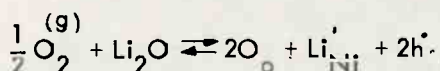


Wpływ warunków obróbki termicznej na własności NiO domieszkowanego Li₂O

1. WSTĘP

Tlenek niklawy jest jednym z tlenków metali przejściowych typu 3d, którego półprzewodnikowe właściwości zostały poznane najlepiej. Jest on izolatorem, gdy ma skład stechiometryczny. Jego rezystywność w takim przypadku wynosi $10^{13} \Omega \text{ cm}$. Półprzewodnikowe właściwości NiO pojawiają się wówczas, gdy sieć krystaliczna tego tlenku ma zdefektowanie rodzime, albo też gdy zawiera obce atomy o wartościowości różnej od atomów macierzystych np.: jony Li^+ . Wtedy rezystywność tlenku niklu może osiągnąć wartość $1 \Omega \text{ cm}$. Stwierdzono, że tlenek niklawy wykazuje znaczną skłonność do odchylenia od składu stechiometrycznego w kierunku nadmiaru tlenu, przy czym zdecydowanie powinno przeważać zdefektowanie podsięci kationowej [1 ÷ 3].

Struktura defektów w tym związku nie jest dotychczas należyście wyjaśniona. Bielański, Dereń i współpracownicy [4 ÷ 11] przeprowadzili obszernie badania fizykochemiczne własności NiO, w tym również struktury defektów tego związku. Okazało się, że w przypadku polikrystalicznych próbek NiO odchylenia od składu stechiometrycznego w warstwach powierzchniowych polikrystalitów różnią się znacznie od odchylenia występujących w głębi krystalitów. W przypadku dodawania tlenku litu mechanizm wbudowywania się znacznych jego ilości może być przedstawiony następującym równaniem:



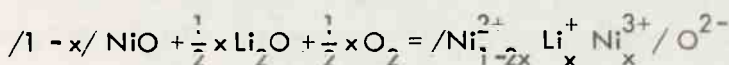
gdzie:

O_\circ^{-2} - jon tlenu O^{-2} wbudowany w pozycję węzłową podsięci anionowej,

Li_{Ni}^+ - jon litu Li^+ wbudowany w pozycję węzłową podsięci kationowej stanowiący w tej sieci ujemne centrum,

h^\bullet - quasi - swobodna dziura elektronowa zlokalizowana w sąsiedztwie jonu Ni^{+2}

Sumarycznie reakcję tlenku litu z tlenkiem niklawym można zapisać w postaci równania:



Cytowani autorzy stwierdzili jednak, że w przypadku małych ilości Li_2O mechanizm wbudowywania się litu do sieci krystalicznej NiO jest zasadniczo odmienny. Pierwsze porcje domieszki nie wywołują pojawienia się jonów Ni^{+3} w sieci krystalicznej NiO , natomiast przypuszcza się, że tworzenie roztworu stałego $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ w zakresie bardzo małych koncentracji tlenku litowego polega na wypełnianiu luk kationowych w sieci macierzystej NiO jonami litu, co w konsekwencji powoduje zmniejszenie koncentracji dziur i luk kationowych $/h = \text{Ni}^{3+} / 12/$.

Brak jest również jednoznaczności odnośnie do mechanizmu transportu nośników oraz przekonywających dowodów na to, czy ruchliwość nośników ma charakter aktywacyjny i jest związana z poziomami energetycznymi zlokalizowanymi na kationach $[13 \div 17]$, czy też zachodzi przewodnictwo w wąskim pasmie $[18 \div 22]$.

Równolegle do badań podstawowych, a nawet ze znacznym wyprzedzeniem, są prowadzone prace rozwojowe nad praktycznym zastosowaniem tlenku niklu i innych tlenków metali przejściowych typu $3d$ jako materiałów półprzewodnikowych, w tym między innymi do wytwarzania termistorów tzn. rezystorów charakteryzujących się dużą bezwzględną wartością temperaturowego współczynnika rezystancji $[23]$.

