

EFEKT PTKU V MOČNO DONORSKO DOPIRANI KERAMIKI BaTiO₃

PTCR EFFECT IN HIGHLY DONOR-DOPED BaTiO₃ CERAMICS

Nina Ule¹, Darko Makovec¹, Miha Drofenik^{1,2}

¹Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

²Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija

Prejem rokopisa - received: 2000-10-06; sprejem za objavo - accepted for publication: 2000-06-20

Navadno izdelujejo upore s pozitivnim temperaturnim koeficientom upornosti (PTK-upore) s sintranjem nizko donorsko dopiranega BaTiO₃ na zraku. Koncentracija donorja ne sme preseči kritične velikosti (~ 0,3 mol.% med sintranjem na zraku), ki povzroči zaustavitev pretirane rasti zrn med sintranjem. S sintranjem v redukcijski atmosferi lahko povišamo kritično koncentracijo donorja, in tako dobimo močno donorsko dopiran BaTiO₃ z grobo zrnato mikrostrukturo. V grobo zrnatem BaTiO₃ lahko s poznejšo reoksidacijo z žganjem na zraku uravnavamo PTKU-efekt. V tem delu so predstavljeni rezultati raziskave PTKU- efekta v keramikah BaTiO₃, dopiranih s koncentracijami La od 0 do 20 mol.%. Vzorci so bili sintrani v redukcijski mešanici N₂ z 1 % H₂ in pozneje reoksidirani z žganjem na zraku.

Ključne besede: polprevodni BaTiO₃, donorsko dopiranje, električne lastnosti, PTKU- efekt, mikrostruktura

PTC resistors are normally produced by sintering donor-doped BaTiO₃ in air. The concentration of donors must be lower than a critical value (0.3 mol.% in air), which blocks the grain growth during sintering. The critical donor concentration can be significantly increased by sintering in a reducing atmosphere. In this way, a coarse-grained, highly donor-doped BaTiO₃ may be obtained. In such ceramics the PTCR effect can be developed by annealing in air. In the present work, the PTCR effect in BaTiO₃ ceramics, doped with La from 0 to 20 mol.%, has been studied. The samples were sintered in a reducing mixture of N₂ containing 1 % of H₂ and subsequently reoxidized by annealing in air.

Key words: semiconducting BaTiO₃, donor doped, electrical properties, PTCR effect, microstructure

1 UVOD

Keramika na osnovi BaTiO₃ ima široko uporabo v elektroniki. Njena uporabnost izvira iz feroelektričnosti BaTiO₃ in zmožnosti krojenja njenih uporabnih lastnosti z različnimi dodatki in s tehnologijo priprave. Keramika na osnovi BaTiO₃ se tako uporabljajo za (večplastne) kondenzatorje, kondenzatorje z zapornimi plastmi kot piezokeramika in za upore s pozitivnim temperaturnim koeficientom upornosti (PTK-upore).

Električno prevodnost BaTiO₃ lahko učinkovito spreminjamo z donorskim dopiranjem. Medtem ko je nedopiran BaTiO₃, sintran na zraku, izolator, že nizke koncentracije donorja znižajo upornost v polprevodno območje. Pri povečevanju koncentracije donorja nad kritično mejo (približno 0,3 mol.% donorskega dopanta med sintranjem na zraku) njegova upornost zopet skokovito naraste v izolatorsko področje. Sprememba prevodnosti je povezana s spremembo načina rasti zrn med sintranjem. Nizke koncentracije donorja pod kritično koncentracijo ne vplivajo bistveno na pretirano rast zrn, ki jo navadno opazimo med sintranjem BaTiO₃ v prisotnosti taline. Nad kritično koncentracijo dopanta je pretirana rast zrn zavrtta, in dobimo fino zrnato keramiko¹.

