

Uticaj Er^{3+} jona na specifičnu električnu provodnost dopirane BaTiO_3 keramike

Miloš Đorđević

Katedra za Mikroelektroniku
Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet
Niš, Srbija
milos.djordjevic@elfak.ni.ac.rs
<https://orcid.org/0009-0009-1437-2706>

Aneta Prijić

Katedra za Mikroelektroniku
Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet
Niš, Srbija
aneta.prijic@elfak.ni.ac.rs
<https://orcid.org/0000-0001-9094-7976>

Vesna Paunović

Katedra za Mikroelektroniku
Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet
Niš, Srbija
vesna.paunovic@elfak.ni.ac.rs
<https://orcid.org/0000-0002-6615-4673>

Zoran Prijić

Katedra za Mikroelektroniku
Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet
Niš, Srbija
zoran.prijic@elfak.ni.ac.rs
<https://orcid.org/0000-0002-0443-7475>

Abstract— U ovom radu vršeno je ispitivanje specifične električne provodnosti (σ) kod BaTiO_3 keramike dopirane erbijumom kao aditivom. Koncentracija jona Er^{3+} kretala se od 0.01 at% do 1.0 at%. Ispitivani uzorci su dobijeni primenom konvencionalne metode u čvrstom stanju i sinterovani na temperaturama 1320°C, 1350°C i 1380°C. Na nižim koncentracijama, kod uzoraka sinterovanih na 1320°C veličina zrna bila je u opsegu od 10 μm do 35 μm , dok se kod uzoraka sinterovanih na 1350°C kretala od 20 μm do 45 μm . Sa daljim povećanjem temperature sinterovanja veličina zrna je rasla i kod uzoraka sinterovanih na najvišoj temperaturi (1380°C) se kretala od 25 μm do 50 μm . Za niže koncentracije karakterističan je abnormalni rast zrna. Sa povećanjem koncentracije, veličina zrna je opadala, tako da se na najvišoj koncentraciji od 1.0 at%, kretala od 2 μm do 10 μm ($T_{\text{sin}} = 1320^\circ\text{C}$), odnosno od 5 μm do 20 μm za uzorke sinterovane na $T_{\text{sin}} = 1380^\circ\text{C}$. Za sve ispitivane uzorke određivana je specifična električna provodnost u temperaturnom intervalu od 30°C do 170°C i u frekventnom opsegu od 100Hz do 1MHz. Porast temperature uticao je na promene vrednosti specifične električne provodnosti i njeno smanjenje. Za vrednost specifične električne provodnosti je karakteristična velika promena u vidu smanjenja provodnosti u intervalu od sobne temperature do 100°C, nakon čega dolazi do neznatne promene vrednosti. Povećanjem frekvencije zabeleženo je povećanje vrednosti električne provodnosti pri čemu se na frekvencijama iznad 200 kHz javlja nagli skok provodnosti.

Ključne reči— mikrostruktura, BaTiO_3 keramika, specifična električna provodnost.

I. UVOD

Dopirana BaTiO_3 keramika nalazi široku primenu u elektronici zbog svojih dielektričnih i električnih karakteristika. Vrlo česta primena ove keramike jeste kod PTC senzora, senzora vlage, kao i kod uređaja za ograničavanje struje i temperature, kada su dominantne dobre poluprovodničke karakteristike [1] - [3]. S druge strane, kada su dominantne dielektrične karakteristike, dopirana BaTiO_3 keramika nalazi primenu kod višeslojnih kondenzatora, s obzirom da se dimenzije kondenzatora mogu smanjivati, a da to ne utiče negativno na kapacitivnost samih kondenzatora. Treba istaći da barijum

titanatnu keramiku odlikuje perovskitna struktura, odnosno strukturu dva metala i jednog nemetala (ABO_3). Mesta metala zauzima barijum (Ba^{2+}) na mestu A perovskitne strukture, dok mesto B zauzima titan (Ti^{4+}). Mesto nemetala najčešće zauzima kiseonik. Na mikrostrukturu BaTiO_3 keramike utiču primese kojima se dopira barijum titanatna keramika. Primesama je moguće kontrolisati veličinu zrna, kako bi se dobila željena mikrostruktura, a samim tim i željena dielektrična, odnosno električna svojstva. Pored primesa, veliki uticaj na osobine keramike ima i proces i temperatura sinterovanja [4], [5].

U poslednje vreme, vrlo često se koriste joni retkih zemalja za dopiranje BaTiO_3 keramike, s obzirom da mala koncentracija primesa može imati veliki uticaj na mikrostrukturu a samim tim i na električne karakteristike i primenu ove keramike. Joni retkih zemalja kojima se dopira BaTiO_3 keramika su Yb^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , itd. Vrlo je važno napomenuti da joni retkih zemalja zbog radijusa jona mogu zauzimati mesto A ili mesto B u perovskitnoj strukturi [6] - [11].

Pri niskim koncentracijama (ispod 0.5 at%) dolazi do zauzimanja mesta Ba^{2+} , dok u slučaju većih koncentracija primesa (iznad 0.5 at%) dolazi do supstitucije Ti^{4+} mesta, kada su izražena dielektrična svojstva dopirane BaTiO_3 keramike.

