

# 半导体陶瓷温度传感器原理及其应用

潘晓光

(华中理工大学固体电子学系)

半导体陶瓷是近二十多年才发展起来的一类新型电子陶瓷,它具有许多其他材料所不及的优点。利用半导体陶瓷优良的半导电性可以制作许多性能良好的传感器。本文着重介绍了  $\text{BaTiO}_3$  系和  $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$  系 PTC 热敏电阻器及过渡金属氧化物系 NTC 热敏电阻器的主要特性参数,导电机理和在工农业及家用电器中的应用实例。

## 一、半导体陶瓷温度传感器的产生和发展

近十多年来半导体陶瓷的发展非常迅速。它具有许多优良的特性,利用半导体陶瓷的导电特性可以制造出各种类型的传感器,它的应用范围越来越广泛。

所谓半导体陶瓷是指使用特殊的陶瓷工艺制备的具有一系列敏感特性的电子陶瓷材料<sup>[1]</sup>。

半导体陶瓷的导电性能介于金属与绝缘体之间,其电导率约在  $10^{-10}$ — $10^3 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  之间,而且其电导率受外界条件(如温度、光照、电场、气氛、湿度等)影响而发生显著的变化。人们使用它,可以把外界物理量的变化转变为便于处理的电信号,从而制成各种用途的传感器。半导体陶瓷传感器比其他材料制成的同种传感器要灵敏得多。使用半导体陶瓷材料制成的传感器,具有灵敏度高、结构简单、使用方便、价格便宜等优点。

温度传感器主要是利用电阻温度效应制成热敏电阻器和利用温差电效应制成的热电偶。金属材料具有正电阻温度系数(约为  $+0.4 \times 10^{-2}/^\circ\text{C}$ ),可用来制作正温度系数热敏电阻器,如铂电阻器。众所周知,半导体中的载流子浓度会随温度而呈指数变化,因而 1954 年以后出现了以钛酸钡为主要材料做成的正温度系数热敏电阻器,在有限的温度区间,温度系数可达  $+20 \times 10^{-2}/^\circ\text{C}$  以上。60 年代初,人们研制了以过渡金属氧化物为主要成分的负温度系数热敏电阻器,其电阻温度系数在  $-1$ — $-6$  ( $\times 10^{-2}/^\circ\text{C}$ ) 的范围内。更令人注目的是钛酸钡系热敏电阻可集发热体和控温元件于一体,

因此具有更广泛的应用前景。

通常金属氧化物陶瓷材料具有较宽的禁带宽度(3 eV 以上),这些材料在常温下的电子激发是很有限的,因而不显示半导特性,欲使其具备半导特性,必须采取一些特殊措施,即进行半导化。所谓半导化就是设法在金属氧化物晶体材料的禁带中引入一些浅的附加能级,使其与导带(或价带)间的电子激发比本征激发的能量小得多,这些附加能级就能在常温下为导带(或价带)提供电子(或空穴),材料也就具备了半导特性。半导体陶瓷温度传感器就是使用经过半导化的陶瓷材料制成的,其体积小,灵敏度高,已被广泛应用于工业、农业、科学研究、军事等各个领域。

## 二、半导体陶瓷温度传感器的原理

半导体陶瓷温度传感器是指采用半导体陶瓷热敏电阻器,通过转换电路将热(温度)直接转换为电信号的器件。半导体陶瓷热敏电阻器在其工作范围内,电阻值随温度升高而增加的热敏电阻器,称为正温度系数(Positive temperature coefficient PTC)热敏电阻器,反之称为负温度系数(NTC)热敏电阻器。我们分别对这两种热敏电阻器的原理进行介绍。