Polprevodna, grobo zrnata keramika BaTiO₃, dopirana z nizkimi koncentracijami donorja, kaže PTKU-efekt - skokovit porast upornosti nad temperaturo

prehoda paraelektrično - feroelektrično (Curie-jeva temperatura-T_c). PTKU-efekt je posledica potencialnih pregrad proti prevajanju električnega toka, ki nastanejo zaradi tvorbe akceptorskih stanj na mejah med polprevodnimi, donorsko dopiranimi zrn^{2,3}. Kot akceptorska stanja delujejo predvsem adsorbirani kisikovi ioni³ in kationske vrzeli⁴, ki nastanejo z reoksidacijo mej med zrni pri ohlajanju keramike s temperature sintranja v oksidacijski atmosferi (na zraku). Znano je, da je možno preferenčno reoksidirati meje med zrni le v primeru, ko ta zrastejo po mehanizmu pretirane rasti, torej le v keramiki BaTiO₃, donorsko dopirani s koncentracijami nižjimi od kritične vrednosti, ki povzročata zavrtje pretirane rasti zrn. Tudi fino zrnato, močno donorsko dopirano keramiko BaTiO₃ lahko pripravimo polprevodno z žganjem v redukcijskih razmerah, vendar v tej keramiki preferenčna reoksidacija mej med zrni ni možna - vedno pride do popolne reoksidacije vzorca⁵.

Kritična koncentracija donorja je odvisna predvsem od parcialnega tlaka kisika v atmosferi sintranja⁶. Tako lahko dobimo pri sintranju v inertni atmosferi z 1 % vodika pretirano rast zrn tudi v močno donorsko dopirani keramiki - pri koncentracijah dopanta do ~ 10 mol. %.

Raziskovali smo PTKU-efekt v močno donorsko dopirani keramiki BaTiO₃ (koncentracija donorja nad 0,3 mol.%), ki smo jo pripravili s sintranjem v redukcijski atmosferi in pozneje reoksidirali z žganjem na zraku.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

Vzorci BaTiO₃, dopirani z različnimi koncentracijami La, so bili pripravljani po klasični keramični tehnologiji. BaTiO₃ (Transelco 219-9) smo zmešali z ustreznimi količinami TiO₂ (Transelco 219-9) in La v obliki vodne raztopine La(CH₃COO)₃ (Fluka AG, Buchs SG) v ahatnem krogelnem mlinu. Mešanice prahov z nominalnimi sestavami 0,96 (Ba_{1-x}La_xTiO₃) + 0,04 TiO₂, x = 0 - 0,2 (0 - 20 mol.% La) smo granulirali z dodatkom PVA in jih stisnili v kolote (premera 8 mm, debeline ~ 1,5 mm). Vzorci smo sintrali pri 1380 °C 3 ure v atmosferi mešanice plinov dušika (99%) in vodika (1%). Parcialni tlak kisika, ocenjen iz meritve prevodnosti z ZrO₂-senzorjem, je bil okoli 0,1 Pa. Sintrane vzorce smo kasneje reoksidirali s žganjem na zraku pri temperaturah med 1100 in 1200 °C 20 ur.

Vzorci smo karakterizirali z optično mikroskopijo in električnimi meritvami. Za električne meritve smo površine vzorcev odbrusili in nanje nanесли elektrode iz evtektika In-Ga. Upornost vzorcev v odvisnosti od temperature smo izmerili z računalniško podprtim multimetrom (HEWLETT PACKARD 3457A). Impedance so bile izmerjene z impedančnim analizatorjem (MODEL SI 1260, Solartron, Farnborough, VB) v frekvenčnem območju od 20 Hz do 7 MHz. Izmerjene impedančne spektre smo računalniško primerjali z izračunanimi z računalniškim programom "Equivalent Circuit" (B. A. Boukamp, University of Twente, Nizozemska, 1988).

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Slika 1 prikazuje mikrostrukture vzorcev BaTiO₃, dopiranih z 8, 9 in 10 mol.% La, ki so bili sintrani v redukcijski atmosferi pri 1380 °C 3 ure. V vzorcih, dopiranih z La v koncentracijah do vključno 8 mol.% La, je prišlo do pretirane rasti zrn (**slika 1a**). Vzorec z 9 mol.% La ima poleg zrn, ki so pretirano zrasla, tudi področja fino zrnate mikrostrukture, kjer je bila pretirana rast zrn zavrta (**slika 1b**), medtem ko je bila med

