

碳化硅压敏电阻

邓稚鹏

邮电部上海电信科学研究所技术情报室编
上海科学技术情报研究所印

1963年1月

緒 五 言

压敏电阻是一种非线性元件，它的电阻主要决定于所施加的电压，具有非线性的电压-电流特性，因此也称为非线性电阻。由于压敏电阻对电压的依赖性，它被广泛地应用于各种不同的设备上，如电压稳定、限压、消灭火花以及平衡传输网络等低电压小功率应用。

压敏电阻的非线性伏安特性，有对称的和非对称的，碳化硅压敏电阻是属于对称性的，在所加电压的极性相反时，它具有同样的伏安特性。早在 20 年代，压敏电阻已被应用于高压范围的避雷器上。至 50 年代左右，因为要在弱电技术上应用类似的电阻，才出现了体积较小的低电压小功率压敏电阻。

目前，制造这种非线性电阻都用碳化硅作原料，用碳化硅制造阀型避雷器中的维利特型非线性电阻，在世界各国很早就有生产，后来这种电阻在消灭继电器接点间火花的电路中大量地应用起来。至 50 年代，在电话机中，为了均衡电话机的传输网络和平衡侧音，采用一种低电压小功率碳化硅压敏电阻，这种压敏电阻的需要有很大的增加，国外如苏联、德国、美国、瑞典、日本等国家，都对这种元件进行了不少的研究工作，并已投入大批生产。单在 1953 年一年，美国西电公司单独为了供应电话机的需要，即生产了二百万个这样的压敏电阻。

压敏电阻的用途很广泛，但材料、工艺、装配，都不很困难，除了烧结和测量需要个别特种设备外，一般小规模的电器工业即可生产。近年来我国对大型的压敏电阻已有个别工厂投入生产，但对低电压小功率的压敏电阻，还处于探索阶段，开始了研究试制工作，还没有进行大量生产。

目 录

绪言.....	1
I 基本特性.....	2
(1)碳化硅粒体的基本特性.....	2
(2)碳化硅的非线性理论.....	4
(3)直流电气特性.....	5
(4)交流电气特性.....	6
II 原料成分的分析.....	9
III 制造工艺.....	11
IV 压敏电阻的测量.....	17
V 压敏电阻的应用.....	18
(1)接点火花抑制.....	18
(2)稳压.....	20
(3)平衡电话网络.....	23
(4)避雷器.....	24
(5)其他应用方面.....	24
(6)使用时应注意的几点.....	25
VI 结论.....	25
附表.....	28

緒 言

压敏电阻是一种非线性元件，它的电阻主要决定于所施加的电压，具有非线性的电压-电流特性，因此也称为非线性电阻。由于压敏电阻对电压的依赖性，它被广泛地应用于各种不同的设备上，如电压稳定、限压、消灭火花以及平衡传输网络等低电压小功率应用。

压敏电阻的非线性伏安特性，有对称的和非对称的，碳化硅压敏电阻是属于对称性的，在所加电压的极性相反时，它具有同样的伏安特性。早在20年代，压敏电阻已被应用于高压范围的避雷器上。至50年代左右，因为要在弱电技术上应用类似的电阻，才出现了体积较小的低电压小功率压敏电阻。

目前，制造这种非线性电阻都用碳化硅作原料，用碳化硅制造阀型避雷器中的维利特型非线性电阻，在世界各国很早就有生产，后来这种电阻在消灭继电器接点间火花的电路中大量地应用起来。至50年代，在电话机中，为了均衡电话机的传输网络和平衡侧音，采用一种低电压小功率碳化硅压敏电阻，这种压敏电阻的需要有很大的增加，国外如苏联、德国、美国、瑞典、日本等国家，都对这种元件进行了不少的研究工作，并已投入大批生产。单在1953年一年，美国西电公司单独为了供应电话机的需要，即生产了二百万个这样的压敏电阻。

压敏电阻的用途很广泛，但材料、工艺、装配，都不很困难，除了烧结和测量需要个别特种设备外，一般小规模的电器工业即可生产。近年来我国对大型的压敏电阻已有个别工厂投入生产，但对低电压小功率的压敏电阻，还处于探索阶段，开始了研究试制工作，还没有进行大量生产。

碳化硅压敏电阻

I 基本特性

研究碳化硅的理论家认为这种半导体是由这样一种物质所组成，在化学纯度状态时是绝缘的，但在晶体结构内有组成元素的一些多余的电子或空穴，则具有相当的导电率。碳化硅有自 1 至 10 欧姆-厘米的电阻率，这是用各种特殊方法，消除了任何晶体表面的接触电阻，而测量到的晶体内部的线性导电率。但是碳化硅的电流电压特性包括晶体间及电极的电阻，其电阻率是非线性的。在小电流密度(1 微安/平方厘米)时为 10^6 或更高欧姆-厘米，而在大电流密度(10^3 安/平方厘米)时为 10 欧姆-厘米。

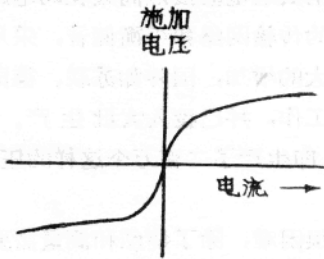


图 1 碳化硅晶体松集合体的电流-电压特性(直流及低频电流)

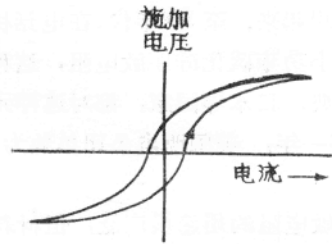


图 2 碳化硅晶体在金属电极间的松集合体的电流电压特性(中频电流)

如果将一些碳化硅晶体装在两个金属电极之间，或用陶瓷材料粘合并两端每面涂复了金属电极，这样一个单元的电气特性是非线性而且是对称的。如图 1 所示。这个特性是在直流或低频时取得的，在中频以上图 1 就成为如图 2 中的一条迴线。这是由于表面层的电容，随着频率的增长而使迴线变为更宽。

