

(14) 66-67

PTC 热敏电阻材料低阻化研究

陈新奇

叶 劲[√] 何 宇 陈寿田

(北京工业大学化学与环境工程学系, 100022)

(西安交通大学, 710049)

TQ174.756

A

【摘要】通过调整 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的摩尔比, 在晶界中形成了对 Fe_2O_3 、 MgO 等杂质有较大固溶能力的莫来石微晶, 降低了晶粒表面势垒, 达到降低室温电阻率的目的。总结了高温淬火与室温电阻率及 PTC 效应之间的规律, 确定了适于低阻 PTC 材料的烧成工艺, 并研制出了室温电阻率 $\rho_{20^\circ\text{C}}$ 为 $12.1 \Omega \cdot \text{cm}$, $R_{\text{max}}/R_{20^\circ\text{C}}$ 为 2.3×10^3 的低阻样品。

【关键词】PTC, 电阻率, 表面势垒

【中图分类号】TQ174.56

热敏电阻

随着电子工业的发展, 对热敏电阻的需求不断增加, 性能要求也越来越高。在彩电及监视器的消磁电路中, 马达起动用的 PTC 元件需要较大的起始电流, 这就要求 PTC 元件有足够低的常温电阻, 因此低阻化成为近年 PTC 材料研究的主攻方向之一。本文从配方和工艺等方面对 PTC 低阻化问题进行了探索。

1 实验

1.1 试样制备

按合适的配方配料后, 在行星式球磨机上湿球磨 4h, 在 100°C 以下干燥脱水, 然后以 1000 kg/cm^2 的压力压制成 $\phi 14 \text{ mm}$ 厚 2.5 mm 的圆片。在高温电炉内烧结, 烧结温度为 $1310 \sim 1340^\circ\text{C}$, 保温 0.5h。

在试样两面用化学沉积法镀镍电极, 或涂覆 In-Ga 电极, 然后测试室温电阻, 击穿电压、阻温特性等电性能。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 摩尔比对 PTC 材料性能的影响

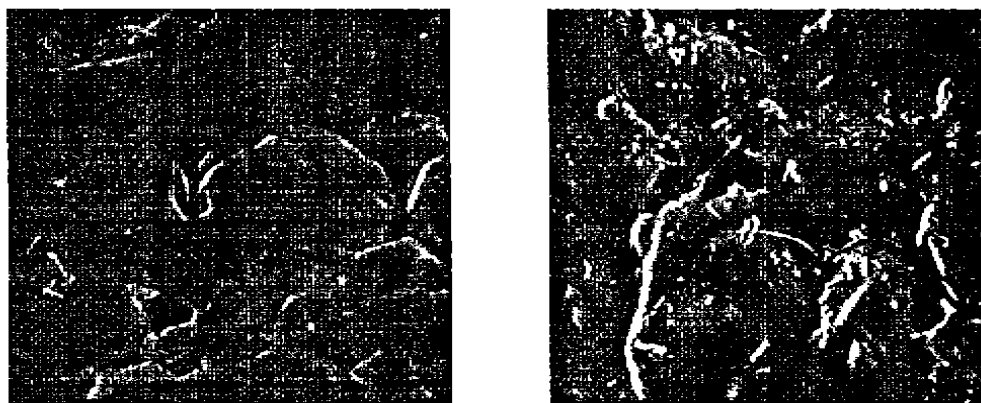
改变配方中的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 摩尔比, 采用相同的工艺制成试样, 测得其性能, 并选择其中两组加以比较(见表 1)。

表 1 不同 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比对 PTC 材料性能的影响

	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{mol}\%$	$\text{SiO}_2/\text{mol}\%$	$\rho_{20^\circ\text{C}}/\Omega \cdot \text{cm}$	$R_{\text{max}}/R_{20^\circ\text{C}}$	α_T	$V_{\text{max}}/\text{V} \cdot \text{mm}^{-1}$
第 1 组试样	25	75	71	4.1×10^4	13.9%	120
第 2 组试样	60	40	32	2.4×10^4	12.6%	150

收稿日期: 1994-01-21

从表1可见,这两组试样的 $R_{\max}/R_{20\text{℃}}$ 、 α_T 性能差别不大,但第2组试样的室温电阻率 $\rho_{20\text{℃}}$ 有明显下降,最高耐受电压也有所提高.这种性能差异与其微观结构有关.图1示出了两组试样自然断面的SEM照片.



