

Ю.А.Брусенцов
А.М.Минаев

Основы физики и технологии оксидных полупроводников



• ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ •

Министерство образования Российской Федерации
Тамбовский государственный технический университет

Ю. А. БРУСЕНЦОВ, А. М. МИНАЕВ

ОСНОВЫ ФИЗИКИ И ТЕХНОЛОГИИ ОКСИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Одобрено Учебно-методическим объединением по образованию в области автоматике, электроники, микроэлектроники и радиотехники в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлению 551100 и специальностям 220500, 200800

Тамбов
• Издательство ТГТУ •
2002

УДК 537.622.6(075)
ББК з232я73
Б892

Р е ц е н з е н т
Доктор физико-математических наук, профессор
В. Ф. Федоров

Брусенцов Ю. А., Минаев А. М.
Б892 Основы физики и технологии оксидных полупроводников:
Учебное пособие. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2002. 80 с.
ISBN 5-8265-0180-4

Учебное пособие посвящено резистивным и магнитным материалам на основе оксидов переходных металлов. В пособии рассматриваются кристаллическая структура и существующие теории механизма проводимости Zn -оксидов и методы синтеза оксидных полупроводников с заданными значениями электросопротивления и температурного коэффициента сопротивления. Даны основы теории магнетизма ферритов, основные типы магнитных высокочастотных материалов.

Пособие предназначено для студентов и аспирантов, специализирующихся в области радиотехники, автоматики и телемеханики.

УДК 537.622.6(075)

ББК 3232я73

ISBN 5-8265-0180-4

© Тамбовский государственный
технический университет (ТГТУ), 2002

© Брусенцов Ю. А., Минаев А. М., 2002

Учебное издание

БРУСЕНЦОВ Юрий Анатольевич,
МИНАЕВ Александр Михайлович

ОСНОВЫ ФИЗИКИ И ТЕХНОЛОГИИ ОКСИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Учебное пособие

Редактор Т. М. Г л и н к и н а
Инженер по компьютерному макетированию М. Н. Р ы ж к о в а

Подписано в печать 13.12.2002
Гарнитура Times New Roman. Формат 60×84/16
Бумага офсетная. Печать офсетная. Объем: 4,65 усл. печ. л.; 4,5 уч.-изд. л.
Тираж 200 экз. С. 764

Издательско-полиграфический центр
Тамбовского государственного технического университета
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

ВВЕДЕНИЕ

Из многочисленных полупроводниковых приборов важное место принадлежит терморезисторам, отличительной особенностью которых является высокая чувствительность их электросопротивления к изменению температуры.

Наряду с легированными германием, кремнием, полупроводниковыми стеклами, подавляющее число терморезистивных приборов изготавливается во всех странах на основе оксидов переходных металлов, у которых не полностью заполнена $3d$ -электронная оболочка. Эти окислы обладают широким комплексом электрических свойств, что дает возможность изготавливать приборы с различным характером температурной зависимости электросопротивления.

Термочувствительные резисторы у нас получили название терморезисторов (ТР). За рубежом их называют термисторами. Наибольшее распространение получили ТР с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС). В последние годы появился новый класс ТР с положительным ТКС, так называемые позисторы. ТР – самые простые полупроводниковые приборы. Их простота устройства с ярко выраженной нелинейной температурной зависимостью электросопротивления послужили причиной широкого применения оксидных ТР в электронике, автоматике, телемеханике, электротехнике, приборостроении, телефонии и телеграфии. ТР используются для контроля и регулирования температуры, в противопожарной сигнализации, в схемах температурной компенсации, для измерения мощности УВЧ, при измерении вакуума, скоростей движения жидкостей и газов, теплопроводности, для топографирования температурных полей и регистрации жесткого излучения и т.д. Оксидные терморезисторы имеют малые габариты, а значит, малую тепловую инерцию; стабильны во времени, не требуют специального обслуживания при эксплуатации.

Одной из важных проблем, до конца еще не решенных, является проблема воспроизведения свойств терморезистивных материалов. Разработка методов синтеза терморезистивных материалов – одна из главных задач материаловедения для этого класса веществ.

Особое место среди оксидных полупроводников занимают ферриты – высокочастотные магнитные материалы, представляющие собой соединения оксида железа с оксидами других металлов. Применение ферритов позволило решить многие проблемы вычислительной и сверхвысокочастотной техники, электронного приборостроения, техники связи и др. Перспективными материалами, применяемыми в запоминающих устройствах и магнитооптических приборах, являются ферриты с цилиндрическими магнитными доменами. Кроме того, ферриты бария, стронция и др. применяют в качестве магнитотвердых материалов, т.е. постоянных магнитов.

1 КРИСТАЛЛОГРАФИЯ $3d$ -ОКСИДОВ

Наиболее распространенными кристаллическими решетками являются структуры типа шпинели и типа NaCl, которые нашли применение для создания оксидных терморезисторов и ферритов. Название "шпинель" произошло от названия минерала "благородная шпинель" – $MgAl_2O_4$. Общую формулу шпинелей принято записывать в виде XY_2Z_4 , где X – чаще двухвалентный металл; Y – трехвалентный металл; Z – анион (O^{2-} , F^- , S^{2-} , Cl^-). Чаще других применяются оксидные шпинели. Кристаллическая решетка оксидной шпинели представляет собой плотноупакованную структуру анионов.

Из кристаллографии известно, что в плотноупакованной решетке различают два типа пустот: тетраэдрические и октаэдрические. Тетраэдрические поры окружены четырьмя атомами (рис. 1), а октаэдрические – шестью шарами-атомами (рис. 2).

Фрагмент структуры шпинели типа XY_2O_4 изображен на рис. 3.

Элементарная ячейка шпинели состоит из восьми формульных единиц XY_2O_4 , т.е. $X_8^{2+}Y_{16}^{3+}O_{32}^{2-}$. В состав ячейки входят 32 кислородных иона, 64 тетра-поры и 32 окта-поры (всего 96 пор). Из 64 тетра-позиций занята только 1/8 часть, а из 32 окта-пор занята половина. Следует отметить, что октаэдры контактируют друг с другом, а заполненные тетраэдры не контактируют между собой.

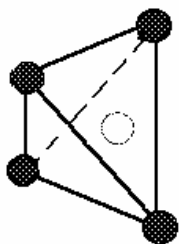


Рис. 1
Тетраэдрическая пора

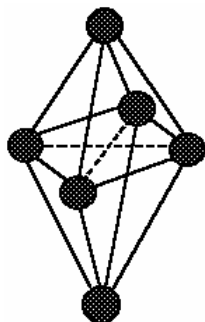


Рис. 2 **Октаэдрическая пора**

Внедрение катионов в приводит к искажениям: правильным, а октаэдр Расстояние между окта-тетра-порами и окта- и тет-

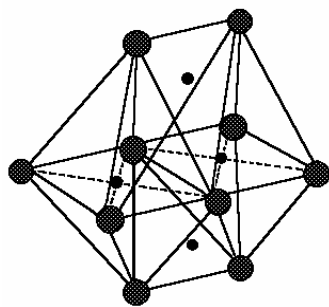


Рис. 3 Фрагмент структуры XY_2O_4

Наряду со шпинелями, встречаются шпинели с другим 4) и т.д. Можно встретить так $2/3$ окта-позиций вместо половины $X[Y_2]O_4$ называют прямыми или Zn^{2+} $[Al^{3+}Al^{3+}]O_4^{2-}$, Co^{2+}

В шпинелях другого типа в окта-порах половина позиций занята одним металлом, а другая половина – вторым металлом. Такие шпинели считаются обратными, которые записываются условно в виде $Y[XY]O_4$. Примером обратных шпинелей являются $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$, $Ga^{3+}[Mg^{2+}Ga^{3+}]O_4^{2-}$, $Fe^{3+}[Mg^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$ и др.

Степень обратности характеризуется коэффициентом обратности λ , который указывает на долю катионов, перешедших из тетраэдрических в октаэдрические поры.

$$\lambda = \frac{\chi}{8},$$

где χ – число катионов X, перешедших в окта-позиции.

Понятие обратности распространяется также на случаи, когда в окта-позициях располагаются катионы одного и того же металла разной валентности. Например, в магнетите Fe_3O_4 формулу шпинели можно представить как $Fe_8^{3+}[Fe_8^{2+}Fe_8^{3+}]O_{32}^{2-}$. Определение коэффициента обратности экспериментальным путем представляет очень сложную задачу. Для этих целей используют рентгенографию и более надежный способ – нейтронографию. Главным фактором, определяющим размещение катионов в решетке шпинели, является тип (природа) межатомных связей. В феноменологических теориях электропроводности $3d$ -окислов принимается ионный тип связи, что является довольно сильным приближением. В шпинелях, по мнению многих исследователей, возможна определенная доля и ковалентной связи.

Диаметр и заряд катиона также влияют на склонность к занятию окта- и тетра-позиций, но эти факторы не являются определяющими. Так, например, Zn^{2+} , Co^{2+} имеют фактически одинаковые ионные радиусы, но разную склонность к занятию окта- и тетра-пор.

Основное значение, по-видимому, имеют электронная конфигурация катионов (главным образом, степень заполнения $3d$ - и $4d$ -оболочек) и электростатическое поле решетки.

Все катионы по электронным конфигурациям (и склонности к окта- и тетра-позициям) можно разделить на 5 групп:

1 Ионы с полностью застроенной d -оболочкой ($3d$ и $4d$) имеют тенденцию к образованию ковалентных связей и занятию тетра-позиций. К таким элементам относятся Cu, Zn, Ag, Cd, Sn.

2 Ионы с электронной конфигурацией благородных газов (заполнены K - и L -оболочки) не имеют определенной склонности к занятию кристаллографических позиций (Li^+ , Al^{3+} , Mg^{2+}). Титан несмотря на это стремится занять окта-поры, вероятно, из-за большого заряда (Ti^{4+}) и ионного радиуса.

3 Ионы с наполовину заполненными $3d$ -оболочками (Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{4+}) имеют сферическое распределение заряда. Они, как и катионы 2-й группы могут практически с одинаковой вероятностью занимать окта- и тетра-позиции.

4 Ионы, имеющие $3d^3$ - и $3d^8$ -конфигурации, чаще всего заполняют окта-кристаллографические позиции (Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{4+}).

5 Остальные ионы переходных металлов могут занимать как тетра-, так и окта-поры.

На основании большого количества теоретических и экспериментальных работ все катионы по их склонности к занятию окта-пор располагаются в следующий ряд (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+} .

Катионы слева обладают большей склонностью к занятию октаэдрических пор. Катионы от Al^{3+} до Fe^{2+} не тяготеют к определенным кристаллографическим позициям и могут занимать как тетра-, так и окта-поры.

2 Основы электростатической теории поля

В модели электростатического кристаллического поля окислов связь между атомами принято считать чисто ионной. В $3d$ -окислах электронные волновые функции не перекрываются и сконцентрированы вблизи катионов; влияние на них оказывает только электростатическое поле решетки, образованное ионами кислорода.

идеальную кислородную решетку тетраэдр увеличивается, но остается уменьшается с небольшими искажениями. порами меньше, чем расстояние между ра-позициями.

содержащими 2- и 3-валентные катионы (2 – 3), катионным составом (2 – 4), (1 – 6), (1 – 3), (1 – 3 – называемые дефектные шпинели, в которых занято (γ - Al_2O_3 , γ - Fe_2O_3). Описанные шпинели XY_2O_4 , или нормальными. Из прямых шпинелей можно назвать $[Al^{3+}Al^{3+}]O_4^{2-}$, $Mn^{2+}[Al^{3+}Al^{3+}]O_4^{2-}$.

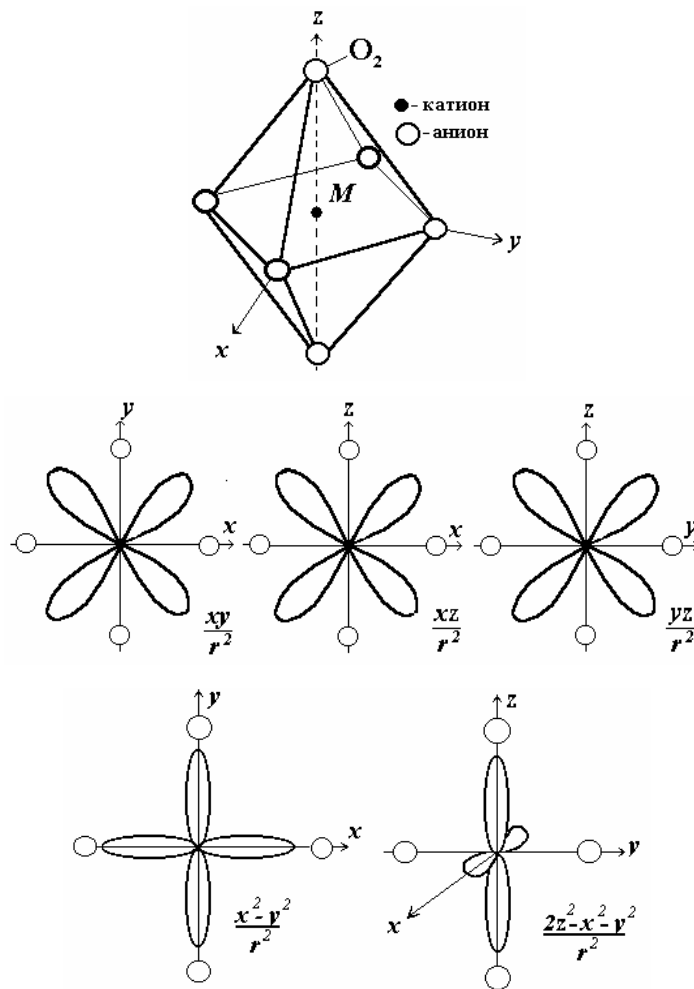


Рис. 4 Распределение орбиталей в центре октаэдра

Для электрона одноэлектронного $3d$ -металла в изолированном атоме имеется пять состояний с одинаковой энергией. Каждое состояние может быть описано произведением двух функций, одна из которых определяется расстоянием от ядра, вторая – угловыми коэффициентами электрона: xy/r^2 , yz/r^2 , xz/r^2 и $(x^2 - y^2)/r^2$, $2z^2/r^2$ или $(2z^2 - x^2 - y^2)/r^2$. Разместим катион в центре октаэдра и покажем распределение этих орбиталей (рис. 4).

Обозначим орбитали xy , xz , yz через d_e , а $x^2 - y^2$, $2z^2$ через d_γ . В изолированном атоме энергии состояний $d_e = d_\gamma$. Электростатическое поле кислородного октаэдра "расщепляет" энергетические уровни электронов, причем электронные облака кислорода сильнее отталкивают электронные облака d_γ , так как они направлены к кислородным ионам.

При таком взаимодействии более устойчивыми будут орбиты d_e , т.е. направленные между кислородными ионами. Условно это расщепление можно изобразить схемой (рис. 5).

Из схемы видно, что в октаэдрическом окружении более устойчивыми являются орбитали (xy, xz, yz) , а в тетраэдре будут устойчивые состояния $(2z^2, x^2 - y^2)$. Октаэдрическое поле кислородных ионов сильнее тетраэдрического. Тетраэдрическое поле составляет около $4/9$ октаэдрического. В теории оксидных полупроводников договорились энергетическое "расстояние" между d_e и d_γ обозначать в условных энергетических единицах D_q : это расстояние принимается равным $10 D_q$. Величина D_q определяется экспериментально.

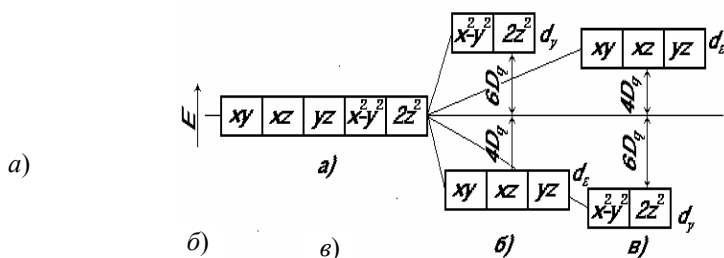


Рис. 5 Расщепление орбиталей электростатическим полем кислородных ионов в окта- и тетра-порах:

a – изолированный атом; b – окта-пора; c – тетра-пора

В указанной схеме за начало отсчета энергии берется энергия орбит $3d$ -электронов, т.е. $6E_{\gamma} + 4E_{\epsilon} = 0$, $E_{\gamma} - E_{\epsilon} = 10D_q$.

Поэтому в октаэдрическом поле $E_{\gamma} = 6D_q$, а $E_{\epsilon} = -4D_q$. В тетраэдрическом поле – наоборот $E_{\epsilon} = 4D_q$ и $E_{\gamma} = -6D_q$.

Полезно вспомнить, что при данном главном квантовом числе $n = 1, 2, 3, \dots$ орбитальный момент (l) может принимать значения 0, 1, 2 и т.д. Так как каждому значению l отвечают два возможных положения спина $\left(m = \pm \frac{1}{2}\right)$, то для одного электрона будет $2(2l + 1)$ состояний (уровней). Электрон может

занять любой из них. Если электронов $N < 2(2l + 1)$, то распределение электронов по уровням должно быть вырожденным при условии, что электроны не взаимодействуют друг с другом.

Поскольку это взаимодействие (кулоновское и спин-орбитальное) все же существует, то вырождение в значительной степени снимается. Кроме того, при заполнении электронных оболочек должны учитываться принцип Паули (два электрона с одинаковыми спинами не могут находиться на одной орбите), правило Гунда (при данном l – максимальное число неспаренных электронов) и влияние кристаллического поля кислородной решетки.

Если электронов на $3d$ -оболочке меньше пяти, то в соответствии с правилом Гунда им нет необходимости спариваться и они занимают одноэлектронные уровни (их всего пять). Если же электронов больше пяти, то должно происходить спаривание, так как одноэлектронных уровней уже хватает.

Кристаллическое поле нейтрализует обменные (Гундовские) силы и увеличивает число спаренных электронов. Так как в октаэдрическом поле $E_{\epsilon} < E_{\gamma}$, то орбиты d_{ϵ} будут заполняться в первую очередь и на них же в первую очередь будет идти спаривание, а затем – заполнение d_{γ} -орбит.

Степень влияния (стабилизации) кристаллического поля выражается в том, где в окта- или тетра-позициях расположится данный катион. В табл. 1 показана стабилизация катионов переходных металлов кристаллическим полем.

Из табл. 1 видно, что V^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{3+} тяготеют к заполнению окта-позиций, тогда как Ti^{2+} , V^{3+} , Co^{2+} , Ni^{3+} – стремятся разместиться в тетра-порах. Такие элементы как Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{4+} – не имеют определенной склонности к занятию конкретных кристаллографических мест.

Таблица 1

СТАБИЛИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ПОЛЕМ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

(в величинах D_q)

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	6	4
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

Зная степень стабилизации, можно "сконструировать" структурную формулу шпинелей, например Mn_3O_4 и Fe_3O_4 ; Mn_3O_4 надо изображать как $Mn^{2+} [Mn^{3+} Mn^{3+}] O_4^{2-}$. Если катиону Mn^{2+} все равно, где расположиться, то Mn^{3+} сильно тяготеет к окта-позициям, поэтому при синтезе образуется прямая шпинель. При формировании Fe_3O_4 трехвалентное железо (Fe^{3+}) может расположиться как в окта-, так и в тетра-порах, а Fe^{2+} явно стремится занять окта-позицию. В связи с этим Fe_3O_4 скорее всего обратная шпинель: $Fe^{3+} [Fe^{2+} Fe^{3+}] O_4^{2-}$.

3 МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И СПОСОБЫ СИНТЕЗА ОКСИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ С УПРАВЛЯЕМОЙ ВЕЛИЧИНОЙ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ

Описанные ранее представления о кристаллографии шпинелей и о влиянии кристаллического поля на степень стабилизации катионов разной электронной конфигурации позволяют более конкретно смоделировать распределение катионов в шпинелях и механизм электропроводности в них.

Для объяснения механизма еще используется зонная теория. электронные орбиты атомов. Причем, если волновой вектор вектору обратной решетки $G = \pm \pi/a$, скорость становится равной нулю. Бриллюэна ($G = \pm \pi/a$) появляются зоны запрещенных энергий (рис. 6).

Будет ли материал металлом, степени заполнения зон. Если первая зона (ее обычно во второй зоне Бриллюэна (зона может быть либо диэлектриком kT . Из этого видно, что деление полупроводники условное.

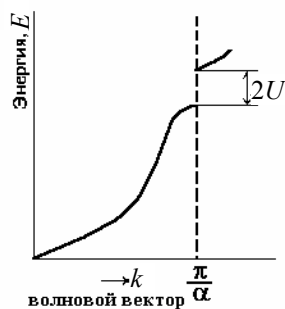


Рис. 6 Зависимость энергии электрона от волнового вектора (схема)

проводимости полупроводников в настоящее время. Сущность ее заключается в том, что в кристалле перекрываются, образуя энергетические зоны. электрона (k) по своему значению приближается к где a – расстояние между атомами, то его групповая. Другими словами, в функции $E(k)$ на границе зоны разрывы – энергетические щели ($\Delta E = 2U$) или

диэлектриком или полупроводником зависит от электронами и величины энергетической $2U$ -щели. называют валентной) заполнена до $k = G = \pm \pi/a$, а проводимости) нет электронов, то такой материал (при $2U \gg kT$), либо полупроводником, когда $2U \leq$ кристаллических тел на диэлектрики и

Зонная теория удовлетворительно объясняет свойства металлов и классических полупроводников (германия, кремния). Однако попытки ее применения к полупроводникам – химическим соединениям с ковалентной и особенно с ионной связью оказались неудачными. Доказано [1], что $3d$ -волновые функции в шпинелях и окислах типа NiO не перекрываются, так как катионы разделены ионами кислорода; это означает, что $3d$ -зона в них образоваться не может и электроны в связи с этим должны быть локализованы на катионах кристаллической решетки.

Квантовая теория механизма проводимости пока еще не завершена (начало положено Л. Д. Ландау). Суть квантового механизма состоит в идее сильного взаимодействия электрона с фононами решетки. Локализованный $3d$ -электрон создает искажения и местную поляризацию в идеальной кристаллической решетке. Это образование назвали поляроном. Частота перескоков полярона с одного места на другое носит случайный характер и зависит от колебательного (фононного) спектра решетки.

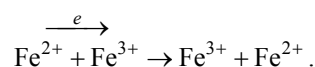
В практической технологии терморезисторов до настоящего времени используется "перескоковый механизм электропроводности", предложенный еще Вервеем и Де Буром [2].

Рассмотрим несколько оксидов $3d$ -металлов, которые часто используются при синтезе терморезисторов: Fe_3O_4 , Co_3O_4 , Mn_3O_4 и NiO.

