

И.Т.ШЕФТЕЛЬ · ТЕРМОРЕЗИСТОРЫ

ФПИПП

И.Т. ШЕФТЕЛЬ

ТЕРМОРЕЗИСТОРЫ



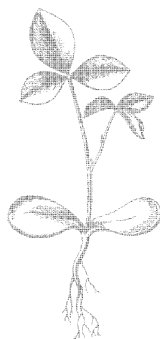
ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ
И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ

И. Т. ШЕФТЕЛЬ

ТЕРМОРЕЗИСТОРЫ
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ $3d$ -ОКИСЛОВ
ПАРАМЕТРЫ, ХАРАКТЕРИСТИКИ
И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1973



Scan AAW

Терморезисторы, И. Т. Шефтель. Монография. Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука», 1973.

Книга посвящена терморезисторам — полупроводниковым резисторам с сильной зависимостью величины сопротивления от температуры.

В ее первой части обсуждаются электрические свойства и кристаллическая структура ряда окислов переходных металлов, а также физические и физико-химические основы технологии изготовления различных типов терморезисторов. Во второй части рассматриваются основные параметры, характеристики и конструкции современных промышленных типов терморезисторов с отрицательным и положительным температурным коэффициентом сопротивления, а также примеры их практического использования. Рисунков 164, таблиц 25, библиография 497.

© Издательство «Наука», 1973 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Введение	9
Г л а в а I. Модельные представления о механизме электропроводности $3d$-окислов	13
§ 1.1. Предварительные замечания	13
§ 1.2. Некоторые кристаллографические и физические свойства шпинелей	15
§ 1.3. Основные представления электростатической теории кристаллического поля	23
§ 1.4. Модельные представления о механизме электропроводности $3d$ -окислов и способы получения оксидных полупроводников с заданной величиной удельного сопротивления	30
Г л а в а II. Феноменологическая теория электропроводности $3d$-окислов	45
§ 2.1. Энергетический спектр валентных электронов в $3d$ -окислах в рамках представлений «механизма перескоков»	45
§ 2.2. Некоторые вопросы статистики электронов в $3d$ -окислах	50
§ 2.3. Основные представления механизма перескоков	57
§ 2.4. Некоторые результаты квантовомеханической теории электропроводности в $3d$ -окислах	69
§ 2.5. Об электрических свойствах чистых и легированных окислов типа NiO	76
Г л а в а III. Фазовое равновесие в системах окислов марганца, кобальта, никеля и меди	91
§ 3.1. Введение	91
§ 3.2. Система $\text{CuO} - \text{MnO} - \text{O}_2$	95
§ 3.3. Система $\text{CoO} - \text{MnO} - \text{O}_2$	101
§ 3.4. Система $\text{NiO} - \text{MnO} - \text{O}_2$	106
§ 3.5. Система $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{O}_2$	111
§ 3.6. Система $\text{CoO} - \text{CuO} - \text{O}_2$	114

§ 3.7.	Система $\text{NiO} - \text{CuO} - \text{O}_2$	117
§ 3.8.	Тройные системы окислов марганца, кобальта, никеля и меди	119
Г л а в а IV. Электропроводность полупроводников в системах окислов марганца, кобальта, никеля и меди		
§ 4.1.	Электропроводность как функция катионного состава полупроводников	125
4.1.1.	Двойные системы окислов Mn, Co, Ni и Cu (125).	
4.1.2.	Тройные системы окислов Mn, Co, Ni и Cu (139)	
§ 4.2.	Роль поликристалличности в электропроводности полупроводников	151
§ 4.3.	Электропроводность и термо-э.д.с. в системах окислов марганца, кобальта, никеля и меди.	159
§ 4.4.	Электропроводность и валентные состояния катионов в системах окислов марганца, кобальта, никеля и меди	171
Г л а в а V. Повторная термообработка как способ регулирования электропроводности полупроводников в системах окислов марганца, кобальта, никеля и меди		
§ 5.1.	Термическая устойчивость «марганцевых» полупроводников в вакууме	193
§ 5.2.	Зависимость электропроводности «марганцевых» полупроводников от изменений кристаллической структуры	200
§ 5.3.	Поверхностное окисление зерен и его роль в электропроводности «марганцевых» полупроводников	204
§ 5.4.	Влияние термообработки на электропроводность «безмарганцевых» полупроводников.	217
Г л а в а VI. Полупроводниковые твердые растворы на основе титаната бария		
§ 6.1.	Предварительные замечания	229
§ 6.2.	Зависимость электропроводности от концентрации легирующей добавки	232
§ 6.3.	Электропроводность полупроводниковых титанатов бария	240
§ 6.4.	Электропроводность полупроводниковых твердых растворов на основе титаната бария в области сегнето-параэлектрического фазового перехода	251
Г л а в а VII. Основы технологии изготовления терморезисторов		
§ 7.1.	Основные требования, предъявляемые к полупроводниковым материалам	265

§ 7.2. Основы технологии изготовления терморезисторов с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления на основе смесей окислов Mn, Co, Ni и Cu	266
§ 7.3. Особенности технологического процесса изготовления позисторов	274
Глава VIII. Основные параметры и характеристики терморезисторов	277
§ 8.1. Основные параметры терморезисторов	278
§ 8.2. Температурная зависимость сопротивления	280
§ 8.3. Статические вольт-амперные характеристики	284
§ 8.4. Динамические характеристики	300
Глава IX. Терморезисторы в современной технике	303
§ 9.1. Основные принципы работы терморезисторов в схемах	303
§ 9.2. Малые нагрузки	305
9.2.1. Измерение и регулирование температур (305). 9.2.2. Температурная компенсация (309). 9.2.3. Температурная стабилизация транзисторных усилительных устройств (311). 9.2.4. Тепловая защита электродвигателей (312)	
§ 9.3. Большие нагрузки	313
9.3.1. Схемы автоматического регулирования и стабилизации, основанные на релейном эффекте (313). 9.3.2. Стабилизация напряжения (319). 9.3.3. Саморегулирующиеся позисторные термостаты (320). 9.3.4. Пусковые устройства на основе терморезисторов (325). 9.3.5. Измерение мощности на ультравысокой частоте (326). 9.3.6. Позистор в схеме размагничивания кинескопов цветных телевизоров (327). 9.3.7. Автоколебания в цепях позистора и терморезистора с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (328).	
§ 9.4. Терморезисторы с косвенным подогревом	331
9.4.1. Основные электрические статические характеристики и параметры терморезисторов с косвенным подогревом (331). 9.4.2. Переменные резисторы без скользящего контакта с дистанционным управлением (333). 9.4.3. Измерение скоростей газов и жидкостей (335).	
Глава X. Промышленные типы терморезисторов	338
§ 10.1. Терморезисторы для измерения температур и теплового контроля	339
10.1.1. Терморезисторы с отрицательным тем-	

	пературным коэффициентом сопротивления на средние рабочие температуры (339). 10.1.2. Низкотемпературные и высокотемпературные терморезисторы (360) 10.1.3. Позисторы (367), 10.1.4. Некоторые новые направления в раз- работке терморезисторов (371)	
§ 10.2.	Термокомпенсаторы	374
§ 10.3.	Стабилизаторы напряжения	377
§ 10.4.	Терморезисторы для автостабилизирующихся полупроводниковых термостатов	381
§ 10.5.	Пусковые терморезисторы	386
§ 10.6.	Измерители мощности	387
§ 10.7.	Терморезисторы с косвенным подогревом . .	390
Заключение	395
Литература	397

ПРЕДИСЛОВИЕ

Среди многочисленных полупроводниковых приборов, используемых в настоящее время, видное место принадлежит терморезисторам — нелинейным полупроводниковым резисторам, отличительной особенностью которых является значительная зависимость величины их электрического сопротивления от температуры. Терморезисторы применяются в самых различных областях техники и науки для решения огромного числа разнообразных задач и стали одними из незаменимых и широко используемых полупроводниковых приборов.

Современные типы терморезисторов изготавливаются из многих полупроводниковых материалов. Для этой цели применяются легированные германий и кремний, карбид кремния, полупроводники из группы $A^{III}B^V$, полупроводящие стекла и другие материалы. Однако подавляющее большинство наиболее распространенных промышленных типов терморезисторов во всех странах созданы на основе окислов переходных металлов с неполностью заполненной $3d$ -электронной оболочкой ($3d$ -окислов). Они обладают широким разнообразием электрических свойств, позволивших разработать терморезисторы с самым различным характером температурной зависимости сопротивления. Физико-химические особенности этих материалов дали возможность решить проблему получения полупроводников с требуемым комплексом свойств и характеристик.

В связи со сказанным в книге рассматриваются физические и физико-химические основы управляемой и воспроизводимой технологии изготовления терморезисторов, в основе которых лежат различные системы $3d$ -окислов. Предварительно, как правило, в хронологической последовательности дается краткий обзор основных исследований, посвященных механизму проводимости в $3d$ -

окислах. Хотя к моменту выхода книги этот обзор безусловно устареет, нам представляется, что такое изложение должно облегчить понимание основных физических идей, развивающихся в последние годы по электропроводности $3d$ -окислов. Далее обсуждается электропроводность и кристаллическая структура сложных систем окислов переходных металлов, применяющихся для изготовления наиболее распространенных промышленных типов терморезисторов. Указанным вопросам посвящены первые шесть глав монографии.

В последующих главах обсуждаются параметры, характеристики и, кратко, наиболее интересные области применения промышленных типов терморезисторов. Основное внимание уделяется отечественным типам этих изделий. Рассматриваются только наиболее существенные вопросы, относящиеся к расчету схем с терморезисторами и к областям их применения, так как указанным проблемам посвящен ряд специальных монографий, изданных в СССР в последние 10—15 лет.

Можно надеяться, что книга будет способствовать ознакомлению широких кругов инженерно-технических работников, разрабатывающих и применяющих полупроводниковые приборы, с характеристиками и параметрами промышленных типов терморезисторов и что она будет не только стимулировать дальнейшее развитие применения терморезисторов, не и поможет созданию новых, еще более совершенных типов этих приборов.

Сознвая, что данная монография, являющаяся первой попыткой систематизации исследований, посвященных разработке оксидных терморезисторов, не лишена ряда недостатков, автор будет благодарен читателям за критические замечания.

Автор искренне признателен Я. В. Павлоцкому, Г. Н. Текстер-Проскуряковой, М. В. Рождественской и Б. Б. Лейкиной за просмотр отдельных глав книги и ряд полезных замечаний, а также Р. М. Овруцкой за данные по рентгеноспектральному исследованию ряда шпинелей.

Автор

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые термочувствительные резисторы получили в СССР, в соответствии с ГОСТом № 10688—63, наименование терморезисторов (ТР) вместо ранее применявшегося термина «термосопротивление». В зарубежной, а иногда и в отечественной литературе их называют также термисторами (от английского названия «thermally sensitive resistor»). Первыми были разработаны ТР с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС), которые получили наибольшее распространение. В последние годы были созданы ТР с положительным ТКС.

Терморезисторы — одни из самых простых полупроводниковых приборов. Простота их устройства в сочетании с нелинейной резко выраженной зависимостью величины сопротивления от температуры (при отрицательном или положительном знаке ТКС) привела к широкому использованию ТР. В автоматике и телемеханике, термометрии, электронике, электротехнике, электроприборостроении, телефонии и телеграфии терморезисторы применяются для решения самых различных технических задач. На основе ТР разработаны простые и надежные системы дистанционного и централизованного измерения и регулирования температур, противопожарной сигнализации и теплового контроля машин, механизмов и любых других объектов, созданы схемы температурной компенсации ряда элементов электрической цепи,

измерения мощности на УВЧ, измерения вакуума, скоростей движения жидкостей и газов, теплопроводности газов и т. п. Терморезисторы используются в качестве дистанционных бесконтактных переменных резисторов, ограничителей и предохранителей в цепях электрического тока, реле времени, стабилизаторов напряжения, генераторов, модуляторов и усилителей сравнительно низких частот. Широко известны полупроводниковые болометры, состоящие в основном из двух термочувствительных резистивных элементов, выполненных в виде тонких полупроводниковых пластин. Такие болометры применяются в инфракрасной технике для обнаружения слабо нагретых тел, в инфракрасной спектроскопии, в различных отраслях промышленности и на транспорте для бесконтактного дистанционного измерения температур, в автоматических аэронавигационных устройствах и для решения ряда других задач.

Уже одно перечисление основных областей, в которых применяются ТР, наглядно свидетельствует о важности этого элемента электрической цепи в современной технике. Терморезисторы завоевали широкое признание в связи с такими преимуществами перед другими приборами, пригодными для аналогичных целей, как высокий уровень температурной чувствительности, малые габариты и, следовательно, малая тепловая инерция, предельная простота устройства, стабильность характеристик во времени и почти полное отсутствие необходимости специального ухода за ТР при их эксплуатации.

Значительная температурная зависимость удельного сопротивления ряда веществ известна весьма давно. Еще в 1834 г. Фарадей обратил внимание на высокий температурный коэффициент сопротивления сернистого серебра. В 1890 г. Нернст изготовил полупроводниковые резисторы с отрицательным ТКС из смеси окислов редкоземельных элементов. В 1914 г. в России был выдан па-

тент (система автоматической пожарной сигнализации, привилегия по кл. 74а. 36 от 31. 08. 1914 г.) на практическое применение пластин из сернистого серебра в качестве термодатчиков системы температурной сигнализации. К одному из первых исследований в этой области принадлежит также работа Брауна [1], предложившего изготавливать термометры сопротивления из сплава закиси меди, окиси железа и окиси свинца. Эти терморезисторы были нестабильны, обладали плохой воспроизводимостью и имели малый срок службы. Практическому применению терморезисторов препятствовал огромный разброс электрических параметров образцов, изготовленных, казалось бы, одним и тем же способом. Величины сопротивлений изделий изменялись на несколько порядков в зависимости от примесей, режима термообработки, способа нанесения контактов и т. п.

Хотя многие полупроводники имеют резко выраженную температурную зависимость удельного сопротивления, далеко не каждый полупроводниковый материал может быть практически использован для изготовления ТР в промышленных масштабах. Понадобилось значительное число научных исследований по выяснению природы проводимости, влияния примесей и термической обработки на электропроводность полупроводников для того, чтобы разработать технологию изготовления ТР, удовлетворяющих элементарным требованиям техники.

Следует отметить, что одной из наиболее сложных задач оказалось обеспечение удовлетворительной воспроизводимости электрических характеристик материалов. Эта проблема является важнейшей для полупроводниковой техники вообще и терморезисторов в частности, так как в данном случае речь идет о технологии полупроводниковых приборов, изготавливаемых миллионными тиражами, с возможно меньшим разбросом по величинам сопротивления и ТКС, которые могут иметь допуски только

в пределах, приемлемых для техники. Возникла необходимость разработки способов синтеза специальных материалов, обладающих комплексом нужных физико-химических свойств и электрических параметров, а также способов управления величинами последних с целью подгонки их к заданным значениям. Разработка методов синтеза полупроводников с требующимися свойствами является одной из основных задач современного материаловедения для этого класса веществ.

Систематические исследования по синтезу специальных полупроводниковых материалов для терморезисторов и изучению их свойств начали публиковаться только в 40-х годах. Было установлено, что наиболее пригодны для этой цели так называемые оксидные валентные полупроводники, в которых по крайней мере один сорт катионов принадлежит к элементам, расположенным в переходном ряду таблицы Д. И. Менделеева, т. е. в ряду элементов, начиная от Ti (порядковый номер 22) и кончая Cu (порядковый номер 29). Как известно, переходные металлы имеют незаполненные электронные $3d$ -оболочки и сравнительно легко изменяют в соединениях свою валентность. Многие из оксидов переходных металлов имеют резко выраженные полупроводниковые свойства.

В связи со сказанным, как уже отмечалось в предисловии, в первой части книги (гл. I—VI) основное внимание уделяется рассмотрению электрических свойств $3d$ -оксидов, причем центральное место занимают системы $3d$ -оксидов сложного состава, получившие наибольшее применение в качестве исходных материалов для терморезисторов. Главы VII—X посвящены краткому обсуждению технологии изготовления, параметров, характеристик и областей применения промышленных типов ТР различного назначения.

ГЛАВА I

МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ 3d-ОКИСЛОВ

§ 1.1. Предварительные замечания

Мы уже указывали, что среди различных полупроводниковых материалов, используемых для создания терморезисторов, первое место принадлежит окислам переходных металлов. 3d-окислы представляют значительный интерес и с научной точки зрения, так как электропроводность большинства этих соединений, по-видимому, трудно объяснить на основе обычных зонных представлений. В настоящее время значительное распространение при интерпретации электрических свойств 3d-окислов получила теория электропроводности этого класса полупроводниковых соединений, исходящая из представления о носителях заряда, локализованных на катионах кристаллической решетки.

Химические и электрические свойства окислов переходных металлов давно привлекают внимание исследователей. Широкий диапазон величин удельных сопротивлений этих соединений в течение ряда лет связывался с отклонениями их от стехиометрического состава и с наличием примесей в кристаллической решетке. Одним из ранних исследований электронной проводимости окислов переходных металлов является работа В. П. Жузе и Б. В. Курчатова [2], показавших на примере закиси меди, что электропроводность дырочного оксидного полупроводника возрастает при увеличении стехиометрического избытка кислорода. Электропроводность различных окислов Mn, Co, Ni и Cu исследовалась Ле-Бланом и Заксе [3], установившими, что высокая проводимость у этих окислов

наблюдается, когда часть валентных электронов металлов не участвует в образовании химической связи. Высшие и низшие (стехиометрические) окислы (например, Mn_2O_7 , MnO , CoO , NiO , Cu_2O) имеют высокое удельное сопротивление. Авторы [3] обращают также внимание на очень высокую проводимость магнетита Fe_3O_4 .

Систематические исследования Вагнера с сотрудниками [4—9] подтвердили связь электропроводности окислов переходных металлов со степенью отклонения их от стехиометрии. В этих работах измерялась температурная зависимость удельного сопротивления при высокой температуре и различных давлениях кислорода. Был сделан вывод, что в NiO [6, 7] отклонения от стехиометрии возникают из-за образования катионных вакансий в кристаллической решетке в соответствии с формулой $Ni_{1-x}O$, где x — недостающая часть ионов Ni . При достаточно высокой температуре (800—1000 °C) равновесный процесс образования дефектов в решетке может быть представлен в виде символического уравнения



где $\{Ni\}$ обозначает вакантное место в подрешетке ионов Ni^{2+} , Ni^{3+} — ион повышенной валентности, образовавшийся вследствие необходимости сохранения электрической нейтральности решетки. В [6, 7] было предположено, что ионы Ni^{3+} ведут себя подобно электронным дыркам и что электропроводность σ должна быть пропорциональна числу ионов Ni^{3+} . Было также показано, что σ возрастает при увеличении парциального давления кислорода. Эти результаты находились в соответствии с положительным знаком термо-э.д.с.

Исследуя электрические свойства стехиометрического соединения Co_3O_4 [8, 9], Вагнер установил, что в области высоких температур его электропроводность не зависит от давления кислорода. Для объяснения этого явления в работе [8] впервые было предположено, что электропроводность может зависеть от характера распределения катионов по кристаллографическим позициям кристаллической решетки вещества и от их валентности. Соединение Co_3O_4 имеет структуру типа кубической

шпинели. Модельные представления о механизме электропроводности $3d$ -окислов тесно связаны с подобными представлениями. Кристаллические структуры $3d$ -окислов весьма разнообразны. Однако основные идеи могут быть сформулированы при рассмотрении окислов переходных металлов с любым типом кристаллической решетки.

Мы проведем это рассмотрение на примере $3d$ -окислов со структурой типа шпинели и с кубической решеткой типа NaCl, так как электрические свойства таких соединений широко исследовались в связи с тем интересом, который они вызвали в плане общей проблемы механизма проводимости окислов переходных металлов. Кроме того, оксидные полупроводники со структурой типа шпинели имеют большое значение для создания элементов электрических (терморезисторы) и магнитных (ферриты) цепей. Ниже кратко рассматриваются некоторые свойства шпинелей, необходимые для обсуждения представлений о механизме электропроводности.

§ 1.2. Некоторые кристаллографические и физические свойства шпинелей

Среди оксидных соединений металлов большую группу составляют соединения, имеющие важную в теоретическом и практическом отношении кристаллическую структуру, называемую «шпинель» по структуре минерала «благородная шпинель» — $MgAl_2O_4$ [10, 11]. Общую формулу шпинелей принято писать в виде XY_2Z_4 , где X — в большинстве случаев 2-х валентный, Y — 3-х валентный металл, а Z — анион. Впервые структуру шпинели определили Брегг [12, 13] и Нишикава [14] на основе рентгенографических исследований шпинели Fe_3O_4 . Оксидные шпинели наиболее многочисленны. Известен также ряд соединений со структурой типа шпинели, в которых $Z = F^-$, Cl^- , S^{2-} и Te^{2-} [15].

Кристаллическая структура шпинели в первом приближении может быть рассмотрена как структура плотной упаковки анионов. Как известно, при плотнейшей упаковке шаров одинакового радиуса между ними образуется два типа пустот: пустоты первого типа, ограниченные четырьмя шарами, называются тетраэдрическими; второго, ограниченные шестью шарами, — октаэдрическими.

Легко подсчитать, что на n шаров упаковки приходится n октаэдрических и $2n$ тетраэдрических пустот.

Если в кубической плотной упаковке анионов все октаэдрические пустоты заняты ионами металла, а тетраэдрические свободны, то образуется решетка типа NaCl. При заполнении в определенном порядке катионами $1/8$ тетраэдрических и половины октаэдрических пустот

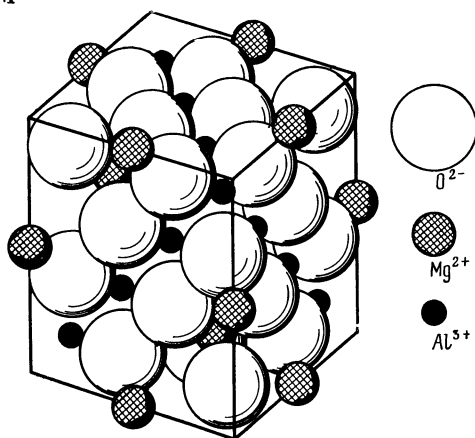


Рис. 1. Пространственное расположение ионов в элементарной ячейке шпинели MgAl_2O_4 .

в решетке анионов Z образуется соединение со структурой типа шпинели [11].

Элементарная ячейка шпинели состоит из 8 формульных единиц и содержит 32 аниона и 24 катиона. Таким образом, формулу оксидной шпинели $\text{X}^{2+}\text{Y}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ можно записать в виде $\text{X}_8^{2+}\text{Y}_{16}^{3+}\text{O}_{32}^{2-}$. В соответствии со сказанным ранее, в элементарной ячейке имеется 96 пустот, из которых 32 октаэдрических и 64 тетраэдрических. Катионами заполнены 8 тетра-пустот в кристаллографических позициях 8-а и 16 окта-пустот в позициях 16-д. Кристаллографические позиции определяются координатами центра пустот по отношению к осям координат элементарной ячейки.

Элементарная ячейка шпинели MgAl_2O_4 приведена на рис. 1. В ней имеются цепочки примыкающих друг к другу кислородных октаэдров, заполненных катио-

нами, в то время как заполненные тетраэдры не контактируют между собой (рис. 2). В современных представлениях о механизме электропроводности полупроводниковых шпинелей этому обстоятельству придается особое значение.

В структуре идеальной кислородной решетки (без катионов) тетраэдрические пустоты меньше октаэдрических. Однако в реальных шпинелях соотношение величин

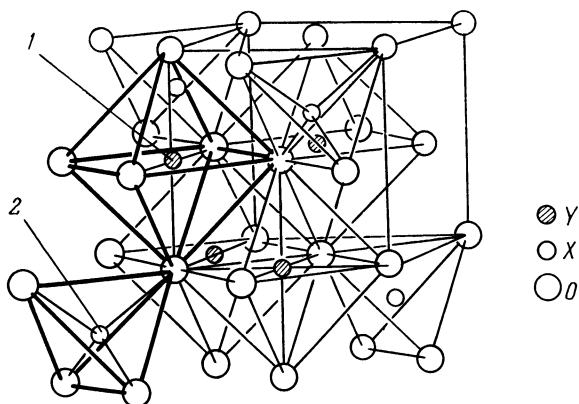


Рис. 2. Фрагмент структуры шпинели XY_2O_4 .

1 — находится в центре октаэдра; 2 — находится в центре тетраэдра.

пустот может измениться из-за внедрения ионов металла. Ионы кислорода смещаются по отношению к ближайшему тетраэдрическому катиону со своих идеальных позиций. Величина смещения характеризуется кислородным параметром u . Этот параметр численно равен относительной координате иона кислорода, находящегося на телесной диагонали элементарной ячейки в вершине заполненного тетраэдра. Иначе говоря, u равен отношению любой координаты указанного иона кислорода к величине a постоянной решетки (рис. 3) и характеризует расстояние между центром тетраэдра и его вершиной, так как катионы всегда находятся в центрах пустот. В идеальной кубической плотнейшей упаковке расположение кислорода отвечает значению u , равному $3/8$ или $0,375$. Увеличение параметра u по отношению к идеальному значению свидетельствует об увеличении тетра-пустот ($8-a$) и умень-

нении окта-пустот (16-d). При этом тетраэдры остаются правильными, а октаэдры искажаются. Точные значения параметра u в шпинелях определить весьма сложно.

При небольших отклонениях от идеальной решетки расстояние между тетраэдрически расположенным ионом и кислородом ($X - O$) равно $a(u - 1/4)\sqrt{3}$, а между

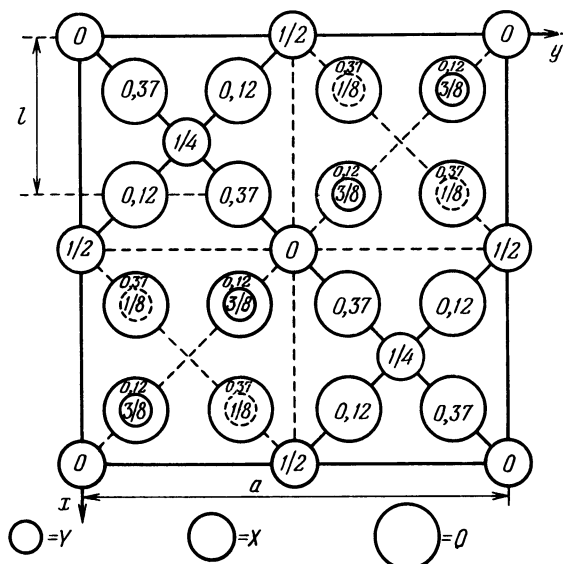


Рис. 3. Структура шпинели XY_2O_4 (план нижней половины элементарной ячейки).

Параметр кислорода $u = 1/a$.

октаэдрическим ионом и кислородом ($Y - O$) — $a(5/8 - u)$. Расстояние ($Y - Y$) составляет $a\sqrt{2}/4 = 0,35a$, ($X - X$) — $a\sqrt{3}/4 = 0,43a$ и ($Y - X$) — $a\sqrt{11}/8 = 0,41a$ [15]. Таким образом, расстояние между двумя заполненными октаэдрами заметно меньше, чем между заполненными тетраэдрами или тетраэдром и октаэдром. Для подавляющего большинства кубических оксидных шпинелей величина постоянной решетки a лежит в пределах от 8 до 9 Å [15].

В различных соединениях со структурой шпинели имеется большое разнообразие в валентностях катионов. Так, кроме шпинелей, содержащих двух- и трехвалентные металлы (которые часто называют шпинелями типа 2-3), известны шпинели, состоящие из двух- и четырехвалентных катионов (типа 2-4), одно- и шестивалентных (типа 1-6), одно- и трехвалентных (типа 1-3) и более сложного состава: типа 1-3-4, 1-2-5 и т. д. [15]. Существуют также так называемые дефектные шпинели типа γ Al_2O_3 или γ Fe_2O_3 , в которых занято лишь 2/3 октаэдрических позиций в сравнении с обычной шпинелью [15].

Очень важен для соединений со структурой типа шпинели характер распределения катионов между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями. Ниже будет показано, что это распределение имеет большое значение для понимания электрических свойств этого класса соединений. Барт и Позняк [16] впервые обратили внимание на возможность существования двух различных типов решетки в зависимости от расположения ионов металла в элементарной ячейке.

К нормальным или прямым шпинелям относятся такие, в которых пустоты с различным координационным числом заняты ионами разных металлов. По предложению Ромейна [17] ион, находящийся в тетра-пустоте, пишется первым, а занимающий окта-пустоту — вторым и заключается в квадратные скобки. Таким образом, формулу нормальной оксидной шпинели следует писать в виде $X [Y_2]O_4$. Такое расположение было установлено, например, для алюминатов $\text{Zn} [\text{Al}_2]O_4$, $\text{Co} [\text{Al}_2]O_4$, $\text{Fe} [\text{Al}_2]O_4$ и $\text{Mn} [\text{Al}_2]O_4$ [16].

В шпинелях второго типа, названных обратными или инверсными, в октаэдрах имеется равное число катионов различных элементов. Формулу обратной шпинели можно, следовательно, представить в виде $Y [XY]O_4$. К числу таких соединений в работе [16] отнесены $\text{Fe} [\text{Mg Fe}]O_4$, $\text{Ga} [\text{Mg Ga}]O_4$, $\text{In} [\text{Mg In}]O_4$ и ряд других.

В ряде случаев осуществляется промежуточное распределение, когда только часть катионов X из тетраэдров переходит в октаэдры, причем соответствующее количество ионов Y занимает тетра-позиции. Такие шпинели называются частично обратными. Обычно ионы X и Y

располагаются статистически неупорядоченно в соответствующих кристаллографических позициях, однако в ряде случаев наблюдается их упорядоченное расположение. Степень обратности структуры шпинели характеризуют коэффициентом обратности λ , который обозначает долю катионов, перешедших из тетраэдрических в октаэдрические позиции, и равен

$$\lambda = \kappa/8, \quad (1.2)$$

где κ — число катионов X, располагающихся в окта-позициях.

Вервей и де Бур [18] распространили понятие обратности на такие расположения, когда в окта-пустотах (16-*d*) находятся катионы различной валентности одного и того же элемента. Так, например, они приводят ряд доводов в пользу обратного расположения в магнетите $\text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{Fe}_8^{3+} [\text{Fe}_8^{2+}\text{Fe}_8^{3+}]\text{O}_{32}^{2-}$.

Экспериментальное определение коэффициента обратности с помощью рентгенографических методов весьма сложно, особенно если различие в рассеивающей способности рентгеновских лучей катионов разной валентности малó, и часто вообще не удается. Во многих случаях значительно бóльшие возможности представляет в этом отношении метод нейтронографии.

Одним из основных факторов, определяющих характер распределения катионов в шпинелях, является природа химической связи. Большинство исследователей считают, что в первом приближении химическая связь в оксидных шпинелях является чисто ионной, хотя многие (см. например [19]) обращают внимание на возможность значительной доли ковалентности. Именно этим Гуденаф и Леб [19] объясняли тетрагональные искажения кристаллической структуры многих шпинелей (например, Mn_3O_4).

Феноменологическая теория электропроводности $3d$ -окислов исходит из приближения чисто ионной связи. В этом приближении главную часть энергии кристаллической решетки составляют кулоновская энергия и борновская энергия отталкивания. Дополнительные члены в выражение энергии вносят упорядочение в распределении катионов в соответствующих подрешетках, индивидуальная склонность катионов к четырех- или шестикратной координации, влияние кристаллического поля

и ряд других факторов. Распределение катионов в шпинели может быть определено из минимума ее свободной энергии:

$$G = U - TS, \quad (1.3)$$

где U — внутренняя энергия рассматриваемой системы, S — энтропия и T — абсолютная температура.

Все члены в (1.3) зависят от a , u и λ , однако количественные соотношения между ними и этими переменными неизвестны, что не позволяет полностью решить проблему. Обсуждение этого вопроса выходит за пределы нашей задачи. Отметим только, что рассмотрению электростатической части энергии решетки шпинелей и расчету для них постоянной Маделунга M посвящен ряд работ [15, 17, 20—24].

Диаметр и заряд катионов оказывают определенное влияние на кулоновскую энергию и другие энергетические члены, а также на склонность катионов к занятию окта- или тетра-позиций. Однако, кроме этого, существует различие между катионами, проявляющееся в их тенденции к четырех- или шестикратной координации. Это подтверждается тем, что катионы с равными зарядами и одинаковыми радиусами, например Zn^{2+} и Co^{2+} или Ni^{2+} и Mg^{2+} , имеют различную тенденцию к занятию окта- или тетра-позиций. Подробно этот вопрос рассмотрен в работах [17, 24]. Одна из причин такого поведения — разница в электронных конфигурациях различных ионов.

Ромейн [17] и Гортер [24] различают пять групп катионов с различными электронными конфигурациями.

1. Ионы с заполненной d -электронной оболочкой (18-электронная конфигурация) Cu^+ , Zn^{2+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} (заполнена $3d$ -оболочка) и Ag^+ , Cd^{2+} , In^{3+} , Sn^{4+} (заполнена $4d$ -оболочка) имеют тенденцию к образованию ковалентной связи с Sp^3 -орбитальными электронами и поэтому проявляют склонность к занятию тетра-позиций в окислах (хотя Cd^{2+} в CdO со структурой типа $NaCl$ занимает октаэдры, видимо, в связи с большим ионным радиусом). В шпинелях эта тенденция может нарушаться из-за зависимости энергии решетки от a , u и среднего заряда ионов в тетра- (или окта-) позиции. Например,

многие станнаты $\text{Me}^{2+} [\text{Me}^{2+}\text{Sn}^{4+}]\text{O}_4^{2-}$ являются обратными шпинелями.

2. Ионы с электронной оболочкой благородного газа (Li^+ — заполнена K -оболочка, Mg^{2+} , Al^{3+} — заполнена L -оболочка) не имеют ярко выраженной склонности к определенной координации. Только Ti^{4+} имеет тенденцию к окта-позиции, видимо, из-за сочетания высокого заряда с довольно большим радиусом.

3. Ионы с наполовину заполненными $3d$ -оболочками (Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{4+}) имеют сферическую симметрию распределения заряда и могут поэтому рассматриваться как ионы с оболочкой благородного газа. Они не имеют индивидуальной склонности к определенной позиции.

Тенденция катионов других переходных металлов с незаполненными $3d$ -электронными оболочками к четырех- или шестикратной координации зависит от влияния кристаллического электрического поля (определяемого анионами) на средний уровень энергии и пространственное распределение $3d$ -электронов. Это влияние в связи с важностью его для понимания электрических свойств $3d$ -окислов подробнее рассматривается в следующем параграфе. Здесь отметим, что рассматриваемые катионы могут быть разделены на две группы [17].

4. Ионы с $3d^3$ и $3d^8$ -оболочками, имеющие сильную склонность к заполнению октаэдров (Cr^{3+} , Ni^{2+} и, возможно, Mn^{4+}).

5. Все другие ионы переходных металлов не имеют склонности к какой-либо определенной конфигурации.

Миллер [25] на основе проведенного расчета энергии решетки шпинели с учетом стабилизации электронов кристаллическим полем следующим образом распределяет катионы ряда металлов по их тенденции к октаэдрическим позициям (при $T = 0$): Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Li^+ , Mg^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+} , Co^{2+} , V^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ga^{3+} , Ag^+ , Ti^{3+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , In^{3+} .

В этом ряду катион, стоящий слева, обладает большей склонностью к заполнению окта-пустот в сравнении со всеми катионами, находящимися справа. Таким образом, ионы, находящиеся в начале ряда, обладают наибольшим предпочтением к занятию окта-позиций, в то время как ионы в конце ряда предпочитают тетра-позиции. Катионы, помещающиеся в середине ряда (примерно от

Al^{3+} до Fe^{2+}), не имеют склонности к определенной конфигурации, эти выводы хорошо согласуются с данными [17].

Теоретическое рассмотрение распределения катионов в многокомпонентных шпинелях на основе полного анализа их свободной энергии проведено в работе [26], где получены выражения для концентрационной и температурной зависимости коэффициента обратности многокомпонентных шпинелей, качественно подтверждающиеся экспериментальными данными.

Обзоры структурных и кристаллохимических свойств оксидных шпинелей читатель найдет в работах [15, 17, 24]. Бляссе [15] и Ромейн [17] приводят большую сводку экспериментальных данных о кристаллохимических свойствах соединений со структурой типа шпинели.

§ 1.3. Основные представления электростатической теории кристаллического поля

Электростатическая теория кристаллического поля [27] исходит из модели чисто ионной связи. Эта модель основана на приближении, в котором соединения переходных металлов рассматриваются построенными из атомов или ионов металлов, относительно слабо взаимодействующих друг с другом и возмущаемых их ближайшим окружением. Естественно, что справедливость заключений о свойствах материалов, сделанных на основе выводов теории кристаллического поля, зависит от точности этого приближения.

Если в окислах переходных металлов $3d$ -волновые функции перекрываются очень слабо (т. е. энергетическая $3d$ -зона не образуется) и остаются сконцентрированными вблизи катиона (этот вопрос обсуждается в §§ 1,4 и 2.3), то на валентные электроны катиона в первом приближении влияет только электростатическое поле, образованное ионами кислорода, окружающими катион. В этом отношении положение в окислах и гидратах солей переходных металлов — соединений с чисто ионной связью — во многом аналогично [28, 29]. Например, в комплексе $Ni(H_2O)_6^{2+}$ катион октаэдрически окружен шестью молекулами воды, причем ионы кислорода (отрицательные полюсы диполей молекулы воды) обращены в катиону. Точно так же в NiO , имеющей структуру типа $NaCl$,

ионы O^{2-} располагаются в виде правильного октаэдра вокруг двухвалентного иона никеля Ni^{2+} . Оптический спектр поглощения NiO очень похож на спектр гидратированной соли.

Термин «валентность» здесь и в последующем используется только для указания формального положительного

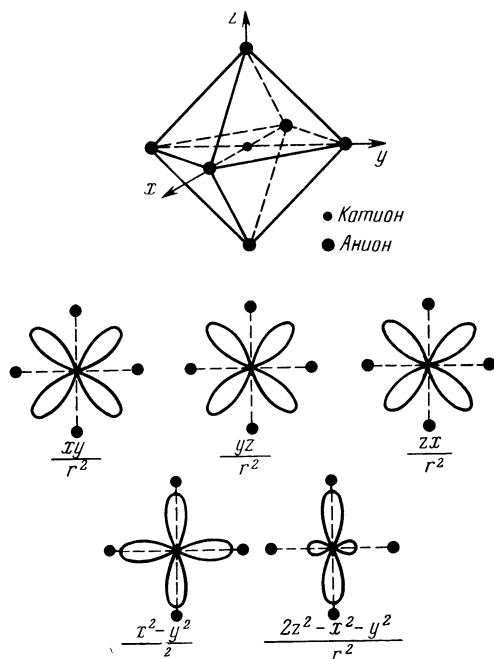


Рис. 4. Катион в центре октаэдра анионов и угловое распределение пяти $3d$ -орбит.

заряда на ионе металла или отрицательного заряда на анионе, который должен быть им приписан для сохранения электрической нейтральности кристалла в целом. Безусловно нужно иметь в виду, что существует лишь грубая корреляция между формальными валентностями ионов и фактическим распределением заряда.

Рассмотрим катион с одним $3d$ -электроном, находящийся в центре кислородного октаэдра (рис. 4). Для этого

электрона в изолированном атоме имеется пять состояний с одинаковой энергией. Одноэлектронная волновая функция атома может быть представлена в виде произведения двух функций, одна из которых зависит от радиального расстояния электрона от ядра, а вторая — только от угловых координат электрона. Угловые функции вида xy/r^2 , yz/r^2 , zx/r^2 , $(x^2 - y^2)/r^2$ и $(2z^2 - x^2 - y^2)/r^2$ не зависят от типа рассматриваемого атома. Распределения облаков заряда, соответствующие этим функциям, показаны

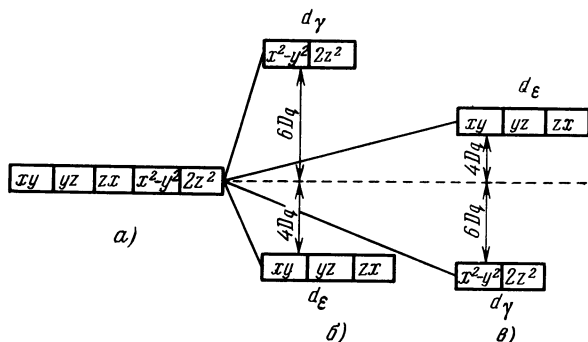


Рис. 5. Схемы уровней энергии 3d-электронов в свободном ионе (а), октаэдрическом (б) и тетраэдрическом (в) поле.

на рис. 4. Орбиты xy , yz и zx часто обозначают через d_ϵ , а остальные — через d_γ . В литературе применяют также следующие эквивалентные обозначения для орбит d_ϵ и d_γ : t_{2g} и e_g , Γ_5 и Γ_3 , γ_5 и γ_3 соответственно.

Влияние поля кислородного октаэдра состоит в том, что отрицательно заряженные облака электронов на d_γ -орбитах, направленных к анионам, отталкиваются электронными облаками ионов кислорода сильнее, чем электроны на d_ϵ -орбитах, которые направлены между анионами. Таким образом, основное состояние катиона расщепляется на две группы: группу из более устойчивых трех орбит d_ϵ (xy , yz и zx) и из менее устойчивых двух орбит d_γ ($x^2 - y^2$, $2z^2$) — рис. 5.

В тетраэдрическом окружении также образуются две группы орбит d_ϵ и d_γ , только порядок расположения

энергетических уровней противоположен тому, который наблюдается для октаэдрических полей: уровни d_e лежат выше чем d_γ (рис. 5). Вычисления показывают, что поле тетраэдра составляет примерно 4/9 от поля октаэдра анионов, находящихся на том же расстоянии от катиона [27].

Величину расщепления уровней, т. е. расстояние между энергиями орбит d_e и d_γ , принято обозначать через $10Dq$ (эта величина обозначается в литературе также через Δ или $E_1 - E_2$):

$$E_\gamma - E_e = 10Dq. \quad (1.4)$$

За нуль энергии принимается средняя взвешенная энергия d -орбит, т. е.

$$3E_e + 2E_\gamma = 0. \quad (1.5)$$

Следовательно, в октаэдрическом поле $E_e = -4Dq$, $E_\gamma = 6Dq$, а в тетраэдрическом — $E_e = 4Dq$ и $E_\gamma = -6Dq$. Значения Dq определяются из оптических спектров поглощения окислов и соответствующих гидратных солей переходных материалов [27, 29].

Приравнивание средней энергии d -орбит нулю — вопрос чисто арифметического удобства, так как при другом выборе в расчетах энергии появятся величины, которые затем сократятся. Это показывает, что применимость теории кристаллического поля ограничена расчетом тех величин, которые зависят от разности энергий d -орбит, d_e и d_γ , а не от их абсолютных значений.

Если электронная конфигурация 3d-электронов катиона есть $d_e^n d_\gamma^m$, то их основное состояние в октаэдрическом поле определится как

$$Dq (6m - 4n). \quad (1.6)$$

В тетраэдрическом поле орбиты d_γ стабильнее d_e , и для конфигурации $d_e^p d_\gamma^l$ стабилизация таким полем составляет

$$Dq (4l - 6p). \quad (1.7)$$

Заполнение электронных оболочек свободных атомов и ионов переходных металлов происходит в соответствии с принципом Паули и правилом Гунда. Принцип Паули гласит, что два электрона с одинаковыми спинами не могут находиться на одной и той же орбите. В основе правила

Гунда лежит так называемое обменное взаимодействие, величина которого зависит от ориентации спинов различных электронов. Вследствие обменного взаимодействия состояния с максимальным числом электронов с параллельными спинами энергетически выгоднее в пределах одной подгруппы, т. е. при данном значении побочного квантового числа l электроны в атоме стремятся расположиться так, чтобы число неспаренных электронов с параллельными спинами и суммарный спин-момент были максимальны. Если атом имеет n $3d$ -электронов и $n \leq 5$, то, в соответствии с правилом Гунда, все электроны должны иметь параллельные спины. Спаривание спинов происходит только при $n > 5$. С этим, в частности, связана особая устойчивость полузаполненных ($n = 5$) и полностью заполненных ($n = 10$) $3d$ -электронных оболочек.

Если ион переходного металла находится в октаэдрическом или тетраэдрическом поле ионов кислорода, то, как уже указывалось, d -орбиты расщепляются на орбиты d_e и d_γ . В октаэдрическом поле электроны сначала будут заполнять более низкие d_e -орбиты, и только после этого начнут заполняться орбиты d_γ . Однако, кроме удовлетворения требованию заполнения сначала более устойчивых орбит, должно также удовлетворяться и правило Гунда. Это легко сделать для конфигурации электронов $3d^1$, $3d^2$, $3d^3$, $3d^8$, $3d^9$ и $3d^{10}$ (табл. 1).

Если число $3d$ -электронов равно 4, 5, 6 или 7, то можно либо иметь максимальное число неспаренных спинов, как и в свободном ионе, либо же разместить максимальное число электронов на орбитах d_e , что приводит к спариванию спинов. Возникает своего рода конкуренция между обменными силами и кристаллическим полем. Количественные расчеты показывают, что если последнее достаточно сильно, то оно превалирует над обменными силами, и комплекс со спаренными спинами (низкоспиновый комплекс) оказывается более устойчивым [27]. Наоборот, в слабом кристаллическом поле преобладают обменные силы, а катион ведет себя как свободный ион. Тетраэдрическое поле значительно слабее октаэдрического, и поэтому в нем, как правило, низкоспиновый комплекс не возникает.

Распределение катионов в шпинели с позиции теории кристаллического поля обсуждалось в [17]. Хотя

стабилизация кристаллическим полем составляет лишь малую часть энергии решетки, она, по-видимому, достаточна для значительного влияния на распределение катионов $3d$ -металлов по кристаллографическим позициям решетки шпинели.

Расчеты стабилизации (в величинах Dq) слабыми кристаллическими октаэдрическими и тетраэдрическими

Таблица 1

Распределение $3d$ -электронов в октаэдрических полях [27]

Число $3d$ -электронов	Расположение в слабом кристаллическом поле		Расположение в сильном кристаллическом поле	
	орбиты d_e	орбиты d_γ	орбиты d_e	орбиты d_γ
1	↑	—	↑	—
2	↑↑	—	↑↑	—
3	↑↑↑	—	↑↑↑	—
4	↑↑↑↑	↑↑	↑↑↑↑	—
5	↑↑↑↑↑	↑↑↑	↑↑↑↑↑	—
6	↑↑↑↑↑↑	↑↑↑↑	↑↑↑↑↑↓	—
7	↑↑↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑↓↑	↑
8	↑↑↑↑↑↑↓	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑↓↓	↑↑↑
9	↑↑↑↑↑↑↓↑	↑↑↑↑↑↓	↑↑↑↑↑↓↑	↑↑↑↑
10	↑↑↑↑↑↑↓↑↓	↑↑↑↑↑↓↑	↑↑↑↑↑↓↑↓	↑↑↑↑↓

полями по формулам (1.6) и (1.7) соответственно для различных ионов переходных металлов приведены в табл. 2. Интересные данные по этому вопросу имеются также в работе [30]. Так как величины Dq не сильно меняются при переходе от одного иона к другому, то данные табл. 2 уже позволяют сделать определенные качественные выводы о предпочтении иона к тетра- или окта-позиции (в той степени, в какой оно определяется влиянием кристаллического поля). Так, из нее следует, что ионы с тремя и восьмью $3d$ -электронами имеют особую склонность к октаэдрическим позициям, в то время как катионы с пятью $3d$ -электронами не имеют выраженного предпочтения к той или иной координации.

Более точная оценка склонности $3d$ -иона к определенной координации следует из данных табл. 3, в которой приведены значения $10Dq$ для ряда катионов на основании оптических и магнитных измерений. Они также указывают на ярко выраженную склонность катионов Cr^{3+} , Ni^{2+} и Mn^{3+} к октаэдрическим позициям. Ряд экспериментальных данных по изучению катионного расположения

Таблица 2

Стабилизация кристаллическим полем ионов переходных металлов (в величинах Dq) [29]

Ион	Число $3d$ -электронов	Стабилизация октаэдрическим полем	Стабилизация тетраэдрическим полем
Ti^{3+} , V^{4+}	1	4	6
Ti^{2+} , V^{3+} , Cr^{4+}	2	8	12
V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+}	3	12	8
Cr^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{4+}	4	6	4
Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{4+}	5	0	0
Fe^{2+} , Co^{3+}	6	4	6
Co^{2+} , Ni^{3+}	7	8	12
Ni^{2+} , Cu^{3+}	8	12	8
Cu^{2+} , Ni^{+}	9	6	4
Zn^{2+}	10	0	0

в шпинелях, которые находятся в хорошем соответствии с табл. 3, приведен в [29].

Отметим, что различие в коэффициентах обратности шпинелей Mn_3O_4 и Fe_3O_4 можно понять с позиций теории кристаллического поля. Вервей и де Бур [18] на основании ряда кристаллохимических соображений и анализа электрических свойств этих соединений предположили, что Fe_3O_4 — обратная, а Mn_3O_4 — прямая шпинель. В большинстве более поздних исследований (см., например, [19]) показывается, что Mn_3O_4 нужно рассматривать как $\text{Mn}^{2+}[\text{Mn}^{3+}]_2\text{O}_4^{2-}$. Из табл. 3 следует, что ион Mn^{2+} не стабилизируется кристаллическим полем, в то время как Mn^{3+} обладает резко выраженной тенденцией к заполнению окта-позиций. С другой стороны, Fe^{3+} ($3d^5$) не чувствителен к кристаллическому полю, а Fe^{2+} имеет определенную

Таблица 3

Стабилизация кристаллическим полем ионов переходных металлов в решетке оксидной шпинели [29]

Ион	Число 3d-электронов	$10Dq$, см ⁻¹ (в гидратах)	$10Dq$, см ⁻¹ (в окислах)	Стабилизация октаэдрическим полем, ккал/моль	Стабилизация тетраэдрическим полем, ккал/моль	Разница в стабилиз. октаэдр. и тетраэдр. полями, ккал/моль
Ti ³⁺	1	20 300	18 300	20,9	14,0	6,9
V ³⁺	2	18 600	16 700	38,3	25,5	12,8
Cr ³⁺	3	17 400	15 700	53,7	16,0	37,7
Mn ³⁺	4	21 000	18 900	32,4	9,6	22,8
Mn ²⁺ , Fe ³⁺	5			0	0	0
Fe ²⁺	6	10 400	10 400	11,9	7,9	4,0
Co ²⁺	7	9 700	9 700	22,2	14,8	7,4
Ni ²⁺	8	8 500	8 500	29,2	8,6	20,6
Cu ²⁺	9	12 600	12 600	21,6	6,4	15,2

Примечание. 1000 см⁻¹ соответствует энергии в 0,12 эв; 23,07 ккал·моль⁻¹ соответствует энергии в 1 эв.

склонность к октаэдрическим положениям, что свидетельствует в пользу предполагаемого расположения катионов в рассматриваемых шпинелях.

§ 1.4. Модельные представления о механизме электропроводности 3d-окислов и способы получения оксидных полупроводников с заданной величиной удельного сопротивления

Рассмотрение основных кристаллографических свойств шпинелей и элементарной теории кристаллического поля позволяет продолжить обсуждение основных идей, предлагавшихся для объяснения механизма электронной проводимости 3d-окислов и, в частности, оксидных полупроводниковых шпинелей. Нам представляется, что исследования, посвященные разработке представлений о механизме электропроводности окислов переходных металлов, в историческом аспекте можно разделить на три периода. В ранних работах (примерно до начала 50-х годов) электропроводность 3d-окислов свя-

ывалась в основном только с валентностью и характером распределения катионов по кристаллографическим позициям кристаллической решетки вещества. Основопологающими здесь были исследования де Бура и Вервея [18, 31]. Однако использование этой довольно примитивной модели оказалось весьма продуктивным для разработки нескольких методов синтеза оксидных полупроводников с требующейся величиной электропроводности.

Более детальное изучение явлений переноса заряда в *3d*-окислах, выполненное в основном на поликристаллических спеченных материалах, позволило в 50-х годах (эти работы можно отнести ко второму периоду) разработать феноменологическую теорию электропроводности *3d*-окислов, основанную на представлениях так называемого «механизма перескоков». Необычность новых представлений, трудность трактовки свойств большинства *3d*-окислов в рамках тривиальной зонной теории, а также все возрастающее техническое значение этих материалов явилось стимулом для разработки в 60-х годах строгой квантовомеханической теории электропроводности окислов переходных металлов. Развитие теории в свою очередь стимулировало существенное улучшение техники эксперимента и проведение широких комплексных исследований электропроводности и других физических свойств, выполненных на монокристаллах ряда *3d*-окислов. Следует уже здесь указать, что новейшие экспериментальные работы, относящиеся к последнему периоду (60-е годы), привели, однако, к возникновению ряда серьезных сомнений в справедливости представлений, относящихся к механизму проводимости *3d*-окислов. Эти представления рассматриваются здесь в основном в процессе их развития, что должно помочь читателю ориентироваться в современном состоянии вопроса.

Вагнер и Кох [8] впервые при исследовании кубической шпинели Co_3O_4 предположили, что значительная электропроводность этого соединения при высокой температуре ($\sim 800^\circ\text{C}$) может быть связана с наличием в кристаллографически эквивалентных местах кристаллической решетки (в работе [8] предполагалось, что такими местами являются тетраэдрические позиции) ионов одного и того же металла в различных валентных состояниях (Co^{2+} и Co^{3+}). Перенос заряда между этими ионами может

практически происходить без энергии активации. Электропроводность соединения определяется, таким образом, строением кристаллической решетки, а не концентрацией дефектов, которая увеличивается с температурой.

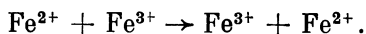
Основываясь на таких же идеях, де Бур и Вервей [18, 31] предложили объяснение резко различных величин электропроводности таких соединений, как Fe_3O_4 , Co_3O_4 и Mn_3O_4 . Mn, Fe и Co занимают соседние места в таблице Менделеева. Все три соединения имеют структуру типа шпинели: Fe_3O_4 и Co_3O_4 — кубические шпинели, а Mn_3O_4 — тетрагонально искаженная шпинель. Следовало ожидать, что их электрические свойства будут близкими друг к другу. Однако для Fe_3O_4 σ_{20} (при 20 °C) примерно равна $2 \cdot 10^3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Несмотря на столь высокую электропроводность, это типичный полупроводник с энергией активации ΔE (между 300 и 120 °K), равной 0,05 эв. Для Co_3O_4 σ при комнатной температуре порядка $10^{-8} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а для Mn_3O_4 — $10^{-10} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Указанное различие в электрических свойствах рассматриваемых шпинелей де Бур и Вервей связывают с их коэффициентом обратности, т. е. с характером распределения катионов по кристаллографическим позициям кристаллической решетки, и с валентностью катионов. Они приводят ряд доводов в пользу того, что Fe_3O_4 является обратной (2-3) шпинелью ($\text{Fe}^{3+} [\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4^{2-}]$), в то время как Co_3O_4 и Mn_3O_4 — прямые шпинели типа (2-4). В более поздних исследованиях (например, в работах [19, 32]) шпинели Mn_3O_4 и Co_3O_4 на основании изучения их магнитных свойств и соображений о природе химической связи относят к прямым шпинелям типа (2-3), т. е. распределение катионов в них можно представить в виде $\text{Co}^{3+} [\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}]$ и $\text{Mn}^{2+} [\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}]$. Следует отметить, что установить точную величину коэффициента обратности для этих соединений рентгеновскими методами практически невозможно из-за их недостаточной чувствительности. Тем более на это не могла претендовать работа [18], в которой рентгенограммы снимались на фотопленку и интенсивность линий определялась фотометрированием.

Все вышеупомянутые соединения являются ненасыщенными окислами, в состав которых входят ионы металлов с неполностью заполненной электронной 3d-оболоч-

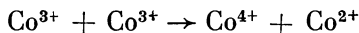
кой. В соответствии с общими соображениями зонной теории такие соединения должны обладать электрическими свойствами металлов. Де Бур и Вервей [31], однако, предположили, что в окислах переходных металлов 3d-зона не образуется, так как катионы разделены анионами, и 3d-волновые функции электронов не перекрываются. Тогда приближение Блоха, по-видимому, неприменимо и следует использовать модель Гайтлера — Лондона, в которой электроны считаются принадлежащими отдельным атомам. Эта идея была затем развита в работах Мотта [33, 34], согласно которым кристалл, в состав которого входят ионы с частично заполненными 3d-оболочками, будет проводником или диэлектриком в зависимости от степени перекрытия 3d-волновых функций, т. е. в зависимости от расстояния между ионами. В качестве примера перехода из непроводящего в проводящее состояние в [34] приводится германий, который при концентрации примеси меньше 10^{16} см^{-3} является полупроводником при температурах в несколько градусов Кельвина, но приобретает электрические свойства металла при увеличении концентрации примесных центров (и, следовательно, уменьшении расстояния между ними) до 10^{17} см^{-3} . Для окислов переходных металлов одноэлектронное приближение не может быть использовано; электропроводности препятствует так называемый эффект корреляции, возникающий из-за кулоновского взаимодействия между носителем заряда и электронной оболочкой иона переходного металла.

Исключительно высокая проводимость Fe_3O_4 объяснялась в [31] тем, что в октаэдрических позициях кристаллической решетки имеются статистически распределенные ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . Это должно способствовать осуществлению реакций электронного обмена, которые символически можно представить уравнением



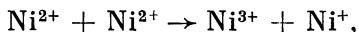
Такие реакции по де Буру и Вервею [31] не требуют значительной энергии активации, так как они фактически представляют собой обмен электроном между двумя равновалентными ионами одного и того же металла, занимающими кристаллографические и энергетически эквивалентные позиции в кристаллической решетке вещества.

С этой точки зрения высокое удельное сопротивление Co_3O_4 и Mn_3O_4 связывалось с тем, что в окта-пустотах содержатся ионы кобальта или марганца только одной валентности. Реакции типа



должны требовать значительно большую энергию активации. Предполагается, что реакция электронного обмена между катионами, находящимися в тетраэдрическом окружении кислорода, или же между катионами в окта- и тетра-позициях, затруднены в связи с заметно большим расстоянием между катионами, а во втором случае также из-за их различных энергетических положений. В связи с представлением о скачкообразном характере перемещения носителя заряда от одного $3d$ -иона к другому такой механизм в последующем получил наименование механизма перескоков.

С рассмотренной точки зрения объяснялась электропроводность в полупроводниках типа NiO . Электропроводность стехиометрической закиси никеля весьма низка ($\sim 10^{-14} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Если электроны локализованы на катионах, то процесс проводимости может быть символически представлен реакцией

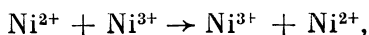


требующей значительной энергии активации.

Закись никеля, как уже указывалось в § 1.3, имеет кристаллическую решетку типа NaCl , в которой все октаэдры заняты ионами Ni^{2+} . Стехиометрическую NiO получить весьма сложно. Обычно она содержит определенный избыток кислорода вследствие фактического недостатка металла. В связи с необходимостью сохранения электрической нейтральности это приводит к появлению в решетке NiO ионов Ni^{3+} с избыточным положительным зарядом.

Полуколичественная оценка [31] для NiO с учетом потенциалов ионизации никеля, сродства кислорода к электрону и потенциала Маделунга показала, что образование ионов Ni^{3+} энергетически выгоднее возникновения анионов O^{-} с одним отрицательным зарядом. Таким образом, в NiO в окта-позициях наряду с ионами Ni^{2+} возникают и ионы Ni^{3+} . Положение становится близким

к тому, которое имеет место в Fe_3O_4 . Электропроводность NiO резко возрастает с увеличением степени стехиометрических нарушений в связи с тем, что, как предполагалось в работе [31], энергия активации, необходимая для осуществления реакции



уменьшается с увеличением концентрации дефектов решетки. Де Бур и Вервей считали, что эта энергия нужна только для отрыва дырок (или электронов) от акцепторов (или доноров). Роль акцептора играет ион Ni^{3+} , связанный силами кулоновского взаимодействия с вакансией в катионной подрешетке. Таким путем легко объяснялось, уменьшение энергии активации с увеличением концентрации дефектов решетки. Однако, как будет показано дальше, эта точка зрения оказывается несостоятельной при более детальном рассмотрении.

Проведенные исследования позволили сделать следующее широкое обобщение [35]: общим условием возникновения повышенной электропроводности в веществах рассматриваемого класса является наличие в них катионов различной валентности одного и того же элемента в кристаллографически (и энергетически) эквивалентных местах кристаллической решетки. На основе этого правила и рассмотренных модельных представлений о механизме электропроводности в 3d-окислах было разработано несколько методов получения окисных полупроводников с необходимой величиной проводимости.

Классический путь получения значительной электропроводности в 3d-окислах состоит в приготовлении нестехиометрических материалов. Изменением степени стехиометрических нарушений можно регулировать величину электропроводности. Однако концентрация дефектов, образующихся в решетке, очень чувствительна к режимам термообработки, вследствие чего изготовление образцов с воспроизводимыми характеристиками сильно затруднено. Кроме того, термическая стабильность таких материалов обычно очень низка, и для многих соединений максимально возможное отклонение от стехиометрии мало, что ограничивает возможные пределы изменения величины сопротивления.

Процесс синтеза оксидных полупроводников с требующейся величиной электропроводности можно сделать управляемым, если регулировать число разновалентных катионов в решетке введением в нее соответствующим образом выбранных ионов с постоянной валентностью.

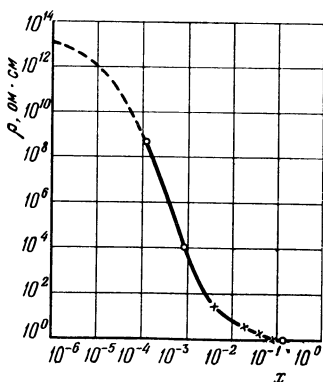


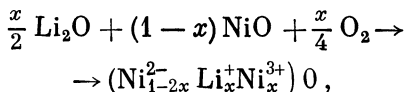
Рис. 6. Зависимость удельного сопротивления (при 300 °К) $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ от содержания Li.

Кресты — по данным Вервея [36], точки — по данным Морины [38].

В связи с этим такой способ Вервей [35] назвал методом контролируемой валентности. Для образования твердого раствора типа замещения и получения требующегося изменения валентности основных катионов решетки нужно, чтобы размеры замещающего и замещаемого ионов были бы близки друг к другу и чтобы вводимый катион имел фиксированную валентность.

В качестве примера можно рассмотреть твердый раствор между Li_2O и NiO [36—38]. Электропроводность полученного материала резко возрастает (до величины $\sim 1 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, когда введено примерно 10 ат. % Li) в сравнении с σ чистой NiO

и зависит от количества введенного Li (рис. 6). Образование твердого раствора происходит в соответствии с реакцией



что было подтверждено рентгенографическим исследованием и химическим анализом на содержание «активного» кислорода. Ионы Li^+ и Ni^{2+} имеют примерно одинаковый ионный радиус. Второй ионизационный потенциал Li гораздо больше третьего ионизационного потенциала Ni (табл. 4), в связи с чем можно полагать, что Li в твердом растворе будет иметь фиксированную валентность. Таким образом, в приведенном примере соблюдаются оба вышеуказанных условия.

Таблица 4

**Распределение электронов, величины радиусов ионов и значения потенциалов ионизации
для некоторых элементов**

П/П ЭЭ	Химический сим- вол	K		L		M			N				Радиус иона, А (по Гольдшмидту или Белову и Бокию) [11, 40]				Потенциалы ионизации, эв [11, 40]			
		1s		2s	2p	3s	3p	3d	4s				Me+	Me ²⁺	Me ³⁺	Me ⁴⁺	J ₁	J ₂	J ₃	J ₄
3	Li	2	1									0,78					5,39	75,62	122,42	
8	O	2	2	4					2								13,61	35,15	54,93	77,39
20	Ca	2	2	6	6	2	6	1	2								6,44	14,87	54,21	67,3
21	Sc	2	2	6	6	2	6	2	2								6,56	12,89	24,75	73,9
22	Ti	2	2	6	6	2	6	3	2								6,83	13,67	28,14	43,24
23	V	2	2	6	6	2	6	3	2								6,74	14,2	29,7	48,0
24	Cr	2	2	6	6	2	6	5	1								6,76	16,49	31	(51)
25	Mn	2	2	6	6	2	6	5	2								7,43	15,64	33,69	(53)
26	Fe	2	2	6	6	2	6	6	2								7,90	16,18	30,64	(56)
27	Co	2	2	6	6	2	6	7	2								7,86	17,05	33,49	(53)
28	Ni	2	2	6	6	2	6	8	2								7,633	18,15	36,16	(56)
29	Cu	2	2	6	6	2	6	10	1				0,98 (Б) 0,63 (О)	0,78 0,51 (О)			7,724	20,29	36,83	(59)
30	Zn	2	2	6	6	2	6	10	2					0,80 (Б) 0,51 (О)	0,83		9,39	17,96	39,70	(62)

Примечание. (Б) — значения радиуса ионов по Белову и Бокию; (О) — экспериментальные радиусы, рассчитанные Ормонтом [11]. В скобках помещены величины, вызывающие сомнения.

В легированной закиси никеля возникает положение, аналогичное тому, которое имеет место в нестехиометрической NiO с тем существенным отличием, что концентрация ионов Ni^{3+} здесь определяется количеством введенного Li . Это подтверждается опытами Хауффе и Блоха [39], показавшими, что электропроводность смешанных окислов $\text{NiO} - \text{Li}_2\text{O}$ (при добавлении Li_2O в количестве 0,5 и 1 мол.%) при повышенной температуре (800°C) не зависит от давления кислорода в окружающей газовой атмосфере.

Следует подчеркнуть, что концентрация ионов Li в твердом растворе определяет концентрацию «дырок» — ионов Ni^{3+} , которая возрастает пропорционально содержанию Li в NiO только при большом содержании Li . При малых количествах примеси (меньше 0,1 ат.%), когда электропроводность особенно чувствительна к содержанию легирующей добавки, эта пропорциональность нарушается из-за заметного влияния в этой области отклонений от стехиометрического состава. Указанное обстоятельство является серьезным недостатком метода контролируемой валентности, так как затрудняется получение воспроизводимых результатов при малых концентрациях легирующей добавки, что часто бывает необходимо при синтезе материалов с требующимися параметрами.

Если в нестехиометрическую NiO ввести катионы более высокой валентности в сравнении с Ni^{2+} , то концентрация дырок в NiO и электропроводность уменьшаются. Действительно, было показано [41], что σ NiO снижается примерно на 3 порядка при добавлении 0,5 мол.% Sr_2O_3 .

Многочисленные эксперименты, проведенные в рассмотренном выше плане, позволили сделать следующие обобщения, которыми можно руководствоваться при необходимости синтеза полупроводников с требующимися электрическими параметрами [42]. Если при добавлении примеси к веществу валентность основного катиона решетки повышается, то образуется дырочный полупроводник, а в противоположном случае — электронный. Легирование дырочных полупроводников катионами с более низкой валентностью повышает, а с более высокой валентностью — понижает электропроводность материала. Для электронных полупроводников, наоборот, добавление катионов с меньшей валентностью уменьшает σ , а с более

высокой — повышает ее величину. Несколько примеров полупроводников с регулируемой валентностью приведено в табл. 5 по данным [37].

Третий метод получения полупроводников с заданной величиной удельного сопротивления состоит в следующем. В качестве основного материала используется полупроводник с высокой электропроводностью, содержащий большое количество (порядка 10^{22} см^{-3}) разновалентных катионов одного и того же металла. Наиболее типичным представителем таких материалов является Fe_3O_4 . Затем синтезируются смешанные кристаллы из Fe_3O_4 и плохо проводящих соединений со структурой типа шпинели. При этом ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , одновременное присутствие которых приводит к повышению электропроводности, «разбавляются» другими катионами, не принимающими непосредственного участия в механизме переноса носителей заряда, вследствие чего происходит соответствующее уменьшение σ . Этот способ получил наименование «принципа разбавления» [35]. В качестве примера можно привести твердые растворы в системах $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZnCr}_2\text{O}_4$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MgCr}_2\text{O}_4$, синтезированные и исследованные Вервеем с сотрудниками [24].

Нужно отметить, что соединения со структурой шпинели легко образуют друг с другом непрерывные области твердых растворов. Эта особенность связана с тем, что, как уже указывалось, для оксидных шпинелей размеры кристаллической решетки колеблются в сравнительно узких пределах в зависимости от вида и размера катионов, расположенных в тетра- и окта-пустотах.

Температурные зависимости удельного сопротивления для смешанных кристаллов различного состава в системе $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZnCr}_2\text{O}_4$ представлены по данным [21] на рис. 7. Удельное сопротивление и энергия активации ΔE непрерывно возрастают по мере увеличения содержания в составе второй компоненты, по-видимому, вследствие уменьшения возможности электронных переходов между Fe^{2+} и Fe^{3+} из-за увеличения содержания в октаэдрах ионов Cr^{3+} . Исходя из склонности катионов к заполнению тех или иных пустот, авторы работы [21] приходят к выводу, что катионы Zn^{2+} размещаются в тетраэдрах, замещая Fe^{3+} , а ионы Cr^{3+} замещают Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрах таким образом, что катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в окта-позициях всегда

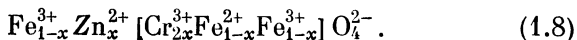
Таблица 5

Примеры полупроводников с регулируемой валентностью

Химическая формула основного материала	Химическая формула соединения, содержащего легирующий катион	Валентное состояние катиона металла с переменной валентностью в основном материале до легирования	Валентность катиона в результате легирования	Тип кристаллической структуры
<u>Ni</u> O	Li ₂ O	Ni ²⁺	Ni ³⁺	Каменная соль
<u>Co</u> O	Li ₂ O	Co ²⁺	Co ³⁺	
<u>Mn</u> S	Li ₂ S	Mn ²⁺	Mn ³⁺	
<u>Ca</u> TiO ₃	La ₂ O ₃	Ti ⁴⁺	Ti ³⁺	Перовскит
<u>Sr</u> TiO ₃	La ₂ O ₃	Ti ⁴⁺	Ti ³⁺	
<u>Ba</u> TiO ₃	La ₂ O ₃	Ti ⁴⁺	Ti ³⁺	
<u>Ca</u> MnO ₃	La ₂ O ₃	Mn ⁴⁺	Mn ³⁺	
<u>La</u> MnO ₃	SrO	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	
<u>La</u> FeO ₃	SrO	Fe ³⁺	Fe ⁴⁺	
<u>Zn</u> Fe ₂ O ₄	TiO ₂	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Шпинель
<u>Mg</u> Fe ₂ O ₄	TiO ₂	Fe ³⁺	Fe ²⁺	
<u>Ni</u> Fe ₂ O ₄	TiO ₂	Fe ³⁺	Fe ²⁺	
<u>Co</u> Fe ₂ O ₄	TiO ₂	Fe ³⁺	Fe ²⁺	
<u>Fe</u> ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Гематит
<u>Fe</u> ₂ O ₃	SnO ₂	Fe ³⁺	Fe ²⁺	
<u>Fe</u> ₂ O ₃	WO ₃	Fe ³⁺	Fe ²⁺	
<u>Sn</u> O ₂	Sb ₂ O ₅	Sn ⁴⁺	Sn ³⁺	Рутил
<u>Ti</u> O ₂	Ta ₂ O ₅	Ti ⁴⁺	Ti ³⁺	
<u>Mg</u> WO ₄	Cr ₂ O ₃	W ⁶⁺	W ⁵⁺	Вольфрамит

Примечание. Подчеркнут в основном материале катион, который замещается легирующей добавкой.

находятся в соотношении 1 : 1. Таким образом, формулу смешанного кристалла $(1 - x) \text{Fe}_3\text{O}_4 + x \text{ZnCr}_2\text{O}_4$ можно представить в виде



Для системы $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MgCr}_2\text{O}_4$ температурные зависимости удельного сопротивления ρ приведены на рис. 8. Наблюдается скачкообразное увеличение ρ и ΔE при

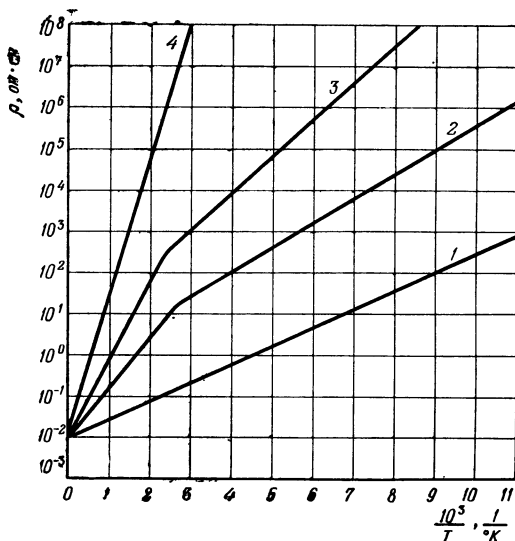
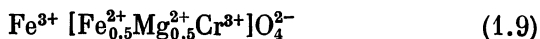


Рис. 7. Температурные зависимости удельного сопротивления смешанных кристаллов в системе $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZnCr}_2\text{O}_4$ при различном содержании ZnCr_2O_4 (в мол. %).

1 — 25; 2 — 50; 3 — 60; 4 — 100 [21].

содержании $\text{MgCr}_2\text{O}_4 \sim 50$ мол.%. Для объяснения такого поведения в [21] предполагается, что при содержании MgCr_2O_4 в смешанном кристалле до 50 мол.% катионы Mg^{2+} и Cr^{3+} заполняют только октаэдры, замещая в них соответствующее количество ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Легко видеть, что тогда состав $\text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{MgCr}_2\text{O}_4 = 1 : 1$ можно представить формулой



и электропроводность, обусловленная «перескоками» электронов между октаэдрическими ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} , не имеет места. В рамках таких предположений остается непонятной высокая проводимость составов со значительным количеством ионов Mg и Cr . Например, при содержании $\text{MgCr}_2\text{O}_4 \sim 40$ мол. % ρ_{20} составляет всего ~ 4 ом·см,

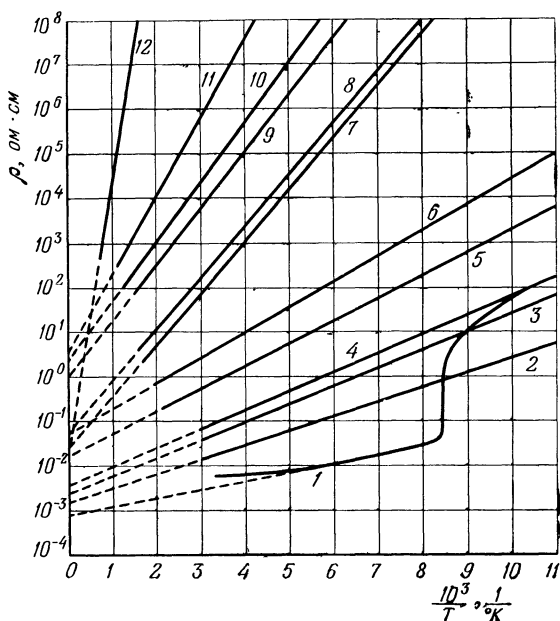


Рис. 8. Температурные зависимости удельного сопротивления смешанных кристаллов в системе $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MgCr}_2\text{O}_4$ при различном содержании MgCr_2O_4 (в мол. %).

1 — 0 (Fe_3O_4); 2 — 1; 3 — 5,4; 4 — 8,6; 5 — 25,5; 6 — 39,4; 7 — 49,4; 8 — 55; 9 — 66,5; 10 — 80; 11 — 90; 12 — 100 (MgCr_2O_4) [21].

хотя процессы электронного обмена между Fe^{2+} и Fe^{3+} уже сильно затруднены. Более того, состав, содержащий эквимольные количества Fe_3O_4 и MgCr_2O_4 , в котором, по предположению Вервея, в октаэдрах вообще нет Fe^{3+} , имеет ρ_{20} всего $\sim 2 \cdot 10^2$ ом·см. В работе [21] предполагается, что при содержании более 50 мол. % MgCr_2O_4 в смешанном кристалле ионы Mg^{2+} частично

размещаются в тетраэдрах, что приводит к возникновению в тетра-позициях разновалентных катионов железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}), реакции электронного обмена между которыми обуславливают электропроводность таких составов. Однако если эти процессы могут приводить к значительной проводимости, то почему они не имеют места в других соединениях? Естественно, что для ответа на эти вопросы прежде всего необходимо иметь объективные данные о расположении и валентных состояниях катионов, а также о фактическом содержании кислорода в исследуемых соединениях.

Термический синтез твердых растворов в рассмотренных системах окислов весьма сложен. Для обеспечения необходимого стехиометрического соотношения между металлами и кислородом (Me_3O_4) приходится применять обжиг в газовой среде определенного состава (включающей CO_2 , N_2), чтобы иметь необходимое парциальное давление кислорода. Несмотря на эти затруднения, Вервей [43] применяет рассмотренные материалы, синтезированные на основе принципа разбавления, для изготовления терморезисторов.

Примеси в решетках окислов, приготовленных рассмотренными способами, оказывают существенно меньшее (но все же заметное) влияние на электропроводность в сравнении с элементарными полупроводниками (германий, кремний). Это влияние проявляется после установли химического равновесия между образцом и газовой атмосферой во время термообработки, причем может происходить частичное восстановление или окисление материала. Кроме того, случайные примеси могут нейтрализовать или усиливать влияние легирующей добавки, а также оказывать блокирующий эффект, если они не причастны к электронной перезарядке катионов основного вещества.

В настоящее время для изготовления терморезисторов широко используются системы относительно плохо проводящих 3d-окислов, между которыми при термическом синтезе образуется химическое соединение с высокой электропроводностью. При изменении соотношения составляющих компонент образуется ряд твердых растворов или механические смеси хорошо и плохо проводящих окислов, что позволяет получить серии материалов с различными величинами проводимости.

В качестве примера можно привести системы окислов $\text{CuO} - \text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{O}_2$ и $\text{CoO} - \text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{O}_2$ [44, 45]. Подробно эти материалы рассматриваются в главах III—V. Их электропроводность, по-видимому, обусловлена реакциями электронного обмена между разновалентными катионами марганца, а также кобальта, образующимися в материале при термическом синтезе. Так как число таких ионов того же порядка, что и содержание основных катионов в решетке ($\sim 10^{21} - 10^{22} \text{ см}^{-3}$), то случайные примеси и отклонения от стехиометрического состава оказывают сравнительно небольшое влияние на проводимость. Это позволяет воспроизводимым образом синтезировать полупроводниковые материалы с требуемой величиной электропроводности.

Последний способ близок к методам контролируемой валентности и разбавления. Однако в этом случае нет необходимости легировать материал малыми количествами специально выбранных добавок для получения необходимой величины σ . Кроме того, методика термического синтеза значительно проще в сравнении с ранее рассмотренными примерами, так как обжиг проводится в воздушной атмосфере при температурах, не превышающих $1200-1300^\circ\text{C}$.

ГЛАВА II

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ $3d$ -ОКИСЛОВ

§ 2.1. Энергетический спектр валентных электронов в $3d$ -окислах в рамках представлений «механизма перескоков»

Модельные представления о возможном механизме проводимости в $3d$ -окислах, несмотря на их примитивность, оказались весьма полезными для дальнейших исследований в этом направлении. В рамках феноменологической теории такие исследования в основном были направлены на изучение энергетического спектра $3d$ -окислов, возможного вида зависимостей электропроводности от температуры и концентрации примесей в материале, а также механизма переноса носителей заряда.

Знание энергетического спектра валентных электронов имеет первостепенное значение для разработки представлений о механизме проводимости в $3d$ -окислах. Так как многие исследователи, изучавшие электрические свойства оксидных полупроводников, практически использовавшихся для разработки терморезисторов, исходили из представления о носителях заряда, локализованных на катионах, ниже кратко рассматриваются идеи о характере энергетического спектра валентных электронов в $3d$ -окислах, вытекающие из «локализованной» модели. Эти идеи основывались на том экспериментальном факте, что, как уже указывалось, многие стехиометрические $3d$ -окислы являются по своим электрическим свойствам диэлектриками или полупроводниками, а не металлами. Кроме того, при концентрациях примесей в таких соединениях до десятков атомных процентов характер температурных

зависимостей электропроводности остается «полупроводниковым».

Наиболее последовательно методы расчета энергетического спектра электронов в $3d$ -окислах были разработаны Морином [28], ван Хаутеном [46, 47] и Джонкером [47, 48], развившими идеи де Бура и Вервея [31]. Они детально рассмотрены в обширных работах [28, 47] полуобзорного характера.

Чистые стехиометрические окислы TiO_2 с конфигурацией $3d^0$, а также Cu_2O и ZnO с конфигурацией $3d^{10}$ (табл. 4) имеют высокое удельное сопротивление, что согласуется с представлениями зонной теории, так как $3d$ -зона в этих соединениях должна быть свободной или полностью заполненной. Что касается окислов других $3d$ -металлов, то Морин [28] приводит ряд доводов в пользу уменьшения ширины $3d$ -зоны в этих соединениях с увеличением порядкового номера катиона (рассматриваются окислы типа Me_xO_y с различным числом $3d$ -электронов на катионах, исходя из предположения чисто ионной связи). Образование локализованных состояний связывается с узостью $3d$ -зоны в переходных металлах (например, в Ni она составляет 2,8 эв, в то время как ширина $4s$ -зоны ~ 10 эв). В $3d$ -окислах можно ожидать еще большего сужения $3d$ -зоны из-за увеличения расстояния между катионами и уменьшения перекрытия $3d$ -волновых функций, что должно приводить к росту эффективной массы и уменьшению подвижности носителей заряда.

По мере увеличения порядкового номера $3d$ -металлов их ионные радиусы, как правило, уменьшаются, что указывает на преобладание влияния притяжения ядра над взаимным отталкиванием электронов и на постепенное сжатие электронного облака. Морин полагал, что в связи с этим образование $3d$ -зоны следует ожидать в начале переходного ряда. На основании анализа электрических свойств он пришел к выводу о возможном образовании $3d$ -зоны в окислах титана: TiO_2 , Ti_2O_3 (конфигурация d^1) и TiO (конфигурация d^2), а также ванадия V_2O_3 (конфигурация d^2), но уже в окислах хрома она, по мнению Морина, становится столь узкой, что говорить о ее ширине не имеет смысла.

Если исходить из представления о локализованных энергетических уровнях и приписать каждому иону,

находящемуся в определенном валентном состоянии, некоторую энергию, то можно, как это показал Морин [28], построить схему энергетических уровней валентных электронов $3d$ -окисла, позднее уточненную ван Хаутеном [46]. При этом учитываются следующие вклады в энергию каждого валентного состояния иона:

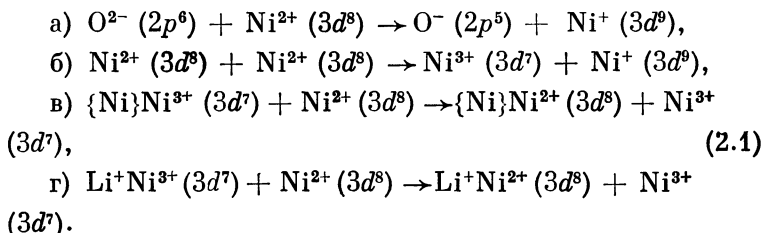
- 1) потенциалы ионизации (или сродство к электрону);
- 2) потенциалы Маделунга;
- 3) энергия поляризации решетки избыточным электроном или дыркой, локализованными на катионе;
- 4) энергия стабилизации кристаллическим полем.⁷

Наиболее существенными (~ 10 — 50 эв) являются первый и второй члены, третий — обычно в несколько раз меньше, а четвертый — 1 эв или менее. Строгость такого подхода вызывает сомнение, так как сравнительно малые энергии ($\sim 0,1$ эв) вычисляются как разности очень больших величин.

Ван Хаутен и Джонкер [47] указывают на определенное значение энергии упругого взаимодействия, возникающего вследствие искажения решетки из-за разницы в размерах различных ионов, а также одного и того же иона, но в различных валентных состояниях. Однако этим членом в расчетах пренебрегается, так как о нем мало что известно. Поправку на поляризацию решетки они делают правильнее Морина, который просто делил рассчитанные значения энергий на величину диэлектрической проницаемости среды ϵ . Вряд ли такой метод оправдан, так как потенциалы ионизации или сродство к электрону являются индивидуальными свойствами свободных ионов, и их нельзя делить на ϵ .

Рассмотрим кратко основные идеи расчета на примере закиси никеля NiO , легированной литием. Детальнее электрические свойства этого соединения обсуждаются в § 2.5. На закиси никеля было проведено значительное число исследований в надежде, следуя Морину, найти экспериментальное подтверждение основных идей механизма перескоков. Следует уже здесь указать, что экспериментальные данные последних лет, начиная с Я. М. Ксендзова [49], В. П. Жузе и А. И. Шелыха [50], однако, привели к серьезным сомнениям в отношении существования перескокового механизма электропроводности в закиси никеля.

По Морину [28], ван Хаутену и Джонкеру [46, 47] носители заряда в NiO могут возникать в результате ряда реакций электронного обмена, которые символически можно представить в виде следующих уравнений:



Эти реакции обозначают: а) — образование дырки в $2p$ -зоне и электрона на $3d$ -уровнях; б) — образование пары электрон—дырка на $3d$ -уровнях; в) — захват электрона акцептором, связанным с вакантным местом $\{\text{Ni}\}$ в подрешетке ионов Ni^{2+} с образованием дырки на $3d$ -уровнях; г) — захват электрона акцептором, связанным с Li^+ , с образованием дырки на $3d$ -уровнях.

Энергетический расчет ведется путем последовательного учета вышеуказанных вкладов в энергию каждого валентного состояния иона. Такой метод не учитывает ширины $2p$ -зоны и фактически дает расстояние между уровнями никеля и серединой этой зоны. Он не дает также удовлетворительного согласия между результатами расчета и экспериментального определения расстояния E_a между акцепторными уровнями Li^+ , Ni^{2+} и уровнями Ni^{2+} (рис. 9), которое, судя по данным измерений термо-э.д.с., равно 0,035 эв. В работе [47] предполагается, что это расхождение связано с тем, что ионы Ni^+ и Ni^{3+} разделены только анионами O^{2-} . Вследствие этого при расчете энергии взаимодействия между Li^+ и Ni^{3+} в соответствии с выражением $E = e^2/\epsilon r$ (где r — кратчайшее расстояние между ионами), для ϵ нужно брать значительно большую величину в сравнении с макроскопическим значением ϵ для NiO.

Схема энергетических уровней для NiO по ван Хаутену [46] приведена на рис. 9. Расстояние между серединой $2p$ -зоны и заполненными Ni^{2+} -уровнями равно 5,3 эв, а между Ni^{2+} - и свободными Ni^+ -уровнями составляет ~5,4 эв. Более точный метод расчета и учет влияния

кристаллического поля привел в сравнении с методом Морина [28] к существенно новым результатам. Расчет методом Морина для вышеуказанных энергий дает, соответственно, 0,25 и 1,75 эв (при $\epsilon = 12$). Полученные данные указывают на низкую вероятность осуществления реакций (2.1а) и (2.1б), в связи с чем по ван Хаутену зона кислорода практически не участвует в проводимости

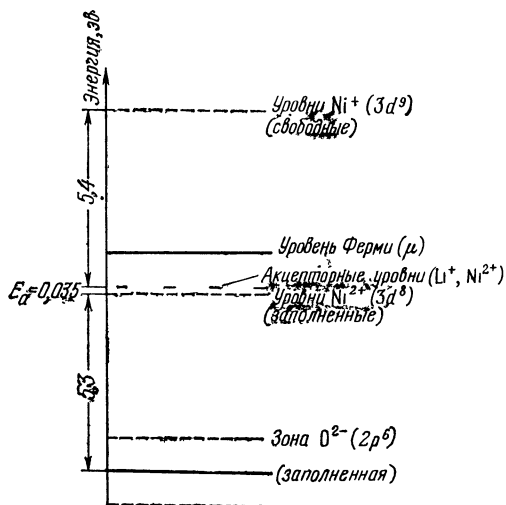


Рис. 9. Схема энергетических уровней NiO, предложенная ван Хаутеном [46].

NiO. Морин предполагал, что даже небольшое количество дырок в широкой $2p$ -зоне в связи с их высокой подвижностью может быть существенным для механизма проводимости.

Для ряда соединений нет необходимости рассчитывать всю схему энергетических уровней, как это делается для NiO. Сюда относятся те случаи, когда ясно, между какими катионами осуществляются реакции электронного обмена. Для них существенно оценить величину энергетического промежутка (играющего роль запрещенной зоны в случае обычных полупроводников) между наиболее высоким из заполненных и наиболее низким из свободных уровней энергии. Изучение процесса

проводимости дает сведения только об этом промежутке, а не о положении более высоко или более низко расположенных уровней энергии.

Относительно простым примером для рассмотрения являются окислы с ионами двух различных металлов в разных валентных состояниях, которые статистически распределены на эквивалентных местах решетки. Таким соединением является, например, феррит кобальта CoFe_2O_4 или $\text{Fe}^{3+}[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ [47, 48], имеющий структуру обратной шпинели. Предполагается, что процесс проводимости в феррите кобальта является следствием осуществления реакции



В этом случае величины потенциала Маделунга и энергии поляризации решетки исключаются при расчетах. Энергию E_g , необходимую для обеспечения реакции (2.2), можно рассчитать как

$$E_g = I_3(\text{Co}) - I_3(\text{Fe}) + \Sigma c.f., \quad (2.3)$$

где $I_3(\text{Co})$ и $I_3(\text{Fe})$ — соответственно третьи ионизационные потенциалы Co и Fe, а $\Sigma c.f.$ — изменение в стабилизации кристаллическим полем ионов Co^{3+} и Fe^{2+} в сравнении с ионами Co^{2+} и Fe^{3+} . Расчеты показали, что $E_g = 1,35$ эв, что согласуется с высоким удельным сопротивлением ($\sim 10^8$ ом·см) CoFe_2O_4 . Экспериментальная величина $E_g = 0,6$ эв. Расхождение расчетов с данными опыта Джонкер [48] связывает, в частности, с отсутствием учета изменения радиусов ионов в результате осуществления реакции (2.2). Следует отметить, что при современном состоянии вопроса можно говорить лишь о качественном согласии расчетов и экспериментов.

§ 2.2. Некоторые вопросы статистики электронов в 3d-окислах

Рассмотрение схемы энергетических уровней 3d-окисла позволяет с помощью статистики Ферми — Дирака описать заполненность уровней при любой температуре и концентрации дефектов и, следовательно, получить температурную зависимость уровня Ферми μ и концен-

трации носителей заряда. Такое исследование было проведено в [47] на примере полупроводника с донорными примесями.

Схема локализованных энергетических уровней приведена на рис. 10. Символ уровня указывает, как это принято, на занятое состояние, т. е. обозначения Me^{n+} или $Me^{(n+1)+}$ означают, что рассматриваемыми катионами

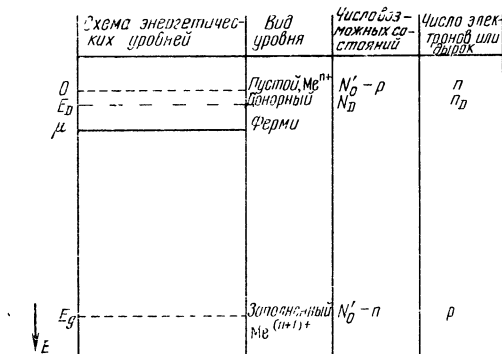


Рис. 10. Энергетическая схема ZnO -окисла с локализованными энергетическими уровнями [47].

действительно являются катионы Me^{n+} и $Me^{(n+1)+}$. Дырки на уровнях $Me^{(n+1)+}$ указывают на переход части ионов $Me^{(n+1)+}$ в валентное состояние $Me^{(n+2)+}$.

Обозначим через N_0 число интересующих нас катионов в 1 см^3 (с нормальной валентностью, равной $(n + 1) +$), и пусть N_D из этих катионов замещено примесными (донорными) ионами, которые сами не принимают участия в проводимости, а приводят к изменению валентных состояний основных катионов решетки (как, например, Ti^{4+} в Fe_2O_3 — табл. 5). Тогда оставшееся число катионов с валентностью $n + 1$ будет равно

$$N_0' = N_0 - 2N_D. \quad (2.4)$$

Число возможных состояний на уровнях Me^{n+} (которое играет роль плотности состояний в зоне проводимости в случае зонной модели) определяется числом катионов с валентностью $(n + 1) +$, которые могут перейти в валентное состояние $n +$. Очевидно, что это число будет

равно $N'_0 - p$, так как при любой температуре в результате возбуждения электронов с уровня $\text{Me}^{(n+1)+}$ на Me^{n+} образуется p катионов $\text{Me}^{(n+2)+}$, которые выпадают из «игры». Аналогично, число возможных состояний на уровнях $\text{Me}^{(n+1)+}$ равно $N'_0 - n$ (рис. 10). Энергия уровней Me^{n+} принята за нуль. Тогда с помощью статистики Ферми можно определить концентрации электронов n и дырок p на уровнях Me^{n+} и $\text{Me}^{(n+1)+}$ соответственно:

$$n = \frac{N'_0 - p}{1 + \exp(\mu/kT)} = (N'_0 - p - n) \exp(-\mu/kT), \quad (2.5)$$

$$p = \frac{N'_0 - n}{1 + \exp[(E_g - \mu)/kT]} = (N'_0 - n - p) \exp[(\mu - E_g)/kT]. \quad (2.6)$$

Из (2.5) и (2.6) с учетом (2.4) следует закон действующих масс:

$$np = (N_0 - 2N_D - p - n)^2 \exp(-E_g/kT). \quad (2.7)$$

При малых N_D ($N_D \ll N_0$) в основном играет роль собственная проводимость. Однако при достаточно больших N_D (сравнимых с N_0) участок собственной проводимости практически не достигается.

Для числа занятых при температуре T донорных состояний n_D будем иметь

$$n_D = \frac{N_D}{1 + \exp[(\mu - E_D)/kT]} = (N_D - n_D) \exp[(E_D - \mu)/kT]. \quad (2.8)$$

Уравнение нейтральности дает

$$N_D = n + n_D - p. \quad (2.9)$$

Проанализируем полученные выражения. Рассмотрим зависимость концентрации электронов n от температуры. В области достаточно низких температур собственной проводимостью можно пренебречь ($p \approx 0$). Тогда из (2.5), переходя к статистике Больцмана, получим

$$n = N'_0 \exp(-\mu/kT). \quad (2.9a)$$

При тех же предположениях из (2.8) и (2.9) имеем

$$n = N_D - n_D = \frac{N_D}{1 + \exp[(E_D - \mu)/kT]} \approx N_D \exp\left(\frac{\mu - E_D}{kT}\right). \quad (2.10)$$

Из (2.9а) и (2.10) следует

$$n = \sqrt{N'_0 N_D} \exp(-E_D/2kT). \quad (2.11)$$

Выражение (2.11) справедливо в интервале температур, при которых $n \leq N_D$ (причем соотношение E_g и E_D должно быть таким, чтобы $p \approx 0$).

При более высоких температурах может быть определенный диапазон температур, в котором донорные уровни

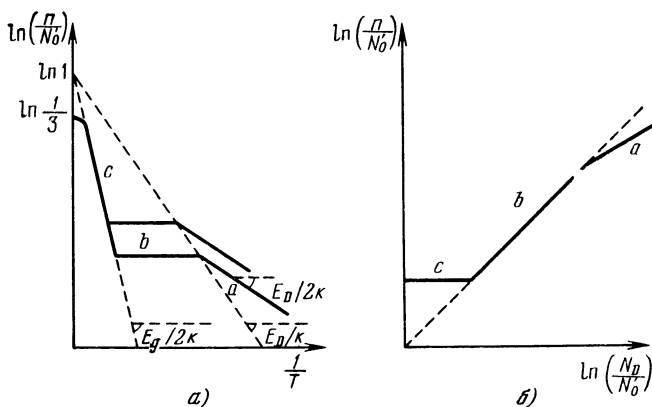


Рис. 11. Зависимость относительной концентрации электронов n/N'_0 на незаполненном уровне от обратной температуры при постоянной концентрации доноров N_D (слева) и от относительной концентрации доноров N_D/N'_0 при постоянной температуре (справа) [47].

будут полностью ионизованы, но собственная проводимость пренебрежимо мала ($p \approx 0$). В этом диапазоне $n = N_D$. Наконец, при достаточно высоких температурах соединение может стать собственным полупроводником. Тогда (если N_D не очень велико) из (2.7) имеем

$$n \approx p = (N'_0 - n - p) \exp(-E_g/2kT).$$

Если температура не очень велика, то это выражение можно аппроксимировать следующим:

$$n = p = N'_0 \exp(-E_g/2kT). \quad (2.12)$$

Зависимость n/N'_0 от температуры в координатах $\ln(n/N'_0)$ и $1/T$ показана на рис. 11, а. При очень высоких

температурах уравнение (2.12) не действительно, так как достигается насыщение собственной диссоциации: $n = p = \frac{1}{3} N'_0$ при $1/T = 0$ (т. е. в полупроводнике образуются равные количества катионов Me^{n+} , $Me^{(n+1)+}$ и $Me^{(n+2)+}$).

Точки пересечения трех рассмотренных участков можно получить следующим образом:

Участок $a - b$.

Возводя уравнение (2.11) в квадрат и заменяя в нем n через N_D , имеем

$$N_D = N'_0 \exp(-E_D/kT)$$

или

$$\ln(N_D/N'_0) = -E_D/kT. \quad (2.13)$$

Участок $b - c$.

Из (2.12) $N_D = N'_0 \exp(-E_g/2kT)$ или

$$\ln(N_D/N'_0) = -E_g/2kT. \quad (2.14)$$

Точки пересечения лежат на двух прямых с угловыми коэффициентами $-E_D/k$ и $-E_g/2k$ соответственно.

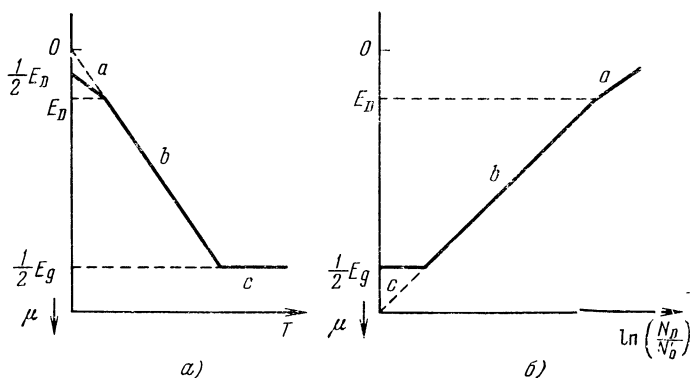


Рис. 12. Положение уровня Ферми μ в зависимости от температуры при постоянной концентрации доноров N_D (слева) и от относительной концентрации доноров N_D/N'_0 при постоянной температуре (справа) [47].

Кривые зависимости n от концентрации примесей N_D , построенные в координатах $\ln(n/N'_0)$ и $\ln(N_D/N'_0)$ (рис. 11, б), тоже можно разделить на три части. При

низких концентрациях примеси соединение является практически собственным полупроводником, если температура не очень низка. В этом случае концентрация электронов не зависит от N_D (участок c). При более высоких концентрациях $n \approx N_D$ (участок b). При очень высоких концентрациях электроны частично локализованы на примесных ионах (участок a).

В температурной зависимости уровня Ферми (рис. 12, a) также должны наблюдаться три участка: a , b и c . В самом деле, в области низких температур, когда $p \approx 0$, из (2.9) следует $N_D = n + n_D$. Учитывая последнее равенство, на основании (2.5) и (2.8) получим

$$N_D = \frac{N'_0}{1 + \exp(\mu/kT)} + \frac{N_D}{1 + \exp[(\mu - E_D)/kT]}$$

или

$$\frac{N'_0}{1 + \exp(\mu/kT)} = \frac{N_D}{1 + \exp[(E_D - \mu)/kT]}.$$

Переходя к статистике Больцмана, будем иметь

$$N'_0 \exp(-\mu/kT) = N_D \exp(-E_D/kT) \cdot \exp(\mu/kT)$$

и, следовательно,

$$\mu = \frac{E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N'_0}{N_D}. \quad (2.15)$$

В области b $n = N_D$, а $p \approx 0$. Учитывая это, из (2.5) получим

$$N_D = \frac{N'_0}{1 + \exp(\mu/kT)},$$

откуда

$$\mu = kT \ln (N'_0/N_D - 1). \quad (2.16)$$

В области c действует выражение (2.12). Сравнивая (2.12) с (2.5) и пренебрегая p и n в сравнении с N'_0 , получим

$$\mu = \frac{E_g}{2}. \quad (2.17)$$

Точка пересечения участков a и b есть $\mu = E_D$, участков b и c — $\mu = E_g/2$.

Зависимость μ от концентрации примеси приведена на рис. 12, б. Здесь также наблюдаются участки *a*, *b* и *c*.

Если подвижность носителей заряда u слабо зависит от температуры (также как и для зонных полупроводников), то температурные зависимости концентрации n и проводимости σ , в соответствии с известным выражением

$$\sigma = neu, \quad (2.18)$$

должны быть близки друг к другу. Проведенный анализ показывает, что в температурной зависимости концентрации носителей, так же как и в случае «зонных» полупроводников, могут наблюдаться участки примесной проводимости, насыщения и собственной проводимости.

Исследования электрических свойств многих *3d*-окислов показали, что, по-видимому, чаще всего наблюдается область насыщения и при самых низких температурах — область примесной проводимости. В области насыщения $\ln \sigma$ должен линейно возрастать с увеличением $\ln N_D$, причем коэффициент пропорциональности между ними должен быть равен ~ 1 (рис. 11, б), если подвижность носителей практически не зависит от концентрации примеси. О такой зависимости для NiO, легированной Li, сообщается в работах [37, 38, 46, 47]. Однако в опытах Морина [38] (см. также рис. 6) $\ln \sigma$, хотя и линейно, возрастал с увеличением $\ln N_D$, но более резко, чем это предсказывается теоретическим рассмотрением. Такой же результат для твердых растворов $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ следует и из данных работ [51, 52]. Линейная зависимость $\ln \sigma$ от $\ln N_D$ с коэффициентом пропорциональности, равным единице, была получена для системы $\text{Fe}_{2-2x}\text{Ti}_{2x}\text{O}_3$ при содержании титана от 0,1 до нескольких атомных процентов [47].

В ряде случаев предсказываемая зависимость $\ln \sigma$ от концентрации примесей не наблюдалась. Это может быть связано с нарушением в решетке равновесия с кислородом, приводящим к дополнительному образованию или нейтрализации катионов с «аномальным» зарядом, с ограниченной растворимостью примеси в основном веществе и образованием двухфазной системы, с полиморфными превращениями и другими причинами [47]. Не исключено, однако, что обсуждаемые представления могут быть несправедливыми для ряда *3d*-окислов.

В отношении области a (рис. 11, б) расчеты показали, что если эта область не достигается при концентрации примеси порядка 10 ат. \% , то энергия активации доноров должна быть меньше $0,06 \text{ эв}$. Тогда можно ожидать, что в широком интервале температур $n = N_D$ или $p = N_A$, т. е. электроны или дырки должны быть свободны от примесных уровней. В ранних работах [47] указывается, что область a экспериментально не была обнаружена, что как будто указывало на малые значения энергии активации доноров или акцепторов. Однако позднее (см., например, [52]) это обстоятельство было подвергнуто серьезной критике на примере закиси никеля.

§ 2.3. Основные представления механизма перескоков

Для многих $3d$ -окислов было установлено, что в относительно широком интервале температур электропроводность меняется по экспоненциальному закону

$$\sigma = Ae^{-\Delta E/kT}$$

при довольно значительных величинах ΔE (часто от 0,1 до 0,5 эв). Энергия активации ΔE быстро убывает при увеличении концентрации примеси, стремясь к определенному постоянному значению. Так, например, в системе $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ уже при 2 ат \% Li ΔE уменьшается примерно до 0,2 эв и при дальнейшем увеличении x меняется незначительно [46, 51].

Если рассматривать согласно [31] ΔE как энергию активации донорных или акцепторных уровней, то уменьшение ΔE можно было бы объяснить увеличением числа основных катионов решетки, имеющих в качестве ближайших соседей 1, 2, 3 и т. д. примесных ионов. Однако этот вывод не действителен для области, в которой на основании изучения температурных зависимостей электропроводности и термо-э.д.с. было предположено равенство концентрации носителей заряда концентрации примесей. Если это верно, то рост электропроводности с температурой мог быть связан только с увеличением подвижности носителей заряда. Придя к этому выводу, Морин [28, 38, 53], ван Хаутен и Джонкер [46—48], однако, фактически не изучали природу энергии активации подвижности и детали механизма переноса носителей заряда.

Существенный вклад в развитие представлений о механизме проводимости $3d$ -окислов был сделан Хайксом с сотрудниками, исследовавшими электрические и магнитные свойства соединений типа MeO ($Me = Mn, Co, Ni$ или Cu), легированных литием. Методика синтеза, кристаллографические и магнитные свойства этих соединений рассмотрены в работах [54, 55], а электрические свойства — в работе [56]. Первоначально Хайкс и Джонстон [56] полагали, что в твердых растворах лития в MeO энергия активации носителей заряда в первом приближении должна быть равна нулю при концентрации Li порядка 10 ат. \% или более, так как в этом случае каждый ион Me^{3+} имеет по крайней мере один ион Li^+ в качестве ближайшего соседа. Поэтому все положения в решетке должны иметь одинаковую энергию по отношению к Li^+ . Тогда ΔE должна характеризовать энергию активации подвижности.

Для объяснения энергии активации подвижности Хайкс и Джонстон, так же как и Вервей, рассматривают процесс проводимости как миграцию электрона или дырки по равновалентным ионам Me с тем существенным отличием, что они вводят взаимодействие электронов с колебаниями решетки. Для этой цели используется идея Л. Д. Ландау [57], впервые рассмотревшего модель электрона в ионном кристалле, сильно взаимодействующего с ионами решетки. Позднее она была развита Моттом и Герни [58]. В полярных кристаллах дырка или электрон, поляризуя окружающие атомы, при некоторых условиях могут быть автолокализованы создаваемой ими поляризацией и сопутствующим искажением решетки.

Существенно, что в полярных кристаллах потенциал поля, создаваемый смещенными ионами, убывает как $1/r$, где r — расстояние от рассматриваемого электрона или дырки. Известно, что такой потенциал создает связанные состояния. В одноатомных кристаллах (типа германия или кремния) потенциал пропорционален $1/r^4$ и очень быстро уменьшается с расстоянием, в связи с чем он не может поддерживать связанных состояний [58].

Локализация заряда может осуществиться только, когда электрон достаточно долго связан с одним и тем же катионом в сравнении с периодом колебаний решетки ($\sim 10^{-12} - 10^{-13} \text{ сек}$). Тогда окружающие его ионы успе-

вают сместиться со своих положений равновесия, что и приводит к автолокализации. Благодаря смещению ионов на электрон в кристалле действует сила, пропорциональная

$$-\frac{e^2}{r^2} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon} \right), \quad (2.19)$$

где ε_∞ и ε — соответственно, величины высокочастотной (оптической) и статической диэлектрической проницаемости.

Хайкс и Джонстон [56] полагали, что условия для автолокализации электрона имеют место в полупроводниках типа NiO. Они предположили, что проводимость в таких материалах может рассматриваться как процесс активированной диффузии положительных дырок (или электронов), захваченных искажениями решетки, вызванными их собственным поляризующим полем. Тогда энергия активации может быть определена как работа (при постоянном давлении и температуре) против упругих сил решетки, необходимая для уничтожения напряжений вблизи положительной дырки. Положения дырки на соседних металлических узлах становятся вырожденными, и может совершиться ее перемещение, имеющее в электрическом поле направленный характер. Такой подход позволил рассмотреть процесс диффузии положительных дырок с термодинамической точки зрения.