(a) 第1组试样的SEM图

(b) 第2组试样的SEM图

图1 不同 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比试样的扫描电镜照片($\times 2500$)

从图1看出,第1组试样的晶界以玻璃相为主,第2组试样的晶界中存在着柱状的莫来石微晶.因此可以认为,第2组试样室温电阻率较低是由于选用的 Al_2O_3 和 SiO_2 组成接近莫来石的组成,晶界中生成了莫来石微晶.这种结构对 Fe_2O_3 和 MgO 比玻璃相有更大的固溶能力,因而减少了 Fe_2O_3 、 MgO 等受主杂质的影响,纯化了 BaTiO_3 晶格,使材料中晶粒的有效施主浓度 n_D 增加,降低了晶粒表面势垒,室温电阻率也就随之下降.同时,因为莫来石对 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 有较大的固溶度,所以当配方及工艺确定后,即使原料中杂质含量略有变动,只要在莫来石的固溶范围内,仍可保证PTC材料有较好的重复性和一致性^[1,2].

2.2 烧成工艺制度对材料性能的影响

研究表明, Al_2O_3 、 SiO_2 的加入,使烧成成为有液相参加的固相反应,降低了瓷料对工艺制度的敏感性,因此,升温速度和烧成温度对 $\rho_{20\text{℃}}$ 、 α_T 、 $R_{\max}/R_{20\text{℃}}$ 影响不是很大,只有保温时间和淬火温度对性能有较大影响.

2.2.1 保温时间对材料性能的影响 对相同配方的瓷料,采用相同的烧成温度进行不同保温时间的试验,测得试样性能如表2所示.

表2 不同保温时间对PTC材料性能的影响

保温时间	$\rho_{20\text{℃}}/\Omega\cdot\text{cm}$	$R_{\max}/R_{20\text{℃}}$	α_T	$V_{\max}/\text{V}\cdot\text{mm}^{-1}$
0.5h	26.5	2.1×10^3	8.3%	115
1h	42.5	2.4×10^4	10.3%	100
1.5h	56.6	4.5×10^4	11.4%	120

从表2看出,随着保温时间的延长,在室温电阻率 $\rho_{20\text{℃}}$ 增大的同时, α_T 、 $R_{\max}/R_{20\text{℃}}$

也增大, V_{\max} 无显著变化. 这主要是由于保温时间延长, 晶界中 Mn 离子有可能向晶粒内部扩散, 渗透, 使高阻层增加, 因此 $\rho_{20^\circ\text{C}}$ 、 α_T 、 $R_{\max}/R_{20^\circ\text{C}}$ 都增大.

2.2.2 淬火的起始温度对材料性能的影响 我们对同种配方的瓷料采用相同工艺在 1330°C 下烧结 1h, 然后以 $150^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度冷却至不同温度下在空气中淬火, 得表 3 及图 2.

表 3 淬火起始温度对材料性能的影响

性 能	1300 $^\circ\text{C}$	1250 $^\circ\text{C}$	1220 $^\circ\text{C}$	1100 $^\circ\text{C}$	1000 $^\circ\text{C}$	自然降温
$\rho_{20^\circ\text{C}}/\Omega\cdot\text{cm}$	21.5	24.4	39.6	27.9	26.1	41.8
$R_{\max}/R_{20^\circ\text{C}}$	4.8×10^2	7.2×10^2	5.2×10^3	1.0×10^4	2.0×10^4	4.7×10^4

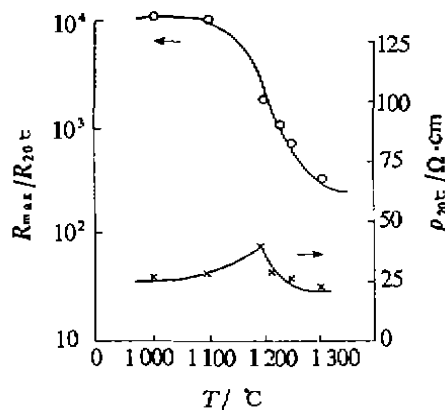


图 2 不同温度下淬火的试样性能变化

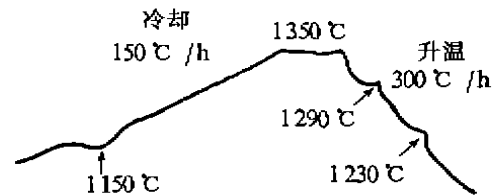


图 3 含 AST BaTiO₃ 半导瓷的差热分析

从图 2 可看出, 在 1200°C 附近存在一转折点, 在此温度以上开始淬火时, 以 $R_{\max}/R_{20^\circ\text{C}}$ 表示的 PTC 特性及室温电阻率 $\rho_{20^\circ\text{C}}$ 随淬火起始温度的降低而升高; 而在此转折温度以下开始淬火时, 随淬火起始温度的下降, PTC 特性显著提高, 室温电阻率也稍有降低.