Zależność rezystancji termistora od temperatury dla materiałów charakteryzujących się ujemnym temperaturowym współczynnikiem rezystancji wyraża się w przybliżeniu znany klasycznym równaniem:

$$R_T = A \cdot e^{\frac{B}{\theta}} \quad /1/$$

w którym A jest wielkością stałą i równą rezystancji termistora w temperaturze $\theta \rightarrow \infty$ zaś B oznacza stałą materiałową termistora, wyrażoną w jednostkach temperatury bezwzględnej θ , natomiast temperaturowy współczynnik rezystancji zdefiniowany jest w postaci zależności:

$$\alpha_T \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{R} \frac{dR}{d\theta} \quad /2/$$

stąd po uwzględnieniu zależności /1/

$$\alpha_T = - \frac{B}{\theta^2} \quad /3/$$

W wyniku rozpoczętych w Polsce już w latach pięćdziesiątych prac badawczych opracowano szereg tworzyw termistorowych o ujemnym temperaturowym współczynnikiem rezystancji na bazie spieków tlenków manganu niklu, kobaltu i miedzi. Brak jest w tej grupie materiałów tlenków o regulowanym stopniu utleniania takich jak stałe roztwory $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ lub $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$, charakteryzujących się stosunkowo niską rezystywnością przy stosunkowo dużej bezwzględnej wartości temperaturowego współczynnika rezystancji.

Celem niniejszej pracy jest wypełnienie tej luki poprzez określenie podstawowych parametrów technologicznych obróbki termicznej tworzywa termistorowego o składzie $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$.

Przedmiotem badań był tlenek niklu domieszkowany tlenkiem litu w ilościach od 0,02 do 2% at. litu.

2. PREPARATYKA MATERIAŁÓW I CHARAKTERYSTYKA PROBEK

Materiałami wyjściowymi do syntezy odpowiednich stałych roztworów $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ były: zasadowy węglan nikławy - $\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ cz.d.a./ i węglan litu Li_2CO_3 cz.d.a./. Tlenek niklu zawierający określoną ilość litu otrzymywano poprzez wymieszanie w środowisku benzenu w odpowiednich proporcjach węglanów litu i niklu, a następnie kalcynację otrzymanych mieszanin w temperaturze 900°C .

Otrzymany w ten sposób tlenek niklu rozdrabniano w młynku agatowym, dodawano plastyfikatora w postaci 5-procentowego wodnego roztworu polialkoholu winylowego w ilości 5%. Łącznie przygotowano cztery serie materiałów o różnej zawartości litu, które oznaczono jako:

M 1	- o zawartości	0,02%	at.Li
M 2	- "	0,2%	"
M 3	- "	1%	"
M 4	- "	2%	"

Do dalszych badań formowano z każdego materiału metodą prasowania płytki cylindryczne ϕ 8 mm grubości 2 mm, które spiekano w $1150, 1200, 1250, 1300^\circ\text{C}$.

Biorąc pod uwagę to, że powyżej 1000°C tlenek litu sublimuje, aby zapobiec znacznym ubytkom litu w spiekanych płytkach, proces ich spiekania przeprowadzono w zasypce z materiału, z którego były one wykonane.

W celu wykonania pomiarów parametrów elektrycznych, płytki dwustronnie srebrzono, a następnie do posrebrzonych powierzchni przylutowano końcówki pomiarowe, po czym płytki pokrywano lakierem izolacyjnym otrzymując w ten sposób określone termistory.

3. METODYKA BADAŃ

W celu określenia wpływu warunków obróbki termicznej na własności spieków tlenków niklu domieszkowanego litem przeprowadzono następujące badania fizykochemiczne i pomiary:

- pomiar skurczliwości płytek podczas ich spiekania,
- badania metalograficzne,
- oznaczanie aktywnego tlenu,
- pomiar rezystancji, temperaturowego współczynnika rezystancji oraz zmian rezystancji podczas długotrwałego termicznego starzenia termistorów w 120°C .

