

SEMICONDUCTOARE PE BAZĂ DE TITANAT DE BARIU IMPURIFICAT CONTROLAT (Partea I-a)

SEMICONDUCTORS BASED ON CONTROLLED DOPED BARIUM TITANATE (1st Part)

Alexandru MANIU*, Irina APOSTOL**

* "Transilvania" University of Brasov, Romania

** IPEE Curtea de Arges, Romania

Rezumat. Acest studiu prezintă rezultatele experimentale ale dopării titanatului de bariu în scopul de a obține un semiconductor. Materialele semiconductoare pe bază de titanat de bariu impurificat controlat sunt materiale termosensibile cu o dependență puternică a rezistivității electrice cu temperatura (efect PTCR) și pot fi utilizate pentru obținerea de componente electronice. Aceste materiale pot fi elaborate prin metoda reacției în stare solidă. Impurificarea controlată a titanatului de bariu, care în stare pură este un izolator, poate conduce spre proprietăți semiconductoare sau dielectrice în funcție de tipul elementelor de aliere și nivelul de impurificare. S-au folosit ca elemente de aliere Pb, Ca, Co, Se, Zr. Pulberile calcinate și compactele sinterizate au fost caracterizate microstructural prin tehnici de difracție cu raze X și măsurate electric. Aplicabilitatea acestor materiale este vastă: în industria electronică și electrotehnică, telecomunicații, automatizări, industria de automobile.

Cuvinte cheie: semiconductoare, titanat de bariu, impurificare controlată

1. Introducere

Titanatul de bariu este un material feroelectric. Rezistivitatea titanatului de bariu utilizat ca dielectric sau piezoelectric este mai mare de 10^{10} $\Omega \cdot \text{cm}$, adică considerabil mai mare decât rezistivitatea semiconductorilor ($10^{-4} \div 10^{10}$) $\Omega \cdot \text{cm}$. În stare pură acest material este un izolator, dar dacă în componența lui se introduc microadaosuri de elemente de aliere el devine semiconductor.

Semiconductibilitatea este obținută prin impurificarea controlată în vederea obținerii unui număr specific de electroni liberi, care fac materialul conductiv. Structura materialului este policristalină de tip perovskitic. La granița dintre cristalite, se formează bariere electrice de potențial ce împiedică electronii liberi să difuzeze în arii adiacente, rezultând astfel o rezistivitate mare. Rezistivitatea materialului este compusă din rezistivitatea cristalitelor individuale și rezistivitatea granițelor graunțului. Rezistența graniței graunțului este puternic dependentă de temperatură, iar la temperaturi mari se produce o creștere puternică a barierele de potențial și prin urmare a rezistenței.

Când prezintă o structură policristalină se

Abstract. This paper presents the experimental results of doping barium titanate in order to obtain a semiconductor. The semi conducting materials based on controlled doped barium titanate are termosensible materials with a strong dependence of electric resistivity with temperature (PTCR effect) and may be used for obtaining electronic components. These materials can be elaborated by method of solid state reaction. The controlled doping of barium titanate, which is an insulating material in its pure state, can lead to semiconductorial or dielectrical properties in terms of the type of doping elements and the level of doping. There were used as doping elements Pb, Ca, Co, Se, Zr. The calcined powders and sintered compacts were micro structurally characterized by X-Ray diffractometry and electric measured. The application of these materials is large: in electronic and electro technical industry, telecommunication, automatization, automobile industry.

Key words: semiconductors, barium titanate, controlled doping

1. Introduction

Barium titanate is a ferro-electric material. The resistivity of barium titanate used as dielectric or piezoelectric is bigger than 10^{10} $\Omega \cdot \text{cm}$, so considerable bigger than the resistivity of semiconductors ($10^{-4} \div 10^{10}$) $\Omega \cdot \text{cm}$. In pure state this material is an insulating, but it may become a semiconductor if introduce inside of it some micro additions of doping elements

The semi conductivity is obtained by controlled doping in order to obtain a specific number of free electrons which transforms the material in a conductive one. The structure of the material is polycrystalline of perovskite type. At the boundaries between crystallites it is formed electric potential barriers which impede free electrons to diffuse into adjacent areas and so results a high resistivity. The resistivity of the material is composed by the resistivity of individual crystallites and the resistivity of grain's boundaries. The resistance of grain's boundary is strong dependent of temperature, but at high temperature it is produced an important rise of potential barriers and also of resistance.