Работа, определенная указанным образом, соответствует изменению свободной энергии Гиббса ΔG . Коэффициент диффузии дырок D можно написать в виде

$$D = \gamma a^2 N \nu_0 e^{-\Delta G/kT}, \quad (2.20)$$

где γ — геометрический фактор, зависящий от типа рассматриваемой кристаллической структуры и среднего расстояния от иона Me^{n+} до $\text{Me}^{(n+1)+}$, между которыми происходит «перескок» дырки или электрона, a — постоянная решетки, N — число ближайших соседних катионов, на места которых может быть совершен перескок, ν_0 — частота перескоков при $T = \infty$.

Применяя соотношение Эйнштейна между коэффициентом диффузии и электропроводностью, получим

$$\frac{\sigma}{D} = \frac{ne^2}{kT}, \quad (2.21)$$

где n — плотность носителей заряда. Таким образом,

$$\sigma = \frac{\gamma a^2 N e^3 v_0}{k} n \frac{1}{T} e^{-\Delta G/kT}, \quad (2.22)$$

Из (2.22) непосредственно следует, что если n можно считать постоянной, то подвижность u должна возрастать с увеличением температуры примерно по экспоненциальному закону. Для величин u (в случае MeO) расчет дал очень низкие значения — порядка $10^{-3} - 10^{-9} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Что касается v_0 , то для нее были рассчитаны величины порядка $10^{12} - 10^{13} \text{ гц}$, что совпадает с частотой колебания решетки [56].

В соответствии с выражением (2.22) наблюдаются незначительные отклонения от экспоненциального закона для σ , которые могут быть заметны лишь при достаточно высоких температурах. Для многих изученных *3d*-окислов такая зависимость не была установлена, и часто при высоких температурах наблюдались отклонения от экспоненты в другую сторону в сравнении с формулой (2.22).

Идеи Хайкса и Джонстона приводят к весьма необычным выводам о механизме переноса носителей заряда в *3d*-окислах наряду с его кажущейся простотой. Концентрация носителей может быть того же порядка, что и содержание основных катионов в решетке ($\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$), и все же электропроводность увеличивается при повышении температуры. Подвижность, чрезвычайно малая по величине ($\ll 1 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$), экспоненциально возрастает с увеличением температуры. В связи с этим такие материалы стали часто называть полупроводниками с малой подвижностью.

Явления переноса электронов в «зонных» полупроводниках обычно рассматриваются с точки зрения, основанной на кинетическом уравнении Больцмана. Как подчеркивал А. Ф. Иоффе [59], это несправедливо для полупроводников с малой подвижностью, так как средняя длина свободного пробега оказывается много меньше периода решетки, а часто и меньше межатомных расстояний. Поэтому понятие «длина свободного пробега» теряет свой смысл, а «подвижность» приобретает новое значение. Электрон сравнительно долго находится в одной кристаллической ячейке и лишь время от времени перескакивает в соседнюю ячейку. Для такого перехода требуется преодоле-

ние определенного энергетического барьера, причем энергия заимствуется из теплового движения. Тогда вероятность переходов, а, следовательно, и эффективная подвижность будут возрастать с температурой.

В рамках феноменологической теории электропроводности $3d$ -окислов казалось, что в связи с особенностями движения носителей заряда в таких материалах не должен наблюдаться эффект Холла. Именно этим объяснялись отрицательные результаты ряда попыток измерения э.д.с. Холла во многих $3d$ -окислах, предпринятых в 50-е годы. Для изучения механизма движения носителей заряда использовались результаты измерений электропроводности и термо-э.д.с.

В самом общем случае коэффициент термо-э.д.с. полупроводника (при наличии носителей одного знака) по отношению к металлу равен [60]

$$\alpha = \pm \frac{k}{e} \left(\frac{\bar{\epsilon}}{kT} - \frac{\mu}{kT} \right), \quad (2.23)$$

где $\bar{\epsilon}$ — средняя кинетическая энергия электронов, участвующих в переносе заряда, k — постоянная Больцмана, μ — уровень Ферми.

Используя результаты, полученные в § 2.2, и учитывая, что при расчетах, рассмотренных в этом параграфе, энергия отсчитывалась в таком направлении, что μ отрицателен, для участка примесной проводимости из (2.9а) и (2.23) получим

$$\alpha = \pm \frac{k}{e} \left(a + \ln \frac{N'_0}{n} \right), \quad (2.24)$$

где величина $a = \bar{\epsilon}/kT$ зависит от механизма рассеяния носителей заряда, остальные величины определены в § 2.2.

Формула для термо-э.д.с. типа (2.24), в которой кинетический член $a = 0$, впервые была предложена Морин [28, 38, 53], полагавшим, что из-за особенностей механизма перескоков носитель заряда большую часть времени локализован на катионе, в связи с чем переносимая им кинетическая энергия должна была мала. Формула Морина отличается от обычной формулы

Писаренко для термо-э.д.с.

$$\alpha = \pm \frac{k}{e} \left[a + \ln \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3 n} \right] \quad (2.25)$$

(предложенной для полупроводников с широкими зонами) отсутствием кинетического члена и заменой плотности состояний на число состояний (в 1 см^3) на узлах решетки.

На основании выражений (2.15) и (2.23), учтя, что $N'_0 = N_0 - 2N_D$, в случае электронной проводимости формулу (2.23) для участка примесной проводимости можно представить в виде

$$\alpha_n = -\frac{k}{e} \left[a + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{N_0 - 2N_D}{N_D} \right) + \frac{1}{2} \frac{E_D}{kT} \right]. \quad (2.26)$$

Для участка насыщения ($n = N_D$) из (2.16) и (2.23) следует

$$\alpha_n = -\frac{k}{e} \left[a + \ln \left(\frac{N_0 - 2N_D}{N_D} - 1 \right) \right]. \quad (2.27)$$

Большинство исследователей, следуя Морину, при обсуждении результатов считают $a = 0$. Однако многие (см., например, [46, 47, 61]) экспериментально определяли ее величину. Чаще всего она не превышала 1.

Из (2.26) и (2.27) следует, что в области примесной проводимости α должен уменьшаться при повышении температуры по гиперболическому закону, а в области насыщения оставаться постоянным (если $a = 0$). Однако для многих *3d*-окислов наблюдалась сложная температурная зависимость термо-э.д.с. [62, 63], в частности, в определенных интервалах температур α увеличивался с температурой. При одном типе носителей такое поведение термо-э.д.с. объяснить не удавалось.

Развивая представления о механизме проводимости *3d*-окислов, Хайкс с сотрудниками [62—64] предложили две новые идеи. С помощью первой они пытаются устранить серьезные затруднения, возникающие в трактовке механизма перескоков при большой концентрации носителей заряда. Можно было ожидать, что уже при концентрациях примеси порядка нескольких процентов области поляризации начнут перекрываться и взаимно нейтрализоваться. Однако значительная энергия активации

электропроводности в соединениях типа $\text{Li}_x\text{Me}_{1-x}\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}$ или Ni) наблюдается при x порядка 0,1 и выше, причем при содержании примеси более нескольких процентов ΔE почти постоянна. Эти факты трудно объяснить, так как энергия активации должна была бы непрерывно уменьшаться с увеличением x .

Хайкс и др. [63] предположили, что энергия активации подвижности обусловлена возникновением в решетке местных (локальных) натяжений, связанных с локальными коэффициентами упругости, вызванных силами упругого взаимодействия из-за различия в размерах катионов с «нормальным» и «аномальным» зарядом (например, в NiO , соответственно, Ni^{2+} и Ni^{3+}). Движение носителя будет возможно, если соседние с ним местоположения становятся вырожденными при частичном уничтожении локальных натяжений вокруг «аномального» иона и появление эквивалентных искажений вокруг «нормального» иона. Нужно отметить, что в [63] не учитываются возможное взаимодействие областей натяжения, а также зависимость локальных натяжений от эффекта поляризации решетки.

Формула (2.22) для электропроводности при новой интерпретации механизма переноса не меняется. Что касается выражения для термо-э.д.с., то оно было рассчитано заново путем термодинамического рассмотрения процессов переноса носителей заряда в гармоническом приближении (без учета ангармонических членов) [63, 64]. Для коэффициента термо-э.д.с. α было получено:

$$\alpha = \pm \frac{k}{e} \left[-\frac{D}{k} + \frac{E_a}{kT} \cdot \frac{(C/A - 1)}{(C/A + 1)} + \ln \frac{N - n}{n} \right], \quad (2.28)$$

где A , C и D — коэффициенты, зависящие от радиусов ионов, а также от локальных коэффициентов упругости решетки в позициях, между которыми происходят перескоки носителей заряда, E_a — энергия активации подвижности, N — число возможных состояний и n — концентрация свободных носителей заряда при температуре T .

Первый член в (2.28) представляет изменение энтропии системы, когда локализуется носитель заряда [63]. Отношение C/A равно отношению энергии, необходимой для создания искажения решетки вокруг иона с «нормальным» зарядом, к энергии, требующейся для уничтожения

искажения вокруг «аномального» иона. Оценка величин коэффициентов, входящих в формулу (2.28), показала, что C/A находится в пределах от 1 до 1,1, так что коэффициент при E_a составляет примерно 1/20 от E_a , а D по величине порядка k . Таким образом, первые два члена в (2.28) малы по величине. Они могут быть существенными только при больших концентрациях носителей, когда n близко к N , и третий член в (2.28) становится очень малым. При $n \ll N$ вкладом в термо-э.д.с. за счет движения носителей можно пренебречь, и зависимость α от температуры полностью определяется температурной зависимостью n .

В области насыщения, когда концентрация носителей практически постоянна (при условии, что собственной проводимостью можно пренебречь), $\ln(N - n)/n$ в (2.28) не меняется с температурой. В этом случае (а также, когда $n \approx N/2$ и $\ln(N - n)/n \approx 0$) гиперболическая зависимость коэффициента термо-э.д.с. от температуры определяется вторым членом в (2.28). Существенно, что знак α может не совпадать со знаком носителей заряда, так как в (2.28) входят члены с разными знаками. Если α при повышении температуры изменяется от положительных значений до нуля или отрицательных величин, то это — дырки, а в противоположном случае — электроны (если электропроводность обуславливается носителями только одного знака).

Вторая идея, которая развивается в работах [62, 63], сформулирована в связи с необходимостью интерпретации температурных зависимостей коэффициента термо-э.д.с. в широких интервалах температур при различных концентрациях примесных ионов. При очень малой концентрации примеси (меньше 0,1 ат.%) термо-э.д.с., в соответствии с формулой (2.28), будет уменьшаться по величине при повышении температуры из-за уменьшения третьего члена в (2.28). Однако при увеличении содержания примеси примерно до 2—3 ат.% и более возникает новая ситуация.

Хайкс и Джонстон пересмотрели свою точку зрения, согласно которой энергия активации носителей практически равна нулю при содержании примеси порядка 10 ат.% [56]. Дело в том, что кристаллографически эквивалентные позиции кристаллической решетки, занимаемые раз-

новалентными катионами, между которыми происходят «перескоки» носителей заряда, энергетически могут быть не эквивалентны друг другу. Из-за наличия примесей, нарушения стехиометрии и других дефектов энергия, необходимая для осуществления перескока, должна зависеть от природы и числа таких дефектов, являющихся ближайшими соседями рассматриваемого катиона. В работе [63] в качестве примера показывается, что в твердом растворе $\text{Li}_x\text{Me}_{1-x}\text{O}$ при 3 ат. % примеси носитель может двигаться по местам, имеющим только один ион Li в качестве ближайшего соседа. Катионы, имеющие два и более соседних ионов лития, не образуют сплошных цепочек и являются ловушками для дырок, которые возбуждаются при увеличении температуры до состояний, имеющих один примесный атом в качестве ближайшего соседа, и даже до уровней состояний атомов, не имеющих соседних примесных ионов.

Таким образом, фактически электропроводность обуславливается не одним, а несколькими типами носителей (в первом приближении двумя). В этом случае коэффициент термо-э.д.с. должен определяться по известной формуле

$$\alpha = \frac{\sigma_1 \alpha_1 + \sigma_2 \alpha_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \quad (2.29)$$

где σ_1 и σ_2 — соответствующие вклады в электропроводность, а α_1 и α_2 — парциальные коэффициенты термо-э.д.с. Понятно, что в зависимости от знака α_1 и α_2 , а также величин членов, входящих в (2.29), может быть получен самый различный вид температурной зависимости α . Однако количественные расчеты не удастся провести даже для такого простого соединения, как $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, из-за тенденции примесей и дефектов к агрегированию [63].

Начиная с Морино [28, 38, 53] в качестве модельного материала для проверки представлений механизма перескоков чаще всего использовалась чистая и легированная литием закись никеля — крайний и один из наиболее характерных представителей в ряду 3d-окислов. Казалось, что именно в этом окисле должны наиболее ярко проявляться особенности механизма перескоков, так как в нем, по Морину, перекрытие 3d-волновых

функций должно быть наименьшим. Основные доводы в пользу такого заключения таковы:

а) При больших концентрациях лития (более 5—10 ат.%) энергия активации электропроводности еще довольно велика. Так как при таких концентрациях дырки могут перемещаться по решетке без отрыва от ионов Li^+ , то энергия активации должна быть обусловлена подвижностью.

б) В области комнатных температур величина электропроводности пропорциональна содержанию лития в твердом растворе. Простейшее объяснение состоит в том, что все акцепторы ионизованы и число свободных дырок равно числу введенных ионов лития. Тогда энергию активации электропроводности нельзя связывать с изменением концентрации носителей заряда. Этот вывод подтверждался температурными зависимостями электропроводности и термо-э.д.с., которые, в основном, измерялись при температурах выше комнатной. При расчете концентрации носителей использовалась формула для коэффициента термо-э.д.с., в которой кинетический член был принят равным нулю, а плотность состояний приравнена концентрации ионов Ni^{2+} ($5,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$) в NiO (формула Морины). Было рассчитано, что энергия активации подвижности в сильно легированной NiO составляет примерно 0,1 эв, а сама подвижность при комнатной температуре меньше $10^{-2} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ и экспоненциально увеличивается с ростом температуры.

в) Низкие значения, рассчитанные для подвижности, согласовывались с невозможностью измерить эффект Холла.

г) В пользу модели локализованных энергетических уровней и механизма перескоков говорило также и то, что на основе этих представлений можно было понять, почему стехиометрические *Zd*-окислы являются полупроводниками или диэлектриками, а также отсутствие у них зависимости электропроводности от температуры, подобной металлам при концентрации примесей до десятков атомных процентов.

Зинер [65] указывает на следующий эффект, являющийся, по его мнению, существенным доказательством правильности модели перескоков: в материалах типа $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ должен наблюдаться максимум коэффициента

внутреннего трения в определенном интервале температур или частот, так как дырку, связанную с примесью, можно рассматривать как электрический диполь $\text{Li}^+ - \text{Ni}^{3+}$. При достаточно низких температурах дырка связана с Li^+ силами кулоновского взаимодействия, но может перемещаться вокруг Li^+ по ближайшим к нему соседним ионам Ni^{2+} . При этом диполь $\text{Li}^+ - \text{Ni}^{3+}$ будет изменять свою ориентацию, что вызывает определенные искажения в решетке. Действительно, ионы кислорода отталкиваются эффективным отрицательным зарядом иона Li^+ в решетке NiO и притягиваются эффективным положительным зарядом иона Ni^{3+} . Этот эффект еще усиливается тем, что ионный радиус Ni^{3+} ($0,70 \text{ \AA}$) значительно меньше, чем у Li^+ и Ni^{2+} ($0,78 \text{ \AA}$). В связи с этим вокруг Ni^{3+} образуется уплотнение, а вокруг иона Li^+ — разряжение. Таким образом, каждую пару ионов $\text{Li}^+ - \text{Ni}^{3+}$ можно рассматривать и как механический диполь. В переменном электрическом поле или под воздействием переменных механических нагрузок диполи стремятся изменить свое направление, вследствие чего возникают релаксационные потери. Максимум потерь должен наблюдаться при частоте, равной частоте перескоков дырки.

Экспериментально оказалось удобнее наблюдать зависимость коэффициента потерь от температуры при фиксированной частоте приложенного напряжения. Из температурной (или частотной) зависимости максимума коэффициента потерь может быть рассчитана энергия активации подвижности и частота ν_0 в формуле (2.22). Такие измерения были первоначально проведены Миллером и Хайксом на MnO , легированной литием [66, 67]. Они получили увеличение потерь при низких температурах, но не выявили максимум, так как их методика не позволяла производить измерения ниже 220°K .

Ван Хаутеном [68] на сильно легированной заиси никеля ($\text{Li}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}$) было выявлено наличие острого максимума в области $124\text{--}140^\circ \text{K}$ в кривых для коэффициента внутреннего трения $\eta = f(T)$ в интервале частот от 74,5 до 456 кГц . Рассчитанные по этим данным величины энергии активации для подвижности $E_a = 0,2 \text{ эв}$ и частота $\nu_0 \approx 8 \cdot 10^{11} \text{сек}^{-1}$ хорошо согласовывались со значениями, полученными из температурных зависимостей электропроводности ($E_a = 0,19 \text{ эв}$) и с частотой

колебания решетки. Позднее ван Хаутен и Босман [69] измерили не только механические, но и диэлектрические потери на образцах закиси никеля, легированной значительно меньшими количествами лития (находящимися в пределах от 0,01 до 1 ат. %). Они пришли к выводу, что изолированные диполи $\text{Li}^+ - \text{Li}^{3+}$, активные как диэлектрически, так и механически, существуют лишь при концентрациях лития, меньших 0,1 ат. %. При более высоких концентрациях образуются центры, возникающие вследствие диполь-дипольного взаимодействия и состоящие из двух диполей (двух соседних ионов Li^+ , связанных с ионом Ni^{3+}), ориентированных антипараллельно. Такие центры активны только механически.

Оказалось, что при низких концентрациях лития для перескока дырок вблизи иона Li^+ $\Delta E < 0,01$ эв и, следовательно, значительно меньше ΔE для электропроводности, составляющей для $\text{Li}_{0,0001}\text{Ni}_{0,9999}\text{O}$ примерно 0,3 эв. Конечно, следует учитывать, что значительную долю последней должна составлять энергия отрыва дырки от акцепторного центра $\text{Li}^+\text{Ni}^{2+}$. Кроме этого, значения ΔE при перескоках дырки по ионам Ni^{2+} , являющихся ближайшими соседями к рассматриваемому катиону Li^+ , и при перескоках дырки, освобожденной от акцепторного центра, могут быть различными.

Только при высоких концентрациях лития ΔE для подвижности, определенная из измерений механических потерь, сравнима с величиной ΔE , рассчитанной из измерений электропроводности. Однако такие измерения выполнялись при низких температурах, когда в закиси никеля, возможно, преобладает электронная проводимость по примесям, имеющая «перескоковую» природу [52] (подробнее этот вопрос обсуждается в § 2.5). В связи с этим механические потери могут быть обусловлены не прыжками дырки вокруг ионов Li^+ , а перескоками электронов с одного акцепторного центра на другой. Частотная зависимость электропроводности при таком механизме детально анализируется Эйкенем и Йорданом [70]. Таким образом, обнаружение максимума механических потерь не может являться неопровержимым доказательством наличия в NiO перескоковой проводимости. С другой стороны, это еще не означает, что механизм перескоков основных носителей заряда, вообще говоря,

не может иметь место при более высоких температурах. Снауден и Зальтсбург [71] сообщают, что на основании измерений электропроводности в монокристаллах NiO на переменном токе, проведенных в диапазоне частот от 10^3 до $3,5 \cdot 10^{10}$ гц при комнатной температуре, они пришли к выводу о наличии в NiO перескоков носителей заряда вокруг дефектов кристаллической решетки (вакансий в никелевой подрешетке). Это, по их мнению, является косвенным указанием на возможность перескокового механизма и при движении носителей заряда вдоль кристалла.

Хайкс указывает еще на один эффект, следующий из идей механизма перескоков. В работе [63], которая уже обсуждалась выше, энергия активации подвижности связывается с возникновением локальных натяжений в решетке из-за различия в величинах ионных радиусов катионов разной валентности. В этом случае энергия активации должна зависеть от величины отношения радиуса аниона R_a к радиусу катиона R_k . Грубо говоря, если анионы столь велики, что они «соприкасаются» друг с другом, то замещение катиона, находящегося в октаэдре, образованном анионами, на другой катион с меньшим радиусом (например, Mn^{2+} на Mn^{3+}) не должно приводить к возникновению энергии активации подвижности E_a , так как анионы не имеют возможности сближаться. В ряду соединений MnO — MnS — $MnSe$, легированных литием, должно наблюдаться существенное уменьшение E_a , так как ионные радиусы S^{2-} (1,74 Å по Гольдшмидту) и Se^{2-} (1,91 Å) много больше радиуса O^{2-} (1,32 Å). Такое поведение действительно было обнаружено [72]. Так, например, $Li_{0,05}Mn_{0,95}Se$ имеет величину ρ всего порядка 10^{-3} ом·см, причем в значительном температурном интервале удельное сопротивление увеличивается при повышении температуры.

§ 2.4. Некоторые результаты квантовомеханической теории электропроводности в $3d$ -окислах

Интенсивное исследование электрических свойств $3d$ -окислов в свою очередь стимулировало построение строгой квантовомеханической теории явлений переноса заряда в этом классе полупроводниковых соединений. Рассмотрение основных аспектов этой теории не входит

в нашу задачу. Интересный обзор теории и основных экспериментальных результатов в применении к окислам переходных металлов принадлежит перу Остина и Мотта [73]. Мы остановимся только на некоторых важных для экспериментального исследования электропроводности выводах теории. Отметим, что в ее разработке одно из ведущих мест принадлежит советским ученым.

Квантовомеханическая теория механизма перескоков базируется на представлении о так называемых «поляронах малого радиуса» и рассматривает электропроводность в идеальной кристаллической решетке при наличии в ней узких электронных зон и сильного электрон-фононного взаимодействия. Впервые проблема поляронов была поставлена в СССР Л. Д. Ландау [57]. Само понятие «полярона» как электрона и связанного с ним «облака» статистической поляризации решетки введено С. И. Пекаром, создавшим первую последовательную теорию поляронов [74]. Понятие о поляроне малого радиуса (боровский радиус которого меньше или порядков размеров элементарной ячейки) было предложено С. В. Тябликовым [75].

Фрелих и Сьюэлл [76, 77] рассмотрели поведение электронов в полярных кристаллах с узкими электронными зонами и впервые отметили необходимость учета многофононного характера рассеяния носителей заряда. Они пришли к выводу о возрастании эффективной массы с увеличением температуры, так как беспорядочное тепловое движение ионов противодействует смещениям решетки, вызываемым электронами. Ямашита и Курогава [78] показали, что учет поляронного эффекта приводит к резкому уменьшению ширины поляронной зоны при увеличении температуры. В связи с этим при достаточно высоких температурах можно считать электроны практически локализованными на узлах кристаллической решетки. Перенос заряда осуществляется перескоками электронов с узла на узел. Из расчета коэффициента диффузии таких частиц и уравнения Эйнштейна был получен экспоненциальный рост подвижности при возрастании температуры, обусловленный соответствующим увеличением вероятности перескоков.

Существенный вклад в создание исходных представлений о механизме перескока полярона малого радиуса

был сделан Холстейном [79], более точно подсчитавшим выражение для вероятности перескоков и показавшим, что с понижением температуры перескоковый механизм должен заменяться зонным. Холстейн оценил температуру этого перехода и дал определения критериев существования поляронов малого радиуса. Основным критерием является малость величины отношения боровского радиуса электрона к параметру решетки, что обеспечивает узость исходной электронной зоны. Однако Холстейн рассматривал только одномерную модель, и его результаты основывались на ряде интуитивных предположений. К их числу относится, например, постулат о том, что движение полярона при его блуждании по узлам решетки состоит из случайных, некоррелированных актов перескока.

Впервые разработка строгой теории явлений переноса, когда носителями заряда являются поляроны малого радиуса, была начата М. И. Клиngerом [80]. М. И. Клигер, а также Ю. А. Фирсов с сотрудниками [81] разработали строгую теорию кинетики локализованных носителей заряда. В частности, был строго доказан вышеуказанный постулат Холстейна о случайном характере отдельных перескоков.

Ю. А. Фирсов [81] указывает, что представления Вервея о перескоках носителей заряда по разновалентным катионам решетки противоречат квантовой механике, если не ввести в рассмотрение достаточно сильное взаимодействие электронов с колебаниями решетки (электрон-фононное взаимодействие). Дело в том, что как ни узка была бы зона, из-за симметрии решетки электронный пакет, локализованный первоначально вблизи какого-либо узла, успеет «расплыться» по всей решетке за время порядка $\hbar/\Delta E$, где ΔE — ширина зоны ($\hbar = h/2\pi$).

Учет сильной связи носителей заряда с колебаниями решетки привел к выводу о возможности существования различных механизмов электропроводности в зависимости от температуры. Граничная температура T_0 , разделяющая области высоких и низких температур, определяется выражением

$$T_0 \approx \frac{\hbar\omega_0}{2k \ln \gamma} \approx \frac{\hbar\omega_0}{2k \ln (2E_a/\hbar\omega_0)}, \quad (2.30)$$

где ω_0 — предельная частота оптических фононов, γ —

безразмерный параметр, характеризующий силу связи электронов с фононами

$$\gamma = \frac{E_p}{\hbar\omega_0} \approx \frac{2E_a}{\hbar\omega_0} \text{ при } T > T_0,$$

E_a — энергия активации подвижности, E_p — энергия связи полярона. Температура T_0 близка к половине температуры Дебая $\theta = \hbar\omega_0/k$ [81].

При $T < T_0$ существуют узкие поляронные зоны и носителями заряда являются нелокализованные поляроны малого радиуса. В этой области дрейфовая (омическая) подвижность u_d уменьшается с ростом температуры по примерному закону

$$u_d \sim e^{\hbar\omega_0/kT} \quad (2.31)$$

(без учета рассеяния на акустических фононах и примесях).

С увеличением температуры неопределенность в энергии полярона начинает превышать ширину зоны и понятие «поляронная зона» теряет смысл. При $T > T_0$ носители локализуются в виде полярона малого радиуса. Основную роль в механизме подвижности начинают играть не квантомеханические туннельные переходы сквозь барьер, а классические надбарьерные перескоки полярона с узла на узел, энергия E_a для которых заимствуется из теплового движения. Ионы колеблются около положений равновесия, смещенных! из-за поляризации решетки электроном. Время между перескоками меньше времени, необходимого для возникновения туннельного эффекта, но значительно больше времени, необходимого для осуществления перескока. В связи с этим на каждом узле электрон успевает перейти в поляронное состояние и перескочить на другой узел раньше, чем он может просочиться через барьер с помощью туннельного эффекта. Величина дрейфовой подвижности в этой области сильно зависит от интеграла перекрытия, причем u_d пропорциональна [80, 81]

$$u_d \sim T^{-3/2} \exp(-E_a/kT). \quad (2.32)$$

Таким образом, общий рост подвижности с температурой может оказаться гораздо слабее, чем $e^{-E_a/kT}$, и при достаточно высоких температурах подвижность, в принципе, может даже уменьшаться при увеличении температуры,

В промежуточной области температур (т. е. при $T \approx \approx T_0$), когда неопределенность энергии полярона уже велика, а надбарьерные перескоки вносят еще малый вклад в проводимость, в температурной зависимости дрейфовой подвижности должен наблюдаться минимум.

Теория разработана при условии малости постоянных смещений, возникающих при поляризации электроном окружающей среды, в сравнении с межатомными расстояниями. Далее, она справедлива только для малых концентраций носителей заряда. Это обстоятельство следует подчеркнуть особо, так как для большинства исследованных $3d$ -окислов концентрация носителей, если исходить из рассмотренных выше представлений, может достигать значений порядка 10^{21} — 10^{22} см^{-3} . Основные результаты получены лишь при определенных условиях, налагаемых на ряд параметров теории, что ограничивает возможности ее применения при рассмотрении экспериментальных результатов и, чаще всего, позволяет оценивать лишь основные, наиболее характерные черты механизма перескоков.

Одним из наиболее сложных аспектов в теории поляронов малого радиуса является вопрос об эффекте Холла. В обычных «зонных» полупроводниках (с зонами, достаточно широкими в сравнении с kT) измерения постоянной Холла R позволяют определить концентрацию носителей заряда n . Известно, что постоянная Холла R , концентрация носителей n , холловская u_x и дрейфовая u_d подвижности связаны в общем случае следующими соотношениями:

$$u_x = cRz, \quad R = \frac{1}{enc} \cdot \frac{u_x}{u_d}. \quad (2.33)$$

В области применимости кинетического уравнения Больцмана $u_x \approx u_d$ и $R \approx 1/enc$. Однако если кинетическое уравнение неприменимо, то трудно ожидать столь простую связь между n и R .

Фридман и Холстейн [82], исходя из интуитивных соображений о влиянии магнитного поля на вероятность перескоков w , пришли к выводу, что эффект Холла может возникнуть и в рассматриваемом случае вследствие наличия определенной корреляции в перескоках по крайней мере в пределах трех узлов и влияния на нее магнитного

поля. В области низких температур (ниже T_0) для кубических кристаллов холловская подвижность совпадает с дрейфовой [83] (при ширине поляронной зоны ΔE_p , находящейся в пределах $\hbar\omega < \Delta E_p < kT$). При $T > T_0$ u_x увеличивается при повышении температуры по примерному закону [82]:

$$u_x \sim e^{-E_a/3kT}, \quad (2.34)$$

где E_a — энергия активации дрейфовой подвижности.

В последующем ряд авторов [80, 84—86] пришли к качественно различным выводам о характере температурной зависимости u_x при температурах выше T_0 . Однако позднее Фридман и Холстейн [87] подтвердили свой вывод об активационном характере температурной зависимости (2.34) холловской подвижности, причем ее энергия активации значительно меньше энергии E_a , относящейся к дрейфовой подвижности.

Критическое обсуждение состояния теории эффекта Холла в полупроводниках с поляронами малого радиуса было сделано Ю. А. Фирсовым [88], показавшим, что весь температурный диапазон может быть разбит на четыре области, в каждой из которых имеет место свой особый механизм, ответственный за появление эффекта Холла.

а) Низкотемпературная область I: $0 < T < T_3$ — поляронно-зонный режим, кинетика поляронов описывается уравнением Больцмана, действие магнитного поля определяется силой Лоренца, $u_x \approx u_d$. Температура T_3 низка и определяется из условия

$$kT_3 = \delta(N)\Delta E_p, \quad (2.35)$$

где ΔE_p — ширина поляронной зоны, $\delta(N)$ — численный коэффициент, зависящий от N — числа ближайших соседей. Для простого кубического кристалла $\delta = 1/N = 1/6$.

б) Область II: $T_3 < T < T_2$ — режим узких зон, рассеяние слабое, кинетическое уравнение применимо в пределе узких зон, действие магнитного поля описывается силой Лоренца, но $u_x \neq u_d$. Температура T_2 довольно низка ($kT_2 \ll \hbar\omega_0/2$, где ω_0 — предельная частота оптических фононов) и определяется из условия

$$\hbar/\tau(T_2) = \delta(N)\Delta E_p, \quad (2.36)$$

где τ — величина, имеющая при $T < T_2$ смысл времени релаксации.

При повышении температуры рассеяние возрастает, левая часть в (2.36) превышает правую, неопределенность в энергии за счет рассеяния становится столь большой, что понятие поляронной зоны теряет смысл, и область II переходит в область III.

в) Область III: $T_2 < T < T_1$ — область туннельного просачивания, при котором волновой пакет расплывается и смещается его центр тяжести. Действие магнитного поля определяется не только классической силой Лоренца. Поэтому при расчетах необходим учет квантовомеханических поправок, точное выражение для которых, однако, еще не найдено, хотя вблизи верхней границы T_1 эти поправки играют определяющую роль. Большинство экспериментальных данных относится именно к этой области, но их детальный анализ затруднен отсутствием точных математических выражений. Ю. А. Фирсов отмечает, что Холстейн и Фридман [82] вообще не учитывали влияния магнитного поля на процесс туннельного просачивания через барьер. Область III очень широка, так как $kT_2 \ll \hbar\omega_0/2$, а $kT_1 \gtrsim \hbar\omega_0/2$, и здесь можно ожидать заметного различия между u_d и u_x .

г) Область IV: $T > T_1$ — основной механизм переноса — перескоки. Точное выражение для T_1 написать не удастся, однако, как правило, T_1 лежит выше температуры T_0 , при которой наблюдается минимум в u_d .

Если обозначить вклад в u_d и u_x , вносимый туннельным просачиванием, индексом t , а перескоками — индексом h , то в общем случае

$$u = u^h + u^t. \quad (2.37)$$

В [88] дан строгий вывод формулы Холстейна и Фридмана для холловской подвижности в случае гексагональных поляронных полупроводников. В области IV

$$u_x^h \sim (E_a/kT)^{1/2} \exp(-E_a/3kT). \quad (2.38)$$

Вид температурной зависимости u_x зависит от соотношения величин u_x^h и u_x^t и от ряда параметров теории, так как u_x^t все время убывает с температурой, а в температурной зависимости u_x^h должен наблюдаться максимум.

Соотношение u_x^t и u_x^h может быть таким, что в зависимости u_x от температуры будет максимум, или же u_x может все время убывать при увеличении температуры, когда рост вклада u_x^h полностью скомпенсирован убыванием вклада u_x^t .

Обычно данные о температурной зависимости u_x используются для подтверждения или опровержения возможности применения теории поляронов малого радиуса к данному материалу. Результаты работы [88] показывают, что убывание u_x во всем диапазоне температур еще не позволяет отбросить предположение о поляронной природе носителей заряда. Однако экспериментальное обнаружение роста u_x с температурой свидетельствует в пользу перескоков.

§ 2.5. Об электрических свойствах чистых и легированных окислов типа NiO

Окислы типа NiO. В последние годы удалось преодолеть ряд технических затруднений, связанных с синтезом монокристаллов чистой и легированной закиси никеля и исследованием на них эффекта Холла. Впервые эффект Холла на NiO был измерен Райтом и Эндрюсом [89] параллельно с измерениями электропроводности и термо-э.д.с. По их данным холловская подвижность дырок u_x в интервале от 20 до 600 °K уменьшалась примерно от 400 до 100 $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Проверка В. П. Жузе и А. И. Шелыха [50], однако, не подтвердила эти результаты. Измерения эффекта Холла на монокристалле NiO (при 16 °C) дали $u_x = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ [90], что резко отличается от данных работы [89].

Надежные измерения температурных зависимостей эффекта Холла на поликристаллических образцах $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ впервые были выполнены Я. М. Ксендзовым с сотрудниками и на монокристаллах NiO, выращенных методом Вернейля, В. П. Жузе и А. И. Шелыхом [50]. Наиболее интересны измерения на монокристаллах, так как результаты не искажаются влиянием межкристаллических прослоек, на которое обращается внимание в работе [91]. На рис. 13—15 обобщены данные различных авторов для монокристаллов $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ и чистой NiO.

В работе [50] измерена электропроводность и эффект Холла в интервале 290—670 °K на монокристаллах и

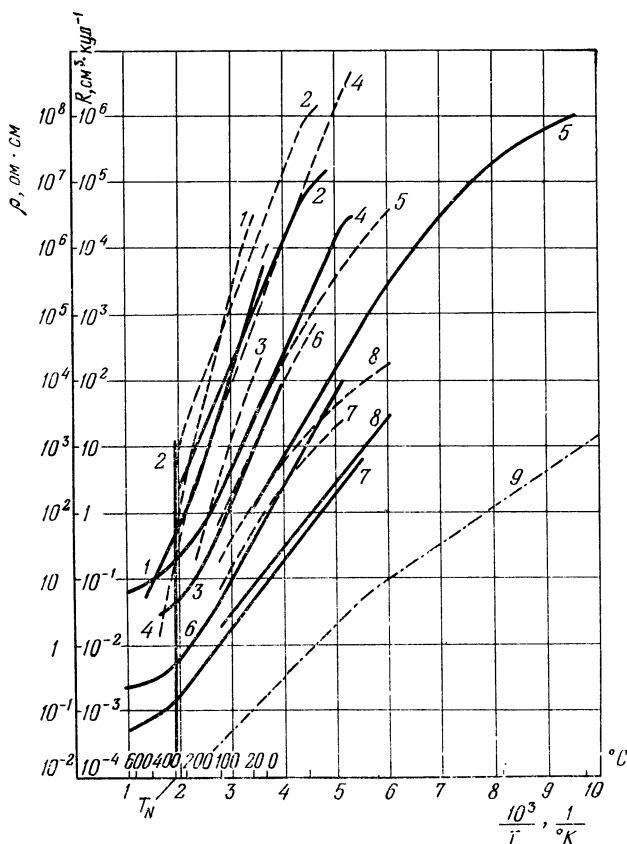


Рис. 13. Температурная зависимость удельного сопротивления ρ и постоянной Холла R для монокристаллов $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ по данным ряда авторов.

x равно: 1 — 0 [50]; 2 — $2 \cdot 10^{-4}$ [94]; 3 — $2,9 \cdot 10^{-4}$ [95]; 4 — $5 \cdot 10^{-4}$ [94]; 5 — $2 \cdot 10^{-3}$ [96]; 6 — $2,02 \cdot 10^{-3}$ [95]; 7 — $5,37 \cdot 10^{-3}$ [95]; 8 — $1 \cdot 10^{-2}$ [94]; 9 — ρ для $x = 0,184$ — поликристалл [49]. Сплошные линии — ρ ; пунктир — R .

поликристаллических образцах нелегированной NiO, а также твердого раствора (керамические образцы), содержащего 3,4 ат.% Li. Проводимость увеличивалась,

а R уменьшалась с ростом температуры с близкими энергиями активации (рис. 13, кривые I). Холловская подвижность дырок (рис. 15) уменьшается при увеличении температуры как $T^{-2,8}$ (в интервале 290—470° K) для

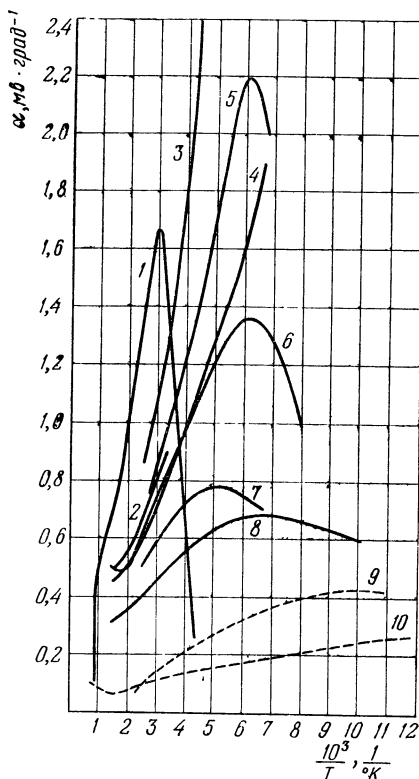


Рис. 14. Температурная зависимость коэффициента термо-э.д.с. α для монокристаллов $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ по данным различных авторов.

x равно: 1 — 0 [95]; 2 — $2 \cdot 10^{-4}$ [94]; 3 — $3,2 \cdot 10^{-4}$ [95]; 4 — $5 \cdot 10^{-4}$ [94]; 5 — $2,02 \cdot 10^{-3}$ [95]; 6 — $2,11 \cdot 10^{-3}$ [95]; 7 — $5,37 \cdot 10^{-3}$ [95]; 8 — $1 \cdot 10^{-2}$ [94]; 9 — 0,184 — поликристалл [49]; 10 — 0,20 — поликристалл [46].

монокристаллов NiO и как $T^{-1,1}$ для $\text{Li}_{0,034}\text{Ni}_{0,966}\text{O}$. Согласно [50] носители заряда в NiO движутся в узкой d -зоне, а не путем активированной диффузии по локализованным уровням. Низкая величина подвижности обуслов-

лена большой эффективной массой носителей, а не малой длиной свободного пробега.

Нахман и др. [97] не согласны с этими выводами. Исследуя эффект Холла в поликристаллических образцах NiO, они пришли к заключению, что ниже температуры Нееля (T_N), равной для NiO 523 °K, обычные формулы для расчета концентрации и подвижности носителей

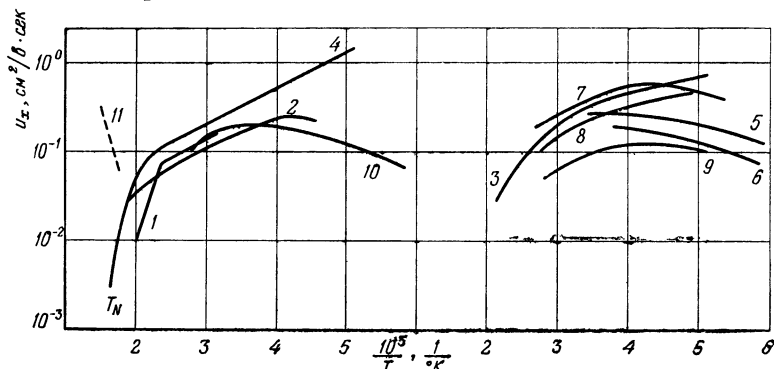


Рис. 15. Температурная зависимость холловской подвижности для монокристаллов $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ по данным различных авторов.

x равно: 1 — 0 [50]; 2 — $2 \cdot 10^{-4}$ [93]; 3 — $3 \cdot 10^{-4}$ [95]; 4 — $5 \cdot 10^{-4}$ [94]; 5 и 6 — $2 \cdot 10^{-3}$ [96]; 7 — $2,02 \cdot 10^{-3}$ [95]; 8 — $2,11 \cdot 10^{-3}$ [95]; 9 — $5,37 \cdot 10^{-3}$ [95]; 10 — $1 \cdot 10^{-3}$ [94]; 11 — 0 — поликристалл [97].

заряда на основании данных по эффекту Холла непригодны из-за магнитных свойств NiO в антиферромагнитной области: постоянная Холла R уменьшается при увеличении напряженности магнитного поля. При температурах выше T_N постоянная Холла R от напряженности магнитного поля не зависит. В связи с этим авторы работы [97] не согласны с выводом об уменьшении подвижности носителей заряда с температурой, сделанным на основании измерений эффекта Холла при температурах ниже 470 °K [50]. При температурах выше T_N из измерений эффекта Холла следует экспоненциальный рост подвижности при увеличении температуры (кривая 11, рис. 15), что свидетельствует в пользу представлений механизма перескоков [97]. К сожалению, эти данные до настоящего времени не получили подтверждения на монокристаллах.

Детальному исследованию механизма переноса носителей заряда в NiO посвящен цикл работ Я. М. Ксендзова с сотрудниками [49, 92—94]. Вначале исследовались поликристаллические твердые растворы $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ [49], а в последующем [92—94] — монокристаллические пленки NiO , легированные литием, выращенные эпитаксиально на подложках из периклаза (MgO) методом химического переноса. Толщина пленок составляла 15—100 $\mu\text{м}$.

На керамических образцах твердых растворов ($0,01 < x < 0,2$) в температурном интервале, расширенном в сторону низких температур до температуры жидкого азота (примерно от 77° до 573°K), были изучены электропроводность, термо-э.д.с. и эффект Холла. Для всех образцов термо-э.д.с. положительна, причем в температурной зависимости коэффициента термо-э.д.с. α наблюдается максимум, положение которого, как показали дальнейшие исследования на монокристаллах, может находиться в области комнатных или низких температур (см. рис. 14). Для многих составов можно было сделать вывод о стремлении α к изменению знака.

Измерения эффекта Холла показали, что постоянная Холла R положительна и уменьшается при увеличении температуры. Вблизи точки Нееля температурный ход R заметно отклоняется от экспоненты (рис. 13). Я. М. Ксендзов [94] пришел к выводу, что это отклонение связано с влиянием аномальной постоянной Холла R_a , так как NiO является антиферромагнетиком. Для NiO эффективная постоянная Холла R равна [94]

$$R = R_0 - 4\pi\chi R_a, \quad (2.39)$$

где R_0 — классическая постоянная Холла и χ — магнитная восприимчивость. Вблизи температуры T_N R может изменять знак [94]. Такое изменение наблюдалось в работах [98, 99], однако знак R_0 при этом не менялся.

Если полагать, что в проводимости участвует только один тип носителей, то холловская подвижность $u_x = R\sigma$ (рассчитанная из эффективной постоянной Холла R) проходит через максимум и имеет при комнатной температуре величину порядка 0,1 — 0,5 $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ (рис. 15). Приведенные на рис. 15 кривые для u_x получены без учета влияния R_a .

Экспериментальные данные различных авторов, касающиеся характера температурной зависимости μ_x , в основном близки. В ряде случаев отсутствие максимума на этой зависимости связано с ограниченностью температурного диапазона измерений.

Для объяснения совокупности полученных экспериментальных данных Я. М. Ксендзовым [49] впервые предложена гипотеза о том, что NiO с примесью лития является частично скомпенсированным полупроводником, в котором имеются как акцепторные, так и донорные уровни. Предполагается, что дырки на уровнях Ni^{2+} находятся в узкой поляронной зоне, выше которой располагаются акцепторные уровни Li^+Ni^{3+} . Далее делается предположение, что в решетке твердого раствора имеются вакантные узлы в кислородной подрешетке, вызывающие появление доноров $\{O\}Ni^+$ (где $\{O\}$ — вакантное место в подрешетке кислорода). В связи с этим при расчетах учитывается частичная компенсация акцепторов донорами (часть акцепторных уровней уже при 0 °K заполнена электронами) и электронная проводимость по акцепторным уровням при низких температурах (осуществляемая путем перескока электрона по положениям Li^+Ni^3), которая в германии и кремнии преобладает в области гелиевых температур [100]. Концентрация доноров должна быть равна удвоенной концентрации вакантных узлов кислорода, которая имеет величину около 1% от содержания лития.

В связи со сделанными предположениями в работе [49] электропроводность, термо-э.д.с. и эффект Холла рассчитываются по формулам для полупроводников с двумя типами носителей, что позволило оценить концентрации дырок в зоне Ni^{2+} и электронов на акцепторных уровнях, а также дрейфовые подвижности электронов и дырок. Оказалось, что подвижность дырок экспоненциально падает, а подвижность электронов экспоненциально возрастает при увеличении температуры. Оценки, проведенные в [94] на основании данных, полученных на монокристаллах, показали, что, в отличие от выводов, сделанных в работе [50], эффективная масса дырок в NiO имеет величину порядка массы свободного электрона. Тогда является проблемой понять малые величины подвижностей носителей заряда в этом полупроводнике. Задача осложняется еще тем, что, хотя движение носителей заряда в

NiO имеет зонный характер, критерий применимости кинетического уравнения в этом соединении не выполняются [94], т. е. не выполняются неравенства

$$\frac{\hbar}{\tau kT} \ll 1 \text{ и } \hbar \tau \ll E, \quad (2.40)$$

где среднее время релаксации τ , определяемое степенью рассеяния электронных волн на нерегулярностях решетки, равно

$$\tau = \frac{um^*}{e} \quad (2.41)$$

и E — ширина зоны.

Я. М. Ксендзов и М. Н. Драбкин [92] впервые исследовали внутренний фотоэффект в монокристаллах NiO параллельно с измерениями электропроводности и термо-э.д.с. Красная граница фототока находится примерно при $3,7\text{—}4,0$ эв и хорошо согласуется с шириной запрещенной зоны ($3,7$ эв), определенной из температурной зависимости электропроводности, а также с широкой полосой поглощения, наблюдавшейся при $4,0$ эв, которая, следовательно, связана с фотоионизационным процессом. Предполагается, что последний обусловлен переходом электрона из зоны $\text{Ni}^{2+}(3d^8)$ в зону $\text{Ni}^+(3d^9)$, так как он разрешен правилами отбора. Тогда большая ширина полосы оптического поглощения и отсутствие резкого максимума фототока по $4,0$ эв, по мнению авторов [92], свидетельствуют о заметной ширине зон $3d^8$ и $3d^9$, которые не могут быть представлены в виде локализованных уровней.

Следует, однако, указать на то, что собственная проводимость в NiO может явиться следствием перехода электрона из $2p$ -зоны на $3d$ -уровни. Тогда выводы работы [92] о малой подвижности электронов на локализованных уровнях и высокой подвижности дырок в широкой $2p$ -зоне получают естественное объяснение. В этом случае результаты работы [92] говорили бы в пользу модели локализованных энергетических уровней. Таким образом, возможность осуществления перехода из зоны $\text{O}^{2-}(2p^6)$ на уровни $\text{Ni}^+(3d^9)$ должна быть тщательно изучена. В [92] этот переход отвергается в соответствии с правилами отбора.

Прямые измерения дрейфовой подвижности u_d носителей заряда в монокристаллах закиси никеля, выполнен-

ные в работе [93], однако, не показали большого различия в величинах u_d дырок и электронов. Свободные носители создавались фотоионизацией с помощью искрового разряда. Оказалось, что дрейфовая подвижность дырок составляет $\sim 0,3 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ и очень близка к холловской подвижности, что подтверждает возможность расчета концентрации носителей из данных по эффекту Холла. Дрейфовая подвижность электронов равна $\sim 0,14 \text{ см}^2/\text{в} \times \times \text{сек}$, т. е. меньше подвижности дырок всего примерно в 2 раза, что, по-видимому, требует специального объяснения.

Данные ряда работ [52, 95, 96, 98, 99] качественно подтверждают основные выводы Я. М. Ксендзова. Их авторы также пришли к заключению о некорректности применения модели перескоков в случае NiO, легированной литием. Следует в то же время указать, что анализ эффекта Холла и холловской подвижности из-за сложности картины еще не позволяет подтвердить или отвергнуть возможность применения поляронных концепций и механизма перескоков к данному веществу [88]. Об этом свидетельствуют результаты работ [101, 102], посвященных изучению поглощения в близкой и далекой инфракрасной области (от 0,5 до 700 $\mu\text{м}$) в полупроводниковых NiO и CoO. Авторы, изменив свою первоначальную точку зрения [95] о «зонном» механизме электропроводности, заключили, что при сравнительно высоких температурах (выше примерно 400 °K) в NiO может иметь место механизм перескоков. Они указывают, что если на основании оптических данных предполагать постоянной плотность $3d$ -состояний, то из работы Босмана и Кревекура [52] (стоящих на «зонных позициях») следует, что в температурной зависимости u_d в NiO имеется широкий минимум, причем в интервале от 500 до 1000 °K u_d медленно увеличивается при повышении температуры как $\exp(-E/kT)$, где $E \approx 0,02 \text{ эв}$. Остин и Мотт [73] полагают, что в NiO образуются поляроны, радиус которых занимает промежуточное положение в сравнении с величинами, характерными для поляронов с большим и малым радиусом. Теория для этого случая еще не разработана.

Мы не имеем возможности детально анализировать здесь экспериментальные данные, полученные по явлениям переноса в CoO и MnO. Положение практически столь же

неясно, как и в случае закиси никеля. Электропроводность, эффект Холла и термо-э.д.с. на монокристаллах чистой и легированной закиси кобальта, в частности, изучались в работах [95, 103, 104], а на поликристаллах — в работе [105]. Некоторые данные приведены на рис. 16—18.

Судя по знаку термо-э.д.с. и эффекта Холла CoO обладает дырочной электропроводностью. Температурная

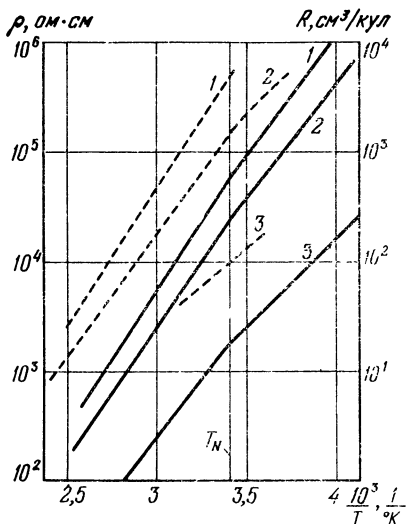


Рис. 16. Температурная зависимость удельного сопротивления ρ и постоянной Холла R для монокристаллов $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ [95].

x равно: 1 — $4 \cdot 10^{-4}$; 2 — $4,3 \cdot 10^{-4}$; 3 — $4,6 \cdot 10^{-3}$. Сплошные линии — ρ ; пунктир — R .

зависимость σ по данным измерений эффекта Холла в основном определяется концентрацией, а не подвижностью носителей заряда (см., например, рис. 16). Появление максимума в температурной зависимости коэффициента термо-э.д.с. (рис. 17) может так же, как и для NiO , свидетельствовать о частичной компенсации акцепторов донорами. Однако измерения Босмана и Кревекура [105], выполненные в широком интервале температур (145—1300 °K), показали, что возникновение этого максимума скорее всего связано с окислением образцов при их термообработке.

Холловская подвижность в CoO (рис. 18), в отличие от закиси никеля, слабо увеличивается при повышении температуры, а в области более высоких температур остается практически постоянной. Характер температурной зависимости дрейфовой подвижности в поликристаллических твердых растворах $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ существенно зависит от того, предполагается ли плотность состояний постоянной или пропорциональной $T^{3/2}$ (как и для NiO) [105]. В первом случае u_d^2 существенно увеличивается,

а во втором уменьшается при повышении температуры. Хотя Босман и Кревекур [105] выразили серьезные сомнения в корректности применимости представлений механизма перескоков как к закиси кобальта, так и к NiO, этот вопрос остается неясным до настоящего времени.

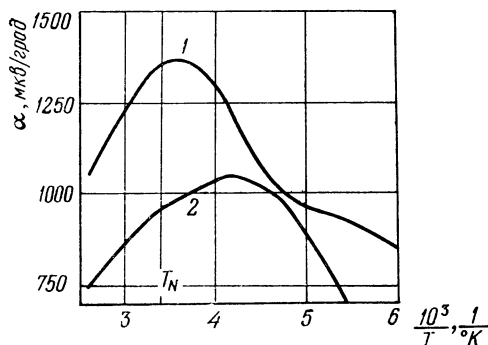


Рис. 17. Температурная зависимость коэффициента термо-э.д.с. α для монокристаллов $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ [95].

x равно: 1 — $4 \cdot 10^{-4}$; 2 — $4,6 \cdot 10^{-3}$.

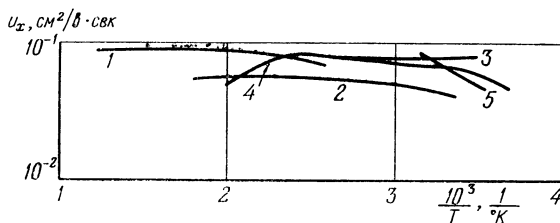


Рис. 18. Температурная зависимость холловской подвижности для монокристаллов $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$.

x равно. 1 и 2 — 0; 3 — $4 \cdot 10^{-4}$; 4 — $4,3 \cdot 10^{-4}$; 5 — $4,6 \cdot 10^{-3}$. Кривые 1 и 2 по данным [103]; 3 — 5 по данным [95].

Выполненный В. П. Жузе и А. И. Шелыхом обширный цикл исследований температурных зависимостей электропроводности, термо-э.д.с. и эффекта Холла на чистых и легированных монокристаллах NiO, CoO и твердых растворах в системе NiO—CoO, результаты которого обобщены в работе [106], позволил заключить, что малая

величина подвижности носителей заряда в материалах типа NiO не может быть понята в рамках обычной зонной теории. Однако, как показано в [106], при современном состоянии теории, разработанной для поляронов большого и малого радиуса, а также для узких электронных зон, тоже не удастся объяснить всю совокупность электрических характеристик этих окислов. А. И. Шелых [106],

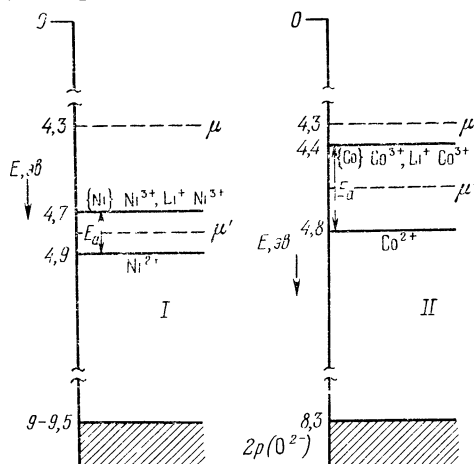


Рис. 19. Схемы энергетических уровней в NiO и $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ (I), а также в CoO и $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ (II), предложенные в [107].

μ — положения уровней Ферми в стехиометрических NiO и CoO при 20 °C; μ' — положения уровней Ферми в Ni_{1-x}O и Co_{1-x}O , а также в $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ и $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ при $x > 0,01$; E_a — энергии акцепторных уровней $\{\text{Ni}\} \text{Ni}^{3+}$ и $\text{Li}^+ \text{Ni}^{3+}$, а также $\{\text{Co}\} \text{Co}^{3+}$ и $\text{Li}^+ \text{Co}^{3+}$ относительно вершины 3d-зоны (или 3d-уровней). Энергии 3d- и 2p-зон даны относительно энергии электронов в вакууме.

так же как Остин и Мотт [73], приходит к выводу, что возможными носителями заряда в материалах типа NiO вследствие сильного электрон-фононного взаимодействия могут быть поляроны промежуточного радиуса.

С помощью фотоэмиссионного метода А. Е. Черкашиным и др. [107] были получены новые данные о характере спектров энергетических уровней в NiO и CoO (рис. 19). Они существенно уточняют представления о ха-

рактуре энергетических спектров валентных электронов в этих соединениях. Однако эти спектры не позволяют судить о ширине $3d$ -зоны и не дают ответа на вопрос можно или нельзя представлять энергетические состояния $3d$ -электронов в виде локализованных уровней.

А. Е. Черкашин подтвердил вывод Я. М. Ксендзова [49] о том, что $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ является частично скомпенсированным дырочным полупроводником. В то же время, в отличие от гипотезы Я. М. Ксендзова, он полагает, что донорные уровни в этом соединении обусловлены междузельными атомами Li [107 в]. Что касается твердых растворов на основе закиси кобальта, то, как показано в [107б], они являются чисто дырочными полупроводниками без заметной компенсации дырок электронами.

В отношении закиси марганца и твердых растворов $\text{Mn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ имеются существенные расхождения не только в понимании механизма электропроводности, но и в экспериментальных данных. Так, например, если результаты, полученные рядом авторов [108—110] в отношении температурной зависимости электропроводности, хорошо согласуются друг с другом, то по термо-э.д.с. такого согласия нет. Али и др. [109] нашли, что коэффициент термо-э.д.с. почти не зависит от температуры. По данным же Кревекура и де Вита [110] α увеличивается при уменьшении температуры. Холловская подвижность слабо увеличивается (от $5 \cdot 10^{-3}$ до $8 \cdot 10^{-3}$ $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$) в интервале от 150 до 500 °C [108].

Авторы работ [108, 109] пришли к заключению, что повышение электропроводности слабо легированных монокристаллов MnO почти полностью обусловлено увеличением концентрации носителей заряда. Электропроводность этих материалов в работах [108, 109] трактуется в рамках зонной модели. В то же время авторы [110] показали, что наклон $\lg \sigma$ и α как функций температуры резко различен. Это может быть обусловлено экспоненциальным увеличением подвижности дырок с увеличением температуры. В связи с таким результатом и другими данными в работе [110] предполагается, что в дырочной закиси марганца, в отличие от NiO и CoO, имеет место механизм перескоков. На основании электрических и термографических измерений, проведенных на MnO при высоких температурах, Хед и Танхаузер [111] также

пришли к заключению о термически активированной подвижности дырок в этом соединении.

В заключение отметим, что до настоящего времени остается также неясным механизм электропроводности такого типичного представителя $3d$ -окислов как магнетит Fe_3O_4 . Электрические и оптические свойства этого соединения изучались, в частности, в работах [112—114].

Ряд исследователей (см., например, [37, 47, 61, 91, 115]), используя представления механизма перескоков, полагают кинетический член в формуле для термо-э.д.с. равным нулю при всех температурах, не учитывая, что при малых величинах термо-э.д.с. его влияние может быть определяющим. При использовании зонных представлений в ряде случаев не удается сделать обоснованные заключения о величинах коэффициента r (r — показатель степени в выражении для длины свободного пути l электронов как функции их энергии E , $l = cE^r$) и эффективной массы m^* и особенно о характере температурной зависимости m^* , которая может быть существенной в случае узких зон. Результаты исследований явлений переноса в NiO привели к тому, что на Шеффилдской международной конференции по проблеме малой подвижности в 1966 г. были высказаны серьезные сомнения в реальности представлений механизма перескоков [116].

В. Н. Богомолов, Е. К. Кудинов и Ю. А. Фирсов указывают [117], что NiO вряд ли пригодна в качестве модельного материала для изучения механизма электропроводности в $3d$ -окислах. Из-за довольно большой энергии ионизации доноров ($\sim 0,5$ эв) на электропроводность сильно влияет изменение концентрации носителей заряда при изменении температуры. Вследствие этого для получения значительной электропроводности число доноров должно быть весьма велико, что серьезно усложняет оптические эксперименты. Антиферромагнетизм затрудняет трактовку экспериментальных данных, а кубическая симметрия кристаллов NiO сужает возможность получения информации о параметрах теории.

В работе [117] было предложено использовать в качестве модельного материала для обнаружения электропроводности, обусловленной поляронами малого радиуса, двуокись титана (рутил). В TiO_2 $3d$ -зона пустая. В ней сравнительно легко обеспечить малую концентрацию

$3d$ -электронов путем слабого восстановления кристалла, или легированием его малыми количествами примеси. Из-за большой величины ϵ , равной для TiO_2 $100 \div 200$, энергия ионизации примесей очень мала. Поэтому концентрация носителей заряда должна быть неизменной уже при температурах выше $100\text{--}200^\circ\text{K}$, что позволяет изучать температурную зависимость дрейфовой подвижности непосредственно по электропроводности. В рутиле нет антиферромагнетизма, а анизотропия его физических свойств дает возможность получить дополнительную информацию.

Результаты исследования рутила опубликованы в цикле работ [117—122]. Анализ экспериментальных данных и точек зрения на возможные механизмы явлений выходит за рамки нашей задачи. Отметим только, что в TiO_2 теоретически и экспериментально были изучены электрические и оптические свойства кристаллов, а также ряд других явлений, например, электронный парамагнитный резонанс, теплопроводность, пьезосопротивление. Авторы [117] пришли к выводу, что теория поляронов

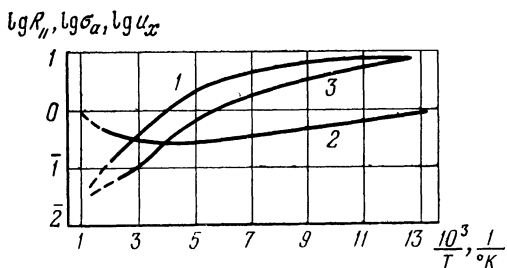


Рис. 20. Температурные зависимости постоянной Холла R_{\parallel} (1), электропроводности σ_a (2) и холловской подвижности u_x (3) для образца восстановленного монокристалла рутила, ось a которого расположена вдоль его длины [118].

малого радиуса позволяет интерпретировать с единой точки зрения все явления, изучавшиеся в рутиле, в частности, характер температурных зависимостей электропроводности и эффекта Холла (рис. 20). Они заключили, что при температурах выше примерно 500°K происходит переход к перескоковому механизму переноса носителей.

Следует отметить, что эта точка зрения, однако, критиковалась в работе [123].

Таким образом, экспериментальные данные и выводы многих исследователей о фактическом механизме электропроводности в ряде $3d$ -окислов существенно различны и общепринятой точки зрения еще не существует.

Интересно, что, несмотря на отсутствие полной ясности в рассматриваемом вопросе, представления механизма перескоков с большим или меньшим основанием все чаще используются в последние годы в экспериментальных работах при трактовке электрических свойств тех или иных $3d$ -окислов. Это естественно, так как эти материалы приобретают все большее значение для техники, а понять их свойства на основе обычных зонных представлений часто не удастся. Использование идей механизма перескоков в ряде случаев позволяет качественно просто и наглядно истолковать многие экспериментальные результаты. В качестве примера можно указать феррит кобальта [48], кобальтит лантана (LaCoO_3) [115], а также никелевые и цинковые ферриты [124]. Нужно, однако, отметить, что по вопросу о возможности применения представлений механизма перескоков для ферритов также нет общепринятого мнения. Авторы [125] полагают, что эти представления для ферритов неприменимы.

В заключение следует указать, что особенно сложным является исследование электрических свойств $3d$ -окислов, в состав которых входят ионы нескольких переходных металлов, конкурирующих между собой в образовании катионов с переменной валентностью. В этих случаях часто валентные состояния катионов не ясны и результаты изучения электрических и магнитных свойств в комплексе с данными рентгеноспектрального исследования приходится использовать для выяснения возможной химической формулы соединения, учитывающей валентные состояния ионов. Примером таких соединений являются полупроводниковые материалы на основе двойных и тройных систем окислов, которые получаются при различных комбинациях катионов марганца, кобальта, никеля и меди (система $\text{MnO} - \text{CoO} - \text{NiO} - \text{CuO} - \text{O}_2$). Электропроводность этих полупроводников подробно обсуждается в последующих главах в связи с их большой практической ценностью для разработки терморезисторов.

ГЛАВА III

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ ОКИСЛОВ МАРГАНЦА, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МЕДИ

§ 3.1. Введение

Значительная зависимость электропроводности от температуры — далеко не единственный критерий годности материалов, рекомендуемых для промышленного изготовления терморезисторов. В возможно большей степени они должны удовлетворять также ряду других требований, к важнейшим из которых можно отнести следующие:

1. Чисто электронная проводимость, так как присутствие ионной составляющей тока приводит к нестабильной работе ТР на постоянном токе вследствие явлений электролиза.

2. Стабильность химического состава и кристаллической структуры материалов в рабочих интервалах температур.

3. Возможно меньший разброс величин электропроводности σ и ее энергии активации ΔE для образцов полупроводника одного и того же состава. Существенно также иметь возможно меньшую чувствительность σ и ΔE к примесям для обеспечения минимального разброса параметров ТР в условиях серийного производства.

4. Возможность воспроизводимого получения материалов в большом диапазоне величин удельных сопротивлений (лучше в пределах нескольких порядков) посредством изменения соотношения составляющих компонент. Это позволит изготавливать ТР с одними и теми же габаритами в широком диапазоне номинальных величин сопротивлений.

5. Сочетание значительной электропроводности с возможно большей величиной ΔE , что дает возможность разработать ТР с более высокими температурными коэффициентами сопротивления (имеются ввиду ТР на средний диапазон рабочих температур: примерно от -100 до $+300$ °С).

Первым промышленным материалом для терморезисторов стала двуокись урана UO_2 (Германия, фирма «Осрам», 1932 г.), электрические свойства которой были изучены Майером [126]. Двуокись урана обладала, однако, заметной ионной проводимостью даже при комнатной температуре. Кроме этого, изготовленные из нее ТР (получившие фирменное наименование «урдоксы») для обеспечения стабильности приходилось герметизировать в вакууме, восстановительной или нейтральной газовой среде.

Позднее в Германии в качестве материалов для изготовления ТР были предложены окись меди [127] и смесь окислов титана и магния [128—130]. Величина сопротивления медноокисных ТР регулировалась изменением степени стехиометрических нарушений. Они не нуждались в специальной защите от действия окислительной газовой среды и были стабильны в воздухе до 220 °С.

Удельное сопротивление и ТКС титано-магниевого полупроводников зависят от состава материала. Технологический процесс титано-магневых ТР [131] (они также назывались урдоксами, но это название для них применялось в переносном смысле) построен на принципе регулирования стехиометрического состава полупроводника (§ 1.4) и вследствие этого имеет все недостатки, присущие этому методу. Данные о равновесии кристаллических фаз в системе $MgO - TiO_2$ приведены в работах [132—134].

Для уменьшения разброса заготовок титано-магневых ТР по величинам сопротивления их приходилось несколько раз обжигать при 1450—1750 °С в атмосфере сухого или увлажненного водорода. С целью обеспечения стабильности полупроводниковые элементы герметизировались в стеклянных баллонах, заполненных водородом или нейтральным газом. Такая сложная технология, однако, не обеспечивала изготовления ТР с малыми разбросами по параметрам. В связи с этим, а также из-за

сложности конструктивного оформления ТР она не получила широкого признания.

В § 1.4 уже указывалось, что в настоящее время для изготовления ТР широко используются системы различных $3d$ -окислов, между которыми в процессе термического синтеза образуются химические соединения с высокой электропроводностью. Материалы представляют собой твердые растворы или механические смеси хорошо и плохо проводящих окислов. Исходные компоненты подбираются таким образом, чтобы все циклы термообработки производились только в нормальной атмосфере, что облегчает обеспечение стабильной работы таких ТР в воздушной среде без специальных мер защиты от окисляющего действия кислорода.

В качестве материалов для терморезисторов с отрицательным ТКС, рассчитанных на работу в среднем диапазоне рабочих температур, во многих странах получили наибольшее применение двойные и тройные системы окислов марганца, кобальта, никеля и меди. В ряде патентов США предлагается использовать для изготовления ТР смеси окислов Cu и Mn [135—137]; Ni и Mn; Ni, Co и Mn [137—140]; Ni, Mn и Cu [139], а также четверную систему окислов Mn, Co, Ni и Cu [141]. В работе французских исследователей [142] отмечается, что для изготовления ТР используется никель-марганцевая шпинель $NiMn_2O_4$. В Японии наиболее широко распространены ТР на основе смесей окислов Mn, Co и Ni (иногда к ним добавляют и окислы других металлов) [143]. Терморезисторы из смесей окислов Mn, Co, Ni и Cu изготавливаются в Англии [144] и из окислов Ni и Mn — в Польской Народной Республике [145].

Начало научной разработки терморезисторов в Советском Союзе было положено Б. Т. Коломийцем. В его работе [44] рассмотрены основы лабораторной технологии изготовления ТР из ряда материалов и в том числе из смесей окислов $CuO - Mn_3O_4$ и $NiO - Mn_3O_4$. Позднее нами (Б. Т. Коломиец, И. Т. Шефтель, Е. В. Курлина, Г. Н. Текстер-Проскуракова) были предложены способы изготовления терморезисторов из материалов, полученных совместным осаждением гидратов окисей меди и марганца [146], а также ТР на основе тройных систем окислов Mn, Co, Ni и Cu [147]. В настоящее время подав-

ляющее большинство отечественных типов ТР с отрицательным ТКС изготавливается из таких материалов. В связи с этим в последующих разделах будут детальнее рассмотрены кристаллическая структура и электрические свойства полупроводников, синтезированных на основе двойных и тройных систем окислов Mn, Co, Ni и Cu. Составы материалов можно изобразить точками на одном и том же графике, представляющем собой правильный

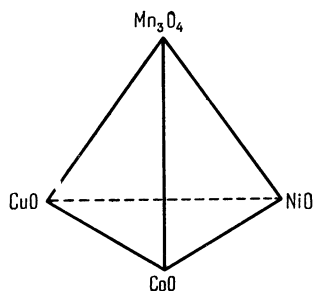
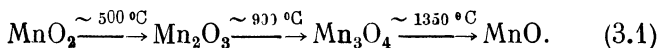


Рис. 21. Пространственная диаграмма составов в системе окислов Mn_3O_4 — CuO — CoO — NiO .

тетраэдр (рис. 21), в вершинах которого помещены составляющие окислы, образующиеся при избранных условиях термического синтеза. Точки, находящиеся на ребрах тетраэдра, изображают составы двойных систем, а точки на гранях — тройных систем окислов.

Изучение систем окислов марганца, кобальта, никеля и меди затруднено поведением каждой из компонент, взятой в отдельности. Особенно сложно поведение окислов кобальта и марганца.

Подробные данные по кислородным соединениям марганца приводятся в монографии Е. Я. Роде [148]. Процесс термического разложения двуокиси марганца протекает по следующей схеме:

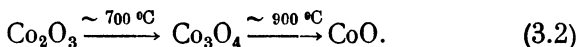


Тенденция MnO_2 к разложению с выделением кислорода может считаться ее характерным химическим свойством. Температура разложения «нитратной» MnO_2 (полученной прокаливанием $Mn(NO_3)_2$ при $\sim 200^\circ C$) лежит между 500 и $550^\circ C$. Окись марганца Mn_2O_3 известна в двух кристаллических модификациях: низкотемпературной тетрагональной (γ — Mn_2O_3) и высокотемпературной кубической [149]. Разложение кубической Mn_2O_3 происходит примерно при $900^\circ C$. При температурах до $\sim 1160^\circ C$ Mn_3O_4 тетрагональна, а при более высоких температурах переходит в кубическую модификацию. При температуре

порядка 1350°C Mn_3O_4 диссоциирует и переходит в MnO , хотя более поздние исследования (см. § 3.3) дали несколько другие значения температур перехода.

Термическое разложение MnO_2 усложняется еще тем, что различные окислы марганца могут сосуществовать в определенных температурных интервалах, и, следовательно, температуры диссоциации каждого окисла не строго постоянны. Кроме этого, при медленном охлаждении Mn_3O_4 относительно легко присоединяет кислород и переходит в Mn_2O_3 . Окислы марганца принадлежат к соединениям переменного состава, содержание кислорода в которых может значительно отличаться от стехиометрической формулы без изменения типа кристаллической структуры. Фазовое равновесие системы $\text{Mn} - \text{O}_2$ исследовалось также в работе [150—153].

Термическая диссоциация окислов кобальта происходит по схеме [154—157]:



При медленном охлаждении на воздухе CoO снова окисляется до Co_3O_4 .

Окись меди при 1026°C диссоциирует на закись меди и кислород [158]. При медленном охлаждении на воздухе Cu_2O окисляется до CuO .

Образующаяся в системе $\text{Ni} - \text{O}_2$ окись никеля (Ni_2O_3) неустойчива при высоких температурах и при 300°C начинает переходить в закись никеля NiO [159]. Состав NiO , близкий к стехиометрическому, получается в результате прокалки шихты при температуре порядка 1100°C .

Таким образом, все компоненты в рассматриваемых системах окислов проходят при нагревании ряд превращений, связанных с их диссоциацией, не говоря уже о возможных реакциях взаимодействия.

§ 3.2. Система $\text{CuO} - \text{MnO} - \text{O}_2$

При рассмотрении свойств и кристаллической структуры полупроводников в двойных и тройных системах окислов марганца, кобальта, никеля и меди мы будем записывать их в виде



Включение кислорода (O_2) в качестве самостоятельной компоненты не претендует на рассмотрение систем типа $Me - Me' - O$ и в определенной степени условно. Оно имеет целью только указать на возможность образования окислов с различной степенью окисления.

Структурное исследование системы окислов меди и марганца, по-видимому, впервые было выполнено в работе

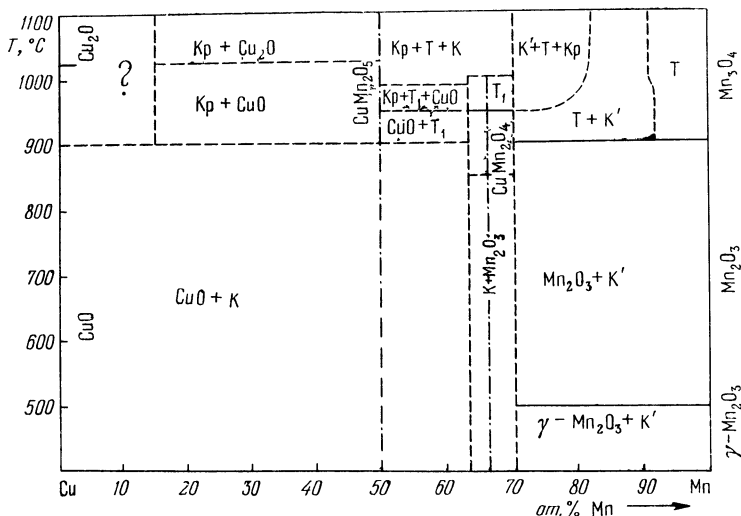


Рис. 22. Диаграмма фазового равновесия системы $CuO - Mn_2O_3 - O_2$ на воздухе (ориентировочно).

K — кубическая шпинель $CuMn_2O_4$; K' — кубическая шпинель, близкая к $CuMn_2O_4$; Kp — структура креллерита $Cu_2Mn_2O_5$; T_1 — тетрагональная шпинель $CuMn_2O_5$; T — тетрагонально искаженная шпинель типа Mn_3O_4 ; $\gamma - Mn_2O_3$ — тетрагональная модификация Mn_2O_3 ; $K + Mn_2O_3$ — кубическая модификация окиси марганца.

[160] (Е. В. Курлина, В. Г. Прохвятилов, И. Т. Шефтель). Ряд интересных данных был получен также в работах [161, 162]. Тем не менее до настоящего времени диаграмма состояния для этой системы не известна, но на основе опубликованных данных [160—162] можно представить примерный вид диаграммы фазового равновесия системы окислов меди и марганца на воздухе в диапазоне от 400—500 до $\sim 1100^\circ C$ (рис. 22). Границы областей существования кристаллических фаз нанесены примерно, так как

их точное положение в цитированных работах не определялось. Там, где эти границы наиболее неопределенны, они нанесены пунктиром. При малых добавках меди к Mn_2O_3 не исключена возможность образования твердого раствора окислов меди в Mn_2O_3 . Однако конкретные данные по этому вопросу в литературе отсутствуют, в связи с чем на рис. 22 возможная область твердых растворов окиси меди в Mn_2O_3 не выделена. В каждой из областей, указанных на рис. 22, количественное соотношение кристаллических фаз зависит от состава материала, а также температуры обжига при соблюдении одного и того же режима охлаждения.

Кубическая шпинель CuMn_2O_4 в чистом виде образуется в составе с величиной атомного отношения $\text{Cu} : \text{Mn} = 0,5$. Получение фазово-чистой медно-марганцевой шпинели вызывает значительные затруднения, и не случайно, что авторы [160, 162—164, 170—173, 179] приводят несколько различные режимы термического синтеза и дают для параметра решетки шпинели a значения, находящиеся в пределах от 8,23 до 8,36 Å (табл. 6). Детальное исследование условий синтеза однофазной медно-марганцевой шпинели было проведено в работе [162]. Шпинель синтезировалась из гидратов окисей меди и марганца, совместно осажденных натриевой щелочью из азотно-кислых солей этих металлов. Монофазная кубическая шпинель CuMn_2O_4 с параметром $a = 8,362$ Å получалась при обжиге шихты в нормальной атмосфере в течение 15—20 ч в узком температурном интервале 850—900 °С с последующей закалкой на воздухе. Медленное охлаждение приводит к частичному распаду шпинели и появлению в материале второй фазы — кубической модификации Mn_2O_3 .

В работах [162, 173] впервые установлено существование тетрагонально искаженной медно-марганцевой шпинели CuMn_2O_4 с отношением параметров $c/a = 1,06$ — $1,10$, которая образуется при повышении температуры обжига до 950 °С. Сформированность тетрагональной шпинели улучшается с увеличением времени выдержки при 950 °С и достигает оптимума при выдержке в течение 30—45 ч. Химическими анализами было подтверждено, что тетрагональная и кубическая шпинели имеют один и тот же состав.

Таблица 6

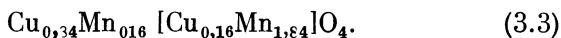
Параметры решеток (при $\sim 300^\circ\text{K}$) соединений со структурой шпинели, образующихся в системе окислов Mn, Co, Ni и Cu

Химическая формула	Параметры решетки			Литература
	a, Å	c, Å	c/a	
Mn_2O_4	8,13	9,43	1,16	[17]
	8,13	9,45	1,162	[174]
	8,15	9,45	1,159	[164]
	8,15	9,44	1,16	[163]
	8,157	9,454	1,159	[165]
Co_2O_4	8,070	—	—	[168]
	8,083	—	—	[166, 204]
	8,092	—	—	[169]
	8,108	—	—	[167]
CuMn_2O_4	8,23	—	—	[170]
	8,28	—	—	[160]
	8,30	—	—	[164, 171]
	8,31	—	—	[172]
	8,33	—	—	[163]
	8,362	—	—	[162, 164]
			1,04—1,10	[153, 173]
MnCo_2O_4	8,153	—	—	[169]
	8,268	—	—	[45, 174]
	8,29	—	—	[175]
CoMn_2O_4	8,04	9,04	1,12	[163]
	8,09	9,27	1,14	[175]
	8,09	9,29	1,148	[45, 174]
	8,10	9,3	1,15	[176]
NiMn_2O_4	8,37	—	—	[163, 177]
	8,39	—	—	[178]
	8,396	—	—	[61]
	8,399	—	—	[195]
	от 8,388 до 8,399 ¹⁾	—	—	[199]
NiCo_2O_4	8,098	—	—	[168]
	8,112	—	—	[167]
	8,116	—	—	[204]
	8,121	—	—	[169]
CuCo_2O_4	8,039	—	—	[167]

¹⁾ В зависимости от скорости охлаждения после обжига.

Длительная термообработка тетрагональной шпинели на воздухе при температурах порядка 850—900 °С переводит ее в кубическую шпинель. Таким образом, для медно-марганцевой шпинели наблюдается обратимый фазовый переход: кубическая шпинель $\xrightleftharpoons[t = 850-900^\circ\text{C}]{t = 150^\circ\text{C}}$ тетрагональная. Возможно, этот переход является полиморфным.

В отношении коэффициента обратности кубической медно-марганцевой шпинели в литературе приводятся противоречивые данные [171, 179, 180, 181], полученные на основе рентгенографических методик. А. И. Заславским и В. П. Плахтием [182] распределение катионов в кубической шпинели CuMn_2O_4 , синтезированной по методике, приведенной выше, было определено нейтронографическим способом, дающим значительно большую точность. Исследованный образец представлял собой хорошо сформированную однофазную шпинель с параметром $a = 8,36 \text{ \AA}$. Она является почти прямой шпинелью с коэффициентом обратности $\lambda = 0,16 \pm 0,02$ и с параметром кислорода $u = 0,2628 \pm 0,0007$. Таким образом, формула кубической шпинели CuMn_2O_4 имеет вид



Этот результат близок к данным [179].

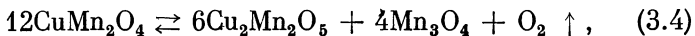
Катионное расположение для тетрагонально искаженной медно-марганцевой шпинели экспериментально не определялось. Формулы для CuMn_2O_4 (также как и для других соединений со структурой шпинели, образующихся в системе окислов Mn, Co, Ni и Cu), учитывающие возможные валентные состояния катионов, обсуждаются в § 4.4 вместе с рассмотрением электрических свойств полупроводников. При температурах синтеза примерно до 900 °С по своей структуре в зависимости от температуры обжига в основном различаются составы, обладающие избытком марганца по отношению к CuMn_2O_4 (рис. 22).

Если температура обжига находится в пределах от 900—950 до 1100 °С, то в материалах с избытком меди по отношению к CuMn_2O_4 наряду со шпинелью появляется новая кристаллическая фаза со структурой некубического типа. Ее содержание увеличивается по направлению к составу с величиной атомного отношения $\text{Cu} : \text{Mn} = 1$ и зависит от режима охлаждения после обжига. Медлен-

ное охлаждение от 1000—1100 °С приводит к уменьшению содержания некубической фазы, которая в работе [160] была условно названа фазой β .

Фаза β была расшифрована Ю. Д. Кондрашевым [183] как структура, аналогичная структуре медно-марганцевого минерала креднерит. Она имеет моноклинную ячейку с параметрами $a = 5,530 \pm 0,005$, $b = 2,884 \pm 0,002$, $c = 5,898 \pm 0,005$ Å, $\beta = 104,6 \pm 0,1^\circ$. В отношении химической формулы креднерита общепринятое мнение отсутствует. Ю. Д. Кондрашев, который рассчитал ячейку этого соединения [183], полагает, что формула креднерита CuMnO_2 (или $\text{Cu}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, ионы Mn находятся в центре кислородных октаэдров). В работе [184] предложена формула $\text{Cu}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$, а в работе [161] — формула $\text{Cu}_2\text{Mn}_2\text{O}_{4,8}$, что близко к $\text{Cu}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$. Различия в содержании кислорода могут быть связаны с отклонениями от стехиометрического состава полупроводника.

При обжиге составов, близких к CuMn_2O_4 , при температурах выше 1000 °С происходит диссоциация медно-марганцевой шпинели с выделением кислорода в соответствии с возможной реакцией



сопровождающейся образованием креднерита и гаусманита Mn_3O_4 , имеющего структуру тетрагональной шпинели. При последующей термообработке на воздухе примерно при 900 °С происходит окисление материала и восстановление первоначальной структуры.

На участке системы $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{CuMn}_2\text{O}_4$ при температурах обжига 900—950 °С наблюдается образование непрерывного ряда твердых растворов между Mn_3O_4 и CuMn_2O_4 или же механической смеси двух твердых растворов на основе этих компонент в зависимости от режима обжига. Длительная выдержка при максимальной температуре и закалка после обжига способствуют образованию твердых растворов. При медленном охлаждении после обжига наблюдается распад твердых растворов [45], который указывает на то, что при температурах ниже 900 °С они, по-видимому, метастабильны. При достаточно низкой температуре скорость распада может быть очень малой, что весьма существенно для обеспечения хорошего уровня стабильности терморезисторов.

§ 3.3. Система $\text{CoO} - \text{MnO} - \text{O}_2$

Примерный вид диаграммы состояния системы окислов кобальта и марганца на воздухе (давление кислорода 0,21 атм) был выяснен Аоки, исследовавшим в ряде работ [185—187] электропроводность и кристаллическую структуру окислов кобальта и марганца при различных температурах, а также Аукрустом и Муаном [188], изучавшими

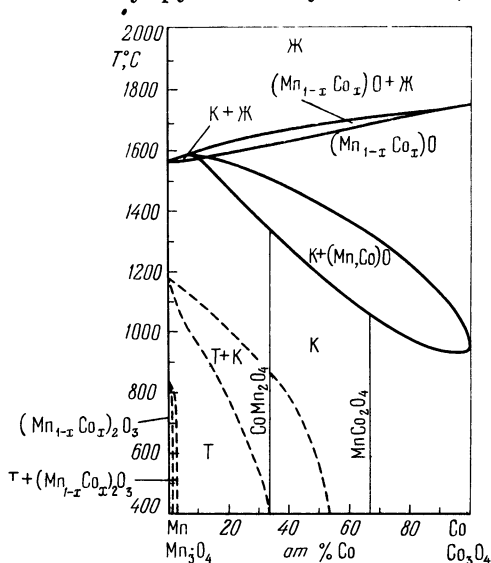


Рис. 23. Диаграмма фазового равновесия системы $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{Co}_3\text{O}_4 - \text{O}_2$ на воздухе.

Данные Аоки [187] нанесены пунктирными линиями. Ж — жидкая фаза $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{O}_3$; О — твердый раствор со структурой типа NaCl; К — кубическая шпинель типа MnCo_2O_4 ; Т — тетрагонально искаженный раствор $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{O}_4$.

равновесие в системе $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{Mn}_3\text{O}_4$ при высоких температурах (выше 1000 °C). Диаграмма фазового равновесия системы $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{Co}_3\text{O}_4$ по Аоки, Аукрусту и Муану приведена на рис. 23. Данные Аоки нанесены пунктиром в связи с их меньшей достоверностью.

В системе $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{Co}_3\text{O}_4$ можно говорить о образовании двух химических соединений: MnCo_2O_4 со структурой

типа кубической шпинели и CoMn_2O_4 со структурой тетрагонально искаженной шпинели *). Параметры решеток этих шпинелей по данным ряда авторов приведены в табл. 6. Между Mn_3O_4 и Co_3O_4 образуется непрерывный ряд или смесь двух твердых растворов в зависимости от режима термического синтеза.

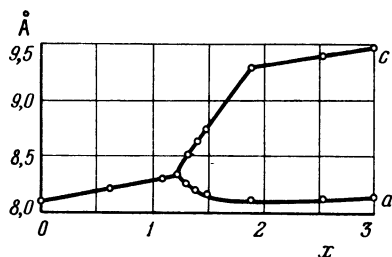


Рис. 24. Размеры элементарной ячейки как функции состава для системы $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ [176].

Шпинели CoMn_2O_4 и MnCo_2O_4 находятся в этом ряду.

Непрерывный ряд твердых растворов $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ был получен обжигом на воздухе смеси [окислов] кобальта и марганца, приготовленной термическим разложением совместно осажденных оксалатов этих метал-

лов [176]. Материалы с величиной x , находящейся в пределах $0 \leq x \leq 0,6$, обжигались при 800°C и с $0,6 < x \leq 3,0$ — при 1000°C . Химический анализ показал, что содержание кислорода в синтезированных продуктах достаточно точно соответствует формуле Me_3O_4 [176]. Зависимость параметров элементарной ячейки от состава материала по Викхэму и Крофту [176] приведена на рис. 24.

Степень тетрагонального искажения решетки (c/a) возрастает при увеличении содержания марганца и доходит до значения $c/a = 1,16$ для Mn_3O_4 . Критическим составом в системе $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ по Викхэму и Крофту является состав с $x = 1,2$, начиная с которого наблюдаются отклонения от кубической симметрии.

Исследования В. Г. Прохвятилова и Е. И. Гиндина [175, 190], выполненные совместно с В. Н. Новиковым, однако, показали, что степень тетрагональности зависит не только от состава материала, но и от скорости охлаждения после обжига. Медленное охлаждение способствует увеличению отношения c/a . Было установлено также,

*) Соединение CoMnO_3 со структурой типа ильменита, о котором, например, сообщается в работе [189], при синтезе на воздухе, по-видимому, не образуется.

что область возможного существования тетрагонально искаженных шпинелей (вместе с CoO) захватывает даже состав с величиной отношения $\text{Co} : \text{Mn} = 2$, обычно соответствующий кубической шпинели MnCo_2O_4 . Так, например, состав $\text{Co} : \text{Mn} = 2$ в зависимости от режима обжига может содержать следующие кристаллические фазы: а) чистую кубическую шпинель MnCo_2O_4 ; б) кубическую шпинель с примесью CoO ; в) шпинель с очень слабым тетрагональным искажением и примесью CoO ; г) тетрагональную шпинель с $c/a = 1,08$ с примесью CoO ; д) CoO , тетрагональную шпинель с $c/a = 1,08$ и кубическую шпинель.

Таким образом, режим термического синтеза может сильно влиять на состав кристаллических фаз, что иллюстрируется данными табл. 7 [190].

Из диаграммы фазового равновесия системы $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{Co}_3\text{O}_4$ (рис. 23) следует, что в ее средней части (примерно на участке составов, содержащих от 33 до 54 ат. % Co) твердые растворы при относительно низких температурах (порядка 400—500 °C) метастабильны, так как отжиг их при этих температурах приводит к распаду однофазного твердого раствора на кубическую и тетрагонально искаженную шпинель [187]. Такой распад может быть не связан с заметной потерей кислорода, приводящей к переходу структуры шпинели в структуру типа NaCl , который наблюдается при более высоких температурах (рис. 23).

По данным [188] Co_3O_4 восстанавливается до CoO при 930 °C. Температура восстановления твердого раствора со структурой шпинели повышается по мере увеличения содержания в материале марганца. Следует также указать, что если гаусманит (Mn_3O_4) окисляется до Mn_2O_3 примерно при 850 °C [187], то небольшое добавление в материал ионов кобальта предотвращает такое окисление, стабилизируя структуру шпинели (рис. 23).

Данные по расположению катионов в шпинелях MnCo_2O_4 и CoMn_2O_4 приведены в работах [45, 174, 181, 191]. Для кубической шпинели MnCo_2O_4 оно впервые было определено А. И. Заславским и В. Г. Прохватиловым [181] методом «проб и ошибок» и для тетрагональной шпинели CoMn_2O_4 — А. И. Заславским методом фурье-анализа электронной плотности. Было установлено, что

Таблица 7
Структуры кристаллических фаз полупроводников в системе $\text{CoO}-\text{MnO}-\text{O}_2$, синтезированных при различных температурах

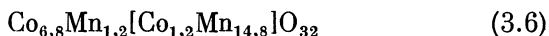
Величина атомного соотношения Co/Mn		Максимальная температура обжига и время выдержки (охлаждение медленное: $\sim 100^\circ \text{C}$ в час)									
		совмест- ное осаж- дение при 80°C	$300^\circ \text{C}-24 \text{ ч}$	$500^\circ \text{C}-24 \text{ ч}$	$700^\circ \text{C}-24 \text{ ч}$	$900^\circ \text{C}-24 \text{ ч}$	$1000^\circ \text{C}-24 \text{ ч}$	$1000^\circ \text{C}-6 \text{ ч}$	$1200^\circ \text{C}-2 \text{ ч}$	$1200^\circ \text{C}-10 \text{ ч}$	$1400^\circ \text{C}-2 \text{ ч}$
33,3	—	—	—	—	—	—	K_1 и слабо CoO	CoO и K_1	CoO и K_1	—	—
6,33	—	—	Плохо сформир. K_1	Плохо сформир. ров. K_1	K_1	K_1 и K	K_1 и слабо CoO	K , K_1 и слабо CoO	CoO и K	CoO и K	CoO и K
3,33	—	—	—	—	—	K и K_1	K	K	—	—	—
2	Плохо сформир. K	—	Плохо сформир. K_1	K	K	K	K	K , CoO и K_1	K и CoO	Деформир. и CoO	Деформир. и CoO
1,33	—	—	—	—	—	K и слабо T	—	T и слабо K	T и слабо CoO	—	—
1,00	—	—	Плохо сформир. K и очень слабо T	T и K	K и T	T и очень слабо K	T	T	T	—	—
0,78	—	—	—	—	—	T	T	T	T	—	—
0,57	—	—	Плохо сформир. T	T и очень слабо K	T и очень слабо K	T	T	T	T	—	—
0,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,33	—	—	Плохо сформир. K	T	T	T	—	T	T	T	T
0,25	—	—	—	—	—	T	T	T	T	T	—
0,08	—	—	—	—	—	T	T	T	T	T	—

Примечание. K_1 — кубическая шпинель, близкая к Co_3O_4 ; K — кубическая шпинель, близкая к MnCo_2O_4 ; T — тетрагональная шпинель (Co , Mn) $[\text{Mn}, \text{Co}]_2\text{O}_4$.

шпинель MnCo_2O_4 (с $a = 8,27 \text{ кХ}$) имеет полностью «обратную» структуру



с $\lambda = 1,0$ и параметром кислорода $u = 0,382$. Полная обратность шпинели MnCo_2O_4 позднее была подтверждена нейтронографическими исследованиями и магнитными измерениями при $4,2^\circ\text{К}$ [191]. По уточненным данным параметр $u = 0,387$. Тетрагональная шпинель CoMn_2O_4 (исследовался образец с $a = 8,09 \text{ кХ}$, $c = 9,29 \text{ кХ}$, $c/a = 1,148$) является почти прямой с коэффициентом обратности $\lambda \approx 0,15$ т. е.



с параметрами кислородного иона $x = 0,372$ и $z = 0,365$. В [192] методом дифракции нейтронов определено, что шпинель CoMn_2O_4 ($c/a = 1,13$) является полностью прямой, т. е. распределение катионов характеризуется формулой



Поскольку шпинель CoMn_2O_4 в зависимости от режима термического синтеза может иметь различную величину отношения c/a , то, по-видимому, и величина коэффициента обратности λ этой шпинели также может изменяться в определенных пределах, хотя расположение близко к прямому.

Аоки [187] приводит значения коэффициентов обратности для ряда твердых растворов в системе $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$. Они подтверждают предпочтение марганца к октаэдрическим позициям. Для составов с 69 и 36 ат. % Co (близких к шпинелям MnCo_2O_4 и CoMn_2O_4 соответственно) расположение катионов по Аоки можно представить формулами $\text{Co}_{7,63}\text{Mn}_{0,32}[\text{Co}_{8,3}\text{Mn}_{7,2}]\text{O}_{32}$ и $\text{Co}_{6,72}\text{Mn}_{1,23}[\text{Co}_{1,76}\text{Mn}_{14,24}]\text{O}_{32}$.

Абсолютные значения коэффициентов обратности несколько отличаются от данных формулы (3.6), хотя общая тенденция уменьшения коэффициента обратности при увеличении содержания марганца в твердом растворе сохраняется.

В [192] рентгенографическими методами установлено, что расположение катионов в твердом растворе

$\text{Mn}_{2,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_4$, имеющем структуру тетрагонально искаженной шпинели ($c/a = 1,15$), можно характеризовать формулой



Из (3.5) — (3.7) следует, что марганец имеет большую склонность к заполнению октаэдрических позиций в сравнении с кобальтом,

§ 3.4. Система $\text{NiO} - \text{MnO} - \text{O}_2$

Кристаллическая структура полупроводников в системе окислов никеля и марганца изучалась многими исследователями [163, 177, 178, 193—195]. Было установлено образование в этой системе химического соединения NiMn_2O_4 со структурой типа кубической шпинели, величины параметра элементарной ячейки которой по данным ряда работ приведены в табл. 6.

Наиболее детальное изучение кристаллической структуры материалов, состоящих из смесей окислов никеля и марганца, было выполнено Викхэмом [196], построившим диаграмму фазового равновесия системы $\text{NiO} - \text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{O}_2$ (рис. 25). Ряд интересных данных содержится также в работе [61]. Диаграмма, приведенная на рис. 25, построена на основании результатов рентгенографического исследования и химических анализов образцов, закаленных после длительного обжига на воздухе (а в отдельных случаях и в атмосфере кислорода) при температурах, находящихся в пределах от 600 до 1150 °C.

Материалы, принадлежащие к области I (рис. 25), являются смесью двух кристаллических фаз: закиси никеля NiO и второй фазы, которую автор [196] называет фазой с упорядоченной структурой типа каменной соли. Она имеет кубическую гранецентрированную элементарную ячейку, параметр которой почти в два раза больше параметра ячейки NiO . Состав с величиной $R = \frac{\text{Mn}}{\text{Ni} + \text{Mn}} = 0,143$ (т. е. $\text{Mn}/\text{Ni} = R/(1 - R) \approx 0,166$) имеет упорядоченную структуру типа NaCl в чистом виде. Это материал яркого желто-коричневого цвета. По содержанию металлов и кислорода его формулу можно представить в виде $\text{Ni}_6^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_8$. Параметр решетки a для

Ni_6MnO_8 равен $8,312 \pm 0,002 \text{ \AA}$, в то время как для NiO , синтезированной Викхэмом, $a = 4,176 \text{ \AA}$. Кристаллическая структура Ni_6MnO_8 аналогична структуре соединения Mg_6MnO_8 , исследованной в работе [197].

Выше 760°C Ni_6MnO_8 разлагается на соединения со структурой типа каменной соли и типа кубической шпинели (область 2, рис. 25). Количественное соотношение фаз зависит от состава материала и температуры. Составы

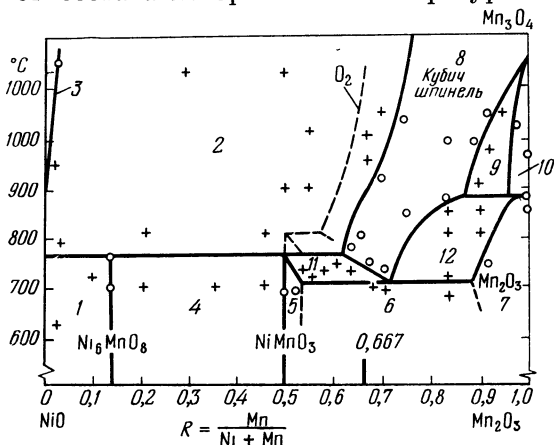


Рис. 25. Диаграмма фазового равновесия системы $\text{NiO} - \text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{O}_2$ на воздухе [196].

Кружки обозначают исследованные составы, обладающие монофазной кристаллической структурой; кресты — составы с многофазной кристаллической структурой. Пунктирная линия разделяет области 2, 8 и 11 при термическом синтезе материалов в кислороде.

со структурой типа каменной соли в чистом виде характерны для области 3. Эта область очень узка.

Составы с величиной R , находящейся в пределах от 0,143 до 0,5, состоят из двух кристаллических фаз: Ni_6MnO_8 и соединения со структурой типа ильменита NiMnO_3 при температурах, не превышающих 760°C (область 4). При $0,5 \leq R \leq 0,53$ ($1 \leq \text{Mn}/\text{Ni} \leq 1,13$) материалы имеют структуру ильменита в чистом виде (область 5). Выше 760°C NiMnO_3 разлагается на фазы со структурой типа NaCl и типа кубической шпинели.

При $0,53 < R < 0,885$ и температурах ниже 705°C материалы состоят из кристаллической фазы со структурой

типа ильменита и кубической модификации Mn_2O_3 (область 6). В чистом виде Mn_2O_3 содержится в составах с $0,885 < R < 1$ (область 7). При повышении температуры эта область сужается и исчезает выше примерно $880^\circ C$. Температура равновесного сосуществования Mn_2O_3 и Mn_3O_4 равна $877 \pm 8^\circ C$ в воздухе и $968 \pm 5^\circ C$ в кислороде [198].

Кубическая шпинель стабильна на воздухе лишь при температурах выше $705^\circ C$. В чистом виде она содержится в составах области 8 (рис. 25). При температуре, не намного превышающей $705^\circ C$, структура кубической шпинели в чистом виде характерна только для состава $Ni_{0,87}Mn_{2,13}O_4$ ($R = 0,71$). При дальнейшем повышении температуры область существования материалов со структурой кубической шпинели расширяется. В этой области, в частности, находится и состав $NiMn_2O_4$ ($R = 0,667$). Шпинели с величинами $R > 0,807$ ($Mn : Ni \approx 4,18$) после быстрого охлаждения от температуры синтеза до комнатной тетрагонально искажены, Mn_3O_4 переходит из кубической модификации в тетрагональную, как уже указывалось в § 3.1, при $\sim 1160^\circ C$. При $R = 0,833$ такой переход имеет место в интервале $260-300^\circ C$. При низких давлениях кислорода, предотвращающих окисление, области со структурой шпинели (8 и 9) распространяются в сторону более низких температур. Обжиг в среде чистого кислорода ($p = 1 \text{ атм}$) приводит к расширению области 8 в сторону составов с большим содержанием никеля (пунктирная кривая на рис. 25).

В работе [61] были синтезированы и изучены свойства однофазных твердых растворов в системе $Ni_{1-x}Mn_{2+x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$). С целью сохранения однофазности образцы были закалены от температур обжига до комнатной температуры. Для составов с $x = 0,1 - 0,3$ ($0,7 \lesssim R \lesssim 0,766$) эти температуры составляли $1000-1100^\circ C$, для $x = 0,4 - 0,85$ ($0,8 \lesssim R \lesssim 0,95$) температуры обжига превышали $1200^\circ C$, причем время выдержки достигало $60-70 \text{ ч}$.

Особенно сложным было получение фазово чистой шпинели $NiMn_2O_4$ с составом, близким к стехиометрическому. Это понятно, так как $NiMn_2O_4$ ($R = 0,667$) стабильна на воздухе только между 730 и $875^\circ C$ (рис. 25). В работе [61] стехиометрическая $NiMn_2O_4$ была получена разложе-

нием тщательно приготовленной смеси карбонатов соответствующих металлов. Эта смесь подвергалась нескольким циклам нагрева при 900°C в течение 18 ч при свободном доступе воздуха и с закалкой до комнатной температуры после каждого цикла. Затем материал обжигался при 1000°C примерно 70 ч и медленно охлаждался до 600°C . Зависимость размеров (при 25°C) элементарной ячейки от состава материала в системе $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_{2+x}\text{O}_4$

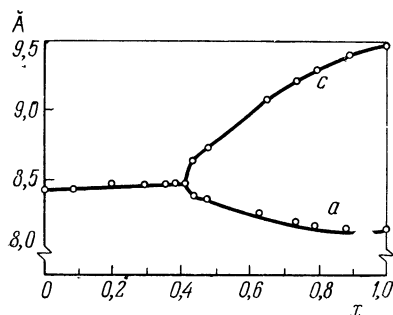


Рис. 26. Зависимость параметров элементарной ячейки (при 25°C) от состава твердого раствора в системе $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_{2+x}\text{O}_4$ [61].

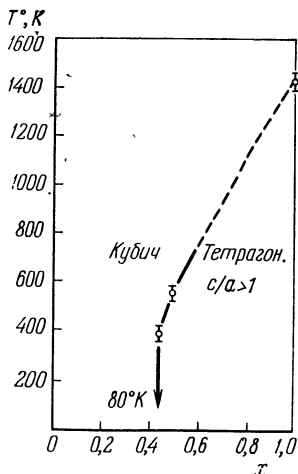


Рис. 27. Температуры перехода от тетрагональной симметрии к кубической в системе $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_{2+x}\text{O}_4$ [61].

приведена на рис. 26. Рис. 27 иллюстрирует зависимость температуры перехода из тетрагональной модификации в кубическую от состава твердого раствора.

Образование двух кристаллических фаз со структурой типа кубической и тетрагонально искаженной шпинели имеет место в области 9 (рис. 25). Область 10 характеризуется составами с однофазной кристаллической структурой тетрагональной шпинели типа Mn_3O_4 . Структуры шпинели $\text{Ni}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_4$ и ильменита $\text{Ni}_{2-p}\text{Mn}_p\text{O}_3$ сосуществуют при температурах между 705 и 760°C (область 11). В области 12 к этим фазам присоединяется также $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$.

Викхэм [196] указывает, что при температурах ниже 700 °С реакции в материале протекают чрезвычайно медленно. Это позволяет сохранить при более низких температурах высокотемпературную кристаллическую структуру материалов.

Степень окисленности материалов в пределах погрешности аналитических определений соответствует величинам, рассчитанным на основе стехиометрических химических формул [196]. Это, в частности, свидетельствует о том, что ни в одной кристаллической фазе, по-видимому, нет трехвалентного никеля.

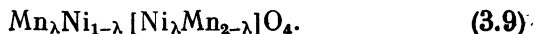
Из диаграммы фазового равновесия (рис. 25) следует, что для синтеза NiMn_2O_4 из NiO и Mn_2O_3 тонкодисперсную смесь исходных компонент следует обжигать в среде чистого кислорода примерно при 1100 °С. В условиях медленного охлаждения при ~850 °С кислород нужно заменить на воздух, причем не следует образец долго выдерживать в печи при температуре ниже ~730 °С.

Многие свойства системы $\text{NiO} - \text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{O}_2$, по-видимому, связаны с тем, что никель с трудом переходит в состояние Ni^{3+} , а также со стремлением Ni^{2+} к октаэдрической координации. Если NiO заменить на CoO , то, как было показано в § 3.3, вид диаграммы фазового равновесия существенно иной, так как кобальт легко окисляется до Co^{3+} , причем Co^{2+} имеет большую тенденцию к заполнению тетраэдрических позиций [196].

Синха и др. [163], а также А. И. Заславский [177] установили, что никель-марганцевая шпинель NiMn_2O_4 полностью обратна, т. е. может быть представлена формулой



с $\lambda = 1$ и $u = 0,378$ [177], что согласуется с результатами, полученными нейтронографическим методом [192]. Позднее Буше и др. [199] на основании данных, полученных также методом нейтронной дифракции, было указано, что коэффициент обратности кубической шпинели NiMn_2O_4 изменяется от 0,74 при закалке образца от 940 °С до 0,93 при медленном охлаждении до комнатной температуры. В связи с этим формулу этой шпинели следует писать в виде



Параметр ячейки шпинели NiMn_2O_4 (табл. 6) является линейной функцией λ и имеет минимальную величину при максимальном значении λ . Параметр кислорода практически не зависит от скорости охлаждения, его значения находятся в пределах от 0,387 до 0,388 [199].

В [192] приводится распределение катионов еще в двух никель-марганцевых полупроводниках со структурой купической шпинели:



(определено рентгенографическим методом) и



(определено нейтронографическим методом). Существование шпинели (3.11) или $\text{Mn}[\text{Ni}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}]\text{O}_4$ на основании диаграммы фазового равновесия системы $\text{NiO} - \text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{O}_2$ вызывает сомнение, на что указано и в [196]. Формулы (3.8) — (3.11) показывают, что в системе $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ионы никеля стремятся замещать ионы марганца в октаэдрических позициях.

