

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ КЕРАМИЧЕСКОГО ТИТАНАТА БАРИЯ

©2016 А. М. Солодуха, Г. С. Григорян

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: asn2@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.11.2015 г.

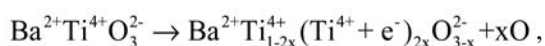
Аннотация. Методом импедансной спектроскопии в слабых электрических полях в диапазоне частот 0.1—10³ кГц исследованы диэлектрические свойства керамического титаната бария в исходном и восстановленном состояниях. Установлено влияние кислородных вакансий на аномальное поведение электропроводности в области температур вблизи фазового перехода. Определена энергия активации электропроводности, а также изучен характер релаксации на основе мнимой компоненты импеданса для различных значений неравновесной концентраций кислородных вакансий. Вид годографа импеданса показывает, что его форма не зависит от состояния образца и отвечает недебаевскому типу релаксации. Рассмотренные явления можно связать с обратимым процессом диффузии вакансий кислорода на границах зерен, имеющим место при нагреве образца до высоких температур как в вакууме, так и на воздухе.

Ключевые слова: электропроводность, импедансная спектроскопия, керамика, кислородные вакансии.

ВВЕДЕНИЕ

Керамические сегнетоэлектрические материалы на основе титаната бария широко используются в разнообразных изделиях электронной техники, однако физическая природа многих явлений, лежащих в основе действия таких приборов как позисторы, варисторы, варикапы и т. д., до сих пор еще не вполне понятна, что сдерживает дальнейшее развитие в данном направлении.

Одной из важных особенностей оксидных соединений является их высокая чувствительность к дефектам структуры. Так отклонение от стехиометрии по кислороду оказывает значительное влияние на электрические свойства. Изменяя температуру и парциальное давление кислорода можно получить из высокоомного сегнетоэлектрика низкоомный сегнетоэлектрик–полупроводник [1]. Для титаната бария реакцию восстановления можно представить следующим образом:



где x — доля свободных атомов кислорода.

В результате образуются слабо связанные электроны и достаточно подвижные кислородные вакансии в таком количестве, что электропровод-

ность материала увеличивается на несколько порядков. Применяя традиционные технологические приемы, к которым можно отнести закалку и отжиг, можно получать величину эффективного удельного сопротивления в заданных пределах.

Для керамических образцов, обладающих структурой поликристалла, необходимо учитывать наличие электрической неоднородности: сопротивление объемов отдельных зерен и прилегающих межзеренных границ могут значительно различаться, так как последние характеризуются наличием двойных барьеров Шоттки. В этом случае разделение вкладов зерен и их границ в общий импеданс образца проводится методом импедансной спектроскопии на основе эквивалентных схем замещения типа «кирпичная стенка» [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные образцы титаната бария для данных исследований были получены по стандартной керамической технологии в виде таблеток диаметром около 10 мм и толщиной около 2 мм. Состав контролировали по дифрактограммам, полученным с помощью приборов ДРОН-3М, и данным сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6380 LV.

Изучение электрических свойств проводили методом импедансной спектроскопии в слабых электрических полях в диапазоне частот 0.1—10³ кГц и температурном интервале 295—600 К с помощью RLC-метра WK 4270. При этом задавалась частота тестового сигнала f и измерялись модуль импеданса Z и угол сдвига фаз φ между током и напряжением на образце. Для комплексных величин импеданса Z^* и проводимости Y^* можно записать [3]:

$$Z^* = Z \cos \varphi - iZ \sin \varphi = Z' - iZ'',$$

$$Y^* = 1/Z^* = Y' + iY''.$$

Были исследованы электрические свойства стехиометричных и нестехиометричных по кислороду образцов. Для этого исходные образцы предварительно подвергались закалке в вакууме, а также отжигу на воздухе. Тем самым достигалось значительное изменение величины концентрации кислородных вакансий, а это, в свою очередь, приводило к изменению электрических свойств межзеренных границ. Таким образом, в процессе экспериментов формировались три последовательных фазовых состояния образца:

- фаза № 1 — исходный образец титаната бария, полученный по стандартной керамической технологии;
- фаза № 2 — исходный образец, выдержанный в вакууме (10⁻³ мм рт. ст.) при температуре 1050 °С в течение 1 ч 20 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры;
- фаза № 3 — после фазы № 2 выдержка при 800 °С в течение 1 ч 20 мин на воздухе с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 2 °С/мин;