When presents a polycrystalline structure it can

observă o modificare esențială a conductivității electrice, caracterizată printr-un coeficient de temperatură pozitiv al rezistivității. Astfel, la o anumită temperatură, care este strâns legată de natura elementelor de aliere și de gradul de impurificare, se produce o creștere foarte abruptă a rezistivității (efect PTCR). Acest efect se produce la temperatura la care materialul suferă tranziția din faza tetragonală feroelectrică în faza cubică paraelectrică. Temperatura la care are loc tranziția tetragonal-cubic pentru BaTiO₃ este de regulă în jurul valorii de 120°C, dar poate fi reglată cu ajutorul elementelor de aliere.

Domeniul de aplicare al acestor materiale este industria electronică și electrotehnică, telecomunicațiile, automatizările, industria de automobile.

2. Prepararea probelor

În acest studiu s-au preparat 12 compoziții care au fost procesate după cum urmează: cântărirea componentelor, măcinarea cu bile a oxizilor și carbonaților de înaltă puritate, calcinarea amestecului uscat, măcinarea cu bile a produsului calcinat pentru a reduce dimensiunile particulelor, adăugarea unui liant organic corespunzător și formarea de discuri prin presare, sinterizarea pieselor formate și, în final, depunerea contactelor electrice și realizarea măsurătorilor electrice.

Compozițiile elaborate sunt prezentate în tabelul 1.

- 1) Cântărirea materiilor prime. Materiile prime utilizate, de proveniență autohtonă și din import, au fost de puritate P.A. Puritya materiilor prime este un factor care are o influență decisivă asupra proprietăților finale ale materialului și asupra reproductibilității lui. Titanatul de bariu a fost impurificat controlat cu Pb, Ca, Co, Se și Zr în scopul obținerii proprietăților semiconductoare. Materiile prime au fost dozate în proporții bine stabilite conform compozițiilor prezentate mai sus.
- 2) Măcinarea. Materiile prime dozate au fost măcinate umed în apă distilată, în moară planetară, timp de șase ore. Scopul operației a fost obținerea uniformizării distribuției componentelor în masa materialului și a unei granulometriei definite.
- 3) Uscarea. S-a făcut în etuvă de uscare ventilată la temperatura de 120°C.
- 4) Calcinarea. Materialele măcinate și uscate au fost calcinate în cuptor electric cameră, în intervalul de temperatură 900°C ÷ 1100°C, menținându-se cinci ore. Calcinarea asigură obținerea omogenității compoziției și a densității materialului.

be observed an essential change of the electric conductivity characterized by a positive temperature coefficient of resistivity. So, at a certain temperature which is closely connected with the nature of doping elements and level of doping, it can be produced a very steep rise of resistivity (PTCR effect). This effect is produced at temperature at which the material allows the transition from ferro-electric tetragonal phase to paraelectric cubic phase. The right temperature for tetragonal-cubic transition of BaTiO₃ is usually about 120°C, but it can be regulated by helping of doping elements.

The range of application of these materials is: electronic and electrotechnical industry, telecommunication, automatization, automobile industry.

2. Preparation of samples

In this study 12 compositions of powders have been prepared as follows: weighing the components, milling with balls of high purity oxides and carbonates, calcination of dry mixture, milling with balls of calcined product for reduction the dimensions of particles, adding a proper organic binder and forming disks by pressing, sintering of formed pellets and, finally, coated electric contacts and achievement electric measurements.

The elaborated compositions are presented in table 1.

