

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНА АНОМАЛІЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ В КЕРАМІЦІ $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$

О. М. Бондарчук¹, О. Б. Глот², Г. Бер³, Й. Вернер³

¹Дніпропетровський національний університет,

пров. Науковий, 13, Дніпропетровськ, 49050, Україна,

²Технологічний університет Мікстека, Уахуапан, Оахака, Мексика

³Лейбніц-інститут твердого тіла та матеріалознавства, Дрезден, Німеччина

(Отримано 15 лютого 2007 р.; в остаточному вигляді — 18 липня 2007 р.)

Досліджено зниження електропровідності кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ з температурою в діапазоні 560–670 К в повітрі. При кімнатній температурі такої кераміці властива нелінійна залежність струму від напруги з ділянкою обмеження струму. Виконано термографічні дослідження, рентгенівську фотоелектронну спектроскопію, електронну мікроскопію та вивчено температурну залежність електропровідності оксидно-індієвого матеріалу в повітрі, аргоні та суміші аргону з киснем. На основі одержаних експериментальних результатів, зниження електропровідності кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ в діапазоні 560–670 К пов'язується з переходом хемосорбованих частинок при нагріві у високотемпературну форму з вищим від'ємним зарядом та дифузією кисню в об'єм зерен керамічної структури.

Ключові слова: оксидно-індієва кераміка, позитивний температурний коефіцієнт опору, хемосорбований кисень, обмеження струму.

PACS number(s): 72.20.-i, 73.30.+y, 73.40.Cg, 73.20.-r, 78.30.Ly

I. ВСТУП

Раніше [1,2] повідомлялося про одержання кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ з позитивним температурним коефіцієнтом опору (електропровідність матеріалу при нагріві знижується) в діапазоні 480–600 К. Така особливість електропровідності оксидної кераміки може бути викликана фазовими переходами [3,4] або ж збільшенням заряду форм хемосорбованого кисню [4–6]. У першому випадку одержана кераміка становить інтерес як новий матеріал, перспективний для створення позисторів [4], у другому — високочувливих сенсорів [7,8]. Однак відомих експериментальних даних для кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ [1,2] недостатньо для розуміння природи зниження її електропровідності при нагріві.

Мета цієї роботи — визначити найімовірніший механізм зниження електричної провідності кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ при нагріві вище 480 К. Для цього досліджено особливості температурної залежності електропровідності $\sigma(T)$ кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ в різних газових середовищах, виконано її термічний аналіз, рентгенівську фотоелектронну спектроскопію та електронну мікроскопію.

Об'єктом вивчення була кераміка $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$, спечена з шихти з умістом карбонату стронцію 10 мас. %. Дослідження керамічної структури саме такого складу зумовлено тим, що в ній виявлено ефект обмеження струму — після ділянки надлінійного зростання струму з напругою струм зростає повільніше, ніж лінійно, або спостерігається його насичення і навіть зменшення [9–11]. Ця робота продовжує цикл досліджень оксидно-індієвої кераміки з такими особливостями електропровідності.

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Кераміка $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ одержана за методикою, описаною в статті [10]. Зразки матеріалу мали форму циліндрів висотою 3–7 мм і радіусом 10 мм. Електроди на них створювали так. На плоскій поверхні зразка у вершинах рівнобічної трапеції висвердлювали отвори глибиною близько 2 мм, куди вставляли тонкий платиновий дріт. Далі такі отвори заповнювали Pt пастою. Відтак зразок з електродами піддавали термообробці (1 година при 1070 К, швидкість нагріву і охолодження 10 К/хв) у вимірювальній камері в повітрі.

Електричні вимірювання робили в ізольованій від навколишнього газового середовища камері, через яку пропускали збезводнений газ (Ar або суміш Ar з O_2) зі слабким протоком під тиском, дещо вищим від атмосферного. При вимірюваннях у повітрі камера розкривалася. Використовували чотиризондову методику вимірювань: прилад Keithley 2400 під'єднували до електродів у вершинах більшої основи трапеції, він виступав як джерело напруги U_1 та реєстрував струм I_1 через зразок; прилад SOLARTRON 7061 підключали до електродів у вершинах меншої основи трапеції і вимірювали деяку напругу U_2 . Вивчали температурну залежність електропровідності кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ під контролем комп'ютера в ділянці роботи закону Ома, починаючи від кімнатних температур. Одержані залежності $\sigma(T) = I_1/U_2$ і $\sigma^*(T) = I_1/U_1$ мали однаковий характер і відрізнялися лише значеннями σ^* і σ . Тому на рисунках наведена лише залежність $\sigma(T)$, яку надалі в тексті будемо називати температурною залежністю електропровідності кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$. Усі електричні вимірювання розпо-

чинали не раніше ніж через 2 години після закінчення технологічних операцій. Інтервал між послідовними вимірюваннями становив 10 хвилин у незмінному газовому середовищі та 60 хвилин, якщо воно змінювалося. Температуру кераміки реєстрували за допомогою платинової термопари, яка перебувала на відстані 2–3 мм від поверхні зразка. Швидкість нагріву й охолодження кераміки при вивченні $\sigma(T)$ становила 10 К/хв.

