

# PTKU V SISTEMU $\text{KNbO}_3 - \text{BaTiO}_3$

## PTCR EFFECT IN $\text{KNbO}_3\text{-BaTiO}_3$ CERAMICS

Irena Pribošič<sup>1</sup>, Darko Makovec<sup>1</sup>, Miha Drofenik<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, Ljubljana, Slovenija

<sup>2</sup> Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova 17, Maribor, Slovenija  
irena.pribosic@ijs.si

*Prejem rokopisa – received: 2004-10-04; sprejem za objavo – accepted for publication: 2005-02-15*

Raziskovali smo efekt pozitivnega temperaturnega koeficienta upornosti (PTKU) v keramiki trdne raztopine med  $\text{KNbO}_3$  in  $\text{BaTiO}_3$ . Vzorci  $\text{KNbO}_3$  z dodatkom  $\text{BaTiO}_3$  so bili pripravljani po klasični keramični tehnologiji, tj. s kalcinacijo oksidov in karbonatov. Z dodatkom  $\text{BaTiO}_3$  k  $\text{KNbO}_3$  se je zmanjšala velikost zrn in povečala gostota. Meritev dielektričnosti v odvisnosti od temperature je pokazala, da se dielektrični maksimum, ki je posledica temperaturnega prehoda iz tetragonalne v kubično strukturo, z dodajanjem  $\text{BaTiO}_3$  širi in premika k nižjim temperaturam. Z redukcijo in nadaljnjo reoksidacijo vzorcev smo pripravili keramiko, ki kaže PTKU efekt. Vendar pa po večkratnem segrevanju do 500 °C in ohlajanju vzorcev se le ta zaradi reoksidacije zmanjša.

Ključne besede: ferroelektriki, kalijev niobat, barijev titanat, PTKU

In this study we have investigated the positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) effect in a solid solution of the  $\text{KNbO}_3\text{-BaTiO}_3$  system. The samples of  $\text{KNbO}_3$  with additions of  $\text{BaTiO}_3$  were prepared by conventional ceramic technology. The addition of the  $\text{BaTiO}_3$  to the  $\text{KNbO}_3$  decreased the grain size and increased the density of the samples. The temperature of the dielectric-constant maximum of the samples, which is related to the tetragonal-to-cubic phase transition ( $T_C$ ), decreased with the amount of added  $\text{BaTiO}_3$ . A reduction and subsequent reoxidation of the samples caused them to exhibit a remarkable PTCR effect; however, after repeated temperature cycling between room temperature and 500°C the PTCR effect degraded.

Key words: ferroelectrics, potassium niobate, barium titanate, PTCR effect

### 1 UVOD

Donorsko dopiran, polprevoden  $\text{BaTiO}_3$  pri prehodu med tetragonalno in kubično strukturo (Curiejeva temperatura,  $T_C = 128$  °C) kaže skokovit porast upornosti (pozitivni temperaturni koeficient upornosti – PTKU). PTKU je posledica nastanka temperaturno odvisnih potencialnih pregrad na mejah med zrni, ki nastanejo z adsorpcijo akceptorjev na površini polprevodnih zrn. PTKU pri donorsko dopiranem  $\text{BaTiO}_3$  omogoča vsestransko uporabnost PTK-elementov v elektroniki. Uporabljamo jih kot preklopnike pri določeni temperaturi, kot so npr. senzorji ali grelci z lastno regulacijo. Pri  $\text{BaTiO}_3$  lahko  $T_C$  spreminjamo z raznimi dodatki. Za dvigovanje  $T_C$  se uporablja strupen svinec, vendar pa tudi z njegovo uporabo ne moremo preseči 350 °C. S tem je tudi omejena uporaba PTK-elementov. V zadnjem času se zato intenzivno iščejo novi materiali brez svinca, ki bi kazali PTKU pri višji temperaturi in bi jih lahko uporabili za izdelavo visokotemperaturnih PTK-elementov.

$\text{KNbO}_3$  je v marsičem zelo podoben  $\text{BaTiO}_3$ . Oba sta ferroelektrična materiala, kristalizirata v perovskitni strukturi in imata enak niz faznih prehodov. Razlika je predvsem v temperaturi faznih prehodov.  $\text{KNbO}_3$  ima  $T_C$  pri 415 °C. Vse to so razlogi, zaradi katerih se nam je  $\text{KNbO}_3$  in sistem  $\text{KNbO}_3\text{-BaTiO}_3$  zdel primeren material za visokotemperaturne PTK-elemente.