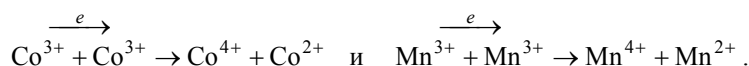
Первые три окисла имеют структуру шпинелей (Fe_3O_4 и Co_3O_4 – кубические, Mn_3O_4 – тетрагональная). Закись никеля формируется в структуру NaCl. Fe, Mn, Co, Ni расположены в периодической системе Менделеева рядом. Казалось бы, по этой причине их шпинельные структуры должны иметь очень близкие значения электропроводности (σ), но это не так. Электропроводность Fe_3O_4 при 20 °C составляет $2 \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $Co_3O_4 \sim 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а у $Mn_3O_4 - \sigma_{20} = 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Разница в электропроводности окислов Fe, Co, Mn связывается с характером распределения катионов по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям, т.е. с коэффициентом их обратности. Так, Fe_3O_4 является полностью обратной шпинелью, распределение катионов в которой описывается формулой $Y [XY] O_4^*$ или $Fe^{3+} [Fe^{2+}Fe^{3+}] O_4^{2-}$. Соединения Co_3O_4 и Mn_3O_4 – прямые шпинели: $X[YY]O_4$, или $Co^{2+}[Co^{3+}Co^{3+}]O_4^{2-}$, $Mn^{2+}[Mn^{3+}Mn^{3+}]O_4^{2-}$.

Очень высокая проводимость Fe_3O_4 объясняется тем, что в октаэдрических позициях статистически распределены разновалентные катионы железа $[Fe^{2+}Fe^{3+}]$. Так как разновалентные катионы занимают кристаллографически и энергетически эквивалентные позиции в решетке, то реакции электронного обмена должны протекать с незначительной энергией активации (ΔE), которая составляет около 0,05 эВ. Схему электронного обмена можно записать уравнением:



В шпинелях $Co^{2+} [Co^{3+}Co^{3+}]O_4^{2-}$ и $Mn^{2+} [Mn^{3+}Mn^{3+}]O_4^{2-}$ октаэдрические позиции заняты катионами с одинаковой валентностью и реакцию электронного обмена (передачу заряда) можно представить как



Такие реакции должны сопровождаться более высокой энергией активации. Доказано, что электронный обмен между октаэдрическими позициями происходит намного легче, чем между катионами тетраэдрических позиций и катионами, расположенными в окта- и тетра-порах.

На проводимость оксидов большое влияние оказывают кристаллографические дефекты: катионные и анионные вакансии, границы зерен и блоков.

Если рассматривать бездефектный кристалл, то окажется, что из-за слишком упорядоченного строения его термодинамическая вероятность (конфигурационная энтропия) будет стремиться к нулю, а свободная энергия – к максимальному ее значению.

Такое состояние не может быть устойчивым и система "вынуждена" создавать определенные формы беспорядка. Существенную роль в этом играют точечные дефекты. Когда система находится в равновесии, то точечные дефекты

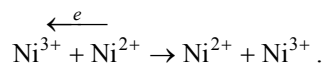
* В иностранной литературе вводятся иные обозначения: вместо X пишется A, вместо Y – B.

являются устойчивыми образованиями и концентрация их не меняется до тех пор, пока кристалл не будет выведен из термодинамического равновесия.

На примере NiO схему образования вакансий* можно изобразить как $NiO + O_2 \leftrightarrow NiO + 2 \{Ni^{2+}\} + 4Ni^{3+}$, где $\{Ni^{2+}\}$ – вакантное место в подрешетке Ni^{2+} ; Ni^{3+} – катион повышенной валентности, который образовался для сохранения электронейтральности решетки.

Из приведенной схемы видно, что при возникновении двух вакансий на местах Ni^{2+} не хватает четырех электронов для связывания кислородных ионов.

Для компенсации этого дефицита близлежащие катионы Ni^{2+} должны "поделиться" электронами $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+} + e$; катионы Ni^{3+} ведут себя как акцепторы (электронные дырки). Сопротивление дефектного $Ni_{1-x}O$ должно быть пропорционально количеству Ni^{3+} , что подтверждается опытом. Появление Ni^{3+} резко снижает энергию активации при электронном обмене:



Чем больше дефектность (отклонение от стехиометрии), тем выше электропроводность.

Стехиометрическая закись никеля имеет электросопротивление $\rho_{20} = 10^{14}$ Ом·см.

После закалки NiO от 900 °C электросопротивление может понизиться до $\rho_{20} = 10^4$ Ом·см.

Теперь можно сформулировать общее правило для получения повышенной электропроводности в оксидах 3d-металлов: для повышенной проводимости необходимо наличие разновалентных катионов одного и того же металла, расположенных в одинаковых кристаллографических и энергетических позициях. На основе рассмотренных представлений было разработано несколько способов получения оксидных полупроводников с заданной величиной электросопротивления.

1 Создание нестехиометричных окислов. Однако синтез окислов с заданной степенью дефектности представляет большие технологические трудности. Кроме того, степень дефектности очень чувствительна к термообработке, а максимальное отклонение от стехиометрии невелико, что ограничивает область применения таких полупроводников.

2 Более надежный способ – способ контролируемой валентности. Он заключается в том, что в основной оксид в процессе синтеза вводятся катионы с фиксированной валентностью, но отличной от валентности катиона окисла.

Для образования раствора замещения необходимо sobлюсти размерный фактор, т.е. чтобы катион растворяемого элемента мало отличался по атомному радиусу от катиона окисла растворителя. Примером может служить система $Li_2O - NiO$. Если получить твердый раствор с содержанием лития 10 % ат., то удельное сопротивление NiO понизится с 10^{14} Ом·см до 1 Ом·см. Ионные радиусы Li^+ и Ni^{2+} имеют примерно одинаковые размеры. Второй ионизационный потенциал Li (75,6 эВ) значительно выше третьего ионизационного потенциала Ni (36,1 эВ), табл. 2. Поэтому Li в кристаллической решетке будет сохранять свою валентность (Li^+).

Тогда для сохранения электронейтральности никель должен изменить валентность $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+} + e$, отдав недостающие электроны кислороду. Формулу легированной литием закиси никеля можно записать в виде: $[Li_x^+ Ni_x^{3+} Ni_{1-2x}^{2+}]O^{2-}$.

Если в нестехиометрической закиси никеля Ni^{3+} появляется для восстановления электронейтральности, нарушенной вакансиями, то в легированной литием NiO количество Ni^{3+} определяется концентрацией вводимого лития.

Основным недостатком такого метода является то, что пропорциональность сопротивления от содержания Li соблюдается лишь при больших его концентрациях (> 0,1 % ат.). При малых концентрациях получение воспроизводимых результатов затруднительно, так как здесь начинает заметно влиять дефектность кристаллической решетки.

Таблица 2

Потенциалы ионизации для некоторых элементов

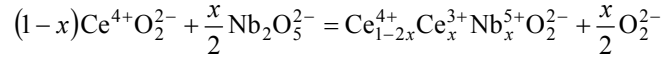
№	Хим. элемент	К							N			
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	I_1	I_2	I_3	I_4
3	Li	2	1						5,59	75,62	122,42	
8	O	2	2	4					13,64	35,15	54,93	77,39
20	Ca	2	2	6	2	6		2	6,11	11,87	51,21	67,3
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2	6,56	12,89	24,75	73,9
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2	6,83	13,67	28,14	43,24
23	V	2	2	6	2	6	3	1	6,74	14,2	29,7	48,0
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1	6,76	16,49	31	(51)
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2	7,43	15,64	33,69	(53)
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2	7,9	16,18	30,64	(56)
27	Co	2	2	6	2	6	7	2	7,86	17,05	33,49	(53)
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2	7,63	18,15	36,16	(56)
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1	7,72	20,29	36,83	(59)

* Доказано [3], что преимущественным видом точечных дефектов в шпинелях и оксидах типа NiO являются катионные вакансии.

30	Zn	2	2	6	2	6	10	2	9,39	17,96	39,7	(62)
----	----	---	---	---	---	---	----	---	------	-------	------	------

Любые термические операции изменяют равновесную концентрацию вакансий и изменяют значения электросопротивления. Закись никеля, легированная Li^+ (или другим одновалентным металлом), относится к дырочному полупроводнику (Ni^{3+} – электронная дырка).

При легировании закиси никеля катионами более высокой валентности, чем Ni^{2+} , количество дырок Ni^{3+} уменьшится и электросопротивление возрастет. Наоборот, при добавлении к дырочному полупроводнику катионов с меньшей валентностью, количество "дырок" увеличивается и сопротивление понижается. Легирование электронных проводников приводит к обратной картине. Примером может служить легирование диоксида церия



и регулирование валентности катиона путем замещения кислорода одновалентным анионом, например $\text{Sn}_{1-x}^{4+}\text{Sn}_x^{3+}\text{O}_{2-x}\text{Cl}_x^-$.

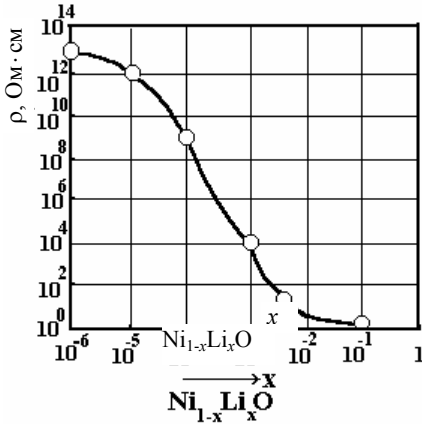


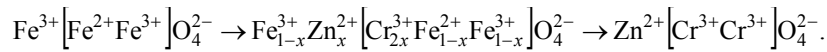
Рис. 7 Зависимость удельного сопротивления NiO от содержания Li

На рис. 7 приведена зависимость электросопротивления от содержания Li^+ в $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}^{2+}\text{O}^{2-}$.

3 Третий метод синтеза заключается в том, что готовится смесь из хорошо и плохо проводящих окислов. Обычно в качестве исходного материала выбирается хорошо проводящий окисел, содержащий большое количество разновалентных катионов ($\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$). Хорошим примером является шпинель $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$. Катионы $[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]$, обеспечивающие проводимость, разбавляются катионами металла, не принимающими участие в переносе заряда. "Разбавление" в данном случае уменьшает проводимость. Естественно, что описанный способ назвали "принципом разбавления".

Типичным примером "принципа разбавления" являются системы $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZnCr}_2\text{O}_4$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MgCr}_2\text{O}_4$. При решении технологических вопросов важно знать, что большинство шпинелей образуют непрерывные твердые растворы из-за небольшой разницы в размерах кристаллической решетки.

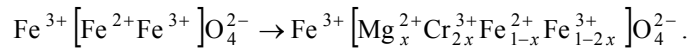
При синтезе системы $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZnCr}_2\text{O}_4$ образование раствора можно представить схемой:



С увеличением количества ZnCr_2O_4 электросопротивление и энергия активации (ΔE) непрерывно возрастают, так как количество катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в окта-порах уменьшается в связи с замещением их Cr^{3+} -катионами. По этой причине реакция электронного обмена $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ затрудняется.

Пример. Электросопротивление Fe_3O_4 составляет $\rho_{25} = 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, шпинель ZnCr_2O_4 имеет $\rho_{25} = 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, а в композиции 50 % $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 50 \text{ \% ZnCr}_2\text{O}_4$ $\rho_{25} \approx 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Систему $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MgCr}_2\text{O}_4$ при образовании легированной шпинели по предыдущей схеме можно представить как



При содержании 50 % Fe_3O_4 и 50 % MgCr_2O_4 формула запишется: $\text{Fe}^{3+}[\text{Mg}_{0,5}^{2+}\text{Fe}_{0,5}^{2+}\text{Cr}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$, т.е. обмен электронами в

окта-порах по реакции $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \xrightarrow{e} \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ будет практически исключен. При таком составе должен наблюдаться скачок электросопротивления и энергии активации; при концентрации $\text{MgCr}_2\text{O}_4 \sim 50 \text{ \%}$ $\rho_{20} = 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (для MgCr_2O_4 $\rho_{20} \approx 10^{14} \text{ Ом} \cdot \text{см}$).

В настоящее время для изготовления терморезисторов используются все ранее рассмотренные способы, но имеется тенденция применения последних двух методов: метод регулируемой (контролируемой) валентности и метод разбавления. В основном разрабатываются системы $\text{CuO} - \text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{O}_2$, $\text{CoO} - \text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{O}_2$ и $\text{NiO} - \text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{O}_2$.

4 Фазовые равновесия в системах окислов марганца, никеля, кобальта, меди

Подавляющее большинство полупроводниковых терморезисторов сейчас изготавливаются на основе двойных ($\text{CuO} - \text{Mn}_3\text{O}_4$) и тройных систем окислов марганца, кобальта, никеля, меди. Поэтому полезно рассмотреть фазовые равновесия в этих системах окислов. Концентрации компонентов (окислов) какой-либо композиции изображаются известными в металлографии способами: для тройных систем – концентрационным треугольником, а четверные представляются пространственным тетраэдром (рис. 8).

В вершинах тетраэдра располагаются составляющие систему окислы. Двойные композиции показываются на ребрах, тройные – на гранях, а четверные – внутри тетраэдра.

При изучении структуры и свойств чаще используются "развертки" на плоскости (рис. 9).

Анализ диаграмм состояния тройных и четверных систем нередко осложняется тем, что при нагреве многие окислы испытывают химические и фазовые превращения. Причем фазовые границы разных модификаций чаще всего определены не четко. Примером этому служит характер поведения окислов Mn и Co.

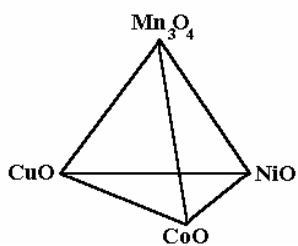


Рис. 8 Пространственная система изображения концентраций в четверной системе CuO – Mn₃O₄ – NiO – CoO

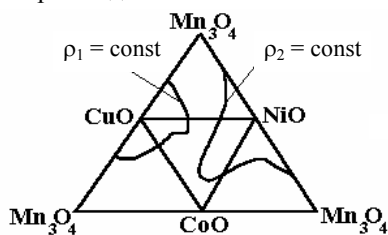
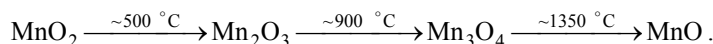


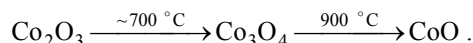
Рис. 9 Развертки четверной диаграммы состояния CuO – Mn₃O₄ – NiO – CoO

Процесс термического разложения двуокиси марганца протекает по схеме:



Mn₂O₃ и Mn₃O₄ имеют по две модификации: низкотемпературные тетрагональные и высокотемпературные кубические. Температурные интервалы существования тетрагональной и кубической модификаций Mn₂O₃ точно не определены. Тетрагональная Mn₃O₄ существует до 1160 °С, а от 1160 до 1350 °С – кубическая Mn₃O₄. При медленном охлаждении Mn₃O₄ сравнительно легко присоединяет кислород, переходя в Mn₂O₃. При температурах выше 1350 °С Mn₃O₄ (шпинель) диссоциирует, превращаясь в закись марганца (MnO).

Разложение (диссоциация) окислов кобальта идет по реакции:



При охлаждении в кислородосодержащей атмосфере CoO окисляется до Co₃O₄. Наиболее устойчивой является закись никеля.

Системы окислов в технологической практике записываются в условной форме, например: MO – MO' – O₂, MO – MO' – MO'' – O₂. Включение в эту схему O₂ также условно и показывает лишь на возможность различной степени окисления.

4.1 Система CuO – MnO – O₂

Первые попытки исследовать систему окислов меди и марганца, по-видимому, были сделаны Курлиной Б. В., Прохвятиловым В. Г. и Шефтелем И. Т. [4]. Хотя в настоящее время накоплен большой экспериментальный материал, но до сих пор точное положение фазовых границ неизвестно. Установлено, что кубическая шпинель CuMn₂O₄ в однофазном виде образуется при атомном соотношении Cu : Mn = 0,5. Получение фазово-чистой шпинели связано со значительными технологическими трудностями и зависит от условий синтеза. Например, монофазную шпинель можно синтезировать путем обжига – спекания шихты при температуре 850 ... 900 °С в течение 15 ... 20 часов с последующей закалкой на воздухе. При медленном охлаждении возможен частичный распад с образованием второй фазы с кубической структурой Mn₂O₃. Некоторые исследователи считают, что существует небольшая растворимость меди в Mn₂O₃. Значение параметра решетки шпинели CuMn₂O₄ $a = 8,362 \text{ \AA}$.

Если спекание – синтез проводить при более высоких температурах (~ 950 °С), то образуется тетрагональная медно-марганцовая шпинель с отношением $c/a = 1,06 \dots 1,10$.

Совершенная тетрагональная шпинель может быть получена только при очень длительных выдержках (30 ... 45 часов). Химический состав обеих шпинелей одинаков. Длительная термообработка тетрагональной шпинели при 850 ... 900 °С в обычной атмосфере переводит ее в кубическую модификацию. На участке концентраций от Mn₃O₄ до CuMn₂O₄ при 950 ... 900 °С наблюдается ряд твердых растворов. Закалка с этих температур позволяет получить однофазную структуру шпинели различного состава. Медленное охлаждение ведет к распаду. При низких температурах (≤ 400 °С) скорость распада весьма низкая, что очень важно для обеспечения стабильных свойств ТР.

В материалах, содержащих избыток меди по сравнению со стехиометрической CuMn₂O₄, появляется новая некубическая фаза, близкая к формуле Cu₂Mn₂O₅ (крендерит), которая формируется при 950 ... 1100 °С; медленное охлаждение с 1100 °С уменьшает количество этой фазы.

Валентные состояния в шпинели изучались в большом количестве работ. Синх [5] предлагает формулу Cu⁺[Mn³⁺Mn⁴⁺]O₄²⁻. О'. Киф [6], рассматривая различные варианты, в том числе и Cu²⁺[Mn²⁺Mn⁴⁺]O₄²⁻, отдает предпочтение формуле Cu²⁺[Mn³⁺Mn³⁺]O₄²⁻.

В технологической практике лучшим образом оправдала себя формула, предложенная Шефтелем И. Т. с сотрудниками: $\text{Cu}_{0,84}^{2+} \text{Mn}_{0,16}^{2+} [\text{Cu}_{0,16}^{2+} \text{Mn}_{1,68}^{3+} \text{Mn}_{0,16}^{4+}] \text{O}_4^{2-}$. Электрические параметры оксидного полупроводника такого состава для рабочего диапазона 290 ... 700 К составляют: $\Delta E = 0,21$ эВ, $A = 2,8 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, где A – размерный коэффициент, зависящий от свойств полупроводников; ΔE – энергия активации.

4.2 Система NiO – MnO – O₂

Система NiO – MnO – O₂ интенсивно изучалась многими исследователями в 50-х годах. Наиболее достоверные сведения о фазовых равновесиях этой системы содержатся в работе Викхэма [7], где приводится и диаграмма состояния NiO – Mn₂O₃ (рис. 10).

Из диаграммы видно, что при $R = 0,143$ образуется химическое соединение Ni₆MnO₈ с упорядоченной структурой типа NaCl и параметром $a = 8,312 \text{ \AA}$. При температурах выше 760 °С Ni₆MnO₈ распадается на две фазы: NiO и кубическую шпинель (точнее твердый раствор на основе кубической шпинели). При $R = 0,5 \dots 0,53$ материалы представляют собой ильменит NiMnO₃ (область 5). Ильменит, как и Ni₆MnO₈, в процессе нагрева также распадается при температуре 760 °С на NiO и кубическую шпинель. Следует отметить, что с точки зрения термодинамики распад Ni₆MnO₈ и NiMnO₃ не должен протекать при одинаковой температуре (760 °С).

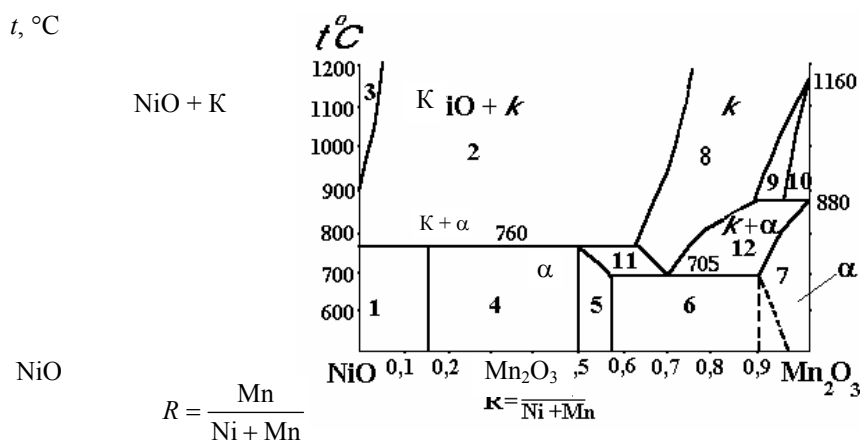


Рис. 10 Диаграмма фазового равновесия системы NiO – Mn₂O₃ – O₂

Для уточнения границ фазовых областей требуются более тщательные исследования. Несмотря на это приведенная диаграмма дает достаточно объективную информацию для исследования в практической работе. Тем более, что промышленные составы оксидных полупроводников располагаются в области $R = 0,7$, т.е. там, где термодинамические противоречия отсутствуют.

В районе концентраций $R = 0,53 \dots 0,885$ при температурах ниже 705 °С располагаются системы с двухфазной структурой ильменита NiMnO₃ и Mn₂O₃ кубической модификации (область 6). Максимальная протяженность твердого раствора на основе Mn₂O₃ наблюдается при 705 °С. С повышением температуры эта область сужается и исчезает при 880 °С, т.е. при температуре перехода Mn₂O₃ → Mn₃O₄ (7).

Кубическая шпинель NiMn₂O₄ в равновесном состоянии может быть обнаружена только выше эвтектоидной температуры (705 °С). Однофазная шпинель сохраняется при "равновесном" охлаждении до 705 °С лишь при составе $R = 0,71$ (Ni_{0,87}Mn_{2,13}O₄). При нагреве область однофазности расширяется к марганцу. Стехиометрическая шпинель NiMn₂O₄ соответствует $R = 0,667$ и может существовать в интервале температур от 730 до 875 °С.

Викхем [7] указывает на то, что фазовые реакции при температурах ниже 700 °С протекают очень медленно, что позволяет сохранять высокотемпературные фазы при комнатных температурах.

В этой же работе доказывается, что никель в трехвалентном состоянии не присутствует ни в одной из фаз.

Валентные состояния в системе NiO – Mn₃O₄ – O обсуждаются в большом количестве исследований, где предлагаются разные и нередко противоречивые формулы.

