

泡沫碳化硅陶瓷的导电性能

曹小明 田冲 张劲松 刘强

(中国科学院金属研究所 沈阳 110016)

摘要 采用高分子热解和反应烧结方法制备出泡沫碳化硅陶瓷,研究了泡沫碳化硅陶瓷的体积分数变化和钛的掺杂对泡沫碳化硅陶瓷骨架导电性能的影响。结果表明:随着泡沫碳化硅陶瓷的体积分数提高,泡沫碳化硅陶瓷的电阻率降低,这是泡沫碳化硅陶瓷筋中部碳化硅的面积增加所引起的;掺杂的钛转变成 TiSi_2 导电相改善了泡沫碳化硅陶瓷的导电性能。 TiSi_2 呈现离散和团聚两种形态分布,以不规则的形状位于碳化硅晶界之间,在碳化硅中作为施主杂质。泡沫碳化硅陶瓷表现出的正或负温度系数取决于掺杂的钛量的多少。

关键词 无机非金属材料, 泡沫碳化硅陶瓷, Ti 掺杂, 导电性能

分类号 TB321

文章编号 1005-3093(2006)02-0217-04

Electrical properties of SiC foam ceramics

CAO Xiaoming TIAN Chong ZHANG Jinsong* LIU Qiang

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

Manuscript received April 4, 2005; in revised form August 11, 2005.

* To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)23971925, E-mail: jshzhang@imr.ac.cn

ABSTRACT The SiC foam ceramics was prepared by macromolecule pyrogenation combined with reaction sintering methods. The effects of Ti doping and volume fraction of SiC foam ceramics on the electric characteristics of SiC foam ceramics were investigated. The results showed that the resistivity of SiC foam ceramics decreased with the increasing of volume fraction of SiC foam ceramics. It was due to the increase of SiC areas in the struts of SiC foam ceramic. The changing of doped Ti to TiSi_2 improved the electric conductivity of SiC foam ceramics. TiSi_2 distributed in the grain boundary of SiC in form of reunite or scatter. The electric property (NTC or PNC effect) of the SiC foam ceramics depended on the amount of Ti doping.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, SiC foam ceramics, Ti doping, electric property

目前常用的催化剂载体主要是氧化铝、氧化硅和堇青石等^[1]。由于这些氧化物陶瓷是绝缘体,难以直接通电实现主动加热,只能在被动加热中达到催化剂的反应温度后实现催化作用。因而,它们在需要快速达到最佳反应温度的领域应用受到了限制。

碳化硅陶瓷具有优异的高温力学性能、化学稳定性、半导体特性、极强的抗氧化、冲刷、耐酸碱腐蚀和电性能可调等特性^[2~6],是一种获得广泛研究和应用的陶瓷材料。在多孔陶瓷中泡沫碳化硅陶瓷的开口气孔率最高^[7~9]、由多边形封闭环连接而成、具有明显的三维连通网络,有较高的抗热震性能^[10]。因此,泡沫碳化硅陶瓷具有高比表面积、与气体良好的交换效率特点,可以作为催化剂载体应用到气体催化

净化领域^[11]。

碳化硅具有半导体特性,电阻率很大,通过掺杂可以使其电阻率下降到 $10^{-1}\text{m}\Omega$ 。 $\alpha\text{-SiC}$ 和 $\beta\text{-SiC}$ 的优值分别是 Si 的 694.4 和 1137.8 倍,可以承受更高的功率。与硅相比,具宽带隙的碳化硅有击穿场强度高、热导率高的特性^[12]。本文制备出泡沫碳化硅陶瓷,研究泡沫碳化硅陶瓷的体积分数变化和钛的掺杂对泡沫碳化硅陶瓷导电性能的影响。