Raevnskii s sodelavci<sup>1,2</sup> je objavil PTKU v polprevodnem  $\text{KNbO}_3$  z dodatkom  $\text{K}_2\text{O-GeO}_2$  stekla.

Polprevodnost materiala so dosegli z redukcijo.  $\text{K}_2\text{O-GeO}_2$ -steklo pa se porazdeli na meje med zrni polprevodnega materiala in je tako potencialna pregrada za elektrone. Po Heywangovem modelu<sup>3</sup> pa je to vzrok za nastanek PTKU. O sistemu  $\text{KNbO}_3 - \text{BaTiO}_3$  sta R. J. Bratton in T.Y. Tien<sup>4</sup> že leta 1967 objavila članek, v katerem navajata obstoj trdne topnosti  $\text{BaTiO}_3$  v  $\text{KNbO}_3$ . V nasprotju z njunima ugotovitvama pa sta pozneje E. Irle in R. Blachnik<sup>5</sup> objavila fazni diagram, ki na  $\text{KNbO}_3$  strani ne kaže trdne topnosti med tema dvema spojinama.

### 2 EKSPERIMENTALNO DELO

Vzorci s sestavami (1-X)  $\text{KNbO}_3 + X \text{BaTiO}_3$  (X = 0-10 mol.%) smo pripravili s kalcinacijo stehiometrične mešanice prahov:  $\text{BaCO}_3$  (Merck),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Alfa, 012609),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Alfa, 011366) in  $\text{TiO}_2$  (Bayer, T) pri temperaturi 830 °C 12 ur.  $\text{BaCO}_3$  smo zaradi njegove higroskopsnosti pred uporabo 2 uri sušili na temperaturi 200 °C. Kalciniran prah smo stisnili v 2 mm debele tablete premera 6 mm in jih sintrali na zraku pri različnih temperaturah od 1055 °C do 1140 °C. Temperaturo, pri kateri smo dosegli najvišjo gostoto, smo vzeli kot optimalno temperaturo sintranja za določeno sestavo. Optimalna temperatura sintranja narašča z višanjem koncentracije  $\text{BaTiO}_3$  v vzorcu. Za vse sestave pa je značilen zelo ozek temperaturni interval sintranja.

Za meritev električnih lastnosti smo sintrane tablete na obeh straneh namazali z indij/galijevim evtektikom. Merilnik impedance Hewlett-Packard, model 4192A LF, smo uporabili za meritev impedančnega spektra v območju od 5 Hz do 13 MHz in dielektrične konstante pri frekvenci 1 MHz, merilnik Hewlett-Packard, model 3457A, pa za meritve upornosti v odvisnosti od temperature.

Vzorci so bili analizirani z uporabo vrstičnega (SEM) JEOL 5800 in presevnega elektronskega mikroskopa (TEM) JEOL 2010F, oba opremljena z analizatorjem LINK ISIS EDS 300. Kvantitativne analize EDS-spektrov so bile narejene s programsko opremo Oxford ISIS in uporabo knjižnice virtualnih standardov.

### 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

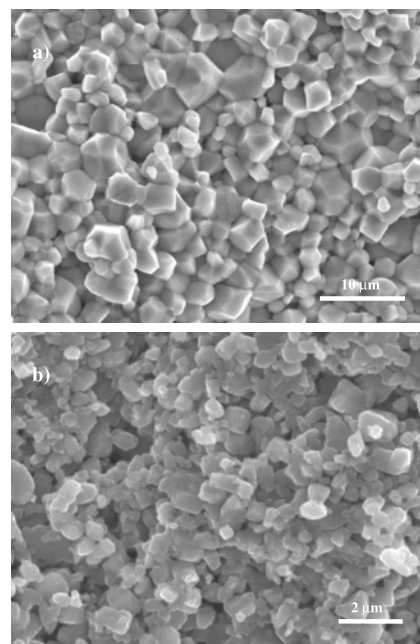
Po sintranju na zraku je bila upornost vseh vzorcev nad  $10^8 \Omega \text{ cm}$ . Dodatek  $\text{BaTiO}_3$  k  $\text{KNbO}_3$  je močno vplival na mikrostrukturo in sintranje materiala. S sintranjem pri  $1055^\circ\text{C}$  smo dosegli maksimalno gostoto  $\text{KNbO}_3$ , ki je bila 83 % teoretične gostote. Po 2-urnem sintranju pri tej temperaturi so zrna v materialu zrastle do povprečne vrednosti  $2,5 \mu\text{m}$ . Z dodatkom  $\text{BaTiO}_3$  k  $\text{KNbO}_3$  se je optimalna temperatura sintranja dvignila, močno se je povečala dosežena gostota, hkrati pa je bila zavrta rast zrn. Podatki so zbrani v **tabeli 1**. Površini preloma nedopiranega  $\text{KNbO}_3$  in  $\text{KNbO}_3$  z dodatkom 1 mol.%  $\text{BaTiO}_3$  sta prikazani na **sliki 1**.

