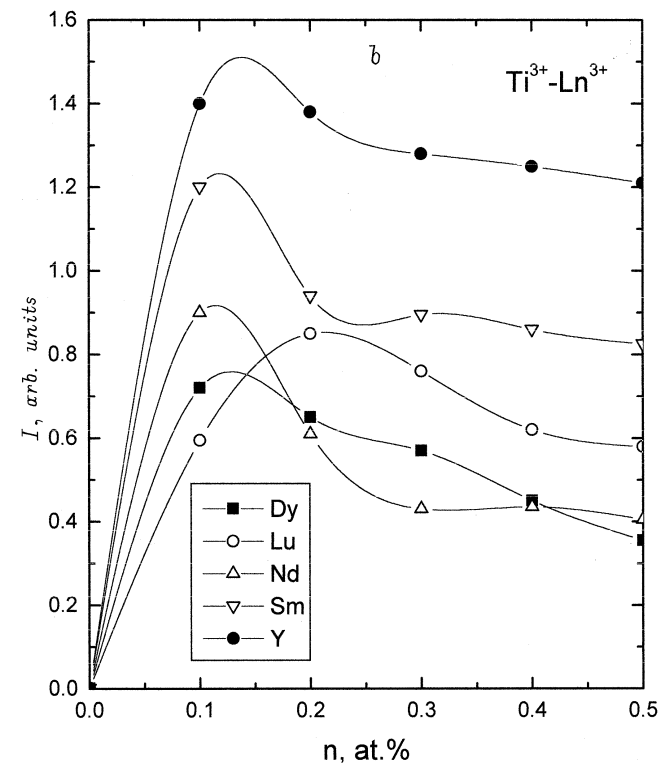
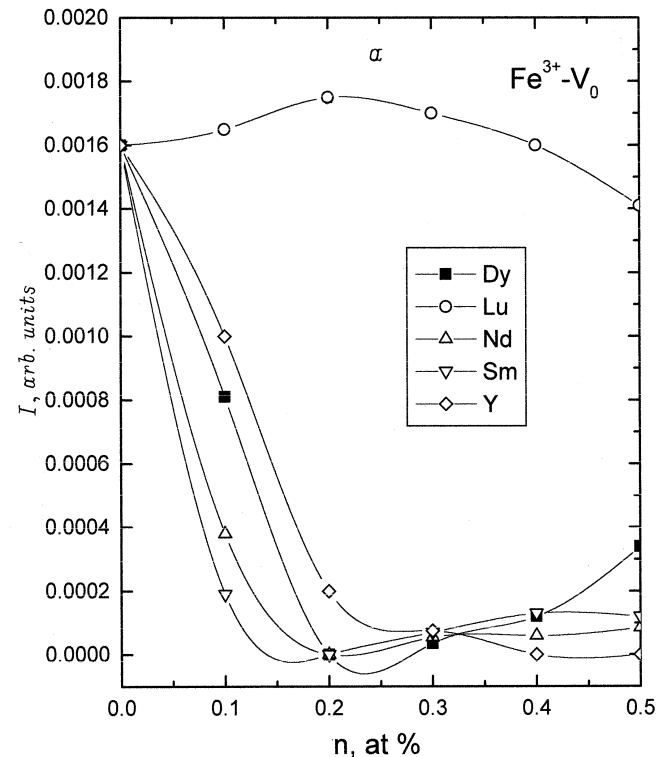


Рис. 3. Зависимость интенсивности линий ЭПР $\text{Fe}^{3+} - V_0$ (a) и $\text{Ti}^{3+} - \text{Ln}^{3+}$ (b) от концентрации и примеси редкоземельных ионов.

Таблица 1. Значение g -фактора центра $Fe^{3+}-V_O$ в образцах $BaTiO_3$ с различными примесями при $T = 300$ К. Для чистого $BaTiO_3$ $g = 5.549$.

Ln	x, at.%				
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Y	5.578	5.573	5.568	↓	↓
Lu	5.588	5.533	5.542	–	5.518
Sm	5.551	↓	–	5.493	5.479
Dy	5.584	↓	↓	5.512	5.525
Nd	5.55	↓	↓	5.424	5.437
La	5.532	–	5.481	5.516	5.423

Таблица 2. Значение g -фактора центра $Ti^{3+}-Ln^{3+}$ в образцах $BaTiO_3$ с различными примесями при $T = 300$ К.