在 1200°C 以上, 材料性能随淬火起始温度的变化可因丹尼尔斯的钡缺位模型加以说明. 随着淬火起始温度的降低, 钡缺位扩散层越来越厚, 因此晶粒界面势垒也就越高, 使 $\rho_{20^\circ\text{C}}$ 增加, PTC 效应提高. 在 1200°C 以下, 情况较复杂. 从图 3 推测, $\rho_{20^\circ\text{C}}$ 的减小可能与 BaTiO₃ 的析晶有关. 从烧成温度缓慢降至 1200°C 已形成一钡缺位扩散层, 由于此时富 T_i 相 BaTiO₃ 的析出, 钡缺位减少, 这样就有较多的自发极化补偿较小的势垒, 因而使室温电阻率降低. 又由于此时空间电荷层仍较厚, 因此 R_{\max} 较大, 而 $R_{20^\circ\text{C}}$ 值较小, 因而 PTC 效应有所提高^[3,4].

2.3 研制的低阻试样性能

根据以上实验结果, 我们采用符合形成莫来石结构条件的 Al₂O₃/SiO₂ 比, 烧结时 400°C 排胶, 达到烧结温度后保温 0.5h, 以 $150^\circ\text{C}/\text{h}$ 缓慢降温至 1100°C , 在 1100°C 以下取出试样在空气中淬火, 最后获得的低阻样品性能指标为: $\rho_{20^\circ\text{C}} = 12.1 \Omega\cdot\text{cm}$; $\alpha_T = 9.4\%$;

$$R_{\max}/R_{20^{\circ}\text{C}} = 2.3 \times 10^3; V_{\max} = 80 \text{ V} \cdot \text{mm}.$$

3 结论

1 在施主参杂半导瓷材料中, 通过调整 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的摩尔比, 在晶界中生成了性能较玻璃相优越的莫来石微晶, 降低了 PTC 材料的室温电阻率.

2 通过实验确定了适于低阻 PTC 热敏电阻材料的烧成工艺, 总结了淬火的起始温度对室温电阻率及 PTC 效应的影响规律.

3 制成了室温电阻率为 $12.1 \Omega \cdot \text{cm}$, $R_{\max}/R_{20^{\circ}\text{C}}$ 为 2.3×10^3 的低阻样品.

参 考 文 献

- 1 Jonker G H. Some Aspects of Semiconducting Barium Titanate. *Solid-State Electron*, 1964, 7 (12): 895 ~ 903
- 2 Hoffmann. A Model of the Grain Boundary Resistance in Doped BaTiO_3 Ceramic. *Solid-State Electron*, 1973, 16(5): 623 ~ 628
- 3 Daniels, Wernicke R. Defect Chemistry and Electrical Conductivity of Doped Barium Titanate Ceramics:V. *Philips Res Rep*, 1976, 31(6): 544 ~ 559
- 4 莫以豪, 李标荣, 周国良. 半导体陶瓷及其敏感元件. 上海: 上海科技出版社, 1983

An Experimental Research of Lowering Resistivity of PTC Thermistor Material

Chen Xinqi

(Department of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Polytechnic University, 100022)

Ye Meng He Yu Chen Shoutian

(Xi'an Jiaotong University, 710049)

[Abstract] Intergranular mullite microcrystals have been obtained through adjusting the mole ratio of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. It shows comparatively strong solubility to Fe_2O_3 , MgO and other foreign substances. Therefore the barrier potential of crystallite can be lowered, and the desired effect of lowering specific resistance can be brought about. In addition, the relationship between quench temperature and specific resistance and the positive temperature coefficient (PTC effect at) room-temperature has been presented. As well a proper sintering technique for producing PTC material with low specific resistance has been confirmed and a sample product with low resistivity of $12.1 \Omega \cdot \text{cm}$ at room-temperature, with $R_{\max}/R_{20^{\circ}\text{C}}$ of 2.3×10^3 , has been developed.

[Key words] positive temperature coefficient (PTC), resistivity, surface-barrier potential