U slučaju da su izražene poluprovodničke karakteristike, kod dopirane BaTiO_3 keramike dolazi do pojave PTC efekta [12], [13]. Inače, kod dopirane BaTiO_3 keramike je karakteristično da dolazi do naglog opadanja vrednosti specifične električne provodnosti sa porastom temperature u blizini Kirijeve temperature. U skladu s tim je karakteristično da dolazi do velikog smanjenja vrednosti specifične električne provodnosti na temperaturama do 100°C, a takođe i do porasta električne provodnosti na temperaturama iznad 200°C. Efekat promene električne provodnosti nije karakterističan za nedopiranu BaTiO_3 keramiku.

U ovom radu je ispitivana specifična električna provodnost Er dopirane BaTiO_3 keramike. Ispitivana je keramika dopirana različitom koncentracijom Er i sinterovana na različitim

temperaturama. Mikrostrukturna ispitivanja dopiranih uzoraka barijum titanatne keramike vršena su skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM), dok je specifična električna provodnost uzoraka određivana na osnovu električne otpornosti izmerene pomoću LCR metra. Ispitivanje uzoraka je vršeno u temperaturnom opsegu od 30°C do 170°C, kao i u frekventnom opsegu od 100Hz do 1MHz.

II. EKSPERIMENTALNI DEO

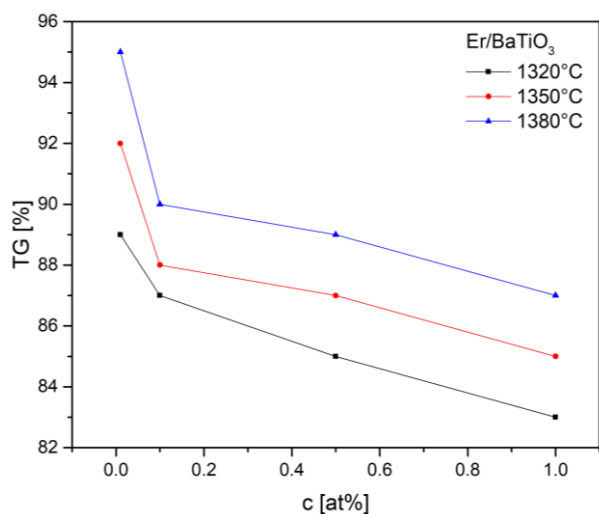
Uzorci modifikovane BaTiO₃ keramike, koji su ispitivani u ovom radu, su dopirani retkom zemljom Er₂O₃, čija se koncentracija kretala od 0.01 at% do 1.0 at%. Ispitivani uzorci dopirane BaTiO₃ keramike su dobijeni primenom konvencionalne metode sinterovanja u čvrstoj fazi. Početni prahovi BaTiO₃ (Rhone Poulenc Ba/Ti=0.996±0.004) i Er₂O₃ (Fluka chemika) su mleveni u kugličnom mlinu, zatim su mešani u izopropil alkoholu, a na kraju su sušeni i presovani. Prilikom presovanja uzoraka (pritisak presovanja je bio 120 MPa), dobijeni su peleti prečnika 7 mm i debljine 2mm. Uzorci su sinterovani u atmosferi vazduha na temperaturama 1320°C, 1350°C i 1380°C u trajanju od 4 sata. Mikrostrukturna ispitivanja dopiranih uzoraka barijum titanatne keramike su vršena skenirajućim elektronskim mikroskopom JOEL, SEM 5300 koji je opremljen energijsko disperzivnim spektrometrom (EDS-QX 2000S) što pruža mogućnost EDS analize.

Pre početka merenja električnih karakteristika, na prethodno presovane i sinterovane uzorke je naneta srebrna pasta. Električna otpornost ispitivanih uzoraka je ispitivana merenjem LCR metrom Agilent 4284A, u temperaturnom opsegu od 30°C do 170°C, kao i u frekventnom opsegu od 100Hz do 1MHz. Specifična električna provodnost dobijena je kao recipročna vrednost specifične električne otpornosti.

