

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЗАГОТОВОК ТЕРМОРЕЗИСТОРОВ С РАБОЧЕЙ ЧАСТОТОЙ 0,02 – 50 ГГц

А.А. Прядка

ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл.

В работе исследовались характеристики терморезисторов, полученных различными методами. Разработаны технологии получения термисторов с различными характеристиками. Изучены параметры термисторов, выявлены зависимости их свойств от технологии изготовления.

The characteristics of thermoresistors obtained by various methods were studied. Technologies for obtaining thermistors with different characteristics have been developed. The parameters of thermistors and the dependencies of their properties on the manufacturing technology are studied.

Ключевые слова: терморезисторы, технология, методы

Введение

Термисторы - это термометры сопротивления, выполненные на основе смешанных оксидов переходных металлов. Два основных типа термисторов – NTC (с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления) и PTC (с положительным коэффициентом). Наиболее распространенный тип – NTC. PTC термисторы используются только в очень узких диапазонах температур, в несколько градусов, в основном в системах сигнализации и контроля.

Большинство термисторов – керамические полупроводники, изготовленные из гранулированных оксидов и нитридов металлов путем формирования сложной многофазной структуры с последующим спеканием (синтерация) на воздухе при 1100-1300°C. Сложные двойные и тройные структуры оксидов переходных металлов, такие как $(AB)_3O_4$, $(ABC)_3O_4$ лежат в основе термисторов. Распространенной формулой является $(Ni_{0.2}Mn_{0.8})_3O_4$. Наиболее стабильными термисторами при температурах ниже 250°C являются термисторы на основе смешанных оксидов магния и никеля или магния, никеля и кобальта, имеющие отрицательный ТКС. Удельная проводимость термистора (при 25°C) зависит от химического состава и степени окисления. Дополнительное управление проводимостью осуществляется добавлением очень малых концентраций таких металлов, как Li и Na.

Механизм электропроводности оксидных полупроводников

Наиболее распространенными кристаллическими решетками являются структуры типа шпинели и типа NaCl, которые нашли применение для создания оксидных терморезисторов и ферритов. Название "шпинель" произошло от названия минерала "благородная шпинель" – $MgAl_2O_4$. Общую

формулу шпинелей принято записывать в виде XY_2Z_4 , где X – чаще двухвалентный металл; Y – трехвалентный металл; Z – анион (O_2^- , F^- , S_2^- , Cl^-). Чаще других применяются оксидные шпинели. Кристаллическая решетка оксидной шпинели представляет собой плотноупакованную структуру анионов. Из кристаллографии известно, что в плотноупакованной решетке различают два типа пустот: тетраэдрические и октаэдрические. Тетраэдрические поры окружены четырьмя атомами, а октаэдрические – шестью шарми-атомами.

Элементарная ячейка шпинели состоит из восьми формульных единиц XY_2O_4 (рис.1).

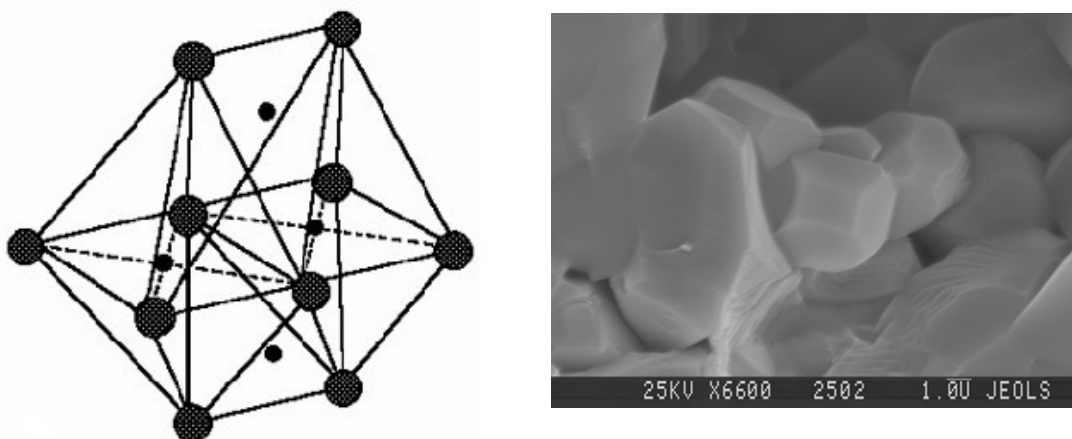


Рис.1. Структура шпинели XY_2O_4 и фотография шпинели, полученная при помощи электронно-растрового микроскопа, увеличение $6600\times$

В состав ячейки входят 32 кислородных иона, 64 тетра-поры и 32 окта-поры (всего 96 пор). Из 64 тетра-позиций занята только 1/8 часть, а из 32 окта-пор занята половина. Следует отметить, что октаэдры контактируют друг с другом, а заполненные тетраэдры не контактируют между собой.

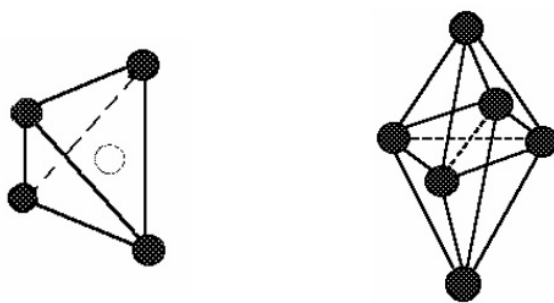


Рис.2. Тетраэдрическая и октаэдрическая пора

Внедрение катионов в идеальную кислородную решетку приводит к искажениям: тетраэдр увеличивается, но остается правильным, а октаэдр уменьшается с небольшими искажениями. Расстояние между окта-порами меньше, чем расстояние между тетра-порами и окта- и тетра-позициями. Таким образом возникает т.н. «дырочная» проводимость. [1]