Рентгенівську фотоелектронну спектроскопію виконували на установці РНІ 5600 СІ у випромінюванні Al-K_α (1486.6 eV) потужністю 350 Вт. Для досліджень кераміку, подрібнену в порошок, впресовували в In -фольгу.

Термографічне вивчення кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ проводили на установці TAG-DTA-24-16 фірми PERKIN-ELLMER. Для цього в Al_2O_3 -тиглі використовували 42.77 мг оксидно-індієвої кераміки, подрібненої в порошок. Досліджували в збезводненій суміші кисню (0.21 атмосфер) з аргоном (0.79 атмосфер). Одночасно реєстрували зміни маси пустого тигля, яка зумовлена підйомними силами в газовій суміші. Вплив цих сил вираховано й одержано, отже, відкориговано криву 2 (термогравіметричні дослідження) на рис. 7.

Електронна мікроскопія оксидно-індієвої кераміки виконана за допомогою електронного мікроскопа Philips XL 30.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ Й ОБГОВОРЕННЯ

Типова температурна залежність електропровідності кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ в повітрі зображена на рис. 1 (криві 1 та 2). На ній можна виділити такі ділянки. Спочатку при нагріві в діапазоні 300–450 К реєструємо ділянку монотонного зростання σ (рис. 1, крива 1). На цій ділянці енергія активації електропровідності E_a становить 0.31 eV. При подальшому нагріві зростання електропровідності кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ сповільнюється, і в діапазоні 560–670 К спостерігаємо ділянку $\sigma(T)$ з позитивним температурним коефіцієнтом опору (ПТКО), де σ знижується зі зростанням T (рис. 1, крива 1). Із подальшим підвищенням температури від 670 К до 1070 К реєструємо зростання σ з енергією активації 1.04 eV (рис. 1, крива 1). При наступному охолодженні досліджуваної кераміки її електропровідність знижується і в діапазоні 670–1070 К відповідна крива залежності $\sigma(T)$ задовільно відтворює одержану при нагріві (рис. 1, криві 1 та 2). Під час подальшого охолодження σ слабо зростає, проходить через максимум при $T \approx 560$ К і знову монотонно зменшується включно до кімнатної температури (рис. 1, крива 2). При охолодженні від 450 К до 300 К енергія активації електропровідності кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ становить 0.21 eV. Отже, криві $\sigma(T)$, одержані при нагріві й охолодженні, не збігаються і спостерігаємо певний гістерезис (рис. 1, криві 1 та 2).

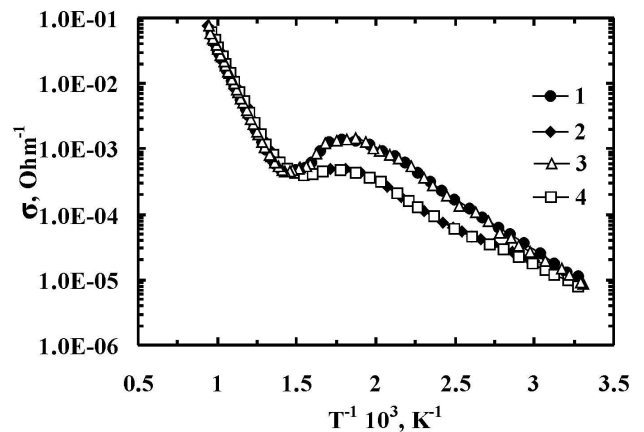


Рис. 1. Температурна залежність електропровідності кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ в повітрі, одержана під час послідовних вимірювань при нагріві (1 і 3) та охолодженні (2 і 4).

Установлено, що в повітрі хід $\sigma(T)$ кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$, і зокрема ділянка з ПТКО, задовільно відтворюється під час повторних циклів нагріву-охолодження (рис. 1, криві 1–4). Подібний хід залежності $\sigma(T)$ матеріалу реєструємо і через тривалий час (6 місяців).