III. REZULTATI I DISKUSIJA

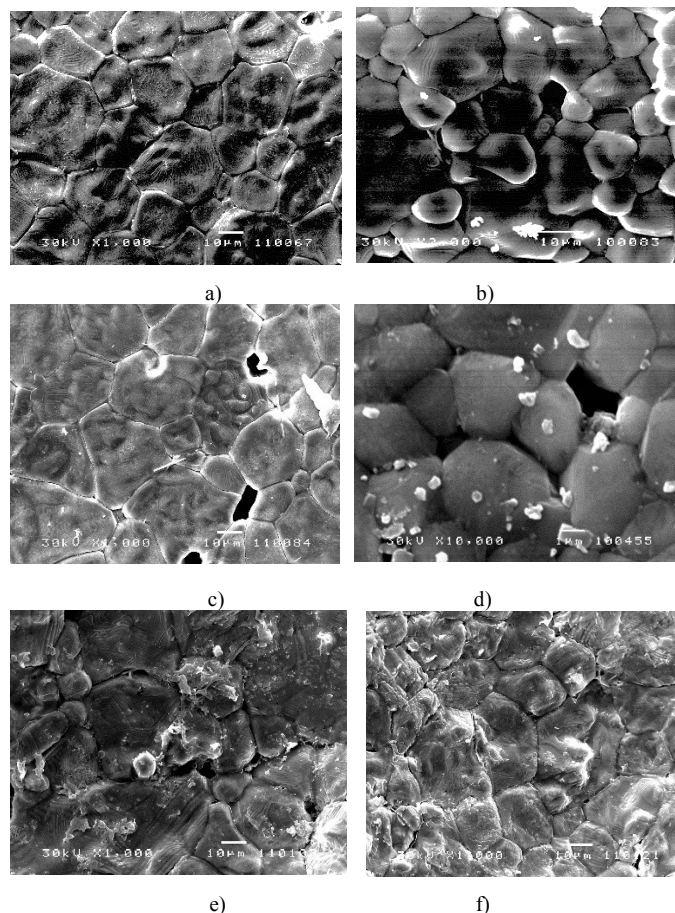
A. Mikrostrukturna svojstva uzoraka

Gustina ispitivane BaTiO₃ keramike za uzorke dopirane Er₂O₃ se kretala u opsegu od 83% do 95% od teorijske gustine (TG). Za sve ispitivane uzorke je karakteristično da je gustina rasla sa povećanjem temperature sinterovanja i opadala sa porastom koncentracije aditiva (slika 1).



Slika 1. Promena gustine sinterovanih uzoraka Er/BaTiO₃ keramike u funkciji koncentracije primesa.

U skladu s tim, najveća gustina za ispitivane uzorke dopirane Er, iznosila je 95% TG za koncentraciju od 0.01at% Er sinterovane na 1380°C. Najmanja vrednost teorijske gustine (83% TG) je zabeležena kod uzoraka dopiranih maksimalnom koncentracijom od 1.0 at% Er sinterovanim na 1320°C.



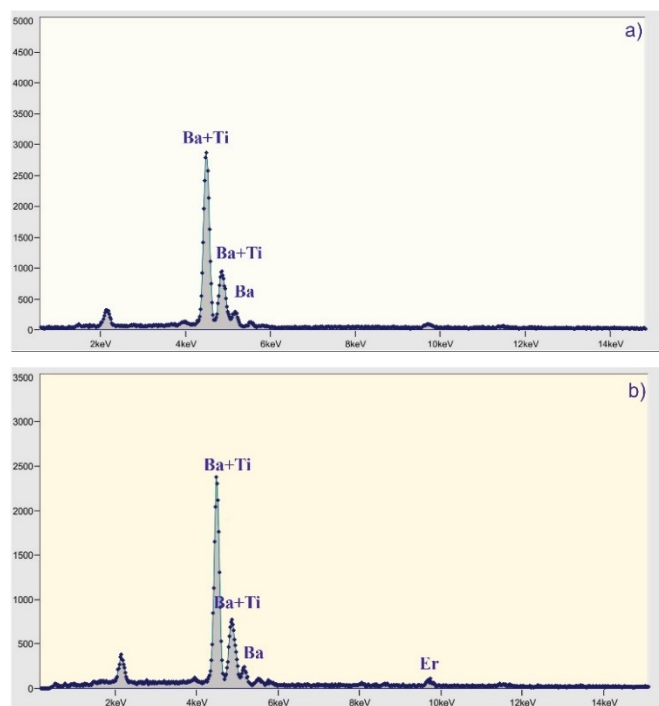
Slika 2. Mikrostruktura dobijena SEM mikroskopom Er₂O₃ dopirane BaTiO₃ keramike a) 0.01 at% Er (Tsin = 1320°C), b) 1.0 at% Er (Tsin = 1320°C), c) 0.01 at% Er (Tsin = 1350°C), d) 1.0 at% Er (Tsin = 1350°C) i e) 0.01 at% Er (Tsin = 1380°C) i f) 1.0 at% Er (Tsin = 1380°C).

Na osnovu SEM mikrostrukturne analize, kod uzoraka dopiranih nižim koncentracijama Er i sinterovanih na 1320°C, dolazi do abnormalnog rasta zrna. Kod ovih uzoraka je karakterističan sferni oblik rasta zrna. Srednja veličina zrna se kod uzoraka sa nižom koncentracijom (0.01 at% Er) kretala od 10 μm do 35 μm (slika 2.a). Sa daljim povećanjem koncentracije dolazi do drastičnog smanjenja veličine zrna, koja se kod 1.0 at% Er dopirane BaTiO₃ keramike kretala od 2 μm do 10 μm (slika 2.b).

Sa povećanjem temperature sinterovanja (Tsin = 1350°C) uočeno je povećanje veličine zrna (slika 2.c), tako da se kod uzoraka dopiranih sa 0.01 at% Er veličina zrna kretala od 20 μm do 45 μm. Kod uzoraka dopiranih sa 1.0 at% je karakteristična sitno-zrna struktura, u skladu s tim se veličina zrna kretala od 2 μm do 15 μm (slika 2.d).

Daljim povećanjem temperature sinterovanja kod uzoraka sinterovanih na Tsin = 1380°C karakterističan je još veći rast zrna i veličina od 25 μm do 50 μm (za 0.01 at% Er /BaTiO₃) kao što se može videti na slici 2.e. I kod ove serije uzoraka sa povećanjem koncentracije primesa veličina zrna opada i za uzorake dopirane najvećom koncentracijom aditiva, (1.0 at% Er)

kretala se od 5 μm do 20 μm (slika 2.f). Kao što se sa slike 2. može uočiti povećanje koncentracije aditiva dovodi do inhibicije rasta zrna i sitnozrnaste mikrostrukture na sve tri temperature sinterovanja.