А. И. Заславский [8] считает, что никель-марганцевая шпинель полностью обратна и ее можно описать формулой $\text{Mn}^{3+} [\text{Ni}^{2+} \text{Mn}^{3+}] \text{O}_4^{2-}$, хотя есть данные о том, что коэффициент обратности может изменяться в зависимости от скорости охлаждения. Например, при закалке от 940 °С $\lambda = 0,74$, а после медленного охлаждения $\lambda = 0,93$. О'. Киф [6] обсуждает две формулы:

а) $\text{Mn}^{2+} [\text{Ni}_{1-x}^{2+} \text{Mn}_{2x}^{3+} \text{Mn}_{1-x}^{4+}] \text{O}_4^{2-}$; из этой формулы видно, что при $x = 0$ формула переходит в $\text{Mn}^{2+} [\text{Ni}^{2+} \text{Mn}^{4+}] \text{O}_4^{2-}$;

б) $\text{Mn}_x^{2+} \text{Mn}_{1-x}^{3+} [\text{Ni}_{1-x}^{2+} \text{Mn}_{1+x}^{3+}] \text{O}_4^{2-}$ и при $x = 0$ $\text{Mn}^{3+} [\text{Ni}^{2+} \text{Mn}^{3+}] \text{O}_4^{2-}$.

Ларсен Е. [9] предлагает формулу-комбинацию для составов NiMn₂O₄ – Mn₃O₄.

Почти во всех работах отмечается, что электропроводность марганцевых полупроводников мало чувствительна к стехиометрическим отклонениям по кислороду. На рис. 11 в качестве примера показаны зависимости электропроводности (σ) и энергии активации (ΔE) для систем CuO – Mn₂O₃ – O₂ и NiO – Mn₂O₃ – O₂.

После спекания образцы проходили термообработку: охлаждение на воздухе от температуры 800 °С (температура вжигания серебряных контактов). Из рисунка видно, что проводимость системы CuO – Mn₂O₃ – O₂ заметно выше, чем в системе NiO – Mn₃O₄ – O₂.

Следует отметить, что полупроводники NiO – Mn₃O₄ – O₂ при содержании ат. % Mn ≈ 50 ... 80 % мало чувствительны к колебаниям катионного состава, а медно-марганцевые более чувствительны к отклонениям от заданной концентрации.

Если никель-марганцевую шпинель записать в форме Ni_{1-x}Mn_{2+x}O₄, то x = 0,42 является границей между кубической и тетрагональной модификациями.

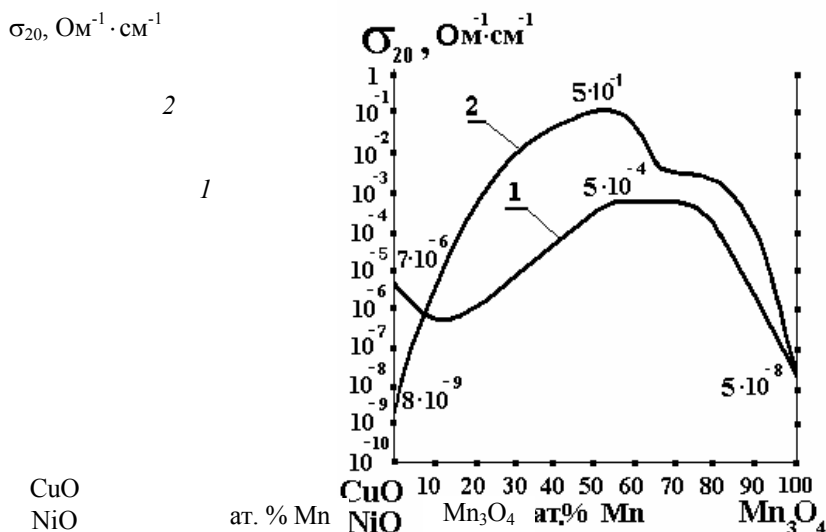


Рис. 11 Зависимость σ_{20} от состава:

1 – система NiO – Mn₃O₄ – O₂; $\Delta E = 0,35$ эВ, $A = 1,8 \cdot 10^2$ Ом⁻¹ · см⁻¹;

2 – система CuO – Mn₃O₄ – O₂; $\Delta E = 0,21$ эВ, $A = 2,8 \cdot 10^3$ Ом⁻¹ · см⁻¹

(в районе концентраций от 30 до 80 % Mn)

Кубическая шпинель ($x < 0,42$) имеет электронный (n) тип проводимости, а тетрагональная шпинель – дырочный (p) тип проводимости.

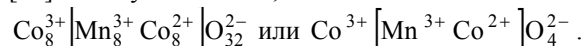
4.3 Система CoO – MnO – O₂

Ранее было показано, что кобальт и марганец могут образовывать шпинели Mn₃O₄ и Co₃O₄. Диаграмма фазового равновесия этой системы изображена на рис. 12.

Диаграмма состояния различных авторов. Можно приближением. Можно в системе Mn₃O₄ – Co₃O₄ двух кубической шпинели и шпинели.

Из диаграммы видно, твердых растворов или системы (Co, Mn)₃O₄ марганца до $x \approx 1,25$ Тетрагональная форма. Следует отметить 930 °С происходит его кобальта стабилизируют щение в Mn₂O₃.

О распределении CoMn₂O₄ имеются сведения содержатся в [10]. Ими установлено, что



Тетрагональная шпинель CoMn₂O₄ – почти прямая и распределение катионов в ней можно охарактеризовать как Co₈²⁺ [Mn₁₆³⁺]O₃₂²⁻ или Co²⁺ [Mn³⁺ Mn³⁺]O₄²⁻.

Если в обратной (кубической) шпинели явно видно, что электропроводность обеспечивается наличием разновалентных Mn³⁺ и Co²⁺ катионов, то в прямой (с меньшим содержанием кобальта) – трудно объяснить достаточно высокую проводимость. Сравнительно недавно методом нейтрографии доказали существование Co²⁺ и Co³⁺ в октаэдрических

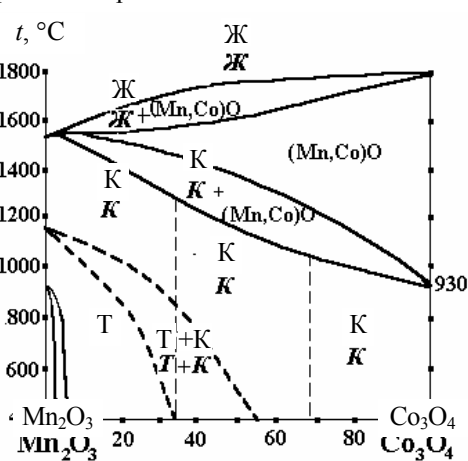


Рис. 12 Диаграмма фазового равновесия в системе MnO – CoO – O₂ [10]:

К – кубическая шпинель;
Т – тетрагональная шпинель

составлена по результатам исследований Фазовые области указаны с большим считать точно установленным существование в химических соединений MnCo₂O₄ со структурой CoMn₂O₄, имеющего структуру тетрагональной

что Co₃O₄ и Mn₃O₄ образуют непрерывный ряд смесь твердых растворов. Если в рассматриваемой обозначить как Co_{3-x}Mn_xO₄, то при содержании сохраняется кубическая форма шпинели. обнаруживается при $x > 1,25$.

также, что в процессе охлаждения Mn₃O₄ при 850 окисление до Mn₂O₃. Небольшие добавки катионов Mn₃O₄, предотвращая его окисление и превра-

валентности среди катионов Mn и Co в MnCo₂O₄ и противоречивые данные. Наиболее достоверные работах А. И. Заславского и В. Г. Прохвятилова шпинель MnCo₂O₄ полностью обратная:

позициях, а также Mn^{2+} в тетра-порах и Mn^{4+} в окта-порах. Это говорит о том, что $CoMn_2O_4$ не полностью прямая шпинель с коэффициентом обратности $\lambda \approx 0,15$ (80 % окта-пор заняты Mn^{3+}).

На рис. 13 показана зависимость проводимости (σ_{20}) от состава для $CoO - Mn_3O_4 - O_2$ -системы. Видно, что минимальное сопротивление в рассматриваемой системе наблюдается при содержании кобальта 50 ... 70 % ат., т.е. в области твердых растворов на основе кубической обратной шпинели $MnCo_2O_4$.

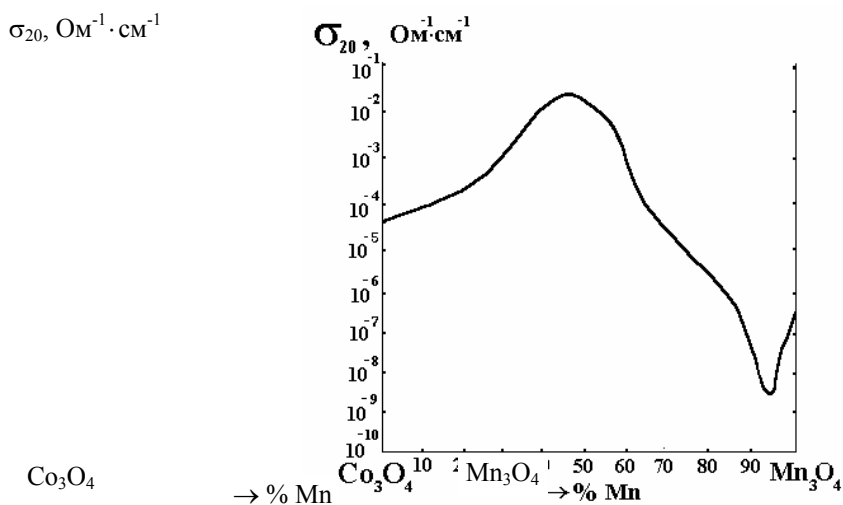


Рис. 13 Зависимость проводимости (σ_{20}) от содержания марганца в системе $Co_3O_4 - Mn_3O_4$

В этом же районе концентраций расположены шпинели с минимальной чувствительностью к отклонению от основного состава. Энергия активации при 340 ... 910 К в интервале концентраций от 20 до 60 % ат. марганца составляет $\Delta E = 0,35 \dots 0,4$ эВ при $Mn : Co = 1 : 2$, $A = 1050 Om^{-1} \cdot cm^{-1}$, а при $Mn : Co = 2 : 1$, $A = 40 Om^{-1} \cdot cm^{-1}$. При более высоких температурах (910 ... 1070 К) и отношении $Mn : Co = 2 : 1$, $\Delta E = 1,19$ эВ, а $A = 28\ 000 Om^{-1} \cdot cm^{-1}$.

5 ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ ОКИСЛОВ

О тройных диаграммах состояния оксидных компонентов в литературе имеются весьма скудные сведения. Наиболее важные исследования проведены школой Шефтеля И. Т. [3]. Подробное их обсуждение не входит в задачу изучаемого курса. Поэтому мы здесь рассмотрим только принцип построения этих диаграмм и некоторые основные вопросы формирования структуры и свойств. На рис. 14 показана развернутая четверная диаграмма состояния $CuO - MnO - CoO - NiO$.

На диаграмме равновесия пунктирными линиями показано расположение кубических шпинелей (стехиометрических), а заштрихованной областью указаны концентрации составов однофазных твердых растворов на базе кубических шпинелей. К однофазным областям примыкают двухфазные (их границы на рис. 14 не указаны), где преобладающими фазами являются также шпинели. В составах, непосредственно примыкающих к вершинам, превалируют структуры соответствующего окисла металла, а точнее твердого раствора на его основе.

Важно отметить, что в безмарганцевых композициях (например, $CoO - NiO - CuO$) образующиеся шпинели легко диссоциируют на воздухе. В связи с этим такие системы в эксплуатации показывают пониженную стабильность электрических параметров.

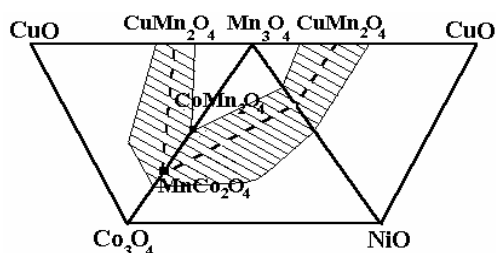


Рис. 14 Диаграмма состояния в системе тройных марганцевых окислов

5.1 Электропроводность тройных систем окислов

Для характеристики электрических свойств тройных оксидных систем в концентрационном треугольнике строится семейство линий $\sigma_{20} = \text{const}$, $\Delta E = \text{const}$ и $A = \text{const}$. Такие зависимости для систем $\text{MnO} - \text{CoO} - \text{CuO} - \text{O}_2$, $\text{MnO} - \text{NiO} - \text{CoO} - \text{O}_2$ и $\text{MnO} - \text{NiO} - \text{CuO} - \text{O}_2$ достаточно хорошо изучены и построены (рис. 15).

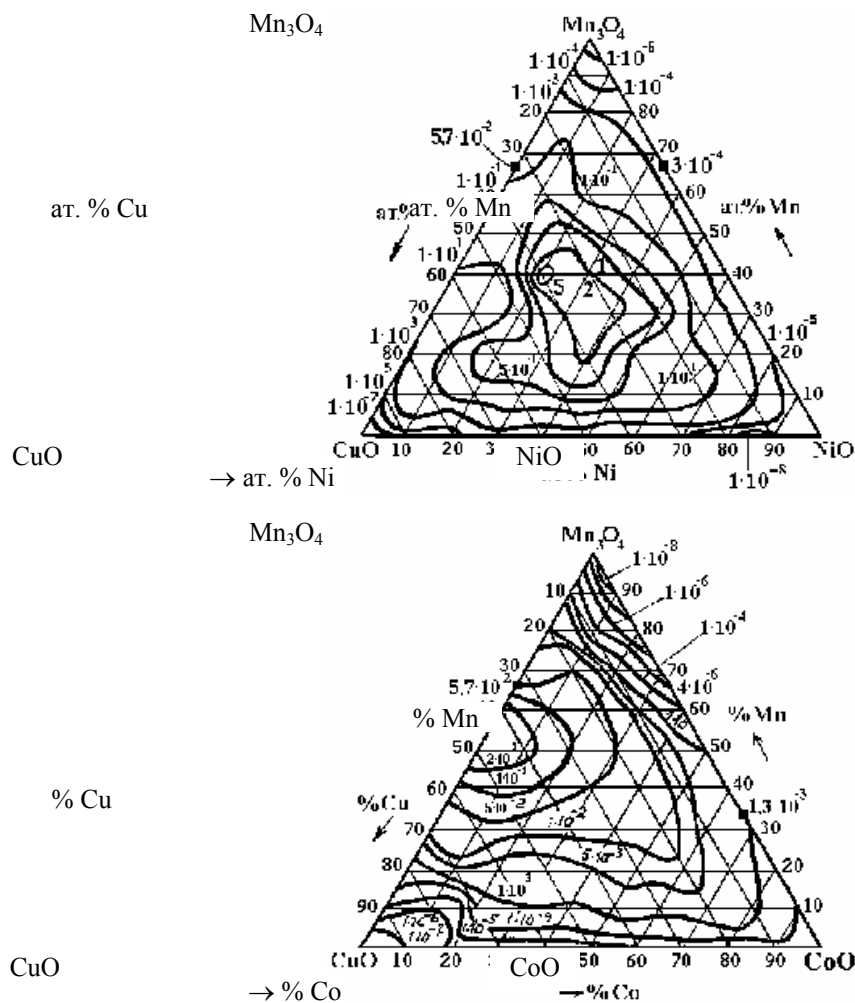


Рис. 15 Электропроводность тройных оксидных систем

Необходимо заметить, что свойства, показанные на рис. 15, могут меняться в зависимости от вида термообработки. Важным для практики качеством систем $\text{MnO} - \text{NiO} - \text{CoO} - \text{O}_2$ и $\text{MnO} - \text{CoO} - \text{CuO} - \text{O}_2$ является малая чувствительность их электрических характеристик к катионному составу.

Особенно заметно это свойство проявляется в центральной части концентрационного треугольника, где основную роль играет шпинельная структура переменного состава. В этой области для указанных систем электропроводность меняется всего лишь на порядок (от 10^{-3} до 10^{-4} Ом⁻¹·см⁻¹). Большая чувствительность к изменению катионного состава проявляется в материалах на основе $\text{MnO} - \text{NiO} - \text{CuO} - \text{O}_2$. Эти материалы имеют высокую электропроводность, которая достигает 5 Ом⁻¹·см⁻¹, и низкую энергию активации (~0,1 эВ).

Более высокая чувствительность к составу $\text{MnO} - \text{NiO} - \text{CuO}$ -ком-позиций объясняется тем, что здесь однофазная шпинельная область смещена к вершине концентрационного треугольника (рис. 14). Поэтому ее влияние на электрические характеристики сплавов, расположенных в центральной части концентрационного треугольника, сказывается в меньшей степени.

Электропроводность в тройных марганцевых полупроводниках так же, как и в двойных системах, определяется наличием разновалентных катионов марганца в октаэдрических положениях. Если учесть, что Cu^{2+} и Ni^{2+} заменяют в октаэдрах Mn^{3+} , то для сохранения электронейтральности должна возрасти концентрация Mn^{4+} . Увеличение количества разновалентных катионов марганца приведет к понижению сопротивления.

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

В тройных системах, не содержащих Mn, например в $\text{CoO} - \text{CuO} - \text{NiO}$, проводимость также определяется наличием разновалентных катионов в окта-позициях. Однако, в этих полупроводниках отмечается очень высокая чувствительность свойств к малым изменениям катионного состава и режимов термообработки. Если к тому же учесть, что "безмарганцевые" системы при температурах 600 ... 800 °С легко диссоциируют, то электропроводность их должна в сильной степени зависеть и от нарушений стехиометрии.

Перечисленные факторы говорят о том, что такие полупроводники (безмарганцевые) не имеют перспективы для практического использования.

6 ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТЕРМОРЕЗИСТОРОВ С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ ТКС

Материалы, используемые для изготовления терморезисторов, должны иметь не только заданную зависимость проводимости от температуры, но и удовлетворять другим требованиям, не менее важным с точки зрения технологии и эксплуатации.

- 1 В промышленных терморезисторах необходимо обеспечить чисто электронную (дырочную) проводимость и исключить ионную. Наличие ионной составляющей приводит к нестабильности в работе на постоянном токе.
- 2 Неизменность химического и фазового состава в рабочем диапазоне температур.
- 3 Необходимо обеспечить возможно меньший разброс в значениях σ и ΔE в условиях серийного производства. Не меньшее значение имеет малая чувствительность свойств к случайным и технологическим примесям.
- 4 Желательно в выбранной композиции иметь хорошую воспроизводимость свойств и возможность изменения номинала в широком диапазоне численных значений за счет изменения процентного соотношения компонентов.
- 5 Во многих случаях надо иметь возможно большее значение энергии активации ΔE .
- 6 Возможность серийного производства разных форм и размеров терморезистивных изделий (стержни, диски, шайбы, бусинки, пластины и т.д.).
- 7 Достаточная механическая прочность.
- 8 Желательно, чтобы вся технология изготовления ТР проходила в обычной атмосфере. В этом случае отпадает необходимость в герметизации изделий.
- 9 Терморезисторы должны иметь хороший омический контакт с материалом контактных слоев. Материал контактной площадки не должен образовывать переходных зон, дающих выпрямляющий эффект. Сопротивление ТР не должно зависеть от направления тока.

При использовании ТР в цепях высокой частоты с целью снижения ЭДС шумов необходимо иметь в ТР однофазную структуру, тогда между отдельными кристаллами переходные сопротивления будут минимальными.

К наиболее распространенным способам получения терморезисторов относятся:

- 1 Плавление и последующее изготовление изделий нужной формы и размеров.
- 2 Испарение полупроводника в вакууме на подложку.
- 3 Порошковая металлургия (спекание порошковых материалов).

Основной недостаток первого способа – необходимость иметь специальные высокотемпературные печи ($t_{\text{раб}} \approx 2000 \dots 2500$ °С) и тигли. При этом практически невозможно исключить взаимодействие материала тигля с полупроводниковым материалом.

Второй способ оправдывает себя в тонкопленочной технологии, для массивных ТР он не годится из-за низкой производительности.

Для массового производства наиболее пригодным надо считать порошковую технологию. Она позволяет смешивать окислы в нужном процентном соотношении и тем самым изменять в широких пределах электрические параметры (σ , A , ΔE , ТКС). Из порошков можно изготавливать ТР самых разнообразных форм и размеров.

В качестве исходных шихтовых материалов используются чаще всего гидратные соединения различных металлов. Для двойных систем эти смеси готовят совместным осаждением из растворов. Осаждение ведется таким образом, чтобы осадок получился заданного процентного содержания компонентов [11].

Для тройных систем метод совместного осаждения практически не применяют из-за сложности получения заданного катионного состава. Поэтому шихту для таких ТР готовят обычно механическим смешиванием исходных компонентов в виде гидратных или нитратных соединений. Однородность смеси контролируется химическим анализом.

После приготовления шихты делается предварительный синтез. Полученный спек размалывается и тщательно измельчается в атриторах до размера частиц менее 10 микрон. На этом технологическом переходе вновь определяется химический состав.

В процессе предварительного синтеза происходит разложение гидратных соединений и их растворов – все это способствует получению более качественных изделий при последующем обжиге – спекании. Температура синтеза обычно находится в пределах 600 ... 700 °С, а время спекания составляет примерно 3 ... 5 часов.

Из подготовленной шихтовой смеси изготавливают заготовки будущих деталей ТР в виде шайб, таблеток, стержней, трубок путем прессования в закрытых пресс-формах или мундштучным формованием. При мундштучном формовании в шихту добавляется пластификатор.

Окончательное спекание ведется в камерных или проходных печах в обычной атмосфере. Температура спекания зависит от компонентного состава. Например, медно-марганцевые системы спекаются при 900 ... 1000 °С, NiO – MnO – O₂ – при 1240 ... 1280 °С, а MnO – NiO – CoO – O₂ – при 1300 ... 1320 °С. Время спекания (выдержка при максимальной температуре) колеблется от 2,5 до 5 часов.

Понятно, что чем длительнее изотермическая выдержка, тем более однороднее структура, выше прочность и более стабильные свойства. Однако выдержки более 5 часов незначительно улучшают качество изделий и поэтому экономически нецелесообразны.

Основное время при спекании затрачивается на медленный подъем температуры и медленное охлаждение заготовок. При быстром нагреве возможно образование трещин и других механических дефектов. Спеченные заготовки проходят

контроль: определяется усадка, пористость, прочность и другие параметры. Затем следует шлифовка контактных площадок и подгонка размеров.

Нанесение контактных слоев является одной из самых ответственных операций. На изделиях рассматриваемых систем окислов контактные площадки обычно получают вжиганием серебра из специальных серебряных паст; технология вжигания состоит из операций нанесения тонкого слоя сметанообразной серебряной пасты, сушки и вжигания при температуре 780 ... 850 °С. Скорость охлаждения после нанесения контактного слоя решающим образом влияет на электрические характеристики: ускорение охлаждения понижает электросопротивление.