§ 3.5. Система $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{O}_2$

Серия кобальтовых шпинелей, включающих NiCo_2O_4 , впервые была приготовлена Хольгерсоном и Карлсоном в 1929 г. [167]. Ряд составов между Co_3O_4 и NiCo_2O_4 был синтезирован и изучен также Робэнсом [200], сообщившим о существовании в системе окислов кобальта и никеля твердых растворов, разложение которых начинается при температурах выше примерно 450°C . Лотгеринг [169] также синтезировал шпинель NiCo_2O_4 и исследовал ее магнитные свойства. Кристаллическая структура многих составов в системе окислов $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{O}_2$ и кинетика взаимодействия их с кислородом была изучена в ряде работ [201—203] в связи с решением задачи создания терморезисторов. О равновесии фаз для части системы окислов кобальта и никеля сообщается в работе Шефера [204].

Данные [204] получены на материалах, синтез которых производился продолжительное время (от 7 дней до примерно двух месяцев в некоторых случаях). Определялось содержание металлов в исследуемых составах и рентгенографически идентифицировались кристаллические фазы.

Полученные результаты для части тройной системы $\text{Ni} - \text{Co} - \text{O}$ и воздушной атмосферы приведены на рис. 28. Исследованная область ограничена линиями $\text{NiO} - \text{CoO}$ и $\text{Ni}_3\text{O}_4 - \text{Co}_3\text{O}_4$. Три прямые линии, исходящие из кислородного узла, являются линиями с постоянной величиной отношения $\text{Co} : \text{Ni} = 1,2$ или 5. Точка пересечения линии $\text{Co} : \text{Ni} = 2$ с линией $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{Ni}_3\text{O}_4$ обозначает состав NiCo_2O_4 .

Жирные линии на рис. 28 (которые являются изотермами) иллюстрируют характер равновесия на воздухе

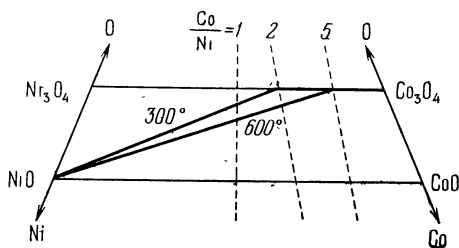


Рис. 28. Диаграмма фаз в воздушной атмосфере для области шпинелей в системе $\text{Ni} - \text{Co} - \text{O}$ [204].

между фазами со структурой шпинели и каменной соли. Например, при 600°C изотерма проходит вдоль линии от Co_3O_4 до состава с $\text{Co}/\text{Ni} = 4,78$ ($\text{Ni}_{0,52}\text{Co}_{2,48}\text{O}_4$), указывая, что на воздухе указанные монофазные составы со структурой шпинели стабильны при 600°C . При еще большем содержании никеля материалы становятся уже двухфазными и наряду со шпинелью содержат кристаллическую фазу со структурой типа каменной соли. Если температура реакции понижается, то могут быть синтезированы шпинели с большим содержанием никеля. Так, на воздухе (давление кислорода $0,21 \text{ атм}$) при 300°C может быть синтезирована шпинель с максимальным содержанием никеля, характеризующаяся составом NiCo_2O_4 . Повышение парциального содержания и давления кислорода в реакторе дает возможность получить шпинели с еще большим содержанием никеля. Шефер [204] сообщает, что при давлении кислорода порядка 183 кг/см^2 предельным равновесным составом со структурой шпинели является состав $\text{Ni}_{1,2}\text{Co}_{1,8}\text{O}_4$.

Примерный характер реакций окисления и диссоциации в системе окислов кобальта и никеля (в воздушной атмосфере) можно представить из данных работ [203] (рис. 29). Кривые, приведенные на рис. 29, имеют лишь ориентировочный характер, так как детальное физико-химическое исследование системы в работе [203] не производилось, и, в частности, в ней отсутствуют данные, количественно характеризующие кислород, поглощаемый или выделяемый в процессе реакции.

Развитие реакции $\text{Me}_{1-x}\text{O} - \text{O}_2$ может быть разделено на 5 стадий [203], примерные температурные границы которых приведены на рис. 29. В области 1 взаимодействие с кислородом не влияет на электрические характеристики окислов, и авторы [203] предполагают, что в этой области кислород адсорбируется на поверхности окисла.

В области 2 еще не было замечено изменение кристаллической структуры и параметра решетки. Однако в результате термообработки при температурах, соответствующих области 2, величина удельного сопротивления ρ заметно убывает. За конечный период времени реакция не достигает равновесия, но является почти обратимой. Не приводя каких-либо количественных данных, авторы [203] полагают, что реакция взаимодействия с кислородом происходит главным образом на поверхности окисла.

В третьей области в реакции постепенно принимает участие весь объем окисла. В окислах типа Me_{1-x}O со

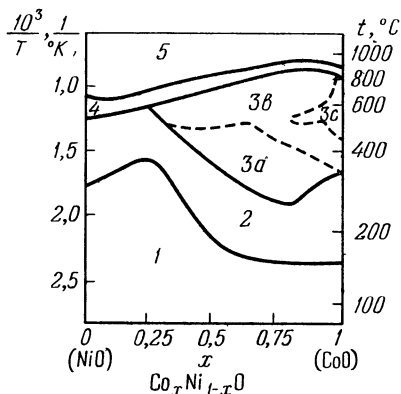


Рис. 29. Характер реакций с кислородом в системе твердых растворов $\text{NiO} - \text{CoO}$ [203].

1 — метастабильный двухвалентный окисел; 2 — реакция протекает на и вблизи поверхности окисла; 3 — кислород входит в решетку окисла, 3a — окисел с деформированной структурой (параметр решетки уменьшен) типа NaCl ; 3b — область сосуществования окислов со структурой типа NaCl и типа шпинели; 3c — область чистой шпинели; 4 — переходная область от 3 к 5; 5 — двухвалентный твердый раствор Me_{1-x}O , δ убывает при повышении температуры.

структурой типа каменной соли возникает большое количество катионных вакансий, приводящих к значительному избытку кислорода сверх стехиометрии и образованию трехвалентных катионов (область *3a*). При определенной концентрации вакансий решетка перестраивается, и наряду со структурой типа каменной соли образуется структура типа шпинели (область *3b*). Окислы со структурой каменной соли характеризуются уменьшенными параметрами кристаллической решетки в сравнении с параметрами стехиометрических твердых растворов. Составы со структурой шпинели в чистом виде выделены в виде области *3c*. Качественно этот результат коррелирует с данными рис. 28.

При дальнейшем повышении температуры в области *4* шпинель разлагается и переходит в окислы типа $\text{Me}_{1-\delta}\text{O}$ с резко нарушенной стехиометрией со структурой типа каменной соли. В области *5* при увеличении температуры десорбция кислорода возрастает, причем состав твердого раствора приближается к стехиометрическому. Гомогенный твердый раствор между NiO и CoO образуется в области *4* во всем интервале составов со структурой типа NaCl .

Состояния окисления таковы, что окислы никогда не переходят в Me_2O_3 , в котором все катионы трехвалентны. Число трехвалентных катионов всегда меньше двухвалентных. Твердый раствор MeO (типа NaCl) обладает заметно большим сродством к кислороду, чем чистая NiO без примеси кобальта, в которой возможный стехиометрический избыток кислорода составляет лишь около 0,5% [205]. Присутствие же ионов никеля в MeO расширяет температурную область, в которой для него сохраняется структура типа NaCl . Результаты количественного изучения процессов поглощения и выделения кислорода в окислах кобальта и никеля [201] рассматриваются в § 5.4 при обсуждении возможных представлений о механизме электропроводности этих полупроводников.

§ 3.6. Система $\text{CoO} - \text{CuO} - \text{O}_2$

Одним из первых исследований системы окислов кобальта и меди является работа Хольгерсона и Карлсона [167], приготовивших шпинель CuCo_2O_4 обжигом соосаженных гидроокислов при 800°C в воздухе в течение

нескольких часов. В работе [206] сообщается о получении шпинелей $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ в области $0 \leq x \leq 1$ прокаликой гидрата окиси меди — кобальта в нормальной атмосфере при температурах между 350 и 650 °C в течение нескольких часов. Однако Берто и Делорму [207, 208], а также Лотгерингу [169] не удалось синтезировать шпинель CuCo_2O_4 : получились две фазы — CuO и шпинель с той же постоянной решетки, что и Co_3O_4 .

Детальное исследование равновесия кристаллических фаз в системе окислов кобальта и меди на воздухе ($p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ атм}$) при температурах от 600 до 1200 °C выполнено Дрисенсом и др. [209]. Исследование производилось на закаленных образцах с привлечением рентгеноструктурного анализа при комнатной и повышенных температурах, а также дифференциального термического анализа и микроскопических наблюдений. Реакции в материале протекали весьма медленно, и для достижения состояния равновесия время обжига изменялось от одного месяца при 600 °C до 4 суток при 1200 °C.

Диаграмма фазового равновесия системы $\text{CoO} - \text{CuO} - \text{O}_2$ по данным работы [209] приведена на рис. 30. Температура перехода Co_3O_4 в CoO в воздухе была найдена равной 920 °C в согласии с данными [157]. Область I однофазных твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_{4+\gamma}$ ($0 \leq x \leq 0,3$) со структурой типа кубической шпинели мала в согласии с данными [169, 207]. Предельный состав с однофазной структурой кубической шпинели есть $\text{Cu}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$. В [209] показано, что шпинель CuCo_2O_4 нестабильна на воздухе. Не исключено все же, что в работах [167, 206] она была получена в метастабильном состоянии.

Изменение параметра ячейки шпинели $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ с увеличением содержания меди не было обнаружено. Однако авторы [209] пришли к выводу об образовании твердого раствора, так как контрольные опыты показали, что в смесях Co_3O_4 и CuO рентгеновскими методами можно обнаружить менее 2% CuO . Содержание кислорода в твердых растворах оказалось несколько выше (самое большее 0,15 вес. %) в сравнении со стехиометрической формулой $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$.

Однофазные твердые растворы $\text{Cu}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{1+\delta}$ (область 3, рис. 30) со структурой типа каменной соли соответст-

вуют области составов $0 \leq y \leq 0,39$. Для составов с $0,22 \leq y \leq 0,39$ эти растворы тетрагонально искажены, что соответствует данным [207, 208]. Максимальное искажение наблюдается для состава с $y = 0,3$. При температурах выше 870°C кристаллическая решетка рассматриваемых твердых растворов становится полностью кубической. В закаленных образцах содержание кислорода

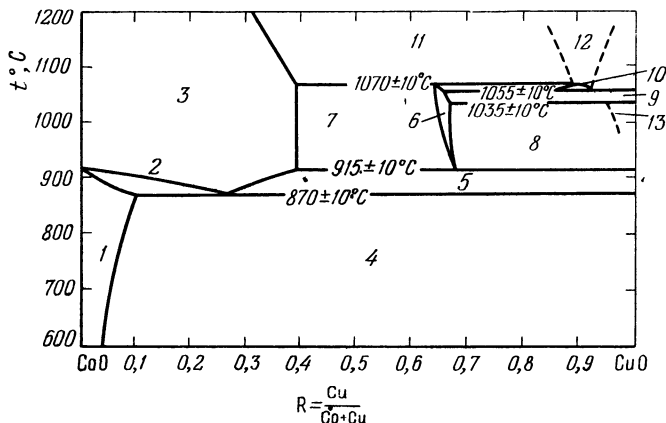


Рис. 30. Диаграмма фазового равновесия системы $\text{CoO} - \text{CuO} - \text{O}_2$ в воздухе ($p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ атм}$) [209].

1 — область однофазных твердых растворов со структурой кубической шпинели $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_{4+y}$ (К); 2 — К + твердый раствор $\text{Cu}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{1+\delta}$ (N) со структурой каменной соли; 3 — N; 4 — К + CuO; 5 — N + CuO; 6 — однофазная область нового соединения Cu_2CoO_3 (G); 7 — N + G; 8 — G + CuO; 9 — G + Cu_2O ; 10 — G + жидкая фаза (Ж); 11 — N + Ж; 12 — Ж; 13 — однофазный твердый раствор $\text{Co}_2\text{Cu}_{1-2}\text{O}$ по данным работы [210].

немного (самое большее на 0,2 вес. %) превышает количество, соответствующее стехиометрической формуле.

В отличие от данных Берто и Делорма [207, 208], Дрисенс и др. [209] пришли к выводу об образовании в системе окислов кобальта и меди нового химического соединения Cu_2CoO_3 (в работах [207, 208] предполагалось, что формула этого соединения CuCoO_2). Такие же выводы получены в работе [210]. Область составов, в которой это соединение остается стабильным (область 6, рис. 30), находится между $R = 0,63$ и $R = 0,68$. Содержание кислорода в нем также несколько (не более 0,1 вес. %) превы-

шает то, которое соответствует стехиометрической формуле. Закаленные образцы имеют в основном орторомбическую кристаллическую структуру, изоморфную структуре соединения Cu_2MgO_3 . Соединение Cu_2CoO_3 может иметь и структуру, подобную моноклинной структуре CuO , но с другими параметрами, однако орторомбическая структура, по-видимому, более устойчива при комнатной температуре [209]. Ниже 915°C соединение Cu_2CoO_3 нестабильно, в связи с чем структура закаленных образцов при комнатной температуре только метастабильна.

Растворимость CoO в CuO по данным [209] меньше 2% во всей области температур от 600 до 1035°C . Это же относится и к растворимости окислов кобальта в Cu_2O . Указанные данные противоречат результатам Делорма [208], который сообщил о растворимости в 5%. Следует отметить, что Ландольт и Муан [210] пришли к заключению о том, что в CuO может раствориться примерно до 4 мол. % CoO . Данные работы [210] об области однофазного твердого раствора $\text{Co}_2\text{Cu}_{1-2}\text{O}$ нанесены на рис. 30 (область 13).

После стабильности жидкой фазы в работе [209] детально не исследовалось, в связи с чем границы этого поля (область 12) нанесены на рис. 30 пунктирными линиями.

§ 3.7. Система $\text{NiO} - \text{CuO} - \text{O}_2$

О фазах, образующихся в системе окислов никеля и меди, имеется очень мало данных. Растворимость окиси меди в NiO была изучена Ригамонти [211], который установил, что при 900°C в NiO растворяется до 30 мол. % CuO . Приблизительный вид диаграммы фазового равновесия системы $\text{NiO} - \text{CuO} - \text{O}_2$ (рис. 31) в воздушной атмосфере в области температур примерно от 900 до 1100°C был выяснен с помощью рентгеновского исследования образцов, закаленных от различных температур [208].

Между окислами никеля и меди не было установлено образования химических соединений. При температурах порядка $900-950^\circ\text{C}$ образуется кубический твердый раствор CuO в NiO , предел растворимости которого согласно

[208] (рис. 31) близок к данным [211]. В свою очередь моноклинная окись меди растворяет до 5 мол. % NiO. Кристаллические решетки твердых растворов претерпевают лишь незначительные изменения в сравнении с решетками основных компонент.

Повышение температур синтеза до пределов, указанных на диаграмме рис. 31, приводит к возникновению

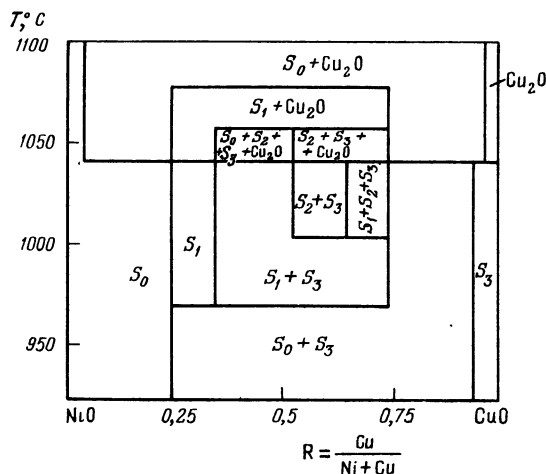


Рис. 31. Диаграмма фазового равновесия системы NiO — CuO — O₂ в воздухе [208].

S_0 — кубический твердый раствор $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$; S_1 — тетрагонально искаженный твердый раствор, $c/a < 1$; S_2 — тетрагонально искаженный твердый раствор, $c/a > 1$; S_3 — моноклинный твердый раствор $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}$.

тетрагональных искажений твердых растворов с $c/a < 1$ или $c/a > 1$ в зависимости от состава твердого раствора и температуры обжига. Тетрагонально искаженные твердые растворы S_2 с $c/a > 1$ (причем c/a может достигать значений порядка 1,03) менее устойчивы, чем растворы с $c/a < 1$. Получить изолированную фазу S_2 не удается. Она существует лишь вместе с примесями других кристаллических фаз при температурах 1000 — 1050 °C, т. е. в области перехода CuO — Cu₂O. Вообще в системе NiO — CuO области, соответствующие монофазным твердым растворам, очень ограничены.

Области существования тетрагонально искаженных твердых растворов весьма ограничены. При температурах выше примерно 1080 °С искажения уже не имеют места и образуется кубический твердый раствор окислов меди в NiO (рис. 31). Делорм [208] связывает возникновение тетрагональных искажений с наличием закиси меди, упорядочением структуры твердого раствора и состоянием его окисления. Однако данные об отклонении содержания кислорода от стехиометрических формул твердого раствора в этой работе отсутствуют.

§ 3.8. Тройные системы окислов марганца, кобальта, никеля и меди

Нам не известны литературные данные о диаграммах фазового равновесия тройных систем окислов Mn, Co, Ni и Cu. В связи с этим для примерной характеристики структур кристаллических фаз, образующихся в указанных системах окислов при термическом синтезе материалов на воздухе, в настоящем разделе будут рассмотрены данные, приведенные в наших работах [174, 177, 212].

Синтез материалов осуществлялся механическим смешиванием гидратных соединений составляющих металлов $(\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{Co}(\text{OH})_2, \text{Ni}(\text{OH})_2 \text{ и } \text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot (0,2 - 0,4)\text{H}_2\text{O})$ и последующим обжигом изготовленных из этой смеси экспериментальных образцов на воздухе при конечной температуре спекания (в зависимости от состава материала): 1000—1200 °С для системы окислов Mn, Co и Ni; 1200—1450 °С для материалов, содержащих Mn, Co и Cu; 1030—1300 °С для системы окислов Mn, Ni и Cu и 1020—1250 °С для системы окислов Cu, Co и Ni. Выдержка при максимальной температуре обжига составляла один час. Подъем температуры и охлаждение после обжига производились сравнительно медленно со скоростью ~ 100 °С в час. Так как изготовленные образцы (обычно — цилиндрические стержни со следующими размерами после обжига: длина ~ 10 мм, диаметр ~ 2 мм и вес ~ 0,2 г) в последующем использовались для электрических измерений, в их торцевые поверхности вжигались серебряные контакты. Вжигание серебра производилось на воздухе при 800 °С в течение 15 мин с последующим

быстрым охлаждением (за 2—3 мин до комнатной температуры). Естественно, что обсуждающиеся ниже данные о кристаллической структуре материалов характеризуют лишь определенные промежуточные неравновесные состояния, а не истинные состояния равновесия кристаллических фаз в исследуемых системах окислов на воздухе.

Исследования кристаллической структуры полупроводников производились с помощью рентгеновского фазового анализа, выполненного В. Г. Прохвятиловым и

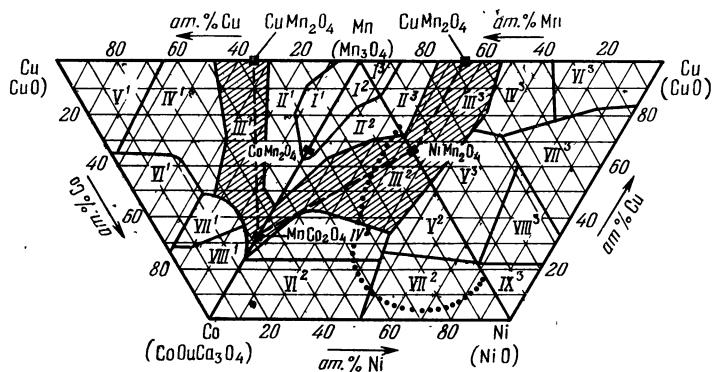


Рис. 32. Диаграмма кристаллических фаз в тройных «марганцевых» системах окислов.

Линия примыкающая к никель-марганцевой стороне треугольника, отделяет область электронных (при $\sim 300^\circ\text{K}$) полупроводников в системе окислов Mn, Co и Ni.

Е. И. Гиндиным, и для большинства составов также путем изучения шлифов в отраженном свете. Было установлено, что концентрационные треугольники можно разбить на отдельные области, названные условно фазовыми областями, в каждой из которых материал состоит из одних и тех же кристаллических фаз. Примерное распределение областей в каждой из «марганцевых» систем (т. е. систем, в состав которых входят окислы марганца) представлено на рис. 32. Границы областей нанесены с точностью около 10 ат. % содержания составляющих металлов. Количественное соотношение между кристаллическими фазами, естественно, меняется в пределах каждой фазовой области.

Расшифровка структур кристаллических фаз, характеризующих состав материалов, приведена в табл. 8. Из данных табл. 8 и рис. 32 следует, что для «марганцевых» полупроводников в тройных системах окислов (по крайней мере при избранных условиях термического синтеза) характерно образование в большинстве исследованных материалов кубической шпинели с переменным катионным составом (тройного твердого раствора). Подробное исследование параметров решеток тройных твердых растворов не производилось, но на отдельных составах было выяснено, что их значения занимают промежуточные положения между параметрами шпинелей, образующихся в двойных системах окислов.

В системах $\text{MnO} - \text{CuO} - \text{CoO} - \text{O}_2$ и $\text{MnO} - \text{CoO} - \text{NiO} - \text{O}_2$ линии, соединяющие соответствующие кубические шпинели, образующиеся в двойных системах окислов, проходят через центральные части треугольников (рис. 32), в связи с чем влияние кубической шпинели на свойства и структуру материалов проявляется наиболее сильно. В очень широкой области составов шпинель является количественно преобладающей кристаллической фазой. В системе окислов Mn, Ni и Cu линия, соединяющая кубические шпинели CuMn_2O_4 и NiMn_2O_4 , смещена в верхнюю часть треугольника. Влияние шпинели на свойства и структуру материалов несколько ослаблено.

В тройных марганцевых системах окислов шпинель в чистом виде может образовываться и в материалах, составы которых лежат не на линиях, соединяющих кубические шпинели в соответствующих двойных системах, а вблизи них. Напомним, что в системе $\text{MnO} - \text{CoO} - \text{O}_2$ при соответствующих режимах термического синтеза может быть образован непрерывный ряд твердых растворов со структурой шпинели от Co_3O_4 до Mn_3O_4 (§ 3.3). На рис. 32 заштрихованы области составов, в которых в пределах точности рентгенографических определений содержится только кубическая шпинель.

В составах, приближающихся к вершинам треугольников, преобладают структуры окисла соответствующего металла. В большинстве случаев, судя по изменениям параметров, эти фазы, по-видимому, являются твердыми растворами.

Таблица 8

Структуры кристаллических фаз, характеризующих состав полупроводников в тройных системах окислов Mn, Co, Ni и Cu

Наименование системы окислов	№ фазовой области	Структура кристаллических фаз ¹⁾
MnO—CuO—CoO—O ₂	I ¹ II ¹ III ¹ IV ¹ V ¹ VI ¹ VII ¹ VIII ¹	Т. шп. ²⁾ , близкая к Mn ₃ O ₄ К. шп. ³⁾ и Т. шп. К. шп. К. шп. с примесью деформированной структуры CuO Деформиров. структура CuO с примесью К. шп К. шп. с примесью деформир. структ. CuO и окислов кобальта К. шп. с примесью окислов кобальта Окислы кобальта с примесью К. шп.
MnO—CoO—NiO—O ₂	I ² II ² III ² IV ² V ² VI ² VII ²	Т. шп., близкая к Mn ₃ O ₄ К. шп. и Т. шп. К. шп. К. шп. с примесью твердого раствора (Co _{1-x} Ni _x)O К. шп. с примесью твердого раствора (Ni _{1-y} Co _y)O Твердый раствор (Co _{1-x} Ni _x)O и К. шп. Твердый раствор (Ni _{1-y} Co _y)O и К. шп.
MnO—CuO—NiO—O ₂	I ³ II ³ III ³ IV ³ V ³ VI ³ VII ³ VIII ³ IX ³	Т. шп., близкая к Mn ₃ O ₄ К. шп. и Т. шп. К. шп. К. шп. и CuO К. шп. и NiO CuO с примесью К. шп. CuO, NiO и примесь К. шп. NiO с примесью К. шп. NiO
CuO—CoO—NiO—O ₂ ⁴⁾	I ⁴ II ⁴ III ⁴ IV ⁴ V ⁴ VI ⁴	Твердый раствор типа CuO и твердый раствор типа CoO Твердый раствор типа CuO и твердый раствор типа NiO Твердые растворы типа CoO и CuO Твердые растворы типа NiO и CuO Твердый раствор типа CoO с примесью К. шп. Me ₃ O ₄ Твердый раствор типа NiO

¹⁾ Кристаллические фазы перечисляются в порядке уменьшения количественного содержания их в материале.

²⁾ Т. шп. — тетрагональная шпинель.

³⁾ К. шп. — кубическая шпинель.

⁴⁾ После прокалки образцов в воздухе при 800° С в течение 15 мин.

Примерное распределение областей, характеризующих кристаллические структуры медно-кобальто-никелевых оксидных полупроводников после прокалики их при 800 °С в воздушной атмосфере приведено на рис. 33. Границы этих областей существенно зависят от режима их термообработки. Так, например, было установлено, что после

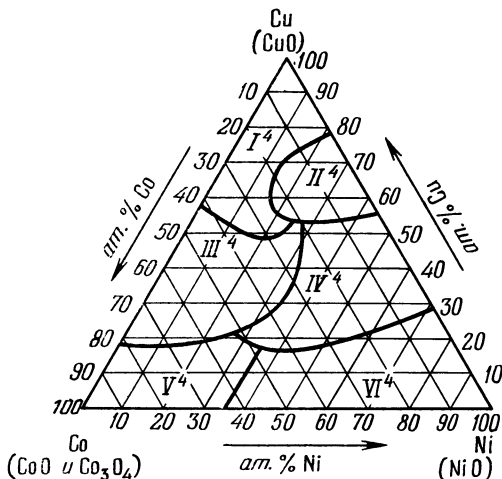


Рис. 33. Диаграмма кристаллических фаз в системе оксидов CuO — CoO — NiO — O₂.

прогрева образцов на воздухе при 600 °С границы области V⁴ значительно расширяются в направлении никелевого угла треугольника. Это свидетельствует о дополнительном окислении материала в процессе указанной термообработки.

В тройной системе, не содержащей окислов марганца, образование кубической шпинели наблюдается лишь в области составов, примыкающих к кобальтовому углу треугольника. Трудно судить о фактическом катионном составе образующихся твердых растворов (специальные исследования в этом направлении не проводились) особенно из-за резко ограниченной растворимости окислов кобальта и никеля в CuO, о которой говорилось в §§ 3.6 и 3.7. Однако образование таких твердых растворов безусловно не исключено.

При сравнении между собой кристаллических структур материалов в двойных и тройных системах окислов марганца, кобальта, никеля и меди нельзя не обратить внимания на одно существенное обстоятельство, имеющее большое значение при разработке терморезисторов. В двойных и тройных марганцевых системах окислов образуются химические соединения, а на значительных участках систем и твердые растворы, химические составы которых таковы, что значительная часть катионов должна иметь валентность, большую чем Me^{2+} . При этом важно, что эти соединения и твердые растворы для многих составов сохраняются при температурах около $1000^{\circ}C$ и выше, что в большинстве случаев позволяет обеспечить хорошее спекание материалов и достаточно высокую механическую прочность изделий.

В материалах, не содержащих марганца, твердые растворы со структурой шпинели (если они образуются) легко диссоциируют на воздухе уже при температурах $800\text{--}900^{\circ}C$. В свою очередь твердые растворы типа MeO , содержащие кобальт, легко окисляются на воздухе при температурах около $600^{\circ}C$. Эти обстоятельства сильно затрудняют обеспечение хорошей воспроизводимости электрических параметров полупроводников из-за сильной чувствительности электропроводности к изменениям стехиометрического состава материала.

ГЛАВА IV

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В СИСТЕМАХ ОКИСЛОВ МАРГАНЦА, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МЕДИ

§ 4.1. Электропроводность как функция катионного состава полупроводников

4.1.1. Двойные системы окислов Mn, Co, Ni и Cu. Зависимость электропроводности полупроводников, синтезированных на основе систем окислов марганца, кобальта, никеля и меди, от их состава исследовалась в ряде работ [44, 61, 161, 185—187, 193—195, 213]. Наиболее последовательно этот вопрос рассматривается в работах [45, 174, 177, 201, 214].

На рис. 34 обобщены зависимости электропроводности σ_{20} (при 20 °C) и энергии активации проводимости ΔE ($\sigma = Ae^{-\Delta E/kT}$) от состава полупроводников в двойных «марганцевых» (см. § 3.8) системах окислов. Значения ΔE рассчитывались по результатам измерений σ в пределах от 20 до примерно 100 °C. Температурная зависимость σ рассматривается в § 4.3. Для удобства сравнения свойств полупроводников в различных двойных системах окислов составам с одной и той же величиной атомного отношения металлов присвоены одинаковые номера в соответствии с данными табл. 9. Фактические составы материалов, которые приводятся в цитированных выше работах, близки к расчетным данным.

Режимы термического синтеза приведены в § 3.8. Максимальная температура обжига для медно-марганцевых составов повышалась от 1000 до 1200 °C по мере увеличения содержания марганца в материале [45, 214]. Кобальто-марганцевые полупроводники обжигались при 1200 °C, никель-марганцевые — при 1300 °C, кобальто-

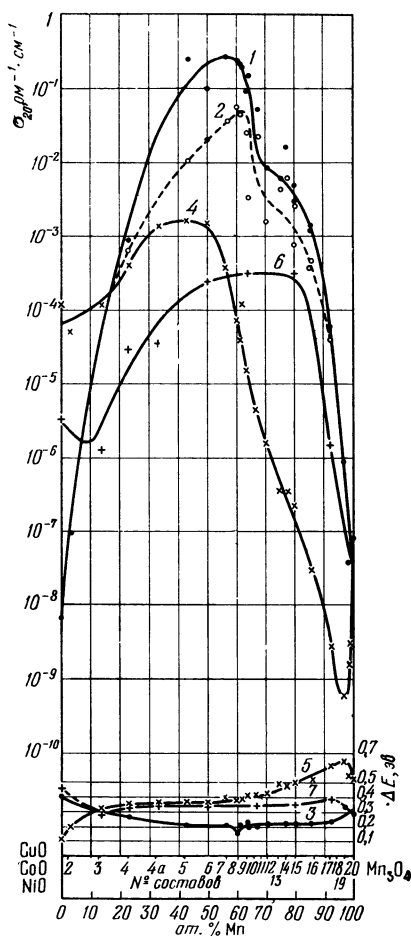


Рис. 34. Зависимость электропроводности (σ_{20}) при 20 °C и энергии активации ΔE от состава полупроводников в двойных «марганцевых» системах окислов.

1, 2, 3 — для системы $\text{CuO} - \text{MnO} - \text{O}_2$:
 1 — σ_{20} после термообработки при 800 °C;
 2 — σ_{20} после прогрева при 250 °C; 3 — ΔE после термообработки при 800 °C;
 4 — σ_{20} для системы $\text{CoO} - \text{MnO} - \text{O}_2$;
 5 — ΔE для системы $\text{CoO} - \text{MnO} - \text{O}_2$;
 6 — σ_{20} , 7 — ΔE для системы $\text{NiO} - \text{MnO} - \text{O}_2$.

никелевые — при 950 и 1200 °C, медно-кобальтовые — при 1000 °C и медно-никелевые — при температурах, находящихся в пределах от 1000 до 1100 °C в зависимости от состава материала. Существенно отметить, что охлаждение образцов после обжига, как правило, производилось сравнительно медленно, со скоростью примерно 100 °C в час. Все образцы подвергались дополнительной термообработке на воздухе при 800 °C (иногда при 600 °C, что специально оговаривается в тексте) в течение 15 мин с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры. При этом в торцевые поверхности образцов (размеры образцов указаны в § 3.8) вжигались серебряные контакты. В работах [45, 174] показано, что серебро обеспечивает омический контакт с рассматриваемыми полупроводниками.

Характер связи между σ и ΔE , с одной стороны, и составом «марганцевых» полупроводников, с другой, был

многokrатно проверен. Он хорошо воспроизводится независимо от способа получения исходных смесей, если сохраняется один и тот же режим термического синтеза и в первую очередь — скорость охлаждения образцов после обжига. Более того, для кобальто-марганцевых оксидных полупроводников, как следует из данных рис. 35 и 36, даже весьма значительные вариации температуры и времени обжига при сохранении постоянного режима охлаждения слабо влияют на электропроводность. Однако изменение скорости охлаждения после обжига значитель-

Таблица 9

Расчетный состав материалов, синтезированных в двойных системах окислов Mn, Co, Ni и Cu

Номер состава	Расчетная величина атомного отношения металлов Me Me'	Номер состава	Расчетная величина атомного отношения металлов Me, Me'	Номер состава	Расчетная величина атомного отношения металлов Me, Me'
1	—	8	0,67	15	0,25
2	33,3	9	0,63	16	0,17
3	6,33	10	0,57	17	0,08
4	3,33	11	0,50	18	0,03
4a	2,00	12	0,42	19	0,015
5	1,33	13	0,33	20	0,003
6	1,00	14	0,30	21	—
7	0,78				

но меняет величины электропроводностей ряда составов. Это следует, например, из кривых 3 и 4 на рис. 35, полученных для образцов, изготовленных в виде тонких (толщина ~ 10 мкм) пластинок *) и медленно охлажденных (со скоростью 100 °C в час) или закаленных на воздухе до комнатной температуры от температур обжига (1140 °C) и вжигания серебряных контактов (850 °C) (массивными образцами на рис. 35 названы обычные образцы, размеры которых приведены в § 3.8).

Кроме скорости охлаждения после обжига на электропроводность материалов оказывает заметное влияние дополнительная термообработка при температуре в несколько сот °C. Для иллюстрации этого на рис. 34

*) Указанные данные получены нами совместно с А. Л. Буркиным и О. Д. Ефимовым.

приведена зависимость σ_{20} от состава медно-марганцевых материалов, дополнительно прогретых (после вжигания в образцы серебряных контактов) на воздухе при 250 °С в течение 100 ч (кривая 2). Влияние скорости охлаждения и дополнительной термообработки на электропроводность «марганцевых» полупроводников детально обсуждается

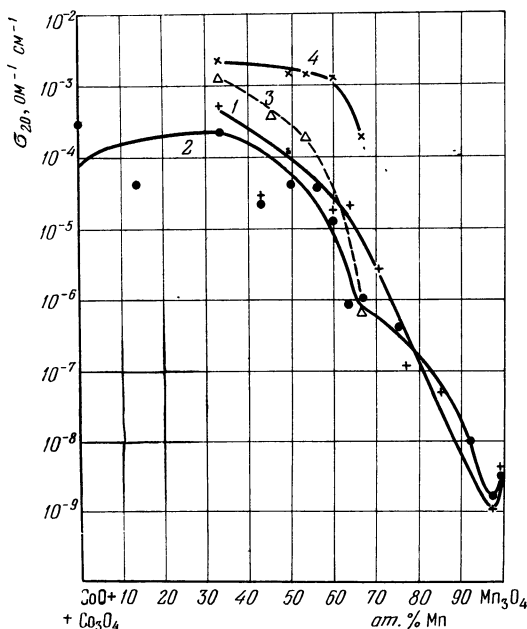


Рис. 35. Зависимость электропроводности σ_{20} при 20 °С от состава кобальто-марганцевых оксидных полупроводников.

- 1 — обжиг при 1200 °С — 24 ч, медленное охлаждение (массивные образцы);
 2 — обжиг при 900 °С — 24 ч, медленное охлаждение (массивные образцы);
 3 — обжиг при 1140 °С — 1,5 ч, медленное охлаждение (тонкие пластинки);
 4 — обжиг при 1140 °С — 1,5 ч, закалка (тонкие пластинки).

в §§ 5.2 и 5.3 в связи с возможностью использования этих факторов для управления величинами электропроводностей.

Возникновение максимума в зависимостях электропроводности от катионного состава «марганцевых» полупроводников связано с образованием в этих материалах хорошо проводящих химических соединений (CuMn_2O_4 , MnCo_2O_4 , NiMn_2O_4) и твердых растворов со структурой

типа шпинели, а в системе окислов меди и марганца также и соединения $\text{Cu}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ со структурой крелнерита.

Электропроводность полупроводников, близких по своему составу к составляющим компонентам систем (составам 1 и 21, табл. 9), в значительной степени определяется отклонениями от стехиометрических формул. Это следует, например, из того, что синтезированная нами закись никеля имела относительно высокую σ ($\sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), в то время как NiO , близкая к стехиометрии, имеет σ порядка $10^{-14} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Электропроводность монокристаллов Mn_3O_4 при комнатной температуре $\sim 1 - 6 \cdot 10^{-9} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [215], в то время как по данным рис. 34 σ поликристаллической Mn_3O_4 близка к $10^{-7} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Можно полагать, что уменьшение электропроводности твердых растворов на участке составов 21—18 системы $\text{CoO} - \text{MnO} - \text{O}_2$ обусловлено большей стехиометричностью этих растворов в сравнении с исходной Mn_3O_4 . Небольшое добавление к Mn_3O_4 кобальта стабилизирует структуру шпинели, предотвращая ее окисление (§ 3.3).

Структура кристаллических фаз полупроводников (при комнатной температуре), синтезированных в рассматриваемых двойных системах окислов, приведена в табл. 10 на основании результатов рентгенографического исследования, выполненного В. Г. Прохвятиловым и Е. И. Гиндиным. В «марганцевых» полупроводниках при добавлении катионов других металлов к Mn_3O_4 сначала образуется твердый раствор этих катионов в Mn_3O_4 . Электропроводность полупроводника при этом, как правило, увеличивается. При использованных режимах

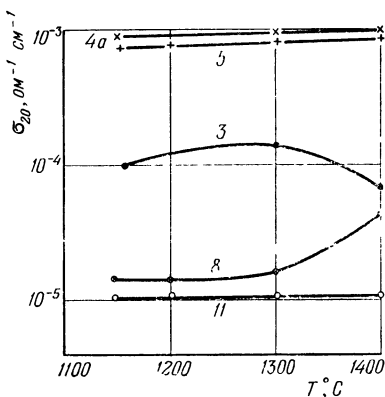


Рис. 36. Зависимость электропроводности σ_{20} при 20°C кобальто-марганцевых оксидных полупроводников от температуры обжига на воздухе.

Время выдержки при максимальной температуре — 2 ч. Цифры на кривых — номера составов.

Таблица 10

Структуры кристаллических фаз полупроводников в двойных системах окислов Mn, Co, Ni и Cu

№ п/п	Наименование системы окислов	№№ составов с качественно одинаковой структурой кристаллических фаз	Структура кристаллических фаз ¹⁾
1	CuO—MnO—O ₂	1 2, 3 4 5 6—9 10—11 12—17 17—21 21	CuO CuO и примесь других кристаллических фаз, структура которых не исследовалась CuO и крелнерит Крелнерит + слабо К.шп. ²⁾ CuMn ₂ O ₄ +CuO К. шп. CuMn ₂ O ₄ + крелнерит К. шп. CuMn ₂ O ₄ Два твердых раствора, кубический (типа CuMn ₂ O ₄) и тетрагональный (типа Mn ₂ O ₄); количество тетрагонального тв. раствора увеличивается с ростом содержания Mn Т. шп. ³⁾ (тв. раствор) типа Mn ₂ O ₄ Mn ₂ O ₄
2	CoO—MnO—O ₂	1, 2 3, 4 4а, 5 6—9 10—21 21	CoO и К. шп., близкая к Co ₂ O ₄ К. шп., близкая к Co ₂ O ₄ , CoO и К. шп., близкая к MnCo ₂ O ₄ К. шп. MnCo ₂ O ₄ Два твердых раствора, кубический (типа MnCo ₂ O ₄) и тетрагональный (типа CoMn ₂ O ₄) Т. шп. (тв. раствор) (CoMn) [MnCo] ₂ O ₄ Mn ₂ O ₄
3	NiO—MnO—O ₂	1 3—10 10—14	NiO NiO и К. шп. NiMn ₂ O ₄ (количество К. шп. увеличивается с ростом содержания Mn) К. шп. NiMn ₂ O ₄ и следы NiO

¹⁾ Кристаллические фазы перечисляются в порядке уменьшения их содержания в материале.

²⁾ К. шп. — кубическая шпинель.

³⁾ Т. шп. — тетрагональная шпинель.

Таблица 10 (продолжение)

№ п/п	Наименование системы окислов	№№ составов с качественно одинаковой структурой кристаллических фаз	Структура кристаллических фаз ¹
4	CoO—NiO—O ₂ (950 °C—1 ч, закалка)	14—15	К. шп. NiMn ₂ O ₄ и Т. шп. (тв. раствор Mn _{3-x} Ni _x O ₄) с малой степенью тетрагональности
		17—21	Т. шп. (тв. раствор) типа Mn ₃ O ₄
		21	Mn ₃ O ₄
		1	К. шп. Co ₃ O ₄
5	CoO—NiO—O ₂ (1200 °C—1 ч, закалка)	2	К. шп. Me ₃ O ₄
		3	К. шп. Me ₃ O ₄ и тв. раствор MeO ⁴)
		4	Тв. раствор MeO и К. шп. Me ₃ O ₄
		5	Тв. раствор MeO и слабо К. шп. Me ₃ O ₄
6	CuO—CoO—O ₂	6	Тв. раствор MeO и следы К. шп. Me ₃ O ₄
		8—21	Тв. раствор MeO
		21	NiO
		1	CoO и К. шп. Co ₃ O ₄
7	CuO—CoO—O ₂	2	CoO и следы Co ₃ O ₄
		3—21	Тв. раствор MeO с монотонно убывающим параметром (от 4,25 Å для CoO до 4,17 Å для NiO) при увеличении содержания Ni
		21	NiO
		1	CuO
8	CuO—CoO—O ₂	2	Деформированная структура CuO
		3	Деформированная структура CuO и очень слабо CoO
		4	Деформированная структура CuO и следы К. шп. Co ₃ O ₄
		4а	Деформированная структура CuO и К. шп. Co ₃ O ₄
9	CuO—CoO—O ₂	6—15	К. шп. Co ₃ O ₄ и деформированная структура CuO
		17	К. шп. Co ₃ O ₄
		21	К. шп. Co ₃ O ₄
		21	К. шп. Co ₃ O ₄

⁴) В Me₃O₄ и MeO Me = Co_{1-x}Ni_x; твердый раствор MeO имеет кубическую структуру типа NaCl.

Таблица 10 (продолжение)

№ п.п.	Наименование системы окислов	№.№ составов с качественно одинаковой структурой кристаллических фаз	Структура кристаллических фаз
7	CuO—NiO—O_2	1 3—4а 6—11 15 21	CuO CuO и NiO (количество NiO возрастает при увеличении содержания Ni) NiO и CuO NiO NiO

термического синтеза непрерывный ряд твердых растворов между Mn_3O_4 и химическими соединениями CuMn_2O_4 , MnCo_2O_4 и NiMn_2O_4 не образуется. На значительных участках двойных систем окислов материал представляет собой гетерогенную систему.

Величины электропроводности химических соединений и твердых растворов, образующихся в рассматриваемых системах окислов, должны быть непосредственно связаны с валентностью и характером расположения катионов в кристаллической решетке. Детальнее этот вопрос обсуждается в § 4.4. Что касается материалов, являющихся смесью нескольких соединений, то их величины электропроводности и энергии активации проводимости должны зависеть не только от катионного состава и структуры кристаллической решетки, но и от характера пространственного распределения отдельных кристаллических фаз. Рассмотрим этот вопрос на примере окислов меди и марганца [214].

На рис. 37 приведены микрофотографии структур ряда материалов в системе CuO—MnO—O_2 . Эти структуры типичны для указанных составов. Предельная концентрация твердого раствора $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ достигается в районе состава 17 ($\text{Cu} : \text{Mn} = 0,08$, табл. 9). Отдельные мелкие включения шпинели CuMn_2O_4 в составе 17 (рис. 37, 8), естественно, не могут существенно отразиться на электропроводности.

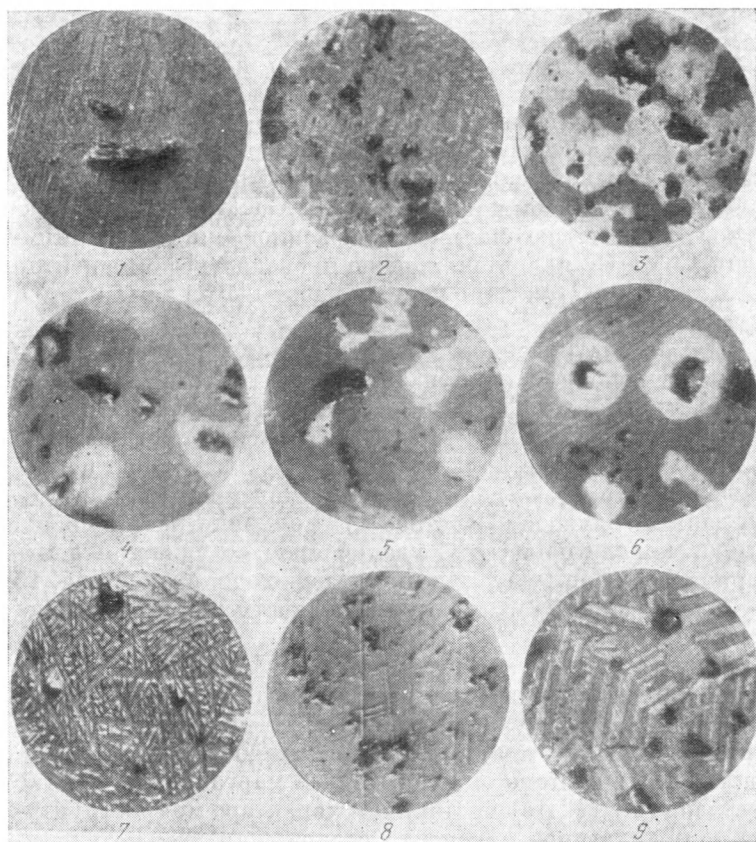


Рис. 37. Микрофотографии структур некоторых материалов в системе окислов $\text{CuO} - \text{MnO} - \text{O}_2$ (950 \times).

На всех снимках черные включения — поры; видны штрихи от полировки. 1 — состав 1 — CuO ; одна фаза серого цвета, видно включение Cu_2O ; 2 — состав 5; две фазы: основная — кубическая шпинель в виде сплошной темно-серой фазы со светло-серыми включениями окиси меди неправильных очертаний; 3 — состав 7; две фазы: основная — светло-серого цвета — креннерит с большим количеством темно-серых включений кубической шпинели; 4 — состав 7; три фазы: основная — кубическая шпинель в виде сплошной серой фазы с отдельными светлыми включениями креннерита и темными включениями нерасшифрованной кристаллической фазы; 5 — состав 11; две фазы: основная — кубическая шпинель темно-серого цвета и светлые включения креннерита; 6 — состав 13; три фазы: отдельные темно-серые включения кубической шпинели между перекрещивающимися наподобие сетки полосами твердого раствора со структурой тетрагонально искаженной шпинели, светлые включения креннерита; 7 — состав 15; две фазы: полосы твердого раствора со структурой тетрагональной шпинели, образующие подобие сетки, отдельные включения кубической шпинели в виде «островков» между полосами (типичная структура распада твердого раствора); 8 — состав 17; две фазы: основное поле серого цвета тетрагонально искаженной шпинели, отдельные мелкие включения кубической шпинели более светлого цвета; 9 — состав 21; двойниковые кристаллы Mn_2O_4 .

На участке системы от состава 17 до состава 11 материал в основном представляет собой гетерогенную систему, состоящую из кубической шпинели CuMn_2O_4 (в которой не исключена возможность растворения некоторого избытка окислов марганца) и твердого раствора CuMn_2O_4 в Mn_3O_4 предельной концентрации — $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ со структурой типа тетрагонально искаженной шпинели. Шпинель CuMn_2O_4 является хорошо проводящей компонентой с $\sigma_{20} \approx 10^{-1} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (по данным работы [161] для CuMn_2O_4 $\sigma_{20} = 1,6 \cdot 10^{-1} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

На рассматриваемом участке системы все материалы имеют в основном один и тот же (матричный) характер микроструктуры. Твердый раствор $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ образует связанные между собой кристаллиты («сетка» на рис. 37, 6 и 7), изолирующие друг от друга участки хорошо проводящей CuMn_2O_4 . Удельное сопротивление $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$, по данным измерений состава 17, примерно на 3 порядка выше, чем у CuMn_2O_4 . С увеличением содержания в материале $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$, т. е. при переходе от состава 13 к 15 и 17 (табл. 9), электропроводность полупроводника уменьшается.

Величина энергии активации ΔE материалов с рассматриваемым характером микроструктуры должна определяться только хуже проводящей компонентой (при не слишком высоких температурах). Этим объясняется постоянство ΔE в системе окислов меди и марганца на участке составов 11—17. При постоянном характере микроструктуры количественное изменение содержания твердого раствора $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ не должно приводить к изменению ΔE .

Начиная с состава 11, характер гетерогенной системы и микроструктура материала резко изменяются (рис. 37). В связи с этим на кривых 1 и 3 (рис. 34) для σ_{20} и ΔE появляются изломы. Наличие минимума для кривой ΔE в районе состава 8 было многократно проверено. На участке системы от состава 11 до состава 4 материал в основном состоит из трех фаз: кубической шпинели CuMn_2O_4 , крестерита $\text{Cu}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ и отдельных включений CuO . При еще большем увеличении содержания в материале окиси меди его электропроводность резко уменьшается до величины σ , характерной для CuO . Величина ΔE зависит от количественного соотношения между отдельными кристаллическими фазами.

В соответствии с диаграммами фазового равновесия в системах окислов меди и марганца, марганца и кобальта, а также никеля и марганца на значительных участках систем кристаллическая структура материалов, а следовательно, и электропроводность должны зависеть от режима их термообработки и в первую очередь от скорости охлаждения после термообработки.

В системах $\text{CoO} - \text{MnO} - \text{O}_2$ и $\text{NiO} - \text{MnO} - \text{O}_2$ при использованных режимах термического синтеза на участках составов 21 — 11 (т. е. на участках $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{CoMn}_2\text{O}_4$ и $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{NiMn}_2\text{O}_4$, табл. 9) образуется непрерывный ряд твердых растворов со структурой типа тетрагональной шпинели или смеси двух твердых растворов со структурами типа кубической и тетрагонально искаженной шпинели. В системе окислов кобальта и марганца наиболее высокую электропроводность (при использованных режимах термического синтеза) имеют составы с величиной атомного отношения $\text{Co} : \text{Mn}$, находящейся в примерных пределах от 2,00 до 1,00. В системе $\text{NiO} - \text{MnO} - \text{O}_2$ кубическая шпинель NiMn_2O_4 и состав 15 ($\text{Ni} : \text{Mn} = 0,25$) имеют практически одинаковую электропроводность. На участках составов, в которых в качестве примеси присутствуют окислы кобальта или NiO , σ снова уменьшается, так как эти примеси имеют меньшую электропроводность в сравнении с проводимостью кубических шпинелей MnCo_2O_4 или NiMn_2O_4 .

Сравнение данных табл. 10 с диаграммами фазового равновесия систем, рассмотренных в гл. III, показывает, что структура кристаллических фаз кобальто-марганцевых полупроводников удовлетворительно согласуется с данными рис. 23. Для систем окислов меди и марганца, а также марганца и никеля при соответствующих режимах термического синтеза удастся сохранить структуру шпинели, образующуюся при сравнительно высокой температуре, и предотвратить переход шпинели Me_3O_4 в Me_2O_3 , который может иметь место в соответствии с данными рис. 22 и 25.

Зависимость электропроводности и энергии активации от состава полупроводников в системах $\text{CuO} - \text{CoO} - \text{O}_2$ и $\text{CuO} - \text{NiO} - \text{O}_2$, не содержащих марганец, приведены на рис. 38. Так же как и в случае «марганцевых»

полупроводников, они построены для образцов, отожженных на воздухе при 800 °С. Характер этих кривых на участках составов, близких к NiO, по-видимому, в сильной степени зависит от нарушений стехиометрического состава NiO и примыкающих к нему твердых растворов.

Наиболее детально исследовалась система CoO — NiO — O₂ [201—203]. На рис. 39 приведены зави-

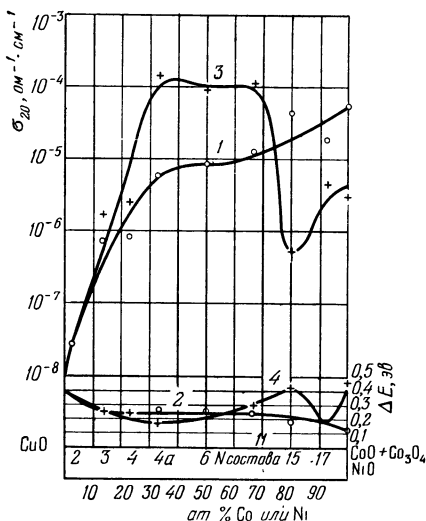


Рис. 38. Зависимость электропроводности σ_{20} при 20 °С и энергии активации ΔE от состава полупроводников в системе окислов CuO — CoO — O₂ (кривые 1 и 2) и CuO — NiO — O₂ (кривые 3 и 4).

симости электропроводности и энергии активации σ от состава кобальто-никелевых материалов, синтезированных при 950 и 1200 °С и прошедших затем вторичную термообработку на воздухе при 600 или 800 °С, в процессе которой в образцы вжигались серебряные электроды. Данные рис. 39 убедительно показывают сильную зависимость σ и ΔE от режима термообработки. Электропроводность ряда составов изменяется на 5 и более порядков величин.

Структура кристаллических фаз полупроводников, не содержащих Mn, отличается от

марганцевых материалов (табл. 10) в первую очередь тем, что при избранных условиях термического синтеза в них не обнаружено образования новых химических соединений. Кубическая шпинель NiCo₂O₄, о которой говорилось в § 3.5, по соотношению компонент соответствует составу 4а. Однако из-за близости параметров кубических шпинелей Co₃O₄ и NiCo₂O₄ (табл. 6) трудно судить о фактическом катионном составе шпинели, образующейся в кобальто-никелевых полупроводниках при 950 °С (табл. 10), которая поэтому обозна-

чена как Me_3O_4 ($(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_4$). К такому же выводу пришли и авторы работ [202, 203].

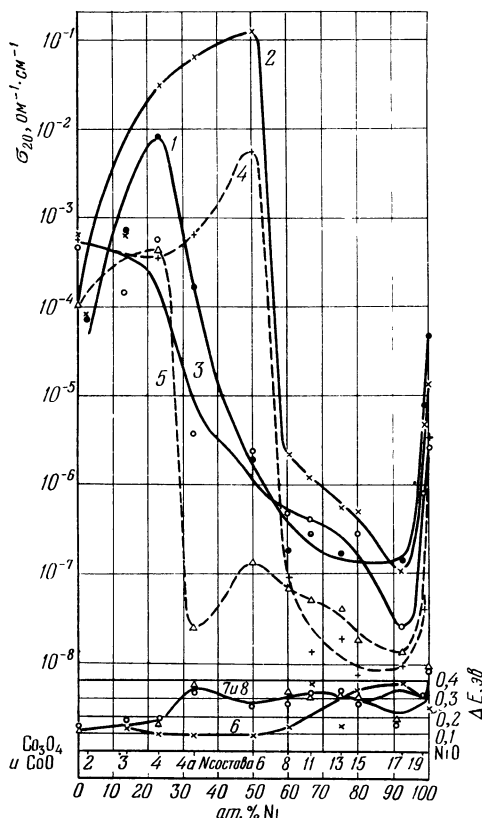


Рис. 39. Зависимость электропроводности σ_{20} при 20 °C и энергии активации ΔE от состава кобальто-никелевых полупроводников, синтезированных при 950 °C (сплошные линии) и при 1200 °C (пунктир).

1 — σ после обжига; 2 и 4 — σ после прогрева при 600 °C — 1 ч; 3 и 5 — σ после прогрева при 800 °C — 1 ч; 6 — ΔE после прогрева при 600 °C; 7 и 8 — ΔE после прогрева при 800 °C.

Если температура обжига равна 1200 °C, то кубическая шпинель $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_4$ диссоциирует (см. также рис. 29) и постепенно переходит в твердый раствор $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}$ со структурой типа NaCl. Это подтверждается также

исследованием содержания «активного» кислорода *) в кобальто-никелевых полупроводниках различного состава, синтезированных при 950 и 1200 °С и закаленных от указанных температур (рис. 40). Увеличение температуры обжига приводит к значительному уменьшению содержания активного кислорода, что хорошо согласуется с данными табл. 10. Кроме того, количество активного

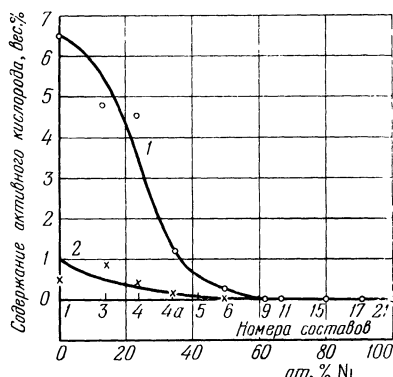


Рис. 40. Содержание активного кислорода в кобальто-никелевых оксидных полупроводниках.

Температуры обжига: 1 — 950 °С; 2 — 1200 °С.

кислорода монотонно уменьшается при увеличении содержания никеля в материале, постепенно доходя до нуля (рис. 40).

В системе окислов меди и кобальта при использованных режимах термического синтеза образование соединения Cu_2CoO_3 (см. § 3.6) не обнаружено, что согласуется с нестабильностью этого соединения ниже 915° С [209]. При постепенном увеличении содержания меди в материале, по-види-

мому, сначала образуется твердый раствор окислов меди в Co_3O_4 со структурой типа кубической шпинели: действительно, материал состава 17 ($\text{Cu} : \text{Co} = 0,08$) также имеет структуру Co_3O_4 (табл. 10). В § 3.6 отмечалось сохранение величины параметра решетки твердого раствора $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ при увеличении содержания меди [209]. Образование на участке системы составов 2—15 кристаллической фазы с деформированной структурой окиси меди свидетельствует в пользу наличия твердого раствора CoO в CuO . Как уже указывалось, по данным работ [208, 210] в CuO может раствориться до 4—5 мол. % CoO .

*) Под «активным» кислородом понимается содержание кислорода в веществе, превышающее то его количество, которое соответствует формуле MeO . Впервые это понятие было введено для окислов марганца.

В системе $\text{CuO} - \text{NiO} - \text{O}_2$ также не было зафиксировано образования химических соединений. На участке системы от состава 3 до состава 11 (табл. 9 и 10) материал состоит из смеси двух кристаллических фаз со структурой CuO и NiO . Наличие на участке системы 15—21 только одной кристаллической фазы со структурой закиси никеля свидетельствует в пользу образования кубического твердого раствора CuO в NiO (специальное исследование для подтверждения наличия твердого раствора в работе [177] не производилось), что согласуется с данными Ригамонти [211] и Делорма [208].

Как уже отмечалось в § 3.8, безмарганцевые материалы отличаются от «марганцевых» полупроводников в первую очередь тем, что они диссоциируют на воздухе при заметно меньших температурах. Величины электропроводности таких материалов поэтому должны зависеть не только от катионного состава, но, возможно, в еще большей степени — от нарушений их стехиометрического состава (соотношения металл — кислород), которые определяются режимом термообработки при сравнительно невысоких температурах. Подробнее этот вопрос обсуждается в § 5.4. Такие полупроводники, по-видимому, мало пригодны для разработок на их основе терморезисторов.

4.1.2. Тройные системы окислов Mn , Co , Ni и Cu . Двойные «марганцевые» системы окислов позволяют обеспечить значительно лучшую воспроизводимость величин электропроводности материалов в сравнении с простыми окислами типа Me_xO_y , в которых даже небольшие отклонения от стехиометрии обычно приводят к значительным изменениям σ . В § 1.4 отмечалось, что в оксидных валентных полупроводниках возникает значительная электронная проводимость, если в определенных кристаллографически эквивалентных местах кристаллической решетки имеются катионы различной валентности одного и того же элемента. Варьируя количество этих ионов посредством изменения состава полупроводника, можно воспроизводимым путем регулировать величину его электропроводности.

В тройных системах окислов марганца, кобальта, никеля и меди, как было показано в § 3.8, существуют широкие области твердых растворов между шпинелями CuMn_2O_4 , MnCo_2O_4 , CoMn_2O_4 и NiMn_2O_4 . Электрические

свойства таких твердых растворов (при соблюдении в определенных пределах стехиометрического состава) должны определяться их катионным составом. Ниже будет показано, что тройные системы окислов представляют еще более широкие возможности для получения материалов с одной и той же величиной электропроводности.

Электрические свойства полупроводников в тройных системах окислов марганца, кобальта, никеля и меди детально рассматриваются в наших работах [174, 177, 212]. Данные по этому вопросу имеются также в работах [137—140, 216—219]. Для характеристики электрических свойств полупроводников были построены семейства линий $\sigma_{20} = \text{const}$, представленные для «марганцевых» систем на рис. 41. При их построении использовались также параметры материалов, определенные для соответствующих двойных систем окислов. Данные рис. 41 безусловно характеризуют свойства материалов, синтезированных на воздухе только по определенным режимам термического синтеза, которые приводились в § 3.8. Так же как и в случае двойных систем окислов, существенно скорость охлаждения образцов после обжига и вжигания контактов.

Для систем $\text{MnO} - \text{CoO} - \text{NiO} - \text{O}_2$ и $\text{MnO} - \text{CuO} - \text{CoO} - \text{O}_2$ характерна малая чувствительность электропроводности к очень большим изменениям катионного состава материала (рис. 41, *а* и *б*). Особенно ярко эта особенность проявляется в системе окислов марганца, кобальта и никеля. На основной части' концентрационного треугольника электропроводность меняется только на один порядок (от 10^{-3} до $10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). В третьей «марганцевой» системе ($\text{MnO} - \text{CuO} - \text{NiO} - \text{O}_2$) образуются материалы со сравнительно высокой проводимостью, достигающей $5 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, и небольшой величиной энергии активации. Для этой системы постоянство электропроводности при изменении состава материала выражено наиболее слабо.

Структуры кристаллических фаз, образующихся в обсуждаемых тройных «марганцевых» системах окислов, рассмотрены в § 3.8 (рис. 32 и табл. 8). В большинстве материалов образуется кубическая шпинель переменного катионного состава (тройной твердый раствор), являющаяся на больших частях концентрационных треугольников основной кристаллической фазой. Электропроводность

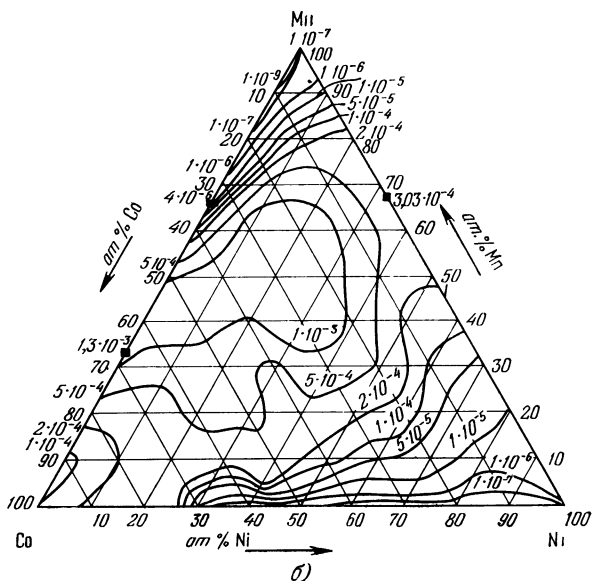
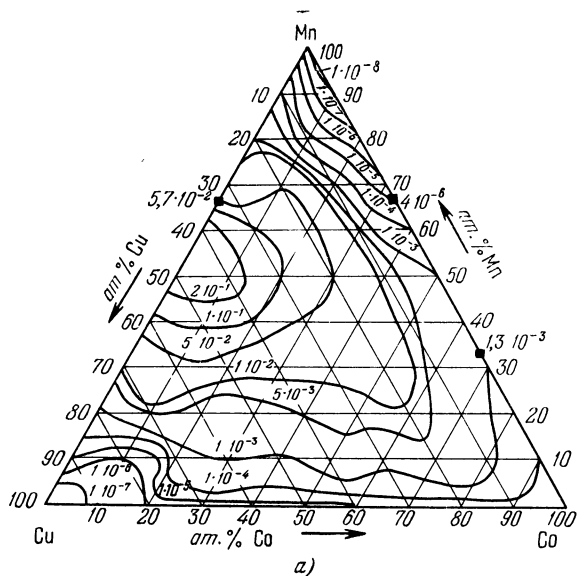


Рис. 41. Зависимость электропроводности σ_{20} при 20 °С от катионного состава полупроводников.

а — система окислов марганца, меди и кобальта; **б** — система окислов марганца, кобальта и никеля. Цифры на кривых указывают величины σ_{20} в $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

этой фазы оказывает решающее влияние на электрические свойства материалов, занимающих центральные части концентрационных треугольников. На свойства полупроводников, составы которых лежат в угловых частях треугольников, сильное влияние оказывает преобладающая компонента. Они, как правило, отличаются

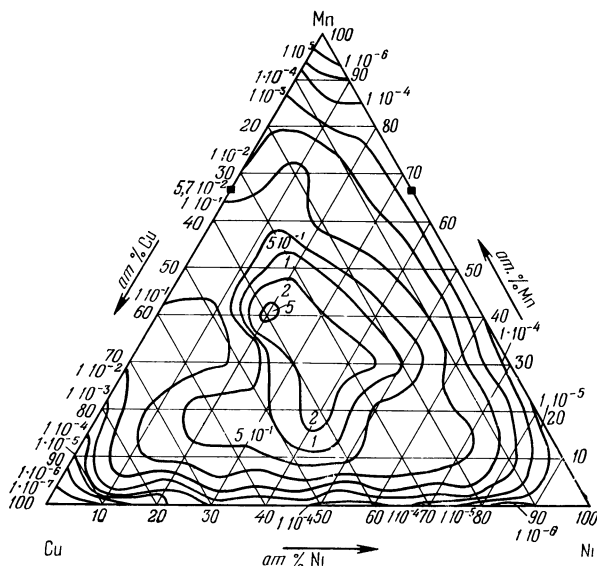


Рис. 41в. Та же зависимость, что и на рис. 41 для системы окислов марганца, меди и никеля.

значительной чувствительностью электрических параметров к изменениям состава.

Малая зависимость электропроводности «марганцевых» полупроводников от их катионного состава обусловлена постоянством структуры основной кристаллической фазы — кубической шпинели, а также близостью величин проводимости кубических шпинелей, образующихся в соответствующих двойных системах окислов. Естественно, что эта особенность «марганцевых» систем будет выражена более полно, если однофазная структура тройного твердого раствора (кубической шпинели) будет охватывать возможно большие части концентрационных треугольников.

Отработка режимов термического синтеза, способствующих образованию таких твердых растворов (при обеспечении хорошего спекания и механической прочности изделий), должна также улучшать воспроизводимость электрических свойств материалов и уменьшать разброс их по электрическим характеристикам. Меньшее постоянство электрических параметров медно-никель-марганцевых полупроводников связано со смещением однофазной области кубической шпинели в верхнюю часть концентрационного треугольника (рис. 32) и ослаблением ее влияния на свойства и структуру материалов.

Принятые режимы термического синтеза полупроводников (§ 3.8) дают основание полагать, что никель и медь должны входить в структуру шпинели в основном в виде двухвалентных катионов. Однако катионы марганца, скорее всего, должны иметь различную валентность, так как марганец образует окисел типа Mn_3O_4 ($MnO \cdot Mn_2O_3$). Эти соображения в определенной степени относятся и к кобальту, так как CoO легко окисляется до Co_3O_4 .

Валентность катионов, входящих в состав синтезированных соединений, подробно обсуждается в § 4.4. Здесь же отметим, что, исходя из предположения о различной валентности катионов марганца, а также кобальта в этих соединениях и учитывая примерную величину параметра элементарной ячейки шпинели — 8 Å, нетрудно рассчитать, что в них должно содержаться порядка 10^{21} катионов одного и того же металла в различных валентных состояниях. Если такие катионы находятся в октаэдрических позициях решетки шпинели, то это должно привести к высокой величине электропроводности, которая изменяется всего на 1—2 порядка при изменении состава тройного твердого раствора.

Таким образом, при синтезе «марганцевых» шпинелей не требуется вводить в них специальные примеси для образования ионов одного и того же металла в различных валентных состояниях. Число ионов регулируется рецептурой материала (при постоянном режиме термического синтеза), причем для их возникновения не нужны нарушения стехиометрии. В сравнении с полупроводниками, проводимость которых регулируется на основе метода контролируемой валентности, посторонние примеси и возможные отклонения от стехиометрического состава оказы-

вают значительно меньшее влияние на электропроводность, так как после термического синтеза материал содержит очень большое количество ионов одного и того же металла в различных валентных состояниях. Слабая чувствительность электропроводности «марганцевых» полупроводников к значительным колебаниям их катионного состава, примесям и нарушениям стехиометрии позволяет воспроизводимым путем получать материалы с одними и теми же величинами электропроводности и энергии активации.

Как известно, температурную зависимость электропроводности полупроводника в достаточно узком интервале температур всегда можно представить в виде $\sigma = Ae^{-\Delta E/kT}$, где A — некоторая постоянная и ΔE — энергия активации. Семейства линий $\Delta E = \text{const}$ и $A = \text{const}$, построенные для определенных значений этих параметров (рис. 42), позволяют выяснить, за счет какого из факторов (ΔE или A) меняется электропроводность полупроводника при изменении его состава.

По характеру линий $\sigma = \text{const}$ на рис. 41 трудно сделать какое-либо заключение о роли каждого из сортов катионов в механизме электропроводности. Однако из рис. 42 следует одна особенность, характерная для всех «марганцевых» систем окислов. В нижней части треугольников (содержание марганца примерно до 30 ат.%) линии $A = \text{const}$ располагаются почти параллельно стороне, противоположной «марганцевому» углу. В областях, где кубическая шпинель является практически единственной кристаллической фазой, A достигает максимальных значений. Наиболее сильно (на 3—5 порядков) A меняется при изменении содержания в материале катионов марганца.

При рассмотрении кристаллических структур материалов, синтезированных на основе двойных систем окислов марганца, кобальта, никеля и меди (гл. III) отмечалось, что в кобальто-марганцевых и медно-марганцевых шпинелях ионы марганца стремятся преимущественно занимать октаэдрические позиции, а ионы кобальта и меди — тетраэдрические (формулы (3.3), (3.5) и (3.6)). В ряду никель-марганцевых шпинелей никель обладает большим предпочтением к окта-позициям в сравнении с марганцем (формулы (3.8) — (3.11)). Азаровым [192] приводятся данные по расположению катионов для четы-

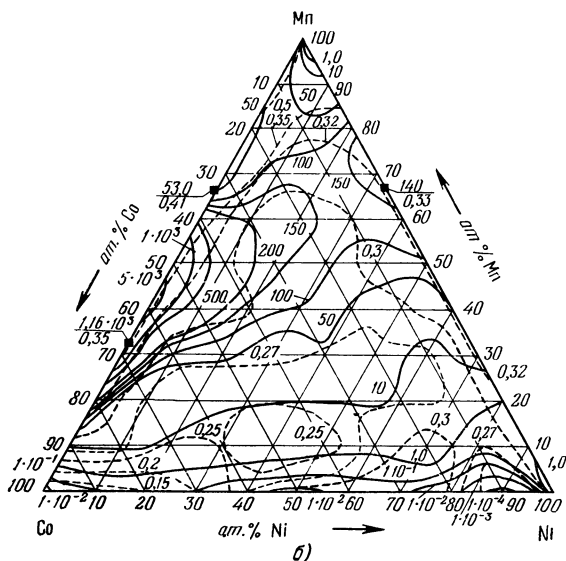
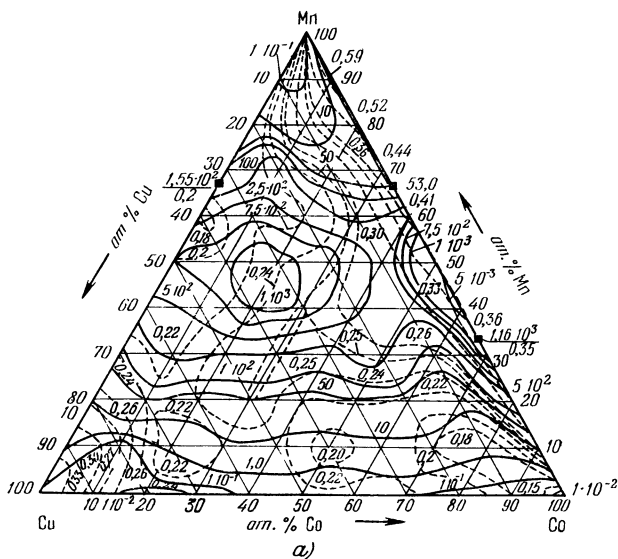
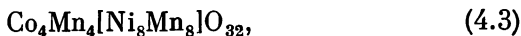
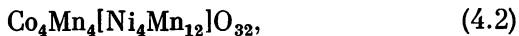
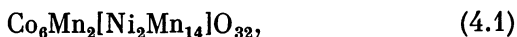


Рис. 42. Зависимость коэффициента A и энергии активации ΔE от катионного состава полупроводников.

a — система окислов марганца, кобальта и меди; b — система окислов марганца, кобальта и никеля. Сплошные линии $A = \text{const}$, пунктир — $\Delta E = \text{const}$; цифры на кривых указывают величины A в $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и ΔE в эв.

рых составов со структурой шпинели в тройной системе окислов марганца, кобальта и никеля:



Твердый раствор (4.1) имеет структуру тетрагональной

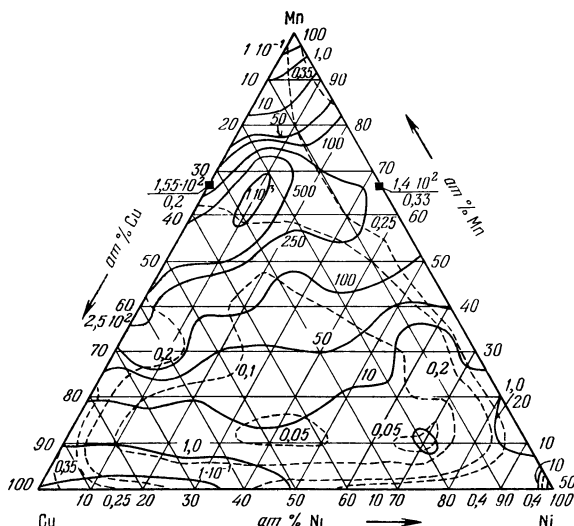


Рис. 42в. Та же зависимость, что и на рис. 42 для системы окислов марганца, меди и никеля.

шпинели ($c/a = 1,11$), а твердые растворы (4.2) — (4.4) обладают структурой типа кубической шпинели.

Данные Азарова вряд ли полностью достоверны, так как только расположение (4.2) определено нейтронографически, а остальные расположения определялись рентгеновским методом, дающим плохую точность для этих материалов, особенно в случае тройных твердых растворов. Из формул (4.1) — (4.4) все же можно заключить, что в системе окислов марганца, кобальта и никеля ионы

никеля стремятся занять октаэдрические позиции, замещая в них марганец. Кобальт занимает тетраэдрические позиции.

Имеющиеся данные о расположении катионов в «марганцевых» шпинелях, несмотря на тенденцию никеля к заполнению октаэдров, подтверждают наличие значительного количества ионов марганца в октаэдрических позициях. Образованию разновалентных катионов марганца в октаэдрах (а также кобальта, если они присутствуют в окта-позициях), по-видимому, должно способствовать частичное замещение катионов Mn^{3+} двухвалентными ионами других металлов, так как при этом соответствующая часть ионов марганца может перейти в состояние более высокой валентности. Характер кривых $A = \text{const}$ на рис. 42 указывает на основную роль ионов марганца в этом процессе.

В работе [174] нами была предложена гипотеза о том, что увеличение предэкспоненциального множителя A и электропроводности материала (при увеличении содержания марганца до 50—60 ат. %) обусловлено возрастающим образованием разновалентных ионов марганца в окта-позициях и возникновением между ними реакций электронного обмена. В отношении твердых растворов $Su_xMn_{3-x}O_4$ такой же точки зрения придерживаются авторы [220]. Возможно, что в этих процессах принимает участие также и кобальт. Оптимальные условия для проводимости создаются в однофазных материалах со структурой типа кубической шпинели.

Измерения термо-э.д.с. показали, что в системе оксидов марганца и никеля, а также марганца, кобальта и никеля имеется область составов, обладающих при комнатной температуре электронной проводимостью. Эта область составов выделена на рис. 32 линией, примыкающей к никель-марганцевой стороне концентрационного треугольника. Остальные составы во всех обследованных «марганцевых» системах оксидов имеют при комнатной температуре дырочную электропроводность.

Существенно, что на характере зависимостей A от катионного состава совершенно не сказывается изменение структуры кристаллических фаз во всех «марганцевых» системах и переход от дырочной к электронной проводимости в системе $MnO - CoO - NiO - O_2$. Последнее

обстоятельство свидетельствует о тесной связи обоих механизмов электропроводности.

Независимость A от состава кристаллических фаз может быть связана с существованием в большинстве составов сплошной (а не отдельных включений) хорошо проводящей кристаллической фазы шпинели, в основном обуславливающей электрические характеристики материалов. При изменении соотношения компонент в нижних частях концентрационных треугольников (при содержании Mn примерно до 30 ат.%) электропроводность меняется в основном из-за изменения ΔE . Энергия активации может изменяться, так как катионы различных металлов, разрывающие цепочки разновалентных катионов марганца в октаэдрах, естественно, могут в различной степени препятствовать реакциям электронного обмена. Увеличение содержания кубической шпинели в многофазном материале приводит к постепенному росту A до значений, характерных для кубической шпинели в чистом виде.

Для более детального суждения о возможном механизме электропроводности полупроводников, конечно, необходимо проанализировать температурные зависимости электропроводности и коэффициента термо-э.д.с. в возможно более широких интервалах температур. Эти вопросы обсуждаются в § 4.3. Здесь отметим, что сильное увеличение A с ростом содержания марганца в материале может быть также связано со значительным увеличением подвижности носителей заряда, которая, возможно, достигает наибольших значений в материалах со структурой кубической шпинели.

Роль марганца в электропроводности материалов, синтезированных на основе рассматриваемых тройных систем окислов, отчетливо выявляется при сравнении свойств «марганцевых» полупроводников и материалов, близких к ним по составу, но не содержащих марганца. К последним относятся полупроводники, синтезированные на основе системы окислов $CuO - CoO - NiO - O_2$ (основание тетраэдра — рис. 21) [212]. Для них были построены семейства линий $\sigma_{20} = \text{const}$, причем величины электропроводностей измерялись на образцах, которые сначала прогревались при 600 °C (рис. 43, а), а затем при 800 °C (рис. 43, б) на воздухе в течение 3 часов.

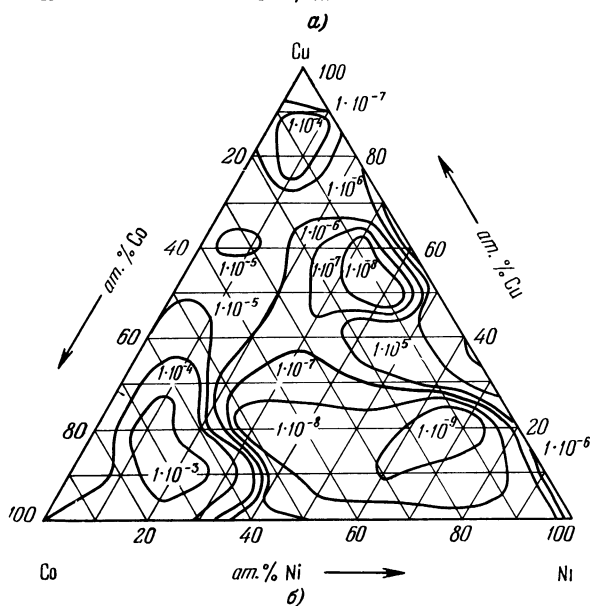
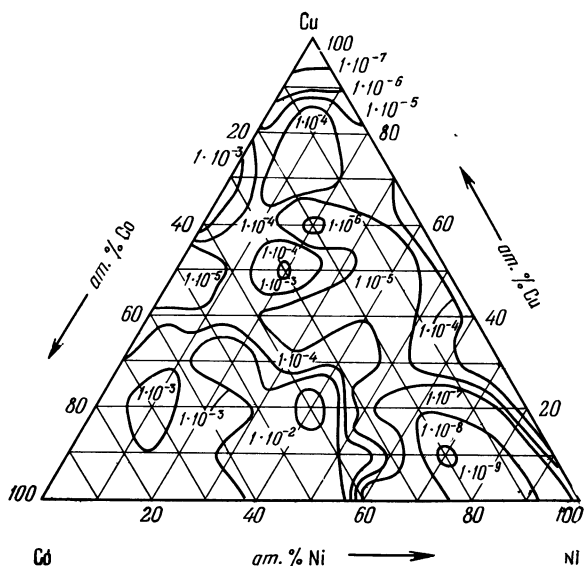


Рис. 43. Зависимость электропроводности σ_{20} при 20 °C от катионного состава медно-кобальто-никелевых оксидных полупроводников. а — после прогрева на воздухе при 600 °C — 3 ч; б — после прогрева на воздухе при 800 °C — 3 ч. Цифры на кривых указывают величины σ_{20} в $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Данные рис. 43 и сравнение их с соответствующими кривыми для «марганцевых» полупроводников (рис. 41) свидетельствуют о заметном различии в свойствах обеих групп материалов, на которое уже указывалось при обсуждении свойств двойных систем. На ряде участков системы окислов меди, кобальта и никеля электропроводность изменяется на несколько порядков не только при сравнительно небольших изменениях катионного состава, но и в зависимости от режима термообработки. Особенно четко это проявляется в нижней части треугольников, а также для материалов, близких к «медному» углу. Поведение полупроводников во многом подобно более простым по составу кобальто-никелевым материалам (§ 4.1.1).

Структуры кристаллических фаз, образующихся в медно-кобальто-никелевых полупроводниках (§ 3.8, табл. 8 и рис. 33), существенно зависят от режима термообработки. В частности, прогрев на воздухе при 600 °C приводит к заметному расширению области составов, в которых вместо MeO образуется кристаллическая фаза Me_3O_4 со структурой типа кубической шпинели. Как указывалось в § 3.8, это свидетельствует о дополнительном окислении материала и согласуется с сильным увеличением электропроводности ряда составов, находящихся в нижней части треугольника между его кобальтовым и никелевым углами (рис. 43).

Данные по электропроводности подтверждают заключение о легкой диссоциации или окислении материалов, не содержащих марганец, в результате термообработки их на воздухе соответственно при температурах порядка 800 или 600 °C (§ 3.8). Электропроводность таких полупроводников должна сильно зависеть от нарушений их стехиометрического состава (см. также § 5.4). Подобные материалы вряд ли можно рекомендовать для практической разработки терморезисторов.

На основе тройных «марганцевых» систем окислов могут быть синтезированы полупроводники с малым разбросом по величине электропроводности и ее энергии активации, хотя и с ограниченным диапазоном величин σ_{20} . Такие материалы весьма перспективны для разработки терморезисторов с уменьшенным разбросом по основным электрическим параметрам.

§ 4.2. Роль поликристалличности в электропроводности полупроводников

Как известно, трактовка результатов измерений электрических характеристик, выполненных на поликристаллических полупроводниковых материалах, часто затруднена из-за явлений, связанных с границами между отдельными кристаллитами. Измерения электропроводности ряда $3d$ -окислов, а также других полупроводниковых материалов на переменном токе обнаружили резкую зависимость величины проводимости от частоты, а также аномально большие величины диэлектрической проницаемости ϵ на низких частотах (см., например, [35, 56, 221, 222]).

В керамических материалах сопротивление обычно убывает при увеличении частоты тока и в конце концов достигает постоянного значения. Это явление прежде всего может быть связано с многофазностью материала, т. е. с наличием в нем кристаллических фаз с различными электрическими характеристиками. Для однофазного поликристаллического материала предлагаются две модели, объясняющие наблюдаемые зависимости σ и ϵ от частоты тока наличием высокоомных прослоек между хорошо проводящими кристаллитами.

В соответствии с первой моделью наблюдаемая дисперсия объясняется закорачиванием высокоомных прослоек емкостной проводимостью при достаточно высокой частоте. В этом случае измерения на постоянном токе фактически характеризуют свойства прослоек, а не основного материала. Для ряда $3d$ -окислов (ферритов, манганитов, простых окислов типа MeO) было, однако, показано, что энергия активации электропроводности не зависит от частоты, на которой производились измерения [56, 61, 221, 222]. В частности, этот вывод относится к поликристаллическим MnO , CoO , NiO и CuO , легированным литием [56], а также к $NiMn_2O_4$ [61]. Следовательно, для них переходные слои не отличаются по своим свойствам от кристаллитов. Полученные результаты позволили авторам цитированных выше работ предложить вторую модель, в соответствии с которой поликристаллический материал представляется в виде зерен, соединенных тонкими мостиками из того же самого материала, образовавшимися в процессе спекания (модель «сросшихся кристаллов»).

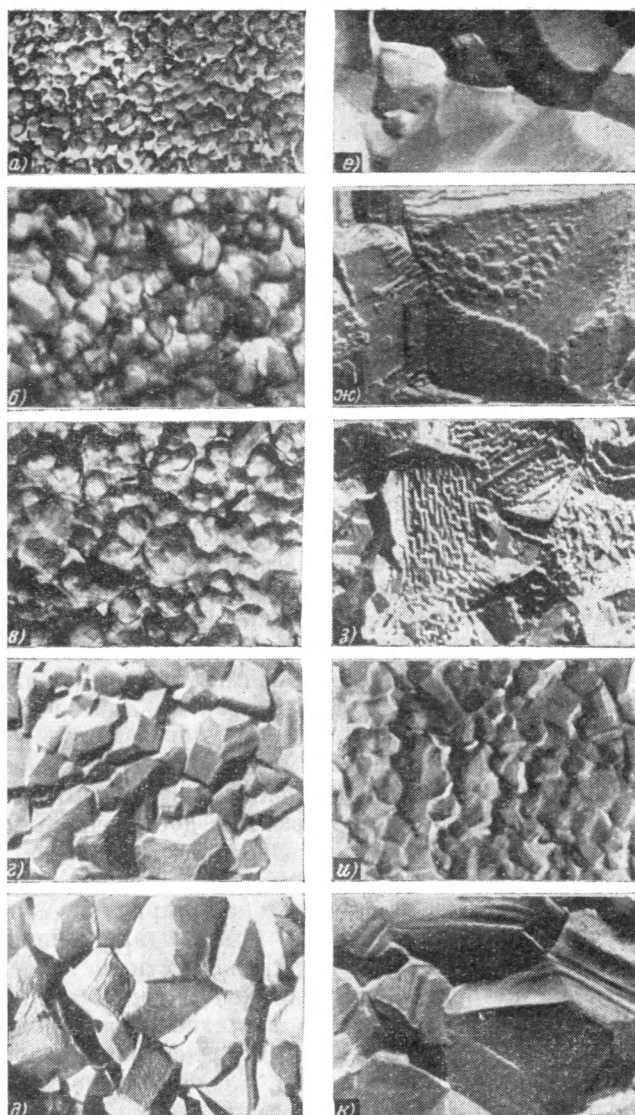


Рис. 44. Кристаллическая структура поверхности образцов кубической шпинели MnCo_2O_4 , синтезированной при различных режимах на воздухе ($12\,500\times$).

a — $900\text{ }^\circ\text{C}$ — 1,5 ч; $б$ — $1000\text{ }^\circ\text{C}$ — 1,5 ч; $в$ — $1020\text{ }^\circ\text{C}$ — 1,5 ч; $г$ — $1040\text{ }^\circ\text{C}$ — 1,5 ч; $д$ — $1060\text{ }^\circ\text{C}$ — 1,5 ч; $е$ — $1080\text{ }^\circ\text{C}$ — 1,5 ч; $ж$ — $1100\text{ }^\circ\text{C}$ — 1,5 ч; $з$ — $1150\text{ }^\circ\text{C}$ — 1,5 ч; $и$ — $1080\text{ }^\circ\text{C}$ без выдержки; $к$ — $1080\text{ }^\circ\text{C}$ — 3 ч.

Следует подчеркнуть, что природа частотной зависимости электропроводности поликристаллических $3d$ -окислов окончательно еще не ясна, и в этом вопросе остается еще ряд невыясненных и дискуссионных вопросов.

Нами (А. Л. Буркин, О. Д. Ефимов, И. Т. Шефтель) с помощью электронного микроскопа была изучена кристаллическая структура поверхности образцов кубиче-

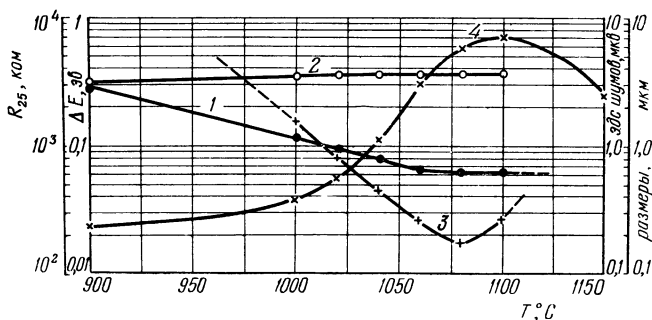


Рис. 45. Зависимость основных электрических параметров и размеров кристаллитов от температуры обжига.

1 — сопротивление при 25 °C (R_{25}); 2 — энергия активации σ (ΔE); 3 — з.д.ш.; 4 — средние размеры кристаллитов (мкм).

ской шпинели $MnCo_2O_4$, спекавшейся при различных температурах и временах обжига (рис. 44). Параллельно измерялись электрические характеристики образцов: величины сопротивления при 25 °C (R_{25}) энергия активации электропроводности ΔE и уровень шумов, который особенно чувствителен к наличию высокоомных межкристаллических прослоек (рис. 45). Исследовались образцы, изготовленные в виде тонких (толщина порядка 10 мкм) пластин, в которые были вожжены серебряные электроды. Фотографии кристаллических структур выполнены С. М. Поляковым при увеличении 12 500 \times . Использовалась универсальная методика, основанная на применении угольных реплик с предварительным оттенением образцов окисью хрома.

Из рис. 44 следует, что увеличение температуры обжига до 1060—1080 °C (при полуторачасовой выдержке) приводит к образованию плотной, однородной, крупнокристал-

лической структуры кубической шпинели MnCo_2O_4 в хорошем согласии с данными диаграммы фазового равновесия системы $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{Co}_3\text{O}_4 - \text{O}_2$ (рис. 23). Величины сопротивления образцов несколько уменьшаются при увеличении температуры обжига от 900 до 1060 °С. Энергия активации ΔE практически не зависит от температуры обжига в интервале 900—1100 °С и размеров кристаллитов (рис. 45).

Уровень шумов, особенно чувствительный к переходным межкристаллическим сопротивлениям, существенно уменьшается при повышении температуры обжига, достигая минимального значения для образцов, обожженных при 1060—1080 °С в течение 1,5 ч. Дальнейшее повышение температуры приводит, как показало рентгеновское исследование, к распаду шпинели и выделению фазы со структурой CoO . На фотографиях (рис. 44, ж, з) отчетливо видны следы разрушения кристаллитов и образование дислокаций. Величины R_{25} и ΔE при этом практически не меняются.

Время выдержки при оптимальной температуре обжига также существенно влияет на степень кристаллизации материала (рис. 44, и, к). Однако величины R_{25} и ΔE практически одинаковы для образцов, обжигавшихся без выдержки, а также с выдержкой в течение 1,5 и 3 часов при 1080 °С.

Фактическое постоянство величин сопротивлений образцов с различной степенью кристаллизации (рис. 44, г — к), по-видимому, обусловлено тем, что улучшение качества контактов между отдельными кристаллитами в крупнокристаллическом материале компенсируется большим числом параллельных проводящих цепей в образцах с мелкокристаллической структурой. Что касается величин ΔE , то их независимость от степени кристаллизации и размеров кристаллитов указывает на близкие электрические свойства переходных контактных слоев и кристаллитов. Иначе ΔE должна была бы существенно меняться при изменении качества переходных контактов, зависящего от степени кристаллизации.

Выводы, сделанные на основе изучения кристаллической структуры и электрических свойств MnCo_2O_4 на постоянном токе, хорошо согласуются с результатами исследования электропроводности и диэлектрической про-

нищаемости ряда материалов в системе окислов кобальта и марганца, выполненных В. Н. Новиковым [223] в широком интервале частот при различных температурах. Измерения производились на составах (табл. 9) 1 (CoO), 4а (Co : Mn = 2 : 1, структуры CoO и кубической шпинели $MnCo_2O_4$), 11 (Co : Mn = 1 : 2, тетрагональная шпинель $CoMn_2O_4$) и 21 (Mn_3O_4). Температура обжига для составов 4а, 11 и 21 составляла 1250 °С и для состава 1—1300 °С. Диапазоны частот, в которых выполнялись измерения, составляли: 100 *гц*—100 *кГц*, 500 *кГц* — 20 *МГц* и 9000 *МГц*. Примерный интервал температур — от —100 до +700 °С.

Температурные зависимости электропроводности полупроводниковых материалов в системе окислов кобальта и марганца, измеренные на разных частотах, приведены на рис. 46 [223]. Характерно, что для каждого из материалов при фиксированной частоте имеется температура, выше которой значения электропроводности, измеренные на постоянном (σ_{\equiv}) и переменном токе (σ_{∞}), совпадают. Ниже этой температуры σ_{∞} превышает σ_{\equiv} , а энергия активации ΔE_{∞} , вычисленная из температурной зависимости σ_{∞} , меньше, чем на постоянном токе. При дальнейшем уменьшении температуры ΔE_{∞} увеличивается и стремится к значениям ΔE_{\equiv} . Аналогичные закономерности наблюдались на ферритах со структурой граната [224], однако в [224] не были проведены измерения при достаточно низких температурах, когда можно было бы ожидать увеличения ΔE_{∞} .

Согласно [223] увеличение электропроводности на переменном токе связано с наличием в материале релаксационных процессов с временами релаксации, зависящими от температуры. Вообще говоря, эти процессы могут быть обусловлены как гетерогенностью материалов, так и релаксацией носителей заряда. В этом случае при частотах, период которых гораздо меньше времени релаксации, должна наблюдаться повышенная электропроводность. При низких частотах, период которых гораздо больше времени релаксации, σ_{∞} должна совпадать с σ_{\equiv} . Так как время релаксации зависит от температуры, то при измерениях на фиксированной частоте в достаточно широком температурном интервале должны наблюдаться как предельные данные, так и переходная область.

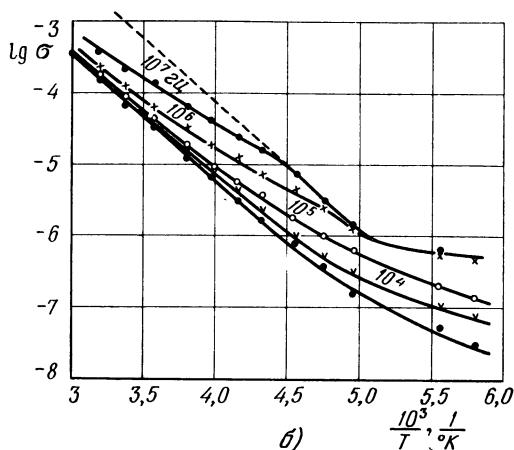
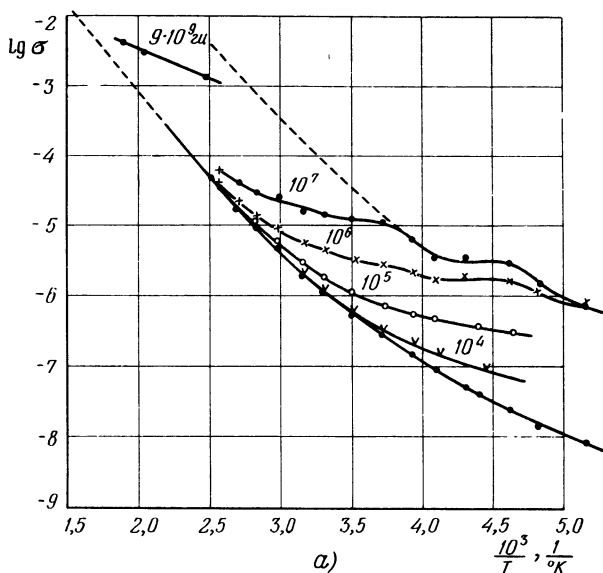


Рис. 46. Температурная зависимость электропроводности полупроводниковых материалов в системе окислов кобальта и марганца на различных частотах; цифры около кривых соответствуют частотам в гц ,

а — состав 1 (CoO); б — состав 4а ($\text{MnCo}_2\text{O}_4 + \text{CoO}$),
номера составов даны в соответствии с табл. 9.

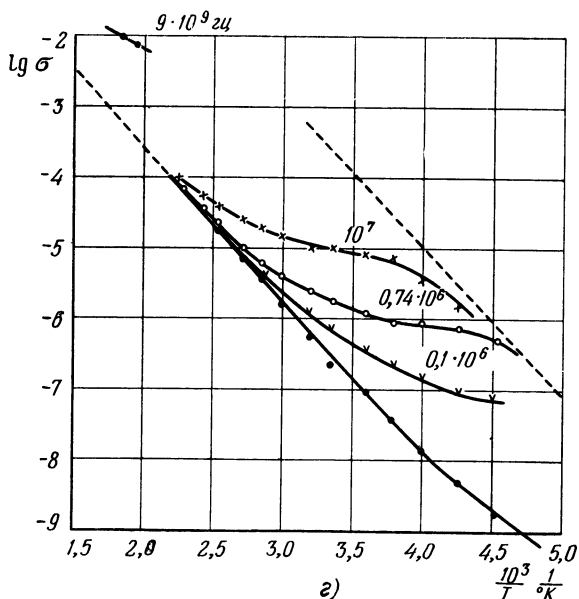
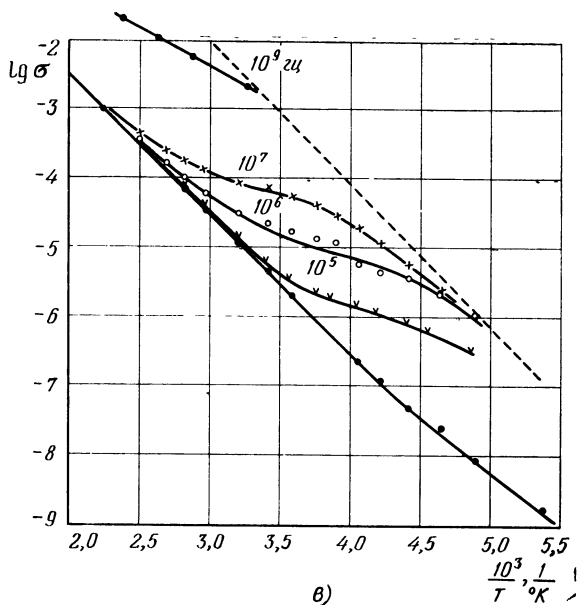


Рис. 46в. Температурная зависимость электропроводности полупроводниковых материалов в системе окислов кобальта и марганца на различных частотах, цифры у кривых соответствуют частотам в гц.

б — состав 11 (CoMn_2O_4); г — состав 21 (Mn_3O_4).

Исходя из предположения о связи релаксационных процессов с гетерогенностью системы, в [223] был проанализирован вид зависимостей σ и ε от температуры при различных частотах на основе формул для гетерогенных систем, полученных В. И. Одеlevским [225]; анализировалась матричная система, в которой одна из кристаллических фаз — матрица — является сплошной, а вторая присутствует в виде отдельных включений. Было показано, что температурная зависимость электропроводности гетерогенной системы, измеренная на переменном токе, должна иметь сложный вид, причем может меняться даже знак температурного коэффициента σ_{∞} .

Таким образом, энергия активации электропроводности матричной системы на переменном токе может существенно отличаться от энергии активации матрицы и включений. В связи с этим она не может быть приписана действительным носителям заряда ни в одной из этих кристаллических фаз. Так как энергия активации σ_{∞} в области низких температур приближается к величине ΔE для $\sigma_{=}$, то наиболее вероятной моделью при интерпретации результатов измерений следует считать модель «сросшихся кристаллов», что, как уже указывалось, соответствует выводам, сделанным на основе изучения кристаллической структуры и электропроводности на постоянном токе кубической шпинели MnCo_2O_4 . При модели кристаллов, разделенных высокоомными прослойками иной химической природы, следует ожидать различные величины ΔE при измерениях на постоянном и переменном токе достаточно высокой частоты, что не наблюдалось на опыте.

Из модели «сросшихся кристаллов» следует, что величины энергий активации электропроводности, измеренные на постоянном токе, относятся к основному материалу. Что же касается величин электропроводности, то, судя по полученным результатам, значения $\sigma_{=}$ могут на 1—3 порядка отличаться от величин, характеризующих истинную электропроводность материала. Предположение о связи релаксационных процессов в первую очередь с гетерогенностью системы было подтверждено В. Н. Новиковым также тем, что на основе кобальто-марганцевых оксидных полупроводников им были разработаны терморезисторы, практически не имеющие частотной зависимости электропроводности. Характеристики таких термо-

резисторов рассматриваются в § 10.3. В интервале частот от нулевой (постоянный ток) до 10 *Мгц* электропроводность изменяется не более чем на несколько процентов. Степень изменения σ зависит от плотности, однофазности и качества спекания материала.

§ 4.3. Электропроводность и термо-э.д.с. в системах окислов марганца, кобальта, никеля и меди

Для суждения о возможном механизме электропроводности полупроводников сложного состава в системе окислов марганца, кобальта, никеля и меди существенно иметь температурные зависимости электропроводности, коэффициента термо-э.д.с., а также эффекта Холла. Эти вопросы обсуждаются в наших работах [173, 226, 227], а в отношении системы окислов никеля и марганца — также и в работах [61, 195]. Температурная зависимость электропроводности для ряда составов, не содержащих марганца, приведена в работах [201, 212]. Известные нам попытки измерения эффекта Холла в исследуемых материалах на постоянном и переменном токе дали отрицательный результат [195, 226, 227]. Исходя из чувствительности установок, в предположении существования только одного типа носителей, можно было оценить, что их подвижность должна быть меньше 10^{-2} *см²/в·сек.*

Температурные зависимости электропроводности ряда составов, синтезированных по режимам, указанным в § 3.8 и 4.1.1, приведены на рис. 47. В этих составах, взятых в качестве примера, шпинель является единственной или существенно преобладающей кристаллической фазой. На рис. 48 представлены результаты измерения термо-э.д.с. той же группы материалов. Все измерения производились на постоянном токе в режиме нагрева и охлаждения на воздухе. Рис. 49 и 50 иллюстрируют температурные зависимости электропроводности и коэффициента термо-э.д.с. α для ряда составов в системе окислов марганца и никеля $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ по данным [195]. Величины параметра x , указанные в подписи к рис. 49, которые были определены химическими анализами, говорят лишь об общем содержании никеля в материале, а не о количестве Ni, которое вошло в состав твердого раствора. Это следует из того, что некоторые из составов по данным работы

[195] являются неоднородными. Например, состав Н-4 содержит тетрагональную шпинель и следы NiO, Н-5 и Н-6 — кубическую шпинель с примесью NiO.

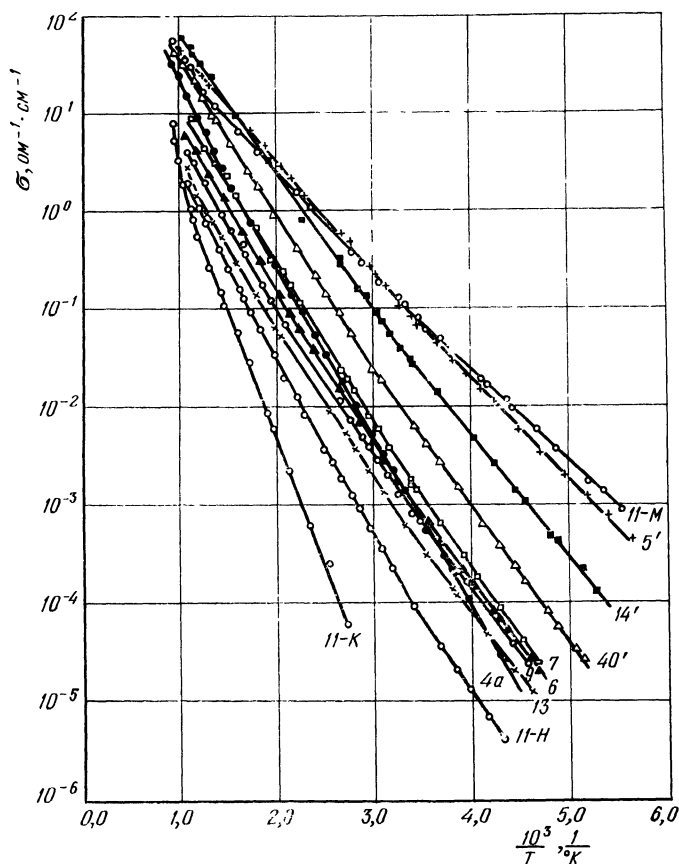


Рис. 47. Температурная зависимость электропроводности полупроводников, в которых шпинель является единственной или основной кристаллической фазой.

Цифры на кривых — номера составов в соответствии с данными табл. 11.

Приведенные данные послужили основой для рассмотрения свойств полупроводников при комнатных температурах, которое было проведено в § 4.1. Из рис. 47 и 49

следует, что электропроводность изменяется по экспоненциальному закону $\sigma = Ae^{-\Delta E/kT}$ с одной-двумя точками излома в исследованном интервале температур. Параметры A и ΔE приведены в табл. 11. В точках излома кривых $\lg \sigma = f(1/T)$ ΔE незначительно меняется — на величину порядка kT при соответствующих температурах. Данные, полученные в режиме нагрева и охлаждения образцов, как правило, хорошо совпадают.

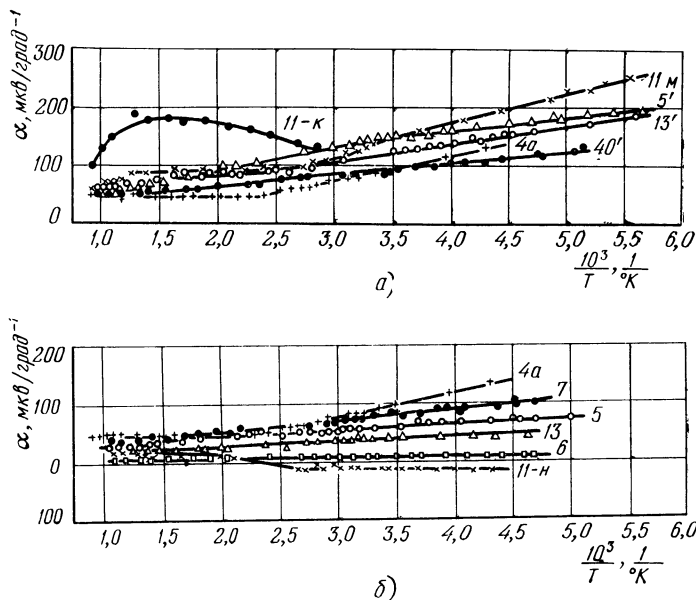


Рис. 48. Температурная зависимость коэффициента термо-э.д.с. той же группы материалов, что и на рис. 47.

α — система $\text{MnO} - \text{CoO} - \text{SiO}_2 - \text{O}_2$; δ — система $\text{MnO} - \text{CoO} - \text{NiO} - \text{O}_2$. Цифры на кривых — номера составов в соответствии с данными табл. 11.

Для большинства составов, имеющих положительную термо-э.д.с., коэффициент термо-э.д.с. α изменяется в области низких и комнатных температур по гиперболическому закону

$$\alpha = a + b/T, \quad (4.5)$$

a при более высоких температурах $\alpha = \text{const}$ (рис. 48). В системе окислов никеля и марганца температурная зависимость α необычна. Положительный коэффициент

термо-э.д.с. увеличивается при повышении температуры (рис. 50). Для тройных твердых растворов зависимость α от температуры заметно уменьшается.