3.1. Skurczliwość

Skurczliwość spiekanych płytek wyliczono z wzoru

$$S_L = \frac{\phi_0 - \phi_V}{\phi_V} \cdot 100\%$$

gdzie: ϕ_0 - średnica płytki przed spiekaniem

ϕ_V - " " po spieczeniu w temperaturze V

3.2. Badania metalograficzne

Badania przeprowadzono na szlifowanych i polerowanych płytkach przy użyciu mikroskopu MIM - 8M w świetle odbitym przy powiększeniu 500x.

3.3. Oznaczanie aktywnego tlenu

Przez określenie aktywny tlen rozumie się tę ilość tlenu, która odpowiada całkowitej ilości dodatnich ładunków wynikających z obecności jonów niklu o stopniu utleniania wyższym od +2 tzn. jonów Ni^{3+} . Przy oznaczaniu aktywnego tlenu stosowano metodę Bunsena - Rupp'a [24]. Próbkę badanych materiałów rozpuszczano w stężonym kwasie solnym, a wydzielony podczas reakcji chlor wprowadzono do roztworu jodku potasowego, po czym wyrugowany jod odmiareczkowano tiosiarczanem sodowym wobec skrobi.

3.4. Pomiary elektryczne

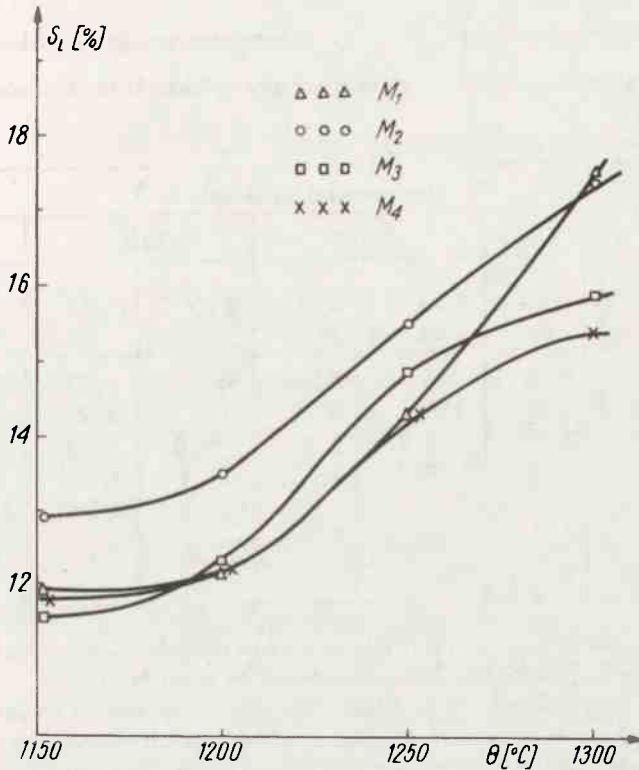
Pomiar rezystancji temperaturowego współczynnika rezystancji oraz zmian rezystancji podczas długotrwałego termicznego starzenia wykonanych termistorów przeprowadzono w termostacie w układzie zrównoważonego mostka Wheatstone'a. Przy wykonywaniu pomiarów obciążenie termistorów było na tyle małe, że przyrost temperatury termistora zawierał się w granicach błędu pomiaru.

Wartość nominalną rezystancji mierzono w $25^{\circ}C$, natomiast w celu obliczenia temperaturowego współczynnika rezystancji pomiar wykonywano w zakresie temperatur od 15 do $40^{\circ}C$.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Na podstawie uzyskanych wyników pomiarów skurczliwości podczas spiekania [rys.1] oraz wykonanych badań metalograficznych /rys.2, rys.3/ stwierdzono, że materiały stosunkowo dobrze spieczone o wystarczająco dużej gęstości i małej porowatości otrzymuje się powyżej $1250^{\circ}C$, przy czym za optymalne temperatury spiekania można przyjąć dla materiałów M 1 i M 2 - $1300^{\circ}C$, natomiast dla materiałów M 3 i M 4 - $1260^{\circ}C$. Uzyskane w tych temperaturach polikrystaliczne spieki posiadają jednak strukturę drobnociąmiastą o krystalitach wielkości do $3 \mu m$.

