

激光合成新型线性 NTC 热敏电阻材料*

曾祥斌 白铁城

(华中理工大学固体电子学系, 武汉, 430074)

摘要: 本文采用 CO₂ 激光器作热源合成了 Al₂O₃-WO₃ 系热敏电阻材料, 该材料具有负的温度系数, 在一定温区内阻温特性呈线性变化。并对材料的导电机理进行了初步探讨。

关键词: 激光合成陶瓷 线性热敏电阻 Al_xWO₃ NTC

A new linear NTC thermosensitive material synthesized by laser

Zheng Xiangbing, Bai Tiecheng

(Department of Solid State Electronics, HUST)

Abstract: The electronic ceramics consisting of Al₂O₃-WO₃ system was synthesized by laser sintering technique. This material has negative temperature coefficient (NTC) and linear resistance-temperature ($R-T$) properties. In the range of 10°C to 150°C X-ray photographic powder analysis indicated that the conducting phase in the specimen is Al_xWO₃—a nonequilibrium product.

Key words: laser sintering ceramics linear thermistor Al_xWO₃ NTC

一、引言

常规热敏电阻器的 $R-T$ 特性一般都是非线性的。在实际应用中往往需要采用复杂的线性网络, 才能使系统在一定温区内实现线性补偿, 满足实际要求。这不仅给用户带来很多麻烦, 也使整机的可靠性大大降低, 因此限制了其应用范围。为了克服普通热敏电阻器的上述缺点, 国内外早就开展了线性热敏电阻的研究。1976年日本研制出一种在一定温区内具有线性阻温特性的半导瓷热敏电阻^[1], 在 -25°C ~ 100°C 内非线性误差为 -1.4% ~ 1.7%, 互换精度达到 ±0.3%, 灵敏度为 1μA/°C。但由于所用材料毒性大而一直未能投入生产。我国七一五厂研制的厚膜线性热敏电阻器^[2]在 100°C 的温区内虽接近线性, 但负温段非线性误差很高, 达到 10% 以上, 我校研制的 CdO-Sb₂O₃-WO₃ 系列和 TiO₂-ZnO-NiO 系列线性热敏电阻非线性误差较小, 但工艺复杂, 且 CdO 毒性很大, 互换性也很差, 难于推广应用^[3]。最近我们在用激光合成陶瓷材料试验中, 发现一种新型线性热敏电阻材料, 其线性温区很宽, 在 -55°C ~ 230°C 范围内, 都有很好的线性 $R-T$ 特性。

二、工艺原理

激光是一种能量高度集中的光源, 它能在极短的时间内达到很高的温度。因此可用它做

* 本课题为国家自然科学基金、国家教委博士点基金、国家开放实验室基金资助。

热源代替传统马弗炉来合成陶瓷材料。用激光作热源与传统烧结工艺相比具有如下优点：(1) 合成时间极短，一般在 1min 内，因此省力省电；(2) 合成气氛好，没有外来污染；(3) 合成温度高，可达 2000℃ 以上；(4) 反应是非平衡过程，易合成平衡相图中所没有的新相；(5) 由于合成时间短，易挥发组分来不及挥发，使组分配比合成前后变化小。作者采用大功率激光器对 Al₂O₃-WO₃ 系列进行了合成试验，试验装置示意图如图 1 所示。

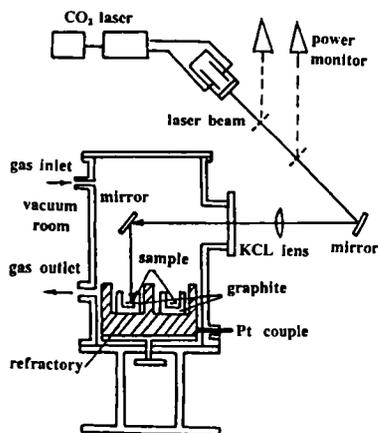


Fig. 1 The system arrangement of laser synthesizing ceramics

三、激光合成的典型工艺参数

1. 坯体制备

原料采用分析纯的 Al₂O₃, WO₃, 按一定比例加入少量添加剂，混合球磨过筛，压成大小为 Ø10 × 3mm

的圆柱体，在 300℃ 的马弗炉中预烧 1~2h。

2. 合成工艺

激光合成陶瓷的典型工艺参数如表 1 所示。采用我校国家激光重点实验室自制的千瓦级 CO₂ 大功率激光器对试样进行辐射试验，样品置于石墨支架上。合成完成后立即投入水中快速淬火。由于合成过程是一非平衡过程，时间极短，样品性质不稳定，因此需在 500℃ 烘箱中保温 10h，以消除样品中的残余应力。

Table 1 The processing parameters of laser synthesizing ceramics

laser power	1800~2000W
rise time	60s
exposure time	30~60s
fall time	60s
spot diameter	$1.5 \times 10^{-2} \text{m}$
gas	N ₂ or Ar
substrate temperature	300℃
distance of light source	0.2m