- 1) Weighing of raw materials. The used raw materials, autochthonous and imported, were of analytical purity. The purity of raw materials is a factor which exercise a decisive influence over final property of the material and over its reproducibility. The barium titanate was controlled doped with Pb, Ca, Co, Se and Zr in order to obtain semi conducting properties. Raw materials were dosed in right established proportion according to compositions above mentioned.
- 2) Milling. The dosed raw materials were wet milled in distilled water, in planetary mill during six hours. The purpose of the operation was to obtain an uniform distribution of the components into the mass of the material and obtaining a definite granulometry.
- 3) Drying. It was made in ventilated drying oven at temperature 120°C.
- 4) Calcination. Milled and dried materials were calcined in the range of temperatures 900°C ÷ 1100°C in chamber electric furnace, during five hours. Calcination ensures obtaining the homogeneousness of the composition and the density of the material.

- 5) Măcinarea materialelor calcinate. Materialele calcinate au fost remăcinate în vederea reducerii dimensiunilor particulelor. Operația a fost executată utilizând ca mediu de măcinare apa distilată, în moară planetară, timp de opt ore.
- 6) Granularea. Pulberile măcinate și uscate au fost amestecate cu un liant de tip alcool polivinilic tip 30/98, obținându-se un amestec de granule ce pot fi ușor presate.
- 7) Presarea. Pulberile granulate au fost presate în matrițe din oțel, sub formă de discuri cu diametrul $\varnothing = 12$ mm și grosimea $g = 2,5$ mm, cu ajutorul unei prese rotative automate.
- 8) Sinterizarea. Discurile presate au fost sinterizate în cuptor electric cameră încălzit cu elemente superkanthal, în cuptor electric industrial tunel tip Riedhammer și în cuptor electric tubular încălzit cu elemente de crusilită, în intervalul de temperatură $1220^{\circ}\text{C} \div 1370^{\circ}\text{C}$. În tabelul 2 sunt prezentate calcinările și sinterizările care au fost efectuate pentru compozițiile 1÷12.
- 9) Depunerea contactelor electrice. Cele două fețe ale discurilor sinterizate au fost acoperite cu electrozi din pastă de argint (78%Ag), prin tehnica serigrafiei.
- 10) Măsurători electrice. Măsurarea rezistenței / capacității la temperatura camerei a fost făcută pe discuri cu contacte ohmice. Pentru măsurarea rezistenței s-a utilizat un aparat multimetru numeric E0302, iar pentru măsurarea capacității electrice s-a utilizat o punte Tesla BM 595 RLCG.
- 5) Milling of calcined materials. The calcined materials were milled again in order to reduce the dimensions of the particles. The operation was executed using as medium of milling distilled water, in planetary mill, during eight hours.
- 6) Granulation. The milled and dried powders were mixed with a binder such as polyvinyl alcohol 30/98 type, obtaining a mixture of grains which can be easily pressed.
- 7) Pressing. The granulated powders were pressed in steel dies into disks with $\varnothing = 12$ mm diameter and $g = 2.5$ mm thickness using an automatic rotary printing press.
- 8) Sintering. The pressed disks were sintered in chamber electric furnace heated with superkanthal elements, in tunnel industrial electric furnace Riedhammer type and in tubular electric furnace heated with crushed elements, in range of temperature $1220^{\circ}\text{C} \div 1370^{\circ}\text{C}$. In table 2 are presented the calcinations and sinterings which were made for compositions 1÷12.
- 9) Coated with electrodes. The two faces of sintered disks were coated with silver paste (78%Ag) electrodes by printing technique.
- 10) Electrical measurements. The measured of resistance/capacity at room temperature was made on disks with ohmic contacts. For measure the resistance it was used an apparatus numerical multimeter E0302 (0.2 k Ω ÷ 2 M Ω) and for measure the electric capacity it was used a small bridge Tesla BM595 RLCG.