После вжигания серебра нередко требуется подгонка номинала, которая заключается в том, что высокоомные ТР для снижения электросопротивления нагревают до 600 ... 800 °С и закаливают.

Увеличение сопротивления может быть достигнуто повторным нагревом до 600 ... 800 °С и медленным охлаждением. Очень тонкая подгонка свойств иногда достигается путем частичного закорачивания тела ТР низкотемпературной серебряной пастой.

Изготовленные ТР нередко проходят термостабилизацию при максимальных рабочих температурах (150 ... 250 °С) в течение нескольких сотен часов (~ 200 часов).

Конструктивное оформление изделий может быть разным в зависимости от условий эксплуатации и назначения ТР.

7 Позисторы

(полупроводниковые твердые растворы на основе титаната бария)

Рассмотренные ранее оксидные "шпинельные" полупроводники имеют очень широкий интервал сопротивлений. По величине проводимости "шпинельные" системы обеспечивают практически весь диапазон, необходимый для практического использования. Серьезным недостатком этих полупроводников является все-таки невысокий температурный коэффициент (ТКС), составляющий всего несколько процентов на 1 °С.

Во многих электронных схемах требуются особо чувствительные датчики температуры и термосопротивления с положительным ТКС. Для этих целей в последние годы стали разрабатываться и использоваться материалы, в которых наблюдается аномальное изменение электросопротивления при фазовом переходе с положительным ТКС (до 50 % на 1 °С). Такие полупроводники получили название позисторов.

Кроме того, материалы этого класса могут использоваться в качестве датчиков, преобразующих механические колебания в электрические и наоборот. Они получили название пьезоэлектриков (сегнетоэлектриков). Такие полупроводниковые материалы используются в качестве излучателей ультразвуковых колебаний в дефектоскопии, а также пьезоэлектрических резонаторов, применяемых вместо колебательных контуров и др.

Материалами пьезоэлементов служат как природные пьезоэлектрические материалы (кварц, сегнетовая соль), так и искусственные – пьезокерамика на основе титаната бария (ТБ-1), цирконата-титаната свинца (ЦТС-19, ЦТС-22) и др.

Основными требованиями, предъявляемыми к пьезокерамическим материалам, являются: высокие значения пьезомодуля, низкие потери и высокая стабильность.

Первые терморезисторы с положительным ТКС появились в 60-х годах на основе некоторых сегнетоэлектрических полупроводников. Базовым материалом для позисторов является титанат бария $BaTiO_3$. Титанат бария относится к типичным диэлектрикам с $R_{20} = 10^{12} \dots 10^{13} \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Кристаллическая решетка $BaTiO_3$ аналогична минералу $CaTiO_3$ – перовскиту. Стехиометричный титанат бария при нагреве (и охлаждении) испытывает несколько фазовых переходов. Ниже -80 °С существует ромбическая структура. Первый фазовый переход наблюдается при -80 °С: ромбическая модификация переходит в орторомбическую, которая остается неизменной до 0 °С, где перестраивается в тетрагональную кристаллическую модификацию. Тетрагональная форма сохраняется до 120 °С. При этой температуре происходит третий фазовый переход в идеальную кубическую решетку перовскита (рис. 16).

$$a, c, \sqrt[3]{V}, \text{Å}$$

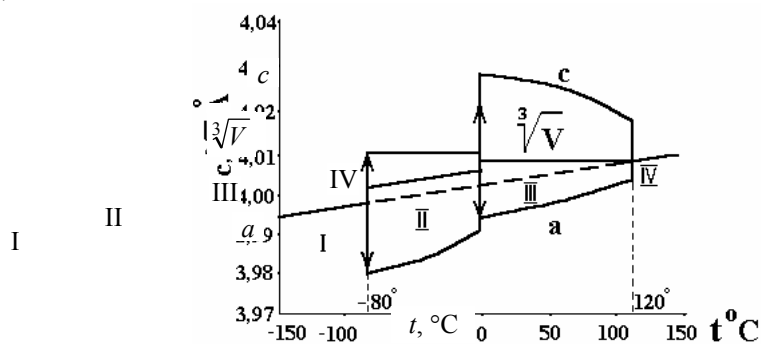


Рис. 16 Области различных фаз в $BaTiO_3$:

I – ромбическая фаза; II – орторомбическая фаза;
III – тетрагональная фаза; IV – кубическая фаза, $V = a^2 c$

Все модификации, кроме кубической, обладают сегнетоэлектрическими свойствами, т.е. в них проявляется способность поляризоваться в электрическом поле. Температура, при которой теряются сегнетоэлектрические свойства, называют точкой Кюри. Кубическая структура $BaTiO_3$ изображена на рис. 17.

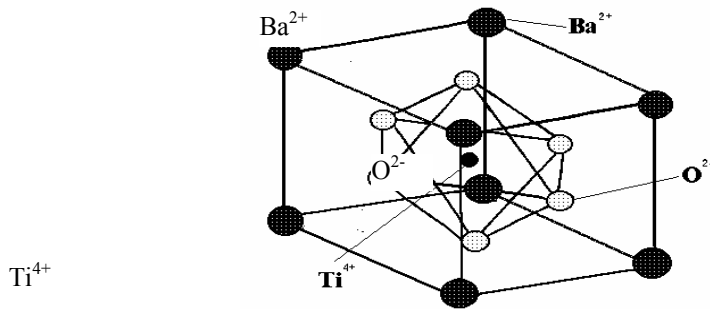
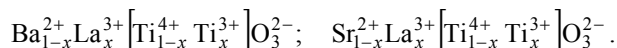


Рис. 17 Кристаллическая решетка BaTiO₃
(кубическая модификация)

В такой модификации барий в виде Ba²⁺ находится в вершинах куба, кислород O²⁻ занимает центры граней, образуя октаэдрическую конфигурацию. В центре кислородного октаэдра размещается катион Ti⁴⁺. Катион Ti⁴⁺ имеет возможность некоторой свободы перемещения внутри октаэдрической поры, так как ионный диаметр Ti⁴⁺ меньше расстояний между кислородными ионами.

7.1 Влияние легирования титанатов на электропроводность

Титанат бария Ba²⁺Ti⁴⁺O₃²⁻ и титанат стронция Sr²⁺Ti⁴⁺O₃²⁻ являются типичными диэлектриками. При замещении Ba и Sr катионами с более высокой валентностью эти соединения становятся полупроводниками. Так, при легировании титаната бария или стронция лантаном (La³⁺) ~ 0,1 % ат. сопротивление резко уменьшается примерно до 1,7 Ом·см. Как и в полупроводниках шпинельного типа, это явление объясняется многими исследователями появлением разновалентных катионов титана. При замещении трехвалентным лантаном двухвалентного бария или стронция нарушается электронейтральность кристаллической решетки. Для ее восстановления титан должен перейти из четырехвалентного состояния в трехвалентное:



Наличие разновалентных катионов в окта-позициях обеспечивает возможность перескокового механизма электропроводности. Однако для титаната бария (и других титанатов) такой механизм является лишь сильно приближенной схемой или моделью.

Зависимость электросопротивления легированных титанатов от концентрации легирующей примеси заметно отличается от поведения легированной закиси никеля. Если в системе NiO – Li₂O электросопротивление уменьшается непрерывно от NiO до Li₂O, то при легировании титанатов в количестве 0,1 ... 0,3 % ат. сопротивление снижается на 10 ... 12 порядков. Увеличение концентрации легирующей примеси от 0,1 ... 0,3 до 0,8 ... 1,2 % ат. приводит к росту сопротивления до значений, близких к нелегированному состоянию. Такие зависимости для титаната бария, легированного Sm³⁺ и Ta⁵⁺, показаны на рис. 18.

Изменение электросопротивления вызывают все редкоземельные элементы от La³⁺ до Er³⁺. Следует подчеркнуть, что некоторые элементы замещают Ba²⁺, другие – Ti⁴⁺. Главным образом это определяется атомными радиусами легирующего элемента. Так, La³⁺ имеет атомный

ρ, Ом·см

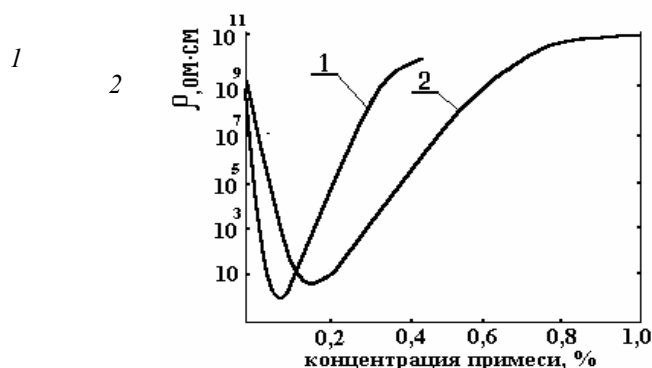


Рис. 18 Зависимость электросопротивления титаната бария от содержания Sm³⁺ (1) и Ta⁵⁺ (2)

радиус $r = 1,14 \text{ \AA}$, а у эрбия $r = 0,85 \text{ \AA}$. Поэтому La³⁺ скорее всего замещает барий, который имеет $r = 1,43 \text{ \AA}$. Эрбий вероятно замещает катионы Ti⁴⁺, расположенные в окта-порах, Ti⁴⁺ имеет примерно такой же радиус, как у эрбия.

Легирование элементами Nb⁵⁺, W⁶⁺, Ta⁵⁺, Re⁶⁺ и полуметаллами Bi, Sb, In также приводит к изменению проводимости с тем же характером зависимости электросопротивления от концентрации. Если уменьшение ρ объясняется сравнительно легко "прыжковым" механизмом, то причины роста сопротивления до конца еще не выяснены.

Простейшее объяснение этого явления заключается в ограниченной растворимости легирующих элементов. Если легирующего элемента больше предела растворимости, то его избыточное количество должно выделяться в виде высокоомной прослойки по границам зерен. Появление плохо проводящей фазы отразится на росте ρ .

Возможны и другие варианты. Например, трехвалентные катионы редкоземельных металлов (M^{3+}) могут замещать как катионы бария (его места называют "центры А"), так и катионы Ti^{4+} (места В). При локализации M^{3+} в позициях расположения Ba^{2+} изменение электропроводности объясняется формулой: $(Ba_{1-x}^{2+} M_x^{3+}) Ti^{4+} O_3^{2-} + x\bar{e}$. Очевидно, что проводимость в этом случае возрастает. Если M^{3+} будет замещать Ti^{4+} , то для сохранения электронейтральности должны появиться кислородные вакансии $BaTi_{1-x}^{4+} M_x^{3+} O_{3-\frac{x}{2}} + \left\{O\right\}_{\frac{x}{2}}$. Эта формула показывает, что при таком варианте легирования проводимость не изменится, т.е. останется практически такой же, как и у нелегированного диэлектрика – титаната бария.

Экспериментально доказано, что обе реакции могут идти параллельно или последовательно: сначала происходит компенсация избыточной валентности путем $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$, а затем при увеличении концентрации примеси восстановление электронейтральности осуществляется образованием кислородных вакансий по реакциям, показанным ранее.

Некоторые авторы связывают поведение титанатов при легировании с образованием не только кислородных вакансий, но и вакансий катионов бария. Так, при легировании элементами, имеющими большую, чем у Ti^{4+} , валентность, сохранение электронейтральности идет двумя путями:

а) образованием $Ba^{2+} (Ti_{1-x}^{4+} M_x^{5+}) O_3^{2-} + x\bar{e}$;

б) образованием $Ba_{1-\frac{x}{2}}^{2+} (Ba)_{\frac{x}{2}} Ti_{1-x}^{4+} M_x^{5+} O_3^{2-}$.

В некоторых случаях подрешетке".

При изменении концентрации

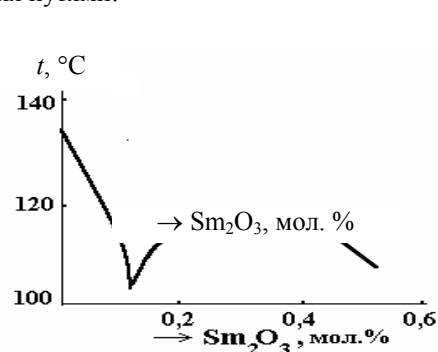


Рис. 19 Положение точки Кюри $BaTiO_3$ в зависимости от содержания Sm_2O_3 (мольные %)

твердого раствора замещения вакансий в "бариевой подрешетке" можно ожидать появления вакансий и в "титановой подрешетке" при увеличении концентрации легирующей примеси положение точки Кюри же, как и сопротивление (рис. 19).

7.2 Температурная зависимость электропроводности полупроводниковых титанатов бария

Температурная зависимость электропроводности $Ba_{0,999}Ce_{0,001}TiO_3$ показана на рис. 20.

Из рис. 20 видно, что $Ba_{0,999}Ce_{0,001}TiO_3$ испытывает скачок ρ в районе температуры ~ 123 °C. При этой же температуре тетрагональная решетка с параметром $c = 4,024$ Å и $a = 3,983$ Å переходит в кубическую ($a = 4,00$ Å).

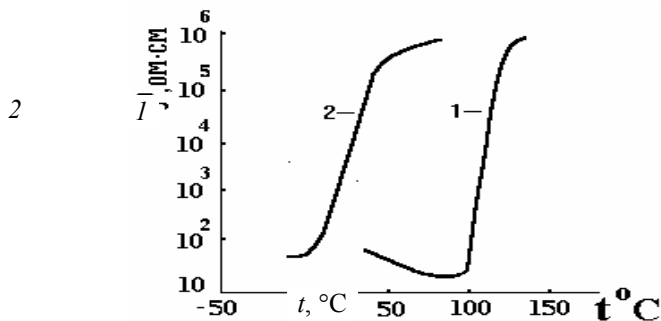


Рис. 20 Температурная зависимость для легированных титанатов бария: 1 – $Ba_{0,999}Ce_{0,001}TiO_3$; 2 – $(Ba_{1-x}Sr_x)_{0,999}Ce_{0,001}TiO_3$; $x \approx 0,4$

Легирование $Ba_{0,999}Ce_{0,001}TiO_3$ стронцием смещает аномалию $\rho = f(t)$ в сторону более низких температур. Также влияют олово Sn и гафний Hf. Свинец Pb повышает температуру аномального роста сопротивления.

Скачки сопротивления совпадают с сегнетоэлектрическим фазовым переходом (тетрагональной решетки в кубическую). При других фазовых переходах также отмечаются аномалии $\rho = f(t)$, хотя и менее заметные. В районе сегнетоэлектрического превращения испытывают скачки диэлектрическая проницаемость (ϵ) и ТКС (α).

Механизм проводимости в области аномалии до конца еще не выяснен. В основном развиваются два подхода:

- увеличение сопротивления связывается с объемными свойствами системы [12];
- другие авторы объясняют аномальную зависимость ρ от температуры процессами на границах зерен [13].

По-видимому, наиболее правдоподобной является модель Хейванга – Джонкера. Они относят температурное поведение легированных титанатов к явлениям, происходящим на границах зерен и границах доменов.

Сущность модели заключается в том, что на границе зерна имеется определенное количество акцепторных состояний, которые захватили электроны. Уменьшение концентрации носителей способствует образованию положительного пространственного заряда от нескомпенсированных ионизированных доноров, т.е. приводит к искажению уровня (зоны)

проводимости. Другими словами, на границе зерна образуется барьерный (запорный) слой с определенным потенциалом ϕ_0 (рис. 21). Поэтому средняя электропроводность будет определяться электронами, преодолевшими этот барьер: $\sigma = \sigma_v e^{-e\phi_0/kT}$, где σ_v – проводимость материала зерна, $\sigma_v = e n_0 u$; n_0 – концентрация электронов в зоне проводимости; u – подвижность.

Хейванг [14] предполагает, что σ_v слабо зависит от температуры и σ фактически определяется экспонентой. Поверхностный же потенциал сложным образом зависит от температуры.

Джон Кер объясняет природу ρ -скачка доменной структурой. Каждый домен самопроизвольно поляризован. Зерно "разбито" на домены. Рядом расположенные домены поляризованы в противоположных направлениях. Граница зерна является границей доменов. На поверхности зерна в связи с этим образуется сетка положительно заряженных поверхностных слоев. Отрицательные заряды компенсируют области положительного заряда. Эта компенсация уничтожает "запорный" слой и резко снижает контактное сопротивление. При достижении точки Кюри доменная структура разрушается и ρ -скачком увеличивается.

На проводимость и зависимость $\rho = f(T)$ заметно влияет термообработка и газовая среда. Скорость нагрева и время выдержки мало отражается на электрических характеристиках, сильно меняет ρ скорость охлаждения. Например, закалкой $\text{Ba}_{0,009}\text{Ce}_{0,001}(\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1})\text{O}_3$ с 1300 °С получается $\rho_{20} \approx 50 \text{ Ом} \cdot \text{см}$; при повторном нагреве и медленном охлаждении электросопротивление возрастает до $\rho_{20} = 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

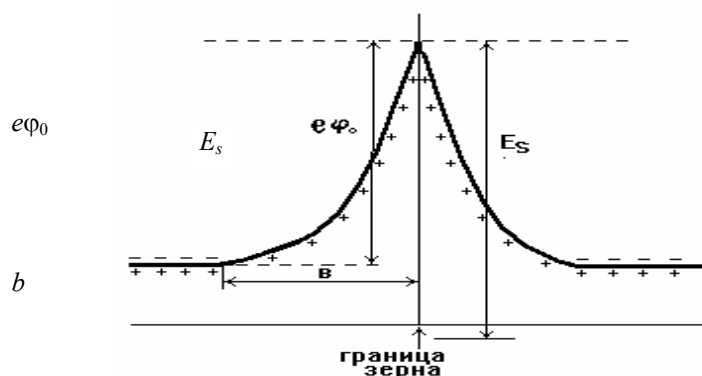


Рис. 21 Барьерный слой на границе зерна

Одновременно увеличивается крутизна характеристики $\rho = f(t)$, т.е. ТКС. На электрические свойства заметное влияние оказывает атмосфера отжига и синтеза: при отжиге в аргоне ρ меньше, чем после отжига в кислороде.

При применении позисторов необходимо учитывать, что в этих материалах проявляется чувствительность ρ в зависимости от напряженности электрического поля, т.е. в них наблюдается варисторный эффект, особенно заметный в параэлектрической области (выше точки Кюри). Связано это с тем, что при приложении напряжения потенциальный барьер (ϕ) на границе зерна уменьшается и при достижении определенного значения ϕ может исчезнуть вовсе. В этом случае электросопротивление материала будет определяться объемными свойствами зерен.

7.3 Технология изготовления позисторов

Технология изготовления позисторов имеет много общего с производством терморезисторов. Подробно техпроцесс для позисторов описан в работах [15, 16].

Чаще всего в качестве исходных компонентов применяют азотнокислые и углекислые соли бария и стронция, двуокись титана (в модификациях анатаза или рутила), двуокись олова. Хорошие результаты показывает использование материалов, полученных совместным осаждением титанилоксалата бария $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, титанилоксалата стронция $\text{SrTiO}(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и др. Легирующие добавки (Ce, La, Sb, Pb и др.) вводятся в виде солей и окислов. Особые требования предъявляются к чистоте исходных материалов. Чистота основных составляющих должна быть не хуже 99,99 %, так как легирование производится малыми добавками.

Титана берут несколько больше, чем требуется для стехиометрии (на 2 ... 3 % ат.). Избыток титана в период спекания приводит к образованию легкоплавкой фазы BaTi_2O_5 , которая способствует ускорению диффузионных процессов и формированию кристаллической структуры.

Во избежание намола шихтовые компоненты смешивают в полиэтиленовых, агатовых и яшмовых барабанах (применяют мокрое и сухое смешивание). Среда в смесителе отражается на будущих свойствах позисторов. Мокрый помол или кипячение шихты ведет к резкому увеличению крутизны $\rho = f(t)$, тогда как сухой помол и помол в гептане практически не влияют на ТКС.

После смешивания шихта фильтруется, сушится и прокаливается при 1000 ... 1150 °С в течение 1 ... 2 часов, затем подвергается вторичному помолу в воде или гептане. Тщательно высушенная после вторичного размола шихта поступает на прессование изделий. Обжиг-спекание прессовок осуществляется в обычной воздушной атмосфере при 1350 ... 1400 °С в течение 1,5 ... 2 часов. Режим охлаждения имеет важное значение и определяется заданными характеристиками изделий. Медленное

охлаждение позволяет получить максимальные значения ТКС и электросопротивления. Закалка фиксирует низкоомное состояние с малым ТКС.

При нанесении контактов необходимо учитывать, что традиционные контактные металлы, такие как Ag, Au, Pt, Pd и другие, имеющие низкий потенциал окисления, образуют высокоомные переходные слои. Сопротивление этих слоев в сильной степени зависит от величины напряжения; это явление усиливает нежелательный варисторный эффект в позисторах. Более надежный омический контакт образуют металлы с высоким потенциалом окисления: In, Ni, Zn, Al и др.

Хороший контактный слой дает амальгама индия или сплав индия с галлием, но для промышленной эксплуатации они недостаточно прочны. По этой причине чаще используется никель, осажденный химическим путем, хотя эти слои обладают некоторой нестабильностью свойств.

В последнее время предложен способ, который отличается тем, что сначала путем вжигания наносится слой серебра, затем проводят диффузионное насыщение через серебряный слой атомами индия и свинца.

Технология пьезокерамических материалов отличается рядом особенностей, характерных для изготовления керамики. Наиболее широкое применение в радиоэлектронике нашла пьезокерамика на основе твердых растворов $PbZrO_3 - PbTiO_3$ (ЦТС). При соотношении 53 ... 54 % мол. $PbZrO_3$ и 47 ... 46 % мол. $PbTiO_3$ керамика имеет наиболее высокие пьезоэлектрические характеристики. Для увеличения диэлектрической проницаемости и расширения интервала рабочих температур в керамику ЦТС вводят добавки бария или стронция.

Для получения сегнетомягкого материала керамику легируют оксидами трех- и пентавалентных металлов (La_2O_3 , Ta_2O_5 , Sb_2O_3 и др.). При этом на несколько порядков возрастает удельное сопротивление и уменьшается коэрцитивная сила пьезокерамики. Сегнетотвердый материал получают добавкой Fe_2O_3 , который увеличивает коэрцитивную силу и затрудняет поляризацию.

Формование заготовок проводят прессованием. В результате неравномерного распределения давления формируются зоны неодинаковой плотности заготовки, что приводит к ухудшению свойств (расщеплению резонансной частоты). Поэтому, после прессования, эти зоны должны стачиваться. Затем заготовка поступает на обжиг при температуре 1200 ... 1300 °С.