四、合成样品的性能与讨论

1. 线性的 R-T 特性

对合成样品用四探针法测量了其阻温特性，50mol% WO₃ 样品的 R-T 特性如图 2 所示。在室温至 230℃ 范围内表现出良好的线性，对其它组分的 Al₂O₃-WO₃ 样品也发现具有类似性质。Al₂O₃-WO₃ 样品与参考文献[1],[2],[3]中电阻样品线性 R-T 性能比较见表 2 所示。从表中可见，Al₂O₃-WO₃ 样品性能比其它样品优越。

Table 2 Properties of synthesized materials

sample	linear temperature	linearity error	temperature	others
	range		coefficient	
Japan ^[1]	-25℃ ~ +100℃	-1.4% ~ +1.7%	$5 \times 10^{-3}/\text{℃}$	thick film
715 factory ^[2]	0℃ ~ +100℃	$\leq \pm 2\%$	$5.6 \times 10^{-3}/\text{℃}$	thick film
HUST ^[3]	-40℃ ~ +200℃	$\leq \pm 2\%$	$-5 \times 10^{-3}/\text{℃} \sim -10 \times 10^{-3}/\text{℃}$	poison
laser sample	-20℃ ~ +230℃	$\leq \pm 1\%$	$-5 \times 10^{-3}/\text{℃} \sim -12 \times 10^{-3}/\text{℃}$	no poison

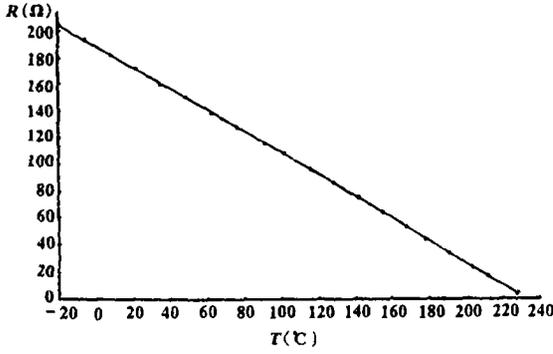


Fig. 2 R-T curve of 50% mol WO₃ specimen

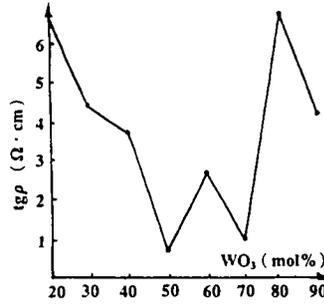


Fig. 3 Relationship of resistivity to WO₃ content of specimen

2. 组分对性能的影响

激光合成的 Al₂O₃-WO₃ 系陶瓷材料均具有 NTC 效应, 都在一定范围内具有线性的 R-T 特性。合成样品的常温电阻率在 10~10¹¹Ω·cm 之间, 材料的电阻率随 WO₃ 含量的增加减少, 如图 3 所示, 这是由于 Al₂O₃ 是绝缘体, 其含量高时阻值就大, 而 WO₃ 易挥发, 不易成型。WO₃ 含量太高时合成出的样品 WO₃ 损失较大, 偏离设定值, 且材料难于成型。故以 30~50% mol WO₃ 合成 Al₂O₃-WO₃ 系线性热敏电阻材料为最佳。

3. 激光合成工艺对材料性能的影响

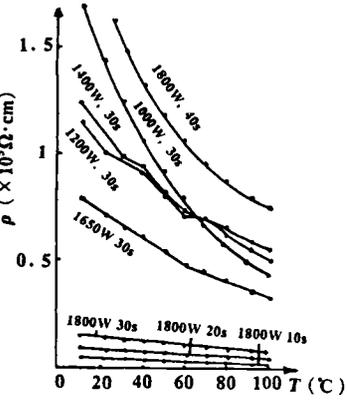


Fig. 4 The effect of laser on ρ-T characteristics

为了研究激光合成工艺参数对材料性能的影响, 选择了 30% mol WO₃ 试样, 固定组分不变, 改变激光合成工艺参数(功率和时间), 然后在油浴中测量样品的 R-T 特性, 其结果如图 4 所示。从图中可见, 当激光功率一定时, 变化激光照射时间, 则时间越长, 样品的电阻率越高, 这是由于 WO₃ 在反应温度大于 500°C 时开始挥发, 故时间越长, WO₃ 挥发损失越多, 试样中绝缘相 Al₂O₃ 含量相对增加, 从而导致电阻率增大。而当时间一定时, 随着激光功率的增加, 合成样品的电阻率下降。这是由于在相同辐射时间的情况下, 激光功率越大, 反应温度就越高, 试样熔融更充分, 合成更完全, 相比之下 WO₃ 的挥发就更少, 因此, 合成试样中导电成分更多, 电阻率就越低。

