

ЛОКАЛЬНЫЕ ТЕПЛОВЫЕ ПОЛЯ В ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ КЕРАМИКЕ ТИТАНАТА БАРИЯ

В.Н. Шут, Е.Л. Гавриленко, А.В. Гаврилов
Институт технической акустики НАН Беларуси,
210023, пр.Людникова,13, Витебск, Беларусь, shut@vitebsk.by

Введение. Керамические материалы на основе титаната бария, легированного редкоземельными элементами, обладают уникальным свойством аномального увеличения удельного сопротивления – эффект положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС) [1]. Терморезисторы на основе полупроводникового $BaTiO_3$ получили широкое применение в электротехнике и электронике в качестве нагревательных элементов, термодатчиков, элементов защиты от токовых перегрузок и др. [2]. Во всех перечисленных случаях материал многократно переходит через температуру Кюри, при которой ряд характеристик аномально изменяется: наблюдается скачек теплоемкости, диэлектрической проницаемости, коэффициент температурного линейного расширения меняет знак и становится отрицательным [3]. При разогреве терморезистора электрическим током по толщине образцов наблюдаются значительные температурные градиенты, т.е. фазовый переход происходит не одновременно для всего объема материала. В ряде случаев (в схемах защиты от больших токовых перегрузок и в условиях интенсивного теплообмена с окружающей средой) температурные градиенты являются причиной возникновения больших термоупругих напряжений, соизмеримых с критическими напряжениями, при которых наблюдается возникновение и распространение трещин и резкое ухудшение электрических характеристик образцов [4,5]. Можно выделить две составляющие температурных напряжений. Первая составляющая связана с параболическим распределением температуры по толщине образцов и не учитывает локальной структуры керамики. Во втором случае рассматриваются локальные температурные неоднородности в пределах одного зерна, связанные с особенностями электрофизических параметров полупроводниковой керамики титаната бария, т.к. зерно имеет высокоомный приграничный слой и низкоомную центральную область. Целью данной работы являлось исследование распределения температуры по зерну полупроводникового титаната бария при различной микроструктуре и характеристиках керамики.

Теоретическая модель. В общем случае керамика представляет собой сложное параллельно-последовательное соединение зерен. В простейшем случае можно ограничиться рассмотрением одной последовательной цепочки одинаковых зерен. Тогда распределение теплового поля зерна можно описать на основании решения одномерного уравнения теплопроводности:

$$c\rho_{пл} \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \Delta T = q \quad (1)$$

где c - удельная теплоемкость; $\rho_{пл}$ - плотность; λ -коэффициент теплопроводности; q -объемная плотность теплового потока. Данное уравнение должно удовлетворять следующему начальному условию: $T(x,y)=T_0$ при $t=0$, где T_0 – температура окружающей среды.

Граничные условия выбирались исходя из предположения, что тепловой поток на поверхности пропорционален разности температур поверхности и окружающей среды (закон Ньютона). В уравнении (1) объемная плотность теплового потока зависит от температуры элемента объема $q=q(T)$. Таким образом, имеем нестационарную краевую задачу с нелинейностью 3-го рода.

Следует отметить, что удельное сопротивление границы зерна отличается от соответствующей величины его центральной области. Причем эффект ПТКС связан с изменением барьерного приграничного слоя. Толщина границы на порядок меньше размеров зерна [6]. С учетом данного факта, а также данных, полученных из диаграмм Коула-Коула [7], можно принять, что разница удельного сопротивления границы и объема зерна составляет 2-3 порядка в низкоомном состоянии (ниже T_C). Для аппроксимации температурной зависимости удельного сопротивления границы зерна использовалась обобщенная, или «типизированная», температурная характеристика:

$$\rho(T) = \begin{cases} \rho_0 & T < T_C \\ \rho_0 \exp\{\alpha(T - T_C)\} & T_C \leq T < T_{\max} \\ \rho_0 \exp\{\alpha(T_{\max} - T_C)\} & T > T_{\max} \end{cases} \quad (2)$$

где $\alpha(x)$ -коэффициент ПТКС, T_C – температура Кюри фазового перехода.

Зерно разбивалось на 50 слоев, два из которых считались границей, с зависимостью удельного сопротивления от температуры согласно (2). Различие удельного сопротивления границы и зерна принималось равным 500 (при температуре ниже T_C). Уравнение (1) решалось неявным численным методом (схема Кранка-Никольсона) [8] и явным (схема Дюфора-Франкеля). Оба метода давали близкие результаты.

Результаты и их обсуждение. На рисунке 1 приведены результаты расчетов температурных полей в крупнозернистой керамике в различные моменты времени после подачи на образец электрического поля напряженностью 200 В/мм (рассматривалась цепочка из 20 зерен по 50мкм).

