

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

VLIV DOPANTA IN ATMOSFERE NA MIKROSTRUKTURO IN ELEKTRIČNO
 PREVODNOST POLPREVODNEGA $BaTiO_3$

INFLUENCE OF DONOR ADDITIONS AND SINTERING ATMOSPHERE ON MICROSTRUCTURE
 AND ELECTRICAL RESISTIVITY OF SEMICONDUCTING $BaTiO_3$

POVZETEK - Proučevali smo vpliv koncentracije dopanta in parcialnega pritiska kisika v atmosferi med sintranjem na električno upornost in mikrostrukturo PTC uporov na osnovi polprevodnega $BaTiO_3$. Rezultati raziskav so pokazali, da je s sintranjem v atmosferi z nizkim parcialnim pritiskom kisika možno vyraditi večjo količino dopanta in zmanjšati električno hladno upornost PTC uporov. Z meritvami frekvenčnih karakteristik PTC uporov smo ugotovili, da se s termično obdelavo v zraku spreminja upornost meje med zni.

ABSTRACT - The influence of donor additions and oxygen partial pressure during the sintering on the electrical resistivity and microstructure of PTC ceramics was studied. Results showed that a lower oxygen pressure induces the incorporation of a higher amount of dopant into the $BaTiO_3$ lattice and hereby decreases the electrical resistivity. By measuring the frequency dependence of the electrical resistivity it was shown that a post sintering thermal treatment influences primarily the resistivity of grain boundary what leads to a higher temperature coefficient of electrical resistivity.

1. UVOD

Substitucija Ba ali Ti ionov z ioni z višjo valenco (+3 oz. +5 pri zamenjavi Ti ionov) povzroči polprevodnost $BaTiO_3$. Polprevodni BT z delno zamenjanimi ioni ima pozitiven temperaturni koeficient, to so t. i. PTC upori. Uporaba PTC uporov zajema široko področje (zagon enofaznih motorjev, temperaturna zaščita motorjev, grelci z avtoregulacijo ipd.)

Bistvene karakteristike PTC uporov so:

- visoka sprememba upornosti pri kritični temperaturi (v primerjavi s hladno upornostjo naraste upornost za 10^4-10^7)
- visok temperaturni koeficient upornosti (na tržišču so na splošno izdelki s temperaturnim koeficientom med 6%/K in 40%/K)
- široko območje specifične upornosti
- možnost spreminja nazivne temperature v tehnično zanimivem področju

(med -20°C do 300°C)

- sposobnost sprejemanja visokih tokovnih sunkov

Parametri, ki določajo najpomembnejše lastnosti PTC uporov in njihovo pripravo so v glavnem znani⁽¹⁻⁶⁾. Ena izmed pomembnih karakteristik PTC uporov je pozitivni temperaturni koeficient in njegova odvisnost od atmosfere sintranja, s katero lahko v veliki meri spremenimo koncentracijo akceptorjev na mejah zrn ter s tem temperaturni koeficient PTC uporov. Poleg tega se električna upornost spreminja z vsebnostjo dopanta. V večini primerov kažejo PTC upori minimum v električni upornosti pri določeni vsebnosti dopanta, ki znaša pri vzorcih sintranih v zraku cca 0,3 at.%.⁽¹⁾

V našem delu smo predvsem proučevali vpliv koncentracije dopanta in skupni vpliv koncentracije dopanta in parcialnega pritiska kisika na mikrostrukturo in temperaturno odvisnost električne upornosti PTC uporov. Z meritvami frekvenčnih odvisnosti upornosti smo skušali ugotoviti vpliv pogojev reoksidacije polprevodnega ET na tvorbo visokohmskega sloja na površini zrn, ki je odgovoren za PTC efekt v polprevodnem ET. Namen našega dela je bil tudi ugotoviti možnosti priprave uporov z visokim dodatkom dopanta.

2. EKSPERIMENTALNO DELO

Pripravili smo PTC upore s Curiejevo temperaturo 120°C iz BaTiO_3 z dodatkom Sb_2O_3 . Vzorce za poizkuse reoksidacije smo pripravili z dodatki, ki tvorijo med sintranjem tekočo fazo (2m% pribitka TiO_2 , 0,3 ut.% SiO_2). Mase smo pripravili s homogenizacijo suspenzije v diagonalnem mešalu, dopant smo dodali v obliki dodajalne mase. Iz posušene mase smo stisnili tablete enakih dimenzij (premer 6 mm, višina 3 mm). Stisnjene tablete smo sintrali v laboratorijski silitni peči, opremljeni s programatorjem (hitrost segrevanja je bila $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, čas sintranja pri 1340°C je bil 0,5 ure, hitrost ohlajanja je bila $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Poskuse sintranja smo izvedli v različnih atmosferah.