Tabelul 1. Compozițiile elaborate
Table 1. The elaborated compositions

No. comp.	The elaborated compositions
1	BaTiO ₃ – 43.5%, PbCO ₃ – 6.5%
2	BaTiO ₃ – 37%, PbCO ₃ – 13%
3	BaTiO ₃ – 30.5%, PbCO ₃ – 19.5%
4	BaTiO ₃ – 24%, PbCO ₃ – 26%
5	BaTiO ₃ – 17.5%, PbCO ₃ – 32.5%
6	BaCO ₃ – 87.26%, TiO ₂ – 29.05%, PbCO ₃ – 25.02%, CaCO ₃ – 6.6%
7	BaCO ₃ – 87.0421%, TiO ₂ – 29.05%, PbCO ₃ – 25.02%, CaCO ₃ – 6.6%, Co ₃ O ₄ – 0.2179%
8	BaCO ₃ – 87.041%, TiO ₂ – 29.05%, PbCO ₃ – 25.02%, CaCO ₃ – 6.6%, Co ₃ O ₄ – 0.2179%, Se – 0.001%
9	BaCO ₃ – 87.0321%, TiO ₂ – 29.05%, PbCO ₃ – 25.02%, CaCO ₃ – 6.6%, Co ₃ O ₄ – 0.2179%, Se – 0.010%
10	BaCO ₃ – 86.9421%, TiO ₂ – 29.05%, PbCO ₃ – 25.02%, CaCO ₃ – 6.6%, Co ₃ O ₄ – 0.2179%, Se – 0.100%
11	BaCO ₃ – 86.9421%, TiO ₂ – 29.05%, PbCO ₃ – 25.02%, CaCO ₃ – 6.6%, Co ₃ O ₄ – 0.2179%, ZrO ₂ – 0.100%
12	BaCO ₃ – 87.0321%, TiO ₂ – 29.05%, PbCO ₃ – 25.02%, CaCO ₃ – 6.6%, Co ₃ O ₄ – 0.2179%, ZrO ₂ – 0.010%

Tabelul 2. Tabelul tratamentelor termice (calcinări, sinterizări)
 Table 2. The table of thermic treatments (calcinations, sinterings)

No. comp.	Calcinations T(°C) chamber furnace	Sinterings T(°C) tunnel furnace, chamber furnace, tubular furnace
1	1000°C	1300° C tunnel furnace, 1330°C chamber furnace, 1370°C chamber furnace
2	1000°C	1300° C tunnel furnace, 1330°C chamber furnace, 1370°C chamber furnace
3	1000°C	1300° C tunnel furnace, 1330°C chamber furnace, 1370°C chamber furnace
4	1000°C	1300° C tunnel furnace, 1330°C chamber furnace, 1370°C chamber furnace
5	1000°C	1300° C tunnel furnace, 1330°C chamber furnace, 1370°C chamber furnace
6	900°C	1220°C tunnel furnace, 1300°C chamber furnace, 1320°C chamber furnace, 1370°C chamber furnace
6	950°C	1220°C tunnel furnace, 1300°C chamber furnace, 1320°C chamber furnace, 1370°C chamber furnace
6	1000°C	1220°C tunnel furnace, 1300°C chamber furnace, 1320°C chamber furnace, 1370°C chamber furnace
6	1050°C	1220°C tunnel furnace, 1300°C chamber furnace, 1320°C chamber furnace, 1370°C chamber furnace
6	1100°C	1220°C tunnel furnace, 1300°C chamber furnace, 1320°C chamber furnace, 1370°C chamber furnace
7	1000°C	1250°C tunnel furnace, 1300°C chamber furnace, 1330°C chamber furnace, 1350°C chamber furnace
8	1000°C	1250°C tunnel furnace, 1300°C chamber furnace, 1330°C chamber furnace, 1350°C chamber furnace
9	1000°C	1250°C tunnel furnace, 1300°C chamber furnace, 1330°C chamber furnace, 1350°C chamber furnace
10	1000°C	1250°C tunnel furnace, 1300°C chamber furnace, 1330°C chamber furnace, 1350°C chamber furnace
11	1000°C	1250°C tunnel furnace, 1300°C chamber furnace, 1330°C chamber furnace, 1350°C chamber furnace
12	1000°C	1250°C tunnel furnace, 1300°C chamber furnace, 1330°C chamber furnace, 1350°C chamber furnace

3. Caracterizarea microstructurală prin difracție de raze X a materialelor obținute în urma tratamentelor termice

Materialele calcinate și discurile sinterizate la diferite temperaturi au fost analizate prin difracție de raze X.

