

PTC

TAOCI ZHIZAO GONGYI YU XINGZHI



PTC陶瓷 制造工艺与性质

祝炳和 姚尧 赵梅瑜 王依琳 吴文俊 编著

4.75

PTC 陶瓷制造工艺与性质

祝炳和 姚 尧 赵梅瑜
王依琳 吴文俊 编著

上海大学出版社

·上海·

内 容 提 要

本书是作者(中科院硅酸盐研究所研究员)十多年来从事 PTC 陶瓷研究和指导 PTC 陶瓷生产的实践经验总结,也是作者从事国家“八五”攻关研究的成果。全书系统地论述了 PTC 陶瓷的半导化机理、制造工艺与性质,详尽地讨论了影响 PTC 陶瓷和产成品率的诸多因素(如原料的选择、组成、粉体制备、成型缺陷、烧成条件、电极制备等),列举了 PTC 陶瓷的代表性应用,查阅了 200 多篇文献,综述了基础研究的进展和国际上的最新动态。全书内容新颖,资料翔实,实用性强,对国内 PTC 陶瓷的生产具有重要的理论和实践指导作用。

图书在版编目(CIP)数据

PTC 陶瓷制造工艺与性质/祝炳和等编著. —上海:上海
大学出版社,2001.5
ISBN 7-81058-165-1

I. P... II. 祝... III. ①半导体陶瓷生产工艺②半
导体陶瓷-性质 IV. TQ174.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 028595 号

上海大学出版社出版发行

(上海市延长路 149 号 邮政编码 200072)

丹阳市教育印刷厂印刷 各地新华书店经销

开本 787×1092 1/16 印张 14.5 字数 350 千字

2001 年 5 月第 1 版 2001 年 5 月第 1 次印刷

定价:35.00 元

前 言

在我国,PTC陶瓷从科研逐步发展到生产,已有二十多年历史。1982年,仪表材料学会在江苏无锡,从敏感元件角度,组织第一次PTC讨论会;1990年,《家电科技》杂志和广东龙基电子公司在广州组织家电轻工系统PTC讨论会,迄今已举行过八次;1990年,国家科委组织PTC陶瓷和元器件攻关研究。从1990年以后,PTC陶瓷在我国得到迅速发展,其器件产量也逐步增长。目前,一个厂可年产1000万~5000万片,并已形成多个骨干大厂,分布于广东、浙江、湖北、四川、山东、辽宁、上海等地,产品已出口日、美、印、韩等国。

PTC陶瓷的PTC效应是半导、晶界、相变等三项性能的汇合而生成的。它是功能陶瓷材料中电物理现象非常丰富的材料,对组成和工艺均十分敏感,其敏感性比一般介电瓷要大10倍。它是属于高科技含量的产业,要达到稳定生产性能特别好的元件,有一定难度。有时组成及工艺控制稍有不当,可造成大批量报废。但是迄今为止国内缺乏系统介绍PTC陶瓷制备工艺、各项影响因素的作用及其对性能间关系的书籍,为此,我们基于1980年以来在中科院上海硅酸盐研究所研究工作实践及推广生产试验中的体会,结合国内外科技资料,写成本书,希望能够对PTC陶瓷生产及科研人员有所启发及帮助,少走弯路,促进材料的生产和发展。

全书共分12章:先讨论陶瓷的半导化,然后涉及所用原材料,因为合适的原料是PTC陶瓷的制造基础;第4章介绍一般制造工艺;第5章介绍新的制粉工艺以及粉体对性能的关系;烧成是PTC陶瓷制造中的关键工艺,在第6章将详细介绍。在热敏电阻(简称PTCR)元件及应用中,电物理性能的稳定,在很大程度上决定于电极,将在第7章介绍;在第8章中讨论组成对产品的影响,有时组成偏离会引起成品率发生大的波动;温度系数及耐电压强度是PTCR的两个重要性能,第9章中将讨论影响它们的诸因素;PTC陶瓷的基础研究,对PTC陶瓷生产中出现的各现象(如Mn的作用、烧成中冷却的影响等)的理解十分重要,将在第10章中介绍;第11章重点介绍PTCR的基本性质及基于三类性质而发展的各项应用,应用仅作简介;在第12章中列出各应用元件的检测规范,以了解

