

УДК 537.226.33

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ГОРЯЧЕПРЕССОВАННОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ

*Е. И. Бондаренко, И. П. Раевский,
А. Н. Павлов, П. Ф. Тарасенко*

Исследованы электрическая проводимость γ и диэлектрическая проницаемость ϵ диэлектрической и полупроводниковой (легированной самарием) керамики BaTiO_3 , полученных горячим прессованием. В тетрагональной сегнетоэлектрической фазе обнаружена анизотропия значений ϵ и γ , измеренных в направлениях, параллельном и перпендикулярном направлению приложения давления при обжиге. Значения γ полупроводниковой керамики $\text{BaTiO}_3 : \text{Sm}$ ниже, а наклон $\gamma(T)$ выше области положительного температурного коэффициента сопротивления — существенно больше, чем у керамики того же состава, полученной обычным обжигом. Особенности электрофизических свойств горячепрессованных сегнетокерамик объясняются наличием больших остаточных механических напряжений, влияющих на пространственное распределение осей сегнетоэлектрических доменов, и частичным распадом твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Sm})\text{TiO}_3$ при горячем прессовании, приводящем к неоднородному распределению доменов по объему зерен.

Метод горячего прессования получил широкое применение при получении сегнетокерамик вследствие экспрессности, возможностей достижения плотности материала, близкой к теоретической, снижения температуры спекания, варьирования в широких пределах размера зерен [1, 2]. Многочисленные исследования показали, что сегнетоэлектрические и связанные с ними диэлектрические, пьезоэлектрические и другие свойства горячепрессованных (ГП) керамик существенно отличаются от аналогичных свойств керамик, полученных обычным обжигом. Кроме того, для ГП керамик характерна анизотропия электрофизических свойств в направлениях, параллельном и перпендикулярном направлению приложения давления при спекании [2]. Эти эффекты обусловлены наличием в ГП керамике анизотропных остаточных механических напряжений (ОМН), влияющих на пространственное распределение ориентаций векторов спонтанной поляризации кристаллитов. Целью работы являлось изучение особенностей электрической проводимости ГП сегнетокерамики.

Исследовались ГП образцы диэлектрической и полупроводниковой керамики BaTiO_3 . Синтез BaTiO_3 осуществляли пиролизом титанилоксалата бария марки хч. Для перевода в полупроводниковое состояние в BaTiO_3 вводили 0,075 мол. % Sm_2O_3 и проводили обжиг при 1670 ± 20 К в течение 2 ч. Полученную керамику измельчали до размера частиц 1—3 мкм. Горячее прессование проводили при 1425 ± 10 К в течение 1 ч при давлении 40 ± 5 МПа. ГП образцы как диэлектрической, так и полупроводниковой керамики имели плотность 95—97 % от теоретической и средний размер зерен 2—3 мкм. Для измерений вырезали образцы в виде пластин $8 \times 3 \times 1$ мм, большие грани которых были ориентированы параллельно или перпендикулярно оси приложения давления при спекании. Electroды наносили втиранием сплава InGa или вжиганием серебряной пасты. Измерения удельного электрического сопротивления ρ проводили по обычной двухэлектродной схеме непосредственного отклонения [3]. В качестве токового прибора использовали пикоамперметр Т-1452. В случае диэлектрической керамики ρ измеряли при нескольких фиксированных температурах после завершения переходных процессов проводимости. В случае полупроводниковой керамики ρ измеряли в ходе непрерывного на-

гревания со скоростью 2—3 К/мин. Диэлектрические измерения проводили с помощью точного моста емкостей Тесла ВМ-484 (1592 Гц). Погрешность определения диэлектрической проницаемости ϵ не превышала 3 %, ρ — 10 %, температуры при измерениях ρ и ϵ — 2 К.

Как в диэлектрической, так и в полупроводниковой ГП керамиках BaTiO_3 имеет место анизотропия значений ϵ и ρ , измеренных в направлениях, параллельном (ϵ_{\parallel} , ρ_{\parallel}) и перпендикулярном (ϵ_{\perp} , ρ_{\perp}) оси приложения давления при обжиге (рис. 1, а, б). В тетрагональной сегнетоэлектрической фазе величина отношения $\rho_{\parallel}/\rho_{\perp}$ достигает 2.2. В параэлектрической фазе анизотропия ρ по мере нагревания уменьшается и практически полностью исчезает при температурах, на 15—50 К превышающих точку Кюри T_K . Для диэлектрической ГП

