

ПТКС ТЕРМОРЕЗИСТОРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ПОРОШКОВ, АКТИВИРОВАННЫХ УЛЬТРАЗВУКОМ

Клубович В.В.¹, Шут В.Н.^{2,3}, Кашевич И.Ф.³, Мозжаров С.Е.,
Трубловский В.Л.

1) *Белорусский национальный технический университет, Минск*

2) *ИТА НАН Беларуси, Витебск*

3) *Витебский государственный университет им. П.М. Машерова, Витебск, Беларусь*

Донорно-легирующая керамика на основе титаната бария (ТБ), обладающая эффектом положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС), используется для изготовления ПТКС-терморезисторов (позисторов), которые применяются в производственной и бытовой технике различного назначения [1,2]. Широкий спектр применений указанных материалов обуславливает разнообразие требований к их электрическим характеристикам. Это в свою очередь объясняет большой объем исследований, посвященных изучению взаимосвязи состава и свойств керамики. Не менее существенными факторами, оказывающими влияние на электрические свойства, являются характеристики исходных материалов и технология их получения [3–5]. В настоящее время возможности улучшения параметров активных элементов за счет традиционных технологических факторов практически исчерпаны, и дальнейшее развитие данного направления требует новых оригинальных подходов. Один из таких подходов – применение активированных исходных порошков. Имеются предположения, что применение таких порошков для производства функциональных материалов позволит значительно повысить их эксплуатационные характеристики. Известно, что использование ультразвуковых колебаний вводимых в суспензию, позволяет получать порошки требуемой степени активности, высокой химической чистоты, с дисперсностью сравнимой с той, которую удается получить в механических измельчающих аппаратах при значительном сокращении времени обработки [6]. В представленной работе приведены результаты исследований характеристик ПТКС терморезисторов, полученных из порошков, активированных ультразвуком.

Методика эксперимента. В качестве исходного материала использовался титанат бария, полученный методом химического осаждения (Китай). Часть порошка подвергалась ультразвуковой активации. Обработка велась на частоте 22 кГц, в течение 40 минут в этиловом спирте. Микрофотографии порошков до и после ультразвуковой обработки представлены на рисунке 1. Наблюдается существенное уменьшение количества крупных агломератов после ультразвуковой обработки. Одновременно происходит уменьшение размеров кристаллитов входящих в состав агломератов и повышение внутренней пористости. Это свидетельствует об увеличении микродефектности диэлектрических материалов, что является признаком повышения активности порошка.

Титанат кальция получали твердофазным синтезом на воздухе из карбоната кальция и диоксида титана при температуре 1000°C. Измельченные порошки титаната бария и титаната кальция, а также TiO_2 , SiO_2 смешивали полиамидными мелющими телами в среде деионизованной воды в соответствии с формулой $100(\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08})\text{TiO}_3 + 0.8\text{TiO}_2 + 0.7\text{Y} + 0.1\text{Mn} + 2.5\text{SiO}_2$. Иттрий (как донорный элемент) и марганец (как акцепторный элемент) вводились в форме водных растворов YCl_3 и MnSO_4 . Для осаждения карбонатов иттрия и марганца в шихту добавлялся карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Из полученной шихты прессовали заготовки, имеющие начальную плотность 3,4 г/см³. Образцы обжигали на воздухе при максимальной температуре 1320°C. Нагрев производили со скоростью 350 К/ч, охлаждение до 800 °C – со скоростью 190÷250 К/ч в зависимости от требуемого удельного сопротивления керамики.