(1) 碳化硅粒体的基本特性

碳化硅压敏电阻的非线性特性，是由于碳化硅的粒状集合有一种非线性的电压-电流特性^[1]。通常由下列经验公式表示：

$$I = K' V^n \quad (1)$$

式中 I 是流过集合体的电流， V 是施加的电压， K' 和 n 是常数。对某些指定类型的碳化硅，常数 K' 数值与集合体的尺寸，粒状体平均直径和所加压力有关。常数 n 的数值一般在 5 至 7 之间。 K' 可用下式表示：

$$K' = K A P^n / m d^{n-2} / t^n \quad (2)$$

这里 A 指粒状集合体的截面积， t 为厚度，即集合体电极之间的距离， P 是所加压力， d 为平均粒状体直径。对碳化硅来说，常数 m 约等于 3.5，公式(1)又可写为

$$I = K P^{n/m} A d^{n-2} V^n / t^n \quad (3)$$

K 是常数，代表所采用碳化硅类型的特性，公式(3)也可以适用于碳化硅之外的其他半

导体。

如图 3 所示, 假定粒状集合体是由 N 排粒体组成, 每排有 M 个相似的粒体。电阻主要存在于粒体之间和粒体及金属电极之间。这里厚度 t 比粒体直径 d 大得多, $(M-1)$ 粒体间的接触电阻是主要的, 金属电极与粒体之间的接触电阻是可以略而不计。但是要达到较准确的近似, 假定两个金属电极-粒体间接触作为一个粒体间的接触, 就会有 M 个粒体间的有效接触。

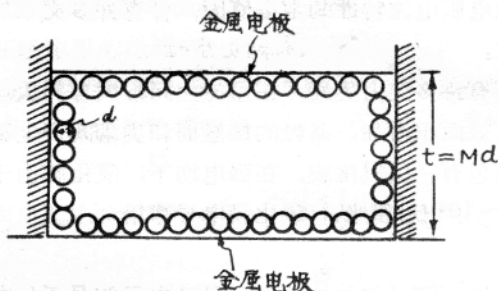


图 3 粒状半导体电阻的简化模型

遵循

$$I_j = K_j V_j^n \quad (4)$$

这个公式, 如果有 M 个粒体, 则跨越一排的总电压

$$V = \sum_{j=1}^M V_j = M V_j \quad (5)$$

两个公式组合成为:

$$I_j = K_j [V/M]^n \quad (6)$$

如果有 N 个粒体排, 则通过的总电流 I :

$$I = N I_j = K_j N [V/M]^n \quad (7)$$

由于 M 及 N 与平均粒体直径 d 、粒体厚度 t 及截面积 A 有关, 并且

$$M d = t \quad (8)$$

及

$$N = 4A/\pi d^2 \quad (9)$$

公式(7)可化为

$$I = 4K_j A d^{n-2} V^n / \pi t^n \quad (10)$$

根据 Braun 及 Busch 在恒定电流时对粒体间电阻与压力关系的研究。他们根据测量把 m 的数值定为 3, 这个数字表示产生恒定电流所需要的电压和粒体的平均压力 p 成反比:

$$V_j = (\text{常数}) \frac{1}{p} \quad (11)$$

代入式(4)

$$I_j = K_j [(\text{常数})/p]^n$$

在恒定电流的时候, I_j 是随意选择的, 因此

$$K_j = K_1 p^n = K_2 p^{n/m} \quad (12)$$

此处, K_1 指在粒体的平均压力 p 时的常数, K_2 指在外加压力 P 时的常数, m 没有指定为 3。

设代入(10), 即得出式(3), $4/\pi$ 已包括在常数 K 中。

如果使电流密度 $J=I/A$, 而电场 $E=V/t$, 则式(3)可简化为

$$J = KP^n/m d^{n-2} E^n \quad (13)$$

(2) 碳化硅的非线性理论

产生碳化硅的非线性电压电流特性的主要原因, 曾有许多文章加以讨论, 总结各种理论, 有下列几种主要论点:

1) 碳化硅晶粒表面有许多突出尖端, 在晶粒之间形成各种大小的空隙和接触面, 当施加电压增高时, 电阻的有效面积增加, 晶粒的接触面和尖端间产生了场致放射。

2) 碳化硅晶粒表面包有一层氧化膜, 在强电场下, 氧化膜由于电导率增加而局部击穿, 当电场强度超过 $10^3 \sim 10^4$ 伏/厘米, 氧化膜电导率增加主要原因是绝缘氧化膜内电子数目的增加。

3) 碳化硅晶粒间接触点的局部加热很微, 导致电子的易于放电, 和过渡层电导率的增加和局部击穿, 这时候热量放出不大, 加热程度不能为仪器所测量。

4) 碳化硅晶粒表面包有一层薄的表面垒层, 其电气特性决定于这垒层的性质, 粒体内部只作为机械支持和表面垒层间的导电联结。表面垒层的性质目前还不很清楚, 可能是一层二氧化硅或 Schottky 型垒层或两者的组合。Patrick 已发现在碳化硅晶体表面下有 $P-N$ 结的存在^[9]。