**Tabela 1:** Optimalne temperature sintranja, delež dosežene teoretične gostote v odstotkih in povprečna velikost zrn po 2-urnem sintranju pri optimalni temperaturi za različne dodatke  $\text{BaTiO}_3$  k  $\text{KNbO}_3$ .

**Table 1:** Optimal sintering temperature, achieved sintered density and average grain size for the different compositions of the samples sintered for 2 hours at the optimal temperature.

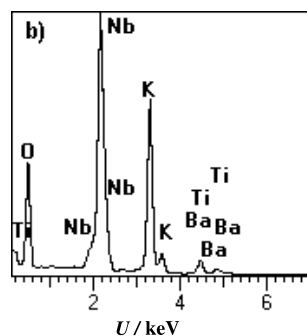
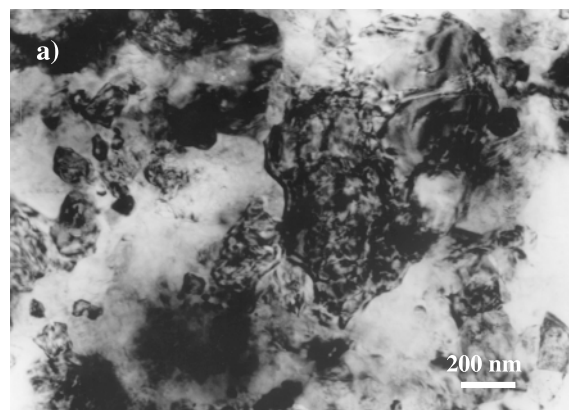
	$T_{opt} / ^\circ\text{C}$	$TD / \%$	$d / \mu\text{m}$
$\text{KNbO}_3$	1055	83	2,5
0,5 mol.% $\text{BaTiO}_3$	1080	84	0,5
1 mol.% $\text{BaTiO}_3$	1115	85	0,4
3 mol.% $\text{BaTiO}_3$	1140	98	0,3
6 mol.% $\text{BaTiO}_3$	1140	92	0,3
10 mol.% $\text{BaTiO}_3$	1140	92	0,3

Zaradi zelo majhnih zrn pri vzorcih z dodanim  $\text{BaTiO}_3$  smo za mikroanalizo posameznih zrn uporabili presevni elektronski mikroskop. **Slika 2a** prikazuje zrna v vzorcu z 10 mol.% dodanega  $\text{BaTiO}_3$  sintranega 2 uri na temperaturi  $1125^\circ\text{C}$ . Z EDS-analizo (**slika 2b**) smo ugotovili, da vzorec vsebuje dve različni perovskitni fazi. Med zrnji matrične faze, trdna raztopina, bogata z  $\text{KNbO}_3$  ( $\text{K}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ), se nahajajo posamezna zrna trdne raztopine, bogate z  $\text{BaTiO}_3$  ( $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ). Vsebnost  $\text{BaTiO}_3$  v matričnih zrnih je zelo nehomogeno porazdeljena in se giblje od 3 do 10 mol.%  $\text{BaTiO}_3$ . Formiranje trdne raztopine na  $\text{KNbO}_3$  strani kvazi binarnega sistema  $\text{KNbO}_3 - \text{BaTiO}_3$



