

PTC 铁电半导瓷的宏观电—热性质*

孙殿文 余春先

(冶金部广州有色金属研究院)

摘 要

BaTiO₃系PTC半导瓷的热物理性质通常用 ρ — T (电阻率—温度) 曲线来描述。这种描述大都是“零功率”条件下完成的。对实用的材料而言, 尤其作为发热体, 使用电压很高。 ρ — T 曲线已不能充分描述其本征性质。本文提出了用 ρ — T — E 三维空间定量描述 (E 为电场强度)。用实验方法分析了常见的若干参量后指出: 在材料特性与器件特性混淆的情况下, 参量不具有唯一性。因此, 不同作者报导的材料参量可比性较差, 这就有必要对此种材料建立一个统一的描述方法。本文提出的以 ρ — T — E 三维空间的曲线族可描述PTC半导瓷本征的宏观电—热性质, 且具有唯一性。并给出了表征材料本征特性的若干参量。

一、引 言

用作发热体的BaTiO₃系PTC铁电半导瓷应用愈来愈广泛。对它的宏观电—热性质的研究也逐渐展开。目前, 对材料性质的研究仅是从个别角度出发进行的。如何以合理的参数描述电—热材料尚未系统化, 因而常出现器件特性与材料特性混淆的情况。这样, 材料的可比性就差了。本文目的就是通过通过对PTC半导瓷材料电—热性质的测量所得到的结果, 讨论解决这个问题方法。

二、问题和验证实验

首先我们用实验的方法, 证明存在的某些参变量不能作为材料性质的描述。同时还指出: 压阻性质尽管在应用材料上有很重要的意义, 但在许多材料研究的报告中常被忽略, 因此也将在实验上加以说明。

1. 关于耐电强度的实验

耐电强度, 就是被施加电压的试样进入PTC区以后, 流经试样的电流最小时的电场强度。细言之, 在特定装置的试样上施加一直流电压, 电压由低到高缓慢地进行。由于流经试样的电流的热效应, 试样发热, 很快进入PTC区。这时电阻剧增、电流很快减小, 达到一定电压后, 电流变化甚微。继续增加电压, 电流基本上保持不变, 达到最小之后, 随电压的增

* 1984年3月6日收到。

加电流开始自行增加, 此即进入NTC区。在此过程中电流最小时对应的电场 $E=V/d$, 即耐电强度。式中 V (伏特) 为施加到试样上的电压; d (毫米) 为试样厚度。

根据上述做法对同一试样做了两次试验。一次是把样品置入陶瓷支持器内, 然后悬在空气中试验, 得到耐电强度为 95V/mm ; 另一次是把陶瓷支持器用金属块夹住, 测得耐电强度为 100V/mm 。前者散热条件较后者差, 故试样在同样电压下前者温度高而后者温度低。这种工作点温度前移的结果使耐电强度提高了。严格地说工作点的移动只有在考虑到电场强度对 $\rho-T$ 曲线的影响时才能这么说。(这点在后面“四”中将详细述之) 换言之, 我们可以得到这样的结论, 即耐电强度同试样的环境有关, 是试样尺寸和热传导条件的函数。在研究PTC材料时不宜用作材料性能指标, 而只能是在特定条件下的器件性能指标。

2. 关于试样的 $I-V$ 特性 (I —流经试样的电流, V —施加在试样上的电压)

图1是№1试样在两种条件下所做的实验结果。第一种情况是将试样装入陶瓷支持器中, 然后悬在空中进行直流电压下的 $I-V$ 曲线测量。测量结果见图1中曲线 a 。第二种情况是将装有试样的陶瓷支持器用金属块夹住, 这会使样品的热量很快散发到空气中。在这种状态下测量 $I-V$ 曲线的结果见图1中曲线 b 。由图1可以看出 $I-V$ 曲线的不同是由于试样的环境不同引起的。与耐电强度 E 的情况类似, 同样也不能描述材料的性能, 只能是特定条件下器件的特性。同时还应注意到, I 、 V 都不是强度量, 强度量应为电流密度和电压梯度 (场强)。所以这也是用 $I-V$ 曲线不能衡量材料性质的理由。

