# VLIV OBSAHU ŽELEZA NA PRŮBĚH ODPOROVÉ ANOMÁLIE POLOVODIVÉHO POLYKRYSTALICKÉHO BaTiO<sub>3</sub>

## MIROSLAV HORSKÝ, ZDENĚK POSPÍŠIL

Výzkumný ústav elektrotechnické keramiky, 500 64 Hradec Králové, Pospíšilova 281

Polovodivý heterovalentně substituovaný titaničitan barnatý je velmi citlivý na množství přimísenin, které buď vyvolávají polovodivost typu n nebo působí na vytváření intergranulární bariéry. Na výstavbu intergranulární bariéry působí zvláště výrazně ionty  $Fe^{3+}$ , které jsou obvykle běžnou nečistotou technických surovin. Na velmi čistém  $BaTiO_3$  heterovalentně substituovaném 0,2 at. %  $Sb^{3+}$  byl sledován vliv narůstajícího obsahu iontů  $Fe^{3+}$  na hodnotu mérného odporu a na jeho teplotní odporovou charakteristiku a proveden pokus o výklad tohoto jevu.

## ÚVOD

Titaničitan barnatý nalezl v soudobé elektronice pro své výjimečné vlastnosti rozsáhlé využití. Je třeba uvést především oblast kondenzátorové techniky, kde se uplatnila zvláště jeho vysoká permitivita, dále pak oblast keramických piezoelektrických materiálů a v posledních letech také oblast polovodivých keramických materiálů. Vychází se přitom z možnosti měnit feroelektrické i vodivostní vlastnosti titaničitanu barnatého malými přídavky jiných látek, vedoucí k heterovalentní substituci některého z jeho kationtů. Zvláště zajímavá je heterovalentní substituce BaTiO<sub>3</sub>, vedoucí ke vzniku polovodivého materiálu typu n. Charakteristickou vlastností heterovalentně substituovaného polovodivého  $BaTiO_3$  je jeho odporová anomálie. Hodnota elektrického odporu takového feroelektrického materiálu v celém teplotním rozpětí v zásadě klesá jako u jiných polovodičů. V oblasti fázového přechodu však má prudký vzrůst odporu až o několik řádů. Této vlastnosti lze v technice velmi výhodně využít pro výrobu keramických teplotních čidel, regulátorů teploty, citlivých termistorů a v řadě dalších aplikací, jako je tepelná a elektrická ochrana tranzistorů, ochrana proti přehřátí a přetížení motorů, termostaty pro tranzistory apod. Výroba prvků z polovodivého heterovalentně substituovaného BaTiO<sub>3</sub> je velmi citlivá na čistotu výchozích surovin, na techniku přípravy i na způsob pokovení. V některých důležitých otázkách se literární prameny značně liší a jsou i protichůdné. Proto bylo cílem této studie provést důkladný průzkum všech základních činitelů ovlivňujících proces přípravy tohoto materiálu se zvláštním zaměřením na průzkum možností použít k přípravě surovin technické jakosti, které by dovolily v cenově příznivých relacích i přípravu větších výrobků pro vyhřívání apod.

## PŘEHLED LITERATURY

O odporové anomálii heterovalentně substituovaného polovodivého  $BaTiO_3$  se poprvé zmiňuje ve své práci Haayman [1]. Rozsáhlou základní práci v této oblasti provedl a publikoval Saburi [2], [3]. Sledoval vliv řady kationtů, u kterých byl dán předpoklad schopnosti substituce iontovým poloměrem i mocenstvím, že vstoupí do polohy barya nebo titanu. Zjistil, že polovodivost u titaničitanu barnatého lze docílit použe v úzkém rozsahu koncentrace aktivního přídavku. U přídavku La a Ce leží tato oblast mezi 0,05 mol. % až 0,5 mol. %, přičemž při přídavku 0,3% se dosáhne nejnižšího odporu a při přídavku 0,1% jeho nejvyššího kladného teplotního součinitele. Odchylky od stechiometrického poměru BaO.TiO<sub>2</sub> nemají větší vliv na teplotní charakteristiku odporu. Oblast anomálního vzrůstu odporu lze posunovat přídavkem titaničitanu strontnatého souhlasně se změnou teploty Curieova bodu.

Na rozdíl od  $BaTiO_3$  zpracovaného keramickou cestou nelze této odporové anomálie dosáhnout u jeho monokrystalů [4].