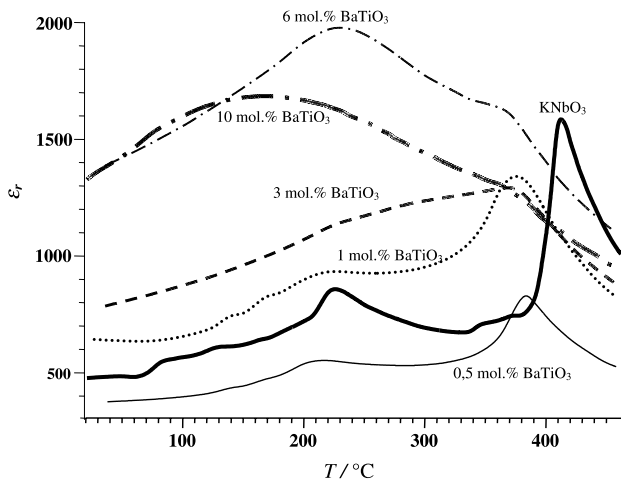
**Slika 1:** Površina preloma a)  $\text{KNbO}_3$ , sintran 2 uri na temperaturi  $1055^\circ\text{C}$  in b)  $\text{KNbO}_3$  z dodatkom 1 mol.%  $\text{BaTiO}_3$ , sintran 2 uri na temperaturi  $1115^\circ\text{C}$

**Figure 1:** Fracture surface of the a) undoped  $\text{KNbO}_3$ , sintered for 2 hours at  $1055^\circ\text{C}$  and b)  $\text{KNbO}_3$  with the addition of 1 mol.%  $\text{BaTiO}_3$ , sintered for 2 hours at  $1115^\circ\text{C}$



**Slika 2:** (a) Mikrostruktura in (b) EDS-spekter matričnega zrna v vzorcu z 90 mol.%  $\text{KNbO}_3$  in 10 mol.%  $\text{BaTiO}_3$ , sintrano 2 uri pri temperaturi  $1125^\circ\text{C}$ . Posneto s presevnim elektronskim mikroskopom.

**Figure 2:** (a) TEM micrograph and (b) EDXS spectrum taken from matrix grain in the sample of  $\text{KNbO}_3$  with the addition of 10 mol.%  $\text{BaTiO}_3$ , sintered for 2 hours at  $1125^\circ\text{C}$

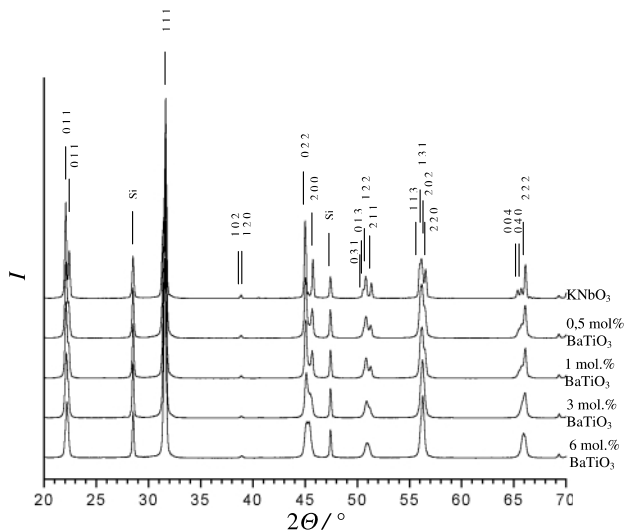


**Slika 3:** Temperaturna odvisnost dielektrične konstante  $\epsilon_r$  za KNbO<sub>3</sub> in KNbO<sub>3</sub> z različnim molskim deležem dodanega BaTiO<sub>3</sub>. Vzorci so bili sintrani pri optimalni temperaturi sintranja, s katero dosežemo maksimalno gostoto za vsako sestavo (tabela 1).

**Figure 3:** Temperature dependence of dielectric constant for undoped KNbO<sub>3</sub> and KNbO<sub>3</sub> with different additions of BaTiO<sub>3</sub>. Each sample was sintered at its optimum temperature resulting in the highest density (Table 1).

pa potrjuje ugotovitve, ki sta jih objavila Bratton in Tien<sup>4</sup>.