Приведенные выше температурные зависимости электропроводности и термо-э.д.с. были получены на поликристаллических керамических образцах, многие из которых не были полностью однофазными. Кроме того, для

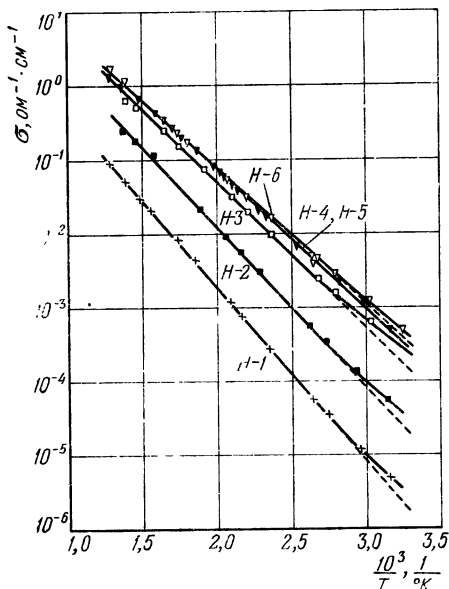


Рис. 49. Температурная зависимость электропроводности ряда составов в системе $\text{NiMn}_{3-x}\text{O}_4$ [195].

H-1 — $x \approx 0,10$; H-2 — $x \approx 0,24$; H-3 — $x \approx 0,39$; H-4 — $x \approx 0,61$; H-5 — $x \approx 0,80$; H-6 — $x \approx 0,99$.

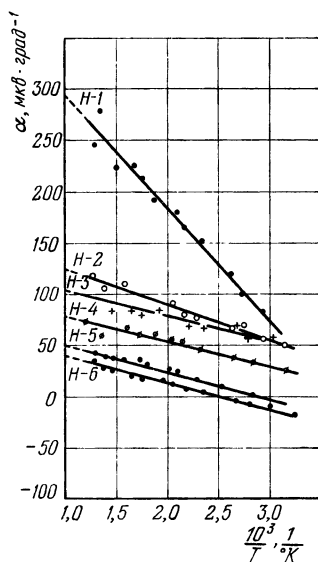


Рис. 50. Температурная зависимость коэффициента термо-э.д.с. образцов H-1 — H-6 [195].

них неизвестны отклонения от стехиометрических составов. Для суждения о возможном механизме проводимости необходимо иметь данные, полученные на монокристаллах исследуемых соединений и твердых растворов или хотя бы на полностью однофазных поликристаллических материалах с хорошо сформированной кристаллической решеткой и с содержанием «активного» кислорода, близким к рас-

Таблица 11

Величины предэкспоненциального множителя A и энергии активации ΔE для «марганцевых» полупроводников со структурой шиннели

Система ($\text{MnO}-\text{Me}'\text{O}-\text{Me}''\text{O}-\text{O}_2$)	Номер состава	Расчетная величина отношения металлов ($\text{Mn}:\text{Me}':\text{Me}''$)	Диапазон темпера- тур, °K	A , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	ΔE , эВ
$\text{MnO}-\text{CuO}-\text{O}_2$	11-M	2 : 1	180—290	120	0,18
	11-M	2 : 1	290—800 ¹⁾	310	0,21
$\text{MnO}-\text{CoO}-\text{CuO}-\text{O}_2$	5 ¹	3 : 1 : 1	180—290	240	0,20
	5 ¹	3 : 1 : 1	290—1060	620	0,23
	13 ¹	4 : 3 : 3	190—285	470	0,23
	13 ¹	4 : 3 : 3	285—710 ¹⁾	2300	0,27
	14 ¹	2 : 1 : 2	190—290	390	0,24
	14 ¹	2 : 1 : 2	290—1000	1600	0,28
	40	4,7 : 4,7 : 0,6	195—330	260	0,27
	40	4,7 : 4,7 : 0,6	330—1050	1400	0,32
$\text{MnO}-\text{CoO}-\text{O}_2$	11-K	2 : 1	340—910	40	0,40
	11-K	2 : 1	910—1070	~28 000	1,19
	4a	1 : 2	230—700	1050	0,35
	4a	1 : 2	700—1070	2600	0,41
$\text{MnO}-\text{CoO}-\text{NiO}-\text{O}_2$	5	3 : 1 : 1	210—330	75	0,29
	5	3 : 1 : 1	330—870	660	0,35
	6	6 : 1 : 3	210—285	40	0,27
	6	6 : 1 : 3	285—460	180	0,31
	6	6 : 1 : 3	460—940	380	0,34
	7	5 : 4 : 1	210—290	120	0,28
	7	5 : 4 : 1	290—900	520	0,32
	9	5 : 2 : 3	220—285	25	0,26
	9	5 : 2 : 3	285—480	80	0,29
	9	5 : 2 : 3	480—910	300	0,34
	13	4 : 3 : 3	215—300	20	0,26
	13	4 : 3 : 3	300—500	70	0,30
	13	4 : 3 : 3	500—900 ¹⁾	130	0,33
	15	4 : 1 : 5	250—310	10	0,28
	15	4 : 1 : 5	310—540	60	0,32
	15	4 : 1 : 5	540—960	220	0,39
$\text{MnO}-\text{NiO}-\text{O}_2$	11-H	2 : 1	230—290	10	0,30
	11-H	2 : 1	290—600	130	0,36
	11-H	2 : 1	600—920	220	0,39

¹⁾ Вдоль этой температуры экспериментальные данные, полученные в режиме нагрева и охлаждения, не совпадают.

Таблица 12

Результаты физико-химического исследования и электрические параметры полупроводников со структурой типа шпинели

Условные обозначения состава	Результаты химических анализов				Данные рентгеновского анализа ³⁾	Плотность, г/см ³ ⁴⁾	Общая пористость, %	Электрические параметры			
	атомное отношение Mn ¹⁾ Me	содержание «активного» кислорода, вес. % ²⁾	теоретич. содержание «активного» кислорода, вес. %	химическая формула				ΔE , эВ	A , ом ⁻¹ ·см ⁻¹	диапазон температур, К	№ рис. кривых
11-М	2,00	6,71	6,74	CuMn ₂ O ₄	Куб. шпинель CuMn ₂ O ₄ , $a = 8,362 \text{ \AA}$	5,27	3	0,21	$2,8 \cdot 10^3$	290—700	51 1 и 2
11-М	2,04	6,69	6,74 (в однофазной шпинели)	—	Куб. шпинель CuMn ₂ O ₄ и слабо Mn ₂ O ₃ тетрагон.	5,26	6	0,22	$1,6 \cdot 10^3$	290—740	51 3 и 4
11-М	2,00	6,78	6,74	CuMn ₂ O ₄	шпинель CuMn ₂ O ₄ , $c/a = 1,40$	5,33	8	0,21	$2,1 \cdot 10^3$	290—770	51 5 и 6
4а	0,5	6,73	6,76	MnCo ₂ O ₄	Куб. шпинель MnCo ₂ O ₄ , $a = 8,272 \text{ \AA}$	5,52	5	0,34	$1,5 \cdot 10^3$	290—750	51 7 и 8
4а	0,5	6,14	6,76	MnCo ₂ O ₄ , ¹¹⁾	Куб. шпинель MnCo ₂ O ₄ , $a = 8,272 \text{ \AA}$	5,52	13	0,35	$0,9 \cdot 10^3$	290—720	51 9 и 10
11-Н	2,02	6,83	6,88	NiMn ₂ esO ₄	Куб. шпинель NiMn ₂ O ₄ , $a = 8,388 \text{ \AA}$	5,17	9	0,21 0,35	0,3 $1,8 \cdot 10^3$	115—220 220—715	52 1 и 2
11-Н	1,08	5,98	6,88 (в однофазной шпинели)	—	Куб. шпинель NiMn ₂ O ₄ и NiO	5,18	5	0,3 0,36	40 $1,3 \cdot 10^3$	230—290 290—600	47 11-Н 48
								0,39	$2,2 \cdot 10^3$	600—920	52 3

Примечания. Точность определения: ¹⁾ содержания Me $\pm 0,2$ вес. %; ²⁾ содержания «активного» кислорода $\pm 0,10$ вес. %; ³⁾ величины параметра решетки $\pm 0,005 \text{ \AA}$; ⁴⁾ плотности $\pm 0,01 \text{ г/см}^3$.

четному. Данные о последней группе материалов приведены в табл. 12. Эта таблица содержит результаты комплексного физико-химического исследования и измерения электрических параметров однофазных шпинелей CuMn_2O_4

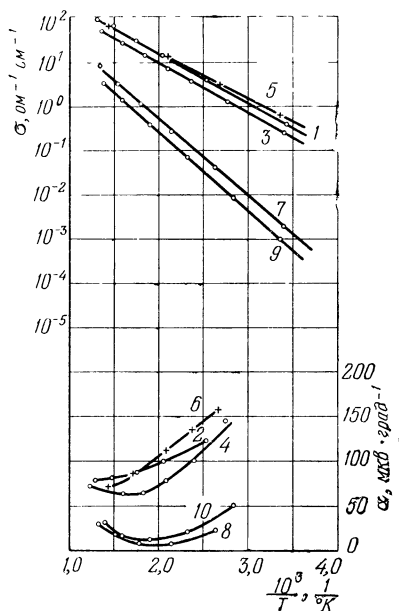


Рис. 51. Температурные зависимости электропроводности и коэффициента термо-э.д.с. полупроводников со структурой шпинели (см. табл. 12).

1, 2 — кубическая шпинель CuMn_2O_4 ; 3, 4 — кубическая шпинель CuMn_2O_4 с примесью Mn_2O_3 ; 5, 6 — тетрагональная шпинель CuMn_2O_4 ; 7 — 10 — кубическая шпинель MnCo_2O_4 .

(кубической и тетрагональной), MnCo_2O_4 и NiMn_2O_4 , проведенных на одних и тех же материалах. Однофазность этих материалов была подтверждена рентгенографически и микроскопически. Для сравнения в табл. 12 представлены данные для составов 11-М, 4а и 11-Н, в которых наблюдалась неоднородность и заметные отклонения от стехиометрии. Температурные зависимости электропроводности и коэффициента термо-э.д.с. материалов приведены на рис. 47, 48, 51 и 52.

С целью проверки роли марганца в электропроводности исследуемых соединений была также синтезирована кубическая шпинель LiMn_2O_4 [227]. Она имела хорошо сформированную кубическую решетку с параметром

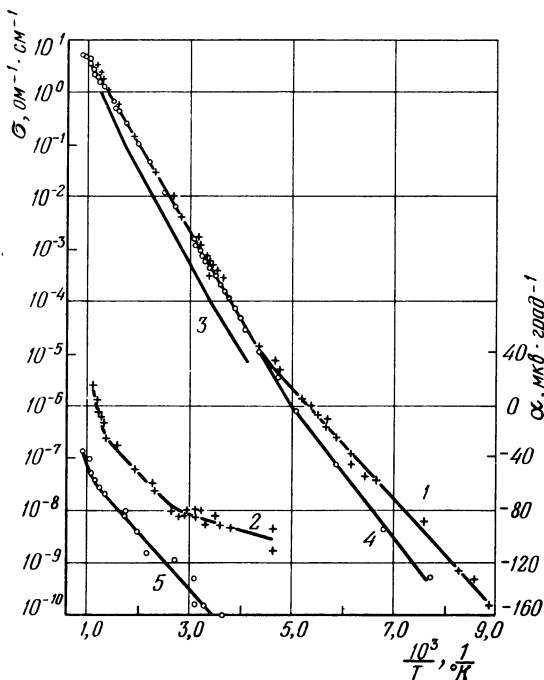


Рис. 52. Температурные зависимости электропроводности σ и коэффициента термо-э.д.с. α кубических шпинелей NiMn_2O_4 (см. табл. 12) и LiMn_2O_4 .

1 — σ , 2 — α для NiMn_2O_4 , близкой к стехиометрии; 3 — σ для неодофазной NiMn_2O_4 (из рис. 48); 4 — σ , 5 — α для LiMn_2O_4 .

$a = 8,241 \pm 0,005$ kX в согласии с работой [176] ($a = 8,246$ Å). На рис. 52 приведены данные и для шпинели LiMn_2O_4 .

Кубическая и тетрагонально искаженная медно-марганцевые шпинели имеют практически идентичные электрические характеристики (рис. 51). Данные табл. 12, а также рис. 47, 48, 51 и 52 убедительно свидетельствуют о том, что незначительные нарушения однофазности и отклоне-

ния от стехиометрического состава обсуждаемых «марганцевых» шпинелей мало отражаются на величине и температурной зависимости электропроводности. Этот вывод фактически подтверждается и данными работы [195].

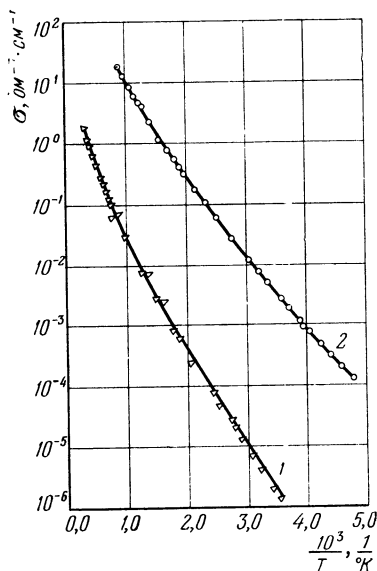


Рис. 53. Температурные зависимости электропроводности многофазных составов.

1— Mn — 70 ат.%, Cu — 20 ат.%,
Co — 10 ат.%; 2— Mn — 20 ат.%,
Cu — 40 ат.%, Co — 40 ат.%.

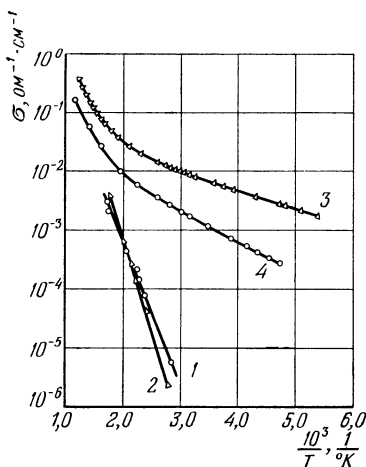


Рис. 54. Температурная зависимость электропроводности кобальто-никелевых оксидных полупроводников.

1 и 4 — состав 6 (Co : Ni = 1 : 1) соответственно после проковки при 800 и 600 °C на воздухе; 2 и 3 — состав 4а (Co : Ni = 2 : 1) соответственно после проковки при 800 и 600 °C на воздухе.

В. Н. Новиковым были синтезированы однофазные шпинели NiMn_2O_4 с содержанием активного кислорода, колебавшимся в пределах от 5,98 до 6,93 вес.%. Они имели близкие температурные зависимости электропроводности, которые практически совпадали с кривыми 1 и 3 на рис. 52. Более заметно меняется температурная зависимость коэффициента термо-э.д.с. α , хотя общий характер этих зависимостей, например U-образный вид кривых для MnCo_2O_4

(кривые 8 и 10, рис. 51) или изменение знака термо-э.д.с. для NiMn_2O_4 , сохраняется. Существенно подчеркнуть, что шпинели NiMn_2O_4 и LiMn_2O_4 имеют фактически одинаковые зависимости σ от температуры и качественно идентичные зависимости α .

Температурные зависимости электропроводности многофазных «марганцевых» материалов заметно отклоняются от экспоненты, что

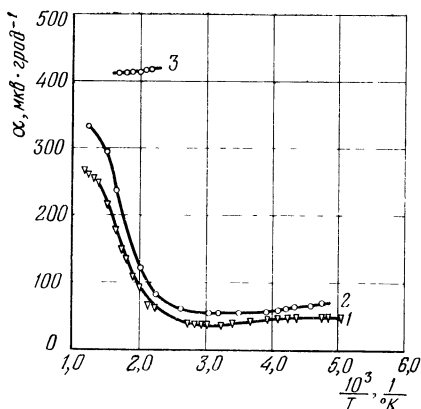


Рис. 55. Температурная зависимость коэффициента термо-э.д.с. кобальто-никелевых оксидных полупроводников.

1 — состав 4а ($\text{Co} : \text{Ni} = 2 : 1$) после прокалики при 600°C на воздухе; 2 и 3 — состав 6 ($\text{Co} : \text{Ni} = 1 : 1$) после прокалики при 600 и 800°C на воздухе соответственно.

можно видеть, например, из рис. 53. Это справедливо также и для составов, не содержащих марганца, что следует из данных рис. 54 и 56. Кристаллические структуры этих материалов рассмотрены в §§ 3.5, 3.8 и 4.1. В тройной системе окислов меди, кобальта и никеля (рис. 56) специально были выбраны составы, находящиеся в различных областях концентрационного треугольника (рис. 33).

Рассмотрим детальнее поведение материалов в более простой по составу системе окислов кобальта и никеля.

Зависимости сопротивления и коэффициента термо-э.д.с. для составов 4а ($\text{Co} : \text{Ni} = 2 : 1$) и 6 ($\text{Co} : \text{Ni} = 1 : 1$) приведены на рис. 54 и 55. После основного обжига образцы подвергались дополнительной термообработке — прогреву на воздухе при 800°C или 600°C — 1 ч с закалкой от этих температур. Такая термообработка оказывает сильное влияние [также и на электропроводность медно-кобальто-никелевых полупроводников (см. рис. 43 и 56)]. В отличие от материалов, содержащих марганец, наблюдается значительный разброс в характеристиках отдельных образцов, однако поведение, которое иллюстрируется

рис. 54 и 55, является типичным. Аналогичные зависимости наблюдались и в работе [203].

Сложный вид кривых $\sigma = f(1/T)$ и $\alpha = \varphi(1/T)$ для кобальто-никелевых оксидных полупроводников (рис. 54 и 55) связан с многофазностью этих материалов. В § 4.1.1 было показано, что они состоят из смеси двух кристаллических фаз: кубической шпинели $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_{4-y}$ и твердого раствора $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_{1+y}$ со структурой типа каменной соли (см. табл. 10). Термообработка на воздухе при 600 °C приводит к окислению материала и способствует частичному образованию кубической шпинели, в то время как прокалка при 800 °C вызывает сильную потерю кислорода, вследствие чего шпинель переходит в структуру типа NaCl. Детальнее этот вопрос обсуждается в § 5.4.

Таким образом, электрические свойства кобальто-никелевых полупроводников можно интерпретировать как свойства материалов, состоящих из кристаллических фаз с резко различными величинами σ и α . Тогда можно оценить электрические характеристики каждой из фаз, если разложить электропроводность и коэффициент термо-э.д.с. на рис. 54 и 55 на две составляющие *).

На рис. 57 приведен пример расчета для состава 6. Если допустить, что при низких температурах (примерно

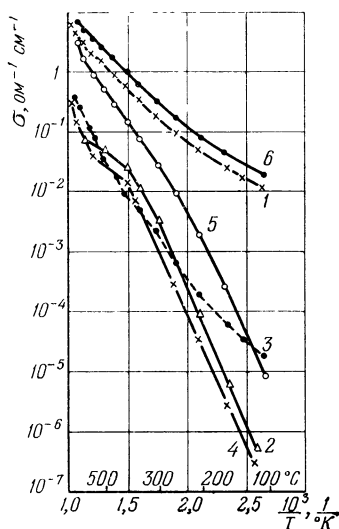


Рис. 56. Температурная зависимость электропроводности медно-кобальто-никелевых оксидных полупроводников.

1 и 6 — соответственно составы (Cu — 30 ат.%, Co — 50 ат.%, Ni — 20 ат.%) и (Cu — 10 ат.%, Co — 70 ат.%, Ni — 20 ат.%) после прокалики при 600 °C на воздухе; 2—5 — соответственно составы (Cu — 20 ат.%, Co — 20 ат.%, Ni — 60 ат.%), (Cu — 70 ат.%, Co — 10 ат.%, Ni — 20 ат.%), (Cu — 10 ат.%, Co — 30 ат.%, Ni — 60 ат.%) ■ (Cu — 20 ат.%, Co — 40 ат.%, Ni — 40 ат.%) после прокалики при 800 °C на воздухе.

*) Эти данные получены нами совместно с Я. В. Павлоцким.

ниже 400 °K) $\sigma = \sigma_1$ и $\alpha = \alpha_1$ то, экстраполируя σ_1 и α_1 в область более высоких температур, по данным рис. 54 и 55 можно рассчитать

$$\sigma_2 = \sigma - \sigma_1 \quad (4.6)$$

и

$$\alpha_2 = (\alpha\sigma - \alpha_1\sigma_1)/\sigma_2, \quad (4.7)$$

где σ и α — экспериментальные значения электропроводности и коэффициента термо-э.д.с., σ_2 и α_2 — рассчитанные значения σ и α в области высоких температур (выше примерно 400 °K).

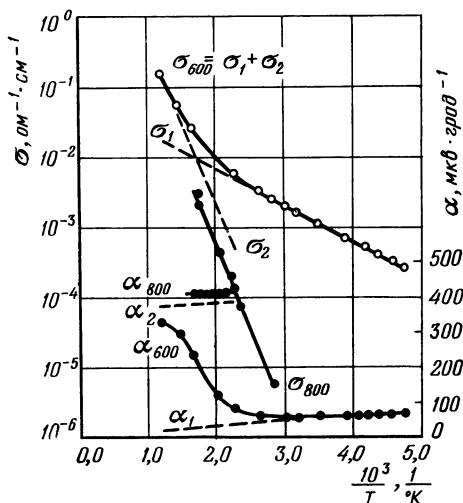


Рис. 57. Температурные зависимости электропроводности и коэффициента термо-э.д.с. для кобальто-никелевого состава 6 (Co : Ni = 1 : 1) после прокалики на воздуха при 600 и 800 °C.

Пунктирные линии — расчетные кривые.

Из рис. 57 следует, что температурная зависимость электропроводности материала, подвергнутого термообработке при 600 °C, действительно является суммой двух экспонент, а парциальные термо-э.д.с. α_1 и α_2 совпадают по знаку и слабо зависят от температуры, но существенно различаются по величине. При этом σ_2 и α_2 хорошо согла-

суются с соответствующими величинами для образца состава 6, прокаленного на воздухе при 800 °С и закаленного от этой температуры. Можно полагать, что σ_1 и α_1 характеризуют электрические свойства шпинели $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_{4-y}$, а σ_2 и α_2 относятся к твердому раствору типа $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_{1+y}$.

Как уже указывалось, величины электропроводностей как «марганцевых» полупроводников, так и материалов, не содержащих марганца, должны быть непосредственно связаны с валентностью и расположением катионов по кристаллографическим позициям кристаллической решетки. Обсуждению этих вопросов посвящен следующий параграф. Свойства безмарганцевых полупроводников рассматриваются в § 5.4.

§ 4.4. Электропроводность и валентные состояния катионов в системах окислов марганца, кобальта, никеля и меди

Экспериментальные факты, рассмотренные в § 4.1—4.3, безусловно, не дают достаточно серьезных доказательств возможности распространения представлений «механизма перескоков» на сложные системы окислов марганца, кобальта, никеля и меди. Достаточно напомнить, что этот вопрос еще окончательно не решен для значительно более простых по составу материалов типа NiO, хотя для них имеется комплекс электрических и оптических измерений, выполненных на монокристаллах. Следует, однако, указать, что представления механизма перескоков хотя бы в рамках модели Вервея (§ 1.4) дают возможность довольно наглядно и просто понять ряд экспериментальных фактов, которые трудно поддаются объяснению с позиций обычной зонной теории.

Судя по характеру температурных зависимостей электропроводности «марганцевых» полупроводников (рис. 47 и 52) в таком широком интервале температур, как 200—1000 °К, по-видимому, наблюдается один и тот же механизм электропроводности. При этом в интервале 200—1000 °К σ увеличивается на 5—6 порядков, в то время как коэффициент термо-э.д.с. α для большинства составов мал по величине и относительно слабо меняется в зависимости от температуры. Это может свидетельствовать об

очень большой концентрации носителей заряда и незначительной зависимости ее от температуры. Перемена знака α для NiMn_2O_4 и других составов с электронной проводимостью при комнатной температуре, изломы и изменения характера температурной зависимости α для ряда материалов практически не сопровождаются какими-либо изменениями в температурной зависимости σ . Все сказанное может указывать на малую подвижность носителей заряда, которая должна экспоненциально увеличиваться при повышении температуры в соответствии с экспоненциальным ростом электропроводности. За это говорит и отрицательный результат при попытке измерения эффекта Холла.

С целью проверки возможности применения зонной трактовки электропроводности полупроводников для однофазной кубической и тетрагональной шпинели CuMn_2O_4 (образцы, данные для которых приведены на рис. 51, кривые 1, 2, 5 и 6) был рассчитан характер температурной зависимости концентрации носителей заряда n по формулам для любой концентрации носителей с учетом вырождения [60, 228], исходя из предположения о существовании только одного типа носителей заряда:

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{1/2} F_{1/2}(\mu^*), \quad (4.8)$$

где

$$F_{1/2}(\mu^*) = 2\pi^{-1/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{1 + \exp(x - \mu^*)}, \quad (4.9)$$

$F_{1/2}(\mu^*)$ — один из интегралов Ферми, $\mu^* = \mu/kT$ и $x = E/kT$ — соответственно приведенные уровень Ферми и энергия электрона; коэффициент термо-э.д.с. α равен

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[\frac{r+2}{r+1} \cdot \frac{F_{r+1}(\mu^*)}{F_r(\mu^*)} - \mu^* \right], \quad (4.10)$$

F_r и F_{r+1} — интегралы Ферми:

$$F_r(\mu^*) = \frac{1}{\Gamma(r+1)} \int_0^\infty \frac{x^r dx}{1 + \exp(x - \mu^*)}, \quad (4.11)$$

где $\Gamma(r+1)$ — гамма-функция ($\Gamma(r+1) = r!$, если r — целое и положительное число), r — показатель степени

в соотношении, связывающем длину свободного пробега электрона l с его энергией E , т. е. $l \sim E^r$.

При расчете температурной зависимости n предполагалось, что эффективная масса носителей заряда $m^* = \text{const}$ и $r = 1$ для ионных решеток выше температуры Дебая. Значения интегралов Ферми взяты из [228]. Идея расчета состояла в том, что экспериментальные значения коэффициента термо-э.д.с. сопоставлялись с теоретическими величинами, вычисленными из формулы (4.10), и определялись соответствующие значения μ/kT . Для этих значений μ/kT из формулы (4.8) вычислялся зависящий от температуры множитель n^* в выражении (4.8) для концентрации носителей n (при условии, что $m^* = \text{const}$):

$$n^* = T^{3/2} F_{1/2}(\mu^*). \quad (4.12)$$

Численные значения n определить нельзя, так как неизвестны величины эффективной массы m^* .

Оказалось, что величина энергии активации концентрации носителей ΔE_n , определенная на основании (4.12), для однофазной кубической шпинели CuMn_2O_4 равна 0,14 эв и для однофазной тетрагональной шпинели CuMn_2O_4 — 0,17 эв, в то время как энергия активации электропроводности ΔE (из выражения $\sigma = A \exp(\Delta E/kT)$) равна 0,21 эв (табл. 12 на стр. 164). Таким образом, n увеличивается при повышении температуры слабее σ , и, следовательно, подвижность носителей также должна экспоненциально возрасти при повышении температуры. В связи с этим правомерность «зонной» интерпретации является сомнительной, так как экспоненциальное увеличение подвижности непонятно в рамках этой модели. Изложенные соображения в какой-то степени оправдывают постулирование в наших работах [45, 173, 174, 177, 201, 212, 226, 227] возможности применения для обсуждаемых полупроводников основных представлений «механизма перескоков» хотя бы на уровне модельных представлений. Такой же точки зрения придерживаются и другие исследователи, занимавшиеся изучением электропроводности сложных окислов элементов переходного ряда таблицы Д. И. Менделеева (см., например, [47, 48, 61, 124, 195]). Повторяем, что до настоящего времени фактический механизм переноса носителей заряда для смешанных окислов Mn, Co, Ni и Cu еще не выяснен.

Решение этой сложной задачи должно быть предметом дальнейших исследований.

Изучение электрических свойств $3d$ -окислов, в состав которых входит несколько сортов $3d$ -ионов, конкурирующих между собой в образовании катионов различной валентности, особенно сложно, поскольку, как уже указывалось в § 2.5, валентные состояния катионов не ясны. Определение коэффициента обратности шпинелей не может помочь в решении этого вопроса. Например, шпинель CoMn_2O_4 может с равным основанием рассматриваться и как нормальная и как обратная, даже если все ионы кобальта находятся только в тетраэдрах, а марганца — в октаэдрах. Это следует из формул

$$\text{Co}_8^{2+} [\text{Mn}_{16}^{3+}] \text{O}_{32}^{2-} \text{ и } \text{Co}_8^{3+} [\text{Mn}_8^{3+} \text{Mn}_8^{2+}] \text{O}_{32}^{2-}. \quad (4.13)$$

Оба расположения «рентгенографически» неразличимы, и вопрос о валентных состояниях катионов должен решаться с привлечением дополнительных данных, а также с учетом электрических свойств соединения. В связи со сказанным в работе [174] было введено понятие структурной и валентной обратности шпинелей. Шпинель CoMn_2O_4 является структурно прямой или почти прямой. Возможная степень ее валентной обратности обсуждается ниже.

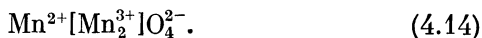
Рассмотренные затруднения привели к тому, что многие исследователи [61, 161, 176, 180, 187, 229] используют для суждения о химической формуле соединения, учитывающей возможные валентные состояния катионов, кристаллографические данные о тетрагональных нарушениях кубической симметрии решеток шпинелей, иногда в комплексе с данными об их магнитных свойствах.

Возникновение тетрагональных искажений решетки шпинели связывается с эффектом Яна — Теллера [230], непосредственно следующим из теории кристаллического поля [27] (§ 1.3). Суть этого эффекта состоит в том, что для некоторых $3d$ -ионов с неполностью заполненной d -оболочкой, находящихся в октаэдрическом окружении анионов O^{2-} , $3d$ -электронная оболочка не имеет сферической симметрии, вследствие чего, как показывает детальное рассмотрение, ионы O^{2-} , находящиеся в плоскости xy , притягиваются к ядру $3d$ -катиона сильнее, чем ионы O^{2-} , располагающиеся вдоль оси z . Образуются 4 короткие и 2 длинные связи, и возникает тенденция к тетрагональ-

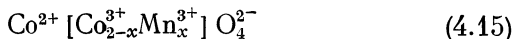
ному искажению кислородного октаэдра. Наиболее сильные тетрагональные искажения типа $c > a$ вызывают катионы с электронной конфигурацией $3d^4 (d_z^2 d_{xy}^1)$ — Cr^{2+} и Mn^{3+} в высокоспиновом состоянии, $3d^7 (d_z^2 d_{xy}^1)$ — Co^{2+} и Ni^{3+} в низкоспиновом состоянии и $3d^9 (d_z^2 d_{xy}^1)$ — Cu^{2+} . При малых концентрациях таких ионов в решетке искажения октаэдров отсутствуют, так как им препятствуют упругие силы решетки. Обычно макроскопические искажения решетки возникают, когда содержание $3d$ -ионов, вызывающих эти искажения, становится больше некоторого критического значения. Таким образом, это явление имеет кооперативный характер. Тетрагональные нарушения возникают вследствие упорядоченности нарушений (первоначально имеющих место в отдельных октаэдрах MeO_6) в макрообъеме.

На основе изложенных соображений и результатов исследования кристаллографических и магнитных свойств ряда систем окислов со структурой типа шпинели, содержащих марганец, Вихэм и Крофт [176] пришли к выводу, что тетрагональные искажения возникают, если октаэдры заняты более чем 60—65% ионов Mn^{3+} .

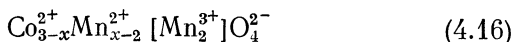
Гуденаф и Леб [19] показали, что наиболее вероятной формулой для Mn_3O_4 является



Исходя из близости отношения параметров решетки c/a для CoMn_2O_4 и Mn_3O_4 (см. табл. 6), Вихэм и Крофт полагают, что формула для CoMn_2O_4 должна быть $\text{Co}^{2+}[\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4]$, которая близка к (4.14). Для твердых растворов в системе $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ они предлагают формулы



для $0 \leq x \leq 2$, т. е. для участка системы Co_3O_4 — CoMn_2O_4 и

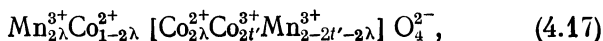


для $2 \leq x \leq 3$ (участок CoMn_2O_4 — Mn_3O_4). Предельным составом, еще сохраняющим кубическую симметрию, является по Вихэму и Крофту состав $\text{Co}^{2+}[\text{Co}_{0,8}\text{Mn}_{1,2}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ (рис. 24).

В работе [176] показано, что измерения намагнитченности насыщения, проведенные при $4,2^\circ\text{K}$, хорошо согласуются с формулой (4.15) для x , находящегося в пределах от 0 до 1,2, если расчеты магнитного момента проводить в приближении, учитывающем лишь «собственно спиновые» моменты (орбитальные моменты заморожены). Легко, однако, показать, что измерения магнитных свойств также хорошо будут согласовываться с формулами, в которых ионы марганца находятся в других валентных состояниях, так как в магнитном отношении 2Mn^{3+} эквивалентны $\text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ (как в высокоспиновом, так и в низкоспиновом состоянии). На невозможность определения, присутствуют ли ионы марганца в (4.15) в виде ионов Mn^{3+} или смеси ионов $\text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$, указано также и в работе Буше и др. [191].

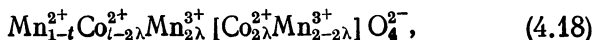
Аоки [187] также связывает возникновение тетрагональных искажений в системе окислов кобальта и марганца только с наличием ионов Mn^{3+} в октаэдрах. Он также предлагает разделить систему $\text{Co}_{1+2t'}\text{Mn}_{3-t-2t'}\text{O}_4$ (в обозначении Аоки) на две серии:

а) интервал $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{CoMn}_2\text{O}_4$:



где $t = 1$, $1 \geq t' \geq 0$. При $t' = 1$ и $\lambda = 0$ получаем Co_3O_4 , при $t' = 1/2$ — MnCo_2O_4 и, если $t' = 0$, — CoMn_2O_4 ;

б) интервал $\text{CoMn}_2\text{O}_4 - \text{Mn}_3\text{O}_4$:



где $t' = 0$, $1 \geq t \geq 0$. При $t = 1$ имеем CoMn_2O_4 и при $t = 0$ — Mn_3O_4 .

Подход Аоки отличается учетом полученных им коэффициентов обратностей различных твердых растворов в системе окислов кобальта и марганца. В формуле (4.17) предполагается, что наличие ионов Mn^{3+} в тетраэдрах приводит к появлению эквивалентного количества Co^{2+} в октаэдрах. В (4.18) уменьшение содержания Mn^{3+} в октаэдрах компенсируется появлением такого же количества Mn^{3+} в тетраэдрах. Предполагается, что весь марганец в октаэдрах присутствует только в виде Mn^{3+} . На основа-

нии расчета соотношения между количеством ионов Mn^{3+} в окта-позициях и параметрами решетки Аоки [187] получил для критической концентрации Mn^{3+} величину 56%.

В работах [176, 187] не учитывается, что степень тетрагонального искажения кобальто-марганцевых полупроводников зависит не только от их катионного состава, но и от условий термообработки. Достаточно сравнить данные для отношения c/a параметров шпинели $CoMn_2O_4$, полученные различными авторами (табл. 6), чтобы убедиться в этом. Далее, критическая концентрация ионов Mn^{3+} в октаэдрах может заметно отличаться от величин, рассчитанных в [176, 187], если учесть влияние на степень тетрагональных искажений других катионов. Так, например, О'Киф [229] указывает, что присутствие в тетраэдрах катионов Co^{2+} с электронной конфигурацией $3d^7$ ($d_{xy}^5 d_{yz}^2$) в высокоспиновом состоянии усиливает тенденцию решетки к тетрагональным искажениям, и они могут наступить при меньших концентрациях ионов Mn^{3+} в октаэдрах.

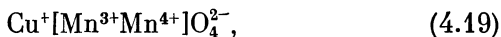
Электрические свойства кобальто-марганцевых полупроводников не учитывались в работах [176, 187], хотя они могли дать дополнительные указания о валентных состояниях $3d$ -ионов. Из формул (4.15), (4.16) и (4.18) трудно понять наблюдающиеся зависимости электропроводности полупроводников в системе окислов кобальта и марганца от их состава, так как в октаэдрах не предполагается наличие одного и того же $3d$ -катиона в различных валентных состояниях. Это же замечание относится и к формуле (4.17). Шпинель $MnCo_2O_4$ является полностью обратной (см. § 3.8), и тогда из (4.17) следует, что в окта-позициях должны находиться только ионы Co^{3+} и Mn^{3+} , в связи с чем довольно высокая электропроводность этого соединения, вообще говоря, непонятна.

Валентные состояния марганца и кобальта в «марганцевых» шпинелях, образующихся в системах окислов марганца, кобальта, никеля и меди, а также в шпинели $LiMn_2O_4$, были выяснены Э. Е. Вайнштейном, Р. М. Овруцкой и Б. И. Котляром методом рентгеноспектрального анализа [231—233]. Определение валентности ионов марганца и кобальта производилось путем сравнения рентгеновских спектров исследуемых шпинелей и спектров окислов, в которых валентность металла была известна, а также на основе ряда других критериев [233]. Были

исследованы рентгеновские K -спектры поглощения и эмиссии марганца в окислах MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 и MnO_2 , в кобальто-марганцевых шпинелях $CoMn_2O_4$ и $MnCo_2O_4$, K -края поглощения Mn в шпинелях $CuMn_2O_4$ (кубической и тетрагональной), $NiMn_2O_4$, $LiMn_2O_4$ и K -края поглощения Co в CoO , Co_3O_4 , а также в указанных кобальто-марганцевых шпинелях. Спектры снимались при температурах, близких к комнатным. На этих же материалах производились измерения электрических характеристик.

В работе [231] была подтверждена формула (4.14) для Mn_3O_4 , предложенная Гуденафом [19]. Что касается шпинелей $MnCo_2O_4$ и $CoMn_2O_4$, то в [231—233] было показано, что ионы марганца присутствуют в них в двух-, трех- и четырехвалентном состоянии, а ионы кобальта — в двух- и трехвалентном. Сопоставление K -спектров поглощения марганца и кобальта в различных окислах этих металлов, а также в обсуждаемых «марганцевых» шпинелях дано на рис. 58 и 59 на основании данных, опубликованных в указанных выше работах. Эти рисунки качественно иллюстрируют выводы о валентностях ионов марганца и кобальта. Интересно также отметить, что при повышении температуры обжига шпинели $MnCo_2O_4$ от 1000 до 1200 °C средняя валентность кобальта уменьшается (интенсивность длинноволнового наплыва на кривой 4 (рис. 59), положение которого совпадает с положением главного максимума в спектре поглощения Co^{2+} в CoO , увеличивается при повышении температуры обжига), что полностью согласуется с данными рентгеновского фазового и микроскопического исследований. Таким образом, в [231—233] было экспериментально подтверждено сделанное нами в работах [45, 174, 177, 227] предположение о наличии в «марганцевых» шпинелях ионов марганца и кобальта в различных валентных состояниях.

Валентное состояние катионов в медно-марганцевой шпинели $CuMn_2O_4$ обсуждалось в ряде работ автора и других исследователей [45, 161, 164, 170, 173, 174, 180, 226, 227, 229, 233—236]. Синха [180] приписывает этому соединению формулу

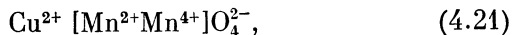


исходя из того, что шпинель



должна быть тетрагональной из-за присутствия в октаэдрах только ионов Mn^{3+} .

О'Киф [229], рассматривая кроме (4.19) и (4.20) также и формулу



предложенную Бонжерсом [164], и исходя из того, что согласно [180] шпинель $CuMn_2O_4$ полностью прямая, отдает предпочтение формуле (4.20). Он полагает, что кубическая симметрия решетки сохраняется благодаря нейтрализации ионами Cu^{2+} в тетраэдрах ($Cu_{тетр}^{2+}$) тенденции октаэдрических ионов Mn^{3+} ($Mn_{окт}^{3+}$) к образованию тетрагональных искажений с $c/a > 1$. Формула (4.19)

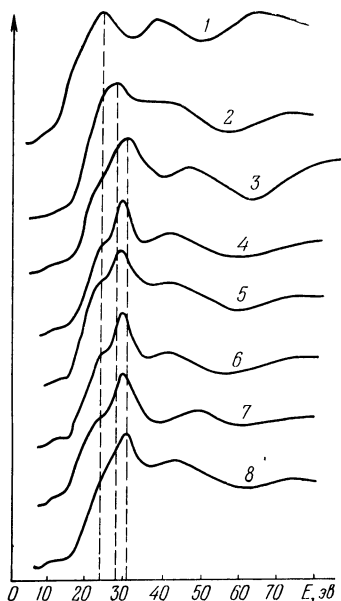


Рис. 58. К-спектры поглощения марганца в различных оксидах марганца и «марганцевых» шпинелях [231—233].

1 — MnO ; 2 — Mn_2O_3 ; 3 — MnO_2 ; 4 — $CoMn_2O_4$; 5 — $MnCo_2O_4$; 6 — $CuMn_2O_4$; 7 — $NiMn_2O_4$; 8 — $LiMn_2O_4$ (начало отсчета энергии произвольное).

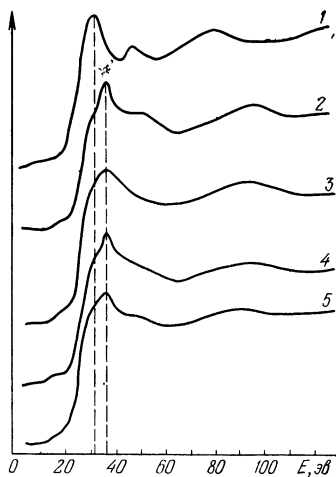


Рис. 59. К-спектры поглощения кобальта в различных оксидах кобальта и «марганцевых» шпинелях [233].

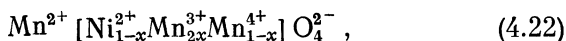
1 — CoO ; 2 — Co_2O_3 ; 3 — $CoMn_2O_4$; 4 — $MnCo_2O_4$ (температура обжига 1000°C); 5 — $MnCo_2O_4$ (температура обжига 1200°C).

отклоняется, так как на основании величин радиусов ионов (4.19) для такой шпинели в [229] предсказывается вели-

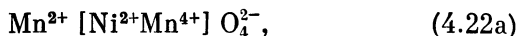
чина $a \approx 8,4 \text{ \AA}$. По данным [229] для CuMn_2O_4 $a = 8,28 \text{ \AA}$, т. е. много меньше. Формула (4.24), по мнению О'Кифа, энергетически невыгодна, кроме этого, такая шпинель, по-видимому, должна быть тетрагональной с $c/a < 1$ (по аналогии со шпинелью $\text{Cu}^{2+}[\text{Cr}_2^{3+}]\text{O}_4^{2-}$, для которой $c/a = 0,91$). Розенберг и др. [161] отдают предпочтение формуле (4.19), так как она объясняет как кубическую симметрию, так и высокую электропроводность этого соединения.

Рентгеноспектральное исследование кубической и тетрагональной медно-марганцевых шпинелей (см. рис. 58), проведенное Р. М. Овруцкой [233], показало, что ионы марганца в них присутствуют в виде Mn^{2+} , Mn^{3+} и Mn^{4+} . В отношении валентности меди автор [236] на основании магнитных измерений пришел к выводу, что она одновалентна, в то время как авторы [235] заключили, что медь двухвалентна. Измерения K -края поглощения рентгеновских лучей в CuMn_2O_4 , а также в соединениях, содержащих Cu^{2+} (CuCr_2O_4) и Cu^+ (Cu_2O), показали, что в кубической медно-марганцевой шпинели медь преимущественно двухвалентна [170]. В этой же работе была синтезирована и исследована шпинель CuMn_2O_4 с параметром $a = 8,230 \text{ \AA}$ и кислородным параметром $u = 0,388_5 \pm \pm 0,003_5$. Она была почти прямой. Коэффициент обратности $\lambda = 0,125$ находится в хорошем согласии с данными [182] (см. § 3.2).

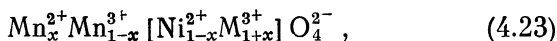
Столь же обширная дискуссия касается возможных валентных состояний катионов в системе $\text{NiMn}_2\text{O}_4 - \text{Mn}_3\text{O}_4$. О'Киф [229] рассматривает для нее две возможные формулы:



из которой для NiMn_2O_4 ($x = 0$) следует



и

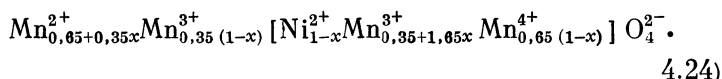


соответственно для NiMn_2O_4



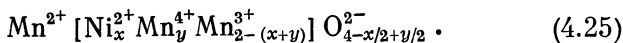
О'Киф отдает предпочтение (4.23) и (4.23а), полагая, что распределения (4.22) и (4.22а) энергетически невыгодны. Измерения магнитных свойств в одинаковой степени согласуются с (4.22а) и (4.23а) [164]. Так как формула (4.23) не объясняет довольно высокую электропроводность никель-марганцевых полупроводников, О'Киф предполагает возможность проводимости по тетраэдрам. Это предположение опровергается данными, полученными В. Н. Новиковым [195] для цинк-никель-марганцевых шпинелей.

Ларсон и др. [61] не согласны, что распределение (4.22) энергетически невыгодно. Они справедливо полагают, что выводы, основанные только на потенциалах ионизации свободных ионов, не достоверны, так как не учитываются все имеющиеся вклады в энергию решетки (см. § 2.1). Особенно большой может быть энергия поляризации, связанная с образованием ионов Mn^{4+} . Исходя из величины $x = 0,42$ для критической концентрации марганца, вызывающей тетрагональные искажения шпинели, а также анализа электрических свойств никель-марганцевых полупроводников в работе [61] для системы $NiMn_2O_4 - Mn_3O_4$, предлагается формула, являющаяся комбинацией (4.22) и (4.23):



Конкретные величины коэффициентов в (4.24) рассчитаны по данным измерения термо-э.д.с.

В. Н. Новиков [195] предполагает, что в системе $Mn^{2+} [Ni_x^{2+} Mn_{2-x}] O_4^{2-}$ при $x \leq 0,5$ катионы никеля в октаэдрах вызывают переход соответствующего количества Mn^{3+} в четырехвалентное состояние. Однако при большем содержании никеля повышенная электропроводность твердых растворов уже связывается с нестехиометрией по кислороду (которая также приводит к появлению в октаэдрах ионов Mn^{4+}) в соответствии с формулой



Подавляющее большинство рассмотренных формул для различных соединений со структурой шпинели в системах окислов Mn, Co, Ni и Cu не учитывают возможные отклонения их от стехиометрических составов. Эксперимен-

тальные данные, приведенные в § 4.3, убедительно показывают, что электропроводность «марганцевых» полупроводников малочувствительна к довольно значительным нарушениям стехиометрии. Поэтому при обсуждении химических формул, учитывающих валентные состояния катионов, видимо, действительно можно пренебречь этими нарушениями.

На основе анализа зависимости электропроводности при фиксированной (комнатной) температуре от состава твердого раствора Me^{2+} ($\text{Me}^{2+} = \text{Co}^{2+}$, Cu^{2+} или Ni^{2+}) в Mn_3O_4 на участке систем $\text{Me}^{2+}\text{Mn}_2\text{O}_4 - \text{Mn}_3\text{O}_4$ нами в работах [226, 227] для этого участка систем была предложена формула (4.26), качественно удовлетворительно объясняющая наблюдаемые зависимости

$$\text{Me}_{\beta x}^{2+} \text{Mn}_{qx}^{3+} \text{Mn}_{1-x}^{3+} [\beta + q (1-\beta)] [\text{Me}_x^{2+} \text{Mn}_{2-x}^{3+} (1-\beta)(2-q) \times \\ \times \text{Mn}_{x(1-\beta)(1-q)}^{4x} \text{O}_4^{2-}], \quad (4.26)$$

где x — концентрация ионов Me^{2+} ($0 \leq x \leq 1$), β характеризует обратность шпинели ($0 \leq \beta \leq 1$) и q учитывает долю ионов марганца в тетраэдрах, перешедших в трехвалентное состояние ($0 \leq q < 1$). Новые данные о валентности ионов кобальта в системе окислов кобальта и марганца, а также более точное определение коэффициента обратности медно-марганцевой шпинели [182] (см. § 3.2) делают необходимым снова обсудить возможность применения формулы (4.26) ко всем рассматриваемым «марганцевым» системам.

В формуле (4.26) не учтена различная валентность ионов кобальта в системе $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$, установленная рентгеноспектральным анализом шпинелей MnCo_2O_4 и CoMn_2O_4 . Присутствие ионов марганца и кобальта в различных валентных состояниях сильно затрудняет решение задачи, так как имеющихся экспериментальных данных недостаточно для определения коэффициентов, входящих в формулы типа (4.26). Положение осложняется еще и тем, что рассматриваемые соединения, в частности твердые растворы $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ и шпинель NiMn_2O_4 , могут иметь различные коэффициенты обратности в зависимости от режима термического синтеза (§§ 3.3 и 3.4, формулы (3.6), (3.6a) и (3.9)). Изменение коэффициента обратности, по-видимому, сказывается на величине электропроводности. Напри-

мер, закаленные образцы состава $\text{Co} : \text{Mn} = 1 : 2$ после обжига (1140°C) или повторной термообработки при 850°C имеют относительно высокую электропроводность (§ 4.1.1, рис 35, кривая 4) и структуру тетрагональной шпинели с отношением параметров $c/a = 1,10$. Медленно охлажденные от указанных выше температур образцы значительно более высокоомны (рис. 35, кривая 3) и состоят из двух фаз: кубической шпинели и тетрагонально искаженной шпинели с $c/a = 1,14$. Зависимости электропроводности и кристаллической структуры шпинели CoMn_2O_4 и ряда других манганитов от режимов их термического синтеза были детально изучены В. Н. Новиковым [237].

Для того чтобы качественно представить возможное влияние трехвалентного кобальта на электропроводность твердых растворов в системе окислов кобальта и марганца, положим для простоты в (4.26) $q = 0$ и предположим, что часть кобальта в октаэдрах находится в трехвалентном состоянии. Тогда из (4.26) нетрудно получить формулу

$$\text{Mn}_{1-\beta x}^{2+} \text{Co}_{\beta x}^{2+} [\text{Co}_{x(1-\beta)(1-l)}^{2+} \text{Co}_{lx(1-\beta)}^{3+} \text{Mn}_{2+x(1-\beta)(l-2)}^{4+} \times \\ \times \text{Mn}_{x(1-\beta)(1-l)}^{4+}] \text{O}_4^{2-}, \quad (4.27)$$

где коэффициент l учитывает долю ионов кобальта в октаэдрах, которые перешли в трехвалентное состояние ($0 \leq l \leq 1$). Для большей определенности запишем (4.27) для шпинели CoMn_2O_4 ($x = 1$), считая, что коэффициент $\beta = 0,85$ (т. е. коэффициент обратности шпинели $\lambda = 0,15$ (формула (3.6)):

$$\text{Mn}_{0,15}^{2+} \text{Co}_{0,85}^{2+} [\text{Co}_{0,15(1-l)}^{2+} \text{Co}_{0,15l}^{3+} \text{Mn}_{1,7+0,15l}^{3+} \times \\ \times \text{Mn}_{0,15(1-l)}^{4+}] \text{O}_4^{2-}. \quad (4.28)$$

Из формул (4.27) и (4.28) видно, что появление ионов $\text{Co}_{\text{окт}}^{3+}$ должно приводить к соответствующему уменьшению содержания ионов $\text{Mn}_{\text{окт}}^{4+}$. Одновременно в октаэдрах появляются разновалентные ионы кобальта. Если часть катионов кобальта в тетраэдрах также перейдет в трехвалентное состояние, то такой переход должен оказать соответствующее влияние на валентные состояния других катионов.

Присутствие в октаэдрических позициях трехвалентных ионов кобальта приводит к появлению двух типов носителей заряда, связанных с разновалентными ионами марганца и кобальта. Возможно, что именно этим обусловлена U-образная форма кривой $\alpha = f(1/T)$ для однофазных образцов $MnCo_2O_4$ (рис. 56, кривые 8 и 10). Формула (4.28) соответствует тетрагональной симметрии $CoMn_2O_4$ (не менее 85% мест в октаэдрах занято катионами Mn^{3+}) и объясняет повышенную электропроводность $CoMn_2O_4$ в сравнении с Mn_2O_4 (в соответствии с формулой (4.14) в Mn_2O_4 в октаэдрах находятся только ионы Mn^{3+}). Увеличение коэффициента обратности кобальто-марганцевых шпинелей (уменьшение степени их тетрагональности), в соответствии с формулой (4.27), должно приводить к росту электропроводности вследствие увеличения числа разновалентных ионов марганца и кобальта в октаэдрах. Как уже указывалось, это действительно наблюдается на опыте.

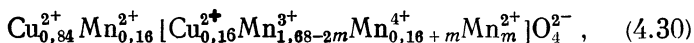
Применим (4.26) для расчета формулы медно-марганцевой шпинели $CuMn_2O_4$. С целью упрощения расчетов будем считать коэффициент $q = 0$, что не принципиально. Более точное определение для нее коэффициента обратности [182] (см. формулу (3.3)) позволяет представить формулу $CuMn_2O_4$ в виде



(для шпинели $CuMn_2O_4$ коэффициент обратности $\lambda = 0,16$ и $\beta = 0,84$).

Трудно количественно определить, при каком содержании катионов $Cu_{окт}^{2+}$ и $Mn_{окт}^{3+}$ в такой решетке возникнут тетрагональные искажения. Критерий, о котором говорилось выше (до 60% мест в октаэдрах должно быть заполнено ионами Mn^{3+}), здесь вряд ли применим. «Октаэдрические» ионы Mn^{3+} и Cu^{2+} могут привести к тетрагональным искажениям типа $c > a$, в то время как «тетраэдрические» ионы способствуют возникновению тетрагональных искажений типа $c < a$ [229]. Отмечалось [235], что ионы Cu^{2+} , находящиеся в тетраэдрах и октаэдрах, могут в шпинели $CuMn_2O_4$ взаимно нейтрализовать свое влияние на тенденцию решетки к возникновению тетрагональных искажений.

Нами было предположено [173], что в окта-позициях медно-марганцевой шпинели могут находиться и ионы Mn^{2+} . При изучении алюминатов кобальта, никеля и марганца было найдено, что катионы Mn^{2+} предпочитают тетраэдры, но занимают также и октаэдры [17, 238]. При этих условиях формула (4.29) для $CuMn_2O_4$ приобретает вид



где m — некоторый коэффициент, величина которого может зависеть от режима термического синтеза. Для величины m должно выполняться условие $0 \leq m < 0,84$, так как при большем содержании ионов Mn^{2+} в октаэдрах в них будут отсутствовать ионы Mn^{3+} , что противоречит данным рентгеноспектрального анализа. При достаточно большом m решетка шпинели будет иметь кубическую симметрию. Повышение температуры обжига до $950^\circ C$ (§ 3.2), возможно, способствует уменьшению m и возникновению вследствие этого тетрагональных искажений. Если содержание ионов $Mn_{окт}^{3+}$ и $Cu_{окт}^{2+}$ в кубической $CuMn_2O_4$ близко к критическому, при котором решетка становится тетрагональной, то электропроводность при возникновении таких искажений может практически не изменяться, так как содержание разновалентных ионов марганца в окта-позициях также существенно не изменится.

Формула (4.30) позволяет качественно понять наличие изломов или минимума в температурной зависимости коэффициента термо-э.д.с. α (рис. 51, кривые 2, 4 и 6). В (4.30) носители заряда, локализованные на ионах Mn^{2+} , должны играть роль электронов, а носители, локализованные на Mn^{4+} , — дырок. В такой решетке, следовательно, должны иметься носители двух типов, с чем может быть связана сравнительно слабая температурная зависимость α и ее сложный характер.

Следует отметить, что электропроводность второго соединения, обнаруженного в системе окислов меди и марганца, а именно креднерита $Cu_2Mn_2O_5$ (§ 3.2), по-видимому, должна в сильной степени зависеть от нарушений его стехиометрического состава. Наиболее вероятная формула для этого соединения, учитывающая валентные состояния

катионов, есть

$$\text{Cu}_2^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_5^{2-}, \quad (4.31)$$

причем ионы марганца находятся в центрах кислородных октаэдров. Разновалентные ионы металла в (4.31) могут появиться из-за возникновения дефектов в анионной и катионных подрешетках и, следовательно, из-за нарушений стехиометрии. Креднерит, синтезированный Розенбергом и др. [161], имел формулу $\text{Cu}_2\text{Mn}_2\text{O}_{4,8}$.

Коэффициент q в формулу (4.26) был введен в работе [227] при анализе электрических свойств системы $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$. Для нее $\beta = 0$ ($\lambda = 1$) [192] (возможное небольшое отклонение β от нуля не существенно для последующего анализа). Если бы и $q = 0$, то при $x = 2/3$ количества $\text{Mn}_{\text{окт}}^{3+}$ и $\text{Mn}_{\text{окт}}^{4+}$ стали бы равными, а при $x \rightarrow 1$ содержание $\text{Mn}_{\text{окт}}^{3+} \rightarrow 0$ (см. (4.26)). В зависимости σ как функции состава тогда должен наблюдаться максимум при $x = 2/3$, а шпинель $\text{Mn}^{2+}[\text{Ni}^{2+}\text{Mn}^{4+}]\text{O}_4^{2-}$ имела бы малую проводимость. В действительности, как показано в [61, 177] (см. также рис. 34, кривая б), состав с $x = 2/3$ ($\text{Ni} : \text{Mn} = 2 : 7$) и NiMn_2O_4 имеет практически одинаковую электропроводность. Это можно понять, если предположить, что, начиная с определенных x , изменяется валентность не только $\text{Mn}_{\text{окт}}$, но и $\text{Mn}_{\text{тетр}}$, что и учитывается введением коэффициента q в формулу (4.26).

На основании (4.26) систему $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) можно записать в виде

$$\text{Mn}_{qx}^{3+}\text{Mn}_{1-qx}^{2+}[\text{Ni}_x^{2+}\text{Mn}_{2-x(2-q)}^{4+}\text{Mn}_{x(1-q)}^{4+}]\text{O}_4^{2-}. \quad (4.32)$$

Так как NiMn_2O_4 ($x = 1$) и состав с $x = 2/3$ имеют близкие величины электропроводности (которые являются максимальными в этой системе окислов), то естественно полагать, что количества катионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в октаэдрах примерно равны, ибо в этом случае обеспечиваются наилучшие условия для проводимости. Отсюда следует, что в NiMn_2O_4 величина q , по-видимому, близка к 0,5. Из (4.32) получим для NiMn_2O_4

$$\text{Mn}_q^{3+}\text{Mn}_{1-q}^{2+}[\text{Ni}^{2+}\text{Mn}_q^{3+}\text{Mn}_{1-q}^{4+}], \quad (4.33)$$

где $q \lesssim 0,5$, в соответствии с отрицательным знаком коэффициента термо-э.д.с. α , для NiMn_2O_4 при 300 °К. Форму-

ла (4.33) хорошо согласуется и с кубической симметрией NiMn_2O_4 .

Ларсон и др. [61] предложили для системы $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_{2+x}\text{O}_4$ формулу (4.24), вид которой аналогичен (4.32). Однако они предполагали, что q не зависит от x . Нам представляется, что для такого вывода нет оснований. С увеличением x величина q , γ -видимому, возрастает, но точная зависимость q от x не ясна.

Трудно согласиться с формулой (4.25), предлагаемой в работе [195] для системы $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ для $x > 0,5$. В соответствии с (4.25) электропроводность таких твердых растворов, начиная с $x = 0,5$ и, в частности, NiMn_2O_4 ($x = 1$), должна определяться только степенью отклонения их от стехиометрии. В § 4.3 показано, что это не подтверждается как нашими данными (см., например, рис. 52), так и данными, опубликованными в [195].

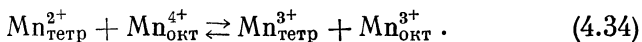
Очень важно было бы выяснить, зависят ли распределения (4.26) — (4.33) от температуры в области температур, при которых кристаллическая структура материалов остается еще стабильной. Экспериментальным доказательством валентных состояний катионов, использованных в этих распределениях, являются данные рентгеноспектрального анализа, полученные при комнатной температуре. Как уже указывалось, исследование магнитных свойств твердых растворов производилось при температуре жидкого гелия (4,2 °К). Нельзя ли согласовать формулы (4.26) — (4.33) и формулы типа (4.15) — (4.18) или (4.23), (4.23а) друг с другом, если считать, что они относятся к различным температурам? При повышении температуры носители заряда могут возникать, например, вследствие осуществления процессов типа $\text{Co}^{3+} + \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ с последующими реакциями электронного обмена по разновалентным катионам марганца и кобальта. Такое предположение, но с обратным направлением реакции, сделано в работе [45]. В этом случае температурная зависимость электропроводности в значительной степени должна быть обусловлена зависимостью концентрации носителей от температуры. Для решения такой задачи было бы очень интересно иметь также данные о валентности катионов в твердом растворе, определенные методом рентгеноспектрального анализа при возможно более низкой температуре, хотя, по-видимому, такие исследования связаны

с преодолением серьезных экспериментальных затруднений.

Попробуем оценить возможность указанной интерпретации температурной зависимости электропроводности на примере системы окислов никеля и марганца, для которой опубликовано наибольшее количество экспериментальных данных. В § 2.3 приведена формула (2.28), полученная Хайксом и др. [63, 64] для коэффициента термо-э.д.с. α в случае, когда движение носителей заряда осуществляется посредством «механизма перескоков». Первые два члена в этой формуле, появившиеся вследствие учета вклада в α движения носителей, малы по величине. Однако их роль становится определяющей, когда концентрация носителей заряда n велика — сравнима по величине с числом возможных состояний N , — так что третий член в (2.28) — $\ln [(N - n)/n]$ становится очень малым.

Проанализируем зависимости $\alpha = \varphi(1/T)$ для системы окислов никеля и марганца, предполагая, что первые два члена в (2.28) пренебрежимо малы. В этом случае зависимость $\alpha = \varphi(1/T)$ обусловлена только зависимостью n от температуры, т. е. изменением с температурой соотношения катионов $Mn_{\text{окт}}^{3+}$ и $Mn_{\text{окт}}^{4+}$ в формуле (4.32) (как и в случае зависимости σ от катионного состава полупроводника при $T = \text{const}$). Из (4.32) видно, что такой процесс может иметь место только при соответствующем изменении соотношения ионов Mn^{2+} и Mn^{3+} в тетраэдрах или же при изменении валентности иона Ni^{2+} . Проанализируем оба варианта.

Первый случай осуществляется путем реакции



Ионы Mn в тетраэдрах играют роль доноров или акцепторов в зависимости от направления реакции (4.34), от которого зависит характер температурной зависимости α . Для согласия последнего с экспериментом нужно предположить, что реакция (4.34) в системе (4.32) идет слева направо.

Реакцию (4.34) можно рассчитать методом, изложенным в § 2.2, с помощью статистики Ферми — Дирака, рассмотрев энергетическую схему из двух уровней: уровень Mn^{3+} в октаэдрической позиции (его положение прини-

мается за нуль энергетической шкалы) и уровень Mn^{2+} в тетраэдрической позиции, расположенный ниже уровня $Mn_{окт}^{3+}$ на E эв. Число электронов n (в расчете на химическую формулу) на уровне $Mn_{окт}^{3+}$ и число дырок p на уровне $Mn_{тетр}^{2+}$ находится по формулам

$$n = \text{числу ионов } Mn_{окт}^{3+} = 2 - 2x + qx = \frac{2 - x}{1 + \exp(-\mu/kT)}, \quad (4.35)$$

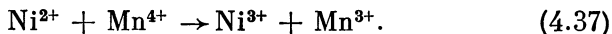
$$p = \text{числу ионов } Mn_{тетр}^{3+} = qx = \frac{1}{1 + \exp[(\mu + E)/kT]},$$

где μ — уровень Ферми.

Из (4.35) нетрудно получить

$$\begin{aligned} \mu/kT = \ln \{ (1 - x) [2 \exp(E/kT) + 1] + \\ + \sqrt{(1 - x)^2 [2 \exp(E/kT) + 1]^2 + 4x(3 - 2x) \exp(E/kT)} \} - \\ - \ln 2x - E/kT. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Во втором случае изменение соотношения разновалентных ионов Mn в октаэдрах при изменении температуры должно быть следствием реакции



Расчет, аналогичный приведенному выше, дает

$$\mu/kT = \ln [1 - x + \sqrt{(1 - x)^2 + x(2 - x) \exp(-E/kT)}] - \ln x. \quad (4.38)$$

Для $NiMn_2O_4$ ($x = 1$) формулы (4.36) и (4.38) приводят к одинаковым выражениям

$$\mu = -E/2, \quad \alpha = -E/2eT, \quad (4.39)$$

из которых следует, что α должен быть отрицательным и при $T \rightarrow \infty$ должен стремиться к нулю. Из рис. 52 (кривая 2) видно, что реальная температурная зависимость α значительно сложнее.

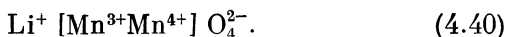
При $x < 1$ из формул (4.36) и (4.38) следует, что при увеличении температуры α должен возрастать от отрицательных или малых положительных значений в сторону больших положительных значений. Это качественно согласуется с экспериментальными данными [195] (рис. 50), однако расчет по этим формулам дает более слабую

температурную зависимость α и стремление к насыщению при низких температурах, не наблюдавшееся на опыте.

Формулы типа (4.36) и (4.38) принципиально не позволяют понять изломы в ходе кривых $\alpha = \varphi(1/T)$ и участков, на которых $\alpha = \text{const}$. Далее непонятно, почему изменения характера температурной зависимости α для ряда материалов практически не отражаются на температурной зависимости электропроводности. Кроме того, реакция (4.37) приводит к одновременному образованию в октаэдрах разновалентных ионов марганца и никеля. Для согласования расчетов с экспериментом приходится пренебрегать возможностью обмена электроном между разновалентными ионами никеля. Таким образом, предположение, что температурная зависимость α обусловлена только зависимостью концентрации носителей от температуры, не позволяет понять многие экспериментальные факты.

По-видимому, для обсуждаемых материалов нельзя пренебрегать вкладом в термо-э.д.с., возникающим из-за движения носителей заряда, в связи с чем первые два члена в формуле (2.28) должны быть существенными. На это указывает также и то, что коэффициент b в формуле (4.5) составляет для однофазных материалов $1/10$ — $1/20$ от ΔE для электропроводности в согласии с оценкой, приведенной в [63], о которой говорилось в § 2.3 при обсуждении формулы (2.28). Такой подход позволяет предположить, что соотношение разновалентных катионов одного и того же металла в решетке «марганцевых» полупроводников в первую очередь определяется режимом термического синтеза. С непостоянством этого режима могут быть связаны некоторые различия в температурных зависимостях σ и α отдельных образцов из-за дефектов, образующихся в кристаллической решетке, и возможного образования примесных кристаллических фаз. Реакции типа (4.34) и (4.37), по-видимому, должны требовать значительной энергии активации, в связи с чем вероятность их осуществления будет малой, и температурной зависимостью распределений типа (4.26) в первом приближении можно пренебречь. Тогда гиперболическая зависимость α от температуры должна определяться вторым членом в формуле (2.28). В этом случае, как уже указывалось в § 2.3, знаки носителей заряда и α могут не совпадать, так как в формулу (2.28) входят члены с разными знаками.

Приведенные соображения, а также роль марганца в проводимости марганцевых полупроводников подтверждаются сравнением электропроводности и термо-э.д.с. таких соединений со структурой типа кубической шпинели как LiMn_2O_4 и NiMn_2O_4 , которые имеют качественно идентичные зависимости $\sigma = f(1/T)$ и $\alpha = \varphi(1/T)$ (рис. 52). Как показали Виххэм и Крофт [176], шпинель LiMn_2O_4 можно представить в виде



Валентные состояния ионов марганца в (4.40) были экспериментально подтверждены [233] (см. рис. 58). В октаэдрических позициях (4.40) находятся только разновалентные ионы марганца, и здесь не приходится говорить о температурной зависимости данного распределения. Поэтому электрические свойства LiMn_2O_4 и NiMn_2O_4 (см. формулу (4.33)) должны определяться только реакциями электронного обмена между $\text{Mn}_{\text{окт}}^{3+}$ и $\text{Mn}_{\text{окт}}^{4+}$. Непонятным, однако, остается, почему энергии активации электропроводности $\text{Mn}[\text{NiMn}]\text{O}_4$ и $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ одинаковы, хотя в октапозициях литий-марганцевой шпинели нет ионов никеля.

При предположении существования в никель-марганцевых полупроводниках только одного типа носителей заряда не удастся достаточно просто понять сложный ход кривых $\alpha = \varphi(1/T)$. Наличие хотя бы двух типов носителей уже позволяет объяснить незначительные изломы в зависимостях $\lg \sigma = f(1/T)$ (если имеются две экспоненты с близкими параметрами) и температурные зависимости α . Как указывалось в § 2.3, существование нескольких видов носителей может быть вызвано наличием в решетке различных типов энергетически эквивалентных мест для ионов $\text{Mn}_{\text{окт}}$ в зависимости от числа ближайших к нему ионов других металлов или дефектов (например, пустых узлов в катионной или анионной подрешетках).

В заключение укажем, что даже на уровне модельных представлений для 3d-окислов сложного состава не удается получить полную ясность в возможных качественных представлениях о механизме электропроводности. Остается ряд невыясненных и дискуссионных вопросов. Необходимо проведение комплексных физико-химических исследований и электрических измерений на хорошо синтезированных монокристаллах. Дополнительные трудности

связаны с тем, что теория электропроводности в $3d$ -окислах еще мало разработана для больших концентраций носителей заряда. Например, когда количества разновалентных катионов в эквивалентных местах решетки примерно равны, остается неясным, что следует понимать под электронной и дырочной электропроводностью.

Был рассчитан эффективный заряд атомов металла в простых окислах марганца и показано, что он увеличивается при повышении степени окисления [233]. Для MnO этот заряд равен 1,2, для Mn_2O_3 — 1,4 и Mn_3O_4 — 1,7. Ионность химической связи в этих окислах (рассчитанная как отношение эффективного заряда к формальной валентности) уменьшается, а следовательно, ковалентная составляющая возрастает при увеличении степени окисления. По данным [233] ионность связи для MnO составляет $\sim 60\%$, $Mn_2O_3 \sim 47\%$ и $MnO_2 \sim 42\%$. Изменение природы химической связи также должно оказать влияние на электропроводность, хотя ковалентность еще не учитывалась при рассмотрении электрических свойств окислов марганца, кобальта, никеля и меди.

ГЛАВА V

ПОВТОРНАЯ ТЕРМООБРАБОТКА КАК СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В СИСТЕМЕ ОКИСЛОВ МАРГАНЦА, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МЕДИ

В § 4.1. было показано, что двойные и особенно тройные «марганцевые» системы окислов обеспечивают значительно лучшую воспроизводимость электрических характеристик полупроводниковых материалов в сравнении с простыми окислами типа Me_xO_y , но все же часто она еще недостаточна. Для создания терморезисторов с возможно меньшим разбросом по величинам сопротивления и его температурного коэффициента, в соответствии с современными требованиями техники, крайне важно разработать способы тонкого управления величиной электропроводности полупроводника. В работах [45, 214], по-видимому, впервые было предложено использовать для решения этой задачи физико-химические процессы, протекающие в реальных поликристаллических полупроводниках сложного состава при различных температурах. Ниже будут рассмотрены основные результаты исследований, проведенных в указанном направлении.

§ 5.1. Термическая устойчивость «марганцевых» полупроводников в вакууме

Для полупроводниковых материалов, применяемых при изготовлении терморезисторов, очень существенна их термическая стабильность, так как ТР предназначены для работы при повышенных температурах и могут использоваться в различных газовых средах, а также в вакууме.

Актуальность этого вопроса для «марганцевых» полупроводников ясна также из того, что структура многих из них только метастабильна при комнатной температуре (гл. III).

Температурная зависимость электропроводности «марганцевых» полупроводников малочувствительна к изменениям их стехиометрического состава (§ 4.3). Рассмотрим влияние термообработки образцов в вакууме на электропроводность и кристаллическую структуру, которая может привести не только к изменениям стехиометрии, но и к более значительной термической диссоциации материала. Основной комплекс исследований проводился на медно-марганцевых оксидных полупроводниках [239].

Кристаллическая структура медно-марганцевых полупроводников после термообработки в вакууме $\sim 10^{-4}$ мм рт. ст. при различных температурах приведена в табл. 13. Данные рентгеноструктурного анализа хорошо согласуются с результатами микроскопического исследования. Из диаграммы фазового равновесия системы окислов меди и марганца (§ 3.2) следует, что при медленном охлаждении твердые растворы могут частично распадаться. В связи с этим часть образцов закаливалась от температуры обжига (1080°C) и вжигания серебряных контактов ($840^\circ\text{C} - 20$ мин), а часть — медленно охлаждалась. Результаты, полученные на медленно охлажденных и закаленных образцах, оказались качественно одинаковыми. Это позволяет рассмотреть данные только для медленно охлажденных образцов. Измерения знака термо-э.д.с. показали, что после термообработки в вакууме все материалы сохранили дырочную проводимость.

Электропроводность измерялась двух- и четырехэлектродным (компенсационным) методами. Температурная зависимость электропроводности материалов, приведена на рис. 60. Рис. 61 отражает влияние термообработки в вакууме на величины σ_{25} (при 25°C) и энергию активации электропроводности ΔE , рассчитанную по измерениям σ в примерном диапазоне от 300 до 500°K .

Термообработка в вакууме при $700-900^\circ\text{C}$ приводит к термической диссоциации материала (табл. 13): структура шпинели переходит в структуру креднерита с меньшим содержанием активного кислорода. Было установле-

Таблица 13

Кристаллическая структура медно-марганцевых полупроводников после термообработки в вакууме

Номер состава	Величина атомного отношения Cu/Mn	Режим термообработки ¹⁾	Состав кристаллических фаз по данным рентгеноструктурного анализа ²⁾
5	1,33	Воздух, 840 °С — 20 мин, медленное охлаждение Вакуум, 700 °С Вакуум, 800 °С Вакуум, 860 °С Вакуум, 920 °С	Хорошо сформированная структура крестнерита $\text{Cu}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ Структура крестнерита ³⁾ Структура крестнерита ³⁾ Структура крестнерита Структуры крестнерита и Mn_2O_3
11	0,5	Воздух, 840 °С — 20 мин, медленное охлаждение Вакуум, 700 °С Вакуум, 830 °С	Структуры кубической шпинели CuMn_2O_4 , крестнерита и примесь Mn_2O_3 Структуры крестнерита и Mn_2O_3 ³⁾ Структуры крестнерита и Mn_2O_3
15	0,25	Воздух, 840 °С — 20 мин, медленное охлаждение Вакуум, 700 °С Вакуум, 820 °С Вакуум, 920 °С	Структуры Mn_2O_3 и кубической шпинели CuMn_2O_4 Структуры Mn_2O_3 и деформированного крестнерита ³⁾ Структуры Mn_2O_3 и деформированного крестнерита Структуры Mn_2O_3 и деформированного крестнерита

¹⁾ Время прогрева в вакууме при каждой из указанных температур — 3 ч, охлаждение образцов — закалкой.

²⁾ Кристаллические фазы перечисляются в порядке количественного содержания их в материале.

³⁾ Рентгенографически установлено для поверхности образцов.

но, что ниже 600 °С эта реакция не протекает даже в вакууме ($\sim 10^{-4}$ мм рт. ст.), не говоря уже о воздушной среде. Процесс диссоциации начинается с поверхностных слоев образцов.

Прогрев в вакууме при 600 °С приводит к аномальному для оксидного дырочного полупроводника увеличению электропроводности (рис. 60 и 61). Детальнее это явление,

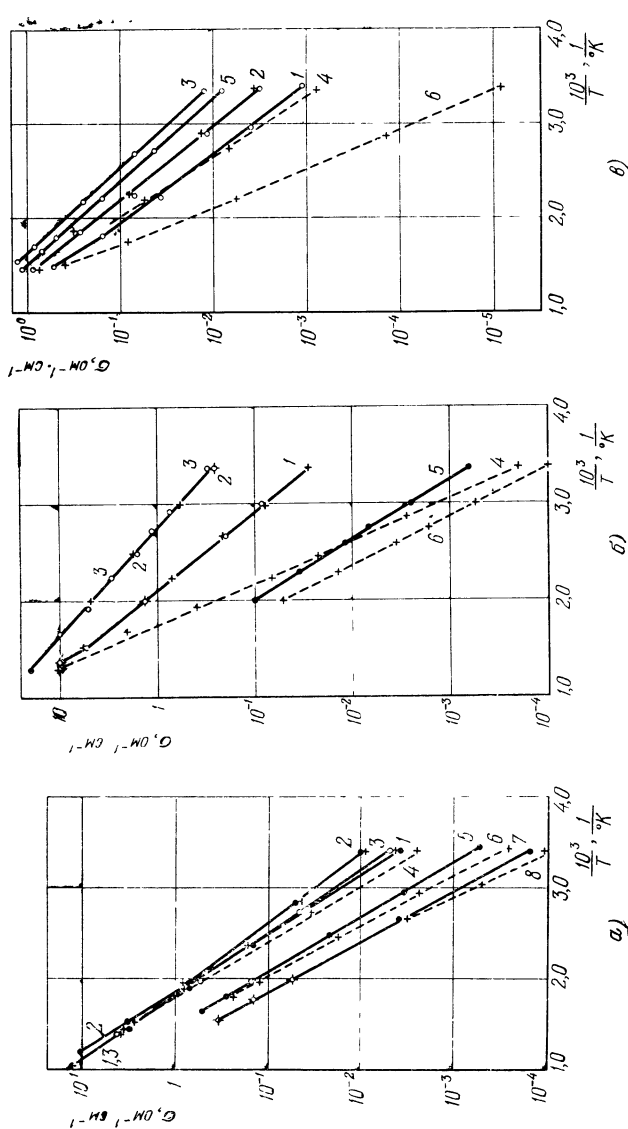


Рис. 60. Температурные зависимости электропроводностей составов 5 (см. табл. 9) (а), 11 (б) и 15 (в) после термообработки в вакууме при различных температурах.

1 — после прокатки на воздухе при 840 °С; после прогрева в вакууме: 2 — при 600 °С; 3, 4 — при 700 °С; 5, 6 — при 800 °С для состава 5, при 830 °С для состава 11 и при 820 °С для состава 15; 7, 8 — при 860 °С. Точки — четырехэлектродные измерения, кресты — двухэлектродные измерения.

связанное с изменениями структуры материала, а также с изменением соотношения металл-кислород в межкристаллических прослойках, обсуждается в § 5.2 и 5.3.

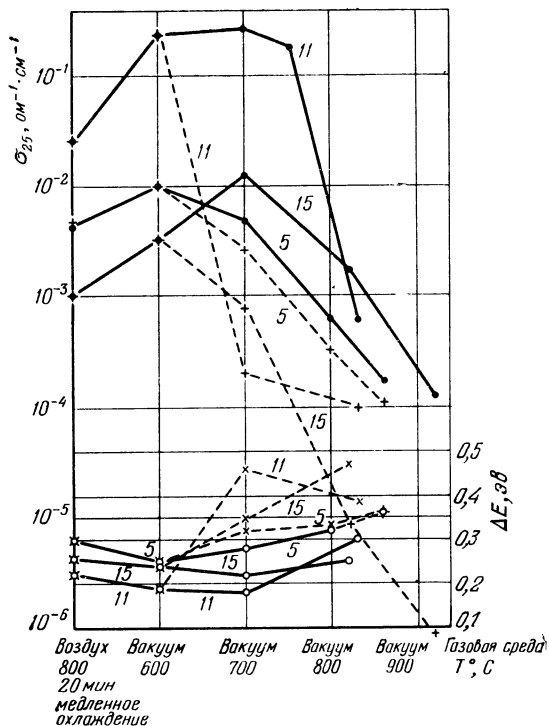


Рис. 61. Влияние термообработки при различных температурах в вакууме на величины электропроводности (при 25 °C) и энергии активации ΔE для составов (см. табл. 9) 5, 11 и 15 (диаграмма).

Кружки — четырехэлектродные измерения; кресты — двухэлектродные измерения.

Существенно подчеркнуть, что результаты измерений электропроводности после такой термообработки как двухэлектродным (σ_2), так и четырехэлектродным (σ_4) методами практически совпадают.

Повышение температуры прогрева в вакууме до 700 °C, как правило, приводит к резкому различию σ_2 и σ_4 . Эти результаты свидетельствуют о различии свойств поверх-

ностных и глубинных слоев образцов из-за термической диссоциации материала, связанной с потерей кислорода, которая начинается, как уже указывалось, с поверхности образцов. Такая термообработка вызывает значительное увеличение ΔE и уменьшение электропроводности. В § 4.4

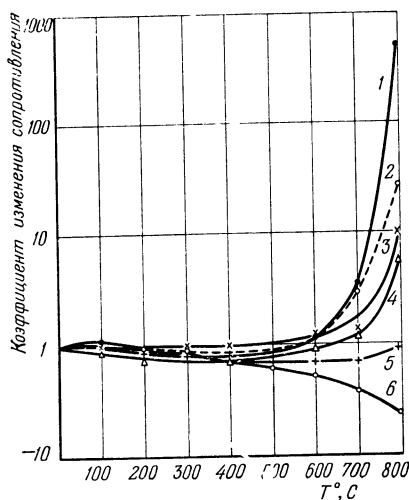


Рис. 62. Влияние прогрева при различных температурах в вакууме порядка 10^{-4} мм рт. ст. на величину сопротивления образцов медно-кобальто-марганцевых оксидных полупроводников.

Составы материалов (Cu : Co : Mn) в ат. %; 1— 36 : 14 : 50, 2— 30 : 30 : 40; 3— 30 : 22 : 48; 4— 20 : 40 : 40; 5— 7 : 45 : 48; 6— 3 : 40 : 57.

указывалось, что электропроводность крелнерита $\text{Cu}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$, в отличие от шпинели CuMn_2O_4 , по-видимому, в основном зависит от отклонений его состава от стехиометрической формулы. Интенсивность процесса возрастает с увеличением температуры прогрева. Вследствие этого после термообработки в вакууме при 800—900 °C сильно уменьшается не только σ_2 , но и σ_4 , а величины σ_2 и σ_4 начинают сближаться друг с другом.

В соответствии с диаграммой равновесия на воздухе кристаллических фаз в системе $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ (рис. 23) составы с $x < 1,5$ со структурой шпинели должны диссоциировать и переходить в твердые растворы типа MeO только при температурах вы-

ше ~ 1200 °C. Было установлено, что для этих составов даже термообработка в вакууме 10^{-4} мм рт. ст. при 900—1000 °C не приводит к диссоциации шпинели и переходу ее в соединение типа MeO . В результате такой термообработки наблюдается аномальное для оксидного дырочного полупроводника увеличение электропроводности (так же как и для медно-марганцевых материалов после прогрева их в вакууме при 600 °C) [45]. Например, для кобальто-марганцевых составов 9 ($x \approx 0,39$)

и 11 ($x \approx 0,33$) (табл. 9) величины σ_{20} (при 20 °С) составляли соответственно $1,6 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. После прогрева в вакууме образцов состава 9 при 900 °С — 1 ч и состава 11 при 1000° С — 1 ч величины σ_{20} соответственно увеличились до $4,4 \cdot 10^{-4}$ и $31 \cdot 10^{-5}$ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Измерения двух- и четырехэлектродным методами давали практически идентичные результаты. Знак термо-э.д.с. до и после термообработки в вакууме соответствовал дырочной электропроводности.

Характер влияния термообработки в вакууме на электропроводность медно-кобальто-марганцевых полупроводников зависит от их катионного состава (рис. 62). Время прогрева при каждой температуре, указанной на рис. 62, 1 ч. На рис. 62 отложены усредненные значения коэффициента изменения сопротивления, определявшиеся по измерениям 5—10 образцов каждого состава. Этот коэффициент равен $\frac{R'_{20}}{R_{20}}$, где R_{20} и R'_{20} — величины сопротивления до и после термообработки.

Исследовались составы с постепенно уменьшающимся содержанием меди, увеличивающимся содержанием кобальта и примерно постоянным количеством марганца (рис. 62). На концентрационном треугольнике они занимают различные положения от медно-марганцевой до кобальто-марганцевой стороны. Сопротивления измерялись двухэлектродным методом.

Из рис. 62 следует, что при температурах примерно до 600 °С термообработка в вакууме приводит к уменьшению величин сопротивления образцов, так же как и для двух ранее рассмотренных групп материалов. При более высоких температурах такая термообработка вызывает значительное увеличение сопротивления образцов составов, близких к медно-марганцевой стороне (кривая 1, рис. 62) и занимающих центральную часть концентрационного треугольника (кривые 2—4), в то время как для составов, близких к кобальто-марганцевой стороне (кривые 5 и 6), сопротивление уменьшается. Таким образом, по характеру влияния термообработки в вакууме на электропроводность медно-кобальто-марганцевых полупроводников, они в зависимости от состава приближаются к медно-марганцевым или кобальто-марганцевым материалам,

§ 5.2. Зависимость электропроводности «марганцевых» полупроводников от изменений кристаллической структуры

Из диаграмм фазового равновесия на воздухе систем $\text{Me}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Co}$ или Ni), рассмотренных в гл. III, следует, что на определенных участках этих систем (для x , находящихся в примерных пределах $0 \leq x \leq 1,2$ в системе окислов Cu и Mn , $0,5 \lesssim x \lesssim 1,6$ в системе окислов Co и Mn и $0 \leq x \leq 1$ для окислов Ni и Mn) возможен распад однофазного твердого раствора со структурой шпинели, образующегося в процессе термического синтеза, в результате медленного охлаждения образцов после обжига или прогрева их при определенных температурах. Можно полагать, что подобные процессы могут иметь место и в более сложных по составу тройных «марганцевых» системах окислов.

Изменения кристаллической структуры медно-марганцевых полупроводников и их влияние на электропроводность были изучены нами в работах [45, 214]. В материалах содержащих в качестве основной кристаллической фазы креднерит (составы 4—7, табл. 9), при различных режимах охлаждения после отжига на воздухе при температурах около 800°C не возникают изменения микроструктуры, которые могли бы существенно отразиться на электропроводности. На участке системы от состава 8 до состава 17 (табл. 9) микроструктура материалов зависит от режима термообработки и в первую очередь от скорости охлаждения образцов после отжига при повышенных температурах. При этом соответственно меняются величины электропроводности.

Кратко существо структурных изменений, наблюдавшихся в системе окислов меди и марганца, состоит в следующем. В § 4.1.1 было показано, что на указанном выше участке этой системы (составы 8—17) при использованных режимах обжига в материалах образуются взаимные твердые растворы ограниченной концентрации между шпинелями CuMn_2O_4 и Mn_3O_4 , а также примеси других кристаллических фаз (креднерит, CuO , Mn_3O_4). В результате закалки образцов после отжига при температурах $\sim 800^\circ\text{C}$ твердые растворы не распадаются и электропроводность материала остается высокой. При медленном

охлаждении происходит распад твердых растворов. На участках со структурой хорошо проводящей кубической шпинели CuMn_2O_4 появляется вторая кристаллическая

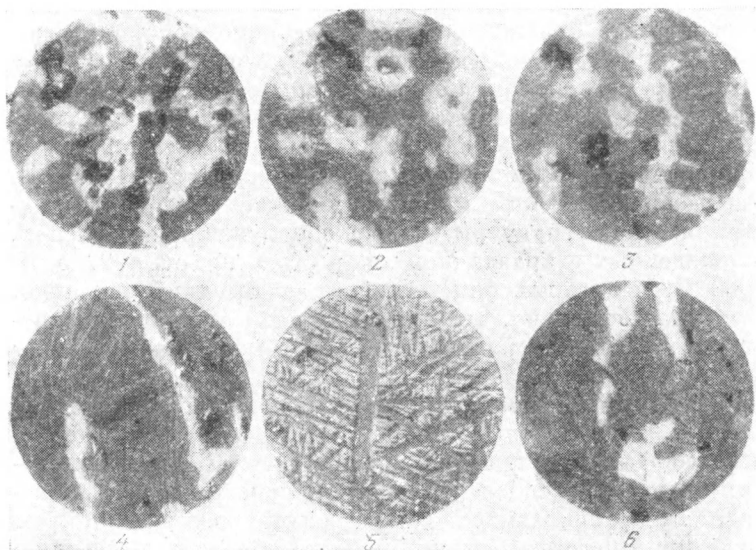


Рис. 63. Микрофотографии структур медно-марганцевых материалов, охлажденных с различной скоростью после отжига на воздухе при 800°C в течение 15 мин ($950\times$).

На всех снимках черные включения — поры. 1 — состав 10 (см. табл. 9) закален; две фазы: основная темно-серая фаза кубической шпинели с большим количеством светлых включений креднерита; 2 — состав 10 медленно охлажден (со скоростью $\sim 200^\circ\text{C}/\text{час}$); три фазы: основная темно-серая фаза кубической шпинели покрыта «сеткой» темных полос твердого раствора CuMn_2O_4 в Mn_2O_3 , светлые включения — креднерит; 3 — состав 10 — медленно охлажден после отжига при 800°C ; вторично отожжен при 800°C в течение 15 мин и закален; аналогичен шлифу 1; 4 — состав 15 закален; три фазы: темно-серое поле CuMn_2O_4 покрыто наподобие сетки тонкими полосами твердого раствора CuMn_2O_4 в Mn_2O_3 , светлые включения креднерита; 5 — состав 15 медленно охлажден; две фазы: темно-серые полосы твердого раствора CuMn_2O_4 в Mn_2O_3 , образующие подобие сетки, отдельные включения CuMn_2O_4 в виде островков между полосами; 6 — состав 15 медленно охлажден после отжига при 800°C , вторично отожжен при 800°C в течение 15 мин и закален; аналогичен шлифу 4.

фаза — твердый раствор CuMn_2O_4 в Mn_2O_3 со структурой тетрагонально искаженной шпинели и худшей электропроводностью. Эта фаза разделяет области со структурой CuMn_2O_4 на отдельные изолированные участки.

Электропроводность материала при этом значительно уменьшается (в десятки раз), а энергия активации несколько возрастает.

Изменения кристаллической структуры медно-марганцевых полупроводников различного состава, возникающие в результате охлаждения их с различной скоростью от 800 °С, наглядно иллюстрируются photographиями микроструктур материалов, приведенными на рис. 63. Микроскопическое исследование проводилось в комплексе с рентгеновским фазовым анализом образцов и измерениями температурных зависимостей электропроводности [45, 214]. Рентгенографическим методом похожие изменения кристаллической структуры удалось обнаружить на образцах, охлажденных с различной скоростью не от 800, а от 1050 °С, в которых они были выражены наиболее ярко. Было подтверждено, что при медленном охлаждении происходит распад твердых растворов, а при закалке имеет место обратный процесс.

Из рис. 63 и измерений электрических характеристик следует, что изменения кристаллической структуры медно-марганцевых полупроводников и вызванные ими изменения электропроводности полностью обратимы. Они не зависят от наличия кислорода в газовой среде и возникают даже при повторной термообработке образцов в вакууме. Результаты соответствующих измерений представлены в виде диаграммы на рис. 64. За исходные значения приняты величины σ_{20} и ΔE , измеренные после термообработки образцов в вакууме порядка 10^{-4} мм рт. ст. при 600 °С — 30 мин с последующей закалкой их в вакууме же до комнатной температуры.

Медленное охлаждение в вакууме неодинаково влияет на материалы различного состава (рис. 64). Такое же явление наблюдалось и при различной скорости охлаждения полупроводников на воздухе [45, 214]. Электропроводность материалов со структурой крденерита (состав 6 — Cu : Mn = 1 : 1) уменьшается, а ΔE возрастает при увеличении времени прогрева материала в вакууме независимо от того, подвергаются ли образцы циклу нагрева или охлаждения. По-видимому, продолжительность термообработки влияет на степень отклонений материала от стехиометрического состава и вследствие этого — на электропроводность.

Поведение составов 10, 12 и 15 (табл. 9) резко отличается от поведения состава 6. Параметры этих материалов периодически меняются при последовательно следующих друг за другом циклах медленного нагрева и охлаждения их в вакууме. Медленное охлаждение образцов в вакууме, так же как и на воздухе, приводит к увеличению ΔE и уменьшению σ .

Таким образом, распад однофазной шпинели на две фазы — кубическую и тетрагонально искаженную шпинель, по-видимому, не связан с выделением или поглощением кислорода. Иначе трудно понять результаты опытов по влиянию на электропроводность периодических циклов нагрева и охлаждения ряда медно-марганцевых составов в вакууме. Структурные изменения, вызванные термической диссоциацией материала в вакууме при температурах выше 700°C (переход шпинели в структуру крестерита, § 5.1), приводят к значительно более резким изменениям электропроводности.

Для системы окислов кобальта и марганца структурные изменения, возникающие при различной скорости охлаждения образцов после отжига, были детально изучены В. Н. Новиковым [237]. Им было показано, что при медленном охлаждении ряда составов ($0,5 \lesssim x \lesssim 1,6$) тоже происходит распад однородного твердого раствора со структурой шпинели на две фазы — кубическую и тетрагональную шпинели. Обнаружено также, что медленное охлаждение увеличивает степень тетрагональных искажений, что, возможно, связано с изменением коэффициента

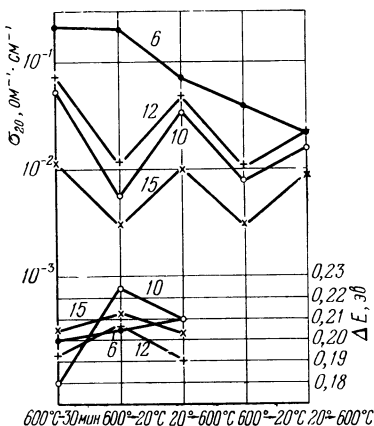


Рис. 64. Влияние медленного охлаждения и нагрева в вакууме на величины электропроводностей σ_{20} (при 20°C) и энергии активации ΔE медно-марганцевых полупроводников (диаграмма).

В области при 600°C — (30 мин) — закалка; в области 600°C — 20°C медленное охлаждение; в области 20°C — 600°C медленный нагрев; в области 600°C — 20°C медленное охлаждение и в области 20°C — 600°C медленный нагрев. Составы 6, 10, 12 и 15 (номера составов в соответствии с табл. 9).

обратности шпинели. Распад твердого раствора приводит к значительному уменьшению (на 1—2 порядка) электропроводности материалов. Подобные процессы должны наблюдаться и в более сложных по составу тройных системах окислов марганца, кобальта, никеля и меди.

§ 5.3. Поверхностное окисление зерен и его роль в электропроводности «марганцевых» полупроводников

В § 5.1 отмечалось, что термообработка в вакууме при 600 °С приводит к аномальному увеличению электропроводности «марганцевых» полупроводников с дырочной проводимостью. Ряд экспериментов, проведенных с целью

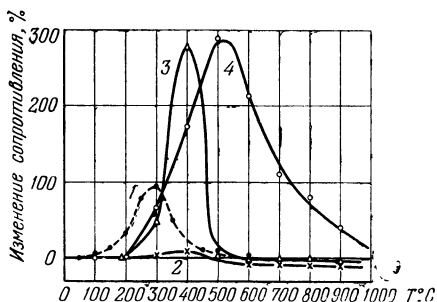


Рис. 65. Влияние прогрева при различных температурах в воздухе на величину сопротивления образцов медно-марганцевых (состав 15 — кривая 1) и кобальто-марганцевых полупроводников.

Составы: 4а — кривая 2, 5 — 3 и 9 — 4.

выяснения возможных причин такого поведения, рассмотрен в работах [45, 214, 239]. Методика исследования в общих чертах состояла в следующем. Выяснилось влияние термообработки на воздухе при различных температурах на величины электропроводностей материалов и определялись температуры, прогрев при которых наиболее сильно изменяет величины σ . Далее изучалась динамика изме-

нения электропроводности во времени в результате термообработки образцов при выявленных температурах и проверялась обратимость этого процесса. Затем исследовалась роль кислорода в наблюдаемых явлениях путем проведения соответствующей термообработки в восстановительной и нейтральной газовых средах, а также в вакууме. Количество выделенного или поглощенного кислорода в ряде случаев определялось адсорбционными методами. Возможные изменения микроструктуры материала и структуры кристаллической решетки контролировались микроскопическим и рентгенографическим исследованиями.

Характер влияния прогрева при различных температурах в воздухе на величину сопротивления (при 20 °С) образцов медно-марганцевых и кобальто-марганцевых полупроводников нескольких составов, взятых в качестве примера, иллюстрируется рис. 65 и для медно-кобальто-марганцевых материалов — рис. 66. Измерения производились двухэлектродным методом, так как контрольные опыты показали, что он дает идентичные результаты с четырехэлектродными измерениями. Время прогрева при каждой из температур, указанных на рис. 65 и 66, составляло 20 ч. За исходные значения взяты величины сопротивлений образцов при 20 °С после вжигания в них серебряных контактов (воздух, 800 °С—15 мин, охлаждение закалкой на воздухе до комнатной температуры).

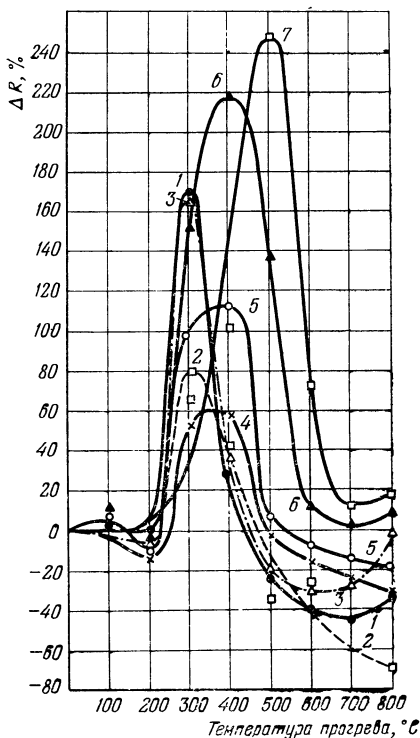


Рис. 66. Влияние прогрева при различных температурах в воздухе на величину сопротивления образцов медно-кобальто-марганцевых полупроводников.

Составы материалов (Cu : Co : Mn) в ат. %:
 1 — 36 : 14 : 50; 2 — 30 : 22 : 48; 3 — 30 : 30 : 40; 4 — 20 : 40 : 40; 5 — 12 : 48 : 40; 6 — 7 : 45 : 48; 7 — 3 : 40 : 57.

Как правило, для каждого материала имеется оптимальная температура, прогрев при которой приводит к наибольшему увеличению сопротивления. Для медно-марганцевых материалов она находится в примерных пределах от 300 до 400 °С, для кобальто-марганцевых — от 400 до 500 °С и для медно-кобальто-марганцевых смещается от 300 к 500 °С по мере перехода от медно-марганцевых к

кобальто-марганцевым материалам. Аналогичный характер имеют соответствующие кривые и для никель-марганцевых полупроводников. Выделяются составы 4 и 4а ($MnCo_2O_4$) в системе окислов кобальта и марганца, электропроводность которых под воздействием термообработки меняется очень мало.

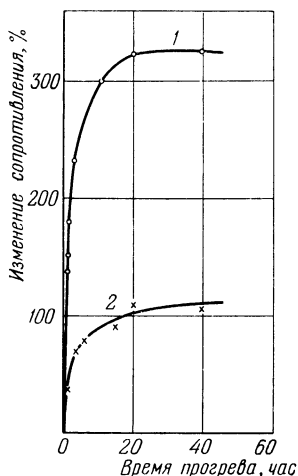


Рис. 67. Влияние прогрева в воздухе при оптимальной температуре на величину сопротивления образцов.

1 — медно-марганцевый состав 6 (табл. 9), прогрев при 400 °С;
2 — кобальто-марганцевый состав 11, прогрев при 500 °С.

250—400 °С и при 800 °С полностью обратимо (рис. 68). Судя по данным рис. 68, а, процесс увеличения σ_{20} под воздействием термообработки при 800 °С протекает весьма интенсивно и практически завершается за 10 мин. Качественно такие же результаты были получены и на медно-кобальто-марганцевых полупроводниках.

На рис. 69 и 70 в виде диаграмм приведены результаты двух серий опытов, выявляющих роль кислорода в процессе уменьшения электропроводности медно-марганцевых полупроводников при термообработке в окислительной газовой среде. Рис. 69 наглядно подтверждает полную обратимость процесса. В каждой из серий опытов образцы последовательно подвергались всем видам термообработок,

Динамика процесса увеличения сопротивления в результате прогрева образцов при оптимальной температуре иллюстрируется рис. 67 для двух составов, взятых в качестве примера. Как правило, соответствующие кривые при увеличении времени прогрева стремятся к определенному пределу. При проведении опыта образцы после определенной выдержки в печи охлаждались закалкой до комнатной температуры. После измерений сопротивления при $20 \pm 0,2$ °С они снова помещались в печь, нагретую до той же температуры.

Изменение величины электропроводности материалов в результате периодического прогрева их на воздухе при

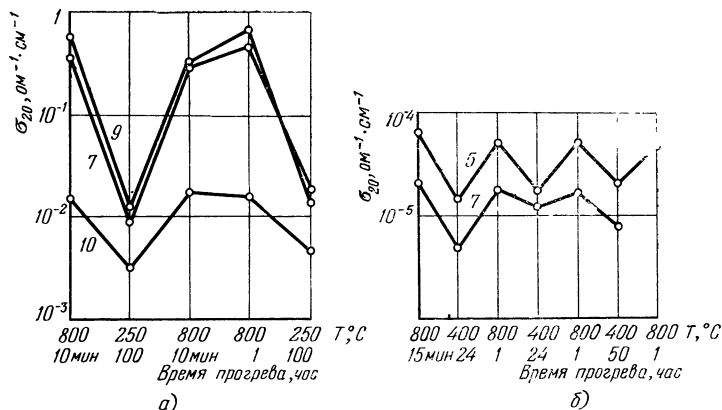


Рис. 68. Влияние периодического прогрева при различных температурах в воздухе на величину электропроводности σ_{20} полупроводников при 20°C (диаграмма).

а — медно-марганцевые (составы 7, 9 и 10); б — кобальто-марганцевые (составы 5 и 7) полупроводники.

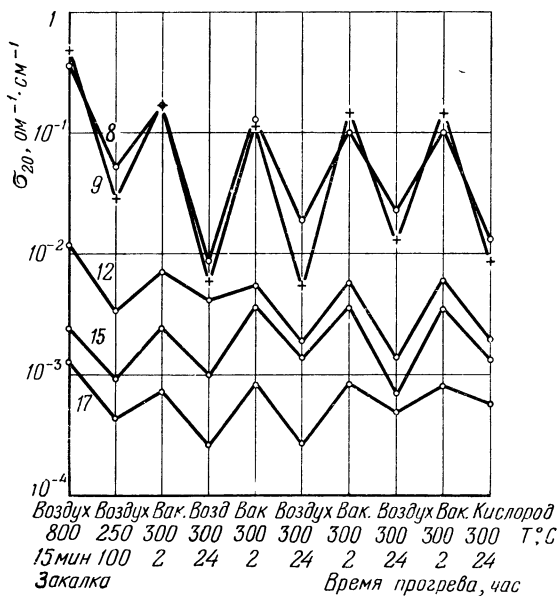


Рис. 69. Влияние прогрева в воздухе или кислороде и в вакууме при $250\text{--}300^{\circ}\text{C}$ на электропроводность медно-марганцевых полупроводников при 20°C (диаграмма).

Составы 8, 9, 12, 15 и 17 (табл. 9).

которые указаны на рис. 69 и 70. Знак термо-э.д.с. неизменно свидетельствовал о дырочной электропроводности всех материалов. Прогревы в водороде и азоте слабо

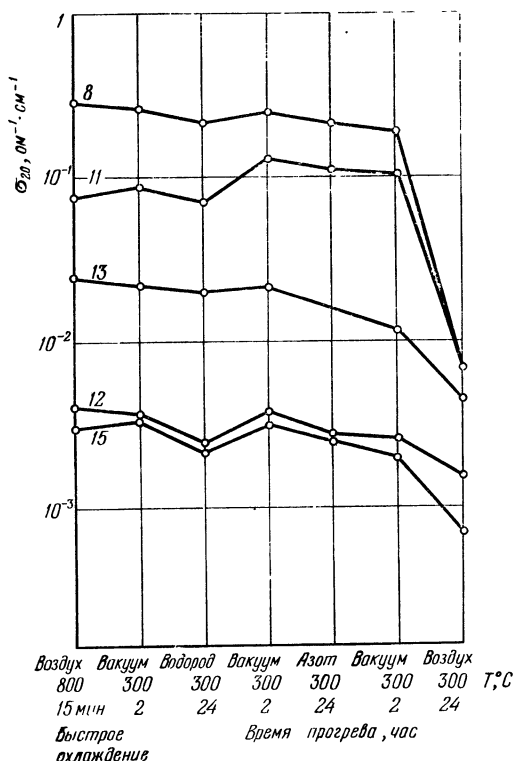


Рис. 70. Влияние прогрева в различных газовых средах и в вакууме на электропроводность медно-марганцевых полупроводников при 20 °C (диаграмма).

Составы 8, 11, 12, 13 и 15 (табл. 9).

влияют на величину электропроводности (рис. 70). Отчетливо видно более резкое воздействие на проводимость термообработки на воздухе. Следует отметить, что термообработка в вакууме приводит к значительному уменьшению электропроводности лишь в том случае, если образцы предварительно окислялись на воздухе или кислороде при 250—300 °C.

Близкие явления по характеру влияния термообработки в различных газовых средах и в вакууме на электропроводность имеют место и в кобальто-марганцевых оксидных полупроводниках [45]. Рис. 71 характеризует влияние прогрева в чистом кислороде на величину электропроводности материалов различного состава в системе окислов

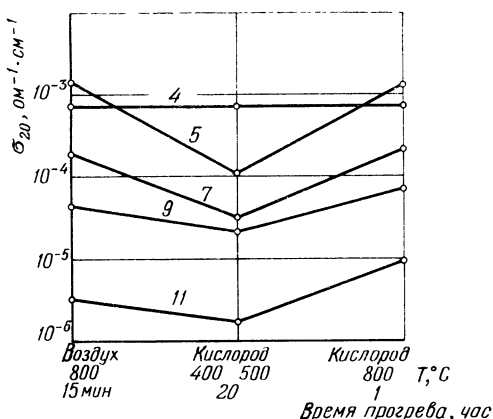


Рис. 71. Влияние термообработки в кислороде на величину электропроводности кобальто-марганцевых полупроводников при 20 °С (диаграмма).

Составы 4, 5, 7, 9 и 11 (табл. 9).

кобальта и марганца. Термообработка в кислороде при 400—500 °С, так же как и прогрев при этих температурах на воздухе [45], приводит к уменьшению электропроводности, но в более сильной степени. Прогрев при 800 °С снова повышает величины σ .

Роль кислорода в уменьшении электропроводности кобальто-марганцевых полупроводников в результате повторной термообработки наглядно иллюстрируется рис. 72. Прогрев составов 5 и 7 во всех случаях производился при 400 °С, а составов 9 и 11 — при 500 °С, так как при этих температурах термообработка в окислительной газовой среде оказывает наиболее сильное влияние на электропроводность. Так же как и для медно-марганцевых материалов, знак коэффициента термо-э.д.с. неизменно свидетельствовал о дырочном характере электропроводности.

