

Краткие сообщения

01;06

Температурные напряжения в полупроводниковой керамике на основе титаната бария со слоистой структурой

© В.Н. Шут, А.В. Гаврилов

Институт технической акустики НАН Белоруссии
210023 Витебск, Россия
e-mail: shut@vitebsk.by

(Поступило в Редакцию 10 октября 2007 г. В окончательной редакции 15 января 2008 г.)

Численными методами изучены температурные напряжения в полупроводниковой керамике на основе титаната бария в процессе разогрева электрическим током. Показано, что максимальные растягивающие напряжения реализуются в плоскости, равноудаленной от электродов. Их значение может достигать 70 МПа, что соизмеримо с величиной критических напряжений. Предложен способ уменьшения напряжений путем создания терморезисторов со слоистой структурой.

PACS: 77.84.Dy, 62.20.Mk, 65.40.De

Введение

Материалы на основе полупроводникового титаната бария, легированные редкоземельными элементами, обладают эффектом положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС), который заключается в резком увеличении сопротивления материала (4–7 порядков) в узком температурном диапазоне выше точки Кюри [1]. Термисторы ПТКС-типа (позисторы) широко применяются в качестве устройств защиты, нагревательных элементов, температурных датчиков [2,3]. В случае воздействия больших токовых нагрузок возможно механическое разрушение терморезисторов по механизму „расслоения“ путем распространения трещины по плоскости параллельной электродам, когда позистор раскладывается на две почти равные половинки. Данный тип разрушения вызван фундаментальными причинами, а именно температурными градиентами и связанными с ними температурными напряжениями.

В ряде работ [4–7] были выполнены теоретические и экспериментальные исследования температурных полей в позисторных элементах. Было показано, что перепад температур по толщине терморезистора ΔT увеличивается с уменьшением удельного сопротивления керамики, повышением температуры фазового перехода, коэффициента теплоотдачи с поверхности и может достигать нескольких десятков градусов. Кроме того, величина ΔT значительно возрастает при наличии оловянно-свинцовых паяных контактов. Температурные напряжения наиболее полно описаны [4]. Согласно результатам, полученным в данной работе, максимальные растягивающие напряжения в однородной керамике составляют порядка 15 МПа, когда терморезистор достигает стационарного состояния. Предельные растягивающие напряжения для позисторной керамики имеют значение порядка 50–100 МПа [8,9]. Поэтому

для объяснения эффекта расслоения необходимо более детальное изучение температурных напряжений, возникающих в терморезисторах, при воздействии токовых нагрузок. Особый интерес представляет разработка методов уменьшения температурных напряжений.

В настоящей работе приведены результаты исследований температурных напряжений в позисторных элементах в процессе разогрева электрическим током, а также предложен способ их уменьшения.

Теоретический анализ

Распределение температуры в позисторе описывается на основании совместного решения уравнения теплопроводности

$$c\rho_d \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla(\lambda_{th} \nabla T) = Q \quad (1)$$

и электропроводности

$$-\nabla \left(\frac{1}{\rho} \nabla \varphi \right) = 0, \quad (2)$$

где c — удельная теплоемкость, ρ_d — плотность ($5.6 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$), t — время, λ_{th} — коэффициент теплопроводности ($2.3 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$), Q — объемная плотность теплового потока, ρ — удельное сопротивление, φ — потенциал электрического поля.

Граничные условия для уравнения теплопроводности выбирались исходя из предположения, что тепловой поток на поверхности пропорционален разности температур поверхности и окружающей среды (закон Ньютона)

$$\mathbf{n} \cdot (\lambda_{th} \nabla T) = \sigma(T_0 - T), \quad (3)$$

где \mathbf{n} — единичный вектор нормали поверхности, σ — коэффициент теплоотдачи поверхности, $T_0 = 25^\circ\text{C}$ — температура окружающей среды.

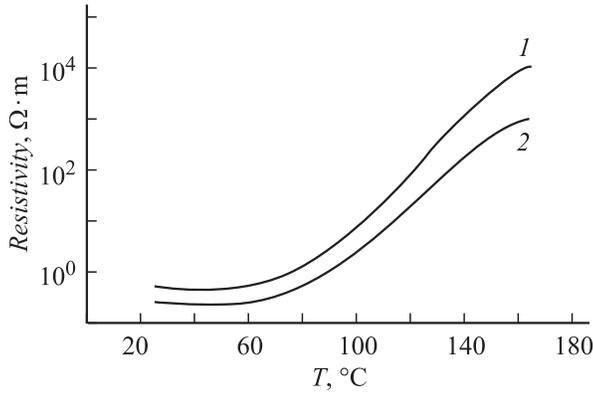


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления защитной позисторной керамики: 1 — нулевая напряженность электрического поля, 2 — при напряженности электрического поля 100 В/мм.