Slika 3. EDS spektri dopirane BaTiO₃ keramike sinterovane na 1380°C: a) 0.01at% Er- BaTiO₃, oblasti gde nisu detektovani regioni bogate Er, b) 1.0at% Er- BaTiO₃ oblast gde je detektovan region bogat Er.

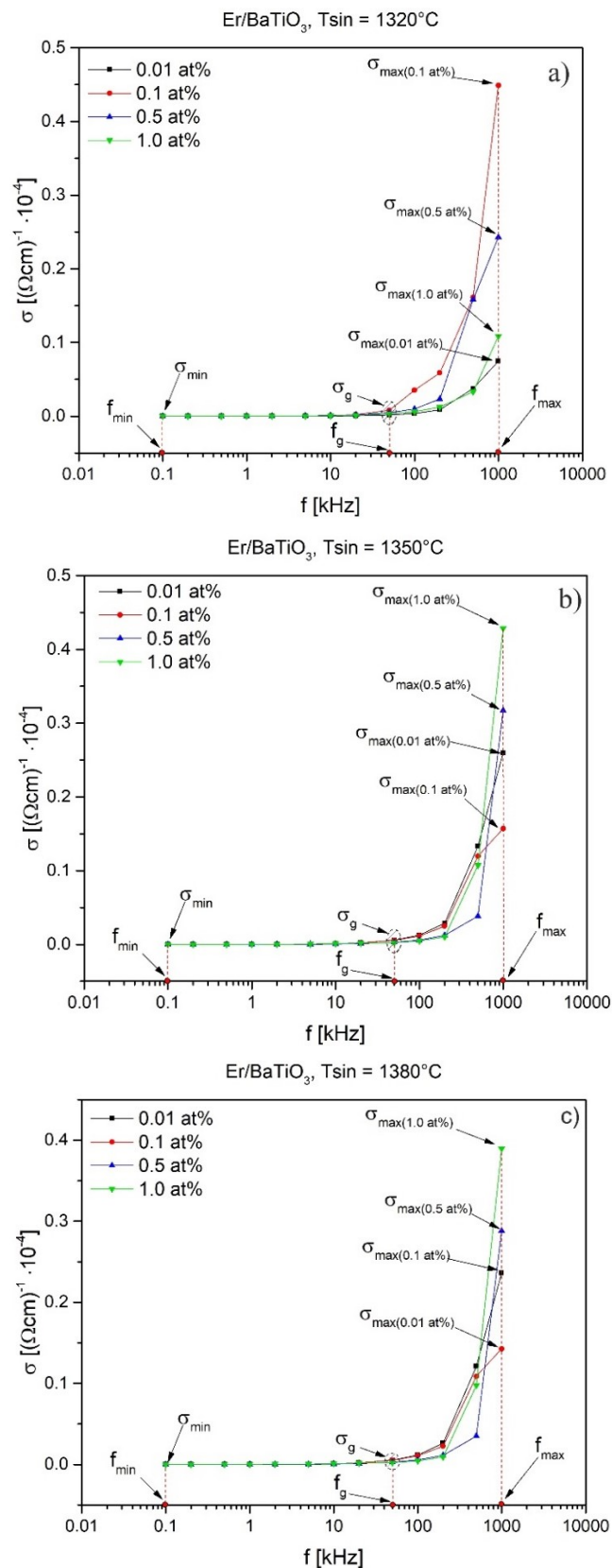
EDS analizom je utvrđeno da se oblasti bogate aditivima sa koncentracijama nižim od 0.5 at%, ne mogu detektovati. Ovo ukazuje na to da se kod nižih koncentracija aditivi ravnomerno ugrađuju u okviru uzoraka (slika 3.a), odnosno da nema gomilanja dopanata u pojedinim oblastima uzorka. Kod uzoraka dopiranih višom koncentracijom aditiva (1.0 at% Er) na EDS spektru vidljive su oblasti bogate Er, što je prikazano na Sl. 3.b.

B. Električne karakteristike

Električna karakterizacija uzoraka Er dopirane BaTiO₃ keramike se odnosila na ispitivanje zavisnosti specifične električne provodnosti (σ) od promene temperature i frekvencije kao i uticaja različitih koncentracija aditiva i temperatura sinterovanja na provodnost. Promene specifične električne provodnosti za sve četiri koncentracije primesa i sve tri temperature sinterovanja u funkciji frekvencije su date na slici 4 (prikazana su merenja na sobnoj temperaturi). Na slici su označene oblasti gde specifična električna provodnost ima najmanje vrednosti ($\sigma_{\min}$), kao i maksimalne vrednosti ($\sigma_{\max}$) za sve ispitivane uzorke. Takođe, σ_g i f_g označavaju granične vrednosti električne provodnosti i frekvencije, respektivno.

Kao što se može videti, specifična električna provodnost raste sa povećanjem frekvencije, tako da su najmanje vrednosti dobijene na najnižoj frekvenciji ispitivanja (100Hz), dok su uzorci imali najvišu vrednost električne provodnosti na najvišoj frekvenciji merenja (1MHz). Takođe može se primetiti da je električna provodnost imala skoro konstantnu vrednost sa povećanjem frekvencije ispitivanja, sve do 50 kHz (f_g), nakon

čega provodnost raste, a sa povećanjem frekvencije iznad 200kHz, vrednost električne provodnosti ima nagli skok (σ_g).