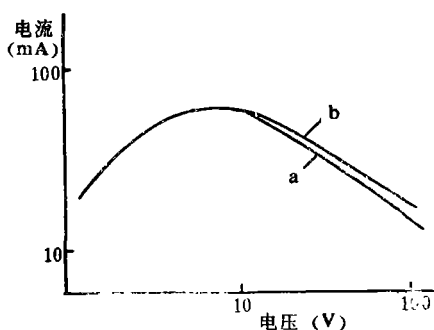


图1 不同条件下的电压—电流特性曲线

3. 关于PTC半导瓷的压阻性质

人所共知, PTC半导瓷的电压电阻性质虽早已有过研究, 即PTC半导瓷试样的 $\rho-T$ 曲线与施加的电压有关。但作为材料性质的参量

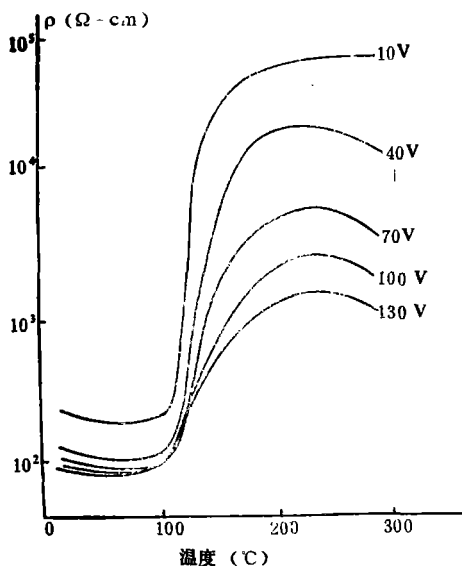


图2 不同电压下的 $\rho-T$ 曲线

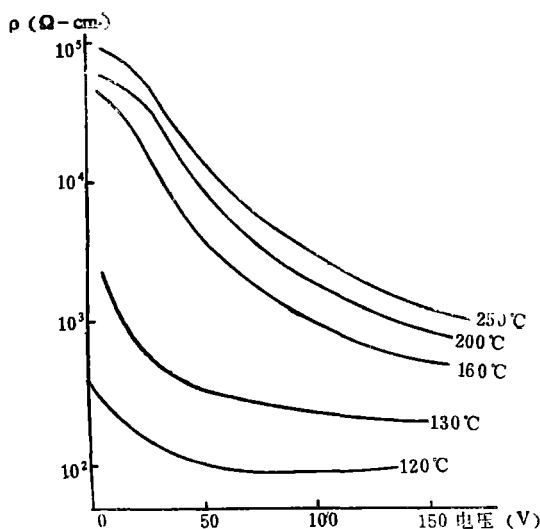


图3 $\rho-V$ 的等温曲线

却没有给出定义。在若干定义的参量中仅耐电强度 E 这一参量与它有关。其余参数都定义在零功率条件下测得的 $\rho-T$ 曲线上。图 2 是用试样 № 2 在不同电压下得到的几条 $\rho-T$ 曲线。图 3 是 $\rho-V$ 的等温曲线。试验方法下面将介绍。

从图 2 和图 3 可以看到该试样 $\rho-T$ 曲线的电压敏感性是很高的, 尤其在 PTC 区之后更为明显。显然, 在设计器件时按照零功率条件下所测得的 $\rho-T$ 曲线是不恰当的。图 2、图 3 的曲线表明在 $\rho-T$ 曲线的 PTC 区之前 (较低温度下) 在高电压下 ρ 随电压变化不大, 对实用而言有足够的耐压能力。但在 PTC 区之后变化很大, 在实际应用上不能忽视。因此评价 PTC 材料的耐压特性是很重要的。同时对材料提出了表征压阻性能参数的要求。将在以后加以讨论。

