

Uticaj Yb^{3+} i Ho^{3+} jona na specifičnu električnu otpornost 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>

Danijel Danković

Katedra za Mikroelektroniku
Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet
Niš, Srbija
danijel.dankovic@elfak.ni.ac.rs
<https://orcid.org/0000-0002-0214-2606>

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 Prijic

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

Apstrakt—U ovom radu vršeno je ispitivanje specifične električne otpornosti i PTC efekta (izražen Pozitivno Temperaturni Koeficijent) kod BaTiO_3 keramike, dopirane različitim aditivima. Za dopiranje barijum titanatne keramike korišćeni su joni retkih zemalja Yb^{3+} i Ho^{3+} u koncentracijama od 0.01 at% do 1.0 at%. Ispitivani uzorci su dobijeni primenom konvencionalne metode u čvrstom stanju i sinterovani na temperaturi 1320°C. Na nižim koncentracijama, kod uzoraka dopiranih Yb veličina zrna bila je u opsegu od 10 μm do 40 μm , dok se kod uzoraka dopiranih Ho kretala od 10 μm do 30 μm . Za niže koncentracije karakterističan je abnormalni rast zrna. Sa povećanjem koncentracije, veličina zrna je opadala, tako da se na najvišoj koncentraciji 1.0 at%, kretala od 1 μm do 10 μm . Specifična električna otpornost je merena u temperaturnom intervalu od 30°C do 170°C i u frekventnom opsegu od 1 kHz do 1 MHz. Porast temperature uticao je na promene vrednosti specifične električne otpornosti i njen porast. Za vrednost specifične električne otpornosti je karakteristična neznatna promena u intervalu od sobne temperature do 100°C, nakon čega dolazi do nagle promene vrednosti. Povećanjem frekvencije zabeležen je pad vrednosti specifične električne otpornosti za nekoliko reda veličine.

Gljučne reči— mikrostruktura, BaTiO_3 keramika, električna otpornost, PTC efekat.

I. UVOD

Barijum titanatna keramika zbog svojih električnih karakteristika, nalazi široku praktičnu primenu. Jedan od glavnih razloga su i dielektrične karakteristike koje poseduje BaTiO_3 keramika, čime je moguće izvršiti minimizaciju elektronskih kola, s obzirom da se na osnovu BaTiO_3 keramike izrađuju višeslojni kondenzatori [1], [2]. Pored toga, ovu keramiku karakterišu i PTC efekat, pa se često sreće i kod PTC termistora, piezoelektričnih komponenti, kao što su senzori, ultrazvučni pretvarači, itd. Bitno je napomenuti da BaTiO_3 keramika poseduje perovskitnu strukturu (ABX_3 tipa) [3], [4]. S obzirom na perovskitnu strukturu ABX_3 , u rešetki BaTiO_3 , A mesto zauzima Ba^{2+} , B mesto zauzima Ti^{4+} , dok X predstavlja nemetal koji je najčešće kiseonik, ali se mogu naći i elementi iz halogene grupe [5]. Treba istaći i da svojstva kako mikrostrukturna, tako i električna zavise od aditiva kojima se dopira barijum titanatna

keramika, kao i od procesa sinterovanja. Upravo tim aditivima je moguće kontrolisati veličinu zrna i voditi računa o stehiometriji perovskitne strukture, koja direktno utiče na rast zrna, dielektrične karakteristike, kao i na specifičnu električnu otpornost.

U vezi sa aditivima kojima se dopira BaTiO_3 keramika, treba istaći da donorski dopirana barijum titanatna keramika poseduje PTC efekat (pozitivni temperaturni koeficijent). Na PTC efekat uticaj mogu imati osim aditiva i metode kojima su dobijeni početni prahovi. Aditivi kojima se dopira BaTiO_3 utiču na dielektrične karakteristike i električnu otpornost, zavisno od mesta koje zauzimaju u perovskitnoj strukturi. Mesto koje zauzimaju zavise od veličine jona samog aditiva kojim se dopira BaTiO_3 .

Kako su joni retkih zemalja koji se koriste za dopiranje sa radijusom jona između Ba^{2+} i Ti^{4+} , trovalentni katjoni Er^{3+} , Yb^{3+} i Ho^{3+} mogu zauzeti mesto A ili B u perovskitnoj strukturi BaTiO_3 keramike [6] - [11].

