

I. Zajc, M. Drogenik,
 Institut Jožef Stefan
 Univerza E. Kardelja v Ljubljani
 Jamova 39, 61000 Ljubljana

VPLIV NAČINA PRIPRAVE NA ELEKTRIČNO UPORNOST
 POLPREVODNEGA $BaTiO_3$

THE INFLUENCE OF PREPARATION ON THE ELECTRICAL
 RESISTIVITY OF SEMICONDUCTING $BaTiO_3$

POVZETEK.- Proučevali smo vpliv dodatka CaO, sestave tekoče faze ter temperature sintranja na mikrostrukturo in električne lastnosti polprevodne keramike na osnovi $BaTiO_3$. Opazili smo, da množina dodatka CaO, sestava tekoče faze kakor tudi temperatura sintranja bistveno vplivajo na električne lastnosti posistorjev.

ABSTRACT - The influence of CaO addition as well as of liquid phase present during sintering on the microstructure and electrical properties of donor doped $BaTiO_3$ was studied. It was found that the combined effect of CaO addition associated with the presence of the Al_2O_3 containing liquid phase and relatively low sintering temperature is beneficial for the preparation of PTC ceramics with good electrical properties.

1. UVOD

Polprevodna keramika na osnovi $BaTiO_3$ s pozitivnim temperaturnim koeficientom upornosti (posistor) ima pomembno vlogo med elektronskimi sestavnimi deli. Zlasti na področju elektrotehnike njena uporaba nenehno narašča. Uporablja se kot zaščitni element pri elektromotorjih, kot grelec z avtoregulacijo, za razmagnetenje kovinskih mask v TV sprejemnikih in še kje.

Poleg nizke hladne upornosti in velikega temperaturnega koeficienta električne upornosti je zelo pomembna upornost nad temperaturo prehoda in napetosti 220 V. Pri takih pogojih postane posistor visokoohmski. Električni tok, ki ga posistor pri povišani temperaturi in napetosti prepušča (residualni tok) mora biti čim manjši. V

nasprotnem primeru je disipacija prevelika, kar vodi do prejetja vzorca in zmanjša njegovo uporabnost.

Na visokonapetostno upornost vpliva v glavnem mikrostruktura vzorca, zlasti pomemben je varistorski efekt (¹). V primeru, ko je padec napetosti na meji večji od 0.6 V/mejo naraste tok nesorazmerno z napetostjo, posledica tega so večji rezidualni tokovi. Če hočemo zmanjšati padec napetosti na mejah med zrni in s tem v zvezi zmanjšati disipacijo vzorca, moramo zmanjšati povprečno zrnatost.

V našem delu smo poskušali pripraviti polprevoden BaTiO_3 z majhno povprečno velikostjo zrn, ki bi imel poleg nizke hladne upornosti tudi ugodne visokonapetostne lastnosti. Mikrostrukturo smo optimizirali z dodatkom CaO . V literaturi je bilo že večkrat omenjeno, da dodatek CaO zavre rast zrn tekom sintranja dopiranega BaTiO_3 (²). Poleg tega smo poskušali optimizirati sestavo tekoče faze, ki je bistvena za nastanek polprevodnega BaTiO_3 .

2. EKSPERIMENTALNO DELO

Za PTC upore s temperaturo prehoda 70°C smo pripravili vzorce sestave $(\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_z)\text{TiO}_3$ z 3,5 mol % prebitnega TiO_2 in 0.25 at. % dopanta Sb_2O_3 ($x + y + z = 1$; $x/y = 4.9$; $z = 0.0, 0.02, 0.05, 0.11$)

Vzorce smo pripravili s kalcinacijo homogene zmesi BaCO_3 , SrCO_3 , TiO_2 , Sb_2O_3 in CaCO_3 pri 1100°C . Kalcinatu smo dodali 0.3 ut % SiO_2 ter 100 ppm raztopine Mn acetata. Kalcinat smo mleli 16 ur v planetarnem mlinu. Zmletemu kalcinatu (povprečna velikost delcev $0.85 \mu\text{m}$ po Fisherju) smo dodali Al_2O_3 in ga dodatno homogenizirali. Posušeni prah smo stisnili v tablete $\varnothing 6 \text{ mm}$, višine 3 mm.