Таким образом, термообработка «марганцевых» полупроводников в окислительной газовой среде при 200—500 °С приводит к уменьшению электропроводности примерно в пределах одного порядка величин. Последующий прогрев образцов в вакууме при тех же или более высоких (для кобальто-марганцевых материалов) температурах (до 600—700 °С) увеличивает электропроводность практически до первоначальных значений, возможно, в связи с выделением поглощенного кислорода. Этот же эффект может быть достигнут прогревом материалов в окислительной или нейтральной газовой атмосфере, но при высоких температурах (порядка 800 °С). Не исключено, однако, что изменение электропроводности вследствие повторной термообработки материалов в различных газовых средах может хотя бы частично зависеть от изменений их кристаллической структуры, например, таких, которые рассматривались в § 5.2.

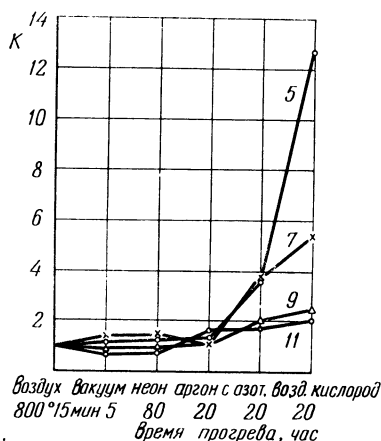


Рис. 72. Влияние термообработки при 400 °С (составы 5 и 7, табл. 9) и 500 °С (составы 9 и 11) в вакууме и различных газовых средах на величину сопротивления образцов кобальто-марганцевых полупроводников (диаграмма).

$K = R'/R$, где R — величина сопротивления образца до термообработки и R' — после термообработки.

Как известно, газ обычно проникает в поликристаллический материал по плоскостям спайности отдельных кристаллитов, взаимодействуя в первую очередь с поверхностными слоями последних. Только на дальнейших стадиях процесса, например, при более высоких температурах, может возникнуть самодиффузия катионов к поверхности кристаллитов или диффузия газа вглубь вещества, приводящие к объемному поглощению атомов газа (абсорбции), а также выделение последних из решетки, особенно если термообработка производится в вакууме. Подобное объемное поглощение или потеря кислорода, как указывалось

в § 5.1, по-видимому, наблюдается в медно-марганцевых полупроводниках выше 700—750 °С и приводит к резким изменениям электропроводности.

В работах [45, 214] нами было предположено, что уменьшение электропроводности «марганцевых» полупроводников в результате их дополнительного окисления при 200—500 °С обусловлено взаимодействием кислорода только с границами раздела отдельных кристаллитов. Это предположение основывалось на феноменологическом сходстве характера зависимостей величин изменения сопротивления образцов от температуры или времени прогрева их в воздухе (рис. 65—67) соответственно с изобарами и кинетическими изотермами процесса активированной химической адсорбции, если связывать уменьшение электропроводности материала с поверхностным окислением кристаллитов. Влияние химической адсорбции на электропроводность полупроводников последние 20 лет обстоятельно изучалось рядом советских и зарубежных исследователей [240], среди которых в первую очередь следует назвать С. З. Рогинского (см., например, [241]), Ф. Ф. Волькенштейна [242], В. Ф. Киселева [243] и Хауффе [244].

Данные рассмотренных экспериментов позволили предположить [45, 214], что в «марганцевых» полупроводниках явления, происходящие на поверхности кристаллитов, не ограничиваются только химической активированной адсорбцией. Она скорее всего представляет собой начальную стадию процесса. В последующем окисление материала захватывает и более глубокие слои вещества, причем увеличение толщины продуктов реакции, образующихся на каждом кристаллите, должно замедлять дальнейшее течение процесса.

Адсорбция, поверхностное окисление зерен и абсорбция кислорода, по-видимому, имеют место во многих поликристаллических окислах. Бивен, Шелтон и Андерсон [245], исследуя ряд простых окислов и шпинелей, пришли к заключению, что при высоких температурах (больше половины температуры плавления) в этих материалах наблюдается поглощение и выделение газа из решетки вещества (возникновение дефектов в решетке). В интервале от одной трети до половины температуры плавления взаимодействие с газовой средой происходит только по граням

и плоскостям спайности отдельных кристаллитов путем химической адсорбции газа. При более низких температурах эти процессы не развиваются, и, следовательно, изменения, которые раньше произошли в материале, сохраняются при этих температурах. Параллельно с нами Вервей [35] пришел к выводу, что в окисных поликристаллических материалах могут образовываться высокоомные прослойки вследствие выпадения по граням кристаллитов второй фазы или поверхностного окисления кристаллитов. Последнее чаще всего можно ожидать в более сложных окисных соединениях, таких как шпинель, которая может растворить значительные количества Me_2O_3 [35].

Адсорбционные свойства шпинелей MnCo_2O_4 , CoMn_2O_4 , Mn_3O_4 и Co_3O_4 исследовались В. Р. Линде и др. [246, 247]. Было показано, что на указанных соединениях при 100—200 °C наблюдается химическая адсорбция кислорода, которая приводит не к уменьшению, а к небольшому увеличению электропроводности. Авторы пришли к заключению о необратимости этого процесса на кобальто-марганцевых шпинелях. Имеется значительная часть прочно связанного кислорода, не удаляемого продолжительной откачкой при температуре сорбции. Последние данные хорошо согласуются с результатами наших опытов [45] по изучению влияния термообработки в вакууме при различных температурах на электропроводность кобальто-марганцевых полупроводников.

Для проверки предположения о влиянии поверхностного окисления зерен на электропроводность был изучен процесс поглощения кислорода адсорбционным методом параллельно с измерениями σ при температурах сорбции компенсационным четырехэлектродным методом на контрольном образце [224]. Химическим анализом не удалось обнаружить изменения содержания активного кислорода после дополнительного окисления материала.

Исследования производились на медно-марганцевом составе 6 ($\text{Cu} : \text{Mn} = 1 : 1$) и кобальто-марганцевом составе 13 ($\text{Co} : \text{Mn} = 0,333$). Материалы были выбраны так, чтобы термообработка оказывала возможно меньшее влияние на их структуру (§ 5.2), что позволило выделить влияние кислорода в более чистом виде. После вжигания серебряных контактов (840 °C — 30 мин) образцы закаливались до комнатной температуры. Для увеличения коли-

чества поглощенного газа в реактор вводились также балластные образцы, которые не серебрились, но проходили аналогичную термообработку. Перед измерениями хемосорбции образцы тренировались прогревом в вакууме 10^{-4} мм ст. ст. в течение часа при 350 °С (состав 6) и 450 °С (состав 13) с последующей закалкой до комнатной температуры. Состав кристаллических фаз материалов после их обезгаживания в вакууме приведен в табл. 14. Данные рентгеноструктурного и микроскопического ис-

Таблица 14

Кристаллическая структура материалов и количество кислорода, поглощенного при дополнительном окислении образцов

№ п/п	Физико-химическая характеристика материала	Состав 6 (Cu/Mn = 1,0)	Состав 13 (Co/Mn = 0,333)
1	Состав кристаллических фаз до термообработки в кислороде	Куб. шпинель CuMn_2O_4 с примесью CuO	Тв. раствор $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{2,25}\text{O}_4$ со структурой тетрагональной шпинели ($c/a = 1,14$)
2	Состав кристаллических фаз после термообработки в кислороде	Хуже сформиров. куб. шпинель CuMn_2O_4 с примесью CuO	Структура не изменилась
3	Удельная поверхность материала, $\text{м}^2/\text{г}$	0,65	0,16
4	Полная поверхность контрольного образца, м^2	0,99	0,13
5	Полная поверхность контрольного образца с балластом, м^2	11,3	1,8
6	Режим термообработки в кислороде: температура, °С давление в кислороде (при 20° С), мм рт. ст. длительность прогрева, ч	230 483,5 10	450 550 10
7	Объем кислорода, поглощенного контрольным образцом, см^3	0,56	0,43
8	Количество атомов кислорода, поглощенных контрольным образцом	$3 \cdot 10^{19}$	$2 \cdot 10^{19}$
9	Число моноионных слоев для поглощенного кислорода	1,7	9,7

следований хорошо согласовывались друг с другом. Значения электропроводности материалов после обезгаживания в вакууме были приняты за исходные величины.

Величины удельных поверхностей адсорбентов (табл. 14) определялись известным методом Брунауэра —

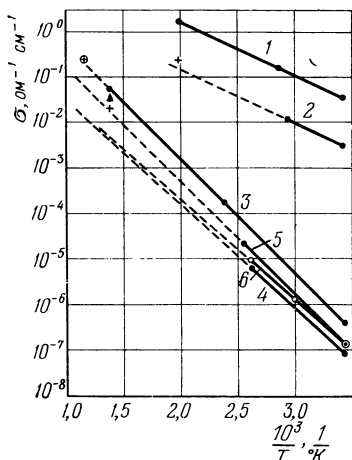


Рис. 73. Температурные зависимости электропроводности составов 6 (кривые 1 и 2) и 13 (кривые 3—6).

1 и 3 — до термообработки в кислороде; 2 и 4 — после 10 ч прогрева в кислороде и охлаждения; 5 — после десорбции кислорода и охлаждения; 6 — после 8 ч прогрева в азоте и охлаждения. + — значения σ для составов 6 и 13, измеренные в конце прогрева в кислороде; \oplus — значения σ , измеренные в конце десорбции кислорода; \blacktriangle — значения σ , измеренные в конце прогрева в азоте.

что процесс охлаждения также значительно влияет на величину электропроводности. Это особенно ярко выражено для состава 13. На этом составе была проведена десорбция кислорода путем прогрева образцов также в кислороде, но при более высокой температуре (620°C). Кислород выделился не полностью (кривая 6, рис. 74), однако электропроводность (кривая 5, рис. 74) вернулась к преж-

Эммета — Теллера по низкотемпературной адсорбции азота (77°K). Изменения давления во время сорбции фиксировались дифференциальным масляным манометром. Температуры термообработки в окислительной газовой среде были выбраны таким образом, чтобы прогрев при этих температурах приводил к значительному уменьшению электропроводности. Режимы термообработки указаны в табл. 14.

До и после каждого цикла термообработки на контрольных образцах измерялись температурные зависимости электропроводности (рис. 73). Исследования сорбции и электропроводности (рис. 74) показали, что параллельно со снижением давления кислорода в системе значительно уменьшается (примерно в 8 и 2,5 раза соответственно для составов 6 и 13) электропроводность. Кроме этого, из рис. 73 следует,

ним значениям (до сорбции кислорода). Термообработка образцов состава 13 при 450 °С в нейтральной газовой среде — азоте — также привела к уменьшению электропроводности, хотя и в два раза меньшему в сравнении с прогревом в кислороде (кривые 7 и 3, рис. 74). Заметного поглощения азота материалом не было обнаружено (кривая 8, рис. 74).

Таким образом, уменьшение электропроводности материалов в результате прогрева при выбранных температурах обусловлено как непосредственным влиянием кислорода, так и воздействием самой термообработки независимо от газовой среды (кислород или азот). Значительное влияние на проводимость оказывает также и процесс охлаждения образцов. Возможно, что на электропроводность состава 6 кроме кислорода повлияли небольшие изменения структуры, так как в результате окисления ухудшилась сформированность кубической шпинели CuMn_2O_4 . Однако для состава 13 микроскопическим и рентгеноструктурным исследованиями, проводившимися после каждого цикла термообработки, не удалось зафиксировать какие-либо изменения его структуры (в том числе и симметрии кристаллической решетки) даже для образцов, прогретых в токе кислорода при 450 °С в течение 120 часов.

Полученные данные согласуются с предположением, что при обследованных температурах химическая

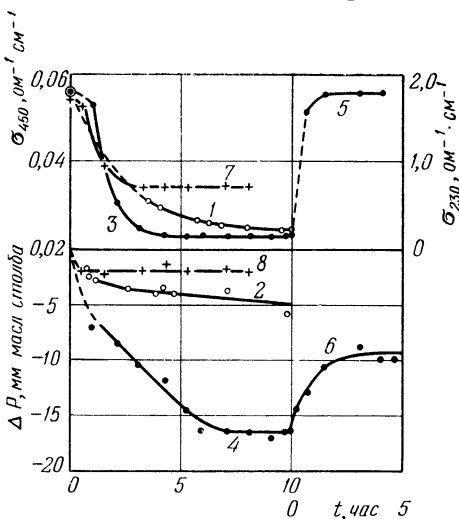


Рис. 74. Кинетические кривые изменения электропроводности материалов и давления в реакторе при прогреве в кислороде (кривые 1—4) или азоте (кривые 7, 8) и при десорбции кислорода (кривые 5, 6).

1 и 2 — для состава 6; кривые 3—8 — для состава 13; для кривой 1 масштаб нанесен справа.

адсорбция кислорода — только начальная стадия процесса. Возможно, что она обуславливает замедленный ход кривой \mathcal{E} (рис. 74) на начальном участке. В последующем же дополнительное окисление может захватить и более глубокие слои кристаллитов. Химическая адсорбция кислорода должна приводить к увеличению электропроводности оксидного дырочного полупроводника, так как кислород, благодаря сильному сродству к электрону, обычно превращается в ион O^{2-} . Это явление действительно наблюдалось, как уже указывалось выше, в работе [246]. Качественная направленность процессов, иллюстрируемых рис. 73 и 74, не соответствует этим представлениям.

В работе [239] сделан вывод, что наблюдающиеся изменения электропроводности в результате дополнительного окисления материалов при 200—500 °C обусловлены в первую очередь взаимодействием кислорода с переходными контактными слоями («мостиками») между отдельными кристаллитами. Данные по расчету числа моноионных слоев кислорода, поглощенного исследуемыми образцами, приведены в табл. 14. Оценка толщины окисленного слоя кристаллита показала, что она составляет $\sim 1/1000$ от его размеров (средний размер — 3—5 $\mu\text{м}$). Из измерений на переменном токе следует, что линейные размеры «мостиков» также составляют $\sim 1/1000$ от размеров кристаллитов, т. е. имеют величину, не превышающую 100 Å. Дополнительное окисление переходных слоев (вследствие осуществления в них реакций типа $2\text{Me}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 3\text{Me}_2\text{O}_3$) может привести к заметному изменению в них соотношения разновалентных катионов металла и вследствие этого к увеличению сопротивления межкристаллических прослоек и уменьшению электропроводности поликристаллического материала. Так как эти прослойки очень тонки, то рентгеноструктурный анализ и микроскопическое исследование не обнаруживают структурных изменений.

Причины, обуславливающие уменьшение электропроводности в результате воздействия самой термообработки при 250—450 °C (кроме окисляющего действия кислорода), а также вследствие замедленного охлаждения образцов составов 6 и 13, остаются, однако неясными. Возможно, что под влиянием этих факторов происходит изменение в определенных пределах коэффициентов структурной и валентной обратности шпинелей.

§ 5.4. Влияние термообработки на электропроводность «безмарганцевых» полупроводников

С целью дополнительной иллюстрации различий в свойствах «марганцевых» полупроводников и материалов, не содержащих марганец, рассмотрим влияние повторных

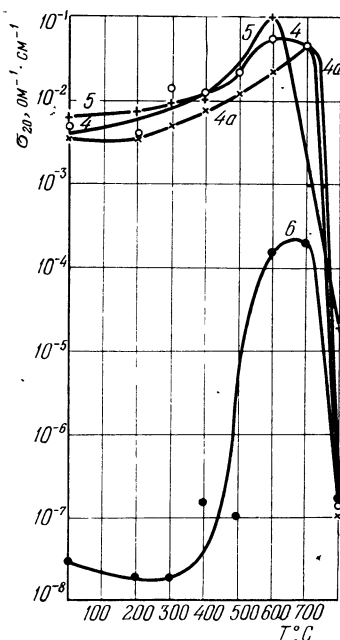


Рис. 75. Влияние прогрева в воздухе при различных температурах на электропроводность кобальто-никелевых полупроводников при 20 °С.

Составы 4, 4а, 5 и 6 (табл. 9). Время прогрева образцов при каждой температуре — 1 ч.

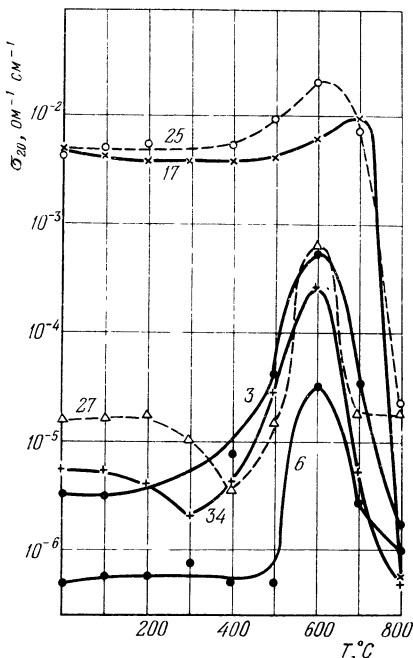


Рис. 76. Влияние прогрева в воздухе при различных температурах на электропроводность медно-кобальто-никелевых полупроводников при 20 °С.

Составы 3, 6, 17, 25, 27 и 34 (табл. 15). Время прогрева образцов при каждой температуре — 10 ч.

термообработок в различных газовых средах и в вакууме на электропроводность последней группы материалов. Наиболее детально изучалось поведение кобальто-никелевых и медно-кобальто-никелевых оксидных полупроводников [201, 212].

Влияние прогрева в воздухе при различных температурах на электропроводность материалов иллюстрируется рис. 75 и 76. Составы медно-кобальто-никелевых полупроводников выбирались из различных областей системы (рис. 33 и табл. 15). Им присвоены условные номера в соответствии с обозначениями, принятыми в работе [212].

Таблица 15

Состав материалов, синтезированных в системе окислов меди, кобальта и никеля

Условный номер состава	Содержание металла, ат, %			Условный номер состава	Содержание металла. ат, %		
	Cu	Co	Ni		Cu	Co	Ni
3	70	10	20	25	20	40	40
6	60	10	30	27	20	20	60
17	30	50	20	34	10	30	60

Составы кобальто-никелевых материалов указаны в табл. 9. Качественно идентичные результаты были получены так же для медно-кобальтовых и медно-никелевых материалов. За начальные значения σ_{20} для кобальто-никелевых материалов на рис. 75, 80 и 83 приняты величины электропроводности непосредственно после обжига, который проводился при 950 °С. Для полупроводников в системе окислов меди, кобальта и никеля на рис. 76 за начальные значения σ_{20} приняты величины электропроводности после вжигания в образцы серебряных электродов (800 °С — 15 мин, закалка).

Термообработка на воздухе при 500 — 700 °С увеличивает, а при 800 °С резко (на несколько порядков) уменьшает электропроводность. Влияние термообработки на величины σ_{20} различно для разных составов, но качественно одинаково для всех изученных материалов. Было показано [201], что для кобальто-никелевых полупроводников влияние вторичной термообработки заметно уменьшается при увеличении содержания окислов никеля. Наиболее сильное воздействие она оказывает на электропроводность составов 4—7 (табл. 9). Изменение сопротивления образцов в зависимости от времени прогрева на

воздухе при 600 °С завершается в основном за 3 ч (рис. 77, 78), а при 800 °С — за 15—45 мин (рис. 79).

Обратимость изменения величины электропроводности материалов в результате периодического прогрева образцов на воздухе при 600 и 800 °С подтверждается данными рис. 80 и 81. Измерения знака термо-э.д.с. после каждого цикла термообработки

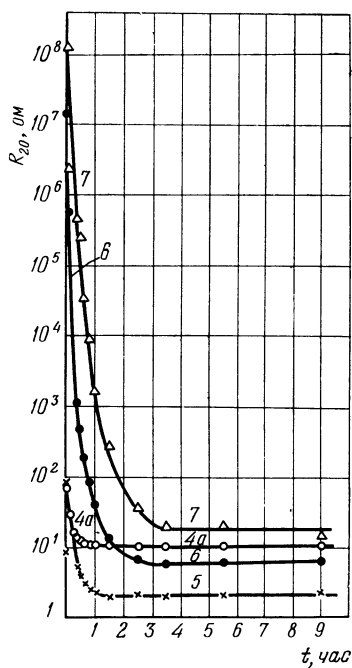


Рис. 77. Влияние прогрева в воздухе при 600 °С на величину сопротивления образцов кобальто-никелевых полупроводников при 20 °С.

Цифры на кривых — номера составов (табл. 9).

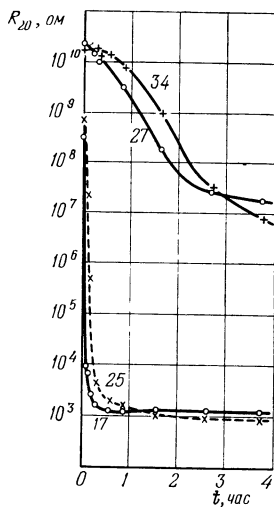


Рис. 78. Влияние прогрева в воздухе при 600 °С на величину сопротивления образцов медно-кобальто-никелевых полупроводников при 20 °С.

Цифры на кривых — номера составов (табл. 15).

указывали на дырочную электропроводность всех материалов. Одновременно с увеличением электропроводности значительно уменьшается величина энергии активации ΔE для σ и наоборот, что следует из результатов измерений кобальто-никелевого состава 6, взятого в качестве примера (рис. 82).

Необходимость присутствия кислорода в газовой среде в период термообработки образцов при температурах порядка 600 °С для значительного увеличения электропроводности материалов отчетливо следует из данных рис. 83

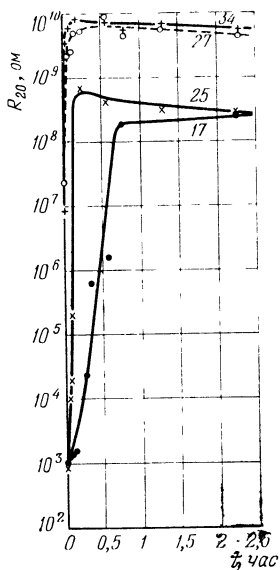


Рис. 79. Влияние прогрева (в часах) в воздухе при 800 °С на величину сопротивления образцов медно-кобальто-никелевых полупроводников при 20 °С.

Цифры на кривых — номера составов (табл. 15).

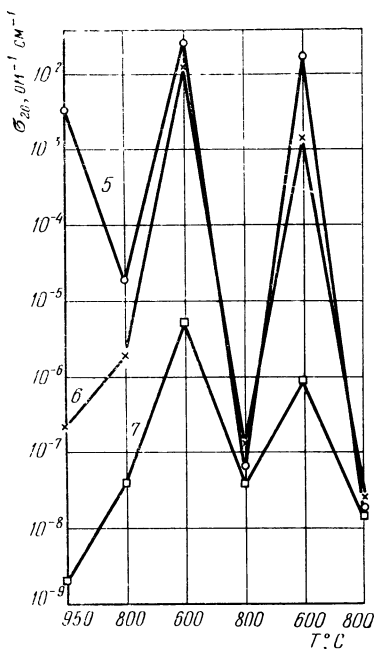


Рис. 80. Влияние повторных прогревов в воздухе при 800 и 600 °С на величину электропроводности кобальто-никелевых полупроводников при 20 °С (диаграмма).

Время прогрева при каждой температуре — 1 ч. Составы 5, 6, 7 (табл. 9).

и 84. В каждой серии экспериментов образцы последовательно подвергались всем видам термообработок, указанных на рисунках. Время прогрева при каждой из температур, приведенных на рис. 83, составляло 1 ч, и на рис. 84 — 3 ч. Охлаждение образцов закалкой. В качестве практически нейтральной среды использовалась смесь газов,

состоящая из 84,7% Ag, 15% N₂ и 0,3% O₂. Качественно одинаковые результаты были получены для медно-кобальтовых и медно-никелевых оксидных полупроводников.

Из рис. 83 и 84 следует, что термообработка при 600 °С в практически нейтральной газовой среде и в вакууме

относительно слабо влияет на электропроводность. Прогрев при 800 °С приводит к значительному уменьшению проводимости. Для некоторых составов существенно парциальное давление кислорода. Например, термообработка в кислороде при 800 °С образцов состава 17 (рис. 84) не привела к уменьшению электропроводности.

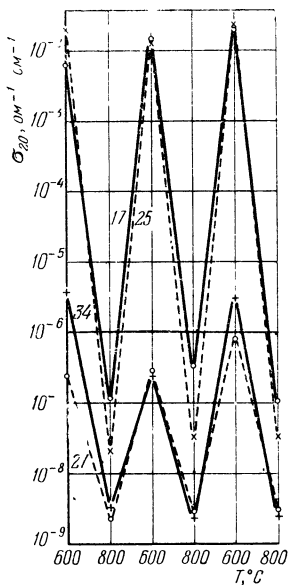


Рис. 81. Влияние повторных прогрева в воздухе при 600 и 800 °С на величину электропроводности медно-кобальто-никелевых полупроводников при 20 °С (диаграмма).

Время прогрева при каждой температуре — 3 ч. Составы 17, 25, 27 и 34 (табл. 15).

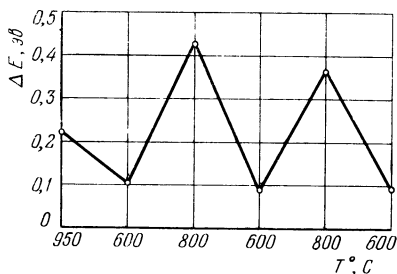


Рис. 82. Влияние повторных прогрева в воздухе при 600 и 800 °С на величину энергии активации для кобальто-никелевого состава 6 (диаграмма).

Время прогрева при каждой температуре — 1 ч.

Электропроводность особенно сильно уменьшается после термообработки образцов в вакууме при 800 °С, что связано с термической диссоциацией материала и большой потерей кислорода.

Изменения содержания активного кислорода в материалах, приводящие к соответствующему изменению

электропроводности после термообработки образцов в различных газовых средах при 600 и 800 °С, иллюстрируются данными табл. 16 для кобальто-никелевых составов 4а и 6. Они показывают, что прогрев при 600 °С в окислительной газовой среде приводит к поглощению кислорода и

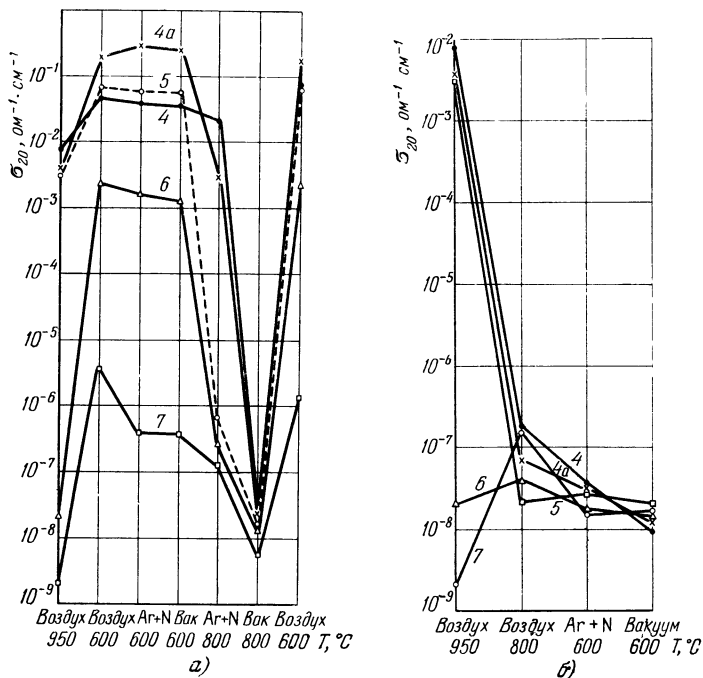


Рис. 83. Влияние повторных прогревов в различных газовых средах и в вакууме при 600 и 800 °С на величину электропроводности кобальто-никелевых полупроводников при 20 °С (диаграммы).

Цифры на кривых — номера составов (табл. 9).

вследствие этого к росту электропроводности. Снова подтверждена важность парциального давления кислорода. Термообработка при 800 °С в кислороде образцов, предварительно прогретых при этой же температуре на воздухе, также привела к дополнительному окислению и росту σ . Во всех опробованных газовых средах термообработка при 800 °С образцов, предварительно прогретых на воздухе при

600° С, неизменно вызывает потерю кислорода и значительное уменьшение электропроводности. Обратимость изменения величин проводимости и содержания активного кислорода в материале в результате повторных прогревах его на воздухе при 600 и 800 °С подтверждается

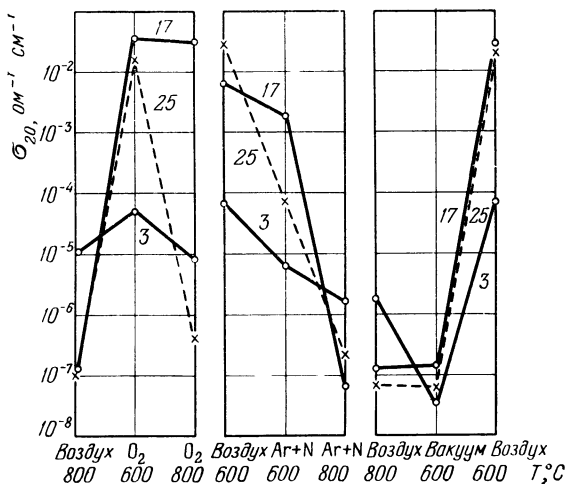


Рис. 84. Влияние повторных прогревов в различных газовых средах и в вакууме при 600 и 800 °С на величину электропроводности медно-кобальто-никелевых полупроводников при 20 °С (диаграмма).

Цифры на кривых — номера составов (табл. 15).

данными рис. 85 для кобальто-никелевого состава 6, взятого в качестве примера. Время выдержки при 600 и 800 °С составляло 1 ч.

В кобальто-никелевых материалах после термообработки на воздухе при 600 °С, независимо от режима их охлаждения, имеется кристаллическая фаза со структурой типа кубической шпинели (табл. 17). Составы, прогретые при 800 °С, имеют в основном кубическую структуру типа NaCl, что также указывает на потерю кислорода. Присутствие в составе 4а, медленно охлажденном от 800 °С, кристаллической фазы со структурой типа кубической шпинели, по-видимому, вызвано заметным окислением материала в процессе охлаждения при температурах порядка 600 °С.

Таблица 16

Величины электропроводностей и содержание активного кислорода в кобальто-никелевых материалах 4а и б после термообработки в различных газовых средах [20]

Номер состава	Начальное состояние			Газовая среда	Температура, $^{\circ}\text{C}$	После термообработки	
	условия предварительной термообработки	σ_{30} , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	содержание активного кислорода, вес. %			$[\sigma_{30}]$, $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	содержание активного кислорода, вес. %
4а	600 $^{\circ}\text{C}$, 3 ч, воздух	4,6·10 ⁻¹ 4,6·10 ⁻¹ 4,6·10 ⁻¹ 4,6·10 ⁻¹	4,0 4,0 4,0 4,0	Кислород Воздух Азот с аргонном Вакуум	800 800 800 800	1,8·10 ⁻¹ 7,6·10 ⁻³ 5,4·10 ⁻⁴ 1,3·10 ⁻⁸	3,8 1,9 1,3 0,0
4а	800 $^{\circ}\text{C}$, 1 ч, воздух	1,6·10 ⁻³ 1,6·10 ⁻³ 1,6·10 ⁻³	0,6 0,6 0,6	Кислород Воздух Кислород	600 600 800	9,0·10 ⁻¹ 3,5·10 ⁻¹ 2,4·10 ⁻²	3,8 3,7 —
6	600 $^{\circ}\text{C}$, 3 ч, воздух	4,0·10 ⁻¹ 4,0·10 ⁻¹ 4,0·10 ⁻¹ 4,0·10 ⁻¹	2,7 2,7 2,7 2,7	Кислород Воздух Азот с аргонном Вакуум	800 800 800 800	2,0·10 ⁻³ 4,0·10 ⁻⁴ 1,0·10 ⁻⁶ 9,0·10 ⁻³	1,2 0,7 ~0 0,0
6	800 $^{\circ}\text{C}$, 1 ч, воздух	1,0·10 ⁻⁶ 1,0·10 ⁻⁶ 1,0·10 ⁻⁶	0,08 0,08 0,08	Кислород Воздух Кислород	600 600 800	8,0·10 ⁻¹ 1,5·10 ⁻¹ 1,9·10 ⁻⁴	2,6 2,6 1,4

Примечание. Во всех газовых средах термообработка производилась в течение 3 ч, с последующим быстрым (за 2—3 мин) охлаждением образцов до комнатной температуры.

В медно-никелевых и медно-кобальто-никелевых материалах термическая диссоциация в результате прогрева образцов в вакууме при 800 °С по данным рентгеноструктурных исследований приводит к переходу CuO в Cu_2O . Это было показано на медно-кобальто-никелевом составе 3, близком к «медному» углу концентрационного треугольника.

Различие в характере влияния термообработки на свойства «марганцевых» полупроводников и материалов, не содержащих марганец, в первую очередь связано с тем, что ряд кристаллических фаз, образующихся во второй группе материалов (например, фаза со структурой шпинели), довольно легко диссоциирует в процессе термообработки на воздухе (не говоря уже о нейтральной газовой среде или вакууме) при сравнительно невысокой температуре (около 800 °С). Вследствие этого значительно уменьшается количество ионов различной валентности одного и того же металла, находящихся в эквивалентных позициях кристаллической решетки, что в свою очередь приводит к уменьшению электропроводности на несколько порядков величин. Окисление материала в результате его термообработки на воздухе или в кислороде при температурах порядка 600 °С приводит к значительному увеличению электропроводности, по-видимому, вследствие перехода части катионов в состояние более высокой валентности. Интенсивность процесса зависит от температуры и времени окисления.

Данные рис. 40 дают основание полагать, что в кобальто-никелевых полупроводниках при воздействии

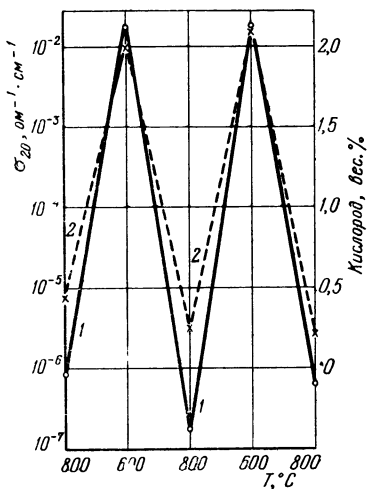


Рис. 85. Влияние повторных прогревов при 600 и 800 °С в воздухе на величину электропроводности при 20 °С и содержание активного кислорода в составе 6 (диаграмма).

1 — электропроводность; 2 — активный кислород.

Т а б л и ц а 17

**Кристаллическая структура кобальто-никелевых составов 4а и 6
после повторной термообработки**

Номер состава	Режим повторной термообработки	Кристаллические фазы, характеризующие составы материала
4а	600 °С — 1 ч, медленное охлаждение	К. шп. Me_3O_4 и твердый раствор MeO
	600 °С — 1 ч, закалка	К. шп. Me_3O_4 и твердый раствор MeO
	800 °С — 1 ч, медленное охлаждение	Твердый раствор MeO и к. шп. Me_3O_4
	800 °С — 1 ч, закалка	Твердый раствор MeO с примесью к. шп. Me_3O_4
6	600 °С — 1 ч, медленное охлаждение	Твердый раствор MeO и к. шп. Me_3O_4
	600 °С — 1 ч, закалка	Твердый раствор MeO и к. шп. Me_3O_4
	800 °С — 1 ч, медленное охлаждение	Твердый раствор MeO
	800 °С — 1 ч, закалка	Твердый раствор MeO

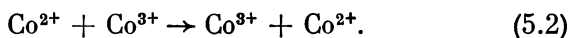
Примечания: 1. Кристаллические фазы перечисляются в порядке уменьшения количественного содержания их в материале. 2. К. шп. — кубическая шпинель. 3. Твердый раствор MeO имеет кубическую структуру типа $NaCl$. 4. $Me = Co_{1-x}Ni_x$. 5. Медленное охлаждение до 200 °С производилось со скоростью 100 °С за 1 ч, а затем в режиме остывания печи; закалка производилась в сухой лед.

повторной термообработки в основном меняется валентность кобальта, а не никеля. При увеличении содержания кобальта количество активного кислорода возрастает. В материалах с 75 и более ат. % никеля активный кислород практически отсутствует. По-видимому, можно считать, что активный кислород количественно характеризует содержание Co^{3+} в твердых растворах $(Co_{1-x}Ni_x)_{1-\delta}O$ или $Co_{3-x}Ni_xO_{4-\gamma}$. Качественно это можно представить в виде формулы



учитывающей возможность образования дефектов как в анионной, так и в катионной подрешетках. В (5.1) для простоты предполагается, что электронейтральность решетки восстанавливается только за счет перехода части ионов кобальта в трехвалентное состояние. Символами $\{\text{Co}\}$ и $\{\text{Ni}\}$ обозначены соответственно вакантные места ионов кобальта и никеля. При достаточно больших β , γ и δ происходит упорядоченное перераспределение катионов по кристаллографическим позициям решетки и переход шпинели в структуру типа каменной соли.

Расчеты, проведенные для состава 6 ($\text{Co} : \text{Ni} = 1 : 1$) после термообработки на воздухе при $800^\circ\text{C} - 1$ ч, показали, что, когда содержание активного кислорода составляет $\sim 0,25$ вес. % (рис. 85), 6,6% всех катионов кобальта может присутствовать в виде Co^{3+} . Термообработка этих же образцов при 600°C привела к увеличению активного кислорода примерно до 2 вес. %. В соответствии с этим можно представить, что 53,8% Co переходит в трехвалентное состояние, что является основной причиной резкого увеличения электропроводности вследствие осуществления процессов электронного обмена, которые символически изображаются реакцией



Электропроводность материалов с большим содержанием кобальта (более 70 ат. %) мало изменяется после термообработки при 600 или 800°C в нормальной атмосфере, так как температура 800°C недостаточна для заметной термической диссоциации этих составов. По данным [200] в системе окислов кобальта и никеля при большом содержании кобальта разложение шпинели и переход ее в структуру типа NaCl происходит на воздухе при температурах около 900°C .

Явления, наблюдающиеся в материалах, содержащих медь (системы $\text{CuO} - \text{CoO} - \text{O}_2$, $\text{CuO} - \text{NiO} - \text{O}_2$ и $\text{CuO} - \text{CoO} - \text{NiO} - \text{O}_2$), отличаются от кобальто-никелевых полупроводников тем, что при изменении содержания кислорода в них изменяется валентность не только кобальта, но и ионов меди. Как уже указывалось, об этом свидетельствует поведение состава 3 в тройной системе окислов кобальта, никеля и меди.

Итак, в «безмарганцевых» материалах, так же как и в «марганцевых» полупроводниках, величина электропроводности связана с наличием в них ионов различной валентности одного и того же металла, находящихся в эквивалентных местах кристаллической решетки. Дополнительное окисление этих материалов (в результате термообработки на воздухе или кислороде при температурах порядка 600 °C) приводит к значительному увеличению содержания в них разновалентных катионов и сильному (на много порядков величин) изменению электропроводности.

«Марганцевые» полупроводники отличаются тем, что количество разновалентных ионов марганца и кобальта в них в первую очередь определяется рецептурой материала и режимом высокотемпературного синтеза. По-видимому, оно мало изменяется после повторных термообработок образцов на воздухе при различных температурах вплоть до 800 °C. Структурные изменения, наблюдающиеся в «марганцевых» материалах примерно при тех же температурах — распад однородных твердых растворов, и возможно, изменение коэффициента обратности шпинелей — не связаны со значительным изменением кислородного баланса вещества. Они оказывают довольно заметное влияние на электропроводность, но оно значительно меньше влияния тех процессов, которые наблюдаются в «безмарганцевых» материалах и связаны с переходом шпинели Me_3O_4 в MeO со структурой типа NaCl . Варьируя режимы термообработки образцов, изготовленных из «марганцевых» полупроводников, можно управлять степенью структурных изменений, развивающихся в этих материалах, и поверхностным окислением кристаллов и, таким образом, регулировать электрические параметры терморезисторов, которые остаются стабильными в интервалах рабочих температур изделий (§ 7.2).

ГЛАВА VI

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ

§ 6.1. Предварительные замечания

Использование экспоненциальной зависимости от температуры концентрации или подвижности носителей заряда в оксидных полупроводниках позволяет разработать терморезисторы с величиной температурного коэффициента сопротивления (при комнатной температуре) порядка нескольких $\%/^{\circ}\text{C}$ при приемлемой величине сопротивления. Значительное увеличение температурной чувствительности ТР, работа которых базируется на таком принципе, вряд ли реально.

В связи с необходимостью создания особо чувствительных датчиков температуры в полупроводниковой технике в последние годы нашли практическое применение такие эффекты, как чувствительность электропроводности некоторых полупроводниковых материалов к структурным фазовым переходам. Особенно большое внимание уделяется разработке так называемых позисторов — терморезисторов с большим положительным температурным коэффициентом сопротивления, максимальная величина которого может превышать $50\%/^{\circ}\text{C}$. В позисторах используется аномальный рост удельного сопротивления при повышении температуры ряда сегнетоэлектрических полупроводниковых материалов на основе титаната бария в области сегнето-параэлектрического фазового перехода. Первые сообщения о возможности создания таких ТР появились в 1955—1956 гг. [248, 249].

Детальный анализ электрических свойств полупроводникового титаната бария и твердых растворов на его основе (часто эти материалы кратко называют полупровод-

никовыми титанатами бария) должен быть предметом специального рассмотрения. Здесь будут обсуждены только основные, наиболее существенные данные по этому вопросу.

Стехиометрический титанат бария BaTiO_3 является диэлектриком с величиной электропроводности при комнатной температуре порядка 10^{-12} — 10^{-13} $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Сегнетоэлектрические свойства этого материала, открытые в

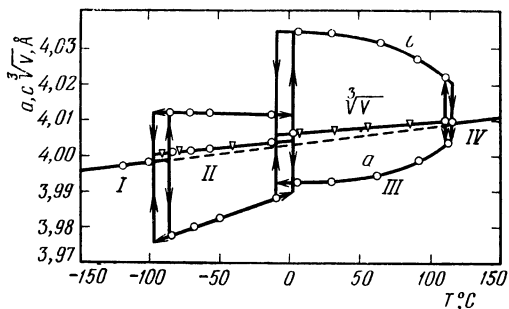


Рис. 86. Изменение параметров элементарной ячейки BaTiO_3 в зависимости от температуры. I — ромбоэдрическая фаза, II — орторомбическая фаза, III — тетрагональная фаза, IV — кубическая фаза.

1945 г. Б. М. Вулом и И. М. Гольдман [250], а также свойства ряда других сегнетоэлектриков, рассматриваются в многочисленных статьях и монографиях (см., например, [251—256]).

Титанат бария имеет кристаллическую структуру, аналогичную структуре минерала «перовскит» (CaTiO_3). В зависимости от температуры BaTiO_3 существует в различных кристаллических модификациях (рис. 86). Выше примерно 120°C BaTiO_3 имеет идеальную кубическую структуру перовскита (рис. 87). Ионы Ba^{2+} располагаются в углах куба, ионы O^{2-} — в центрах граней и ион Ti^{4+} — в центре куба, т. е. в центре правильного октаэдра, образованного ионами кислорода. Размеры иона Ti^{4+} несколько меньше, чем пространство между ионами кислорода в октаэдре, в связи с чем Ti^{4+} имеет некоторую свободу для перемещения внутри октаэдра. В примерном интервале температур 0 — 120°C BaTiO_3 существует в тетрагональной модификации. Ниже 0°C структура BaTiO_3 становится

орторомбической. Вблизи -80°C происходит переход в ромбоэдрическую структуру. Сегнетоэлектрические свойства наблюдаются во всех модификациях кроме кубической.

Изучению электропроводности титаната бария в сравнении с его диэлектрическими свойствами уделялось значительно меньшее внимание. Измерения монокристаллов титаната бария (Буш и др. [257], Брэнвуд и Тредголд [258]), а также керамических образцов BaTiO_3 и твердых растворов в системе $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ и $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ (Пигон [259], Номура и Савада [260], Е. В. Синяков и Б. К. Черный [261]) показали, что в температурной зависимости

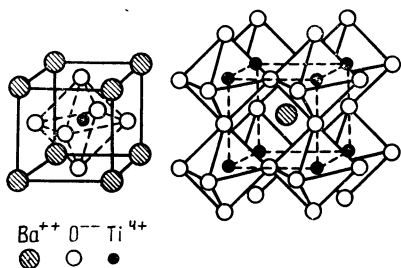


Рис. 87. Расположение ионов в соединении BaTiO_3 со структурой типа перовскита.

электропроводности в районе температуры Кюри *) имеются аномалии. Они проявляются в виде изменения наклона кривой $\sigma = f(1/T)$ или же в возникновении пика в температурной зависимости электропроводности вблизи температуры Кюри. Возникновение аномалии связывалось с температурной зависимостью диэлектрической проницаемости ϵ [258, 259], или с перестройкой решетки [261]. Механизм электропроводности стехиометрического титаната бария связывался с переходом электронов из $2p$ -зоны кислорода в $3d$ -зону [259, 261]. Предполагалось, что энергия активации электропроводности (1,75—1,80 эв) определяется шириной запрещенной зоны между $2p$ - и $3d$ -зонами. В этом случае дырочный характер электропроводности (который был установлен по знаку термо-э.д.с. в области температур $400\text{--}800^\circ\text{C}$) обусловлен большей подвижностью дырок в $2p$ -зоне в сравнении с подвижностью электронов в $3d$ -зоне.

*) Для сегнетоэлектриков, как правило, существует определенная температура, называемая температурой Кюри, выше которой кристалл теряет сегнетоэлектрические свойства. Для титаната бария эта температура близка к 120°C .

§ 6.2. Зависимость электропроводности от концентрации легирующей добавки

Титанат бария $Ba^{2+}Ti^{4+}O_3^{2-}$ принадлежит к группе *3d*-окислов. Вервей [37, 262] первый показал, что титанаты бария и стронция становятся полупроводниками при замещении ионов Ba^{2+} или Sr^{2+} катионами с более высокой валентностью. Считалось, что при этом соответствующая часть ионов Ti^{4+} переходит в Ti^{3+} . При введении в титанат бария или титанат стронция лантана в количестве 1 ат. % величина ρ уменьшалась примерно до 1,7 ом·см. Опыты, однако, проводились не очень чисто, так как синтез производился в атмосфере азота, что могло привести к нарушениям стехиометрии материалов. Обжиг титаната бария в восстановительной газовой атмосфере или в вакууме также приводил к возникновению у него полупроводниковых свойств.

Хайман, Дам и Классенс [248], а также Зауэр и Фляшен [249] установили, что поликристаллические полупроводники на основе титаната бария, легированного редкоземельными элементами, в области тетрагонально-кубического фазового перехода имеют аномальную температурную зависимость удельного сопротивления, которое увеличивается при повышении температуры. Это явление (в дальнейшем мы будем называть его просто аномалией сопротивления) стало предметом многочисленных исследований в связи с тем интересом, который оно представляет для физики твердого тела и полупроводниковой техники.

Особенности процесса изготовления полупроводниковых твердых растворов на основе титаната бария рассматриваются в § 7.3. При физических исследованиях этих материалов в качестве контактов обычно используются амальгама индия или сплав индия с галлием, так как они обеспечивают омичность контактов. Иногда применяется никель, химически осажденный на поверхность образца [263, 264]. Серебро в качестве контактов непригодно из-за образования на границе с ним заборных слоев (см. § 7.3).

Для «полупроводниковых титанатов бария» зависимость электропроводности от концентрации легирующей добавки существенно отличается от аналогичной зависимости для материалов типа NiO (см., например, рис. 6). При увеличении концентрации добавки до 0,1—0,3 ат. %

ρ уменьшается на 10—12 порядков, а при дальнейшем повышении концентрации до 0,8—1,2 ат. % вновь возрастает примерно до величины удельного сопротивления нелегированного титаната бария (рис. 88). Это явление, о котором впервые сообщили Зауэр и Фляшен [249], в последующем изучалось многими исследователями [265—282].

При легировании титаната бария редкоземельными элементами уменьшение удельного сопротивления вызывали все элементы от лантана ($r_{La^{3+}} = 1,14 \text{ \AA}$) до эрбия ($r_{Er^{3+}} = 0,85 \text{ \AA}$) [273, 279, 280]. Это обстоятельство связывалось с возможностью замещения легирующими ионами Me^{3+} ионов Ba^{2+} в титанате бария. Трехвалентные ионы с радиусом $r_{Me^{3+}} < 0,85 \text{ \AA}$, по-видимому, не способны замещать ионы Ba^{2+} ($r_{Ba^{2+}} = 1,43 \text{ \AA}$) и преимущественно замещают ионы Ti^{4+} ($r_{Ti^{4+}} = 0,64 \text{ \AA}$), что подтверждается парамагнитными спектрами [279]. Увеличение электропроводности титаната бария происходило также при легировании материала висмутом [266], индием [273] и сурьмой [266, 270].

Замещение ионов Ti^{4+} ионами с валентностью выше четырех, например Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} , Re^{6+} , также приводило к резкому увеличению электропроводности титаната бария [266, 280]. Характер концентрационной зависимости удельного сопротивления при этом не меняется (рис. 88).

Причины возникновения минимума в концентрационной зависимости удельного сопротивления окончательно еще не выяснены. По Зауэру и Фишеру [268] растворимость редкоземельных элементов и, в частности, лантана в титанате бария ограничена. В связи с этим предполагалось, что при введении более 0,2—0,3 ат. % La в материале образуются плохо проводящие фазы, обогащенные

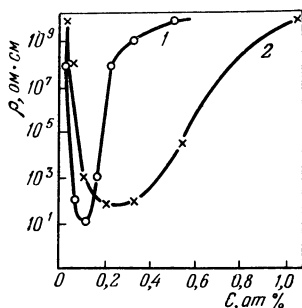
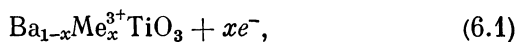


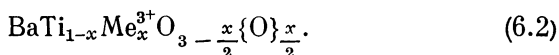
Рис. 88. Зависимость удельного сопротивления титаната бария от концентрации Sm^{3+} (1) и Ta^{5+} (2) [280].

лантаном. Эти фазы сегрегируют по границам зерен основного материала, что приводит к увеличению удельного сопротивления. Однако, Джонстон и Сестрич [283] сообщили об образовании в системе BaTiO_3 — LaTiO_3 непрерывного ряда твердых растворов при обжиге в восстановительной газовой атмосфере. На значительную растворимость лантана в титанате бария указывают также Кайниц [284], А. И. Заславский, Б. Б. Лейкина и др. [285]. Прямые измерения с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа показали, что в титанате бария может раствориться до 9,5 ат. % La [285]. Эти факты говорят против модели [268] в отношении влияния включений плохо проводящих фаз.

Трехвалентные катионы ряда редкоземельных элементов могут локализоваться в решетке титаната бария как на местах Ba^{2+} (центры А), так и на местах Ti^{4+} (центры В) [267, 276]. В первом случае увеличение электропроводности материала можно понять [273], исходя из формулы твердого раствора



где Me^{3+} обозначает трехвалентный ион редкоземельного элемента, а e^- — слабосвязанный электрон (донорный уровень). При образовании твердого раствора замещения в подрешетке титана электронейтральность решетки может обеспечиваться за счет возникновения при обжиге вакансий в кислородной подрешетке в соответствии с формулой



Электропроводность при этом не увеличивается и материал остается диэлектриком. Не исключено также, что варианты (6.1) и (6.2) могут осуществляться одновременно. При этом величина электропроводности должна уменьшаться по мере увеличения концентрации ионов примеси в титановой подрешетке.

Исследование спектров люминесценции титаната бария, легированного самарием в количестве от 0,05 до 5 ат. % [267, 276], показало, что в пределах до $\sim 0,1$ ат. % самарий замещает ион Ba^{2+} , затем происходит образование как А-, так и В-центров, а начиная с концентрации

0,5—1 ат. %, резко увеличивается количество ионов самария, замещающих ионы Ti^{4+} . Эти результаты позволили связать характер концентрационной зависимости электропроводности с типом локализации редкоземельного иона в решетке $BaTiO_3$. Было также установлено, что на образование А- и В-центров существенно влияет температурный режим обжига [276].

Близкие результаты получил Эбершпехер [270] на титанате бария, легированном сурьмой в широких пределах концентраций (до 16 ат. %). Исходя из закона Вегарда, путем сравнения расчетных кривых изменения параметров решетки (в предположении возможности замещения Ba^{2+} на Sb^{3+} или Ti^{4+} на Sb^{3+} , Sb^{4+} и Sb^{5+}) с экспериментальными данными, автор пришел к следующему выводу: при малых добавках сурьмы (примерно до 0,2 ат. %) она замещает барий с частичным образованием вакансий в титановой подрешетке; при увеличении же содержания примеси два иона Ti^{4+} замещаются на $Sb^{3+} + Sb^{5+}$, что также позволяет качественно понять возникновение минимума в концентрационной зависимости электропроводности. Возможность образования как А-, так и В-центров (при повышении содержания примеси) была установлена методом электронного парамагнитного резонанса также и для гадолиния [271, 277].

Трудно представить возможность образования В-центров при легировании титаната бария ионами, находящимися в начале ряда редкоземельных элементов, в связи с их большим ионным радиусом. Однако характер концентрационной зависимости электропроводности не зависит от природы ионов примеси. Зависимость концентрации лантанида, обеспечивающей минимальное сопротивление титаната бария, от ионного радиуса лантанида (при условии, что синтезируется твердый раствор с полупроводниковыми свойствами) также относительно мала [281].

Возникновение минимума в концентрационной зависимости удельного сопротивления может быть также связано с изменением типа твердого раствора по мере увеличения концентрации легирующей добавки и с постепенным переходом от компенсации избыточной валентности ионов примеси электронами при малых концентрациях (формула (6.1)) к компенсации ее вакансиями при увеличении легирующей добавки [272, 273, 279, 280].

На рис. 89 приведены зависимости удельного сопротивления, приведенного параметра решетки $\sqrt[3]{a^2c}$ и температуры Кюри T_K от концентрации добавки в системе $\text{BaTiO}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3$. Значение $\rho_{\text{мин}}$ совпадает с аномалией в зависимости T_K и изломом в кривой для $\sqrt[3]{a^2c}$ при концентрации Sm_2O_3 , равной 0,1 мол. %. Приведенный параметр решетки уменьшается при возрастании количества добавки [273].

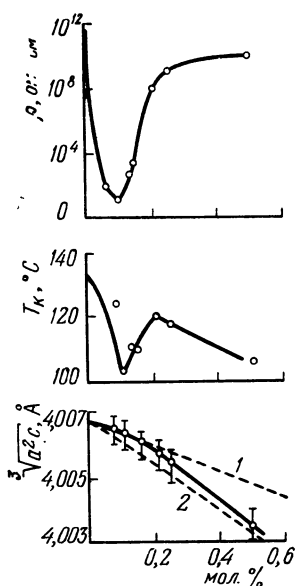
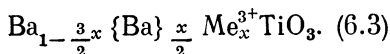


Рис. 89. Зависимость удельного сопротивления, температуры Кюри и приведенного параметра решетки от концентрации добавки Sm_2O_3 [273].

Авторы [273] связывают возникновение минимума в кривой для ρ с постепенным переходом от твердого раствора типа (6.1) при малых концентрациях добавки (до 0,1 мол. %) к твердому раствору замещения с вычитанием в подрешетке ионов бария



Электронейтральность решетки твердого раствора (6.3) обеспечивается за счет вакансий в бариевой подрешетке, вследствие чего сохраняется высокая величина удельного сопротивления. Прямые 1 и 2 на рис. 89 построены исходя из предположения о справедливости закона Вегарда для твердых рас-

творов (6.1) и (6.3) соответственно. При концентрациях более 0,1 мол. % изменение параметра решетки становится более резким и совпадает по наклону с прямой 2, что указывает на возможность изменения типа твердого раствора. Предполагается [280], что при легировании титаната бария ионами с валентностью более четырех природа явлений одинакова. При определенной концентрации добавки происходит переход от твердого

раствора замещения типа $\text{BaTi}_{1-x}\text{Me}_x^{5+}\text{O}_3 + xe^-$ к твердому раствору замещения с вычитанием $\text{Ba}_{1-\frac{x}{2}}\{\text{Ba}\}_{\frac{x}{2}}\text{Ti}_{1-x}\text{Me}_x^{5+}\text{O}_3$.

Таким образом, существует несколько точек зрения на причины возникновения минимума в концентрационной зависимости удельного сопротивления легированного титаната бария. Вполне возможно, что аномальный характер этой зависимости обусловлен как изменением типа твердого раствора, так и увеличением числа ионов, замещающих титан при повышении содержания легирующей добавки.

Характер концентрационной зависимости ρ очень чувствителен к газовой среде, в которой производился обжиг или вторичная термообработка образцов, а также к режимам термообработки [274, 275, 278, 282] (рис. 90). Наименее чувствительны материалы с минимальной величиной удельного сопротивления.

Можно полагать, что при низком парциальном давлении кислорода преобладающими дефектами кристаллической решетки являются кислородные вакансии. Электропроводность обуславливается носителями заряда, захваченными этими вакансиями и термически возбужденными в зону проводимости. Таким образом, в определенном интервале температур

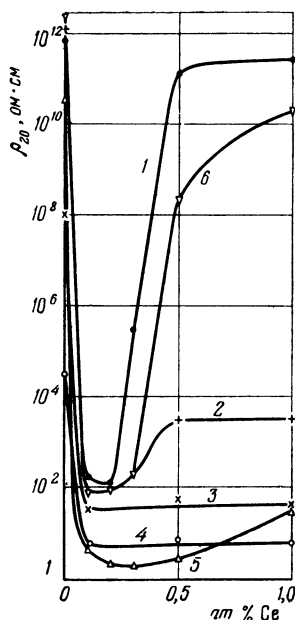


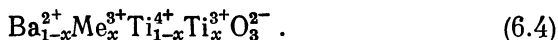
Рис. 90. Концентрационная зависимость удельного сопротивления (при 20 °C) твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$, синтезированных в различных газовых средах.

1 — обжиг на воздухе при 1400 °C, медленное охлаждение (до 1100 °C со скоростью $\sim 50 \text{ град} \cdot \text{ч}^{-1}$ и затем в режиме выключенной печи); 2 — вторичная термообработка образцов в вакууме $\sim 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$, 600 °C — 5 ч; 3 — вторичная термообработка в вакууме, 800 °C — 6 ч; 4 — вторичная термообработка в водороде, 800 °C — 5 ч; 5 — обжиг в аргоне при 1400 °C, медленное охлаждение; 6 — вторичная термообработка образцов (обожженных в аргоне) в кислороде, 1250 °C — 8 ч.

и давлений кислорода концентрация носителей заряда пропорциональна концентрации вакансий и, в первом приближении, не зависит от количества легирующей примеси [275, 278].

При повышении до определенного предела парциального давления кислорода полупроводник находится в равновесии с газовой средой и в ограниченном интервале концентраций электропроводность пропорциональна числу ионов легирующей примеси. При еще более высоких давлениях кислорода и достаточно большом содержании примеси избыточный заряд примесных катионов может компенсироваться вакансиями в бариевой подрешетке. Такие вакансии, по-видимому, разрыхляют кристаллическую решетку, что облегчает условия восстановления или окисления твердого раствора в сравнении с чистым титанатом бария или титанатом бария, легированным оптимальным количеством примеси. Возникновение дефектов в кислородной подрешетке при восстановлении твердого раствора увеличивает электропроводность и способствует сохранению полупроводниковых свойств в большем интервале концентраций легирующей добавки. В связи с этим резкий минимум в концентрационной зависимости ρ исчезает [280, 282].

Очень интересным и невыясненным полностью до настоящего времени является вопрос о месте локализации носителей заряда в полупроводниковых титанатах бария. В ранних работах (см., например, [266, 286, 287]) предполагалось, что при замещении бария ионами трехвалентных металлов соответствующее количество ионов Ti^{4+} переходит в трехвалентное состояние для сохранения электронейтральности решетки. Качественно это можно описать в виде формулы вида



Носителями заряда в таких материалах должны быть избыточные электроны, локализованные на ионах титана. Однако измерения спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) при низких температурах вплоть до 4,2 °К не обнаружили парамагнитного резонансного поглощения на ионах Ti^{3+} [273, 279, 280, 288, 289]. Изучение магнитных свойств восстановленного нелегированного титаната бария также не выявило ионов Ti^{3+} (или со-

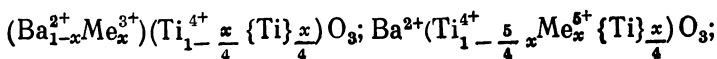
ответствующих других магнитных центров) вплоть до температур $\sim 1^\circ\text{K}$ [279]. Парамагнетизм образцов не менялся при их восстановлении. В связи с этим Б. А. Ротенберг и Ю. Л. Данилюк заключили, что в восстановленных или легированных твердых растворах на основе титаната бария возникают двукратно заряженные кислородные вакансии в немагнитном состоянии [273, 279, 280].

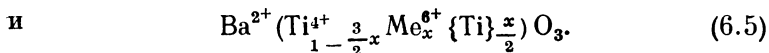
Следует, однако, указать, что по мнению авторов [290, 291] в восстановленном титанате бария наблюдается спектр ЭПР, обусловленный ионами Ti^{3+} . Этот спектр искажен из-за штарковского расщепления энергетических уровней, обусловленного наличием вблизи иона Ti^{3+} кислородной вакансии и искажением кристаллического поля в кислородном октаэдре. К выводу о наличии ионов Ti^{3+} , связанных с кислородными вакансиями, пришла также и Цоуфова [292] на основании изучения спектров поглощения восстановленных монокристаллов BaTiO_3 .

Таким образом, еще нет общепринятого мнения о месте локализации носителей заряда в полупроводниковых твердых растворах на основе титаната бария. Не лишним основания является предположение об уменьшении среднего заряда титана (которое не выявляется методом ЭПР) в этих материалах из-за изменения степени ковалентности связей $\text{Ti} - \text{O}$ [282].

Полупроводниковые свойства слабо восстановленного титаната бария, а также BaTiO_3 , легированного небольшими количествами примеси, замещающей барий или титан, близки друг к другу. Это дает основание предполагать, что во всех случаях локализация носителей заряда имеет одинаковую природу. Последнее заключение можно понять на основе формул типа (6.4) или предположения об изменении степени ковалентности химической связи между титаном и кислородом в полупроводниковом титанате бария.

Г. В. Бойс и Н. А. Михайлова [293], исследуя релаксационную поляризацию в полупроводниковом титанате бария, пришли к заключению, что при легировании его примесями появляются вакансии в титановой подрешетке в соответствии с формулами





Формулы (6.5) не дают указаний на характер локализации носителей заряда в твердых растворах. Избыточный заряд ионов примеси полностью скомпенсирован вакансиями в титановой подрешетке. В связи с этим авторы [294] полагают, что донорами электронов в полупроводниковом титанате бария являются ионы кислорода в октаэдре, содержащем катионную вакансию. Однако такое предположение трудно понять.

§ 6.3. Электропроводность «полупроводниковых титанатов бария»

Типичная температурная зависимость удельного сопротивления титаната бария, легированного 0,1 ат. % Се, приведена на рис. 91 (кривая 1). Как уже указывалось, в определенном интервале температур наблюдается резкий аномальный рост ρ .

Рентгенографическое исследование $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{TiO}_3$ показало [287], что при комнатной температуре этот материал имеет структуру перовскита тетрагональной модификации с параметрами: $c = 4,024 \text{ \AA}$ и $a = 3,983 \text{ \AA}$. Точка фазового перехода в кубическую модификацию (температура Кюри) находится при 123°C . На рис. 92 показано изменение параметров решетки $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{TiO}_3$ в зависимости от температуры, а также температурная зависимость ТКС α этого материала. Характер изменения параметров решетки такой же, как и у чистого BaTiO_3 [251]. Из рис. 92 следует, что максимум $\alpha = f(t)$, т. е. область наиболее резкого роста ρ при повышении температуры находится в области перестройки решетки.

Положением области аномалии на температурной шкале можно управлять, синтезируя твердые растворы легированного титаната бария и других оксидов со структурой типа перовскита. Так, например, известно, что в твердых растворах $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ или $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ температура Кюри T_K смещается в сторону более низких температур при увеличении содержания стронция или олова. При синтезе твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ T_K смещается к более высоким температурам.

Для легированных твердых растворов связь между структурными и электрическими свойствами детально не изучалась. Подобные исследования проводились на диэлектрических материалах, например, для системы $(\text{Ba}, \text{Sr}) \cdot (\text{Ti}, \text{Sn}) \text{O}_3$. Данные по этому вопросу приведены в работах [295—297]. На рис. 93 показаны зависимости температур фазовых переходов в системе $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ от содержания титаната стронция. С увеличением количества Sr все фазовые переходы смещаются к более низким температурам, причем наиболее резко изменяется температура θ , при которой происходит тетрагонально кубический фазовый переход. В системе $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ с увеличением содержания олова температура θ_1 также смещается в сторону более низких температур (рис. 94), причем более резко, чем при введении стронция (рис. 93). В отличие от системы $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, низкотемпературные фазовые переходы при добавлении олова смещаются к более высоким температурам.

Сопоставление данных рис. 91 с рис. 93 и 94 показывает, что область аномалии в температурной зависимости ρ легированных твердых растворов смещается в сторону низких температур качественно так же, как точка Кюри и соответствующий структурный фазовый переход. Однако наиболее сильное увеличение ρ наблюдается в интервале температур, при которых решетка становится полностью кубической, и соответствующий фазовый переход можно считать уже завершенным. Данные о поведении многих систем твердых растворов на основе титаната бария приведены Сабури [298].

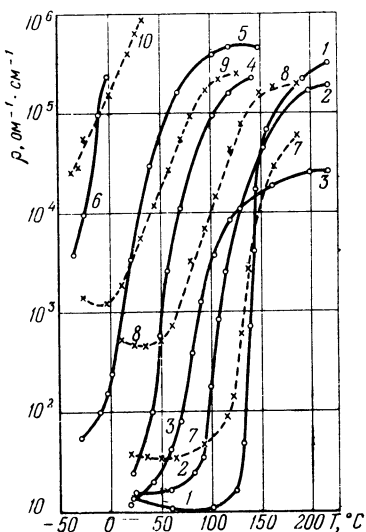
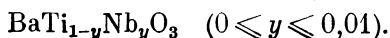
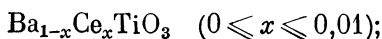
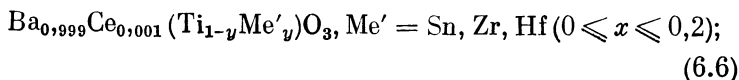
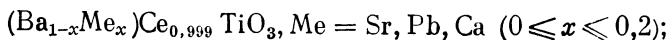


Рис. 91. Температурная зависимость удельного сопротивления твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{TiO}_3$ и $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}(\text{Ti}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_3$.

1 — $x = 0$; 2 — $x = 0,1$; 3 — $x = 0,2$; 4 — $x = 0,3$; 5 — $x = 0,4$; 6 — $x = 0,5$; 7 — $y = 0,02$; 8 — $y = 0,1$; 9 — $y = 0,15$; 10 — $y = 0,2$.

Влияние замещения катионов в различных подрешетках титаната бария на электропроводность полупроводниковых поликристаллических твердых растворов исследовалось [299] на системах



Было показано, что при изовалентном замещении (т. е.

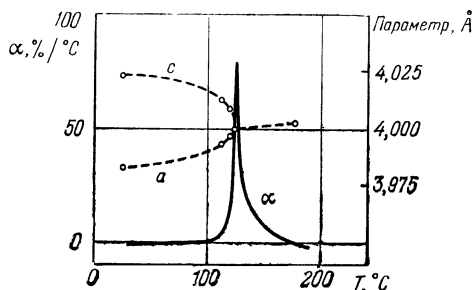


Рис. 92. Температурная зависимость параметров решетки c и a , а также ТКС α для $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{TiO}_3$.

замещении бария или титана катионами той же валентности) характер концентрационной зависимости ρ в сегнетоэлектрической области зависит от того, в какой подрешетке происходит этот процесс. При замещении бария ρ_{20} остается практически постоянным, а при замещении титана увеличивается на 1—2 порядка при концентрации добавки $\sim 20 \text{ ат. } \%$ (рис. 91 и 95).

Таким образом, электропроводность твердых растворов на основе титаната бария в первую очередь определяется процессом переноса электронов в $3d$ -зоне или на $3d$ -уровнях ионов титана. Частичное изовалентное замещение титана нарушает регулярность титановой подрешетки, приводя вследствие этого к уменьшению эффективной подвижности и, следовательно, к заметному

увеличению ρ , а также, как будет показано дальше, энергии активации электропроводности в сегнетоэлектрической области.

Этот вывод был подтвержден [299] измерениями эффекта Холла на материалах систем (6.6). Для рассматриваемых поликристаллических полупроводников, электропроводность которых существенно зависит от образования высокоомных прослоек по границам зерен [299], следует вводить эффективные значения концентрации и подвижности носителей заряда, так как их поведение только качественно характеризуется этими параметрами. Интересно отметить, что энергия активации электропроводности диэлектрических титанатов бария, кальция, стронция и берилия примерно одинакова и равна $\sim 1,8$ эв (в расчете на kT). В то же время замещение катионов в В-подрешетке приводит к резкому увеличению ΔE . Например, для цирконатов бария и стронция ΔE составляет примерно 2,4–2,5 эв [261].

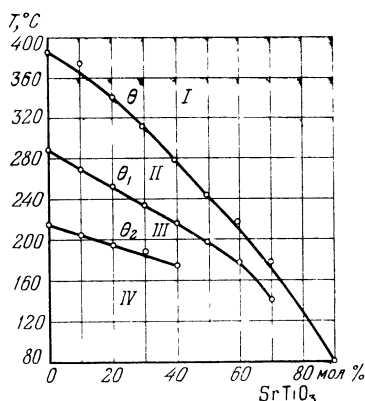


Рис. 93. Зависимости температур фазовых переходов в твердых растворах $(\text{Ba}, \text{Sr}) \text{TiO}_3$ от содержания SrTiO_3 .

I — область существования кубической фазы; II — тетрагональная фаза; III — орторомбическая фаза; IV — ромбоэдрическая фаза [295].

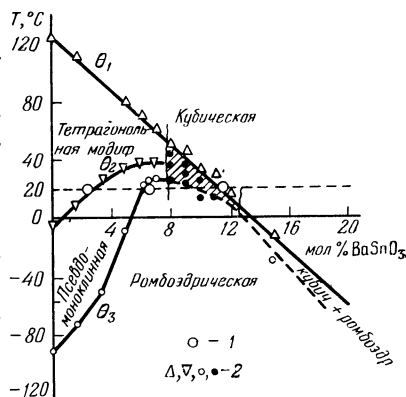


Рис. 94. Фазовая диаграмма твердых растворов $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn}) \text{O}_3$.

1 — рентгеновские данные; 2 — данные электрических измерений [297].

Данные табл. 18, в которой даны результаты измерения эффекта Холла при комнатной температуре в твердых растворах с различным содержанием олова (постоянный ток, постоянное магнитное поле с $H \approx 6700$ э, чувствительность установки 10^{-7} в, холловский сигнал $\sim 10^{-6}$ в, точность измерений $\sim 25-50\%$), показывают, что холловская концентрация носителей заряда для всех составов примерно одинакова. Это подтверждает заключение, что

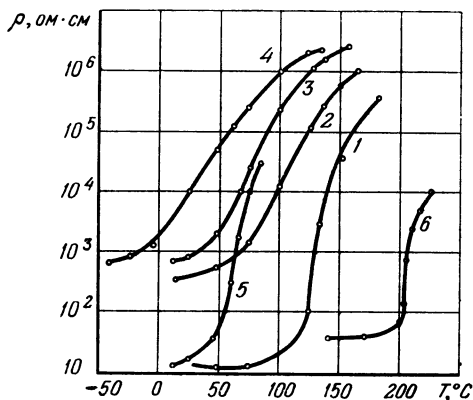


Рис. 95. Температурная зависимость удельного сопротивления легированных церием (0,1 ат. %) твердых растворов на основе титаната бария с 20 мол. % второй компоненты.

1 — чистый $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{TiO}_3$; вторая компонента:
2 — BaHfO_3 ; 3 — BaZrO_3 ; 4 — BaSnO_3 ; 5 — SrTiO_3 ;
6 — PbTiO_3 .

внедрение в подрешетку титана инородных катионов приводит к уменьшению эффективной подвижности носителей заряда. Из табл. 18 видно также, что обжиг в нейтральной атмосфере приводит к повышению электропроводности не только и, может быть, даже не столько из-за увеличения концентрации носителей заряда, но и из-за заметного увеличения эффективной подвижности.

На рис. 96 в качестве примера приведены температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента термо-э.д.с. α для ряда составов в системе $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$, снятых в широком интервале температур. Материалы синтезированы в кислороде при 1400°C с последующим медленным охлаждением.

Кривые $\rho = f(T)$ для всех составов можно разделить на три участка. В сегнетоэлектрической области ρ уменьшается с повышением температуры. При температурах, соответствующих переходам кристаллической решетки из

Т а б л и ц а 18

Результаты измерений эффекта Холла (при 20 °С) на твердых растворах $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$

Состав материала	Режим синтеза	$\sigma_{\text{H}}^{-1}, \text{см}^{-1}$	$R_{\text{H}}, \text{см}^2/\text{куб}^{-1}$	$n_{\text{H}}, \text{см}^{-3}$	$u_{\text{H}}, \text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$	$\frac{\sigma_{\text{Ag}}}{\sigma_{\text{O}_2}}$	$\frac{n_{\text{Ag}}}{n_{\text{O}_2}}$	$\frac{u_{\text{H}}(\text{Ag})}{u_{\text{H}}(\text{O}_2)}$
$x = 0$	$\text{O}_2, 1400^\circ\text{C}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	3,7	$2 \cdot 10^{18}$	$8 \cdot 10^{-2}$	34,8	2,5	14
	$\text{Ar}, 1400^\circ\text{C}$	$9 \cdot 10^{-1}$	1,5	$5 \cdot 10^{18}$	~ 1			
$x = 0,025$	$\text{O}_2, 1400^\circ\text{C}$	$6 \cdot 10^{-2}$	~ 2	$\sim 4 \cdot 10^{18}$	$9 \cdot 10^{-2}$	2,7	1,2	2,2
	$\text{Ar}, 1400^\circ\text{C}$	$2 \cdot 10^{-1}$	1,6	$5 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{-1}$			
$x = 0,1$	$\text{O}_2, 1400^\circ\text{C}$	$1 \cdot 10^{-2}$	~ 3	$\sim 3 \cdot 10^{18}$	$\sim 2 \cdot 10^{-2}$	4	$\sim 1,8$	$\sim 2,5$
	$\text{Ar}, 1400^\circ\text{C}$	$4 \cdot 10^{-2}$	1,4	$5 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{-2}$			

одной низкотемпературной кристаллической модификации в другую, кривые $\lg \rho = f(1/T)$ имеют изломы (см. рис. 94 и 96). Такое же поведение было установлено для титаната бария, легированного Sm, Gd, Ho [269] и La [287]. Низкотемпературные фазовые переходы влияют также и на температурные зависимости коэффициента термо-э.д.с. В области температур, близких к сегнето-параэлектрическому фазовому переходу, наблюдается аномальное для полупроводников резкое увеличение ρ . При более высоких температурах (за областью аномалии) ρ снова уменьшается при повышении температуры, причем энергия активации электропроводности резко возрастает. Проведенные нами позднее измерения до температуры 1400 °С показали, что при температурах порядка 800 °С, по-видимому, достигается область собственной проводимости. В этой области температурные зависимости ρ всех составов практически совпадают и наблюдается тенденция к перемене знака термо-э.д.с. с отрицательного на положительный.

Наибольшее внимание исследователей было привлечено к выяснению механизма электропроводности полупро-

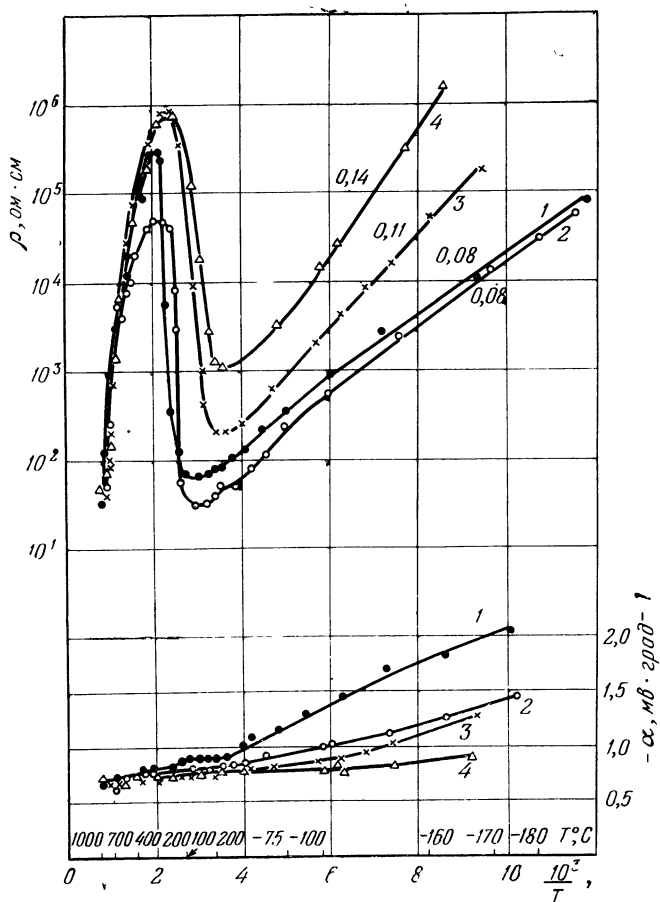


Рис. 96. Температурная зависимость удельного сопротивления и коэффициента термо-э.д.с. твердых растворов $\text{Ba}_{0.985}\text{Ce}_{0.001}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$, синтезированных в атмосфере кислорода.

1 — $x = 0$; 2 — $x = 0,0025$; 3 — $x = 0,10$; 4 — $x = 0,15$. Цифры на кривых указывают величины энергии активации электропроводности в эВ.

водниковых твердых растворов на основе титаната бария в сегнетоэлектрической области, а также к установлению возможных причин, обуславливающих аномальное увеличение удельного сопротивления в области сегнето-параэлектрического фазового перехода. Ниже в данном разделе кратко рассматриваются основные результаты исследований механизма электропроводности сегнетоэлектрических полупроводников в низкотемпературной области (ниже температур, при которых наблюдаются аномалии в температурных зависимостях ρ).

Данные рис. 96 показывают, что при достаточно низких температурах — в ромбоэдрической модификации — удельное сопротивление и энергия активации электропроводности твердых растворов по мере увеличения содержания в них олова, как правило, возрастают. Для легированного титаната бария $\Delta E = 0,08$ эв, а для состава с 15 ат. % Sn $\Delta E = 0,14$ эв. Эти результаты хорошо согласуются с предположением о зависимости электропроводности твердых растворов на основе титаната бария от процесса переноса электронов в $3d$ -зоне (или на $3d$ -уровнях) ионов титана.

В настоящее время отсутствует общепринятая трактовка явлений переноса электрического заряда и оптических свойств полупроводниковых твердых растворов на основе титаната бария. Одна группа исследователей, среди которых в первую очередь следует упомянуть Берглунда, Баера и Брауна [300, 301] полагает, что электропроводность «полупроводниковых титанатов бария» следует трактовать с позиций зонной модели, в то время как другие (Сабури [266], Гертхсен с сотрудниками [302], Райк и Хиз [303], Э. В. Бурсиан с сотрудниками [304]) считают, что в них имеет место механизм перескоков. Такое положение не удивительно, так как явления переноса в сегнетоэлектрических полупроводниках значительно сложнее в сравнении с полупроводниками типа NiO или TiO₂ (§ 2.5).

В последние годы был выполнен ряд измерений эффекта Холла на моно- и поликристаллических образцах восстановленного титаната бария [288, 299, 300, 302, 305, 306], позволивших оценить холловскую концентрацию носителей и их подвижность. Результаты, полученные разными авторами, близки, причем не было обнаружено

значительного различия между моно- и поликристаллическими образцами. При величине электропроводности $\sim 1-2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ концентрация носителей заряда n находилась в примерных пределах от $5 \cdot 10^{18}$ до $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и холловская подвижность u_x — от 0,1 до $2 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Малые значения подвижности скорее всего показывают, что обычная зонная модель в лучшем случае находится на пределе ее применимости.

Сильная анизотропия электропроводности титаната бария в тетрагональной и орторомбической кристаллических фазах в направлении, параллельном и перпендикулярном тетрагональной c -оси, была установлена в работе

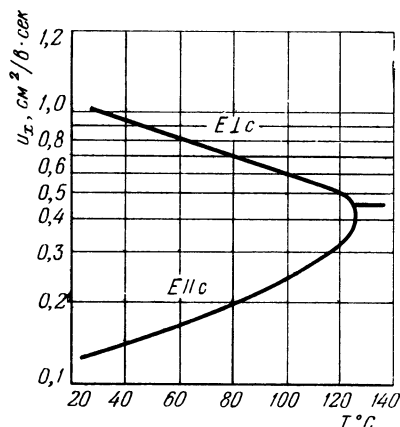


Рис. 97. Типичная температурная зависимость подвижности электронов в полупроводниковом титанате бария [30].

[305] и подтверждена в [300] и [306]. Измерения электропроводности, эффекта Холла и термо-э.д.с. на однодоменных монокристаллах титаната бария, восстановленных в водородепри $900-1000^\circ\text{C}$, были выполнены в работе [300]. Оказалось, что электропроводность вдоль направления, перпендикулярного c -оси, больше электропроводности вдоль направления, параллельного этой оси. Типичные результаты для u_x показаны на рис. 97. Неза-

висимость концентрации носителей от температуры указывает на то, что в титанате бария доноры полностью ионизованы во всем обследованном температурном интервале от 26 до 150°C . При повышении температуры холловская подвижность электронов u_x в направлении, перпендикулярном c -оси, уменьшается, а в направлении, параллельном этой оси, — увеличивается до величины u_x в кубической фазе ($\sim 0,5 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$). Более резкие изменения u_x наблюдались вблизи температуры Кюри. В керамических образцах [303] величина подвижности для тетрагональной

модификации BaTiO_3 находится между значениями u_x в монокристалле, измеренными в направлениях, параллельном и перпендикулярном c -оси. Для кубической фазы данные, полученные на керамическом образце и однодоменном монокристалле, совпадают. Была обнаружена также некоторая анизотропия коэффициента термо-э.д.с. Для коэффициента поглощения света, соответствующего энергии около 0,2 эв, была выявлена анизотропия [301], подобная той, которая наблюдалась для электропроводности тетрагонального титаната бария.

Полученные результаты позволили Берглунду и Баеру [300] предложить модель зон для титаната бария, в основу которой были положены расчеты зонной структуры титана стронция Каном и Лейендекером [307]. Берглунд и Браун полагают [301], что оптические свойства удовлетворительно согласуются с предлагаемой моделью, и приходят к выводу, что наблюдавшееся ими поглощение в видимой и инфракрасной области есть результат оптического возбуждения электронов из примесных уровней, находящихся на 0,2—0,3 эв ниже минимума зоны проводимости, накладывающегося на поглощение свободными носителями и основное поглощение решетки. Примесные уровни возникают из-за образования вакансий в кислородной подрешетке. Они являются также и донорными уровнями, поставляющими электроны в зону проводимости. Следует, однако, отметить, что ряд теоретических выводов авторов, особенно в отношении явлений переноса, недостаточно хорошо подтверждается экспериментом. Необходимые подробности читатель найдет в цитированных работах.

Гертхсен и др. [302] изучали электропроводность, эффект Холла, термо-э.д.с. и коэффициенты отражения света в инфракрасной области на поликристаллических образцах чистого и легированного лантаном полупроводникового титаната бария, восстановленного прогревом при различных температурах (880—1350 °C) в смеси водорода с азотом. Такая процедура, как показали авторы, позволила избежать образования высокоомных прослоек по границам зерен. Полученные результаты интерпретировались в терминах теории поляронов малого радиуса. Однако, так как величина u_x ($\sim 0,5 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$) была довольно велика для этой теории и, кроме того, слабо зависела от

температуры, то в этой работе предполагалось, что в полупроводниковом титанате бария электропроводность осуществляется неглубокими поляронами малого радиуса. Основной вывод, приводящийся Гертхсеном в пользу представлений механизма перескоков, состоит в том что величины подвижности, рассчитанные из измерений эффекта Холла и термо-э.д.с. хорошо согласовывались друг с другом. При расчетах в формуле (2.24) для коэффициента термо-э.д.с. плотность состояний N_0 принималась равной числу ионов титана ($1,56 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$) в BaTiO_3 в расчете на 1 см^3 , а кинетический коэффициент приравнялся нулю.

В работе [302] были также исследованы спектры отражения полупроводникового титаната бария с различной величиной электропроводности от ~ 1 до $200 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в диапазоне длин волн от 0,5 до 23 $\mu\text{м}$. Сильная корреляция между движением носителей и колебаниями решетки должна проявиться в оптических свойствах. Детальный анализ полученных результатов [303] привел к выводу, что при одних и тех же значениях параметров, характеризующих поляроны малого радиуса, получается количественное соответствие между теорией и экспериментом как для электропроводности на постоянном токе, так и для частотной зависимости оптических свойств. Кроме этого, теоретически было показано [303], что в титанате бария подвижность должна слабо зависеть от температуры. Подтверждение этого вывода экспериментом [302] также является сильным доводом в пользу представлений механизма перескоков.

Таким образом, окончательное выяснение механизма электропроводности в полупроводниковом титанате бария должно быть предметом дальнейших исследований. Точно такая же ситуация имеет место и для полупроводникового титаната стронция. Его свойства трактуются как в рамках зонной модели [308, 309], так и с точки зрения теории поляронов малого радиуса [310]. Изучение оптических свойств полупроводниковых монокристаллов титаната стронция [311] показало, что природа центров поглощения, обуславливающих наблюдаемые полосы поглощения, остается неясной, и в настоящее время трудно сделать окончательный вывод о возможном механизме электропроводности в этом материале.

§ 6.4. Электропроводность полупроводниковых твердых растворов на основе титаната бария в области сегнето-параэлектрического фазового перехода

Природа аномального увеличения удельного сопротивления легированных твердых растворов на основе титаната бария в области сегнето-параэлектрического фазового перехода интенсивно изучалась многими исследователями, но окончательно не установлена до настоящего времени. В первых же публикациях определились два подхода к этому вопросу. В одних работах (например, [266, 312—316]) увеличение сопротивления связывается с объемными свойствами материала, в то время как в других (например, [272, 274, 286, 317—321]) эффект аномального роста сопротивления объясняется процессами, происходящими в межкристаллических прослойках.

Такое положение в определенной степени объяснялось тем, что аномалия в температурной зависимости удельного сопротивления при измерениях двухзондовым методом была обнаружена как на моно-, так и на поликристаллических образцах. Однако было показано (см., например, [274, 300]), что при измерениях монокристаллов четырехзондовым методом этот эффект отсутствует или выражен очень слабо. В связи с этим наибольшее признание в настоящее время получила модель Хейванга — Джонкера [272, 286, 318, 319, 322], связывающая аномальный рост сопротивления полупроводниковых титанатов бария с явлениями, происходящими на границах зерен и доменов в поликристаллическом материале.

Хейванг [286, 318, 319] рассматривает границу раздела между двумя кристаллами полупроводника n -типа с определенным количеством поверхностных акцепторных состояний, захвативших электроны (рис. 98). Уменьшение концентрации носителей заряда в пограничном слое приводит к образованию области положительного пространственного заряда нескомпенсированных ионизованных доноров и вследствие этого — к искажению зоны (или уровня) проводимости. Это искажение приводит к появлению поверхностного потенциала ϕ_0 по отношению к основному материалу (зерну). Так как вклад в проводимость вносят только те электроны, которые в состоянии преодолеть потенциальный барьер ϕ_0 , то среднюю электропроводность σ

керамики можно записать в виде

$$\sigma = \sigma_V e^{-e\phi_0/kT}, \quad (6.7)$$

где σ_V — электропроводность основной массы зерна:

$$\sigma_V = en_0 u, \quad (6.8)$$

n_0 — концентрация электронов в зоне проводимости и

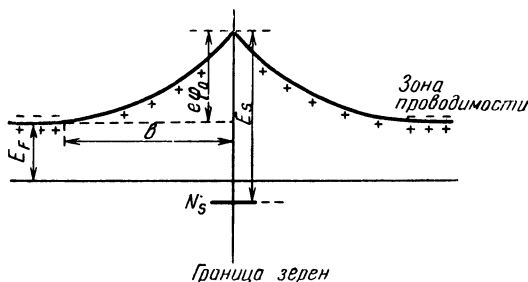


Рис. 98. Энергетическая диаграмма границы зерен (по Хейвангу) [286, 318, 319].

u — подвижность. Хейванг полагает, что все доноры ионизованы, так что $n_0 = \text{const}$, и σ_V слабо зависит от температуры. Тогда температурная зависимость электропроводности поликристаллического материала в основном будет определяться экспоненциальным членом в (6.7).

Выражение для ϕ_0 можно найти путем решения уравнения Пуассона для границы двух зерен [285, 318, 319]:

$$\nabla^2 \phi_0 = -\rho / \epsilon \epsilon_0; \quad (6.9)$$

здесь ρ — объемная плотность заряда, ϵ — диэлектрическая проницаемость вещества и ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума. В цитированных выше работах показано, что

$$\phi_0 = \frac{en_0}{2\epsilon\epsilon_0} b^2, \quad (6.10)$$

где b — толщина зоны объемного заряда. В (6.10) от температуры зависят ϵ и b . Выше температуры Кюри T_K ϵ изменяется по закону Кюри — Вейсса

$$\epsilon = C / (T - T_K), \quad (6.11)$$

где C — постоянная Кюри.

Так как b — толщина зоны объемного заряда, то

$$n_S = 2bn_0 \text{ и } b = n_S/2n_0, \quad (6.12)$$

где n_S — концентрация электронов, захваченных поверхностными состояниями, плотность которых равна N_S . Используя известное выражение для степени заполнения поверхностных уровней, получим

$$n_S = \frac{N_S}{1 + \exp\left(\frac{E_F + e\varphi_0 - E_S}{kT}\right)}; \quad (6.13)$$

E_F — расстояние от уровня Ферми и E_S — расстояние от поверхностных уровней до дна зоны проводимости. Так как рассматривается случай полностью ионизованных доноров, то

$$E_F = kT \ln(N_0/n_0), \quad (6.14)$$

N_0 — концентрация ионов титана в BaTiO_3 ($N_0 = 1,56 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$) и

$$n_S = \frac{N_S}{1 + \frac{N_0}{n_0} \exp\left(\frac{e\varphi_0 - E_S}{kT}\right)}. \quad (6.15)$$

Окончательно выражение для φ_0 можно представить следующим образом:

$$\varphi_0 = \frac{eN_S^2(T - T_K)}{8C\epsilon_0 n_0 \left[1 + \frac{N_0}{n_0} \exp\left(\frac{e\varphi_0 - E_S}{kT}\right)\right]^2}. \quad (6.16)$$

Поверхностный потенциал φ_0 в (6.16) сложным образом связан с температурой, причем параметрами являются N_0 , N_S и E_S .

В предлагаемой модели каждое зерно окружено высокоомными прослойками, толщина которых по оценке Хейванга [319] и Джонкера [272] порядка 10^{-5} см . На эти прослойки в основном падает приложенная разность потенциалов, что позволило Хейвангу при расчете температурной зависимости φ_0 исходить из зависимости ϵ от температуры в сильно электрическом поле (рис. 99). Тогда до температуры Кюри ϵ велика и слабо зависит от температуры, а в области действия закона Кюри — Вейсса ϵ

резко уменьшается, что, в соответствии с (6.10), приводит к значительному увеличению φ_0 и росту удельного сопротивления поликристаллического полупроводника.

Детальный анализ температурной зависимости φ_0 проведен в работах [272, 286]. При $T = T_K$ $\varphi = 0$ и уровни поверхностных состояний находятся на расстоянии E_s

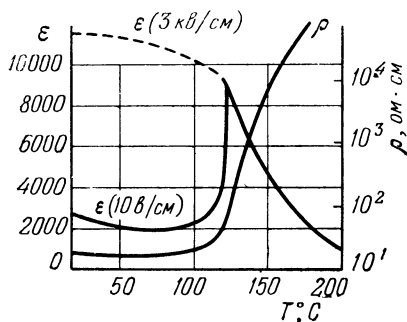


Рис. 99. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и удельного сопротивления ρ поликристаллического титаната бария, легированного сурьмой [325].

ниже зоны проводимости. При повышении температуры выше T_K φ_0 начинает увеличиваться, причем скорость роста φ_0 пропорциональна N_S^2 . Максимальная высота потенциального барьера достигается тогда, когда уровни N_s достигнут положения уровня Ферми. В этой точке (т. е. при этой температуре)

$$e\varphi_0 = E_S - E_F. \quad (6.17)$$

При дальнейшем повышении температуры начинают освобождаться электроны, захваченные поверхностными уровнями, и ширина зоны пространственного заряда уменьшается. В связи с этим удельное сопротивление начинает снижаться, как у обычного полупроводника.

Джонкер [272] отмечает, что в ряде случаев экспериментальные зависимости $\rho = f(T)$ не могут быть полностью объяснены моделью Хейванга. Часто при температуре, близкой к температуре Кюри, наблюдается резкий скачок сопротивления с дальнейшим более пологим «хвостом». Если пологая часть кривой хорошо согласуется с теорией Хейванга, то скачок сопротивления трудно понять в рамках его модели. Джонкер связывает этот скачок с сегнетоэлектрической природой титаната бария и его доменной структурой. Границы зерен одновременно являются границами доменов. Чаще всего доменная сетка представляет собой «елочку». Каждый домен спонтанно поляризован, причем направление поляризации меняется от домена к домену. На границах раздела отдельных зерен образуется

сетка положительно и отрицательно заряженных поверхностных слоев. Отрицательные заряды, компенсируя область положительного заряда, приводят к исчезновению запорных слоев и контактного сопротивления в сегнетоэлектрической области примерно у 50% всех зерен. При температуре Кюри, когда домены исчезают, прекращается эффект компенсации и ρ скачком увеличивается. При еще большем повышении температуры начинает играть роль механизм Хейванга.

Джонкер [272, 323] связывает возникновение поверхностных состояний с избыточными атомами кислорода, адсорбированными на границах зерен в результате термообработки материалов в окислительной газовой среде при температурах порядка 1000 °С. Такая термообработка увеличивает скачок сопротивления в области аномалии [275, 324]. Джонкер подтверждает свою точку зрения тем, что термообработка легированных твердых растворов на основе титаната бария в парах галогенов (F, Cl и Br) также приводит к значительному повышению эффекта аномалии. Ниже будут приведены экспериментальные факты, которые, однако, скорее свидетельствуют об окислении поверхностных слоев зерен в результате термообработки материала в кислороде, а не об адсорбции кислорода. Трудно говорить об адсорбции при таких температурах, как 1000 °С. Что касается галогенов, то в [323] отмечается возможность проникновения ионов галогенов вглубь зерен и образования диффузионных слоев.

Указание на роль поверхностных акцепторных состояний в явлении аномалии сопротивления имеется в работе Брауэра [325], показавшего, что введение в полупроводниковый титанат бария (легированный сурьмой) окислов меди или железа в количествах порядка тысячных долей *вес. %* приводит к значительному увеличению скачка сопротивления и мало отражается на величине ρ в сегнетоэлектрической области. Брауэр полагает, что медь и железо сегрегируют в тонких поверхностных слоях зерен и играют в них роль акцепторов. Увеличение содержания примесей приводит к расширению этих слоев и значительному повышению удельного сопротивления материала.

Наличие высокоомных слоев (особенно в параэлектрической области), образующихся на границах раздела зерен поликристаллического полупроводника, подтвер-

ждается измерениями ρ и ε образцов на переменном токе [275, 286]. При частотах порядка сотен кгц дисперсия величин сопротивления приводит к значительному уменьшению или полному исчезновению скачка ρ в области аномалии. По данным [275] толщина окисленного слоя может достигать 35% от величины зерна. Таким образом эти

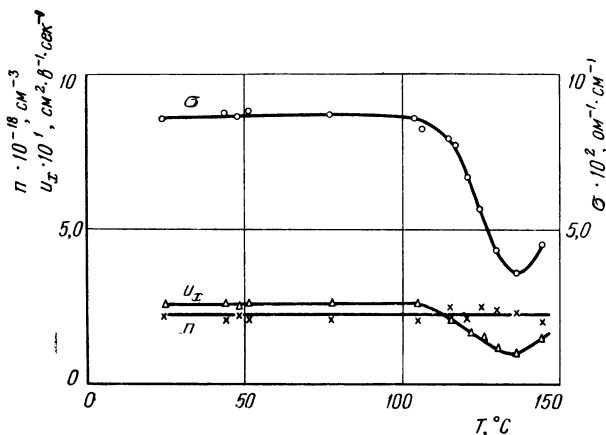


Рис. 100. Температурные зависимости электропроводности σ , концентрации носителей n и холловской подвижности u_H для поликристаллического твердого раствора $\text{Ba}_{0.999}\text{Ce}_{0.001}\text{TiO}_3$.

Обжиг в атмосфере аргона при 1400°C — 3 ч; охлаждение медленное, по специальной программе.

слои далеко не тонки. Существование высокоомных прослоек на границах зерен было непосредственно продемонстрировано Гертхсеном и Хердтлом [326] методом декорирования и Рэме [327] с помощью электронного эмиссионного микроскопа. При окислении поверхности монокристаллов легированных твердых растворов на основе титаната бария на них также наблюдается аномальный рост удельного сопротивления в области сегнето-параэлектрического фазового перехода [275].

Проведенные нами [299] измерения эффекта Холла на ряде поликристаллических твердых растворов в системе $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$, легированных 0,1 ат. % Се, не подтвердили данных [321] об уменьшении концентрации электронов проводимости в области аномалии. Типичные резуль-

таты, приведенные на рис. 100 для твердого раствора $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{TiO}_3$, взятого в качестве примера, показывают, что в интервале измерений — от 24 до 145 °C — холловская концентрация носителей остается постоянной в пределах точности измерений, а уменьшение σ является следствием уменьшения эффективной подвижности носителей заряда. С этим результатом полностью коррелирует постоянство коэффициента термо-э.д.с. α в области аномалии (см., например, рис. 96). Данные [269] об изменении знака α в этой области с отрицательного на положительный не были подтверждены ни в одной работе.

Многими исследователями [274, 275, 278, 328—330] отмечается значительное влияние режима термического синтеза и газовой среды при обжиге на характер температурных зависимостей электропроводности твердых растворов на основе титаната бария в области сегнето-параэлектрического перехода. Скорость нагрева и время выдержки (до 20 ч) образцов при конечной температуре обжига практически не влияет на эти зависимости,

но очень сильное воздействие оказывает изменение скорости охлаждения [328—330]. Это наглядно иллюстрирует рис. 101 для одного из составов, взятого в качестве примера. Уменьшение скорости охлаждения в интервале 1400—1100 °C увеличивает ρ и крутизну характеристики $\rho = f(T)$. Повторными обжигами образцов с различной скоростью охлаждения можно обратимо менять температурную зависимость ρ .

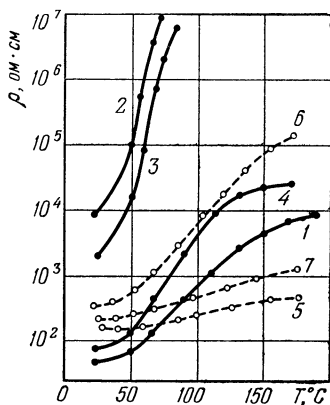
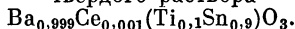


Рис. 101. Влияние различных режимов охлаждения и газовой среды при повторных обжигах на температурную зависимость удельного сопротивления ρ твердого раствора



Кривые 1—4 — обжиг на воздухе: 1 — закалка от 1300 °C; 2 — повторный обжиг с медленным охлаждением (50 град·ч⁻¹) до 1100 °C; 3 — первичный обжиг с медленным охлаждением (50 град·ч⁻¹) до 1100 °C; 4 — повторный обжиг с закалкой от 1300 °C. Кривые 5—7 — обжиг с медленным охлаждением (50 град·ч⁻¹) до 1100 °C: 5 — обжиг в Ag; 6 — повторный обжиг в O₂; 7 — третий обжиг в Ag.

Из рис. 101 следует, что более резко выраженную аномалию имеют образцы, синтезированные в кислороде, причем особенно важно наличие окислительной газовой атмосферы на этапе охлаждения. Применяя повторные обжиги в различных газовых средах, можно также управлять электрическими характеристиками материалов. Для этой цели могут быть использованы и другие технологические приемы, например, варьирование длительности помола шихты в воде после предварительного термического синтеза материалов [330].

В развитие проведенных исследований были изучены температурные зависимости удельного сопротивления ρ и коэффициента термо-э.д.с. α для ряда составов в системе $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$, легированных 0,1 ат. % Се и синтезированных в различных газовых средах [329, 330]. Типичные данные приведены на рис. 102 для состава $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001} \times \times \text{Ti}_{0,85}\text{Sn}_{0,15}\text{O}_3$. Наибольшую величину ρ имеют образцы, синтезированные в кислороде, и наименьшую — в аргоне. Величина энергии активации в ромбоэдрической модификации практически постоянна для каждого состава и не зависит от среды и условий термического синтеза. В то же время газовая среда и скорость охлаждения в окислительной атмосфере в значительной степени определяют температурную зависимость ρ в области аномалии. Коэффициент термо-э.д.с. материалов, синтезированных в аргоне, практически не зависит от температуры в обследованном температурном интервале, что согласуется с данными [302]. В области аномалии сопротивления α не меняется ни по знаку, ни по величине.

Приведенные данные непосредственно указывают на роль кислорода в явлении аномалии сопротивления. В процессе обжига при 1400 °С, по-видимому, материал частично диссоциирует, вследствие чего образуются дефекты преимущественно в кислородной подрешетке. Наличие таких дефектов в легированном титанате бария было установлено в [331] по данным рентгенографического исследования и определения плотности материалов пикнометрическим методом. Закалка или охлаждение в нейтральной среде приводит к замораживанию дефектов. При медленном охлаждении в кислородосодержащей среде материал, по-видимому, окисляется, причем этот процесс начинается с поверхности зерен и наиболее сильно проявляется

в крупнокристаллических материалах [332]. Окисление поверхностных слоев, видимо, обуславливает рост сопротивления при переходе в параэлектрическое состояние вследствие уменьшения ϵ . Возникновение в материале при-

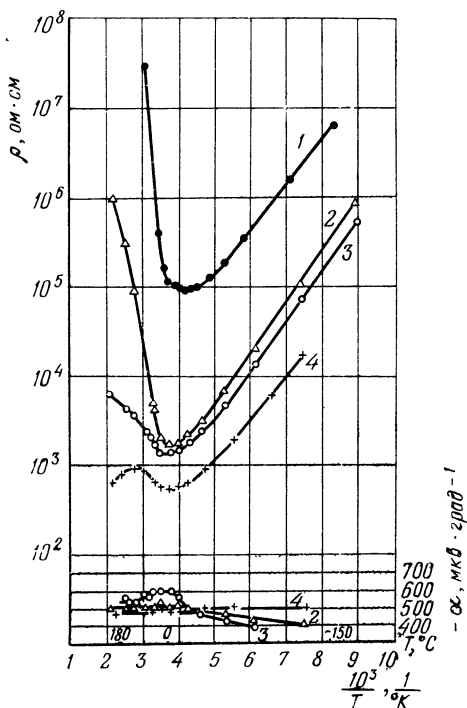


Рис. 102. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ и коэффициента термо-э.д.с. α для $\text{Ba}_{0.999}\text{Ce}_{0.001}\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$, синтезированного в кислороде (1), на воздухе с последующим медленным охлаждением (2), на воздухе с закалкой (3) и в аргоне (4).

месных фаз при его медленном охлаждении в окислительной газовой атмосфере, обнаруженное в работе [328], является скорее сопутствующим явлением и вряд ли может быть ответственно за характер температурной зависимости ρ в области аномалии.

Окисление поверхностных слоев зерен должно привести к неоднородному распределению дефектов и кисло-

рода по глубине зерна. Как указывалось выше, окисленные слои могут достигать 20—30% от размера зерна [275]. Тогда из измерений эффекта Холла в таких резко неоднородных материалах трудно делать определенные выводы о фактических значениях n и u_x в зерне и прослойке. Возможно, что фактический механизм явлений

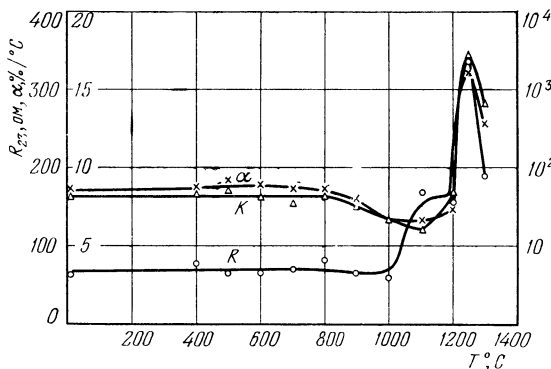


Рис. 103. Влияние дополнительной термообработки на воздухе на величины сопротивления $R_{23}^{\circ}\text{C}$, ТКС α и коэффициента кратности K для образцов, синтезированных в аргоне. Масштаб для K нанесен справа.

сложнее, чем в модели Хейванга и Джонкера. Экспериментально было установлено [333], что процесс окисления наиболее интенсивно протекает при 1250 °C. Это следует из данных рис. 103, иллюстрирующего влияние прогрева на воздухе при различных температурах на величины R при 23 °C, общего скачка K сопротивления ($K = R_{100}/R_{23}$) в области положительного ТКС и температурного коэффициента сопротивления для образцов, изготовленных из материала с 9 ат. % олова. Основной обжиг образцов производился в атмосфере аргона. Окисление материала при 1250 °C в течение 6 ч увеличило сопротивление примерно в 5 раз, ТКС — почти в 2,5 раза и коэффициент K — приблизительно на 2 порядка.

Обычно увеличение сопротивления полупроводниковых твердых растворов на основе титаната бария в области аномалии не превышает четырех-пяти порядков величин. Хейвангом и Брауэром [334] был предложен способ изготовления таких материалов на основе титаната бария с

добавками 0,1—0,2 вес. % Sb_2O_3 , для которых увеличение сопротивления достигало 7 порядков. Характер температурной зависимости ρ существенно зависит от вида кристаллической модификации исходной двуокиси титана (рис. 104): рутила или анатаза, что было связано с ее реакционной способностью. В отличие от обычных полупроводниковых титанатов бария, которые Хейвангом и Брауэром названы полупроводниками первого вида, такие материалы с большей величиной скачка ρ обозначены как полупроводники второго вида. Для последних характерно также значительное смещение области аномалии к более низким температурам в сравнении с твердыми растворами, обладающими нормальной характеристикой, и более высокая величина ρ в сегнетоэлектрической области (рис. 104).

Увеличение скачка удельного сопротивления материалов второго вида связывается Хейвангом и Брауэром с обогащением сурьмой поверхностных слоев зерен и даже с возможным образованием в этих слоях кристаллической фазы $\text{Ba}(\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. В однородном материале добавление 3,7% Sb смещает точку Кюри до 0°C [334]. В связи с сегрегацией сурьмы в поверхностных слоях ее содержание внутри зерен резко уменьшается, что приводит к увеличению удельного сопротивления материала. Постепенным изменением концентрации сурьмы от поверхности вглубь зерна Хейванг и Брауэр объясняют более медленное нарастание сопротивления (меньшие величины ТКС) в сравнении с материалами первого вида. Большая величина скачка ρ в полупроводниках второго вида

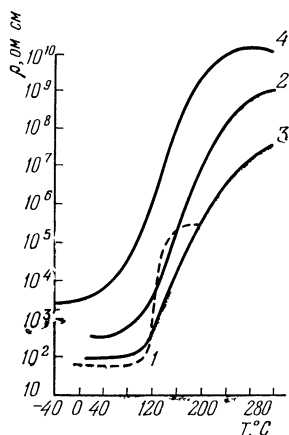


Рис. 104. Температурные зависимости удельного сопротивления для полупроводниковых твердых растворов на основе титаната бария первого и второго вида (по Хейвангу и Брауэру [334]).

