

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

А. М. Солодуха

**ПОЗИСТОРЫ
НА ОСНОВЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
ТИТАНАТА БАРИЯ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
И ПРИМЕНЕНИЕ**

Учебное пособие

Воронеж
Издательский дом ВГУ
2016

ВВЕДЕНИЕ

Во многих электронных схемах требуются особо чувствительные датчики температуры, а также термосопротивления с положительным температурным коэффициентом (далее – ПТКС, или PTCR в англоязычной литературе). Для этих целей стали разрабатывать и использовать материалы, в которых наблюдается аномальное увеличение электросопротивления с ПТКС до 50 % на 1 °С, например рис. 1. Такие материалы получили название позисторов.

В данном пособии рассматриваются позисторы на основе полупроводникового поликристаллического титаната бария (BaTiO_3), в котором эффект ПТКС выражен наиболее ярко. Началом интенсивного изучения этого материала можно считать 1952 год, когда сотрудники исследовательской лаборатории фирмы «Филипс» (Нидерланды) обнаружили, что полупроводники на основе BaTiO_3 с добавками редкоземельных элементов проявляют аномальный ПТКС. Аналогичные исследования проводились и в других крупных фирмах: «Дженерал электрик» (США), «Мурата» (Япония) и т.д. Первые позисторы для практического применения на основе поликристаллических сегнетоэлектрических полупроводников появились уже в 60-х годах XX века. За прошедшие годы были проведены многочисленные исследования, способствующие лучшему пониманию влияния физико-химических аспектов (композиционных и структурных) на электрические свойства данного материала.

Удельное сопротивление титаната бария без примесей достаточно велико: 10^{12} – 10^{13} Ом·см. Для обеспечения полупроводниковых свойств в состав исходной смеси порошков двуокиси титана и карбоната бария вводятся оксиды металлов, радиус металлического иона которых близок к радиусу замещаемого иона, а валентность выше. Например, ионы Sm^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+}

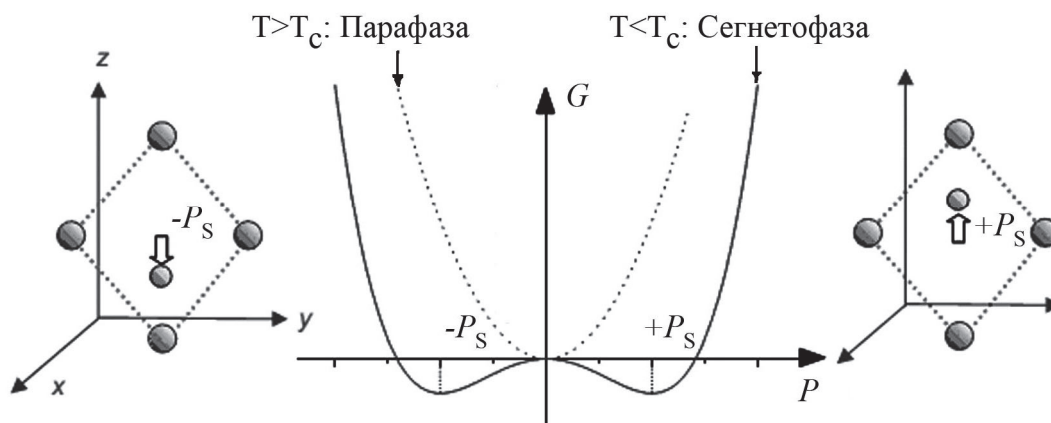


Рис. 1.2. Схематичное представление зависимости свободной энергии G от величины вектора поляризации P_s для кубической (пунктир) и тетрагональной (сплошная линия) фаз монокристалла титаната бария. Во втором случае имеют место два термодинамически стабильных положения ионов титана внутри кислородного октаэдра

электрических свойств. На рис. 1.2 представлены термодинамические характеристики, поясняющие появление спонтанной поляризации в монокристаллах титаната бария при структурном фазовом переходе из более симметричной фазы в менее симметричную.

Этот переход из сегнетофазы в парафазу (фазовый переход первого рода) происходит при температуре $\sim 120^\circ\text{C}$ (точка Кюри или T_C). Выше T_C имеет место закон Кюри – Вейсса, причем T_C несколько больше θ :

$$\varepsilon = \frac{C}{T - \theta}, \quad (1.1)$$

где C – постоянная Кюри – Вейсса, θ – температура Кюри. Вид соответствующих кривых представлен на рис. 1.3.