Дослідження кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ в інертній та в окислювальній атмосфері показують, що хід її залежності $\sigma(T)$ чутливий до типу газового середовища. Так, в аргоні після багаторазових циклів нагріву-охолодження ділянку $\sigma(T)$ з ПТКО не спостерігаємо, гістерезис стає незначним і реєструємо електропровідність матеріалу вищу, ніж у повітрі (рис. 2, криві 1 та 2). У діапазоні 300–670 К спостерігаємо слабку залежність σ від T , яка при вищих температурах (670–870 К) змінюється зростанням електропровідності з $E_a \approx 0.4$ eV (рис. 2, крива 1).

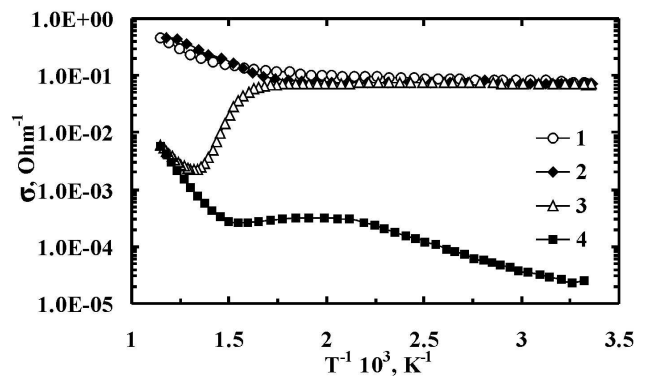


Рис. 2. Температурна залежність електропровідності кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ в аргоні (1 і 2) та в повітрі (3 і 4), одержана при нагріві (1 і 3) та охолодженні (2 і 4) під час послідовних вимірювань.

Після заміни аргону на повітря ділянка з ПТКО на залежності $\sigma(T)$ кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ з'являється знову. Вона реєструється в першому циклі нагріву-охолодження в діапазоні 600–770 К (рис. 2, крива 3). При нижчих температурах (300–600 К) під час нагріву спостерігаємо слабку залежність σ від T , а при

$T > 770$ K відбувається зростання електропровідності (рис. 2, крива 3). При наступному циклі нагріву-охолодження в повітрі в кераміці $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ спостерігаємо типову залежність $\sigma(T)$ для цього газового середовища (рис. 1, криві 1 та 2).

Після заміни повітря на збезджену суміш кисню (1%) та аргону (99%) на залежності $\sigma(T)$ кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ в діапазоні 570–670 K ділянка з ПТКО чітко реєструється лише в першому циклі нагріву-охолодження (рис. 3, крива 1). У наступному циклі на залежності $\sigma(T)$, замість ділянки з ПТКО, наявна лише слабка залежність σ від T (рис. 3, крива 3). Проте в суміші Ag і O_2 , як і в повітрі, реєструється та задовільно відтворюється ділянка високотемпературного ($T > 670$ K) зростання σ з нагрівом, де E_a досягає 1.06 eV (рис. 3, криві 1–4). З'ясовано, що після термообробки кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ в збездженій суміші аргону і кисню її електропровідність стає нижчою, ніж у повітрі. Одержана залежність $\sigma(T)$ (рис. 3, криві 3 та 4) задовільно відтворюється при наступних циклах нагріву-охолодження в цій суміші Ag і O_2 . Такий хід $\sigma(T)$ кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ зберігається і після збільшення вмісту кисню в газовій суміші до 30%. Проте після заміни суміші Ag і O_2 на повітря для кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ знову реєструється $\sigma(T)$ на взірець зображеної на рис. 1 (криві 1 та 2).

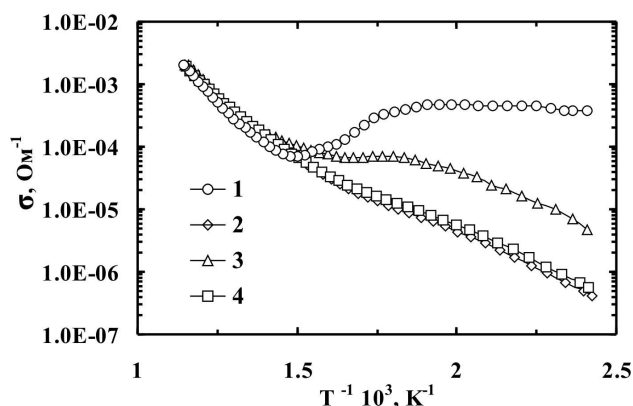


Рис. 3. Температурна залежність електропровідності кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ (після дослідження в повітрі), одержана під час послідовних вимірювань у суміші аргону (99%) з киснем (1%) при нагріві (1 і 3) та охолодженні (2 і 4).