Ln	x, at.%				
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Y	1.962	1.97	1.972	1.971	1.972
Lu	1.969	1.97	1.971	–	1.971
Sm	1.965	1.971	–	1.971	1.971
Dy	1.964	1.972	1.973	1.965	1.971
Nd	1.97	1.971	1.971	1.971	1.975
La	1.963	–	1.972	1.965	1.971

Ba^{2+}), так как в чистом $BaTiO_3$ эта линия практически отсутствует. При допировании редкоземельными элементами интенсивность этой линии возрастает, при этом g -фактор близок к g -факторам центров, содержащих Ti^{3+} , но отличается от всех ранее известных [14]. С ростом концентрации примеси до 0.2 at.% g -фактор незначительно изменяется и с дальнейшим увеличением концентрации остается постоянным. В табл. 2 представлены g -факторы линии ЭПР парамагнитного центра $Ti^{3+}-Ln^{3+}$ при разных концентрациях примеси.

3. Обсуждение

3.1. Примесный центр $Fe^{3+}-V_O$. Исследованные температурные зависимости ширины линии спектра ЭПР центра $Fe^{3+}-V_O$ в $BaTiO_3$ выглядят необычными. Как уже отмечалось, в тетрагональной фазе, начиная с $T \approx 350$ К, линия ЭПР начинает уширяться, при этом уширение подчиняется закону Аррениуса (1). Полученные параметры E_a и $1/\tau_0$ являются типичными для активационных надбарьерных прыжков примеси между некоторыми эквивалентными или близкими к эквивалентным положениям. Очевидно, в центре $Fe^{3+}-V_O$ перемещается вакансия V_O , которую ион железа удерживает вблизи себя кулоновским полем притяжения. Вакансия кислорода удерживается вблизи Fe^{3+} по крайней мере до температуры $T \approx 400$ К, т.е. до $T \approx T_c$, поскольку до этих температур сохраняется тетрагональность центра. Необычным в поведении данного центра является скачко-

образное повышение его симметрии до кубической непосредственно за температурой фазового перехода. Очевидно, что в полярной тетрагональной фазе дипольный момент, связанный с парным дефектом $Fe^{3+}-V_O$, имел преимущественную ориентацию вдоль направления электрической поляризации. Как показали недавние теоретические расчеты для $PbTiO_3$ [15], понижение энергии V_O вдоль направления поляризации может составить 0.3 eV по сравнению с понижением энергии вдоль направления, перпендикулярного поляризации. Повышение температуры убыстряет надбарьерные переориентации диполя $Fe^{3+}-V_O$, приводя к укорочению времени жизни парамагнитного центра с данной выделенной ориентацией в соответствии с выражением (1). Как следует из теории "двигательного" усреднения спектров ЭПР, описывающей изменения спектра из-за движения парамагнитного центра, усреднение созданного V_O тетрагонального поля, сопровождаемого первоначально "двигательным" уширением, а затем сужением линии, можно ожидать при выполнении неравенства $\Delta\omega\tau < 1$ (сужение), $\Delta\omega\tau > 1$ (уширение), где $1/\tau$ — частота реориентаций парамагнитного центра, $\Delta\omega = (B_{\parallel} - B_{\perp})g\beta/h$ — обусловленная тетрагональностью полная протяженность спектра. Оценки критерия сужения показывают, что он может выполняться при $T > 500$ К, и поэтому исчезновение аксиального спектра и появление спектра кубической симметрии следовало бы ожидать только при $T > 500$ К, что значительно выше T_c . Это и объясняет наблюдаемое до $T = T_c$ уширение линии ЭПР. Можно предположить, что исчезновение электрической поляризации и большая диэлектрическая проницаемость в $BaTiO_3$ при $T \geq T_c$ катастрофически повлияли на энергетическое положение вакансий вблизи Fe^{3+} . В частности, можно ожидать, что, аналогично результатам работы [15], энергия вакансии в полярной фазе ниже, чем в параэлектрической, так что при $T > T_c$ вакансия менее стабильна. Поэтому превращение центра $Fe^{3+}-V_O$ в центр Fe^{3+} можно объяснить активизацией в неполярной фазе процессов термического освобождения вакансий и их последующую диффузию по кристаллу.