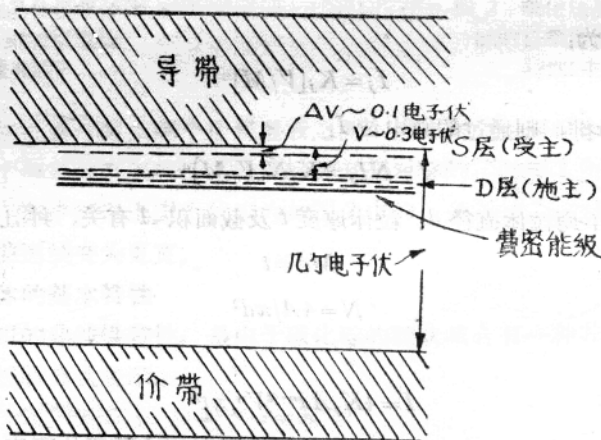


图 4 碳化硅晶粒表面垒层的能级结构

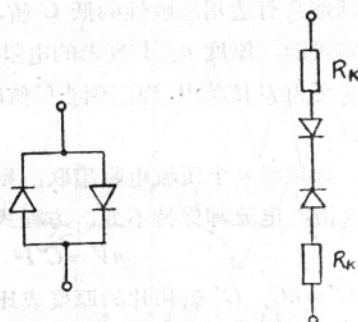
假定其表面层的能级结构如图 4 所示。在导带和价带间的能隙为几个电子伏, 则有两组居间层, S 层在较近于导带下, D 层则更深入。 S 层主要作为受主, 而 D 层作为施主。在室温之下, 费密能级假定是在 D 层附近, 所以在平衡的时候, D 层事实上是满的, 而 S 层实际上是空的。

碳化硅压敏电阻的主要特性是电导率随着所加电场而升高, 这是由于电子从电场取得足够的能量, 使施主层发生电离而在导带产生自由电子使密度增加。

因此提出了反并联 $P-N$ 结和反串联 $P-N$ 结的理论, 其等效电路可见图 5。用这种理论来解释非线性电阻的电压-电流特性, 有很大可能性, 只是这种理论还停留在定性的地步。

(3) 直流电气特性¹²

与一般欧姆电阻不同, 压敏电阻的性能根据施加电压不同而变化。因此通过压敏电阻的电流并不与施加电压成比例。从图 6 可见压敏电阻的电流-电压曲线。假使将这个电流-电压曲线用对数坐标来表示, 如果略去小的偏移不计, 可以得到一条直线如图 7 所示。



(a) 反并联 $P-N$ 结 (b) 反串联 $P-N$ 结
图 5 非线性电阻的 $P-N$ 结等效电路

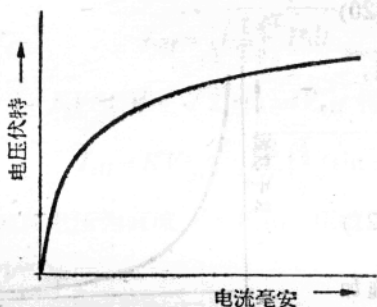


图 6 压敏电阻的电流-电压特性

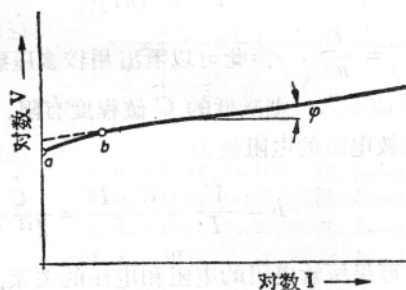


图 7 对数坐标的电流-电压特性曲线

这条直线可用下面的方程式表示:

$$\log V = \log C + \tan \varphi \log I \quad (14)$$

使 $\tan \varphi = \beta$, 则直线的倾斜度就决定于非线性系数 β 。(14)式可写成:

$$\log V = \log C + \beta \log I \quad (15)$$

但这个方程式并不适用于 a 至 b 的范围, 式(15)也可写为:

$$V = CI^\beta \quad (16)$$

式中 V 的电压单位为伏, I 的电流单位为安培, β 为非线性系数 ($\beta = \tan \varphi$), C 为常数, 其值等于当电流为 1 安培时的电压。压敏电阻特性也可用另一个方程式表示。

$$I = KV^\alpha \quad (17)$$

与式(16)相较, 则

$$\alpha = \frac{1}{\beta}, \quad K = \frac{1}{C^{\frac{1}{\beta}}} = \frac{1}{C^\alpha} \quad (18)$$

这两个方程式通常在实际上都使用。

因为压敏电阻含有一定数量的碳化硅晶体, 这些晶体排成串联和并联的压敏接触的复杂网络, 接触愈多, 压敏性愈大, 即非线性系数的变化是依靠接触的数量或碳化硅晶体的数量, 因此晶体的大小和混合比例起很大的作用。 C 的数值又决定于电阻片的形状和体积。

德国 VEB Keramische Werke 所生产的 Herwid-S 压敏电阻(详细规格见附表 10), 根据 C 和 β 值分为三种原料来制造: 原料 A $\beta = 0.22 \pm 0.03$; 原料 B $\beta = 0.19 \pm 0.03$, 原料 C $\beta = 0.15 \pm 0.03$ 。A 类原料用于 C 值为 80~250 的时候, B 和 C 类原料则用于更高的 C 值。

要制造具有适用压敏性的低 C 值, 由于电阻片的厚度而受到限制, 厚度 $n < 1$ 毫米的电阻片的制造非常困难。在图 8 可见 β 值为 0.19, 不同 C 值的压敏电阻的电流-电压特性。

如果将 n 个压敏电阻串联, 则输出电压等于每只电压的 n 倍, 电流却保持不变, 方程式成为

$$nV = C'I^\beta \quad (19)$$

则 $C' = nC$, C' 值和片的厚度成比例地升高。在 n 个压敏电阻并联时, 通过的电流 $\Sigma I = nI$, 各元件的电压不变。方程式成为

$$V = C''(nI)^\beta \quad (20)$$

得出 $C'' = \frac{C}{n^\beta}$, 由此可以看出用较多压敏电阻并联时, 假使 β 值不大, 则减低的 C 值程度有限。

压敏电阻的电阻值为

$$R = \frac{V}{I} = \frac{C \cdot I^\beta}{I} = \frac{C}{I^{(1-\beta)}} \quad (21)$$