这些器件对材料的要求;附录中列举一些 PTC 陶瓷粉体及材料的性质。

本书是作者从事 PTC 陶瓷研究的成果。这些成果的取得,离不开我们的老所长、中国科学院院士殷之文先生的支持、指导及一系列开拓性工作,藉此机会向他表示衷心的感谢。

在本书撰写过程中,曾得到上海希科电器公司、广东龙基电子公司、浙江慈溪电子陶瓷厂、天华电器公司、湖北枝城无线电厂、成都宏明实业公司等单位的帮助,并从与华中理工大学周东祥、龚树萍,华南理工大学吴柏源、陈亿裕,清华大学张中太,西安交通大学陈寿田,成都电子科技大学林劲先,上海大学孙振鹤、魏敏敏,715 厂王永年、朱盈权,上海无线电一厂刘云书等老师的讨论中,得到很大启发和教益。另外希科电器公司张云、蒋平同志提供了国外 PTC 陶瓷的大量文献,我所黄仲臧、顾文荣、朱家钦、俞天生等提供了很多帮助,在此表示感谢。还希望得到同行老师们的更多指正。

作 者

2000 年 10 月于

中科院上海硅酸盐研究所

本书中物理量符号一览表

符 号	名 称	符 号	名 称
α	电阻温度系数	P_0	耗散功率
β	升阻比 [= $\lg(\rho_{\max}/\rho_{\min})$]	$P_{\text{功耗}}$	功率损耗(功耗)
δ	耗散因子,厚度	$P_{\text{成型}}$	成型压力
ϵ	介电常数	$P_{\text{蒸气}}$	蒸气压力
ρ	电阻率,密度	P_{on}	开关功率
ρ_{25}	室温电阻率	R	电阻
$\rho_{\text{晶界}}$	晶界电阻率	R_{25}	室温 电阻
$\rho_{\text{晶粒}}$	晶粒电阻率	ΔR	电阻突跳 (= $R_{\max}/R_{\min}$)
$\rho_{\text{相对}}$	相对密度	ΔR_r	允许电阻误差
ρ_P	功率密度	R_R	额定电阻
σ	电导率	R_{ref}	参考电阻
σ_{25}	室温电导率	$R_{\text{晶界}}$	晶界电阻
σ_b	抗拉强度	$R_{\text{晶粒}}$	晶粒电阻
Ψ	势垒	$R_{\text{总}}$	总电阻
C	电容	S_w	比表面积
d	颗粒直径(简称粒径)	t	时间
D	晶粒尺寸,热耗散系数	t_r	恢复时间
D_{50}	中位粒径	$t_{\text{保温}}$	保温时间
$[D]$	掺杂浓度	T	温度
E	电场	T_{amb}	环境温度
H	热容量	T_C	居里温度
I	电流	T_e	平衡温度
$I_{\text{稳态}}$	稳态电流	T_{max}	最高温度
$I_{\text{冲击}}$	冲击电流	$T_{R_{\max}}$	最大电阻对应的温度
I_k	动作电流	$T_{R_{\min}}$	最小电阻对应的温度
I_{max}	最大工作电流	T_S	表面温度
I_r	残余电流	U_S	应变能
I_{rms}	均方根电流(电流的均方根值)	$v_{\text{升温}}$	升温速率
I_R	额定电流	$v_{\text{降温}}$	降温速率
I_S	开关电流	V	电压
$I_{S, \max}$	最大允许开关电流	V_{HR}	耐电压强度
L	电感	V_{max}	最大工作电压
n	折射率	V_R	额定电压
N_S	受主态密度	V_{rms}	均方根电压(电压的均方根值)
P	压力,功率		

目 次

第 1 章 绪论	1
第 2 章 陶瓷的半导化	5
2.1 气氛半导化	5
2.2 掺杂半导化	6
2.3 一些半导机理	13
第 3 章 原材料	18
3.1 二氧化钛	18
3.2 碳酸钡	22
3.3 氧化铅	27
3.4 钛酸钡	28
3.5 原料的重要性	35
第 4 章 PTC 陶瓷制造工艺	42
4.1 概述	42
4.2 原料、混料及脱水	44
4.3 预合成及再粉碎	45
4.4 造粒	46
4.5 干压成型	50
4.6 烧成工艺	55
第 5 章 液相包裹法制备 PTC 陶瓷粉体	59
5.1 颗粒表面改性法制备 PTC 陶瓷粉体	59
5.2 二步化学法制备 PTC 陶瓷粉体	61
第 6 章 烧成	65
6.1 概述	65
6.2 烧成过程中显微结构和性能的变化	66

