

ФИЗИКА И АСТРОНОМИЯ

Вейсман В.Л.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТЕРМОРЕЗИСТОР¹

1. Разработка высокотемпературных терморезисторов (ТР) является сложной задачей, трудность решения которой возрастает по мере увеличения рабочей температуры ТР. Материалы, пригодные для этих целей, должны не только обладать стандартными свойствами [1], но и удовлетворять ряду дополнительных требований. К важнейшим из них можно отнести следующие:

а) Электропроводность материалов в интервале рабочих температур должна быть достаточно высокой при возможно большой величине энергии активации проводимости ΔE . При минимальных рабочих температурах величины σ должны быть не менее 10^{-5} - 10^{-6} $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, так как иначе ТР будут слишком высокоомными, что сильно затруднит измерения. По значениям σ при комнатной температуре такие материалы относятся скорее к диэлектрикам, а не к полупроводникам. Величины ΔE должны обеспечивать значения температурного коэффициента сопротивления (ТКС) при максимальной рабочей температуре не менее $-1\%^\circ\text{C}$, иначе преимущества ТР перед другими датчиками температуры в значительной степени теряются. Удобно, если в интервале рабочих температур сопротивление меняется при изменении температуры строго по экспоненциальному закону, так как это значительно облегчает градуировку ТР и их характеристик.

б) Вопрос о химической и структурной стабильности высокотемпературных материалов приобретает особое значение. Химический состав и кристаллическая структура материалов должны быть стабильными при всех температурах вплоть до максимальной рабочей температуры ТР.

Однако, как показано в [1], предложенные высокотемпературные ТР как правило не удовлетворяют как стандартным, так и дополнительным требованиям: разброс по величине R_T до 30%, малое значение ТКС, зависимость от скорости охлаждения от высоких температур (закалка или медленное охлаждение), увеличение же температурной чувствительности кадмий-титановых ТР требует применения очень чистых материалов (с суммарным содержанием примесей не более 0,02 вес. %) и т.д.

¹ Материалы статьи были доложены на международной конференции “Диэлектрики – 2008” (г. Санкт-Петербург, июнь 2008 г.)

2. Целью наших исследований являлось создание такого материала, сопротивление которого в некотором интервале температур практически не зависело бы от химической предыстории образца, обладающего высокой температурой плавления и дающего возможность изготавливать из него ТР, работающие при температурах выше 400°С.

Для достижения указанных целей было использовано ранее обнаруженное проф. Я.Н. Першицем и автором сообщения на основе сравнительных полярографических, кондуктометрических и оптических измерений интересное физическое явление, а именно двойное распределение примеси в системах NaCl: Cd²⁺, KBr: Cd²⁺, KCl: Cd²⁺ [2,3]. В этих кристаллах уже при малых концентрациях основная часть примеси локализована в неточечных дефектах кристаллической структуры, примером которых могут являться эпитаксиальные встройки примеси в структуре основного кристалла или дислокации [4], не генерируя при этом добавочных (примесных) катионных вакансий. Особый интерес представляет исследование системы KBr + CdBr₂. По мере увеличения концентрации примеси кадмия в кристалле проводимость его растет, и кривые lgσ=f(1/T) приобретают вид, характерный для кристаллов с добавкой двухвалентных катионов (участок 2 – участок постоянства концентрации катионных вакансий). Но, начиная с концентрации ионов Cd²⁺ 8·10⁻⁶ моля, не наблюдается значительного увеличения проводимости кристалла. При дальнейшем увеличении концентрации примеси (от 1·10⁻⁵ до 20·10⁻⁵ моля) проводимость кристаллов KBr + CdBr₂ практически остается постоянной (рис. 1, кривая 1). По-видимому, это обусловлено ограниченной растворимостью примеси Cd²⁺ в решетке кристалла при образовании твердого раствора замещения.