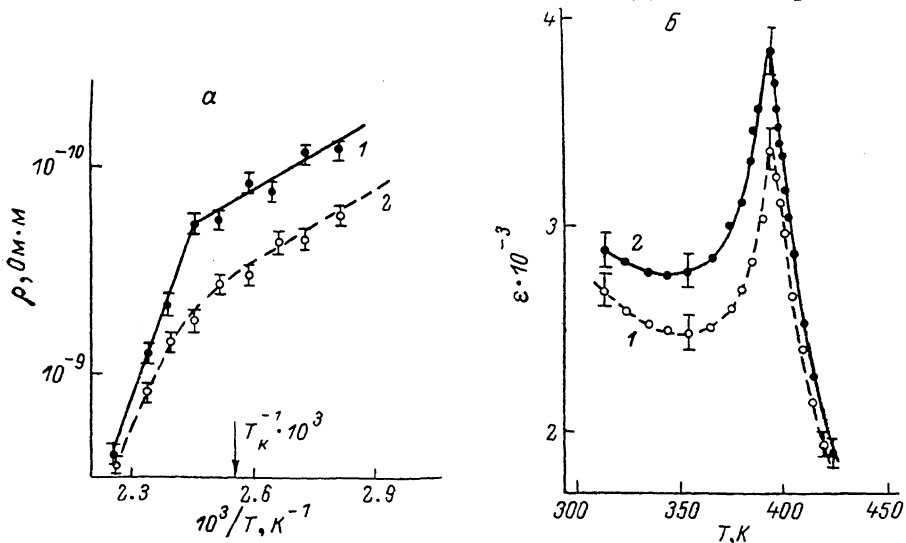


Рис. 1. Температурные зависимости ρ (а) и ϵ (б) горячепрессованной диэлектрической керамики BaTiO_3 , измеренные в направлениях, параллельном (1) и перпендикулярном (2) направлению действия давления при горячем прессовании.

керамики значения энергии активации проводимости W , рассчитанные по формуле $\rho \sim \exp(W/2kT)$, как для ρ_{\parallel} , так и для ρ_{\perp} составляют в тетрагональной фазе 0.5 ± 0.2 эВ, а в парафазе 2.3 ± 0.2 эВ (рис. 1, а), что близко к данным для керамики BaTiO_3 , полученной обычным обжигом ($W = 0.8 \div 1.3$ и 2.0 эВ соответственно [3]).

Для интерпретации полученных результатов, учитывая аксиальную симметрию ГП керамики (ось 3 системы координат образца направлена параллельно оси прессования), представим ОМН в виде суммы гидростатического давления σ и одноосного, направленного вдоль оси 3, давления $\Delta\sigma$: $\sigma_{\parallel} = \sigma + \Delta\sigma$, $\sigma_{\perp} = \sigma$. При наличии анизотропных ОМН ($\Delta\sigma > 0$) энергетически более выгодна ориентация векторов поляризации кристаллитов, составляющая с осью 3 угол φ , удовлетворяющий условию $\varphi_0 \leq \varphi \leq \pi - \varphi_0$. Критический угол φ_0 определяется условием $\Delta\sigma(2 \cos^2 \varphi_0 - 1) = \sigma_0$, где σ_0 — величина одноосного давления, необходимая для 90-градусной переориентации вектора поляризации кристаллита.

Удельное сопротивление керамики ρ_k^* определяется усреднением значений ρ_k^* отдельных кристаллитов по их ориентациям

$$\rho_k^* = \int_0^{2\pi} d\psi \int_{\varphi_0}^{\pi/2} d\varphi c_{ni}^2 \rho_i \sin \varphi \left/ \left(2\pi \int_{\varphi_0}^{\pi/2} d\varphi \sin \varphi \right) \right.,$$

$$\rho_{\parallel} = \rho_s = \rho_a - (\rho_a - \rho_c) \cos^2 \varphi_0 / 3, \quad \rho_{\perp} = \rho_1 = (\rho_a + \rho_c) / 2 - (\rho_a - \rho_c) \cos^2 \varphi_0 / 6. \quad (1)$$

Здесь c_{ni} — направляющие косинусы; ρ_c и ρ_a — значения удельного сопротивления кристаллита, измеренные параллельно и перпендикулярно полярной оси. Подставляя $\rho_c/\rho_a \approx 10$ [4], получим $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel} \approx 1.9$, если $\varphi_0 = \pi/4$, что хорошо согласуется с экспериментально определенным значением $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel} \approx 2.2 \pm 0.4$. Из этого

можно сделать вывод, что $\Delta\sigma$ больше σ_0 и имеет величину порядка нескольких десятков МПа, так как для керамики BaTiO_3 $\sigma_0 \approx 3-5$ МПа [6].