Граничные условия для уравнения электропроводности выбирались исходя из предположения, что боковая поверхность позистора изолирована:

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{I} = 0, \quad (4)$$

а к электродам приложена разность потенциалов 220 В

$$\varphi|_{x=-h/2} = 0, \quad (5)$$

$$\varphi|_{x=h/2} = 220, \quad (6)$$

где \mathbf{I} — вектор тока, h — толщина позистора (расстояние между электродами).

Удельное сопротивление позисторной керамики ρ зависит от состава материала, технологических режимов его изготовления, температуры образца и приложенного напряжения (варисторный эффект). Зависимости удельного сопротивления от температуры и напряженности электрического поля были получены экспериментально (рис. 1). Исследовались защитные терморезисторы, выпускаемые предприятием ПО „Монолит“ (диаметр $D = 5$ мм, толщина $h = 2$ мм, температура переключения $T_C = 87^\circ\text{C}$, удельное сопротивление при 25°C $\rho_{25} = 0.31 \Omega \cdot \text{cm}$). Полученные данные аппроксимировались математическими выражениями и использовались при решении уравнений (1), (2).

Для типовых размеров позисторных элементов перемещения вследствие теплового расширения незначительны. Поэтому силами инерции можно пренебрегать и ограничиться рассмотрением квазистатической задачи термоупругости. Влияние деформации вследствие теплового расширения на температурное поле также незначительно [10]. Защитные позисторы, как правило, имеют форму цилиндров, на основании которых наносятся электроды, поэтому удобно выбрать цилиндрическую систему координат (z, r, φ) . Вследствие симметрии элемента (свойства не зависят от координаты φ и симметричны относительно плоскости, параллельной

электродам и проходящей через центр ($z = 0$)) можно ограничиться рассмотрением случая осевой симметрии. Механические напряжения в теории упругости описываются для трехмерного пространства с помощью тензора второго ранга, состоящего из шести компонент. При осевой симметрии ненулевыми будут лишь следующие компоненты: $\tau_r, \tau_z, \tau_{rz} = \tau_{zr}, \tau_\varphi$. Для определения тензора напряжений (а также четырех ненулевых компонент тензора деформаций $\varepsilon_r, \varepsilon_z, \varepsilon_{rz}\varepsilon_\varphi$ и двух компонент вектора перемещения u_r, u_z) решалась система из десяти уравнений [10–12].

При решении учитывалась нелинейная зависимость относительного удлинения титаната бария от температуры в области точки Кюри (T_C) [13]. Ниже и выше T_C относительное удлинение керамики титаната бария хорошо описывается соответственно следующими выражениями:

$$\varepsilon^T = \begin{cases} \alpha_1 T - 1.992 \cdot 10^{-4} \exp(0.16(T - T_C)), & T < T_C \\ \alpha_2 T - 7.343 \cdot 10^{-4} \exp(-0.25(T - T_C)), & T > T_C, \end{cases} \quad (7)$$

где $\alpha_1 = 6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_2 = 9.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Предполагалось, что модуль Юнга $E = 120 \text{ GPa}$ и коэффициент Пуассона $\nu = 0.33$ не зависят от температуры. Силовые граничные условия выбирались из предположения, что поверхность позисторного элемента не подвергается воздействию внешних сил:

$$\tau_r(z, D/2, t) = f_r = 0, \quad (8)$$

$$\tau_z(h/2, r, t) = f_z = 0. \quad (9)$$

В силу симметрии рассматриваемой задачи задавались следующие кинематические граничные условия:

$$\text{— для оси симметрии } r = 0 \quad u_r(z, 0, t) = 0, \quad (10)$$

$$\text{— для плоскости симметрии } z = 0 \quad u_z(0, r, t) = 0. \quad (11)$$

Задача решалась методом конечных элементов (система FEMLAB).