Z meritvijo temperaturne odvisnosti dielektrične konstante, smo potrdili obstoj trdne topnosti med KNbO<sub>3</sub> in BaTiO<sub>3</sub> na strani KNbO<sub>3</sub>. Prehod iz ene v drugo kristalno strukturo se izraža kot maksimum dielektrične konstante pri tej temperaturi. **Slika 3** prikazuje temperaturno odvisnost relativne dielektrične konstante, merjene pri frekvenci 1 MHz, za vzorce z različnimi dodatki BaTiO<sub>3</sub>, sintrane 2 uri pri optimalni temperaturi



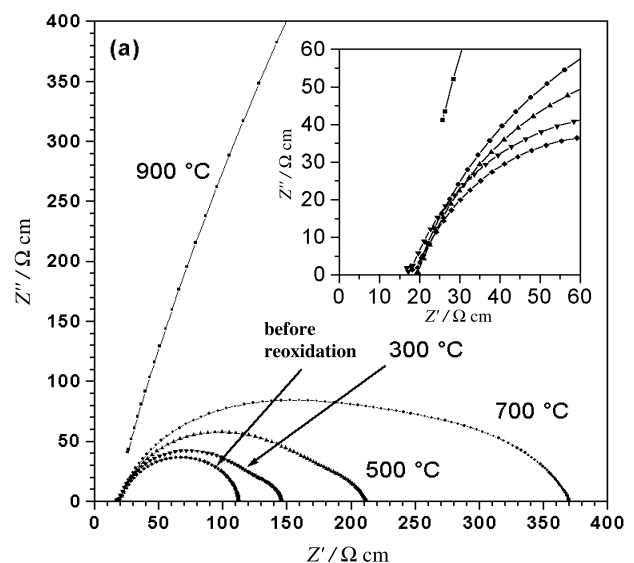
**Slika 4:** Rentgenska praškovna analiza vzorcev s sestavo z molskim deležem od 0 do 6 % BaTiO<sub>3</sub> v KNbO<sub>3</sub>. Vzorci so bili sintrani pri optimalni temperaturi sintranja za posamezno sestavo (tabela 1).

**Figure 4:** X-ray diffractogram patterns for undoped KNbO<sub>3</sub>, and KNbO<sub>3</sub> with different additions of BaTiO<sub>3</sub>. Each sample was sintered at its optimum temperature (Table 1).

sintranja za posamezno sestavo. Vzorec KNbO<sub>3</sub> ima pri sobni temperaturi dielektrično konstanto  $\epsilon_r \approx 450$ . Meritev v odvisnosti od temperature pokaže dva posamezna vrha, ki ustrezata prehodu iz ortorombske v tetragonalno (225 °C) ter iz tetragonalne v kubično strukturo (Curiejeva temperatura, 415 °C). Iz diagrama je razvidno, da se maksimum, ki je odvisen od Curiejeve temperature, z dodatkom BaTiO<sub>3</sub> k KNbO<sub>3</sub> premakne k nižjim temperaturam, in vrh se razširi. Premik Curiejeve temperature kaže na vgradnjo Ba in Ti v perovskitno strukturo KNbO<sub>3</sub>. Pri vzorcih s 6 in 10 mol.% dodanega BaTiO<sub>3</sub> je viden le en širok vrh pri nižji temperaturi, kar je verjetno posledica dejstva, da na dielektrično konstanto dodatno vpliva prisotnost z BaTiO<sub>3</sub> bogate faze.

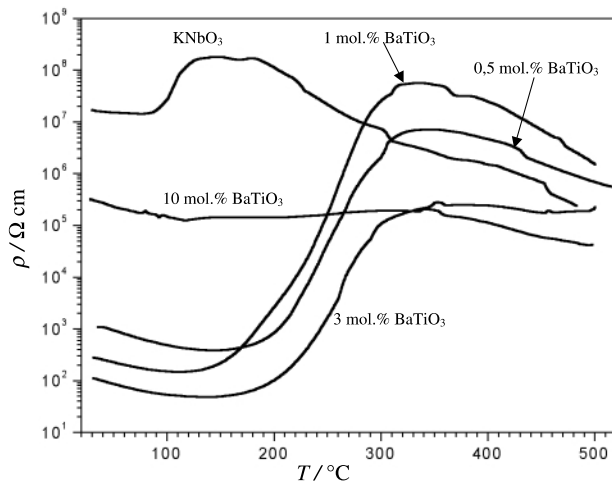
**Slika 4** prikazuje rentgenske praškovne posnetke vzorcev z različnimi koncentracijami dodanega BaTiO<sub>3</sub>. KNbO<sub>3</sub> ima pri sobni temperaturi ortorombsko strukturo, kar lahko razberemo tudi iz rentgenske analize vzorca KNbO<sub>3</sub>, sintranega pri 1055 °C 2 uri. Z dodajanjem BaTiO<sub>3</sub> k KNbO<sub>3</sub> se simetrija osnovne celice povečuje, kar se vidi iz združevanja posameznih vrhov v enega. Struktura se spreminja iz ortorombske v tetragonalno, kar zopet potrjuje nastanek trdne raztopine med KNbO<sub>3</sub> in BaTiO<sub>3</sub> na niobatni strani kvazi binarnega sistema.