三、用 $\rho-T-E$ 三维曲面表征 PTC 材料的电-热性质

为了进行 PTC 半导体瓷的研究和设计器件的需要, 必须制订出能反映材料特性的参量。它不象器件性质那样, 而是对于一定的材料应有其唯一性。

对于 PTC 材料的电-热性能已有零功率条件下的 $\rho-T$ 曲线来表示, 并在此曲线上定义了若干参量。但是这条曲线在实用上是不能充分满足要求的。尤其用 PTC 材料作发热体时更是如此。因如前所述在高电压下其特性已不再能用零功率条件下的 $\rho-T$ 曲线了。我们建议在略去热膨胀、压电性等其他次级效应的条件下, 采用 $\rho-T-E$ 三个参变量来描述 PTC 材料的电-热性质。因为这三个参变量在电-热问题中是主要的。因而可以唯一地确定材料的电-热性质。这种描述当然也包括降温过程中 $\rho-T$ 曲线所出现的滞后现象。

众所周知, 在低电压下可用电桥法或电位差计等方法测量 $\rho-T$ 曲线。其结果被近似地看作零功率测量。严格说来这些都不是理想的方法。因为这些方法一般不是在恒电压下测量的, 其结果会有些差别。同时在高电压下由于试样会产生自热 (室温电阻低的样品 2~3V 即能发热), 使高电压下无法实现温度的准确测量和控制。为此我们使用了脉冲法进行测量。其要点如下: 由内阻较小的脉冲电压源给出电压脉冲。脉冲前沿约 500 微秒。由于脉冲前沿时间 (τ) 很短, 故加到试样上的能量 W 很小。 ($W = \int_0^{\tau} i^2 R dt = cm \Delta T$, 式中 i —流经试样的电流, R —试样电阻, t —时间, c —比热, m —质量。) 实际上可认为 $\Delta T = 0$, 试样未因测量而升温。至于电压峰值之后脉冲后沿时间稍长一点也无关紧要。因为峰值电压和电流是测量电阻时所需要的数据 $R = V_a / I_a$ (V_a —峰值电压, I_a —峰值电流) 已经获得。脉冲峰值之后的持续时间试样虽稍有升温作用, 但在下一次测量时早已恢复热平衡。

图 4 为测量 $\rho-T-E$ 曲面的原理图。用此装置进行测量的方法简介如下:

测量 $\rho-T$ 曲线时把样品置于具有足够均温区的小功率电炉中。炉温由 PID 调节装置自动控制, 控温精度可达 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。用康铜—铜热偶测量温度。脉冲电源给试样以脉冲电压。

(其幅值是可调的) 这时流经试样的脉冲电流和试样上的电压一起由光线示波器照相记录。根据各回路中可调电阻 R_1 、 R_2 、 R_3 的数值,

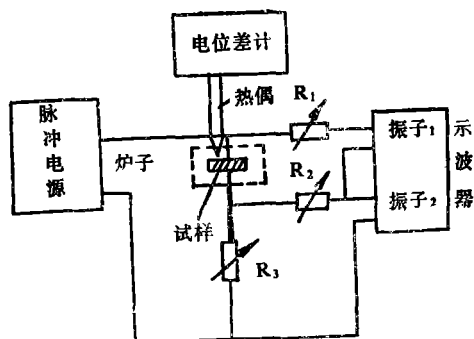
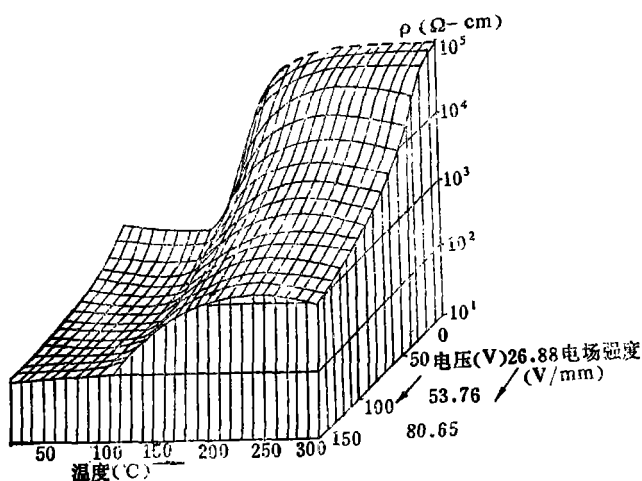