从图 9 可见压敏电阻的电阻和电压的关系。可以看到施加电压的大小对电阻值有很大的影响。(21)式又可写为

$$R = \frac{V}{I} = \frac{V}{KV^\alpha} = \frac{1}{KV^{(\alpha-1)}} \quad (22)$$

压敏电阻的损耗功率决定于其表面温度, 损耗功率的方程式

$$N_V = VI = C \cdot I^{\beta+1} \text{ 或 } K \cdot V^{\alpha+1} \quad (23)$$

由上式可看到施加电压对损耗功率影响很大。因此要注意所施加电压是否超过其容许限值, 以防止由于表面温度变得太高而使压敏电阻损坏。电阻的 C 值有一高的负温度系数, 在功率提高时也提高了温度。图 10 中所示是一只中型压敏电阻每平方厘米负荷的功率与温度的关系。

C 值和温度的关系则适用近似方程式

$$C = C_0(Ha^\delta) \quad (24)$$

式中 C —— $\delta^\circ\text{C}$ 时的 C 值, C_0 —— 0°C 时的 C 值, 和 a 为温度系数, 单位 $^\circ\text{C}^{-1}$ 。对各种不同的原料, a 介于 -0.001 至 $-0.002^\circ\text{C}^{-1}$ 之间。

(4) 交流电气特性^[12]

碳化硅压敏电阻的电压-电流特性是对称的, 当然可用于交流, 但是把碳化硅颗粒间层在未击穿前视为绝缘体, 而在击穿时视为导体, 击穿后复合又需要时间, 就使压敏电阻颗粒间形成一系列的小电容器。其次两个电极之间形成近似一个小电容器, 压片时的压力也影响到颗粒间的距离和层的厚度。由于这个电容量的存在, 对压敏电阻施加交流时, 电阻的非线性

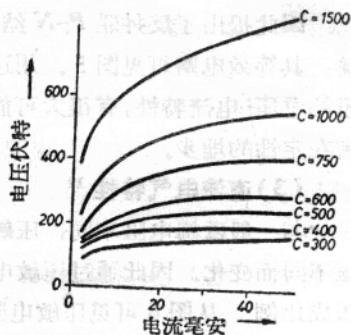


图 8 β 为 0.19, 不同 C 值的压敏电阻电流-电压特性

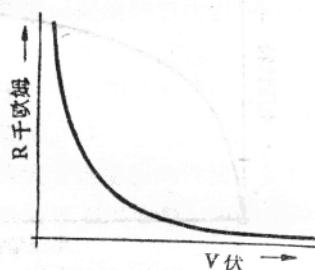


图 9 电阻和电压的关系 (线性标度)

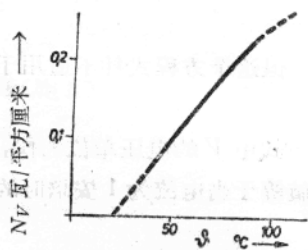


图 10 中型压敏电阻负荷与温度的关系

有很大变形。其电压-电流特性出现了和磁滞迴线类似的迴线,如图 11 所示。且电流出现多次谐波。压敏电阻的高频应用由于这个电容量而受到限制,根据各种使用目的,其截止频率实际上介于 0.5 至 5 千赫之间,曲线的变形决定于非线性系数的数值,非线性数值愈小,则变形愈大。在工艺制造中,可以将电阻造成直径小而厚度大的片状,并在压片时运用尽可能大的压力,以减少固有电容所起作用。

在电阻上施加交流电压时,电流的有效值可用下式表示:

$$I_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T I^2 dt} \quad (25)$$

式中 $I = KV^\alpha$, $V = \sqrt{2} \sin \omega t V_{\text{eff}}$ 得出:

$$I_{\text{eff}} = KV_{\text{eff}}^\alpha 2^{\frac{\alpha}{2}} \sqrt{\frac{2}{T} \int_0^{\frac{T}{2}} (\sin \omega t)^{2\alpha} dt} \quad (26)$$

假使施加电压为直流 $V = V_{\text{eff}}$, 压敏电阻的电流为

$$I = KV_{\text{eff}}^\alpha \text{ 使}$$

$$r = \frac{I_{\text{eff}}}{I} \quad (27)$$

r 为变换系数。则

$$r = 2^{\frac{\alpha}{2}} \sqrt{\frac{2}{T} \int_0^{\frac{T}{2}} (\sin \omega t)^{2\alpha} dt} \quad (28)$$

由 (27) 得 $I_{\text{eff}} = r \cdot I$, 就可从直流的测量迅速地求出 I_{eff} , 从图 12 可见正弦电压时的电流变化, 图 13 中可见变换系数 r 与 α 和 β 的关系。

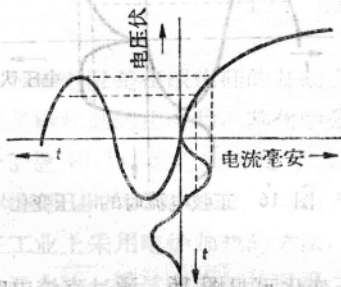


图 12 正弦电压时的电流变化

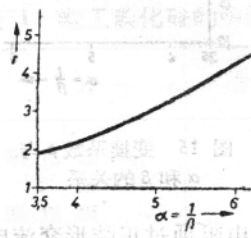


图 13 变换系数 r 与 α 和 β 的关系

用同样方法可求得电流的平均值 I_m 。

$$I_m = \frac{2}{T} \int_0^{\frac{T}{2}} I dt \quad (29)$$

则

$$I_m = \frac{2KV_{\text{eff}}^\alpha \cdot 2^{\frac{\alpha}{2}}}{T} \int_0^{\frac{T}{2}} (\sin \omega t)^\alpha \cdot dt \quad (30)$$