Характерной особенностью этого процесса является то, что при температуре свыше 1100 °С происходит интенсивное испарение оксида свинца из заготовки, что приводит к изменению химического состава керамики. Поэтому, для предотвращения этого, обжиг проводят в атмосфере, контролируемой по давлению PbO. С этой целью между заготовками помещают источники паров PbO (например, цирконат свинца), спрессованные при давлениях, значительно меньших, чем заготовки пьезокерамики.

Такие же результаты можно получить при горячем прессовании, так как температура отжига снижается до 800 °С. Отличительной чертой технологии изготовления пьезокерамики является необходимость поляризации ее сильным постоянным электрическим полем. Для предотвращения поверхностного перекрытия поляризацию проводят в изолирующей среде – трансформаторном масле или кремнийорганической жидкости в течение 1 ... 2 часов.

8 ФЕРРИТЫ

8.1 Общая характеристика и классификация ферритов

Ферриты являются неметаллическими магнитными материалами. Их состав в общем случае может быть выражен формулой $(M_2^{k+} O_k^{2-})_{m/2} \cdot (Fe_2^{3+} O_3^{2-})_n$, где M – характеризующий металл; k – его валентность; m и n – целые числа.

Название феррита определяется характеризующим ионом металла. Так, если M – ион никеля, то феррит называется никелевым, если марганца – марганцевым и т.д. По количеству входящих в состав ферритов характеризующих окислов различают моноферриты, биферриты и полиферриты.

Из моноферритов только цинковый и кадмиевый ($ZnO \cdot Fe_2O_3$ и $CdO \cdot Fe_2O_3$) являются немагнитными, остальные – магнитны. Они имеют невысокие магнитные свойства и редко применяются в технике. Наибольшее распространение в радиоэлектронике нашли биферриты и полиферриты.

По электрическим свойствам большинство ферритов относятся к полупроводникам. Высокое значение удельного электросопротивления позволяет использовать ферриты для работы на частотах до сотен кило-

ГЕРЦ И ДАЖЕ МЕГАГЕРЦ ПРАКТИЧЕСКИ БЕЗ ПОТЕРЬ НА ВИХРЕВЫЕ ТОКИ. КРОМЕ ЭТОГО ФЕРРИТЫ ИМЕЮТ РЯД ДРУГИХ ПРЕИМУЩЕСТВ ПЕРЕД ФЕРРОМАГНЕТИКАМИ. ТАК, ОНИ ПОЧТИ В ДВА РАЗА ЛЕГЧЕ МЕТАЛЛОВ. НА ИХ СВОЙСТВА МАЛО ВЛИЯЕТ РАДИАЦИЯ. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФЕРРИТОВ ПОЗВОЛЯЕТ ПОЛУЧАТЬ ИЗДЕЛИЯ САМОЙ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ.

Однако ферриты имеют ряд недостатков. Так, по сравнению с металлическими магнитными материалами, ферриты имеют меньшие значения магнитной проницаемости, индукции насыщения, а также низкую температурную стабильность. При механических воздействиях магнитные свойства ферритов ухудшаются из-за их высокой хрупкости.

8.2 Природа магнетизма ферритов

Электрон (заряженная частица), двигаясь вокруг ядра, создает (приобретает) орбитальный момент импульса l (момент количества движения), $\sum l = L$ – результирующий момент импульса.

Электрон обладает собственным моментом количества движения – спином (S).

Полный момент импульса $J = L + S$.

Выясним, какие значения принимают векторы S (спиновый) и L (орбитальный-механический) и каким образом создается полный момент J .

Квантовая механика не только ограничивает задание момента количества движения двумя величинами L и L_z вместо трех (для классического вектора – три проекции), но и формулирует жесткие ограничения на эти величины.

Проекция момента количества движения на ось Z (других осей нет) может принимать лишь значения

$$L_z = m\hbar, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l,$$

а длина вектора момента количества движения

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)} > \hbar l, \quad l = 0, 1, 2, \dots, l,$$

т.е. момент количества движения квантуется (\hbar обычно опускают, а под моментом количества движения понимают l).

(... частица может обладать нулевым моментом количества движения; это есть следствие отсутствия траектории!)

Проекция спинового момента количества движения также квантуется $S_z = m_s \hbar$, но здесь m_s может быть равным $\pm \frac{1}{2}$.

Выражение для спинового момента аналогично выражению для орбитального момента:

$$S^2 = S(S+1)\hbar^2; \quad S = \sqrt{S(S+1)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar.$$

$$S = +\frac{1}{2} \text{ (только одно значение).}$$

$$S_z = m_s \hbar, \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \text{ (тоже квантовое число).}$$

8.3 Условия заполнения электронных оболочек

1 Спины S_i распределяются таким образом, чтобы обеспечить возможно большую величину результирующего спинового момента в пределах, допускаемых принципом Паули. Это объясняется тем, что электроны имеют тенденцию занимать по возможности разные орбиты, поскольку энергия кулоновского взаимодействия увеличивается, если на одну и ту же орбиту попадут два электрона со спинами "+" и "-"; кроме того спин-спиновое взаимодействие внутри атома стремится ориентировать спины параллельно друг другу ($\uparrow\uparrow$ или $\downarrow\downarrow$).

Рассмотрим в качестве примера оболочку $4f$, в которой может разместиться 14 электронов.

Пусть в ней находится пять электронов, т.е. оболочка заполнена меньше чем на половину. Все электроны расположатся на разных орбитах со спином "+" (\uparrow).

Для $4f$ -оболочки число m может принимать 7 значений: $m = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$. Заполнение идет так, чтобы обеспечить максимальное значение L . Это объясняется тем, что электроны предпочитают вращаться по возможности в одном направлении, т.е. заполнение, например, в случае пяти электронов идет в следующем порядке: $m = 3, 2, 1, 0, -1$ и $L_z = 3 + 2 + 1 + 0 - 1 = 5$, а $S_z = 5/2$.

В случае, когда в оболочке $4f$ находится 9 электронов, т.е. больше половины, то заполнение идет следующим образом: сначала 7 из 9 электронов заполняют разные орбиты: $+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$, а затем оставшиеся попадают на орбиты $m = +3, +2$, но с обратным спином. Суммарный орбитальный момент для 9 электронов будет $L_z = 0 + 5 = 5$; суммарный спиновый момент $S_z = 7/2 - 2/2 = 5/2$.

2 Правило сложения L и S .

Если электронов в оболочке меньше половины максимально возможного числа ее заполнения, то $J = L - S$, а если их больше половины, то $J = L + S$.

Так, в случае пяти электронов на $4f$ -оболочке:

$$J = L - S = 5 - 5/2 = 5/2,$$

а при 9 электронах

$$J = L + S = 5 + 5/2 = 15/2.$$

При 10 электронах

$$L_z = 3 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2 - 3 + 3 + 2 + 1 = 6;$$

$$S_z = 7/2 - 3/2 = 4/2 = 2; \quad J = 6 + 2 = 8.$$

Еще один пример. Когда на $4f$ -оболочке 6 электронов, то заполнение будет таким:

$$m = 3, 2, 1, 0, -1, -2; \quad L = 3 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2 = 3;$$

$$S = 6/2 = 3; \quad J = L - S = 3 - 3 = 0.$$

Почему в одних случаях (на $4f$ -оболочке меньше половины) $J = L - S$, а в других (при заполнении $4f$ больше половины) $J = L + S$? Простого объяснения этому не существует.

Такие способы сложения моментов S и L основаны на спин-орбитальном взаимодействии между S и L отдельного электрона, движущегося вокруг ядра.

При движении электрона вокруг ядра, ядро также совершает вращение. Возникает магнитное поле H . Электрон испытывает на себе действие этого поля и спиновый момент располагается по полю. Так как магнитный и орбитальный моменты противоположны по направлению, то и l и S направлены в противоположные стороны. Поэтому, если $4f$ -оболочка заполнена меньше половины, то орбитальный и спиновый моменты ориентированы антипараллельно. Если больше половины,

то 7 электронов дадут $L = 0$, а для остальных электронов орбитальный l и спиновый моменты расположатся параллельно.

Орбитальный магнитный момент:

$$M_L = -\mu_B L.$$

Спиновый магнитный момент:

$$M_S = -2\mu_B S.$$

Результирующий магнитный момент:

$$M_R = M_L + M_S = -\mu_B (L + 2S).$$

Зависимости энергии (E) свободного электрона и электрона в кристаллической решетке от волнового вектора (k) имеют разный вид (рис. 22).

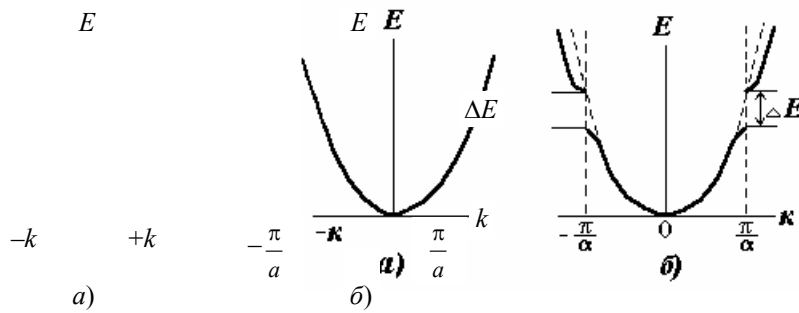


Рис. 22 Зависимости энергии свободного электрона (а) и электрона в кристалле (б) от волнового вектора k

При приближении k к значению $\pm \frac{\pi}{a}$ начинает проявляться влияние электрических зарядов решетки, и плотность электронов в ее узлах возрастает, вследствие чего энергия E все более понижается относительно значений свободного электрона и при $k = \pm \frac{\pi}{a}$ кривая становится горизонтальной. При $k > \frac{\pi}{a}$ энергия скачком возрастает на ΔE и при дальнейшем росте k кривая вновь по форме приближается к параболе. Скачок энергии на ΔE объясняется переходом стоячей волны типа $\cos kx$ к волне типа $\sin kx$ при изменении фазы на 90° .

В результате изменения формы кривой $E(k)$ изменяется также плотность состояний $g(E)$, она приобретает вид нескольких изолированных зон (рис. 23).

Изобразим положения зон плотности состояний для "+" и "-"-спинов ("+" и "-" одинаковое количество) (рис. 24).

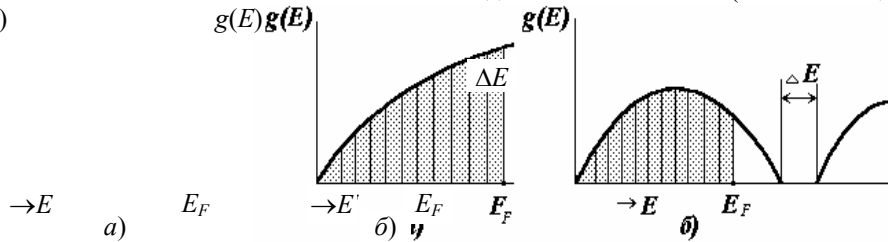
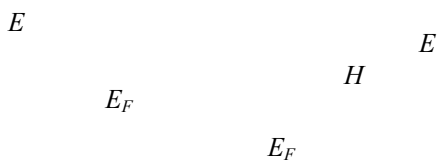


Рис. 23 Плотность состояний $g(E)$ (схема) для свободного электрона (а) и электронов в кристалле (б)



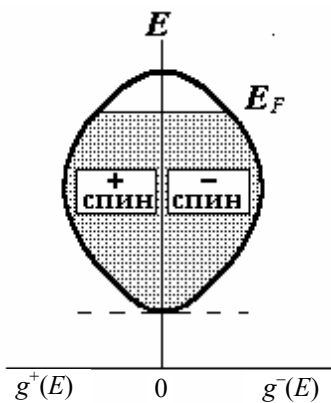


Рис. 24 Положение зон для "+" и "-"-спинов

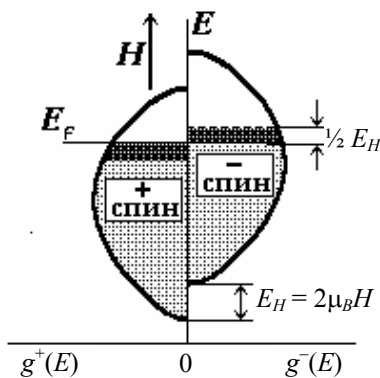


Рис. 25 Механизм образования намагниченности за счет поляризации зон

Приложим магнитное поле H в направлении "+"-спинов. В связи с этим поле энергия электронов со спинами "-" по сравнению с энергией электронов со спином "+" повысится на величину $E_H = 2\mu_B H^*$ (рис. 25).

Поэтому электроны, занимающие верхнюю часть зоны с отрицательными спинами, перейдут с "переворотом" своих спинов в соседнюю зону и тем самым выровняют уровни Ферми в обеих зонах.

Обозначим число переместившихся электронов через Δn ; оно будет равно площади (заштрихованной косыми линиями), лежащей между прежним и новым уровнями Ферми:

$$\Delta n = g(E_F) \frac{E_H}{2} = g(E_F) \mu_B H.$$

Откуда для прироста намагниченности получим:

$$\Delta J \mu_B = 2\mu_B \Delta n = 2g(E_F) \mu_B^2 H$$

и магнитная восприимчивость будет иметь вид:

$$\chi_p = 2g(E_F) \mu_B^2 \quad (\text{это есть парамагнетизм Паули}).$$

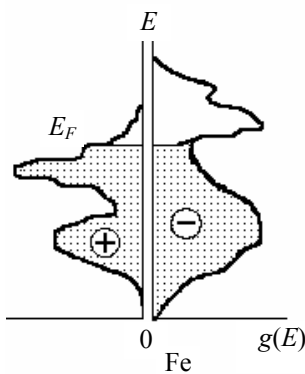


Рис. 26 Плотность состояний $g(E)$ для железа

Зная плотность состояний в зонах "+" и "-", можно сказать, будет ли металл (сплав) ферромагнетиком или нет. Спонтанная намагниченность возникает из-за разности концентраций электронов в зонах с отрицательными и положительными спинами ниже уровня Ферми. На рис. 26 приведена схема (расчетная) плотности состояний для зон с положительными и отрицательными спинами для железа.

Из рис. 26 видно, что ниже энергии Ферми E_F для отрицательных спинов плотность состояний электронов выше, чем для электронов с положительными спинами.

Возникающее расщепление $3d$ -зон обязано, в основном, электростатическому полю кристаллической решетки (из-за обменного взаимодействия), поэтому такое расщепление зон называют обменным расщеплением.

Обменное расщепление и связанная с этим поляризация зон приводят к ферромагнетизму, и намагниченность будет определяться разностью концентраций электронов:

$$J = H_B (N_+ - N_-),$$

где N_+ и N_- – концентрация электронов в зонах.

* Энергия электронов с "+"-спинами понизится на величину $\mu_B H$, а энергия электронов с "-"-спинами повысится на $\mu_B H$ по сравнению с положением без поля H .

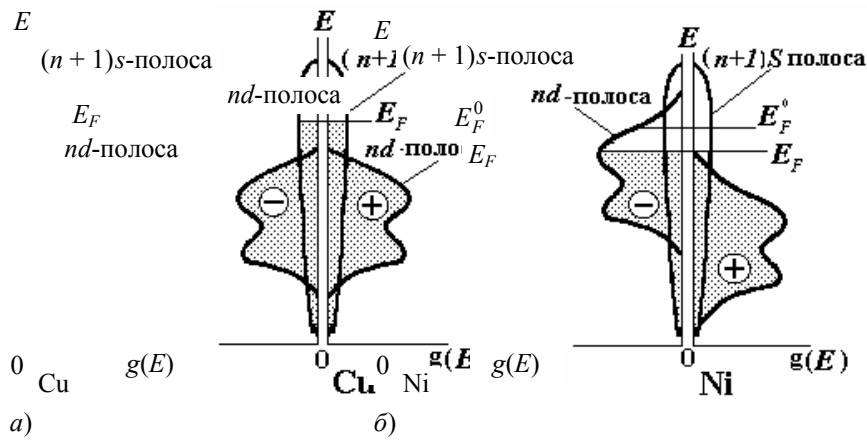


Рис. 27 Кривые плотности состояний электронов в Cu (а) и Ni (б)

На рис. 27 схематически изображены кривые плотности состояний для Cu (а) и Ni (б)

Из схемы видно, что энергия E_F в меди расположена выше всех пяти полностью заполненных $3d$ -зон, и структура зон $(n+1)s$ похожа на зоны для свободных электронов с очень низкой плотностью состояний (один электрон на элементарную ячейку).

У никеля распределение электронов в зонах таково, что энергия Ферми попадает в $3d$ -зону и концентрация электронов ниже уровня Ферми сильно возрастает. Из-за обменного взаимодействия происходит расщепление nd -зоны на две, одновременно снижается уровень Ферми ($E_F^0 \rightarrow E_F$). Образовавшаяся разность концентраций электронов (N_+ и N_-) ниже уровня Ферми приводит к ферромагнетизму.

3 Антиферромагнетики, ферромагнетики.

Примером

MnO катионы Mn^{2+} образуют кислород занимает (рис. 28).

В этой структуре на пути расположены немагнитные поэтому будет слабее. ион O^{2-} носит название косвен-

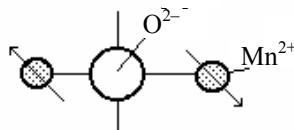


Рис. 28 Схема расположения атомов в кристалле MnO

антиферромагнетика является MnO . В кристалле гранецентрированную решетку, в которой промежуточное положение между катионами Mn^{2+}

прямого обмена между магнитными полями ионы кислорода. Обменное взаимодействие Обменное взаимодействие через промежуточный ного.

Главным в этой структуре является то, что орбита p -электрона (в ионе O^{2-}) вытянута к находящимся по обе стороны ионам Mn_1 и Mn_2 , (рис. 29); O^{2-} имеет конфигурацию $1s^2; 2s^2; 2p^6$.

Один из электронов p -орбиты при возбуждении может перейти на соседний магнитный катион (например, на Mn_1) и попасть на недостроенную $3d$ -орбиту. При этом необходимо, чтобы расположение спинов удовлетворяло правилу Хунда. Поэтому, когда число электронов $3d$ -оболочки больше 5 (т.е. больше половины возможного числа для этой орбиты), спин перешедшего электрона должен быть антипараллелен полному спину иона.

Рис. 29 Конфигурация p -орбиталей в кристалле MnO

В то же время спин оставшегося на p -орбите неспаренного электрона в силу принципа Паули будет противоположен спину перешедшего электрона. Этот оставшийся электрон при переходе на $3d$ -электронную оболочку другого катиона (Mn_2) ориентирует его спин в противоположном Mn_1 направлении. Если же в $3d$ -электронной оболочке меньше половины возможного числа электронов, взаимодействие должно быть положительным и обуславливать параллельную ориентацию моментов Mn_1 и Mn_2 .

Гудинаф и Каномори [17, 18] определяют знак обменного взаимодействия следующими правилами (рис. 30).

1 Связь антиферромагнитная, если p -орбита аниона перекрывает полузаполненные d -орбиты катионов.

2 Если p -орбита аниона своими лепестками-орбитами перекрывает две пустые d -орбиты противоположных катионов, то связь магнитных моментов должна быть также антиферромагнитна.

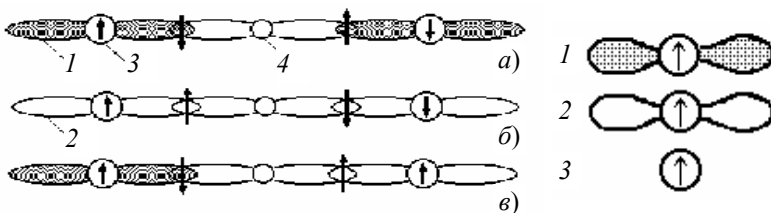


Рис. 30 Схема механизмов антиферромагнитного (а, б) и ферромагнитного (в) косвенных обменных взаимодействий: 1 – наполовину заполненный d -уровень; 2 – незаполненный d -уровень; 3 – спин иона; 4 – анион

3 Когда p -орбита промежуточного иона одним своим лепестком перекрывает полузаполненную d -орбиту катиона, а вторым лепестком – пустую d -орбиту другого катиона, то магнитные моменты будут связаны ферромагнитно (с параллельным расположением моментов).

В кристаллическом поле решетки $3d$ -уровни расщепляются на d_{γ} -орбитали $x^2 - y^2$; $2z^2$ и на d_{ϵ} -орбитали xy , xz , yz . Заполнение этих орбит идет по-разному (табл. 3).

Таблица 3

Заполнение $3d$ -уровней $e_g(d_{\gamma})$ и $t_{2g}(d_{\epsilon})^*$ -типа электронами с различным направлением спинов d_{γ} ионов группы железа

Катионы		Ti ³⁺	V ²⁺ Ti ²⁺	Mn ⁺ Cr ³⁺ V ²⁺	Mn ³⁺ Cr ²⁺	Fe ³⁺ Mn ²⁺	Co ³⁺ Fe ²⁺	Ni ³⁺ Co ²⁺	Cu ³⁺ Ni ²⁺
Октаэдрические узлы $E(e_g) > E(t_{2g})$	$e_g(d_{\gamma})$	oo	oo	↑o	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑
	$t_{2g}(d_{\epsilon})$	↑oo	↑↑o	↑↑↑	↑↑↑	↑↑↑	↑↓↑↑	↑↓↑↓↑	↑↓↑↓↑↓
Тетраэдрические узлы $E(t_2) > E(e)$	t_2	ooo	ooo	↑oo	↑↑o	↑↑↑	↑↑↑	↑↑↑	↑↓↑↑
	e	↑o	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↓↑	↑↓↑↓	↑↓↑↓

Примечание. Орбиты $e_g \sim d_{\gamma}$; $t_{2g} \sim d_{\epsilon}$; $e_g: x^2 - y^2$; z^2 ; $t_{2g}: xy$; xz ; yz ; $e: x^2 - y^2$; z^2 .

На рис. 31, а показана октаэдрическая пора, в центре которой расположен катион $3d$ -металла и орбитали $e_g(d_{\gamma})$: $x^2 - y^2$; z^2 .

Из рисунка понятно, что e_g -орбитали могут перекрываться с p -орбиталями кислородного иона, а орбитали xy ; xz ; yz (т.е. t_{2g}) направлены между ионами кислорода и с кислородными орбиталями не перекрываются.

Характер косвенного обменного взаимодействия должен зависеть только от степени заполнения e_g -орбит (табл. 3).