Pentru probele din materialele cu compozițiile 7, 10, 11, 12, calcinate la 1000°C și sinterizate la 1330°C pe cuptor tunel, sunt prezentate spectrele de difracție în figura 1.

4. Proprietăți electrice

Discurile cu contacte electrice din cele 12 compoziții au fost măsurate electric.

Pentru discurile sinterizate cu contacte ohmice din pasta de argint (78%Ag) a fost măsurată rezistența electrică la temperatura camerei, în curent continuu și în curent alternativ, folosind un multimetru numeric E0302.

Capacitatea C și tangenta unghiului de pierdere, tgδ, au fost măsurate tot pe discuri cu contacte ohmice, utilizând o punte Tesla BM 595 RLCG.

3. Microstructural characterization by X-Ray diffractometry of obtained materials by thermic treatments

The calcined materials and sintered disks at different temperatures were analysed by X-Ray diffractometry.

For samples of materials with compositions 7, 10, 11, 12 calcined at 1000°C and sintered at 1330°C in tunnel furnace are presented diffraction spectrums in figure 1.

4. Electrical properties

The disks with electric contacts from 12 compositions were electric measured.

For disks sintered, with ohmic contacts of silver paste (78%Ag), it was measured the electrical resistance at room temperature in continuous current and alternative current using a numerical multimeter E0302.

The capacity C and tangent of loss angle tgδ were also measured for disks with ohmic contacts using a small bridge Tesla BM 595 RLCG.

Rezultatele măsurătorilor sunt prezentate în fișele de măsurători 1, 2, 3.

The results of measurements are presented in the lists of measurements 1, 2, 3.