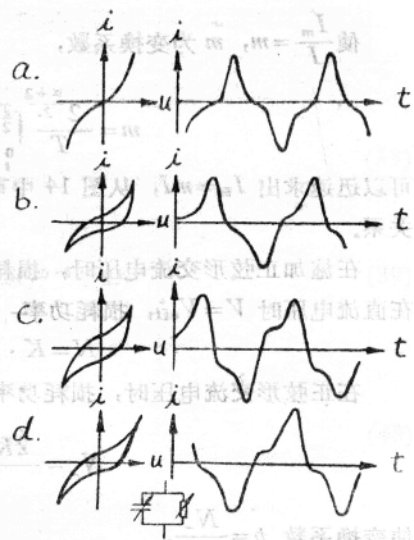


图 11

- a. $u_m = 15$ 伏, $f = 100$ 赫, $I_m = 1$ 毫安
- b. $u_m = 15$ 伏, $f = 10,000$ 赫, $I_m = 1$ 毫安
- c. $u_m = 15$ 伏, $f = 20,000$ 赫, $I_m = 1$ 毫安
- d. $u_m = 30$ 伏, $f = 20,000$ 赫, $I_m = 10$ 毫安

使 $\frac{I_m}{I} = m$, m 为变换系数,

$$m = \frac{2^{\frac{\alpha+2}{2}}}{T} \int_0^T (\sin \omega t)^\alpha dt \quad (31)$$

可以迅速求出 $I_m = mI$, 从图 14 中可见变换系数 m 与 α 和 β 的关系。

在施加正弦形交流电压时, 损耗功率可用下面的方法求出。

在直流电压时 $V = V_{\text{eff}}$, 损耗功率

$$N = K \cdot V_{\text{eff}}^{\alpha+1} \quad (32)$$

在正弦形交流电压时, 损耗功率

$$N_{\sim} = \frac{2KV_{\text{eff}}^{\alpha+1} \cdot 2^{\frac{\alpha+1}{2}}}{T} \int_0^T (\sin \omega t)^{\alpha+1} \cdot dt \quad (33)$$

使变换系数 $p = \frac{N_{\sim}}{N}$,

则

$$N_{\sim} = p \cdot N \quad (34)$$

则

$$p = \frac{2^{\frac{\alpha+3}{2}}}{T} \int_0^T (\sin \omega t)^{\alpha+1} \cdot dt \quad (35)$$

从图 15 上可见变换系数 p 与 α 和 β 的关系。

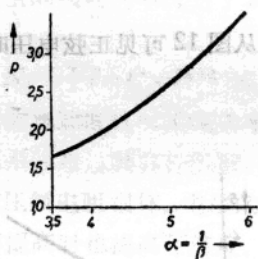


图 15 变换系数 p 与 α 和 β 的关系

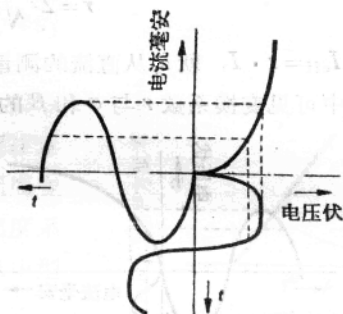


图 16 正弦电流时的电压变化

在压敏电阻通过正弦形交流电流时, 电阻的电压变化可见图 16。通过直流电时 $I = I_{\text{eff}}$, 电压 $V = C \cdot I_{\text{eff}}^\alpha$ 。通过交流电流时, 电压的有效值为

$$V_{\text{eff}} = C \cdot I_{\text{eff}}^\alpha \cdot 2^{\frac{\alpha}{2}} \sqrt{\frac{2}{T} \int_0^T (\sin \omega t)^{2\alpha} \cdot dt} \quad (36)$$

使变换系数 $n = \frac{V_{\text{eff}}}{V}$, 则

$$n = \frac{V_{\text{eff}}}{V} = 2^{\frac{\alpha}{2}} \sqrt{\frac{2}{T} \int_0^T (\sin \omega t)^{2\alpha} \cdot dt} \quad (37)$$

因此可求得 $V_{\text{eff}} = n \cdot V$ 。

从图 17 可见变换系数 n 与 α 和 β 的关系。

损耗功率 N 在直流时为

$$N = C \cdot I_{\text{eff}}^{\beta+1} \quad (38)$$

在电流为正弦形交流时，交流损耗功率

$$N_{\sim} = C \cdot I_{\text{eff}}^{\beta+1} \cdot 2^{\frac{\beta+1}{2}} \cdot \frac{2}{T} \int_0^{\frac{T}{2}} (\sin \omega t)^{\beta+1} \cdot dt \quad (39)$$

在变换系数 $q = \frac{N_{\sim}}{N}$ 时，

$$q = \frac{2^{\frac{\beta+3}{2}}}{T} \int_0^{\frac{T}{2}} (\sin \omega t)^{\beta+1} \cdot dt \quad (40)$$

从图 18 可见变换系数 q 与 α 和 β 的关系。

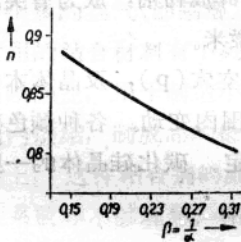


图 17 变换系数 n 与 α 和 β 的关系

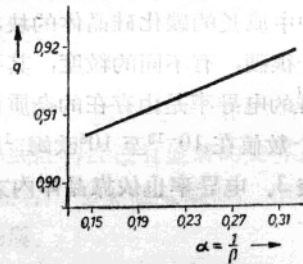


图 18 变换系数 q 与 α 和 β 的关系

II 原料成分的分析

非线性压敏电阻是在碳化硅的基础上研制的，碳化硅是碳和硅的化合物，其化学分子式为 SiC ，分子量 40.1。碳化硅的化学成分为 70.045% 的硅和 29.955% 的碳。可由人工方法获得，在工业上采用电炉加热的方法，以石英砂和碳的混合物，通过电流加热取得，加热温度约 $2,000^\circ\text{C}$ ，在炉中生成晶块。碳化硅的炉料成分见表 1。