Заміна аргону на суміш аргону (70%) з киснем (30%) приводить до чіткого проявлення на $\sigma(T)$ кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ ділянки з ПТКО (рис. 4, крива 3), яка в аргоні відсутня (рис. 4, крива 1). Проте вона реєструється лише під час першого циклу нагріву-охолодження в суміші Ag з O_2 в діапазоні 560–730 K (рис. 4, крива 3). Під час наступних циклів реєструється $\sigma(T)$ на зразок наведеної на рис. 3 (крива 3), де, замість ділянки з ПТКО, бачимо слабку залежність σ від T в діапазоні 560–670 K. Видно (рис. 4), що електропровідність кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ в суміші аргону з киснем нижча, ніж в Ag .

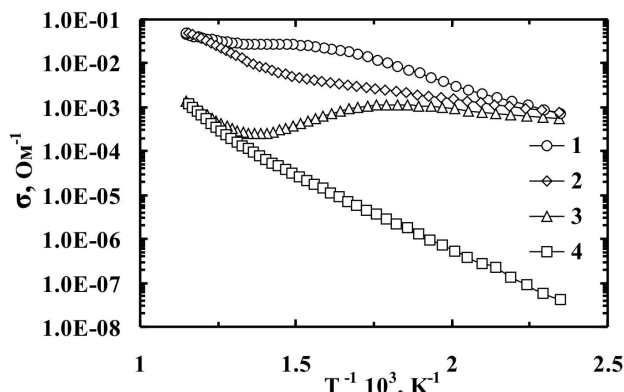


Рис. 4. Температурна залежність електропровідності кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$, одержана в аргоні (1 і 2) та в суміші аргону (70%) з киснем (30%) (3 і 4) під час послідовних вимірювань при нагріві (1 і 3) та охолодженні (2 і 4).

Отже, ділянка з ПТКО на залежності $\sigma(T)$ кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ чітко проявляється і задовільно відтворюється в повітрі (рис. 1, криві 1 та 3), слабо виражена в суміші кисню та аргону (рис. 3, крива 3) і відсутня при дослідженні матеріалу в аргоні після багаторазових циклів нагріву-охолодження (рис. 2, крива 1). Термообробка досліджуваної кераміки в аргоні веде до зростання її електропровідності, тоді як дегідратація поверхні керамічної структури у збездженій суміші Ag з O_2 впливає протилежно. Гістерезис кривих залежності $\sigma(T)$ кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ є в окислювальній атмосфері (рис. 1 та рис. 3) і зникає в аргоні після багаторазових циклів нагріву-охолодження до 870 K (рис. 2, криві 1 та 2).

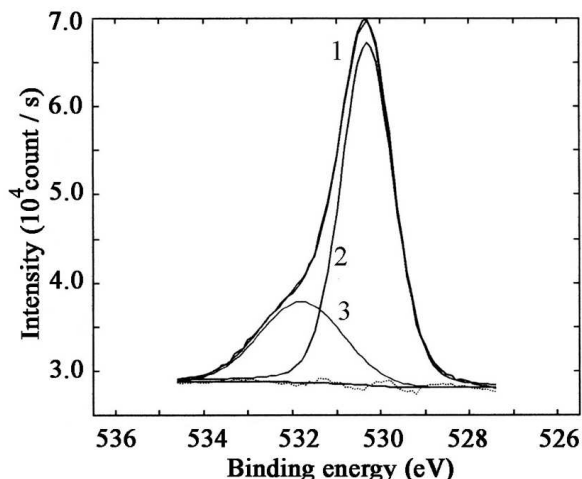


Рис. 5. Рентгенівський фотоелектронний спектр кисню $\text{O}1s$ поблизу поверхні спеченої кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$. Лінія $\text{O}1s$ (лінія 1) розкладена у дві гауссівські лінії 2 та 3.

Під час рентгенівської фотоелектронної спектроскопії кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ зареєстровано лінію $\text{O}1s$ досить складної форми (рис. 5, крива 1). Цей сигнал можна розкласти у дві гауссівські криві з максимумами при 530.30 і 531.79 eV (рис. 5, криві 2 і 3). Відносна площа під кривими 2 та 3 (рис. 5) становить відповід-

но 74.48% і 25.52%. Одержані результати дають змогу зробити висновок, що на поверхні і в при поверхнево-му шарі зерен кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ наявний кисень у різних формах.

Згідно з результатами електронної мікроскопії (рис. 6), досліджувана кераміка $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ є досить пористою, середній розмір зерен (візуальна оцінка) становить близько 0.2 мкм. Як видно з рис. 6, характер контактів між зернами є близьким до “бар’єрного” типу, згідно з класифікацією в [7].

