

Кристаллы CeAlO_3 : получение, электрические и оптические характеристики

© А.И. Шелых, Б.Т. Мелех

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 16 мая 2002 г.
В окончательной редакции 6 июня 2002 г.)

Методом „холодного тигля“ получены кристаллы алюмината церия со структурой типа перовскита.

Исследовались электрические и оптические свойства алюмината церия в интервале температур 300–1300 К в воздушной среде. Основные характеристики CeAlO_3 при $T = 300$ К: на частоте 1000 Hz удельная электропроводность $\sigma = 10^{-7}$ S/cm, диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 3000$ –10 000. Термическая ширина запрещенной зоны $\Delta E = 2.3 \pm 0.5$ eV, оптическая ширина $\delta E = 2.65 \pm 0.25$ eV и уменьшается с ростом температуры в интервале 300–1500 К с коэффициентом, равным $-0.62 \cdot 10^{-3}$ eV/K.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 00-03-32476), INTAS-99-00636.

Систематическому исследованию кислородных соединений церия различной валентности посвящены работы [1–5]. В них определены условия синтеза оксидов по керамической технологии, структурные и физико-химические особенности ряда соединений со структурой типа перовскита и оригинальные методики их исследований.

Интерес к оксидам с такой структурой определяется в основном их электрическими характеристиками. Это связано с проявлением в ряде из них сегнетоэлектрических свойств, возможностью применения оксидов в качестве твердых электролитов с ионной проводимостью, датчиков газовых сред и катализаторов.

В настоящей работе проведены опыты по получению кристаллов алюмината церия при плавлении и направленной кристаллизации этого оксида в „холодном тигле“. Исследованы оптические и диэлектрические характеристики полученных кристаллов. Определены возможности индикации температуры и исследования кинетики фазовых переходов в них по результатам измерений оптического пропускания.

1. Методика исследования

Технология плавления тугоплавких оксидов и получения их кристаллов методом „холодного тигля“ описана в работах [6,7].

Электрические характеристики определялись из измерений емкости и электропроводности на частоте 1000 Hz плоскопараллельных пластинок, изготовленных из оксида, при помощи цифрового измерителя типа Е 7-8. Диэлектрическая проницаемость определялась обычным способом, исходя из величины емкости, геометрических размеров образца в предположении однородности измеряемого оксида. В случае частичной или полностью ионной проводимости однородность материала в процессе его измерений может быть нарушена. Анализ такого влияния для ионной проводимости приведен в работе [8],

в которой показано, что величина и температурная зависимость емкости коррелируют с проводимостью.

Оптические измерения проводились с использованием монохроматора ДМР-4 и спектрофотометра СФ-16. Показатель преломления и его изменения с температурой в интервале 300–1500 К определялись по отклонению луча света с длиной волны, равной $0.63 \mu\text{m}$ (лазер ЛГ-78), призматическим образцом. Для индикации фазовых переходов проводились измерения температурной зависимости пропускания света. Световой поток источника света прерывался с частотой 1000 Hz до прохождения через исследуемый образец. При этом устранялось влияние на приемник света излучения от нагреваемого образца и обеспечивалось преимущество регистрации электрических сигналов на переменном токе. Измерения проводились от комнатной температуры до 1300 К в воздушной среде. Проводились также измерения в скрещенных поляризаторах. В этом случае сигнал от приемника света поступал, только если измеряемый образец был оптически анизотропен. Сигнал минимален если, например, при изменении температуры образец переходит в оптически изотропную, кубическую структуру.

Для температурных измерений использовался нагреватель. Он изготавливался из полого силитового стержня с электродами на концах. Его размеры: длина — 18 см, внешний и внутренний диаметр 1.4 и 0.5 см. Два взаимно перпендикулярных канала в центральной части стержня увеличивали его омическое сопротивление и при прохождении тока создавался локальный разогрев до 1500 К. Один из каналов служил для установки измеряемого образца, а другой — для прохождения света или осуществления электрического контакта с образцом. Температура образца регистрировалась термопарой, которая располагалась вдоль оси стержня.