### 1. PTC 热敏电阻器的原理

PTC 热敏电阻器有两大系列,采用以  $\text{BaTiO}_3$  为基的材料制作的 PTC 热敏电阻器从理论上和工艺上研究得比较成熟,  $\text{BaTiO}_3$  系 PTC 热敏电阻具有优良的 PTC 效应,电阻率跃变  $\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$  可达  $10^3$ — $10^7$ ,温度系数  $\alpha_T \geq 20\%/^\circ\text{C}$ ,因此是非常理想的测温 and 控温元件。然而,  $\text{BaTiO}_3$  系 PTC 热敏电阻器的最大缺

点是常温电阻率较高 ( $\rho_{20} \geq 3\Omega \cdot \text{cm}$ ),这就极大地限制了这种优良的 PTC 热敏电阻器在大电流领域中的应用。另外,由于  $\text{BaTiO}_3$  系 PTC 热敏电阻的正温度系数效应起源于晶粒间界的肖特基势垒,因而  $\text{BaTiO}_3$  系具有很强的电压效应和频率效应。由于这些缺点均属于  $\text{BaTiO}_3$  系热敏电阻的本征特性,无法根本消除,只能达到最佳状态,所以这些缺点限制了它的一些应用。

80 年代初,国际上出现了一种新型大功率 PTC 陶瓷热敏电阻器,它以三氧化二钒( $\text{V}_2\text{O}_5$ )为主要成分,掺入少量三氧化二铬( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )烧结制成<sup>[2]</sup>。氧化钒系 PTC 热敏电阻最显著的优点是其常温电阻率极小,  $\rho_{20} = (1-3) \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ,并且由于其 PTC 效应是材料本身在特定温度下发生的金属-绝缘体(M-I)相变,属于体效应,所以它不存在电压效应及频率效应。鉴于  $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_5$  系 PTC 热敏电阻器具有上述优良性能,故它可以应用于大电流领域的过流保护。目前,国际上仅有瑞士和日本有商品及专利报道,国内也已开始研究,取得较好的进展。

下面将这两大系列的 PTC 热敏电阻器的主要特性列表进行比较(见表 1)。

表 1 钛酸钡系和氧化钒系正温度系数电阻器 (PTCR) 特性比较

	$\text{BaTiO}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5$
常温电阻率 $\rho_{20}$	$3\Omega \cdot \text{cm} - 10\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$	$1 - 3\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$
无负载电阻增加比	$10^3 - 10^7$	5 - 400
最大负载电阻增加比	~150	5 - 30
转变温度	-30 - +320°C	-20 - +150°C
温度系数	~20%/°C	~4%/°C
最大额定电流密度	~0.01 A/mm <sup>2</sup>	~1 A/mm <sup>2</sup>
最大电流密度	-	~400 A/mm <sup>2</sup>
电压/频率相关	有/有	无/无

从表 1 可知,  $\text{BaTiO}_3$  系 PTC 热敏电阻器的最大优点是升阻比和温度系数大,因此它广泛地应用于温度的测量与控制系统;而  $\text{V}_2\text{O}_5$  系 PTC 热敏电阻器的常温电阻率极低,故它主要应用于大电流领域的过流保护系统。

#### (1) 半导体陶瓷 PTC 效应的导电机理

对半导体陶瓷的 PTC 效应从实验上和理论上都进行了大量的研究。这里首先介绍  $\text{BaTiO}_3$  系陶瓷 PTC 效应的导电机理。

##### (a) Heywang-Jonker 模型

他们认为 PTC 效应主要来自晶界层,在晶界处存在表面受主态(如吸附氧或其它受主杂质),而这些受主态能级往往在材料费米能级之下,在通常的情况下,这些表面受主态被电离,即夺取材料电子而成为带负电荷的有效表面受主态,并且假设它们为二维分布,其表面电荷密度为  $n_s$ ,则在晶界两侧的晶粒内表面将形成正的空间电荷层,从而产生晶粒表面的势垒层。在耗尽假设的前提下,由泊松方程推出这个势垒高度为  $\phi_0 = e^2 n_s^2 / 2\epsilon_0 \epsilon_{\text{eff}} n_D$ ,式中  $n_D$  为施主浓度,  $\epsilon_0$  是真空介电系数,  $n_s$  为表面电荷密度。