Na sintrane tablete smo mehansko nanесли elektrode iz zlitine In-Ca. Temperaturno odvisnost upornosti smo izmerili med programiranim segrevanjem vzorcev (hitrost segrevanja $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) z univerzalnim digitalnim merilnikom firme Keithley model 172 A.

Vzorco smo reoksidirali z žganjem na zraku pri različnih pogojih (hitrost segrevanja $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Po vsaki reoksidaciji smo vzorcem nanесли elektrode in izmerili frekvenčno odvisnost upornosti z impedančnim analizatorjem HP 4192 A v frekvenčnem območju od 5 Hz do 13 MHz.

Vzorco za mikrostrukturne preiskave smo pripravili z brušenjem in poliranjem ter termičnim jedkanjem. Površine poliranih vzorcev smo preiskali z vrstičnim elektronskim mikroskopom firme Leitz.

3. REZULTATI IN DISKUSIJA

Na sliki 1 je prikazana temperaturna odvisnost upornosti PTC uporov z dodatkom 0,31 at.% Sb_2O_3 v odvisnosti od parcialnega pritiska kisika v atmosferi med sintranjem. Povišanje vsebnosti kisika med sintranjem zviša temperaturni koeficient, medtem ko nizek parcialni pritisk kisika temperaturni koeficient električne upornosti bistveno zniža (pod 10%/K). Z zvišanjem vsebnosti kisika se hkrati spreminja hladna upornost - pri spremembi hladne upornosti za 10x se TK poveča za 3x.

Vpliv koncentracije dopanta na temperaturno karakteristiko PTC uporov sintranih v atmosferah z različno vsebnostjo kisika se vidi na sliki 2, medtem ko kaže slika 3 odvisnost hladne upornosti od koncentracije dopanta. Za to vrsto odvisnosti je značilen minimum električne upornosti v odvisnosti od vsebnosti dopanta ⁽²⁾. Iz slike 3 se vidi, da se minimum električne upornosti v odvisnosti od koncentracije dopanta z manjšo vsebnostjo kisika v atmosferi med sintranjem razširi in pomakne proti višjim koncentracijam.

Vzorci z različnimi koncentracijami dopanta (do 1 at.%) smo pripravili s sintranjem pri različnih parcialnih pritiskih kisika in jim izmerili hladno upornost. V tabeli 1 so navedene najvišje koncentracije, pri katerih so postali vzorci še prevodni v odvisnosti od parcialnega pritiska kisika v atmosferi med sintranjem. Kot kažejo rezultati, se koncentracijska meja prevodnosti znižuje z višanjem parcialnega pritiska kisika.

Tabela 1: Koncentracijska meja prevodnosti PTC uporov, pripravljenih v atmosferah z različnim parcialnim pritiskom kisika.

Atmosfera	Meja prevodnosti (at.%)
0,1% kisika	0,5
zrak	0,35
kisik	0,32

Za vzorce z dodatkom dopanta, ki je višji kot je koncentracijska meja označena v tabeli 1, je značilna drobnozrnata mikrostruktura, kot kaže slika 4. Vzorci z nižjo koncentracijo dopanta imajo grobozrnato mikrostrukturo, podobno kot je na sliki 5.

Običajno se sintra PTC material v zraku. V primeru ko sintramo vzorce pri nizkem parcialnem pritisku kisika sicer lahko vgradimo večjo množino dopanta, kar zniža hladno upornost, po drugi strani pa je anomalija upornosti zaradi nizkega tlaka kisika med sintranjem premajhna. S sintranjem vzorcev v atmosferi z nizkim parcialnim pritiskom kisika ter naknadno reoksidacijo smo poizkusili optimizirati lastnosti PTC materialov. Rezultati so prikazani v tabeli 2.

Tabela 2: Hladna upornost (pri 50 Hz in 13 MHz) in TK PTC uporov v odvisnosti od pogojev reoksidacije (t.j. temperature in hitrosti ohlajanja) in koncentracije dopanta (vzorci sintrani v atmosferi z 0,02 % kisika)

at.% Sb ₂ O ₃	Pogoji reoksidacije (temp. sintranja-hitrost ohlajanja)								
	1200°C-5°C/min			1200°C-2°C/min			1250°C-5°C/min		
	R(50Hz) (ohm)	R(13MHz) (ohm)	TK R(50Hz) (%/K)	R(50Hz) (ohm)	R(13MHz) (ohm)	TK (%/K)	R(50Hz) (ohm)	R(13MHz) (ohm)	TK (%/K)
0,36	28,5	7,1	7,5	39	7,9	6,8	50	7,5	7,0
0,4	55,4	13,7	7,3	91	16,1	7,3	150	13,9	9,5
0,8	31,4	4,9	5,8	36	5,8	5,4	50	5,8	7,0
1,0	90,8	6,5	6,2	95	7,7	6,1	98	7,5	6,8

Slika 6 kaže frekvenčno odvisnost upornosti PTC uporov pod Curiejevo temperaturo, pri sobni temperaturi.