Измеряемые величины (температура и оптическое пропускание) регистрировались двухкоординатным самописцем ЛКД-4.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Характеристики кристаллов. Образцы CeAlO_3 , полученные направленной кристаллизацией из расплава, имели столбчатую структуру, образованную сросшимися кристаллами длиной до 0.5 и диаметром около 0.3 см. Параметры решетки: $a = 3.772$, $c = 3.804 \text{ \AA}$ [9]. Для керамических образцов указываются значения $a = 3.78$ [4] и 3.77 \AA [10].

Согласно химической формуле оксида, катион церия имеет заряд +3 и в этом состоянии является парамагнитным ионом. Как и следовало ожидать, алюминат церия парамагнитен и притягивается к постоянному магниту. Такая валентность церия подтверждается также оптическими измерениями, которые показывают характерный пик поглощения на длине волны света, равной $4.55 \mu\text{m}$ [9]. Измерения методом „смещения рентгеновский линий“ дают значения валентности церия 2.98 ± 0.02 для исходного образца и 3.01 ± 0.02 после его термообработки (1100 К, 5 h) в воздушной среде [11].

Многочисленное нагревание и охлаждение кристаллов в пределах 300–1500 К не приводят к заметным изменениям их свойств. Этим они отличаются от керамических образцов, которые при таких условиях окисляются с распадом на компоненты CeO_2 и Al_2O_3 [5].

Полученные из расплава кристаллы содержат, видимо, как и поликристаллические образцы, некоторый избыток кислорода относительно стехиометрического состава [5]. Это связано с возможным изменением валентности части катионов основы с Ce^{+3} на Ce^{+4} . Отжиг кристалла в вакууме при 1900 К приближает его состав к стехиометрическому и уменьшает концентрацию Ce^{+4} . После отжига несколько увеличивается оптическая ширина запрещенной зоны алюмината церия и ослабляется темно-зеленая окраска кристаллов. Аналогичное влияние отжига на цвет, но в окислительной среде, наблюдалось при исследовании монокристалла частично восстановленного оксида CeO_2 [12]. Отжиг в окислительной среде уменьшает количество имеющихся в частично восстановленном CeO_2 ионов Ce^{+3} и, как следствие, приближает состав оксида к стехиометрическому и обесцвечивает кристаллы. Эти наблюдения указывают на связь цветовых характеристик оксидов, содержащих церий, с отклонением их состава от стехиометрии, которое обусловлено переменной валентностью церия.

2.2. Электропроводность. Температурная зависимость электропроводности одного из образцов алюмината церия представлена на рис. 1. Ее наклон в области собственной проводимости дает значение термической запрещенной зоны $\Delta E(0) = 2.3 \pm 0.5 \text{ eV}$ (с учетом имеющегося разброса значений между различными образцами), которая соответствует температуре $T = 0$ при линейном характере зависимости $\Delta E(T)$ [13]. С ростом температуры она уменьшается по закону $\Delta E(T) = \Delta E(0) + \alpha T$, где коэффициент $\alpha = -0.62 \cdot 10^{-3} \text{ eV/K}$ определен в результате измерений

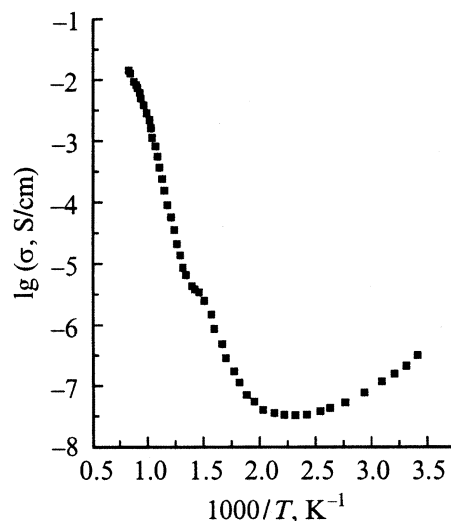


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности кристаллического образца алюмината церия.

оптического пропускания алюмината церия в интервале температур 300–1300 К. При известном значении $\Delta E(T)$ можно оценить величину концентрации собственных носителей тока и при известной величине электропроводности оценить величину подвижности. Такая оценка при условии $T = 1000 \text{ K}$, $m^* = m_e$, $\Delta E(0) = 2.3 \text{ eV}$ показывает, что величина подвижности в алюминате церия порядка $1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

В приведенном анализе предполагался электронный характер проводимости оксида во всей области температур. Однако существование ионной проводимости в соединениях BaCeO_3 , SrCeO_3 [14–16] и CeO_2 [12] заставляет учитывать возможность появления в электропроводности и CeAlO_3 ионной компоненты, особенно при высоких, порядка 1000 К температурах. К этому выводу приводят также наши исследования диэлектрических характеристик при высоких температурах алюмината церия в сопоставлении с оксидами с ионной проводимостью $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ и CeO_2 .