1 — материал 1-го вида легирован 0,1% Sb_2O_3 ; 2 — 4 — материалы 2-го вида: 2 — исходная двуокись титана в модификации анатаза, легирование 0,1% Sb_2O_3 ; 3 — двуокись титана — анатаз — другой марки, легирование 0,1% Sb_2O_3 ; 4 — двуокись титана в модификации рутила, легирование 0,21% Sb_2O_3 .

объясняется тем, что ионы сурьмы в поверхностных слоях зерен создают акцепторные уровни с большей энергией активации локализованных на них электронов.

В связи с тем, что аномалия ρ легированных твердых растворов на основе титаната бария связана с увеличе-

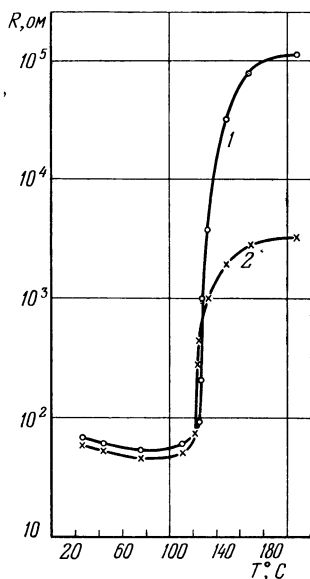


Рис. 105. Температурная зависимость сопротивления образца $\text{Ba}_{0.999}\text{Ce}_{0.001}\text{TiO}_3$, полученная при нагреве его окружающей средой (1) и за счет пропускания тока (2).

нием сопротивления поверхностных слоев зерен поликристаллического полупроводника при переходе его в параэлектрическое состояние, в этих материалах имеет место значительная зависимость сопротивления от напряженности электрического поля. Внешне она проявляется в виде варисторного эффекта, особенно сильно выраженного в параэлектрической области, и приводящего к резкому различию температурных зависимостей ρ материала, снятых при нагреве образца путем изменения температуры окружающей среды или посредством пропускания через него тока (рис. 105). При оценке степени влияния варисторного эффекта на величину скачка сопротивления следует иметь в виду, что уменьшение величины скачка при разогреве образцов током может происходить не только из-за влияния этого эффекта, но и из-за неравномерного нагрева образцов. Неравномерность нагрева приводит к тому, что наружные, более холодные, и, следовательно, более низкоомные части образца шунтируют его более высокоомную горячую часть. Это также заметно отражается на величине скачка сопротивления. Указанному эффекту в литературе уделено недостаточное внимание.

Согласно Хейвангу [286] возникновение зависимости удельного сопротивления «полупроводниковых титанатов

объясняется тем, что ионы сурьмы в поверхностных слоях зерен создают акцепторные уровни с большей энергией активации локализованных на них электронов. В связи с тем, что аномалия ρ легированных твердых растворов на основе титаната бария связана с увеличением сопротивления поверхностных слоев зерен поликристаллического полупроводника при переходе его в параэлектрическое состояние, в этих материалах имеет место значительная зависимость сопротивления от напряженности электрического поля. Внешне она проявляется в виде варисторного эффекта, особенно сильно выраженного в параэлектрической области, и приводящего к резкому различию температурных зависимостей ρ материала, снятых при нагреве образца путем изменения температуры окружающей среды или посредством пропускания через него тока (рис. 105). При оценке степени влияния варисторного эффекта на величину скачка сопротивления следует иметь в виду, что уменьшение величины скачка при разогреве образцов током может происходить не только из-за влияния этого эффекта, но и из-за неравномерного нагрева образцов.

барьера» от напряжения можно представить следующим образом. Высокоомный запиорный слой между зернами практически должен принять на себя общее падение напряжения на обоих зернах, что приводит к искажению зоны пространственного заряда (рис. 106). В этом случае

$$b_1 + b_2 = 2b \text{ и } u = \frac{en_0}{2\epsilon\epsilon_0} (b_2^2 - b_1^2) \quad (6.18)$$

или

$$b_2 - b_1 = u\epsilon\epsilon_0/en_0b. \quad (6.19)$$

Теперь для перехода электронов из одного зерна в другое нужно уже преодолеть не потенциальный барьер ϕ_0

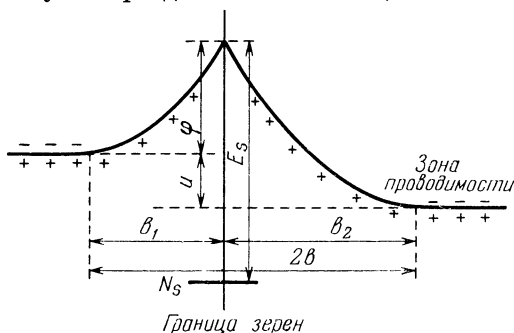


Рис. 106. Энергетическая диаграмма границы зерен при приложении к образцу разности потенциалов (по Хейвангу [286]).

(рис. 98), а более низкий потенциальный барьер ϕ . Его высота

$$\phi = \frac{en_0}{2\epsilon\epsilon_0} b_1^2 \quad (6.20)$$

или, как показано в [286],

$$\phi = \phi_0 (1 - u/4\phi_0)^2. \quad (6.21)$$

При достаточно больших напряжениях потенциальный барьер ϕ полностью исчезает и сопротивление материала полностью определяется сопротивлением самих зерен.

Варисторный эффект приводит к значительному уменьшению эффективного температурного коэффициента сопротивления позисторов при работе их под нагрузкой,

в связи с чем разрабатываются специальные технологические приемы для изготовления позисторов с возможно менее выраженным варисторным эффектом. В частности, целесообразно изготавливать материалы с возможно более однородной по размеру зерен мелкокристаллической структурой, так как в них запорные слои будут менее выраженными. Хейванг и Брауэр [334] указывают, что такими свойствами обладают позисторные материалы второго вида. Зависимости сопротивления полупроводниковых материалов на основе титаната бария от напряженности электрического поля рассматриваются также в работах [335, 336].

Не лишенным интереса является также разработка «полупроводниковых титанатов бария» с возможно более резко выраженным варисторным эффектом. Для достижения этой цели могут быть использованы явления, развивающиеся как на границе между зернами поликристаллического материала, так и на границе металл — полупроводник. На основе таких материалов, возможно, могут быть разработаны новые технические образцы варисторов.

В заключение отметим, что в 1967 г. появилось несколько сообщений японских исследователей (см., например, [337, 338]) о полупроводниковой керамике на основе титаната бария, легированной не редкоземельными элементами, а смесью Al_2O_3 , TiO_2 и SiO_2 . Изготовленные из этой керамики изделия обладают характеристиками, подобными позисторам. В отличие от последних они названы керамисторами и хи-керамисторами [338] (изделия с улучшенными характеристиками: повышенной стабильностью и меньшим разбросом по параметрам). Температурные зависимости сопротивления керамисторов отличаются тем, что в области аномалии они более пологи, чем у позисторов, но значительно дальше простираются в область более высоких температур (для материала на основе BaTiO_3 до 350°C и больше). Общая величина скачка сопротивления в области аномалии может составлять более 5 порядков величин. В этом отношении керамисторы похожи на полупроводники второго вида. Принцип действия керамисторов и причина возникновения у них полупроводниковых свойств в настоящее время не ясны.

ГЛАВА VII

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТЕРМОРЕЗИСТОРОВ

§ 7.1. Основные требования, предъявляемые к полупроводниковым материалам

Проведенное в предыдущих главах рассмотрение свойств ряда оксидных полупроводников показывает, что при разработке промышленных типов терморезисторов важен правильный выбор материалов, которые должны удовлетворять ряду специальных требований [349]. Важнейшие из них приводятся ниже.

а) Чисто электронная проводимость, так как наличие ионной составляющей тока приведет к нестабильной работе ТР на постоянном токе вследствие явлений электролиза, а значит, и постоянного изменения состава материала при прохождении тока.

б) Желательно иметь возможность изменять электропроводность и ТКС материала в широких пределах лучше всего посредством изменения соотношения составляющих компонентов. Это позволит изготавливать ТР одних и тех же габаритов со значительным диапазоном номинальных величин сопротивления (в пределах нескольких порядков).

в) Полупроводниковые материалы должны быть химически стабильными в рабочих интервалах температур и, по возможности, нечувствительными к загрязнениям, которые могут иметь место при изготовлении изделий.

г) Должен быть обеспечен возможно меньший разброс по величинам электропроводности и ее энергии активации для образцов полупроводника одного и того же состава, что необходимо для разработки ТР с малым разбросом по параметрам.

д). Полупроводниковые материалы должны обладать комплексом электрических характеристик, которые определяются назначением ТР и требующимся интервалом их рабочих температур. Для создания ТР с отрицательным ТКС, рассчитанных на средние рабочие температуры (примерно от -60 до $100 \div 300$ °C), наибольший интерес представляют полупроводники, в которых сочетаются значительная электропроводность и большой ТКС.

В предыдущих главах было показано, что благодаря своим электрическим и физико-химическим свойствам наибольшее применение для разработки ТР на средние рабочие температуры получили различные системы $3d$ -окислов. Среди последних в большинстве стран, в том числе и в Советском Союзе, наиболее широко используются различные сочетания смесей окислов марганца, кобальта, никеля и меди, свойствам которых были посвящены главы III—V. В последние годы в литературе появился ряд сообщений о разработке терморезисторов на основе окислов ванадия, карбида кремния, полупроводниковых алмазов, легированного кремния и германия, нитрида бора и других материалов группы $A^{III}B^V$. Кратко особенности таких ТР рассматриваются в §§ 10.1 и 10.4.

§ 7.2. Основы технологии изготовления терморезисторов с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления на основе смесей окислов Mn, Co, Ni и Cu

Технологический процесс изготовления терморезисторов независимо от состава исходного материала должен обеспечивать возможность массового производства этих изделий с требуемыми электрическими параметрами, высокой механической прочностью и стабильностью во времени при максимально простом конструктивном оформлении ТР. Поэтому технологический процесс обычно разрабатывается с учетом ряда соображений [349], из которых важнейшими являются следующие

1. Должна иметься возможность серийного изготовления ТР различных размеров и разнообразных форм — в виде стержней, трубок, дисков, шайб, бусинок, тонких пластин и пр.

2. Должна быть обеспечена воспроизводимость образцов, обладающих одинаковыми характеристиками, т. е.

величины сопротивлений и ТКС ТР одного и того же номинального значения могут различаться друг от друга лишь в пределах допусков, приемлемых для техники.

Для уменьшения разброса ТР по их параметрам обычно применяется специальная термическая обработка, позволяющая изменять величину электропроводности материала и подгонять сопротивления образцов к необходимым номинальным значениям.

3. Должна быть обеспечена необходимая механическая прочность изделий.

4. Всю термическую обработку ТР целесообразно производить в нормальной атмосфере для обеспечения стабильной работы изделий в воздушной среде. В этом случае значительно упрощается конструкция ТР вследствие отсутствия необходимости герметизации их в нейтральной или восстановительной газовой атмосфере и удешевляется технология производства. Могут быть, однако, случаи использования ТР (при необходимости улучшения теплоотдачи и повышения допустимой мощности рассеивания), когда герметизация их в защитной газовой среде (например, водороде) является целесообразной.

5. Для обеспечения хорошей стабильности ТР во времени, помимо соответствующего подбора исходных материалов, необходимо:

а) делать контакты, прочно спекающиеся с полупроводниками, имеющие приблизительно равный с ним коэффициент термического расширения и достаточно устойчивые в той газовой среде, в которой будет работать ТР;

б) подвергать ТР искусственному старению, прогревая их в течение нескольких сот часов при наибольших рабочих (или несколько более высоких) температурах;

в) в некоторых случаях покрывать ТР тонким слоем стекла или другого газо- и водонепроницаемого материала с подходящим коэффициентом расширения.

6. Для уменьшения шумов ТР и эффекта выпрямления не должны образовываться заметные переходные сопротивления и запорные слои между контактом и полупроводником. Величина сопротивления не должна зависеть от направления тока.

7. Для уменьшения э.д.с. шумов терморезисторов, предназначенных к использованию в цепях высокой частоты, они должны изготавливаться из однородных,

однофазных полупроводников. В этом случае значительно уменьшаются переходные сопротивления между отдельными кристаллами, образующими тело ТР.

Терморезисторы, вообще говоря, могут изготавливаться любым методом, посредством которого полупроводнику можно придать определенные размеры и форму. К числу этих методов относятся: 1) плавление полупроводника с последующим изготовлением из него образцов необходимой формы и размеров, 2) испарение полупроводника в вакууме на подложку и 3) спекание порошковых материалов [345, 349].

Для массового производства наиболее пригоден третий способ, имеющий много общего с приемами, используемыми в керамике или порошковой металлургии. Применение исходных материалов в виде порошков позволяет смешивать полупроводящие окислы в нужных соотношениях, меняя, таким образом, в широких пределах значения удельного сопротивления и температурного коэффициента сопротивления образцов. Из порошков можно изготавливать ТР самых разнообразных форм и размеров.

Терморезисторы в виде цилиндрических стержней, трубок и прямоугольных штабиков изготавливаются из мелко дисперсных порошков, замешанных с соответствующей органической связкой и растворителем в пластичную, тестообразную массу. Эта масса загружается в цилиндр мундштучного шприц-пресса, снабженного мундштуком необходимой формы и размеров. Через дюзу мундштука выдавливаются длинные стержни или трубки, которые после просушки на воздухе нарезаются на заготовки терморезисторов. Из заготовок сначала осторожно выжигают органическую связку, а затем обжигают их при высокой температуре (1000 °С и более) в воздушной, нейтральной или восстановительной газовой атмосфере в зависимости от вида используемых полупроводниковых материалов. В процессе обжига материал спекается, и образцы приобретают значительную механическую прочность. Контакты создаются путем вжигания в торцы образцов платины, золота или серебра с помощью специальных паст, широко известных в керамическом производстве. При обжиге в восстановительной газовой атмосфере применяются также медные и железные пасты. Затем терморезисторы контролируются по величине сопротивления

и подвергаются специальной термической обработке с целью повышения стабильности и подгонки к необходимым номинальным значениям. После этого образцы окантовываются контактными колпачками (или к ним припаиваются контактные проводники), покрываются слоем изоляционной влагостойкой эмали или же герметизируются в соответствующих защитных чехлах (баллонах) в зависимости от конструкции ТР. Готовые изделия подвергаются искусственному старению и сортируются по величине электрического сопротивления. В настоящее время цилиндрические ТР могут изготавливаться с диаметром стержня примерно от 20 *мм* до 10 *мм*. Длина ТР может варьироваться в примерных пределах от 1 до 50 *мм*.

Технология изготовления шайбовых и дисковых ТР аналогична процессу изготовления цилиндрических образцов с тем различием, что заготовки изделий изготавливаются прессовкой в соответствующих прессформах. Органической связи в ряде случаев не требуется. Диаметры дисков могут находиться в пределах от 1 *мм* до нескольких сантиметров, толщина — от 0,02 до 1 *см*.

Бусиновые ТР изготавливаются следующим образом. Из исходного порошкового материала, смешиванием его с соответствующим растворителем, готовится масса консистенции густой сметаны. Капельки этой массы наносятся на две платиновые проволоки, натянутые параллельно друг другу на расстоянии, в 5—10 раз превышающем диаметр проволоки. Поверхностное натяжение придает каплям шарообразную форму. Бусинки просушивают на воздухе и затем обжигают при высокой температуре ($\sim 1000\text{--}1500^\circ\text{C}$), величина которой определяется используемыми материалами. Вследствие спекания и усадки материала они значительно сокращаются в объеме и прочно спекаются с платиной, что обеспечивает надежный, стабильный контакт. После этого отдельные бусинки отделяются друг от друга, платиновые проволоки соединяются с контактными выводами и вся бусинка покрывается слоем стекла или другого изоляционного материала. Для достижения хорошей стабильности ТР подвергаются специальной тепловой тренировке. Возможны и несколько иные технологические приемы для изготовления бусиновых ТР, но их отличие от рассмотренных не

принципиально. По диаметру бусинки могут изготавливаться в примерных пределах от 0,1 до 1—2 мм.

При разработке отечественных промышленных типов терморезисторов предпочтение было отдано медно-марганцевым, кобальто-марганцевым, медно-кобальто-марганцевым и никель-кобальто-марганцевым оксидным полупроводникам в связи с сочетанием в них необходимых электрических параметров и физико-химических свойств, на которые указывалось в III—V главах. Технологический процесс изготовления терморезисторов всех типов состоит из двух основных этапов: приготовления порошковых материалов и собственно изготовления терморезисторов.

Исходные порошковые материалы чаще всего представляют собой смеси гидратных соединений соответствующих металлов. Эти смеси могут быть приготовлены многими способами. Было установлено (§ 4.1.1), что общий характер зависимости электропроводности σ и энергии активации ΔE от состава материала не зависит от способа получения смесей. Однако конкретные величины σ и ΔE данного материала, а также такие характеристики, как пористость, плотность, механическая прочность, ширина интервала и температура спекания, коэффициент усадки при обжиге и стабильность терморезисторов, заметно меняются для образцов, изготовленных из материалов, полученных различными способами. Было показано, что наибольшими технологическими преимуществами обладает способ совместного осаждения гидратов окислов меди и марганца или кобальта и марганца, а также способ механического смешивания гидратных соединений соответствующих металлов. Последний обычно применяется при изготовлении трехкомпонентных порошков, так как совместным осаждением труднее обеспечить требующийся состав материала. Детали способа совместного осаждения в применении к гидратам окислов меди, марганца и кобальта рассмотрены в работах [339, 340]. Материалы на основе двойных систем окислов используются главным образом для изготовления терморезисторов с одними и теми же габаритами в широком диапазоне номинальных величин сопротивления. На основе тройных систем окислов были разработаны ТР с ограниченными номинальными значениями сопротивления, но с существенно меньшим разбросом по параметрам.

Химический состав порошков обычно контролируется определением фактической величины атомного отношения металлов, входящих в состав материала. Оно должно соответствовать заданным значениям и оставаться постоянным на протяжении всего технологического цикла. Методикам химических анализов посвящены работы [341, 342].

Для увеличения механической прочности терморезисторов и уменьшения пористости материалов обычно рекомендуется проводить предварительный термический синтез последних с последующим размолотом спека и просевом порошка. При предварительном синтезе происходит разложение гидратов и образование химических соединений или твердых растворов между отдельными компонентами смеси. Такие операции способствуют большей однородности состава и дисперсности шихты и вследствие этого благоприятно сказываются на уменьшении разброса ТР по величинам электрических параметров.

Одной из основных технологических операций, от режима проведения которых зависят электрические параметры, стабильность и механическая прочность терморезисторов, является высокотемпературный обжиг. График обжига строится с учетом физико-химических процессов, происходящих в материале при различных температурах (дегидратация, окисление или диссоциация, образование химических соединений и др.) и связанных с выделением или поглощением тепла. В связи с этим подъем температуры в камерных печах или продвижение образцов в конвейерной печи при соответствующих температурах должен производиться достаточно медленно. Слишком быстрое изменение температуры может привести к образованию трещин и других механических дефектов.

Сильное влияние на величины сопротивления и механическую прочность ТР оказывают температура высокотемпературного обжига и скорость охлаждения образцов. Это понятно, так как от режима обжига зависит термическая диссоциация химических соединений и твердых растворов, образующихся в материале, и образование примесных кристаллических фаз (гл. III и V). Закалка медно-марганцевых и кобальто-марганцевых ТР после обжига приводит к уменьшению, медленное охлаждение — к увеличению сопротивления образцов. Режим обжига определяется требующимися номинальными значениями ТР.

В торцовые поверхности ТР обычно вжигаются серебряные контакты с помощью паст, широко известных в керамическом производстве. Стандартизация режимов обжига и серебрения очень существенна для уменьшения разброса ТР по величинам сопротивления и ТКС. В случае необходимости для подгонки ТР к требуемым номинальным значениям используется специальная термообработка, режимы которой разработаны на основании результатов исследований, рассмотренных в главе V. Сопротивление высокоомных заготовок может быть уменьшено отжигом их при 600—800 °С с последующей закалкой от этих температур. Увеличение сопротивления может быть достигнуто повторным нагревом заготовок до 600—800 °С и медленным охлаждением их до комнатной температуры или же прогревом при 250—400 °С на воздухе. В случае необходимости может быть проведена также тонкая подгонка стержневых ТР по величине сопротивления путем частичного закорачивания тела образцов с помощью специальной низкотемпературной серебряной пасты.

Хотя большинство материалов, как указывалось в главах III и V, метастабильны в интервалах рабочих температур ТР, структурные изменения и процессы окисления при этих температурах, если и имеют место после предварительной тренировки образцов, то развиваются с очень малой скоростью. Это следует из того, что ТР, изготовленные из различных составов, остаются стабильными при максимальных рабочих температурах независимо от режима их дополнительной термообработки, если после нее образцы прогревались несколько десятков часов на воздухе при 250 °С и затем несколько сот часов при максимальной рабочей температуре (рис. 107 и 108) [214].

Дальнейшие детали технологического процесса изготовления ТР не представляют принципиального интереса и не рассматриваются. От атмосферных влияний ТР защищаются влагостойкой эмалью, герметизируются в специальных защитных корпусах или в стекле.

Изложенные в данном разделе технологические основы процесса изготовления терморезисторов в основном рассмотрены в применении к ТР, изготавливаемым из окислов Mn, Co, Ni и Cu. Они, однако, сохраняются и для большинства других оксидных ТР с плавной (без резких скачков) зависимостью сопротивления от температуры.

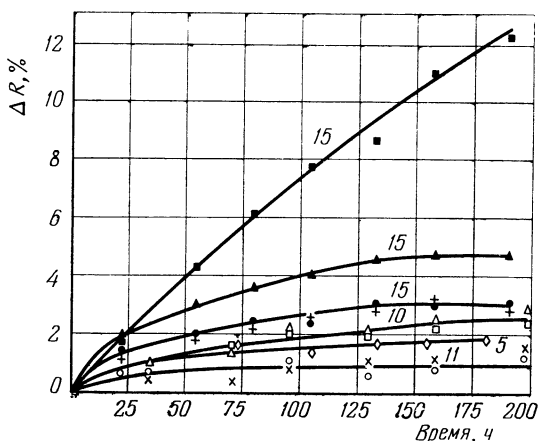


Рис. 107. Стабильность ТР типа ММТ-1 при максимальной рабочей температуре (125 °С) для образцов нескольких составов после специальной термообработки, проводившейся в различных режимах (цифры на кривых — номера составов в соответствии с данными табл. 9).

■ ■ ■ — закалка от 800 °С; ▲ ▲ ▲ — медленное охлаждение от 800 °С и 30 ч прогрева при 250 °С; ● ● ● — закалка от 800 °С и 30 ч прогрева при 250 °С; + + +, Δ Δ Δ, × × × — закалка от 800 °С и 100 ч прогрева при 250 °С; □ □ □, ◊ ◊ ◊, ○ ○ ○ — медленное охлаждение от 800 °С и 100 ч прогрева при 250 °С. ΔR — изменение величины сопротивления при 20 °С.

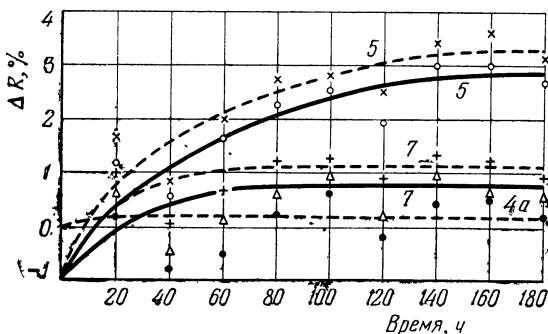


Рис. 108. Влияние специальной термообработки на характеристики старения ТР типа КМТ-1 при максимальной рабочей температуре (180 °С) для образцов составов 4а, 5 и 7 (табл. 9).

Сплошные линии — образцы предварительно прогревались 40—50 ч при 400 °С; пунктир — без специальной термообработки. ΔR — изменение величины сопротивления при 20 °С.

§ 7.3. Особенности технологического процесса изготовления позисторов

Технология изготовления позисторов имеет много общего с процессом изготовления терморезисторов с отрицательным ТКС, рассмотренным в § 7.2. Однако для нее характерен и ряд существенных особенностей. Технологический процесс рассмотрен в работах [268, 343].

В качестве исходных реагентов применяются азотно-кислые или углекислые соли бария и стронция, двуокись титана в модификации анатаза или рутила, двуокись олова и др. Очень хорошие результаты дает применение соосаженных материалов и, в частности, титанилоксалата бария $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, титанилоксалата стронция $\text{SrTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и др. Легирующие добавки (Ce, La, Sb и др.) обычно вводятся в виде солей или окислов. Высокие требования предъявляются к чистоте основных реагентов, которая должна быть не хуже 99,99%, так как используется легирование малыми количествами примеси. При составлении шихты обычно вводят небольшой избыток (2—3 ат. %) титана сверх стехиометрии, что приводит к образованию в материале примесной легкоплавкой фазы BaTi_2O_5 , способствует лучшему спеканию и облегчает введение легирующей примеси в кристаллическую решетку.

Во всем технологическом цикле особое внимание уделяется предохранению шихты от попадания в нее случайных примесей, что заставляет предъявлять особые требования к технологическому оборудованию. Исходные компоненты смешиваются в полиэтиленовых, агатовых или яшмовых барабанах. Затем материал фильтруется, просушивается и прокаливается на воздухе при 1000—1150 °С в течение 1—2 ч. Прокаленная шихта подвергается вторичному помолу в воде или гептане. Режим этого помола оказывает существенное влияние на величины сопротивления и ТКС позисторов [330]. «Сухой» помол и помол в гептане приводит к увеличению дисперсности и однородности шихты, что способствует лучшей кристаллизации. Однако такой помол не вызывает увеличения крутизны температурных зависимостей сопротивления и ТКС. «Мокрый» помол или кипячение шихты в воде в одинаковой степени приводит к резкому увеличению ТКС. Как по-

казано в работе [330], это увеличение обусловлено частичным гидролитическим разложением материала и потерями окиси бария (BaO). Такой процесс должен приводить к возникновению дефектов в катионной и анионной подрешетках синтезируемых твердых растворов, что повышает их чувствительность к окислению в процессе охлаждения после основного обжига.

После вторичного помола материал просушивается, и затем из него прессуют заготовки ТР необходимых форм и размеров. Высокотемпературный обжиг заготовок обычно проводится в воздушной атмосфере при 1350—1400 °С. Режим охлаждения после обжига определяется требуемыми характеристиками готовых образцов и строго выдерживается. Как указывалось в § 6.4, медленное охлаждение приводит к значительному увеличению ТКС, в то время как закалка позволяет изготавливать низкоомные позисторы со сравнительно небольшими температурными коэффициентами сопротивления (порядка нескольких % °С). Полупроводниковые титанат бария и твердые растворы на его основе имеют серо-голубой цвет, в то время как диэлектрический титанат бария белого цвета. Изменение цвета является внешним признаком, свидетельствующим о приобретении материалом полупроводниковых свойств.

Для обеспечения стабильности позисторов первостепенное значение имеет методика нанесения стабильных омических контактов. Было установлено, что омический контакт с полупроводниками *n*-типа, и в том числе с полупроводниковым титанатом бария обеспечивают металлы с достаточно высоким потенциалом окисления, например In , Ni , Zn , Al и др., в то время как металлы с низким потенциалом окисления (например, Ag , Au , Pt , Pd и др.) образуют высокоомные переходные слои на контакте металл — полупроводник [264, 287]. Сопротивление этих слоев резко зависит от величины напряжения, приложенного к образцу, что усиливает нежелательный варисторный эффект, наблюдающийся в позисторах (§ 6.4).

Возникновение запорных слоев связывается [264] с адсорбцией кислорода на границе металл — полупроводник и появлением положительного пространственного заряда на поверхности полупроводника. Эта гипотеза согласуется с результатами измерений температурных

зависимостей сопротивления образцов двух- и четырехзондовыми методами на воздухе и в вакууме [287]. При нанесении в качестве электрода металла с достаточно высоким потенциалом окисления эффект выпрямления и варисторный эффект, обусловленный нелинейностью контактного переходного сопротивления, не наблюдаются.

Хорошую омичность контактов обеспечивают амальгама индия или сплав индия с галлием. Однако такие контакты механически недостаточно прочны, и поэтому нашли применение только в лабораторной практике. В связи с этим для промышленных образцов в качестве контактов было предложено [263] использовать никель, осажденный химическим способом на поверхность полупроводника. Технология изготовления никелевых контактов, однако, довольно сложна, и самое существенное: эти контакты недостаточно стабильны. По данным Хармана [265] сопротивление образцов с никелевыми контактами менялось до 6% только за 2 месяца их хранения в нормальных условиях. Был предложен [344] способ нанесения контактов на позисторы, отличающийся тем, что они изготавливаются путем вжигания серебра с последующей диффузией сквозь слой серебра атомов индия и свинца. Такой прием позволил сочетать высокую механическую прочность и стабильность вожженного серебра с достаточной омичностью контактов.

К контактными поверхностям припаиваются выводы. Затем позисторы покрываются эмалью или компаундом. Готовые изделия для стабилизации их электрических характеристик проходят специальную тепловую тренировку и после этого разбраковываются по основным электрическим параметрам.

ГЛАВА VIII

ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОРЕЗИСТОРОВ

Рассмотрению технических характеристик терморезисторов, основных принципов их работы, способов расчета схем с терморезисторами на постоянном и переменном токе, а также многочисленным примерам практического использования этих приборов посвящено множество работ как в Советском Союзе, так и за рубежом. Советские ученые занимают в этом отношении одно из ведущих мест. Следует в первую очередь упомянуть имена Б. С. Сотскова, Н. П. Удалова, Г. К. Нечаева, М. А. Каганова, Г. Н. Дульнева, И. Ф. Волошина, А. Г. Шашкова, которым принадлежит заслуга разработки методов изучения режимов работы цепей с ТР, а также основ расчета и проектирования элементов автоматики с ними. Помимо большого числа оригинальных работ, эти вопросы детально освещены в ряде обзоров и монографий [131, 345—367], изданных в Советском Союзе и за рубежом и посвященных характеристикам ТР, анализу работы их в схемах и самым разнообразным областям применения. В связи с этим в последующих главах кратко обсуждаются только основные вопросы, относящиеся к характеристикам ТР и принципам их работы в схемах, которые в первую очередь необходимо знать при практической работе с терморезисторами. Рассматриваются также ряд областей применения ТР, характеристики и параметры промышленных типов этих приборов и состояние некоторых перспективных направлений разработок.

§ 8.1. Основные параметры терморезисторов

Как и любой технический прибор, терморезисторы имеют ряд параметров и характеристик, знание которых позволяет выяснить возможность использования данного ТР для решения определенной технической задачи. Этот вопрос обсуждается ниже в применении к ТР с отрицательным ТКС и экспоненциальной зависимостью сопротивления от температуры и к позисторам. Что касается ТР с отрицательным ТКС на основе окислов ванадия, имеющих скачок сопротивления при определенной температуре (по своему поведению такие ТР в некотором отношении обратны позисторам; их иногда называют терморезисторами с критической температурой), то их параметры рассматриваются в § 10.4 при описании характеристик этих изделий.

К числу основных параметров ТР с отрицательным ТКС относятся следующие:

1. Габаритные размеры.
2. Величина сопротивления образцов R_i или R_T (в *ом* или *ком*) при определенной температуре окружающей среды t , °C или T , °K. Для ТР, рассчитанных на рабочие температуры примерно от -100 до $125-200$ °C, температура t обычно принимается равной 20 или 25 °C и величина R_i называется «холодным сопротивлением». Терморезисторы с максимальными рабочими температурами до 300 °C в СССР обычно нормализуются при 150 °C.

3. Величина температурного коэффициента сопротивления α в процентах на 1 °C. Обычно она указывается для той же температуры t , что и холодное сопротивление, и в этом случае обозначается через α_t . Часто приводятся также величины постоянных B в градусах, определяющие температурную чувствительность ТР во всем или в части интервала его рабочих температур.

4. Постоянная времени τ в сек, характеризующая тепловую инерционность терморезистора. Она равна времени, в течение которого температура ТР изменяется на 63% от разности температур образца и окружающей среды. Чаще всего эту разность берут равной 100 °C.

5. Максимально допустимая температура $t_{\text{макс}}$, до которой характеристики ТР длительное время остаются стабильными.

6. Максимально допустимая мощность рассеивания $P_{\text{макс}}$ в *вт* или *мвт*, не вызывающая необратимых изменений характеристик ТР. Естественно, что при нагрузке ТР мощностью $P_{\text{макс}}$ его температура не должна превышать $t_{\text{макс}}$.

7. Коэффициент рассеяния H в *вт* на 1°C , численно равный мощности, рассеиваемой на ТР при разности температур образца и окружающей среды в 1°C .

8. Коэффициент энергетической чувствительности G в $\frac{\text{вт}}{\%R}$, численно равный мощности, которую нужно рассеять на ТР для уменьшения его сопротивления на 1%.

Коэффициенты рассеяния и энергетической чувствительности зависят от параметров полупроводникового материала и от характера теплообмена между образцом и окружающей средой. Величины G , H и α связаны между собой соотношением

$$G = H/100 \alpha. \quad (8.1)$$

В самом деле, по самому определению

$$G = \frac{\Delta P \cdot R}{\Delta R \cdot 100} = \frac{\Delta P / \Delta T}{100 \Delta R / \Delta T \cdot R} = \frac{H}{100 \alpha}. \quad (8.2)$$

H и G обычно указываются для терморезисторов, находящихся в окружении спокойного воздуха при 20 или 25°C .

9. Теплоемкость C в *дж* на 1°C , равная количеству тепла (энергии), необходимого для повышения температуры ТР на 1°C .

Можно показать [345], что τ , H и C связаны между собой следующим соотношением:

$$\tau = C/H. \quad (8.3)$$

Для позисторов, кроме ряда приведенных выше параметров, обычно указывают еще примерное положение интервала положительного ТКС, температурный интервал и величину максимального ТКС, а также кратность изменения сопротивления в области положительного температурного коэффициента сопротивления.

§ 8.2. Температурная зависимость сопротивления

Температурная зависимость сопротивления является главной характеристикой ТР, в значительной степени определяющей остальные характеристики этих изделий. Естественно, что она аналогична температурной зависимости удельного сопротивления полупроводника, из которого изготовлен данный ТР. Зависимость электропроводности от температуры различных составов в системах окислов Mn, Co, Ni и Cu а также полупроводниковых твердых растворов на основе титаната бария обсуждалась в главах IV и VI.

Измерения показывают, что температурная зависимость сопротивления большинства типов ТР с отрицательным ГКС, изготавлиющихся в Советском Союзе, с достаточной для практики точностью во всем или в части рабочего интервала температур аппроксимируется выражением

$$R_T = Ae^{B/T}, \quad (8.4)$$

где R_T — величина сопротивления ТР при температуре T , °К, постоянная

$$A = A_{\text{уд}} \frac{l}{s} \quad (8.5)$$

зависит от физических свойств материала и габаритов ТР (l — расстояние между электродами в см и s — площадь поперечного сечения полупроводникового элемента ТР в см²), постоянная B зависит от физических свойств материала и может иметь одно или два значения в интервале рабочих температур.

Прологарифмируем выражение (8.4):

$$\lg R_T = \lg A + \frac{B}{T} \lg e = \lg A + 0,4343 \frac{B}{T}. \quad (8.6)$$

Выражение (8.6) в координатах $\lg R$ и $1/T$ представляет уравнение прямой линии, что значительно облегчает определение интервала температур, в котором (8.4) с необходимой точностью аппроксимирует действительную зависимость $R_T(T)$. По результатам измерений R_T и T строят график зависимости $\lg R_T = f(1/T)$. Если через полученные экспериментальные точки можно провести прямую, то считают, что в данном интервале температур справедливо выражение (8.4).

Для практических расчетов из формулы (8.4) удобно исключить постоянную A . Написав (8.4) для двух температур T_2 и T_1 и деля одно выражение на другое, получим

$$R_{T_2} = R_{T_1} \exp [B(T_1 - T_2)/T_1 T_2]. \quad (8.7)$$

Из формулы (8.7) можно рассчитать величину сопротивления ТР при любой температуре T_2 , °К (в интервале рабочих температур), зная значение постоянной B и сопротивление образца при какой-то одной температуре T_1 .

Величина постоянной B определяется экспериментально измерением сопротивления ТР при двух температурах T_1 и T_2 . Логарифмируя выражение (8.7), легко получить

$$B = \frac{2,303 \Delta \lg R}{\Delta (1/T)}, \quad (8.8)$$

где обозначено $\Delta \lg R = \lg R_{T_2} - \lg R_{T_1}$ и $\Delta (1/T) = 1/T_2 - 1/T_1$. Размерность B — градусы Кельвина или Цельсия.

Если определить температурный коэффициент сопротивления ТР α так, как это обычно принято:

$$\alpha_T = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT}, \quad (8.9)$$

то из (8.4) следует, что

$$\alpha_T = -B/T^2. \quad (8.10)$$

Для позисторов температурные зависимости сопротивления, снятые в широких интервалах температур, имеют сложный характер (см., например, рис. 91 и 96). При достаточно низких и высоких температурах сопротивление уменьшается при увеличении температуры по закону, близкому к экспоненциальному. В промежуточной области R резко возрастает при повышении температуры. Как было показано в главе VI, положение этой области на температурной шкале зависит от состава материала. Крутизной характеристики, а, следовательно, и величиной ТКС, можно управлять в широких пределах различными технологическими приемами.

Температурные зависимости сопротивления технических образцов позисторов рассматриваются в §§ 10.1.3 и 10.4. Для многих типов позисторов сопротивление в довольно большом интервале температур (порядка несколь-

ких десятков градусов Цельсия) меняется строго по экспоненциальному закону

$$R_T = Ae^{\alpha t}, \quad (8.11)$$

где A — постоянная, α — ТКС при температуре t °С в абсолютных единицах. Если температурная характеристика позистора отклоняется от закона (8.11) (имеет релейный характер), его все же можно использовать для

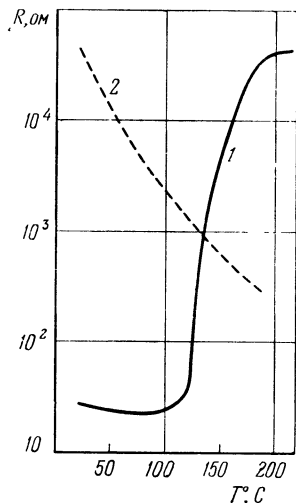


Рис. 109. Температурная зависимость сопротивления ТР типа СТ5-1 (1) и КМТ-1 (2).

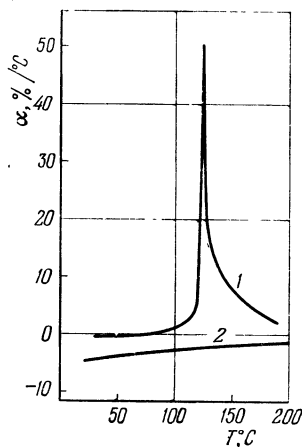


Рис. 110. Температурная зависимость ТКС α ТР типа СТ5-1 (1) и КМТ-1 (2).

аппроксимации характеристики в узком интервале температур (порядка 2—5 °С).

Исходя из выражения (8.11), формулу для ТКС позисторов можно записать в виде

$$\alpha = \frac{2,303 \Delta \lg R}{\Delta t} \cdot 100, \% / ^\circ \text{C}. \quad (8.12)$$

Величины ТКС сильно зависят от ширины и положения на температурной шкале интервала температур, в котором рассчитывается ТКС. На рис. 109 и 110 в качестве

примера приведена температурная зависимость сопротивления и его температурного коэффициента для ТР с отрицательным ТКС типа КМТ-1 и позистора типа СТ5-1.

Своеобразные температурные характеристики можно получить при последовательном или параллельном соединении позисторов и обычных ТР с отрицательным ТКС (рис. 111). При определенных температурах ТКС такого блока изменяет знак. Подбирая соответствующие типы ТР, можно смещать положение минимума (при последовательном соединении) или максимума (при параллельном соединении) в нужную точку температурной шкалы.

При измерениях температурной зависимости сопротивления ТР обычно пользуются мостами Витстона. Очень важно поддерживать температуру среды, окружающей ТР, постоянной с возможно большей степенью точности. Это требование понятно, так как, например, у ТР типа КМТ-1 α_{20} составляет -5 и более $\%/^{\circ}\text{C}$, а у позисторов типа СТ5-1 может достигать 50 и более $\%/^{\circ}\text{C}$.

Обычно для достижения этой цели используются ультратермостаты типа ТС-15, ТС-16 или ТС-24, изготовляемые отечественной промышленностью и позволяющие поддерживать температуру в измерительных камерах с точностью $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$. Напряжение батареи, питающей мост, должно быть минимальным в соответствии с требуемой точностью измерений для исключения нагрева ТР проходящим по нему током и уменьшения варисторного эффекта

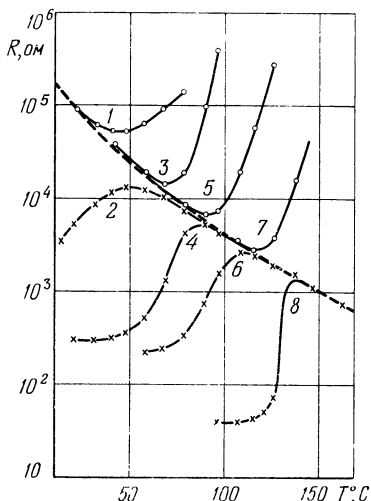


Рис. 111. Температурная зависимость сопротивления позисторов, соединенных последовательно или параллельно с ТР, имеющими отрицательный ТКС.

Пунктирная кривая обозначает $R = f(t)$ для ТР типа КМТ-1 ($R_{20} = 90 \text{ Ом}$, $B = 4020^{\circ}\text{K}$, $\alpha_{20} \approx -4,7 \%/^{\circ}\text{C}$); 1, 3, 5 и 7 — позистор и КМТ-1 соединены последовательно; 2, 4, 6 и 8 — позистор и КМТ-1 соединены параллельно; 1 и 2 — типы ТР: СТ6-1Г и КМТ-1; 3 и 4 — СТ6-1Б и КМТ-1; 5 и 6 — СТ6-1А и КМТ-1; 7 и 8 — СТ5-1 и КМТ-1.

в позисторах. Гальванометр обычно включается в цепь моста постоянно, а питание подается импульсно на короткое время. Предельные мощности рассеивания, практически не вызывающие разогрев ТР, приведены в главе X.

§ 8.3. Статические вольт-амперные характеристики

Если к постоянному омическому резистору приложить некоторое напряжение, то по нему идет ток, величина которого определяется законом Ома. Сила тока увеличивается

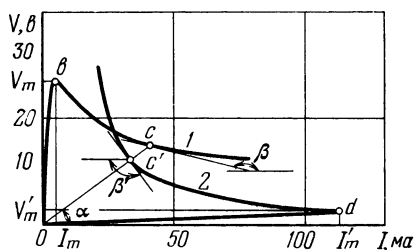


Рис. 112. Вольт-амперные характеристики ТР типа КМТ-1 (1) и позистора СТ5-1 (2).

Окружающая среда — спокойный воздух при 20 ± 2 °С.

ся пропорционально разности потенциалов на резисторе. Поэтому вольт-амперными характеристиками таких резисторов будут прямые линии, проходящие через начало координат, а резисторы называются линейными.

Статические вольт-амперные характеристики терморезисторов отличаются от прямых линий, т. е. ТР яв-

ляются нелинейными резисторами. Указанные характеристики представляют зависимость напряжения на ТР от силы проходящего по нему тока в условиях теплового равновесия между ТР и внешней средой. Это означает, что всякий раз после изменения силы тока, вследствие наличия у ТР определенной тепловой инерции, точки характеристики снимаются только после установления равновесия между теплом, выделяемым током в образце, и теплом, отдаваемым в окружающее пространство.

Статические вольт-амперные характеристики являются одной из важнейших характеристик ТР. В дальнейшем мы будем называть их просто вольт-амперными характеристиками. На рис. 112 представлены типичные вольт-амперные характеристики ТР с отрицательным и положительным ТКС (типа КМТ-1 и СТ5-1). Вид этих характеристик для обычных ТР и позисторов резко различен, что и определяет особенности их применения в схемах. Это

различие усиливается еще вследствие того, что при разогреве позистора током из-за варисторного эффекта скачок сопротивления в области положительного ТКС значительно меньше, чем при нагреве его посредством изменения температуры окружающей среды. Для ТР с отрицательным ТКС зависимость сопротивления от температуры и вольт-амперная характеристика хорошо согласуются друг с другом.

На начальных участках вольт-амперные характеристики линейны, так как при достаточно малых токах мощность, рассеиваемая на ТР, слишком мала для того, чтобы заметно нагреть их, вследствие чего выполняется закон Ома. При увеличении силы тока рассеиваемая мощность возрастает и ТР нагреваются выше температуры окружающей среды. Сопротивление ТР с отрицательным ТКС и крутизна вольт-амперной характеристики уменьшаются. При некотором значении тока I_m напряжение достигает максимального или пикового значения V_m . При дальнейшем возрастании тока напряжение начинает уменьшаться.

У позисторов на начальном участке характеристики Od (рис. 112) сопротивление также может несколько уменьшаться из-за наличия у ТР на этом участке небольшого отрицательного ТКС. В области сегнетоэлектрического фазового перехода (начиная от точки d) сопротивление резко возрастает и сила тока уменьшается. При достаточно низких температурах окружающей среды, когда позисторы находятся в сегнетоэлектрической области и имеют значительный отрицательный ТКС, их вольт-амперная характеристика состоит из двух участков: первый типичен для ТР с отрицательным ТКС и второй — для позистора (рис. 113).

Если через какие-либо точки c или c' вольт-амперных характеристик (рис. 112) провести касательные к кривым и соединить эти точки с началом координат, то тангенс угла α дает величину так называемого статического сопротивления ТР в точке c или c' , т. е.

$$R_{c(c')} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{V_c}{I_c} = \frac{V_{c'}}{I_{c'}}.$$

Тангенс угла β или β' определяет величину отрицательного

дифференциального сопротивления $R'_{c(c')}$ в этих точках

$$R'_{c(c')} = \operatorname{tg} \beta (\beta') = dV/dI. \quad (8.13)$$

На участках Ob или Od характеристик $dV/dI > 0$, т. е. дифференциальное сопротивление ТР положительно. В точке b (для обычного ТР) $dV/dI = 0$, а в точке d (для

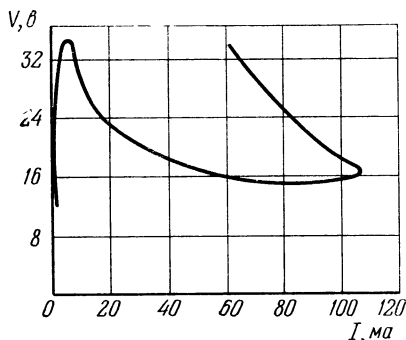


Рис. 113. Вольт-амперная характеристика терморезистора типа СТ5-1.

Окружающая среда — спокойный воздух при -180°C [364].

позистора) $dV/dI = \infty$. На участках bc или dc' дифференциальное сопротивление ТР обоих видов становится отрицательным. Однако для обычного ТР на этом участке по мере увеличения силы тока $dV/dI \rightarrow 0$, в то время как по мере увеличения напряжения на позисторе $dV/dI \rightarrow -\infty$. Участки отрицательного дифференциального сопротивления являются рабочими частями вольт-

амперных характеристик во многих случаях практического использования ТР. При достаточно большой мощности, рассеиваемой на позисторе, на вольт-амперной характеристике последнего может образоваться участок с падающей характеристикой, как у обычных ТР, так как при достаточно высоких температурах позисторы имеют отрицательный ТКС. Однако этот участок обычно находится за пределами рабочей части характеристики, и поэтому он не показан на рис. 112.

В ряде случаев целесообразно строить вольт-амперные характеристики в логарифмическом масштабе. На рис. 114 эти характеристики для ТР с отрицательным ТКС и позистора вычерчены в координатах $\lg V$ и $\lg I$. В этом случае для каждой точки вольт-амперной характеристики можно определить величины сопротивления и мощности, рассеиваемой в терморезисторе. Это следует из выражений

$$R = \frac{V}{I}, \lg R = \lg V - \lg I.$$

Если $R = \text{const}$, то $\lg V = \lg I + \text{const}$. Это уравнение прямой, соответствующей постоянной величине сопротивления. Таким образом, ось мощностей (вдоль которой $R = \text{const}$) будет направлена под углом $+45^\circ$ к оси токов. Далее $P = VI$, $\lg P = \lg V + \lg I$. Если $P = \text{const}$, то $\lg V = \text{const} - \lg I$. По тем же соображениям ось сопротивлений направлена под углом -45° к оси токов.

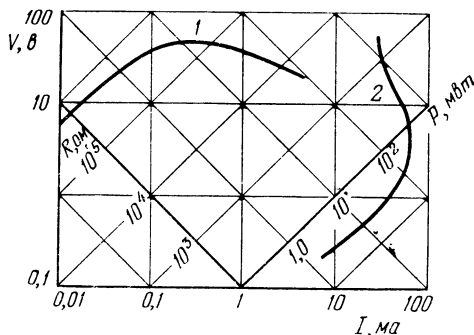


Рис. 114. Статические вольт-амперные характеристики ТР с отрицательным ТКС (1) и позистора (2) в логарифмическом масштабе.

Итак, в логарифмических координатах вольт-амперная характеристика определяет зависимость V от I для координат $\lg V$ и $\lg I$ и, одновременно, зависимость R от P для координат $\lg R$ и $\lg P$.

Каждый терморезистор имеет множество вольт-амперных характеристик. Вид характеристики, помимо конструкции ТР и его габаритов, определяется также величиной омического сопротивления образца, параметрами полупроводникового материала, средой, в которую помещен ТР, ее температурой и степенью тепловой связи между ТР и внешней средой. Поэтому при приведении вольт-амперной характеристики образца нужно указывать, в какой среде и при какой температуре снималась характеристика (например, спокойный воздух при 20°C). Физически зависимость формы вольт-амперной характеристики от вышеуказанных факторов понятна, так как при их изменении меняется температура ТР, а, следовательно, и величина его основных электрических параметров

вследствие изменения условий теплообмена между ТР и внешней средой.

Таким образом, между электрическими характеристиками ТР, тепловым режимом его работы и условиями охлаждения существует глубокая внутренняя связь. Путем расчета вольт-амперных характеристик для одного из видов ТР с отрицательным ТКС эту связь установили Беккер, Грин и Пирсон [345]. Однако количественная теория энергетических процессов, происходящих при работе таких ТР в стационарном режиме, была впервые разработана Г. Н. Дульневым [360, 368—370], показавшим, что температурная и вольт-амперная характеристики ТР определяются четырьмя параметрами: A , B (формула (8.4)), температурой T_0 среды, окружающей ТР и его коэффициентом рассеяния H .

Для установления количественной связи между параметрами, определяющими электростатические характеристики ТР, необходимо знать величину коэффициента рассеяния H для конкретных конструкций терморезисторов. Эта задача также была решена [360, 368, 369], причем формулам для коэффициента H был придан вид, удобный для практических расчетов. В настоящее время состояние теории тепловых режимов полупроводниковых ТР с отрицательным ТКС таково, что она позволяет, зная параметры полупроводникового материала (B , $A_{уд}$ и λ , где λ — теплопроводность полупроводникового материала) и температуру внешней среды, в которой будет эксплуатироваться ТР, определить размеры образца и такие условия его эксплуатации (необходимую величину коэффициента теплоотдачи), при которых вольт-амперная характеристика ТР пройдет через заданные точки. Для проведения конкретных расчетов необходимо только заранее выбрать желаемую конструкцию ТР (диск, цилиндр, шар и т. п.).

Рассмотрение теории энергетических процессов, происходящих при работе ТР, и методики расчета этих приборов по заданным характеристикам и параметрам выходит за пределы нашей задачи. Эта теория и следующие из нее практические результаты достаточно полно изложены в цитированных работах. Приведем только качественную оценку влияния параметров A , B , T_0 и H на форму вольт-амперной характеристики ТР.

Параметр A , в соответствии с формулой (8.5), зависит от величины удельного сопротивления материала и габаритных размеров ТР. Уменьшение величины A приводит к снижению максимума вольт-амперной характеристики, смещению точки максимума в сторону больших токов и уменьшению крутизны падающего участка. На величины коэффициентов рассеяния H и энергетической чувствительности G параметр A не влияет.

Увеличение B (т. е. степени температурной чувствительности ТР) при неизменных величинах A , H и T_0 смещает максимум вольт-амперной характеристики в сторону больших напряжений и приводит к росту крутизны падающего участка. На коэффициент рассеяния H величина B не влияет. Однако абсолютная величина коэффициента энергетической чувствительности G уменьшается с ростом B , как это следует из формул (8.2) и (8.10). При увеличении температуры T_0 среды, окружающей ТР, максимум вольт-амперной характеристики снижается и уменьшается крутизна ее падающего участка. На зависимости формы вольт-амперной характеристики от температуры основано применение ТР в схемах теплового контроля и пожарной сигнализации, использующих возникновение в цепи при определенной температуре так называемого релейного эффекта, который рассматривается ниже. С ростом температуры среды увеличивается абсолютное значение коэффициента энергетической чувствительности.

Величину коэффициента рассеяния можно менять путем изменения давления газа, окружающего ТР, сменой среды или же изменением степени тепловой связи ТР с окружающей средой. При уменьшении H максимум вольт-амперной характеристики смещается в сторону меньших мощностей, причем падающий участок характеристики перемещается параллельно самому себе. Это понятно, так как уменьшение коэффициента рассеяния означает, что большее количество тепла тратится на разогрев самого ТР и, следовательно, температура, соответствующая максимальной точке перегиба характеристики, достигается при меньшей мощности рассеяния.

Значения коэффициентов рассеяния H и энергетической чувствительности G возрастают с увеличением скорости, давления и теплопроводности среды, окружающей ТР. На этом основано использование ТР для измерения

скорости движения и теплопроводности жидкости или газа, давления газа, а также работа ТР в качестве газоанализатора.

Величину коэффициента рассеяния H для отдельного образца легко определить по его вольт-амперной характеристике и температурной зависимости сопротивления. Для любой точки вольт-амперной характеристики $R = V/I$ и $P = V \cdot I$, пользуясь кривой $R = f(T)$, нетрудно построить график зависимости температуры перегрева θ от P , по которому и рассчитываются значения H .

В настоящее время теория тепловых режимов разработана только для ТР с отрицательным ТКС и с экспоненциальной зависимостью сопротивления от температуры. Для позисторов положение значительно сложнее, так как температурную характеристику позистора трудно аппроксимировать одним математическим выражением во всем интервале рабочих температур, и, кроме того, как уже указывалось, из-за варисторного эффекта температурная зависимость сопротивления и вольт-амперная характеристика позистора не соответствуют друг другу. Взаимосвязь температурной характеристики и коэффициента нелинейности позистора обсуждаются в работе [371].

Экспериментальное исследование вольт-амперных характеристик позисторов показало, что, если эти характеристики изображать в координатах $I = f(V)$, то изменение температуры окружающей среды и коэффициента рассеяния H качественно влияют на форму характеристики так же, как и в случае ТР с отрицательным ТКС (т. е. при увеличении T или уменьшении H максимум характеристики снижается, причем в первом случае уменьшается крутизна падающего участка). Подробнее этот вопрос обсуждается при рассмотрении релейного эффекта в цепях с ТР. Увеличение ТКС позисторов приводит к смещению максимума характеристики $I = f(V)$ в сторону больших напряжений и к росту крутизны падающего участка качественно также, как и для обычных ТР.

Часто для решения конкретной технической задачи необходимо иметь ТР с вполне определенным видом вольт-амперной характеристики. Например, ее горизонтальная часть, идущая параллельно оси токов, должна находиться в заданных пределах силы тока. Промышленностью, од-

нако, выпускается ограниченное число типов ТР. Поэтому весьма ценно, что форму вольт-амперной характеристики при данных условиях теплообмена с внешней средой можно деформировать соединением ТР с постоянными резисторами или одного ТР с другим.

Последовательное соединение ТР и постоянного резистора, например, позволяет изменить наклон нелинейного участка характеристики, причем вся характеристика перемещается в область больших напряжений. Наклон этого участка характеризуется определенным соотношением между наибольшей величиной дифференциального сопротивления ТР dV/dI и величиной сопротивления R постоянного резистора. Для ТР с отрицательным ТКС при $|dV/dI| > R$ характеристика имеет падающий участок. Если $|dV/dI| = R$, то она на определенном участке идет параллельно оси токов, и если $|dV/dI| < R$, то характеристика получается восходящей [349].

При параллельном присоединении к ТР постоянного резистора дифференциальное сопротивление всей цепи уменьшается, так как шунтирование ТР снижает величину ТКС всего комплекса ($R_T + R$). Кроме этого, шунтирование смещает характеристику в область больших токов. Характеристики ТР, соединяемых последовательно и параллельно с постоянными резисторами, легко построить графическим путем [349]. Г. К. Нечаевым [357] были разработаны способы графического расчета и анализа схем переменного тока с ТР, в которых они могут комбинироваться не только с резисторами, а также с емкостями и индуктивностями. Рассмотрение этих способов выходит за пределы нашей задачи.

Терморезисторы можно соединять друг с другом. Параллельное соединение обычных ТР, как правило, применяется только при мощностях рассеивания на образцах, не превышающих величин, соответствующих максимумам вольт-амперных характеристик. При больших мощностях рассеивания скажется влияние наиболее низкоомного образца с наибольшим ТКС, который из-за разогрева закоротит остальные ТР.

Позисторы также можно соединять друг с другом последовательно или параллельно, если рабочая точка находится на линейном участке вольт-амперной характеристики. Положение изменяется при больших нагрузках.

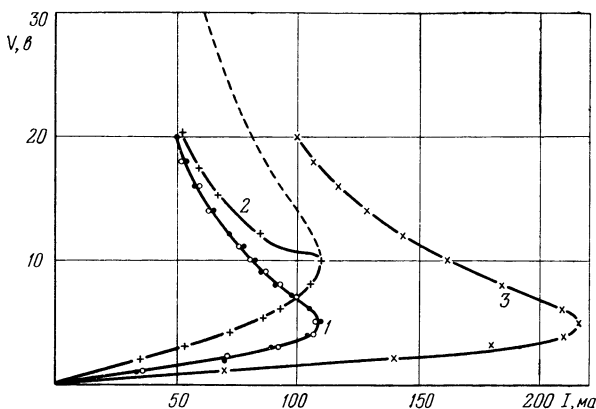


Рис. 115. Статические вольт-амперные характеристики (1) двух идентичных ТР типа СТ6-2Б при их последовательном (2) и параллельном (3) соединении, снятые в спокойном воздухе при 20 °С.

Пунктиром показана отрицательная ветвь характеристики ТР, соединенных последовательно, при одинаковом нагреве обоих образцов.

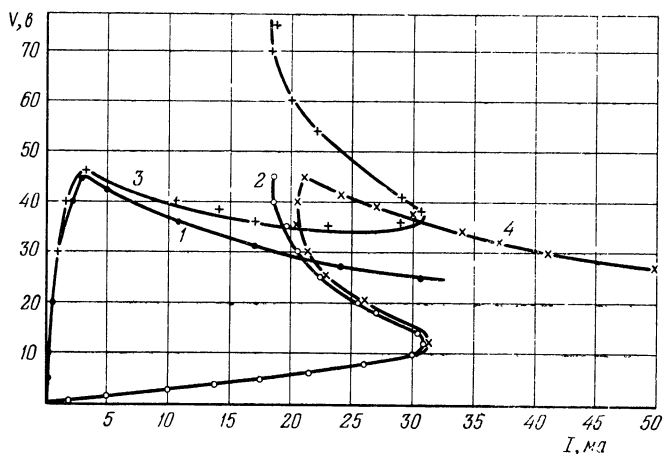


Рис. 116. Статические вольт-амперные характеристики ТР КМТ-1 ($R_{20} = 36 \text{ ком}$) (кривая 1) и позистора СТ6-1А ($R_{20} = 395 \text{ ом}$) (кривая 2) при их последовательном (3) и параллельном (4) соединении, снятые в спокойном воздухе при 20 °С.

На рис. 115 приведены статические вольт-амперные характеристики двух идентичных позисторов при их последовательном и параллельном соединении. При последовательном соединении и малых нагрузках (на положительной ветви характеристик) напряжения будут складываться и суммарная положительная ветвь будет суммой положительных ветвей характеристик обоих образцов. Однако при дальнейшем увеличении нагрузки и переходе за точку перегиба характеристик один из позисторов неизбежно будет нагреваться раньше другого из-за хотя бы минимального различия в электрических или тепловых характеристиках образцов, а также окружающих температурных условий. Вследствие этого суммарная отрицательная ветвь характеристик будет являться суммой отрицательной ветви характеристики одного образца и положительной ветви другого.

При параллельном соединении позисторов происходит нормальное суммирование токов. Если один из образцов будет нагрет выше другого, его сопротивление увеличится и большая часть тока будет проходить через более холодный образец (с меньшим сопротивлением) до тех пор, пока их температуры не сравняются.

Таким образом, по своему поведению в схемах позисторы существенно отличаются от ТР с отрицательным ТКС. Их нельзя соединять последовательно для суммирования рабочего напряжения, которое можно прикладывать к позисторам.

Позисторы можно соединять последовательно и параллельно с обычными ТР. Получающиеся при этом вольт-амперные характеристики приведены на рис. 116. Такой прием позволяет получить блок с вольт-амперной характеристикой того же типа, что и у одного позистора при достаточно низкой температуре (рис. 113). Применение различных комбинаций позисторов и ТР с отрицательным ТКС значительно расширяет возможности использования этих приборов в технике (§ 9.3.7).

Вольт-амперные характеристики ТР экспериментально определяются с помощью схемы, представленной на рис. 117. При точных измерениях ТР помещается в термостат, в котором поддерживается необходимая температура. Источником питания служат сухие батареи или кенотронный выпрямитель. Для измерения падения

потенциала на ТР лучше всего использовать катодный вольтметр, приключая его к точкам a , b . При работе со стрелочным прибором и при необходимости достаточно точных

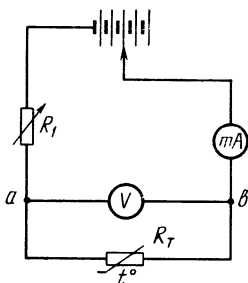


Рис. 117. Электрическая схема установки для снятия вольт-амперной характеристики терморезисторов.

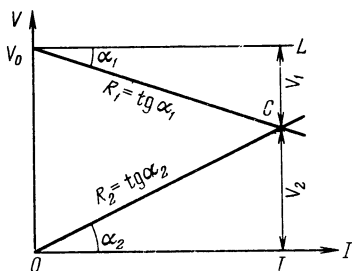


Рис. 118. Графический расчет режима работы цепи, состоящей из двух последовательно соединенных резисторов R_1 и R_2 .

измерений следует учитывать ток через вольтметр. Переменный резистор R_1 необходим для обеспечения устойчивой работы схемы при измерении ТР с отрицательным ТКС.

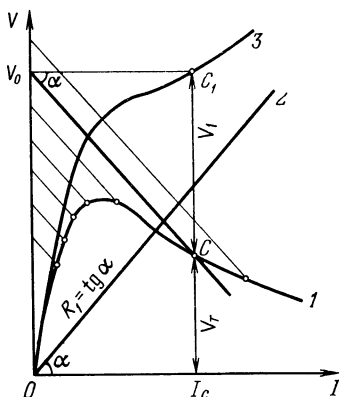


Рис. 119. Графический расчет режима работы цепи, состоящей из ТР с отрицательным ТКС, соединенного последовательно с постоянным резистором R_1 .

Его введение связано с необходимостью предупреждения возникновения в цепи с терморезистором, при определенных соотношениях параметров схемы, так называемого релейного эффекта. Релейный эффект используется при работе ТР в системах теплового контроля и пожарной сигнализации. Поэтому относящиеся к нему явления заслуживают более подробного рассмотрения.

Сделаем несколько предварительных замечаний. Допустим, что в схеме, изображенной на рис. 117, терморезистор R_T заменен постоянным резистором R_2 . Ток через вольтметр и сопротивление миллиамперметра считаем

измерений следует учитывать ток через вольтметр. Переменный резистор R_1 необходим для обеспечения устойчивой работы схемы при измерении ТР с отрицательным ТКС. Его введение связано с необходимостью предупреждения возникновения в цепи с терморезистором, при определенных соотношениях параметров схемы, так называемого релейного эффекта. Релейный эффект используется при работе ТР в системах теплового контроля и пожарной сигнализации. Поэтому относящиеся к нему явления заслуживают более подробного рассмотрения.

пренебрежимо малыми. Пусть напряжение на схеме, снимаемое с делителя напряжений, равно V_0 . Найдем величины тока в цепи I и падения напряжений V_1 и V_2 на резисторах R_1 и R_2 графическим путем.

На рис. 118 прямая OC является вольт-амперной характеристикой резистора R_2 ($\operatorname{tg} \alpha_2 = R_2$). Отложим на оси ординат напряжение V_0 , приложенное к схеме, и проведем через точку V_0 прямую, параллельную оси токов. Очевидно, что если через точку V_0 на оси ординат провести прямую V_0C под углом наклона α_1 к прямой V_0L так, что $\operatorname{tg} \alpha_1 = R_1$, то эта прямая будет являться по отношению к оси V_0L зеркальным отражением вольт-амперной характеристики резистора R_1 . Напряжение на схеме $V_0 = V_1 + V_2$. Это соотношение выполняется в точке C , являющейся точкой пересечения прямых V_0C и OC . Следовательно, ток I , соответствующий этой точке, и является рабочим током в цепи. При изменении величины напряжения V_0 , приложенного к схеме, прямая V_0C перемещается параллельно себе вдоль прямой OC . Если напряжение V_0 на схеме остается неизменным, а меняется величина сопротивления добавочного резистора R_1 , то прямая V_0C поворачивается на определенный угол около точки V_0 , причем всегда $R_1 = \operatorname{tg} \alpha_1$.

Рассмотрим теперь схему (рис. 117), в которую включен ТР R_T с отрицательным ТКС. На рис. 119 кривая 1 является вольт-амперной характеристикой ТР. Прямая 2 — вольт-амперная характеристика резистора R_1 . Кривая 3 является геометрической суммой кривой 1 и прямой 2 и представляет вольт-амперную характеристику цепи из ТР, соединенного последовательно с резистором R_1 .

Как и в предыдущем случае, для определения конечных значений напряжений на резисторе R_1 и ТР, а также тока I_c в цепи нужно провести из точки V_0 на оси ординат две прямые: V_0C под углом α , причем $\operatorname{tg} \alpha = R_1$, до ее пересечения с вольт-амперной характеристикой ТР в точке C и V_0C_1 параллельно оси токов до пересечения с характеристикой всей цепи в точке C_1 . Точки C и C_1 определяют значения конечных напряжений на ТР ($I_c C = V_T$) и резисторе R_1 ($CC_1 = V_1$), а также силу тока в цепи I_c .

При изменении величины напряжения V_0 , приложенного к схеме, прямая V_0C перемещается параллельно себе, и подобным путем можно определить положение всех

точка цепи C'_1 стремится к C'_2 , а измерения напряжения на ТР позволяют снять точки вольт-амперной характеристики I , лежащие между C_1 и C_2 .

Когда напряжение на схеме становится равным V_0 , прямая $V_0 C'_3$ касается характеристики цепи в точке C'_2 и пересекает ее в точке C'_3 . В точке C'_2 режим работы цепи неустойчив, ибо на участке $C'_2 C'_5$ она имеет отрицательную величину дифференциального сопротивления. Поэтому ток, достигнув величины I_2 , соответствующей точке C'_2 , быстро, лавинообразно возрастает до величины I_3 , соответствующей точке C'_3 , лежащей на устойчивом участке вольт-амперной характеристики цепи, на котором ее дифференциальное сопротивление снова положительно. Это явление связано с нарушением теплового равновесия между ТР и внешней средой. Оно происходит вследствие того, что мощность P_T , выделяемая в ТР,

$$P_T = (V_0 - I_T R_1) I_T$$

(где I_T — сила тока в цепи), оказывается больше мощности, рассеиваемой в окружающее пространство, так как

$$(V_0 - I_T R_1) I_1 > H (T - T_0),$$

где T — температура ТР и T_0 — температура окружающей среды. В результате этого происходит разогрев ТР и уменьшение величины его сопротивления, что приводит к быстрому увеличению силы тока в цепи. В точке C'_3 тепловое равновесие снова устанавливается. Рассмотренное явление Г. К. Нечаев назвал релейным эффектом в цепи с терморезистором [372].

Из-за релейного эффекта, возникающего в режиме повышения величины напряжения на схеме, не удастся снять участок вольт-амперной характеристики ТР, лежащий между точками C_2 и C_3 . При дальнейшем повышении величины напряжения, например до V_2 , рабочая точка цепи постепенно перемещается вдоль устойчивого участка характеристики от C'_3 к C'_4 , что позволяет снять участок $C_3 C_4$ вольт-амперной характеристики.

Если известны величина добавочного сопротивления R_1 и вольт-амперная характеристика ТР (кривая I), то для определения величины напряжения V_0 , при котором

в цепи развивается релейный эффект, и силы конечного тока I_3 можно не строить вольт-амперной характеристики всей цепи (кривая 3). Достаточно провести прямую $V_0 C_3$ под углом наклона $\alpha = \operatorname{arctg} R_1$ так, чтобы она касалась кривой I в районе ее максимума. Точка пересечения этой прямой с осью ординат определяет величину напряжения V_0 , а точка пересечения с вольт-амперной характеристикой — силу тока I_3 в цепи после развития релейного эффекта.

Если после того, как напряжение на схеме достигает величины V_2 , начать снова постепенно снижать его, то можно будет не только вернуться к точке C_3 характеристики, но дойти и до точки C_5 . В точке C'_5 режим работы цепи снова неустойчив, и поэтому, как только сила тока станет меньше I_5 , она самопроизвольно уменьшается до значения I_1 , соответствующего точкам C'_1 и C_1 вольт-амперных характеристик цепи и ТР. Таким образом, вследствие развития релейного эффекта участок характеристики $C_2 C_5$ снять не удастся.

Для предупреждения возникновения релейного эффекта в цепи сопротивление резистора R_1 нужно брать достаточно большим. Релейный эффект не возникает, когда на вольт-амперной характеристике цепи (кривая 3) отсутствует участок с отрицательной величиной дифференциального сопротивления. Подобный пример был разобран нами ранее (рис. 119). Для этого добавочное сопротивление должно быть по крайней мере равно наибольшей величине отрицательного дифференциального сопротивления ТР. Графически это означает, что прямая $V_0 C_3$ (рис. 121) должна быть касательной к падающему участку вольт-амперной характеристики ТР в той ее точке, в которой наклон характеристики (т. е. величина производной dV/dI) достигает максимума.

При работе с ТР, имеющими отрицательный ТКС, возможность возникновения релейного эффекта всегда нужно учитывать, так как через образец может пойти недопустимо большой ток. Без знания вольт-амперной характеристики ТР нельзя определить необходимую величину добавочного сопротивления, поэтому следует брать его возможно большим. При этом, однако, значительно увеличивается напряжение V_0 , которое нужно приложить к схеме.

В цепи с позистором в области нагрузок, соответствующих положительным ТКС, также может возникнуть релейный эффект [373]. Однако условия его развития несколько иные в сравнении с ТР, обладающими отрицательным ТКС. Рассмотрим цепь, состоящую из позистора, соединенного последовательно с постоянным резистором R , и будем постепенно увеличивать напряжение, приложенное к схеме. Вольт-амперные характеристики позистора, резистора и всей цепи приведены на рис. 122 (соответственно кривые 1, 2 и 3). Если напряжение V меньше

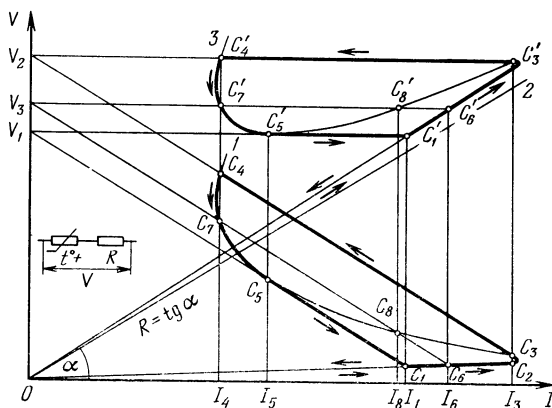


Рис. 122. Возникновение релейного эффекта в цепи с позистором.

значения V_2 , соответствующего максимально возможному току I_3 в цепи (точка C'_3), то рабочий режим цепи будет определяться точкой (например, C'_6) на устойчивом участке характеристики. Повышая постепенно величину V от нуля до V_2 , можно снять участок OC_3 вольт-амперной характеристики. Однако в точке C'_3 режим работы цепи становится неустойчивым, так как на участке $C_3 - C_4$ позистор имеет отрицательную величину дифференциального сопротивления. Из-за нарушения теплового равновесия между ТР и окружающей средой ток, вследствие увеличения сопротивления позистора, быстро, лавинообразно уменьшается до значения I_4 , соответствующего точке C'_4 (релейный эффект).

При постепенном уменьшении напряжения от V_2 до V_1 можно снять участок характеристики, находящийся между C_4 и C_5 . В точке C'_5 происходит обратный релейный эффект, в результате которого ток самопроизвольно увеличивается от величины I_5 до I_1 . Таким образом, при данной величине добавочного сопротивления R не удастся снять положение участка вольт-амперной характеристики между точками C_3 и C_5 .

Для рассматриваемой цепи справедливо соотношение

$$V = V_{\text{тр}} + IR, \quad (8.14)$$

где $V_{\text{тр}}$ — падение напряжения на позисторе, I — сила тока. На рис. 122 сила тока в цепи определяется пересечением характеристик $V_{\text{тр}} = f_1(I)$ и $V - IR = f_2(I)$. Если напряжение питания находится между значениями V_1 и V_2 (например, точка V_3), то характеристика $f_2(I)$ (прямая V_3C_6) пересекает вольт-амперную характеристику позистора в трех точках: C_6 , C_7 и C_8 . Точки C_6 и C_7 соответствуют устойчивым, а C_8 — неустойчивому режиму работы цепи. Для того чтобы уверенно снять всю вольт-амперную характеристику позистора, сопротивление приборов, включаемых с ним последовательно, должно быть меньше минимальной величины отрицательного дифференциального сопротивления ТР.

Практическое использование релейного эффекта в цепях с ТР рассматривается в § 9.3.

§ 8.4. Динамические характеристики

Динамические характеристики необходимы для описания неустановившихся процессов в цепях с ТР, когда их параметры меняются с течением времени. К динамическим характеристикам ТР относятся зависимости его сопротивления, температуры, напряжения на ТР и силы тока в цепи от времени. Характер этих зависимостей определяется конструкцией и габаритами ТР, параметрами полупроводниковых материалов, электрическими параметрами цепи и степенью тепловой связи между ТР и внешней средой.

Для характера неустановившихся процессов в цепях с ТР существенна тепловая инерционность терморезистора, характеризующаяся постоянной времени τ . Значение τ

меняется с температурой и временем, главным образом вследствие изменения величины коэффициента рассеяния H (формула (8.3)).

Для сравнения инерционности различных типов ТР целесообразно определять величины их постоянной времени по одной и той же методике. Приведенные в главе X значения постоянных времени для сравнительно массивных образцов ($\tau \geq 1$ мин) определялись следующим образом. Как уже указывалось, за постоянную времени принято время, в течение которого температура ТР изменяется на 63% от разности температур ТР и окружающей среды. Эта разность принята равной 100 °С. Предварительно измерялись величины сопротивлений R_0 и R_{63} испытуемого образца соответственно при 0 °С и 63 °С. Затем с помощью моста Витстона и секундомера определялось время, в течение которого средняя объемная температура ТР изменялась от 0 до 63 °С при переносе образца из воздушной среды с температурой ниже 0 °С в воздушную среду с температурой в 100 °С [349]. Это время и равно величине τ в спокойном воздухе.

Для малоинерционных бусиновых терморезисторов с отрицательным ТКС и постоянной времени, находящейся в примерных пределах от 0,1 до нескольких сек, была рекомендована другая методика [374]. Постоянная времени определялась как время, в течение которого разность температур ТР, предварительно нагретого электрическим током, и окружающей среды (спокойный воздух при 20 ± 5 °С) уменьшается в e (2,718) раз. Это определение следует из того, что в стадии регулярного режима [375] температура t меняется со временем θ по экспоненциальному закону

$$t = t_0 + Ce^{-\theta/\tau}, \quad (8.15)$$

где t_0 — температура среды, окружающей ТР, C — постоянная, численно равная разности температур ТР и среды в начальный момент времени.

Написав (8.15) для двух температур t_1 и t_2 и логарифмируя его, нетрудно показать, что постоянная времени τ определяется из формулы

$$\tau = \frac{\Delta\theta}{\ln(t_1 - t_0)/(t_2 - t_0)}, \quad (8.16)$$

где $\Delta\theta$ — интервал времени, в течение которого темпера-

тура ТР меняется в пределах от t_2 до t_1 ($t_1 > t_2 > t_0$). Методика измерений подробно изложена в работе [374].

Очень сложен анализ процессов, происходящих в ТР, когда образец нагревается проходящим по нему током, так как мощность, рассеиваемая ТР, будет функцией времени. В связи с этим Б. С. Сотсковым [376] и Г. К. Нечаевым [350] был предложен метод графического интегрирования соответствующего энергетического уравнения.

Таким образом можно построить графически зависимости сопротивления, температуры и тока в цепи ТР как функции времени. Переходные процессы в цепях с ТР подробно анализируются в работах [351, 354, 357, 359, 363, 364, 377] и др., а в цепях с позисторами обсуждаются в ряде исследований, например, в [378—381]. Некоторые динамические характеристики ТР приведены в главе IX при рассмотрении отдельных примеров практического использования этих приборов.

ГЛАВА IX

ТЕРМОРЕЗИСТОРЫ В СОВРЕМЕННОЙ ТЕХНИКЕ

§ 9.1. Основные принципы работы терморезисторов в схемах

Все широкое многообразие известных в настоящее время технических применений ТР базируется на четырех основных принципах работы их в схемах. Эти принципы логически следуют из разделения областей использования ТР на группы, исходя из величины электрической нагрузки на полупроводниковом элементе [131, 349].

К первой группе относятся области применения ТР, при которых температура образца и, следовательно, величина его сопротивления меняются вследствие изменения температуры или других параметров окружающей среды. Проходящий через ТР ток столь мал, что практически не разогревает его и служит лишь для измерения величины сопротивления. Это означает, что рабочим участком вольт-амперной характеристики ТР является ее первый, линейный участок, на котором с достаточной степенью точности выполняется закон Ома.

К этой группе относятся, например, схемы измерения температур, температурной компенсации различных элементов электрической цепи, тепловой защиты моторов с помощью позисторов, измерения влажности воздуха и ряд других.

Ко второй группе принадлежат области использования ТР, отличающиеся тем, что сопротивление образца меняется вследствие разогрева его током. Колебания температуры окружающей среды имеют второстепенное значение и часто являются помехами. Рабочим участком вольт-амперной характеристики является тот ее участок, на котором дифференциальное сопротивление ТР отрицательно

К этой же группе можно отнести ряд примеров использования ТР, для которых существенны не только статические, но и динамические характеристики этих изделий, т. е. характер изменения температуры и сопротивления образца, напряжения на нем и силы тока в цепи со временем. Ко второй группе принадлежит большинство известных областей применения ТР, например, схемы измерения мощности на УВЧ, предохранения от перенапряжений, использования ТР в качестве переключающих устройств, генераторов низкой частоты, мультивибраторов, пусковых резисторов, реле времени, саморегулирующихся миниатюрных термостатов и много других.

Третья группа областей использования ТР объединяет признаки первой и второй групп. В этом случае ТР может значительно нагреваться током, но тепловой баланс образца и, следовательно, величина его сопротивления определяются также и заметным влиянием внешней среды. Например, степень охлаждения образца, нагретого током, может меняться вследствие изменения состава окружающей его жидкости или газа. На этом основано применение ТР в качестве газоанализаторов. Зависимость условий охлаждения от плотности газовой среды, окружающей образец, позволяет использовать ТР для измерения вакуума в схеме, работающей по принципу манометра Пирани. На изменении теплового баланса ТР при изменении температуры окружающей среды основана работа схем температурного контроля и пожарной сигнализации, использующих возникновение релейного эффекта в цепи при определенной температуре, и т. п.

Четвертая группа отличается тем, что терморезистор также нагрет значительно выше температуры окружающей среды. Однако в этом случае сопротивление ТР определяется силой тока, проходящего по специальной подогривной обмотке, электрически изолированной от полупроводникового тела. К этой группе относятся области использования ТР специальной конструкции, а именно — ТР с косвенным подогревом. Электрическая нагрузка на полупроводниковом элементе обычно столь мала, что практически не вызывает его дополнительного нагрева.

ТР с косвенным подогревом используются в тех случаях, когда нужно электрически разделить управляю-

щую и управляемую цепи, взаимодействие между которыми осуществляется за счет тепловых процессов. Сюда относятся переменные резисторы без скользящего контакта с дистанционным управлением, схемы с ТР для стабилизации амплитуды сигнала, для измерения скорости течения жидкости или газа и ряд других.

В последующих параграфах настоящей главы, с целью иллюстрации возможностей использования ТР для решения ряда технических задач, рассматриваются некоторые примеры их практического применения. В соответствии с вышесказанным они разбиты на отдельные группы, причем вторая и третья группы для удобства изложения объединены под одним названием «большие нагрузки». Основное внимание уделено тем областям применения терморезисторов, для которых в СССР разработаны и изготавливаются в промышленных масштабах специальные типы этих изделий, или которые получили развитие в последние годы. Описание ТР, изготавливаемых отечественной промышленностью, приведено в X главе.

§ 9.2. Малые нагрузки

9.2.1. Измерение и регулирование температур. Терморезисторы наиболее широко применяются в настоящее время для дистанционного и централизованного измерения и регулирования температур во многих пунктах. Полупроводниковые термометры-сопротивления имеют ряд серьезных преимуществ в сравнении с другими видами температурных датчиков (например, металлическими термометрами-сопротивлениями, термопарами и т. п.). В первую очередь следует отметить высокую температурную чувствительность ТР, температурный коэффициент сопротивления которых для позисторов может достигать десятков % на 1°C , в то время как для таких металлов, как медь или платина, он составляет всего около $0,4\%/^{\circ}\text{C}$. Поэтому с помощью ТР можно получить высокую точность измерений при сравнительно малой чувствительности электроизмерительной аппаратуры.

Малые габариты ТР обеспечивают сравнительно небольшую тепловую инерцию температурного датчика и позволяют измерять температуры в труднодоступных местах. Высокие величины сопротивления (которые могут

составлять десятки и сотни *ком*) позволяют полностью пренебречь сопротивлением подводящих проводов и переходными контактными сопротивлениями. Стабильность современных промышленных типов полупроводниковых термометров-сопротивлений приближается к стабильности металлических термометров-сопротивлений. Данные, характеризующие стабильность, приведены в X главе.

Наибольшее распространение при технических измерениях температуры с помощью ТР [382] получила схема неуравновешенного моста Витстона, удобная из-за высокой чувствительности, простоты при организации дистанционного измерения температур во многих пунктах, возможности сравнительно легко осуществить непрерывную запись температур с помощью самопишущего гальванометра. Применяется также схема уравновешенного моста Витстона в тех случаях, когда ТР имеют практически одинаковые ТКС. Методы расчета оптимальных значений параметров мостовых схем с ТР были разработаны М. А. Кагановым [383, 384] и Г. К. Нечаевым [385, 386].

При массовом изготовлении приборов, в которых датчиками являются ТР, и при измерениях температуры во многих пунктах серьезные затруднения вызывает разброс ТР по величинам их электрических параметров. Промышленность изготавливает в настоящее время ТР с отрицательным ТКС для измерения температур в основном с допуском по величине холодного сопротивления в $\pm 20\%$ и по величине температурного коэффициента сопротивления в $\pm 0,2\%$ на 1°C . В последние годы были разработаны ТР (например, СТЗ-14) с существенно меньшим разбросом по величинам основных электрических параметров. Однако чаще всего зависимости сопротивления от температуры различных образцов с одной и той же номинальной величиной сопротивления не идентичны. Поэтому важное значение приобретает унификация шкалы приборов. Для этой цели обычно используются так называемые контуры взаимозаменяемости, состоящие из ТР, соединенного последовательно и параллельно с постоянными резисторами (см., например, [363, 383, 387, 388]).

Градуировка терморезисторов достаточно трудоемкая операция, которую приходится проводить в специальных прецизионных термостатах. Как показали Б. Я. Горнштейн и Я. В. Павлоцкий [389], задача намного упро-

щается, если точно известен математический закон, по которому меняется сопротивление ТР в зависимости от температуры окружающей среды. Так, например, если для ТР с отрицательным ТКС достаточно точно выполняется экспоненциальный закон (8.4), то для любых двух ТР действительно соотношение [389]:

$$\frac{\ln R'_{T_1}/R'_{T_2}}{\ln R''_{T_1}/R''_{T_2}} = \frac{B'}{B''} = n = \text{const}, \quad (9.1)$$

где R_T — сопротивление ТР при температуре T , B — постоянная в температурной зависимости сопротивления (8.4). В (9.1) одним штрихом обозначены все величины, относящиеся к первому образцу, а двумя — ко второму. Из сравнения формул (8.10) и (9.1) также следует

$$\frac{\alpha'}{\alpha''} = \frac{B'}{B''} = n = \text{const}, \quad (9.2)$$

где α — ТКС терморезистора.

Таким образом, если отношение логарифмов сопротивлений, измеренных при различных температурах в рабочем диапазоне температур, остается постоянным, то для обоих ТР экспоненциальный закон (8.4) выполняется достаточно точно. При этом отпадает необходимость измерения температур. Важно только обеспечить, чтобы для обоих ТР эти температуры каждый раз были бы одинаковыми.

На основании (9.1) по известному значению коэффициента n и значениям сопротивлений обоих ТР при какой-либо одной температуре может быть определено отношение сопротивлений этих ТР при любой другой температуре в интервале, где справедлив закон (8.4). Эти данные полезны при настройке многоточечных температурных датчиков на одно значение температуры.

Обычно температурные характеристики промышленных образцов ТР несколько отличаются от экспоненты. В силу этого n не постоянен, а является слабой нелинейной функцией температуры [390]. На практике редко встречаются ТР, для которых экспоненциальный закон выполнялся бы в широком диапазоне рабочих температур с погрешностью менее 0,01 град. Задача градуировки таких ТР усложняется. Часто их температурную зависимость аппроксимируют выражением

$$R_T = AT^{\beta}e^{B/T}, \quad (9.3)$$

где β — постоянная, близкая к 1. В этом случае также можно проверить выполнимость закона (9.3), не прибегая к измерению температуры, путем измерения сопротивления трех образцов ТР при нескольких температурах. Необходимо только обеспечить, чтобы температуры всех образцов при каждом измерении были бы одинаковы. Справедливость сказанного [389] следует из выполняющегося для этих образцов соотношения

$$\frac{\ln\left(\frac{R'_{T_1}}{R'_{T_2}}\right) - \frac{\beta'}{\beta''} \ln\left(\frac{R''_{T_1}}{R''_{T_2}}\right)}{\ln\left(\frac{R'_{T_1}}{R'_{T_2}}\right) - \frac{\beta'}{\beta'''} \ln\left(\frac{R'''_{T_1}}{R'''_{T_2}}\right)} = \frac{B' - \frac{\beta'}{\beta''} B''}{B' - \frac{\beta'}{\beta'''} B'''} = N = \text{const.} \quad (9.4)$$

Значения β'/β'' , β'/β''' и N можно найти с помощью (9.4), сравнивая показания трех образцов ТР при каких-либо четырех значениях температуры, обеспечивая каждый раз равенство температур между всеми ТР.

Промышленностью изготавливаются различные типы полупроводниковых термометров-сопротивлений, предназначенных для измерения температур самых разнообразных объектов, начиная от больших помещений и кончая живыми организмами.

Терморезисторы, изготовленные в виде очень тонких пластин (толщиной 10—20 $\mu\text{к}$), используются в качестве чувствительных элементов полупроводниковых болометров [391—393], предназначенных для регистрации малых количеств тепловой энергии при измерении температур удаленных, движущихся или слишком горячих (для контактного измерения температуры) предметов, для использования в инфракрасной спектроскопии и в ряде других случаев. Такой болометр часто помещается в фокусе параболического зеркала для фокусировки на нем больших количеств энергии.

При изготовлении терморегуляторов с терморезисторами может быть использована схема моста Витстона, в одно из плеч которого или в два противоположных плеча в качестве чувствительных элементов включаются ТР. В измерительную диагональ помещается поляризованное реле. При необходимости дальнейшего повышения точности

поддержания температуры напряжение с измерительной диагонали моста поступает на вход электронного усилителя, на выходе которого включено исполнительное реле.

9.2.2. Температурная компенсация. Терморезисторы с отрицательным ТКС во все расширяющихся масштабах используются в настоящее время для температурной компенсации различных элементов электрической цепи и в особенности для компенсации положительного температурного коэффициента сопротивления металлов, что особенно важно при конструировании электроизмерительных приборов, предназначенных для работы в широких интервалах температур. Температурные погрешности занимают одно из основных мест в ряду погрешностей, присущих электроизмерительным приборам различных типов. Рамка прибора обычно изготавливается из медной проволоки, имеющей положительный ТКС, равный $\sim 0,4\%$ на 1°C . При изменении температуры, например, на 50°C сопротивление рамки меняется примерно на 20% , что приводит к соответствующим ошибкам в показаниях прибора.

Способы температурной компенсации, основанные на применении 5—10-кратных по отношению к сопротивлению рамки добавочных манганиновых резисторов, невыгодны, так как они приводят к значительному повышению потребляемой мощности и уменьшению чувствительности (действующего момента) прибора. Применение полупроводниковых термокомпенсаторов позволяет существенно повысить чувствительность или добротность прибора (устойчивость механической системы), ибо сопротивление полупроводникового термокомпенсатора может составлять всего $20\text{—}40\%$ от сопротивления рамки, и при этом можно получить высокий уровень компенсации. Сопротивление всей цепи может, например, поддерживаться в интервале температур от -50 до $+50^\circ\text{C}$ постоянным с точностью $\pm 2\%$ [394].

Схема цепи, состоящей из металлического резистора R_m с положительным температурным коэффициентом α_m , последовательно соединенного с полупроводниковым термокомпенсатором R_k с отрицательным температурным коэффициентом α_k , представлена на рис. 123. Ввиду того, что сопротивление R_m увеличивается с температурой по линейному закону, а сопротивление ТР (R_T) умень-

шается по экспоненциальному, ТР шунтируется манганиновым шунтом $R_{ш}$ определенной величины. Методика расчета таких термокомпенсаторов позволяет определить величины сопротивлений ТР и шунта к нему, необходимых для наилучшей температурной компенсации

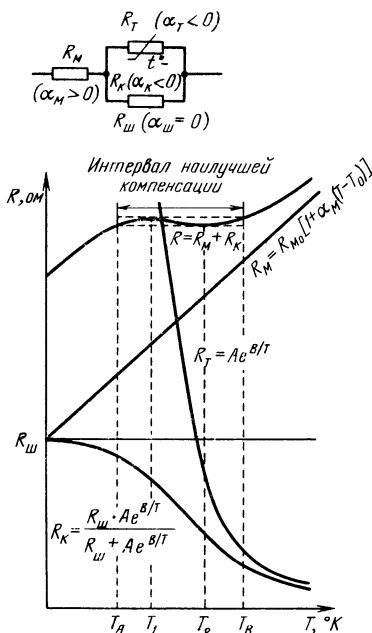


Рис. 123. Характер температурных зависимостей сопротивления металла R_M , терморезистора R_T , термокомпенсатора R_K и цепи R , составленной из компенсируемого элемента R_M и компенсатора R_K [394].

графически изображается кривой переменной кривизны вследствие изменения величины α_K с температурой. Кривая, изображающая функцию $R = f(T)$, получена геометрическим сложением кривых R_M и R_K . В случае правильно рассчитанного компенсатора вся цепь обладает в заданном интервале компенсации переменным по величине и знаку ТКСа. При некоторых температурах T_1 и T_2 , находящихся внутри заданного интервала компенсации, $\alpha = 0$.

Подробное изложение методики расчета приведено в

необходимых для наилучшей температурной компенсации требуемого прибора, предельно достижимую точность компенсации в заданном интервале температур (при выбранной схеме компенсатора) и характер температурной зависимости сопротивления всей цепи (И. Т. Шефтель [394]). Методы расчета термокомпенсаторов разрабатывались также Г. К. Нечаевым и Н. П. Удаловым [354, 357].

Температурные зависимости сопротивления R_M , R_T , R_K и всей цепи R графически представлены на рис. 123 для случая, когда R_K подобрано так, что в заданном интервале компенсации (T_A , T_B) R возможно меньше зависит от температуры. Сопротивление компенсатора R_K является монотонно убывающей функцией температуры и

работе [394]. Анализ температурной зависимости цепей с полупроводниковыми термокомпенсаторами показали, что точность компенсации возрастает при уменьшении в известных пределах величины постоянной B ТР. При этом, однако, несколько увеличивается сопротивление компенсатора. Увеличение точности компенсации может быть также достигнуто путем использования более сложных схем полупроводникового термокомпенсатора (последовательного и параллельного соединения ТР с постоянными резисторами) [354, 357].

9.2.3. Температурная стабилизация транзисторных усилительных устройств. Изменение температуры окружающей среды существенно влияет на такие параметры транзисторов, как сопротивление и ток коллектора при разомкнутой цепи эмиттера, вследствие чего смещается рабочая точка на выходных характеристиках транзисторного усилительного каскада. Для температурной компенсации последнего часто используются полупроводниковые термочувствительные элементы — диоды или ТР с отрицательным ТКС в комбинации с постоянными резисторами. Однако так как компенсирующая ячейка обычно включается во входную цепь транзистора, то при повышении температуры входное сопротивление усилительного каскада уменьшается, что в ряде случаев нежелательно.

Использование позисторов для температурной компенсации открыло новые возможности [343, 395, 396]. Практически при температурной компенсации транзисторного усилительного каскада вполне достаточно ограничиться стабилизацией тока коллектора транзистора I_K . Наилучшие результаты дает схема с эмиттерной стабилизацией (В. И. Стречень и И. Т. Шефтель [396]), приведенная на рис. 124. Делитель $R_1 - R_2$ задает потенциал базы и тем самым фиксирует потенциал эмиттера, так как величина напряжения между эмиттером и базой мала и ею можно пренебречь [397]. При правильном подборе резисторов R_1 , R_2 и R_n (если в качестве R_n включен постоянный резистор) можно достигнуть относительно удовлетворительной стабильности коллекторного тока в интервале температур от -40 до $+60$ °С. В диапазоне от -40 до $+70$ °С ток коллектора изменяется в пределах $-10 \div +25\%$ по сравнению с его значением при $+20$ °С (кривая 1, рис. 124).

Применение в цепи эмиттера компенсирующей ячейки, состоящей из последовательно соединенных позистора типа СТ6-1 и резистора, уменьшило изменение коллекторного тока до $\pm 1\%$ в температурном интервале $0-70^\circ\text{C}$. При отрицательных температурах сопротивление избранного типа позистора очень слабо зависит от температуры,

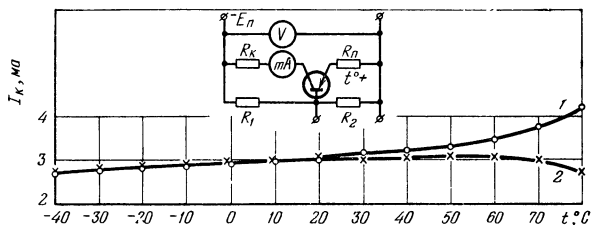


Рис. 124. Температурная зависимость тока коллектора однокаскадных усилителей [396].

I — некомпенсированный ток коллектора; транзистор МП-42; $R_1 = 20 \text{ ком}$, $R_2 = 7,5 \text{ ком}$, $R_{\Pi} = 1,5 \text{ ком}$; напряжение источника питания $E_{\Pi} = 12 \text{ в}$. 2 — скомпенсированный ток коллектора; компенсирующая ячейка в цепи эмиттера состоит из позистора СТ6-1 ($R_{20} = 120 \text{ ом}$, $\alpha = 6,7\%/^\circ\text{C}$ при $t > 60^\circ\text{C}$), соединенного последовательно с резистором $R = 380 \text{ ом}$.

а обратный ток коллектора изменяется значительно меньше, чем при положительных температурах. Поэтому позистор не ухудшает стабильности схемы и при низких температурах.

Существенно, что позистор одновременно ограничивает ток коллектора. Это особенно важно при работе транзисторных усилительных устройств при предельных положительных температурах (например, для германиевых транзисторов $+70^\circ\text{C}$), когда ток коллектора резко возрастает, что в конечном итоге приводит к тепловому пробое коллекторного перехода. Позистор, ограничивая ток коллектора, защищает коллекторный переход от теплового пробоя. Для достижения этой цели нужно обеспечить хороший тепловой контакт между транзистором и позистором.

9.2.4. Тепловая защита электродвигателей. Благодаря большой величине ТКС позисторы успешно используются во многих странах для защиты обмоток электродвигателей от недопустимого перегрева [398, 399]. Принципиальная схема защиты очень проста. Позисторы (3 шт. для 3-фазного двигателя) соединяются последовательно с обмоткой пускового или вспомогательного реле. Сами позисторы

встраиваются в обмотки статора электродвигателя. Если температура обмотки превышает допустимые значения, сопротивление позистора резко увеличивается, вследствие чего реле отключает двигатель от сети, одновременно включая при необходимости аварийный сигнал.

Для нормальной работы системы тепловой защиты температура, при которой происходит резкое увеличение сопротивления позистора, должна соответствовать классу нагревостойкости изоляционного покрытия обмоток электродвигателя. Такие системы надежны в работе, практически не требуют никакого ухода и допускают применение менее чувствительных реле. Материалы, применяющиеся для изоляции позистора, должны иметь высокую теплостойкость, достаточную электрическую прочность и в то же время обладать хорошей теплопроводностью и механической прочностью. Чем меньше тепловое сопротивление между датчиком температуры и обмоткой, тем точнее будет работать система тепловой защиты.

§ 9.3. Большие нагрузки

9.3.1. Схемы автоматического регулирования и сигнализации, основанные на релейном эффекте. В § 8.3 был рассмотрен релейный эффект, возникающий в цепи с ТР при определенной величине напряжения V_0 . Условия его возникновения не ограничиваются только изменением величины напряжения, приложенного к схеме, и, вообще говоря, весьма разнообразны. При соответствующем расчете цепи релейный эффект может также возникнуть при изменении температуры среды, окружающей ТР, изменении величины коэффициента рассеяния H ТР и при изменении величины сопротивления резистора, соединенного последовательно с ТР.

Системы теплового контроля, основанные на использовании релейного эффекта, возникающего при определенной температуре в цепи ТР, имеющих отрицательный ТКС, были предложены Г. К. Нечаевым [400]. Естественно, что такие системы могут быть разработаны и на основе позисторов. Эта область является одним из наиболее перспективных направлений использования терморезисторов.

Мостовые схемы измерения и регулирования температуры плохи из-за того, что температура ТР должна определяться только температурой окружающей среды. Прихо-

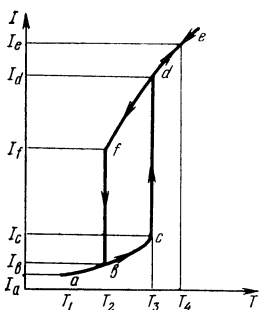
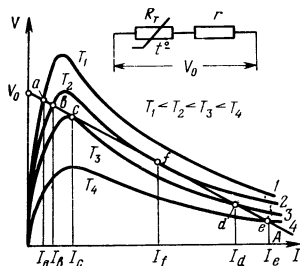


Рис. 125. Возникновение релейного эффекта в цепи с ТР с отрицательным ТКС при изменении температуры окружающей среды [349, 400].

дится сильно ограничивать силу тока в цепи и пользоваться электронными усилителями и очень чувствительными реле, что удорожает схему и часто уменьшает надежность ее работы. Система теплового контроля, основанная на релейном эффекте, много проще и позволяет использовать значительно более мощные реле, что, естественно, сильно повышает их надежность в работе.

Условия развития релейного эффекта при изменении температуры среды, окружающей ТР с отрицательным ТКС, иллюстрируются рис. 125.

Кривые $I-4$ являются вольт-амперными характеристиками ТР при температурах T_1, T_2, T_3 и T_4 ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4$). Нижний график на рис. 125 иллюстрирует характер изменения силы тока в цепи ТР при увеличении и уменьшении температуры. Положение прямой V_0A определяется величинами напряжения на схеме V_0 и сопротивления постоянного резистора r .

При повышении температуры среды максимум вольт-амперной характеристики снижается, причем рабочая точка постепенно перемещается вдоль прямой V_0A по направлению от a к c . При некоторой температуре T_3 прямая V_0A касается кривой 3 в точке c и пересекает ее в точке d . При этом, как было показано в § 8.3, в цепи возникает релейный эффект, и сила тока быстро, лавинообразно возрастает от величины I_c до I_d . Дальнейшее повышение температуры среды приводит к постепенному увеличению

силы тока, которая при температуре T_4 определяется положением точки e .

При последующем понижении температуры среды рабочая точка медленно смещается влево вдоль прямой V_0A вплоть до точки f , соответствующей некоторой температуре T_2 . В этой точке режим работы цепи становится снова неустойчивым, в связи с чем в ней развивается обратный релейный эффект, и сила тока резко уменьшается от значения I_f до I_b . При дальнейшем понижении температуры рабочая точка продолжает медленно смещаться влево.

Таким образом, в рассмотренной цепи прямой и обратный релейные эффекты при данных величинах V_0 и r возникают при строго определенных температурах окружающей среды. Для этого необходимо еще, чтобы сопротивление резистора r было меньше наибольшей величины отрицательного дифференциального сопротивления ТР. Если резистор полностью или частично заменить обмоткой электромагнитного реле, срабатывающего при прохождении тока, устанавливающегося в цепи после развития прямого релейного эффекта, то рассмотренную схему можно использовать для получения сигнала при повышении температуры выше заданного предела. Если выбрать реле таким образом, чтобы его ток отпускания $I_{отп}$ удовлетворял условию $I_b < I_{отп} < I_f$, то очевидно, что схема, изображенная на рис. 125, принципиально может быть также использована и для регулирования температуры. При температуре T_3 будет происходить срабатывание реле и при температуре T_2 — его отпускание. Регулирование температуры, при которой срабатывает схема теплового контроля, можно, в известных пределах, производить изменением величины напряжения, приложенного к схеме.

Полупроводниковые материалы, использующиеся для изготовления ТР, предназначенных для работы в рассматриваемых схемах, должны обладать возможно большими ТКС α при необходимой величине проводимости. Чем выше α , тем больше крутизна падающего участка вольт-амперной характеристики, что обеспечивает более резкий релейный эффект и улучшает условия срабатывания схемы. Далее, эти материалы должны стабильно работать на воздухе при контролируемых температурах и допускать

кратковременный (в течение примерно 1 ч) нагрев до довольно высоких температур (порядка 300—400 °C) без необратимого изменения характеристик. Дело в том, что при развитии релейного эффекта ток через ТР резко возрастает до величины тока срабатывания реле, вследствие чего ТР сильно нагревается. Температура ТР типа КМТ-10, разработанных промышленностью для целей теплового контроля, достигает 300—400 °C. В полупроводниковых элементах при этой температуре возникают необратимые изменения величины сопротивления, для уменьшения которых необходимо предусмотреть закорачивание ТР после срабатывания схемы. В этих условиях надежно обеспечивается несколько сот аварийных срабатываний системы теплового контроля.

Экспериментальное изучение работы схем теплового контроля [401] показало, что если требуемая точность контроля сравнительно невелика и допускает колебания температуры контролируемого объекта в несколько процентов (± 5 °C при $t_{\text{контр}}^0 = 100$ °C), то дополнительной настройки не требуется. В этом случае обеспечивается полная взаимозаменяемость различных образцов КМТ-10, сопротивление которых отличается от номинальной величины не более чем на ± 20 %. При необходимости большей точности следует применять регулировку схемы для каждого ТР. Обследование различных способов регулировки показало, что наиболее целесообразно шунтирование ТР шунтом соответствующей величины. Шунтирование сдвигает вольт-амперную характеристику в сторону больших токов, и, следовательно, изменяет режим работы схемы [401, 402]. Методы графического расчета шунтирующих ТР рассмотрены в работе [401]. Для повышения точности работы системы теплового контроля ее необходимо питать стабилизированным напряжением, так как колебания напряжения в сети приводят к возникновению соответствующих ошибок в температурах срабатывания.

Система температурной сигнализации, предназначенная для контроля температуры подшипников группы механизмов, входящих в состав отдельного агрегата, была разработана Институтом электротехники АН УССР [403]. Она выполнена по мелкоблочному принципу и, таким образом, позволяет набрать необходимый комплект в соответствии с количеством и характером контролируе-

мых механизмов. В качестве термодатчиков используются ТР типа КМТ-10. Терморезисторы типа КМТ-10 и КМТ-11, изготавливаемые промышленностью, пригодны для контроля температур до $100\text{--}125^\circ\text{C}$ самых разнообразных объектов: узлов машин и аппаратов, бункеров с зерном в элеваторах, температуры в складах и помещениях (пожарная сигнализация) и т. п. Многочисленные системы автоматического контроля и измерения температур рассмотрены в монографиях [350, 357, 367].

Как уже указывалось, релейный эффект в цепи с терморезистором может возникнуть при изменении величины коэффициента рассеяния ТР вследствие перемещения его из одной среды в другую, а также при изменении скорости среды, обтекающей образец, или ее плотности. Это позволяет разработать с помощью ТР соответствующие системы автоматического регулирования и контроля.

Условия развития релейного эффекта в цепи ТР с отрицательным ТКС при изменении величины коэффициента рассеяния H (при постоянстве температуры среды, в которую помещен ТР, напряжения на схеме и сопротивления резистора, соединенного последовательно с ТР) иллюстрируются рис. 126. Для этого рисунка справедливы те же соображения, которые были рассмотрены при обсуждении рис. 125. Уменьшение H приводит к снижению максимума вольт-амперной характеристики.

В качестве примера рассмотрим схемы с ТР, предназначенные для автоматического регулирования и поддержания в заданных пределах уровней жидкостей и сыпучих тел [404]. Принципиальная схема такого устрой-

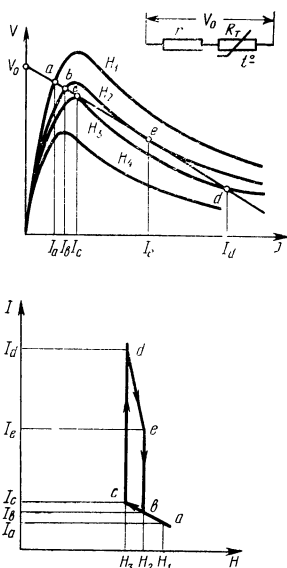


Рис. 126. Возникновение релейного эффекта в цепи с ТР с отрицательным ТКС при изменении величины коэффициента рассеяния H , $H_1 > H_2 > H_3$.

ства аналогична схеме теплового контроля с ТР. Вольтамперные характеристики ТР, помещенного в трансформаторном масле и в спокойном воздухе, приведены на рис. 127. Из рис. 127 следует, что если к цепи с ТР приложить

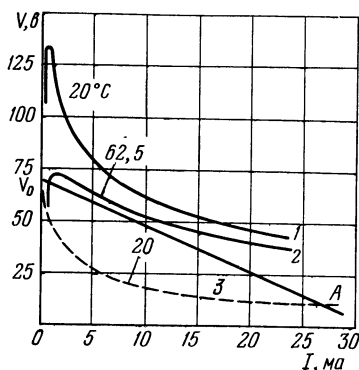


Рис. 127. Возникновение релейного эффекта при перемещении ТР из жидкой среды в воздух [404].

1 и 2 — вольтамперные характеристики ТР, находящегося в трансформаторном масле; 3 — вольтамперная характеристика ТР в воздухе, значения T_0 — температуры среды — приведены около соответствующих кривых.