Analizując uzyskane wyniki oznaczenia zawartości aktywnego tlenu w badanych materiałach oraz pomiarów parametrów elektrycznych wykonanych termistorów, stwierdzono bardzo wyraźną ich zależność od składu chemicznego materiału wyjściowego jak i temperatury spiekania badanych próbek. Generalnie ze wzrostem koncentracji litu obserwuje się zarówno wzrost zawartości aktywnego tlenu, jak i obniżenie rezystancji. Zależności te mają jednak charakter bardziej złożony niż przypuszczano. I tak zawartość aktywnego tlenu, a tym samym koncentracja jonów Ni^{3+} w przypadku materiału M 1 o zawartości $0,02\% \text{ at. Li}$, jest na tym samym poziomie co dla materiału M 2 o zawartości $0,2\% \text{ at. Li}$, natomiast wyraźną różnicę obserwuje się w rezystywności tych materiałów i uzyskanych temperaturowych współczynnikach rezystancji. Można więc przypuszczać, że w



Rys.1. Zależność skurczliwości tworzyw M 1, M 2, M 3 i M 4 od temperatury ich spiekania

Tabela 1

Zależność koncentracji jonów Ni^{+3} od temperatury spiekania badanych materiałów $Li_x Ni_{1-x} O$

Symbol materiału	Koncentracja Li/at.%/	Koncentracja Ni^{+3} obliczona na podstawie oznaczonej zawartości nadmiarowego tlenu /at.%/			
		1150°C	1200°C	1250°C	1300°C
M 1	0,02	0,31	0,33	0,33	0,25
M 2	0,2	0,43	0,39	0,37	0,28
M 3	1	1,21	1,21	0,97	0,85
M 4	2	2,00	1,72	1,40	1,11
M 2 _A	0,2	-	-	0,43	0,31
M 3 _A	1	-	-	1,04	0,91

Zależność rezystywności $\rho_{25^{\circ}\text{C}}$ i temperaturowego współczynnika rezystancji $\alpha_{25^{\circ}\text{C}}$ od temperatury spiekania termistorów

Symbol materiału	Temperatura spiekania w $^{\circ}\text{C}$							
	1150 $^{\circ}\text{C}$		1200 $^{\circ}\text{C}$		1250 $^{\circ}\text{C}$		1300 $^{\circ}\text{C}$	
	$\rho_{25^{\circ}\text{C}}$ / $\Omega\text{ cm}/$	$\alpha_{25^{\circ}\text{C}}$ / $\%/^{\circ}\text{C}$	$\rho_{25^{\circ}\text{C}}$ / $\Omega\text{ cm}/$	$\alpha_{25^{\circ}\text{C}}$ / $\%/^{\circ}\text{C}$	$\rho_{25^{\circ}\text{C}}$ / $\Omega\text{ cm}/$	$\alpha_{25^{\circ}\text{C}}$ / $\%/^{\circ}\text{C}$	$\rho_{25^{\circ}\text{C}}$ / $\Omega\text{ cm}/$	$\alpha_{25^{\circ}\text{C}}$ / $\%/^{\circ}\text{C}$
M 1	910	4,76	625	4,63	615	4,52	1300	4,46
M 2	120	3,94	110	3,98	90	3,98	160	3,92
M 3	5,2	2,93	6,3	2,91	9,0	2,96	9,9	2,93
M 4	7,0	2,82	9,0	2,73	18,4	2,76	21,0	2,84
M 2 _A	-	-	-	-	135	4,06	210	4,09
M 3 _A	-	-	-	-	12,4	2,89	14,8	3,15

przypadku bardzo małej koncentracji litu dominuje zdefektowanie rodzime, przy jednoczesnym wypełnianiu jonami litu luk kationowych w sieci NiO.