Pri niskim koncentracijama aditiva (od 0.01 at% do 0.5 at%) joni retkih zemalja kojima se dopira BaTiO_3 zauzimaju mesta Ba^{2+} jona, čime se formiraju čvrsti rastvori. Pri ovim koncentracijama specifična električna otpornost ima vrednosti koje se kreću u opsegu od 10^4 ÷ 10^5 Ωcm . Pri višim koncentracijama (0.5 at% do 1.0 at%), joni trovalentnih katjona retkih zemalja mogu zauzimati mesta Ba^{2+} ili Ti^{4+} jona, čime specifična električna otpornost ima visoke vrednosti reda 10^8 Ωcm .

Treba spomenuti da PTC efekat predstavlja efekat naglog skoka električne otpornosti na temperaturama koje su bliske kritičnoj Kirijevoj temperaturi, odnosno u blizini temperature na kojoj dolazi do prelaska iz feroelektrične u paraelektričnu fazu barijum titanatne keramike. Za PTC efekat kod dopirane BaTiO_3 keramike karakteristično je da dolazi do male promene električne otpornosti na temperaturama do 100°C, kao i do pada otpornosti iznad 200°C, što je generalno i karakteristika poluprovodničkih materijala. Kod nedopirane barijum titanatne keramike PTC efekat nije prisutan, tako da je posledica javljanja PTC efekta povezana sa dopiranjem i procesima na granici zrna [12], [13].

Ovaj rad je podržalo Ministarstvo za nauku, tehnološki razvoj i inovacije Republike Srbije [broj granta 451-03-65/2024-03/200102].

U ovom radu su ispitivani specifična električna otpornost i PTC efekat Yb/Ho dopirane BaTiO₃ keramike. Mikrostrukturne karakteristike su ispitivane skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM), dok je specifična električna otpornost 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 1 kHz do 1 MHz.

II. EKSPERIMENTALNI DEO

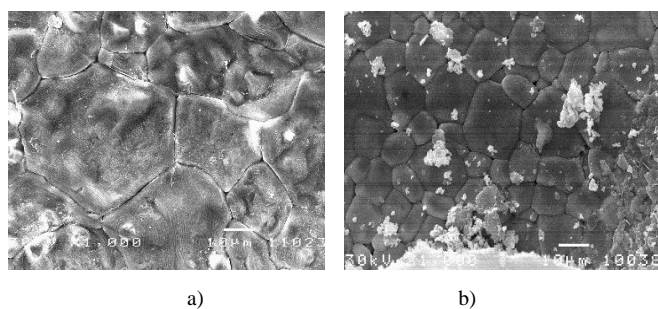
Ispitivani su uzorci modifikovane BaTiO₃ keramike dopirane retkim zemljama Yb₂O₃ i Ho₂O₃, čija se koncentracija kretala od 0.01 at% do 1.0 at%. Uzorci dopirane BaTiO₃ keramike su dobijeni primenom konvencionalne metode sinterovanja u čvrstoj fazi. Početni prahovi BaTiO₃ (Rhone Poulenc Ba/Ti=0.996±0.004) i Yb₂O₃ i Ho₂O₃ (Fluka chemika) su mleveni u kugličnom mlinu, mešani u izopropil alkoholu, nakon čega su sušeni i presovani. Prilikom presovanja (pritisak presovanja je bio 120 MPa), dobijeni su peleti prečnika 7 mm i debljine 2 mm. Uzorci su sinterovani u atmosferi vazduha na temperaturi od 1320°C u trajanju od 4 sata. Mikrostrukturna ispitivanja dopiranih uzoraka barijum titanata keramike su vršena skenirajućim elektronskim mikroskopom JOEL, SEM 5300 koji je opremljen energijsko disperzivnim spektrometrom (EDS-QX 2000S system) što pruža mogućnost EDS analize.

Pre početka merenja električnih karakteristika, na presovane i sinterovane uzorke je naneta srebrna pasta. Specifična električna otpornost je ispitivana merenjem uzoraka LCR metrom Agilent 4284A, u temperaturnom opsegu od 30°C do 170°C, kao i u frekventnom opsegu od 1kHz do 1 MHz.