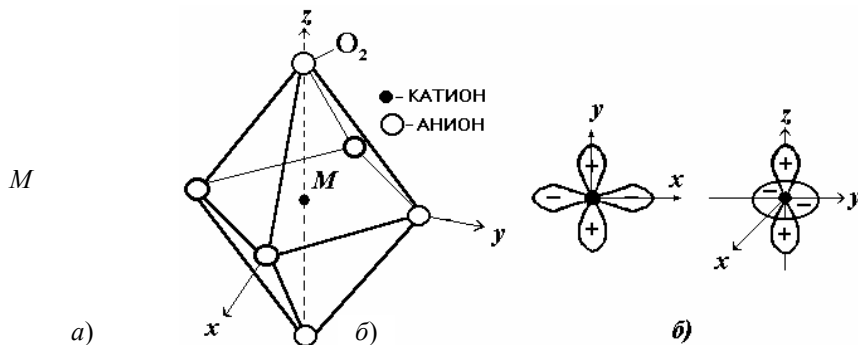


Рис. 31 Октаэдрический узел (а) и e_g -орбитали (б), лепестки которых направлены в сторону кислородных ионов (к p -орбиталям)

На рис. 32 показана часть кристаллической решетки с атомной магнитной структурой, которая возникает в соединениях типа перовскита и трифторидах.

Изображенная структура соответствует антиферромагнитному взаимодействию между данным катионом и его ближайшими соседями.

Если принять, что все уровни e_g заполнены наполовину, то должно реализоваться косвенное взаимодействие (рис. 30, а). Такое взаимодействие наблюдается в соединениях LaFeO_3 , FeF_3 , CoF_3 .

В соединениях LaCrO_3 и CrF_3 все e_g -уровни оказываются пустыми, поэтому в них возникает связь, показанная на рис. 30, б, также приводящая к антиферромагнетизму.

* Обозначение $3d$ -уровней $e_g \sim d_{\gamma}$; $t_{2g} \sim d_{\epsilon}$.

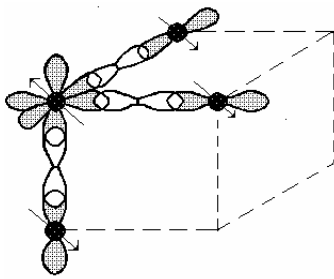


Рис. 32 Перекрытие d - и p -функций, когда орбиты e_g -катиона заполнены наполовину

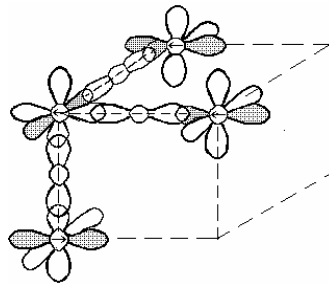


Рис. 33 Перекрытие d - и p -функций (d_{z^2} наполовину заполнено, а состояние $d_{x^2-y^2}$ не заполнено)

На рис. 33 изображена антиферромагнитная упорядоченная структура, где имеется ферромагнитная связь в горизонтальных плоскостях и антиферромагнитная между этими плоскостями. Примером такой структуры может служить $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$ и $\text{Mn}^{3+}\text{F}_3^-$. У Mn^{3+} одна из двух e_g -орбит ($x^2 - y^2$; z^2) не заполнена, поэтому в упорядоченной структуре в горизонтальных плоскостях возникает ферромагнитное взаимодействие (рис. 30, в), а между горизонтальными плоскостями – антиферромагнитная связь (рис. 30, б).

Свойства ферритов в значительной степени определяются их структурой. Различают несколько типов структур ферритов. Наибольшее применение в технике нашли:

- 1 Феррошпинели – ферриты со структурой природного минерала шпинели MgAl_2O_4 .
- 2 Феррогранаты – ферриты со структурой минерала граната $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$.
- 3 Гексаферриты – ферриты с гексагональной структурой, изоморфной структуре минерала магнетоплюмбита $\text{PbFe}_{7,5}\text{Mn}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\cdot\text{O}_{19}$.
- 4 Ортоферриты – ферриты с ромбически искаженной структурой минерала перовскита CaTiO_3 .

8.4 Ферриты со структурой шпинели

Ферриты со структурой шпинели – ферримагнетики. Ферримагнетики аналогичны антиферромагнетикам, так как отрицательное обменное взаимодействие приводит к антипараллельной ориентации подрешеток. Причем магнитные моменты подрешеток различны по величине, поэтому результирующий магнитный момент в такой структуре отличен от нуля. Ферримагнетик можно считать нескомпенсированным антиферромагнетиком.

Химическая формула простых феррит-шпинелей может быть представлена в виде MFe_2O_4 , где M – катион двухвалентного металла (исключение составляет феррит одновалентного лития – $\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$).

Структура феррошпинели представляет собой плотнейшую кубическую гранецентрированную упаковку анионов O^{2-} с замещением катионами M^{2+} и Fe^{3+} 1/8 всех тетраэдрических и 1/2 октаэдрических пустот. При плотной упаковке анионов O^{2-} в элементарной ячейке шпинели образуется 64 тетраэдрических и 32 октаэдрических пустоты. Элементарную ячейку феррошпинели можно условно разбить на 8 отдельных октантов с ребрами, равными половине параметра ячейки (рис. 34).

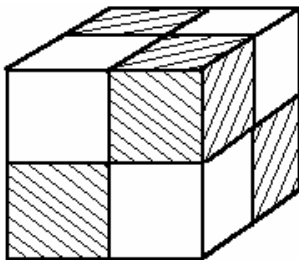


Рис. 34 Схематическое изображение элементарной ячейки шпинельной структуры (структура темных и светлых октантов различна)

Элементарная ячейка содержит восемь формульных единиц MFe_2O_4 , т.е. 8 катионов M^{2+} , 16 катионов Fe^{3+} и 32 аниона кислорода O^{2-} .

В тетраэдрических и октаэдрических пустотах находятся 16 катионов трехвалентного железа и 8 катионов двухвалентных ме-галлов, т.е. всего в решетке феррошпинели занято 8 тетраэдрических пустот (A -узлы) и 16 октаэдрических пустот (B -узлы).

Неель [19] предположил, что кристаллическая решетка шпинели состоит из двух подрешеток. Одна образована ионами металла в тетраэдрических пустотах (подрешетка A), другая – ионами металла в октаэдрических пустотах (подрешетка B). Между магнитными ионами подрешеток A и B существует сильное отрицательное взаимодействие, в результате чего их магнитные моменты направлены навстречу друг другу. Если магнитные моменты подрешеток одинаковые по величине, то феррит – антиферромагнетик, если различны, то феррит – ферримагнетик.

Взаимодействие ионов подрешеток A и B происходит через ионы кислорода, электронные оболочки которых принимают участие в "сверхобмене".

В зависимости от расположения ионов M^{2+} и M^{3+} в A - и B -узлах различают нормальную, обратную и смешанную феррошпинели.

Шпинель условно записывается как $\text{X}[\text{Y}]\text{O}_4^{2-}$, где X – обычно двух-валентный металл, Y – трехвалентный*; обратная шпинель – $\text{Y}[\text{X}]\text{O}_4^{2-}$.

Катионы металла, расположенные в B -узлах (октаэдрические позиции) принято заключать в квадратные скобки.

К ферритам со структурой нормальной шпинели относятся $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{CdO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Известно [20, 21], что нормальные ферриты-шпинели $\text{Zn}^{2+}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$, $\text{Cd}^{2+}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}]$ – не ферромагнитны.

* Более подробное описание структуры шпинели см. в разделе "Терморезисторы".

Ионы Zn^{2+} и Cd^{2+} , находящиеся в A -подрешетке, не обладают собственными магнитными моментами. B -подрешетка разбивается на две подрешетки с одинаковым количеством ионов Fe^{3+} в каждой и антипараллельным расположением магнитных моментов в подрешетках.

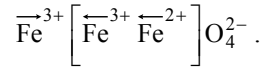
В нормальных шпинелях все 8 ионов M^{2+} располагаются в A -узлах, а все 16 ионов Fe^{3+} – в B -узлах, т.е. структурная формула их имеет вид $M^{2+}[Fe_2^{3+}]O_4^{2-}$.

Ферриты – обратные шпинели, например, $Fe^{3+}[Fe^{3+}Fe^{2+}]O_4^{2-}$ – ферромагнитны [22].

Структуру обратной шпинели имеют ферриты Mg, Fe, Co, Ni, Cu . В обратных шпинелях 8 ионов Fe^{3+} занимают A -узлы, остальные 8 ионов Fe^{3+} и 8 ионов M^{2+} находятся в B -узлах, располагаясь в них статистически беспорядочно. Структурная формула обратной шпинели

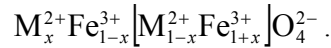
$Fe^{3+}[M^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$. Результирующий магнитный момент в этом феррите будет определяться магнитным моментом катиона M^{2+} . В структуре обратной шпинели кристаллизуются ферриты Fe, Ni, Co, Li, Cu . Все они являются ферримангнетиками.

Запишем магнитную формулу шпинели феррита:



Результирующий магнитный момент в этом феррите будет определяться магнитным моментом катиона Fe^{2+} , а в случае легированного феррита $Fe^{3+}[Fe^{3+}M^{2+}]$ – суммарная намагниченность будет определяться ионом M^{2+} . Так как ионы $Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ и Cu^{2+} содержат соответственно 6, 7, 8 и 9 $3d$ -электронов, то на каждую формульную единицу шпинели, легированной этими металлами, должен приходиться магнитный момент соответственно 4, 3, 2 и $1\mu_B$, что с точностью до вклада орбитального момента согласуется с экспериментальными данными.

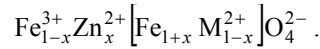
Нормальная и обратная шпинели представляют предельные случаи. В большинстве же случаев широкое применение на практике находят смешанные шпинели, структурная формула которых может быть записана в виде:



Для такого вида катионного распределения принято ионы, находящиеся в A -узлах, записывать без скобок, а ионы, находящиеся

в B -узлах, заключать в квадратные скобки.

При образовании раствора замещение идет по следующей схеме:



Отсюда видно, что независимо от состава исходной шпинели магнитный момент смешанных цинковых шпинелей должен возрастать и стремиться при $x \rightarrow 1$ к значению Fe^{3+} в окта-позициях, $M_0^{3+}Zn_1[Fe_2^{3+}M_0]O_4^{2-}$, т.е. к значению $10\mu_B$.

На $3d$ -электронной оболочке Fe^{3+} расположено 5 электронов, поэтому

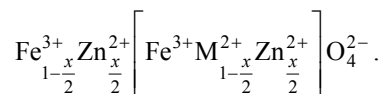
$$L_Z = 0, \text{ а } S_Z = \frac{5}{2}.$$

Так как в окта-позиции оказывается два катиона Fe^{3+} , то результирующий магнитный момент: $M_R = 2 \cdot \left(2 \cdot \frac{5}{2} \right) = 10\mu_B$.

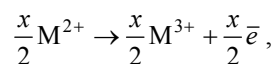
Величина x характеризует меру обращенности шпинели. В нормальной феррошпинели $x = 0$, в обращенной $x = 1$. У ферритов со смешанной структурой $0 < x < 1$.

Однако эксперимент показывает, что магнитный момент растет только до определенного значения (до $x \approx 0,4 \dots 0,5$), а затем уменьшается. Это объясняется тем, что само существование ферромагнетизма в шпинелях обязано обменным взаимодействиям между магнитными ионами двух подрешеток X и Y . При легировании цинком происходит замещение ионов Fe^{3+} немагнитными ионами цинка, поэтому, начиная с некоторого значения $x \approx 0,4 \dots 0,5$, рост намагниченности прекращается из-за снижения уровня обменного взаимодействия между магнитными подрешетками X и Y .

Возможен и другой подход. Пусть имеется феррит $\overrightarrow{Fe}^{3+} \left[\overleftarrow{Fe}^{3+} \overleftarrow{M}^{2+} \right] O_4^{2-}$. Так как Zn^{2+} равноправно может занимать (замещать) окта- и тетра-позиции, то можно записать:



При этом нарушается электронейтральность из-за замещения $x/2$ катионов трехвалентного железа двухвалентным цинком. Для восстановления электронейтральности:



т.е.

$$\overrightarrow{Fe}^{3+}Zn_{\frac{x}{2}}^{2+} \left[\overleftarrow{Fe}^{3+} \overleftarrow{M}^{2+} \overleftarrow{Zn}_{\frac{x}{2}}^{2+} \overleftarrow{M}_{\frac{x}{2}}^{3+} \right] O_4^{2-}$$

и при $x = 1$ в тетра-поре сохраняется $\frac{1}{2} \text{Fe}^{3+}$.

Поэтому результирующий момент при $x = 1$ не будет иметь максимального значения $10\mu_B$, но и не будет равным нулю, так как обменное взаимодействие между подрешетками еще сохраняется.

Расположение катионов в узлах кристаллической решетки шпинелей в равновесных условиях должно соответствовать минимуму свободной энергии. Структуру смешанной шпинели имеют ферриты марганца и магния. Одним из факторов, приводящих к снижению энергии кристаллической решетки, является реализация минимальной электростатической энергии кристалла, определяемой кулоновской энергией притяжения (энергия Маделунга), борновской энергией отталкивания и энергией упорядочения ионов в кристалле. В соответствии с этим наиболее выгодным является расположение двухвалентных катионов в тетраэдрических порах, а трехвалентных – в октаэдрических.

Существенное влияние на формирование магнитных свойств ферритов может оказать режим охлаждения. Изменяя скорость охлаждения ферритов, можно получать структуры с различной степенью обращенности.

Более широкие возможности для получения ферритов с различными свойствами появляются вследствие их способности образовывать друг с другом твердые растворы, так как радиусы ионов и параметры решетки, как правило, отличаются незначительно. А наличие в тетраэдрических и октаэдрических узлах различного количества разнородных катионов существенно влияет на сверхобменное взаимодействие и позволяет получать ферриты с отличающимися магнитными свойствами.

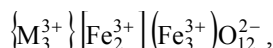
Важным фактором, влияющим на расположение катионов в узлах кристаллической решетки шпинели, является радиус катионов. Так как тетраэдрические поры имеют меньшие размеры, чем октаэдрические, вероятность расположения в них трехвалентных катионов железа, имеющих меньший радиус, чем у двухвалентных металлов, значительно выше. Это приводит к расположению их в *A*-узлах и образованию обратной шпинели.

Однако на практике часто наблюдается и обратная картина. Так, в цинковом феррите $\text{Zn}^{2+}[\text{Fe}_2^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ ионы Zn^{2+} занимают тетраэдрические пустоты, а ионы Fe^{3+} – октаэдрические.

8.5 Ферриты со структурой граната

К феррогранатам относят ферриты с кристаллической решеткой, изоморфной решетке природного минерала граната $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$.

Химическая формула феррогранатов с учетом распределения по подрешеткам имеет вид:



где *M* – редкоземельный элемент или иттрий.

Кристаллическая решетка феррогранатов представляет собой кубическую объемно центрированную решетку, образованную ионами кислорода. В элементарную ячейку входит восемь формульных единиц $\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, т.е. всего 160 ионов. Из них 96 ионов кислорода образуют три типа пустот (рис. 35).

Следовательно, в решетке феррограната имеются три катионные подрешетки. Всего в элементарной ячейке феррита-граната содержится 24 иона редкоземельного элемента, которые занимают додекаэдрические узлы (*c*-пустоты). Катионы железа занимают 24 тетраэдрических узла (*d*) и 16 октаэдрических (*a*).

В отличие от шпинели в феррите-гранате все *c*, *d* и *a*-поры заняты магнитными (магнитоактивными) катионами.

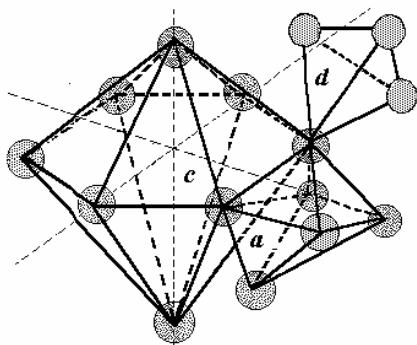


РИС. 35
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ
РЕШЕТКА
ФЕРРОГРАНАТОВ:

a – октаэдрические поры, образованные шестью ионами кислорода; *c* – додекаэдрические поры, образованные восемью ионами кислорода; *d* – тетраэдрические поры, образованные четырьмя ионами кислорода

В структурной формуле фигурными скобками обозначены додекаэдрические узлы, квадратными – октаэдрические, круглыми – тетраэдрические.

Необходимым условием образования ферритов со структурой граната является критерий, при котором радиус редкоземельного иона не превышает 0,114 нм. Этому условию отвечают ионы Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} и др. Не образуют простых феррогранатов из-за больших размеров ионы Ce^{3+} , La^{3+} , Pr^{3+} и Nd^{3+} .

Ионы Fe^{3+} могут неограниченно замещаться многими ионами, например, Al^{3+} , Ga^{3+} , образуя непрерывный ряд твердых растворов – гранатов. Наибольшее практическое применение нашли феррит-гранаты с замещенными ионами железа и редкоземельных элементов.

Катионное распределение в феррогранатах зависит, в основном, от размеров катионов. Так, ионы Bi^{3+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Cu^+ и др., имеющие большие атомные радиусы, склонны занимать додекаэдрические пустоты (*c*-подрешетка). Катионы с

меньшим атомным радиусом занимают d -подрешетку – Mn^{3+} , Re^{4+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} и a -подрешетку – Si^{4+} , P^{5+} , V^{5+} . Некоторые катионы могут одновременно находиться в двух и даже трех подрешетках – Li^+ , Co^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} .

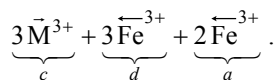
Большинство феррогранатов содержит в качестве аниона кислород. Однако, в некоторых феррогранатах кислород полностью или частично может быть заменен фтором.

Ферромагнетизм феррогранатов объясняется сверхобменным взаимодействием между магнитноактивными катионами в трех подрешетках.

Расположение катионов железа и кислорода в позициях $(Fe^{3+}) - O - [Fe^{3+}]$ похоже на расположение катионов железа в шпинелях; угол $\left(\begin{matrix} a \\ Fe \end{matrix} \right) - O - \left[\begin{matrix} d \\ Fe \end{matrix} \right]$ составляет примерно 127° , другие углы $\left\{ \begin{matrix} c \\ M \end{matrix} \right\} - O - \left(\begin{matrix} a \\ Fe \end{matrix} \right)$, $\left[\begin{matrix} c \\ M \end{matrix} \right] - O - \left[\begin{matrix} d \\ Fe \end{matrix} \right]$ и $\left\{ \begin{matrix} c \\ M \end{matrix} \right\} - O - \left\{ \begin{matrix} c \\ M \end{matrix} \right\}$ составляют соответственно 122 , 100 и 105° .

Наиболее существенным обменным взаимодействием, определяющим магнитные свойства, следует считать взаимодействие между подрешетками ad и ca .

Магнитную формулу феррограната можно записать в виде:



Из схемы видно, что магнитный момент редкоземельного иона $3M^{3+}$ направлен против результирующего магнитного момента подрешеток a и d . Поэтому магнитные свойства твердых растворов редкоземельных феррогранатов зависят от магнитных моментов ионов, входящих в додекаэдрические пустоты.

Например, для иттриевого (и лютециевого $Lu_3Fe_5O_{12}$) граната $Y_3Fe_5O_{12}$, в котором Y является немагнитным катионом, магнитный момент на одну формульную единицу будет равен:

$$3 \cdot 5\mu_B - 2 \cdot 5\mu_B = 5\mu_B.$$

Для $\left\{ \begin{matrix} c \\ Gd_3 \end{matrix} \right\} \left(\begin{matrix} d \\ Fe_3 \end{matrix} \right) \left[\begin{matrix} a \\ Fe_2 \end{matrix} \right]$ имеем $3 \cdot 7\mu_B - 3 \cdot 5\mu_B + 2 \cdot 5\mu_B = 16\mu_B$,

что очень близко к экспериментальным результатам.

8.6 Гексаферриты

К ферритам с гексагональной структурой относятся соединения с формулой $MO \cdot 6Fe_2O_3(MFe_{12}O_{19})$, где M – ион Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} или Sr^{2+} . Ферриты этого класса имеют структуру природного минерала магнетоплюмбита $Pb \cdot Fe_{7,5} \cdot Mn_{3,5} \cdot Al_{0,5} \cdot Ti_{0,5}O_{19}$ или немного отличаются от нее.

Гексаферриты образуются в системе $M'O - M''O - Fe_2O_3$ (рис. 36), где M' – элементы (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+}) с атомным радиусом ($1,06 \dots 1,43 \text{ \AA}$), близким к атомному радиусу иона кислорода ($\sim 1,32 \text{ \AA}$).

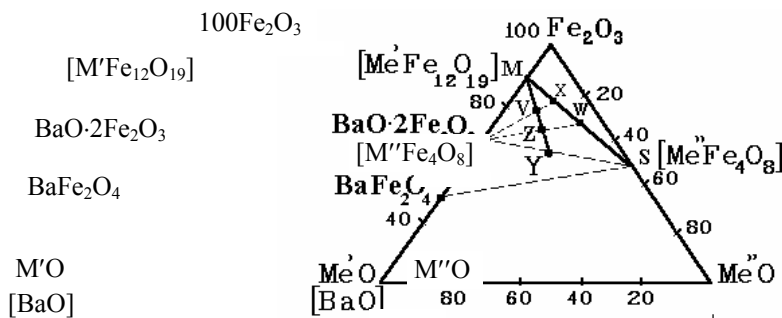


РИС. 36 СОСТАВЫ (% МОЛЬ) ФЕРРИТОВ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ

M'' обозначаются катионы переходных элементов с малым радиусом: Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} . Гексаферриты представляют как усложненные шпинели, состоящие из шпинельных (S) и гексагональных (H) блоков. В бариевом гексаферрите (элементарная ячейка) $BaO \cdot Fe_{12}O_{18}$ (или $BaO \cdot 6Fe_2O_3$) последовательность блоков описывается как SHS^*H^* , где S^* и H^* – блоки S и H , повернутые на 180° вокруг оси C (ось C параллельна направлению $[111]$).

В структуре гексаферрита 3 типа катионных позиций: тетраэдрические, октаэдрические и гексаэдрические. Тетра- и окта-позиции расположены в $S(S^*)$ -слоях, а гексапозиции – в $H(H^*)$ -слоях. Тщательный анализ углов $Fe^{3+} - O - Fe^{3+}$ в S и H -слоях, проведенный Смитом и Вейном [23] для $BaO \cdot 6Fe_2O_3$, в котором все катионы трехвалентны, позволил им изобразить магнитную структуру феррита бария как $4 \overleftarrow{Fe}^{3+} + 2 \overrightarrow{Fe}^{3+} + \overleftarrow{Fe}^{3+} + 3 \overleftarrow{Fe}^{3+} + 2 \overrightarrow{Fe}^{3+}$ или $\{(4 - 2) + (1 + 3 - 2)\} \cdot 5\mu_B = 4 \cdot 5\mu_B = 20\mu_B$, где $5\mu_B$ – магнитный момент трехвалентного железа.

