

I. Zajc, M. Drofenik
 Institut Jožef Stefan
 Univerza E. Kardelja v Ljubljani
 Jamova 39, 61000 Ljubljana

PRIPRAVA PTC UPOROV Z RELATIVNO NIZKO SPECIFIČNO ELEKTRIČNO UPORNOSTJO

PREPARATION OF PTC RESISTORS WITH RELATIVELY LOW SPECIFIC ELECTRICAL RESISTIVITY

Povzetek -- V delu je opisan študij nekaterih parametrov, ki so pomembni za pripravo PTC uporov z nizko specifično električno upornostjo. Poudarek dela je bil na razvoju mikrostrukture v odvisnosti od dodatka CaO in študiju vpliva Y_2O_3 na specifično hladno upornost-ter vpliva akceptorjev (Mn) na spremembo-mej-med zni ter s tem v zvezi na temperaturno odvisnost električne upornosti PTC uporov.

Abstract -- In the present work some parameters which are of an essential importance for the preparation of PTCR elements with a low electrical resistivity have been investigated. The study was focused on the microstructural development of CaO doped samples and on the influence of Y_2O_3 and Mn ($^{2+}$) additions on their electrical resistivity and temperature coefficient of electrical resistivity respectively.

1 Uvod

PTC upori so keramični polprevodni materiali na osnovi dopiranega $BaTiO_3$ s pozitivnim temperaturnim koeficientom električne upornosti. V mnogih primerih lahko PTCR elementi nadomestijo kompletne električne sklope, kar poceni izdelek. Poleg tega je PTC upor kot keramični element zanesljiv in vzdržljiv ter razmeroma poceni. Zaradi tega uporaba PTC uporov močno narašča. PTC elementi se najpogosteje uporabljajo kot grelni elementi, za zaščito pred tokovno preobremenitvijo, za temperaturno zaščito elektromotorjev, za stabilizacijo toka, za zakasnitev vklopa oz. izklopa, za indikacijo nivoja tekočin in pretoka plinov, za zagon enofaznih motorjev, za razmagnetenje pri barvnih TV sprejemnikih ipd.

Zahteve za posamezne funkcije PTC uporov so različne, zaradi tega so različne tudi

karakteristike elementov, odvisno od namena oz. načina uporabe. Široka uporabnost PTC uporov sloni v glavnem na naslednjih karakteristikah: visoki spremembi upornosti pri Curiejevi temperaturi in s tem povezanim pozitivnim temperaturnim koeficientom električne upornosti, sposobnosti sprejemanja visokih tokovnih sunkov, možnosti priprave vzorcev v širokem območju specifične hladne upornosti ($\rho_{25^{\circ}\text{C}}$) ter v širokem temperaturnem območju (praktično uporabno od -20°C do 300°C). Zaradi njihovih specifičnih lastnosti so PTC upori idealni grelni elementi. Zaradi pozitivnega temperaturnega koeficienta električne upornosti ni potrebna dodatna regulacija temperature kot pri klasičnih grelcih (PTC upori so t.i. grelci z avtoregulacijo), za njihovo delovanje ni potreben termostat, ni potreben senzor za kontrolo pregrevanja, možen je direkten priklop na delovno napetost (od nekaj V do 265 V).

Uporaba PTC grelcev se med drugim vedno bolj širi tudi v avtomobilsko industrijo. S PTC upori je predvsem možno izboljšati varnost, udobnost in zmanjšati onesneževanje okolja. Zmanjšanje porabe goriva oz. zmanjševanje onesneževanja okolja zaradi slabega izgorevanja je možno doseči s predgrevanjem goriva pred vstopom v vplinjač. Ena izmed pomembnih lastnosti, ki določa možnost uporabe PTC uporov, je nizka hladna specifična upornost. Zato je študij parametrov, ki uravnavajo električno upornost PTC uporov, zelo pomemben.