Typická závislost odporu polovodivého titaničitanu barnatého měřená  $\nabla$  širším rozsahu teplot je na obrázku 1. Na průběhu jsou patrné tři oblasti. Do teploty  $t_1$ 



Obr. 1. Teplotní zúvislost měrného odporu polovodivého heterovalentně substituovaného BaTiO<sub>3</sub> (podle [2]).

odpor klesá se zvyšováním teploty jako u běžných polovodičů. Jakmile teplota překročí bod  $t_1$ , začne se odpor prudce zvyšovat (teplotní koeficient odporu je přibližně 8 až 60%/°C) až do teploty  $t_2$ . Nad touto teplotou odpor začíná opět klesat se zvyšováním teploty. Aktivační energie stanovená podle sklonu křivky se přibližně rovná 0,48 . 10<sup>-20</sup> až 2,40 . 10<sup>-20</sup> J (0,03 až 0,15 eV) pod teplotou  $t_1$  a nad  $t_2$  12,82 . 10<sup>-20</sup> až 23,23 . 10<sup>-20</sup> J (0,8 až 1,45 eV). Odpor je napěťově více závislý v paraelektrické oblasti než v oblasti feroelektrické.

Mechanismus vzniku polovodivosti u keramiky na bázi  $BaTiO_3$  se vysvětluje [2] jako substituce některého ze základních kationtů mřížky titaničitanu barnatého jiným kationtem vyššího mocenství, ale rozměrově blízkého.

Aby byla zachována elektroneutralita mřížky, přejde při substituci odpovídající množství iontů Ti<sup>4+</sup> na Ti<sup>3+</sup>, který způsobuje modré zbarvení. Předpokládá se me-

chanismus vedení proudu na základě výměny elektronů mezi Ti<sup>4+</sup> a Ti<sup>3+</sup> (hopping effect).

Chemismus substituce lze znázornit formálním vzorcem:

$$\begin{array}{rcl} \operatorname{Ba}^{2+}\mathrm{Ti}^{4+}\mathrm{O}_{3}^{2-} + x\operatorname{La}^{3+} & \rightarrow & (\operatorname{Ba}^{2+}_{1-x}\operatorname{La}^{3+}_{x}) \left(\operatorname{Ti}^{4+}_{1-x}\operatorname{Ti}^{2+}_{x}\right)\mathrm{O}_{3}^{2-} \\ \operatorname{Ba}^{2+}\mathrm{Ti}^{4+}\mathrm{O}_{2}^{2-} + x\operatorname{Ta}^{5+} & \rightarrow & \operatorname{Ba}^{2+}(\operatorname{Ti}^{4+}_{1-2x}\operatorname{Ti}^{3+}_{x}\operatorname{Ta}^{5+}_{x})\mathrm{O}_{3}^{2-} \end{array}$$

V dalších literárních pramenech jsou popisovány výsledky zkoušek s celou řadou různých dotačních příměsí, dále pak možnosti posouvání charakteristické odporové anomálie v širokém teplotním rozpětí [5], [6], [7], [8]. Při těchto pracích byly vesměs používány velmi čisté suroviny, především BaTiO<sub>3</sub>, většinou připravený ze šťavelanu titanylobarnatého.

Shromáždění značného počtu experimentálních dat vyvolalo snahu o teoretické objasnění tohoto jevu. Vyhovující teoretické řešení podstaty anomální teplotní závislosti odporu na základě představy intergranulárních potenciálních bariér uvádí Heywang [9], [10], [11]. Na hranicích krystalových zrn polykrystalického materiálu dochází k deformaci (zvýšení) potenciálních hladin vodivostního pásu. Tím vzniká na hranicích zrn potenciální val, který musí vodivostní elektrony překonávat. Pro průběh potenciálu  $\Phi$  v oblasti prostorového náboje platí Poissonova rovnice:

$$\Delta \Phi = - \frac{\varrho}{\varepsilon \varepsilon_0}$$

kde je *o* hustota náboje,

 $\varepsilon_0$  permitivita vakua,

ε relativní permitivita prostředí.

Pro teplotní závislost permitivity je třeba vyjít z teplotní závislosti ve vysokých polích, poněvadž na přechodových barierách je vysoký napětový gradient. Vzhledem k prudké změně permitivity v Curieově bodě a oblasti Curie-Weissova zákona se mění výška potenciální bariéry, přibližně o řád. Celková vodivost dielektrika je dána exponenciální rovnicí [10], kde je výška potenciální bariéry v exponentu:

$$\sigma = \sigma_{\rm v} \ {\rm e}^{-\frac{\phi_{\rm o}}{kT}},$$

kde je  $\Phi_0$  výška bariéry,

k Boltzmanova konstanta,

 $\sigma_v$  vodivost krystalu.