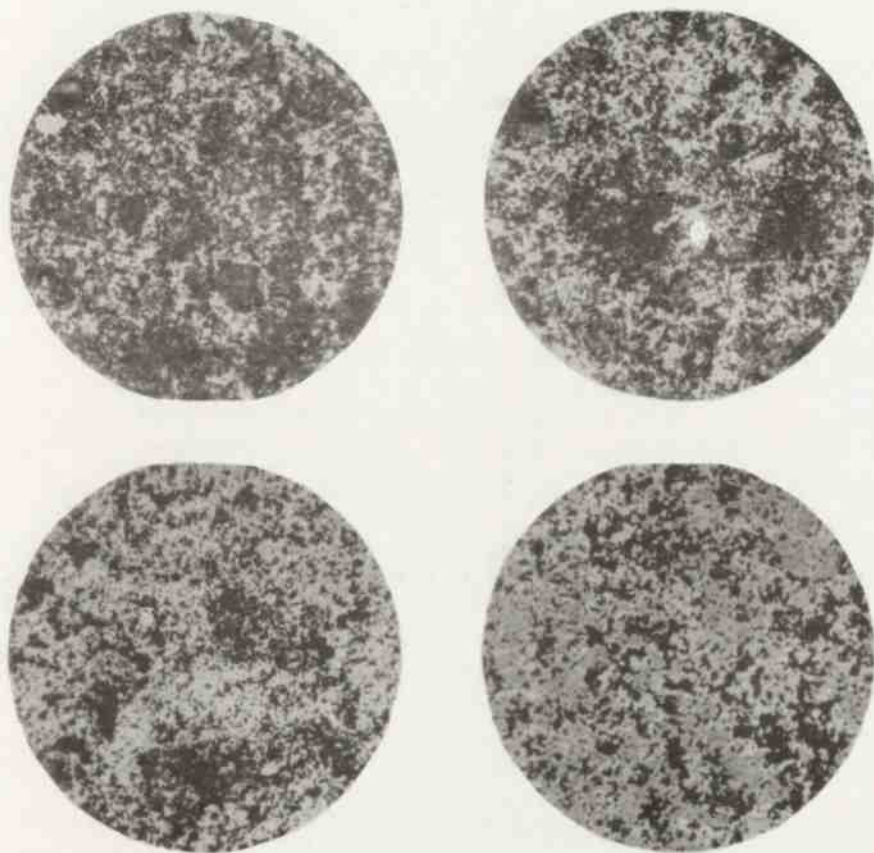
We wszystkich przypadkach ze wzrostem temperatury spiekania zawartość aktywnego tlenu maleje, przy czym zmiany te są znacznie większe dla dużych koncentracji litu. Najprawdopodobniej jest to związane z sublimacją tlenku litu, mimo stosowanej zasypki ochronnej. Znajduje to w dużym stopniu potwierdzenie w zaobserwowanych zmianach rezystancji. Bardzo małe zmiany wartości temperaturowych współczynników rezystancji, a tym samym energii aktywacji, mogą również stanowić podstawę do wnioskowania, że obserwowane zmiany rezystancji w obszarze niższych temperatur spiekania do 1250 $^{\circ}\text{C}$ są spowodowane wzrostem gęstości i stopnia rekrytalizacji badanych próbek, natomiast w wyższych temperaturach istnieje duże prawdopodobieństwo wbudowywania się znacznych ilości litu w pozycje międzywęzłowe sieci. Zebrana ilość faktów doświadczalnych nie jest jednak wystarczająca na przeprowadzenie głębszej analizy tego zagadnienia.

Z zestawienia uzyskanych wyników można również stwierdzić, że praktyczne zastosowanie jako tworzywa termistorowe mogą mieć materiały, w których koncentracja litu nie przekracza 1% at.Li, tzn. materiały M 1, M 2 i M 3. Dla materiałów M 2 i M 3 powtórzono serię badań w zakresie temperatur spiekania 1250 i 1300 $^{\circ}\text{C}$, uzyskując dużą powtarzalność wyników w stosunku do pierwszej serii. Materiały te oznaczono jako M 2_A i M 3_A a uzyskane wyniki zestawiono w tablicach 1 i 2.