На поверхности керамики BaTiO_3 с помощью сканирующего электронного микроскопа можно видеть зерна (кристаллиты) диаметром примерно 3–10 мкм и более (рис. 1.4). Зерна образуют своего рода конгломераты, которые представляют собой не что иное, как поликристаллическое те-

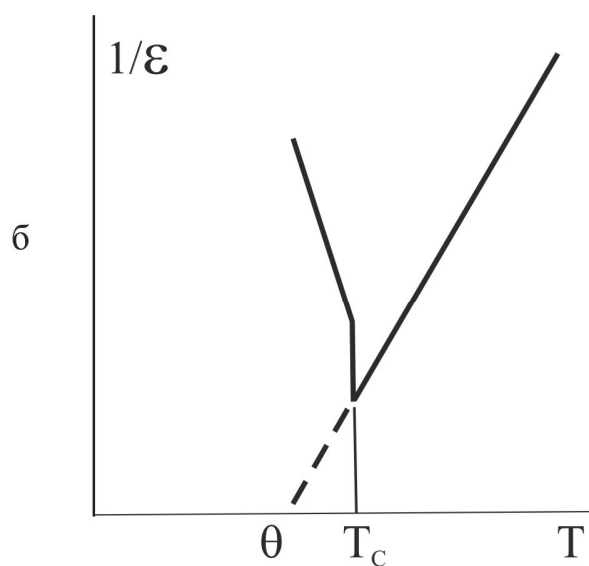
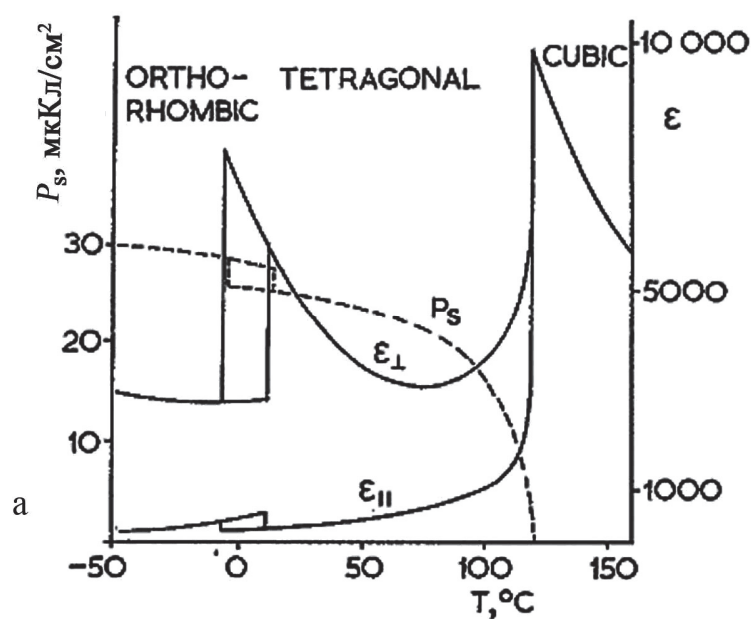
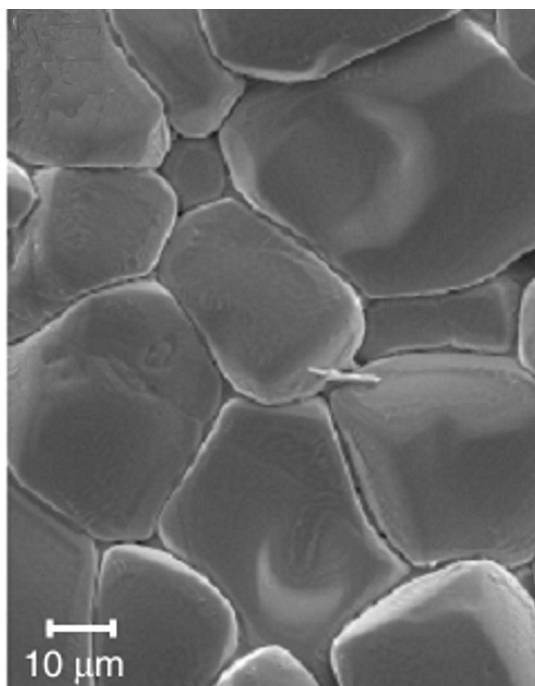