Тройные системы оксидов

О тройных диаграммах состояния оксидных компонентов в литературе имеются весьма скудные сведения. Наиболее важные исследования проведены школой Шефтеля И.Т. [2] Подробное их обсуждение не входит в задачу изучаемого курса. Поэтому мы здесь рассмотрим только принцип построения этих диаграмм и некоторые основные вопросы формирования структуры и свойств. На рис. 3 показана развернутая четверная диаграмма состояния $\text{CuO} - \text{MnO} - \text{CoO} - \text{NiO}$. На диаграмме равновесия пунктирными линиями показано расположение кубических шпинелей (стехиометрических), а заштрихованной областью указаны концентрации составов однофазных твердых растворов на базе кубических шпинелей. К однофазным областям примыкают двухфазные (их границы на рис.3 не указаны), где преобладающими фазами являются также шпинели. В составах, непосредственно примыкающих к вершинам, превалируют структуры соответствующего окисла металла, а точнее твердого раствора на его основе. Важно отметить, что в безмарганцевых композициях (например, $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{CuO}$) образующиеся шпинели легко диссоциируют на воздухе. В связи с этим такие системы в эксплуатации показывают пониженную стабильность электрических параметров.

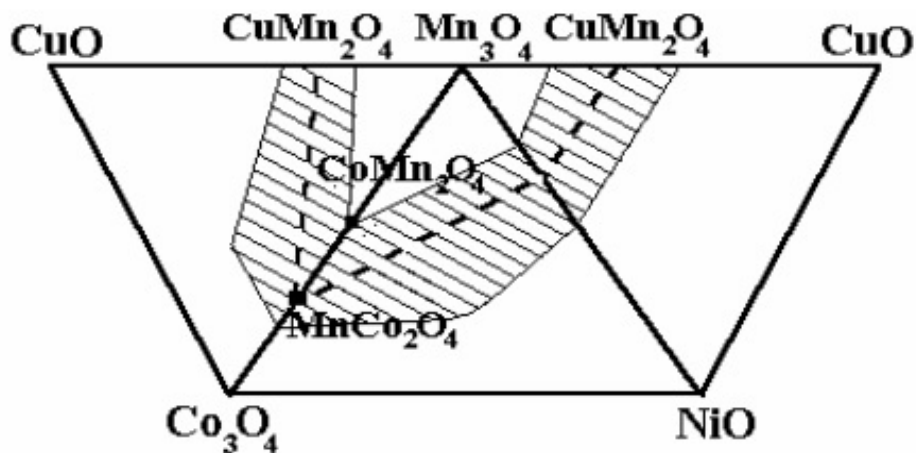


Рис.3. Диаграмма состояния в системе тройных марганцевых оксидов

Для характеристики электрических свойств тройных оксидных систем в концентрационном треугольнике строится семейство линий $\sigma_{20} = \text{const}$,

$\Delta E = \text{const}$ и $A = \text{const}$. Такие зависимости для систем $\text{MnO} - \text{CoO} - \text{CuO} - \text{O}_2$, $\text{MnO} - \text{NiO} - \text{CoO} - \text{O}_2$ и $\text{MnO} - \text{NiO} - \text{CuO} - \text{O}_2$ достаточно хорошо изучены и построены (рис.4).