1 实验方法

采用高分子热解结合反应烧结法制备泡沫碳化硅陶瓷。高分子热解是在碳管炉内进行,热解温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$,升温速度是: $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,保护气氛是氩气。反应烧结是在真空感应炉内进行,反应烧结温度为 $1600\sim 1800\text{ }^\circ\text{C}$,升温速度为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,全程真空。反应生成的 $\beta\text{-SiC}$ 分布在原基体中的 $\alpha\text{-SiC}$ 晶界之间,

与 α -SiC 结合, 使泡沫碳化硅陶瓷骨架筋致密化. 泡沫碳化硅陶瓷的孔径变化范围为 0.5~5 mm, 体积分数变化范围为 5%~70%, 材料的比抗压强度大于 500 MPa·cm³/g, 耐氧化温度超过 1200 °C. 选用平均孔径为 2 mm, 体积分数为 10%~30% 的泡沫碳化硅陶瓷作为测试样品, 尺寸为 120 mm×22 mm×13 mm. 掺杂钛粉的粒度为 5 μ m.

用毫欧表测量泡沫碳化硅陶瓷的电阻率: 将试样放入管式炉内加热, 采用温控仪控制其升温速度为 2 °C/min, 每个测试点保温时间为 20 min. 采用扩散焊在试样上焊接金属电极, 以减少接触电阻的影响. 测试过程中在管式炉内通氩气以避免电极氧化. 用 SEM(S-360) 电镜观察试样的断口表面形貌; 用 X 射线衍射仪分析样品的成份.

2 结果与讨论

2.1 泡沫碳化硅陶瓷体积分数对导电性能的影响

用高分子热解和反应烧结方法制备出泡沫碳化硅陶瓷的宏观形貌如图 1 所示. 泡沫碳化硅陶瓷材料除了具有碳化硅陶瓷所具有的特点外, 还具有泡沫材料的特点. 在泡沫碳化硅陶瓷的反应烧结过程中, 钛与碳化硅发生反应生成新物相 TiSi₂(图 2). 导电相 TiSi₂ 的存在降低了材料的电阻率, 改善了碳化硅的导电性能. 掺杂钛的泡沫碳化硅陶瓷也表现出负温度系数特征. 由图 2 还可以看出: 随着钛掺杂量的增加, TiSi₂ 的衍射峰增高, 说明新物相 TiSi₂ 的含量增加.

图 3 为体积分数分别是 10%、20% 和 30% 的泡沫碳化硅陶瓷电阻率随温度变化曲线. 在室温时, 10% 和 30% 的泡沫碳化硅陶瓷电阻率分别为: 0.227 Ω ·cm 和 0.083 Ω ·cm. 当温度达到 800 °C 时, 与体积分数 10% 相比, 30% 的泡沫碳化硅陶瓷电阻率降低了 68.3%. 并且泡沫碳化硅陶瓷电阻率随温度升高呈现下降趋势, 具有负温度系数特性.

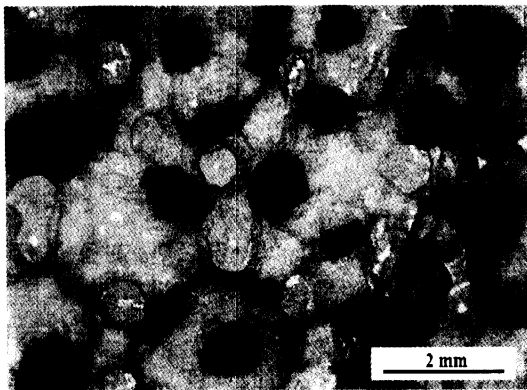


图 1 泡沫碳化硅陶瓷骨架的宏观形貌
Fig.1 Morphology of SiC foam ceramics struts

由图 4 可以看出: TiSi₂ 导电相分布在骨架筋中部碳化硅层中, 并逐渐向骨架内部的硅芯扩散, 呈现离散和团聚两种形态分布, 以不规则的形状位于碳化硅晶界之间. 随着钛含量的增加, 产生的 TiSi₂ 更趋于以团聚形态存在, 这样的分布导致 TiSi₂ 晶界面积减少, 有利于电子越过晶界势垒参与导电. TiSi₂ 在碳化硅中是施主杂质, 施主杂质的浓度越高, 提供载流子的数量越多, 使泡沫碳化硅陶瓷电阻率下降的幅度越大.