表 1 电工碳化硅的炉料成分

成 分	含 量 (%)
二氧化硅	55
无烟煤	26
石油焦碳	13
木屑	2
铝矾土	3.5

由于原料和进行工艺过程的不同，碳化硅晶体可以具有多种颜色。主要为绿色和黑色，其他还有蓝色、黄色等，晶体的颜色是由所含杂质所决定，杂质可分为两类，一种是由于外来的杂质，如铝、铁、镍等，另一种是由于碳或硅的非化学比所造成，即按照化学计量有多余的碳或硅的成分。真正纯净的碳化硅为无色透明，可以由实验室方法制成。碳化硅样品经过光谱分析的杂质可见表 2。

表 2 碳化硅的光谱杂质

(单位: 百万分之一)

元 素		黑	绿	无 色
铝	Al	10,000	370	16
硼	B	10	0	0
铁	Fe	10	10	1
镍	Ni	3	3	1
钛	Ti	> 22	23	15
钒	V	15	18	25

通常绿色碳化硅属 n 型, 黑色碳化硅属 p 型。含碳过多的属 p 型, 含硅过多的则属 n 型。晶体所含的杂质, 对非线性系数也有关系, 在碳化硅中加入少量的铝杂质时, 可以大大提高非线性系数。

在电炉中成长的碳化硅晶体的块状集合, 叫做晶块, 磨碎成粉后, 成为有尖端和齿形的粒体, 粒子很硬, 有不同的粒度, 其平均尺寸自 40 至 300 微米。

碳化硅的电导率是由存在的杂质而决定——电子(n)和空穴(p), 及晶体本征电导率的数值。这个数值在 10^{-13} 至 10^6 欧姆⁻¹厘米⁻¹ 这个很广泛的范围内变动。各种颜色碳化硅的电导率可见表 3。电导率也依靠晶体内方向和薄膜的存在而决定。碳化硅晶体的一些物理特性见表 4。

表 3 各种碳化硅的电导率

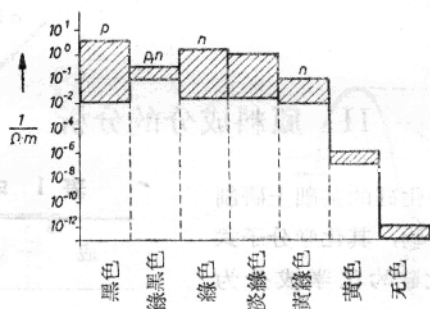


表 4 碳化硅的物理特性

特 性	单 位	数 值	备 注
密 度	克/立方厘米	3.2	
导 热 率	卡/厘米·秒·度	0.02	
热 容 量	卡/克·度	0.15~0.18	20°C
线膨胀系数	每度	$(4.7) \times 10^{-6}$	100°~700°C
硬 度	—	9.5~9.75	(莫氏)

碳化硅的原料为石英岩、无烟煤和石油焦炭。制造绿色的碳化硅，在炉料内加入食盐。在取得电工用碳化硅时，为了增加其非线性电导率，在反应炉料的成分内加入铝矾土($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，其数量约为反应炉料的2.5~3.5%。为了保证炉料的均匀性，原材料要经过压碎，过筛，和混合的过程。

杂质如磁性微粒要用磁分离的方法去除。除了原材料以外，在炉料中还要加入未反应的其他材料，如无色形碳化硅(细晶)，氧化硅碳 Si_2OC_2 等。在原料经过混合后，才加入电炉内。电炉的功率约2,000~2,500瓩，最高温度2,000~2,400°C，产量约4,000~6,000吨，使用时间30~32小时。单位消耗的电能14~15瓩小时/吨。熔炼完毕后将炉子冷却1~2昼夜，结果可获得合乎指标的碳化硅。

所得的碳化硅晶块，经过压碎和研碎，进行化学选集。沉淀在碳化硅晶体中的石墨用水混合火油进行洗涤，晶体中的各种氧化物则在酸洗中溶化(HCl , H_2SO_4)，再经过磁性分离然后可以按照粒度的号码加以分别。

制造压敏电阻除了用碳化硅晶粒作基本材料外，还必须用粘合剂。未经粘合的碳化硅晶粒间的接触是不很稳定的，稍有振动或冲击，易于变更其特性。此外，碳化硅晶粒之间的空隙，将保留很多的空气(即潮湿)。导致电阻工作的不稳定。

目前常用的粘合材料有下列几种：

- 1) 高频陶瓷，用于制造小功率非线性电阻。在1,500°C高温之下，在不到1分钟的非常短的时间内烧结，制成品的稳定性、强度都很好，非线性特性没有显著的变坏。
- 2) 粘土，这种粘合剂的温度要求约在1,200°C左右，虽然温度减低，但机械性能稍差，非线性系数亦不够理想。粘土内应尽量减少所含杂质。
- 3) 水玻璃，烧结温度较低，烧结后紧密度较差，一般用于制造阀型避雷器中的维利特型圆片，不用于低电压的压敏电阻。全苏电工研究所研制成功，采用水玻璃为粘合剂，但在高温下保持表面层不受热的影响，已制成非线性系数有所改善的电阻圆片。

如能找到低温烧结，但具有良好机械强度和紧密度的新型粘合剂，对非线性压敏电阻的制造和非线性系数的改善，都很有利。

III 制造工艺

制造碳化硅压敏电阻，首先将工业生产的碳化硅晶块用球磨机磨碎，然后进行粒度的分类，常用的粒度为20~150 μ 。为了去除各种金属氧化物杂质如 R_2O_3 等，要进行酸洗，然后用水冲洗烘干，再经过磁分离法去除磁性材料的杂质，就获得制造非线性电阻的原材料。

为了制造适合电话机内使用的小功率低电压压敏电阻，取得优良的非线性系数，对各种颜色的碳化硅进行了试验，发现绿色和黄色的碳化硅，通常在晶块中占较大部分，能减低非线性系数。因此采用绿色和黄色相当少的碳化硅，用小型锤碎机击碎，块状体在迅速旋转的锤高速冲击下成为碎粒，用这种选择材料制造的电阻有较高的非线性系数。