Tím je dána značná strmost vzrůstu odporu v oblasti Curieova bodu, která vede ke změně odporu až o několik řádů. Výsledná křivka teplotní závislosti odporu podle uvedených závislostí je přibližně zrcadlovým obrazem teplotní závislosti permitivity ve vysokém elektrickém poli, jak je patrno na obr. 2.

Uvedené teoretické řešení podstaty anomální polarizace bylo doplněno Jonkerem [12]. Vychází se z existence domén u feroelektrického BaTiO<sub>3</sub>, které lze pokládat za příčinu zanikání potenciálních bariér. Tento výklad přispívá k vysvětlení těch případů, kdy změna hodnoty odporu v Curieově bodě je velmi strmá (přesahující 3 až 4 řády).

Velmi důležitým zjištěním je, že hodnota kladného teplotního koeficientu odporu je regulovatelná úpravou parciálního tlaku kyslíku při ochlazování po výpalu [13]. Zvyšuje se jak teplotní koeficient, tak i hodnota odporu (obr. 3). Kyslík se patrně adsorbuje přednostně na hranicích zrn.

#### M. Horský, Z. Pospíšil:

Z údajů uvedených u popisu prací a z výsledků mnohdy značně se odlišujících lze usoudit, že zpracování a příprava heterovalentně substituovaného titaničitanu barnatého s výraznou odporovou anomálií je z hlediska reprodukovatelnosti mimořádně náročná. Na jedné straně je nutno zabránit znečištění materiálu (otěrem při mletí a tvarování) a na druhé straně je třeba dokonale rozptýlit velmi malá množství aktivních příměsí. Převážně se proto používají velmi čisté suroviny se speciálně



Obr. 2. Teplotní závislost permitivity a odporu u polovodivého heterovalentně substituovaného BaTiO<sub>3</sub> (podle [11]).



Obr. 3. Teplotní závislost odporu u polovodivého heterovalentně substituovaného BaTiO<sub>3</sub> (podle [13]) (atmosféra  $1-C\Phi_2$ , 2-1, 5% O<sub>2</sub>, 3-8,6% O<sub>2</sub>, 4-vzduch,  $5-O_2$ ).

Silikáty č. 3, 1981

připraveným titaničitanem barnatým. Srovnání vzájemně značně se lišících teplotních změn odporu [14] dokumentuje, do jaké míry je nutno počítat s vlivem technologického zpracování.

## EXPERIMENTÁLNÍ PRÁCE

Cílem této práce bylo stanovit vliv železa, jako jedné z hlavních účinných nečistot technických surovin na vytváření intergranulární bariéry. Vyplynul z širší studie, která se zabývala ověřením možnosti přípravy heterovalentně substituovaného polovodivého BaTiO<sub>3</sub> v našich podmínkách.

K přípravě vzorků byl použit titaničitan barnatý vysoké čistoty připravený tepelným rozkladem šťavelanu titanylobarnatého. Podle spektrálního rozboru byla jeho čistota: hlavní složka Ba, Ti a ve stopách až tisícinách hmot. % Mg, Al, Ca, Si. Z řady možných heterovalentních přídavků pro vytvoření polovodivosti u BaTiO<sub>3</sub> byl vybrán Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (čistoty 98,6 hmot. %), technologicky dobře zpracovatelný, a to v množství 0,2 at. %/mol., kdy vytváří podmínky pro výrazný odporový skok při nízké hodnotě měrného odporu. Kysličník železitý byl čistoty p.a.

Přídavek kysličníku železitého byl zamílán v kulovém planetárním porcelánovém mlýnku po dobu 60 min. Odvodněná směs byla s přídavkem vodního roztoku metylcelulosy předlisována tlakem 50 MPa. Rozdrcené předlisky byly prosáty a granulky lisovány tlakem 100 MPa na diskové vzorky o průměru 7 mm a tloušťce 1 mm. Výpal se prováděl při teplotě 1280 až 1400 °C ve vzduchové atmosféře  $\mathbf{v}$  průběžné silitové peci s žárovým pásmem asi 50 mm při posuvu 10 mm za 60 sekund. Vypalovací teplota měřených vzorků byla asi o 30–40 °C vyšší než dolní mez slinovacího intervalu. Slinuté očištěné diskové vzorky byly pro elektrická měření na svých kruhových plochách pokoveny až do okrajů vtíranou slitinou Ga–In.

Základní hodnoty odporu jsme získali měřením na stejnosměrném Wheatstonově můstku. Měření teplotní závislosti odporu bylo provedeno na měřiči napěťové a teplotní závislosti odporu R 104-1 vyrobeném ve VÚEK. Pomocí souřadnicového zapisovače BAK byl plynule zaznamenán celý průběh R = f(T).