泡沫碳化硅陶瓷骨架筋由筋硅芯、筋中部碳化硅和筋外表面残余硅三部分组成. 因此, 通过骨架筋的电流 I_0 也由 I_{SiH} 、 I_{SiC} 和 I_{SiO} 三部分组成, 即 $I_0 = I_{SiH} + I_{SiC} + I_{SiO}$, 其中 I_{SiH} 为通过筋硅芯电流; I_{SiC} 为通过筋中部碳化硅的电流; I_{SiO} 为通过筋外表面残

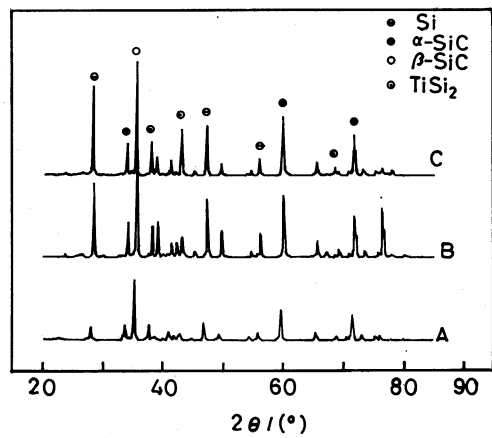


图 2 不同钛含量的泡沫碳化硅陶瓷骨架的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns for Ti-doped SiC foam ceramics with different Ti content (mass fraction) (a) 8.3%, (b) 16.6%, (c) 25%

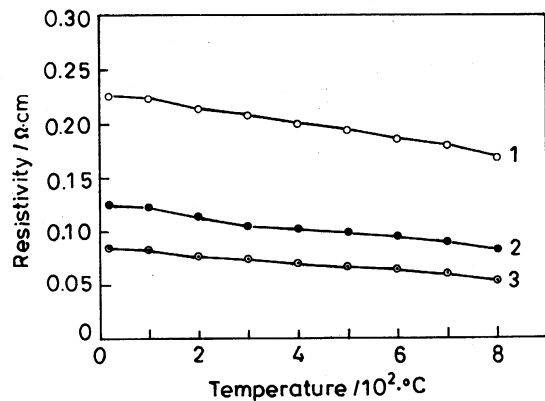


图 3 碳化硅体积分数不同的泡沫碳化硅陶瓷电阻率与温度的关系
Fig.3 Temperature dependence of resistivity of SiC foam ceramics with different volume fraction of SiC (1) 10%, (2) 20%, (3) 30%

余硅的电流. 碳化硅的体积分数增加 3 倍相当于筋断面半径增加了 1.73 倍, 而本文制备泡沫碳化硅陶瓷的方法决定了硅芯的尺寸保持不变. 因此, 增加面积的是筋中部碳化硅和筋外表面残余硅, 其中筋中部碳化硅的面积增加占主要部分. 体积分数增加导致电阻率降低的主要原因是筋中部碳化硅的贡献. 泡沫碳化硅陶瓷自身结构特性是: 多边型封闭环连接和明显的三维连通网络. 这种独特的结构特征, 使泡沫碳化硅陶瓷在导电性能上表现为并联性. 泡沫碳化硅陶瓷单根筋横截面积的增加, 是电阻率下降的直接原因, 泡沫碳化硅陶瓷骨架的并联性, 导致泡沫碳化硅陶瓷的整体电阻率下降. 通过控制泡沫碳化硅陶瓷的体积分数可以实现对电阻率的调节.