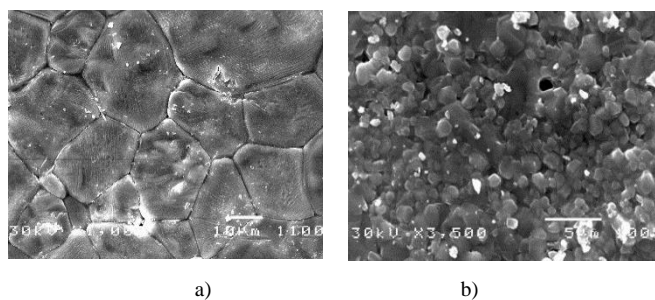
III. REZULTATI I DISKUSIJA

A. Mikrostrukturna svojstva uzoraka

Gustina ispitivane BaTiO₃ keramike za uzorke dopirane Yb₂O₃ se kretala u opsegu od 87% do 95% od teorijske gustine TG, a kod uzoraka dopiranih Ho₂O₃ u opsegu od 85% do 92% TG. Ono što je karakteristično za sve ispitivane uzorke, gustina je opadala sa porastom koncentracije aditiva. U skladu s tim, najveća gustina za ispitivane uzorke dopirane Yb, iznosila je 95% TG za koncentraciju od 0.01at%, kao i 92% TG kod uzoraka dopiranih sa 0.01 at% Ho. Najmanja vrednost teorijske gustine (87% i 85% TG) je zabeležena kod uzoraka dopiranih maksimalnom koncentracijom od 1.0 at% kod obe vrste uzoraka.

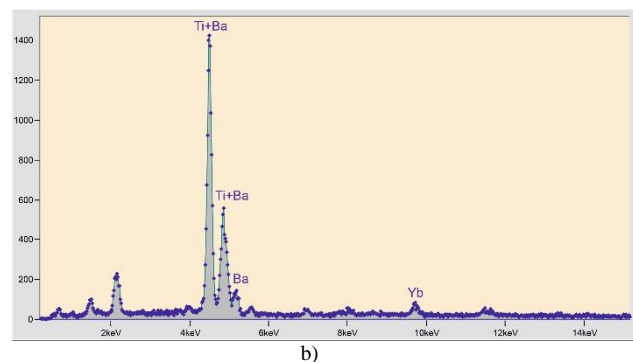
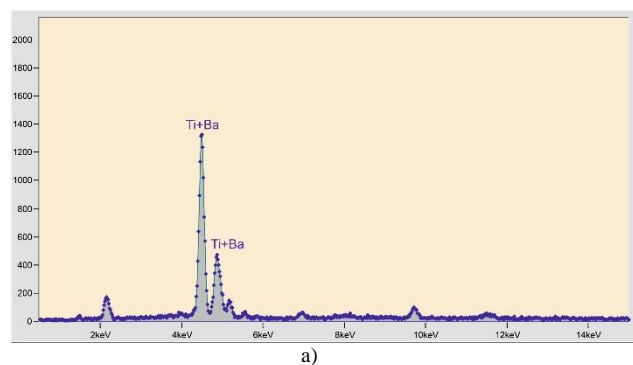


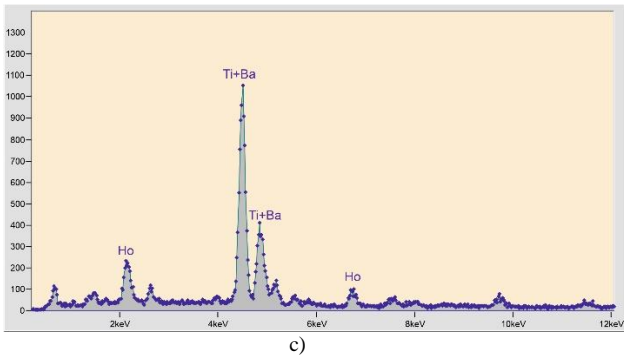
Slika 1. Mikrostruktura dobijena SEM mikroskopom Yb₂O₃ dopirane BaTiO₃ keramike a) 0.01 at% Yb i b) 1.0 at% Yb.



Slika 2. Mikrostruktura dobijena SEM mikroskopom Ho₂O₃ dopirane BaTiO₃ keramike a) 0.01 at% Ho i b) 1.0 at% Ho.

Na osnovu SEM mikrostrukturne analize, kod uzoraka dopiranih Yb, na nižim koncentracijama dolazi do abnormalnog rasta zrna. Za ovu vrstu dopanata karakterističan je sferni oblik zrna. Srednja veličina zrna se kod uzoraka sa nižom koncentracijom (0.01 at%) kretala od 10 μm do 40 μm (slika 1.a). Sa daljim povećanjem koncentracije dolazi do drastičnog smanjenja veličine zrna, koja se kod 1.0 at% Yb dopirane BaTiO₃ keramike kretala od 3 μm do 10 μm (slika 1.b). Zrna kod uzoraka dopiranih Ho₂O₃ karakteriše slična zavisnost od koncentracije. Kod uzoraka dopiranih niskom koncentracijom aditiva, 0.01 at%, veličina zrna se kretala od 10 μm do 30 μm (slika 2.a). Sa povećanjem koncentracije aditiva, dolazi do smanjenja srednje veličine zrna, koja se kod uzoraka dopiranih najvećom koncentracijom (1.0 at%) kretala od 1 μm do 2 μm (slika 2.b). Očito je da kod obe vrste uzoraka povećanje koncentracije aditiva dovodi do inhibicije rasta zrna i sitnozrnaste mikrostrukture. 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.





