

# 石墨造孔 PTCR 性能和结构的研究

苏士美

( 郑州工业大学电气与信息工程学院 ,河南 郑州 450002 )

摘 要 :对采用规模工业级原料取得的石墨造孔 PTCR 的工艺技术、性能和微观结构进行了全面的研究和探讨。当石墨的质量分数为 1.0% 时 ,采用快速升温、自然冷却的方法 ,可得到室温电阻率低( 20 ~ 100  $\Omega \cdot \text{cm}$  )、升阻比高(  $\geq 10^5$  )、温度系数大( 21%/℃ )的热敏电阻。通过对样品微观结构的分析 ,提出了多孔 PTC 效应主要起因于晶界氧的吸附 ,而晶粒细小并非是必需的条件观点 ,并借助 Heywany 模型作了进一步的理论解释。

关键词 :正温度系数热敏电阻 ;多孔 ;BaTiO<sub>3</sub> 半导瓷

中图分类号 :TM 573.4 文献标识码 :A

## 0 引言

PTCR 是 Positive Temperature Coefficient Resistance 的缩写 ,是正温度系数热敏电阻的简称。此种热敏电阻的阻值随温度的升高会急剧增大(在居里点附近) ,升阻比可达 3 ~ 6 个数量级<sup>[1]</sup>。室温电阻率越小 ,升阻比越大 ,PTCR 性能越好。通过在 BaTiO<sub>3</sub> 半导瓷材料中添加微量受主杂质( Mn、Fe 或 Cr ) ,可有效增大 PTC 效应<sup>[2]</sup> (升阻比可达 5 ~ 7 个数量级) ,但同时微量受主元素的加入 ,也会增大室温电阻率。

目前 ,国外实验中采取以草酸氧钡钪 [ BaTiO (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>4H<sub>2</sub>O ] 为原材料 ,热分解制取 BaTiO<sub>3</sub> 的方法 ,取得了多孔性的 PTC 陶瓷材料 ,这种多孔 PTCR 在不加入受主杂质的情况下 ,升阻比同样可高达 5 ~ 7 个数量级 ,甚至更高<sup>[3~5]</sup>。这种多孔 PTCR 呈现两个显著的特点 :一是多孔性 ;二是晶粒小( 2 ~ 5  $\mu\text{m}$  )。多孔可有利于氧吸附 ,增大表面受主态 ,晶粒细小可相应扩大表面态与晶粒的比例 ,而表面受主态则是 PTC 效应的起因。

添加石墨造孔剂制备多孔陶瓷的造孔效果在文献 [ 6,7 ] 中已经作了描述 ,本文则在此基础上探索石墨造孔制备 PTCR 的工艺技术 ,并对石墨造孔 PTCR 的性能与结构作了进一步的研究。

## 1 样品制备

### 1.1 原料配方

实验中选取规模生产的工业纯 BaCO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> (纯度不低于 98.5% )作为主原料 ,Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及 AST ( 1/3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3/4SiO<sub>2</sub> + 1/4TiO<sub>2</sub> )作为改性添加剂 ,用石墨粉 C 作为造孔剂。配方组成 :

$$\text{BaCO}_3 + 1.01\text{TiO}_2 + 0.15\% \text{Nb}_2\text{O}_5 + 3\% \text{AST} + x \text{石墨}(C \text{ 的质量分数 } x)$$

### 1.2 工艺技术

首先按配方配比混合(石墨粉先不加入) ,球磨 8 h ,干燥后初成型 ,在 1050 ℃ 的温度下烧结 2 h ,使煅烧合成充分 :