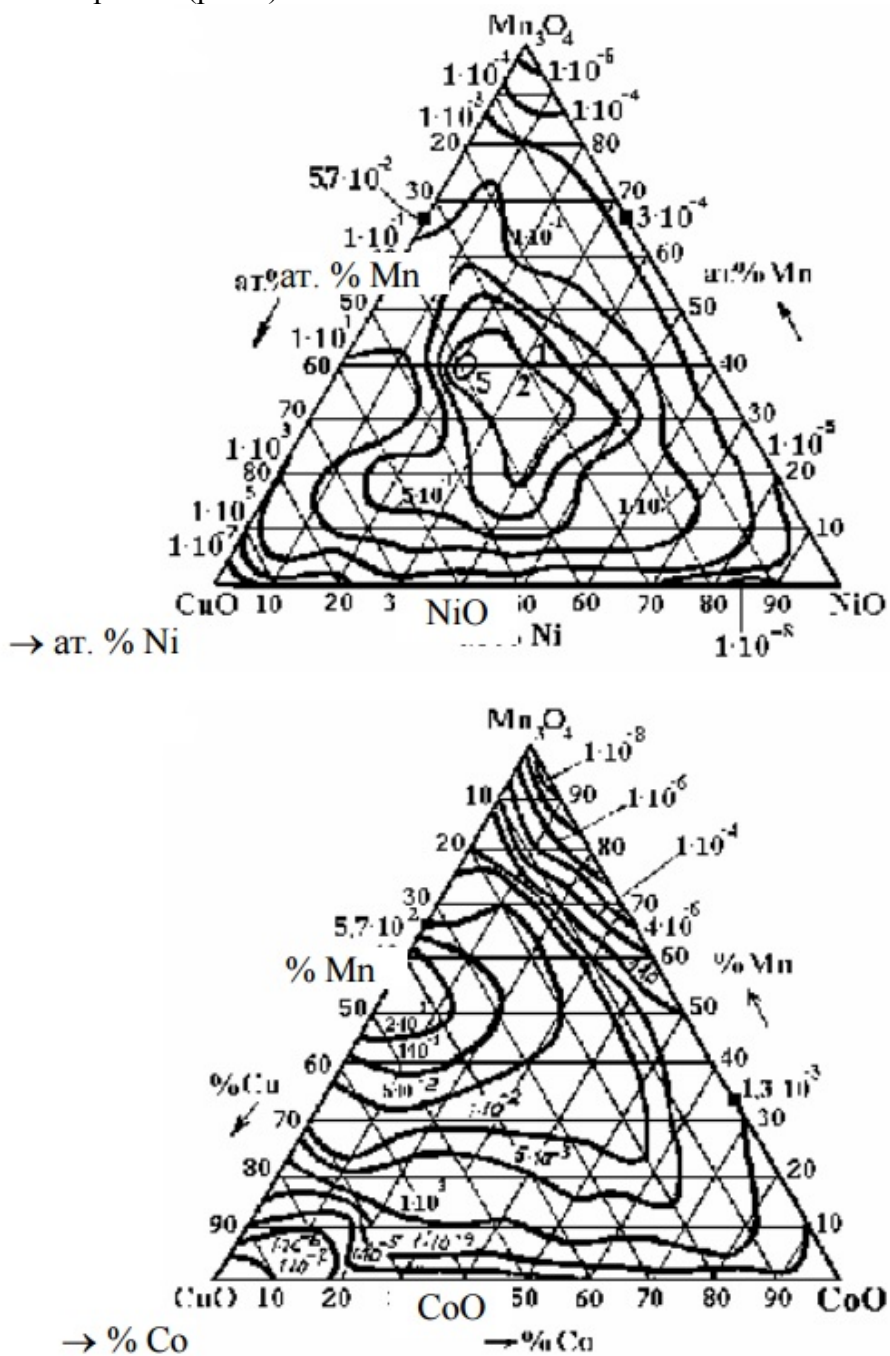


Рис.4. Электропроводность тройных оксидных систем

Необходимо заметить, что свойства, показанные на рис. 4, могут меняться в зависимости от вида термообработки. Важным для практики качеством систем $\text{MnO} - \text{NiO} - \text{CoO} - \text{O}_2$ и $\text{MnO} - \text{CoO} - \text{CuO} - \text{O}_2$ является малая чувствительность их электрических характеристик к катионному составу. Особенно заметно это свойство проявляется в центральной части концентрационного треугольника, где основную роль играет шпинельная структура переменного состава. Более высокая чувствительность к составу $\text{MnO} - \text{NiO} - \text{CuO}$ -композиций объясняется тем, что здесь однофазная шпинельная область смещена к вершине концентрационного треугольника. Поэтому ее влияние на электрические характеристики сплавов, расположенных в центральной части концентрационного треугольника, сказывается в меньшей степени. Электропроводность в тройных марганцевых полупроводниках так же, как и в двойных системах, определяется наличием разновалентных катионов марганца в октаэдрических положениях. Если учесть, что Cu^{2+} и Ni^{2+} заменяют в октаэдрах Mn^{3+} , то для сохранения электронейтральности должна возрасти концентрация Mn^{4+} . Увеличение количества разновалентных катионов марганца приведет к понижению сопротивления. Необходимо указать на одну интересную особенность марганцевых оксидных полупроводников.

При концентрации марганца 30 % ат. линия $A = \text{const}$ располагается практически параллельно стороне треугольника, противоположной "марганцевому" углу. При изменении содержания марганца A может изменяться на 3...5 порядков. Максимальное значение коэффициента A наблюдается в области, где структура шпинели является единственной фазой, т.е. там, где количество разновалентных катионов марганца в октаэдрических позициях должно быть наибольшим [3].