6.3	烧结助剂	68
6.4	烧成过程中的晶粒生长	73
6.5	烧成条件对性能的影响	78
6.6	涉及烧结的其他有关问题	86
6.7	小结	91
第7章	电极制备	94
7.1	概述	94
7.2	In-Ga 电极	94
7.3	银浆电极	95
7.4	化学镀镍电极	97
7.5	真空溅射电极	100
7.6	火焰喷铝电极	101
7.7	几种电极的比较	101
第8章	材料组成变动的影响	103
8.1	成分偏离的影响	103
8.2	调节材料的居里温度 T_C	103
8.3	Ba/Ti 比的影响	108
8.4	CaTiO ₃ 的作用	114
第9章	影响电阻温度系数及耐电压强度的诸因素	122
9.1	影响电阻温度系数 α 的诸因素	122
9.2	影响耐电压强度 V_{BR} 的诸因素及电阻稳定问题	131
第10章	基础研究进展	141
10.1	晶界及单个晶界性质, Heywang 及 Jonker 模型	141
10.2	应力及晶界结构	144
10.3	氧吸附及 PTC 效应	146
10.4	Mn 的作用	148
10.5	晶粒生长和半导化	149
10.6	晶界存在势垒的试验	151
10.7	PTC 陶瓷的晶界缺陷模型	152
10.8	Roseman 的晶界畴取向模型	152
10.9	小结	155
第11章	PTC 陶瓷的基本性质和应用	157

11.1 引言	157
11.2 PTC 陶瓷电流与电压的关系	159
11.3 PTC 陶瓷电流与时间的关系	163
11.4 PTCR 的交流特性	165
11.5 PTCR 用于高电压和大功率	166
11.6 PTC 陶瓷在恶劣气氛条件下的性能退化	167
11.7 PTC 陶瓷的应用简介	170
11.8 温度传感应用	173
11.9 发热体应用	175
11.10 稳流应用	179
11.11 过电流保护应用	180
11.12 延迟特性的应用——马达启动及彩电消磁	182
11.13 日光灯和节能灯电子镇流器	185
第 12 章 检测规范及产品规格	188
12.1 参数含义及测试要点	188
12.2 马达启动用 PTCR 元件	190
12.3 彩电消磁用 PTCR 元件	193
12.4 PTC 陶瓷发热元件	193
12.5 限流元件	200
附录 1 PTC 陶瓷粉体性能举例	202
A 1.1 日本 Kyorix 公司 PTC 陶瓷粉体制成陶瓷后的性能	202
A 1.2 日本 Fu Ji Titanium Co. PTC 陶瓷粉体制成陶瓷后的性能	202
A 1.3 广东东莞天成公司 PTC 陶瓷粉体制成陶瓷后的性能	203
A 1.4 上海希格玛公司 PTC 陶瓷粉体制成陶瓷后的性能	204
附录 2 国内外部分 PTC 陶瓷的性能及相应的电阻-温度关系举例	205
附录 3 PTCR 发热体性能及其电阻-温度关系	212
A 3.1 低压用(12 V)PTCR 发热体(Siemens)	212
A 3.2 低压用(24 V)PTCR 发热体(Siemens)	213
A 3.3 220 V, 8.5 mm × 3.2 mm PTCR 发热体(Siemens)	213
A 3.4 220 V, 20.5 mm × 14.5 mm × 2.1 mm PTCR 发热体(Siemens)	214
A 3.5 广东东莞龙基电子公司 PTCR 发热器件	215
附录 4 马达启动用 PTCR 系列性能	217
A 4.1 Siemens 公司马达启动用 PTCR 的性能	217

A 4.2 山东电子陶瓷有限公司马达启动用 PTCR 的性能	218
附录 5 时间延迟用 PTCR 系列性能及其特性曲线(Siemens)	219
附录 6 过荷保护用 PTCR 系列性能及其特性曲线(Siemens)	220