$$\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 = \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$$
 ,  
粉碎后 ,加入经处理过的质量分数为  $x$  的石墨粉 ,再混合球磨 6 h ,而后造粒成型(  $d = 10 \text{ mm}$  ,  $t = 1.5 \text{ mm}$  ) ,成型后 ,在 1350 ℃ 的空气中烧结 2 h ,在烧结过程中 ,采用快速升温 ,自然冷却方式 ,烧结曲线如图 1 所示。采用此烧结曲线和石墨粉的加入有两个有利因素 :一是石墨粉在烧结中形成 CO<sub>2</sub>、CO 造成一个(氧不足)的还原气氛 ,有利于降低室温电阻率<sup>[8]</sup> ,解除掺杂受主( Mn、Fe 等 ) ,提高 PTC 效应的同时增加室温电阻率的矛盾 ;二是制备多孔 PTCR 时 ,敞口冷却 ,使晶界充分吸附氧 ,形成表面受主态 ,增大 PTC 效应。实验证明 ,用此曲线烧结可获得室温电阻低 ,PTC 效应好的 PTCR 器件。

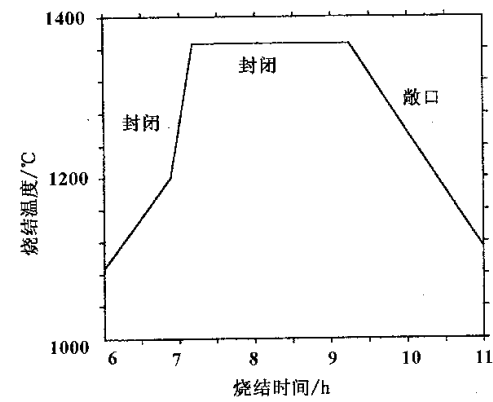


图 1 烧结曲线

1.3 电极制备

将烧结好的瓷片用超声波清洗 5 ~ 10 min ,而后再用粗化液( HF )粗化 10 min ,再经敏化液( SnCl 及 HCl 溶液 )敏化 ,最后 ,在镀 Ni 液中( NiSO<sub>4</sub> , NaH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> 溶液 )加热 70 ~ 80 ℃ 化学施镀 ,清洗煅烧( 400 ℃ ,15 min ) ,则形成欧姆接触良好的镍电极 .镍电极形成后 ,为便于引线的焊接 ,可在镍电极上被覆一层银电极 .

2 实验测试结果和理论分析

2.1 半导化特性

图 2 显示了 PTCR 室温电阻率随石墨加入量的关系 ,可见当石墨的质量分数 < 1% 时 ,室温电阻率随石墨量的增加而减少 ,由不添加石墨时的 90 Ω·cm 可减小到 25 Ω·cm 左右 ,但当石墨质量分数 > 1% 时 ,半导化效果随石墨量的增加又明显变差 ,最后可近似成为绝缘体 .这是因为 :石墨含量高 ,PTCR 显气孔率大 ,晶界氧吸附多 ,使得晶界表面电荷密度加大 ,势垒增高 ,造成载流子的运动受阻 ,半导化变差 .

2.2 阻温特性

图 3 给出了按前述烧结曲线制得样品的阻温特性 ,样品 0<sup>#</sup> ,1<sup>#</sup> ,2<sup>#</sup> ,3<sup>#</sup> ,4<sup>#</sup> ,5<sup>#</sup> 分别表示石墨

质量分数( % )为 0 ,0.5 ,1.0 ,1.5 ,2.0 ,2.5 .从曲线中可以看出 ,当石墨质量分数 ≤ 2% 时 ,随石墨量的增加 ,PTC 效应亦在增加 ,曲线温度系数逐渐增大 (见表 1) ;PTCR 的升阻比( 曲线 2<sup>#</sup> ,3<sup>#</sup> ,4<sup>#</sup> )比一般 PTCR 的升阻比( 曲线 0<sup>#</sup> )或加入过量石墨粉的 PTCR( 曲线 5<sup>#</sup> )增大 1 ~ 2 个数量级 ,温度系数由一般 PTCR 的 11% (0<sup>#</sup> )增加到 20% 左右( 样品 2<sup>#</sup> ,3<sup>#</sup> ,4<sup>#</sup> ) ,大大提高了 PTCR 的开关特性 .