除颜色不同以外，碳化硅原料由较大、发亮的和较细、暗晦的两类晶体以各种不同的比率组成。这两种晶体分开后，经过实验发现发亮的晶体材料有更好的非线性系数，同时发现暗晦的晶体更易于研成细粒，并且大部分系绿色和黄色的。因此把绿色和黄色的暗晦晶体筛去后，将筛剩下来的粗晶体压碎至需要的粒度，作为制造压敏电阻的原料。

碳化硅压敏电阻的简化截面可见图 19 (a)，图 19 (b) 是单粒体的接触的电压-电流特性。在一个圆片中粒体的数目可以自几万至几百万，依靠圆片的几何形状和粒体的大小。在圆片中的粒体是任意排列成为复式的并联-串联列阵。碳化硅粒体原料决定电阻的电压-电流特性，如同其他半导体材料一样，其特性可以在相当宽的范围内加以控制。这种材料可能是 n 型，也可能是 p 型，制造小功率低电压的压敏电阻目前是用 p 型碳化硅。

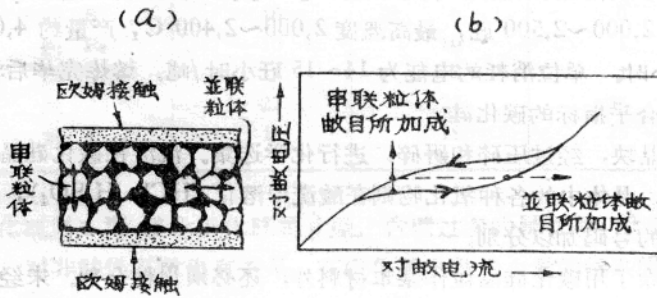


图 19

(a) 碳化硅压敏电阻的简化截面图

(b) 单一个粒体的接触的电压-电流特性

制成的压敏电阻，其电压-电流特性可以变动几何形状加以控制，更多的串联粒体增加其电阻，更多的并联粒体减低其电阻。如果几何形状已经固定，虽然有比较少的并联粒体，增大粒体可使电阻减低。在使用粗粒体时，串联的因素占主要地位。除了几何形状和粒体大小外，在任何指定的电压和电流，还要控制其非线性系数。只要适当地结合几何形状，粒体大小和制造过程，这是可以达到的。例如，在固定的电流和电压，将电阻圆片的厚度减低可以增加非线性系数。在对某种指定的材料，任何电流密度的电压与厚度成正比，在任何电压陡度的电流与面积成正比。

制造压敏电阻的原材料通常采用黑色电工用碳化硅，在制造低电压的电阻时，所采用的粒度较粗，但是从电阻的均匀性，特性的对称性和样品的多孔性着想，则希望采用粒度较细的原料。原料的成分一般碳化硅占 65% 左右，粘合剂约 30%，杂质约 5%。加入各种杂质对电阻的参数有很大影响，在加入少数的碳或硅可以降低电阻的工作电压，但同时使电阻的非线性系数也下降；如果加入氧化镁或氧化铍等杂质，则在工作电压较高时，可使静态非线性系数提高。

碳化硅压敏电阻的基本工艺过程见图 20。

在制造阀型避雷器上的维利特圆片时，用 86% 的碳化硅，所余成分为粘合剂，所用压力为 500 千克/平方厘米。圆片边上表面涂上绝缘涂料，防止表面重迭，经过空气干燥，然后在 300°C 烘炉内经过 12~14 小时，圆片的两面用铝的热金属喷涂方法涂上电极。避雷器的分流电阻，也用碳化硅制造，粘合剂用粘土，经过约为 900°C 的氧气烧结和 1,350°C 的氢气烧结而成。电极也用金属喷涂法涂上铝层。其非线性系数约为 0.43。

制造低电压小功率的压敏电阻，要求比较严格。在原料配备后所进行的混合，搅拌要很均匀，粘合剂的化学成分，决定其粘性和粒体的粘附程度，而且粘合剂中的一些有机成分会与碳化硅起杂质的作用。所加水分约等于碳化硅和粘合剂的重量。经过混合的均匀体，放在

