

化学均匀性对 PTCR 陶瓷材料 阻温系数 α 的影响 *

薛军民 赵梅榆 李承恩 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要 本文研究了两种不同化学组成均匀性的 PTCR 陶瓷材料晶相转变特性和电容-温度关系, 初步探究了化学组成均匀性对于 PTCR 陶瓷材料阻温系数 α 的影响关系, 结果表明: 提高 PTCR 陶瓷材料的化学组成均匀性, 可以使其晶相转变温区变窄以及电容随温度变化陡度增大, 从而导致了 PTCR 陶瓷材料阻温系数的增大。

关键词 PTCR 陶瓷材料 化学组成均匀性 阻温系数

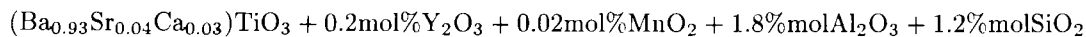
1 引言

PTCR 陶瓷材料是近年来发展很快的一种功能陶瓷, 利用它的 PTCR 效应^[1], 可以开发许多应用, 在 PTCR 元件的实际应用中, 要求材料有适当的室温电阻率, 高的耐压强度和大的温度系数, 其中阻温系数 α 更是影响材料应用的一个重要性能参数^[2]。通过多年的实践, 人们开始认识到, 改善 PTCR 陶瓷材料的化学均匀性, 能大幅度提高阻温系数值, 这种想法已被多种化学法^[3]制备 PTCR 陶瓷材料的实验结果所证实, 曾有人^[4]在讨论晶相转变的弥散度与 α 的关系时, 认为晶相转变弥散度与材料的化学均匀性有关。

湿化学二步法^[5]是一种新的化学制备 PTCR 微粉的方法, 它具有化学组成均匀性好和晶界组成易控制等特点, 由这种粉体烧结所得的 PTCR 陶瓷材料, 具有较大的阻温系数 α 。本工作将湿化学二步法制得的 PTCR 陶瓷材料作为研究对象, 并和由传统固相法制得的样品作比较, 来研究化学组成均匀性对阻温系数的影响关系。

2 实验过程

本工作选择 PTCR 陶瓷材料的化学组成为:



*1995年9月25日收到 1995年11月10日收到修改稿

湿化学二步法制备 PTCR 粉体的主要工艺步骤如下：先以柠檬酸盐喷雾热分解法制备掺杂 BaTiO₃ 粉体；然后再用液相包裹法添加 MnO₂、Al₂O₃ 和 SiO₂。将湿化学二步法和传统固相法制得的两种粉体分别加入 8wt% 的粘结剂，在 1000psi 的压力下压制直径为 17mm、厚度为 3mm 的素坯，素坯经烧结后，得到直径为 13.6mm，厚度为 2.5mm 的样品，将两中样品分别表为 PTCR(L) 和 PTCR(S)。

用 ICP 等离子光谱技术分析两种粉体的微区各组份原子比^[6]；用 RAX-10 型 X 射线衍射仪在材料的相变区 (80°C-110°C) 对两种样品进行分析，测试条件为：CuK α , 40kv, 160mA, 2 θ =45°-47°；用 4192Impedence Analyzer 和 7071Computing Voltmeter 测量两样品的晶界电容；按 IEC 标量方法，用 st 7061 Systems 和 7071Computing Voltmeter 测定两种样品的阻温特性，并计算温度系数 α 。

3 实验结果和讨论

表 1 为湿化学法和传统固相法制得的两种粉体在不同称量条件下的组份原子比，对两种粉体分别称取 0.001g, 0.002g, 0.004g, 0.006g 和 0.01g，利用 ICP 等离子光谱技术测定上述各称量物的各组份原子比，一般来说，称量越多，其组份比越能代表原始配比，反过来说，能代表粉体原始配比的称量越小，说明此粉的均匀性越好。