Frekvenčna odvisnost upornosti v PTC materialu je zelo podobna karakteristikam ostalih polprevodnih polikristalinih materialov. Pri Ni-Zr feritih so npr. določevali nehomogenost v električni upornosti z merjenjem frekvenčne odvisnosti upornosti⁽⁷⁾. Na splošno velja, da pri visoki frekvenci prevlada upor visokohmske meje med zmi. V tabeli 2 so zbrani rezultati meritev vzorcev reoksidiranih pri različnih pogojih. Iz rezultatov je razvidno, da se po reoksidaciji pri 1250°C poveča upornost meje med zmi, to kaže zvišanje upornosti pri 50Hz (R_{50Hz}), kar je posledica reoksidacije. Upornost notranjosti zrna (to kaže R_{13MHz}) ostane neizpremenjena. Zaradi spremembe upornosti meje se spremeni temperaturni koeficient električne upornosti in hladna upornost vzorcev.

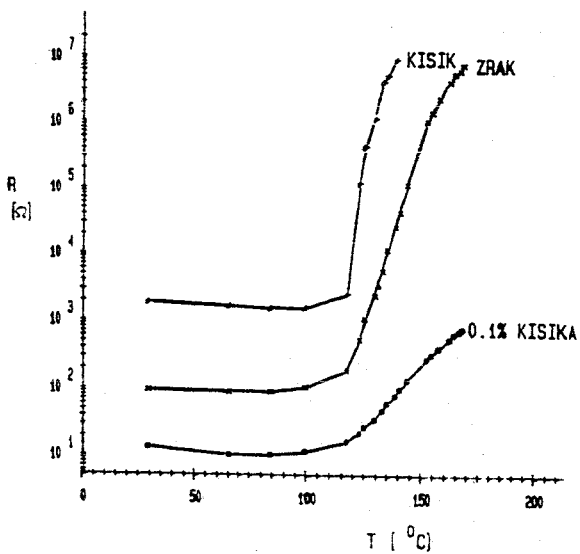
4. SKLEPI

1. Parcialni pritisk kisika med sintranjem ima bistven vpliv na vgrajevanje dopanta v polprevodnem ET in s tem na mikrostrukturo in električno upornost PTC uporov. Nizek parcialni pritisk kisika omogoča vgraditev večje količine dopanta, s tem se minimum električne upornosti v odvisnosti od koncentracije dopanta razširi in premakne proti višjim koncentracijam.
2. PTC upore z visoko koncentracijo dopanta (do 1 at.%) je možno pripraviti na naslednji način:

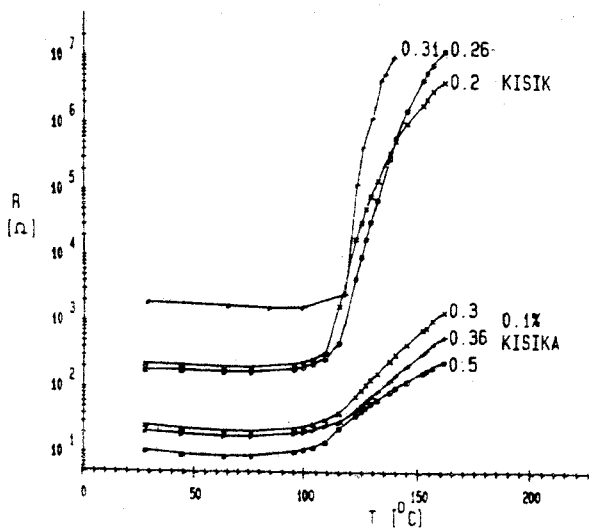
- s sintranjem pri nizkem parcialnem pritisku kisika
- in z naknadno termično obdelavo v zraku