Slika 4. Zavisnost specifične električne provodnosti od promene frekvencije kod dopirane Er/BaTiO₃ keramike a) T_{sin}=1320°C, b) T_{sin}=1350°C i c) T_{sin}=1380°C.

Što se tiče uticaja promene koncentracije primesa Er_2O_3 na električnu provodnost može se reći da je vrednost električne provodnosti rasla sa povećanjem koncentracije primesa. Na osnovu toga, najmanju vrednost električne provodnosti kod uzoraka sinterovanih na 1320°C su imali uzorci dopirani sa 0.01 at% Er, gde je $\sigma = 2.00 \cdot 10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$ (100Hz), dok su najveću vrednost imali uzorci dopirani sa 0.1 at% Er, gde je $\sigma = 0.45 \cdot 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$ (1MHz). Vrednosti električne provodnosti za sve ispitivane uzorke na minimalnoj (100Hz) i maksimalnoj (1MHz) frekvenciji su date u tabelama I i II. Sa povećanjem temperature sinterovanja opadala je vrednost električne provodnosti. Na osnovu toga, najmanju vrednost provodnosti na najnižoj frekvenciji (100Hz) kod uzoraka sinterovanih na 1350°C su pokazali uzorci dopirani sa 0.1 at% Er, gde je električna provodnost $\sigma = 1.08 \cdot 10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$ (tabela I). Najveću vrednost električne provodnosti su pokazali uzorci dopirani sa 1.0 at% Er, gde je $\sigma = 0.43 \cdot 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Kod uzoraka sinterovanih na 1350°C razlike u provodnosti su manje što je u skladu sa mikrostrukturom uzoraka jer je i razlika u veličini zrna manja.

Kod uzoraka sinterovanih na najvećoj temperaturi (1380°C), primetili smo da je vrednost električne provodnosti nastavila sa opadanjem, što je u skladu sa bimodalnom strukturom. Pored toga je i povećanje koncentracije primesa uticalo na smanjenje električne provodnosti kod ispitivanih uzoraka. U skladu s tim, najvišu vrednost električne provodnosti na 100Hz su pokazali uzorci dopirani sa 0.1 at% Er, gde je $\sigma = 9.76 \cdot 10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$, dok su najnižu vrednost električne provodnosti pokazali uzorci dopirani sa 1.0 at% Er, gde je $\sigma = 1.19 \cdot 10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Sa povećanjem frekvencije ispitivanja, rasla je i vrednost električne provodnosti, pa su najmanje vrednosti zabeležene kod uzoraka dopiranih sa 0.1 at% Er, gde je $\sigma = 0.14 \cdot 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$, dok su najveće vrednosti pokazali uzorci dopirani sa 1.0 at% Er, gde je $\sigma = 0.39 \cdot 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$.

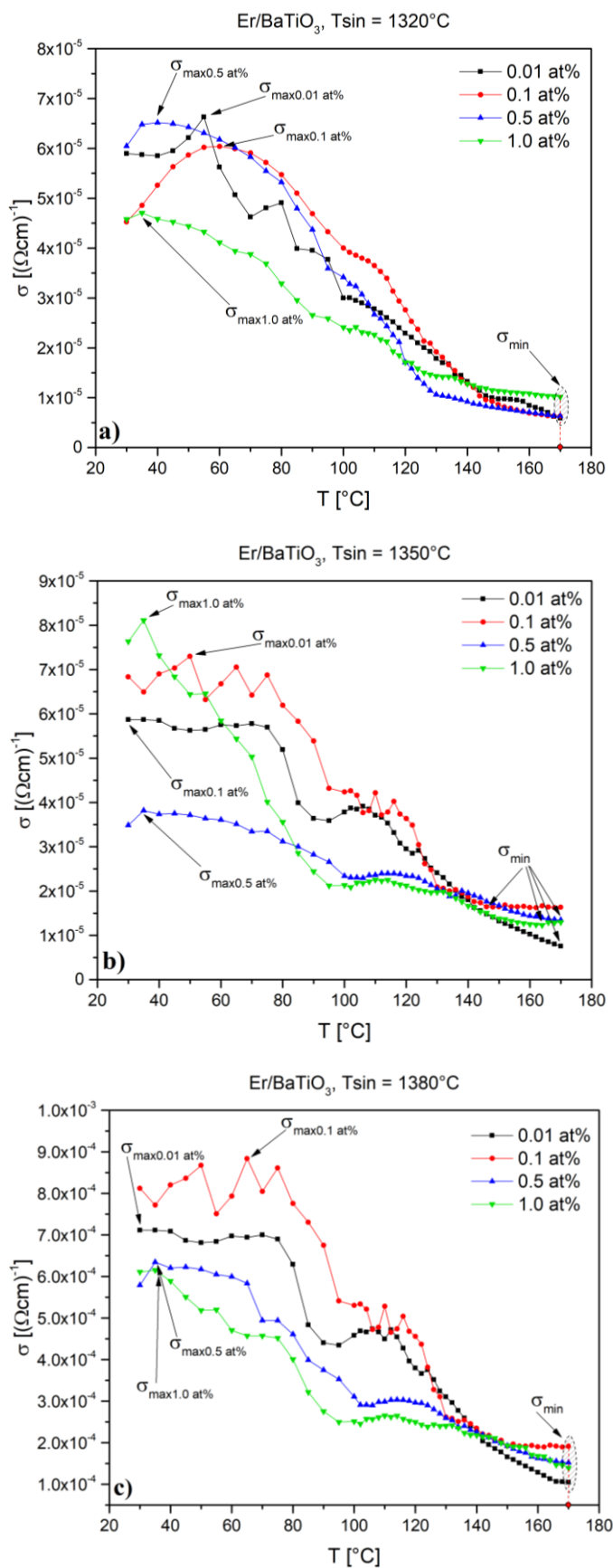
TABELA I. SPECIFIČNA ELEKTRIČNA PROVODNOST UZORAKA DOPIRANIH Er_2O_3 NA RAZLIČITIM TEMPERATURAMA SINTEROVANJA NA MINIMALNOJ FREKVENCiji