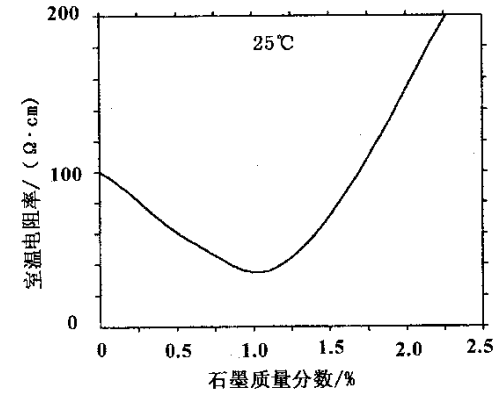


图 2 室温电阻率与石墨含量的关系

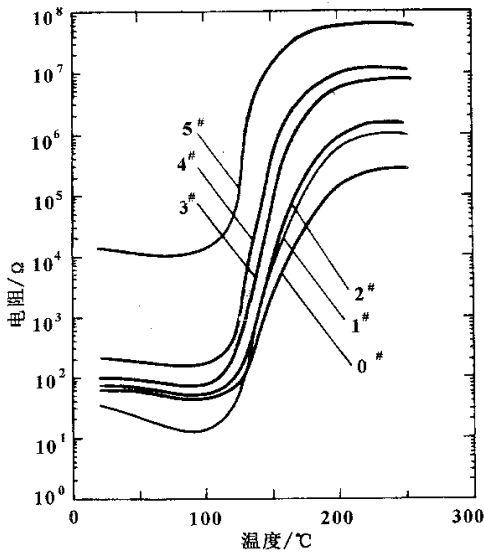


图 3 不同石墨含量的阻温特性

表 1 不同石墨含量下样品性能比较

样品	石墨质量分数/ %	升阻比 $P_{\max}/P_{\min}$	室温电阻率( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	温度系数( $\%/^{\circ}\text{C}$ )	相对密度/ %
0 <sup>#</sup>	0	$3.25\times10^3$	90	1192	92
1 <sup>#</sup>	0.5	$1.84\times10^4$	89	14.2	89
2 <sup>#</sup>	1.0	$1.2\times10^5$	25	18	85
3 <sup>#</sup>	1.5	$1.1\times10^5$	9021.5	79	79
4 <sup>#</sup>	2.0	$6.84\times10^4$	220	21	74
5 <sup>#</sup>	2.5	$5.86\times10^4$	10000	17	69

图 3 及表 1 说明石墨造孔有利于 PTCR 性能的改善 ,同时也进一步证明 ,PTC 效应起源于晶界

的氧化 ,表面受主态的形成这一观点<sup>[9]</sup> ,同时作者认为 ,石墨造孔制备 PTCR 在高温烧结及冷却中 ,

改变了样品所处的氧化还原气氛,显气孔的增加,更利于晶界吸附氧,形成表面受主态,但金属空位并非是形成表面受主态所必需的条件,它可以由晶界氧吸附或受主元素(如 Mn)的加入来实现.

2.3 微观结构

图 4 给出了 SEM 分析图片.可以看出,陶瓷晶粒随石墨的加入,呈增大的现象,且晶长极不均匀.当石墨质量分数为 2% 时,异常晶长尤为严重,晶粒最大可达 30 μm,当石墨质量分数大于 2% 时,晶粒又趋于减小.另外,从显微结构中还可看出,晶粒交界处有一些棒状物生成,尤其在石墨质量分数为 2% 时,这一物质更显丰富.表 2 及表

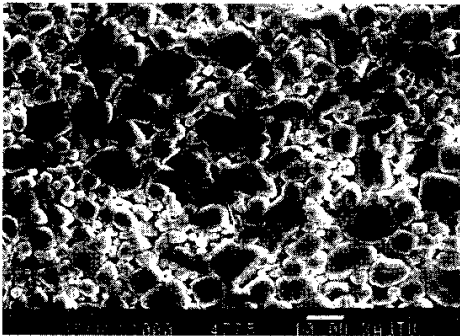
3 列出了对晶粒及棒状物的能谱分析结果.