蘇州大學
PDF

第1章 绪 论

正温度系数(positive temperature coefficient 简称 PTC)现象是 1950 年荷兰飞利浦公司的海曼(Haayman)首先发现的。从 1930—1940 年,人们利用 TiO_2 材料的高介电常数,用作电介质材料。在研究它的烧结过程中,试验了各种烧结助剂(包括 BaCO_3),结果在无意中发现 BaTiO_3 材料。后来的工作发现有些杂质影响介电性,而这种从介电性角度认为是不良的材料,却成为以后大量发展半导性 BaTiO_3 的 PTC 陶瓷。

BaTiO_3 中掺入少量稀土元素,使原来为电介质、电阻达 $\sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 BaTiO_3 ,变成电阻为 $10^1 \sim 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 的半导体。这种半导瓷的电阻随温度变化呈正温度系数的关系称为 PTC。从 1950 年以后,许多科学工作者对它进行了研究,不仅在基础研究方面有突破,也促使应用范围的扩大。由于 PTC 陶瓷在陶瓷学、固体化学及固体物理等方面有丰富的科研内容,因此许多科研人员对它有兴趣;1950—1990 年,有近 1 000 篇科研论文发表;1990—1998 年,每年仍有 20~40 篇论文发表;关于 PTC 效应的理论模型,直到 2001 年仍不断有人提出新观点。1997—1998 年,我国生产 PTC 陶瓷的一些大厂仅 PTC 陶瓷发热片每个厂年产量可达到 1 500 万~5 000 万片。电视机、电冰箱、电话、空调、节能灯中都用到它。以上说明其研究、生产和应用的广泛性。

PTC 陶瓷是通过在 BaTiO_3 固溶体中掺入少量施主杂质(如 La, Nb...等)而形成半导性,电阻率 ρ 处在 $20 \Omega \cdot \text{cm} \sim 20 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 范围,在居里温度 T_c 以上的温区,其电阻突然跃增几个数量级, BaTiO_3 的 T_c 约为 130°C 。用 Sr 代 Ba,可使 T_c 降低,从 130°C 降到 -100°C ;而以 Pb 部分置换 Ba,则使 T_c 升高,从 130°C 升高到 300°C 以上。实验室已可制出 T_c 为 $-100 \sim +400^\circ\text{C}$ 的材料, T_c 为 $0 \sim 300^\circ\text{C}$ 的材料已投入生产。

PTC 效应——电阻在 T_c 以上的温区会突然增高——是和晶型的相转变有关的:在高于 T_c 的温区,材料为顺电体。当两个晶轴取向不同的晶粒接触后,在晶界区有空间电荷,形成势垒,即对电子电导构成电阻,势垒的高低与介电常数 ϵ 成反比。按照 Curie-Weiss 定律,高于 T_c 的温区, ϵ 急剧下降,因此势垒急剧增高,使电阻剧升,形成 PTC 效应;而低于 T_c 的温区,存在自发极化 P_s 晶界区的电荷势垒被 P_s 的电荷分量部分抵消,从而形成低阻通道,使低于 T_c 的温区电阻较低。在 1963、1970 和 1979 年,科学工作者多方设法,企图了解或观察势垒的存在,至 1998 年,终于用电荷收集电流法(charge-collection current method)直接观察到高于 T_c 处势垒的存在,而低于 T_c 处,势垒无或很低。虽然 Heywang 和 Jonker 模型对 PTC 效应的解释为大多数人所接受,然而仍有许多现象和事实无法圆满解释(将在第 10 章中介绍)。PTC 效应是在晶界区形成,显然单晶是不会出现 PTC 效应的,

事实也基本证明了这一点。既然电阻在 T_c 温度前后有突变,材料就必须为铁电相变材料;小于 T_c 处有自发极化,材料应为铁电陶瓷;再就是应可以形成半导性。从上可见,PTC 陶瓷是由三种现象汇合而形成:①可形成半导性;②有铁电相变;③能形成界面受主态。缺一则无法形成 PTC 效应。显然,任何因素(包括组成及制造工艺)影响上述三个因素中的任何一个,并均会影响 PTC 性质。这就是 PTC 陶瓷制备工艺比其他介质瓷组成工艺敏感性更高的原因。