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены типичные распределения температур по толщине терморезисторов, когда величина перепада температуры максимальна. Максимальная разность температур ΔT в центре и на поверхности образца достигается после переключения позистора в высокоомное состояние. Затем имеет место уменьшение температурного градиента, и элемент переходит в стационарное состояние. Данные результаты могут быть объяснены следующим образом. В начальный момент времени происходит быстрый разогрев позистора. Так как температура центральной области превышает температуру на границах, переключение в центре происходит раньше. Экспоненциальная зависимость сопротивления от температуры способствует максимальной генерации

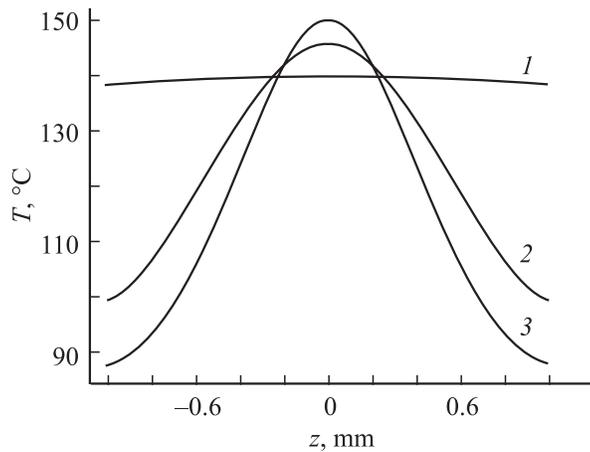


Рис. 2. Распределение температуры по толщине позистора ($T_C = 87^\circ\text{C}$, $\rho_{25} = 0.31 \Omega \cdot \text{m}$, $\sigma = 50 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$) при достижении максимальных растягивающих напряжений: 1 — без балластного сопротивления с тонкими электродами ($t = 0.36 \text{ s}$); 2 — без балластного сопротивления с электродами толщиной $200 \mu\text{m}$ ($t = 0.13 \text{ s}$); 3 — с балластным сопротивлением 90Ω с электродами толщиной $200 \mu\text{m}$ ($t = 0.2 \text{ s}$).

тепла в центре элемента, что приводит к максимальному градиенту температуры. С ростом сопротивления генерируемая мощность уменьшается. При достижении равновесия между выделяемой мощностью и ее рассеянием в окружающую среду система переходит в стационарное состояние. Величина ΔT значительно возрастает при наличии оловянно-свинцовых паяных контактов, так как они способствуют более интенсивному отводу тепла из приэлектродных областей в процессе разогрева.

Обычно терморезисторы ПТКС-типа являются элементами защиты от перегрузок по току и мощности. Поэтому они включаются в электрические схемы последовательно с некоторым нагрузочным сопротивлением. Аналогично при испытаниях в электрическую цепь последовательно с защитным позистором включается балластное сопротивление ($R = 90 \Omega$), ограничивающее ток до 2 А. Эффект добавочного сопротивления заключается в следующем: при ограничении тока в цепи процесс разогрева терморезистора замедляется, в результате увеличивается неоднородность температурного поля вследствие оттока тепла из более глубоких приэлектродных областей керамики (рис. 2). Как показывают экспериментальные исследования, вероятность расслоения возрастает при наличии выводных паяных контактов и ограничивающего сопротивления.

Известно, что механическая прочность сегнетоэлектрической керамики при растяжении практически на порядок меньше, чем при сжатии [8]. Поэтому причиной разрушений керамических образцов, как правило, являются растягивающие напряжения. На рис. 3 приведено распределение механических напряжений τ_z для момента времени $t = 0.13 \text{ s}$, когда растягивающие напряжения максимальны. Видно, что максимальные растягивающие напряжения концентрируются у центра боковой поверхности терморезистора, а их величина достигает 50 МПа.

При включении в цепь балластного сопротивления τ_z возрастает до 70 МПа. Критические растягивающие напряжения для полупроводниковой керамики на основе титаната бария составляют 50–100 МПа [8,9], что соизмеримо с рассчитанными значениями. Как правило, терморезисторы разрушаются по механизму расслоения за несколько циклов включения-выключения. После каждого цикла фиксируется увеличение сопротивления при комнатной температуре. При этом в центре боковой поверхности наблюдается образование трещин, что согласуется с результатами расчетов.