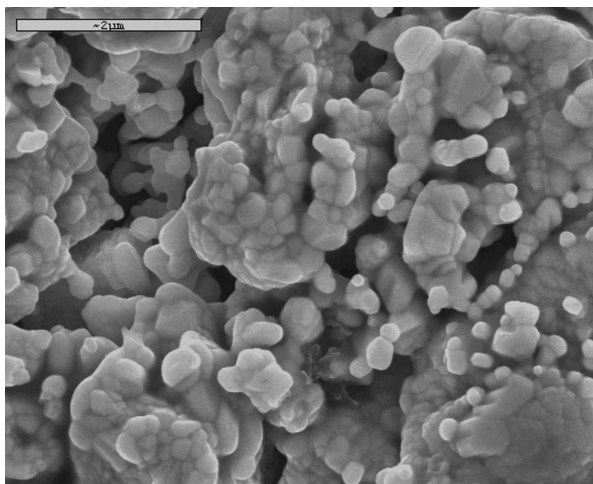


Рис. 6. Результати електронної мікроскопії кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$.

Диференціальний термічний аналіз (ДТА) показує, що в кераміці $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ в діапазоні 370–1070 К фазові переходи відсутні (рис. 7, крива 1). Зростання кривої ДТА в температурному інтервалі 370–420 К з нагрівом (рис. 7, крива 1) можна пояснити втратою матеріалом вологи [12], яка відходить до досягнення температури 420 К. При нагріві та охолодженні кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ в діапазоні 370–1070 К реєструємо відповідно зменшення та зростання маси проби (рис. 7, крива 2). Причому при нагріві від 370 К до 870 К швидкість зменшення маси проби кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ дещо вища, ніж у діапазоні 870–1070 К. Зареєстровану зміну маси з температурою можна пояснити процесами газообміну між досліджуваним матеріалом і газовим середовищем. Різкіше зниження кривої 2 (рис. 7) в діапазоні 370–870 К, ніж у 870–1070 К, ймовірно пов’язане з різним внеском процесів десорбції в зменшення маси проби кераміки при її нагріві. Так, у температурній ділянці 870–1070 К кількість адсорбованих частинок на поверхні матеріалу є значно меншою, ніж при кімнатній температурі. Зокрема у високотемпературній ділянці відсутні фізадсорбовані частинки. Відповідно в діапазоні 870–1070 К кількість частинок, десорбованих при нагріві на 1 градус, буде нижчою, ніж у 370–870 К, що й видно з кривої 2 (рис. 7).

Одержані експериментальні результати (ДТА) показують, що виникнення ділянки з ПТКО на $\sigma(T)$ кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ не пов’язано з фазовими переходами. Проте така особливість оксидної кераміки мо-

же бути викликана утворенням високотемпературних форм хемосорбованого кисню та гідроксильних груп [4–6]. Це цілком узгоджується з результатами експерименту. Щоб показати це, розглянемо і пояснимо хід залежності $\sigma(T)$ кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ в різних газових середовищах (рис. 1–4).

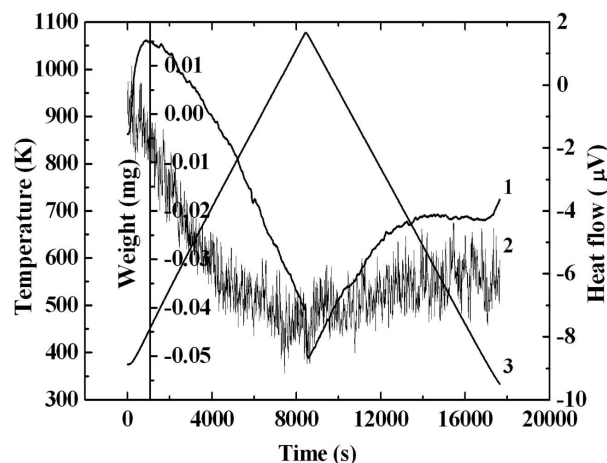


Рис. 7. Результати термічного аналізу кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$: дані диференціального термічного аналізу (1), термогравіметричних досліджень (2) та зміни температури (3).

Приймімо, що електропровідність досліджуваного матеріалу є n -типу [13]. Базуючись на відомих для кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ експериментальних фактах (“бар’єрний” тип міжкристалітних контактів (рис. 6), зниження електричної ємності зразків зі зростанням прикладеної напруги [11], зростання ємності й електричної провідності з підвищенням вологості повітря [11], збільшення E_a на фоні зменшення σ на змінному та постійному струмі після термообробки при 473 К протягом 8 годин [11], чутливість характеру ходу $\sigma(T)$ до типу газового середовища (рис. 2)), будемо вважати, що електропровідність досліджуваної оксидно-індієвої керамічної структури в ділянці кімнатних температур контролюється потенціальними бар’єрами (ПБ) на межах зерен (МЗ). У цьому випадку опір об’єму зерен незначний порівняно з опором МЗ і ним можна знехтувати.