Pro ověření vlivu  $Fe_2O_3$  bylo připraveno několik koncentračních řad vzorků titaničitanu barnatého vysoké čistoty, heterovalentně substituovaného 0,2 at. % Sb<sup>3+</sup>. Železo bylo do hmot přimíseno dvěma způsoby, ve snaze namodelovat dvě možnosti přimísení železa v průběhu zpracování materiálu, a to buď jako vlastní nečistotu surovin, zanesenou do BaTiO<sub>3</sub> před kalcinací, anebo jako otěr při mletí kalcinované hmoty. Pro srovnání vlivu disperze železa v základním materiálu na hodnotu odporu bylo přimíseno jednak v roztoku FeCl<sub>3</sub>, jednak jako přídavek jemně mletého Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Hodnoty měrného odporu při 20 °C měřených vzorků jsou vyneseny do grafů (obr. 4) v závislosti na obsahu přidaného železa. Je zřejmé, že přídavky Fe z roztoku FeCl<sub>3</sub>, který je velmi jemně dispergovaný, reagují intenzívněji s BaTiO<sub>3</sub>, bez rozdílu, je-li přidáno před či po kalcinaci. Důsledkem je skutečnost, že již při obsahu 0,03 at. % Fe<sup>3+</sup> hodnota měrného odporu je vyšší než 1,0  $\Omega$ .m.

Je-li železo přidáno ve formě jemně mletého  $Fe_2O_3$ , je patrné, že se uplatní pouze část vnášeného  $Fe_2O_3$ , a mnohem větší rozdíly jsou, je-li přidáno před nebo po kalcinaci. Lze předpokládat, že tyto rozdíly v hodnotě měrného odporu jsou dány různým způsobem zabudování iontů  $Fe^{3+}$ .

Nejvýrazněji se projeví vliv iontů Fe<sup>3+</sup> na průběhu teplotní závislosti měrného odporu (obr. 5). Původní průběh s malou odporovou změnou asi 1 řád v širokém teplotním rozsahu až 100 °C se již malými příměsemi 0,02 až 0,06 at. % Fe<sup>3+</sup> (přidán jako

M. Horský, Z. Pospíšil:



Obr. 4. Měrný odpor BaTiO<sub>3</sub> (vysoké čistoty) dotovaného 0,2 at. % Sb<sup>3+</sup> v závislosti na obsahu iontů Fe<sup>3+</sup> (způsob dotace Fe<sup>3+</sup>: 1 – po kalcinaci jako Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 – před kalcinaci jako Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 – po kalcinaci jako roztok FeCl<sub>3</sub>, 4 – před kalcinací jako roztok FeCl<sub>3</sub>).



Obr. 5. Teplotní závislost měrného odporu titaničitanu barnatého (vysoké čistoty) dotovaného 0,2 at. % Sb<sup>3</sup> s příměsí Fe<sup>3+</sup> (1 – bez příměsí, 2 – 0,02 at. %/mol. Fe<sup>3+</sup>, 3 – 0,04 at. %/mol. Fe<sup>3+</sup>, 4 – 0,06 at. %/mol. Fe<sup>3+</sup>).

roztok FeCl<sub>3</sub> před kalcinací) postupně mění na velmi prudkou změnu v rozpětí tří až čtyř řádů v relativně úzkém teplotním intervalu 40 až 60 °C.

Rozložení železa přidaného k heterovalentně substituovanému titaničitanu barnatému v oblasti bariéry lze dokumentovat na snímcích, provedených na elektronovém mikroanalyzátoru. Ze snímků rozložení Ba a Fe je vidět, že železo přidané do hmoty se přednostně koncentruje na hranicích zrn, resp. v mezizrnné fázi.

V souvislosti se sledováním vlivu iontu Fe<sup>3+</sup> je třeba si všimnout též vlivu vypalovacích podmínek na vytváření integranulární bariéry. Vypalovací atmosféra velmi výrazně mění vodivost BaTiO<sub>3</sub>. Postupné vytvoření integranulární bariéry, podmíněné vstupem některých iontů nečistot do struktury BaTiO<sub>3</sub> na rozhraní zrn a vedoucí k potlačení polovodivosti, je závislé na době difúze a lze ji časově řídit (obr. 6).



Obr. 6. Teplotní závislost měrného odporu titaničitanu barnatého (vysoké čistoty) dotovaného 0,2 at. % Sb<sup>3+</sup> pálené za různých podmínek (1 – teplota 1360 °C, výdrž 10 minut, 2 – výdrž 30 minut, 3 – výdrž 60 minut, 4 – chlazení do 900 °C 4 h na vzduchu, 5 – chlazení do 900 °C 4 h v O<sub>2</sub>).