Vzorce smo segrevali s hitrostjo $10^\circ\text{C}/\text{min}$ do maksimalne temperature (od 1280 – 1380°C) in ohlajali s hitrostjo $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Vzorcem smo nanесли elektrode iz zlitine In-Ga in merili električno upornost pri 25°C ($U_{\text{mer}} < 1,5\text{V}$) in pri 175°C pri izmenični napetosti 220 V. Mikrostrukture spoli-ranih in jedkanih vzorcev smo preiskali z optičnim mikroskopom.

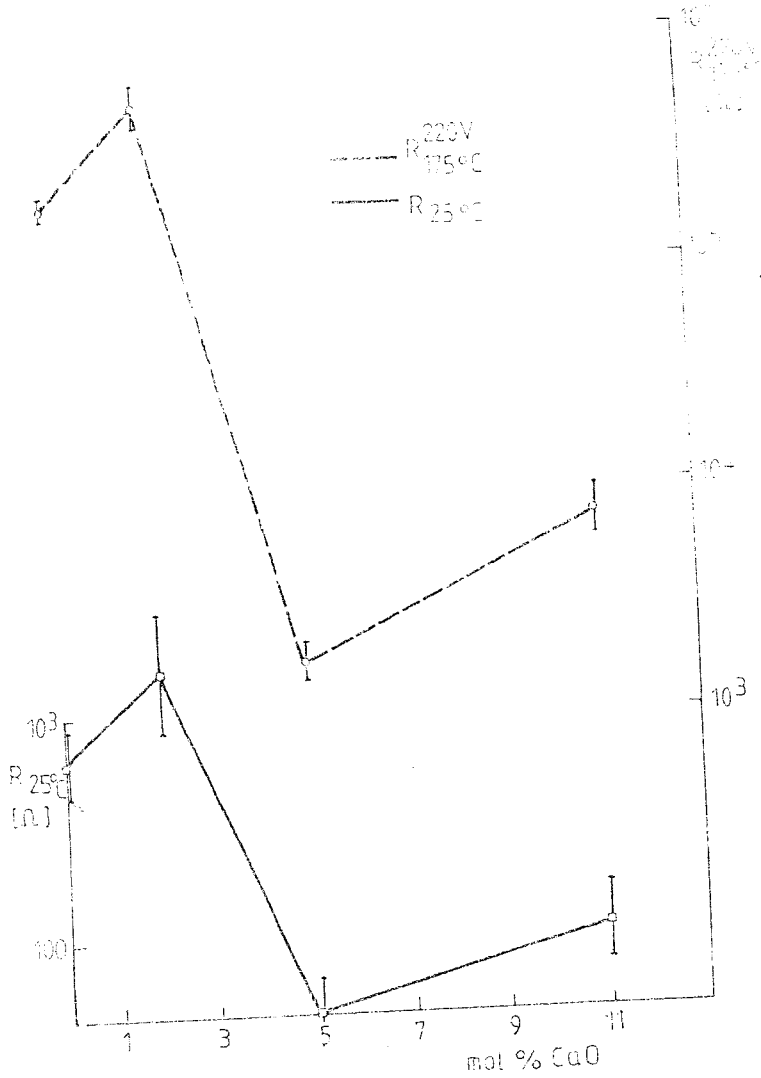
3. REZULTATI IN DISKUSIJA

Na sliki 1 je prikazan diagram, ki kaže odvisnost hladne in visokonapetostne upornosti od vsebnosti CaO. Električna upornost pri 25°C in visokonapetostna upornost pri 175°C z dodatkom 2 mol % CaO sprva narasteta, nato pa se ob večjem dodatku CaO močno zmanjšata. Mikrostrukturalna analiza vzorcev (sliki 2,3) kaže, da se povprečna zrnavost vzorcev z različno množino CaO razlikuje. S presekovno metodo smo ocenili povprečno velikost zrn vzorcev z 0 %, 2 % in 5 % CaO. Povprečna velikost zrn omenjenih vzorcev znaša 5 μm , 4 μm in 20 μm .