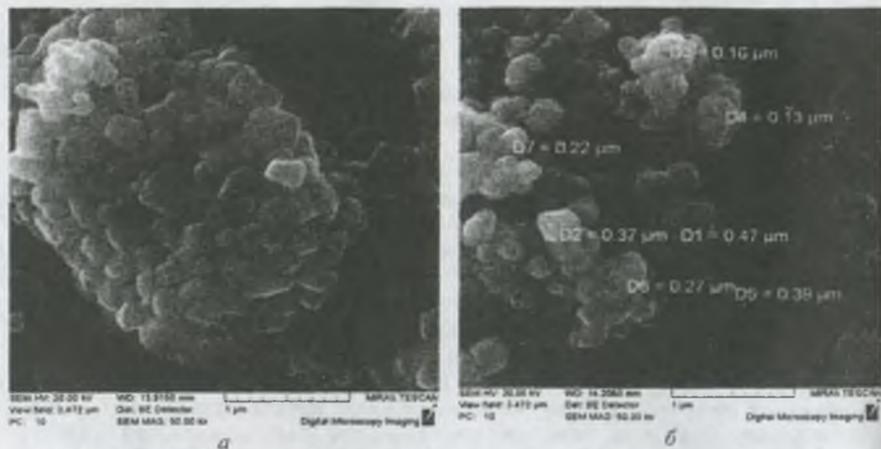


Рис. 1. Порошки титаната бария до (а) и после (б) ультразвуковой обработки

Результаты и их обсуждение. Микроструктура керамики приведена на рис 2. Все образцы, полученные из активированных порошков, имели достаточно однородную микроструктуру с относительно большим размером зерна.



Рис. 2. Микроструктура керамики, полученной из активированных порошков ТБ (слева) и обычных порошков (справа)

Такое поведение микроструктуры определяется морфологией порошка титаната бария и связанными с ней процессами диффузионного переноса ионов добавок [7, 8]. При температурах ниже температуры спекания, коэффициенты поверхностной и граничной диффузии более чем на два порядка выше коэффициентов объемной диффузии. Поэтому при обжиге образцов примесь Y в начале относительно равномерно распределяется по поверхности частиц и границам первичных зерен ТБ, а затем диффундируют вглубь зерен. При использовании активированных (мелкодисперсных) порошков титаната бария путь объемной диффузии сокращается. В результате формируется керамика с равномерным распределением Y по объему зерен и относительно низкой его концентрации на границах. и, следовательно, имеющая достаточно крупнозернистую структуру.

При использовании крупнокристаллических (не активированных) порошков можно предполагать наличие избыточной концентрации Y на границах зерен, ожидая, что коэффициент объемной диффузии ионов Y^{3-} мал как и в случае самодиффузии ионов Ba^{2+} . А, как известно, обогащение межзеренных границ примесями рекомбинантных элементов замедляет процесс рекристаллизации. Этот эффект, по-видимому, наблюдается и в исследуемой керамике. В результате размер зерен керамики уменьшается.

Однородность микроструктуры образцов, полученных из активированных порошков, обусловлена равномерным распределением начальной плотности (пористости) заготовок и, следовательно, равномерной рекристаллизацией при спекании. Характерной особенностью образцов второй серии является увеличение разброса размеров зерен (бимодальная структура). Объясняется эта особенность следующим образом. При прессовании образцов, полученных из крупнокристаллических порошков, необходимо использовать более высокие давления (для достижения требуемой плотности). В свою очередь, неактивированные порошки имеют пониженную внутреннюю пористость. Это приводит к неравномерному распределению пористости заготовок и неравномерному ее распределению внутренних напряжений (вследствие образования стопоров), что обуславливает неравномерную рекристаллизацию при спекании.

Свойства терморезисторов, полученных из обычных и активированных порошков, приведены в таблице 1 (скорость охлаждения всех образцов составляла 230 К/час).

Таблица 1. Свойства терморезисторов, полученных из обычных и активированных порошков (скорость охлаждения всех образцов составляла 230 К/час).

Тип порошков	R_{\min} , кОм	R_{\max} , кОм	R_{\max} / R_{\min}	$E_{пр}$, В/мм
активированные	0.021	23000	1095238	300
не активированные	0.031	36000	1161290	310

Видно, что керамика, приготовленная из обычных порошков, имеет большее сопротивление при комнатной температуре и больший скачок сопротивления. Эти результаты ожидаемы, если сопоставить их с анализом микроструктуры. Поскольку граница зерен имеет значительно большее сопротивление по сравнению с внутренней областью зерен, система с крупными зёрнами имеет более низкую концентрацию высокоомных зернограничных слоев на пути прохождения тока при воздействии электрического поля. Повышение скачка ПТКС за счет увеличения количества границ зерен (при мелкозернистой структуре) может быть вызвано более интенсивной транспортировкой кислорода в керамический объем, следовательно, более интенсивным окислением границ [9, 10].