在电容器制造中,常在 BaTiO_3 陶瓷中引入“压平剂”,使 $\epsilon-T$ 峰平坦即相变缓和,从而制备电容随温度变化小的电容器。但是对于 PTC 陶瓷,则希望 $\rho-T$ 关系曲线上的斜率 $d\rho/dT$ 即电阻温度系数 α 应该大。按照 Heywang 理论, α 是和 $\epsilon-T$ 峰的“尖”和“秃”有关,PTC 效应希望尖峰,但人们已知少量杂质可使峰变秃或压平,从而不利于 PTC 效应。因此 PTC 陶瓷不希望原料或制造过程中引入有害杂质。

PTC 陶瓷的半导化是施主掺杂半导化,因此有许多施主杂质(如 La, Nb, Y, Sb 等)可供选用。另外,施主杂质加入量的多少,也影响材料的半导性或阻值大小(将在第 2 章中讨论)。晶界是陶瓷显微结构的重要单元,它是在烧结过程中晶粒生长时形成的,随着烧成条件不同会使所形成的晶界性质有很大差别:①晶界氧化程度差别。它和保温冷却有关。②晶界上杂质偏析的不同。它和配方组成、烧结助剂和冷却工艺有关。③晶界区所处应力状态的差别。烧结过程实际上是形成晶界势垒的过程,因此烧结工艺是制造 PTC 瓷的关键工艺(将在第 6 章中讨论)。

PTC 陶瓷制造工艺流程包括:①原料称量;②第一次混研;③压滤、吸滤或干燥;④合成或预烧;⑤加入添加物及第二次混研;⑥干燥或造粒;⑦压制成型;⑧烧结;⑨加工上电极;⑩封装包装。本书将对各工艺详细讨论(见第 4 章)。在原料方面,半导体要求高纯原料,而半导瓷不但纯度要求高,而且有一定的粒度要求。在 1960—1968 年前后,由于原料纯度稍差,影响 PTC 陶瓷性能的提高。例如,杂质铁含量为 0.001% 时,电阻为 $3\ \Omega$;而当 0.005% 时,电阻增为 $400\ \Omega$ 。除应用优质原料外,工艺流程中为了防止混入有害杂质,应充分研混并使加入物充分分散。在烧结工艺中,升温过程中形成显微结构;而降温过程中形成晶界势垒,这时氧通过扩散进入晶界,加上受主元素的偏析,构成晶界势垒。优质的 PTC 陶瓷应该是:显微结构中晶粒尺寸均匀分布,发育完整,无异常晶粒生长,晶界势垒分布完整。因此在生产上要获得重复性好、成品率高的 PTC 陶瓷元件,其原料应相对固定,工艺控制应严格。

PTC 陶瓷的主要性能表现为:①阻温($\rho-T$)特性;②伏安($I-V$)特性;③电流-时间($I-t$)特性。 $\rho-T$ 曲线充分表征了 PTC 陶瓷的本质特性。许多工作者培育粗晶粒并用显微电极或阻抗分析法,可区分晶粒和晶界的 $\rho-T$ 关系。已经证明,只有晶界区具有 PTC 效应,而晶粒内无 PTC 效应(有人提出不同观点,见第 10 章)。因此多数人认为,PTC 效应为晶界现象,而且只在无序的晶界区发生;在相干晶界(如双晶晶界)则无 PTC 效应发生。这是因为无序晶界易形成各类缺陷,包括 Schottky 缺陷(即晶界势垒)的缘故。阻温特性可用于发展温度补偿及温度传感方面的应用。关于阻温特性及基于此性质而发展的各项应用,将于第 11 章介绍。