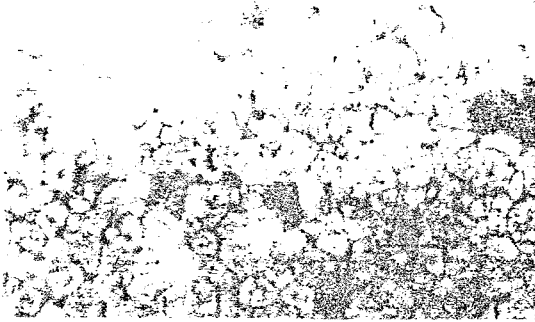
Močan padec hladne in visokonapetostne upornosti je najverjetneje posledica spremenjene mikrostrukture. Velika zrna, manjše število mej med zrn in tesen kontakt med zrnji znižajo upornost vzorca. Zelo verjetno je, da večja množina CaTiO_3 , ki se tvori med kalcinacijo in se med sintranjem vgrajuje v perovskit ter tvori trdno raztopino, pospeši proces rasti zrn.

Električne lastnosti polprevodne keramike so tesno povezane s sestavo tekoče faze, ki se nahaja med polprevodnimi zrnji. Vzorcem z 2 mol % CaO, ki so imeli majhno zrnavost in najvišjo visokonapetostno upornost, smo spreminjali sestavo tekoče faze z namenom, da znižamo hladno upornost in optimiziramo električne lastnosti. TiO_2 je najpomembnejši dodatek, ki povzroči nastanek tekoče faze med sintranjem polprevodne keramike. Poleg TiO_2 pa sta lahko kot nečistoči prisotna tudi SiO_2 in Al_2O_3 , ki zaradi nastanka silikatov in aluminatov znižata temperaturo nastanka tekoče faze in s tem tudi temperaturo, pri kateri rekrystalizira polprevodna keramika. Raziskave so pokazale, da ima sestava tekoče faze, zlasti vsebnost Al_2O_3 , bistven vpliv na mikrostrukturo in električne lastnosti.

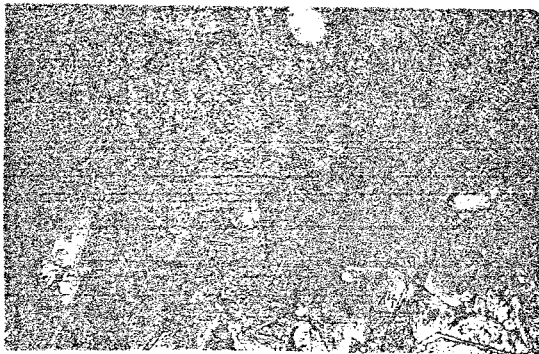
Slika 4 kaže odvisnost hladne in visokonapetostne upornosti od vsebnosti Al_2O_3 in temperature sintranja. Sprememba vsebnosti Al_2O_3 v tekoči fazi spremeni električne lastnosti. Hladna upornost, kakor tudi visokonapetostna upornost se zmanjšata, prav tako se zniža temperatura sintranja pod 1300°C. Sintranje pri 1280°C je dalo najboljše električne lastnosti kot kaže diagram na sliki 4. Mikrostruktura vzorca sintranega pri tej temperaturi je na sliki 5.