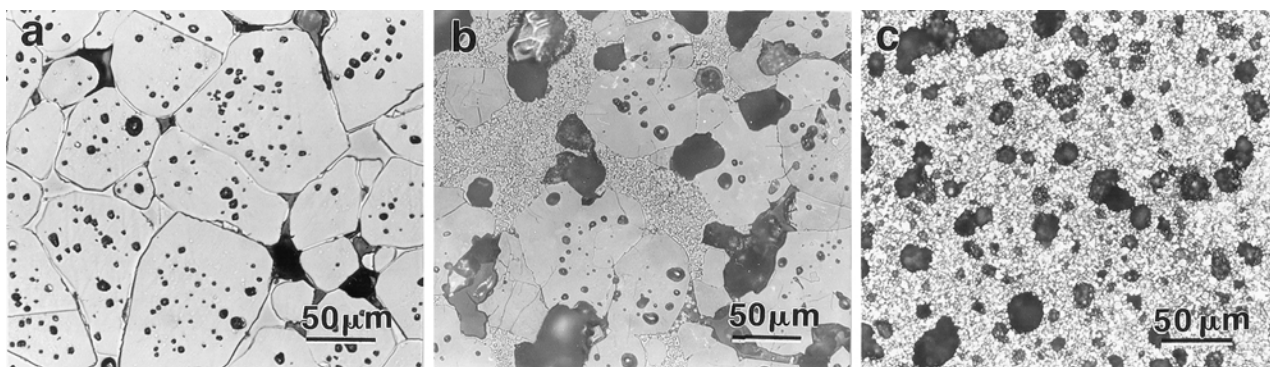
sintranjem vzorca, dopiranega z 10 mol.% La, pretirana rast zrn popolnoma zaustavljena (**slika 1c**).

Kritična koncentracija dopanta, pri kateri pride do zaustavitve pretirane rasti zrn, je med 9 in 10 mol.% La. Med sintranjem v redukcijski atmosferi 1 % H₂ je torej kritična koncentracija donorja okoli 30-krat večja, kot pri sintranju na zraku (~ 0,3 mol.% La). Kritična koncentracija donorja se ujema z ocenami po termodinamskem modelu Drogenika⁶ za uporabljene razmere sintranja (delni parcialni tlak kisika 0,1 Pa).

Slika 2a prikazuje specifično električno upornost v odvisnosti od temperature za vzorce, ki so bili sintrani v redukcijski atmosferi. Vsi vzorci so bili polprevodni in so kazali negativni temperaturni koeficient upornosti (NTKU), ki je značilen za polprevodnike. Specifična električna upornost vzorcev pada s koncentracijo donorja do 2,5 mol.% dodanega La, nato pa nekoliko naraste.

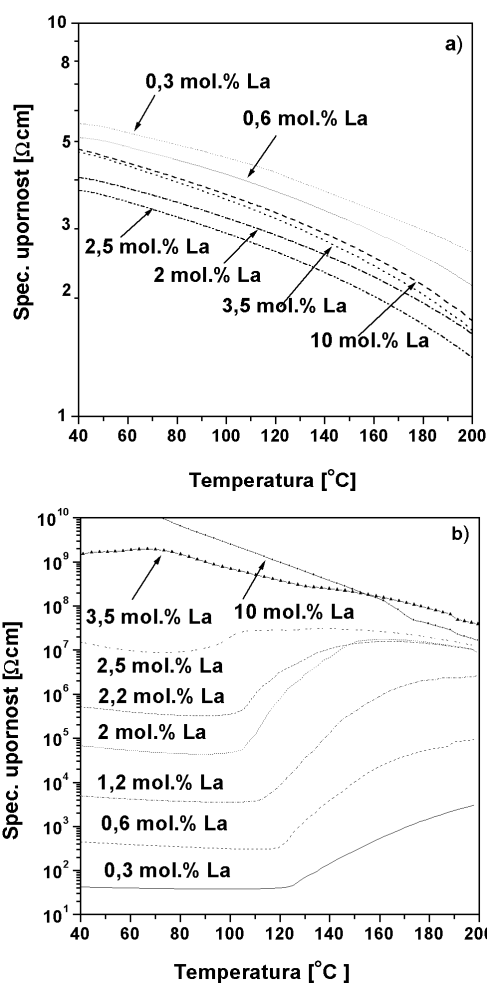
Specifična upornost (ρ) je obratno sorazmerna s produktom koncentracije prostih nosilca naboja (v našem primeru prevodnih elektronov - N_D) in njihove mobilnosti (μ) v skladu z zvezo $\rho \propto 1/eN_D\mu$, kjer je e osnovni naboj elektrona. Mobilnost elektronov je pri nizkih koncentracijah konstantna, zato lahko pripisujemo padec upornosti porastu koncentracije nosilcev z višanjem koncentracije donorja. Pri koncentracijah donorja nad 2,5 mol.% upornost zopet naraste. To je verjetno posledica padca mobilnosti pri visokih koncentracijah prostih elektronov.