$I-V$ 曲线的形态与测试电压和频率的高低有很大关系。电压升高,则 $\rho_{\max}/\rho_{\min}$ 将逐步下

降;频率提高,如增高至兆周,则 PTC 效应将消失。这是因为当频率增高时,电路从阻抗性电路转变为容抗性电路,晶界大的电容使它在高频下成为电学通路之故。

从 $I-V$ 特性曲线可以看出,它可用作过流保护及定温发热。曲线的开始一段随电压 V 的上升,电流 I 也线性上升,这和普通电阻作出相同反应;但当达到最大电流 $I_{\max}$ 后,电压再升高,此时电流将下降,从 I_0 到 $I_{\max}$ 一段,相应于 $\rho-T$ 曲线中起始的一段(即 NTC 段);当到达 T_c 后,随电压上升,电流将下降。由于这时曲线已进入 PTC 区,因此起限流保护作用。随电压上升,电流将按双曲线渐趋减小,达到工作极限;当 PTC 瓷片的温度达到 $\rho-T$ 曲线上 $R_{\max}$ 的温度后,如电压进一步上升,将进入 NTC 区。这将超过工作极限,电流又增大,并很快击穿 PTC 瓷片。平衡时的 $I-V$ 关系有恒功率区,此特性可作定温发热、限流、过流保护、定电流、定电压装置等用途。

从 $I-t$ 曲线可见,施加恒定电压后,曲线显示出初始电流大,最后趋稳态的趋势,因而此特性可用于马达启动、彩电自动消磁、延时元件等。

一般希望 PTC 陶瓷应有低电阻、高耐电压强度(V_{BR})、高耐冲击电压强度、高电阻温度系数,在第 9 章中将专门讨论影响这些参数的各因素。PTC 陶瓷在应用时受到的热冲击或功率冲击是巨大的,如在几个毫秒时间内温升达 $100\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这种热冲击形成的温度及应力梯度有时会限制它的某些应用。这就要求:①陶瓷的显微结构均匀且无异常晶粒生长。任何结构缺陷会引起击穿或破坏。②电极能耐冲击。③组成控制应严格。有时组成稍有偏离,可造成大量废品。近年来,由于采用了较纯的原料、优化的化学组成和先进的制造工艺,大大提高了陶瓷的显微结构均匀度和 PTC 特性,从而使元件性能得到改善。例如,耐冲击功率可达 $30\sim 60\text{ W/mm}^3$;电阻突跳 ΔR 从 10^5 增大到 $10^6\sim 10^8$,从而使消磁电阻元件的最大电流与稳态电流之比增大到 $10\,000\sim 20\,000$;现已能制备低电阻率 ρ 、高耐电压强度 V_{BR} 的 PTC 元件,如以前 ρ 为 $10\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, V_{BR} 达 300 V ,而今 ρ 为 $2.5\sim 5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, V_{BR} 可达 $400\sim 450\text{ V}$ 。

利用大的电阻温度系数及高的耐电压强度,可使用较薄的 PTC 瓷片,并在较低的终点温度工作,而低电阻率意味着可在高功率条件下工作。

近年来,电极的稳定性也有改进,见第 7 章。

PTCR 性能老化是人们的重要关注点之一。用户关注它会不会老化,而科技工作者关注它的老化机理。关于家用暖风机长久使用会不会老化(功率衰减)的问题,有的生产厂规定:通电通风 $2\,000\text{ h}$,功率变化小于 10% 。PTC 陶瓷元件性能长期使用后性能变化,多源于:①电极老化;②陶瓷内应力随时间的变化而引起的老化;③晶界势垒随时间的变化。PTC 陶瓷马达启动元件可经受 10 万次电循环试验;汽车用 PTC 陶瓷元件也可经受数万次电循环试验并暴露在汽油中(详细老化试验规范见第 12 章)。

晶界势垒的来源之一为氧吸附。当 PTC 陶瓷长久暴露于还原气氛中,可能发生氧扩散或氧的去吸附而老化。为避免老化,希望 PTC 陶瓷更致密,或采用对气氛稳定的配料组成。

已有一些人研究 BaTiO_3 陶瓷以外的系统,企图获得新的 PTC 陶瓷。例如, Nb-K-Na 、 Ti-Bi-K 系统,但是电阻突跳 ΔR 尚未达到可使用值的要求。要达到生产上可控制,晶粒内有高浓度载流子,而晶界又要有有效的电荷俘获态(carrier trapping state),这是不易的。存

在于晶界的各种缺陷或杂质的互扩散,使形成 PTC 效应有困难。如果材料系统中原子种类过多,则会产生复杂的电荷补偿作用,从而使获得成功的 PTC 效应可能性下降。发展高居里温度的 PTC 陶瓷,有很大吸引力,但应解决价廉的电极材料。