Temperatura	Er/BaTiO ₃ $\sigma [(\Omega\text{cm})^{-1}] - 100\text{Hz}$			
	0.01 at%	0.1 at%	0.5 at%	1.0 at%
1320°C	$2.00 \cdot 10^{-6}$	$2.36 \cdot 10^{-6}$	$4.71 \cdot 10^{-6}$	$3.19 \cdot 10^{-6}$
1350°C	$3.89 \cdot 10^{-6}$	$1.08 \cdot 10^{-6}$	$2.70 \cdot 10^{-6}$	$1.31 \cdot 10^{-6}$
1380°C	$3.53 \cdot 10^{-6}$	$9.79 \cdot 10^{-6}$	$2.46 \cdot 10^{-6}$	$1.19 \cdot 10^{-6}$

TABELA II. SPECIFIČNA ELEKTRIČNA PROVODNOST UZORAKA DOPIRANIH Er_2O_3 NA RAZLIČITIM TEMPERATURAMA SINTEROVANJA NA MAKSYMALNOJ FREKVENCiji

Temperatura	Er/BaTiO ₃ $\sigma [(\Omega\text{cm})^{-1}] - 1\text{MHz}$			
	0.01 at%	0.1 at%	0.5 at%	1.0 at%
1320°C	$0.07 \cdot 10^{-4}$	$0.45 \cdot 10^{-4}$	$0.24 \cdot 10^{-4}$	$0.11 \cdot 10^{-4}$
1350°C	$0.26 \cdot 10^{-4}$	$0.16 \cdot 10^{-4}$	$0.31 \cdot 10^{-4}$	$0.43 \cdot 10^{-4}$
1380°C	$0.23 \cdot 10^{-4}$	$0.14 \cdot 10^{-4}$	$0.29 \cdot 10^{-4}$	$0.39 \cdot 10^{-4}$

Električna provodnost doprane BaTiO₃ keramike je ispitivana i sa promenom temperature ($\sigma = f(T)$) (slika 5) za sve koncentracije primesa i sve temperature sinterovanja.



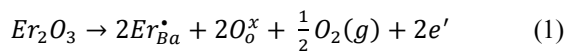
Slika 5. Zavisnost specifične električne provodnosti od promene temperature kod dopirane Er/BaTiO₃ keramike a) $T_{\text{sinter}}=1320^\circ\text{C}$, b) $T_{\text{sinter}}=1350^\circ\text{C}$ i c) $T_{\text{sinter}}=1380^\circ\text{C}$.

Na nižim temperaturama, odnosno od sobne temperature (30°C) do 70°C je primećen da je porast vrednosti specifične električne provodnosti sa povećanjem temperature. Temperaturni opseg u kome vrednost električne provodnosti raste sa povećanjem temperature zavisi od mikrostrukture i od temperature sinterovanja. Taj opseg temperatura je kod uzoraka sinterovanih na 1320°C bio je od 30°C do 55°C. Kod uzoraka sinterovanih na 1350°C opseg je bio nešto uži, odnosno od 30°C do 45°C, dok je kod uzoraka sinterovanih na 1380°C taj opseg bio najširi, odnosno od 30°C do 70°C (uzorci dopirani sa 0.1 at% Er).

Sa daljim povećanjem temperature ispitivanja, električna provodnost je opadala, tako da su najmanje vrednosti kod svih ispitivanih uzoraka zabeležene pri najvišim temperaturama, odnosno u opsegu od 146°C do 170°C. Kod uzoraka sinterovanih na 1320°C, najniže vrednosti su pokazali uzorci dopirani sa 1.0 at% Er, gde je specifična električna provodnost iznosila $\sigma = 4.58 \cdot 10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$, dok su najveće vrednosti zabeležene kod uzoraka dopiranih sa 0.01 at% Er, gde je $\sigma = 5.89 \cdot 10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Kod uzoraka sinterovanih na 1350°C najniža vrednost specifične električne otpornosti je izmerena za uzorke dopirane sa 0.5 at% Er, gde je $\sigma = 3.82 \cdot 10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$, dok su najveću vrednost pokazali uzorci dopirani sa 1.0 at% Er, gde je $\sigma = 7.63 \cdot 10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Sa daljim povećanjem temperature sinterovanja, rasla je vrednost električne provodnosti, tako da je kod uzoraka sinterovanih na 1380°C najmanja vrednost električne provodnosti zabeležena kod uzoraka sa 1.0 at% Er, gde je $\sigma = 6.11 \cdot 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$, dok je najveća vrednost zabeležena kod uzoraka dopiranih sa 0.1 at% Er, gde je $\sigma = 7.11 \cdot 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$.