从上式可以看出,  $\phi_0$  与  $\epsilon_{\text{eff}}$  有关。在居里温度以下,  $\epsilon_{\text{eff}}$  高达 10000 左右,  $\phi_0$  很低;但在居里温度以上时,由于介电系数按居里-外斯定律下降,所以  $\phi_0$  就随之升高。考虑到晶粒表面势垒层对电阻率的影响,材料的平均电阻率大体可用下式表示:  $\rho \approx \rho_0 \exp(\phi_0/kT)$ ,式中  $\rho_0$  是  $\phi_0$  趋近于零时的电阻率。在居里点以上,由于  $\phi_0$  值上升,致使  $\rho$  值增加几个数量级。

其次是自发极化的影响,在居里温度以下,势垒的跌落可以用表面电荷被极化强度的垂直界面的分量所补偿来解释,这种补偿称为铁电补偿。铁电补偿使有效  $n_s$  大幅度下降,使  $\phi_0$  也随之大幅度下降。在居里温度以上,自发极化消失,因此有效  $n_s$  增多,  $\phi_0$  增高,电阻率急剧上升。

综上所述,该模型的关键在于晶界处的受主表面态的存在,但这一模型无法解释 PTC 效应极其敏感于材料的烧结工艺这一事实。

##### (b) Daniels 模型

1976 年, Daniels 等人以  $\text{BaTiO}_3$  缺陷模型为基础,在上述模型的基础上提出了一个新的模型。其最根本的改进是将晶界处的二维表面态扩展到一定空间范围。在高氧分压下,施主掺杂  $\text{BaTiO}_3$  中的施主电子被双电离的钡缺

位所补偿,因此电中性方程可以简化成

$$2[V_{Ba}'] \approx N_D.$$

钡缺位首先在晶粒表面,并且由晶粒表面逐步向晶粒内扩散,形成一扩散层.在扩散层中,施主全部被钡缺位所补偿,而在晶粒内部,是一n型电导层,因而在晶粒边界上会形成一势垒.由于铁电补偿而形成PTC效应,在还原气氛中烧结或淬火得到的n型BaTiO<sub>3</sub>半导体陶瓷不可能形成较好的钡缺位扩散层,也就不可能具有PTC效应.

现在介绍(V<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系PTC效应的机理.(V<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>属三角晶系,在100℃左右,晶格常数发生突变,a轴膨胀,c轴收缩,单胞体积也增大,当其晶格常数大于某一临界值时,材料发生从金属态到绝缘态的突变.其主要原因是,当晶格常数过大时,单位体积内的电子浓度很小,电子与空穴形成束缚态,材料呈绝缘态或半导体态.当材料晶格常数减小时,单位体积内电子浓度增加,电子-电子,电子-空穴间的库仑势的屏蔽效应增加,且屏蔽常数 $q \propto n^{1/6}$ ,n为电子浓度,故当晶格常数小于某一临界值时,会造成库仑势的瓦解,系统中所有电子变成自由态,材料由绝缘相变为金属相.

## (2) PTC热敏电阻器的基本特性参数

### (a) PTC热敏电阻器的阻温特性

PTC热敏电阻器的阻温特性曲线如图1所示.图中T<sub>b</sub>为开关温度,T<sub>m</sub>为温度系数最大时的温度,T<sub>p</sub>为最高电压下测得的阻体温度.

电阻温度系数 $\alpha_T$ 是零功率电阻值的温度系数.温度为T时,电阻温度系数定义为

$$\alpha_T = \frac{1}{R_T} \frac{dR_T}{dT}.$$

### (b) 耐压特性

耐压实质上指的是PTC热敏电阻器所能承受的最高电压V<sub>max</sub>,所谓最高电压是指在25℃的环境温度时,于静止的空气中能连续地加在PTC热敏电阻器上的电压上限.