表 2 晶粒能谱分析

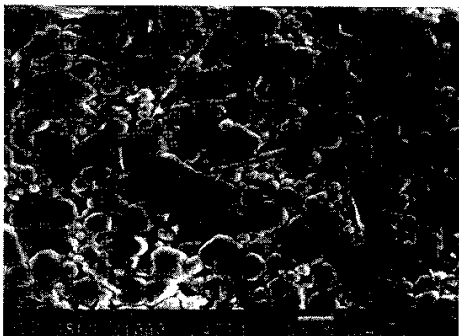
元素	质量分数/%	摩尔分数/%
BA L	63.75	38.52
TI K	35.0	60.37
NB K	1.25	1.11

表 3 棒状物能谱分析

元素	质量分数/%	摩尔分数/%
AL K	7.02	16.25
SI K	4.27	9.53
BA L	48.15	21.96
TI K	39.72	51.71
NB K	0.83	0.56



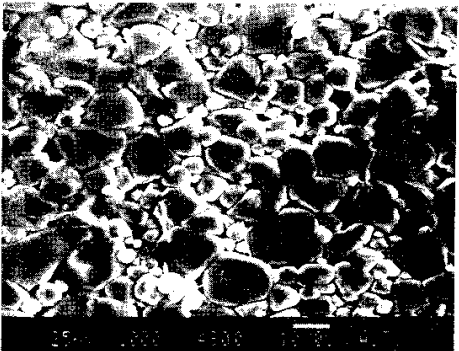
(a) 0% 样品SEM分析



(b) 2% 样品SEM分析



(c) 4% 样品SEM分析



(d) 5% 样品SEM分析

图 4 不同石墨含量的 SEM 分析

从表中可知,棒状物 Ba/Ti 的比值比较低,晶粒内的 Ba/Ti 的比值比较高,且棒状物内含有较多的 Al, Si, 这是晶界处液相偏析的结果.棒状物是一种含钛量比较高的新物质,目前还不能确定其具体的分子形式,还有待进一步的分析研究.

用草酸盐制得的多孔 PTCR 晶粒细小(2 ~ 5 μm)而均匀,并以此作为解释 PTC 效应增大的一个原因.但本文的研究表明,此解释对晶粒恶化的石墨造孔 PTCR 来讲,显然是行不通的,因此,可以说,多孔 PTCR 材料 PTC 效应增大的主要原因是晶界氧的吸附,而晶粒细小并非必需.

2.4 理论分析

石墨造孔性多孔 PTCR 的电阻温度特性,可利用 Heywany 模型进行理论解释.电阻率与温度的关系可表示为:

$$\rho = \rho_0 \exp[ e\varphi / (kT) ]. \tag{1}$$

式中:

$$e\varphi = e^2 N_d b^2 / (2\epsilon_r \epsilon_0) = e^2 N_s^2 / (2\epsilon_r \epsilon_0 N_d) \tag{2}$$

式中:  $N_s$  为表面受主态密度;  $N_d$  为有效施主浓度;  $\epsilon_0$  为真空介电系数;  $\epsilon_r$  为晶界层的有效介电系数;  $b$  为晶界耗尽层厚度;  $k$  为玻尔兹曼常数;  $T$  为温度;  $e\varphi$  为晶界表面势垒高度.

将式(2)代入式(1)则

$$\rho = \rho_0 \exp[ A / (\epsilon_r T) ] , \quad (3)$$

其中:  $A = e^2 N_d b^2 / (2 \epsilon_0 K)$ .

当 PTC 特性与式(3)符合时,则有  $\log \rho$  与  $1/(\epsilon_r T)$  呈线性关系.  $\log \rho$  与  $1/(\epsilon_r T)$  的关系如图 5 所示,可见  $\log \rho$  与  $1/(\epsilon_r T)$  近似成线性关系.