Slika 3. EDS analiza dopirane BaTiO_3 keramike sinterovane na 1320°C : a) oblasti gde nisu detektovani regioni bogati dopantima (Yb/Ho), b) $1.0\text{Yb}-\text{BaTiO}_3$, i c) $1.0\text{Ho}-\text{BaTiO}_3$.

Kod uzoraka dopiranih najvišom koncentracijom aditiva ($1.0\text{ at}\%$) na EDS spektru vidljive su oblasti bogate Yb i Ho, što je prikazano na Sl. 3.b, c, respektivno.

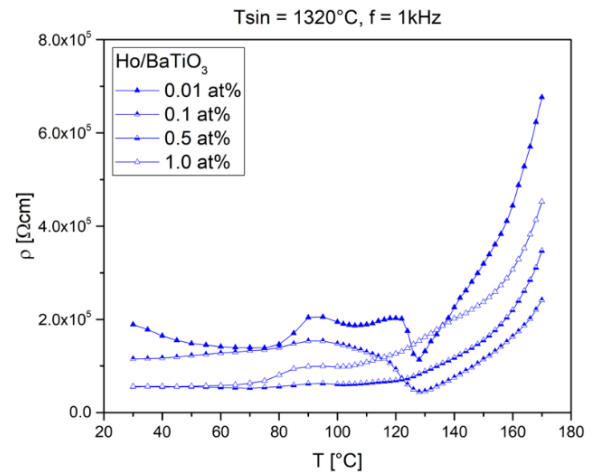
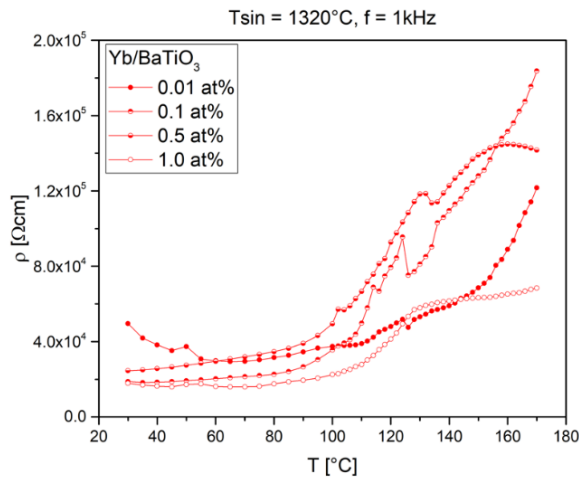
B. Električne karakteristike

Električna karakterizacija odnosila se na ispitivanje zavisnosti specifične električne otpornosti i uticaja različitih koncentracija aditiva na istu za Yb i Ho dopirane uzorke.

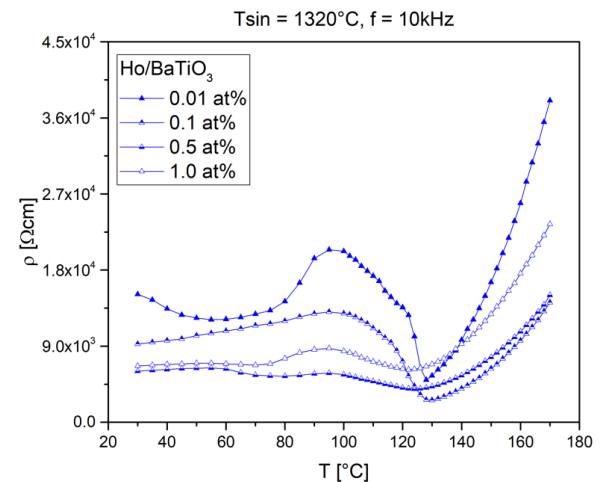
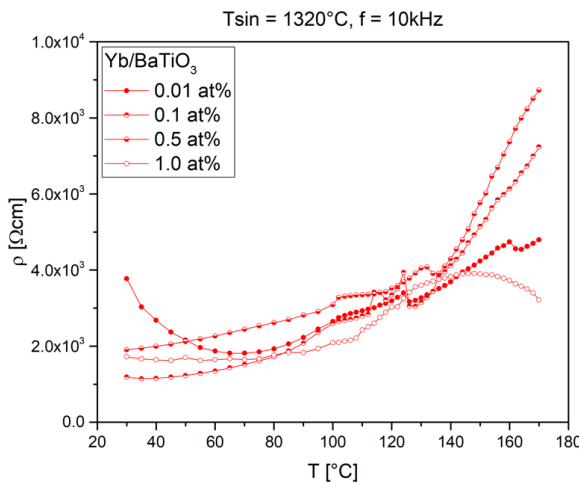
Zavisnost specifične električne otpornosti od temperature je data na slici 4. Prikazana je zavisnosti specifične električne otpornosti od temperature na frekvencijama od 1 kHz , 10 kHz , 100 kHz .