Величина растягивающих напряжений τ_z зависит от ряда факторов: толщины электродов, интенсивности теплообмена с окружающей средой (коэффициента теплоотдачи поверхности), свойства керамики. Напряжения возрастают с увеличением толщины электродов и уменьшением удельного сопротивления образцов. На рис. 4 приведены значения напряжений τ_z в центре боковой поверхности в различные моменты времени после приложения напряжения для терморезисторов с оловянно-свинцовыми электродами толщиной $d = 200 \mu\text{m}$ и без них при различных коэффициентах теплоотдачи. В последнем случае подразумевается наличие тонкопленочного токопроводящего слоя толщиной порядка $1 \mu\text{m}$, который не оказывает влияния на распределение температур.

Скачок напряжений в первые десятки миллисекунд связан с изменением знака коэффициента теплового расширения титаната бария при фазовом переходе и не превышает 10 МПа. При отсутствии оловянно-свинцовых электродов величина растягивающих напряжений существенно зависит от коэффициента теплоотдачи и практически не изменяется после достижения максимального значения. Даже при больших значениях коэффициента теплоотдачи $\sigma = 800 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ (что соответствует

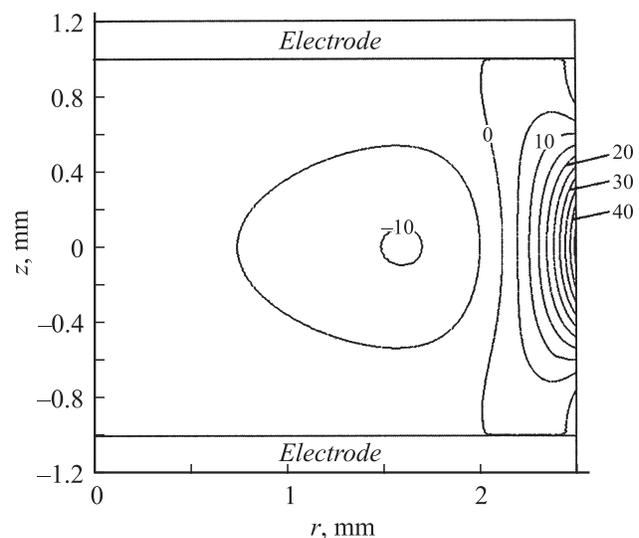


Рис. 3. Распределение температурных напряжений τ_z (МПа) по образцу ($d = 200 \mu\text{m}$, $t = 0.13 \text{ s}$, $T_C = 87^\circ\text{C}$, $\rho_{25} = 0.31 \Omega \cdot \text{m}$, $\sigma = 50 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$).

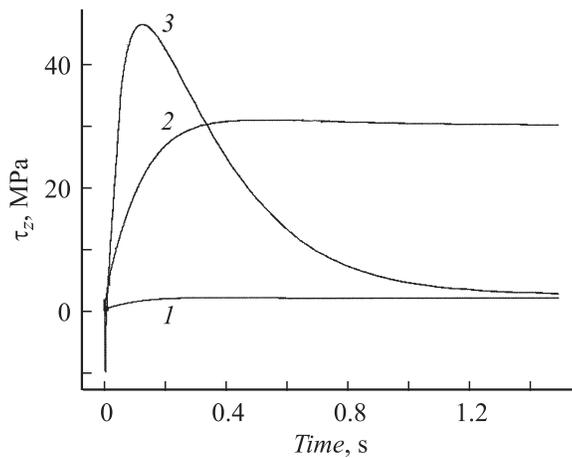


Рис. 4. Изменение величины растягивающих напряжений со временем в центре боковой поверхности терморезистора: 1 — для позистора без электрода $\sigma = 50$; 2 — $\sigma = 800$; 3 — для позистора с электродом $\sigma = 50 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$.

случаю работы терморезисторов в составе тепловентиляторов) величина $\tau_z \sim 30 \text{ МПа}$.

Растягивающие напряжения τ_z в позисторах с электродами достигают максимальной величины во временном интервале 100–200 мс после приложения электрического напряжения. Это связано с интенсивным отбором тепла из керамики в электрод, способствующим формированию высокого температурного градиента. В стационарном состоянии после прогрева достаточно толстого электрода температурное поле по толщине терморезистора выравнивается, следствием чего является уменьшение растягивающих напряжений.