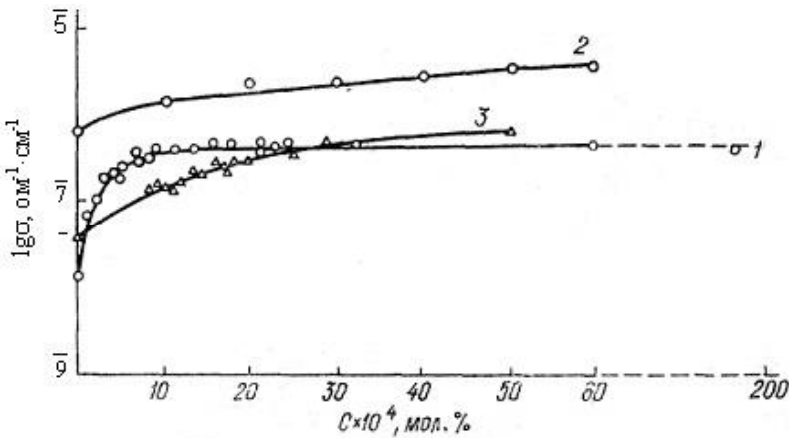


Рис.1. Изотермы проводимости для температуры 403°С кристаллов KBr + CdBr₂ (1), NaCl + CdCl₂ (2) и KCl + CdCl₂ (3)

Данный тип кристалла (KBr + Cd²⁺ с концентрацией ионов Cd²⁺ в кристалле ≥ 10⁻⁵ моля) мы и предлагаем в качестве материала ТР для диапазона температур от 400°С (673 К) до 550°С (823 К). Действительно, в этом случае

$$S = S_0 \cdot e^{-\frac{h_m^+}{kT}} = n \cdot e \cdot m_0 e^{-\frac{h_m^+}{kT}} = S_0 e^{-\frac{B}{T}}, \quad (1)$$

где $h_m^+ = 0,67 \pm 0,01$ (эВ) - энергия миграции катионных вакансий для кристаллов KBr с примесью двухвалентных катионов металлов, определенная в нашей лаборатории из многочисленных экспериментов с учетом влияния на проводимость тепловых вакансий [5]; n – концентрация катионных вакансий, которая для всех образцов является постоянной. Следовательно, σ определяется однозначно температурой кристалла.

$$s = 4 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-\frac{7768}{T}} \text{ (ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\text{)} \quad (2)$$

Величина температурного коэффициента нашего термосопротивления

$$TKC = a_T = -\frac{7768}{T^2} \quad (3)$$

$$a_{676\text{ K}} = -2\%/K, \quad a_{823\text{ K}} = -1,15\%/K, \quad Da \approx -0,1\%/K$$

3. Конструктивное оформление ТР может быть выполнено по примеру рис.148 [1].

Предварительно необходимо по методу Киропулоса из шихты, содержащей химически чистую соль KBr (марки Х.Ч.) и легирующей добавки CdBr₂ (не менее 1 мол.%) вырастить монокристалл KBr+Cd²⁺ (рис. 2).

Концентрация CdBr₂ в виде одномолярного процента в расплаве позволяет уверенно получать монокристаллы, содержащие не менее 10⁻³мол.% примеси CdBr₂ в кристалле. Концентрацию ионов Cd²⁺ в кристалле всегда можно проверить с большой точностью полярографическим методом на электронном полярографе ПА-3. Электроды наносят методом вжигания платины из соответствующей пасты или методом термического испарения Al, Pt в высоком вакууме на достаточные по площади поверхности пластин монокристалла. Из приготовленных таким образом монокристаллов, изготавливают прямоугольные штабики размером 3мм × 3мм × 1,5мм. От атмосферных влияний образцы защищают специальной изоляционной огнеупорной глазурью.

При использовании стабилизированных источников постоянного тока, а также измерительных приборов высокого класса точности нами установлено, что практически во всем диапазоне рабочих температур полная ошибка измерения σ не превышает 1% ($\Delta\sigma/\sigma=0,01$) для всех образцов, содержащих различную концентрацию примесных ионов Cd²⁺. Используя уравнения (2) с учетом $\Delta V=116\text{K}$, мы имеем для $e = \frac{DT}{T} \approx 0,01$ при измерении температуры данным термистором.