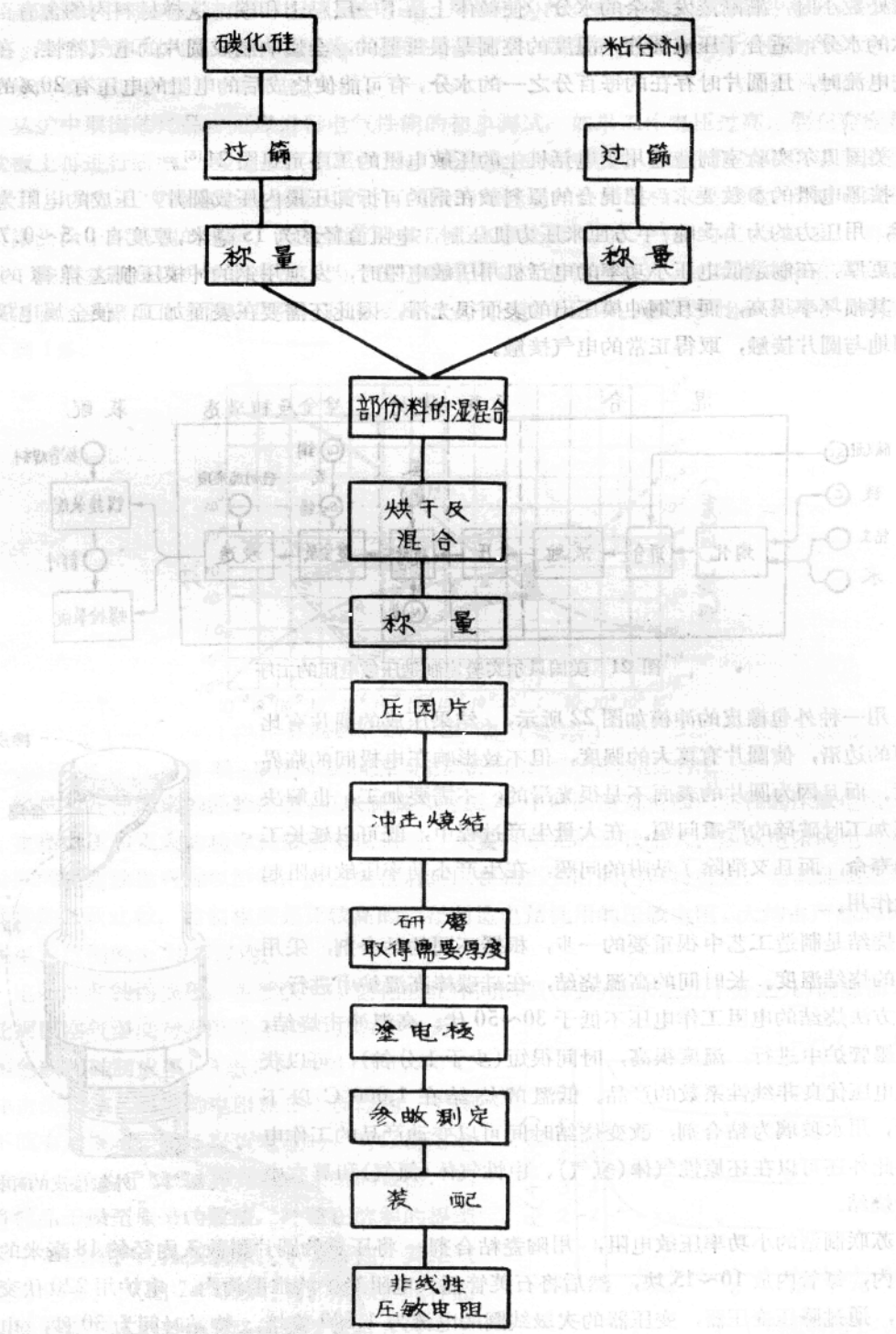


图 20 压敏电阻的工艺流程

阴暗处数小时，渐渐蒸发多余的水分，使粒体上留下一层粘土和碳。这样材料内约含有百分之六的水分，适合于压成圆片。湿度的控制是很重要的，会影响制成圆片的电气特性，在1毫安电流时，压圆片时存在的每百分之一的水分，有可能使烧成后的电阻的电压有20%的改变。

美国贝尔实验室制造适用于电话机上的压敏电阻的工序可见图 21^[5]。

按照电阻的参数要求，把混合的原料放在钢的可拆卸压模内压成圆片，压成的电阻为圆片形，用压力约为 1.5 吨/平方厘米压力机压制，电阻直径约为 15 毫米，厚度自 0.5~0.7 毫米或更厚。在制造低电压小功率的电话机用压敏电阻时，发现用钢的冲模压制这样薄的圆片，其损坏率很高，而且钢冲模压出的表面很光滑，因此还需要在表面加工，使金属电极能牢固地与圆片接触，取得正常的电气接触。

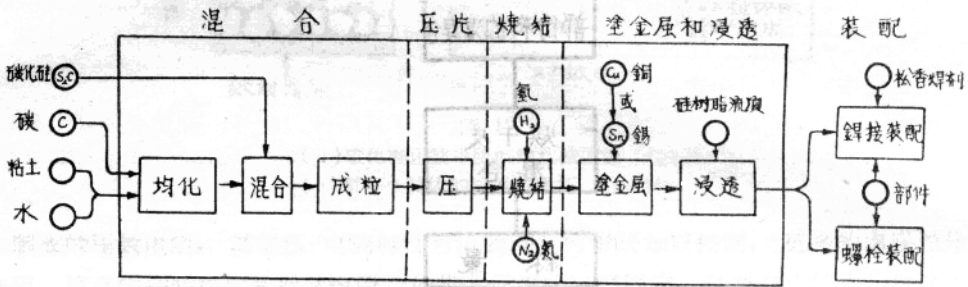


图 21 美国贝尔实验室制造压敏电阻的工序

用一种外包橡皮的冲模如图 22 所示，结果压成的圆片有比较厚的边沿，使圆片有更大的强度，但不致影响在电极间的临界厚度。而且因为圆片的表面不是很光滑的，不需要加工，也解决了在加工时破碎的严重问题。在大量生产过程中，既可以延长工具的使用寿命，而且又消除了粘附的问题，在生产小功率压敏电阻起很大作用。

烧结是制造工艺中很重要的一步，根据不同的粘合剂，采用相应的烧结温度。长时间的高温烧结，在硅碳棒高温炉中进行，这种方法烧结的电阻工作电压不低于 30~50 伏。高温冲击烧结，在石墨管炉中进行，温度很高，时间很短(少于 1 分钟)，可以获得低电压优良非线性系数的产品。低温的烧结在 1,000°C 以下进行，用水玻璃为粘合剂，改变烧结时间可以变动产品的工作电压。此外还可以在还原性气体(氢气)、中性气体(氮气)和真空中进行烧结。

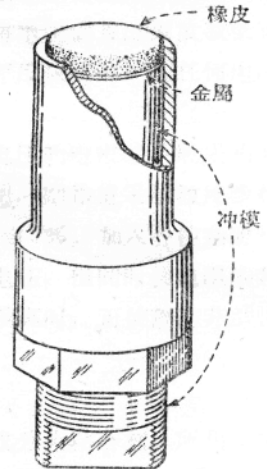


图 22 外包橡皮的冲模

苏联制造的小功率压敏电阻，用陶瓷粘合剂，将压成的圆片斜放入内径约 18 毫米的石英管内，每管内放 10~15 块，然后将石英管插入电阻炭炉的水平沟内。电炉用 220 伏交流电源，通过降压变压器，变压器的次级线圈的电流为 1,500 安培，烧结时间为 30 秒，电炉先预热至 1,300°C，烧结温度在 1,500~1,600°C。需要石英管是可以使产品不发生碳化作用，否则会使电阻的特性下降。