Наибольшее применение в технике нашли гексаферриты бария и стронция в качестве постоянных магнитов, а также активных элементов в резонансных устройствах СВЧ-диапазона. Эти ферриты имеют гексагональную структуру. Элементарная ячейка содержит две формульные единицы $MO \cdot 6Fe_2O_3$, т.е. 38 анионов кислорода, 24 катиона Fe^{3+} и 2 характеризующих катиона M^{2+} .

Для описания кристаллографических структур гексагональных ферритов проводят условное разделение структур по гексагональной оси на отдельные гексаферритов соединений типа M , состоящие из трех видов блоков: S , строясь структуры всех

Блоки S имеют кубическую гексагональную.

Блок S состоит из двух слоев 8 ионов O^{2-} и 6 ионов Fe^{3+} . Блок H в него входят 11 ионов O^{2-} , 6 ионов Fe^{3+} и один ион Ba^{2+} . В блок T замещают некоторые ионы ки-

В структуре гексаферритов размеры, образуют плотнейшую пустотах: тетраэдрических,

типы пустот обусловлены пятью пирамиды, совмещенные в этой плоскости между тремя

В элементарной ячейке M) 18 ионов Fe^{3+} расположены в в тетраэдрических и 2 – в

Структуру гексаферрита бария следующим образом – SHS^*H^* , где S^* и H^* – блоки S и H , повернутые на 180° вокруг оси C (рис. 37).

Из блоков S , H и T , а также S^* , H^* и T^* можно различными комбинациями получить решетки всех гексагональных ферритов (табл. 4).

Соединения группы Y ($2BaO \cdot 2MO \cdot 6Fe_2O_3$) имеют плоскость легкого намагничивания, проходящую перпендикулярно к гексагональной оси, и получили название ферроокспланов. Они являются единственными материалами, у которых резонансная частота сдвинута настолько далеко, что они обладают значительной начальной проницаемостью в широком диапазоне частот от 50 до 800 МГц.

В феррооксидуре (группа M) имеется не плоскость, а ось легкого намагничивания, так как он состоит из блоков H и S , а в блоке H направление магнитных моментов катионов совпадает с направлением оси C .

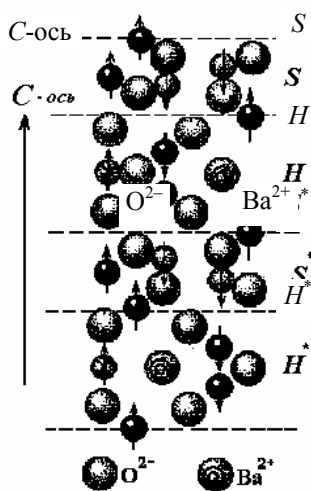


Рис. 37 Разбиение элементарной ячейки гексаферрита $BaFe_{12}O_{19}$ на блоки

В этом случае элементарные ячейки Y и S (рис. 37) можно представить как структуры, H и T . Из различных комбинаций этих блоков и гексаферритов.

структуру шпинели, блоки H и T –

кислорода: всего в него входят состоит из трех слоев кислорода:

входит четыре слоя ионов O^{2-} ; в нем ионы Ba^{2+} слорода в двух средних слоях.

ионы O^{2-} и Ba^{2+} , имеющие примерно одинаковые упаковку, а ионы Fe^{3+} и M^{2+} размещаются в октаэдрических и бипирамидальных. Последние ионами O^{2-} , образующими две треугольные плоскости оснований. Ион Fe^{3+} занимает место в ионами кислорода.

гексаферрита бария $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ (структура типа октаэдрических пустотах, 4 – бипирамидальных.

можно построить из блоков S и H . Она выглит

Таблица 4

Структуры некоторых гексагональных ферритов

Обозначение	Химическая формула	Строение элементарной ячейки
M	$BaO \cdot 6Fe_2O_3$	SHS^*H^*
W	$BaO \cdot 2MO \cdot 8Fe_2O_3$	$SSHS^*H^*$
Y	$2BaO \cdot 2MO \cdot 6Fe_2O_3$	$RSRSRS$
Z	$3BaO \cdot 2MO \cdot 12Fe_2O_3$	$H^*SR^*SHS^*RS^*$
V	$4BaO \cdot 2MO \cdot 18Fe_2O_3$	$SHS^*H^*S^*R$
X	$2BaO \cdot 2MO \cdot 14Fe_2O_3$	$(SSHSH)_3$

Материалы группы W и Z являются, в основном, одноосными с легкой осью, совпадающей с гексагональной осью.

В настоящее время разработаны методы получения столь сложных комбинаций шпинельных (S) и гексагональных блоков (H), что длина элементарной ячейки может достигать нескольких тысяч ангстрем, т.е. размера биологических молекул.

8.7 Ортоферриты

Ферриты, имеющие химическую формулу $M_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, называются ортоферритами, так как они имеют орторомбическую кристаллическую решетку. Элементарная ячейка состоит из 4 формульных единиц $MFeO_3$ в виде моноклинных ячеек типа перовскита – $CaTiO_3$ (рис. 38).

Искаженная структура перовскита представляет собой кубическую структуру с расположением ионов железа в узлах кубической ячейки, ионов кислорода – на гранях куба и ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) – в центре этой ячейки.

Искажение кубической структуры связано с нарушением размерных соотношений ионов и особенностями их электронной конфигурации. При этом кубическая ячейка превращается в моноклинную и выделяется как псевдоячейка ортоферрита.

Ортоферриты образуются на основе соединений, в которых ионные радиусы металлов находятся в определенном соотношении. Оно определяется критерием: $(r_M + r_O) / [\sqrt{2}(r_{P3Э} - r_O)] \approx 0,9 \dots 1,0$, где r_O – радиус иона кислорода; r_M и $r_{P3Э}$ – радиусы ионов Fe и P3Э.

Некоторые ортоферриты, например, ортоферрит гадолиния, обладают ферромагнитными свойствами. Ось легкого намагничивания при комнатной температуре для ортоферритов является ось *C*. Эта группа ферритов находит широкое применение в вычислительной технике.

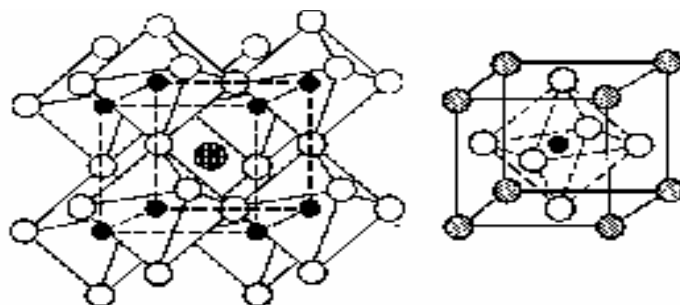


Рис. 38 Элементарная ячейка минерала перовскита

8.8 Дефекты в ферритах

Ферриты являются фазами переменного состава, поэтому для них характерно наличие всех видов дефектов, которые наблюдаются в твердых телах. Реальное распределение ионов в кристаллической решетке позволяет объяснить, а иногда и предсказать многие свойства ферритов.

При спекании ферритов находящийся в них кислород стремится к динамическому равновесию с кислородом атмосферы спекания. При этом сумма отрицательных и положительных зарядов реагирующих веществ всегда равна нулю.

В случае недостатка парциального давления кислорода, атомы кислорода с поверхностного слоя феррита переходят в окружающую среду. При этом в поверхностном слое возникают избыточные катионы и анионные вакансии, которые стремятся равномерно распределиться в феррите и мигрируют из поверхностного слоя вглубь материала.

В результате этого состав ферритов отклоняется от стехиометрического и возникает, так называемое, разупорядочение структуры.

Основными видами разупорядочения в ферритах являются:

- точечные дефекты [вакансии, внедренные атомы (ионы), антиструктурные дефекты];
- протяженные дефекты (дислокации), простирающиеся на многие элементарные ячейки;
- электронные дефекты, представляющие локальные нарушения распределения зарядов в структуре.

При обозначении точечных дефектов используют символику, предложенную Креггером и Винком [23]. Строчной буквой обозначают сорт дефектов, а подстрочной – кристаллографическую позицию, в которой расположен данный дефект.

Вакансии представляют собой незанятые узлы кристаллической решетки. Их обычно обозначают символом V_i , где i – сорт атомов (V_A – вакансия в A -узле и т.д.). Такие дефекты называют дефектами Шоттки.

Внедренные атомы (ионы) – это атомы (ионы), занимающие в структуре такие положения, которые в упорядоченном кристалле должны быть свободными. Этот тип дефектов принято обозначать буквами B_i, C_i .

Антиструктурные дефекты характерны для химических соединений и представляют собой атомы (ионы), расположенные в местах, предназначенных в решетке для атомов (ионов) другого сорта. Их обозначают A_B, B_A, B_C, C_B и т.д.

В химических соединениях число возможных точечных дефектов значительно увеличивается. Даже для бинарного кристалла A_nB_m возможно образование двух видов вакансий – V_A и V_B , а также двух видов антиструктурных дефектов A_B и B_A .

Точечные структурные дефекты могут привести к локальному нарушению зарядовой электронейтральности в ферритах, что может явиться причиной электронного разупорядочения. Так, вакансия отрицательного иона (аниона) означает недостаток отрицательного заряда и является ловушкой для электронов. Следовательно, чтобы сохранить электронейтральность, такая вакансия должна будет захватить электрон. При этом образуется электронный центр, который называется F -центром.

При замещении одного катиона другим, имеющим больший заряд, электрон большую часть времени локализуется не на анионе, а на катионе, который и является электронным центром. Вакансия же катиона или его замещение катионом с меньшей валентностью приводит к дефициту положительного заряда и появлению ловушек для положительно заряженных дырок. Такие дефекты называют V -центрами.

Представление о центрах, как точечных дефектах, является достаточно условным, поскольку эти центры являются особыми электронными конфигурациями групп атомов (ионов), захватившими электрон или дырку. Считают, что в качестве положительно заряженных центров следует рассматривать катионы, занимающие междоузельное положение, а также несвойственные им узлы кристаллической решетки. Их обозначают $C_i^\bullet, B_i^{\bullet\bullet}, C_B^\bullet$ (точками обозначают эффективный заряд иона).

В качестве отрицательно заряженных центров рассматривают вакансии анионов. Их обозначают V_B', V_C'' (штрихами обозначают число электронов, необходимых для полного заполнения "оболочки" вакансиями). Однако, в большинстве случаев в ферритах дефекты встречаются в виде парных дефектов.

В бинарных и более сложных кристаллах можно выделить шесть видов разупорядочения: из которых 3 – симметричных, а 3 – асимметричных.

К симметричным дефектам относятся:

- 1 Разупорядочение по Шоттки (совокупность вакансий анионов и катионов – $V_A + V_K$;

- 2 Междоузельное разупорядочение, т.е. дефекты внедрения – $A_i + K_i$;
- 3 Антиструктурное разупорядочение – $C_B + B_C$, происходящее вследствие локализации катионов одного сорта в позициях, характерных для катионов другого сорта.

Асимметричными дефектами являются:

- 1 Дефекты по Френкелю (совокупность вакансий и междоузельных атомов $V_A + A_i$;
- 2 Вакансии и атомы (ионы), занимающие чужие узлы $V_C + C_B$ или $V_B + B_C$, когда вакансия иона C , а также связанный с ней ион C в позиции B -иона или наоборот;
- 3 Междоузельные ионы одного вида, а также ионы другого вида, занимающие чужие узлы $C_i + B_C$ или $B_i + C_B$.

В реальных структурах ферритов, содержащих разновалентные ионы, число видов разупорядочения может быть значительно больше. Основной причиной, приводящей к нестехиометрии ферритов, является изменение химического состава.

Кроме этого существуют еще несколько причин, приводящих к нестехиометрии. Это – различие в летучести компонентов, входящих в состав ферритов; различие в энергиях образования простых веществ из входящих в состав ферритов компонентов; различия электронных конфигураций катионов; введение элементов с валентностью, отличающейся от валентности основных ионов, и др.

Взаимодействие точечных дефектов приводит, как правило, к локальным искажениям кристаллической решетки. Однако упорядочение дефектов может привести к образованию сверхструктуры или структуры сдвига. Образование сверхструктуры происходит путем ассимиляции вакансий или внедренных атомов (ионов). Одинаковые по заряду дефекты, стремящиеся занять наиболее удаленные друг от друга позиции, по мере увеличения их концентрации под действием отталкивающих сил размещаются в вполне определенных кристаллографических узлах.

Полное упорядочение вакансий или внедренных атомов (ионов) при определенной их концентрации приводит к образованию сверхструктуры (структуры сдвига).

В результате взаимодействия упорядоченных дефектов они становятся менее подвижными, чем неупорядоченные. Упорядочение дефектов может происходить путем перегруппировки координационных полиэдров. При этом уменьшается отношение кислород-металл внутри некоторых плоскостей кристаллов ферритов, рассматриваемых как плоскости кристаллографического сдвига. Эти плоскости становятся поверхностями соприкосновения двух блоков кристалла, имеющих неизменную идеальную структуру.

Общей особенностью структур, возникающих при упорядочении дефектов, является то, что каждый занятый узел таких структур слабо смещен относительно узла основной структуры, имеющей меньший размер элементарной ячейки и более высокую симметрию.

Основным типом упорядочения, отвечающим за формирование кооперативных магнитных и электрических свойств ферритов является упорядочение катионов, находящихся в различных валентных и спиновых состояниях.

Однако следует отметить, что единой модели, описывающей взаимодействие точечных дефектов, образование сверхструктур, упорядочение и аннигиляцию дефектов в настоящее время не существует.

8.9 Свойства и применение ферритов

Основными контролируемыми параметрами ферритов являются: начальная и максимальная магнитные проницаемости, намагниченность насыщения и остаточная индукция, коэрцитивная сила и петля гистерезиса. По магнитным свойствам и области применения ферриты можно разделить на следующие группы:

- магнитно-мягкие;
- магнитно-твердые;
- ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ);
- ферриты для СВЧ-техники.

Феррошпинели, феррогранаты и ферриты со структурой перовскита являются магнитно-мягкими материалами, а гексоферриты – магнитно-твердыми.

Ферриты, являясь полупроводниками, имеют удельное электрическое сопротивление в миллионы и более раз превосходящее сопротивление ферромагнетиков на основе металлов. В связи с этим в ферритах практически не возникают вихревые токи при работе в переменных магнитных полях. Поэтому ферриты могут работать в диапазоне частот до сотен мегагерц и в этом отношении превосходят металлические материалы, которые используются в полях до десятков килогерц.

В настоящее время простые ферриты применяются очень редко, а в основном используются смешанные ферриты. Особенно широко применяются магнитно-мягкие, магнитно-твердые ферриты, ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса, ферриты для устройств СВЧ, ферриты с большой константой магнитострикции.

Из магнитно-мягких ферритов изготавливают сердечники различных трансформаторов, катушек индуктивности, фильтров, контуров, магнитных антенн, статоров и роторов, деталей отклоняющих систем и т.д., т.е. они применяются в высокочастотной и импульсной технике. В постоянных полях и полях промышленной частоты магнитно-мягкие ферриты не нашли применения.

Наибольшее распространение получили марганец-цинковые $ZnO \cdot (Fe, Mn)_2O_3$ и никель-цинковые $ZnO \cdot (Fe, Ni)_2O_3$ ферриты.

Марганец-цинковые ферриты выпускаются с начальной магнитной проницаемостью μ_n от 700 до 6000 (марки 700НМ ... 6000НМ). Электросопротивление этих ферритов изменяется от 0,1 Ом · м (для 6000НМ) до 20,0 Ом · м (для 700НМ). Марганец-цинковые ферриты 6000НМ ... 1000НМ находят применение в изделиях, работающих при частотах до нескольких сотен килогерц как в слабых, так и в сильных магнитных полях. Однако стабильные электрические свойства ферритов этой системы получить очень трудно.

Ферриты марок 2000НМ ... 700НМ предназначены для изделий, которые используются для работы в слабых и средних полях в диапазоне частот до 3 МГц. Они имеют малый температурный коэффициент магнитной проницаемости в широком интервале температур.

Никель-цинковые ферриты (2000НН ... 100НН) работают при частотах до нескольких мегагерц и в слабых полях. Для работы в диапазоне частот до 100 МГц в слабых полях используются ферриты 150ВЧ ... 20ВЧ.

Особую группу материалов представляют ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ). В отличие от металлических материалов, в которых получение прямоугольной петли гистерезиса связано с сложной термомагнитной обработкой, в ферритах этого класса прямоугольность петли гистерезиса получается спонтанно. Наибольшее распространение из ферритов с прямоугольной петлей гистерезиса нашли системы Mg (Fe, Mn)O₃, а также ферриты, содержащие литий.

В табл. 5 и 6 в качестве примера приведены состав и свойства некоторых магнитно-мягких ферритов и ферритов с прямоугольной петлей гистерезиса.

Таблица 5

Состав и свойства магнитно-мягких ферритов

Марка	Состав				Свойства			
	Fe ₂ O ₃	NiO	ZnO	MnO	μ _n	μ _{max}	B _r , Т	H _c , А/м
6000НМ	52,5	–	23,0	24,5	5500	10 000	0,13	6,4
4000НМ	52,75	–	21,15	26,1	5000	7000	0,15	7
2000НН	50,0	16,0	34,0	–	2100	7000	0,12	8

Таблица 6

Ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса

Марка	Состав	H _c , А/м	B _r , Т	T _c , °С
1,5ВТ	Mg – Mn	120	0,22	250
3ВТ	Li – Mg – Mn	240	0,23	550
5ВТ	Li – Mg – Mn	400	0,23	560

Для работы в СВЧ-устройствах (частоты 100 ... 10³ МГц) наибольшее применение нашли магниевые ферриты (например, 3СЧ6, 3СЧ9) и иттриевые феррит-гранаты (например, 10СЧ6). Кроме иттриевых феррит-гранатов, в СВЧ-диапазоне широко применяются иттрий-гадолиниевые феррит-гранаты (например, 30СЧ6 и 40СЧ4), отличающиеся высокой термостабильностью.

В качестве магнитно-твердых материалов из оксидных композиций наибольшее применение нашли феррит бария BaO · Fe₂O₃ и феррит кобальта CoO · Fe₂O₃, которые имеют гексагональную кристаллическую решетку с одноосной анизотропией. Наибольшее распространение получили ферриты на основе гексаферрита бария. Именно на его основе впервые были разработаны магнитно-твердые ферриты под названием "ферроксдюры".

В последнее время возрос интерес к ферритам на основе оксидов стронция и свинца [21]. Так, соединения на основе оксидов стронция позволяют получать более высокие магнитные характеристики. Гексаферриты при небольшой остаточной индукции (B_r ~ 0,2 ... 0,4 Т) имеют очень высокую коэрцитивную силу, достигающую 240 кА/м, что значительно выше коэрцитивной силы лучших магнитно-твердых металлических сплавов. Так, бариевый феррит 2БА1 (анизотропный) имеет свойства: B_r = 0,28 ... 0,33 Т, H_c = 192 ... 240 кА/м, W_{max} = (16 ... 23,2) · 10³ Т · А/м, ρ = 10³ Ом · м (табл. 7).

К недостаткам гексаферритов следует отнести очень высокую чувствительность к изменению параметров микроструктуры (размеров зерен, пористости, характеру межзеренных границ и др.). В свою очередь эти параметры определяются особенностями технологии. Так, например, для увеличения коэрцитивной силы ферритов необходимо получить мелкозернистую структуру (желательно с размером зерна менее 1 мкм), т.е. чтобы каждое из них не превышало величины 1 домена.

В этом случае в однофазной структуре процессы перемагничивания путем перемещения стенок доменов будут затруднены, что приведет к повышению коэрцитивной силы.

Таблица 7

Свойства некоторых магнитно-твердых ферритов

Марка феррита	Состав феррита	B _r , Т	H _c , кА/м	W _{max} · 10 ³ , Т · А/м	ρ, Ом · м
1БИ	BaO · 5,6Fe ₂ O ₃	0,19 ... 0,22	128 ... 144	0,64 ... 8,8	10 ⁵

2БА	$BaO \cdot 5,6Fe_2O_3$	0,3 ... 0,35	184 ... 232	16 ... 23,2	10^{-5}
2,6СА	$SrO \cdot 5Fe_2O_3$	0,34 ... 0,37	240 ... 280	20,8 ... 24	10^{-5}
1,5ФК	$CoO \cdot Fe_2O_3$	0,24 ... 0,27	128 ... 152	13,6 ... 14,4	10^{-4}
Примечание. БИ – изотропные ферриты, БА – анизотропные.					

Отсюда вытекают особые требования к выбору специальных примесей, позволяющих получить необходимую микроструктуру. Чаще всего в качестве добавки используют каолин (почти чистый минерал – каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). Присутствие в составе каолина диоксида кремния позволяет проводить спекание в жидкой фазе, так как Fe_2O_3 и SiO_2 образуют легкоплавкую эвтектику с температурой плавления ниже температуры спекания. Однако в настоящее время нет общепринятых положений по выбору примесей для каждого конкретного случая. Наибольший эффект увеличения магнитных характеристик ферритов дает прессование порошков в магнитном поле.

8.10 Технология получения ферритов

Ферритовая керамика находит широкое применение в СВЧ-электронике для изготовления постоянных изотропных и анизотропных магнитов, для сердечников катушек индуктивности, матриц запоминающих устройств и др.

Исходными веществами при производстве ферритов являются окислы, соли и гидроокиси металлов. Поэтому в основе технологии ферритов лежит керамическая технология. Несмотря на то, что она существует очень давно, теоретические положения основных технологических процессов не обеспечивают стабильного получения ферритов высокого качества.

Основной задачей технологии ферритов является создание материалов с заранее заданными магнитными и электрическими свойствами. В промышленности применяют три основных способа получения ферритов: а) синтез механической смеси порошков, оксидов и солей; б) синтез термическим разложением твердых солей; в) синтез совместно осажденных карбонатов, гидроксидов, оксалатов.

Наиболее широкое распространение на практике получил первый способ. По этой технологической схеме исходными материалами для изготовления ферритов являются оксиды металлов в соотношении, соответствующем химической формуле получаемого феррита.

К сырью предъявляются особенно высокие требования по чистоте, так как ферриты очень чувствительны к примесям. Даже сотые доли процента примесей могут привести к полной потере свойств ферритов. По мнению некоторых исследователей [26] количество примесей не должно превышать 0,01 ... 0,05 % мас. Сырье такой чистоты в заводских условиях применять невозможно из-за его высокой стоимости и трудности получения. Поэтому, как правило, на производстве приспособляются к поставляемому сырью, что, в конечном счете, приводит к ухудшению технологического процесса.