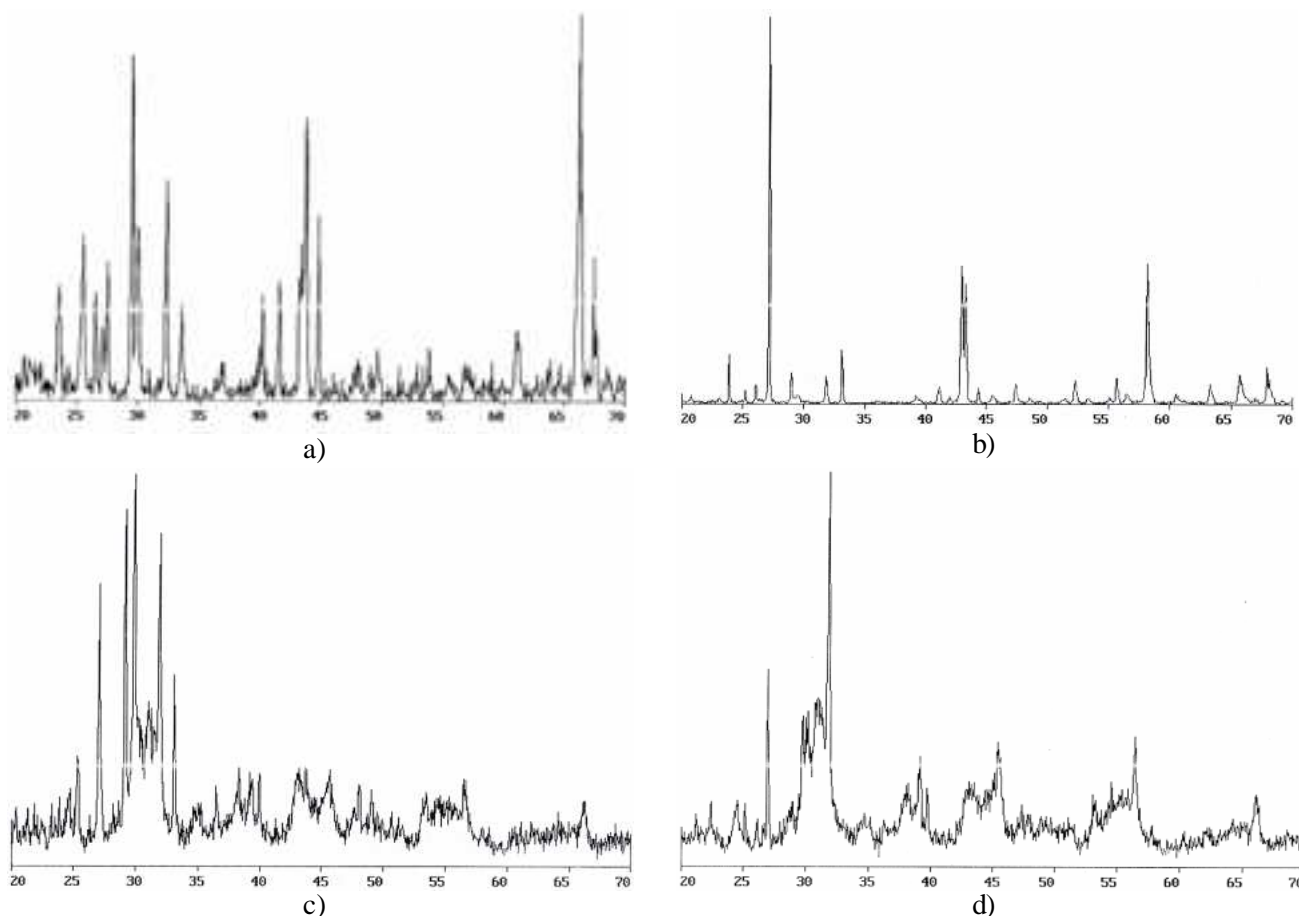


Figura 1. Spectrele de difracție ale probelor din compozițiile 7, 10, 11, 12 calcinate la 1000°C și sinterizate la 1330°C pe cuptor tunel: a) compoziția 7; b) compoziția 10; c) compoziția 11; d) compoziția 12

Figure 1. Diffraction spectrums of 7, 10, 11, 12 samples calcined at 1000°C and sintered at 1330°C in tunnel furnace: a) composition no. 7; b) composition no. 10; c) composition no. 11; d) composition no. 12

Fișa de măsurători nr. 1
The list of measurements no. 1

No.comp.	T calcination °C	T sintering °C	Rc.c.	Rc.a.	C(nf)
1.	1000° C	1300°C tunnel furnace	>20 MΩ	49.6 kΩ	5.30
2.	1000° C	1300°C tunnel furnace	>20 MΩ	49.8 kΩ	4.90
3.	1000° C	1300°C tunnel furnace	>20 MΩ	50.1 kΩ	5.72
4.	1000° C	1300°C tunnel furnace	>20 MΩ	49.8 kΩ	6.30
5.	1000° C	1300°C tunnel furnace	>20 MΩ	50.3 kΩ	5.20
1.	1000° C	1330°C chamber furnace	3.80 MΩ	43.3 kΩ	2.50
2.	1000° C	1330°C chamber furnace	>20 MΩ	48.9 kΩ	4.18
3.	1000° C	1330°C chamber furnace	>20 MΩ	60.1 kΩ	3.90
4.	1000° C	1330°C chamber furnace	>20 MΩ	48.9 kΩ	4.29
5.	1000° C	1330°C chamber furnace	>20 MΩ	53.5 kΩ	4.30
1.	1000° C	1370°C chamber furnace	3.02 MΩ	48.5 kΩ	4.03
2.	1000° C	1370°C chamber furnace	14.72 MΩ	46.9 kΩ	3.80
3.	1000° C	1370°C chamber furnace	>20 MΩ	72.3 kΩ	4.89
4.	1000° C	1370°C chamber furnace	>20 MΩ	113.2 kΩ	4.52
5.	1000° C	1370°C chamber furnace	>20 MΩ	112.0 kΩ	4.67