Na osnovu zavisnosti specifične električne otpornosti u funkciji temperature (ρ vs. T), najniža vrednost specifične električne otpornosti je izmerena na sobnoj temperaturi. Specifična električna otpornost merena na sobnoj temperaturi, na frekvenciji od 1 kHz (slika 4a), kod uzoraka dopiranih Yb_2O_3 , kretala se u opsegu od $1.79 \cdot 10^4\ \Omega\text{cm}$ do $4.95 \cdot 10^4\ \Omega\text{cm}$. Uzorci dopirani Ho_2O_3 su pokazali nešto veću vrednost specifične električne otpornosti u odnosu na one dopirane Yb, pa je kod uzoraka dopiranih Ho_2O_3 , ρ bila u opsegu od $5.63 \cdot 10^4\ \Omega\text{cm}$ do $1.89 \cdot 10^5\ \Omega\text{cm}$. Sa porastom temperature, specifična električna otpornost ima blagi rast do 100°C . Nakon toga, vrednost specifične električne otpornosti naglo raste kod svih ispitivanih uzoraka.

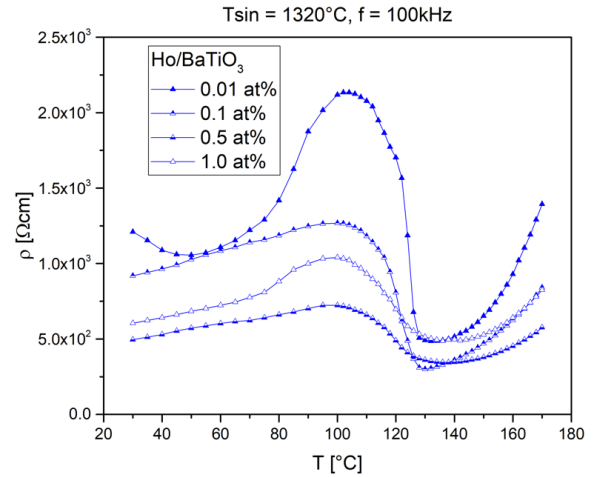
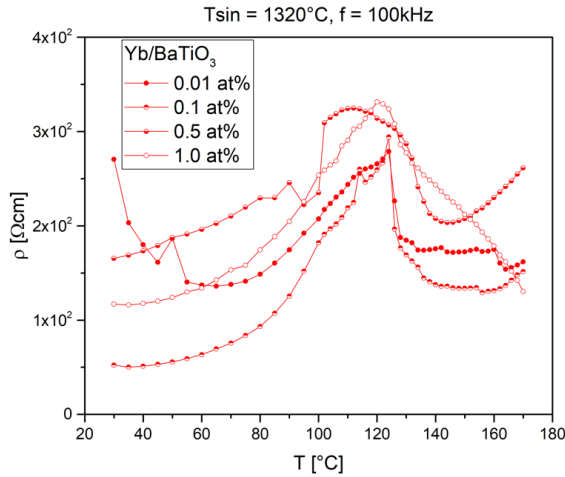
U skladu s tim, na temperaturi od 170°C i frekvenciji od 1 kHz , specifična električna otpornost se kod uzoraka dopiranih Yb, se kretala u opsegu od $6.85 \cdot 10^4\ \Omega\text{cm}$ do $1.22 \cdot 10^5\ \Omega\text{cm}$, dok je kod uzoraka dopiranih Ho kao i na sobnoj temperaturi vrednost specifične električne otpornosti nešto veće vrednosti, pa se kretala u opsegu od $4.52 \cdot 10^5\ \Omega\text{cm}$ do $6.77 \cdot 10^5\ \Omega\text{cm}$.



a)



b)



c)

Slika 4. Zavisnost specifične električne otpornosti od temperature za Yb i Ho dopirani BaTiO₃ keramiku na frekvencijama a) 1kHz, b) 10kHz i c) 100kHz.