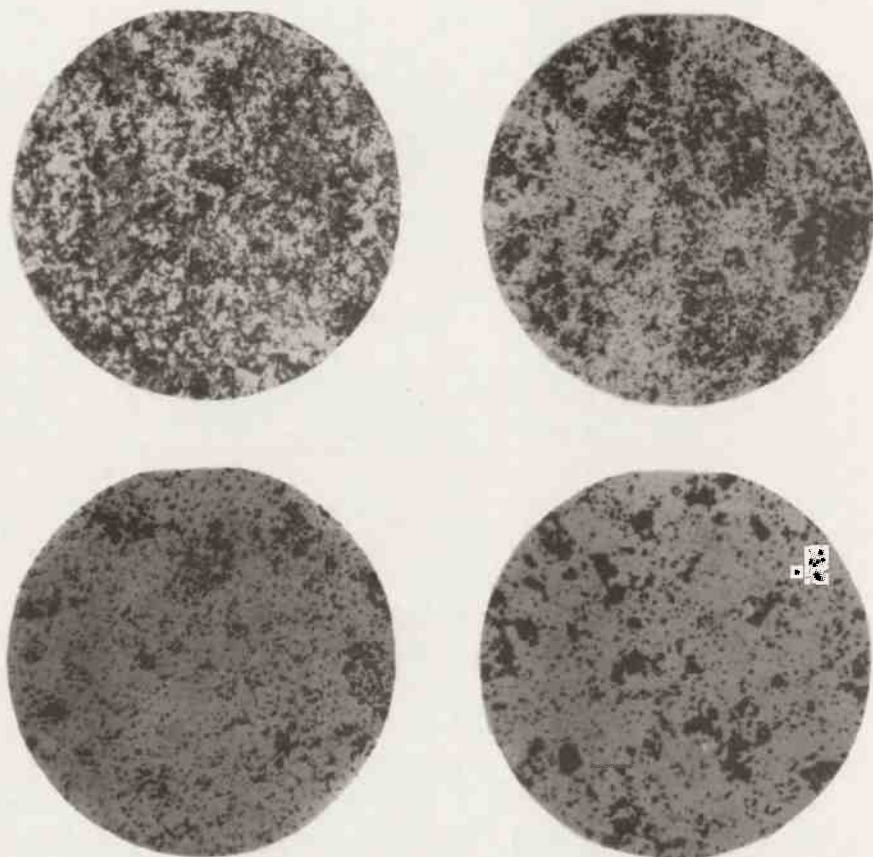
Jednym z podstawowych warunków stawianych termistorom jest stałość ich rezystancji w funkcji czasu ich pracy w określonym zakresie temperatur. Kryterium to stanowi o wyborze technologii ich wytwarzania.

Na kolejnych rysunkach 4 – 6 przedstawiono względne zmiany rezystancji termistorów wykonanych z materiałów M 1, M 2, M 3 podczas ich długotrwałego starzenia w 120 $^{\circ}\text{C}$.

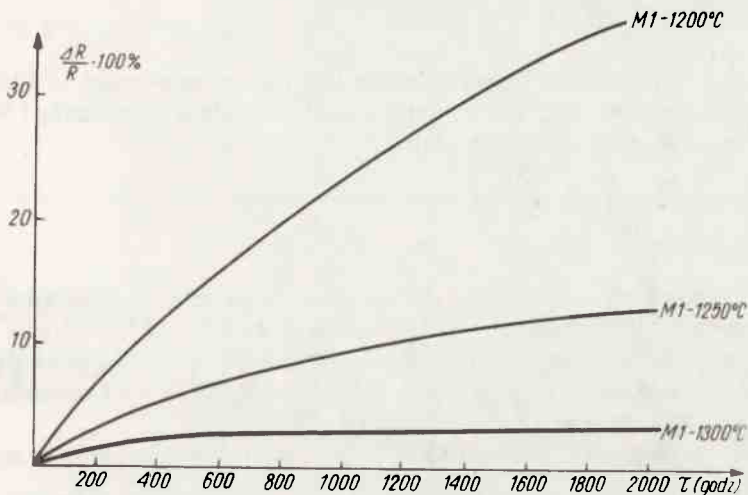
Dla termistorów spiekanych w 1150 i 1200 $^{\circ}\text{C}$ względne zmiany rezystancji są bardzo duże i wynoszą od 20 do 40%, przy czym nawet po 2100 godzinach nie uzyskuje się