### (c) 静态伏安特性

所谓静态伏安特性是指在室温下,于静止

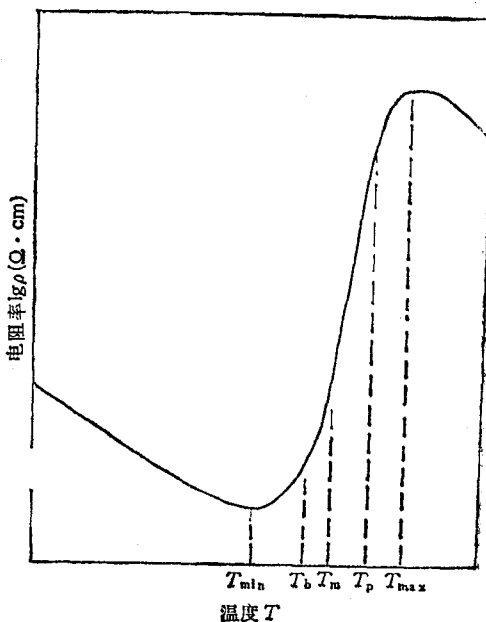


图1 PTC热敏电阻器的电阻率与温度的关系曲线

的空气中,PTC热敏电阻器两端的电压降与阻体稳态电流之间的关系.当所加电压不高时,PTC热敏电阻器的温升不高,流过PTC热敏电阻的稳态电流与所加端电压成正比,服从欧姆定律;随着所加电压的增加,消耗功率增大,电阻体温度上升,当温度升至开关点时,由于电阻值急剧地上升,电流将随电压的上升而下降.

## 2. NTC热敏电阻器的原理

### (1) NTC热敏半导体陶瓷的导电机理

NTC热敏半导体陶瓷大多数是具有尖晶石结构或其它结构的氧化物陶瓷,其中多数含有一种或一种以上的过渡金属氧化物,它们具有p型半导体的特性.但使用简单的能带模型不能解释一些过渡金属氧化物的导电特性,这被称为过渡金属氧化物之谜.为了解开这个谜,莫特(Mott)提出了一种窄带理论,莫特认为碱金属虽然是典型的金属材料,但设想如能把碱金属晶体的原子间隔拉开,则当这一间隔拉宽到使电子不能互相转移时,碱金属晶体也将转变为绝缘体.从能带理论来看,这个过程反映在能带上的变化是,由于原子间距加大,能带相应变窄,符合窄能带理论,即当能带宽度小

于某一临界值时,尽管它是未饱和带,也必然是绝缘体。对于过渡金属晶体,原子间距小,3d带是较宽的未饱和带,因而是导体。而对应的氧化物,由于氧离子的存在,金属离子间距增大,以致3d带相变窄,所以显示出绝缘性。为了进一步解释过渡金属氧化物的导电机理,人们还提出了极化子理论,以及从晶体结构入手的尖晶石型结构的导电机理,在此就不再详述。

### (2) NTC 热敏电阻器的基本特性参数

#### NTC 热敏电阻器的阻温特性

阻温特性是 NTC 热敏电阻器的基本特性之一,可用下式表示:

$$R_T = R_0 \exp(B/T),$$

式中  $R_0$  为温度  $T \rightarrow \infty$  ( $1/T \rightarrow 0$ ) 时热敏电阻的电阻值;  $B$  值称为材料常数,其值决定于材料的热敏性。只要测出热敏电阻在不同温度下的电阻值,  $B$  值就可通过计算或作图求出。

## 三、陶瓷温度传感器的应用

### 1. PTC 热敏电阻器的应用实例

#### (1) 温度监控

利用 PTC 热敏电阻的特性可以对特定的温度进行监控。如马达的过热保护,马达在运行中由于过载往往会造成马达过热,破坏马达绕组的绝缘,缩短马达使用寿命,图 2 示出了 PTC 元件用于马达过热保护的示意图。图 2 中