Podstatně většího efektu lze dosáhnout chlazením v atmosféře kyslíkové v souhlase s údaji v [13]. Pomalé chlazení vytvoří příznivé podmínky pro zpětnou difúzi kyslíku po hranicích zrn, kde se adsorbuje přednostně. Jiné příměsi nečistot, které se obvykle vyskytují v surovinách, ovlivňují průběh teplotní závislosti odporu a jeho základní hodnotu jen zcela nepatrně.

# DISKUSE VÝSLEDKŮ

Jak z provedených prací vyplynulo, je průběh teplotní závislosti odporu u heterovalentně substituovaného titaničitanu barnatého podmíněn řadou faktorů. Jedním z nejvýrazněji působících faktorů je vliv příměsí i<br/>ontů Fe<sup>3+</sup>, jehož vliv lze již v množství 0,01 % hmot. bezpečně zaznamenat.

Zvyšování měrného odporu je v korelaci se zvyšováním obsahu nečistot zvláště pak  $Fe_2O_3$ . Jednou možností vysvětlení je, že příměsové ionty s nižším mocenstvím než Ti<sup>4+</sup> mohou u BaTiO<sub>3</sub> mít kompenzační účinek. Podle teoretické úvahy provedené v [15] může kysličník železitý kompenzovat účinek dotační příměsi a rušit polovodivé vlastnosti BaTiO<sub>3</sub> podle formálního vzorce:

$$Ba^{2+}Ti^{4+}O_3^{2-} + xSb^{3+} + yFe^{3+} \rightarrow Ba^{2+}_{1-x}Sb^{3+}_x(Ti^{4+}_{1-y}Fe^{3+}_y)O_3^{2-}$$

Vliv koncentrace  $Fe_2O_3$  a způsobu dispergace na hodnotu měrného odporu vyplývá z obr. 4. Účinnější rozložení  $Fe_2O_3$  umožňující snažší reakci vede k rychlejšímu nárůstu měrného odporu s koncentrací než v případě, kdy je  $Fe_2O_3$  přidáván na příklad po kalcinaci, a kdy tedy značný podíl zůstává zřejmě nezreagován v mezizrnné oblasti.

Ionty Fe<sup>3+</sup> však zřejmě ovlivňují i výšku intergranulární bariéry a tím i hodnotu měrného odporu. Heywang a Jonker, kteří podali vysvětlení vztahu mezi dielektrickými vlastnostmi polykrystalického materiálu a jeho měrným elektrickým odporem, vycházeli z existence intergranulární bariéry jako dané skutečnosti. O objasnění vzniku odporové bariéry na povrchu zrna polovodiče typu n se však pokusil již dříve Thuillier [16]. Svůj výzkum provedl na neferoelektrickém ZnO. Zjistil, že vytváření povrchových odporových bariér je podmíněno chemisorboí kyslíkových atomů na povrchu zrn, které se ionizují tím, že odčerpávají z přilehlé oblasti n polovodiče elektrony. Tím vzniká vrstva kladného prostorového náboje. Aplikace Poissonovy rovnice ve vrstvě kladného prostorového náboje vede k parabolickému průběhu potenciálu v závislosti na vzdálenosti od povrchu zrna. Vzniklou potenciální bariéru musí překonat další elektrony, které vstupují do interakce s neutrálními molekulami kyslíku absorbovaného na povrchu. K obdobným závěrům dospěl i Koops [17].

Výrazný vliv kyslíku na vytváření intergranulárních bariér, a s tím spojené teplotní změny odporu vyplývá z měření provedených v [13] a potvrzených i naším měřením (obr. 6). Jsou-li dány předpoklady pro difúzi kyslíku po hranicích zrn dlouhodobým chlazením nejlépe v kyslíkové atmosféře, zvýší se v důsledku vytvořených kyslíkových bariér měrný odpor, ale také jeho průběh je podstatně strmější.

V experimentální části bylo zjištěno, že velmi podstatný vliv na základní hodnotu měrného odporu i na jeho teplotní průběh měřený v oblasti anomálie má přídavek železa (obr. 4,5). Je to důkaz potvrzující funkci iontu  $Fe^{3+}$  jako činitele působícího velmi citlivě na výšku intergranulární bariéry, a tím také na hodnotu měrného odporu a jejího teplotního průběhu.

• Problematikou vlivu mědi a částečně i železa se zabýval při výzkumu kondenzátorů s intergranulární bariérou Brauer [18]. Při těchto pracích dospěl k podobným závěrům.