5. LITERATURA

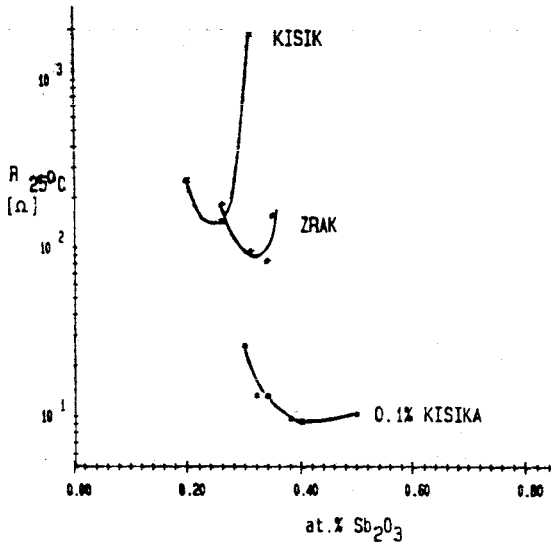
1. O. Saburi, J. Phys. Soc. Jpn., 14 (9) 1159 (1959)
2. O. Saburi, K. Wakino, IEEE Trans. Component Parts (CP-10) 53 (1963)
3. J. B. Mac Chesney, J. F. Potter, J. Am. Cer. Soc., 48 (2) 81 (1965)
4. H. Ueoka, M. Yodogawa, IEEE Trans. Manufact. Technol. MFT-3 (2) 77 (1974)
5. S. M. Marcus et al., IEEE Trans. Manufact. Technol. (MFT-16) 81 (1978)
6. B. M. Kulwicki, Advances in Ceramics, vol. 1, ed. L. M. Levinson, 1981
7. C. G. Koops, Phys. Rev., 83 (1) 121 (1951)
8. W. T. Peria, W. R. Bratschun, R. D. Fenity, J. Am. Cer. Soc., 44 (5) 249 (1961)



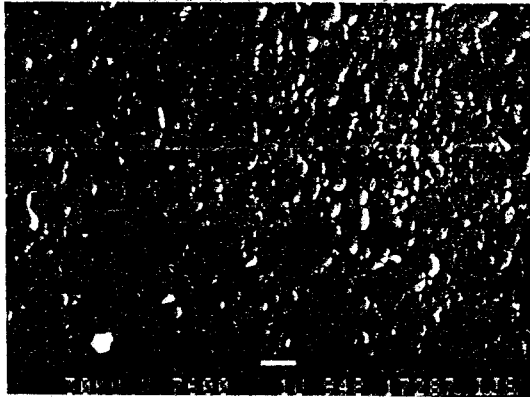
Slika 1: Vpliv parcialnega pritiska kisika na temperaturno odvisnost električne upornosti PTC uporov z 0.31 at.% Sb_2O_3



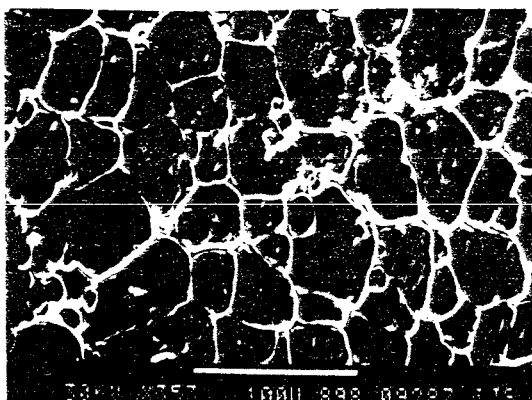
Slika 2: Vpliv koncentracije dopanta in parcialnega pritiska kisika na temperaturno odvisnost upornosti PTC uporov



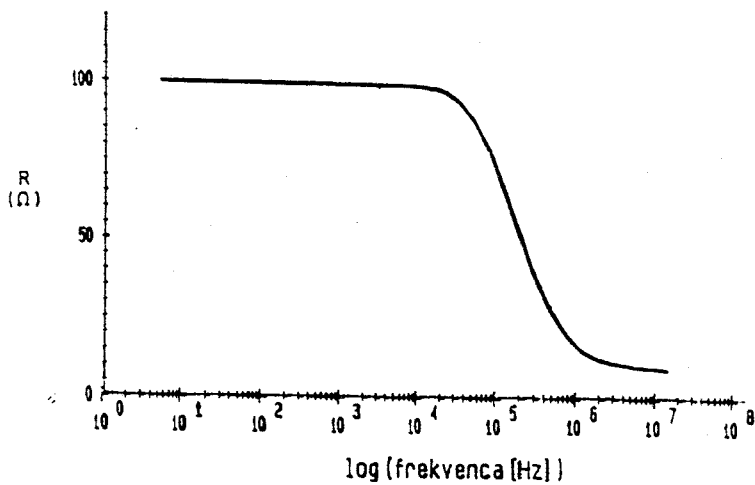
Slika 3: Odvisnost hladne upornosti od koncentracije dopanta in parcialnega pritiska kisika



Slika 4: SEM posnetek polirane, termično jedkane površine PTC upora z 0,6 at.% Sb_2O_3 , sintrano v zraku



Slika 5: SEM posnetek površine PTC upora z 0,31at.% Sb_2O_3



Slika 6: Frekvenčna odvisnost upornosti PTC upora pri 25°C od 50 Hz do 13 MHz