Kao što je navedeno, uzorci dopirani Ho₂O₃ imaju veću vrednost u odnosu na uzorke dopirane Yb₂O₃. Uzrok ovome može se tražiti u mikrostrukturnim karakteristikama. Naime za uzorke dopirane sa 1.0 at% Ho usled sitnozrne mikrostrukture (veličina zrna se kretala u opsegu od svega nekoliko μm), a samim tim i niže gustine (85% teorijske gustine) karakteristična je i veća specifična otpornost. Slična zavisnost je primećena kod ostalih koncentracija dopiranih uzoraka.

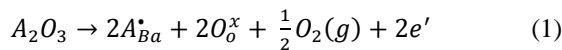
Sa povećanjem frekvencije na kojima su mereni dopirani uzorci, dolazi do smanjenja specifične električne otpornosti. Sa slike 4b i 4c, respektivno, može se videti da specifična električna otpornost opada i niža je na frekvenciji od 10 kHz i za dva reda veličine. Daljim povećanjem frekvencije, specifična električna otpornost opada i do tri reda veličine na višim frekvencijama (100 kHz). U skladu s tim, na frekvenciji od 10 kHz (slika 4b) na sobnoj temperaturi, kod uzoraka dopiranih Yb, specifična električna otpornost se kretala od $1.72 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}$ do $3.78 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}$, a kod uzoraka dopiranih Ho u opsegu od $6.66 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}$ do $1.51 \cdot 10^4 \Omega\text{cm}$.

Na temperaturi od 170°C, specifična električna otpornost se kod uzoraka dopiranih Yb i Ho kretala u opsegu od $3.21 \cdot 10^4 \Omega\text{cm}$ do $4.80 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}$, odnosno u opsegu od $2.35 \cdot 10^4 \Omega\text{cm}$ do $3.81 \cdot 10^4 \Omega\text{cm}$, respektivno.

Na frekvenciji od 100 kHz (slika 4c), kod uzoraka dopiranih Yb₂O₃ i Ho₂O₃ specifična električna otpornost se kretala u opsegu od $1.17 \cdot 10^2 \Omega\text{cm}$ do $2.70 \cdot 10^2 \Omega\text{cm}$, odnosno u opsegu od $6.04 \cdot 10^2 \Omega\text{cm}$ do $1.21 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}$, respektivno.

Kao što se može videti sa slike 4, na frekvenciji od 100 kHz, kod ispitivanih uzoraka dopiranih Yb₂O₃ i Ho₂O₃ je karakterističan nagli porast specifične električne otpornosti, dostizanje maksimuma u temperaturnom opsegu od 100°C do 130°C, nakon čega dolazi do naglog pada vrednosti specifične električne otpornosti.

Karakteristično za uzorke dopirane niskom koncentracijom aditiva je da joni Yb i Ho zauzimaju mesta barijuma (A mesto) u perovskitnoj kristalnoj rešetki, što se može opisati na sledeći način:



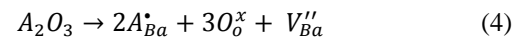
U jednačini (1) A predstavlja jon retke zemlje kojim se dopira BaTiO₃ keramika, odnosno A može zameniti Yb ili Ho. Ova jednačina važi s obzirom da je specifična električna otpornost opisana na osnovu jednačine (2):

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

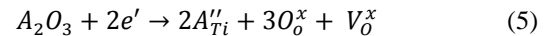
gde σ predstavlja specifičnu električnu provodnost, koja je recipročna vrednost otpornosti, dok su n koncentracija elektrona i μ pokretljivost elektrona. Kako bi se postigla neutralnost uzoraka koji se ispituju, može se predstaviti i kao (3):

$$[Yb_{Ba}^*] = [e] \text{ ili } [Ho_{Ba}^*] = [e] \quad (3)$$

Kako se povećava koncentracija aditiva kod dopiranih uzoraka, specifična električna otpornost raste na sobnoj temperaturi. Kada koncentracija donora dostigne određeni nivo, donori mogu zauzimati mesto A ili B u perovskitnoj kristalnoj rešetki, odnosno mogu biti kompenzovani katjonskim barijumovim vakancijama ili s druge strane, donor može zauzeti mesto titana kao akceptor. Oba slučaja su opisana jednačinama (4) i (5), odnosno zauzimanje Ba i Ti mesta, respektivno:



odnosno u slučaju zauzimanju mesta Ti kao akceptor:



kao i ranije, A menja jone retkih zemalja Yb i Ho. U skladu s tim, koncentracija slobodnih elektrona opada, što za posledicu ima porast otpornosti kod ispitivanih uzoraka. U tabelama I i II, dat je pregled vrednosti specifične električne otpornosti na sobnoj i maksimalnoj temperaturi za dopirane uzorke Yb i Ho, respektivno, na različitim frekvencijama.