表 1 不同称量条件下两粉体的组份原子比

Table 1 Component atomic ratio of two powders at different weight

称重 (g)		0.001	0.002	0.004	0.006	0.01
原子比						
Ba:Ti	PTCR(L)	0.929	0.930	0.930	0.930	0.930
	PTCR(S)	0.918	0.926	0.934	0.931	0.930
Sr:Ti	PTCR(L)	0.038	0.041	0.040	0.040	0.040
	PTCR(S)	0.030	0.036	0.042	0.044	0.040
Ca:Ti	PTCR(L)	0.029	0.028	0.030	0.030	0.030
	PTCR(S)	0.024	0.026	0.036	0.031	0.030
Y:Ti	PTCR(L)	0.0039	0.0042	0.0040	0.0040	0.0040
	PTCR(S)	0.0032	0.0036	0.0044	0.0040	0.0040
Mn:Ti	PTCR(L)	2.1×10^{-4}	2.2×10^{-4}	1.9×10^{-4}	2.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}
	PTCR(S)	1.6×10^{-4}	2.5×10^{-4}	3.0×10^{-4}	2.9×10^{-4}	3.0×10^{-4}
Al:Ti	PTCR(L)	0.034	0.040	0.036	0.036	0.036
	PTCR(S)	0.060	0.054	0.041	0.040	0.038
Sr:Ti	PTCR(L)	0.014	0.010	0.012	0.012	0.012
	PTCR(S)	0.020	0.008	0.016	0.010	0.010

从表 1 可以看出，由湿化学二步法制得的 PTCR(L) 粉体在不同称重条件下，其偏离目的组份的程度均小于同等称重条件下传统固相法制得的 PTCR(S) 粉体，由此可见 PTCR(L) 粉体的化学均匀性优于 PTCR(S) 粉体，并可推断 PTCR(L) 陶瓷材

料的化学组成均匀性也应优于 PTCR(S) 材料。

对于掺 Sr 的 BaTiO₃ 陶瓷来说，在 80⁰C-110⁰C 温度区间内，有一四方相向立方相转变的过程，也即铁电相向顺电相转变的过程，BaTiO₃ 铁电相在 (002) 晶面和 (200) 晶面有明显的衍射峰，而 BaTiO₃ 顺电立方相则仅在 (002) 晶面有明显衍射峰，因此，(200) 衍射峰在相变温区 (80⁰C-110⁰C) 的变化过程反映了 BaTiO₃ 陶瓷铁电相向顺电相转变的过程。

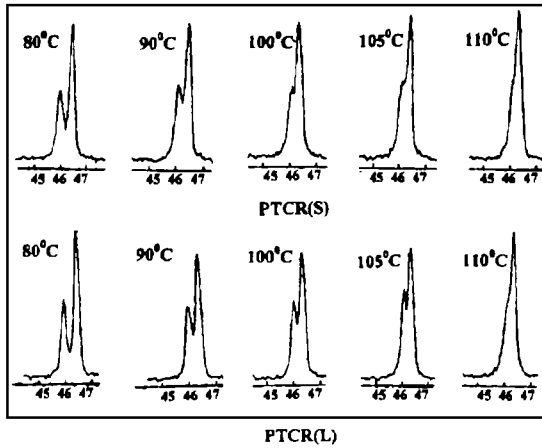


Fig.1 X-ray diffraction pattern of two samples from 80⁰C to 110⁰C. 图 1 两种样品在 80⁰C-110⁰C 温区的 X 射线衍射图谱.