Кроме того, для технологии большое значение имеет физико-химическое состояние сырья, а именно дефектность кристаллической решетки, состояние поверхности частиц и др. Наиболее важным компонентом для производства ферритов является оксид железа, содержание которого в различных ферритах колеблется от 60 до 90 % мас. Поэтому наибольшее количество примесей вносится с железосодержащим сырьем. Для обеспечения необходимой чистоты оксида железа для ферритов предусматривают его получение по неизменной технологии с использованием строго определенного вида сырья с ограниченным содержанием примесей, определенной дисперсностью порошка, постоянным соотношением кристаллических модификаций оксида железа и др.

Основной кристаллической фазы ферритовой керамики являются сложные соединения оксида железа Fe_2O_3 с оксидами других металлов. Основные характеристики ферритов зависят не только от их химического состава и структуры соединений, но и от микроструктуры изделий, которая определяется технологией их получения.

При получении ферритов синтезом смеси оксидов и солей выполняются следующие основные операции: одновременное смешивание и помол, гранулирование и спекание.

Исходными материалами при этом методе производства ферритов служат окислы соответствующих металлов, которые обычно представляют из себя порошки с различной величиной частиц и их конгломератов. Окислы одних и тех же металлов отличаются друг от друга физико-химическими характеристиками и количеством примесей, поэтому для получения однородной шихты необходимо перемешать их между собой.

Измельчение и смешивание компонентов являются одной из основных операций производства керамических изделий. Измельчение проводится для получения частиц определенной формы и величины, от размера которых зависит проведение последующих операций формования и спекания. Оно может быть тонким и сверхтонким.

В производстве ферритов измельчение в чистом виде практически не встречается. Оно, как правило, совмещается с операцией смешивания, которая проводится в вибро- или шаровых мельницах.

Практика показывает, что на измельчение вначале поступает пористая масса в виде частично спеченных гранул (иногда брикетов). Поэтому при первичном помоле происходит только разрушение конгломератов и смешивание компонентов шихты. По мере протекания процесса измельчения увеличивается степень дисперсности материала, а также свободная поверхностная энергия системы, что облегчает и ускоряет все последующие процессы.

Наибольшую степень измельчения обеспечивает мокрый помол с участием поверхностно-активных веществ. Обычно для этой цели применяют как полярные (вода, спирт), так и неполярные диэлектрики (четырёххлористый углерод, бензин, керосин и др.), наилучшие результаты даёт помол в неполярных диэлектриках.

При синтезе ферритов по способу механического смешивания оксидов и солей особое значение имеет однородность шихты. Гомогенность полученной структуры ферритов определяется степенью однородности смеси, так как диффузионные процессы в таких системах протекают медленно. Особенно это заметно при распределении малых добавок (0,5 ... 1,0 %).

После смешивания подготовленную шихту подвергают предварительному обжигу (ферритизации). В процессе предварительного обжига происходит взаимная диффузия составных частей шихты и укрупнение ее частиц. Эта технологическая операция позволяет при последующем помоле получить однородность, превосходящую первоначальную. Кроме того, важным следствием ферритизации является лучшая прессуемость порошка и меньшая усадка при последующем спекании, чем у "сырых" порошков. В процессе предварительного обжига смесь окислов претерпевает важные физико-химические изменения, и в результате реакции образуются ферриты. Для улучшения контакта между частицами шихту предварительно спрессовывают в брикеты. Иногда для получения более однородного материала применяют шихту в виде гранул.

Для придания геометрической формы готовому изделию применяют формование. Необходимым условием для эффективного проведения этого технологического процесса является получение такой массы, которая после формования будет обладать достаточной прочностью.

Окислы металлов, из которых составляют шихту для изготовления ферритов, сами по себе не обладают необходимой пластичностью. Поэтому для придания формовочных свойств в них добавляют пластификаторы.

В зависимости от содержания пластификатора применяют три основных вида формования. При малом содержании пластификатора (до 10 % мас.) получают сыпучие, так называемые, пресс-порошки. Для них применяют *полусухое* прессование. При содержании пластификатора до 20 % мас. применяют *пластичное формование* (протяжка, трамбовка). При большом содержании пластификатора (до 40 % мас.) образуется жидкообразная масса (*шликеры*). Основным способом формования таких масс являются литье в пористые формы и литье под давлением.

Частицы ферритов, так же как и конгломерат частиц, являясь хрупкими материалами, при прессовании не имеют *пластической деформации*. Поэтому пластификатор не может изменить пластические характеристики материала частиц, а его действие основано на снижении трения частиц при их перемещении в процессе формования. Следовательно, необходимо обеспечить равномерное распределение пластификатора в формовочной смеси.

В качестве пластификатора обычно применяют растворы органических полимеров (поливиниловый спирт, эфиры целлюлозы и др.). При использовании твердых пластификаторов (парафин, искусственный воск) их обязательно переводят в жидкое состояние. Так, смешивание с парафином проводят при нагревании. Отклонение от равномерного распределения пластификатора может привести к появлению в изделиях дефектов: трещин, неравномерной усадки, пониженной прочности, что, в конечном счете, приводит к снижению магнитных характеристик.

Наиболее распространенным и эффективным методом формования ферритовых изделий является *прессование в пресс-формах*. Из формовочной массы – пресс-порошка – под действием давления получают заготовку, моделирующую готовое изделие. При прессовании необходимо получить максимальное уплотнение порошка, так как от этого зависит качество спеченных изделий.

Экспериментально установлено, что при повышении плотности изделия с ростом давления прессования происходит нелинейно. Наибольший рост плотности наблюдается в начальный период, а затем уплотнение достигает некоторого постоянного значения, не зависящего от давления прессования (рис. 39).

Частицы порошка, засыпанные в пресс-форму, заполняют ее хаотически. При этом образуются крупные пустоты, в основном за счет арочных мостиков (рис. 40, а).

Наибольший рост плотности наблюдается в начальный период, за счет разрушения арочной структуры (рис. 40, б), а затем она достигает постоянного значения независимо от давления. Поэтому дальнейшее уплотнение может происходить только путем разрушения хрупких частиц ферритов. На практике давление прессования подбирают при достижении плотной упаковки, так как дальнейшее возрастание давления неэкономично.

Связь между плотностью прессовки и удельным давлением прессования для хрупких порошков описывается уравнением

$$\gamma = a + b \lg P ,$$

где γ – истинная плотность прессовки; P – удельное давление прессования; a и b – эмпирические константы.

Распределение плотности по высоте прессовки определяется из аналитической зависимости

$$\Pi_h = \Pi_0 + Kh/R_{\Pi} ,$$

где P_h – пористость на расстоянии h от плоскости приложения давления; P_0 – пористость в плоскости приложения давления; R_p – гидравлический радиус прессовки (отношение площади сечения к периметру); K – постоянная, определяющая перепады плотности по высоте прессовки.

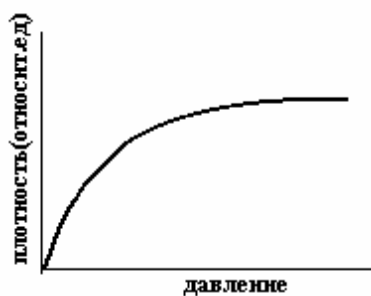


Рис. 39 Зависимость уплотнения от давления прессования

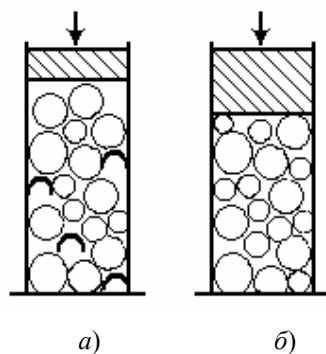


Рис. 40 Схема уплотнения пресс-порошка

В производстве ферритов применяют гидравлические, рычажные, эксцентриковые и другие прессы. Давление прессования изменяется в зависимости от вида изделия и его массы (от 10 до 300 МПа). При одностороннем прессовании из-за неравномерного распределения давления в пресс-форме получаются заготовки с неоднородной плотностью, что существенно ограничивает размеры изготавливаемых деталей.

Наиболее универсальным и устраняющим этот недостаток является гидростатический (изостатический) метод прессования. Сущность его заключается в том, что давление на пресс-порошок передается через жидкость на резиновую оболочку. Этим способом получают тонкостенные изделия сложной формы.

Пластичное формование является самым древним способом изготовления керамических изделий. В основе этой технологии лежит способность природных глин давать с водой пластичные тестообразные массы. Этот способ формования применяют для получения длинномерных изделий (стержни, трубы), а также тел вращения.

Для получения тестообразной массы в ферритовые порошки добавляют пластификаторы – чаще всего это водные растворы полимеров. В результате такого взаимодействия вокруг частиц образуются коллоидные структуры, обладающие относительно небольшой прочностью, что позволяет проводить формование при небольших давлениях.

Под действием приложенных нагрузок коллоидные структуры разрушаются, а получающиеся изделия обладают достаточной прочностью для сохранения размеров.

Для повышения пластичности в формуемую массу добавляют поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые значительно увеличивают поверхности взаимодействия порошка с пластификатором. Чаще всего в качестве пластификатора применяют водные растворы поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы.

Чаще всего для формования изделий из пластичных масс применяют два способа: протяжка профильных изделий и формование их вращением. При протяжке пластичная масса продавливается через специальные формы – мундштуки, имеющие профиль заготовки. В качестве оборудования для этой цели применяют вакуумные и безвакуумные поршневые или шнековые прессы. Формование вращением проводят на шпиндельных станках с помощью шаблонов, имеющих профиль изделия.

Недостатком пластичного формования является необходимость выжигания пластификатора и продолжительное время сушки изделия после формования.

Формование литьем или шликерное литье применяется при производстве ферритов очень редко и только для изделий сложной формы и больших габаритов. Кроме того, этим методом можно получать тонкие пленки и тонкостенные изделия.

Шликеры представляют собой суспензию твердых минеральных частиц в жидкости и являются жидкотекучими системами. Они заполняют форму любой конфигурации под небольшим давлением и даже под собственным весом. Для этого количество жидкости-пластификатора должно быть таким, чтобы поддерживать систему в жидкотекучем состоянии. Однако чтобы отливка была достаточно прочной, в процессе формования необходимо либо удалить часть пластификатора, либо чтобы он затвердел при охлаждении. Поэтому, чем ниже вязкость формовочной смеси, тем лучше заполнение формы при литье и более сложные отливки можно получать.

В качестве пластификаторов применяют воду, термопластичные полимеры, а также органические жидкости и растворы.

Вязкость шликеров зависит от поверхностного взаимодействия между дисперсной фазой и пластификатором.

Для стимулирования этих процессов в систему добавляют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Чаще всего в качестве ПАВ, которые одновременно являются и электролитами, применяют соли и гидроксиды натрия, калия или кальция, раствор соляной кислоты и др.

При сушке изделий растворитель испаряется, а оставшийся полимер обеспечивает сохранение его формы. Важной операцией при подготовке шликера является вакуумирование, которое значительно повышает литейные свойства шликера, и качество заготовки.

Для формования ферритов литьем чаще всего применяют горячее литье под давлением в металлические формы и литье тонких пленок. Наиболее перспективным для ферритов является первый метод. В качестве пластификатора используется парафин в смеси с воском, церезином и др. Шликер, нагретый до 60 ... 80 °С, под давлением сжатого воздуха в $(5 \dots 8) \cdot 10^5$ Па, подается в холодную металлическую форму. После затвердевания термопластичного шликера изделие извлекают из формы. В этом состоянии заготовка настолько прочна, что для нее возможна механическая обработка. Этот способ шликерного литья нашел широкое применение при изготовлении броневых сердечников.

Для изготовления ферритовых изделий малых размеров, например, микросердечников, в последние годы разрабатывается *метод вырубki изделий из прокатанной ферритовой ленты*.

В качестве заготовки служит гибкая эластичная лента с высокой плотностью, которая достигается подбором связующих компонентов (каучук и др.) и условиями прокатки гранулированного ферритового порошка или тестообразной ферритовой массы. Высота сердечников при этом определяется толщиной прокатанной ферритовой ленты.

Все перечисленные методы формования предполагают наличие в формовочной массе пластификатора. Это – вспомогательный материал, и после получения изделия его необходимо удалить. На производстве этот процесс проводят или обыкновенной сушкой, если пластификатор представляет собой водные и неводные растворы полимеров, либо выжиганием или специальной тепловой обработкой, если в состав пластификатора входят смолы, воск, парафин.

Совмещение операций сушки или выжигания со спеканием ферритовой смеси в большинстве случаев приводит к разрушению детали. Исключением является полусухое формование, так как количество пластификатора при этом способе прессования незначительно, и его удаление происходит на операции обжига без разрушения. Для остальных видов формования операция сушки или выжигания обязательна.

Сушку, как правило, проводят в сушильных шкафах или на воздухе. В том случае, если пластификатор не удаляется при сушке, его выжигают при медленном нагревании заготовки до 300 ... 500 °С, это относится, прежде всего, к терморезистивным полимерам.

Для удаления пластификатора из изделий, полученных горячим литьем под давлением, разработан специальный способ, при котором отформованное изделие помещают в порошковую засыпку, состоящую из талька или глинозема. При медленном нагревании пластификатор (обычно это – парафин), находясь в расплавленном состоянии, переходит в засыпку. Затем температуру поднимают до 120 °С, и парафин диффундирует уже в газообразном состоянии. Операция частичного удаления пластификатора, при которой сохраняется механическая прочность, проводится при температуре около 180 °С.

Процесс удаления пластификатора из изделия, полученного горячим литьем под давлением, является наиболее сложным из всех существующих способов формования и постоянно совершенствуется.

Окончательной операцией в технологии изготовления ферритов является *спекание (обжиг)*. Этот процесс сопровождается уменьшением пористости и увеличением плотности заготовок, приближаясь к характеристикам компактного материала. Это сложный физико-химический процесс, который из-за большого разнообразия материалов и композиций еще недостаточно хорошо изучен.

На производстве проводится спекание как простых – однокомпонентных порошков, так и более сложных – многокомпонентных. Эти процессы сопровождаются взаимным растворением составляющих, химическими реакциями, появлением жидкой фазы и т.д.

Спеканию предшествует процесс ферритизации с образованием однодоменных частиц ферритов заданного состава. Спекание, как правило, проводится при температурах 1200 ... 1300 °С. Ферритизация же проходит при температурах на 200 ... 300 °С ниже.

Механизм процесса спекания многие ученые связывают с вязким течением материала в полость поры путем перемещения вакансий. При этом время полного закрытия поры приравнивается к времени полного спекания частиц.

Существуют и другие теории спекания ферритов, однако они справедливы для конкретных видов материалов и процессов.

Перспективным является метод спекания порошковых материалов под давлением (*горячее прессование*). Он позволяет значительно сократить продолжительность процесса спекания и обеспечивает более высокую плотность изделия, близкую к теоретической.

По схеме, основанной на *термическом разложении солей*, в качестве исходных материалов используют растворимые соли металлов различных кислот. После грубого измельчения компонентов их перемешивают и растворяют в воде. Затем проводят выпаривание при температуре до 300 °С для удаления кристаллизационной воды. После обезвоживания смесь нагревают до температуры 900 ... 1000 °С и в течение 5 ... 10 часов проходит ее термическое разложение. Затем полуспекшуюся массу измельчают.

Схема по *синтезу совместно осажденных карбонатов*, гидроксидов, оксалатов фактически повторяет метод термического разложения солей, только появляются дополнительные операции, связанные с осаждением и выделением осадка.

В процессе высокотемпературного обжига формируется микроструктура, которая в значительной степени определяет уровень наиболее важных эксплуатационных характеристик ферритов.

Так, для ферритов с прямоугольной петлей гистерезиса такими параметрами являются коэрцитивная сила, коэффициенты прямоугольности и квадратности, время перемагничивания и др. Мелкозернистые ферриты являются более быстродействующими, т.е. перемагничиваются с большей скоростью, чем крупнозернистые. Увеличение размеров зерна приводит к снижению коэрцитивной силы, но возрастает время перемагничивания. Существенно ухудшает прямоугольность петли разнородность микроструктуры.

Для магнитомягких ферритов с округлой петлей гистерезиса (высокопроницаемые ферриты) существенное влияние на основные магнитные параметры оказывают пористость, размер зерна, разнородность и т.д. Включения, пористость препятствуют движению доменной границы, что приводит к увеличению коэрцитивной силы. Так, при изготовлении Mn – Zn ферритов методом синтеза механической смеси оксидов и солей, высокие температуры обжига (1150 ... 1300 °С) за счет вторичной рекристаллизации приводят к интенсивному росту зерна и появлению внутризеренной пористости.

При изготовлении ферритов методом совместного осаждения солей уже при температуре 900 °С формируется более однородная микроструктура, в которой практически отсутствует внутризеренная пористость.

На основные параметры магнитотвердых ферритов на основе гексаферритов ($MO \cdot 6Fe_2O_3$, где М – это Ва, Sr, Pb) наибольшее влияние оказывают размер зерна и пористость. Так, с уменьшением размера зерна растет коэрцитивная сила и достигает максимального значения, когда размер зерен кристаллитов достигает величины однодоменных частиц.

С увеличением пористости также растет коэрцитивная сила, однако уменьшается значение индукции и магнитной энергии (BH)_{max}.

В общем случае требуемая структура ферритов может быть получена за счет присадок, тормозящих рост зерна или интенсифицирующих процесс спекания (спекание в жидкой фазе), а также изменением гранулометрического состава шихты.

список Литературы

- 1 Орге Л. Введение в химию переходных металлов / Л. Орге. М.: Мир, 1964. 358 с.
- 2 Verwey E. J. / E. J. Verwey, J. H. de Boer // Rec. Trav. Chim. Pays – Bas. 1936. Т. 55. Р. 531.
- 3 Шефтель И. Т. Терморезисторы / И. Т. Шефтель. М.: Наука, 1973. 415 с.
- 4 Курлина Е. В. / Е. В. Курлина, В. Г. Прохвятилов, И. Г. Шефтель // ДАН. 1952. Т. 86. С. 305.
- 5 Sinha A.P.B. / A.P.B. Sinha, N. R. Sanjana, A. B. Biswas // Acta Cryst. 1957. V. 10. P. 439.
- 6 O'Keefe M. / M. O'Keefe // J. Phys. Chem. Sol. 1961. V. 21. P. 172.
- 7 Wickham D. G. / D. G. Wickham // J. Inorg. Nuclei. Chem. 1964. V. 26. P. 1369.
- 8 Шефтель А. И. / А. И. Шефтель, А. И. Заславский, Е. В. Курлина // ФТТ. 1961. Т. 3. С. 2712.
- 9 Larson E. G. / E. G. Larson // J. Phys. Chem. Sol. 1962. V. 23. P. 1771.
- 10 Заславский А. И. / А. И. Заславский, В. Г. Прохвятилов // Вопросы радиоэлектроники. Сер. III. 1961. Т. 3. С. 33.
- 11 Лепилина Р. Г. / Р. Г. Лепилина, Ю. П. Балло, Е. В. Курлина // ЖПХ. 1967. Т. 40. С. 2462.
- 12 Богданов С. В. / С. В. Богданов, В. А. Рассушин // Известия АН СССР. Сер. Физика. 1960. Т. 10. С. 1247.
- 13 Jon Ker G. H. / G. H. Jon Ker // Sol. State Elektron. 1964. V. 7. P. 895.
- 14 Heywang W. / W. Heywang // Sol. State Electron. 1961. V. 3. P. 51.
- 15 Sauer J. R. / J. R. Sauer, J. Fisher // J. Amer. Ceram. Soc. 1961. V. 44. P. 187.
- 16 Saburi O. / O. Saburi, E. W. Wakino // IEEE Transact. On Component Parts, CP-10. 1963. V. 2. P. 53.
- 17 Гудинаф Д. Магнетизм и химическая связь / Д. Гудинаф. М.: Изд-во иностр. лит., 1968.
- 18 Kanamory J. / J. Kanamory // J. Phys. Chem. Solids. 1959. V. 10. P. 87.
- 19 Neel L. / L. Neel // J. Appl. Phys. 1954. V. 15. P. 46.
- 20 Рабкин Л. И. Ферриты. Строение, свойства технология производства / Л. И. Рабкин, С. А. Соскин, Б. Ш. Эпштейн. Л.: Ленингр. отд-ние изд-ва "Энергия", 1968. 384 с.
- 21 Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества: Пер. с яп. / С. Тикадзуми. М.: Мир, 1983. 270 с.
- 22 Жураковский Е. А. Электронные состояния в ферромагнетиках / Е. А. Жураковский, П. П. Киричок. Киев: Наукова Думка, 1985. 325 с.
- 23 Смит Я. Ферриты: Пер. с англ. / Я. Смит, Х. Вейн. М.: Изд-во иностр. лит. 1962. 504 с.
- 24 Кринчик Г. С. Физика магнитных явлений / Г. С. Кринчик. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. 367 с.
- 25 Kroger F. A. / F. A. Kroger, H. I. Vink // Solid State physics. N.Y., Acad. Press. 1956. V. 3. P. 307.
- 26 Летюк Л. М. Химия и технология ферритов / Л. М. Летюк, Г. И. Журавлев. Л.: Химия, 1983. 255 с.

Оглавление

Введение

.....	
.....	3
1 КРИСТАЛЛОГРАФИЯ <i>3d</i> -ОКИСЛОВ	4
2 Основы электростатической теории поля	7
3 МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И СПОСОБЫ СИНТЕЗА ОКСИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ С УПРАВЛЯЕМОЙ ВЕЛИЧИНОЙ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ	10
4 Фазовые равновесия в системах окислов марганца, никеля, кобальта, меди	17
4.1 Система CuO – MnO – O ₂	18
4.2 Система NiO – MnO – O ₂	20
4.3 Система CoO – MnO – O ₂	23
5 Тройные системы окислов	25
5.1 Электропроводность тройных систем окислов	26
6 Основы технологии изготовления терморезисторов с отрицательным ТКС	28
7 ПОЗИСТОРЫ (полупроводниковые твердые растворы на основе титаната бария)	31
7.1 Влияние легирования титанатов на электропроводность ...	33
7.2 Температурная зависимость электропроводности полупроводниковых титанатов бария	35
7.3 Технология изготовления позисторов	38
8 ФЕРРИТЫ	40
8.1 Общая характеристика и классификация ферритов	40
8.2 Природа магнетизма ферритов	41
8.3 Условия заполнения электронных оболочек	42
8.4 Ферриты со структурой шпинели	51
8.5 Ферриты со структурой граната	56
8.6 Гексаферриты	58
8.7 Ортоферриты	61
8.8 Дефекты в ферритах	62
8.9 Свойства и применение ферритов	65
8.10 Технология получения ферритов	68
сок Литературы	78