2.3. Диэлектрические характеристики. Результаты измерений диэлектрической проницаемости CeAlO_3 в интервале температур 250–1000 К показаны на рис. 2. При низких температурах (до $\sim 170 \text{ K}$) $\epsilon = 16$ и незначительно увеличивается с температурой. В интервале 250–600 К величина диэлектрической проницаемости достигает значений нескольких тысяч и слабо зависит от температуры. От температур 600 К и выше начинается активационный рост ϵ с энергией активации, близкой к энергии активации электропроводности. Это обстоятельство, как отмечалось, характерно для ионной проводимости.

Представляет интерес сравнение диэлектрических проницаемостей алюмината церия с Al_2O_3 и ионным проводником CeO_2 . Проведенные измерения показывают, что при высоких температурах поведение диэлектрической проницаемости оксидов CeO_2 и CeAlO_3 подобно (рис. 3).

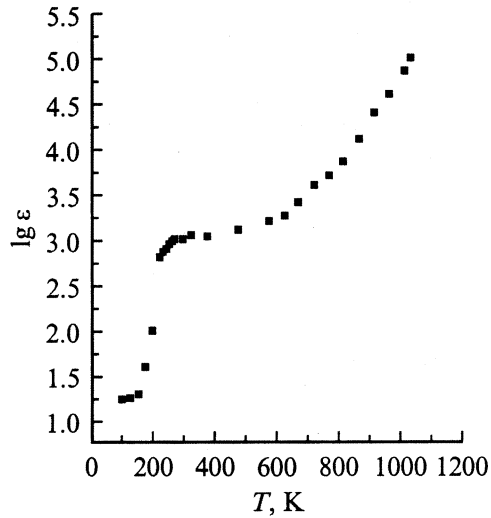


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости алюмината церия на частоте 1000 Hz.

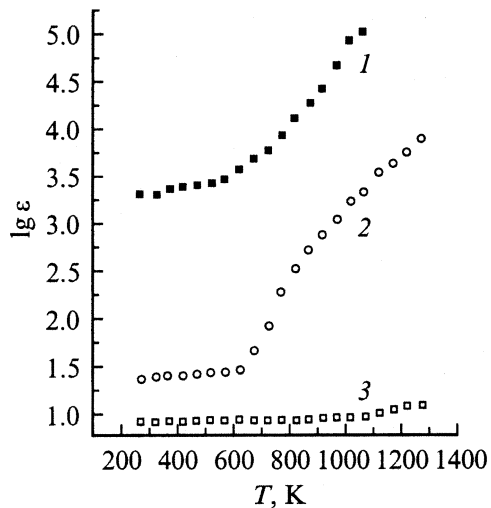


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости: CeAlO_3 (1), оксида с ионной проводимостью — CeO_2 (2) и оксида с электронной проводимостью — Al_2O_3 (3).

Измерения на керамических образцах показывают [10], что диэлектрическая проницаемость алюмината церия увеличивается с температурой, достигая больших значений: 9, 209, 1796 при температурах 93, 298, 549 К соответственно [10]. В работе [4] получены значения $\epsilon = 14\text{--}300$ и отмечается влияние на величину диэлектрической проницаемости этого оксида условий температурной обработки при синтезе керамических образцов.

2.4. Оптические характеристики. Спектральные зависимости пропускания \bar{T} в интервале энергий 0.15–3 eV и коэффициента отражения в интервале 1–5 eV алюмината церия исследовались в работе [9]. Показано, что полоса поглощения при 0.3 eV определяется

ионом Ce^{+3} . Оценены значения оптической запрещенной зоны $\delta E = 2.7$ eV и показателя преломления $n = 2.3$.