Измерения проводили с использованием электродов на основе эвтектики индия–галлия. Перед каждым воздействием на образец электроды удаляли, а затем наносили снова.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поликристаллическая структура исследуемой керамики представлена на рис. 1. На микроснимке видны зерна с четко выраженной формой и размерами около 10 мкм. В данном контексте представляется важным вопрос о глубине проникновения кислородных вакансий в объем зерен для фазы № 2. В первом приближении можно воспользоваться известной формулой для одномерного диффузионного движения отдельной частицы: $x = (Dt)^{1/2}$, где x — диффузионный путь, D — коэффициент

диффузии, t — время процесса. Согласно данным работы [3], коэффициент диффузии кислородных вакансий при температуре 1000 К равен $5 \cdot 10^{-15}$ м²/с. Тогда, проведя вычисления, получим $x \approx 5$ мкм, что составляет значительную часть зерна.

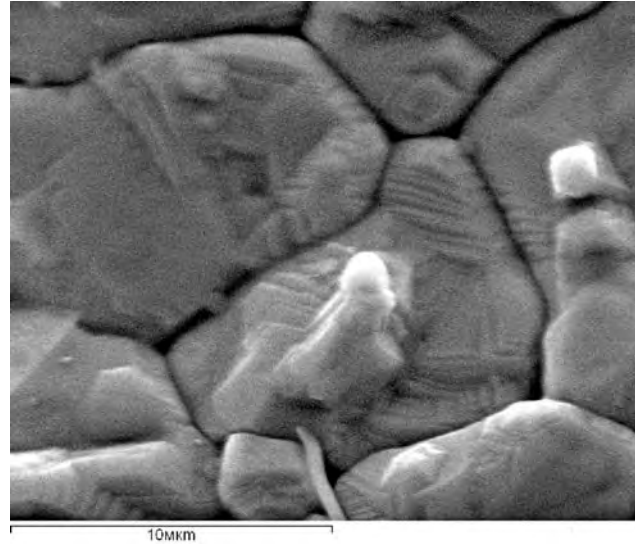


Рис. 1. Микрофотография излома образца

На рис. 2 в координатах Аррениуса представлены зависимости удельной проводимости образцов σ в переменном электрическом поле на частоте 1 кГц. Кривая 1 соответствует исходному образцу и показывает, что в области температур сегнетоэлектрической фазы значение σ изменяются незначительно, но с ростом температуры в районе точки Кюри (около 130 °С) наблюдается локальный максимум, за которым следует спад, а затем линейный рост $\lg \sigma$. Можно считать, что на высокотемпературном участке имеет место зависимость аррениусовского типа $\sigma(T) \sim \exp(-E/kT)$. Построение графика в координатах Аррениуса позволило определить значение энергии активации $E = 0.86$ эВ.

После закалки в вакууме (кривая 2), приводящей к восстановлению образца, величина σ значительно возрастает. На кривой хорошо выделяются два линейных участка: один ниже, а другой выше температуры фазового перехода со значениями энергии активации 0.23 и 0.37 эВ соответственно. Наконец, после отжига на воздухе (кривая 3) проводимость уменьшается, а ее величина в области высоких температур приближается к исходным значениям кривой 1 с энергией активации 0.63 эВ. Все это указывает на обратимость процесса окисление–восстановление на межзеренных границах.