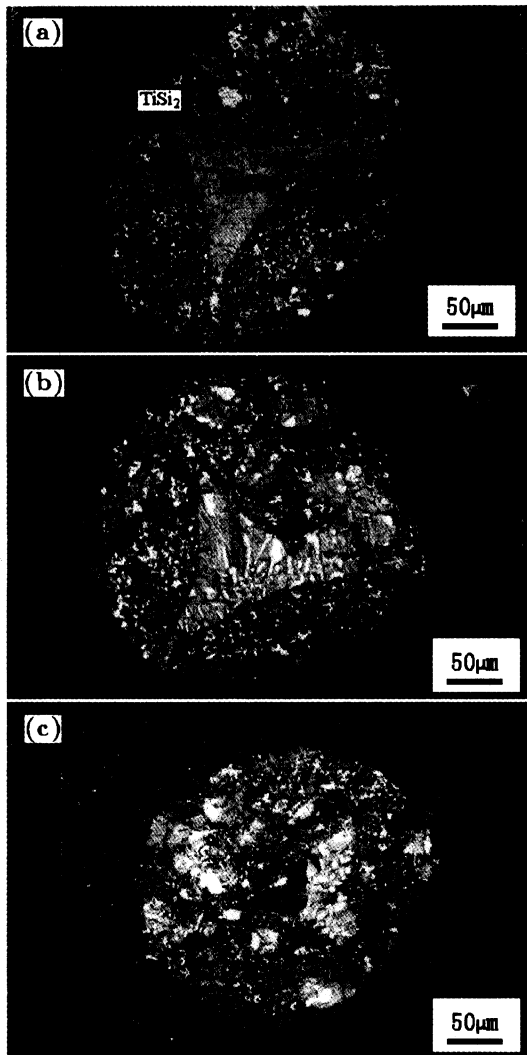


图 4 不同钛含量的泡沫碳化硅陶瓷筋断面形貌

Fig.4 Morphology of Ti-doped SiC foam ceramics with different Ti content (mass fraction) (a) 8.3%, (b) 16.6%, (c) 25%

在温度升高到 800 °C 的过程中, 三种体积分数的泡沫碳化硅陶瓷均呈现出明显的负温度系数特征. 温度的升高引起单根筋中的载流子由价带跃迁到导带的数量增多, 导致电阻率的降低, 从而使泡沫碳化硅陶瓷的电阻率的降低, 呈现出较明显的负温度系数特征.

2.2 钛掺杂对泡沫碳化硅陶瓷导电性能的影响

图 5 表明, 碳化硅体积分数均为 10% 的泡沫碳化硅陶瓷的室温电阻率随着含钛量含量 (质量分数) 的增加而降低, 由不含钛的 $2.27 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 降低到钛含量为 25% 的 $4.88 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. 在升温过程中, 含钛量为 8.3% 的泡沫碳化硅陶瓷电阻率呈现下降趋势; 含钛量分别为 16.6% 和 25% 的泡沫碳化硅陶瓷的电阻率表现出三段特性: 上升趋势、平稳趋势和下降趋势.

由图 2 可见, TiSi_2 导电相分布在骨架筋中部碳化硅层中, 并逐渐向骨架内部的硅芯扩散, 呈现离散和团聚两种形态分布, 以不规则的形状位于碳化硅晶界之间. 随着钛含量的增加, 产生的 TiSi_2 更趋于以团聚形态存在, 这样的分布导致 TiSi_2 晶界面积减少, 有利于电子越过晶界势垒参与导电. TiSi_2 在碳化硅中是施主杂质, 施主杂质的浓度越高, 提供载流子的数量越多, 使泡沫碳化硅陶瓷电阻率下降的幅度越大.