图 1 即为两种样品的 (002) 和 (200) 晶面衍射峰在 80⁰C-110⁰C 温区的 X 射线衍射图谱，从图 1 可以看出，两种样品的 (200) 晶面衍射峰随温度上升而变化的情况是有所不同的：在 80⁰C 以后，每上升 10⁰C, PTCR(S) 样品的 (200) 晶面衍射峰总有一次明显的减弱，但是直到 105⁰C 时 (200) 晶面衍射峰仍未消失，到 110⁰C 时才完全消失，这说明 PTCR(S) 样品的相变从 80⁰C 就已经开始，但直到 110⁰C 才完全结束；而 PTCR(L) 样品的 (200) 晶面衍射峰在 80⁰C 以后，随温度的上升并无明显的减弱，直至 105⁰C 时，(200) 晶面衍射峰和 80⁰C 时相差不大，但一到 110⁰C 时，(200) 晶面衍射峰突然消失，这说明 PTCR(L) 样品的相变温区主要集中在此 105⁰C-110⁰C 之间，相变温区较 PTCR(S) 来说要窄得多。

众所周知，陶瓷是由许多晶粒所组成的多晶体，陶瓷的相变实际上是众多晶粒相变的一个综合反映，造成陶瓷多晶体相变温区展宽的原因有以下几个：各晶粒的组成有起伏；晶粒大小差异；烧结冷却过程中的内应力。晶粒的组成起伏以及晶粒的大小主要是由陶瓷材料的化学组成不均匀引起的，因此，在其他条件不变的情况下，提高材料化学组成均匀性能有效地使陶瓷多晶体的相变区变窄。由此可见，上述 PTCR(L) 样品的相变温区比 PTCR(S) 样品窄主要是由于 PTCR(L) 样品的化学组成均匀性比 PTCR(S) 样品好的缘故。

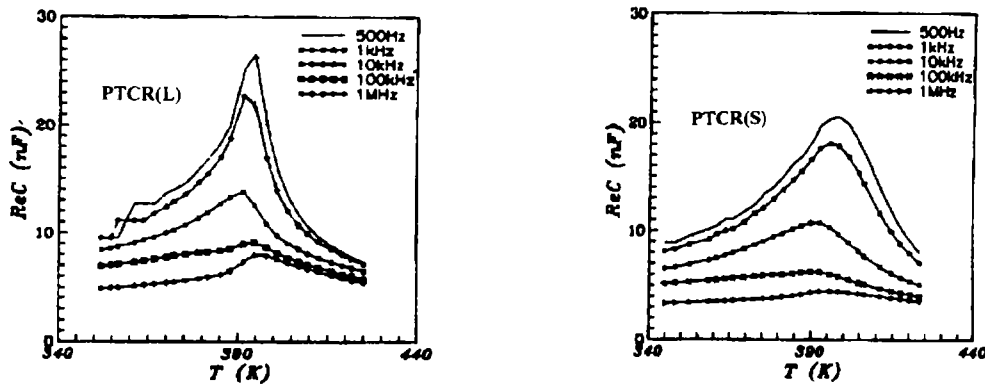


Fig.2 Temperature dependence of C of two samples.

图 2 两种样品的 C-T 关系曲线.

图 2 为两种 PTCR 样品的晶界电容随温度的变化情况。由图中可以看出，两种材料的 C-T 曲线的陡度是不同的，一般以 $0.7C_{max}$ 所对应的温度区间宽度 (ΔT) 来表示 C-T 曲线的变化陡度， ΔT 值愈小，则表示 C-T 曲线的变化陡度大。当测试频率为 1KHz 时，两种材料的 ΔT 分别为： $T_{PTCR(L)}=16^{\circ}C$ ， $\Delta T_{PTCR(S)}=24^{\circ}C$ ，由于 PTCR 陶瓷材料结构相变的弥散程度对 C-T 曲线的变化陡度有一定的影响，在其它条件不变的情况下，结构相变温区越窄，则 C-T 曲线变化陡度越大，C-T 曲线的测试结果和上述相变温区的实验结果是一致的。

表 2 所列的是两种陶瓷材料的居里温度和根据 R-T 曲线计算所得的 α_{30} 值， α_{30} 的计算式如下：

$$\alpha_{30} = \ln(R_{T_c+30}/R_{T_c})/30$$

表 2 两种样品的开关温度和阻温系数

Table 2 Switch temperature and resistance-temperature coefficient

Samples	Switch temperature	$\alpha_{30}(1/^{\circ}C)$
PTCR(L)	102	27.9
PTCR(S)	100	25.2