Takođe kod uzoraka sinterovanih na višim temperaturama na temperaturama oko Kirijeve temperature javlja se blagi porast provodnosti. U ovoj oblasti dolazi do fazne transformacije iz feroelektrične u paraelektričnu fazu dopirane keramike. Ova promena je najizraženija na temperaturi sinterovanja od 1380°C. Nakon Kirijeve temperature električna provodnost ponovo opada.

Ono što je karakteristično za uzorke koji se dopiraju niskom koncentracijom aditiva je da joni primesa, u ovom slučaju joni Er_2O_3 zauzimaju mesta Ba^{2+} u perovskitnoj strukturi. U ovom slučaju se to može opisati sledećom jednačinom:

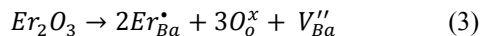


Navedena jednačina važi ako je specifična električna provodnost prikazana izrazom (2):

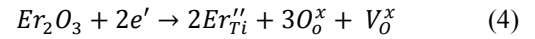
$$\sigma = ne\mu \quad (2)$$

gde n predstavlja koncentraciju elektrona, dok je μ pokretljivost elektrona.

Električna provodnost opada na sobnoj temperaturi kako se povećava koncentracija aditiva kod dopiranih uzoraka. To se dešava sve dok koncentracija donora dostigne određeni nivo, tako da donori u tom slučaju mogu da zauzmu mesto Ba^{2+} ili Ti^{4+} u perovskitnoj kristalnoj rešetki. Drugim rečima, donori mogu biti kompenzovani katjonskim barijumovim vakancijama ili donor može zauzeti mesto titana kao akceptor. Ova dva slučaja se mogu opisati jednačinama (3) i (4), koje predstavljaju slučajeve zauzimanje Ba i Ti mesta, respektivno:



odnosno u slučaju zauzimanju mesta Ti kao akceptor:



U skladu sa navedenim jednačinama, koncentracija slobodnih elektrona opada, pa samim tim opada i provodnosti kod ispitivanih uzoraka.

U tabeli III, dat je pregled vrednosti električne provodnosti na sobnoj i maksimalnoj temperaturi za Er_2O_3 dopirane uzorke sinterovane na različitim temperaturama.

TABELA III. SPECIFIČNA ELEKTRIČNA PROVODNOST UZORAKA DOPIRANIH Er_2O_3 NA RAZLIČITIM TEMPERATURAMA SINTEROVANJA NA SOBNOJ I MAKSIMALNOJ TEMPERATURI

Temperatura	Er/BaTiO ₃ – 0.01 at%		Er/BaTiO ₃ – 1.0 at%	
	$\sigma [\Omega\text{cm}]^{-1}$		$\sigma [\Omega\text{cm}]^{-1}$	
	30°C	170°C	30°C	170°C
1320°C	$5.89 \cdot 10^{-5}$	$5.90 \cdot 10^{-6}$	$4.58 \cdot 10^{-5}$	$1.01 \cdot 10^{-5}$
1350°C	$5.87 \cdot 10^{-5}$	$7.57 \cdot 10^{-6}$	$7.63 \cdot 10^{-5}$	$1.29 \cdot 10^{-5}$
1380°C	$7.11 \cdot 10^{-4}$	$1.05 \cdot 10^{-4}$	$6.11 \cdot 10^{-4}$	$1.39 \cdot 10^{-4}$

IV. ZAKLJUČAK

U ovom radu je prikazan uticaj jona retkih zemalja, odnosno Er^{3+} jona, na specifičnu električnu provodnost dopirane BaTiO_3 keramike. Mikrostrukturna ispitivanja su pokazala da je kod Er_2O_3 dopirane keramike sinterovane na sve tri temperature sinterovanja, za niže koncentracije aditiva karakterističan abnormalni rast zrna, i sferni oblik zrna. Takođe sa povećanjem temperature sinterovanja, izraženiji je abnormalni rast zrna. U skladu s tim kod uzoraka sinterovanih na 1320°C srednja veličina zrna u opsegu od 10µm do 35µm, a kod uzoraka sinterovanih na 1380°C u opsegu od 25µm do 50µm. Sa povećanjem koncentracije Er opada srednja veličina zrna, tako da je za više koncentracije karakteristična sitnozrna struktura. Veličina zrna kod uzoraka dopiranih sa 1.0 at% Er se kretala u opsegu od 2µm do 7µm ($T_{\text{sin}} = 1320^\circ\text{C}$), odnosno kod uzoraka sinterovanih na 1350°C u opsegu od 2µm do 10µm. i od 5µm do 20µm kod uzoraka sinterovanih na najvišoj temperaturi (1380°C).

Na osnovu ispitivanja, kod dopiranih uzoraka je karakteristično da specifična električna provodnost u zavisnosti od temperature ima najveće vrednosti na sobnoj temperaturi. Sa porastom temperature provodnost opada naglo do 130°C da bi nakon ove temperature električna otpornost imala nešto blaže smanjenje. Ispitivani uzorci su u funkciji frekvencije na nižim frekvencijama imali skoro konstantnu vrednost električne provodnosti. Nakon granične frekvencije (50kHz), dolazi do povećanja vrednosti provodnosti i do naglog skoka vrednosti električne provodnosti za frekvencije iznad 200kHz.