第 2 章 陶瓷的半导化

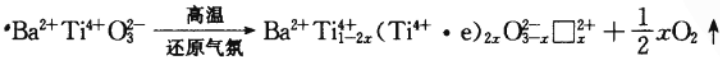
2.1 气氛半导化

要成为半导体必需有弱束缚电子存在,以提供导电所需的载流子。以 TiO_2 为例,它的分子式中,含氧量的变化可以使它从电介质变为半导体,其颜色也随含氧量发生相应变化:从白色变成碳黑色。当 TiO_2 在加热过程中还原(或失氧),将生成氧空位。为了保持电中性,氧空位周围部分 Ti^{4+} 将俘获电子,成为弱束缚电子,在电场作用下,将成为导电载流子。当失氧程度增大,这类电子将增多,载流子密度增高,最后成为半导体,其色泽也相应变深。 TiO_2 可以通过还原失氧,也可通过氧化重新获得氧。我们曾将 TiO_2 在 1400°C 、 H_2 气中处理 1 h 后呈碳黑色,再在不同温度的空气中重氧化,可得到具有不同程度半导性的 TiO_2 。利用高温称重法(热天平)可测定 TiO_x 中的 x 值,如表 2.1 所示^[1]。

表 2.1 重氧化条件、色泽、电阻及含氧量关系

重 氧 化 条 件	色 泽	体积电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$)	分 子 式
空气中 1200°C , 0.5 h	白 灰	5×10^9	$\text{TiO}_{2.000}$
空气中 1160°C , 0.5 h	白 灰	—	—
空气中 1070°C , 0.5 h	白 灰	2×10^9	—
空气中 980°C , 0.5 h	灰	2×10^7	—
空气中 890°C , 0.5 h	鸽 灰	8×10^3	—
空气中 800°C , 0.5 h	淡绿灰	$< 10^3$	—
空气中 720°C , 0.5 h	碳 黑	$\ll 10^3$	$\text{TiO}_{1.994 \sim 1.996}$

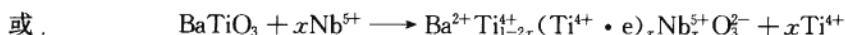
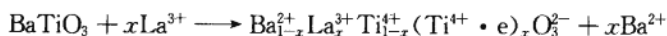
从表 2.1 可见,还原可以使 TiO_2 半导化,而氧化可以使之绝缘化并发生相应的色泽变化。在半导 BaTiO_3 陶瓷中也相类似; BaTiO_3 陶瓷在烧成过程中,通入还原气体($\text{H}_2 + \text{N}_2$)使其中的氧在高温下挥发,在 BaTiO_3 陶瓷中形成氧空位。为保持电中性,氧空位周围的部分 Ti^{4+} 将俘获电子。这些电子为弱束缚电子,在电场中可以成为导电载流子,这种还原可以用下式表示:



以上是通过气氛还原使之半导化。这类气氛还原的半导瓷性能不稳定,且不能得到 PTC 效应,故一般不用此法。

2.2 掺杂半导化

另外一种半导体机制,通过掺杂形成半导态。采用离子半径与 Ba^{2+} 相近的高价离子,如 La^{3+} 代 Ba^{2+} ,或用半径与 Ti^{4+} 相近的五价离子,如 Nb^{5+} 代 Ti^{4+} 。这类高价掺杂,使材料保持电中性,易变价的 Ti^{4+} 将俘获电子成为 $\text{Ti}^{4+} \cdot e$,即 Ti^{3+} ,电子 e 与 Ti^{4+} 为弱束缚,成为导电载流子,可用下式表示:



从上可见,当母晶格中引入高价杂质时,将给出电子,称 n 型半导体。这类高价杂质,称施主掺杂。 BaTiO_3 中施主掺杂形成半导,其电阻与施主掺杂量之间有图 2.1 所示的关系。这个关系可以说是制造半导 PTC 陶瓷的一个基本关系。后面将列举几个重要关系图及研究试制中常用的掺杂量(散见于各文献中),见表 2.2。