Общие тенденции изменения значения пробивного напряжения в донорно-легированном $BaTiO_3$ можно сформулировать следующим образом. Электрическая прочность позисторной керамики возрастает с повышением скачка сопротивления и ослаблением зависимости ρ от приложенного напряжения (варисторный эффект) [11, 12]. В свою очередь, варисторный эффект выражен тем слабее, чем более мелкозернистую и однородную структуру имеет керамика, поскольку уменьшается падение напряжения на каждой границе зерна [13]. Пробивное напряжение U образцов, полученных из активированных порошков, незначительно меньше, чем у обычной керамики (при более крупной микроструктуре и меньшем скачке сопротивления). Это указывает на большую однородность зернограничных барьеров.

Для более корректного сравнения характеристик терморезисторов, необходимо привести их к одинаковому сопротивлению при комнатной температуре. Для этого нами использовался следующий подход. Высотой зернограничного барьера Шоттки можно эффективно управлять за счет изменения скорости охлаждения, т.к. последняя влияет на

плотность зернограничных акцепторных состояний [14]. Снижение скорости охлаждения ведет к повышению плотности зернограничных электронных ловушек и наоборот. Это позволяет добиваться постоянного сопротивления R_{25} образцов, полученных из различных порошков порошков ТБ. При скорости охлаждения 200 К/час ПТКС терморезисторы, полученные из активированных порошков, имеют одинаковое сопротивление с «обычными» материалами. В таблице 2 систематизированы свойства ПТКС керамики, при использовании стандартных и активированных исходных порошков.

Таблица 2. Свойства терморезисторов с одинаковым сопротивлением, полученных из обычных и активированных порошков

Тип порошков	R_{min} , кОм	R_{max} , кОм	R_{max} / R_{min}	$E_{пр}$, В/мм
активированные	0.031	36500	1177420	340
не активированные	0.031	36000	1161290	310

Видно, что образцы, синтезированные из активированных порошков, имеют более высокое пробивное значение (основная характеристика термисторов). Это обусловлено увеличением плотности акцепторных зернограничных состояний при замедлении скорости охлаждения и, как уже было указано, большей однородностью зернограничных барьеров.

Заключение

Получены ПТКС терморезисторы из обычных и активированных ультразвуком порошков титаната бария. Показано, что применение активных мелкокристаллических исходных материалов, способствуют оптимальному распределению легирующих добавок, формированию однородной микроструктуры, повышению плотности зернограничных акцепторных состояний и улучшению электрофизических характеристик терморезисторов.

Список литературы

1. Y.L. Chen, S.F. Yang. *Advances in Applied Ceramics*. 2011. V 110. № 5. P. 257–269.
2. B. Huybrechts, K. Ishizaki, M. Takata. *J. Mater. Sci.* 1995. V 30. P. 2463–2474.
3. V. Shut, S. Kostomarov, A. Gavrilo. *J Mater Sci*., 2008 Vol. 43, P. 5251–5257.
4. V.N. Shut, S.V. Kostomarov. *Inorganic Materials*, 2009, Vol. 45, No. 12, pp. 1417–1422.
5. K. Park, J.-G. Na, C.-W. Kim, J.-G. Kim. *J. Mater. Sci.* 2008. V. 19. № 4. P. 357–362.
6. Б.Г. Агранат, Ультразвук в порошковой металлургии.-М.: Металлургия.-1986. 168 с.
7. В. Н. Шут, С. В. Костомаров, В. Л. Трубловский. *Неорганические материалы*, 2012, том 48, № 6, с. 746–752.
8. E. Brzozowski, M.S. Castro. *J. Europ. Ceram. Society*. 2004. V 24. № 8. P. 2499–2507.
9. A. Hasegawa, S. Fujitsu, K. Koumoto and H. Yanagida. *Jpn J. Appl. Phys.*, 1991, 30, (6), 1252–1255.
10. M. Kuwabara. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1981, 64, (11), 639–644.
11. Павлов А.Н., И.П. Раевский. *ЖТФ*. 1997. Т. 67. № 12. С. 21–25.
12. V.N. Shut, A.V. Gavrilo. *Technical Physics*. 2008. V 53. № 11. P. 1508–1512.
13. R.D. Roseman, N. Mukherjee. *J. Electroceramics*. 2003. V 10. № 2. P. 117–135.
14. G. Koschek, E. Kubalek. *J. Am. Ceram. Soc.* 1985. V 68. № 11. P 582–586.