В работах [4,14] сообщалось, что причиной зарождения трещин могут быть „горячие точки“ — включения неоднородностей с высоким сопротивлением. Такими „горячими точками“ могут быть крупные поры или пустоты, локализованные в центральной плоскости керамики. Однако, как показывают наши исследования, температурные всплески в таких точках (а, следовательно, и температурные напряжения) значительно меньше, чем перепад температур по толщине образцов [7]. Кроме того, максимумы локальных температурных градиентов и градиента температуры по толщине не совпадают по времени.

На основании проведенных численных экспериментов можно заключить, что причиной расслоения терморезисторов являются температурные напряжения τ_z , определяемые неоднородным распределением температуры вдоль оси OZ , перпендикулярной плоскости электродов.

Уменьшить максимальные температурные напряжения в позисторах, не изменяя их механических свойств, можно лишь, выравнивая его температурное поле. Одним из способов выравнивания температурного поля в ПТКС-терморезисторах может быть создание образцов с неоднородностью состава.

Рассмотрим наиболее простой случай: позистор состоит из трех параллельных электродам слоев с раз-

ным удельным сопротивлением. Средний слой обладает эффектом ПТКС ($T_C = 87^\circ\text{C}$, $\rho_{25} = 0.285 \Omega \cdot \text{m}$, толщина слоя — 1.90 mm), два других идентичны и имеют более высокое постоянное удельное сопротивление ($\rho_{25} = 0.714 \Omega \cdot \text{m}$, толщина каждого слоя — 0.05 mm).

Распределения температур и напряжений в терморезисторах со слоистой структурой приведены на рис. 5. Видно, что за счет большей теплогенерации в приэлектродных слоях характер температурных полей изменяется. В начальный промежуток времени наблюдается всплеск температуры в данных областях, который, уменьшаясь со временем, смещается к центру терморезистора. На более поздних стадиях нагрева перепад температур по толщине образца снижается по сравнению с однородными структурами. Это приводит к наличию двух временных экстремумов напряжений: в приэлектродной области и в центре боковой поверхности (рис. 5, b). Однако в обоих случаях значения максимальных напряжений существенно ниже критических. При оптимизации соотношений толщины слоев и их удельных сопротивлений теоретически можно добиваться двукратного снижения максимальных напряжений. Однако с

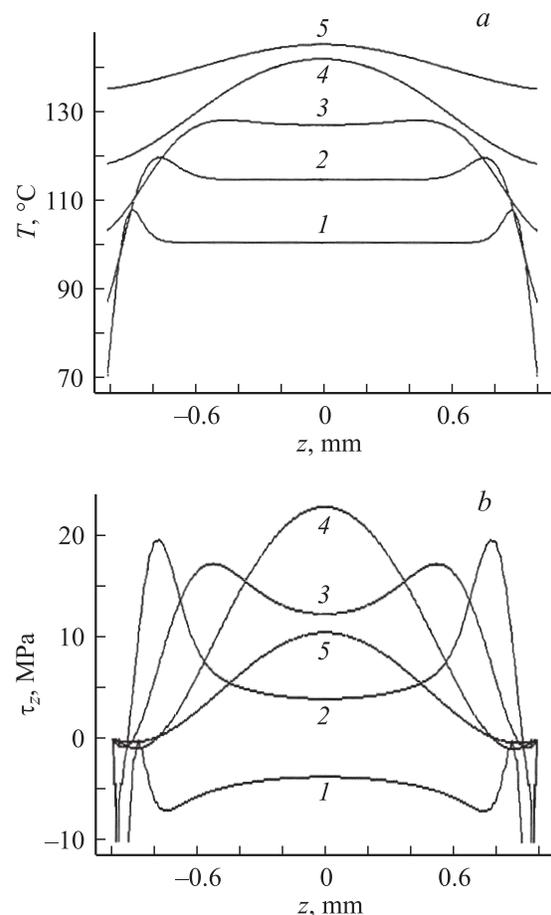


Рис. 5. Распределение температуры (a) и температурных напряжений τ_z (b) по толщине в образце со слоистой структурой для различных моментов времени: 1 — 0.006; 2 — 0.016; 3 — 0.05; 4 — 0.166; 5 — 0.5 s. Данные для расчетов приведены в тексте.

учетом возможного отклонения свойств слоев от заданных снижение величины максимальных температурных напряжений будет меньшим. Например, если отклонение толщины приэлектродного слоя составит $50 \pm 10\% \mu\text{m}$, а удельного сопротивления — $1.4 \pm 10\% \Omega \cdot \text{m}$, можно ожидать снижения максимальных температурных напряжений до 35% (по сравнению с однородными образцами).