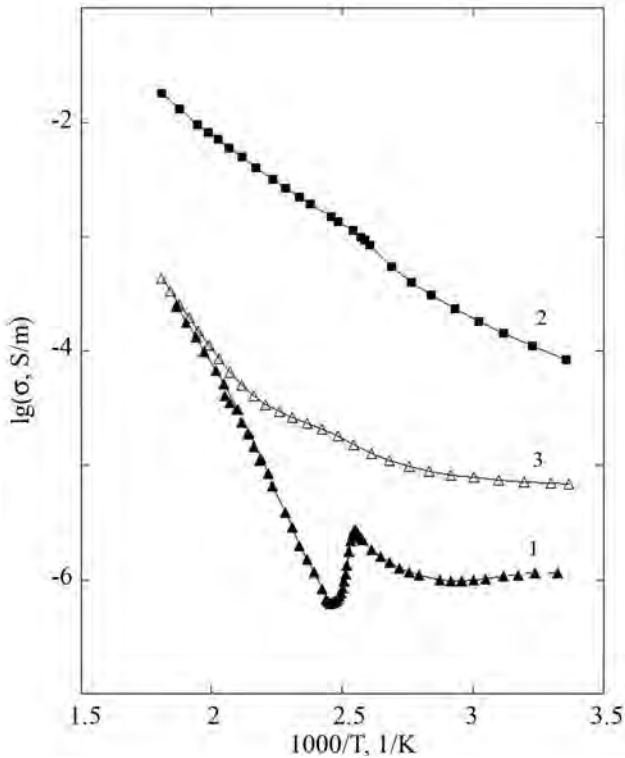
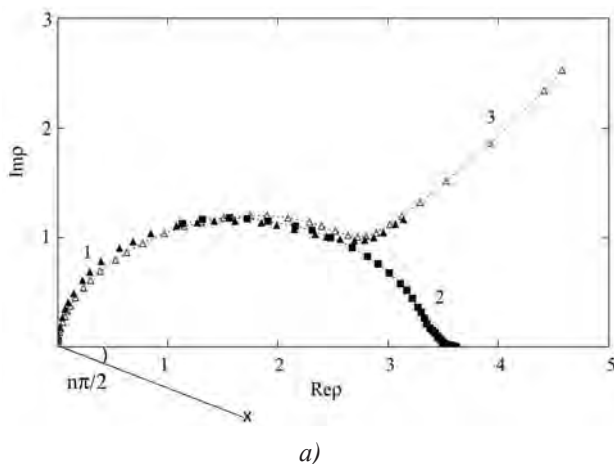


Рис. 2. Зависимость действительной компоненты удельной электропроводности от температуры на частоте 1 кГц; цифры у кривых обозначают соответствующие фазы образца

Для выяснения типа релаксационного механизма важно знать форму годографа импеданса. Такие кривые представлены на рис. 3а, где для лучшего сопоставления результатов экспериментов выбра-



но комплексное удельное сопротивление $\rho^* = AZ^*$ (A — геометрический фактор). Из рисунка видно, что форму дуги окружности имеет высокочастотная часть годографа для всех фаз образца, а его низкочастотная часть представлена в виде начального участка дуги для фаз № 1 и № 3 и, практически, отсутствует для фазы № 2. Такое различие годографов можно объяснить тем, что восстановленный образец (фаза № 2) в условиях эксперимента является электрически однородным, то есть межзеренная граница размыта, а само зерно содержит внешний низкоомный слой толщиной около 5 мкм, который и определяет диэлектрический отклик.

Представленные годографы можно описать с помощью эквивалентной схемы (рис. 3б), которая характеризуется двумя механизмами релаксации, один из которых связан с электроемкостью и сопротивлением объема зерна (индекс B), а другой — с аналогичными элементами границ зерен (индекс GB). Как правило, низкочастотная ветвь относится к границам зерен и связана с дефектной структурой последних, а высокочастотная зависит от свойств объема зерна [4]. Если при этом электроемкость и сопротивление не зависят от частоты, то данная схема описывается формулами дебаевского типа:

$$Z^* = \frac{R_B}{1 + i\omega\tau_B} + \frac{R_{GB}}{1 + i\omega\tau_{GB}},$$

где времена релаксации таких цепочек $\tau_B = R_B C_B$ (для объема зерна) и $\tau_{GB} = R_{GB} C_{GB}$ (для границ зерен).

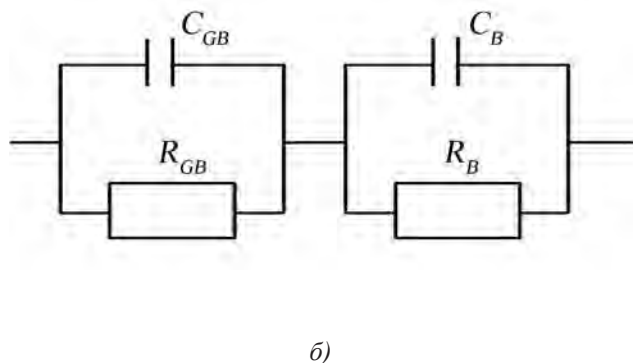


Рис. 3. Годограф комплексного удельного сопротивления при температуре 300 °С (а) и предполагаемая эквивалентная схема образца (б); цифры у кривых на рис. 3а обозначают соответствующие фазы образца; единицы измерения Ом·м; значения для фазы № 2 увеличены на два порядка

Однако в нашем случае центр дуги лежит ниже оси абсцисс, а такая дуга описывается с привлече-

нием частотно-зависимого элемента электрической цепи, так называемого элемента постоянного угла

сдвига фаз — Constant Phase Element (CPE), который задается формулой:

$$Z_{CPE}^* = R(i\omega\tau)^{-n},$$

где $\omega = 2\pi f$, τ — время релаксации, R — сопротивление при $f = 0$, n — параметр ($0 \leq n \leq 1$).