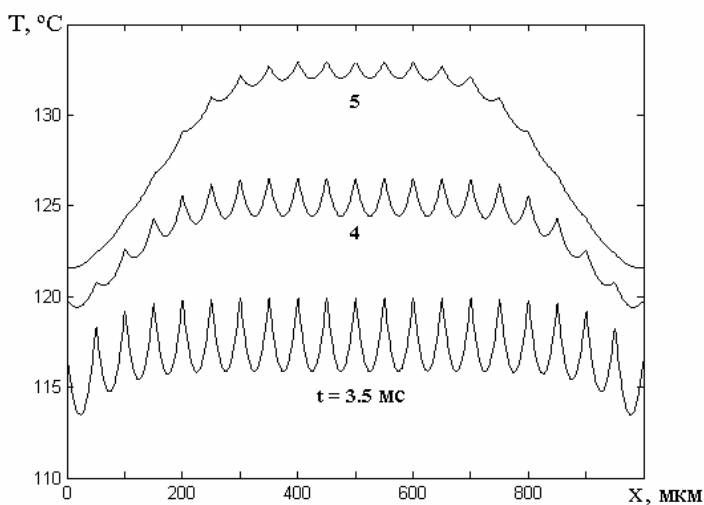


Рис.1. Распределение теплового поля в терморезисторе в различные моменты времени ($T_C=120$ °C, $\rho=0.4$ Ом·м, $d=50$ мкм)

Видно, что в процессе разогрева керамики имеют место значительные температурные градиенты в пределах одного зерна. Это связано с большой генерацией тепла в приграничном слое, имеющем более высокое сопротивление. Максимальный температурный градиент имеет место, когда температура границы достигает температуры фазового перехода. В стационарном состоянии, перепад температуры в зерне становится незначительным. Приведенные данные хорошо согласуются с результатами, полученными для теплоизолированного зерна [9]. Поэтому, в дальнейшем можно ограничиться рассмотрением тепловых полей в теплоизолированном зерне.

Были проведены исследования изменения температуры в пределах одного зерна при различных значениях удельного сопротивления и размера зерна соответственно. Так как

рассматривалось теплоизолированное зерно, то для граничных условий значение коэффициента теплоотдачи принималось равным нулю. Значение градиента температуры увеличивается с уменьшением удельного сопротивления и увеличением размера зерна. Как видно из таблицы 1, при уменьшении удельного сопротивления в 10 раз ΔT увеличивается также практически в 10 раз. В тоже время, при увеличении размера зерна в 5 раз, ΔT увеличивается в 20 раз. Т.е. размер зерна оказывает преобладающее влияние на максимальный градиент температуры в теплоизолированном зерне.

Как было отмечено, различие удельного сопротивления границы и зерна принималось равным 500 (при температуре ниже T_C). Поэтому генерация тепла имеет место по тонкой границе кристаллита. Объем зерна нагревается за счет теплового потока, исходящего из границы. После достижения максимальной разницы температур величина ΔT практически не изменяется вплоть до достижения T_C . Когда температура границы превышает T_C начинается экспоненциальный рост сопротивления и соответствующее снижение тепловой генерации.

Таблица 1. Максимальный перепад температуры в зерне ($T_C = 120^\circ\text{C}$, $E = 220 \text{ В/мм}$)

$d_{\text{мкм}}$	10	25	50
$\rho_{\text{Ом}\cdot\text{м}}$			
0.42	0,219	1,368	5,45
1	0,0913	0,570	2,28
4.2	0,0219	0,1370	0,548

Отметим, что перепад температуры по зерну существенно зависит от приложенного к образцу напряжения. Зависимость ΔT от напряженности электрического поля близка к квадратичной, поскольку генерация тепла пропорциональна U^2 .

Выводы. На основании численного решения уравнения теплопроводности изучено пространственно-временное распределение температуры в зернах полупроводниковой керамики титаната бария. Показано, что разность температур между центральной областью и поверхностью зерен керамики возрастает с уменьшением удельного сопротивления и увеличением размеров зерен. Градиент температуры по зерну может превышать 5°C для крупнозернистой и низкоомной керамики. В случае мелкозернистой структуры (размер зерен менее 10 мкм) величина ΔT незначительна. Зависимость ΔT от напряженности электрического поля подчиняется квадратичному закону.

Литература

1. W. Heywang. J. Mater. Science **6**, 1214 (1971).
2. Полупроводники на основе титаната бария. М.: Энергоиздат, 1982, 328 с.
3. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. М.: Энергия, 1976, 336 с.
4. D.S. Smith, N. Ghayoub, I. Charissou, O. Bellon, P. Abelard. J. Am. Ceram. Soc. **81**, 7, 1789 (1998).
5. C. Dewitte, R. Elst, and F. Delannay. J. European Ceramic Society **14**, 481 (1994).
6. Раевский И.П., Прокопало О.И., Панич А.Е., Бондаренко Е.И., Павлова А.Н. Электрическая проводимость и позисторный эффект в оксидах семейства перовскита. Ростов-на-Дону: СКНЦВШ, 2002, 280 с.
7. K. Nozaki, M. Kawaguchi, K. Sato, M. Kuwabara. J. Mater. Science **30**, 3395 (1995).
8. В.Н. Шут, С.Р. Сырцов, Е.Л. Гавриленко, А.В. Гаврилов. ИФЖ **78**, 4, 97 (2005).
9. G. Mader, H. Meixner, P. Kleinschmidt. J. Appl. Phys. **56**, 10, 2832 (1984).