REFERENCE/LITERATURA

- [1] C. Pithan, D. Hennings, R. Waser, "Progress in the Synthesis of Nanocrystalline BaTiO_3 Powders for MLCC," Int. J. Appl. Ceram. Tech. 2 Vol.1, pp.1–14, 2005.
- [2] D.H. Kuo, C.H.Wang, W.P.Tsai, "Donor and acceptor cosubstituted BaTiO_3 for nonreducible multilayer ceramic capacitors," Ceram. Int. 32, pp.1-5, 2006.
- [3] D. S. Hapani, P. Singh, P. K. Jha, P. Singh, "A comparative electrical conductivity behavior of BaTiO_3 and CaTiO_3 ceramics", AIP Conf. Proc. Vol.2009, 020010, 2018
- [4] Q.Huang, F.Si, B.Tang, "The effect of rare-earth oxides on the energy storage performances in BaTiO_3 based ceramics," Ceram. Int., vol 48, pp. 17359-17368, 2022.

- [5] M. Cernea, et al., "Structural and optical characterization of sol-gel derived Tm-doped BaTiO₃ nanopowders and ceramic," *Curr. Appl. Phys.*, 13(1): p. 137-141, 2013.
- [6] Z. Z. Lazarević, A. Milutinović, M. Ćurčić, M. S. Rabasović, I. Stajčić, B. Ćosić, U. Ralević, N. Paunović, B. Hadžić, B. Simović, D. Sekulić, V. Paunović, "Influence of Er³⁺ concentration and sintering temperature on structural and spectroscopic properties of BaTiO₃:Er³⁺," *Optical Materials*, 159, 116581, 2025.
- [7] M. Đorđević, M. Marjanović, V. Paunović, V. Mitić, Z. Prijić, "Electrical Resistivity of Er/Yb doped BaTiO₃ ceramics," *IcETRAN*, Kladovo, Serbia, Proceedings 4th Conference IcETRAN, pp. NM1.2, 5-8, jun, 2017.
- [8] V. Paunović, V. V. Mitić, M. Đorđević, Z. Prijić: "Niobium doping effect on BaTiO₃ structure and dielectric properties," *Ceramics International*. Vol. 46, No. 6, pp. 8154-8164, 2020.
- [9] Yeon Jung Kim, "Dielectric Characteristics of BaTiO₃ Solid Solution Substituted with Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, Bi³⁺, and Sb³⁺ Ions," *Appl. Sci. Converg. Technol.* 32 (5), pp.101-105, 2023.
- [10] L. Ben, L. Li, J. H. Harding, C.L. Freeman, D. C. Sinclair, " Tuning the electrical conductivity of Rare Earth-doped BaTiO₃ using Gd₂O₃ as an exemplar," *Open Ceramics* 9 100250, 2022.
- [11] V. Paunović, M. Đorđević, V. Mitić, Z. Prijić, "Effect of Rare-Earth Ions on Electrical Properties of BaTiO₃ Ceramics," *MIEL*, Niš, Serbia, IEEE 31st International Conference on Microelectronics (MIEL), pp. 117-120, 2019.
- [12] K.J. Park, C.H. Kim, Y.J. Yoon, S.M. Song, "Doping Behaviors of Dysprosium, Yttrium and Holmium in BaTiO₃ ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, pp. 1735-1741, 2009.
- [13] W. Lin, P. Ren, Y. Wan, S. Yang, "Dielectric properties, electrical and thermal conductivity of BaTiO₃ and SrTiO₃-based high-entropy ceramics," *Journal of Alloys and compounds*, Vol.1004, pp175915, 2024

ABSTRACT

This paper investigates the electrical conductivity (σ) of BaTiO₃ ceramics doped with erbium as an additive. The concentration of Er³⁺ ions ranges from 0.01 at % to 1.0 at %. The samples examined were obtained using a conventional solid-state method and sintered at 1320°C, 1350°C, and 1380°C. At lower concentrations, the grain size of samples sintered at 1320°C ranges from 10 μ m to 35 μ m, while for those sintered at 1350°C, it ranges from 20 μ m to 45 μ m. With a further increase in the sintering temperature, the grain size increases and ranges from 25 μ m to 50 μ m for samples sintered at the highest temperature (1380°C). Abnormal grain growth is characteristic of lower concentrations. As the concentration increases, the grain size decreases so that at the highest concentration of 1.0 at%, it ranges from 2 μ m to 7 μ m ($T_{sin} = 1320^\circ\text{C}$) or from 5 μ m to 20 μ m for samples sintered at $T_{sin} = 1380^\circ\text{C}$. For all tested samples, the specific electrical conductivity was determined in the temperature interval from 30°C to 170°C and in the frequency range from 100Hz to 1 MHz. The increase in temperature affects the changes in the value of electrical conductivity, leading to a decrease. The electrical conductivity value shows a significant change in the interval from room temperature to 100°C, after which there is only a slight change. An increase in frequency corresponds to an increase in the value of electrical conductivity, with a sudden jump in conductivity at frequencies above 200 kHz.

THE EFFECT OF Er³⁺ IONS ON THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF DOPED BaTiO₃ CERAMICS

Miloš Đorđević, Vesna Paunović, Aneta Prijić, Zoran Prijić