Згідно з літературою [4,7], в оксидній кераміці висота потенціальних бар’єрів чутлива до величини негативного заряду, локалізованого на МЗ. Цей заряд створений хемосорбованими частинками й електронами, захопленими на поверхневі рівні [7,14]. Його величина змінюється зі зміною температури, що в кінцевому підсумку впливає на електропровідність керамічної структури в цілому. Із цього погляду пояснимо хід залежності $\sigma(T)$ кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ так.

Із початком нагріву кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ в повітрі посилюються процеси десорбції і кількість хемосорбованих частинок з від’ємним зарядом зменшується. Унаслідок цього знижується висота ПБ на МЗ досліджуваної кераміки і її електропровідність з темпера-

турою в діапазоні 300–450 К монотонно збільшується (рис. 1, крива 1).

Після нагріву досліджуваного матеріалу до 500 К і вище негативний заряд сукупності хемосорбованого кисню й гідроксильних груп на МЗ починає зростати. Це відбувається внаслідок утворення високотемпературних форм хемосорбованих частинок, зокрема в результаті трансформації O^- в O^{2-} ($O^- + e \rightarrow O^{2-}$) та O_2^- в $2O^-$ ($O_2^- + e \rightarrow 2O^-$) [4–6]. Унаслідок таких процесів висота ПБ на МЗ кераміки при нагріві перестає знижуватися і починає зростати. Відповідно електропровідність матеріалу зменшується і в повітрі на $\sigma(T)$ в діапазоні 560–670 К реєструється ділянка з ПТКО (рис. 1, крива 1).

Зв'язок між виникненням на $\sigma(T)$ ділянки з ПТКО і хемосорбованим киснем та гідроксильними групами підтверджується результатами послідовних досліджень кераміки In_2O_3-SrO в різних газових середовищах. Справді, така особливість $\sigma(T)$ не реєструється в аргоні, але спостерігається в суміші аргону з киснем (рис. 4, криві 1 і 3). Це вказує на ключову роль хемосорбованого кисню у виникненні ділянки $\sigma(T)$ з ПТКО. Своєю чергою причетність гідроксильних груп до існування обговорюваної особливості електропровідності демонструє експеримент у безводній суміші Ag з O_2 (рис. 3, криві 1 та 3). Видно, що після втрати поверхню матеріалу значної кількості гідроксильних груп під час першого вимірювання (рис. 3, крива 1) при наступному, замість ділянки $\sigma(T)$ з ПТКО, реєструється лише слабка залежність σ від T (рис. 3, крива 3).

Отже, основною причиною зниження електропровідності кераміки In_2O_3-SrO при її нагріві в діапазоні 560–670 К в повітрі є перехід хемосорбованого кисню та гідроксильних груп у високотемпературну форму з вищим від'ємним зарядом.

Проте певний внесок у зниження електропровідності досліджуваної кераміки в діапазоні 560–670 К в повітрі може робити й дифузія кисню в об'єм зерен. Цей процес можливий при температурах, які забезпечують високу рухливість структурних дефектів матеріалу, але є недостатніми для термічної активації кисню з вузлів кристалічної ґратки. У цьому випадку дифузія кисню в об'єм зерен кераміки веде до зникнення кисневих вакансій у кристалічній ґратці. Згідно з [4], в оксидній кераміці зниження концентрації йонізованих донорів N_D (в кераміці In_2O_3-SrO донорами виступають кисневі вакансії) зумовлює збільшення на МЗ висоти потенціального бар'єра $\phi = (qN_S)^2 / (8\varepsilon\varepsilon_0N_D)$, де q — заряд електрона, N_S — концентрація поверхневих станів, ε — відносна діелектрична проникність, $\varepsilon_0 = 8.8510^{-12}$ Ф/м. Своєю чергою викликане дифузією кисню зростання висоти ПБ на МЗ спричиняє зниження електропровідності кераміки In_2O_3-SrO .

Під час досліджень матеріалу в суміші Ag з O_2 саме сильна дифузія кисню є ймовірною причиною існування ділянки $\sigma(T)$ з ПТКО в ширшому діапазоні температур, ніж у повітрі (рис. 4, крива 3 та рис. 1, крива 1). Після вимірювання в аргоні (рис. 4, криві 1

та 2) матеріал утратив досить велику кількість кисню з вузлів кристалічної ґратки. Тому при першому його дослідженні в суміші Ag з O_2 (рис. 4, крива 3) іде інтенсивна дифузія кисню в об'єм зерен. Разом із зростанням від'ємного заряду хемосорбованого кисню при нагріві така дифузія веде до виникнення на $\sigma(T)$ ділянки з ПТКО в діапазоні 560–730 К. Під час наступних вимірювань у суміші Ag з O_2 дифузія кисню є вже значно слабшою (зменшилась кількість кисневих вакансій у матеріалі) і внеску її недостатньо для виникнення на $\sigma(T)$ ділянки з ПТКО. У результаті, під час багаторазових вимірювань у суміші аргону й кисню, замість зниження електропровідності матеріалу з нагрівом у діапазоні 560–670 К, реєструється лише слабка залежність σ від T .