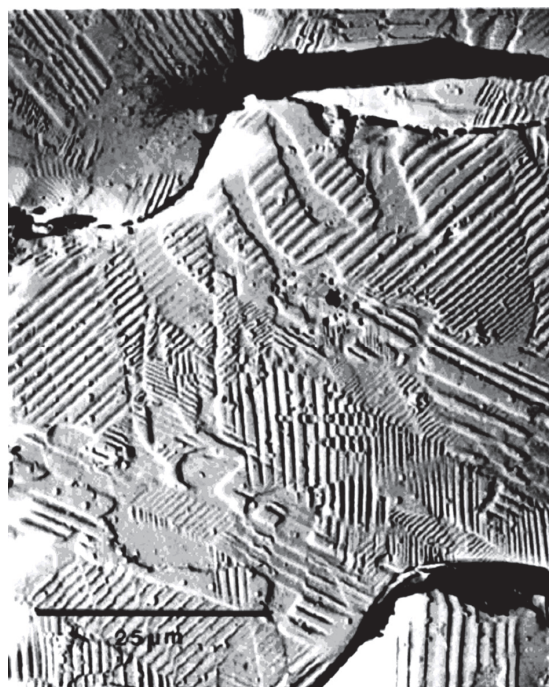
Рис. 1.3. Температурные зависимости диэлектрических характеристик монокристалла титаната бария; а – $\epsilon_{||}$ и ϵ_{\perp} соответствуют измерению вдоль и перпендикулярно полярной оси, б – закон Кюри – Вейсса

ло. Границы зерен хорошо просматриваются. Размеры граней неодинаковы, что связано с условиями формирования их при высоких температурах в процессе диффузии.

Физические и химические свойства керамики отличаются от свойств монокристаллов из того же материала. Например, монокристаллы BaTiO_3 обладают анизотропией, а керамика представляет собой конгломерат кристаллитов (зерен), поэтому константы керамики являются некими усредненными для всех направлений величинами констант монокристаллов.



а



б

Рис. 1.4. Зернистое строение керамики титаната бария (а) и доменная структура на поверхности зерен после полировки и травления (б)

Большой интерес вызывают также изовалентные твердые растворы перовскитов с широкими пределами растворимости. Так по мере замещения ионов Ba^{2+} ионами Sr^{2+} точка Кюри линейно понижается (рис. 1.5), что позволяет получать изделия для работы в заданном интервале рабочих температур. Следует также отметить, что твердые растворы $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ имеют более высокие пиковые значения диэлектрической проницаемости, чем чистый титанат бария. Уменьшение параметра решетки, сопровождающее понижение точки Кюри при замещении Ba^{2+} ионами Sr^{2+} , почти такое же, какое вызывается гидростатическим давлением.

Изучение реакции мелкодисперсных BaTiO_3 и SrTiO_3 в твердой фазе показывает, что SrTiO_3 диффундирует в кристаллиты BaTiO_3 . Линии на