напряжение $V_0 = 70$ в, то релейный эффект не возникает, пока ТР находится в масле при температурах до $62,5^\circ\text{C}$. Однако как только уровень масла понизится и ТР попадет из масла в воздух, величина H ТР резко уменьшится и возникнет скачок тока при температурах выше 20°C , так как соответствующие вольтамперные характеристики ниже прямой $V_0 A$. В результате резкого увеличения силы тока в цепи срабатывает электромагнитное реле, которое в свою очередь приводит в действие механизмы, восстанавливающие необходимый уровень жидкости. При этом ТР снова погружается в масло и охлаждается. Происходит обратный скачок тока, исполнительное реле отпускается и дополнительный выпуск масла прекращается. На точности работы реле регулирования уровней не сказываются значительные колебания напряжения в сети и температуры жидкости, так как максимум вольтамперной характеристики ТР, находящегося в масле при 20°C , значительно выше (более чем на 40 в) максимума его характеристики для воздуха при 20°C .

Условия развития релейного эффекта в цепи с позистором иллюстрируются рис. 128. Если, например, ТР соединен последовательно с постоянным резистором R и к схеме приложено напряжение $V = 80$ в, то релейный эффект в цепи развивается при 20°C , если $R = 3125$ ом, или при 40°C , если $R = 5150$ ом. С дальнейшим повышением температуры ТР ток в цепи постепенно уменьшается, причем рабочая точка плавно смещается вдоль прямой $C_1 C_3'$

жечь напряжение $V_0 = 70$ в, то релейный эффект не возникает, пока ТР находится в масле при температурах до $62,5^\circ\text{C}$. Однако как только уровень масла понизится и ТР попадет из масла в воздух, величина H ТР резко уменьшится и возникнет скачок тока при температурах выше 20°C , так как соответствующие вольтамперные характеристики ниже прямой $V_0 A$. В результате резкого увеличения силы тока в цепи срабатывает электромагнитное реле, которое в свою очередь приводит в действие механизмы, восстанавливающие необходимый уровень жидкости. При этом ТР снова погружается в масло и охлаждается.

или $C_2' C_3'$. Такая схема может быть использована для защиты различных элементов электрической цепи (например, электродвигателей) от перегрева или от перегрузок, возникающих в цепи при превышении заданной силы тока. В последнем случае необходимо обеспечить постоянство (в определенных пределах) температуры окружающей среды. Если температура среды стабильна, то релейный эффект может также возникнуть при изменении величины

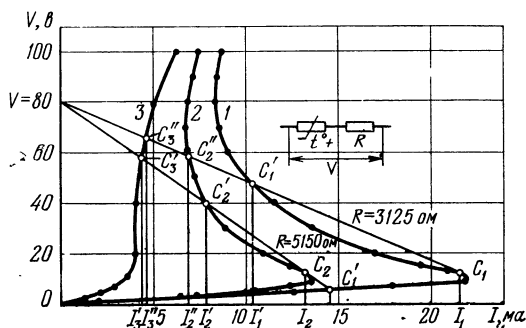


Рис. 128. Вольт-амперные характеристики позистора СТ6-1Б ($R_{20} = 500 \text{ ом}$), снятые в спокойном воздухе при различных температурах [373].

1 — 20 °C; 2 — 40 °C; 3 — 70 °C.

сопротивления резистора R . Следовательно, позисторы можно использовать для предохранения электрических цепей от перегрузок, появляющихся при уменьшении нагрузочного сопротивления.

9.3.2. Стабилизация напряжения. Рассмотрим кратко применение ТР в качестве стабилизаторов напряжения. Для этих целей могут использоваться как ТР с отрицательным ТКС, так и позисторы, если мощности рассеивания и колебания напряжения не слишком велики. Обычно применяется схема делителя напряжений или схема моста Витстона. Особенности применения ТР в качестве стабилизаторов напряжения изложены в работах [131, 349, 357, 376, 405] и в связи с этим здесь обсуждаться не будут. Для работы в схеме делителя напряжения могут использоваться обычные ТР, а также позисторы (или же их комбинация с линейными резисторами), вольт-амперная характеристика которых на значительном участке идет парал-

тельно оси токов (см. рис. 153—155). Вследствие этого при значительном изменении силы тока напряжение на ТР остается практически постоянным.

Применение стабилизаторов напряжения с ТР, к сожалению, ограничивается тепловой инерцией этих изделий. При изменении напряжения на ТР величина его сопротивления меняется не мгновенно, а постепенно, по мере добавочного разогрева или охлаждения образца, происходящего вследствие изменения силы проходящего тока. Поэтому в первый момент ТР ведет себя как чисто омический резистор. Стабилизаторы напряжения с ТР работают тем лучше, чем меньше постоянная времени ТР. Поэтому эти стабилизаторы нашли наибольшее применение в радиотехнике в тех случаях, когда мощности рассеивания на ТР малы.

9.3.3. Саморегулирующиеся позисторные термостаты.

В настоящее время в радиоэлектронике все большее применение находят различные системы термостатирования, что вызвано температурной нестабильностью параметров полупроводниковых приборов. Для таких систем важны малые габариты, короткое время выхода на режим, небольшая потребляемая мощность, низкие рабочие напряжения и высокая надежность в работе. Как правило, системы электрического термостатирования состоят из нагревателя, термодатчика и усилительно-преобразующего устройства. В качестве нагревателей обычно используются спиральные или транзисторные элементы или же полупроводниковые батареи [406].

В качестве нагревателей радиотехнических термостатов с успехом могут быть использованы позисторы, которые одновременно могут быть и регулирующими элементами [407—410]. При включении позистора в сеть с фиксированным напряжением мощность, выделяемая на позисторе, будет обратно пропорциональна его сопротивлению. Благодаря положительному знаку ТКС увеличение температуры позистора приводит к снижению выделяемой на нем мощности, а уменьшение температуры — к увеличению мощности. В результате обеспечивается автостабилизация температуры позистора. Достоинством позисторных термостатов является отсутствие каких-либо реле, коммутирующих контактов и т. п., что обеспечивает их исключительную простоту и надежность. Характер температур-

ной зависимости сопротивления позистора таков, что устойчивый режим его работы и стабилизирующие свойства реализуются при питании от источника напряжения с малым внутренним сопротивлением. Это позволяет подключать позисторные термостаты непосредственно к сети.

Методика расчета основных характеристик позисторных термостатов рассмотрена в работах [407, 409]. Условие теплового баланса термостата можно записать в виде $P_{\text{выд}} = P_{\text{отв}}$ или [409]:

$$V^2/R(t_{\pi}) + P_0 = H(t_{\pi} - t_0); \quad (9.5)$$

здесь $V^2/R(t_{\pi})$ — мощность, рассеиваемая на позисторе, P_0 — мощность термостатируемого объекта, $H(t_{\pi} - t_0)$ — мощность, отводимая от термостата в окружающую среду (H — коэффициент рассеивания термостата, t_{π} — температура термостатируемого объема, принятая равной температуре позистора, и t_0 — температура окружающей среды). Из (9.5) следует, что температура в термостате t_{π} зависит от четырех факторов: P_0 , t_0 , V и H .

В качестве основной характеристики позисторного термостата целесообразно принять его коэффициент стабилизации $K_t = 1/\partial t_{\pi}/\partial t_0$, показывающий, во сколько раз изменение температуры термостата меньше изменения температуры окружающей среды при постоянстве других факторов, влияющих на t_{π} . Чем больше K_t , тем выше качество термостата. Дифференцируя выражение (9.5) по по t_{π} , получим

$$K_t = 1 + \frac{\alpha}{H} [H(t_{\pi} - t_0) - P_0], \quad (9.6)$$

где $\alpha = \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial R}{\partial t_{\pi}}$ — ТКС позистора. Так как в стационарном режиме всегда $H(t_{\pi} - t_0) \geq P_0$, то из (9.6) следует, что получить значения $K_t > 1$ (стабилизацию температуры) можно только при положительных значениях α . K_t будет тем больше, чем выше α , причем

$$H(t_{\pi} - t_0) \geq P_0, \quad (9.7)$$

т. е. тепловыделение термостатируемого объекта должно быть достаточно малым. Увеличение коэффициента рассеивания H для выполнения условия (9.7) целесообразно

лишь в определенных пределах, так как при больших его значениях $K_t \approx 1 + \alpha (t_{\pi} - t_0)$ перестает зависеть от H . В то же время мощность, рассеиваемая на позисторе, оказывается прямо пропорциональной H , что снижает экономичность термостата.

Дифференцируя уравнение (9.5) по V , P_0 и H , нетрудно получить выражения для соответствующих частных производных через коэффициент стабилизации K_t :

$$\frac{\partial t_{\pi}}{\partial V} = \frac{2}{K_t H V} [H(t_{\pi} - t_0) - P_0], \quad (9.8)$$

$$\frac{\partial t_{\pi}}{\partial P_0} = \frac{1}{K_t H}, \quad (9.9)$$

$$\frac{\partial t_{\pi}}{\partial H} = -\frac{t_{\pi} - t_0}{K_t H}. \quad (9.10)$$

Отсюда изменение температуры термостата при воздействии всех факторов может быть найдено из соотношения

$$\Delta t_{\pi} \approx \frac{\partial t_{\pi}}{\partial t_0} \Delta t_0 + \frac{\partial t_{\pi}}{\partial V} \Delta V + \frac{\partial t_{\pi}}{\partial P_0} \Delta P_0 + \frac{\partial t_{\pi}}{\partial H} \Delta H,$$

или

$$\Delta t_{\pi} \approx \frac{1}{K_t} \left\{ \Delta t_0 + \frac{2}{H} [H(t_{\pi} - t_0) - P_0] \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta P_0}{H} - (t_{\pi} - t_0) \frac{\Delta H}{H} \right\}, \quad (9.11)$$

а при выполнении условия (9.7) — из соотношения

$$\Delta t_{\pi} \approx \frac{1}{K_t} \left[\Delta t_0 + 2(t_{\pi} - t_0) \frac{\Delta V}{V} - (t_{\pi} - t_0) \frac{\Delta H}{H} \right]. \quad (9.12)$$

Выражения (9.11) и (9.12) справедливы для любого характера температурной зависимости сопротивления [позистора].

Если выполнено условие (9.7) и, кроме того, K_t настолько велик, что в формуле (9.6) можно пренебречь единицей, то выражение (9.12) принимает вид

$$\Delta t_{\pi} \approx \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\Delta t_0}{t_{\pi} - t_0} + 2 \frac{\Delta V}{V} - \frac{\Delta H}{H} \right). \quad (9.13)$$

Из (9.13) следует, что с увеличением ТКС уменьшается

влияние всех факторов на температуру позисторного термостата. Чтобы уменьшить влияние изменения температуры окружающей среды, полезно, кроме того, в допустимых пределах увеличить перегрев термостата.

Теплоизоляция приводит к снижению влияния изменения коэффициента рассеивания, так как способствует уменьшению относительных изменений последнего при понижении его абсолютной величины. Однако уменьшение H целесообразно только до значения, не нарушающего условия (9.7), иначе понизится коэффициент стабилизации K_t .

В работе [410] приводится характеристика трубчатого позисторного термостата для радиоэлектроники. Нагревательными элементами служили трубчатый позистор (с внутренним диаметром 10 мм и длиной ~ 20 мм) и позисторные диски, закрывающие сверху и снизу рабочий

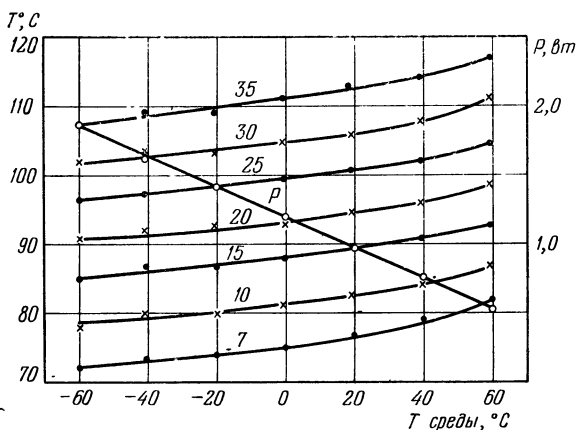


Рис. 129. Зависимость температуры позисторного термостата и потребляемой им мощности (P) от температуры окружающей среды (спокойный воздух) при различных значениях напряжения, указанных в вольтах цифрами на кривых [410].

объем (1,8 см³) термостата. Все ТР соединялись параллельно. Позисторы помещались в корпус из пенопласта, представляющий собой трубку с двумя крышками.

Характеристики термостата для различных величин напряжения питания приведены на рис. 129. Лучшая стабилизация ($\pm 3,85$ °C) при изменении температуры

окружающей среды от -60 до $+60^{\circ}\text{C}$ была получена при напряжении питания порядка 20 в . При более высоких напряжениях точность поддержания температуры ухудшается из-за уменьшения величины ТКС вследствие развития в позисторах при таких напряжениях варисторного эффекта. При уменьшении напряжения ниже 15 в рабочая точка позистора выходит за пределы участка с наибольшей величиной ТКС и стабилизация также ухудшается.

При 20°C рабочая мощность составляет примерно 1 вт , а время выхода на режим — $3\text{--}4\text{ мин}$. По принятой классификации систем электрического термостатирования [406] позисторный термостат обеспечивает грубое термостатирование. По типу исполнительных элементов это принципиально новый тип термостата, у которого нагревательный элемент является одновременно и регулирующим. Коэффициент стабилизации может быть улучшен как за счет увеличения положительного ТКС в рабочей области, так и путем создания более совершенной конструкции термостата, используя, например, двойное термостатирование. Позисторные термостаты могут найти применение для стабилизации температуры транзисторных схем, кварцевых резонаторов и других устройств. Температура, поддерживаемая термостатом, может варьироваться в зависимости от температурных характеристик используемых позисторов.

Явление автостабилизации температуры позистора находит также применение и в технике широкого потребления. Например, позисторы могут использоваться в качестве нагревательных элементов паяльников с постоянной температурой разогрева и электрических плит [408].

Саморегулирующиеся термостаты могут быть созданы и на основе ТР с большим отрицательным ТКС, к числу которых относятся ТР, изготовленные на основе двуокиси ванадия VO_2 [411]. У таких ТР величина ТКС при температурах около 66°C достигает $-100\%/^{\circ}\text{C}$ (см. § 10.4). В отличие от позисторных, ванадиевый термостат работает в режиме постоянного тока, причем этот ток должен разогревать ТР до температуры перехода. Рассмотренный в работе [411] термостат поддерживал температуру 66°C с точностью порядка $\pm 2^{\circ}\text{C}$ при изменении температуры окружающей среды от -40 до $+40^{\circ}\text{C}$. Коэффициент стабилизации равнялся примерно 20. Из-за наличия гистерезиса

зиса в температурной зависимости электропроводности VO_2 точность поддержания температуры ванадиевым термостатом, по-видимому, не может превысить $1-2^\circ\text{C}$.

9.3.4. Пусковые устройства на основе терморезисторов.

Динамические характеристики терморезисторов (§ 8.4) позволяют широко использовать в технике схемы с ТР. Например, можно указать на пусковые устройства, в которых ТР играют роль пусковых резисторов при включении в сеть электродвигателей, схемы предохранения различных элементов электрической цепи от перегрузок, возникающих в момент замыкания цепи, реле времени с терморезисторами и ряд других устройств.

В ряде случаев при замыкании электрической цепи конечная сила тока в ней устанавливается не сразу, а только по истечении определенного времени. Время и характер переходного процесса определяются явлениями, происходящими в отдельных элементах цепи. Рассмотрим в качестве примера использование ТР с отрицательным ТКС в качестве автоматических пусковых реостатов для уменьшения недопустимо больших пусковых импульсов тока, возникающих в цепях электродвигателя и других мощных электрических устройств.

В случае электродвигателя возникновение этих импульсов, как известно, связано с отсутствием в обмотке якоря, непосредственно после включения его в цепь, противоэлектродвижущей силы. Вследствие этого пусковое значение тока весьма велико, так как оно определяется только небольшим омическим сопротивлением обмотки якоря.

Если в цепь двигателя включить соответствующим образом подобранный ТР, то в первый момент времени после включения он ограничит ток до допустимой величины. Затем, вследствие нагрева терморезистора током,

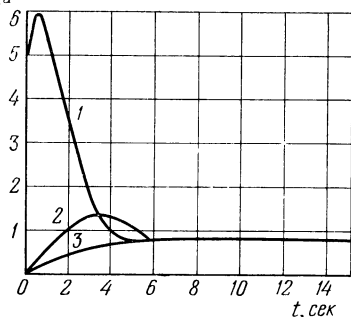


Рис. 130. Пусковой режим электродвигателя без ТР (1) и с пусковым устройством на ТР (2 и 3) [412].

величина сопротивления ТР плавно снижается. Этот эффект подобен автоматическому плавному выведению реостата. Эффективность применения ТР в качестве пусковых резисторов видна из рис. 130, иллюстрирующего работу электродвигателя без пускового устройства и с ТР.

Теоретические основы пускорегулирующих терморезисторных устройств и специальные мощные (около 1 кВт в объеме 2,5 см³) медно-марганцевые ТР (§ 10.5) были разработаны В. Ф. В. Пупко и его сотрудниками (см., например, [413—418]). Они предложили шунтировать ТР металлическим шунтом, сопротивление которого значительно меньше сопротивления ТР в холодном состоянии. При этом увеличивается начальный пусковой ток и, следовательно, сокращается время разгона электродвигателя. Э.д.с. самоиндукции в этот период является основным фактором, ограничивающим силу тока. Затем начинает действовать противо-э.д.с. разгоняющегося двигателя и одновременно разогревающиеся ТР практически закорачивают металлический шунт в конце пуска, что снижает сопротивление пускового устройства.

9.3.5. Измерение мощности на ультравысокой частоте.

Терморезисторы широко применяются для измерения малых мощностей в диапазоне сверхвысоких частот. Преимущества их использования в этом случае состоят в том, что они могут быть сделаны очень маленькими по своим размерам, имеют малую электрическую емкость и их легко проградуировать на постоянном токе или на низкой частоте.

Терморезисторы используются как поглощающий мощность замыкающий резистор в передающих линиях волноводного или коаксиального типов или же в системе Лехера. Для этой цели ТР включается в схему моста Витстона в качестве одного из его плеч и нагревается до определенной температуры постоянным током или низкой частотой. Рабочим участком вольт-амперной характеристики является участок отрицательного дифференциального сопротивления.

В случае работы со сбалансированным мостом его начальная балансировка производится при отсутствии мощности высокой частоты. Затем подается измеряемая мощность, которая вызывает дополнительный нагрев ТР и

разбалансировку моста. Отклонение от равновесия может фиксироваться измерительным прибором или же восстанавливают баланс, уменьшая подаваемую на ТР мощность постоянного тока, пока сопротивление и температура образца не достигнут первоначальной величины. Очевидно, что величина уменьшения этой мощности будет равна измеряемой мощности в диапазоне высоких частот. Посредством таких схем можно измерять значения мощности от долей микроватта до нескольких милливольт.

9.3.6. Позистор в схеме размагничивания кинескопов цветных телевизоров. В качестве еще одной иллюстрации возможностей применения позисторов в технике можно указать использование этих элементов для размагничивания кинескопов цветных телевизоров [378]. Периодическое размагничивание металлических частей кинескопа необходимо для обеспечения нормального цветовоспроизведения. Процесс размагничивания производится в момент включения телевизора, когда в специальной катушке размагничивания, расположенной по периметру экрана кинескопа, создается переменный затухающий ток и соответствующее ему переменное магнитное поле.

Принципиальная схема управления силой тока в цепи размагничивания приведена на рис. 131. Непосредственно после включения телевизора в цепь через обмотку катушки размагничивания идет большой ток, так как сопротивление позистора R_T мало. Под действием приложенного напряжения варистор R_V также имеет низкое сопротивление. Затем, по мере разогрева и увеличения сопротивления позистора, напряжение на варисторе постепенно уменьшается, что приводит к возрастанию сопротивления варистора и снижению силы тока в размагничивающей катушке, которая шунтирована постоянным резистором R .

Позисторы, предназначенные для работы в схемах размагничивания, должны быть рассчитаны на рабочие напряжения порядка 220 в. Важной характеристикой

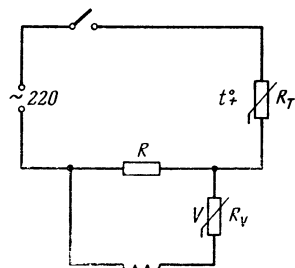


Рис. 131. Принципиальная схема размагничивания кинескопов цветных телевизоров [378].

таких позисторов является степень развития в них варисторного эффекта, который должен быть выражен возможно слабее, так как он приводит к резкому снижению максимально допустимого рабочего напряжения. В настоящее время разрабатываются отечественные промышленные типы позисторов для телевизоров цветного изображения.

9.3.7. Автоколебания в цепях позистора и терморезистора с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления. Положительный ТКС позисторов связан с образованием высокоомных слоев на границах зерен поликристаллического полупроводника (§ 6.4). При включении позистора в цепь переменного тока эти слои играют роль емкостей. В связи с этим полная эквивалентная схема позистора может быть представлена [378] как идеальный ТР с положительным ТКС, зашунтированный варистором и емкостью порядка нанофарад. Такая схема позволяет понять поведение позистора в цепях переменного тока. В связи с тепловой инерционностью позистора при медленно изменяющемся напряжении (с периодом, большим в сравнении с постоянной времени позистора) ток опережает напряжение.

В отличие от позистора, поведение обычного ТР с отрицательным ТКС в цепях переменного тока при медленно меняющемся напряжении аналогично поведению индуктивности. Как показывает несложный анализ, это следует из того, что в цепи такого ТР ток отстает от напряжения.

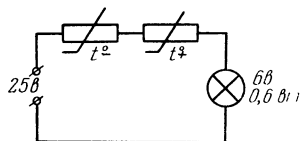


Рис. 132. Низкочастотный генератор колебаний на основе последовательно соединенных позистора и ТР с отрицательным ТКС [378].

Таким образом, позистор, последовательно соединенный с ТР, обладающим отрицательным ТКС, является аналогом резонансного LC -контура. Последовательное соединение относительно высокоомного ТР с отрицательным ТКС и более

низкоомного позистора со специально подобранными характеристиками дает возможность получить ультранизкочастотный генератор колебаний [419], который, если его соединить последовательно с маломощной лампой накаливания (рис. 132), позволяет получить сигналы ми-

гающего света [378]. Частота колебаний зависит от теплостойкости и коэффициентов рассеяния терморезисторов. Ультранизкочастотный мультивибратор [378] может быть осуществлен на основе мостовой схемы с позисторами и ТР с отрицательным ТКС (рис. 133). Позисторы 1 и 2, также как и ТР 3 и 4, со своей стороны, подбираются с возможно более близкими характеристиками. Холодное сопротивление позисторов должно быть значительно меньше, чем у обычных ТР.

При включении схемы в сеть ток преимущественно проходит через ветвь ABC с низким сопротивлением. Однако, как указывалось в § 8.3, один из позисторов, например 1, начнет нагреваться первым, вследствие чего его сопротивление начнет увеличиваться. Вследствие этого возрастает разность потенциалов между точками A и B (в конце этого процесса практически все рабочее напряжение будет приложено к этим точкам), а, следовательно, и между точками A и D , т. е. на ТР 3 с отрицательным ТКС. В связи с этим ТР 3 начнет нагреваться возрастающим током, в силу чего его сопротивление будет уменьшаться и он начнет закорачивать позистор 1. Этот процесс приводит к уменьшению силы тока через позистор 1 и увеличению тока через позистор 2 (т. е. ток начинает преимущественно проходить по пути $ADBC$). Вследствие разогрева позистора 2 сила тока в цепи $ADBC$ постепенно начинает уменьшаться. Одновременно возрастает разность потенциалов на ТР 4 и сила тока в цепи $CDBA$, так как позисторы 1 и 2 должны обладать такими постоянными времени и электрическими параметрами, чтобы позистор 1 к этому времени успел бы остынуть до температуры, близкой к комнатной.

Таким образом, в мостовой схеме возникают незатухающие автоколебания. Обычно частота колебаний рассмотренного мультивибратора порядка долей $гц$, а

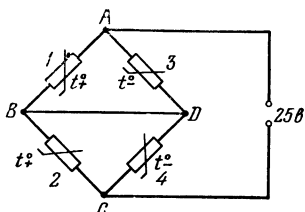


Рис. 133. Низкочастотный мультивибратор на основе позисторов и ТР с отрицательным ТКС [378].

Позисторы — мощностью 1 Вт, с температурой включения 110 °C и холодным сопротивлением 40 Ом; ТР — мощностью 0,6 Вт, с холодным сопротивлением 47 Ом. В схеме можно получить релаксационные колебания с периодом от 30 до 40 сек.

амплитуда колебаний в точках *B* и *D* приближается к полной величине напряжения, приложенного к схеме.

При нагрузке позисторов электрической мощностью следует иметь в виду, что приложенная разность потенциалов неравномерно распределяется по длине позистора и обычно концентрируется в центральной части между контактами в связи с ее большим нагревом и вследствие этого более высоким сопротивлением. Поэтому такие позисторы обычно изготавливают в форме тонких дисков с достаточно большим диаметром для обеспечения необходимого рассеяния тепла.

Для нагружаемых ТР с отрицательным ТКС основное значение имеет характер распределения тока по поперечному сечению образца. Наименьшее сопротивление в связи с худшим теплоотводом обычно имеет место в его центральной части. Поэтому такие ТР чаще всего изготавливаются в виде тонких стержней.

В очень многих областях техники с успехом могут быть использованы как ТР с отрицательным ТКС, так и

Таблица 19

Сравнение свойств ТР с отрицательным ТКС и позисторов [378]

Характеристика ТР	Тип ТР	
	ТР с отрицательным ТКС	Позистор
Температурный коэффициент сопротивления	Отрицательный, обычно порядка несколько $\%/^{\circ}\text{C}$	Положительный, от нескольких $\%$ до нескольких десятков $\%/^{\circ}\text{C}$
Характер статической вольт-амперной характеристики	N-образный	S-образный
Динамический эквивалентный элемент схемы	Индуктивность	Емкость
Ограничивающая и стабилизирующая функция	Напряжение	Ток
Применение в качестве реле времени	Включение	Выключение
Предпочитаемая форма для нагружаемых ТР	Стержень	Диск
Практический метод соединения в схемах двух или нескольких элементов	Последовательное	Параллельное

позисторы. Однако в то же время позистор имеет и ряд совершенно новых рабочих характеристик. Только тщательный анализ параметров позистора или ТР с отрицательным ТКС позволяет сделать правильный выбор чувствительного элемента. Сравнение характеристик обычного ТР и позистора приведено в табл. 19.

§ 9.4. Терморезисторы с косвенным подогревом

9.4.1 Основные электрические статические характеристики и параметры терморезисторов с косвенным подогревом. Терморезисторы с косвенным подогревом (ТКП) используются при необходимости электрического разделения управляющей и управляемой цепи. В настоящее время разработаны технические образцы ТКП с отрицательным ТКС, хотя, в принципе, возможно изготовить такие ТР и с положительным ТКС. Терморезистор представляет собой миниатюрный полупроводниковый элемент, в непосредственной близости около которого имеется электрически изолированная подогревная обмотка. Плавное изменение величины сопротивления ТР происходит в результате изменения мощности, выделяемой в обмотке. Таким образом, ТР с косвенным обогревом является прибором с двойным управлением, что значительно расширяет области его применения. Наиболее широко такие ТР применяются в телемеханике, где с их помощью можно дистанционно регулировать работу телемеханических систем.

ТКП работают тем лучше, чем меньше их постоянная времени, так как после изменения силы тока в подогревной обмотке новое значение сопротивления полупроводникового элемента достигается только при установлении теплового равновесия между ТР и внешней средой. Поэтому ТКП чаще всего используются в различных устройствах слабого тока в тех случаях, когда мощности рассеяния на ТР относительно малы.

Терморезистор с косвенным подогревом, в отличие от ТР прямого подогрева (см. § 8.3), имеет два коэффициента рассеяния [420]:

1) коэффициент рассеяния H_1 при неизменной мощности подогревной обмотки ($P_2 = \text{const}$)

2) коэффициент рассеяния H_2 при постоянной мощности, рассеиваемой в полупроводниковом элементе ($P_1 = \text{const}$). В соответствии с этим для ТКП следует также различать два коэффициента энергетической чувствительности G_1 и G_2 . Если $P_1 = \text{const}$, то коэффициент энергетической чувствительности G_2 определяется как мощность, которую нужно рассеять в подогревной обмотке, чтобы уменьшить сопротивление ТР на 1%.

Параметры A , B , T_0 и H_1 влияют на вольт-амперные характеристики ТКП так же, как и на ТР прямого подогрева. Что касается параметра H_2 , то его воздействие на форму вольт-амперной характеристики оказывается качественно таким же, как и влияние температуры окружающей среды T_0 . Это вытекает из того, что мощность, рассеиваемая в подогревной обмотке, увеличивает температуру T терморезистора в соответствии с зависимостью

$$T = T_0 + \frac{P_2}{H_2} \quad (9.14)$$

Из (9.14) следует, что температуру внешней среды можно считать равной новой величине T , причем мощность P_2 , рассеиваемая в подогревной обмотке, приводит к эффективному увеличению температуры среды на P_2/H_2 градусов. Вследствие этого увеличение мощности подогрева, так же как и повышение температуры среды, окружающей ТР, приводит к снижению максимума вольт-амперной характеристики и уменьшению крутизны ее падающего участка.

Некоторые характеристики ТКП приводятся при обсуждении промышленных типов этих изделий в § 10.7. Для терморезисторов косвенного подогрева обычно определяют две постоянные времени. Первая из них — τ_1 — характеризует общую инерционность ТКП, а вторая — τ_2 — характеризует скорость установления теплового равновесия между подогревателем и полупроводниковым элементом. Качество ТКП в значительной мере определяется величиной так называемого динамического параметра M :

$$M = \frac{\tau_1}{\tau_2}. \quad (9.15)$$

При увеличении M терморезистор быстрее реагирует на изменение мощности рассеяния в подогревной обмотке.

Для терморезисторов с косвенным подогревом существен также и коэффициент K тепловой связи между полупроводниковым элементом и подогревателем, равный соотношению мощностей, необходимых для разогрева этого элемента до предельно допустимой рабочей температуры (или другой температуры, приводящейся в технических условиях) при прямом ($P_{\text{п}}$) и косвенном ($P_{\text{к}}$) нагреве:

$$K = P_{\text{п}}/P_{\text{к}}. \quad (9.16)$$

Величина коэффициента K определяется конструкцией ТР и обычно превышает 0,5 для ТКП, находящихся в спокойном воздухе при 20—25 °С.

Методы измерения параметров и характеристик ТКП близки к тем, которые используются для ТР прямого подогрева. Они частично рассмотрены в работе [421].

9.4.2. Переменные резисторы без скользящего контакта с дистанционным управлением. Наиболее распространено применение ТКП в качестве дистанционных

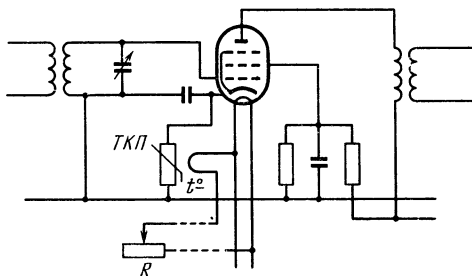


Рис. 134. Принципиальная схема каскада усиления высокой частоты на пентоде с ТКП в качестве регулятора [131].

переменных резисторов без скользящего контакта. Они используются для дистанционного управления телемеханическими системами, в радиотехнике для дистанционного управления работой усилителей, для автоматической регулировки усиления, регулировки силы звука, предохранения радиотехнических схем от перегрузки и в ряде других случаев. Малая собственная емкость указанных

ТР (порядка нескольких $n\Omega$) позволяет применять их в высокочастотных цепях.

Рассмотрим, в качестве иллюстрации, принципиальную схему каскада усиления высокой частоты (рис. 134) на пентоде с ТКП в качестве регулятора [131]. Нагреватель ТР включен в цепь накала пентода. Величина тока в цепи нагревателя, а, следовательно, и температура ТР регулируются при помощи реостата R . При изменении величины сопротивления ТР меняются величины смещения на управляющей сетке пентода, вследствие чего перемещается рабочая точка на его вольт-амперной характеристике. Это в свою очередь приводит к изменению коэффициента усиления. Реостат R может быть отнесен от усилителя на значительное расстояние, что позволяет осуществить дистанционное управление его работой.

Автоматическое регулирование усиления в усилителе может быть осуществлено с помощью схемы, представлен-

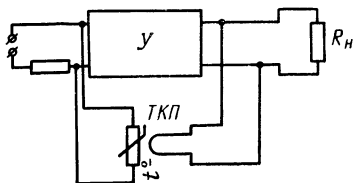


Рис. 135. Схема автоматического регулирования усиления усилителя U при помощи ТКП [345].

Схема также используется для предохранения усилителя от перегрузок [345]; R_H — сопротивление нагрузки.

ной на рис. 135 [345]. Сила тока через нагреватель зависит от мощности на выходе усилителя, а полупроводниковый элемент включается во входную цепь. При таком устройстве обратная связь является скорее тепловой, а не электрической.

Подогревные ТР могут защитить от перегрузок контур с нагрузкой (рис. 135). Для этого параметры ТР (чувствительность и сопротивление) должны быть такими, чтобы он образовал шунт с достаточно большим сопротивлением. Влияние ТР на усилитель должно быть ничтожным при любом значении мощности на выходе, соответствующем нормальному режиму. Если же мощность на выходе превышает нормальное значение, то ТР нагре-

вается и шунтирует вход усилителя, ограничивая, таким образом, выходную мощность.

Отечественные типы ТКП [422] применяются для автоматической регулировки усиления в системах дальней кабельной связи, для измерения мощности сигналов произвольной формы, в качестве реле времени и в других случаях.

9.4.3. Измерение скоростей газов и жидкостей. Для измерения малых скоростей воздушных потоков применяются анемометры — приборы, действие которых основано на зависимости температуры нагретого тела от скорости обтекающего его потока воздуха. В качестве чувствительного элемента в таких приборах обычно используется тонкая проволока, нагреваемая электрическим током. По величине сопротивления проволоки судят о скорости воздушного потока.

В ряде случаев очень удобно применить в термоанемометре вместо металлической проволоки полупроводниковые ТР с косвенным подогревом. Применение ТР с высоким температурным коэффициентом позволяет использовать сравнительно грубую электроизмерительную аппаратуру. Увеличение массы чувствительного элемента повышает его инерционность, вследствие чего прибор позволяет измерять усредненные значения скорости ветра. Конструкция термоанемометра с ТР и его схема были разработаны в [423, 424].

В качестве чувствительных элементов были использованы два идентичных ТР типа ММТ-6 (гл. X), которые были превращены в ТКП путем намотки на их боковые поверхности нагревательных спиралей. Терморезисторы включались в соседние плечи неуравновешенного моста Витстона. Один из них являлся собственно чувствительным элементом, а второй служил для компенсации изменений температуры воздуха и воздействия на ТР солнечной радиации. Прибор оказался особенно чувствительным в диапазоне малых скоростей ветра — до 0,5—1 м/сек.

Конструкция и методы расчета прибора, предназначенного для измерения малых скоростей (от 1 до 40 м/сек) потока воды, были разработаны в [425]. В качестве чувствительных элементов также были использованы ТР прямого подогрева типов ММТ-1, ММТ-4, КМТ-1, КМТ-4

и др., переделанные в ТКП путем намотки на них подогревных обмоток.

Специальная конструкция бусинкового ТКП (тип СТ1-30, см. § 10.7), предназначенного для измерения

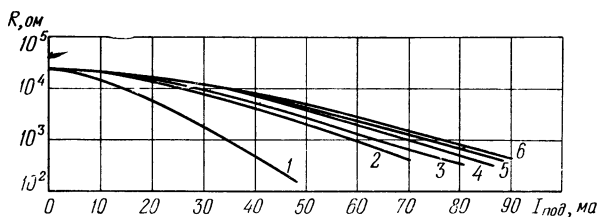


Рис. 136. Подогревные характеристики ($R_{тр} = f(I_{под})$) ТКП СТ1-30 при нормальном давлении и различных скоростях потока воздуха [426].

1 — 0; 2 — 11,7 м/сек; 3 — 14,2 м/сек; 4 — 23,2 м/сек; 5 — 32,5 м/сек; 6 — 36,6 м/сек.

скоростей потоков газов и жидкостей, была разработана Р. И. Виленкиной и В. Н. Новиковым [426]. Полупроводниковая бусинка этого ТР помещена внутри миниатюрного нихромового подогревателя и запаяна в тонком

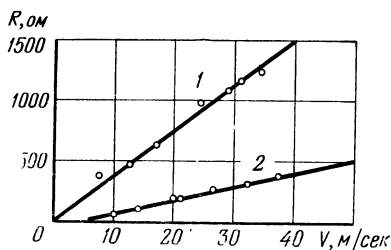


Рис. 137. Зависимость сопротивления ТКП СТ 1-30 от скорости потока воздуха при различных токах подогрева $I_{под}$ [426].

1 — 70 ма; 2 — 91 ма.

конусообразном конце стеклянного корпуса. Тонкий слой стекла обеспечивает хорошую тепловую связь ТР с внешней средой.

Подогревные характеристики СТ1-30, снятые при различных скоростях потока воздуха, приведены на рис. 136. При увеличении скорости потока эти характеристики смещаются в область больших токов. Если при измерениях ток подогрева $I_{\text{под}} = \text{const}$, то для измерений существенны зависимости сопротивления ТР от скорости потоков. Для двух значений тока подогрева такие характеристики приведены на рис. 137. Из рис. 137 следует, что крутизна характеристики составляет $37 \text{ ом/м} \cdot \text{сек}^{-1}$ при токе подогрева 70 ма и $10,5 \text{ ом/м} \cdot \text{сек}^{-1}$ при 91 ма . Относительная точность измерения скорости потока определяется относительной точностью измерения сопротивления и не зависит от величины скорости потока и тока подогрева (если не учитывать влияние температуры потока воздуха). Для большей точности измерений, как уже указывалось, в измерительных схемах предусматривается компенсация колебаний температуры измеряемой среды. По данным [426] ТР типа СТ1-30 могут быть использованы для измерения скоростей потоков воздуха порядка 40 м/сек и выше. При скорости потока около 40 м/сек постоянная времени составляет $1\text{—}2 \text{ сек}$.

ГЛАВА X

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТИПЫ ТЕРМОРЕЗИСТОРОВ

К одному из первых исследований в области терморезисторов в Советском Союзе можно отнести работу [427], в которой сообщалось об опыте использования резисторов из закиси меди в качестве дистанционных термометров и реле. Однако основоположником систематических исследований в области терморезисторов в нашей стране является Б. Т. Коломиец. Его работа [44] явилась отправной для многих исследователей, в том числе и для автора этой книги при разработке промышленных типов ТР.

В настоящее время предприятиями электронной промышленности серийно изготавливаются множество типов ТР с разнообразными электрическими параметрами и в различном конструктивном оформлении. Детальное описание характеристик этих терморезисторов дано в работах [346—349, 373, 374, 410, 411, 421, 422, 426, 428—442]. По форме полупроводникового термочувствительного элемента ТР прямого подогрева подразделяются на стержневые, дисковые и бусинковые. Основные параметры большинства промышленных типов ТР с отрицательным и положительным ТКС приведены в табл. 20, 22—25, а их условия эксплуатации в табл. 21. Каждый терморезистор предназначается для решения определенной технической задачи. В то же время любой тип ТР может быть успешно использован и для решения многих других задач, о которых упоминалось в главе IX. Ниже приводится описание основных промышленных типов ТР, а также кратко рассматриваются некоторые новые направления разработок в области терморезисторов.

Терморезисторы типа КМТ, СТ1 и ПТ изготавливаются на основе кобальто-марганцевых, ММТ и СТ2 — на ос-

нове медно-марганцевых, СТЗ и МКМТ — медно-кобальто-марганцевых и СТ4 — никель-кобальто-марганцевых оксидных полупроводников. Позисторы типа СТ5 разработаны на основе титаната бария, легированного 0,1 ат. % Се, СТ6 — на основе легированных твердых растворов в системе $\text{BaTiO}_3 - \text{BaSnO}_3$, СТ10 — на основе системы $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ и СТ11 — на основе системы $(\text{Ba}, \text{Sr}) (\text{Ti}, \text{Sn}) \text{O}_3$, также легированной церием.

§ 10.1. Терморезисторы для измерения температур и теплового контроля

10.1.1 Терморезисторы с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления на средние рабочие температуры. Терморезисторы в настоящее время наиболее широко используются для измерения и регулирования температур. Преимущественные области применения ТР прямого подогрева указаны в табл. 20. Наиболее массовыми видами ТР являются ММТ-1, ММТ-4, КМТ-1, КМТ-4 и СТЗ-1 (рис. 138). Важнейшим отличием терморезисторов КМТ от ММТ является их более высокая температурная чувствительность, определяемая величиной постоянной B и ТКС α_T .

Из стержневых ТР наименьшим разбросом по параметрам отличаются терморезисторы типа СТЗ-1 и СТЗ-6. Для СТЗ-6 более точная аппроксимация температурной зависимости сопротивления достигается при введении двух диапазонов для величин постоянной B в рабочем интервале температур (табл. 20, столбец 5). Конструкция СТЗ-6 модернизирована в сравнении с ММТ-6, что дало возможность увеличить стойкость ТР типа СТЗ-6 к воздействию механических нагрузок (табл. 21). В последние годы было модернизировано также конструктивное оформление ТР типа ММТ-4 и КМТ-4, первоначально разработанных еще в 1951 г. [428], что позволило повысить надежность этих изделий.

На рис. 139 приведены данные по стабильности ТР типа ММТ-1, ММТ-4, КМТ-1 и КМТ-4 при максимальных рабочих температурах: 125 и 180 °С (для КМТ-1). Кривые построены по средним данным, характеризующим алгебраическое изменение сопротивления партий образцов заводского изготовления в количестве 10—15 шт.

Основные параметры терморезисторов

Тип ТР	Преимущественная область применения	$R_{\text{ном}}$, ком при 20° С	$\pm \Delta R_{\text{ном}}$, % (не более)	Постоянная В, °К	$-\alpha_T$, %/°С при 20° С
I. ТР стерж					
КМТ-1	Измерение и регулирование температуры	22—1000 ¹⁾	20	3600—7200	4,2—8,4
ММТ-1		1—220 ¹⁾	20	2060—4300	2,4—5,0
СТЗ-1		0,68—2,2 ¹⁾	10, 20	2870—3400	3,35—3,95
КМТ-4 (а и б)		22—1000 ¹⁾	20	3600—7200	4,2—8,4
ММТ-4 (а и б)		1—220 ¹⁾	20	2060—4300	2,4—5,0
СТЗ-6	Тепловой контроль	6,8; 8,2	10	2050—2400 (— 28 ÷ + 125 °С) 1200—1480 (— 90 ÷ — 28 °С)	2,4—2,8
ММТ-6		10—100 ¹⁾	20	≥2060	≥2,4
КМТ-10		100—3300 ¹⁾	20	≥3600	≥4,2
КМТ-10а		100—3300 ¹⁾	20	≥3600	≥4,2
КМТ-11		100—3300 ¹⁾	20	≥3600	≥4,2
СТ2-26	Для микро-модулей	1,0—100 ¹⁾	20	2060—4300	2,4—5,0
СТЗ-26		0,1—0,68 ¹⁾	20	2060—4300	2,4—5,0
II. ТР диско					
СТ1-2	Температурная компенсация, измерение и регулирование температуры	0,082; 0,091; 0,01; 0,011	5	3800—4200	4,4—4,9
СТ4-2	Измерение температуры автотракторных двигателей	2,1—3,0	—	3630—4120 (0 ÷ + 125 °С) 3470—3630 (— 60 ÷ 0 °С)	4,2—4,8
СТ4-15		0,88—1,12	10; 20 10—20 10—20	2930—3260 (0 ÷ + 155 °С) 2350—2650 (— 60 ÷ 0 °С)	3,4—3,8
КМТ-8	0,1—10 ¹⁾	3600—7200		4,2—8,4	
ММТ-8	0,001—1,0 ¹⁾	2060—3430		2,4—4,0	
ММТ-9	0,01—4,7 ¹⁾	2060—4300		2,4—5,0	

¹⁾ Промежуточные значения номинальных величин сопротивления соответствуют шкале ГОСТ 2825—67.

¹⁾ Промежуточные значения номинальных величин сопротивления соответствуют шкале ГОСТ 2825—67.

Т а б л и ц а 20

с отрицательным ТКС прямого подогрева [436, 438, 440, 442].

Диапазон рабочих температур, °C	Р _{макс} , <i>мвт</i> (не более)		Н, <i>мвт/°C</i>	G, <i>мвт</i>	τ, <i>сек</i> (не бо- лее)	Срок службы, ч (не менее)	Срок хранения, <i>лет</i>
	при Т _{ном}	при Т _{макс}					
н е в о г о т и п а							
-60 ÷ 180	1000	0,3	5	1	85	5000	10
-60 ÷ 125	600	0,4	5	1,3	85	5000	10
-60 ÷ 125	600	0,4	5	1,3	85	5000	12
-60 ÷ 125	650	0,3	6	0,8	115	5000	10
-60 ÷ 125	550	0,5	6	1,6	115	5000	10
-90 ÷ 125	150	0,2	~1,6	0,6	35	5000	3
-60 ÷ 125	50	0,1	1,7	0,3	35	5000	3
0 ÷ 125	2)	2)	1	—	75	2)	3
0 ÷ 125	2)	2)	0,8	—	10	2)	3
-60 ÷ 125	—	—	—	—	—	5000	3
-60 ÷ 125	—	—	—	—	—	5000	3
в о г о т и п а							
-40 ÷ 85	700	—	10—13	2—3	100	50000	11
-60 ÷ 125	—	—	36	8	—	5000	5
-60 ÷ 155	—	—	36	10	—	5000	6,5
-40 ÷ 70	600	1	13	3	—	5000	8,5
-40 ÷ 70	600	2	13	4	—	5000	8,5
-60 ÷ 125	—	2	—	10	—	5000	8,5

2) Рассчитаны на 200 аварийных срабатываний системы теплового контроля при максимальной мощности рассеяния на ТР не более 0,25 вт в течение до 2 сек.

Тип ТР	Преимущест- венная область применения	$R_{\text{ном}}$, ком при 20 °С	$\pm \Delta R_{\text{ном}}$, % (не более)	Постоянная B , °К	$-\alpha_T$, %/°С при 20 °С
КМТ-12	Температур- ная компенсация	0,1—10 ¹)	30	3600—7200	4,2—8,4
ММТ-12		0,0047—1,0 ¹)	30	2060—3430	2,4—4,0
ММТ-13 (а и б)		0,01—2,2 ¹)	20	2060—4300	2,4—5,0
КМТ-17 (а, б и в)	Измерение и регулиро- вание температуры	0,33—22 ¹)	10; 20	3600—6000	4,2—7,0
СТ4-17	Температур- ная компен- сация, изме- рение и регу- лирование температуры	0,3—22	10—20	3600—6000	4,2—7,0
СТ3-17		0,033; 0,047; 0,068; 0,01; 0,15; 0,22; 0,33	10; 20	2580—3860	3,0—4,5
СТ4-17		1,5; 1,8; 2,2	10	3260—3600	3,8—4,2
СТ3-23 (а и б)	Измерение и регулиро- вание температуры	0,0022; 0,0027; 0,0033; 0,0039; 0,0047	10; 20	2600—3200	3,05—3,75
СТ3-28	Температур- ная компенсация	0,15; 0,22; 0,33; 1,5; 2,2; 3,3	20	2580—3970	3,0—4,63
ПТ, ПТ-2	Измерение и регулиро- вание температуры	0,08—0,4	20	3800—4100	4,4—4,8
ПТ-1		0,4—0,9	—	3500—4400	4,1—5,1
ПТ-3 (а, б)		0,4—0,9	20	3700—4100	4,3—4,8
ПТ-4		0,6—0,8	—	3500—4200	4,1—4,9
СТ7-1		0,001—0,01 при 20 °С 1—600 при —196 °С	—	—	6—15

III. Т Р Б у с и н

КМТ-14	Измерение и регулиро- вание температуры	0,51; 0,91; 160; 200; 330; 4300; 7500 при 150 °С	30	4100—7000	2,3—3,9 при 150 °С
МКМТ-16		2,7; 5,1	30	3260—3600	3,8—4,2
СТ3-14		1,5; 2,2	20	2750—3600 (+ 5 ÷ + 125 °С) 2600—3300 (— 60 ÷ + 5 °С)	3,2—4,2

¹) 10 сек в режиме нагрева и 60 сек в режиме охлаждения. ⁴) Мощность, при которой сопротивление полупроводникового элемента равно 20 ом.

Т а б л и ц а 20 (продолжение)

Диапазон рабочих температур °С	R _{макс} , <i>мвт</i> (не более)		H, <i>мвт/°С</i>	G, <i>мвт</i>	τ, <i>сек</i> (не бо- лее)	Срок службы, ч (не менее)	Срок хранения, <i>лет</i>
	при T _{ном}	при T _{макс}					
-60 ÷ 125	—	0,3	7	1,3	—	5000	6,5
-60 ÷ 125	—	0,5	7	2,3	—	5000	6,5
-60 ÷ 125	—	0,3	—	2	—	5000	8,5
-60 ÷ 155 (КМТ-17 а, б)	500	0,1	~2	0,5	30	3000	6,5
-60 ÷ 100 (КМТ-17 в)	500	0,1	~2	0,5	30	3000	6,5
-60 ÷ 100	500	0,2	~3	0,8	30	5000	6,5
-80 ÷ 100	500	0,1	2	0,5	30	5000	8
0 ÷ 125	—	3	9	2,5	—	5000	3
-60 ÷ 125	—	—	—	10	—	3000	3
-60 ÷ 150	—	—	—	—	—	5000	6,5
-60 ÷ 150	—	—	—	—	—	2000	4,5
-60 ÷ 150	—	—	—	—	—	5000	6,5
-60 ÷ 150	—	—	—	—	—	5000	6,5
-196 ÷ 50	2 *)	—	0,01 *)	—	5 *)	3000	12
к о в о г о т и п а							
-10 ÷ 300	100	0,03	0,8	0,1	*)	3000	3
-60 ÷ 125	40	0,05	0,4	0,1	10	—	3
-60 ÷ 125	30	0,01	~1,1	0,3	4	5000	12

*) В жидком азоте.

Тип ТР	Преимущественная область применения	$R_{ном}$, ком при 20 °С	$\pm \Delta R_{ном}$, % (не более)	Постоянная B , °К	$-\alpha_T$, %/°С при 20 °С
СТ1-18	Измерение и регулирование температуры	1,5; 2,2; 22; 33; 1500; 2200 при 150 °С	20	4050—9000	2,25—5,0 при 150 °С
СТ3-18		0,68; 1,0; 1,5; 2,2; 3,3	20	2250—3520	2,6—4,1
СТ1-19		3,3; 4,7; 6,8; 10; 100; 150; 1500; 2200 при 150 °С	20	4230—7200	2,35—4,0 при 150 °С
СТ3-19	Переменное сопротивление без подвижного контакта	2,2; 10; 15	20	2900—3850	3,4—4,5
СТ3-22		1 при 25 °С	30	2700—3700	3,05—4,15 при 25 °С
СТ3-24	Для микро-модулей	0,68; 1,0; 1,5; 2,2; 3,3	20	2250—3520	2,6—4,1
СТ3-25	Измерение и регулирование температуры	1,5; 2,2; 3,3	20	2600—3200	3,05—3,75

Наибольшее изменение сопротивления происходит в первые 3—5000 ч прогрева, в последующем сопротивление образцов стабилизируется.

Рис. 140 характеризует высокую стабильность ТР в результате многолетнего хранения их при нормальных условиях (кривые также построены по средним данным измерений на партиях образцов в количестве 10—15 шт.). Разброс точек на кривых обусловлен точностью измерений. Суммарная ошибка составляла примерно 0,5%. Таким образом, длительное хранение ТР или их эксплуатация при температурах, не превышающих предельно допустимых значений, как правило, улучшает стабильность изделия. Ограничение срока службы и хранения ТР значениями, указанными в табл. 20, связано с возможным появлением дефектов в металлической арматуре или в защитном покрытии. При бережном обращении и эксплуатации в нормальных условиях ТР могут работать значительно дольше, чем указано в технических условиях.

Т а б л и ц а 20 (продолжение)

Диапазон рабочих температур, °C	$R_{\text{макс. мэт}}$ (не более)		H , мэт/°C	G , мэт	τ , сек (не бо- лее)	Срок службы, ч (не менее)	Срок хранения, лет
	при $T_{\text{ном}}$	при $T_{\text{макс}}$					
-60 ÷ 300	45	0,03	0,2	0,08	1	3000	3
-90 ÷ 125	15	0,02	0,18	0,05	1	3000	3
-60 ÷ 300	60	0,05	0,6	0,15	3	3000	3
-90 ÷ 125	45	0,04	0,5	0,12	3	3000	3
-60 ÷ 85	8—12 *)	6—9 *)	0,06	0,02	15	10000	7
-60 ÷ 85	—	—	—	0,15	—	5000	3
-100 ÷ 125	8	0,01	0,08	0,02	0,4	3000	3

Терморезисторы типа КМТ-10 и КМТ-11, разработанные нами в содружестве с Г. К. Нечаевым, предназначены для работы в системах теплового контроля, основанных на использовании релейного эффекта, хотя могут использоваться и в качестве термометров-сопротивлений. Позднее А. Б. Фромбергом [431] на основе кобальто-марганцевых полупроводников были разработаны терморезисторы ТР-33, по конструкции близкие к КМТ-10, но более миниатюрные по размерам и обладающие меньшей тепловой инерцией. Терморезисторы типа КМТ-11 используются в качестве чувствительных элементов КМТ-10, но могут применяться и самостоятельно. Герметизация КМТ-10 осуществляется с помощью эпоксидной смолы.

Величины максимально допустимых мощностей рассеяния, указанные в табл. 20, соответствуют средним значениям, при которых ТР нагреваются до предельно допустимых рабочих температур. В импульсном режиме

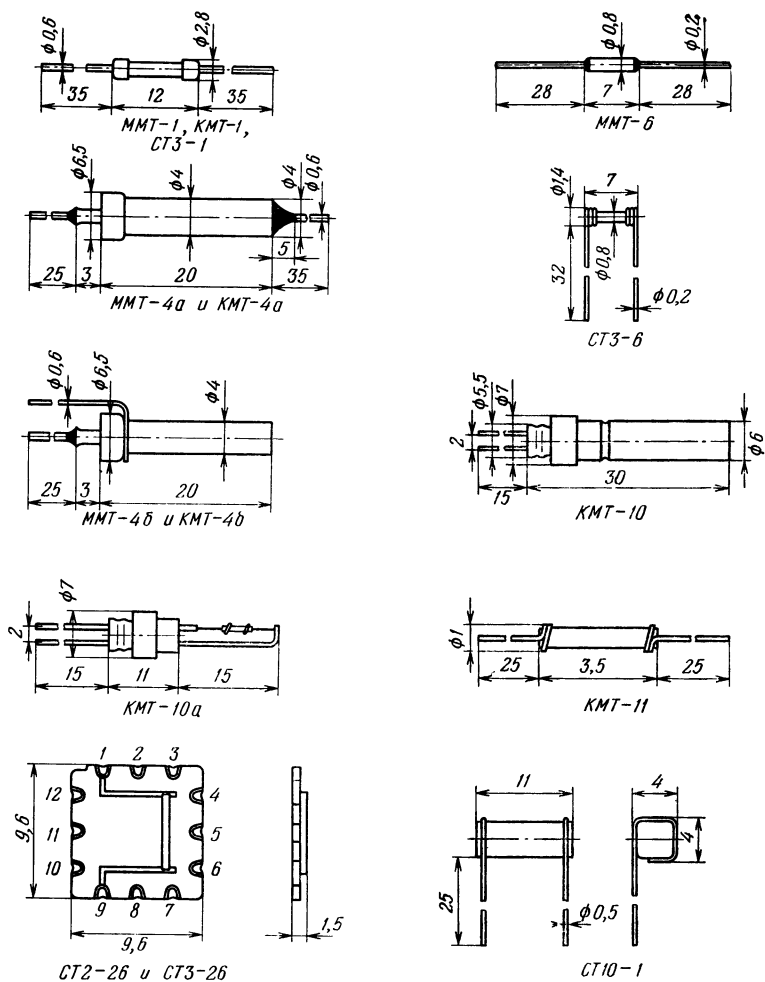


Рис. 138. Конструктивное оформление промышленных типов стержневых ТР прямого подогрева [438, 442].

Условия эксплуатации терморезисторов [366, 438, 440]

Тип термо-резистора	Относительная влажность окружающего воздуха, % (не более)	Атмосферное давление		Вибрация				Удары		Линейные нагрузки с ускорением, g	Вес, а не более
		от кг см²	до мм рт. ст	при креплении за корпус		при креплении (пайкой) за выводы		ускорение, g	количество		
				диапазон частот, гц	ускорение, g	диапазон частот, гц	ускорение, g				
КМТ-1	80 при 25 °С	10	2	5—1000	7,5	5—600	7,5	35 75	10000 4000	50	0,6
ММТ-1	80 при 25 °С	10	2	5—1000	7,5	5—600	7,5	35 75	10000 4000	50	0,6
СТЗ-1	80 при 25 °С	10	2	5—1000	10	5—600	10	35 75	10000 4000	50	0,6
	98 при 40 °С	10	2	5—1000	7,5	5—200	4	35 75	10000 4000	50	2,5
КМТ-4 (а и б)	98 при 40 °С	10	2	5—1000	7,5	5—200	4	35 75	10000 4000	50	2,5
ММТ-4 (а и б)	98 при 40 °С	10	2	5—1000	7,5	5—200	4	35 75	10000 4000	50	2,5
ММТ-6	80 при 25 °С	10	2	—	—	45—55	10	—	—	—	0,05
СТЗ-6	98 при 40 °С	10	2	—	—	5—200	4	35 150	10000 6	50	0,09
КМТ-10 КМТ-10а	80 при 25 °С	1	—	—	—	40—50	10	—	—	—	2

Таблица 21 (продолжение)

Тип термо-резистора	Относительная влажность окружающего воздуха, % (не более)	Атмосферное давление		Вибрация				Удары		Линейные нагрузки с ускорением, g	Вес, g не более
		от кг/см ²	до мм рт.ст.	при креплении за корпус		при креплении (пайкой) за выводы		ускорение, g	количество		
				диапазон частот, гц	ускорение, g	диапазон частот, гц	ускорение, g				
КМТ-11	80 при 25 °С	1	—	—	—	40—50	10	—	—	—	0,01
СТ2-26	98 при 40 °С	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,3
СТ3-26	98 при 40 °С	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,3
СТ1-2	98 при 40 °С	3	400	—	—	5—80	2,5	12 150	5000 6	50	1,5
СТ4-2	80 при 25 °С	1	720	5—600	10	—	—	75 150	4000 6	50	0,5
СТ4-15	80 при 25 °С	1	720	5—2000	30	—	—	75 150	4000 6	50	0,8
КМТ-8	98 при 40 °С	10	0,05	5—1000	7,5	—	—	35 75	10000 4000	50	20
ММТ-8	93 при 40 °С	10	0,05	5—1000	7,5	—	—	35 75	10000 4000	50	20
ММТ-9	80 при 25 °С	10	2	5—600	7,5	—	—	35	10000	50	3,4

Таблица 21 (продолжение)

Тип термо-резистора	Относительная влажность окружающего воздуха, % (не более)	Атмосферное давление		Вибрация				Удары		Линейные нагрузки с ускорением, g	Вес, г, не более
		от кг/см ²	до мм рт.ст.	при креплении за корпус		при креплении (пайкой) за выводы		ускорение, g	количество		
				диапазон частот, гц	ускорение, g	диапазон частот, гц	ускорение, g				
КМТ-12	80 при 25 °С	1	10	10—600	7,5	—	—	35	10000	50	1,7
ММТ-12	80 при 25 °С	1	10	10—600	7,5	—	—	35	10000	50	1,7
ММТ-13 (а и б)	80 при 25 °С	10	2	5—600	7,5	—	—	35	1000	50	12,0
КМТ-17 (а, б и в)	80 при 25 °С 98 при 40 °С	10	2	10—1000	7,5	—	—	35	10000	25	1,5
СТ1-17	98 при 40 °С	10	2	10—1000	7,5	10—80	4,5	35	10000	25	0,2
СТ3-17	98 при 40 °С	10	2	10—1000	7,5	10—80	4,5	35	10000	25	0,2
СТ4-17	93 при 40 °С	10	2	—	—	5—200	4	35 150	10000 6	50	1,5
СТ3-23	98 при 40 °С	1	720	10—80	2,5	—	—	12	5000	9	1,5
ПТ, ПТ-1, ПТ-2, ПТ-3, ПТ-4		1	18,6	20—80 15—300	10 5,5	—	—	4	10000	—	от 0,15 до 1,2 для разл. типов

Т а б л и ц а 21 (продолжение)

Тип терморезистора	Относительная влажность окружающего воздуха, % (не более)	Атмосферное давление		Вибрация				Удары		Линейные нагрузки с ускорением, g	Вес, g не более
		от кг/см ²	до мм.рт.ст.	при креплении за корпус		при креплении (пайкой) за выводы		ускорение, g	количество		
				диапазон частот, гц	ускорение, g	диапазон частот, гц	ускорение, g				
СТ7-1	98 при 40 °С	3	10 ⁻⁶	—	—	5—80	10	35 150	10000 6	50	0,5
КМТ-14	98 при 40 °С	1	5	10—80	10	—	—	12	5000	—	4
	98 при 40 °С	3	720	5—5000	20	—	—	35 150	10000 6	100	0,2
СТ1-18	80 при 25 °С	1	2	10—200	4	—	—	12	5000	9	0,003 без траверз
СТ3-18	80 при 25 °С	1	2	10—200	4	—	—	12	5000	9	0,003 без траверз
СТ1-19	80 при 25 °С	1	2	10—1000	15	—	—	12	5000	9	0,3
СТ3-19	80 при 25 °С	1	2	10—1000	15	—	—	12	5000	9	0,3
СТ3-22	98 при 40 °С	1	400	10—80	2,5	—	—	12	5000	9	4

Таблица 21 (продолжение)

Тип терморезистора	Относительная влажность окружающего воздуха, % (не более)	Атмосферное давление		Вибрация				Удары		Линейные нагрузки с ускорением, g	Вес, g не более
		от кг/см ²	до мм рт.ст.	при креплении за корпус		при креплении (пайкой) за выводы		ускорение, g	количество		
				диапазон частот, гц	ускорение, g	диапазон частот, гц	ускорение, g				
СТЗ-24	98 при 40 °С	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,3
СТЗ-25	80 при 25 °С	1	0,1	10—80	2,5	—	—	12	5000	35	2,5
СТЗ-29	98 при 40 °С	1	400	—	—	5—80	2,5	12	5000	50	0,001
СТЗ-32	98 при 40 °С	3	400	—	—	5—80	2,5	12	5000	50	0,003
СТ1-21; СТЗ-21; СТЗ-27	98 при 40 °С	1	400	5—80	2,5	—	—	12	5000	9	2,8
СТ1-27	98 при 40 °С	1	400	5—80	2,5	—	—	12	5000	9	2,8
СТ1-30	98 при 40 °С	15	400	5—200	4,0	—	—	12	10000	50	6
СТЗ-31	98 при 40 °С	3	64	5—80	2,5	—	—	12	5000	9	2

Таблица 21 (продолжение)

Тип терморезистора	Относительная влажность окружающего воздуха, % (не более)	Атмосферное давление		Вибрация				Удары		Линейные нагрузки с ускорением, g	Вес, g не более
		кг/см ²	до мм рт.ст.	при креплении за корпус		при креплении (пайкой) за выводы		ускорение, g	количество		
				диапазон частот, гц	ускорение, g	диапазон частот, гц	ускорение, g				
СТ5-1	80 при 25 °С	2	780	10—1000	7,5	10—200	4	35 150	10000 4000	200	0,7
СТ6-1А	80 при 25 °С	2	780	5—1000	7,5	5—200	4	35 150	10000 4000	200	0,7
СТ6-1Б	80 при 25 °С	2	780	5—1000	7,5	5—200	4	35 150	10000 4000	200	0,7
СТ6-2Б	80 при 25 °С	2	780	5—1000	7,5	—	—	150	4000	200	6
СТ6-3Б	80 при 25 °С	2	780	5—1000	7,5	5—80	7,5	35 150	10000 4000	200	0,2
СТ6-4Б	98 при 40 °С	1	3	5—1000	10	5—80	4	35 150	10000 6	50 50	1
СТ6-5Б	80 при 25 °С	1	400	5—1000	10	—	—	35	10000	50	6
СТ6-6Б	80 при 25 °С	1	400	5—1000	10	—	—	35	10000	50	6
СТ6-4Г	98 при 40 °С	1	3	5—1000	10	5—80	4	35 150	10000 6	50	1
СТ11-1Г	98 при 40 °С	1	3	5—1000	10	5—80	4	35	10000	50	1
СТ10-1	95 при 25 °С	1	750	—	—	5—200	10	15 150	10000 6	15	0,6

(при достаточно малой длительности и большой скважности импульсов) ТР могут нагружаться мощностью, в 2—3 раза превышающей максимально допустимую.

Диаметр d различных типов дисковых ТР, защищенных эпоксидным компаундом (СТ1-2, СТ7-1 и др.,

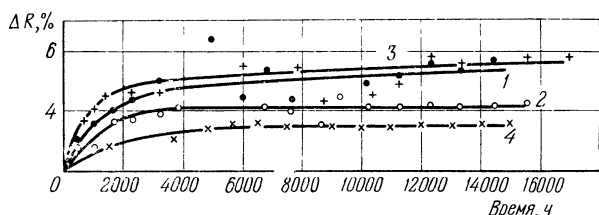


Рис. 139. Зависимость сопротивления ТР типа ММТ-1 (1), ММТ-4 (2), КМТ-1 (3) и КМТ-4 (4) от времени прогрева при максимальных рабочих температурах (125 °С для ММТ-1, 4 и КМТ-4 и 180 °С для КМТ-1).

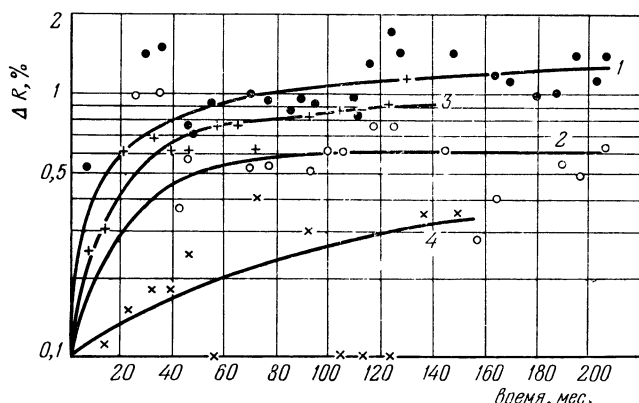


Рис. 140. Зависимость сопротивления ТР типа ММТ-1 (1), ММТ-4 (2), КМТ-1 (3) и КМТ-4 (4) от времени хранения в нормальных условиях.

рис. 141), находится в примерных пределах от 6 до 10 мм, толщина h порядка 5 мм, а длина выводов l_v — в пределах от 25 до 40 мм.

Терморезисторы серии ПТ (табл. 20 и рис. 142) были разработаны А. В. Абросимовым, М. Д. Нотариусом и И. Л. Ротбертом [440]. На их основе был сконструирован ряд термодатчиков, входящих в комплекты выпускаемых серийно дистанционных термометров. Чувствительный элемент каждого датчика состоит из двух ТР, соединенных

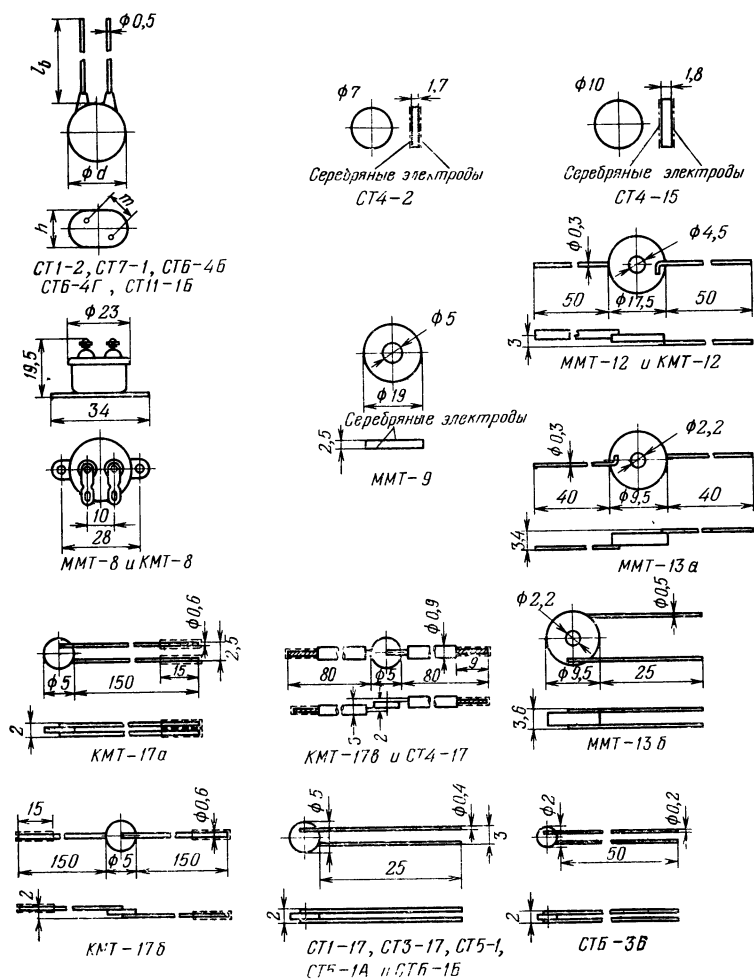


Рис. 141. Конструктивное оформление промышленных типов дисковых ТР прямого подогрева [438, 442].

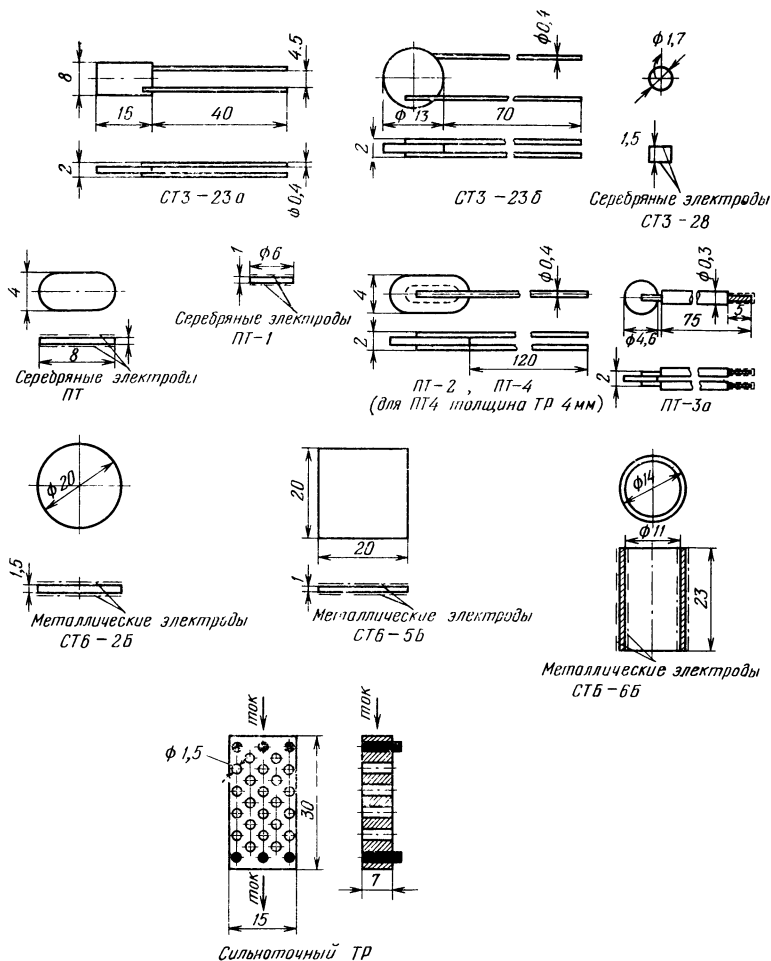


Рис. 142. Конструктивное оформление промышленных типов дисковых, пластинчатых и трубчатых ТР прямого подогрева. [373, 410, 416, 438, 440, 442].

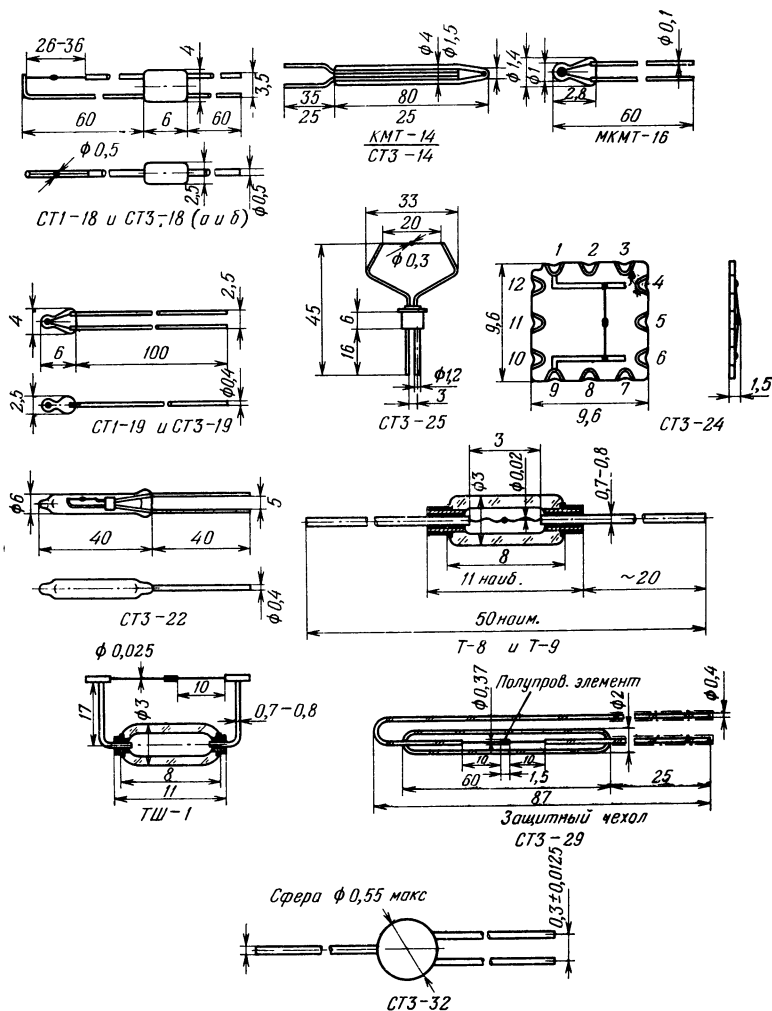


Рис. 143. Конструктивное оформление промышленных типов бусиновых ТР прямого подогрева и ТР для измерения мощности на СВЧ [430, 435, 438, 442, 483].

последовательно, что позволило обеспечить точность измерения температур порядка $\pm 2^\circ\text{C}$.

Для измерения и регулирования температуры промышленности выпускаются также дисковые ТР типа ТОСм [430, 432, 435] диаметром 6 мм и толщиной 2,5 мм. Они изготавливаются с величиной холодного сопротивления от 5 до 6,5 ком, ТКС α_{20} равен примерно $-3,6\%/^\circ\text{C}$. Максимальная рабочая температура составляет $+180^\circ\text{C}$. Долговечность ТОСм ограничена 500 часами.

Наименьшей тепловой инерционностью обладают ТР бусинкового типа (табл. 20 и рис. 143), предназначенные для измерения и регулирования температуры. Кобальто-марганцевые бусинковые ТР, герметизированные в стекле, могут работать при температурах до $+300^\circ\text{C}$, обладая при этом достаточно высоким уровнем температурной чувствительности. Терморезисторы типа СТ1-18 и СТ3-18 с целью обеспечения возможности их градуировки до установки в приборах поставляются приваренными к специальным траверзам (рис. 143). При необходимости ТР может быть отделен от траверзы. В этом случае контактирование с его платиновыми выводами осуществляется путем приварки контактных проводов или посредством специальных проводящих паст. Припайка к платиновым выводам оловянно-свинцовыми припоями не разрешается.

В терморезисторах СТ1-19, СТ3-19 и МКМТ-16 полупроводниковая бусинка герметизирована в конце сплошной миниатюрной стеклянной капсулы, последняя предохраняет также места соединения платиновых контактов с платинитовыми выводами. Терморезисторы СТ3-19 отличаются значительной механической прочностью, стабильностью и надежностью в работе. По данным ВНИИМ имени Д. И. Менделеева [443] при хранении ТР типа СТ3-19 в нормальных условиях относительное изменение величины их сопротивления за 1000 ч в среднем составляет около 0,005%, что при ТКС порядка $-4\%/^\circ\text{C}$ соответствует примерно 0,001 град. По выводам работы [443] СТ3-19 могут быть использованы для измерения температур с погрешностью 0,01 град, если производится периодическая проверка образцов через каждый год, и с погрешностью 0,001 град, если проверять ТР каждые три месяца.

Вольт-амперные характеристики ТР типа СТ1-18, СТ3-18, СТ1-19 и СТ3-19 для образцов с различной величиной номинального сопротивления приведены на рис. 144 и 145. Высокоомные ТР типа СТ1-18 и СТ1-19 могут быть рекомендованы для работы в системах теплового

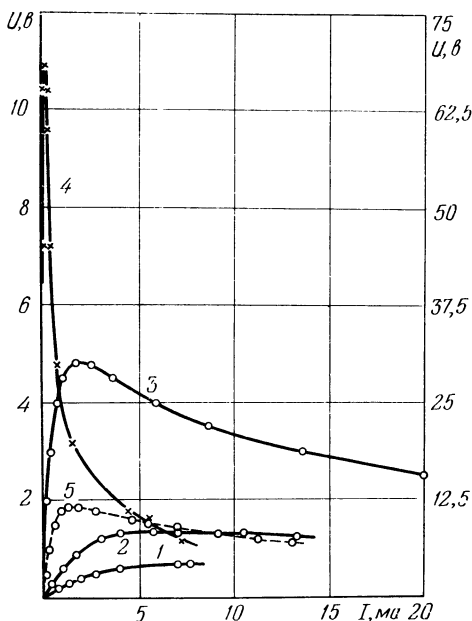


Рис. 144. Вольт-амперные характеристики терморезисторов типов СТ3-18 (кривые 1, 2 и 5) и СТ1-18 (кривые 3 и 4). [374].

1 — $R_{20} = 670 \text{ ом}$, $B = 2900 \text{ °K}$; 2 — $R_{20} = 1,8 \text{ ком}$, $B = 3400 \text{ °K}$; 3 — $R_{150} = 504 \text{ ом}$, $B = 4100 \text{ °K}$; 4 — $R_{150} = 37,4 \text{ ком}$, $B = 6050 \text{ °K}$; окружающая среда — спокойный воздух при $+50 \text{ °C}$; 5 — образец с $R_{20} = 670 \text{ ом}$ и $B = 2900 \text{ °K}$ в спокойном воздухе при -38 °C ; для кривой 4 масштаб по оси ординат нанесен справа.

контроля, основанных на использовании релейного эффекта, при температурах до $150\text{--}200 \text{ °C}$. При более высоких температурах заметно выраженные падающие участки на вольт-амперных характеристиках отсутствуют и релейный эффект при таких температурах не развивается.

Из промышленных типов бусиновых ТР наименьшей постоянной времени обладают ТР типа СТ3-25, разрабо-

танные для измерения температуры атмосферы при метеорологических исследованиях. Этим применением определяется своеобразное оформление траверзы ТР. Диаметр полупроводниковой бусинки, покрытой тонким слоем стекла, не превышает 0,3 мм.

Наименьшим разбросом по параметрам обладают ТР типа СТЗ-14. Они снабжаются индивидуальными паспортами, в которых указываются фактические величины сопротивления образцов при 20° С. Эти ТР поставляются комплектами по 3 шт., причем гарантируется, что различие в величинах холодного сопротивления ТР (при 20° С) одного комплекта не превышает 4%, а разброс по величинам ТКС для них не более $\pm 0,1\%/^{\circ}\text{C}$ (менее $\pm 3\%$ от абсолютной величины ТКС).

Миниатюрные бусинковые ТР типа МКМТ-16, разработанные И. В. Строкан и др. [436] в содружестве с нами, предназначены для измерения температуры живых организмов. В настоящее время Казанским медико-инструментальным заводом выпускаются элект-

рические медицинские термометры (например, ТЭМП-60) с датчиками на основе таких ТР. Они позволяют проводить быстрые и точные измерения температуры кожи, в полых органах (желудочно-кишечный тракт, органы дыхания, кровеносная система, мочевыводящие пути и пр.), а также в болезненно измененных тканях (воспаления, опухоли) человека и животных. Время, необходимое для одного измерения, составляет 10—30 сек.

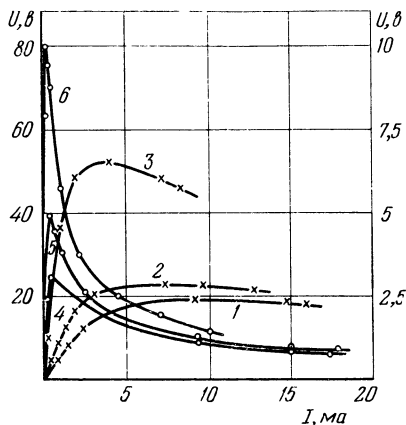


Рис. 145. Вольт-амперные характеристики терморезисторов типов СТЗ-19 (кривые 1, 2 и 3) и СТ1-19 (кривые 4, 5 и 6) [374].

1 — $R_{20} = 1,96$ ком, $B = 000^{\circ}\text{K}$; 2 — $R_{20} = 3,94$ ком, $B = 3250^{\circ}\text{K}$; 3 — $R_{20} = 16,23$ ком, $B = 3500^{\circ}\text{K}$; 4 — $R_{150} = 4,47$ ком, $B = 4500^{\circ}\text{K}$; 5 — $R_{150} = 7,46$ ком, $B = 5600^{\circ}\text{K}$; 6 — $R_{150} = 28,2$ ком, $B = 5850^{\circ}\text{K}$. Окружающая среда — спокойный воздух при $+50^{\circ}\text{C}$; для кривых 1, 2 и 3 масштаб по оси ординат нанесен справа.

Серия микротерморезисторов для измерения температур ряда биологических объектов и, в частности, растений была разработана в Ленинградском агро-физическом институте В. Г. Кармановым и Б. М. Шлимовичем [437] на основе медно-кобальто-марганцевых оксидных полупроводников. Среди них ТР типа МТ-54, МТ-Б, МТ-57, МТ-58 и др. Например, ТР типа МТ-54 представляют собой миниатюрную полупроводниковую бусинку диаметром до 0,5 мм, герметизированную в конце тонкого капиллярного стеклянного корпуса. Electroдами служат две тонкие платиновые проволоки, к которым приварены более толстые ($\sim 0,1$ мм) никелевые выводы. Такие ТР малыми сериями изготавливаются экспериментальными мастерскими агро-физического института.

В связи с ограниченным объемом книги мы не в состоянии сколь-либо детально рассмотреть данные зарубежных типов ТР. Некоторые сведения по этому вопросу приведены в [366, 444]. Отметим только, что основные параметры ТР идентичных типов, изготавлиющихся в различных странах, близки друг к другу. Рекламируемые некоторыми фирмами ТР с узкими допусками по параметрам (по сопротивлению и ТКС меньше $\pm 5\%$) не являются характерными для массового производства и имеют значительно более высокую стоимость. Близость параметров ТР, производящихся в различных странах, в значительной мере обусловлена тем, что они изготавливаются из близких по составу материалов. Как уже указывалось ранее, для разработки ТР с отрицательным ТКС на рабочие температуры примерно от -100 до $+300$ °C наибольшее применение получили смеси окислов марганца, кобальта, никеля и меди.

10.1.2. Низкотемпературные и высокотемпературные терморезисторы. Особые группы ТР с отрицательным ТКС, предназначенных для измерения и регулирования температур, составляют низкотемпературные и высокотемпературные терморезисторы. Не имея возможности в рамках одной монографии сколь-либо детально рассмотреть результаты исследования свойств материалов, разрабатываемых для этих целей, мы в последующем кратко остановимся лишь на основных параметрах низкотемпературных и высокотемпературных ТР. Терморезисторы, рассчитанные на комнатные и более высокие

температуры, непригодны для измерения температур ниже $-100 \div -150^\circ\text{C}$. Для этой цели должны быть синтезированы материалы со значительно более низкими величинами удельного сопротивления и постоянной B . Так, например, по мнению Заксе [445], для работы в интервале от температуры кипения жидкого кислорода ($-183,3^\circ\text{C}$) до температуры кипения жидкого азота ($-195,6^\circ\text{C}$) наиболее удобно использовать материалы с величинами B от 1000 до 1300 $^\circ\text{K}$. В этом случае величина ТКС при температуре кипения жидкого кислорода составляет $-13,5 \div -17\%/^\circ\text{C}$ и при температуре кипения жидкого азота $-18 \div -24\%/^\circ\text{C}$. Для температур, близких к температуре кипения жидкого водорода (-252°C), лучше всего подходят полупроводники с $B \approx 200-250^\circ\text{K}$ и для температур, близких к температуре кипения жидкого гелия ($\sim -269^\circ\text{C}$) — с $B \approx 50^\circ\text{K}$.

Низкотемпературные ТР в настоящее время изготавливаются как из оксидных полупроводников, так и на основе легированных монокристаллов германия. Оксидные ТР обычно применяются при температурах не ниже 10°K . Они выгодно отличаются от германиевых терморезисторов независимостью величины сопротивления от магнитного поля, полной омичностью контактов, меньшими разбросами по величинам электрических параметров и значительно более простой и устойчивой технологией изготовления. Однако, судя по литературным данным [445—449], они уступают германиевым ТР и тем более платиновым термометрам сопротивления по стабильности. Особенно сильно на стабильность влияют резкие колебания температуры датчика.

В настоящее время разработан первый отечественный тип низкотемпературных оксидных ТР, рассчитанных на работу до -200°C и предназначенных для измерения температуры и

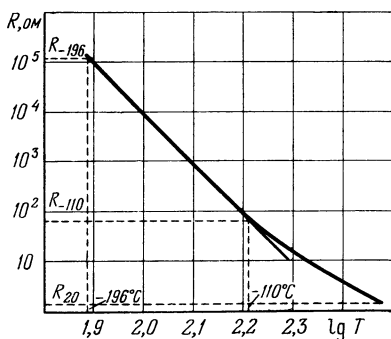


Рис. 146. Температурная зависимость сопротивления низкотемпературного ТР типа СТ7-1 [442].

применения в качестве датчиков автоматических регулирующих систем [442].

Температурная зависимость сопротивления СТ7-1 в примерном диапазоне от -110 до 200°C лучше аппроксимируется не экспоненциальным законом (8.4), а степенной зависимостью

$$R_T = R_1 T^{-\beta}, \quad (10.1)$$

где T — температура в $^\circ\text{K}$, R_1 — сопротивление ТР при 1°K , рассчитанное из формулы (10.1), β — постоянная величина, зависящая от физических свойств полупроводникового материала. Графически такая зависимость, построенная в координатах $\lg R$ и $\lg T$, в интервале от -110 до -200°C представляет прямую линию (рис. 146), что позволяет градуировать СТ7-1 в этом интервале по двум реперным точкам.

Температурный коэффициент сопротивления α_T для СТ7-1 на основании (8.1) равен

$$\alpha_T = \frac{1}{R_T} \frac{dR_T}{dT} = -\frac{\beta}{T}, \quad (10.2)$$

т. е. уменьшается по абсолютной величине пропорционально первой степени абсолютной температуры.

Фактический разброс СТ7-1 по электрическим параметрам значительно меньше норм, установленных в технических условиях (табл. 20). Величина сопротивления образцов при 20°C $R_{20} = 1,5 \pm 30\% \text{ ом}$ и при -196°C $R_{-196} = 120 \pm 50\% \text{ ком}$; $\alpha_{-196} = 13 \pm 1\% / ^\circ\text{C}$. В связи с этим в диапазоне от -110 до -200°C температурные зависимости различных образцов в координатах $\lg R$ и $\lg T$ представляют собой практически параллельные прямые линии.

Вольт-амперная характеристика СТ7-1, погруженного в жидкий азот (рис. 147), имеет типичный для ТР с отрицательным ТКС вид с резко выраженным участком отрицательного дифференциального сопротивления. Под максимально допустимой мощностью рассеяния для СТ7-1 понимается мощность, нагревающая ТР, находящийся в жидком азоте, до температуры -110°C . Ценным качеством этих ТР является их стойкость к многократным циклическим изменениям температур в пределах от -196 до $20-30^\circ\text{C}$. В настоящее время промышленностью ос-

ваиваются малогабаритные ТР, рассчитанные на работу при температуре кипения жидкого азота и имеющие меньшую постоянную времени в сравнении с СТ7-1.

Германиевые ТР в Советском Союзе были разработаны М. П. Орловой и др. [450]. Они имеют величину сопротивления, равную 20 ом при 20 °К и 250 ом при 4,2 °К.

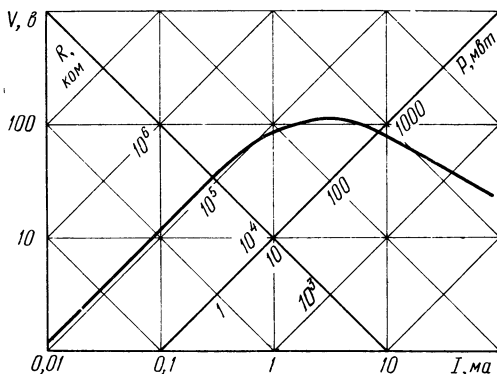


Рис. 147. Статическая вольт-амперная характеристика СТ7-1, погруженного в жидкий азот [442].

Обычно германиевый ТР представляет собой монокристаллический элемент пластинчатой формы, снабженный токовыми и потенциометрическими золотыми электродами, к которым припаяны платиновые выводы. Для обеспечения стабильности элемент герметизируется в атмосфере гелия. Высокая чувствительность и хорошая стабильность германиевых ТР позволяет осуществлять с их помощью измерения с точностью до $\pm 0,001^\circ \text{ К}$. Данные о зарубежных ТР, изготовленных на основе германия, легированного мышьяком, приведены в работах [451, 452]. Е. Г. Миселюком, Р. М. Винецким и др. [453, 454] было показано, что для разработки ТР, рассчитанных на работу в различных диапазонах температур в пределах от 3,5 до 77 °К перспективен монокристаллический германий, легированный галлием и цинком. Однако лабораторные образцы ТР, рассчитанные на работу при температурах 20—80 °К, имели постоянную $B = 80^\circ \text{ К}$, и их чувствительность при температурах, близких к верхней границе этого диапазона, мала. Изменение коли-

чественного соотношения легирующих примесей позволило авторам [454] увеличить значение постоянной B при температурах выше $40\text{--}50^\circ\text{K}$ примерно до 170°K и, следовательно, повысить ТКС терморезисторов. Для ТР, предназначенных для работы в области $15\text{--}3,5^\circ\text{K}$ величина постоянной $B \approx 13^\circ\text{K}$. В этом диапазоне температур величина сопротивления образцов увеличивается примерно от 1 до 10 *ком*.

Разработка высокотемпературных терморезисторов является сложной задачей, трудность решения которой возрастает по мере увеличения рабочей температуры ТР. Материалы, пригодные для этих целей, должны не только обладать свойствами, обсуждавшимися в § 7.1, но и удовлетворять ряду дополнительных требований. К важнейшим из них можно отнести следующие.

1. Электропроводность материалов в интервале рабочих температур должна быть достаточно высокой при возможно большей величине энергии активации проводимости ΔE .

При минимальных рабочих температурах величины σ должны быть не менее $10^{-5}\text{--}10^{-6} \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, 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 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 расчет их характеристик.

2. Химический состав и кристаллическая структура материалов должны быть стабильными при всех температурах вплоть до максимальной рабочей температуры ТР.

Вопрос о химической и структурной стабильности высокотемпературных материалов приобретает особое значение. Изменения кристаллической структуры, процессы окисления или диссоциации, нарушения стехиометрического состава обычно недопустимы, так как они могут приводить к изменению электрических параметров и не-

стабильности ТР. По-видимому, целесообразно изготавливать ТР из однофазных термически устойчивых материалов.

3. Особое внимание следует уделять контактам ТР. Материал должен прочно спекаться с контактами и иметь с ними примерно одинаковый коэффициент термического линейного расширения. Контактные выводы должны длительное время сохранять механическую прочность в той газовой среде, в которой будет работать ТР.

Для высокотемпературных терморезисторов предлагался ряд материалов как в Советском Союзе, так и за рубежом; в литературе описано несколько типов таких ТР (см., например, [455—467]). Следует, однако, отметить, что далеко не все материалы и терморезисторы удовлетворяют выше сформулированным требованиям. Так, например, разработанные П. Т. Орешкиным [458, 459] терморезисторы на рабочие температуры до 1500°C изготовлены из окиси алюминия и имеют заметную ионную электропроводность при высоких температурах. Тем же недостатком обладают американские ТР на основе Al_2O_3 [466]. Величина ТКС этих ТР при 1400°C составляет всего $-0,26\%/^{\circ}\text{C}$.

Высокотемпературные ТР фирмы Fenwal [461] (максимальная рабочая температура 650°C) не представляют интереса в связи с малой величиной температурной чувствительности: ТКС этих ТР при 650°C составляет всего $-0,55\%/^{\circ}\text{C}$. О параметрах ТР, рассмотренных в работе [463], трудно что-либо сказать, так как в ней приводятся величины ТКС ($-3,1\div -5,2\%/^{\circ}\text{C}$) без указания температур, к которым они относятся. В английском патенте [465] для изготовления ТР на рабочие температуры до 1000°C предлагается твердый раствор окиси иттрия в двуокиси циркония (85 мол. % ZrO_2 — 15 мол. % I_2O_3). Однако величина постоянной B для этого материала равна всего 9000°K , вследствие чего α_{1000} составляет только $-0,55\%/^{\circ}\text{C}$. Кроме того, ТР имеют плохую стабильность.

Высокотемпературные ТР, рекламируемые французской фирмой «CSF» [456, 457], привлекают внимание в связи с относительно высокими значениями постоянных B . Для ТР с $t_{\text{макс}} = 500^{\circ}\text{C}$, $B \approx 6400^{\circ}\text{K}$ и $\alpha_{350} \approx -1,6\%/^{\circ}\text{C}$; ТР с максимальной рабочей температурой 850°C имеют $B \approx 8100^{\circ}\text{K}$ и $\alpha_{550} \approx -1,2\%/^{\circ}\text{C}$ и для ТР с $t_{\text{макс}} = 1200^{\circ}\text{C}$, $B \approx 11300^{\circ}\text{K}$, $\alpha_{1000} \approx -0,7\%/^{\circ}\text{C}$. Термо-

резисторы изготавливаются в виде бусинок и прямоугольных штабиков с запрессованными платиновыми выводами. От атмосферных влияний они защищены специальной изоляционной огнеупорной глазурью. Сведения о стабильности таких ТР отсутствуют. Не приводится также данных о составе полупроводников, используемых для их изготовления.

В соответствии с патентом [455] для изготовления высокотемпературных ТР были предложены титанаты ряда элементов II группы таблицы Менделеева с химической формулой MeOTiO_2 , где $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Zn}$ или Cd . Титанат кадмия рекомендовался для работы при температурах до 350°C , титанат цинка — до 560°C и титанат магния — до 1600°C . Нами [464] было установлено, что применение

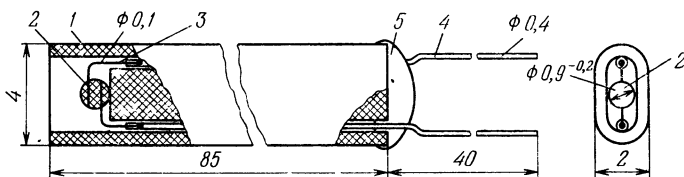


Рис. 148. Конструктивное оформление высокотемпературных терморезисторов [468].

1 — керамический корпус; 2 — полупроводниковая бусинка; 3 — платиновые выводы; 4 — выводы из сплава ЭИ-595, 5 — глазурь.

очень чистых материалов (с суммарным содержанием примесей не более $0,02 \text{ вес. } \%$) позволяет увеличить температурную чувствительность кадмий-титановых ТР и использовать их для работы в интервале $600 \div 800^\circ\text{C}$.

Высокочувствительные бусинковые ТР на интервал рабочих температур $300\text{--}600^\circ\text{C}$ были разработаны на основе смесей окислов титана и кобальта [462]. Конструктивное оформление таких ТР приведено на рис. 148. Величина их сопротивления при 300°C $R_{300} = 11 \text{ ком} \pm \pm 30\%$ и при 600°C $R_{600} = 40 \text{ ом} \pm \pm 30\%$. Постоянная $B = 8500 \pm 500^\circ\text{K}$. Величины ТКС составляют: $\alpha_{300} \approx -2,6\%/^\circ\text{C}$ и $\alpha_{600} \approx -1,1\%/^\circ\text{C}$. Наблюдаемые изменения величин сопротивления образцов за 1500 ч прогрева их на воздухе при 600°C находятся в пределах точности измерений. К недостаткам кобальто-титановых ТР относится то, что величина их сопротивления зависит

от скорости охлаждения от высоких температур (закалка или медленное охлаждение). В связи с этим при практической работе с ТР необходимо применять один и тот же режим охлаждения.

Н. Т. Плащинским и И. Т. Шефтелем [468] разработаны промышленные высокостабильные отечественные ТР типа СТ12-1, рассчитанные на работу при температурах от 600 до 1000 °С в окислительной газовой атмосфере. Конструктивное оформление ТР аналогично выше рассмотренному. В указанном температурном интервале сопротивление ТР изменяется по обычному для полупроводников экспоненциальному закону (рис. 149). Номинальная величина их сопротивления $R_{650} = 560 \text{ ком} \pm 20\%$ и $R_{1000} \approx 810 \text{ ом}$. Постоянная $B = 22000 \pm 1000 \text{ }^\circ\text{K}$ и

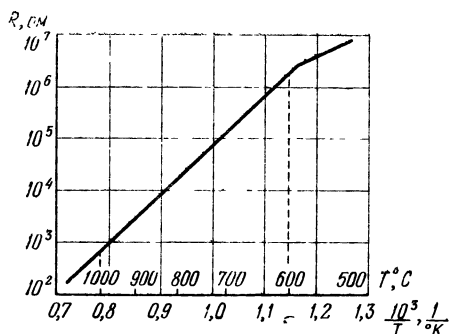


Рис. 149. Типовая температурная зависимость сопротивления терморезисторов СТ12-1 [468].

ТКС $\alpha_{600} \approx -2,9\%/^\circ\text{C}$, $\alpha_{1000} \approx -1,35\%/^\circ\text{C}$. Эти терморезисторы отличаются малым разбросом по величинам температурного коэффициента сопротивления, составляющим менее $\pm 5\%$.

10.1.3. Позисторы. Позисторы все более широко применяются для измерения и регулирования температур. Температурные зависимости сопротивления позисторных термометров-сопротивлений приведены на рис. 150. Конструктивное оформление этих изделий дано на рис. 141. Основные параметры отечественных типов позисторов систематизированы в табл. 22. В настоящее время разрабатывается серия специальных типов позисторов для тепловой

защиты электродвигателей с различной теплостойкостью электроизоляции.

В области положительного ТКС в ограниченном интервале температур (обозначенном в табл. 22 как температурный интервал максимального ТКС) зависимости сопротивления позисторов от температуры, как уже указывалось в § 8.2. можно аппроксимировать выражением

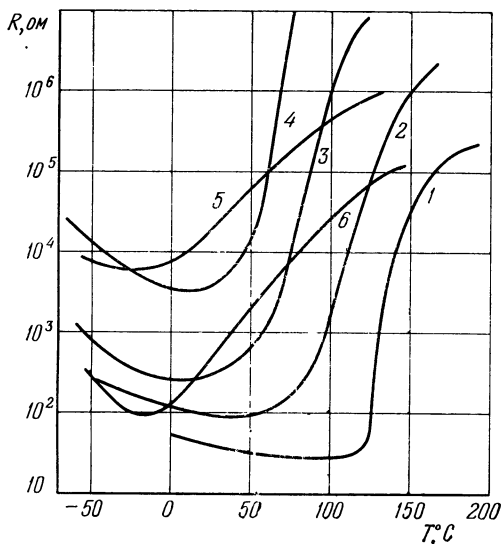


Рис. 150. Температурная зависимость сопротивления позисторов различных типов, предназначенных для измерения и контроля температуры [442].

1 — СТ5-1; 2 — СТ6-1А; 3 — СТ6-1Б и СТ6-4Б; 4 — СТ6-3Б; 5 — СТ6-4Г; 6 — СТ11-1Г.

$R = Ae^{\alpha t}$ (A — постоянная величина, α — ТКС при температуре t , °C в абсолютных единицах). Характер температурной зависимости ТКС позисторов иллюстрируется рис. 151. Детальнее характеристики этих изделий обсуждаются в работах [373, 439, 442] *).

Типичные вольт-амперные характеристики рассматриваемых типов позисторов представлены на рис. 152.

*) В разработке технологии изготовления позисторов типа СТ5-1 принимала участие Т. Н. Егорова.

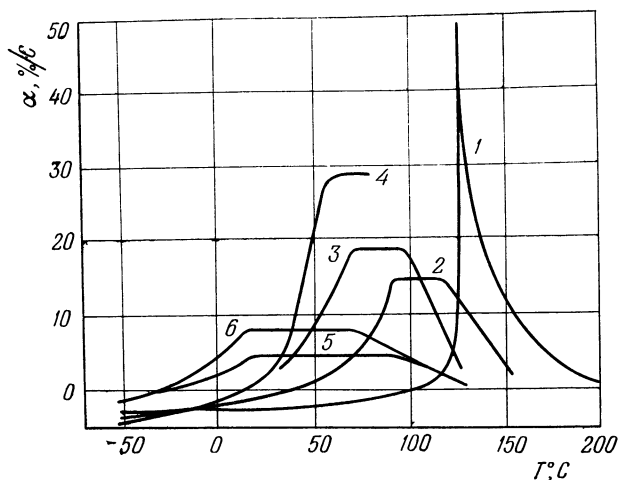


Рис. 151. Температурная зависимость ТКС позисторов различных типов [442].

Обозначения кривых те же, что и на рис. 150.

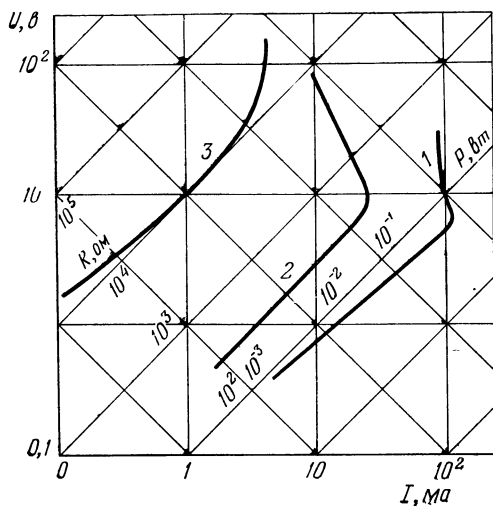


Рис. 152. Вольт-амперные характеристики некоторых типов позисторов (окружающая среда — спокойный воздух при 20 °C) [442].

1 — СТ5-1; 2 — СТ6-1Б и СТ6-4Б; 3 — СТ6-4Г,

Основные параметры терморезисторов

Наименование параметра	Типы			
	СТ5-1	СТ6-1А	СТ6-1Б	СТ6-2Б
Величина сопротивления при 20 °С, <i>ом</i> (в пределах)	20—150	40—400	$180 \pm 20\%$	10—100
Примерное положение температурного интервала положительного ТКС, °С	100—200	40—155	$270 \pm 20\%$ $20 \div 125$	0—125
Температурный интервал максимального ТКС, °С (ориентировочно)	125—135	90—120	70—100	70—95
Величина максимального ТКС, %/°С (не менее)	20	10	15	15
Кратность изменения сопротивления в области положительного ТКС (не менее) ¹⁾	10^3	10^3	10^4	10^4
Диапазон рабочих температур, °С	$-20 \div 200$	$-60 \div 155$	$-60 \div 125$	$-60 \div 125$
Максимально допустимая мощность, <i>вт</i>	0,7	1,1	0,8	$1,3^2)$
Коэффициент рассеяния, <i>мвт/°С</i> (не более)	9	9	9	14
Постоянная времени, <i>сек</i> (не более)	20	20	20	—
Срок службы, <i>ч</i>	3000	3000	3000	3000
Срок хранения, <i>лет</i>	3	3	3	3

¹⁾ Значения кратности приведены для ТР, нагреваемых за счет внешней

²⁾ При 25 °С.

³⁾ Значения параметров определены для ТР с припаянными красно-мед-

Так же как и для обычных ТР с отрицательным ТКС, эти характеристики, построенные в логарифмическом масштабе, одновременно характеризуют зависимость сопротивления позистора от рассеиваемой на нем мощности.

Стабильность позисторов при хранении образцов в нормальных условиях под электрической нагрузкой, соответствующей максимально допустимой мощности рассеяния, и при длительном воздействии предельно допустимой рабочей температуры иллюстрируется рис. 153 для позисторов типа СТ6-4Б, взятых в качестве примера.

Таблица 22

с положительным ТКС [410, 441, 442]

терморезисторов						
СТ6-3Б	СТ6-4Б	СТ6-5Б	СТ6-6Б	СТ6-4Г	СТ10-1	СТ11-1Г
10^3 — 10^4	100—400	3—20	5—25	$5 \cdot 10^3$ — $2,5 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$ — $1 \cdot 10^{(52)}$	100—300
10—125	20—125	20—125	20—125	—20—125	—20÷70	—20÷125
60—90	70—100	70—100	70—100	10—70	10—70	10—70
15	15	15	15	2—6	2—4	6—9
10^4	10^4	10^3	10^3	5—15	~10	20—80
—60÷125	—60÷ +125	—60÷ +125	—60÷125	—60÷125	—60÷70	—60÷125
0,2	0,8	2,5	2,5	0,8	0,3—0,7	0,8
0,25	9	25	25	9	—	9
10	40	10	180	40	50	40
3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000
3	12	12	12	12	3	12

среды.

ными выводами диаметром 0,2 и длиной 70 мм.

Для других типов позисторов эти данные близки. На рис. 153 приведены результаты измерения величин сопротивления образцов при 20 °С, так как было установлено, что температурная зависимость сопротивления на участке увеличения R при повышении температуры практически не меняется. По уровню стабильности позисторы уступают обычным терморезисторам.

10.1.4. Некоторые [новые направления в разработке терморезисторов. В последние годы в литературе появился ряд сообщений о разработке различных видов терморе-

зисторов не из оксидных полупроводников, имеющих в ряде случаев определенные преимущества, оправдывающие применение таких ТР при измерении и контроле температур. Так, Роджерсом и Ралем [469] сообщалось об использовании полупроводниковых алмазов в качестве терморезисторов. Основанием для их разработки явилось то, что оксидные ТР недостаточно стабильны при работе в жидкостях, вызывающих коррозию, и не могут использоваться при высоких давлениях. Алмазные ТР,

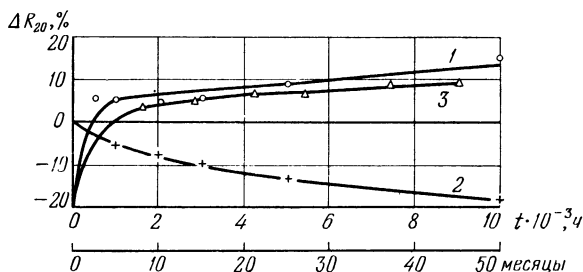


Рис. 153. Характеристики старения ТР типа СТ6-4Б.