Зависимость интенсивности линии ЭПР центра $Fe^{3+}-V_O$ от концентрации редкоземельных ионов (рис. 3, а) можно объяснить, предположив, что при малых концентрациях Ln^{3+} (Ln^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+}) эта примесь занимает узел типа A^{2+} (Ba^{2+}), при этом вносится избыточный положительный заряд и для его компенсации число центров $Fe^{3+}-V_O$, также несущих избыточный положительный заряд, начинает уменьшаться. Вероятнее всего происходит перезарядка $Fe^{3+}-V_O \rightarrow Fe^{2+}-V_O$, так как не наблюдается рост концентрации центров Fe^{3+} (т.е. уменьшение числа вакансий), а $Fe^{2+}-V_O$ в X -диапазоне не наблюдается. Таким образом, $Fe^{3+}-V_O$ является акцепторным центром (ловушкой для электронов), что может быть существенным для полупроводниковых свойств керамики. При определенной концентрации (~ 0.2 at.%) центры $Fe^{3+}-V_O$ пропадают — происходит почти полная

перезарядка. При дальнейшем росте концентрации примесные редкоземельные ионы начинают размещаться не только в узлах типа A^{2+} , но и в узлах типа B^{4+} , создавая при этом избыточный отрицательный заряд. Примеси в узлах А и В могут частично себя компенсировать, что, вероятно, имеет место при $x_c = 0.2-0.3 \text{ at.}\%$. Центры $Fe^{3+}-V_O$ вновь появляются при концентрации $x > x_c$ для компенсации избыточного отрицательного заряда, связанного с редкоземельным ионом в узле типа В. Введенная здесь критическая концентрация x_c определяет граничную концентрацию растворимости ионов в узлах типа А ($x < x_c$) либо типа В ($x > x_c$). Укажем, что преимущественно замещение узлов типа А при малых концентрациях и узлов типа В при концентрациях La больше 4 at.% наблюдалось ранее в керамике $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ [16]. Помимо изменения интенсивности изменяется g -фактор этого центра с изменением концентрации примеси (см. табл. 1). Это, по-видимому, обусловлено тем, что с ростом концентрации искажается структура $BaTiO_3$. При допировании Lu интенсивность линии ЭПР центра $Fe^{3+}-V_O$ существенно не изменяется. Это можно объяснить тем, что Lu одновременно начинает занимать узел А и узел В, компенсируя себя при всех рассмотренных концентрациях Lu. Отметим, что у Lu наименьший ионный радиус из данного ряда редкоземельных ионов, что, возможно, и позволяет ему замещать одновременно оба узла.

3.2. Примесный центр $Ti^{3+} - Ln^{3+}$. Линия ЭПР с $g = 1.963$ при малом содержании примеси (до 0.1 at.%) ранее наблюдалась в [17]. Авторы [17] приписывают линию ЭПР с $g = 1.963$ центру $Ti^{4+}-V_O-Ti^{4+}$ с электроном, перемещающимся между Ti^{4+} и превращающим Ti^{4+} в Ti^{3+} . Однако имеются некоторые противоречия в этой модели. В комплексе $Ti^{4+}-V_O-Ti^{4+}$ с перемещающимся электроном может быть две ситуации. Электрон большую часть времени локализован на вакансии, и его волновая функция растянута в стороны Ti^{4+} . В этом случае это типичный F -центр и его g -фактор должен быть около 2.0023. Электрон большую часть времени проводит локализованным на одном из Ti^{4+} , так что будет центр $Ti^{3+}-V_O$. Как уже упоминалось, в [14] представлены результаты исследований всех центров, содержащих Ti^{3+} . Ни один из этих центров не имеет g -фактор, равный 1.963. Таким образом, эта модель не соответствует действительности. Предлагаемая нами модель $Ti^{3+}-Ln^{3+}$ более правдоподобна. Как видно из рис. 1 и 3, b , линия ЭПР с $g = 1.963$ в чистом $BaTiO_3$ практически отсутствует. Из рис. 3, b видно, что с ростом концентрации примеси до $\sim 0.2 \text{ at.}\%$ (т.е. до $x \approx x_c$) интенсивность этой линии ЭПР растет. С дальнейшим ростом концентрации примеси интенсивность линии ЭПР незначительно снижается. Это можно объяснить тем, что при $x > x_c$ примесь занимает как узел А, так и узел В (о чем указывалось выше). При этом количество центров $Ti^{3+}-Ln^{3+}$ уменьшается или не изменяется, так как для зарядовой компенсации ионов Ln в узлах типа В центры Ti^{3+} не нужны. Изменение