Более точные оценки компонентов ОМН можно получить из рассмотрения диэлектрических свойств ГП керамики (рис. 1, б). Характер анизотропии ϵ ($\epsilon_{\perp} > \epsilon_{\parallel}$) в ГП керамике (рис. 1, б) и в обычной керамике BaTiO_3 , подвергнутой действию одноосного сжатия [6], совпадает, т. е. качественно объясняются диэлектрическими свойствами ГП керамики вполне удовлетворительно объясняются наличием анизотропных ОМН. Количественный расчет влияния механических напряжений на ϵ керамики чрезвычайно сложен, так как кроме 90-градусных поворотов доменов значительный вклад в ϵ дают пьезоэлектрическое взаимодействие доменов и кристаллитов, а также колебания доменных стенок. В связи с этим воспользуемся экспериментально определенными величинами $\alpha = \Delta\epsilon/\epsilon\sigma$, характеризующими относительное изменение ϵ керамики BaTiO_3 под действием одноосного α_{\parallel} , α_{\perp} или гидростатического α давления. Для керамики с ОМН справедливы соотношения

$$\epsilon_{\perp}/\epsilon_0 - 1 = \alpha\sigma + \alpha_{\perp}\Delta\sigma, \quad \epsilon_{\parallel}/\epsilon_0 - 1 = \alpha\sigma + \alpha_{\parallel}\Delta\sigma, \quad (2)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость керамики в отсутствие ОМН. Согласно [7], α мало и поэтому слагаемым $\alpha\sigma$ в (2) можно пренебречь. Воспользовавшись экспериментальными значениями $\epsilon_{\perp} \approx 2850$, $\epsilon_{\parallel} \approx 2600$ (рис. 1, б) и данными [6] ($\alpha_{\perp} \approx 4.5 \cdot 10^{-9}$ Па $^{-1}$, $\alpha_{\parallel} \approx -3.3 \cdot 10^{-9}$ Па $^{-1}$) или [7] ($\alpha_{\perp} \approx 5.8 \cdot 10^{-9}$ Па $^{-1}$, $\alpha_{\parallel} \approx -0.65 \cdot 10^{-9}$ Па $^{-1}$), получим соответственно, $\Delta\sigma \approx 12-15$ МПа. Выражение (2) достаточно хорошо описывает анизотропию ϵ во всем исследуемом интервале температур. Например, используя в (2) $\Delta\sigma \approx 12$ МПа и α при $T = T_K$ из [6] ($\alpha_{\perp} \approx 5 \cdot 10^{-9}$ Па $^{-1}$, $\alpha_{\parallel} \approx -7.1 \cdot 10^{-9}$ Па $^{-1}$), получим $\epsilon_{\perp}/\epsilon_{\parallel} \approx 1.14$ при $T = T_K$, тогда как экспериментальное значение (рис. 1, б) $\epsilon_{\perp}/\epsilon_{\parallel} = 1.15 \pm 0.10$.

Гидростатическую составляющую ОМН можно оценить, рассматривая механические напряжения, возникающие в керамике во время горячего прессования. Прикладываемое в процессе ГП к образцу давление σ_{\parallel}^* вследствие реакции прессформы вызывает появление механических сжимающих напряжений σ_{\perp}^* в перпендикулярных оси давления направлениях. Величина σ_{\perp}^* определяется из условия отсутствия деформаций образца в направлении, перпендикулярном оси прессования

$$S_{12}\sigma_{\perp}^* + (S_{12} + S_{\parallel})\sigma_{\parallel}^* = 0, \quad (3)$$

где S_{ij} — модули гибкости образца.

Так как существующие в ГП керамике ОМН обусловлены σ_{\parallel}^* и σ_{\perp}^* , то можно положить, что

$$(\sigma + \Delta\sigma)/\sigma \approx \sigma_{\parallel}^*/\sigma_{\perp}^* = -(S_{12} + S_{11})/S_{12}.$$

В пользу такого предположения или, другими словами, правомерности использования выражения (3) для нахождения σ говорит тот факт, что при высокотемпературном отжиге изменение размеров ГП образцов ЦТС в направлении, перпендикулярном оси прессования, много меньше, чем в параллельном [1]. Подставляя значения S_{ij} BaTiO_3 [8], получим $\sigma/\Delta\sigma \approx 1$, т. е. $\sigma = 12-15$ МПа.