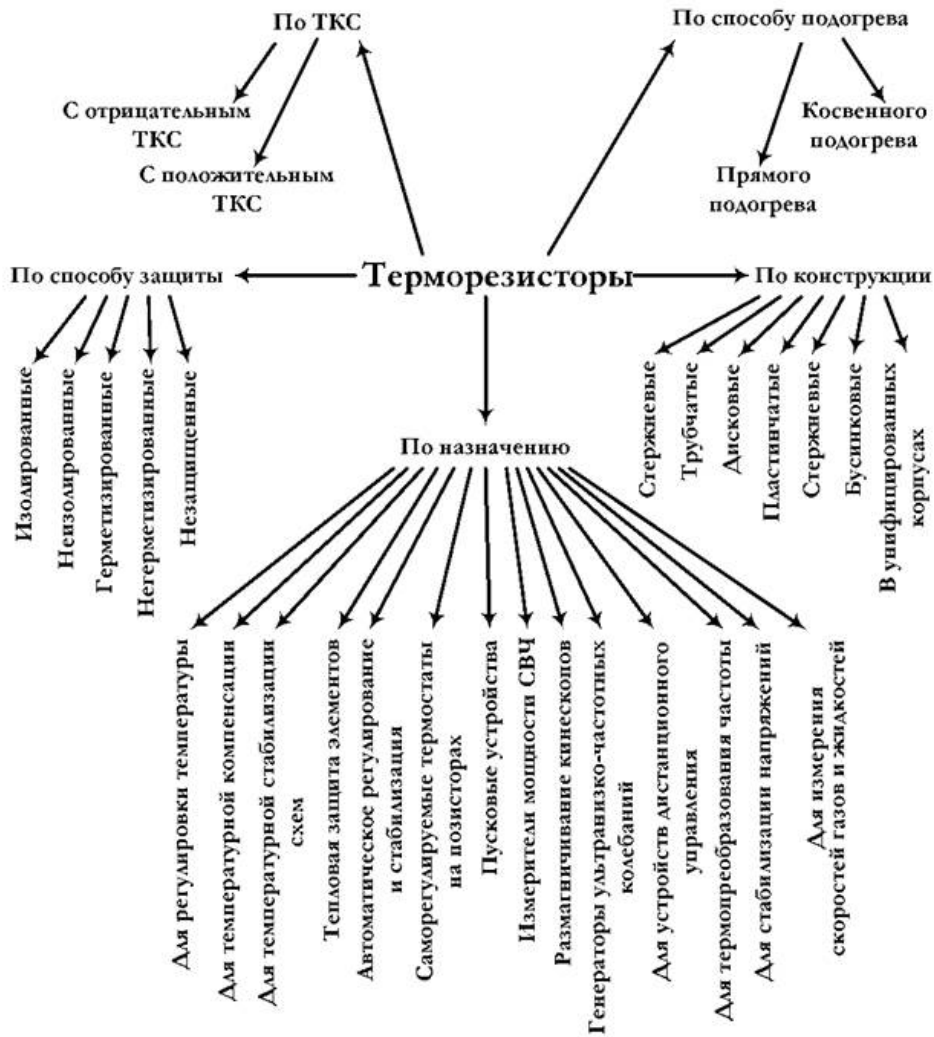


Рис.5. Классификация термисторов

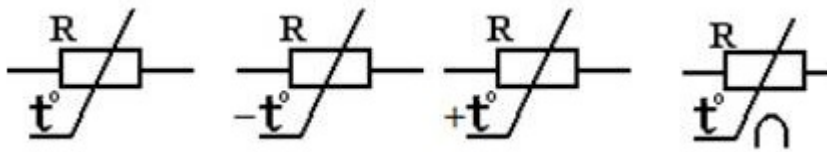


Рис.6. условное обозначение терморезистора

Терморезисторы – достаточно простые полупроводниковые приборы. Простота их устройства с ярко выраженной нелинейной температурной зависимостью электросопротивления послужили причиной широкого применения оксидных ТР в электронике, автоматике, телемеханике, электротехни-

ке, приборостроении, телефонии и телеграфии. Термисторы используются для контроля и регулирования температуры в противопожарных сигнализациях, в схемах температурной компенсации, для измерения мощности СВЧ, при измерении вакуума, скоростей движения жидкостей и газов, теплопроводности, для топографирования температурных полей и регистрации жесткого излучения и т.д. Оксидные терморезисторы имеют малые габариты, а значит, малую тепловую инерцию. Термисторные преобразователи являются традиционным средством для измерения мощности на высоких и сверхвысоких частотах. Частотный диапазон их применения простирается от десятков мегагерц до десятков гигагерц. Измерение мощности СВЧ с помощью термисторных преобразователей производится методом замещения поглощенной в термисторе мощности высокочастотных электромагнитных колебаний мощностью постоянного тока. Этим обеспечивается прослеживаемость единицы мощности СВЧ к эталонам основных физических величин - напряжения и сопротивления на постоянном токе. [3]

По этой причине термисторные преобразователи лежат в основе практически всех национальных эталонов мощности СВЧ ведущих зарубежных стран. [4] Еще одной характерной чертой термисторных преобразователей, обусловившей их применение для высокоточных измерений мощности СВЧ, является их высокая временная стабильность. Поэтому, несмотря на то, что для применения в составе рабочих ваттметров СВЧ сейчас наиболее широко используются термоэлектрические или диодные преобразователи, рабочие эталоны и эталоны-переносчики для международных сличений изготавливаются на основе термисторных преобразователей. Во многих странах при создании национальных эталонов мощности СВЧ в коаксиальных трактах 7/3,04 мм используется термисторный преобразователь 8481А производства Agilent, выпускаемый уже несколько десятков лет. До недавнего времени термисторы использовались для создания первичных преобразователей мощности в коаксиалах только для частот не выше 18 ГГц. На более высоких частотах (до 95 ГГц) термисторы применялись для создания приемных преобразователей мощности только в волноводах. Это объясняется высокочастотными свойствами промышленно выпускавшихся термисторов, не позволяющими обеспечить удовлетворительное согласование приемных преобразователей с СВЧ трактом. Однако потребность в расширении частотного диапазона национальных эталонов мощности СВЧ в малогабаритных коаксиальных трактах предопределило поиски способов создания термисторных преобразователей для более высоких частот. Так, в основе национального эталона мощности СВЧ США в коаксиале 2,4/1,02 мм, хранимого в NIST, лежит специально разработанный термисторный преобразователь, работающий до 50 ГГц. Компания TEGAM, специализирующаяся на производстве эталонных средств измерений, объявила о выпуске нового терми-

сторного преобразователя мощности СВЧ в коаксиальном тракте с диапазоном частот до 50 ГГц. [5]

В Российской Федерации в настоящее время высокочастотные термисторы не производятся. В СССР выпускались несколько типов термисторов для применения в преобразователях мощности, но верхняя частота серийно выпускавшихся коаксиальных термисторных преобразователей не превышала 12 ГГц. Технология производства высокочастотных термисторов в РФ была утрачена. Это обстоятельство затрудняет совершенствование существующих государственных первичных, вторичных и рабочих эталонов мощности СВЧ, сдерживает разработку рабочих эталонов мощности СВЧ проходного типа (калибраторов мощности) нового поколения.

Это обуславливает высокую актуальность проводимой работы. Целью работы является разработка методов изготовления термисторов с погонным сопротивлением 1.6-1.8кОм/мм и рабочей частотой 0,02-50ГГц.

В ходе работы исследованы различные методики получения и смешивания оксидных компонентов термисторов, а также проведено сравнение характеристик термисторов, полученных при различных способах смешивания, режимах отжига, закалки на структуру термисторов, сопротивление и другие электрические характеристики термисторов.

Существуют механические, физико-химические и химические методы получения порошков и оксидных смесей. Для получения стержневых термисторов применимы механический и химический метод смешивания.

Метод механического смешивания

Механическое смешивание оксидов является наиболее простым методом изготовления оксидной смеси. В экспериментах использовались измельчённые до 30-40 мкм оксиды. Смешивание и измельчение производится с помощью шаровой мельницы в водной среде. Просеивание материала ведется на вибростенде.

На рис.7 показана зависимость сопротивления термисторов от концентрации марганца. Ход кривой на рис.7 демонстрирует пропорциональную зависимость сопротивлений от количества марганца.



Рис.7. Зависимость сопротивления от количества марганца при прямом смешивании оксидов

Внешняя поверхность термистора (рис.8) является неоднородной, что может являться причиной хрупкости полученных заготовок.