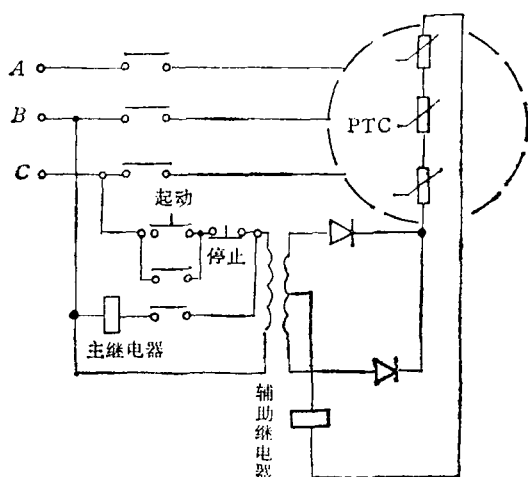


图 2 马达过热保护示意图

的三个 PTC 热敏电阻器串联使用,并与辅助继电器串联。马达正常运行时,PTC 热敏电阻处于低阻状态,控制主继电器使之吸合,一旦马达过热,PTC 热敏电阻突变为高阻状态,辅助继电器切断主继电器回路,从而切断电源,达到保护马达的目的。

#### (2) 过流保护器

利用 PTC 的伏安特性可作非破坏性的“保险丝”,即所谓的“万次保险”。当电路在正常状态下工作时,PTC 热敏电阻处于低阻状态,但当电路出现故障或过载时,工作电流增大,由于焦耳热将使 PTC 热敏电阻处于高阻状态,从而将电流限制在较小的范围内。实际应用情况如图 3 所示,PTC 热敏电阻器串联在电源和负载之间。

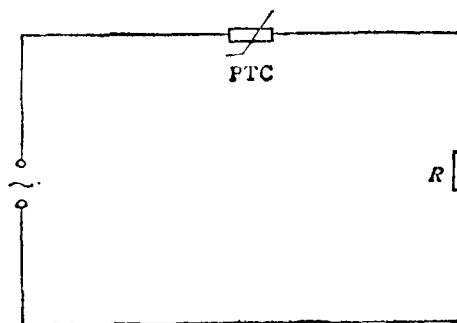


图 3 PTC 热敏电阻作为非破坏性“保险丝”应用示意图

#### (3) 彩色电视机消磁电阻

当彩色电视机显象管受到地磁或其它偶然造成干扰的磁场作用时,阴罩剩余磁场会引起电子束的偏离,从而使色彩发生紊乱,因此必须在显象管工作前去掉这些剩余的干扰磁场。消除干扰磁场的有效方法是将 PTC 热敏电阻器与显象管处的一组线圈串联(如图 4 所示),利用 PTC 热敏电阻的特性,当接通电源后,回路内产生一大的电流,同时产生一强的交变磁场,这一强的交变磁场可在相当短的时间衰减到极弱的程度。这是由于 PTC 热敏电阻的自热效应,回路电流由大变小,磁场由强到弱,从而消除了剩余磁场。

#### (4) 电冰箱启动器

电冰箱的压缩机采用的是单相马达,马达

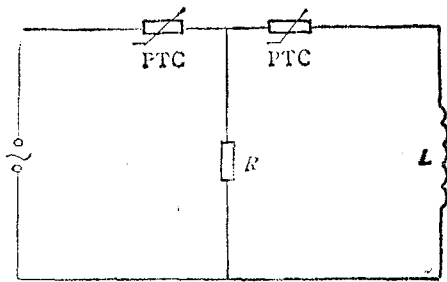


图4 彩色电视机消磁电路

启动时必须在辅助绕组施加一大电流才能使马达旋转,一旦转动即切断辅助绕组回路,马达进入正常运行。利用 PTC 热敏电阻的特性可作成电冰箱启动器,电路如图 5 所示。