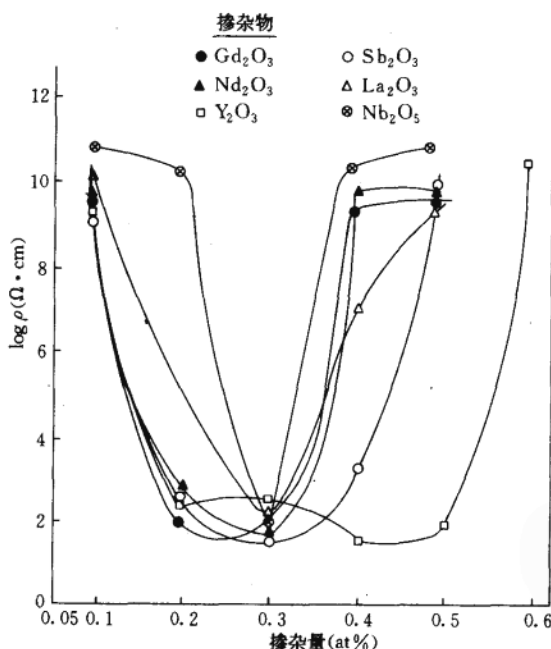


图 2.1 BaTiO_3 陶瓷中不同施主掺杂的室温电阻率与掺入量的关系^[2]

$\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2$ 1100℃ 4h 合成 1200~1400℃ 保温 0.5~1.0h 烧成, 温度升降速率 300~420℃/h

Saburi^[3]将各种杂质对 BaTiO_3 陶瓷的影响进行了试验:在 99.99% 纯草酸氧钛钡中加入掺杂,球磨混合;在 1000℃ 下保温 1h 合成;压片 $\phi 20\text{ mm} \times 2\text{ mm}$, 压力 600 kg/cm², 于 1350~1400℃ 下保温 2h 烧成;涂 In-Ga 电极;加电压 0.01~0.1 V/mm 后测电阻率。对

表 2.2 使 BaTiO_3 陶瓷半导化所需引入的施主量

掺入元素	La	Sb	Nb	Y	Nb	Gd	Ce	Er	Sm
最小电阻所需掺入量 (at%)	0.2~0.3	0.18	0.20	0.40	0.25	0.20	0.20	0.30	0.2
	0.3	0.1~0.15	0.25	0.35	0.20	0.28	0.25	0.40	
	0.23	0.3	0.30	0.30			0.10		
	0.24	0.3	0.40	0.40			0.30		
	0.30								
半导体掺入量范围 (at%)	0.2~0.4	0.15~0.45	0.2~0.40	0.15~0.55	0.15~0.40	0.15~0.40	0.1~0.35	0.25~0.45	0.2~0.3
	0.1~0.35	0.2~0.45	0.1~0.35	0.15~0.45					
	0.1~0.45	0.1~0.3		0.13~0.60					
	0.1~0.45								

许多物质进行试验,加入量均为 0.3 mol%,结果示于表 2.3 及图 2.2。从表 2.3 可看出,可以形成半导瓷的加入物有 Bi, Ce, La, Nb, Nd, Pr, Sb, Sa, Sm, Ta 等,而不利于半导瓷的也有许多元素,可以看成是毒化半导瓷的有害杂质,但是有些元素,如 Mn 加入 0.0x%,反而有利于 PTC 效应,以后将详述。

表 2.3 杂质对 BaTiO_3 陶瓷电阻的影响

元 素	电 价	离子尺寸(Å)	色 泽	室温电阻率 $\rho_{25}(\Omega \cdot \text{cm})$
Ag	+1	1.26	浅灰	3×10^9
	+2			
Bi	+5	0.74	蓝色	5.8×10^2
	+3	1.20		
Ce	+3	1.40	蓝色	4.2×10^1
	+4			
Ga	+3	0.62	象牙黄、乳白	7×10^8
La	+3	1.16	蓝色	4.5×10^1
Mn	+7	0.46	棕色	1.1×10^8
	+6	—		
	+4	—		
	+3	—		
	+2	0.83		
Mo	+6	0.62	灰紫	5×10^8
	+4	—		
	+3	—		
Nb	+5	0.70	蓝色	8×10^1
	+3			
Nd	+3	1.10	淡蓝	2.8×10^1
Pr	+3	1.12	淡蓝	3.5×10^1
	+4	—		
Sb	+5	0.62	淡蓝	2.2×10^1
	+3	0.90		
Sm	+3	0.97	灰淡蓝	2.1×10^1
	+2			
Ta	+5	0.68	灰淡蓝	0.8×10^1
Th	+4	0.95	黄色	3×10^9