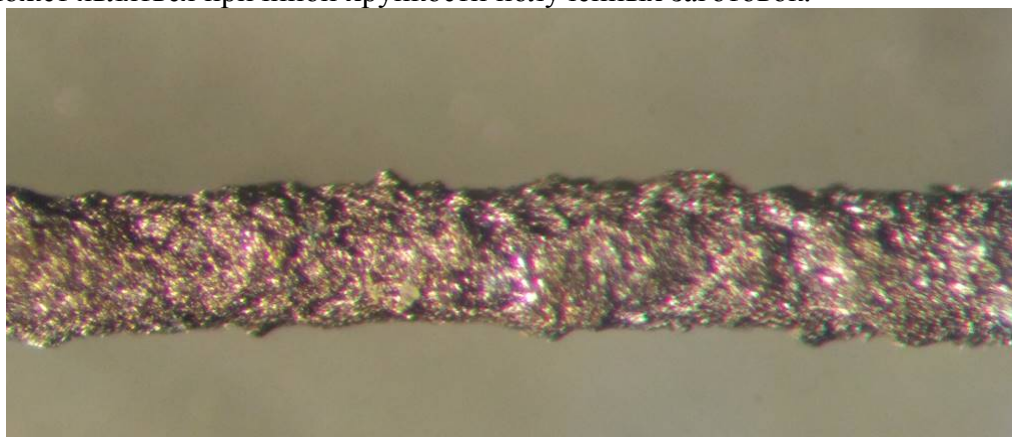


Рис.8. Внешняя поверхность термистора, изготовленного по технологии прямого смешивания. Отражённый свет, увеличение $180\times$

Анализ структуры термисторов на сканирующем микроскопе показал неоднородность микроструктуры, что может быть причиной неоднородности сопротивления.

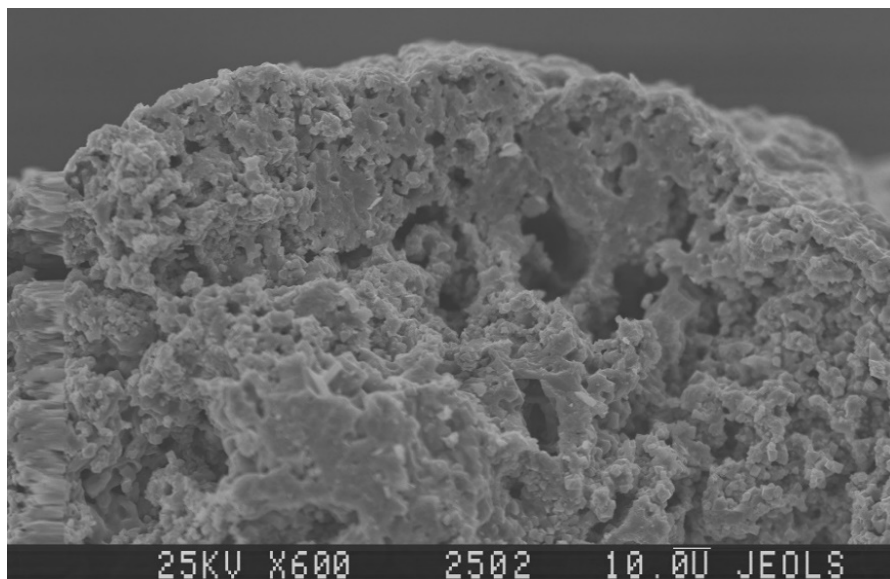


Рис.9. Микроструктура термистора, полученного методом прямого смешивания. Сканирующий электронный микроскоп, увеличение 600^x

Метод прямого смешивания является наименее трудоемким. Однако, термисторы, полученные данным методом, имеют неоднородную структуру, а также их сопротивление неоднородно по длине заготовки терморезистора. В связи с этим, термисторы, полученные данным методом, имеют различающиеся сопротивление, что ограничивает применение таких изделий.

Исходя из этого, необходим метод, обеспечивающий тесное смешивание компонентов и позволяющий получить более однородную структуру. Из существующих методов наиболее применимыми являются химические методы смешивания.

Метод совместного осаждения

Суть данного метода заключается в осаждении гидроксидов марганца, кобальта и меди из раствора их солей при помощи раствора гидроксида натрия. При этом формируется желеобразный осадок гидроксидов, который отделяется вакуумным фильтрованием.

Сопротивление термисторов, изготовленных методом совместного осаждения гидроксидов меньше, чем в термисторах, полученных методом прямого смешивания. Предположительно, на сопротивление влияет примесь хлорида натрия, выступающая в роли соли-плавителя.

Внешняя поверхность термистора однородная, спечённая (рис.10).

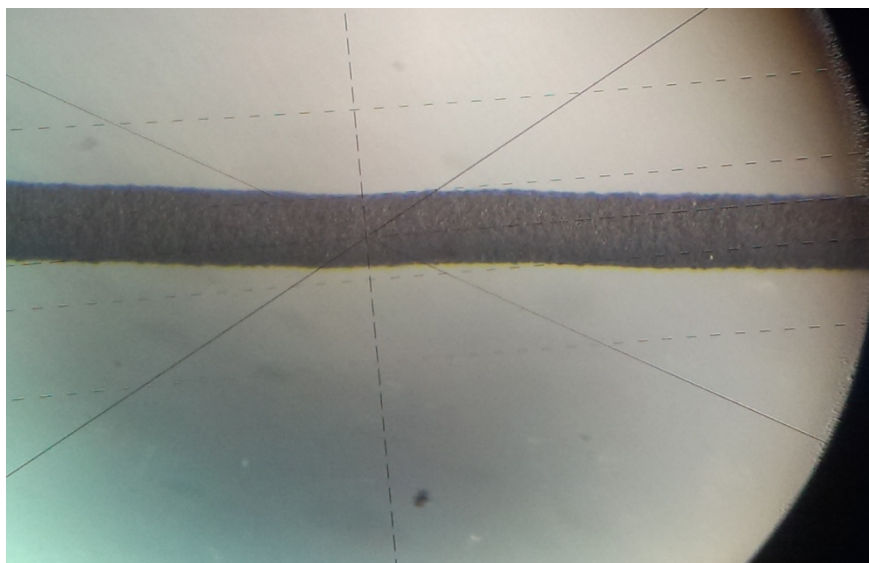


Рис.10. Внешняя поверхность термистора, изготовленного по технологии совместного осаждения. Отражённый свет, увеличение 80^{\times}

Анализ структуры термисторов на сканирующем микроскопе показал перспективность использования метода совместного осаждения гидроксидов, т.к. микроструктура термисторов более однородна. Результатом чего повышается проводимость термисторов по сравнению с таковыми, изготовленными методом механического смешивания.