V delu smo proučevali nekatere mikrostrukturne parametre in vpliv dodatkov ter pogojev pri sintranju na specifično hladno upornost in potek temperaturne odvisnosti električne upornosti PTC uporov.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

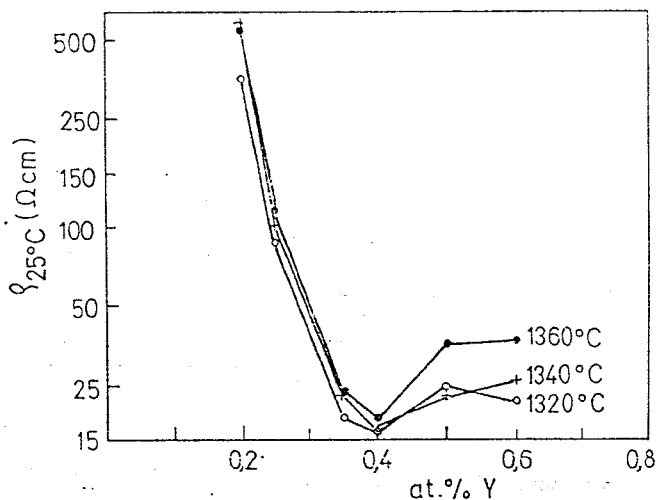
Za PTC upore s temperaturo prehoda 170°C smo pripravili mase s sestavo $(\text{Ba}_x\text{Ca}_y\text{Pb}_z\text{Y}_p)\text{Ti}_{1.0}\text{O}_3$ (pri tem velja $x+y+z+p = 1$, $y = 0$ do 0,21; $z/x+y+p = 0,15$). Izhodne surovine (BaCO_3 , TiO_2 in Y_2O_3) smo homogenizirali s centrifugalnim mešalom. Posušeno homogeno zmes smo kalcinirali 2 uri pri 1100°C . Kalcinatu smo dodali PbTiO_3 in ga mleli. Mn smo dodali posušenemu, zmletemu kalcinatu v obliki raztopine Mn acetata in ga dodatno homogenizirali. Stisnili smo tablete $\phi 6$ mm enakih višin, pritisk stiskanja je bil 50 MPa. Vzorce smo sintrali v silitni laboratorijski peči, opremljeni s programatorjem. Hitrost segrevanja je bila $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, temperaturo in čas sintranja ter hitrost ohlajanja smo

spreminjali.

Na sintrane tablete smo mehansko nanesti elektrode iz zlitine In-Ga in merili električno upornost z digitalnim avtomatskim merilnikom firme Keithley model 172 A v temperaturnem območju od 25°C do 250°C, med programiranim segrevanjem PTC uporov. Vzorce za mikrostrukturne preiskave smo pripravili z brušenjem in poliranjem ter kemičnim jedkanjem. Površine poliranih in jedkanih vzorcev smo preiskovali z optičnim mikroskopom firme Leitz- Wetzlar.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

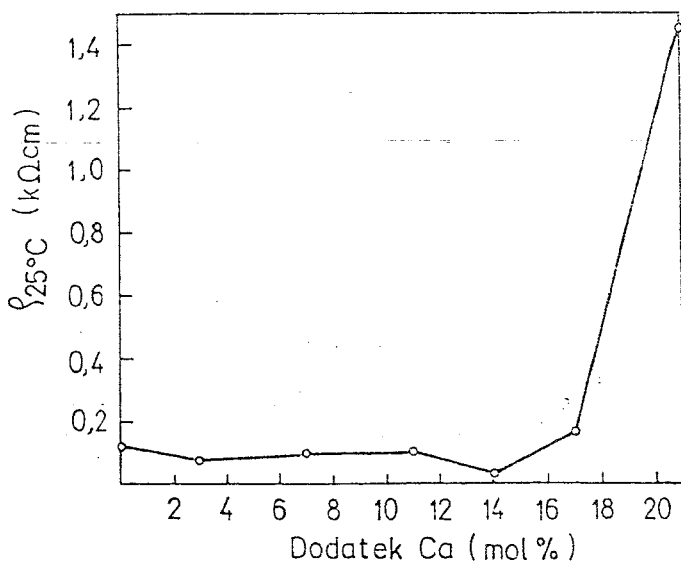
Slika 1 prikazuje spreminjanje specifične hladne upornosti BaTiO_3 v odvisnosti od množine dodanega donorskega dopanta. Mehanizem nastanka polprevodne keramike na osnovi BaTiO_3 je bil predmet intenzivnih raziskav v preteklosti [1]. Kljub temu, da je znano, da večinoma dopanti znižajo hladno upornost BaTiO_3 v istem koncentracijskem intervalu pa je Y_2O_3 znan po tem, da tvori širše koncentracijsko območje, v katerem je BaTiO_3 polprevoden. Ta lastnost daje Y_2O_3 prednost pred ostalimi dopanti. Podroben razlog za tako obnašanje Y_2O_3 iz literature ni znan.