由表 2 可以看到，相变温区窄，C-T 曲线变化陡度大的 PTCR(L) 样品的阻温系数 α 的值明显大于 PTCR(S) 的值。根据 Haywang 模型和 Jander 修正模型^[7]，可解释 C-T 曲线的变化陡度与材料的 α 值之间的关系。PTCR 材料在高于居里温度时，自发极化消失，电阻率受势垒高度的控制，其势垒高度 ϕ_0 可以用下式表示：

$$\phi_0 = eNs^2/8\epsilon_0\epsilon'N_d \quad (1)$$

$$\rho_L = \rho_0 \exp(e\phi_0/kT) \quad (2)$$

上式中：e: 电子电荷 Ns: 表面态密度
 ϵ' : BaTiO₃ 材料的晶界区的介电常数
 Nd: 载流子浓度 k: 波兹曼常数

由 (1) 和 (2) 可以推测: 在高于居里温度 T_c 时, 由于 ε' 的降低而导致 ϕ_o 升高, 并使 ρ_L 增大, 可以设想像若温度高于 T_c 时 PTCR 陶瓷的电容 C (即晶界电容) 随温度升高而剧烈下降, 则在此温度区间, 陶瓷的 ϕ_o 也急剧上升, 并导致 ϕ_L 的急剧上升, α 值也较大。这也就是 PTCR(L) 的 C-T 曲线变化较 PTCR(S) 陡造成 PTCR(L) 材料 α 值明显大于 PTCR(S) 的一个重要因素。

综上所述, 我们可以看出, 由于采用了合理的制粉工艺, 改善了材料的化学均匀性, 导致了材料结构相变温度范围变窄以及 C-T 曲线变化更陡, 从而提高了材料的 PTCR 的效应。

4 结语

通过改善粉体的制备工艺, 提高其化学组成均匀性, 可得到 α 值大的 PTCR 材料; 用湿化学二步法工艺制备的 PTCR 陶瓷, 因其均匀的化学组成, 其相变温区变窄, 导致了 C-T 曲线变化陡度大, α 值上升; 同时通过研究分析表明, C-T 曲线的变化陡度是决定 PTCR 材料 α 值的一个重要因素。

参考文献

- 1 H. Heywang, *Solid-State Electron.*, **3(1)** (1961) 51.
- 2 H.M. Allak, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **20** (1987) 1645.
- 3 V. Ravi, *J. Amer. Cera. Soc.*, **75(1)** (1992) 203.
- 4 Zhao Meiyu et al., *First Asian Meeting on Ferroelectrics* (1995).
- 5 薛军民等, “湿化学二步法制备 PTCR 封体的研究”, 待发表.
- 6 陈其兰等, *无机材料学报*, **9(2)** (1994) 253.
- 7 龚树萍等, “PTC 材料及其应用”, 华中理工大学出版社.

INFLUENCE OF CHEMICAL HOMOGENEITY ON RESISTANCE TEMPERATURE COEFFICIENT OF PTCR MATERIALS

XUE Junming, ZHAO Meiyu, LI Chengen, YIN Zhiwen
(*Shanghai Institute of Ceramics, Shanghai 200050*)

ABSTRACT

Two kinds of PTCR materials with different chemical homogeneity prepared respectively by the liquid and solid phase processes were investigated in this paper. The results pointed out that PTCR(L) material showed sharper ferroelectric-paraelectric transition and higher resistance - temperature coefficient than that of PTCR(S) materials. The relationship between chemical homogeneity and resistance temperature coefficient was presented and discussed in detail. As the result, we come to conclusion that chemical homogeneity of PTCR materials played an important role on the temperature coefficient.

KEY WORDS PTCR material, chemical homogeneity, resistance-temperature coefficient