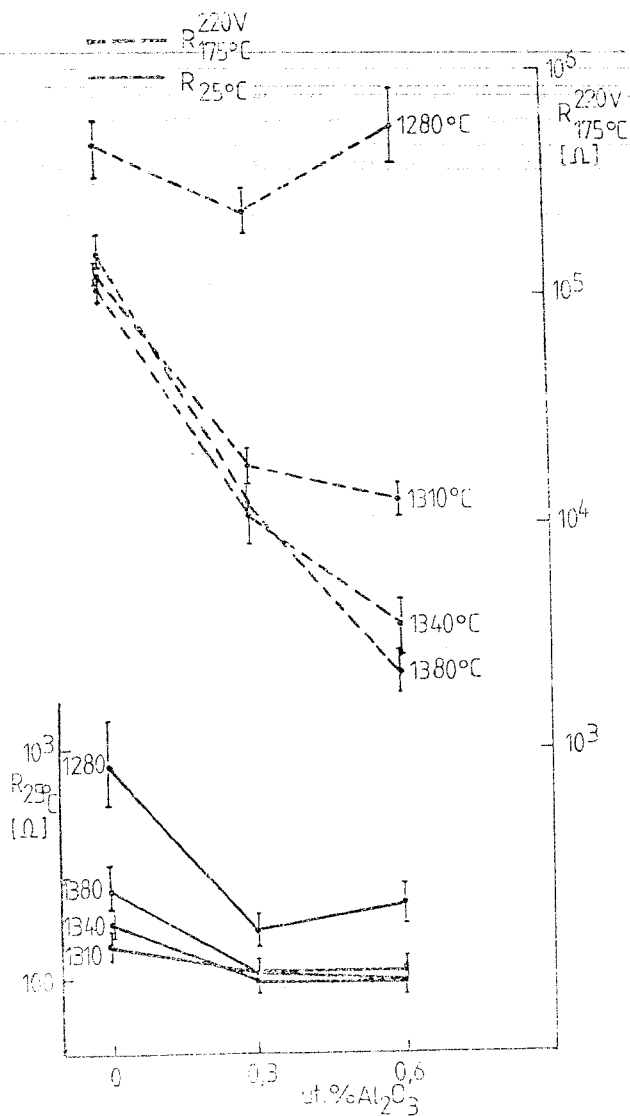
Slika 1: Odvisnost hladne in visokonapetostne upornosti od vsebnosti CaO.



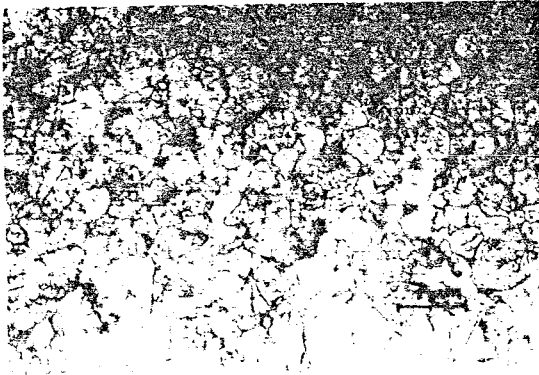
Slika 2: Mikrostruktura vzorca z 2 mol % CaO
($T_{\text{žganja}}=1360^{\circ}\text{C}$)



Slika 3: Mikrostruktura vzorca z 5 mol % CaO
($T_{\text{žganja}}=1360^{\circ}\text{C}$)



Slika 4: Odvisnost hladne in viskonapetostne upornosti od vsebnosti Al_2O_3 pri različnih temperaturah sintranja.



Slika 5: Mikrostruktura vzorca z dodatkom Al_2O_3 in 2 mol % CaO sintranega pri 1280°C

Dodatek Al_2O_3 zniža temperaturo sintranja in močno pospeši rast zrn, verjetno zaradi kemijske reakcije z BaTiO_3 v reaktivni talini.

4. SKLEPI

Rezultati kažejo, da dodatek CaO (2 mol %) zmanjša povprečno zrnavost polprevodnega BaTiO_3 in s tem poveča visokonapetostno kakor tudi hladno upornost. S spremembo sestave tekoče faze in ustrezno temperaturo sintranja je možno optimizirati električne lastnosti polprevodnega BaTiO_3 - ob nespremenjeni visokonapetostni upornosti znižati hladno upornost.

5. LITERATURA

1. H. Nemoto, I. Oda, J. Amer. Cer. Soc., 63 (7-8) 398 (1980)
2. M. Kuwabara, J. Amer. Cer. Soc., 64 (12) C-170 (1981)

Vertical text or markings along the right edge of the page, possibly a page number or header.