Slika 2b prikazuje odvisnost upornosti od temperature za vzorce po reoksidaciji z žganjem pri 1150 °C na zraku. Reoksidirani vzorci, dopirani s koncentracijo donorja do 2,5 mol.% La, imajo PTKU-efekt. Hladna upornost vzorcev z višanjem koncentracije dopanta narašča, hkrati pa se pri vzorcih, ki izkazujejo PTKU-efekt, strmina krivulje v področju PTKU večja. Temperatura, pri kateri začne upornost vzorcev naraščati, pada s koncentracijo donorja v skladu z zniževanjem Curie-jeve temperature za ~ 22 °C na mol.% dodanega La. Opazen premik Curie-jeve temperature se sklada z literturnimi podatki⁷.



Slika 1: Mikrostrukture vzorcev BaTiO₃, dopiranih z 8 mol.% La (a), 9 mol.% La (b) in 10 mol.% La (c). Vzorci so bili sintrani 3 ure pri 1380 °C v atmosferi mešanice 99 % N₂ - 1 % H₂

Figure 1: Microstructure of BaTiO₃ samples, doped with (a) 8 mol.% La, (b) 9 mol.% La and (c) 10 mol.% La. Samples were sintered for 3 hours at 1380 °C in a reducing atmosphere of 99 % N₂ - 1 % H₂

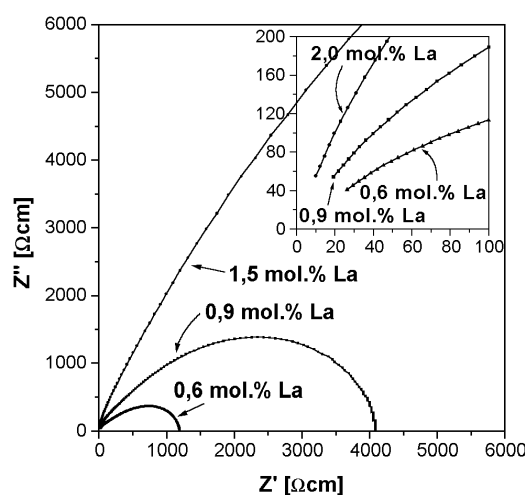


Slika 2: Temperaturna odvisnost specifične električne upornosti vzorcev BaTiO₃, dopiranih z različnimi koncentracijami La, sintranih v redukcijski atmosferi, pred reoksidacijo (a) in po reoksidaciji z žganjem na zraku pri 1150 °C 20 ur (b)

Figure 2: Temperature dependence of resistivity for the BaTiO₃ ceramics, doped with different La concentrations, sintered for 3 hours at 1380 °C in a reducing gas mixture of 99 % N₂ - 1 % H₂, (a) before (b) and after reoxidation by annealing in air for 20 hours at 1150 °C

Pri navadnih PTK-uporih, izdelanih na osnovi nizko donorsko dopiranega BaTiO₃, sintranega na zraku, se koncentracija donorja, pri kateri PTKU-efekt izgine, sklada s kritično koncentracijo, ki povzroči zaustavitev pretirane rasti zrn med sintranjem. Pri vzorcih, žganih v redukcijski atmosferi, pa PTKU-efekt izgine že pri koncentraciji donorja, ki še ne povzroči zavrtja rasti zrn. V primeru, ko so bili vzorci reoksidirani pri nižji temperaturi 1100 °C, ugotovimo PTKU-efekt pri tistih, dopiranih do višje koncentracije donorja (do vključno 3,5 mol.% La), kot pri vzorcih reoksidiranih pri 1150 °C. Koncentracija donorja, pri kateri PTKU-efekt izgine, je torej odvisna od razmer pri reoksidaciji.