g -фактора с изменением концентрации примеси редкоземельных ионов можно объяснить искажением структуры, как и в случае центра $Fe^{3+}-V_O$, а при концентрации больше 0.2 at.%, когда примесь занимает узлы А и В, сильного искажения структуры не происходит и g -фактор существенно не изменяется (в пределах ошибки эксперимента) (см. табл. 2).

Температурные измерения показали, что этот центр появляется в ромбической фазе и существует вплоть до кубической. Отсутствие его в кубической фазе может быть связано с тем, что при таких температурах Ti^{3+} имеет малое время релаксации и его не удается зафиксировать методом ЭПР.

Центр $Ti^{3+}-Ln^{3+}$, являясь донорным центром, важен для возникновения полупроводниковых свойств керамики, а вклад ионов Ti^{3+} в проводимость обсуждался в ряде работ (см., например, [14]). Оба исследованных центра представляют интерес для понимания позисторного эффекта в $BaTiO_3$. Следует подчеркнуть, что линия ЭПР центра $Ti^{3+}-Ln^{3+}$ существует при всех концентрациях редкоземельных примесей, даже при тех, где линия центра $Fe^{3+}-V_O$ отсутствует.

Более подробный сравнительный анализ особенностей спектров ЭПР и проводимости, измеренных в широком температурном интервале в образцах $BaTiO_3$ с различной концентрацией редкоземельных ионов, проводящийся в настоящее время, позволит детальнее исследовать механизм позисторного эффекта в керамике $BaTiO_3$.

Список литературы

- [1] Н. Jkushima. J. Phys. Soc. Jap. **21**, 1866 (1966).
- [2] T. Miki, A. Fujimoto, J. Appl. Phys. **83**, 3, 1592 (1998).
- [3] S. Jida, T. Miki, J. Appl. Phys. **80**, 9, 5234 (1996).
- [4] M.D. Glinchuk, I.P. Bykov, V.M. Kurliland, M. Boudys, T. Kala, K. Nejezchleb. Phys. Stat. Sol. (a) **122**, 341 (1990).
- [5] И.П. Быков, М.Д. Глинчук, В.Г. Грачев, Ю.В. Мартынов, В.В. Скороход. ФТТ **33**, 12, 3459 (1991).
- [6] T. Sakudo. J. Phys. Soc. Jap. **18**, 1626 (1963).
- [7] W.R. Eliot, J.L. Bjorkstam. J. Phys. Chem. Solids. **25**, 1273 (1964).
- [8] A.W. Hornig, R.C. Rempel, H.E. Weaver. J. Phys. Chem. Solids. **10**, 1 (1959).
- [9] E. Possenriede, P. Jacobs, O.F. Shirmer. J. Phys.: Condensed Mater. **4**, 4719 (1992).
- [10] E. Siegal, K.A. Muller. Phys. Rev. **B19**, 109 (1977).
- [11] E. Possenriede, O.F. Shirmer, H.J. Donnerberg, G. Godefroy, A. Mailard. Ferroel. **92**, 245 (1989).
- [12] R. Vivekanadan, T.R.N. Kutty. Material Science and Engineering **B6**, 221 (1990).
- [13] P. Murugaraj, T.R.N. Kutty, J. Mater. Sci. Lett. **5**, 171 (1986).
- [14] B. Scharfschwerdt, A. Mazur, O.F. Shirmer, H. Hesse, S. Mandricks. Phys. Rev. **B54**, 15284 (1996).
- [15] C.H. Park, D.J. Chadi. Phys. Rev. **B57**, R13961 (1998).
- [16] А.Е. Круминь. Фазовые переходы и их особенности в сегнетоэлектриках. Рига. С. 3-63 (1984).
- [17] T.R.N. Kutty, P. Murugaraj, N.S. Gajbhaye. Materials letters **2**, 396 (1984).