在升温过程中, TiSi_2 在泡沫碳化硅陶瓷中既起到施主杂质的作用又表现出金属的正温度系数特征. 当泡沫陶瓷中钛含量超过 16.6% 时, 在低温阶段, TiSi_2 的金属特性的影响大于作为施主杂质的作用使泡沫碳化硅陶瓷表现出正温度系数; 在高温阶段, TiSi_2 作为施主杂质的作用是主导因素使泡沫碳化硅

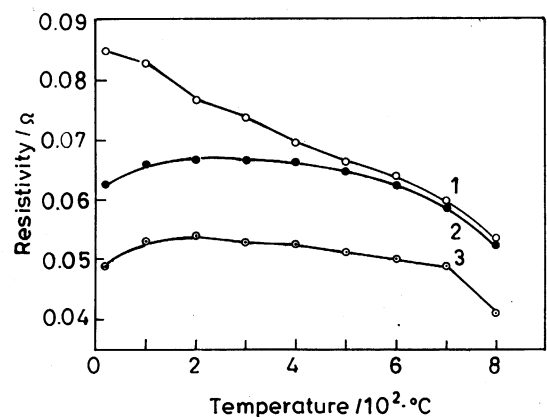


图 5 不同钛含量的泡沫碳化硅陶瓷的电阻率与温度的关系

Fig.5 Relationship between resistivity of SiC foam ceramics with different Ti content (mass fraction) (1) 8.3%, (2) 16.6%, (3) 25%

陶瓷表现出负温度系数,因此, TiSi_2 特性决定了泡沫碳化硅陶瓷电阻率的三个阶段.当泡沫碳化硅陶瓷中钛含量低于 8.3% 时,泡沫碳化硅陶瓷呈现负温度系数特征.

3 结 论

泡沫碳化硅陶瓷的电阻率随着碳化硅体积分数的增加呈现下降趋势,其主要贡献来自骨架筋中部的碳化硅.掺杂的钛在反应烧结泡沫碳化硅陶瓷的过程中转变成 TiSi_2 导电相,作为施主杂质,可以明显降低泡沫碳化硅陶瓷的电阻率.掺杂钛的泡沫碳化硅陶瓷呈现出的负温度系数特征,钛的过量掺杂将会使泡沫碳化硅陶瓷表现出正温度系数特征.

参 考 文 献

- 1 Nerreship I., Key Engineering Materials, **122~124**, 305(1996)
- 2 Robert M.Orenstein and David J. Green, J. Am. Ceram. Soc., **75**(7), 1899(1992)
- 3 WEI Mingkun, ZHANG Guangjun, ZHANG Lipeng, WU Qide, Journal of The Chinese Ceramic Society, **2**, 254(2002)
(魏明坤, 张广军, 张丽鹏, 武七德, 硅酸盐学报, **2**, 254(2002))
- 4 Zhou H., R.N.Singh, J.Am.Ceram.Soc., **78**(9), 2456(1995)
- 5 Yukio Takeda, Kousuke Nakamura, Kunihiro Maeda, and Yasuo Matsushita, J.Am.Ceram.Soc., **70**(10), c266(1987)
- 6 Julie Runyan, Rosario A. Gerhardt and Robert Ruh., J.Am.Ceram.Soc., **84**(7), 1490(2001)
- 7 Jeannine Saggio-Woyansky and Curtis E.Scott W.P.Minnear American Ceramic Society Bulletin, **71**(11), 1674(1992)
- 8 O.Prakash, H.Sang, J.D.Embury, Materials Science and Engineering, **A199**, 195(1995)
- 9 A.P.Roberts, M.A.Knackstedt, J.Mater.Sci.Lett., **14**, 1357(1995)
- 10 Vnkata R. Vedula, David J Green, and John R.Hellman, J.Am.Ceram.Soc., **82**(3), 649(1999)
- 11 Yang Zhenming, Zhang Jinsong, Cao Xiaoming, Liu Qiang, Xu Zhijun, Zou Zhimin, Applied Catalysis B: Environmental, **34**, 129(2001)
- 12 DENG Zhijie, ZHENG Ansheng, *Semiconductor Materials*, (Beijing, Chemical Industry Publishing Company, 2004) p.181
(邓志杰, 郑安生, 半导体材料 (北京, 化学工业出版社, 2004) p.181))