Z impedančno spektroskopijo je možno ločiti upore, ki jih v polikristaliničnem materialu predstavljajo zrna in meje med njimi. Impedančni spekter v kompleksni ravnini PTK-upora je polkrog; levo presečišče polkroga

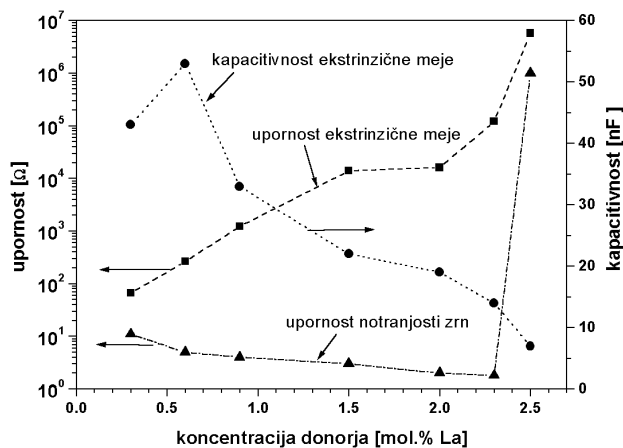


Slika 3: Impedančni spektri vzorcev, sintranih v redukcijski atmosferi in kasneje reoksidiranih z žganjem na zraku

Figure 3: Impedance spectra of BaTiO₃ samples, sintered under reducing conditions and subsequently reoxidized

(impedanca pri visokih frekvencah) predstavlja upornost zrn, medtem ko je desno (impedanca pri nizkih frekvencah) posledica vsote upornosti mej med zrn in upornosti zrn. Podrobnejša analiza⁸ impedančnih spektrov PTK-uporov je pokazala, da je impedančni spekter lahko sestavljen iz dveh polkrogov. Pojav dveh polkrogov v impedančnem spektru je posledica dvojne narave meje med zrn; pregrada na mejah med zrn je sestavljena iz ekstrinzičnega dela (pregrada na samem stiku med zrn) in intrinzičnega dela (del reoksidiranega zrna ob meji)⁸. Akceptorska stanja, ki se formirajo med reoksidacijo, so dveh vrst. Adsorbirani kisik na sami meji med zrn povzroča nastanek intrinzične meje, kationske vrzeli, ki so porazdeljene kot segregacijski sloj ob meji, pa povzročajo nastanek ekstrinzične meje⁸.

Slika 3 prikazuje značilne impedančne spektre močno donorsko dopiranih vzorcev BaTiO₃, sintranih v redukcijski atmosferi in reoksidiranih na zraku. Realna komponenta impedance pri nizkih frekvencah (upornost mej med zrn) hitro narašča s koncentracijo dopanta, medtem ko impedance pri visokih frekvencah (upornost zrn) s koncentracijo dopanta počasi pada. Pri koncentraciji dopanta, ko PTKU-efekt izgine, se upornost zrn skokovito povzpne iz polprevodnega v izolatorsko območje. Oblika impedančnih spektrov se oddaljuje od pravičnega polkroga. Posebno pri vzorcih, dopiranih z nizkimi koncentracijami La (0,3 in 0,6 mol.%), lahko razločimo, da je spekter sestavljen iz dveh polkrogov. V skladu z literaturnimi podatki⁸ lahko tako obliko impedančnih spektrov opišemo z dvojnimi uporami na mejah med zrn. Velikost polkroga pri višjih frekvencah, ki ga pripisujemo pregradi na samem stiku zrn (intrinzična meja), se s koncentracijo dopanta počasi povečuje, medtem ko se velikost polkroga pri nižjih frekvencah, ki je posledica upora plasti reoksidiranega zrna ob meji (ekstrinzična meja), s koncentracijo donorja hitro pove-