Pro srovnání průběhu křivek si můžeme stanovit hodnotu  $\alpha_R$  pro nejstrmější oblast odporové změny s teplotou podle vztahu:

$$lpha_R = rac{2,303 \ \Delta \log R}{\Delta t}$$

Podle obsahu iontů Fe<sup>3+</sup> vychází hodnoty:

pro BaTiO <sub>3</sub> bez přídavku	$\mathrm{Fe}^{3+}$	4,3 %/°C
s přídavkem 0,02 at.%	Fe <sup>3+</sup>	14,4 %/°C
0,04 at.%	$\mathrm{Fe^{3+}}$	25,6 %/°C
0,06 at.%	$\mathrm{Fe^{3+}}$	32,9 %/°C

Podle Heywanga je hodnota měrného odporu závislá velmi strmě na výšce potenciální bariéry. Je proto zřejmé, že i malá množství aktivní příměsi mohou značně ovlivnit hodnotu měrného odporu, zvláště v paraelektrické oblasti polovodivého BaTiO<sub>3</sub>.

Průběh teplotní změny měrného odporu, především strmost křivky nad Curieovým bodem, závisí podle teoretických výpočtů Seutera [14] na koncentraci povrchových stavů na zrnech podle přehledu v tabulce I.

Koncentrace povrchových stavů (cm <sup>-2</sup> )	Výška bariéry (V)	Tloušťka bariéry (µm)	Odporová změna (Ω)	α <i>R</i> (%/°C)
1013	0,3	0,1	•	6,8
6.1013	0,9	0,4	104	15,8
8.1013	1,1	0,5	108	28,8
1014	1,15	0,6	1010	54,4

Tal	bulka	Ι

Je zřejmé, že zatím co změna výšky bariéry a její tloušťky se pohybuje v rozsahu jednoho řádu, změna odporu přesahuje více řádů (10<sup>4</sup> až 10<sup>10</sup>  $\Omega$ ).

Při pokusu o vysvětlení funkce železa v okrajových oblastech polovodivého zrna  $BaTiO_3$  můžeme vyjít v podstatě ze dvou hledisek, tj. z přímého nebo nepřímého působení na vytváření intergranulární bariéry. Při nepřímém působení na vytváření bariéry je třeba předpokládat, že železo při difúzido okrajových oblastí zrna způsobí, že vznikne silně defektní okrajová vrstva. Tato vrstva umožní pak snadnou difúzi kyslíku po hranicích zrn. Vrstva nadifundovaného kyslíku na okraji zrna polovodiče typu n, v souhlase s [9], [10], [11], vytvoří intergranulární bariéru tak, že kyslík odčerpá z přilehlé okrajové oblasti elektrony, a tím vznikne vrstva kladného prostorového náboje.

Nelze však vyloučit ani přímou účast železa dispergovaného na hranicích zrn při vzniku intergranulární bariéry a ostatních jevů, které s tím souvisí. Tento předpoklad vychází ze schopnosti železa (jako přechodného prvku) existovat v různých valenčních stupních. Podobný vliv na vznik intergranulární bariéry byl zjištěn i u mědi [18], která je také schopna existovat ve více mocenstvích. Běžně se vyskytují ionty dvojmocného a trojmocného železa. Přítomnost železnatých iontů lze za daných podmínek (zpracování v oxidační atmosféře, teplotní oblast do 1350 °C) těžko předpokládat. Naproti tomu jsou údaje o existenci čtyřmocného železa, a to právě v látkových soustavách s perovskitovou strukturou. Autor [19] dokazuje přítomnost iontu Fe<sup>4+</sup> v pevných roztocích SrFeO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub>. Předpokládáme-li, že železo se může v počátečních stadiích krystalizace zabudovávat aspoň zčásti jako iont Fe<sup>4+</sup> do struktury BaTiO<sub>3</sub> a v pozdějším průběhu krystalizace se vytlačuje na povrch krystalů, kde je stabilnější v obvyklé formě Fe<sup>3+</sup>, pak je u železa myslitelný obdobný mechanismus, jaký byl popsán v souvislosti s vlivem kyslíku na vznik intergranulární bariéry: Fe<sup>4+</sup> při přechodu na Fe<sup>3+</sup> přijímá elektron, který odčerpává z hraniční vrstvy polovodivých krystalů BaTiO<sub>3</sub>.

Tyto pokusy o vysvětlení zůstávají ovšem na úrovni hypotézy. Obtížnost důkazů vyplývá zejména z nepatrných koncentrací železa ve hmotě, které se projevují výraznou změnou v průběhu teplotní závislosti měrného odporu. Vliv přídavku Fe

v tak malých množstvích na jiné chemické i fyzikální vlastnosti je nepostřehnutelný.