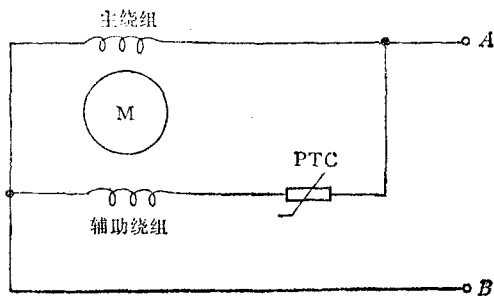


图5 电冰箱启动电路

PTC 热敏电阻器的应用范围非常广泛,这主要是由于它能集发热元件和控温部件于一体,即具有自动恒温的功能,因此 PTC 热敏电阻加热器可作晶体振荡器的恒温器,在家用电器中可用来做电饭锅、电子卷发器、自动恒温烙铁、复印机去潮器等。

(上接第 314 页)

意味着两个腔镜相对运动不超过原子核的线度。

NIST 的工作是制作一个更准确、更稳定的原子频标工作中的一部分。把光频标作为原子钟的基准引起很多人的兴趣,原因之一是可获得更高的分辨率。频率测量的不确定性是由原子的跃迁寿命决定的,因此频率越高,  $Q$  值也越大。目前,最大的挑战是找出一种能很快数出光跃迁周期的办法来做成一个光频时钟。

处于零点能的离子,量子力学的离子阱系统允许人们做一些有趣的研究。例如,用一个

## 2. NTC 热敏电阻器的应用实例

NTC 热敏电阻具有较大的电阻温度系数,利用它来测量温度,可以比一般的温度计具有更高的灵敏度。图 6 是热敏电阻温度计实际应用电路图。它是用微安表测出不平衡电流的方法来直接读出温度,在桥臂上串联一个线性电阻  $R_6$ , 可使刻度均匀,  $R_3 = R_4$  为电桥比例臂,  $R'_1$  和  $R_5$  作调整桥路用。当开关扳到“1”的位置时,调节  $R_5$ , 使表针指示满刻度。  $R_3$  为起点温度阻值,  $R'_1$  为满刻度温度阻值。开关扳到“2”的位置时,接上热敏电阻  $R_1$  进行测量。

NTC 的应用范围也非常广泛,可用作汽车水温测量,液位控制,液体流量测量,电子元件的温度补偿,热延迟等。

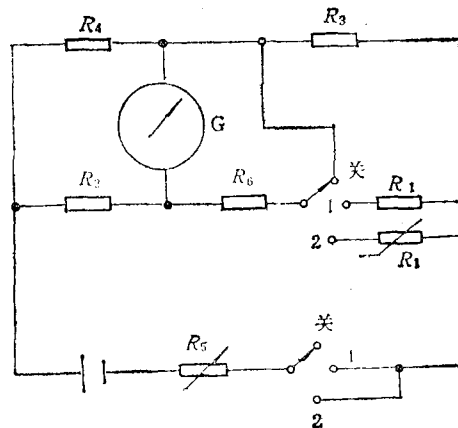


图6 热敏电阻温度计实际电路

- [1] 莫以豪等编著,半导体陶瓷及其敏感元件,上海科技出版社,(1983),1—32.
- [2] R. S. Perkins et al., *IEEE Tran. Comp. Hyb. Man. Tech.*, **Chmt-5-2** (1982), 225—230.

光学腔包围离子,研究单个离子和单个光学模式之间的相互作用。又例如可产生原子的压缩态,在这样的态中,动量或位置的不确定度大大减小,而对应的共轭量则大到不违反测不准原理。具体做法是:由深势阱迅速变为宽而浅的势阱。一个离子从位置确定的深势阱变到处于一个浅势阱中,位置的不确定度增大。当离子在宽势阱中振荡时,位置的不确定度由窄变宽而动量的不确定度则由宽变窄。

(张革根据 *Physics Today* 1989 年第 9 期第 17—18 页编译)