Fișa de măsurători nr. 2
The list of measurements no. 2

T calcination (°C)	T sintering (°C)	R		C	tgδ·10 ⁻⁴	f
		c.c.	c.a.			
900°C	1300°C	100 MΩ	3.4 MΩ	250 pF	2011	1 kHz
950°C	1300°C	90 MΩ	6.7 MΩ	311 pF	1072	1 kHz
1000°C	1300°C	12 MΩ	2.25 MΩ	279 pF	3246	1 kHz
1050°C	1300°C	30 MΩ	6.2 MΩ	311 pF	1216	1 kHz
1100°C	1300°C	40 MΩ	3.68 MΩ	228 pF	2286	1 kHz
900°C	1320°C	35 MΩ	2 MΩ	347 pF	4200	1 kHz
950°C	1320°C	17 MΩ	6.4 MΩ	312 pF	965	1 kHz
1000°C	1320°C	10 MΩ	2.2 MΩ	299 pF	3323	1 kHz
1050°C	1320°C	340 MΩ	6.3 MΩ	305 pF	1158	1 kHz
1100°C	1320°C	150 MΩ	2.9 MΩ	228 pF	3130	1 kHz
900°C	1370°C	20 MΩ	1.2 MΩ	377 pF	4650	1 kHz
950°C	1370°C	450 MΩ	3.6 MΩ	360 pF	1527	1 kHz
1000°C	1370°C	40 MΩ	1.7 MΩ	278 pF	4035	1 kHz
1050°C	1370°C	-	3.4 MΩ	362 pF	2064	1 kHz
1100°C	1370°C	60 MΩ	1.6 MΩ	316 pF	4335	1 kHz
900°C	1220°C	5000 MΩ	19 MΩ	355 pF	346	1 kHz
950°C	1220°C	6000 MΩ	21 MΩ	443 pF	216	1 kHz

Fișa de măsurători nr. 3
The list of measurements no. 3

Tubular furnace T= 1250°C						
No.	7	8	9	10	11	12
R(kΩ)	807	3.26	2.18	3.12	1.52	2.10
Tubular furnace T= 1350°C						
No.	7	8	9	10	11	12
R(kΩ)	861	31.2	4.23	25.8	4.77	4.52

5. Concluzii

Toate rezultatele experimentale au demonstrat că există o corelație între proprietățile electrice, compoziția pulberilor și microstructura probelor.

Măsurătorile efectuate asupra compozițiilor 1÷12 elaborate au demonstrat următoarele:

- Pentru compozițiile 1, 2, 3, 4, 5, 6 măsurătorile electrice au evidențiat caracterul capacitiv și faptul că ele pot fi folosite drept condensatoare;
- Compozițiile 7, 8, 9, 10, 11, 12 au o rezistivitate electrică în intervalul $\rho \in [4 \cdot 10^3 \div 3 \cdot 10^6] \Omega \cdot \text{cm}$, așa încât ele sunt semiconductoare.

References

- Blanchat, P., Balestrieri, D., Weber, F., Abelard, P.: *Influence of Calcium Addition on the Microstructure and the Electrical Properties at Room Temperature of BaTiO₃ for PTC Thermistors*. Silicates Industriels, Vol. 1, no. 2, 1994, p. 47-52
- Gissibi, B., Wilhelm, D., Herring, H.: *Electron microscopy of nanocrystalline BaTiO₃*. NanoStructured Materials, Vol. 9, 1997, p. 619-622
- Beek, H.P., Muller, F., Haberkorn, R., Wilhelm, D.: *Synthesis of perovskite type compounds via different routes and their X-Ray characterization*. NanoStructured Materials, Vol. 6, 1995, p. 659-662
- Brzozowski, E., Castro, M.S.: *Conduction mechanism of barium titanate ceramics*. Ceramics International, 26, 2000, p. 265-269
- Tuan, W.H., Lin, S.K.: *The microstructure-mechanical properties relationship of BaTiO₃*. Ceramics International, 25, 1999, p. 35-40

Lucrare primită în Mai, 2007
(și în formă revizuită în Iunie, 2007)

Received in May, 2007
(and revised form in June, 2007)