В данной работе показатель преломления определен для света с длиной волны $0.63 \mu\text{m}$ на призматическом образце в интервале температур 300–1500 К: $n = 2.13$, $\Delta n/\Delta T = 5.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Оптические характеристики оксида зависят от его стехиометрического состава. Это, а также рассеяние света, которое меняется с температурой, приводит к некоторому разбросу экспериментальных данных, определяющих его характеристики.

Спектр пропускания пластинки алюмината церия толщиной 0.03 cm и его изменение после отжига оксида в вакууме при $T = 1900 \text{ K}$ показаны на рис. 4. Приближение состава к стехиометрическому в результате отжига в вакууме приводит к увеличению ширины запрещенной зоны. Полученные значения ширины оптической запрещенной зоны для алюмината церия с различной степенью отклонения состава от стехиометрии составляют $\delta E = 2.65 \pm 0.25$ eV. Измерения спектра пропускания при разных температурах показывают, что оптическая ширина зоны с ростом температуры в интервале 300–1300 К уменьшается $d(\delta E)/dT = -0.62 \cdot 10^{-3} \text{ eV/K}$.

2.5. Фазовые переходы. Для алюмината церия определено несколько фазовых превращений. Наблюдения в оптическом микроскопе показали, что одно из них происходит при 360 К и связано с изменениями симметрии кристаллической решетки, а другое определяется переходом кристалла в изотропную кубическую фазу при 1250 К [3]. Исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале 300–800 К указывает на два фазовых перехода при температурах 310 и 450 К [17].

В настоящей работе индикация указанных фазовых переходов оксида проводилась посредством регистрации пропускания им света с длиной волны 0.63 и $0.77 \mu\text{m}$

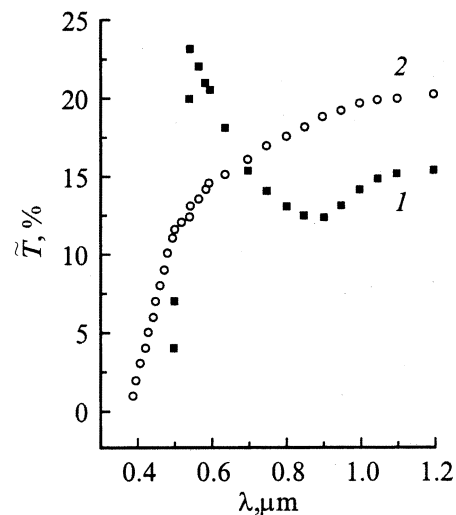


Рис. 4. Спектральная зависимость пропускания кристалла алюмината церия толщиной 0.03 cm : после отжига в воздушной среде (1) и после отжига в вакууме (2).

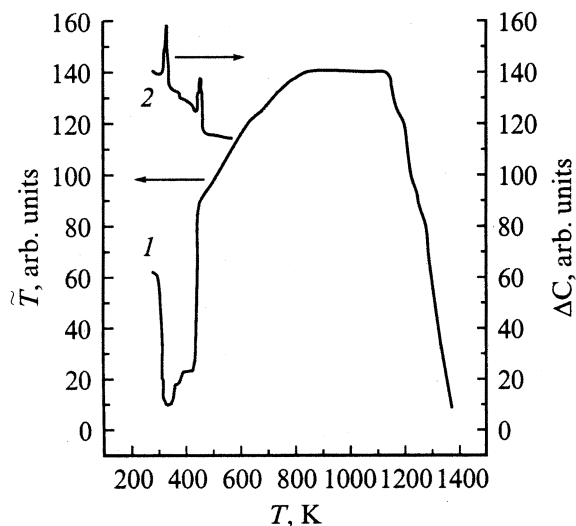


Рис. 5. Температурные зависимости оптического пропускания алюмината церия (1). Измерения при скрещенных анализаторах; $\lambda = 0.77 \mu\text{m}$. 2 — результаты калориметрических измерений плавленного образца [17].