В случае полупроводниковой позисторной керамики BaTiO_3 , легированной Sm_2O_3 , кроме отмеченной выше анизотропии значений ρ в сегнетофазе обращает на себя внимание сильное различие величин ρ и зависимостей $\rho(T)$ образцов, полученных горячим прессованием и обычным обжигом (рис. 2). В первом случае ρ на несколько порядков выше, а максимум $\rho(T)$ — значительно более резкий, чем во втором. Согласно модели позисторного эффекта, предложенной Хейвангом [9, 10], ρ позисторной керамики определяется потенциальными барьерами на границах зерен

$$\rho = \rho_K [1 + (lkT/L\Phi) \exp(\Phi/kT)], \quad \Phi = 2\pi q^2 n_s^2 / \epsilon N, \\ l = n_s / N, \quad n_s = N_S \{1 + \exp[(E_F - E_S + \Phi)/kT]\}^{-1}, \quad (4)$$

где ρ_K — ρ объема зерна, L — размер зерна, l — толщина обедненного слоя Шоттки, Φ — высота барьера, E_F — уровень Ферми, N_S и E_S — плотность и

энергия поверхностных состояний, N — концентрация доноров, ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость, q — заряд электрона, k — постоянная Больцмана. Численные расчеты (рис. 2, 3) использованием результатов, полученных в [10, 11], показывают, что уравнения (4) хорошо описывают как температуру T_M , так и величину максимума $\rho(T_M)$ при значениях параметров $E_S \approx 0.95 \div 1.1$ эВ, $N_S = (1.5 \div 1.8) \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ и $N = 1.45 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$, близких к используемым для интерпретации свойств позисторной керамики, полученной обычным обжигом [9-11]. Однако модель [9] не в состоянии объяснить необычно резкого изменения ρ ГП керамики выше T_M . Как показали наши оценки, скорость изменения ρ выше T_M зависит преимущественно от величины E_S и для

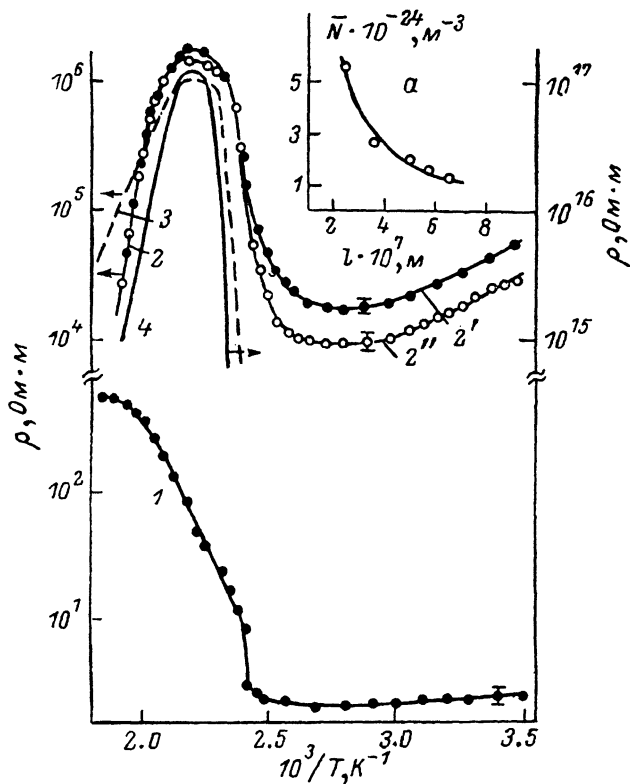


Рис. 2. Экспериментальные (1, 2) и расчетные (3, 4) зависимости $\rho(T)$ полупроводниковой керамики $\text{BaTiO}_3:\text{Sm}$.

1 — керамика, полученная обычным обжигом; 2 — горячепрессованная керамика. Измерения проводились в направлениях, параллельном (2') и перпендикулярном (2'') направлению действия давления при горячем прессовании. При расчетах использовались следующие значения параметров: $N_S = 1.8 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$, $N = 1.48 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$, $E_S = 1.1$ (3) или 2.2 эВ (4). а: рассчитанная на основании кривой 2] зависимость средней по толщине приграничного слоя концентрации доноров \bar{N} от толщины l этого слоя.

обеспечения наблюдаемого наклона $\rho(T)$ при расчетах требуется использовать значения $E_S \approx 2.0 \div 2.2$ эВ, однако при этом значения ρ в максимуме $\rho(T_M)$ становятся аномально высокими (рис. 2, 4).