1 — под максимально допустимой нагрузкой; 2 — при максимальной рабочей температуре (125 °C); 3 — при хранении в нормальных условиях (нижняя шкала).

по данным [469], весьма стойки к коррозии и истиранию. Кроме того, алмаз имеет высокую теплопроводность, большую чем у меди, и малую теплоемкость. Это позволяет разработать датчики с очень малой инерционностью.

Способ приготовления полупроводниковых алмазов с дырочной проводимостью (данные об алмазах с электронной проводимостью отсутствуют) описан в [470]. Они синтезируются при высоких давлениях (до 60 000 атм) и температурах (1300—2000 °C) из смеси графита и металла-катализатора (Ni, Fe и др.) с небольшими добавками В, Ве или Al. Удельное сопротивление полупроводникового алмаза может быть понижено до $10^3 \text{ ом}\cdot\text{см}$, причем энергия активации проводимости составляет 0,1—0,35 эв. Полупроводниковые кристаллы могут быть также получены путем диффузии примесей (В или Ве) при высоких давлениях и температурах.

Температурный коэффициент сопротивления ТР из полупроводниковых алмазов меньше, чем у оксидных ТР, но, как указано в [469], при 350 °C он больше, чем у пла-

тины при 250 °С. Образцы имеют вид маленьких цилиндров, выточенных из кристаллов алмаза, с электродами из платиновой проволоки. Электроды припаиваются к алмазу в аргоне при 1200 °С с помощью сплава Ti, Ag и Cu, что позволяет получить механически прочный омический контакт [469]. Образцы диаметром от 0,5 до 4 мм имеют величину сопротивления при комнатной температуре от 500 ом до 150 ком.

Фирма «Carborundum Co» (США) [471] сообщает о миниатюрных монокристаллических терморезисторах, изготовленных из карбида кремния, легированного бором. Их ТКС при -100 °С составляет -2,5%/°С и уменьшается до -1%/°С при 300 °С. Таким образом, ТР имеют широкий интервал рабочих температур. Номинальная величина сопротивления при 25 °С равна 2600 ом \pm 2%. Образцы имеют форму миниатюрных таблеток диаметром 1,3 мм и толщиной 0,25 мм, защищенных смолой или керамикой.

Имеются сообщения об использовании для изготовления ТР соединений типа $A^{III}B^V$ [472, 473]. В работе [472] указывается, что соединения типа $A^{III}B^V$, наряду с большим ТКС, имеют большую теплопроводность — у InSb в 4 раза, а у InAs — в 7 раз больше, чем у материалов, используемых для изготовления стандартных ТР. Патент [473] относится к способу изготовления ТР из InAs, легированного цинком. Такие ТР рассчитаны на работу при температурах до 200 °С. Технология их изготовления значительно сложнее в сравнении с оксидными ТР.

Следует отметить еще стеклянные ТР, разработанные на основе стекол с электронной проводимостью [474]. Основные компоненты стекла — V_2O_5 , BaO, и P_2O_5 . По параметрам стеклянные ТР близки к обычным оксидным ТР. Интересен запатентованный фирмой Мацусита эластичный терморезистор [475]. Он изготовлен из стеклянного волокна состава P_2O_5 — 40, V_2O_5 — 20, WO_3 — 35, Fe_2O_3 — 5 мол. %. Удельное сопротивление этого материала при 100 °С составляет $\sim 1 \cdot 10^4$ ом·см, а постоянная $B = 5470$ °К. Волокно обладает высокой влагостойкостью. Предложены два варианта конструкции ТР: а) в виде тонкой нити, натянутой между двумя пружинящими контактами в стеклянном корпусе, и б) в виде плотной ткани из стекловолокна. Предполагаемые применения — измерение температуры и тепловой контроль.

В последние годы появился также ряд сообщений (см., например, [476, 477]) о возможности использования для разработки терморезисторов органических полупроводников. Для этой цели в работе [467] предлагается использовать смесь полиизобутилена и полиэтилена с сажей в качестве наполнителя. ТКС может быть как положительным, так и отрицательным и в среднем составляет $\sim 0,6\%/^{\circ}\text{C}$. Величины ρ материалов находятся в пределах от примерно 2 до $1 \cdot 10^4$ *ом·см*. Для изготовления ТР применяются также и другие органические материалы, например, полимеризованный поливиниловый спирт, предварительно тренированный в вакууме в электрическом поле при $\sim 70^{\circ}\text{C}$ [477].

§ 10.2. Термокомпенсаторы

Для температурной компенсации различных элементов электрической цепи, работающих в широких интервалах рабочих температур, предназначены ТР типов СТ1-2; ММТ-8,9,12,13; КМТ-8 и КМТ-12 (табл. 20). Терморезисторы типа СТ1-17, СТ3-17 и СТ3-28 используются для температурной компенсации транзисторной электронной аппаратуры. Для этой же цели могут быть применены позисторы типа СТ6-1Б и СТ6-4Б (табл. 22). Для температурной компенсации ряда элементов электрической цепи Т. Н. Егоровой специально разработаны позисторы типа СТ10-1. Терморезисторы типа СТ3-24, СТ2-26, СТ3-26 предназначены для температурной компенсации электронных схем в микромодульном исполнении. Терморезисторы типа СТ3-23 используются для температурной стабилизации размера изображения по вертикали в ламповых телевизорах. Естественно, что перечисленные типы ТР с успехом могут также применяться и для решения многих других задач, которые рассматривались в главе IX.

Терморезисторы типа ММТ-8 и КМТ-8 состоят из 1—3 полупроводниковых шайб, соединенных между собой таким образом, чтобы обеспечить нужную величину сопротивления. Для защиты от воздействия повышенной влажности и механических перегрузок шайбы залиты специальным компаундом в герметически запаянном корпусе.

Терморезистор ММТ-9 состоит из комплекта 1—3 полупроводниковых шайб. Суммарное сопротивление

шайб, входящих в один комплект и последовательно соединенных между собой, равно необходимой номинальной величине сопротивления. Контакт с ТР осуществляется прижимом соответствующих контактных пружин к посеребренным торцевым поверхностям. Большинство ТР указанных выше типов защищены влагостойкими электроизоляционными эмалями (у ММТ-9 только боковые поверхности каждой шайбы), СТ1-2 и СТ6-4Б покрыты эпоксидным компаундом, а СТ3-28 не имеют защитного покрытия.

Особенностью ТР типа СТ1-2, разработанных В. Н. Новиковым, является малая частотная зависимость величины сопротивления. В соответствии с техническими условиями изменение величины активной проводимости (при 20 °С), измеренной на частотах 50 *кГц*, 1,5 *мгГц* и 10 *мгГц* отличается от значения, измеренного на постоянном токе, соответственно не более чем на 5,10 и 15%. В связи с этим СТ1-2 могут применяться в цепях переменного тока с частотой до 10 *мгГц*. Емкость СТ1-2 при 20 °С на частотах 500 *кГц*, 1,5 *мгГц* и 10 *мгГц* не превышает соответственно 400, 150 и 20 *пф*. Остальные типы ТР в соответствии с техническими условиями разрешено применять в цепях переменного тока частотой до 400 *Гц*. При использовании ТР для температурной компенсации необходимо, чтобы ток, проходящий через ТР, заметно не нагревал его, так как иначе будет ухудшена точность компенсации.

Р. И. Брескером и Н. И. Ворониным [478] для целей термокомпенсации были разработаны мощные ТР на основе поликристаллического карбида кремния в смеси с другими материалами. Они изготавливаются из смеси черного карборунда, двуокиси титана и элементарного кремния, взятых в соотношении 40 : 30 : 10. К ним добавляется каолин в количестве от 10 до 40%. Обжиг образцов производится в нефтяных печах в засыпке из кокса при 1200—1300 °С (3 ч). Контакты наносятся шоопированием алюминия. Для защиты от влаги ТР глазуруются. Величина сопротивления ТР — 5—25 *ом* и 0,4—4 *ком*. Величина ТКС около — 0,5%/°С. Максимальная мощность рассеяния — 25 *вт* и максимальная рабочая температура — 150 °С. Данные о разбросе ТР по параметрам в работе [478] не приводятся. Отсутствуют также сведения о серийном производстве таких ТР.

Лабораторные образцы ТР на основе поликристаллического карбида бора, смешанного с глиной (B_4C — 60—70 вес. % и глина — 30—40 вес. %), были разработаны Д. А. Яськовым [479]. Обжиг цилиндрических заготовок производился в восстановительной атмосфере при 1400—1450 °C (2 ч). Контакты наносились вжиганием серебра. От атмосферных воздействий ТР защищались электроизоляционной эмалью. Величина сопротивления при комнатной температуре составляет ~ 5 ом и ТКС $\sim -0,4\%/^{\circ}C$. Терморезисторы предназначаются для температурной компенсации низкоомных электроизмерительных приборов.

Для температурной компенсации транзисторных схем применяются также ТР с небольшим положительным ТКС, разработанные на основе легированного кремния. Легирование производится, например, бором. В Англии такие ТР называются силисторами [480]. Величина сопротивления меняется с температурой по приближенному закону:

$$R_t = R_{25} \left(\frac{273 + t}{298} \right)^{2,3}, \quad (10.3)$$

где t — температура в °C, R_{25} — величина сопротивления при 25 °C.

Силисторы изготавливаются в виде стержней диаметром 6,35 мм и длиной 14,3 мм. Величины R_{25} находятся в пределах от 10 до 470 ом. Допуск по величине R_{25} составляет $\pm 20\%$, ТКС при 25 °C равен $0,77\%/^{\circ}C$. Интервал рабочих температур $-60 \div +150$ °C, максимальная мощность рассеяния при 35 °C — 1,5 вт.

В США кремниевые ТР изготавливаются фирмой «Vector» [481] под фирменным названием «Tempistor». Величина ТКС составляет $\sim 0,7\%/^{\circ}C$. Номинальные величины сопротивления находятся в пределах от 10 ом до 10 ком. Допуск по величине сопротивления — 5 и 10%. Мощность рассеяния — 1/8 и 1/4 вт.

Отечественные опытные образцы кремниевых ТР разработаны Ю. В. Зайцевым и А. Н. Марченко [482] на основе кремния с электронной проводимостью и концентрацией донорной примеси 10^{15} — 10^{17} см $^{-3}$. Пластины кремния имели размер $7 \times 10 \times 0,3$ мм. Омические контакты наносились химическим осаждением никеля. Полупровод-

никовые пластинки помещались в стеклокерамическую трубку, концы которой были залиты термостойким компаундом. Величины сопротивления образцов находились в пределах от 50 до 500 ом. ТКС составлял 0,7—1%/°С. Посредством юстировки образцов путем химического или электрохимического травления может быть обеспечен допуск по величине номинального сопротивления, не превышающей 1—2%.

§ 10.3. Стабилизаторы напряжения

Для стабилизации напряжения в различных схемах и электрических устройствах слабого тока промышленностью выпускаются ТР типов ТП2/0,5, ТП2/2 и ТП6/2

Таблица 23

Основные параметры терморезисторов — стабилизаторов напряжения типа ТП2/0,5 ТП2/2 и ТП6/2 [430, 435]

Наименование параметров	Тип терморезисторов		
	ТП2/0,5	ТП2/2	ТП6/2
Номинальное напряжение, в	2,0	2,0	6,0
Общий предел стабилизации, в	1,6—3,0	1,6—3,0	4,2—7,8
Рабочая область по току, ма	0,2—2,0	0,4—6,0	0,4—6,0
Средний рабочий ток, ма	0,5	2,0	2,0
Максимально допустимое изменение напряжения, в	0,4	0,4	1,2
Предельно допустимая кратковременная перегрузка, ма	4	12,0	12,0
Максимально допустимая продолжительность перегрузки, сек	2	2	2
Сопротивление изоляции между рабочими выводами при относительной влажности в 95%, Мси	Не менее 5	Не менее 5	Не менее 5
Срок службы, ч	5000	5000	5000
Вес, г	45	45	45

(табл. 23). Буквы ТП — сокращенное наименование изделия: терморезистор прямого подогрева. Цифра в числителе указывает номинальную величину напряжения в вольтах, на которую рассчитан ТР. Знаменатель обозначает среднюю силу рабочего тока в миллиамперах. Характеристики этих ТР приведены в работах [430, 432, 435].

Терморезисторы выполнены в виде ламп с нормальным октальным цоколем (рис. 154), откачанных до вакуума 10^{-5} мм рт. ст. Полупроводниковый элемент в виде тонкой нити диаметром от 20 до 100 мкм и длиной от нескольких десятых мм до 3—5 мм укреплен при помощи

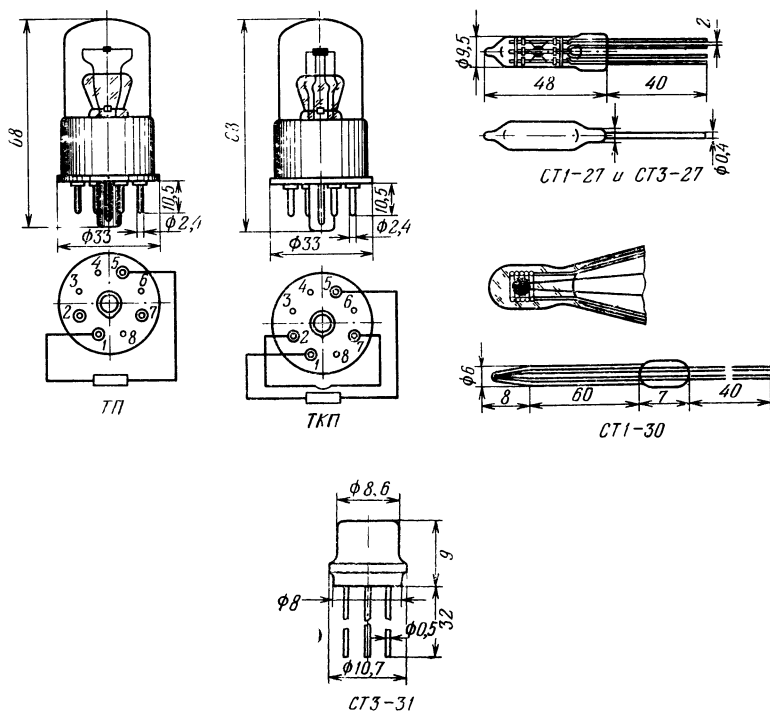


Рис. 154. Конструктивное оформление терморезисторов серии ТП и терморезисторов с косвенным подогревом [422, 426, 430, 435]

вольфрамовой проволоки (диаметром ~ 20 мкм) на проволочных электродах, впаянных в стеклянную ножку. Контактное соединение элемента с вольфрамовыми выводами осуществляется с помощью коллоидального графита.

Терморезисторы серии ТП изготавливаются на основе смесей окислов титана и магния по технологии, близкой к той, которая была разработана в Германии еще в 30-х

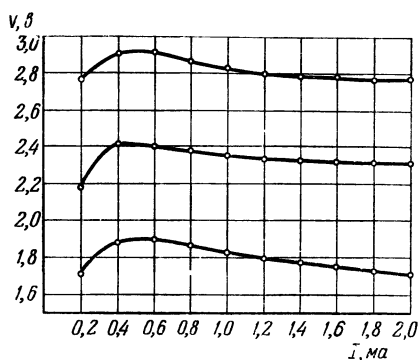


Рис. 155. Типовые вольт-амперные характеристики ТР ТП2/0,5.

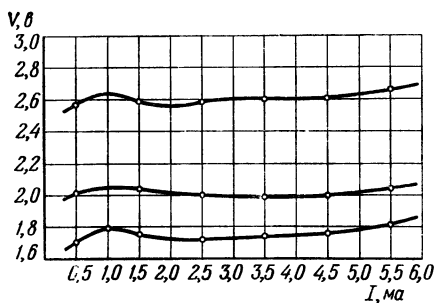


Рис. 156. Типовые вольт-амперные характеристики ТР ТП2/2.

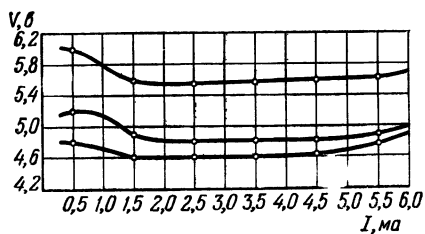


Рис. 157. Типовые вольт-амперные характеристики ТР ТП6/2.

годах (см. § 3.1). Использование принципа регулирования стехиометрического состава полупроводника не позволило, как уже указывалось в § 3.1, разработать относительно простую технологию, позволяющую воспроизводимым образом изготавливать ТР с малым разбросом по параметрам. Полупроводниковые нити обжигаются в пламени газовой горелки, когда говорить о точной регулировке температуры и газовой среды вообще не приходится.

Типовые вольт-амперные характеристики ТП2/0,5, ТП2/2 и ТП6/2 [430, 435] изображены на рис. 155—157. Они могут значительно различаться для образцов одного и того же типа. Терморезисторы предназначены для цепей постоянного и переменного тока частотой до 150 *кГц*. После срока службы в 5000 ч допускается смещение всей вольт-амперной характеристики на $\pm 3\%$.

Терморезисторы серии ТП могут быть также использованы в качестве регулируемых резисторов с относительно малой мощностью управления. Однако они имеют существенные недостатки: небольшой диапазон регулирования сопротивления, большую величину минимального сопротивления, ограничивающую использование этих ТР на высоких частотах, и большие габариты.

Современным типом ТР с малой мощностью управления являются бусинковые вакуумированные ТР типа СТЗ-22, разработанные В. Н. Новиковым и Б. А. Таллерчиком [483] (см. табл. 20). Такой ТР изготовлен в виде бусинки диаметром около 0,5 *мм* с платиновыми выводами диаметром 40 *мкм*. Она вварена в стеклянный баллон, в котором создан вакууме хуже 10^{-5} *мм рт. ст.* Максимальная рабочая температура термочувствительного элемента составляет 200 °С. При этой температуре его сопротивление равно 20 *ом*. Терморезисторы СТЗ-22 могут работать в цепях постоянного и переменного тока с частотой до 10 *мГц*. Индуктивность вводов СТЗ-22 равна примерно 0,1 *мкГн*, и емкость между выводами не превышает 3 *пф*. Терморезисторы СТЗ-22 также могут быть использованы в качестве стабилизаторов напряжения. Кроме того, они могут быть применены в устройствах автоматической регулировки усиления, генераторах низкочастотных колебаний, измерителях мощности различных частот вплоть до СВЧ и др.

§ 10.4. Терморезисторы для автостабилизирующихся полупроводниковых термостатов

Для радиотехнических полупроводниковых саморегулирующихся термостатов (§ 9.3.3) промышленностью в настоящее время выпускается несколько типов позисторных нагревательных элементов (СТ6-2Б, СТ6-5Б и СТ6-6Б, табл. 22 и рис. 142), изготовленных в виде круглых дисков, квадратных пластин и цилиндрических трубок [373,

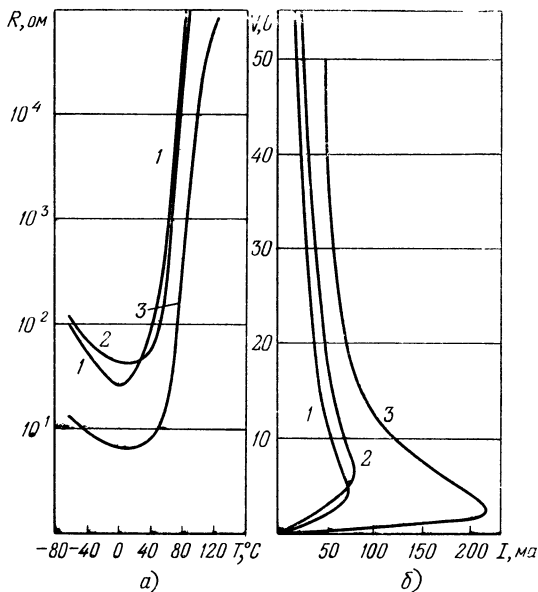


Рис. 158. Типовые температурные (а) и вольт-амперные (б) характеристики позисторов СТ6-2Б (1), СТ6-5Б (2) и СТ6-6Б (3) [410].

Вольт-амперные характеристики снимались в спокойном воздухе при 25 °С.

410, 441]. С целью обеспечения близости значений напряженности поля в различных частях нагревательных элементов, что необходимо для более равномерного распределения температуры, электроды наносились на поверхности пластин или дисков, имеющие наибольшую площадь, или на боковые поверхности трубок. Типовые температур-

ные и вольт-амперные характеристики позисторов приведены на рис. 158.

Характеристики трубчатого позисторного термостата проанализированы в § 9.3.3 (рис. 129). В оптимальном ре-

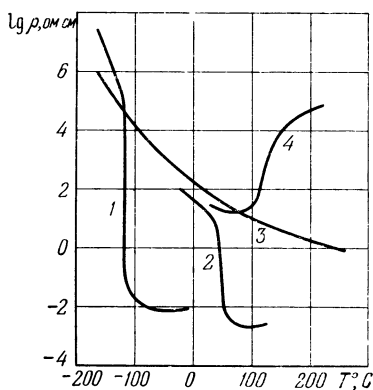


Рис. 159. Температурная зависимость удельного сопротивления некоторых полупроводниковых терморезисторных материалов.

1 — V_2O_3 ; 2 — V_2O_4 ; 3 — смесь окислов меди и марганца с $B \approx 3000^\circ K$; 4 — титанат бария, легированный церием.

жиме точность поддержания температуры макетного образца такого термостата составляет $\pm 4^\circ C$ при изменении температуры окружающей среды от -60 до $+60^\circ C$.

В настоящее время разрабатываются разнообразные конструкции позисторных нагревательных элементов. Ведется также работа по дальнейшему повышению срока службы этих весьма перспективных элементов электрической цепи.

Как уже указывалось в § 9.3.3, саморегулирующиеся полупроводниковые термостаты могут быть соз-

даны и на основе ТР с очень большой величиной отрицательного ТКС. Такими характеристиками обладают, например, некоторые окислы ванадия [484—487], в которых структурные фазовые переходы сопровождаются резким изменением электропроводности на несколько порядков величин. В VO , V_2O_3 и $V_2O_4(V_2O_5)$ подобные переходы имеют место соответственно при 124, 168 и $340^\circ K$. Ниже температуры перехода температурная зависимость электропроводности имеет вид, типичный для полупроводников, а выше этой температуры она такая же, как у металлов. Таким образом, окислы ванадия, в определенном смысле имеют характеристики, прямо противоположные позисторным материалам (рис. 159). Предложен ряд моделей перехода «металл — полупроводник» в подобных соединениях [234, 488 — 492]. В соответствии с наиболее распространенной точкой зрения этот переход обусловлен электронными явлениями, а перестройка кристалли-

ческой решетки есть следствие возмущения электронной системы [488, 491, 492]. Обсуждение этого вопроса должно быть предметом специального рассмотрения.

Электрические свойства монокристаллов полутораокиси ванадия и ряда поликристаллических твердых растворов в системах $V_2O_3-Me_2O_3$ ($Me=Ti, Al, Cr$) изучались В. Н. Новиковым, Б. А. Таллерчиком и др. [493, 494]. Эти, а также другие исследования кристаллической структуры и электропроводности окислов ванадия позволили разработать несколько промышленных типов терморезисторов с отрицательным ТКС и температурной зависимостью сопротивления, имеющей релейный характер [411,

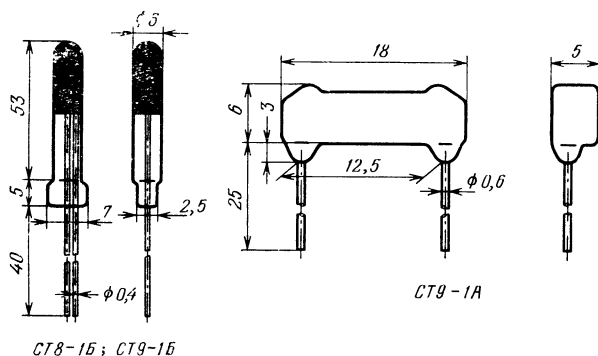


Рис. 160. Конструктивное оформление терморезисторов типа СТ8-1Б, СТ9-1Б и СТ9-1А [438, 442].

495, 496]. Иногда такие ТР называют терморезисторами с критической температурой.

Терморезисторы на основе V_2O_3 , которым присвоены типовые обозначения СТ8-1А и СТ8-1Б, разработаны В. Н. Новиковым и Б. А. Таллерчиком, а на основе VO_2 (СТ9-1А и СТ9-1Б) — В. Н. Новиковым и Л. М. Ахутиной. Терморезисторы СТ8-1А изготовлены в виде штабиков квадратного сечения и по конструктивному оформлению подобны позисторам СТ10-1 (рис. 138). Терморезисторы СТ9-1А защищены электроизоляционным компаундом (рис. 160). Терморезисторы СТ8-1Б и СТ9-1Б герметизированы в стеклянном корпусе (рис. 160), в котором они залиты специальным компаундом. Вследствие этого

эти ТР могут работать в условиях тропической влажности воздуха (относительная влажность 98%, +40 °С). Интервал рабочих температур для СТ8 составляет $-196 \div +70$ °С и для СТ9 — $-60 \div +100$ °С.

При температурах ниже -140 °С для СТ8 и ниже $+55$ °С для СТ9 сопротивление ТР уменьшается при увеличении температуры (рис. 161 и 162). В интервале температур от $+70$ до $-110 \div -120$ °С для СТ8 и при температурах выше $+85$ °С для СТ9 ТР имеют небольшой (до 0,5%/°С) положительный ТКС.

Охлаждение ТР типа СТ8 ниже $-110 \div -120$ °С приводит к резкому увеличению сопротивления на 3—6 порядков величин. Температурная зависимость сопротивления СТ8 характеризуется наличием гистерезиса порядка 10—13 °С. Номинальная величина сопротивления этих ТР при $+25$ °С не превышает 0,5 ом, а при -196 °С — не менее 1000 ом.

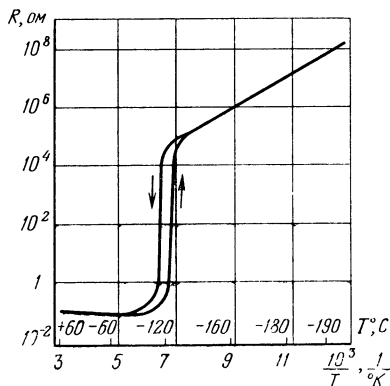


Рис. 161. Типовая температурная зависимость сопротивления ТР СТ8.

Максимально допустимые мощности рассеяния для ТР, находящихся в спокойном воздухе при -196 °С, составляют 0,6—1,1 *вт* для СТ8-1А и 0,7—1 *вт* для СТ8-1Б. Коэффициент рассеяния соответственно равен 2—4 *мвт/°С* и 2,5—3,5 *мвт/°С*. Тепловая постоянная времени в воздухе равна 15—30 и 60—80 *сек*.

Для ТР типа СТ9 сопротивление уменьшается более чем на 2 порядка в интервале от 55 до 70 °К. Гистерезис в температурной зависимости сопротивления (рис. 162) в области скачка сопротивления равен примерно 3 °С. Номинальная величина сопротивления ТР при 25 °С находится в пределах от 150 до 450 ом. Максимально допустимые мощности рассеяния для СТ9-1А составляют 0,35—0,8 *вт* и для СТ9-1Б — 0,2—0,4 *вт*, если образцы находятся в спокойном воздухе при 25 °С. В этих же условиях коэффициенты рассеяния соответственно равны 5—

10 $\text{мвт}/^{\circ}\text{C}$ и 3—5 $\text{мвт}/^{\circ}\text{C}$, а постоянные времени не превышают 110 сек для СТ9—1А и 120 сек для СТ9-1Б.

Оксидно-ванадиевые ТР могут быть использованы в качестве датчиков температуры, нагревателей саморегулирующихся термостатов (§ 9.3.3), рассчитанных на температуры около -110 и $+66^{\circ}\text{C}$, и бесконтактных реле. Применение ТР для стабилизации температуры основано

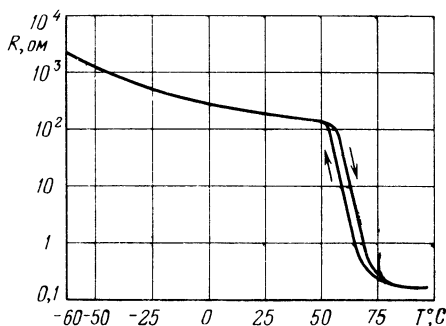


Рис. 162. Типовая температурная зависимость сопротивления ТР СТ9.

на релейном характере температурной зависимости сопротивления. Через образец пропускается ток такой величины, чтобы мощность рассеяния, соответствующая нагреву ТР до температуры перехода, достигалась при значении сопротивления, находящемся в средней области скачка. Тогда температура ТР будет оставаться практически постоянной, так как ее изменения будут автоматически компенсироваться резким изменением сопротивления образца и рассеиваемой на нем мощности. Температура окружающей среды, естественно, должна быть ниже температуры перехода.

Следует отметить, что ванадиевые ТР выгодно отличаются от позисторов значительно большей температурной чувствительностью и отсутствием в них варисторного эффекта. Существенным недостатком этих ТР является наличие гистерезиса в температурной зависимости сопротивления. До настоящего времени не удалось также разработать способы существенного (на десятки $^{\circ}\text{C}$) смещения области скачка на температурной шкале.

§ 10.5. Пусковые терморезисторы

Мощные терморезисторы, предназначенные для использования в качестве автоматических пусковых реостатов различных мощных электрических устройств, были разработаны в Ростовском институте инженеров железнодорожного транспорта [416]. Эти ТР (рис. 142) имеют вид прямоугольного параллелепипеда, пронизанного цилиндрическими каналами (сотовая конструкция) для увеличения коэффициента рассеяния и уменьшения постоянной времени.

В качестве исходного материала используются смеси окислов меди и марганца.

Контактный узел ТР допускает гибкий монтаж и последовательно-параллельное соединение образцов. Крайние ряды отверстий ТР серебрятся и затем в них плотно вставляются медные посеребренные жгутики, применяемые в качестве токоподводов к щеткам электродвигателей.

На жгутики и в отверстия перед установкой предварительно наносится слой серебряной пасты. Серебро после его восстановления обжигом образцов при $\sim 700^\circ\text{C}$ и пропускания через них тока в 10—15 а плотно скрепляет контакты с телом ТР.

Холодное сопротивление (при 20°C) ТР может находиться в пределах от 20 до 100 ом. Величина постоянной B составляет 2300—3200 °К. Максимально допустимая сила тока при естественном воздушном охлаждении равна 10 а. Максимально допустимая температура (кратковременно) — 700°K . Время охлаждения от этой температуры до комнатной при естественном воздушном охлаждении составляет 90 сек и при принудительном воздушном охлаждении (скорость воздуха 20 м/сек) — 10—15 сек. Вес ТР — 12,5 г. Терморезисторы РИИЖТа представляют значительный интерес для использования их в силовых цепях. Соединяя их в группы последовательно и параллельно (при подборе характеристик), можно комплектовать пусковые реостаты на различные токи и мощности. Можно только пожелать, чтобы возможно быстрее было организовано серийное производство таких ТР.

§ 10.6. Измерители мощности

Первыми отечественными типами ТР, предназначенными для измерения мощности в диапазоне СВЧ (табл. 24 и рис. 143), являются терморезисторы серий Т-8 и Т-9. [430, 435]. Полупроводниковый элемент этих ТР представляет собой крошечную бусинку, размеры которой сравнимы с размерами точки, поставленной на бумаге остро отточенным карандашом. Бусинка снабжена проволочными платиновыми электродами, приваренными к более массивным электрическим выводам. Для защиты от внешних воздействий бусинка герметизирована в миниатюрной стеклянной ампуле. Такие ТР рассчитаны на использование их в радиотехнической индикаторной или измерительной аппаратуре для измерения мощности от долей микроватта до нескольких милливольт.

Недостатки измерительных бусиновых СВЧ-терморезисторов были детально проанализированы М. В. Абросимовым [497]. Для обеспечения возможно более полного поглощения мощности СВЧ бусиновые ТР используются в настраиваемых терморезисторных головках, позволяющих скомпенсировать полную реактивность ТР на каждой конкретной частоте. Такие головки громоздки, сложны и неудобны в работе. Кроме того, мощность бесполезно теряется в тонких платиновых выводах ТР, что особенно существенно в миллиметровом диапазоне длин волн.

СВЧ-терморезистор в первую очередь должен иметь возможно меньшую шунтирующую мощность. Это достигается применением нитеобразных (цилиндрических) полупроводниковых элементов с соответствующим увеличением расстояния между концами платиновых выводов. Соответствующие ТР получили типовые обозначения ТШ-1 и ТШ-2. Если у бусиновых ТР шунтирующая емкость порядка $0,2 \text{ пф}$, то у новых ТР она в 5—10 раз меньше [497]. В ТР ТШ-2 полупроводниковый элемент герметизирован в стеклянном баллоне, а в ТШ-1 вынесен из него.

Эти ТР позволили сконструировать ненастраиваемые и относительно широкодиапазонные терморезисторные головки с малыми потерями измеряемой мощности. По данным работы [497] ТР без стеклянного баллона обладают

Основные параметры терморезисторов —

Тип ТР	Номинальное сопротивление, Ω (при 20 °C)	$\pm \Delta R_{\text{ном}}$, % (не более)	Постоянная B , °K	ТКС $-\alpha_T$, %/°C, при 20 °C	Диапазон рабочих температур, °C	Основная рабочая точка, Ω
T8Д	3,0	—	~1500	~1,7	до 140	140—160
T8Е	3,0	—	~1500	—	„	140—160
T8М	5,5	—	—	—	„	180—220
T8Р	0,35	—	—	~0,8	„	115—135
T8С1	—	—	—	—	„	110—130
T8С2	—	—	—	—	„	140—160
T8С3	—	—	—	—	„	140—160
T8С1М	—	—	—	—	„	110—130
T8С2М	—	—	—	—	„	140—160
T8С3М	—	—	—	—	„	140—160
T9	2,8	—	—	—	„	115—135
ТШ-1	2500	—	~1400	~1,6	„	150
ТШ-2	1700	—	~1850	~2,2	„	150
СТЗ-29	2,2	20	2700—3300	3,15—3,85	-40 ÷ +85	240
СТЗ-32	2,2	20	2700—3300	3,15—3,85	-40 ÷ +70	200

¹⁾ Под мощностью рассеяния ТР в рабочей точке понимается мощность, греве образца током до величины сопротивления, соответствующей его

²⁾ Под чувствительностью ТР в рабочей точке при температуре окружения ТР при изменении мощности рассеяния на 1 мвт.

³⁾ τ — время в секундах, в течение которого изменение температуры ТР, 3% от установившегося значения.

рядом преимуществ при использовании их в измерительных приборах СВЧ: баллон ограничивает возможность создания оптимальной конфигурации внутренней полости головки, ограничивает возможность помещения бусинки в оптимальном положении, увеличивает потери и шунтирующую емкость и др.

Следует отметить, что технология изготовления ТР серий Т8, Т9 и ТШ обладает теми же недостатками, что и технологический процесс терморезисторов серии ТП (§ 10.3). Хотя состав материалов, применяемых для изготовления этих ТР, в последующем был несколько изменен, общий технологический принцип — регулирование величины электропроводности полупроводника за

Таблица 24

измерителей мощности СВЧ

Мощность рассеяния в основной рабочей точке ¹⁾ , мвт	Чувствит. в рабочей точке ²⁾ , ом/мвт	Коэффициент рассеяния H , мвт/°С	Постоянная времени, еск (не более)	Размеры баллона		Срок службы, ч (не менее)	Срок хранения, лет
				Длина, мм ±1 мм	Диаметр, мм ±0,5 мм		
10—15	20—30	~4	1,0	8	3	500	—
7—10	30—70	—	„	8	3	„	—
9—11	66—90	—	„	8	3	„	—
7—12	10—19	—	„	8	3	„	—
9,5—24	10—40	—	„	8	3	„	—
8—19	12—25	—	„	8	3	„	—
7—23	10—50	—	„	8	3	„	—
9,5—24	10—40	—	„	8 макс.	3	„	—
8—19	12—25	—	„	8 макс.	3	„	—
7—23	10—50	—	„	8 макс.	3	„	—
7—19	10—40	—	„	6	2	„	—
9—12	—	—	0,8	—	—	„	—
13,5—17,5	—	—	1,3	6,5	3,0	„	—
19—31	10—16	—	0,7 ³⁾	—	—	5000	11
12,4—18,6	20—30	~0,14	0,7 ³⁾	—	—	5000	8

¹⁾ рассеиваемая ТР, находящимся в спокойном всадухе при 20 °С и разос-
 основной рабочей точке.
²⁾ жующего воздуха +20 °С понимается величина изменения сопротивления
 вызванное мгновенным изменением рассеиваемой им мощности, достигает

счет изменения его стехиометрического состава — остался прежним со всеми вытекающими отсюда последствиями.

Современными высококачественными СВЧ измерительными ТР являются терморезисторы типа СТЗ-29 и СТЗ-32 (табл. 24), разработанные В. Н. Новиковым. Терморезисторы СТЗ-29 снабжены тонким стеклянным защитным чехлом, предохраняющим их от повреждения до постановки в терморезисторную головку. Полупроводниковый элемент этих ТР изготовлен в виде миниатюрного стержня. Срок службы СТЗ-29 в 10 раз превышает срок службы ТР серий Т8, Т9 и ТШ.

Бусинковые трехэлектродные ТР типа СТЗ-32 предназначены для измерения мощности СВЧ в коаксиаль-

ных трактах. Наличие трех выводов позволяет избавиться от развязывающего дросселя в коаксиальной головке, ограничивающего диапазон измеряемых частот, и упрощает конструкцию всего устройства.

§ 10.7. Терморезисторы с косвенным подогревом

Ранние типы отечественных терморезисторов с косвенным подогревом [421, 430, 435] выполнены в виде ламп с нормальным октальным цоколем (рис. 154). Параметры этих ТР, которым присвоены типовые обозначения ТКП-20, ТКП-50 и ТКП-300, приведены в табл. 25. Буквы ТКП — краткое наименование изделия (ТР косвенного подогрева), а цифры указывают величину сопротивления полупроводникового элемента в омах при номинальной мощности, рассеиваемой в подогревной обмотке. Большие габариты и неудовлетворительные динамические характеристики этих ТР ограничивают возможности их применения. Кроме того, для технологического процесса изготовления ТР серии ТКП характерны те же недостатки, что и для ТР серий ТП, Т8 и Т9.

В последние годы Р. И. Виленкиной, В. Н. Новиковым и Л. М. Ахутиной была разработана серия новых высококачественных ТР с косвенным подогревом: СТ1-21, 27, 30 и СТ3-21, 27, 31 (табл. 25 и рис. 154). Характеристики некоторых типов этих изделий детально рассматриваются в работах [422, 426]. Термочувствительные элементы новых терморезисторов выполнены в виде бусинки, на которой с помощью изолирующего материала закреплен миниатюрный спиральный нихромовый подогреватель. Все устройство в ТР типа СТ1-21, СТ3-21, СТ1-27 и СТ3-27 герметизировано в миниатюрных стеклянных баллонах от ламп серии «дробь». В баллонах СТ1-21 и СТ3-21 создается вакуум не хуже 10^{-4} мм рт. ст. Баллоны СТ1-27 и СТ3-27 наполнены инертным газом при давлении около 10 мм рт. ст.

Особой миниатюрностью отличаются ТР типа СТ3-31, в которых полупроводниковый элемент и подогреватель герметизированы в металлостеклянном корпусе, наполненном инертным газом. Конструктивное оформление ТР типа СТ1-30, разработанных специально для измере-

ния скоростей потоков газов и жидкостей, обсуждалось в § 9.4.

Для иллюстрации зависимости сопротивления ТР от мощности, рассеиваемой в полупроводниковом элементе и в подогревателе, на рис. 163 в качестве примера приведены типичные вольт-амперные характеристики ТР типа СТ1-21 при различных токах подогрева. Наибольший

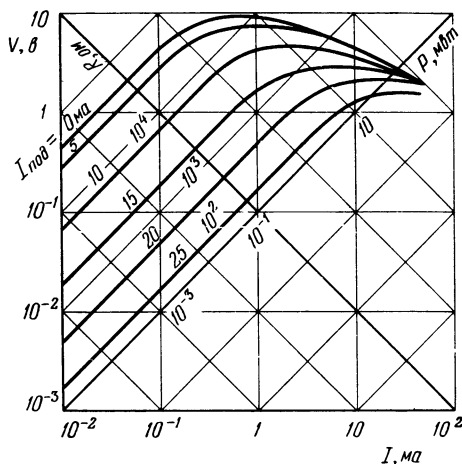


Рис. 163. Вольт-амперные характеристики ТР СТ1-21 с сопротивлением полупроводникового элемента 33 ком при температуре окружающей среды (спокойный воздух) 25°C [422].

диапазон изменения сопротивления ТР при изменении тока подогрева от нуля до максимального значения (25 ма), естественно, достигается при малых токах через полупроводниковый элемент, практически не вызывающих его разогрева. Подогревные характеристики СТ1-21 (т. е. зависимости сопротивления ТР от тока подогрева при мощностях рассеивания на полупроводниковом элементе, практически не вызывающих его разогрева) иллюстрируют влияние температуры окружающей среды на величины сопротивления ТР (рис. 164).

Из табл. 25 следует, что величина динамического параметра (см. § 9.4) ТР СТ1-21, СТ3-21 и СТ3-27 не менее 100.

Основные параметры терморезисторов

Тип ТР	Номинальное сопротивление, ком (при 20 или 25 °C)	$\pm \Delta R_{\text{ном}}, \%$ (не более)	Постоянная $B, ^\circ\text{K}$	ТКС $-\alpha_T, \%/^\circ\text{C}$ (при 20° C)	Минимальное сопротивл. ТР, ом (при макси- мальном токе подогрева)	Диапазон рабочих темпера- тур, °C
ТКП-20	$\geq 0,5$	—	~ 1850	$\sim 2,2$	≤ 20	—
ТКП-50	$\geq 2,5$	—	~ 2400	$\sim 2,8$	≤ 50	—
ТКП-300	$\geq 7,5$	—	—	—	≤ 350	—
СТ1-21	6,8 10; 15 33; 68; 100; 150	20	2800—4200 2880—4320 2960—4440 3120—4680 3280—4920	3,25—4,9 3,35—5,05 3,45—5,15 3,65—5,45 3,8—5,75	40 50; 60 150 220 300; 400	—60 ÷ +85
СТ3-21	0,68 1,0 1,5	20	2480—3720 2560—3840 2640—3960	2,9—4,35 3,0—4,45 3,1—4,6	7 10 15	—60 ÷ +85
СТ1-27	33	20	3690—4510	4,3—5,25	150	—60 ÷ +85
СТ3-27	2,2	20	2560—3840	3,0—4,45	30	—60 ÷ +50
СТ1-30	33	20	3600—4400	4,2—5,1	200	—60 ÷ +85
СТ3-31	0,68	20	2700—3300	3,15—3,85	20	—60 ÷ +85

¹⁾ $\tau_{\text{П}}$ — постоянная времени при нагреве полупроводникового эле-

²⁾ $\tau_{\text{К}}$ — постоянная времени при косвенном нагреве полупроводникового

³⁾ $K = P_{\text{П}}/P_{\text{К}}$, где $P_{\text{П}}$ — мощность, необходимая для разогрева полупро-

косвенном нагреве, причем ТР находится в спокойном воздухе при +25 °C.

⁴⁾ Определена как время, в течение которого сопротивление ТР, равное

гревной обмотки ($R_{\text{г}}$ — сопротивление полупроводникового элемента при

⁵⁾ Определена как время, в течение которого сопротивление ТР изменяет-

чения тока подогрева.

Таблица 25

с косвенным подогревом [421, 422, 426, 430, 435]

Характеристики подогревателя		Максимальный ток в цепи подогрева, мА	Номинальная мощность рассеян. ТР, мВт	Коэффициент тепловой связи K (не менее)	Постоянная времени, сек	Динамический параметр M	Срок службы, ч (не менее)	Срок хранения, лет
номинал. сопротивление, ом	$\pm \Delta R_{\text{ном}}, \%$							
≥ 20	—	40	—	0,94	$\tau_{\text{п}}^1) = 19$ $\tau_{\text{к}}^1) = 45$	—	3000	—
30—60	—	35	—	0,97	$\tau_{\text{п}}^1) = 22$ $\tau_{\text{к}}^2) = 79$	—	3000	—
~ 30	—	20	—	0,50	$\tau_{\text{п}}^1) = 5$ $\tau_{\text{к}}^2) = 17$	—	3000	—
100	10	25	60	0,8 ³⁾	15—40 ⁴⁾	200—400	5000	5
100	10	25	60	0,8 ³⁾	15—40 ⁴⁾	200—400	5000	5
100	10	27	70	0,8 ³⁾	4—6 ⁵⁾	200—400	5000	8
100	10	26	70	0,5 ³⁾	4—6 ⁵⁾	100	20000	5
100	10	120	—	—	6—12 ⁵⁾	100	5000	5
100	10	23,9— —29,2	90 макс.	0,8 ³⁾	4—6 ⁵⁾	100	20000	8

мента ТР током.

элемента ТР током, проходящим через подогревную обмотку.

водяного элемента ТР до $+50^\circ\text{C}$ при прямом нагреве и $P_{\text{к}}$ — тоже при0,5 $\cdot R_{25}$, увеличивается до 0,815 R_{25} после выключения тока в цепи подогрева (25°C).

ся на 63% от своего установившегося значения при включении и выключении

У терморезисторов типа ТКП-20 этот параметр не превышает 10 [422]. Таким образом, новые ТР имеют значительно лучшие динамические характеристики и позволя-

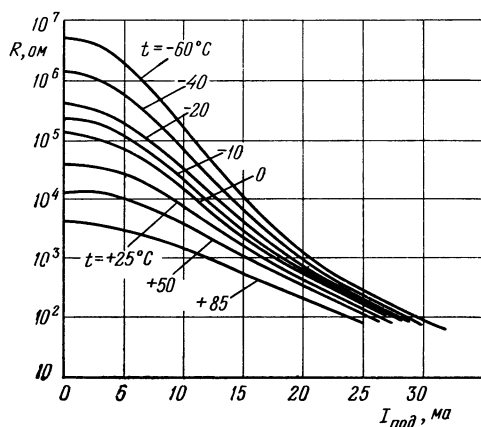


Рис. 164. Подогревные характеристики ТР СТ-21 с $R_{25}=33$ ком. при различных температурах окружающей среды (спокойный воздух [422]).

ют, как указывается в работе [422], получить в системах регулирования с глубокой обратной связью на порядок большее усиление без автоколебаний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сложные системы $3d$ -окислов являются исключительно эффективными полупроводниковыми материалами для создания на их основе терморезисторов различных типов и назначения с самыми разнообразными характеристиками. Изучение особенностей электропроводности этих материалов дало возможность преодолеть один из основных недостатков полупроводников: резкую чувствительность величины проводимости к примесям и малейшим отклонениям от заданных режимов термообработки. Использование физико-химических процессов, происходящих в реальных поликристаллических оксидных полупроводниках сложного состава, позволило предложить ряд способов тонкого управления величиной электропроводности материала и в конечном счете разработать воспроизводимую промышленную технологию изготовления терморезисторов с малым разбросом по величинам сопротивления и его температурного коэффициента.

Возможности различных систем окислов металлов с переменной валентностью для создания терморезисторов с еще более ценными характеристиками, по-видимому, далеко еще не исчерпаны. Особенно интересными в этом отношении могут быть окислы со структурой типа перовскита, обладающие очень широким спектром величин электропроводностей: от значений, характерных для диэлектриков, до величин, близких к σ металлов. Именно к этому классу материалов принадлежит также большая группа сегнетоэлектриков — полупроводников, в которых используется резкая чувствительность σ к структурному сегнето-параэлектрическому фазовому переходу. Мало изучены также возможности таких материалов, как, например, системы окислов с не полностью заполненной $4d$ - и $4f$ -электронными оболочками.

Одним из важнейших направлений в области создания терморезисторов в настоящее время является разработка этих изделий с еще меньшим разбросом по величинам электрических параметров и существенное повышение стабильности с доведением ее до величин, характерных для постоянных резисторов. Важно также дальнейшее расширение диапазона рабочих температур терморезисторов. Современное развитие физики сложных оксидных полупроводников позволяет рассчитывать, что в ближайшие годы эти задачи будут решены.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. L. Brown, Phys. Rev. 5, 126 (1915).
2. В. П. Жузе, Б. В. Курчатов, Phys. Zt. Sowjetunion 2, 453 (1932).
3. M. Le-Blanc, H. Sachse, Phys. Zt. 22, 887 (1931).
4. C. Wagner, Zt. Phys. Chem. (B) 22, 181 (1933).
5. Н. Н. Баумбах, C. Wagner, Zt. Phys. Chem. (B) 22, 199 (1933).
6. Н. Н. Баумбах, C. Wagner, Zt. Phys. Chem. (B) 24, 59 (1934).
7. C. Wagner, Phys. Zt. 36, 721 (1935).
8. C. Wagner, E. Koch, Zt. Phys. Chem. (B) 32, 439 (1936).
9. C. Wagner, Zt. Techn. Phys. 16, 327 (1936).
10. Р. К. Эванс, Введение в кристаллохимию, Госхимиздат, 1948, стр. 201.
11. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, Гостехиздат, 1950, стр. 164, 627.
12. W. H. Bregg, Nature 95, 561 (1915).
13. W. H. Bregg, Phil. Mag. 30, 175, 305 (1915).
14. S. Nishikawa, Proc. Tokyo Math. Phys. Soc. 8, 199 (1915).
15. G. Blasse, Phil. Res. Repts. Suppl. 3, 1964 (русский перевод: Ж. Бляссе, Кристаллохимия феррошпинелей, «Металлургия», 1968).
16. T. F. W. Barth, E. Posnjak, Z. Krist. 82, 325 (1932).
17. F. C. Romein, Phil. Res. Rep. 8, 304 (1953); 8, 321 (1953).
18. E. J. W. Verwey, J. H. de Boer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 55, 531 (1936).
19. J. B. Goodenough, A. L. Loebl, Phys. Rev. 98, 391 (1955).
20. E. J. W. Verwey, E. L. Heilmann, J. Chem. Phys. 15, 174 (1947).
21. E. J. W. Verwey, P. W. Haayman, F. C. Romein, J. Chem. Phys. 15, 4, (1947).
22. E. J. W. Verwey, J. H. de Boer, J. H. van Santen, J. Chem. Phys. 16, 1091 (1948).
23. J. H. de Boer, J. H. van Santen, E. J. W. Verwey, J. Chem. Phys. 18, 1032 (1950).
24. Е. В. Гортер, УФН 57, 2, 279 (1955).
25. A. Miller, J. Appl. Phys. Suppl. 30, 249 (1959).
26. А. Н. Мень, ФММ 7, 633 (1959); ФТТ 3, 1054 (1961); А. Н. Мень, А. Н. Орлов, ФММ 1, 410 (1955); А. Н. Орлов,

- А. Н. Мень, Труды Ин-та физики металлов 20, 43, АН СССР, Свердловск (1958); А. Н. Мень, ФТТ 3, 2466 (1961); ФТТ 4, 14 (1962).
27. Л. Оргел, Введение в химию переходных металлов, «Мир», 1964.
28. Ф. Морин, Сб. «Диэлектрическая спектроскопия», ИЛ, 1960, стр. 220.
29. J. D. Dunitz, L. E. Orgel, J. Phys. Chem. Sol. 3, 318 (1957).
30. D. S. McClure, J. Phys. Chem. Sol. 3, 311 (1957).
31. J. H. de Boer, E. J. W. Verwey, Proc. Phys. Soc. 49, Extra Part, 274, 59 (1937).
32. W. L. Roth, J. Phys. Chem. Sol. 25, 1 (1964).
33. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. A62, 416 (1949); Canad J. Phys. 39, 1356 (1956).
34. N. F. Mott, K. Stevens, Phil. Mag. 2, 1364 (1957) (перевод в ж. Пробл. соврем. физ. 1, 145 (1959)).
35. Е. Вервей, Сб. «Полупроводниковые материалы», ИЛ, 1954, стр. 201.
36. E. J. W. Verwey, P. W. Haayman, F. C. Romein, Chem. Wekbl. 44, 705 (1948).
37. E. J. W. Verwey, P. W. Haayman, F. C. Romein, G. W. Van Oosterhout, Phil. Res. Rep. 5, 173 (1950).
38. F. J. Morin, Phys. Rev. 93, 1199 (1954).
39. K. Hauffe, J. Bloch, Zt. Phys. Chem. 196, 438 (1950).
40. «Справочник химика», II, 124, Госхимиздат, 1963.
41. K. Hauffe, Ann. Phys. (6) 8, 201 (1950).
42. F. Stöckmann, Naturwissenschaften 7, 150 (1951).
43. E. J. W. Verwey, P. W. Haayman, F. C. Romein, Phyl. Techn. Rundsch. 8, 239 (1948).
44. Б. Т. Коломиец, Электричество 3, 20 (1947).
45. Б. Т. Коломиец, И. Т. Шефтель, Е. В. Курлина, ЖТФ 27, 51 (1957).
46. S. van Houten, Phys. Chem. Sol. 17, 7 (1960).
47. G. H. Jonker, S. van Houten, Halbleiterproblemen 6, 118, изд. von F. Sauter, Braunschweig (1961).
48. G. H. Jonker, Phys. Chem. Sol. 9, 165 (1959).
49. Я. М. Ксендзов, Л. Н. Ансельм, Л. Л. Васильева, В. М. Латышева, ФТТ 5, 1537 (1963).
50. В. П. Жузе, А. И. Шелых, ФТТ 5, 1756 (1963).
51. S. Koide, J. Phys. Soc. Japan 20, 123 (1965).
52. A. J. Bosman, C. Grevesse, Phys. Rev. 144, 763 (1966).
53. F. J. Morin, Phys. Rev. 93, 1195 (1954).
54. W. D. Johnston, R. R. Heikes, J. Amer. Chem. Soc. 78, 3255 (1956).
55. W. D. Johnston, R. R. Heikes, D. Sestrich, Phys. Chem. Sol. 7, 1 (1958).
56. R. R. Heikes, W. D. Johnston, J. Chem. Phys. 26, 582 (1957) (русский перевод в сб. «Диэлектрическая спектроскопия», ИЛ, 1960, стр. 207).
57. Л. Д. Ландау, Phys. Zt. Sowjetunion 3, 664 (1933).

58. Н. Мотт, Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950, стр. 104.
59. А. Ф. Иоффе, ФТТ 1, 157 (1959).
60. А. Ф. Иоффе, Полупроводниковые термоэлементы, АН СССР, 1960, стр. 21, 41.
61. E. G. Larson, R. J. Arnott, D. G. Wickham, Phys. Chem. Sol. 23, 1771 (1962).
62. R. C. Miller, R. R. Heikes, R. Mazelsky, J. Appl. Phys. Suppl. to v. 32, 2202 (1961).
63. R. R. Heikes, A. A. Maradudin, R. C. Miller, Ann. Phys. 8, 773 (1963).
64. R. R. Heikes, R. W. Ure, Editors, Thermoelectricity. Science and Engineering, Interscience Publ., Chept. 4, 75, New York, London, 1961.
65. C. Zener, J. Phys. Chem. Sol. 8, 26 (1959).
66. R. G. Miller, R. R. Heikes, J. Chem. Phys. 28, 348 (1958).
67. R. R. Heikes, Thermoelectricity, Chept. 4, 92, Edit. P. H. Egli, Washington, USA, 1958.
68. S. van Houten, J. Phys. Chem. Sol. 23, 1045 (1962).
69. S. van Houten, A. J. Bosman, Informal Proceedings of the Buhl Internat. Confer. on Materials, 123, Pittsburg, 1963, edited by E. R. Schatz, Gordon and Breach, Science Publishers, New York — London, 1964.
70. J. G. Aiken, A. G. Jordan, J. Phys. Chem. Sol. 29, 2153 (1968).
71. D. P. Snowden, H. Saltsburg, Phys. Rev. Let. 14, No. B, 497 (1965).
72. W. D. Johnston, R. R. Heikes, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5904 (1958).
73. I. G. Austin, N. F. Mott, Adv. in Phys. 18, 41 (1969).
74. С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, Гостехиздат, 1951.
75. С. В. Тябликов, ЖЭТФ 22, 325 (1952).
76. Д. Сьюэлл, Сб. «Диэлектрическая спектроскопия», ИЛ, 1960, стр. 284.
77. H. Fröhlich, G. L. Sewell, Proc. Phys. Soc. 14, 643 (1959).
78. И. Ямашита, Т. Куросава, Сб. «Диэлектрическая спектроскопия», ИЛ, 1960, стр. 265.
79. Т. Holstein, Ann. of Phys. 8, 325, 343 (1959).
80. М. И. Клиггер, Изв. АН СССР, сер. физ. 25, 1342 (1961); ДАН 142, 1065 (1962); Phys. Stat. Sol. 2, 1062 (1962); ФТТ 4, 3075, 3086 (1962); ДАН 150, 286 (1963); 157, 556 (1964); Phys. Lett. 7, 102 (1963); 14, 89 (1965); Phys. Stat. Sol. 3, 805 (1963); 11, 499 (1965).
81. И. Г. Ланг, Ю. А. Фирсов, ЖЭТФ 43, 1843 (1962); ЖЭТФ 45, 378 (1963); ФТТ 5, 2799 (1963); Е. К. Кудинов, Ю. А. Фирсов, ЖЭТФ 47, 601 (1964); ФТТ 7, 546 (1965); ФТТ 8, 666 (1966).
82. L. Friedman, T. Holstein, Ann. of Phys. 21, 494 (1963).

83. L. Friedman, Phys. Rev. 131, 2445 (1963).
84. Ю. А. Фирсов, ФТТ 5, 2149 (1963).
85. T. Kurosawa, Progr. Theor. Phys. 29, 159 (1963).
86. J. Schnakenberg, Zt. f. Phys. 185, 123 (1965).
87. T. Holstein, L. Friedman, Phys. Rev. 165, 1019 (1968).
88. Ю. А. Фирсов, ФТТ 10, 3027 (1968).
89. R. W. Wright, J. P. Andrews, Proc. Phys. Soc. 62A, 446 (1949).
90. S. Fujime, M. Murakami, E. Hirahara, J. Phys. Soc. Japan 16, 183 (1961).
91. M. Nachman, L. N. Cojocaru, L. V. Ribco, Phys. Stat. Sol. 8, 773 (1965).
92. Я. М. Ксендзов, М. Н. Драбкин, ФТТ 7, 1884 (1965).
93. В. В. Макаров, Я. М. Ксендзов, В. И. Круглов, ФТТ 9, 663 (1967).
94. Я. М. Ксендзов, Б. К. Авдеев, В. В. Макаров, ФТТ 9, 1058 (1967).
95. J. G. Austin, A. J. Springthorpe, B. A. Smith, C. E. Turner, Proc. Phys. Soc. 90, 157 (1967).
96. M. Roilos, P. Nagels, Sol. State Commun. 2, 285 (1964).
97. M. Nachman, F. G. Popescu, J. Rutter, Phys. Stat. Sol. 10, 519 (1965).
98. A. J. Bosman, H. J. Van-Daal, G. F. Knuvers, Phys. Lett. 19, 372 (1965).
99. J. G. Austin, A. J. Springthorpe, B. A. Smith, Phys. Lett. 21, 20 (1966).
100. M. Pollak, T. H. Geballe, Phys. Rev. 122, 1742 (1961).
101. J. G. Austin, B. D. Clay, C. E. Turner, A. J. Springthorpe, Sol. State Commun. 6, 53 (1968).
102. J. G. Austin, B. D. Clay, C. E. Turner, Proc. Phys. Soc., Ser. 2, 1, 1418 (1968).
103. В. П. Жузе, А. И. Шелых, ФТТ 8, 629 (1966).
104. А. И. Шелых, К. С. Артемов, В. Е. Швайко-Швайковский, ФТТ 8, 883 (1966).
105. A. J. Bosman, C. Grevesseur, J. Phys. Chem. Sol. 30, 1151 (1969).
106. А. И. Шелых, Электрические свойства окислов CoO , NiO и твердых растворов $\text{CoO} - \text{NiO}$. Кандидатская диссертация, ИПАН, Л., 1970.
107. а) А. Е. Черкашин, Ф. И. Вилесов, Н. П. Кейер Н. Н. Булгаков, ФТТ 11, 629 (1969);
б) А. Е. Черкашин, Ф. И. Вилесов, Г. Л. Семян, ФТТ 11, 636 (1969);
в) А. Е. Черкашин, ФТТ 11, 751 (1969).
108. P. Nagels, M. Denayer, Sol. State Commun. 5, 193 (1967).
109. M. Ali, M. Fridman, M. Denayer, P. Nagels Phys. Stat. Sol. 28, 1 (1968).
110. C. Grevesseur, H. J. de Wit, J. Phys. Chem. Sol. 31, 738 (1970).

111. A. Z. Hed, D. S. Tannhauser, J. Chem. Phys. **47**, 2090 (1967).
112. J. M. Lavine, Phys. Rev. **114**, 432 (1959).
113. А. А. Самохвалов, И. Г. Факидов, Сб. «Ферриты», АН СССР, Минск, 1960, стр. 272.
114. А. А. Самохвалов, Н. М. Тутиков, Г. П. Скорняков, ФТТ **10**, 2760 (1968).
115. P. Gerthsen, K. H. Härdtl, Zt. f. Naturforsch. **17a**, 514 (1962).
116. J. G. Austin, A. E. Own, Bull. Inst. of Phys. and Phys. Soc. **298** (1966).
117. В. Н. Богомоллов, Е. К. Кудинов, Ю. А. Фирсов, ФТТ **9**, 3175 (1967).
118. В. Н. Богомоллов, ФТТ **5**, 2011 (1963); В. Н. Богомоллов, В. П. Жузе, ФТТ **5**, 3285 (1963); Г. Л. Бир, В. Н. Богомоллов, Е. В. Кривицкий, Т. Е. Сулятицкая, ФТТ **7**, 2978 (1965).
119. В. Н. Богомоллов, В. П. Жузе, ФТТ **8**, 2390 (1966); В. Н. Богомоллов, Л. С. Сочава, ФТТ **9**, 3355 (1967).
120. В. Н. Богомоллов, Е. К. Кудинов, Д. Н. Мирлин, Ю. А. Фирсов, ФТТ **9**, 2077 (1967); В. Н. Богомоллов, Д. Н. Мирлин, Phys. Stat. Sol. **27**, 443 (1968); В. Н. Богомоллов, Д. Н. Мирлин, И. И. Решина, Proc. IX Internat. Confer. Phys. Semiconduct. **1**, 157, М. (1968).
121. Д. Н. Мирлин, И. И. Решина, Л. С. Сочава, ФТТ **11**, 471 (1969); Е. К. Кудинов, Д. Н. Мирлин, Ю. А. Фирсов, ФТТ **11**, 2789 (1969).
122. В. Н. Богомоллов, И. А. Смирнов, Е. В. Шадринчев, ФТТ **11**, 3214 (1969).
123. М. И. Клиггер, Phys. Stat. Sol. **27**, 479 (1968).
124. А. А. Самохвалов, Л. Г. Рустамов, ФТТ **7**, 1198 (1965).
125. К. П. Белов, Е. П. Свирина, УФН **96**, 1, 21 (1968).
126. W. Meyer, Zt. f. techn. Phys. **3**, 126 (1933).
127. H. Sachse, Siemens Zt. **19**, 214 (1939).
128. W. Meyer, H. Berg, Techn. Wiss. Abh. Osr. Konz. **4**, 30 (1936).
129. W. Meyer, Allg. Techn. Mitt. **88**, 137 (1938).
130. E. Weise, ETZ **41**, 1085 (1938).
131. W. Meyer, E. Weise, Halbleiter — Werkstoffe und Widerstände, T. 1., Leipzig, 1949.
132. W. Schwicker, Phys. Verhandlung. **8**, 214 (1952).
133. E. K. Weise, I. A. Lesk, J. Chem. Phys. **21**, 801 (1953).
134. H. Scholz, Techn. Wiss. Abh. Osr. Ges. **8**, 55 (1963).
135. P. N. Roseby, Патент США № 11899 (1937).
136. C. J. Christensen, Патент США № 2.329.511 (1944).
137. E. F. Dearborn, N. Y. Yonkers, G. L. Pearson, N. I. Towaso, Патент США № 2.282.944 (1942).
138. R. O. Grisdal, Патент США № 11899 (1937).
139. E. F. Dearborn, Патент США № 2.274.592 (1942).

140. H. Christensen, Патент США № 2.636.012 (1953).
141. C. J. Christensen, N. I. Flushing, Патент США № 2.298.679 (1941).
142. N. Thien-Chi, J. Suchet, *Onde Electr.* 31, 473 (1951).
143. К. Йокити, Современные термисторы, *Electron. Mater. and Parts* 1, 21 (1962); реферат: *Электроника и ее примен.*, сводн. том, 6Б170, 1963.
144. F. W. Howes, *J. British, Inst. Radio Eng.* 13, 228 (1953).
145. K. Mikke, *Przegl. elektrotechn.* 31, 711 (1965).
146. Б. Т. Коломиец, И. Т. Шефтель, Авторское свидетельство № 85478 (приоритет 2.09.48), 1950.
147. И. Т. Шефтель, Е. В. Курлина, Г. Н. Текстер-Проскурякова, Авторское свидетельство № 122192 (приоритет 20.12.58), 1960.
148. Е. Я. Роде, Кислородные соединения марганца, АН СССР, 1952.
149. ASTM, X-ray powder data file (6-0540) и (10-69).
150. E. M. Otto, *J. Electrochem. Soc.* 112, 367 (1965).
151. A. Schmier, G. Sterz, *Zt. Anorg. Allgem. Chem.* 346, 181 (1966).
152. N. G. Schmahl, B. Stemmler, *J. Electrochem. Soc.* 112, 365 (1965).
153. E. M. Otto, *J. Electrochem. Soc.* 112, 367 (1965).
154. А. И. Борисенко, Труды ЛТИ им. Ленсовета 22, 13 (1952).
155. В. Ф. Балакирев, Г. И. Чуфаров, ДАН 138, 112 (1961).
156. B. G. Roiter, A. E. Paladino, *J. Amer. Ceram. Soc.* 45, 128 (1962).
157. E. Aukrust, A. Muan, *Trans. AIME* 230 (3), 378 (1964).
158. H. M. O'Bryan, G. Parravano, *Proc. Sth. Int. Symp. Reactivity. Sol.* 256 (1965).
159. Д. П. Богацкий, ЖОХ 21, 3 (1951).
160. Е. В. Курлина, В. Г. Прохвятилов, И. Т. Шефтель, ДАН 86, 305 (1952).
161. M. Rosenberg, P. Nicolau, R. Manaila, P. Pausescu, *Studii Si cercet. fiz. Acad. RPR* 13, 651 (1962).
162. М. В. Логинова, Е. В. Курлина, В. Г. Прохвятилов, А. В. Полянский, *Электронная техника*, сер. 8, 2 (11), 41 (1968).
163. A. P. B. Sinha, N. R. Sanjana, A. B. Biswas, *Acta Cryst.* 10, 439 (1957).
164. P. F. Bongers, Thesis. Univers. Leiden, 1957; из монографии J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, New York, London, 1963.
165. B. Mason, *Amer. Miner.* 32, 426 (1947).
166. P. Cossee, Thesis, Leiden, 1956, из [15].
167. S. Holgersson, A. Karlsson, *Zt. anorg. Chem.* 183, 384 (1929).
168. J. Robin, C. Benerd, *Compt. Rendus* 232, 1830 (1951); 234, 734, 956 (1952).

169. Ф. К. Лотгеринг, УФН 66, 2, 247 (1958).
170. A. Miller, J. Phys. Chem. Sol. 29, 633 (1968).
171. А. И. Заславский, З. В. Караченцева, А. И. Жарикова, Кристаллография 7, 835 (1962).
172. C. Delorme, Bull. Soc. franc. Miner. Crist. 81, 79 (1958).
173. М. В. Логикова, В. А. Стогова, И. Т. Шефтель, Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы 7, 125 (1971).
174. И. Т. Шефтель, А. И. Заславский, Е. В. Курлина, Г. Н. Текстер-Проскурякова, ФТТ 1, 227 (1959).
175. В. Г. Прохвятилов, Е. И. Гиндин, Кристаллография 10, 248 (1965).
176. D. G. Wickham, W. J. Croft, J. Phys. Chem. Sol. 7, 351 (1958).
177. И. Т. Шефтель, А. И. Заславский, Е. В. Курлина, Г. Н. Текстер-Проскурякова, ФТТ 3, 2712 (1961).
178. P. K. Baltzer, J. G. White, J. Appl. Phys. 29, 445 (1958).
179. I. Aoki, J. Phys. Soc. Japan 20, 871 (1965).
180. A. P. B. Sinha, N. R. Sanjana, A. B. Biswas, J. Phys. Chem. 62, 191 (1958).
181. А. И. Заславский, В. Г. Прохвятилов, Вопросы радиоэлектроники, сер. III, 3, 33 (1961).
182. А. И. Заславский, В. П. Плахтий, ФТТ 11, 820 (1969).
183. Ю. Д. Кондрашев, Кристаллография 3, 696 (1958).
184. Mc. Andrew, Amer. Mineralogist. 41, 276 (1956).
185. I. Aoki, J. Appl. Phys. Japan 21, 312 (1952).
186. I. Aoki, J. Coll. Arts. Sci. Chiba Univ. 1, 133 (1953); 1, 150 (1954).
187. I. Aoki, J. Phys. Soc. Japan 17, 53 (1962).
188. E. Aukrust, A. Muan, J. Amer. Ceram. Soc. 46, 511 (1963).
189. T. J. Swoboda, R. C. Toole, J. D. Vaughan, J. Phys. Chem. Sol. 5, 293 (1958).
190. В. Г. Прохвятилов, Е. И. Гиндин, Вопросы радиоэлектроники, III, 1, 106 (1965).
191. B. Boucher, R. Buhl, R. di Bella, M. Perrin, J. Phys. 31, 113 (1970).
192. L. Azaroff, Zt. f. Krist. 112, 33 (1959).
193. M. Kamiyama, Z. Naga, J. Appl. Phys. Japan 21, 400 (1952).
194. Н. П. Потапов, Труды Одесского гидрометеорологического ин-та 8, 37 и 45 (1956).
195. В. Н. Новиков, Электронная техника, сер. 8, 1, 38 (1966).
196. D. G. Wickham, J. Inorg. Nucle. Chem. 26, 1369 (1964).
197. J. S. Kasper, J. S. Prener, Acta Cryst. 7, 246 (1954).
198. W. C. Hahn, A. Muan, Amer. Sci. J. 258, 66 (1960).
199. B. Boucher, R. Buhl, M. Perrin, Acta Cryst., B25, 11, 2326 (1969).
200. J. Robin, Ann. Chimie 10, 389 (1955).

201. Б. Т. Коломиец, И. Т. Шефтель, Е. В. Курлина, Г. Н. Текстер-Проскурякова, ФТТ, сб. статей 2, 50, АН СССР (1959).
202. T. Sakata, K. Sakata, K. Kigosi, J. Phys. Soc. Japan 10, 179 (1955).
203. T. Sakata, K. Sakata, J. Phys. Soc. Japan, 13, 675 (1958).
204. M. W. Shaffer, Proc. Intern. Confer. Magnetism, 568, Nottingham, England (1964).
205. C. A. Hogarth, Proc. Phys. Soc., London, B-64, 691 (1951).
206. V. Billiet, A. Vandendriessche, Naturw. Ghent. Belgium 21, 311 (1940).
207. F. Bertaut, C. Delorme, C. r. hebdom. Seanc. Acad. Sci., Paris 288, 1829 (1954).
208. C. Delorme, Bull. Soc. franc. Miner. Crist. 81, 19 (1958).
209. F. C. M. Driessens, G. D. Rieck, H. N. Coenen, J. Inorg. nucl. Chem. 30, 747 (1968).
210. C. Landolt, A. Muan, J. Inorg. nucl. Chem. 31, 1319 (1969).
211. R. Rigamonti, Atti Acad. nazion. Lincei, classe sci. fis., mat. e nat. 2, 446 (1947).
212. И. Т. Шефтель, Е. В. Курлина, Г. Н. Текстер-Проскурякова, ФТТ 3, 2726 (1961).
213. K. Abe, T. Tanaka, S. Miura, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 24, 66 (1951).
214. И. Т. Шефтель, Физические основы технологии медно-марганцевых термочувствительных сопротивлений, Кандидатская диссертация, Л., 1951.
215. М. В. Рождественская, В. А. Мокиевский, В. А. Стогова, Кристаллография 6, 903 (1966).
216. М. Я. Кушнерев, В. Р. Линде, С. З. Рогинский, ФТТ 3, 384 (1961).
217. И. Яночкова, И. Данчев, П. Петров, Д. Стефанов, С. Иванов, Д. Джоглев, Л. Бижева, Изв. Физического ин-та АНБ 13, 193 (1965).
218. Д. Стефанов, И. Данчев, И. Яночкова, П. Петров, С. Иванов, Д. Джоглев, Л. Бижева, Изв. Физического ин-та АНБ 13, 185 (1965).
219. К. Колмазник, Silikaty 10, 48 (1966).
220. M. Rosenberg, P. Nicolaou, R. Pausescu, J. Phys. Chem. Sol. 24, 1419 (1963).
221. Д. Фольгер, Сб. «Полупроводниковые материалы», ИЛ, 1954, стр. 215.
222. П. Майлс, У. Вестфаль, А. Хиппель, Сб. «Диэлектрическая спектроскопия», ИЛ, 1960, стр. 21.
223. В. Н. Новиков. Вопросы радиоэлектроники, сер. 3, 9, 57 (1964).
224. Я. М. Ксендзов, В. А. Стогова, Сб. «Ферриты», АН БССР, Минск, 1960, стр. 286.
225. В. И. Оделевский, ЖТФ 21, 667 (1951).
226. И. Т. Шефтель, Я. В. Павлоцкий, ФТТ 7, 3445 (1965).

227. И. Т. Шефтель, Я. В. Павлоцкий, Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы 2, 918 (1966).
228. Дж. Блекмор, Статистика электронов в полупроводниках, «Мир», 1964, стр. 89, 326.
229. M. O'Keeffe, J. Phys. Chem. Sol. 21, 172 (1961).
230. H. A. Jahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc. (London) A161, 220 (1937).
231. Э. Е. Вайнштейн, Р. М. Овруцкая, Б. И. Котляр, В. Р. Линде, ФТТ 5, 2935 (1963).
232. Э. Е. Вайнштейн, Р. М. Овруцкая, Б. И. Котляр, ФТТ 7, 2120 (1965).
233. Р. М. Овруцкая, Рентгеноспектральное исследование состояния валентных электронов атомов некоторых переходных материалов в простых и сложных окислах, Кандидатская диссертация, Одесский пед. ин-т им. К. Д. Ушинского, Одесса, 1967.
234. Д. Гуденаф, Магнетизм и химическая связь, «Металлургия», 1968, стр. 174.
235. P. K. Baltzer, E. Lopatin, Proc. Intern. Confer. on Magnetism, 564, Nottingham, England, 1964.
236. G. Blasse, Solid State Commun. 3, 67 (1965); J. Phys. Chem. Sol. 27, 383 (1966).
237. В. Н. Новиков, Электронная техника, сер. 8, 4 (17), 101 (1969).
238. S. Greenwald, S. J. Pickart, F. H. Grannis, J. Chem. Phys. 22, 1597 (1954).
239. И. Т. Шефтель, В. А. Стогова, Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы, 5, 2189 (1969).
240. Лекции на Международном симпозиуме (Москва, 1968), «Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках», «Мир», 1969.
241. С. З. Рогинский, Сб. «Проблемы кинетики и катализа». VIII, Электронные явления в катализе и адсорбции», АН СССР, 1955, стр. 5, 110.
242. Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, Физматгиз, 1960.
243. В. Ф. Киселев, Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках, Физматгиз, 1970.
244. К. Хауффе, Реакции в твердых телах и на их поверхности, I, ИЛ, 1961.
245. D. Bevan, I. Schelton, J. Anderson, J. Chem. Soc. 11, 1729 (1948).
246. В. Р. Линде, ДАН 127, 1249 (1959).
247. В. Р. Линде, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ДАН 136, 860 (1961).
248. P. W. Hauman, R. W. Dam, H. A. Klassens, Немецкий патент № 923350 (1955).
249. H. A. Sauer, S. S. Flaschen, Proc. Electr. Comp. Symp. 7th. Washington, D. C., 41, May (1956).
250. Б. М. Вул, И. М. Гольдман, ДАН 46, 154 (1945).
251. H. D. Megaw, Ferroelectricity in Crystals, Methuen Co. Ltd., London, 1957.

252. Г. А. Смоленский, В. А. Исупов, Полупроводники в науке и технике. II, АН СССР, 1958, стр. 425.
253. В. Кенциг, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, ИЛ, 1960.
254. Ф. Иона, Д. Ширане, Сегнетоэлектрические кристаллы, «Мир», 1965.
255. Г. А. Смоленский, Н. Н. Крайник, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, «Наука», 1968; Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов, Н. Н. Крайник, Р. Е. Пасынков, М. С. Шур, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, «Наука», 1971.
256. В. М. Гуревич, Электропроводность сегнетоэлектриков, Комитет стандартов, мер и измерит. приборов при СМ СССР, 1969.
257. G. Busch, U. Flury, W. Merz, *Helv. Phys. Acta* **21**, 212 (1948).
258. A. Branwood, R. H. Tredgold, *Proc. Phys. Soc.* **76**, 487, 98 (1960).
259. K. Pigon, *Roszn. Chem.* **28**, 4 (1954).
260. S. Nomura, S. Sawada, *J. Phys. Soc. Japan* **5**, 227 (1950).
261. Е. В. Сняжков, Б. К. Черный, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **24**, 10 (1960).
262. E. J. W. Verwey, *Bull. Soc. Chim. France Memoires and Mises au Point*, **D**, 122 (1949).
263. D. R. Turner, H. A. Sauer, *J. Electrochem. Soc.* **107**, 250 (1960).
264. H. A. Sauer, S. S. Flaschen, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **43**, 304 (1960).
265. G. G. Harman, *Phys. Rev.* **106**, 1358 (1957).
266. O. Saburi, *J. Phys. Soc. Japan* **14**, 1159 (1959).
267. А. Ф. Яценко, Л. М. Рабкин, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **24**, 1314 (1960).
268. H. A. Sauer, J. R. Fisher, *J. Amer. Ceram. Soc.* **43**, 297 (1960).
269. V. J. Tenney, R. L. Cook, *J. Amer. Ceram. Soc.* **44**, 187 (1961).
270. D. Eherspächer, *Naturwissenschaften* **7**, 155 (1962).
271. T. Takeda, A. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan* **19**, 1742 (1964).
272. G. H. Jonker, *Sol. State Electron.* **7**, 895 (1964).
273. Б. А. Ротенберг, Ю. Л. Данилюк, Е. И. Гиндин, В. Г. Прохвятилов, *ФТТ* **7**, 3048 (1965).
274. I. Ueda, S. Ikegami, *J. Phys. Soc. Japan* **20**, 546 (1965).
275. J. B. Mac Chesney, J. F. Potter, *J. Amer. Ceram. Soc.* **48**, 81 (1965).
276. Л. М. Рабкин, Спектроскопическое исследование титанатов бария, стронция и кальция, активированных редкоземельными элементами. Кандидатская диссертация, Ростовск. гос. ун-т, Ростов-на-Дону, 1966.
277. T. Takeda, A. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 6 (1966).

278. T. Ashida, H. Toyoda, J. Appl. Phys. Japan 5, 269 (1966).
279. Ю. Л. Данилюк, Магнитное исследование валентных состояний ионов титана и некоторых примесных ионов в титанате бария, Кандидатская диссертация, ЛЭТИ, Л., 1967.
280. Б. А. Ротенберг, Ю. Л. Данилюк, Изв. АН СССР, физ. сер., 31, 1824 (1967).
281. Ю. И. Гольцов, А. С. Богатин, О. И. Прокопало, Изв. АН СССР сер. физ. 31, 1821 (1967).
282. И. Т. Шефтель, Г. Н. Текстер-Проскурякова, Б. Б. Лейкина, В. А. Стогова, Электронная техника, серия 14 — материалы 4 (20), 50 (1969).
283. W. D. Johnston, D. Sestrich, J. Inorg. Nucl. Chem. 20, 32 (1961).
284. J. Kainz, Ber. Deutsch. Keram. Ges. 35, 69 (1958).
285. А. И. Заславский, Б. Б. Лейкина, Т. Т. Дедегкаев, Электронная техника, серия 14 — материалы, 4, (20), 83 (1969).
286. W. Heywang, Sol. State Electron. 3, 51 (1961).
287. Г. Н. Текстер-Проскурякова, И. Т. Шефтель, ФТТ 5, 3463 (1963).
288. S. Ikegami, I. Ueda, J. Phys. Soc. Japan 19, 159 (1964).
289. T. Takeda, A. Watanabe, J. Phys. Soc. Japan 21, 256 (1965).
290. Z. Šroubek, K. Ždanský, Czech. J. Phys. B13, 309 (1963).
291. J. Žitková, K. Ždanský, Z. Šroubek, Czech. J. Phys. B17, 636 (1967).
292. P. Souřova, Czech. J. Phys. B18, 1038 (1968).
293. Г. В. Бойс, Н. А. Михайлова, ФТТ 10, 630 (1968).
294. Г. В. Бойс, Н. А. Михайлова, ФТТ 11, 2416 (1969).
295. Г. А. Смоленский, В. А. Исупов, ДАН 46, 53 (1954).
296. Т. Н. Вербицкая, Г. С. Жданов, Ю. Н. Веневцев, С. П. Соловьев, Кристаллография 3, 186 (1958).
297. Ю. Н. Веневцев, Т. Н. Вербицкая, Г. С. Жданов, С. П. Соловьев, ФТТ, сборник, т. 1, 199 (1959).
298. O. Saburi, J. Amer. Ceram. Soc. 44, 54 (1961).
299. И. Т. Шефтель, Г. Н. Текстер-Проскурякова, Б. Б. Лейкина, В. А. Стогова, Изв. АН СССР сер. физ., 35, 1969 (1971).
300. C. N. Berglund, W. S. Baer, Phys. Rev. 157, 358 (1967).
301. C. N. Berglund, H. J. Braun, Phys. Rev. 164, 790 (1967).
302. P. Gerthsen, R. Groth, K. H. Härdtl, Phys. Stat. Sol. 11, 33 (1965).
303. H. G. Reik, D. Heese, Phys. Stat. Sol. 24, 281 (1967).
304. Э. В. Бурсиан, Я. Г. Гиршберг, Э. Н. Старов, Изв. АН СССР, сер. физ. 35, 1961 (1971).
305. B. L. Mattes, J. Appl. Phys. 34, 682 (1963).
306. H. Ikushima, S. Hayakawa, J. Appl. Phys. Japan 6, 454 (1967).

307. A. H. Kahn, A. J. Leyendecker, Phys. Rev. 135, A1351 (1964).
308. H. P. R. Frederikse, W. R. Thurber, W. R. Hosler, Phys. Rev. 134, 2A, 442 (1964).
309. O. N. Tufte, P. W. Chapman, Phys. Rev. 155, 786 (1967).
310. H. G. Reik, Zt. f. Phys. 203, 346 (1967).
311. М. В. Рождественская, И. Т. Шефтель, В. А. Стогова, М. С. Козырева, Е. К. Краюхина, ФТТ 12, 873 (1970).
312. O. Saburi, Experim. researches in semiconduct. BaTiO₃, report of Murata Mfg. Co. (1961).
313. С. В. Богданов, В. А. Рассушин, Изв. АН СССР, сер. физ., 10, 1247 (1960).
314. K. Kawabe, I. Inuishi, J. Appl. Phys. Japan 2, 590 (1963).
315. F. Brown, C. Taylor, J. Appl. Phys. 35, 2554 (1964).
316. Б. Н. Мационашвили, ФТТ 8, 3232, 3439 (1960).
317. W. T. Peria, W. R. Bratschum, R. D. Fenity, J. Amer. Ceram. Soc. 44, 249 (1961).
318. W. Heywang, Zt. f. angew. Phys. 16, 1 (1963).
319. W. Heywang, J. Amer. Ceram. Soc. 47, 484 (1964).
320. G. Goodman, J. Amer. Ceram. Soc. 46, 48 (1963).
321. F. M. Ryan, E. C. Subbarao, Appl. Phys. Lett. 1, 69 (1962).
322. G. H. Jonker, Phil. Techn. Rev. 24, 398 (1962/63).
323. G. H. Jonker, Mat. Res. Bull. 2, 401 (1967).
324. T. Y. Tien, W. G. Carlson, J. Amer. Ceram. Soc. 46, 297 (1963).
325. H. Brauer, Zt. f. angew. Phys. 23, 373 (1967).
326. P. Gerthsen, K. H. Hardtl, Zt. f. Naturforsch. 18a, 423 (1963).
327. H. Rehm e, Phys. Stat. Sol. 18, K101 (1960); 26, K1 (1968).
328. Т. Н. Егорова, Е. В. Курлина, Электронная техника, сер. 8, 3, 36 (1966).
329. И. Т. Шефтель, А. И. Заславский, Б. Б. Лейкина, Г. Н. Текстер-Проскурякова, Изв. АН СССР, сер. физ. 31, 1828 (1967).
330. И. Т. Шефтель, А. И. Заславский, Б. Б. Лейкина, Г. Н. Текстер-Проскурякова, Электронная техника, сер. 8, 4, 53 (1967).
331. H. Sasaki, Y. Matsuo, J. Amer. Ceram. Soc. 48, 434 (1965).
332. T. Ashida, H. Toyoda, J. Appl. Phys. Japan 5, 269 (1966).
333. И. Т. Шефтель, Г. Н. Текстер-Проскурякова, Б. Б. Лейкина, В. А. Стогова, А. К. Александрова, Физика и химия твердого тела, Сб. Трудов физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова 2, 81 (1972).
334. W. Heywang, H. Brauer, Sol. State Electron. 8, 129 (1965).

335. G. W. Wilson, S. Schomberg, J. Appl. Phys. 34, 3055 (1963).
336. G. T. Mallick, P. R. Fm tage, J. Appl. Phys. 39, 3088 (1968).
337. Y. Matsuo, M. Fujimura, H. Sasaki, Y. Kasahara, T. Iguchi, K. Nagase, S. Hayakawa, Nat. Techn. Report 13, 95 (1967).
338. Y. Kasahara, T. Iguchi, K. Nagase, M. Fujimura, I. Matsuo, H. Sasaki, S. Hayakawa, Nat. Techn. Report 13, 448 (1967).
339. Р. Г. Лепилина, Ю. П. Балло, Е. В. Курлина, Л. С. Шумейко, ЖПХ 40, 2462 (1967).
340. Р. Г. Лепилина, Ю. П. Балло, Л. С. Шумейко, ЖПХ 40, 2466 (1967).
341. И. М. Юрист, Электронная техника, сер. 8, 1, 100 (1966).
342. К. И. Смирнова, Е. В. Курлина, М. В. Логинова, Электронная техника, сер. 8, 2(11), 57 (1968).
343. O. Saburi, E. Wakino, IEEE Transact. on Component Parts CP-10, 2, 53 (1963).
344. И. Т. Шефтель, Г. Н. Текстер - Проскуракова, Авторское свидетельство № 281650 (приоритет б. 12.65), 1970.
345. Д. А. Беккер, С. Б. Грин, Г. А. Пирсон, УФН 45, 2, 229 (1951).
346. И. Т. Шефтель, Термосопротивления, ЛДНТП, Л., изд. 1956, 1957.
347. И. Т. Шефтель, Термосопротивления, в сб. «Полупроводники в науке и технике», т. 1, АН СССР, 1957, стр. 249.
348. И. Т. Шефтель, Термосопротивления и области их применения, Труды конференц. по применению полупроводн. в приборостроении, Машгиз, М., 1958, стр. 17.
349. И. Т. Шефтель, Термосопротивления (характеристики, конструкции и области применения), Физматгиз, 1958.
350. Г. К. Нечаев, Термосопротивления в температурном контроле, Гостехиздат УССР, Киев, 1959.
351. Н. П. Удалов, Полупроводниковые термоуправляемые сопротивления, Оборонгиз, М., 1959.
352. И. Ф. Волошин, А. С. Касперович, А. Г. Шапков, Полупроводниковые термосопротивления, АН БССР, Минск, 1959.
353. И. Т. Шефтель, Termistory, MON, Warszawa, ПНР, 1959.
354. Г. К. Нечаев, Н. П. Удалов, Реле и датчики с полупроводниковыми термосопротивлениями, Госэнергоиздат, 1961.
355. И. Ф. Дербов, Полупроводниковые термо- и фотосопротивления, ЦБТИ Тамбовского СНХ, Тамбов, 1961.
356. B. Schmidt, E. Kuzma, Termistory, PWT, Warszawa, 1961.
357. Г. К. Нечаев, Полупроводниковые термосопротивления в автоматике, Гостехиздат УССР, Киев, 1962.
358. И. Ф. Волошин, Электрические цепи постоянного тока с термисторами, АН БССР, Минск, 1962.

359. А. Г. Ш а ш к о в, А. С. К а с п е р о в и ч, Динамические свойства цепей с термисторами, Госэнергоиздат, 1962.
360. Г. Н. Д у л ь н е в, Теплообмен в радиоэлектронных устройствах, гл. IV, Госэнергоиздат, 1963.
361. Г. Б. Б о г д а н о в, А. А. Б о к р и н с к а я, Ферритовые термисторы, Гостехиздат УССР, Киев, 1964.
362. Е. К u z m a, Termistory, Parametry i charakterystyki, PWN, Warszawa, 1964.
363. Н. П. У д а л о в, Полупроводниковые датчики, «Энергия», 1965.
364. А. Г. Ш а ш к о в, Терморезисторы и их применение, «Энергия», 1967.
365. И. Ф. В о л о ш и н, В. А. П а л а г и н, Переходные процессы в цепях с термисторами, «Наука и техника», Минск, 1967.
366. К. И. М а р т ю ш о в, Ю. В. З а й ц е в, Нелинейные полупроводниковые резисторы, гл. 1, «Энергия», 1968.
367. Е. А. К а л я з и н, Терморезисторы в судовой аппаратуре температурного контроля, «Судостроение», Л., 1969.
368. Г. Н. Д у л ь н е в, Теория тепловых режимов полупроводниковых термосопротивлений, в сб. «Теплоэнергетические приборы и терморегуляторы», вып. 2, 112, Машгиз, 1954.
369. Г. Н. Д у л ь н е в, Сравнение различных конструкций полупроводниковых термосопротивлений, в сб. «Исследования в области тепловых измерений», вып. 12, 173, Машгиз, 1954.
370. Г. Н. Д у л ь н е в, Конструирование полупроводниковых термосопротивлений по заданным характеристикам и параметрам и оценка их работы в различных условиях эксплуатации, в сб. «Исследования в области тепловых измерений», вып. 12, 189, Машгиз, 1954.
371. В. К. С е р и к о в, Изв. АН БССР, сер. физ.-техн. наук, 2, 125 (1969).
372. Г. К. Н е ч а е в, Электричество 3, 53 (1951).
373. И. Т. Ш е ф т е л ь, Г. Н. Т е к с т е р - П р о с к у р я к о в а, Б. Б. Л е й к и н а, Приборы и системы управления 10, 43 (1968).
374. И. Т. Ш е ф т е л ь, Н. И. С к о п и н а, О. Н. Ф и л и п п о в а, Э. С. Ч е б о т а р е в а, Вестник электропромышленности 8, 71 (1963).
375. Г. М. К о н д р а т ь е в, Регулярный тепловой режим, Гостехиздат, 1954.
376. Б. С. С о т с к о в, Автоматика и телемеханика 9, 39 (1948).
377. А. А. Б о к р и н с к а я, Исследование термисторов как нелинейных инерционных элементов электрических цепей, Кандидатская диссертация, Киевский политехнический ин-т, 1956.
378. E. A n d r i c h, Electron. Appl. 26, 123 (1967).
379. И. Ф. В о л о ш и н, В. К. С е р и к о в, Энергетика 12, 101 (1968).
380. В. В. Ш и р ш о в а, Инж.-физич. журнал 14, 1025 (1968).
381. В. В. Ш и р ш о в а, В. К. С е р и к о в, Инж.-физич. журнал 15, 529 (1968).
382. Б. Т. К о л о м и е ц, И. Т. Ш е ф т е л ь, ЖТФ 17, 1105 (1948).

383. М. А. Каганов, Автоматика и телемеханика 13, 85 (1952).
384. М. А. Каганов, Методы определения метеорологических элементов с помощью полупроводниковых термосопротивлений, Кандидатская диссертация, 220, Л., 1955.
385. Г. К. Нечаев, ДАН 46, 73 (1954).
386. Г. К. Нечаев, Труды Ин-та электротехники, АН УССР 12, 87, Киев (1955).
387. Г. К. Нечаев, Электричество 4, 65 (1956).
388. Е. П. Гершт, Измерительная техника 2, 45 (1957).
389. Б. Я. Горюштин, Я. В. Павловский, Электронная техника, сер. 8, 2(15), 99 (1969).
390. Б. Я. Горюштин, Электронная техника, сер. 8, 2(15), 103 (1969).
391. И. Д. Конозенко, ЖТФ 20, (1950).
392. Д. Н. Мирлин, Полупроводниковые болометры, серия «Полупроводники и их техническое применение», вып. 14, ЛДНТП, Л., 1956.
393. А. Л. Буркин, И. Т. Шефтель, ФТТ 2, 288 (1960).
394. И. Т. Шефтель, Автоматика и телемеханика 14, 215 (1953).
395. E. Wakin, Japan Electr. Eng. 12 (1967).
396. В. И. Стречень, И. Т. Шефтель, Электронная техника, сер. 8, 1(14), 103 (1969).
397. И. П. Степаненко, Основы теории транзисторов и транзисторных схем, «Энергия», 1967.
398. H. Wagner, E. Fennel, Siemens Zeitschr. 5, 369 (1964).
399. Г. Н. Робертс, Защита электродвигателей термисторами (по материалам американской фирмы Вестингауз), Электротехническая промышленность 7, 60 (1963).
400. Г. К. Нечаев, М. М. Пиневич, Электричество 9, 48 (1953).
401. Г. И. Павлова, И. Т. Шефтель, Автоматика и телемеханика 17, 549 (1956).
402. Г. К. Нечаев, Автоматика и телемеханика 16, 273 (1955).
403. Ин-т электротехники АН УССР, Устройство температурной сигнализации УТС-1 (информационный материал), АН УССР, Киев, 1956.
404. Д. В. Дорофеев, Труды Ин-та энергетики АН БССР 1, 62, Минск (1954).
405. Б. С. Сотсков, Сб. «Полупроводниковые термосопротивления», Госэнергоиздат, 1959, стр. 113.
406. Л. В. Венгеровский, А. Х. Вайнштейн, Системы термостатирования в радиоэлектронике, «Энергия», 1969.
407. Б. И. Петряков, Вопросы радиоэлектроники, сер. «Тепловые режимы, термостатирование и охлаждение радиоэлектронной аппаратуры», 1, 99 (1969).
408. E. Andrich, Phil. Techn. Rev. 30, 6/7, 170 (1969).
409. А. Д. Шинков, В. И. Стречень, И. Т. Шефтель, Приборы и системы управления 10, 25 (1970).
410. И. Т. Шефтель, Г. Н. Текстер-Проскурякова, С. В. Маркелова, Б. Б. Лейкина, Приборы и системы управления 3, 56 (1971).

411. В. Н. Новиков, Б. А. Таллерчик, ПТЭ 5, 190 (1969).
412. G. W. Müller, AEG Mitt. 8, 267 (1934).
413. В. В. Пупко, Электровозостроение 1, 101, Сб. Трудов Новочеркасского НИИ электровозостроения, Новочеркасск (1961).
414. В. В. Пупко, В. И. Леонов, К. Г. Шереметьев, Электровозостроение 3, 156, Сб. Трудов Новочеркасского НИИ электровозостроения, Новочеркасск (1963).
415. В. В. Пупко и др., Сб. Трудов РИИЖТ 38, Полупроводники в сильноточной технике, Ростов-на-Дону (1963).
416. В. В. Пупко, А. С. Бочев, «Полупроводниковые термосопротивления большой мощности», сер. «Передовой научно-технический и производственный опыт», ГосИНТИ, М., 1964.
417. В. В. Пупко, В. В. Попивненко, Автоматизация управления электродвигателями с помощью мощных терморезисторов, сер. «Передовой научно-технический и производственный опыт», ГосИНТИ, М., 1968.
418. В. В. Пупко, В. В. Попивненко, Изв. вузов, сер. Электромеханика, 9, 977 (1969).
419. G. Budzynski, Przegl. electron. 5, 383 (1964).
420. Г. Н. Дульнев, Тепловой режим полупроводникового термочувствительного сопротивления с косвенным обогревом, в сб. «Исследования в области тепловых измерений», вып. 12, 159, Машгиз, 1954.
421. Ф. М. Максудов, Сб. «Полупроводниковые термосопротивления», Госэнергоиздат, 1959, стр. 33.
422. Р. И. Виленкина, В. Н. Новиков, Приборы и системы управления 5, 42 (1967).
423. М. А. Каганов, А. Ф. Чудновский, Сб. Трудов по агрономической физике 5, 102, ВАСХНИЛ, Сельхозгиз, 1952.
424. А. Ф. Чудновский, ЖТФ 25, 2122 (1955).
425. Л. А. Оборин, Применение полупроводниковых термочувствительных сопротивлений в приборах для измерения малых скоростей водных потоков, Кандидатская диссертация, ЛИСИ, Л., 1956.
426. Р. И. Виленкина, В. Н. Новиков, Приборы и системы управления 8, 34 (1967).
427. В. Сырокомский, Н. Тейтель, С. Распопов, Труды и материалы Свердловского горного ин-та 5 (1940).
428. Б. Т. Коломиец, И. Т. Шефтель, Электричество 4, 55 (1951).
429. Б. Т. Коломиец, И. Т. Шефтель, Е. В. Курлина, Г. И. Павлова, Радиотехника и электроника 1, 1777 (1956).
430. А. Б. Фромберг, Радиотехническое производство 2, 3, БТИ, МРТП, М. (1956).
431. А. Б. Фромберг, Новое полупроводниковое термосопротивление типа ТР-33, в сб. материалов по автомат. производств. процесс. и диспетчизации в цветн. металлургии, 172, 1958.
432. Сб. «Полупроводниковые термосопротивления», ред. Б. С. Сотсков, Госэнергоиздат, 1959.

433. А. Л. Б у р к и н, О. Н. Ф и л и п п о в а, И. Т. Ш е ф - т е л ь, *Электричество* 5, 77 (1960).
434. А. Л. Б у р к и н, И. Т. Ш е ф т е л ь, Новые термосопротивления на рабочие температуры до 300 °С, ЛДНТП, Л., 1960.
435. Л. Г. К а р м и н с к и й, А. И. Ф и л и п п о в, «Полупроводниковые термосопротивления», проспект ЦБТИ Мосгорсовнархоза, 1960.
436. А. П. М а т в е е в, И. В. С т р о к а н, В. В. Ч е р н я в с к и й, Приборы и средства автоматизации 5, 8 (1961).
437. В. Г. К а р м а н о в, Б. М. Ш л и м о в и ч, Микротермосопротивления, Передовой научно-технич. и производствен. опыт, тема 33, № П-61-58/7, 7, ЦИТЭИН, М., 1961.
438. И. Т. Ш е ф т е л ь, А. Л. Б у р к и н, «Терморезисторы», проспект МЭП СССР, 1965.
439. Г. Н. Т е к с т е р - П р о с к у р я к о в а, И. Т. Ш е ф - т е л ь, Радиотехника и электроника 11, 907 (1966).
440. А. В. А б р о с и м о в, М. Д. Н о т а р и у с, И. Л. Р о т - б е р т, Приборы и системы управления 5, 1 (1968).
441. И. Т. Ш е ф т е л ь, Г. Н. Т е к с т е р - П р о с к у р я к о - в а, Б. Б. Л е й к и н а, Радио 3, 55 (1971).
442. И. Т. Ш е ф т е л ь, Г. Н. Т е к с т е р - П р о с к у р я к о - в а, Б. Б. Л е й к и н а, Я. В. П а в л о ц к и й, Э. С. Ч е - б о т а р е в а, Приборы и системы управления 9, 32 (1971).
443. Б. Я. Г о р н ш т е й н, Измерительная техника 9, 73 (1968).
444. Г. В. Ф е д ю н и н, Производство терморезисторов за рубежом, Обзоры по электрон. технике, № 62, «Электроника», М., 1968.
445. H. B. S a c h s e, *Electron. Ind.* 18, 81 (1959).
446. H. B. S a c h s e, *Electron. Ind.* 16, 55 (1957); 16, 58 (1957).
447. H. B. S a c h s e, *Zt. f. angew. Phys.* 15, 4 (1962).
448. H. B. S a c h s e, *Radio Mentor* 30, 118 (1964).
449. H. B. S a c h s e, C. W. V o l l m e r, *Electron. Ind.* 18, 67 (1959).
450. М. П. О р л о в а, Д. И. А с т р о в, Л. А. М е д в е д е в а, Приборы и техн. эксперимента 1, 230 (1964).
451. I. E. K u n z l e r, T. H. G e b a l l e, G. W. H u l l, *Rev. Scient. Instr.* 28, 96 (1957); *Bell Labr. Rec.* 7, 261 (1958).
452. I. E. K u n z l e r, T. H. G e b a l l e, *Symposium of Temperature, its measurement and control in science and industry, Columbus, Ohio Session*, B6, 73 (1961).
453. В. Н. В а с и л е в с к а я, Р. М. В и н е ц к и й, Е. Г. М и - с е л ю к, И. Ф. П о л е т а е в а, Н. Н. Ф о р т у н а т о в а, Полупроводниковая техника и микроэлектроника, «Наукова думка», 2, 13 (1967).
454. Р. М. В и н е ц к и й, Е. Г. М и с е л ю к, И. Ф. П о л е - т а е в а, Н. Н. Ф о р т у н а т о в а, *Укр. физ. журн.* 13, 1052 (1968).
455. F. C. S m i t h, Патент США № 2.407.750 (1946).
456. H. T h i e n - C h i, J. S u c h e t, *Onde Electr.* 31, 473 (1951).
457. H. T h i e n - C h i, J. S u c h e t, *Ann. de Radioélectr.* 6 99 (1951).

458. П. Т. Орешкин, Труды 1-й межвузовской конференции по соврем. технике диалектрик. и полупроводн. 341, ЛЭТИ, Л. (1957).
459. П. Т. Орешкин, Сб. «Полупроводниковые термосопротивления», Госэнергоиздат, 1959, стр. 101.
460. И. Д. Третьяк, Физические свойства окисных медно-никелевых термосопротивлений, Кандидатская диссертация, Львовский гос. ун-т им. И. Франко, 1958.
461. Проспект фирмы «Fenwal Electron. Inc.», Electron. Industr., июль (1958).
462. Т. Н. Егорова, Е. В. Курлина, И. Т. Шефтель, Авторское свидетельство № 134307 (приоритет 25.5.60), 1960.
463. J. V a n D o v e r, N. F. B e c h t o l d, Electronics 27—28, 58 (1960).
464. И. Т. Шефтель, Е. В. Курлина, Т. Н. Егорова, Авторское свидетельство № 137568 (приоритет 25.5.60), 1961.
465. R. A. S e t t e r i n g t o n, Английский патент № 874.882 (1961).
466. A. H. A n d e r s o n, T. M. S t i c k n e y, Instr. and Control System 34, 1864 (1961).
467. К. К о д р е а н у, Исследование электрических свойств некоторых материалов на основе Al_2O_3 и TiO_2 и разработка технологии изготовления терморезисторов на высокие температуры, Кандидатская диссертация, ЛЭТИ, Л., 1963.
468. Н. Т. Пляшинский, И. Т. Шефтель, Приборы и системы управления 9, 36 (1971); авторское свидетельство № 288093 (приоритет 15.VI.67), 1969.
469. G. B. R o d g e r s, F. A. R a a l, Rev. Scient. Instr. 31, 663 (1960).
470. R. H. W e n t o r f, H. P. B o w e n k e r k, J. Chem. Phys. 36, 1987 (1962).
471. Информационный материал фирмы «Carborundum Co.», Electronics 37, 65 (1964).
472. H. W e i s e, Sol. State Phys. Electron. and Telecomm. 2, 794 (1960).
473. H. W e l k e r, H. W e i s e, Патент ФРГ № 1.146.171 (1963).
474. Ц у ц у и К и ё и т и, Ohm. Electr. Mag. Japan 49, 28 (1962).
475. Патент Японии № 13346 (1965).
476. С. П. Колосов, И. А. Остряков, В. А. Смирнов, В. М. Шеленков, Инж.-физич. журнал. 9, 85 (1962).
477. А. Я. Гельфман, Р. Г. Лузан, Авторское свидетельство № 163246, 1962, Бюлл. изобр. 12, 41 (1964).
478. Р. И. Брескер, Н. И. Воронин, Автоматика и телемеханика 20, 95 (1959).
479. Д. А. Яськов, Изв. ЛЭТИ 43, 112 (1960).
480. Каталог на термисторы фирмы Stantel «STC-components, Date as requested», Англия, 1960.
481. Реклама фирмы «Vector», Electron. News 10, 17 (1965).
482. Ю. В. Зайцев, А. Н. Марченко, Электронная техника, сер. 8, 2(15), 95 (1969).
483. В. Н. Новиков, Б. А. Таллерчик, Вопросы радиоэлектроники, сер. III, 7, 38 (1964).

484. M. F o e x, Compt. Rend. Acad. Sci. 223, 1126 (1946); J. Rech. du CNRS 21, 137 (1952).
485. T. J a f f r a y, A. D u m a s, J. Rech. du CNRS 5, 360 (1953—1954).
486. F. M o r i n, Phys. Rev. Lett. 3, 34 (1959).
487. S. K a c h i, T. T a k a d a, K. K o s u g e, J. Phys. Soc. Japan 18, 1839 (1963).
488. D. A d l e r, H. B r o o k s, Phys. Rev. 155, 826 (1967).
489. T. K a w a k u b o, J. Phys. Soc. Japan 20, 516 (1965).
490. D. A d l e r, Rev. Mod. Phys. 40, 714 (1968).
491. А. Г. А р о н о в, Е. К. К у д и н о в, ЖЭТФ 55, 1344 (1968).
492. Е. Н а н а т с у г а, Rev. Mod. Phys. 40, 744 (1968).
493. Б. А. Т а л л е р ч и к, В. Н. Н о в и к о в, Т. Н. Е г о р о в а, Электронная техника, сер. 8, 1(18), 97 (1970).
494. В. Н. Н о в и к о в, Б. А. Т а л л е р ч и к, Е. И. Г и н д и н, В. Г. П р о х в а т и л о в, ФТТ 12, 2565 (1970).
495. В. Н. Н о в и к о в, Б. А. Т а л л е р ч и к, Т. Н. Е г о р о в а, Электронная техника, сер. 8, 4(13), 79 (1968).
496. В. Н. Н о в и к о в, Б. А. Т а л л е р ч и к, Приборы и системы управления 1, 48 (1969).
497. М. В. А б р о с и м о в, Сб. «Полупроводниковые термосопротивления», Госэнергоиздат, 1959, стр. 173.

Иосиф Теодорович Шефтель

ТЕРМОРЕЗИСТОРЫ

(Электропроводность $3d$ -окислов.
Параметры, характеристики и области
применения)

(Серия: «Физика полупроводников
и полупроводниковых приборов»)

М., 1973 г., 416 стр. с илл.

Редактор *Т. В. Вронская*

Техн. редактор *К. Ф. Брудно*

Корректоры *З. В. Астонеева, Н. Б. Румянцева*

Сдано в набор 23/VII-1973 г.

Подписано к печати 6/XII-1973 г.

Бумага $84 \times 108,32$. Физ. печ. л. 13

Условн. печ. л. 21,84 Уч.-изд. л. 21,72

Тираж 6400 экз. Т-17700 Цена книги 1 р. 61 к.

Заказ № 2802

Издательство «Наука»

Главная редакция

физико-математической литературы

117071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

2-я типография издательства «Наука».

Москва, Шубинский пер., 10