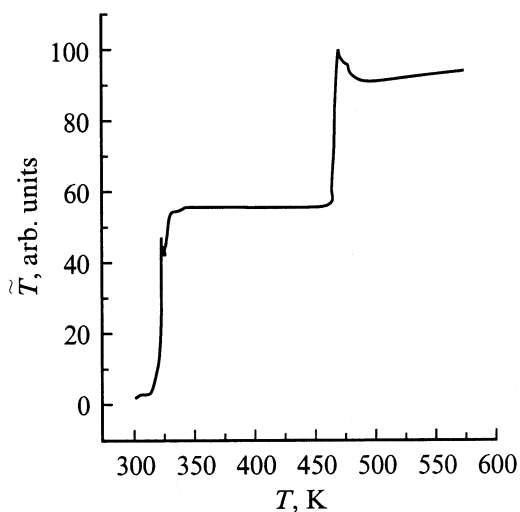


Рис. 6. Влияние фазовых переходов на оптическое пропускание алюмината церия. Кристалл толщиной 0.03 cm предварительно отжигался в вакууме при 2100 K . Измерения в скрещенных поляризаторах на длине волны света $0.63 \mu\text{m}$.

в интервале температур $300\text{--}1500 \text{ K}$. Результаты измерений показаны на рис. 5, где приведены также данные калориметрических исследований [17]. В температурной зависимости пропускания отмечаются аномалии, которые вызываются фазовыми превращениями. Уменьшение пропускания, которое связано с переходом оксида в кубическую, оптически изотропную структуру, начинается с 1170 K и заканчивается при 1400 K , при этом наблюдается гистерезис порядка 100 K . При 440 K наблюдается резкое изменение пропускания с незначительным (несколько градусов) гистерезисом.

Изменение оптического пропускания наблюдается также при фазовом переходе около 310 K . После него для возвращения оксида в исходное состояние требуется выдержка при комнатной температуре $1\text{--}2$ часа. Этот переход становится более резким с приближением состава оксида к стехиометрическому, в результате его отжига в вакууме (рис. 6).

Список литературы

- [1] А.И. Леонов, Э.К. Келер. Изв. АН. СССР. Сер. хим. *11*, 1905 (1962).
- [2] А.И. Леонов. Высокотемпературная химия кислородных соединений церия. Наука, Л. (1970). 199 с.
- [3] А.И. Леонов. Высокотемпературный микроскоп для наблюдения плавления, полиморфных превращений кристаллических веществ и других процессов. Центр. институт техн.-экон. информации, М. (1961). Вып. 17.
- [4] В.А. Иоффе, А.И. Леонов, И.С. Янчевская. ФТТ **4**, 7, 1788 (1962).
- [5] В.Е. Швайко-Швайковский, А.И. Леонов, А.И. Шельх. Неорган. материалы **1**, 5, 737 (1965).
- [6] М.А. Борик, Е.Е. Ломонова, В.В. Осико, А.М. Прохоров. Выращивание оксидных монокристаллов из расплава с использованием прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере. Проблемы кристаллографии. Наука, М. (1987).
- [7] Б.Т. Мелех, Ю.Н. Филин, И.В. Коркин, Н.Ф. Картенко, В.И. Бахарев. Труды 5-й Междунар. конф. „Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение“. Александровск (2001). Т. 1. С. 59.
- [8] А. Лидьярд. Ионная проводимость кристаллов. ИЛ, М. (1962). 222 с.
- [9] А.И. Шельх, Н.С. Жданович, Б.Т. Мелех, Н.Ф. Картенко, Ю.Н. Филин, А.В. Прокофьев, И.А. Смирнов. ФТТ **36**, 3, 817 (1994).
- [10] M.L. Keith, R. Roy. Am. Min. **39**, 1-2, 1 (1954).
- [11] А.Е. Советнов, В.А. Шабуров, И.А. Смирнов, Ю.П. Смирнов, А.В. Тюнис, А.И. Егоров, Б.Т. Мелех. ФТТ **36**, 4, 1140 (1994).
- [12] И.В. Винокуров, Э.Н. Зонн, В.А. Иоффе. Неорган. материалы **3**, 6, 1012 (1967).
- [13] Дж. Блекмор. Статистика электронов в полупроводниках. Мир, М. (1962). 392 с.
- [14] R.C.T. Slade, N. Singh. Solid State Ionics **46**, 1-2, 111 (1991).
- [15] В.П. Горелов, Д.С. Зубанкова. Электрохимия **28**, 6, 944 (1992).
- [16] А.Л. Самгин. Неорган. материалы **36**, 8, 979 (2000).
- [17] В.М. Егоров, Ю.М. Байков, Н.Ф. Картенко, Б.Т. Мелех, Ю.Н. Филин. ФТТ **40**, 11, 2109 (1998).