Если для понимания механизма релаксации областей границ зерен информации недостаточно, то импеданс объема зерен, учитывая вышесказанное, можно представить следующей формулой:

$$Z^* = \frac{R_B}{1 + (i\omega\tau_B)^{1-n}}.$$

Здесь в звене, описывающем релаксацию объема зерна, постоянное сопротивление заменено CPE-элементом. Оценка величины параметра n , полученная из кривых годографа на рис. 3а, дает значение ~ 0.2 .

Важной характеристикой релаксационного механизма является частотная зависимость мнимой

части импеданса, которая, согласно годографу, для всех фаз образца должна иметь симметричный вид. Такая зависимость для относительных (приведенных) значений Z'' и ω в двойном логарифмическом масштабе представлена на рис. 4. Из рис. 4а видно, что релаксационный спектр фазы № 2 для зерна имеет почти симметричный колоколообразный вид в широком интервале температур, но за счет параметра n размытие сильнее, чем для спектра дебаевского типа. В то же время для фаз № 1 и № 3 (рис. 4б) определяется только высокочастотное крыло спектра, так как его низкочастотная часть перекрывается с другим максимумом, связанным с границами зерен.

Следует отметить, что для всех образцов экспериментальные точки высокочастотного крыла зависимости $Z''(\omega)$ ложатся на одну кривую для разных температур, и чем концентрация вакансий кислорода меньше, тем ближе кривые к дебаевской кривой.

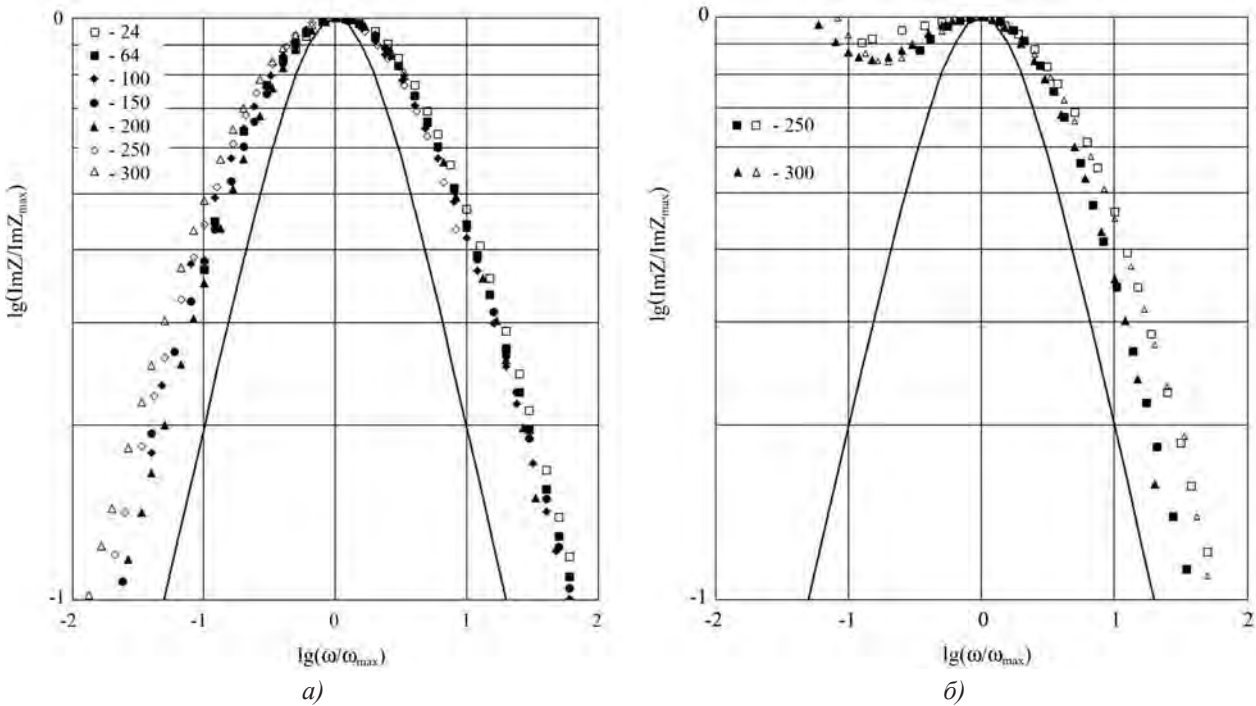


Рис. 4. Относительные зависимости мнимой компоненты импеданса от частоты тестового сигнала для различных температур в двойном логарифмическом масштабе; сплошной линией показана кривая для дебаевского типа релаксации; числа напротив символов соответствуют температуре в градусах Цельсия:

а — фаза № 2; б — фаза № 1 (черные символы), фаза № 3 (светлые символы)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В поликристаллическом титанате бария увеличение концентрации кислородных вакансии приводит к уменьшению высот потенциальных барьеров на границах зерен. Это сглаживает аномалию

электрической проводимости вблизи температуры фазового перехода и уменьшает величину ее энергии активации, а также размывает релаксационный спектр мнимой компоненты импеданса, что указывает на недебаевский тип процесса релаксации

заряда. Данные явления носят обратимый характер и позволяют контролировать и варьировать электрические свойства керамики титаната бария, что является важным фактором для практического применения данного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Приседский В. В. *Нестехиометрические сегнетоэлектрики $A^uB^vO_3$* . Донецк, Ноулидж, 2011, 267 с.

2. Waser R., Hagenbeck R. // *Acta mater.*, 2000, vol. 48, № 137, p. 797.

3. Иванов-Щиц А. К., Мурзин И. В. *Ионика твердого тела*. Санкт-Петербург, Изд-во С-Пб. ун-та, 2000, т. 1, 616 с.

4. Лайнс М., Глас А. *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*. Москва, Мир, 1981, 736 с.

INFLUENCE OF OXYGEN VACANCIES ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF GRAIN BOUNDARIES OF THE CERAMIC BARIUM TITANATE

©2016 A. M. Solodukha, G. S. Grigoryan

Voronezh State University, Universitetskaya sq, 1, 394006 Voronezh, Russia
e-mail: asn2@yandex.ru

Received 10.11.2015

Abstract. Dielectric and electrical properties of ceramic barium titanate have been investigated in weak electric field in the frequency range 0.1—10³ kHz by the method of impedance spectroscopy. The influence of oxygen vacancies on the anomalous behavior of conductivity in temperature region near the phase transition and the activation energy were determined. It is shown that in polycrystalline barium titanate the increasing concentration of oxygen vacancies leads to a decrease of heights of the potential barriers at the grain boundaries. It smooths the anomaly of electrical conductivity near the phase transition temperature and decreases the magnitude of the activation energy. The nature of the relaxation of the imaginary component of the impedance for various values of the non-equilibrium concentration of oxygen vacancies was revealed. The hodograph of impedance showed that its shape does not depend on the state of the sample, and corresponded to the non-Debye type of relaxation. Considered phenomena were associated with the reversible process of diffusion of oxygen vacancies along the grain boundaries, caused by heating the sample to high temperatures in vacuum and in air.

Keywords: conductivity, impedance spectroscopy, ceramics, oxygen vacancies.

REFERENCES

1. Prisedskiy V. V. *Nonstoichiometric Ferroelectrics $A^uB^vO_3$* . Donetsk, Noli Publ., 2011, 267 p.

2. Waser R., Hagenbeck R. *Acta mater.*, 2000, vol. 48, no. 137, pp. 797—825. DOI:10.1016/S1359—6454(99)00367—5

3. Ivanov-Shits A. K., Murzin I. V. *Ionic Solids*. St. Petersburg, Publishing house of St. Petersburg University press Publ., 2000, vol. 1, 616 p.

4. Lines M., Glass A. *Ferroelectrics and Related Materials*. Moscow, Mir Publ., 1981, 736 p.

Солодуха Александр Майорович — д. ф.-м. н., профессор кафедры экспериментальной физики, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208625, e-mail: asn2@yandex.ru

Solodukha Alexander M. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor of the Experimental Physics Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208625, e-mail: asn2@yandex.ru

Григорян Геворг Сергеевич — к. ф.-м. н., ассистент кафедры экспериментальной физики, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208625, e-mail: gri7287@yandex.ru

Grigoryan Gevorg S. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant of the Experimental Physics Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208625, e-mail: gri7287@yandex.ru