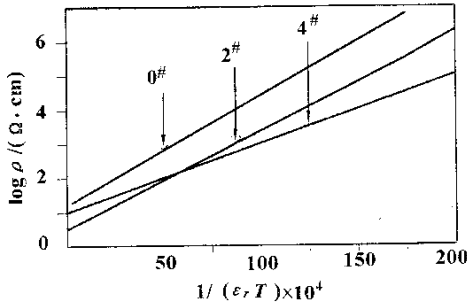


图 5 不同样品的  $\log \rho$  与  $1/(\epsilon_r T)$  的关系曲线

### 3 结论

(1) 本文的研究表明,采用规模工业纯原料,可获得性能优良的石墨造孔性 PTCR,室温电阻率可降到  $30 \Omega \cdot \text{cm}$  左右,而升阻比可比一般 PTCR 高出 1~2 个数量级,同时可增大其温度系数,提高 PTCR 的开关特性.

(2) 本文的研究还表明,多孔 PTCR 效应增大的原因主要是晶界氧的吸附而形成的表面受主态,而细小的晶粒并非是必需的条件.

(3) 借助 Heywany 模型可以解释石墨造孔 PTCR 的阻温特性.

### 参考文献:

- [1] JONKER G H. Some aspect of semiconducting barium titanate[ J ]. Solid - state Electronic ,1964 ,7( 12 ) :895 - 903.
- [2] MATSUOKA T ,MATSUO Y. PTCR behavior of  $\text{BaTiO}_3$  with  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{MnO}_2$  additives[ J ]. J Am Ceram Soc , 1972 ,55( 2 ) :108.
- [3] KUWABARA M. Fabrication of porous PTCR thermistors and their PTCR effects[ J ]. Jpn J Appl Phys ,1981 ,20( 4 ) :131 - 134.
- [4] KUWABARA M. Determination of the potential barrier height in barium titanate ceramics[ J ]. Solid - state Electronic ,1984 ,27( 11 ) :929 - 935.
- [5] KUWABARA M. Effect of microstructure on the PTCR effect in semiconducting barium titanate ceramics[ J ]. J Am Ceram Soc ,1981 ,64( 11 ) :639 - 644.
- [6] SU Shi - mei ,ZHANG Liang - ying ,SUN Hong - tao , et al. Preparation of porous  $\text{BaTiO}_3$  PTC thermistors by adding graphite porosifiers[ J ]. J Am Ceram Soc ,1994 ,77( 8 ) :2154 - 2156.
- [7] 孙鸿涛,武明堂,李平,等.湿敏多孔陶瓷的气孔控制和湿敏特性的理论模型[ J ]. 传感器技术,1988( 1 ) :1 - 6.
- [8] IGARASHI H ,HAYAKAWA S ,OKAZAKI K. PTC behavior of semiconductive ceramics under reduced atmosphere[ J ]. Jpn J Appl Phys ,1981 ,20( 4 ) :135 - 138.
- [9] ALDO BOLOGNA ALLES ,VASANTHA R W AMAYAKO - ON ,VERNON L BURDICK. Positive temperature coefficient of resistivity effect in undoped atmospherically reduced barium titanate[ J ]. J Am Ceram Soc ,1989 ,72( 1 ) :148 - 151.

## Research of the Properties and Structure of the Graphite Porous PTCR

SU Shi - mei

( College of Electrical & Information Engineering Zhengzhou University of Technology Zhengzhou 450002 ,China )

**Abstract** The technique , properties and microstructure of the graphite porous PTCR that is prepared by using commercial materials are introduced and researched in this paper. When the graphite addition is about 1.0% mass fraction ,the samples with low room temperature resistivity (  $20 \sim 100 \Omega \cdot \text{cm}$  ) ,high resistivity ration (  $\geq 10^5$  ) ,large temperature coefficient (  $21\% / ^\circ\text{C}$  ) are obtained by using the way of fast heating and natural cooling. Through the analysis of microstructure to the samples ,this paper presents that the PTC effect of porous PTC ceramics is mainly come from the chemisorbed oxygen boundary , and the small grain size of the  $\text{BaTiO}_3$  PTC thermistor is not essential to this excellent PTC behavior. With the aid of Heywany model ,the author gives some theoretical explanations.

**Key words** 正温度系数 ; 温度系数 ; 电阻率 ; 多孔 ;  $\text{BaTiO}_3$  半导体陶瓷