В заключение заметим, что подобные термисторы все же не следует использовать в схемах, где требуется постоянный рабочий режим. Дело в том, что кристалл KBr+Cd²⁺ является твердым электролитом, а потому процесс электролиза неизбежен, что приведет к нарушению стехиометрического состава материала ТР. Наш расчет показывает, что, находясь в постоянном электрическом поле с $E=100\text{В/см}$ при температуре 550°C, сопротивление резистора за 8000 часов уменьшается на 10% (для многих других ТР в этой области температур ΔR_T достигает 30% от номинала по причинам неодинакового химического состава).

Итак, мы предлагаем материал для нового ТР с достаточно хорошими параметрами (TKC, $\Delta T/T$), при этом экономический эффект достигается за счет более дешевого исходного материала, простоты выращивания монокристаллов, исключением затрат на разбраковку по величине электрического сопротивления и подгонку параметров термистора к заданным номинальным значениям.



Рис.2. Монокристалл KBr+Cd²⁺

Литература

1. Шефтель И.Т. Терморезисторы. М.: Наука, 1972, 415 с.
2. Першиц Я.Н., Вейсман В.Л. Физика твердого тела, 1970, 12, вып. 4, 1285-1288.
3. Мурин А.Н. Химия несовершенных ионных кристаллов. Л.: изд-во ЛГУ, 1975, 252-253.
4. Шамовский Л.М. Кристаллофосфоры и сцинтилляторы в геологии. М.: Недра, 1985, 239 с.
5. Першиц Я.Н., Павлов Е.В. Физика твердого тела, 1968, 10, вып. 5, 1420-1424.

Осташев В.В., Петров С.В.

ИНФОРМАЦИОННЫЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ МИКРОПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ НА МЕЗОУРОВНЕ

1. Общие положения. Известные физические представления о пластической деформации в поликристаллах на мезоуровне позволяют определить ее как защитную реакцию в деформируемом поликристаллическом материале (ДПМ) на воздействие внешней среды, а сами механизмы пластичности сводятся к нескольким моментам [1]:

-пластическая деформация есть результат нелинейных взаимодействий крупномасштабных деформационных дефектов, называемых мезодефектами, в представительном объеме по схеме “сдвиг-поворот”;

-мезодефект определяется как масштабное пространственно-временное образование, существующее в дискретной или непрерывной форме в виде отдельных функционально-структурных единиц, взаимодействующих кластеров или целостной структуры.

-мезодефекты различного уровня, содержащие как сдвиговую, так и поворотную компоненты деформации, делают возможным перемещение в деформируемом поликристаллическом материале структурных элементов различного масштаба;

-ведущим механизмом деформации является первичное скольжение, которое всегда порождает первичный материальный поворот- все остальные механизмы деформации являются аккомодационными, обеспечивающими релаксацию поля поворотных моментов, действующих на мезодефект со стороны окружающего материала.

Принципиально такой подход может быть реализован только в рамках замкнутой системы определений, когда деформируемый поликристаллический материал представляется как система открытая, нелинейная динамическая, грубая, многоуровневая иерархическая, диссипативная, самоорганизующаяся, информационная [2].

Для ДПМ, работающего в режиме самоорганизации, время имеет определенную энергетическую стоимость – можно сказать, что мезодефект призван решать экстремальные задачи преобразования энергии и информации в материальных потоках. Предположение о том, что мезодефект, выбирая свои действия, пытается максимизировать определенную целевую функцию с учетом всей имеющейся у него информации, называем гипотезой рационального поведения. Согласно этой гипотезе мезодефект, прежде всего, должен выжить в условиях стесненной релаксации, а разряд “сдвиг-поворот” или отдельный акт (сдвиг или поворот), рассматриваем как финальный этап решения этой задачи. При этом установление связей с другими мезодефектами на одноименном уровне или по иерархическому принципу служит средством оптимальной организации таких разрядов и всегда носит общий компенсационный характер.

Мезодефект каждого иерархического уровня образуется в результате когерентных энергетических и информационных взаимодействий на предыдущем структурном уровне – при этом энергия является мерой интенсивности процесса, а информация мерой его упорядочения. Одновременно интенсивность сдвигов определяет процессы массопереноса и объем поступления энергии и информации в систему, а интенсивность поворотов меняет скорость их поступления