Перечисленные особенности свойств ГП позисторной керамики удается объяснить, если предположить, что распределение доноров по зерну не является однородным. Такая неоднородность может быть обусловлена, например, частичным распадом твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Sm})\text{TiO}_3$ в процессе горячего прессования. Эффекты распада твердых растворов при горячем прессовании неоднократно наблюдались ранее в ферритах и сегнетоэлектриках, причем степень распада в толще зерен и на их поверхности обычно различается [1]. Зависимость \bar{N} от расстояния до границы зерна в модели Хейванга можно формально учесть, подставляя в выражение (4) среднее по толщине слоя Шоттки значение

$$\bar{N} = l^{-1} \int_0^l N(x) dx.$$

В неоднородном случае \bar{N} меняется с изменением l и, следовательно, зависит от температуры

$$\frac{d\bar{N}}{dT} = \frac{d\bar{N}}{dl} \frac{dl}{dT}.$$

В области $T \geq 500$ К, где выполняется неравенство

$$\frac{2\Phi}{kT} \left(1 - \frac{n_s}{N_s} \right) \gg 1,$$

справедливо выражение

$$d \ln (\rho/\rho_K)/d(1/T) \simeq E_s/k + (d \ln \bar{N}/dl) [dl/d(1/T)].$$

В случае однородного распределения доноров ($d\bar{N}/dl=0$) точное решение уравнений (4) (рис. 2, 3, 4) в области $T \geq 500$ К дает линейную зависимость $\ln \rho$ от $1/T$

$$\ln \rho \sim (E_s/k)(1/T).$$

Это свидетельствует о правомерности использованных приближений. Сравнивая расчетную кривую $\rho(T)$ с экспериментальной (рис. 2) и учитывая, что, согласно (4), $dl/d(1/T) > 0$, можно заключить, что $d\bar{N}/dl < 0$, т. е. концентрация доноров вблизи границы зерна больше, чем в его толще. С целью получения информации о характере распределения доноров вблизи границы зерна по экспериментальной зависимости $\lg \rho = f(T)$ (рис. 2, 2) были рассчитана высота барьера $\Phi/kT \approx \ln \rho$, а затем, используя (4), определены

$$\bar{N}(T) = 2\pi q^2 n_s^2 / \epsilon \Phi, \quad l(T) = \epsilon \Phi / 2\pi q^2 n_s$$

при заданных N_s и E_s . Рассматривая T как параметр, была построена зависимость $\bar{N}(l)$ (рис. 2, а).

Таким образом, электрическая проводимость горячепрессованных сегнето-керамик может существенно зависеть от остаточных механических напряжений. Кроме того, в случае легированной полупроводниковой керамики возможно неоднородное распределение примесей по зерну.

Литература

- [1] *Окадзаки К.* Технология керамических диэлектриков. М.: Энергия, 1976. 336 с.
- [2] *Раевский И. П., Резниченко Л. А., Калитванский А. Н.* Влияние условий горячего прессования на свойства модельных сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита. — ЖТФ, 1980, т. 50, № 9, с. 1991—1994.
- [3] *Гуревич В. М.* Электропроводность сегнетоэлектриков. М.; 1969. 383 с.
- [4] *Berglund C. N., Baer W. S.* Phys. Rev., 1967, v. 157, N 2, p. 358—366.
- [5] *Богданов С. В., Вул Б. М., Разбаш Р. Я.* Пьезоэлектрические свойства поликристаллического титаната бария при больших давлениях. — Кристаллография, 1961, т. 6, № 1, с. 72—77.
- [6] *Ижак И. А.* Исследование влияния одностороннего сжатия на диэлектрическую проницаемость кристаллического BaTiO₃ в сильных полях. — ЖТФ, 1957, т. 27, № 5, с. 953—961.
- [7] *Ксендзов Я. М., Ротенберг Б. А.* Влияние давления на электрические свойства титаната бария в слабых полях. — ФТТ, 1959, т. 1, № 4, с. 637—642.
- [8] *Иона Ф., Шираке Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 555 с.
- [9] *Heuwing W.* Ceram. Soc., 1964, v. 47, N 10, p. 484—490.
- [10] *Jonker G. H.* State Electron., 1964, v. 7, N 12, p. 895—903.
- [11] *Jonker G. H.* Mat. Res. Bull., 1967, v. 2, N 4, p. 401—407.

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

Поступило в Редакцию
10 июня 1985 г.
В окончательной редакции
25 декабря 1985 г.