Після нагріву кераміки In_2O_3-SrO до температур вище 670 К поверхня досліджуваного матеріалу інтенсивно втрачає хемосорбовані частинки з від'ємним зарядом. Це викликає зниження висоти ПБ на МЗ кераміки, і вони перестають контролювати її електропровідність.

У високотемпературній ділянці ($700\text{ К} < T < 1070\text{ К}$) електропровідність кераміки In_2O_3-SrO визначається об'ємом зерен. Це підтверджується задовільним відтворенням залежності $\sigma(T)$ матеріалу при його нагріві й охолодженні в діапазоні 700–1070 К в різних газових середовищах (рис. 1–4). У цій температурній ділянці зростання σ з T , ймовірно, в основному пов'язане з відходом кисню з кристалічної ґратки матеріалу. Внаслідок цього в ній виникають додаткові кисневі вакансії, які є постачальниками електронів у зону провідності. Можливість такого механізму зростання σ з T на високотемпературній ділянці $\sigma(T)$ підтверджується характерними значеннями E_a в повітрі (1.04 eV) і в суміші аргону з киснем (1.06 eV). Вони є близькими до величини 1 eV, одержаної в роботі [15] для енергії активації виникнення кисневих вакансій у півках оксиду індію в повітрі.

Під час охолодження кераміки In_2O_3-SrO в повітрі в ділянці $300\text{ К} < T < 670\text{ К}$ реєструється крива $\sigma(T)$, яка лежить нижче, ніж одержана при нагріві (рис. 1, криві 1 та 2). Така особливість $\sigma(T)$ пов'язана з існуванням на поверхні зерен шару адсорбованих частинок. На цей зв'язок вказує той експериментальний факт, що гістерезис кривих $\sigma(T)$ спостерігається в окислювальному газовому середовищі і зникає після багаторазових термообробок матеріалу в аргоні, тобто після очищення поверхні керамічної структури від адсорбованих частинок. До змін у шарі адсорбованих частинок чутлива висота ПБ на МЗ, які визначають електропровідність кераміки. За однакової температури шар адсорбованих частинок на поверхні зерен кераміки при нагріві та охолодженні може відрізнятися. Насамперед це зумовлено тим, що на початку нагріву матеріал містить уже накопичену раніше вологу, тоді як при охолодженні в зоні високих температур на поверхні зерен кераміки волога відсутня. Це приводить до нижчої електропровідності матеріалу зі зниженням температури, ніж при її підвищенні, що реєструється як гістерезис кривих $\sigma(T)$ (рис. 1, кри-

ві 1 та 2). З такого погляду було пояснено подібний гістерезис температурної залежності електропровідності кераміки SnO_2 в діапазоні 300–700 К [6].

Для керамічної структури $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ при зниженні T від 670 К до 560 К відбувається деяке зростання σ (рис. 1, крива 2), яке пов'язане зі зворотною трансформацією високотемпературних форм хемосорбованих частинок у низькотемпературну. Під час цієї трансформації відбувається зменшення величини негативного заряду локалізованого на МЗ, що спричиняє зниження висоти ПБ і відповідне зростання електропровідності кераміки. При подальшому охолодженні керамічної структури в повітрі від 560 К до 300 К (рис. 1, крива 2) реєструємо монотонне зниження її електропровідності, що є результатом зростання висоти ПБ на МЗ внаслідок процесів адсорбції.

В аргоні після багаторазових циклів нагріву-охолодження кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ шар адсорбованих частинок з її поверхні майже повністю зникає. В цьому випадку висота ПБ на МЗ незначна й електропровідність матеріалу, починаючи від кімнатних і включно до високих температур, визначається об'ємом зерен. Це веде до задовільного відтворення кривих $\sigma(T)$ під час нагріву й охолодження в аргоні в усьому температурному діапазоні вимірювань (рис. 2, криві 1 та 2). При цьому в діапазоні 300–700 К термічна активація кисню з об'єму зерен оксидно-індієвої кераміки практично відсутня, що дає слабку залежність σ від T (рис. 2, криві 1 і 2). Однак при вищих температурах ($T > 700$ К) в аргоні кристалічна ґратка матеріалу

інтенсивно втрачає кисень. Це викликає зростання електропровідності керамічної структури $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ з нагрівом при $T > 700$ К (рис. 2, крива 1). Крім цього, інтенсивний відхід кисню з кристалічної ґратки матеріалу руйнує її структуру, насамперед у приповерхневій ділянці зерен кераміки. Саме тому в аргоні енергія активації електропровідності досліджуваного матеріалу при $T > 700$ К є набагато нижчою, ніж у повітрі або в суміші Ar з O_2 .