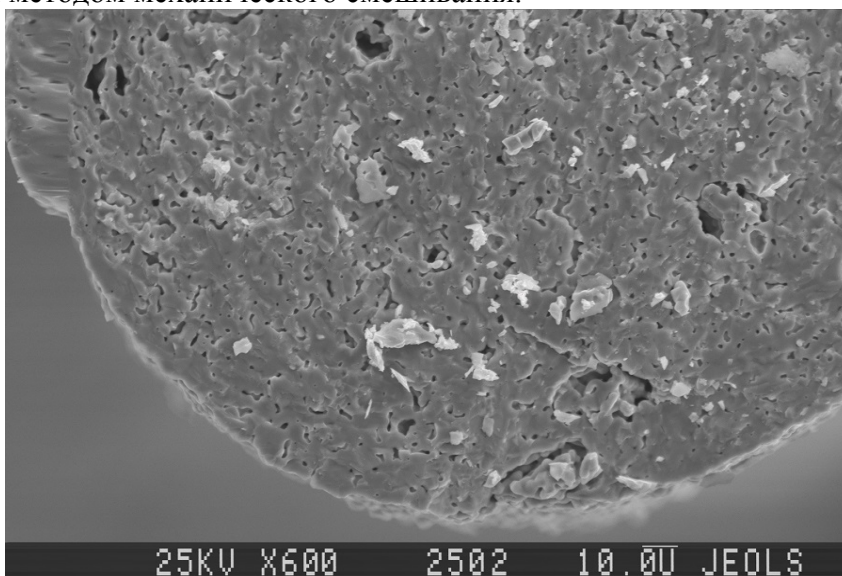


Рис.11. Микроструктура термистора, полученного методом совместного осаждения. Сканирующий электронный микроскоп, увеличение 600^{\times}

Таким образом, метод совместного осаждения позволяет добиться смешивания компонентов на субатомном уровне. Такое смешивание обеспечивает однородную структуру и постоянное сопротивление по длине нити-заготовки терморезистора. Вместе с тем данный метод трудоёмок и не обеспечивает должной повторяемости сопротивления термисторов от партии к партии. Это связано с трудностью контроля микропримесей солей щелочных металлов в составе смеси и большим количеством операций, необходимых для получения такой смеси.

Также, данный метод не позволяет в достаточной степени контролировать усадку термисторов – толщина конечной заготовки существенно зависит от времени и температуры окончательной сушки порошка оксидов.

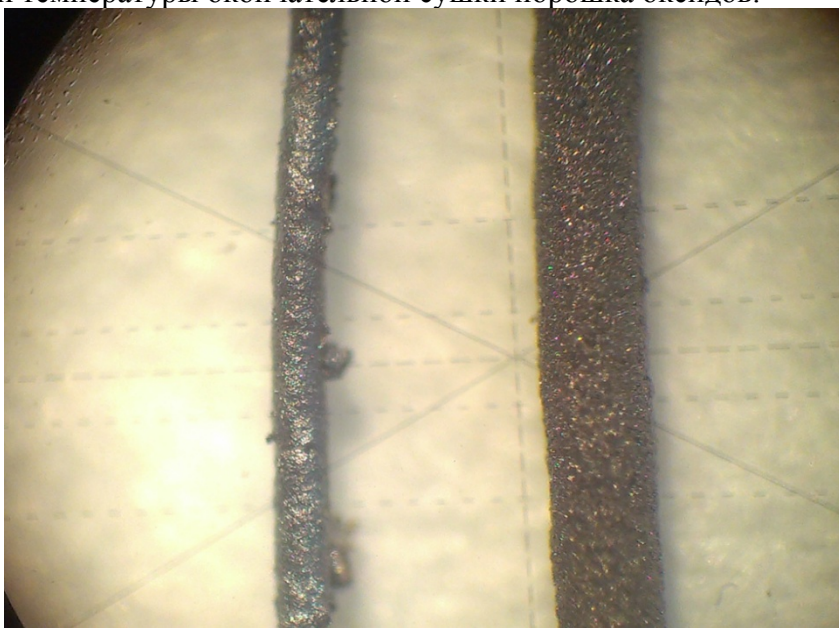


Рис 12. Заготовки термисторов, полученные с помощью одной и той же фильеры. Слева – методом совместного осаждения, справа – смешиванием оксидов

Таким образом, необходим метод, обеспечивающий субатомное смешивание компонентов, но менее трудоёмкий и позволяющий получить максимально чистую оксидную смесь.

Метод разложения нитратов

На следующем этапе работы исследовалась смесь оксидов, полученная методом разложения нитратов. Смесь оксидов получали в результате термического разложения смеси нитратов марганца, кобальта и меди. При этом вещества плавятся в собственной кристаллизационной воде, что обеспечива-

ет их смешивание. Ход кривой зависимости сопротивления от концентрации марганца показан на рис.13.