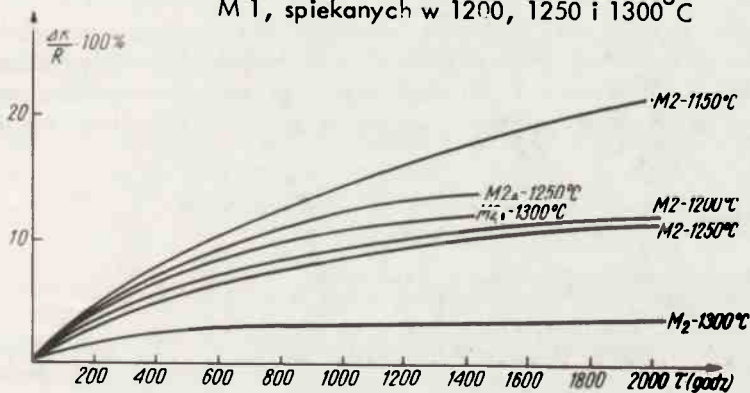
Rys.2. Zdjęcia mikroskopowe /powiększenie 500x/ makrostruktury tworzywa M 1 spiekanego w temperaturach od 1150 do 1300°C
a - 1150°C, b - 1200°C, c - 1250°C, d - 1300°C



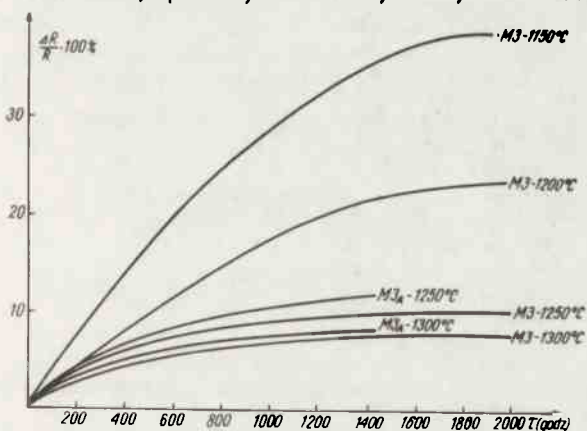
Rys.3. Zdjęcie mikroskopowe /powiększenie 500x/ makrostruktury tworzywa M 3 spiekanego w temperaturach od 1150 do 1300°C
a - 1150°C, b - 1200°C, c - 1250°C, d - 1300°C



Rys. 4. Względne zmiany rezystancji termistorów wykonanych z materiału M 1, spiekanych w 1200, 1250 i 1300°C



Rys. 5. Względne zmiany rezystancji termistorów wykonanych z materiału M 2, spiekanych w 1150, 1200, 1250 i 1300°C



Rys. 6. Względne zmiany rezystancji termistorów wykonanych z materiału M 3, spiekanych w 1150, 1200, 1250 i 1300°C

plato. Znacznie lepsze wyniki otrzymano dla termistorów spiekanych w 1250 i 1300°C. Są one bardziej stabilne, względne zmiany rezystancji nie przekraczają 15% i już po 1400 godzinach starzenia osiąga się plato.

5. PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że dodając w sposób kontrolowany tlenek litu do tlenku niklowego w ilościach od 0,02 do 1% at.Li, można w sposób powtarzalny otrzymywać tworzywa termistorowe oraz stabilne termistory o względnie dużej rozpiętości rezystywności w 25°C w granicach od 10 do 10⁵ Ω cm i temperaturowym współczynniku rezystancji w 25°C od -3 do -4,5%°C.

Zwiększenie zawartości Li₂O w NiO powyżej 1% at.Li nie zmienia w sposób zasadniczy parametrów tworzywa termistorowego i nie wydaje się być celowe.

Biorąc pod uwagę fakt, że powyżej 1000°C prężność pary Li₂O szybko rośnie, co może powodować znaczny jego ubytek podczas spiekania termistorów, w ramach kontynuacji niniejszej pracy przewiduje się prowadzenie badań mających na celu obniżenie temperatury spiekania tych tworzyw oraz podwyższenie bezwzględnej wartości temperaturowego współczynnika rezystancji poprzez dodawanie niewielkich ilości topników takich jak SiO₂/25/, B₂O₃ lub Bi₂O₃/26/.

Literatura

1. O'Keeffe M., Moore W.: J.Phys. Chem. 65, 1438, /1961/
2. Choi J.S., Moore W.: J.Phys. Chem., 66, 1308, /1962/
3. Fucki K., Wagner J.: J.Electrochem. Soc., 112 384 /1965/
4. Dereń J., Haber J., Słomczyński J.: Chem.Anal., 6, 659 /1961/
5. Bielański A., Dyrek K., Kluz Z., Słomczyński J., Tobiasz T.: Bull.Acad.Polon.Sci., Ser.Sci.Chim., 12 65 /1964/
6. Bielański A., Dyrek K., Kluz Z.: Bull.Acad.Polon.Sci., Ser.Sci.Chim 13, 285 /1965/
7. Bielański A., Dyrek K., Kluz Z.: Bull.Acad.Polon.Sci., Ser.Sci.Chim., 14, 795, /1966/
8. Dereń J., Ziółkowski J.: Bull.Acad.Polon.Sci., Ser.Sci.Chim., 14, 443, /1966/
9. Dereń J., Nowotny J., Ziółkowski J.: Bull.Acad.Polon.Sci., Ser.Sci.Chim. 15, 109, /1969/
10. Dereń J., Nowotny J.: Bull. Acad.Polon.Sci., Ser.Sci.Chim., 15, 115, /1969/
11. Dereń J., Nowotny J., Ziółkowski J.: Bull.Acad.Polon.Sci.Ser.Sci.Chim. 16, 45 /1966/
12. Parravan G., Boudart M.: Adv.Katalysis, 7, 67, /1955/
13. de Boer J.H., Verwey E.J.W.: Proc.Phys.Soc., extra part 49. 59, /1937/
14. Mott N.F.: Proc.Phys.Soc., A62, 416, /1949/
15. Morin F.J.: Phys.Rev., 93 1195 /1954/
16. Morin F.J.: Półprzewodniki red. N.B. Hannay, s.548 WNT.W-wo 1962
17. Heikes R.K., Johnston W.D.: J.Chem.Phys., 26 582 /1957/
18. Makarow W.W. i in.: Fiz.Twierd.Tiała, 9, 663, /1967/
19. Ksiendzob J.M. i in.: Fiz.Twierd.Tiała, 9 1058, /1967/
20. Ziółkowski J.: Bull.Acad.Polon.Sci., Ser.Sci.Chim, 16, 195,203, /1968/ .
21. Friedmann L.: Phys.Rev., 135 A, 233, /1964/
22. Klinger M.l.: Phys Stat.Sol., 11, 499 /1965/
23. Schmidt B., Kuźma E.: Termistory, WNT Warszawa 1972
24. Struszyński M.: Analiza ilościowa i techniczna, Tom I, str.330, PWN Warszawa 1967
25. Bekisz J., Kuźma Cz., Kuźma E.: Prace ITE, III 6 /1970/
26. Kozłowski L., Kuźma E.: Prace ITE, IX 10 /1976/