IV. ВИСНОВКИ

Зниження електропровідності кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ при її нагріві в діапазоні 560–670 К в повітрі пояснюється переходом сукупності хемосорбованого кисню та гідроксильних груп у високотемпературну форму з вищим від'ємним зарядом і дифузиею кисню в об'єм зерен. Такі процеси ведуть до зростання висоти потенціальних бар'єрів на межах зерен, які визначають електропровідність досліджуваної оксидно-індієвої кераміки.

Існування на поверхні зерен кераміки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ високотемпературних форм хемосорбованого кисню, які здатні відчутно впливати на її електропровідність і є хемічно високоактивними стосовно до різних газів, робить цей матеріал перспективним як основу для створення високочутливих газових сенсорів.

Експериментальна частина роботи виконана завдяки підтримці фонду DAAD (грант A/00/02254).

-
- [1] О. М. Бондарчук, О. Б. Глот, Вісн. Діпропетров. нац. ун-ту **6**, 118 (2000).
- [2] A. Glot, A. Bondarchuk, S. Mazurik, G. Behr, J. Werner, Key Engineering Materials (Trans Tech Publications, Switzerland) **206-213**, 1437 (2002).
- [3] T. R. N. Kutty, V. Ravi, Mater. Sci. Eng. B **25**, 119 (1994).
- [4] В. Б. Квасков, *Полупроводниковые приборы с биполярной проводимостью* (Энергоатомиздат, Москва, 1988).
- [5] S. C. Chang, J. Vac. Sci. Technol. **17**, 366 (1980).
- [6] J. F. McAleer, P. T. Moseley, B. C. Tofield, D. E. Williams, Proc. Brit. Ceram. Soc., **36**, 89 (1985).
- [7] И. А. Мясников, В. Я. Сухарев, Л. Ю. Куприянов, С. А. Завьялов, *Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях* (Наука, Москва, 1991).
- [8] Н. Е. Трофименко, В. С. Комаров, С. В. Баран, А. И. Ратько, Журн. физ. химии **69**, 910 (1995).
- [9] A. Glot, G. Behr, J. Werner, Key Engineering Materials, (Trans Tech Publications, Switzerland) **206-213**, 1441 (2002).
- [10] О. М. Бондарчук, О. Б. Глот, Г. Бер, Й. Вернер, Журн. фіз. досл. **7**, 313 (2003).
- [11] О. М. Бондарчук, О. Б. Глот, Вісн. Діпропетров. нац. ун-ту **12**, 164 (2004).
- [12] Л. Г. Берг, *Введение в термографию* (Наука, Москва, 1969).
- [13] В. П. Попов, Л. В. Морозова, Журн. неорг. хим. **40**, 37 (1995).
- [14] Ф. Ф. Волькенштейн, *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции* (Наука, Москва, 1987).
- [15] Л. И. Гончар, А. М. Орлов, Б. М. Костишко, Письма журн. тех. теор. физ. **24**, 88 (1998).

HIGH TEMPERATURE ANOMALY OF ELECTRICAL CONDUCTION IN In_2O_3 -SrO CERAMICS

A. Bondarchuk¹, A. Glot², G. Behr³, J. Werner³

¹*Dnipropetrovsk National University,
Dnipropetrovsk, 13 Naukovyi St., 49050, Ukraine,
E-mail: alexbondua@yahoo.com*

²*Technological University of Mixteca,
Huajuapán, Oaxaca, C.P.69000, Mexico*

³*Leibniz-Institute of solid state and materials science,
Dresden, Germany, Postbox D-01171*

The anomalous decrease of electrical conductance in In_2O_3 -SrO ceramics with the temperature in the range of 560-670 K in the air is studied. This material exhibits a voltage-current dependence with the current limiting region. Based on the experimental data (thermographic analysis, scanning electron microscopy, XPS and temperature dependence of electrical conductance in air, argon and in gas mixture of Ar and O₂) a mechanism of the observed effect is discussed. It can be related to a conversion of chemisorbed particles to some forms with a more negative charge and to oxygen diffusion into the bulk of grains.