Získané poznatky o možnosti regulovat obsahem železa v polovodivém heterovalentně substituovaném  $BaTiO_3$  hodnotu měrného odporu a zvláště pak strmost průběhu jeho teplotní závislosti v oblasti anomálie má značný význam pro praktické využití. Čím strmější a větší je odporová teplotní změna, tím citlivěji pracují prvky připravené z těchto materiálů buď jako tepelná čidla, nebo jako ochrana zařízení proti tepelnému nebo elektrickému přetížení. Velikou výhodou je, že lze pro přípravu použít surovin nižší čistoty s obsahem železa v optimálním rozpětí.

#### Literatura

- [1] Haayman P. W. aj.: DB pat. 929 350.
- [2] Saburi O.: J. Phys. Soc. Japan 14, 1159 (1969).
- [3] Saburi O.: J. Amer. Ceram. Soc. 44, 54 (1961).
- [4] Goodman G.: J. Amer. Ceram. Soc. 46, 48 (1963).
- [5] Tennery V. J., Cook R. L.: J. Amer. Ceram. Soc. 44, 187 (1961).
- [6] Tekster-Proskurjakova G. N. aj.: Radiotechnika 11, 907 (1966).
- [7] Dubuisson J. aj.: Materials Science Research, 3 (1966).
- [8] Pospíšil Zd.: Zpráva VÚEK Hr. Králové čís. 320, 353, 391, 437.
- [9] Heywang W.: Solid State Physics 4, 877 (1960).
- [10] Heywang W.: Solid State Electronics 3, 51 (1961).
- [11] Heywang W.: Zeit Angew. Phys. 16, 1 (1963).
- [12] Jonker G. H.: Solid. State. Electronics, 7, 895 (1964).
- [13] Chesney J. B.: J. Amer. Ceram. Soc., 48, 81 (1965).
- [14] Seuter Q. M. J. H.: Philips Res. Repts. Suppl. 1974, No 3.
- [15] Kubový A.: Tesla Electronics 2, 60 (1969).
- [16] Thuillier J. M.: Annales de Physique 866 (1960).
- [17] Koops G. G.: Physical Review 83, 121 (1951).
- [18] Brauer H. aj.: Keramische Zeitschrift 22, 735 (1970).
- [19] Clevenger T. R. aj.: J. Amer. Ceram. Soc. 46, 207 (1963).

# ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА НА ХОД АНОМАЛИН Сопротивления полупроводящего поликристаллического ватюз

#### Мирослав Горски, Зденек Посилиил

#### Научно-исследовательский институт электротехнической керамики, Градец Кралове

Гетерогенно замещенный титацат бария обладает полупроводящими свойствами и его температурная зависимость сопротивления отличается апомальным ходом (рис. 1). Появление данной аномалии Гейванг объясняет образованием интергранулярных барьеров. Согласно Чеснею важную роль в образовании барьеров играет кислород (рис. 3). Кроме того в образовании барьеров могут принимать участие также загрязнения основного сырья, из которых наиболее резко проявляется примесь ионов трехвалентного железа. В данной работе рассматривается влияние примессй трехвалентного железа к ВаТіО<sub>3</sub> высокой чистоты на величину его удельного сопротивления (рис. 4) и на ход температурной зависимости сопротивления (рис. 5). Было установлено, что первоначальный ход с небольшим изменением сопротивления на 1 порядок в шпроком температурном диапазоне до 100 °С уже под действием небольших примесей 0,02—0,06 ат. % трехвалентного железа постечению переходит в весьма резкое изменение в пределах 3-5 порядков в относительно узком температурном интервале 40—60 °С. Далее эксиериментальным нутем объясным влияние трехвалентного железа на развитие интергранули сицирания стрехвалентного железа постечению переходит в весьма резкое паменение в пределах 3—5 порядков в относительно узком температурном интервале 40—60 °С. Далее эксиериментальным нутем объясным влияние трехвалентного железа на развитие интергранулярного барьера.

Результаты приводимой работы могут послужить основой для использования сырья низкой чистоты в производстве материалов рассматриваемого типа. Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления полупроводящего гетеровалентно замещенного BaTiO<sub>3</sub> (согласно [2]).

Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и сопротивления у полупроводящего гетеровалентно замещенного ВаТіОз (согласно [11]).

Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления у полупроводящего гетеровалентно замещенного ВаТіО<sub>3</sub> (согласно [13]) (среда: 1 — CO<sub>2</sub>, 2 — 1,5 % O<sub>2</sub>, 3 — 8,6 % O<sub>2</sub>, 4 — воздух, 5 — O<sub>2</sub>).