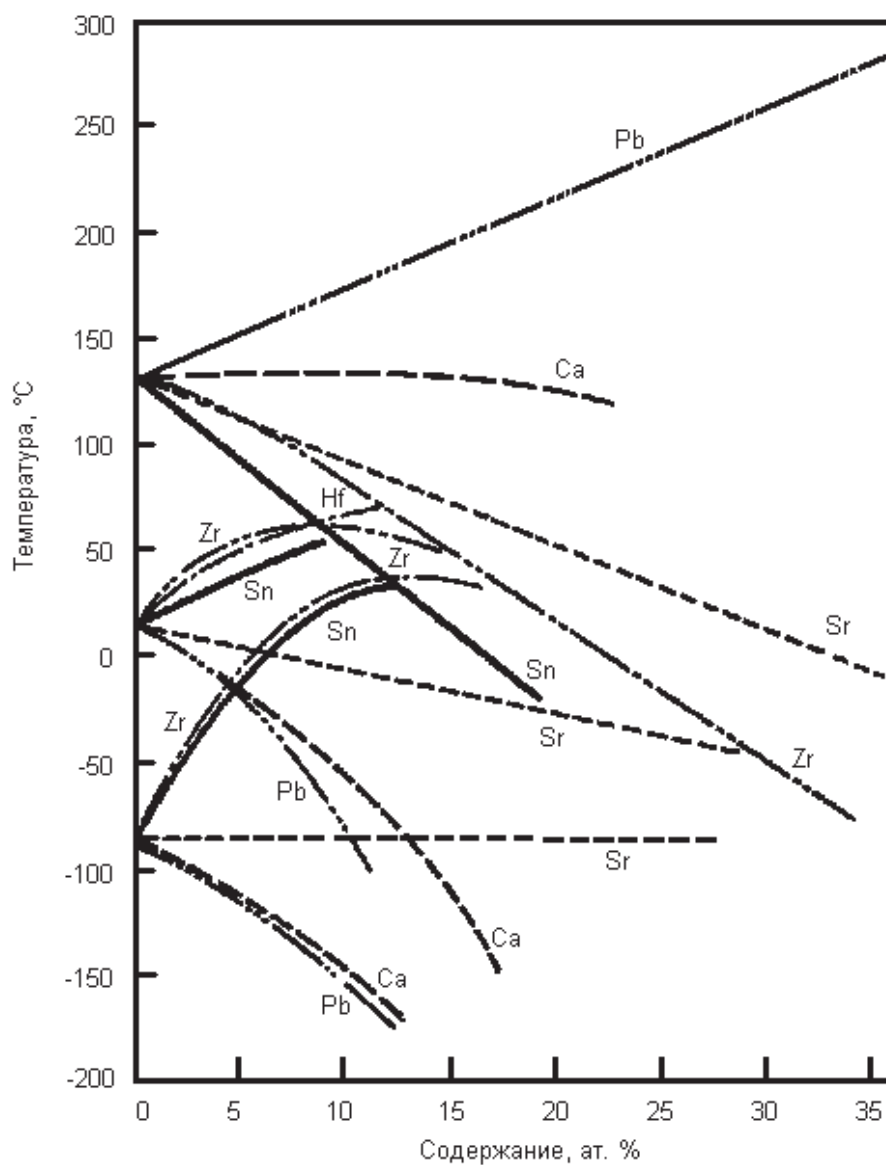


Рис. 1.5. Влияние некоторых изовалентных замещений на температуры фазовых переходов для керамики BaTiO_3 . Все кривые проведены так, что проходят через температуры фазовых переходов в чистом BaTiO_3 при 130, 15 и -88°C

рентгенограммах BaTiO_3 медленно расширяются и раздвигаются по мере протекания реакции; рефлексy от SrTiO_3 не изменяют своего положения, но постепенно ослабевают.

При замещении Ba^{2+} ионами Pb^{2+} в титанате бария точка Кюри монотонно повышается, достигая 490°C . BaTiO_3 и PbTiO_3 образуют совершенные твердые растворы. Титанат свинца имеет большую сегнетоэлектрическую спонтанную деформацию и большой дипольный момент, однако высокое значение его коэрцитивного поля затрудняет поляризацию. Практически используются твердые растворы, содержащие всего лишь 4–12 вес. % свинца.

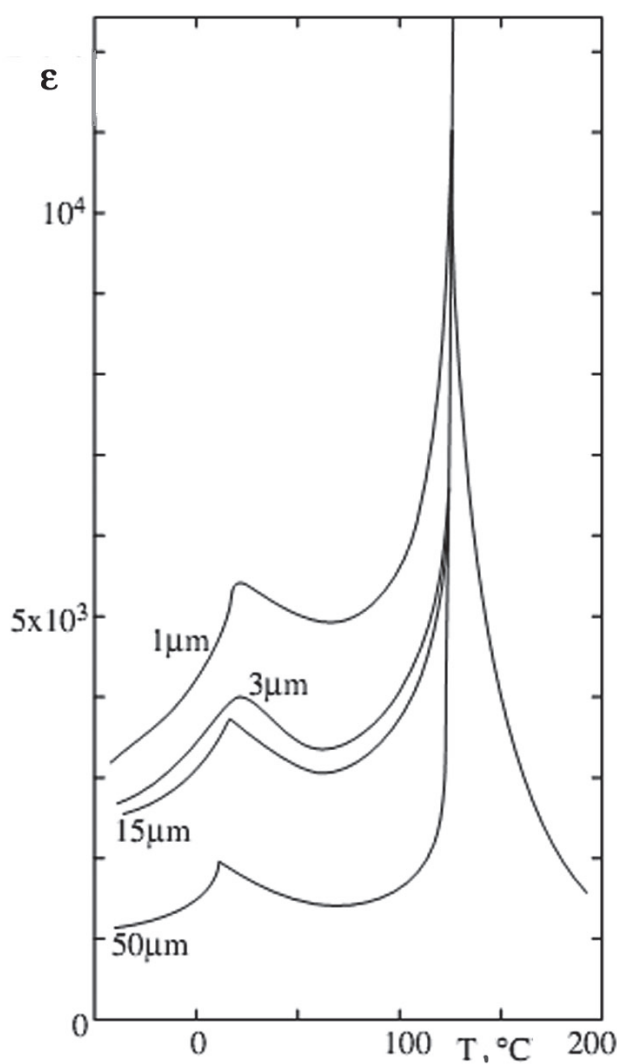


Рис. 1.6. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамики титаната бария для различных средних размеров зерен

Однако усреднение физических величин для керамики следует производить с учетом сложных условий, так как усредненные величины не просто математически средние величины. Можно сказать, что многие основные свойства, такие как диэлектрическая проницаемость, упругие константы, прочность на излом, зависят от способа конгломерации кристаллитов.

Размеры зерен керамики BaTiO_3 могут сильно варьироваться в зависимости от состава и условий приготовления. Обычно керамику приготавливают из порошкообразного вещества с размером частиц 1–5 мкм. При обжиге они рекристаллизуются. Часто в керамическом образце