图4 测量 $\rho-T-E$ 曲面的原理图

图5 ρ — T — E 三维空间曲面图

示波器振子线圈的常数和试样尺寸等,即可计算得到PTC材料的电阻率。同时还给出作用在试样上的电压。

本文用上述装置测量了Nb掺杂的BaTiO₃半导体瓷试样。试样直径为12毫米、厚度为1.8毫米,其表面镀锌银电极。测量时将试样保持在一定温度,然后脉冲电压由小到大以测得 ρ — V 的等温曲线。这样多次地在不同温度下测得的 ρ — V 曲线族,构成了用 ρ — T — V 三维直角坐标系表示的空间曲面。其结果示于图5。鉴于 V 对被测试样而言是一个扩展量,不适

用于表示材料的性能。而以用“强度量”较合适。故用电场强度来取代 V , $E=V/d$ 。所以最终测得的空间曲面是 ρ — T — E 空间表示的曲面。它表示了PTC半导体瓷材料的静态性质。

四、利用 ρ — T — E 曲面分析器件状态

我们可利用此曲面分析器件的热状态。

比如,在这个曲面上,前述的耐电强度的测量过程,由于是由小到大的连续施加场强,所以状态的轨迹不是沿恒定场强的 ρ — T 曲线,而是一条与散热条件有关的不等场强的曲线。器件的 I — V 曲线有此类似情况。在实际使用的PTC器件中所发生的过程往往是等场强的。例如作为发热体,总是将220V电源直接加到器件上,器件由冷态直到工作点的热态。这种情况则可以用对应的等场强(例如73V/mm) ρ — T 曲线描述。我们知道,PTC发热体的电—热功率 ρ 可表示为:

$$\rho = V^2/R = H(T - T_0) \quad (1)$$

其中 H —耗散系数, T —发热体温度, T_0 —环境温度。 R 与 ρ 的关系为

$$R = \rho \cdot \frac{d}{s} \quad (2)$$

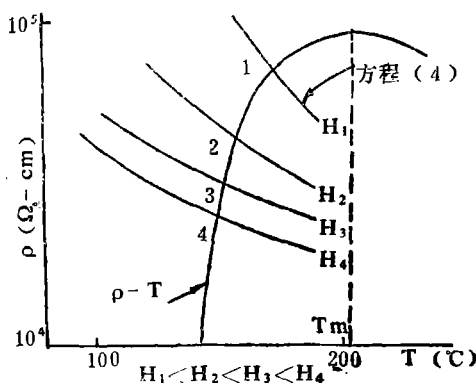
其中 s —发热体的截面积, d —发热体厚度。由(1)(2)式,得

$$\rho = \frac{E^2 d S}{H} \cdot \frac{1}{T - T_0} \quad (3)$$

当电场强度一定时,(如: $E=73\text{V/mm}$ 。)从该材料的 ρ — T — E 图上得到等场强 ρ — T 曲线,其示意图见图6。(3)式中 E 、 S 、 d 皆是常量,令 $C=E^2 S d$,则由(3)式得

$$\rho = \frac{C}{H} \cdot \frac{1}{T - T_0} \quad (4)$$

从(4)式可以看出,对不同耗散系数 H ,得到一族曲线。它们同 ρ — T 曲线的交点,见图6中1、2、3……,就是相应的工作点。当温度较高、工作点超过 T_m (最大电阻率 ρ_m 对应的温度)时,器件进入NTC状态,就有被热破坏的危险。

图6 等场强 ρ - T 曲线的示意图

综上所述,用 ρ - T - E 曲面可用于分析PTC器件的工作状态。但在实际应用时应分别用不同电压下 ρ - T 曲线族和不同温度下的 ρ - E 曲线族更方便些。