Slika 1: Vpliv koncentracije donorskega dopanta (Y) in temperature sintranja na specifično hladno upornost PTC uporov s sestavo $\text{Ba}_{0,85-x}\text{Pb}_{0,15}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ (čas sintranja: 0.3 h; hitrost ohlajanja: 5°C/min)

Diagram na sliki 1 kaže tipično odvisnost specifične hladne upornosti ($\rho_{25^{\circ}\text{C}}$) od množine dopanta v vzorcu ter njeno povezavo s temperaturo sintranja. Relativno nizka specifična hladna upornost za normalno in stabilno delovanje PTC uporov ni dovolj. Nizka hladna upornost mora biti povezana s homogeno in fino zrnato mikrostrukturo. V tem primeru bo padec napetosti na posamezni meji relativno majhen, poleg tega bo glavina električnega toka homogeno porazdeljena po vzorcu. Tokovne "konice" ne bodo izrazite, prav tako ne centri, kjer pride lahko do prekomernega gretja med delovanjem PTC upora, ki deluje kot grelec.

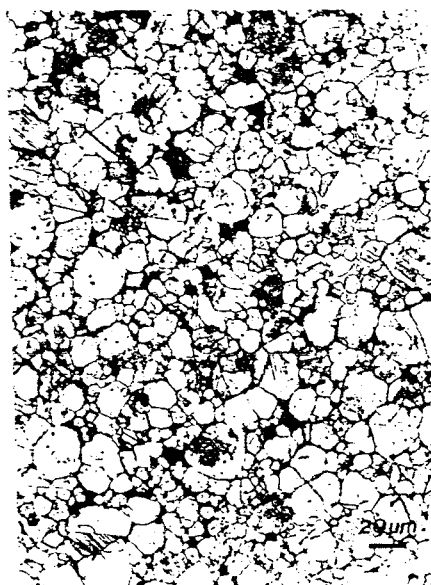
Eden izmed standardnih načinov za zaviranje rasti zrn je dodatek CaO, ki med sintranjem v določenem koncentracijskem območju zavre rast zrn. Sam mehanizem zaviranja rasti zrn je deloma pojasnjen [2].



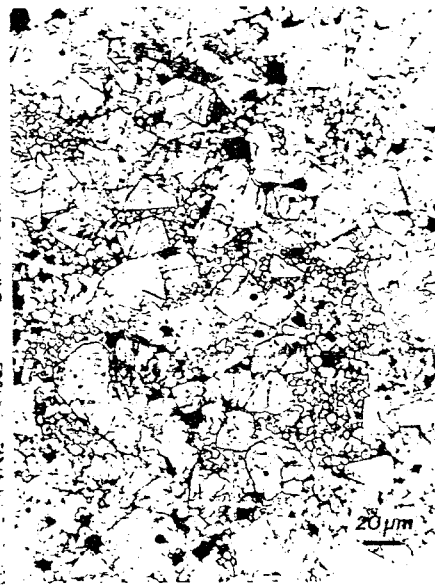
Slika 2: Vpliv dodatka Ca na specifično hladno upornost PTC uporov z 0.4 at. Y (sintranje 0.3 ure pri 1320°C; hitrost ohlajanja 4°C/min)

Na sliki 2 je diagram, ki kaže, kako se hladna specifična upornost spreminja z vsebnostjo dodatka Ca. V koncentracijskem območju do 18 mol. % niha upornost okoli začetne vrednosti, ki jo predstavlja vzorec brez dodatka kalcija. To je posledica postopnega spreminjanja mikrostrukture, ki se iz začetne mikrostrukture, ki je relativno homogena (slika 3a) postopno spreminja preko tipične bimodalne (slika 3b) v homogeno mikrostrukturo, vendar s povprečno velikostjo zrn $3 \times$ manjšo od prvotne (slika 3c). Relativno majhna povprečna velikost zrn ter velika količina dodanega CaO, ki lahko obloži zrna in poveča upornost mej med zrnji povzroči, da upornost z večjo množino dodatka močno naraste.