而且在功率较低时, 熔池深度不够, 试样来不及完全熔融, 样品底部仍保持半生料的粉体状态, 只有表面一层生成胞状组织, 这也是使电阻率增大的原因。从图中还发现, 在相同照射时间时, 随着功率的下降, ρ-T 特性的指数特征越明显; 同样在激光功率一定时照射时间越长, ρ-T 特性的指数特征越明显, 即越偏离线性。这些都与 WO₃ 的挥发或未参与合成有关, 即 WO₃ 的含量对合成样品的线性 R-T 特性至关重要。

4. 激光合成与普通烧结 Al₂O₃-WO₃ 陶瓷性能的比较

以 50% mol WO₃ 试样为例。普通烧结法即传统的马弗炉烧结合成样品呈白色, 绝缘, 热试验(DTA-TG)在 1250°C 有熔融峰, 结晶相为 Al₂O₃, Al₂(WO₄)₃。由于烧结时间长(约 2~4h), WO₃ 失重多, 因此样品呈绝缘性质, 颜色呈白色, 这是 Al₂O₃ 的颜色。Al₂(WO₄)₃ 是弱相, 颜色也是白色, 对合成样品性能影响很小, 没有线性 R-T 特性。

激光烧结样品颜色呈黑绿色或黑色(10%~60% mol WO_3), 70% mol WO_3 试样随 WO_3 含量的提高逐渐变成绿颜色。这与 WO_3 含量的增加有关。因为 WO_3 为绿颜色, 故合成样品偏向绿色, 而用常规烧结炉烧结即使 WO_3 含量增高, 合成样品仍然呈白色, 原因是 WO_3 在长时间烧结过程中大量挥发损失所致。激光烧结样品结晶相为 Al_2O_3 , $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, 阻温特性呈线性关系。

5. 线性化机理

通过激光工艺与常规工艺的比较发现, X 射线分析结果表明其结晶相都是 Al_2O_3 , $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, 但前者有线性 $R-T$ 特性, 而后者却没有。考虑到工艺上的差别, 线性 $R-T$ 特性的获得应与 WO_3 的含量与合成过程中的挥发有关。于是采用还原气氛烧结, 如在 N_2 中烧结, 烧结温度与时间与常规工艺相同, 结果得出的样品具有线性 $R-T$ 特性(尽管不如激光合成样品性能好)。将激光合成样品进行 X 射线粉末照相分析, 并将谱线系与 ASTM 卡对照可得出, 样品中除含有 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 Al_2O_3 外, 还含有少量 Al_xWO_3 ($0 \leq x \leq 1$) 及 WO_3 。由于 Al_xWO_3 的生成必须有金属单质钨或低价钨的氧化物存在^[4], 因此合成反应过程中, 首先必须有 WO_3 的还原反应, 即部分 WO_3 被还原为低价氧化物甚至金属单质钨。这就要求在还原气氛下进行或在光激励下发生光子吸收离解过程:



因此在激光合成或还原气氛下烧结能够满足上述条件, 故能够生成 Al_xWO_3 晶相, 从而具有线性的 $R-T$ 特性。激光合成样品中的 Al_xWO_3 为类钙钛矿结构铝钨青铜, 能导电, 颜色呈黑色, 因此它的生成对激光合成样品的颜色、导电性均有很大影响。 WO_3 在还原气氛或真空中被加热或辐照下可以失氧, 在其晶格中形成氧缺位。这种含有大量氧缺位的体系具有较高的能量, 不稳定。氧空位被去除后, 就形成一系列晶体剪切面而得到还原的氧化钨。在还原气氛(Ar , N_2 等)和激光照射过程中生成的 Al_xWO_3 , 在大于 1000°C 的高温下应该被氧化。但是, 由于激光合成过程中相当高的加热速度和冷却速度, 使合成过程在不到 1min 的时间内即可完成, 致使 Al_xWO_3 氧化来不及进行而被保留在样品之中。正是激光合成的非平衡过程, 才使得在样品中生成了 Al_xWO_3 相, 因此, 非平衡过程是生成 Al_xWO_3 的决定因素。在还原气氛下没有非平衡过程, 也能生成 Al_xWO_3 , 但是作用时间太长, 因此 Al_xWO_3 含量少, 因此使样品性能比激光合成样品性能要差得多。在常规工艺中烧结由于含氧丰富, 烧结时间长, 根本不能生成 Al_xWO_3 。关于 Al_xWO_3 相的生成以及它对线性 $R-T$ 特性的贡献还有待于作进一步研究。

五、结 论

- (1) 用激光作热源能够用于陶瓷材料的烧结;
- (2) 激光合成的 Al_2O_3 - WO_3 系陶瓷材料具有线性的 $R-T$ 特性;
- (3) 线性 $R-T$ 特性的获得与样品中的 Al_xWO_3 相的生成及非平衡过程有关。

参 考 文 献

- 1 松岗富造. 厚膜サーミスタ組成物. 特许公报, 1976: 昭 51-8477
- 2 熊世英. 线性厚膜负温度系数热敏电阻器. 发明专利申请公开说明书, 1986: CN86108011
- 3 周东祥. 华中工学院学报, 1987; (1): 32~36

版权所有 © 《激光技术》编辑部