五、衡量PTC半导瓷材料性能的参数

本文建议用下面定义的若干参量表征PTC材料的性质。

1. 零电场条件下的参量

零电场下的电阻率是指电场强度外推到零时的电阻率。其余参量均在 ρ - T 曲线上定义。

室温电阻率: 在25℃时试样的电阻率。单位: 欧姆—厘米。

低温下使用的材料可另外定义。

最小电阻率 $\rho_{\min}$: 在 ρ - T 曲线上最小的电阻率。(它不一定是个极值)单位: 欧姆—厘米。

最大电阻率 $\rho_{\max}$: ρ - T 曲线上最大的电阻率。单位: 欧姆—厘米。

升阻比 K : 最大电阻率与最小电阻率的比值。

最大微分温度系数 α_m : 即 $\alpha_m = \frac{100}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT}$, 或 $\alpha_m = 100 \frac{d \ln \rho}{dT}$, 指PTC区微分温度系数的极大值, 它位于转折点上。单位: %/℃。

2. 100V/mm电场强度作用下PTC材料的参量

这些参量定义在电场强度为100V/mm的恒场强下 ρ - T 曲线上。所以“1”中参量可以移到这里使用。可将各参量符号的右上角加上100字样以示区别。如 $\rho_{\max}^{100}$ 。

3. 从实用角度来看, 我们定义这样一个量表示压阻性质

$$\beta = \frac{\rho_{\max}^{100} - \rho_{\max}^0}{E \rho_{\max}^0} \times 100\%$$

单位: %mm/V, 其中 $E = V/mm$, $\rho_{\max}^0$ —是 ρ - T 曲线上 $\rho_{\max}^{100}$ 所对应的温度 T_m^{100} 下, 零电场 ρ - T 曲线上的对应 ρ 值。最后写成:

$$\beta = \frac{\rho_{max}^{100} - \rho_{max}^0}{\rho_{max}^0} \%$$

我们称 β 为平均压阻系数。

六、结 束 语

本文用脉冲方法测定了PTC材料的 ρ —T—E本征特性,并建议用它描述该类材料的电—热性质。指出材料特性与器件特性不同, ρ —T—E曲线族基本上可以唯一的描述材料的电—热性质,从而使不同材料之间有了可比性。同时提出了衡量PTC材料电—热特性的一组参量供大家讨论。

此项工作才刚刚开始,有许多问题还待深入研究解决。如试样电极的涂敷方法、试样的几何尺寸对测量参量的影响、测量仪器的定型与数据处理自动化等等。希望能有更多的同事从事此项工作。

工作中,孙菊妹、李慧芳两位同志分别参加了试样制备和测试工作,在此表示感谢。

欢迎订阅《自动化仪表》

《自动化仪表》是经中国科学技术协会批准,由中国仪器仪表学会过程检测控制仪表学会和机械工业部工业自动化仪表科技情报网联合出版,向国内外公开发行的自动化仪表行业的技术刊物。主要刊登内容有述评(自动化仪表的发展趋势、问题探讨、有益建议、考察报告等);学术论文;研究成果;新产品介绍及应用;技术革新;技术讲座;自控系统设计及应用;仪表使用维修经验交流;学会、情报网活动和产品研制简讯以及仪表工问题解答等。

本刊读者对象主要是从事自动化仪表研究、设计、制造、使用和教学的工程技术人员、管理人员、技术工人和大专院校师生。欢迎广大读者订阅、投稿、指正!

本刊还为仪器仪表制造厂家及元器件、材料、零部件生产单位刊登产品广告。

本刊为月刊,每期48页,定价0.40元,全年4.80元,可分季订阅。本刊代号4—304,欲订者(单位或个人均可)请至当地邮局办理手续;本刊国外代号M721,由中国国际贸易总公司负责国外发行。

本刊编辑部设在机械工业部上海工业自动化仪表研究所。

《自动化仪表》编辑部