Po Heywangovem modelu<sup>3</sup> nastane PTKU v polikristaliničnem materialu s polprevodnimi (n-tipa) ferroelektričnimi zrnji ter potencialnimi pregradami na mejah med zrnji. Iz literature<sup>6</sup> je znano, da lahko s primerno reoksidacijo vnesemo potencialne pregrade na meje med zrna atmosfersko reduciranega nedopiranega BaTiO<sub>3</sub> in tako dobimo PTKU. Da bi zagotovili polprevodnost zrn, smo na zraku žgane tablete reducirali v atmosferi 10 % H<sub>2</sub> – 90 % Ar 1 uro pri temperaturi



**Slika 5:** Impedančna spektroskopija KNbO<sub>3</sub> z dodatkom 1,25 mol.% BaTiO<sub>3</sub> po 10-minutni reoksidaciji pri različnih temperaturah

**Figure 5:** Impedance spectroscopy of the KNbO<sub>3</sub> with 1.25 mol.% BaTiO<sub>3</sub> ceramic as a function of reoxidation temperature



**Slika 6:** Specifična upornost v odvisnosti od temperature za  $\text{KNbO}_3$  z dodatkom  $\text{BaTiO}_3$  od 0 do 10 mol.%. Na zraku sintrani vzorci so bili reducirani 1 uro pri temperaturi  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  v atmosferi 90 % Ar – 10 %  $\text{H}_2$  in nato reoksidirani na zraku 10 minut pri temperaturi  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Figure 6:** Temperature dependence of resistivity of  $\text{KNbO}_3$  ceramics with different additions of  $\text{BaTiO}_3$ . Air-sintered samples were reduced by annealing at  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  in 90 % Ar – 10 %  $\text{H}_2$  gas mixture and subsequently reoxidised by annealing in air for 10 minutes at  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

$1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Polprevodne vzorce smo nato reoksidirali pri različnih temperaturah. Iskali smo pogoje, pri katerih se reoksidirajo samo meje med zrnji, sama zrna pa ostanejo polprevodna.

Po redukciji je električna upornost vzorcev z dodanim  $\text{BaTiO}_3$  padla iz izolatorskega v polprevodno območje na red velikosti nekaj deset ohm-centimetrov. Upornost  $\text{KNbO}_3$  brez dodanega  $\text{BaTiO}_3$  pa je padla le na  $20\text{ k}\Omega\text{ cm}$ . Iz  $\text{KNbO}_3$ -keramike, ki vsebuje dodatek  $\text{BaTiO}_3$ , se v redukciji atmosferi kisik lažje sprost iz perovskitne strukture, ker so  $\text{Ti}^{4+}$ -ioni manj stabilni in se hitreje reducirajo v  $\text{Ti}^{3+}$  kot  $\text{Nb}^{5+}$  v  $\text{Nb}^{4+}$ .

Redukciji, s katero smo dosegli polprevodnost zrn, je sledila delna reoksidacija, ki naj bi na meje med zrna vnesla potencialno pregrado. Na **sliki 5** je prikazana impedančna spektroskopija  $\text{KNbO}_3$  z dodatkom 1,25 mol.%  $\text{BaTiO}_3$  po 10-minutni reoksidaciji pri različnih temperaturah. Meritev je bila izvedena v frekvenčnem območju od 5 Hz do 13 MHz. Pri nizkih frekvencah merimo celotno upornost vzorca, medtem ko pri visokih frekvencah meje med zrnji ne pomenijo več upora, in izmerimo samo upornost zrn. S **slike 5** je razvidno, da smo z višanjem temperature reoksidacije povišali upornost keramike, medtem pa je upornost zrn ostala nespremenjena. Iz tega lahko sklepamo, da nam je z reoksidacijo uspelo ustvariti potencialno pregrado na mejah med zrnji, medtem ko so zrna ostala polprevodna.