Рис.13. Зависимость сопротивления от количества марганца
Поверхность заготовки термистора однородная (рис.14)

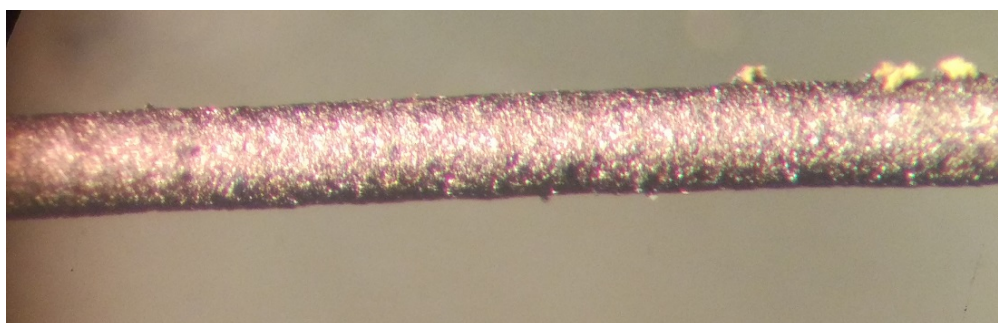


Рис.14. Внешняя поверхность термистора, изготовленного по технологии разложения нитратов. Отражённый свет, увеличение $180\times$

Микроструктура термисторов зависит от температуры спекания. При более высоких температурах микроструктура рабочего тела терморезисторов спечённая (рис.15). При более низких температурах спекания микроструктура более пористая (рис.16).

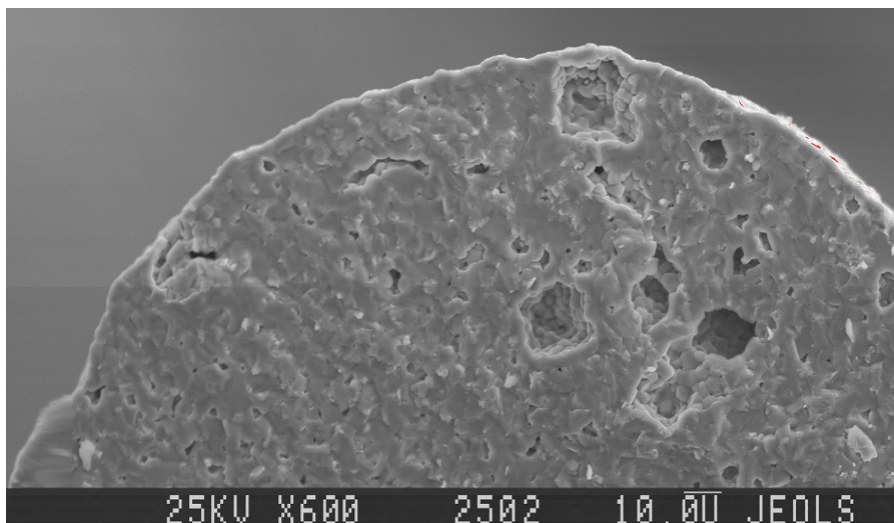


Рис.15. Микроструктура термистора, полученного методом разложения нитратов. Сканирующий электронный микроскоп, увеличение 600^{\times}

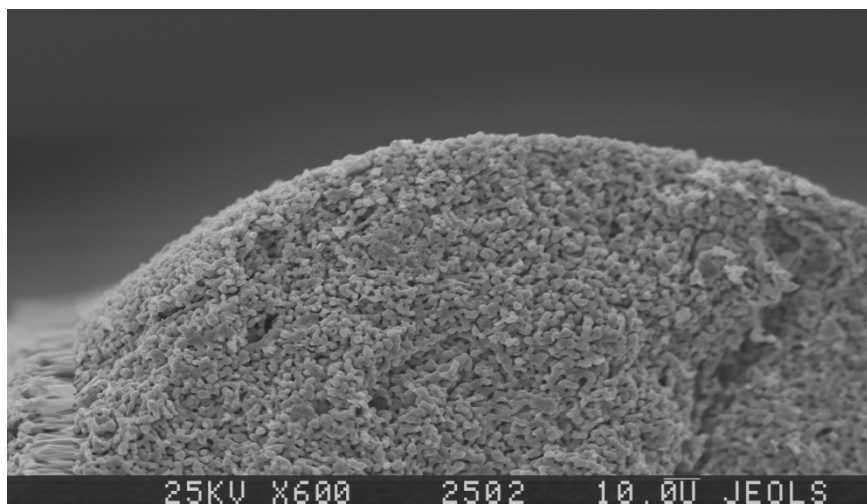


Рис.16. Микроструктура термистора, полученного методом разложения нитратов. Сканирующий электронный микроскоп, увеличение 600^{\times}

В данном эксперименте впервые получена повторяемость сопротивлений в пределах 0,1 кОм для нитей длиной 5-6 см.

Таким образом, метод разложения нитратов позволяет получать термисторы с высокой повторяемостью сопротивлений, однородной поверхностью и структурой. Данный метод отвечает предъявляемым к нему требованиям и может использоваться в производстве терморезисторов.

Исследование влияния технологических параметров на свойства термисторов

В ходе работы выявлен ряд технологических параметров, позволяющих существенно изменять характеристики термисторов. Одним из важнейших факторов является температура отжига. Внутренняя структура термистора представлена тремя фазами: расплавом, спечённой фазой и механической смесью. С увеличением температуры начинает преобладать доля расплава, что вызывает понижение сопротивления термистора.

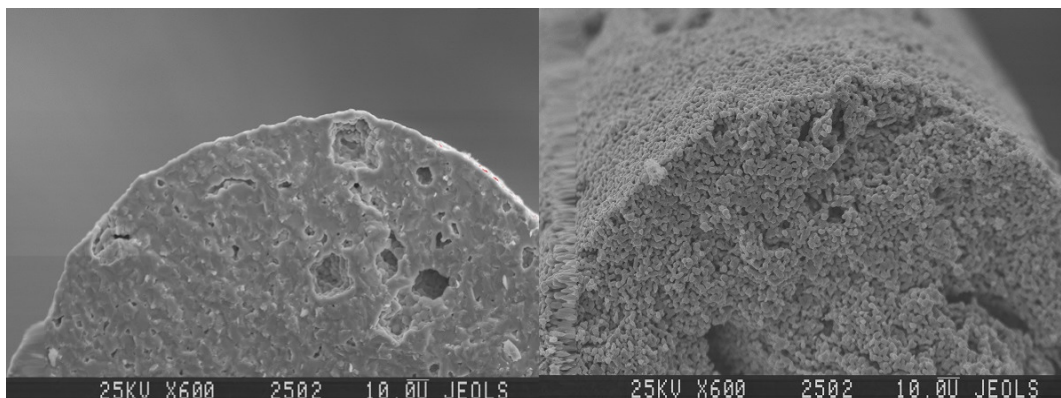


Рис.17. Сравнение структуры термисторов с разной температурой отжига. Сканирующий электронный микроскоп, увеличение 600^x

На рис.18 показано влияние температуры отжига на сопротивление термисторов. До температуры 1035^oC идёт падение сопротивления, что связано с повышением доли расплава в структуре термисторов. С дальнейшим повышением температуры существенного падения сопротивления не происходит в связи с преобладанием расплава в структуре.