Следует отметить, что большего эффекта снижения максимальных температурных напряжений можно получить, используя приэлектродные слои с ПТКС-эффектом путем подбора их удельного сопротивления, величины ПТКС и температуры переключения T_C , а также формируя структуры с большим количеством слоев. Однако из-за высокой чувствительности распределения температурного поля к незначительным изменениям величины ПТКС и еще в большей степени к T_C , практически будет достаточно трудно получить значительное снижение максимальных температурных напряжений с учетом возможных отклонений свойств керамики от заданных.

Свойства полупроводниковой керамики титаната бария легко варьируются путем соответствующего легирования материала [2]. Например, температура Кюри смещается, при замещении бария стронцием или свинцом (известны добавки для замещения элементов в других позициях решетки BaTiO_3); сопротивление керамики чувствительно к введению 3D-элементов, донорных элементов и т.д. Технологические аспекты получения керамических слоистых структур в настоящее время также хорошо отработаны (например, как в случае изготовления многослойных конденсаторов). Поэтому предложенный способ минимизации температурных напряжений за счет создания слоистых структур может быть достаточно просто реализован на практике.

Заключение

Изучены температурные напряжения в терморезисторах ПТКС-типа в процессе резогрева электрическим током. Установлено, что растягивающие напряжения увеличиваются с ростом температуры переключения и уменьшением удельного сопротивления керамики. Максимальные растягивающие напряжения концентрируются у центра боковой поверхности терморезистора. При наличии оловянно-свинцовых электродов (толщиной $200 \mu\text{m}$ и более) значения растягивающих напряжений могут превышать 70 МПа, что соизмеримо с критическими значениями для полупроводниковой керамики на основе титаната бария.

Предложен метод уменьшения неоднородности тепловых и механических напряжений. Метод основан на формировании образцов со слоистой структурой, в которых различные слои позистора имеют различные свойства (температуру фазового перехода, удельное сопротивление). Показано, что при оптимальном соотношении толщины слоев и их свойств возможно двукратное уменьшение растягивающих напряжений по сравнению с однородными образцами.

Список литературы

- [1] Heywang W. // J. Mater. Sci. 1971. Vol. 6. P. 1214–1226.
- [2] Huybrechts B., Ishizaki K., Takata M. // J. Mater. Sci. 1995. Vol. 30. P. 2463–2474.
- [3] Раевский И.П., Прокопало О., Панич А.Е., Бондаренко Е.И., Павлова А.П. Электрическая проводимость и позисторный эффект в оксидах семейства перовскита. Ростов-на-Дону: Северо-Кавказский научный центр высшей школы, 2002. 280 с.
- [4] Dewitte C., Elst R., and Delannay F. // J. European Ceramic Society. 1994. Vol. 14. P. 481–492.
- [5] Smith D.S., Ghayoub N., Charissou I., Bellon O., Abelard P., Edwards A.H. // J. of the American Ceramic Society. 1998. Vol. 81. N 7. P. 1789–1796.
- [6] Шут В.Н., Гавриленко Е.Л., Гаврилов А.В. // Материаловедение. 2006. № 2. С. 12–16.
- [7] Шут В.Н., Гаврилов А.В. // Материаловедение. 2007. № 2. С. 10–16.
- [8] Писаренко Г.Г. Прочность пьезокерамики. Киев: Наук. думка, 1987. 232 с.
- [9] Freiman S.W., Pohanka R.C. // J. Am. Ceram. 1989. Vol. 72. N 12. P. 2258–2263.
- [10] Боли Б., Уэйнер Дж. Теория температурных напряжений. Мир, 1964. 520 с.
- [11] Тимошенко С.П., Гудьер Дж. Теория упругости. М.: Наука, 1975. 576 с.
- [12] Подстригач Я.С. Неустановившиеся температурные поля и напряжения в тонких пластинках. Киев: Наук. думка, 1972. 308 с.
- [13] Kulwicki B.M. // Proc. 6th Int. Symp. on the Applications of Ferroelectrics. IEEE, Bethlehem, PA, 1986. P. 656.
- [14] Mader G., Meixner H., Kleinschmidt P. // J. Appl. Phys. 1984. Vol. 56. N 10. P. 2832–2836.