Na **sliki 6** je prikazana temperaturna odvisnost upornosti za nedopiran  $\text{KNbO}_3$  in  $\text{KNbO}_3$  z različnimi dodatki  $\text{BaTiO}_3$ .  $\text{KNbO}_3$  brez dodatka  $\text{BaTiO}_3$  ima visoko upornost pri sobni temperaturi, kar je posledica stabilnosti  $\text{Nb}^{5+}$ -ionov. Vzorci z dodatkom  $\text{BaTiO}_3$  imajo zaradi prisotnosti  $\text{Ti}^{4+}$ -ionov, ki se hitro reducirajo v  $\text{Ti}^{3+}$ , precej nižjo upornost pri sobni temperaturi. Upornost vzorcev z do 3 mol.% dodanega  $\text{BaTiO}_3$  skokovito naraste do 5 redov velikosti v temperaturnem območju med  $200\text{ }^\circ\text{C}$  in  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Pri višjemu dodatku  $\text{BaTiO}_3$  pa PTKU izgine, kar je verjetno posledica presežene trdne topnosti med  $\text{KNbO}_3$  in  $\text{BaTiO}_3$ . Na upornost dodatno vpliva z  $\text{BaTiO}_3$  bogata sekundarna faza, ki se izloča v materialu.

#### 4 SKLEPI

Že minimalen dodatek  $\text{BaTiO}_3$  k  $\text{KNbO}_3$  močno vpliva na mikrostrukturo in sintranje  $\text{KNbO}_3$ -keramike. Temperatura sintranja in gostota sintrane keramike se z dodajanjem  $\text{BaTiO}_3$  večja, medtem ko je rast zrn z dodatkom  $\text{BaTiO}_3$  popolnoma zavrta.

Z uporabo presevnega elektronskega mikroskopa, rentgenske praškovne difrakcije in meritve temperaturne odvisnosti dielektrične konstante smo dokazali obstoj trdne topnosti na  $\text{KNbO}_3$  bogati strani kvazi binarja  $\text{KNbO}_3 - \text{BaTiO}_3$ .

Keramiko smo reducirali pri temperaturi  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  v redukciji atmosferi in s tem dosegli polprevodnost. Z uporabo impedančne spektroskopije smo poiskali razmere, pri katerih smo reoksidirali meje med zrnji. Tako smo dobili polprevodna zrna s potencialnimi pregradami na mejah med njimi. Tako pripravljena keramika z dodatkom od 0,5 do 3 mol.%  $\text{BaTiO}_3$  izkazuje PTKU.

Problem, ki ostaja, je hitra reoksidacija tako pripravljene keramike. Že po nekajkratni meritvi upornosti do  $500\text{ }^\circ\text{C}$  se material reoksidira in upornost pri sobni temperaturi naraste za tri rede velikosti. Za preprečitev tako hitre reoksidacije bi bilo treba pripraviti keramiko z večjimi zrnji.

#### 5 LITERATURA

- <sup>1</sup> P. Raevskii, E. I. Bondarenko, A. N. Pavlov in O. I. Prokopalo, *Ferroelectrics*, 76 (1987), 55–60
- <sup>2</sup> I. P. Raevskii, A. N. Pavlov, O. I. Prokopalo in E. I. Bondarenko, *Ferroelectrics*, 83 (1988), 171–178
- <sup>3</sup> W. Heywang, *Solid-State Electron*, (1961), 51–58
- <sup>4</sup> R. J. Bratton in T. Y. Tien, *J. Am. Ceram. Soc.*, 50 (1967), 90–93
- <sup>5</sup> E. Irlw in R. Blachnik, *Thermochimica Acta*, 185 (1991), 355–357
- <sup>6</sup> T. Takahashi, Y. Nakano in N. Ichinose, *J. Ceram. Soc. Jap.*, 98 (1990), 879