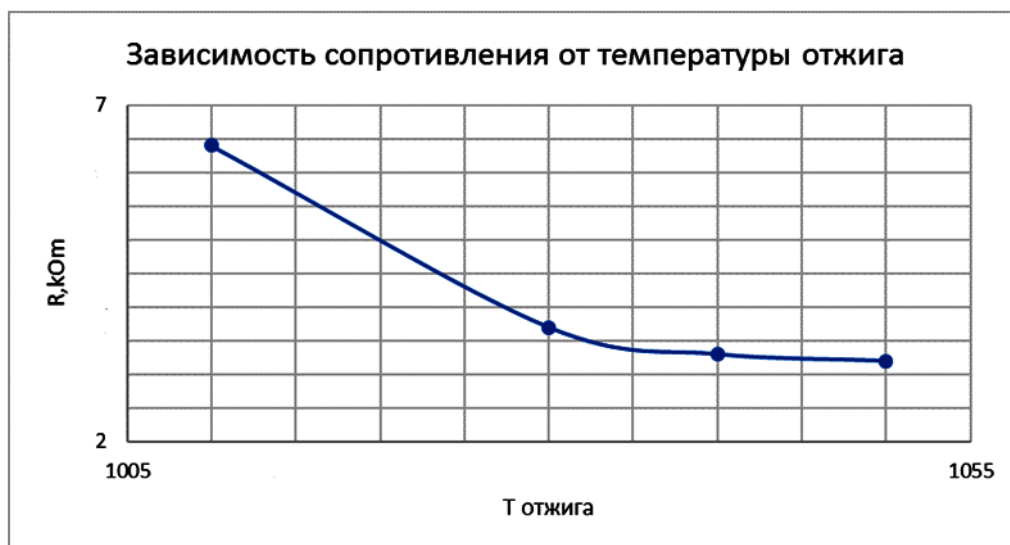


Рис.18. Зависимость сопротивления термисторов от температуры отжига

В ходе работы изучен такой техпроцесс, как закалка заготовок термисторов. В ходе закалки заготовки нагреваются до 800°C , затем резко охлаждаются до комнатной температуры. В результате данной операции происходит снижение сопротивления терморезисторов в 2-2,5 раза.

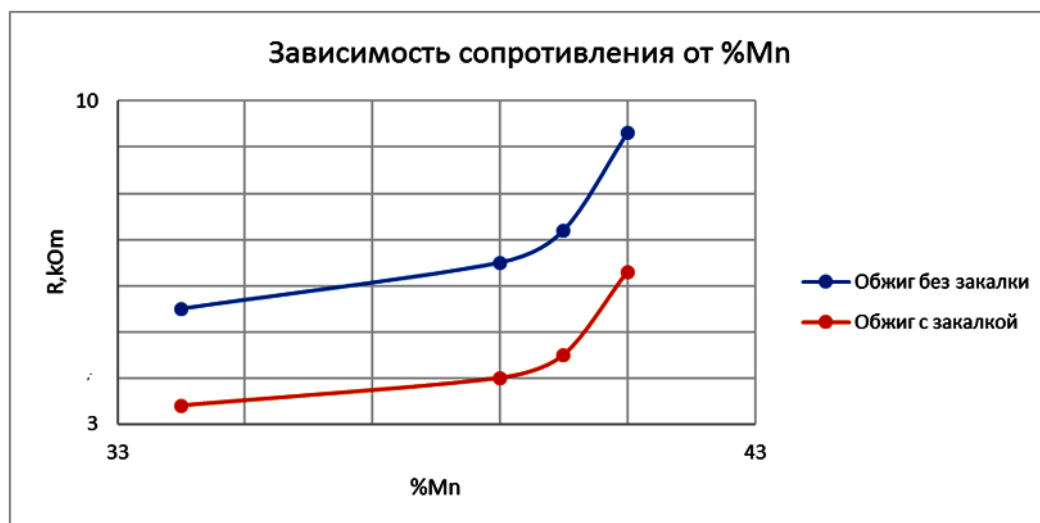


Рис.19. Зависимость сопротивления от количества марганца закаленных термисторов и термисторов без закалки

Таким образом, закалка является операцией, позволяющей понизить сопротивление термистора в 2-2,5 раза без изменения структуры и состава.

Заключение

В ходе экспериментов разработана технология изготовления заготовок терморезисторов. Изучены влияния состава, температуры отжига и других технологических параметров на структуру и свойства термисторов. Изготовлены опытные партии терморезисторов с заданными характеристиками.

Литература

1. Брусенцов Ю.А., Минаев А.М. Основы физики и технологии оксидных полупроводников 53 с.
2. Штефель И.Т. Терморезисторы.- М.: Наука, 1973, 415 с.
3. Петухова Н.А., Гатчин Ю.А. Измерение мощности в СВЧ диапазоне// Успехи современной науки и образования, 2016, т. 2, №. 11, с. 146-151.
4. Перепелкин В.А., Пивак А.В., Чуйко В.Г. Исследование линейности эталонных термисторных ваттметров и оценка минимально достижимых погрешностей измерений отношения СВЧ-мощностей //Измерительная техника, 2003, №. 10, с. 45-51.
5. Хасанов О.Л. Метод коллекторного компактирования нано- и полидисперсных порошков. Учебное пособие / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, А.А. Качаев. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008, 102 с.