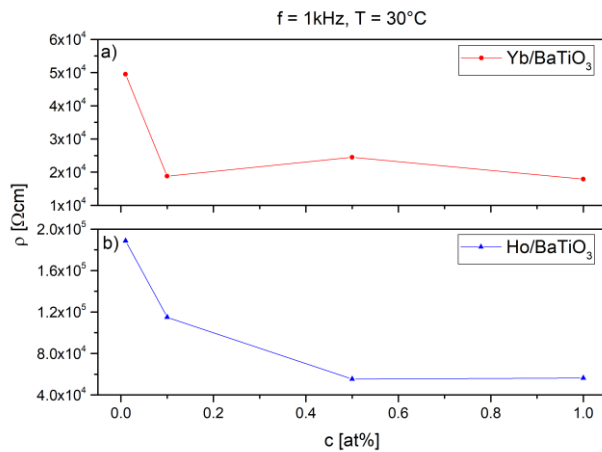
TABELA I. SPECIFIČNA ELEKTRIČNA OTPRONOST UZORAKA DOPIRANIH YB₂O₃ SA FREKVENCIJOM NA SOBNOJ I MAKSIMALNOJ TEMPERATURI

Frekvencija	Yb/BaTiO ₃ – 0.01 at%		Yb/BaTiO ₃ – 1.0 at%	
	[Ωcm]		[Ωcm]	
	30°C	170°C	30°C	170°C
1kHz	$4.95 \cdot 10^4$	$1.22 \cdot 10^5$	$1.79 \cdot 10^4$	$6.85 \cdot 10^4$
10kHz	$3.78 \cdot 10^3$	$4.80 \cdot 10^3$	$1.72 \cdot 10^3$	$3.21 \cdot 10^3$
100kHz	$2.70 \cdot 10^2$	$1.62 \cdot 10^2$	$1.17 \cdot 10^2$	$1.30 \cdot 10^2$

TABELA II. SPECIFIČNA ELEKTRIČNA OTPRONOST UZORAKA DOPIRANIH Ho_2O_3 SA FREKVENCIJOM NA SOBNOJ I MAKSIMALNOJ TEMPERATURI

Frekvencija	Ho/BaTiO ₃ – 0.01 at%		Ho/BaTiO ₃ – 1.0 at%	
	30°C	170°C	30°C	170°C
1kHz	$1.89 \cdot 10^5$	$6.77 \cdot 10^5$	$5.63 \cdot 10^4$	$1.07 \cdot 10^5$
10kHz	$1.51 \cdot 10^4$	$3.81 \cdot 10^4$	$6.66 \cdot 10^3$	$2.34 \cdot 10^4$
100kHz	$1.21 \cdot 10^3$	$1.39 \cdot 10^3$	$6.04 \cdot 10^2$	$8.25 \cdot 10^2$

Na osnovu ispitivanja dopiranih BaTiO₃ uzoraka, dobijene su zavisnosti specifične električne otpornosti u funkciji koncentracije na sobnoj temperaturi. Zavisnosti su prikazane na slikama 5a i 5b, za Yb i Ho dopirane uzorke respektivno, na frekvenciji od 1 kHz. Treba napomenuti da je slična zavisnost primećena i kod ostalih frekvencija prilikom ispitivanja.



Slika 5. Zavisnost specifične električne otpornosti uzoraka dopirane BaTiO₃ keramike u funkciji koncentracije, na frekvenciji od 1kHz, a) Yb/BaTiO₃ i b) Ho/BaTiO₃.

Sa slike 5, može se videti da na sobnoj temperaturi kod uzoraka dopiranih Yb₂O₃ i Ho₂O₃, specifična električna otpornost opada sa porastom koncentracije do koncentracije 0.5 at%, nakon čega dolazi do porasta specifične električne otpornosti. Kod uzoraka dopiranih Yb, specifična električna otpornost opada takođe sa porastom koncentracije, zatim raste do koncentracije dopanata od 0.5 at% (slika 5b).

PTC efekat je posledica zahvatanja slobodnog elektrona neutralnom Ba vakancijom na granici zrna tokom feroelektrične fazne transformacije u donor dopiranoj barijum titanatnoj keramici.