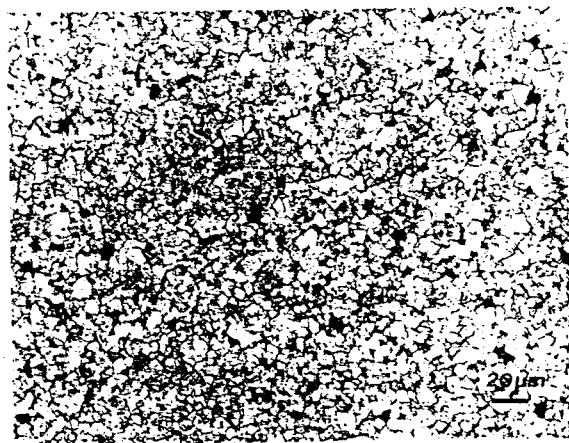
Običajno strmine temperaturne odvisnosti električne upornosti oz. temperaturnega koeficienta ni možno uravnavati s samo mikrostrukturo, ker razvoj mikrostrukture ne vpliva na lastnosti potencialne bariere na mejah zrn, ki je odgovorna za temperaturno odvisnost upornosti. Najbolj pogost način uravnavanja lastnosti mej je spreminjanje debeline in višine potencialne bariere na mejah med zrnji z dodatkom akceptorjev, s tem da jih dodamo v obliki oksidov prehodnih elementov (Mn, Fe, Cr) ali pa jih induciramo med procesom reoksidacije [3]. Slika 4 prikazuje družino krivulj PTC uporov z različno vsebnostjo dodanih akceptorjev (Mn). Temperaturni koeficient električne upornosti se sicer zviša ob istočasnem zvišanju hladne upornosti. Potrebno je oba parametra uskladiti – t.j. optimizirati lastnosti grelca na osnovi PTC upora.



a) 0 Ca

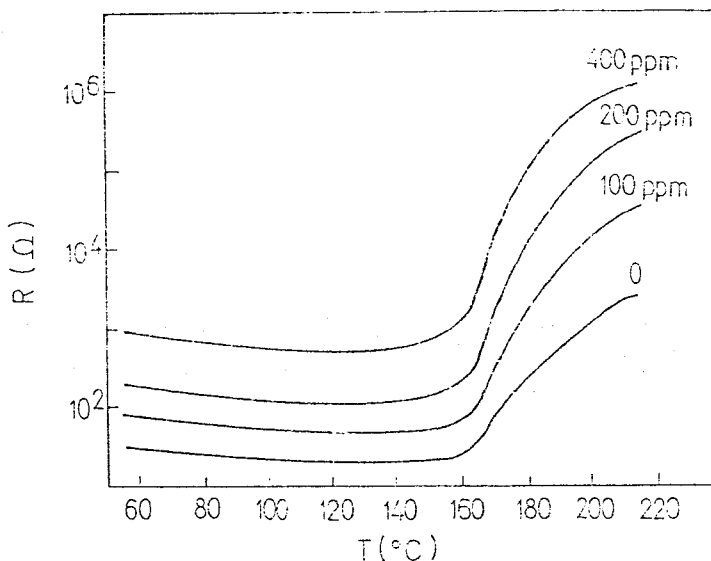


b) 14 mol. % Ca



c) 21 mol. % Ca

Slike 3 a, b, c: Mikrostrukture PTC uporov z različnim dodatkom Ca
(sintranje: 0.3 ure pri 1320°C, hitrost ohlajanja 4°C/min)



Slika 4: Vpliv dodatka Mn na temperaturno odvisnost električne upornosti PTC uporov z 14 mol. % dodatka Ca in z 0.4 at. % Y (sintranje: 0.3 h pri 1320°C; hitrost ohlajanja 5 °C/min)

4 SKLEPI

Rezultati kažejo, da je možno z Y_2O_3 , ki ima od vseh dopantov uporabnih za pripravo PTCR elementov najširši koncentracijski interval primeren za pripravo PTC uporov, z dodatkom CaO , ki intenzivno zavira rast zrn med sintranjem ter z Mn, ki uspešno oblikuje temperaturno odvisnost električne upornosti, pripraviti PTCR elemente z relativno nizko hladno upornostjo in dobro temperaturno karakteristiko.

5 LITERATURA

1. W. Heywang, *Solid State Electronics*, **3** (1) 51 (1961)
2. V. Kraševc, D. Kolar, *J. Am. Cer. Soc.*, **71** (10) C-426 (1988)
3. G. H. Jonker, *Solid State Electronics*, **7** (12) 895 (1964)

100-100000-100000

1. The following information was obtained from the records of the Department of the Interior, Bureau of Land Management, regarding the land in question:

- 2. The land in question is located in the State of California, County of Santa Clara, and is owned by the United States of America.
- 3. The land in question is situated in the Township of San Jose, County of Santa Clara, State of California.
- 4. The land in question is situated in the City and County of San Jose, State of California.