Рис. 4. У дельное сопротивление BaTiO<sub>3</sub> (высокой чистоты) с добавкой 0,2 ат. % Sb<sup>3+</sup> в зависимости от содержания ионов трехвалентного железа (способ добавки трехвалентного железа: 1 — после кальцинирования в виде Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 — до кальцинирования в виде Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 — после кальцинирования в виде раствора FeCl<sub>3</sub>, 4 — до кальцинироеания в виде раствора FeCl<sub>3</sub>).

Рис. 5. Температурная зависимость удельного сопротивления титаната бария (высокой чистоты) с добавкой 0,2 ат. % Sb<sup>3+</sup> с примесью Fe<sup>3+</sup> (1 — без примеси,

2 - 0,2 am. %/mon. Fe<sup>3+</sup>, 3 - 0,04 am %/mon. Fe<sup>3+</sup>, 4 - 0,06 am. %/mon. Fe<sup>3+</sup>).

Рис. 6. Температурная зависимость удельного сопротивления титаната бария (высокой чистоты) с добавкой 0,2 ат. % Sb<sup>3+</sup>, обжигаемого при разных условиях (1 — температура 1360 °C, выдержка 10 мин, 2 — выдержка 30 мин, 3 — выдержка 60 мин, 4 — охлаждение до 900 °C 4 ч. на воздухе, 5 — охлаждение до 900 °C 4 ч. в О2).

# THE EFFECT OF IRON CONTENT ON THE COURSE OF THE RESISTIVITY ANOMALY OF SEMICONDUCTIVE POLYCRYSTALLINE BaTiO<sub>3</sub>

### Miroslav Horský, Zdeněk Pospíšil

### Research Institute of Electrotechnical Ceramics, Hradec Králové

Heterovalently substituted barium titanate exhibits semiconductive properties and its temperature dependence of resistivity shows an anomalous course (Fig. 1). This anomaly is explained by Hegwang by the formation of intergranular barriers. According to Chesney, oxygen plays a significant part in the formation of the barriers (Fig. 3). In addition to this also impurities of the raw material, above all Fe<sup>+3</sup> ions may have a share in the formation of the barrier. The present paper deals with the effect of admixture of Fe<sup>3+</sup> ions to high-purity BaTiO<sub>3</sub> on the value of its resistivity (Fig. 4) and on its temperature dependence (Fig. 5). It has been found that the original course showing a small change in resistivity by about one order within a wide temperature range of up to 100 °C is affected by already small additions of 0.02 - 0.06 at. % Fe<sup>3+</sup> which result in a very extensive change ranging over three to four orders of magnitude within a relatively narrow temperature interval of 40 to 60 °C. An attempt was made to explain the effect of Fe<sup>3+</sup> ions on the formation of the formation of the intergranular barrier.

The results of the present study are to serve as a basis for the utilization of lower-purity raw mateials for the production of this special type of ceramics.

Fig. 1. Temperature dependence of resistivity for semiconductive heterorevalently substituted  $BaTiO_3$  (after [2]).

Fig. 2. Temperature dependence of permitivity and resistivity of semiconductive heterovalently substituted  $BaTiO_3$  (after [11]).

Fig. 3. Temperature dependence of resistivity of semiconductive heterovalently substituted BaTiO<sub>3</sub> (after [13]) (atmosphere  $1-CO_2$ ,  $2-1.5\%O_2$ ,  $3-8.6\%O_2$ , 4-air,  $5-O_2$ ).

Fig. 4. Resistivity of BaTiO<sub>3</sub> (of high purity) doped with 0.2 at. % Sb<sup>3+</sup> in terms of the content of Fe<sup>3+</sup> ions (the way of doping with Fe<sup>3+</sup>: 1 — after calcination as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 — before calcination as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 — after calcination as FeCl<sub>3</sub> solution, 4 — before calcination as FeCl<sub>3</sub> solution).

Fig. 5. Temperature dependence of resistivity of barium titanate (high purity) doped with 0.2 at. % Sb<sup>3+</sup> with an admixture of Fe<sup>3+</sup> (1—without admixture, 2 – 0.02 at. %/mole Fe<sup>3+</sup>, 3 – 0.04 at. %/mole Fe<sup>3+</sup>, 4 – 0.06 at. %/mole Fe<sup>3+</sup>).

Fig. 6. Temperature dependence of the resistivity of barium titanate (high purity) doped with 0.2 at. % Sb<sup>3+</sup> fired under various conditions (1 — temperature 1360 °C, held for 10 minutes, 2 — holding 30 minutes, 3 — holding 60 minutes, 4 — cooling down to 900 °C for 4 hours in air, 5 — colling down o 900 °C for 4 hours in O<sub>2</sub>).