Slika 4: Spreminjanje upornosti zrn in upornosti ter kapacitivnosti ekstrinzične meje med zrnji v odvisnosti od koncentracije donorja. Vsi merjeni vzorci so imeli enake dimenzije ($\phi = 8$ mm, $t = 1,3$ mm)

Figure 4: Changes of grain resistivity, resistivity and capacitance of the intrinsic grain boundary versus La concentration. All measured samples have the same dimensions ($\phi = 8$ mm, $t = 1,3$ mm)

čuje. Tako pri višjih koncentracijah impedančni odziv, povezan z uporom ekstrinzične meje popolnoma prevlada. Upornost mej med zrnji je torej predvsem posledica upornosti ekstrinzične meje. S primerjanjem izmerjenih spektrov in tistih, dobljenih z računalniškim izračunom, smo določili upornosti in kapacitivnosti posameznih prispevkov v kompleksni upornosti vzorcev. **Slika 4** prikazuje odvisnost upornosti notranjosti zrn in upornosti ter kapacitivnosti ekstrinzične meje med zrnji od koncentracije donorja. Padec upornosti zrn je v skladu s povišanjem koncentracije prostih nosilcev naboja s koncentracijo donorja. Hkrati s padcem upornosti zrn hitro narašča upornost mej med zrnji, zato upornost celotnega vzorca s koncentracijo donorja narašča. Hkrati s hitrim naraščanjem upornosti mej med zrnji njihova kapacitivnost pada, kar lahko pripišemo večanju debeline plasti reoksidiranega materiala ob meji. Očitno se vzorci, dopirani z višjimi koncentracijami donorja, hitreje reoksidirajo. Pri koncentraciji donorja,

pri kateri PTKU-efekt izgine, seže reoksidacija preko celotnih zrn, ki postanejo izolatorska. Proces reoksidacije poteka pri višji temperaturi seveda hitreje, zato vzorci zgubijo PTKU-efekt pri reoksidaciji pri 1150 °C pri nižji koncentraciji donorja, kot z reoksidacijo pri 1100 °C.

Na osnovi literarnih⁹ podatkov lahko sklepamo, da v donorsko dopiranem BaTiO₃, sintranem v redukcijski atmosferi, volumska difuzivnost kisika narašča s koncentracijo donorja. Z naraščajočo volumsko difuzijo pa narašča hitrost reoksidacije vzorcev. Nad koncentracijo donorja ~ 2 mol.% je difuzivnost kisika tako močna, da velikega PTKU-efekta ni možno doseči kljub zelo "milim" razmeram reoksidacije.

4 SKLEP

Raziskava je pokazala, da je PTKU-efekt možno dobiti tudi v močno donorsko dopirani keramiki BaTiO₃, če poteka sintranje v redukcijski atmosferi. S sintranjem v redukcijski atmosferi se zviša kritična koncentracija donorja, ki povzroči zaustavitev pretirane rasti zrn. V grobo zrnati, močno donorsko dopirani keramiki BaTiO₃ lahko uravnavamo PTKU-efekt s preferenčno oksidacijo mej med zrnji.

5 LITERATURA

- ¹ B. Huybrechts, K. Ishizaki, and M. Takata, *J. Mat. Sci.*, 30 (1995), 2463
- ² W. Heywang, *Solid-State Electron*, 3 (1961), 51
- ³ H. G. Jonker, *Solid-State Electron*, 7 (1961), 895
- ⁴ J. Daniels, K. K. Hardtl, and R. Wernicke, *Philips Tech. Rev.*, 38 (1978/1979) 3, 73
- ⁵ S. Urek, M. Drogenik, D. Makovec, *J. Mat. Sci.*, 35(2000), 1-7
- ⁶ M. Drogenik, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 6, 1587
- ⁷ S. Škapin, D. Kolar, D. Suvorov, *J. Sol. State Chem.*, 129 (1997), 223
- ⁸ D. C. Sinclair and A. R. West, *J. Appl. Phys.*, 66 (1989) 8, 3850
- ⁹ H. Sasaki and Y. Matsuo, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48 (1965) 8, 434