IV. ZAKLJUČAK

U ovom radu je dat prikaz ispitivanja specifične električne otpornosti i PTC efekat dopirane BaTiO₃ keramike jonima retkih zemaljama, odnosno Yb³⁺ i Ho³⁺. Na osnovu mikrostrukturnih ispitivanja, kod Yb₂O₃ dopirane keramike, na nižim koncentracijama je karakterističan abnormalni rast zrna, i sferni oblik zrna. Srednja veličina zrna na nižim koncentracijama u opsegu od 10 μm do 40 μm kod Yb dopiranih uzoraka, a kod uzoraka dopiranih Ho u opsegu od 10 μm do 30 μm . Na višim koncentracijama opada srednja veličina zrna i karakteristična je sitnozrna struktura i opadanje teorijske gustine. Veličina zrna kod uzoraka dopiranih sa 1at% Yb se kretala u opsegu od 3 μm

do 10 μm , a kod uzoraka dopiranih Ho se srednja veličina zrna kretala u opsegu od nekoliko μm .

Prilikom ispitivanja, kod dopiranih uzoraka je karakteristično da specifična električna otpornost u zavisnosti od temperature ima najmanje vrednosti na sobnoj temperaturi. Sa porastom temperature rasla je i otpornost, da bi nakon 100°C došlo do naglog skoka otpornosti. U slučaju viših frekvencija, dolazilo je do dostizanja maksimalne vrednosti specifične otpornosti u temperaturnom opsegu od 100°C do 130°C, nakon čega je specifična otpornost opadala. Takođe na sobnoj temperaturi, uzorci dopirani Ho, pokazali su zavisnost od koncentracije, s tim da je dolazilo do opadanja specifične električne otpornosti sa porastom koncentracije do 0.5 at%. Nakon toga, sa daljim porastom koncentracije, specifična električna otpornost je rasla. Slično je bilo i kod uzoraka dopiranih Yb, gde je specifična električna otpornost opadala, zatim rasla do koncentracije od 0.5 at%, a zatim opadala.

REFERENCE/LITERATURA

- [1] C. Pithan, D. Hennings, R. Waser, "Progress in the Synthesis of Nanocrystalline BaTiO₃ 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 BaTiO₃ for nonreducible multilayer ceramic capacitors," Ceram. Int. 32, pp.1-5, 2006.
- [3] M.C.Gupta, J. Ballato, eds. The handbook of photonics. 2nd ed. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis, 2007.
- [4] Q.Huang, F.Si, B.Tang, "The effect of rare-earth oxides on the energy storage performances in BaTiO₃ 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] V. Mitić, V. Paunović, D. Mančić, Lj. Kocić, Lj. Živković, V.B. Pavlović, "Dielectric Properties of BaTiO₃ Doped with Er₂O₃, Yb₂O₃ based on Intergranular Contacts Model," Advances in Electroceramic Materials: Ceramic Transactions, Vol. 204, pp. 137 – 144, 2009.
- [7] M. Đorđević, M. Marjanović, V. Paunović, V. Mitić, Z. Prijjić, "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. Prijjić, "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. Prijjić, "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] M. Đorđević, M. Marjanović, V. Paunović, V. Mitić, Z. Prijjić, "The Electrical Characteristics and Phase Transformation of Yb doped BaTiO₃ ceramic," ETRAN, Srebrno jezero, Serbia, Proceedings 59th Conference ETRAN, pp. NM1.1, 8-11, jun, 2015.

ABSTRACT

In this paper, we investigated the electrical resistivity and PTC effect of BaTiO₃ ceramics, doped with different additives. Rare earth ions Yb³⁺ and Ho³⁺ were used for doping barium titanate ceramics in concentrations from 0.01 at% to 1.0 at%.

Measured samples were prepared by conventional solid-state sintering method and sintered at 1320°C for 4 hours. At lower concentrations, in samples doped with Yb, the grain size ranged from 10 µm to 40 µm, while in samples doped with Ho, it ranged from 10 µm to 30 µm. Abnormal grain growth is characteristic of lower concentrations. With increasing concentration, the grain size decreased, and for the highest concentration of 1.0 at%, it ranged from 1 µm to 10 µm. The electrical resistivity was measured in the temperature range from 30°C to 170°C and in the frequency range from 1kHz to 1MHz. The increase in temperature influenced the changes in the value of the electrical resistivity and its increase. The electrical resistivity is

characterized by a slight change in the interval from room temperature to 100°C. Above 100°C sudden change in the value of electrical resistivity occurs. By increasing the frequency, a decrease in the electrical resistivity by several orders of magnitude was recorded.

**IMPACT OF Yb³⁺ AND Ho³⁺ IONS ON THE
ELECTRICAL RESISTIVITY OF DOPED BaTiO₃
CERAMICS**

Miloš Đorđević, Vesna Paunović, Danijel Danković, Zoran
Prijic