

文章编号:1671-6833(2003)01-0079-03

两种晶型的TiO<sub>2</sub> 粉体对PTCR 温度系数的影响

卢红霞<sup>1</sup>, 许红亮<sup>1</sup>, 杨德林<sup>2</sup>, 王海龙<sup>1</sup>, 张 锐<sup>1</sup>, 胡 行<sup>2</sup>

(1. 郑州大学材料工程学院, 河南 郑州 450002; 2. 郑州大学物理工程学院, 河南 郑州 450052)

**摘 要:** BaTiO<sub>3</sub> 系 PTCR 元件是近年来发展迅速的一种电子器件, 高质量的 PTCR 原料粉体在一定程度上决定了器件的性能. 研究并分析了金红石、锐钛矿两种晶型结构的特性差异, 同时讨论了 BaTiO<sub>3</sub> 基介电材料相变扩张与其相应 PTCR 材料温度系数  $\alpha_T$  间的关系. 通过对比得出两种晶型的 TiO<sub>2</sub> 粉体对 Ba-TiO<sub>3</sub> 系 PTCR 温度系数的影响, 并指出在 900~1100 °C 对 TiO<sub>2</sub> 粉体进行高温处理完成锐钛矿向金红石的晶型转变后, 有利于获得高温温度系数的 PTCR 样品.

**关键词:** TiO<sub>2</sub> 粉体; PTCR 材料; 温度系数; 晶型结构  
**中图分类号:** TM 283 **文献标识码:** A

0 引言

BaTiO<sub>3</sub> 系 PTCR 作为一种半导体功能陶瓷, 是商业化非常迅速的新型电子材料之一, 它独特的电阻-温度特性已广泛应用于电子通讯、家用电器以及汽车工业等各个领域<sup>[1]</sup>. 温度系数  $\alpha_T$  是 PTCR 材料的一个重要性能指标, 如将 PTCR 用作流过过热保护时, 要求其动作时间短; 用作冰箱启动器时, 要求其恢复特性好, 这些性能都取决于材料的温度系数. BaTiO<sub>3</sub> 铁电瓷为多晶结构, 晶粒的形状、大小及结构都会引起居里温区的扩张, 从而引起 PTCR 材料温度系数的降低. TiO<sub>2</sub> 是形成 Ba-TiO<sub>3</sub> 的主要原料, 对烧成机制中的固相反应起着主导作用, 因此研究 TiO<sub>2</sub> 的粒形、粒貌及晶型对材料的温度系数的影响对提高 PTCR 元件的性能是非常重要的<sup>[2,3]</sup>.

1 样品的制备及实验结果

实验中采用纯度为 99% 的钛白粉作为原料, 平均粒径 0.5~1  $\mu\text{m}$ , 且为锐钛矿结构. 将原料在 900~1100 °C 进行高温处理后, 经扫描电镜和 X 衍射分析, 为平均粒径为 1  $\mu\text{m}$  左右的金红石结构. 将两种 TiO<sub>2</sub> 原料与同种 BaCO<sub>3</sub> 粉体进行反应制备 PTCR 样品, 微量添加 0.1%~0.30% mol 的 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、0.03%~0.20% mol Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 1.0%~3.0%mol SiO<sub>2</sub> 等, 采用传统的电子陶瓷工艺, 经过

球磨混料、预烧、成型和烧成等工序, 烧结温度控制在 1300~1350 °C, 最后制得  $\Phi 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  的 PTCR 样品, 居里温度点为 120 °C 左右. 为方便讨论, 记由锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 粉料制备的 PTCR 为 1<sup>#</sup> 样品, 由金红石制备的为 2<sup>#</sup>.  
利用华中科技大学研制的电阻-温度特性测试系统测试由两种 TiO<sub>2</sub> 原料制得的 PTCR 样品的电阻-温度特性, 结果如图 1 所示. 从测试的结果来看, 两样品的室温电阻率相近, 但由后一种粉料制得的 PTCR 的温度系数  $\alpha_T$  有明显提高. 两样品的主要性能指标见表 1.

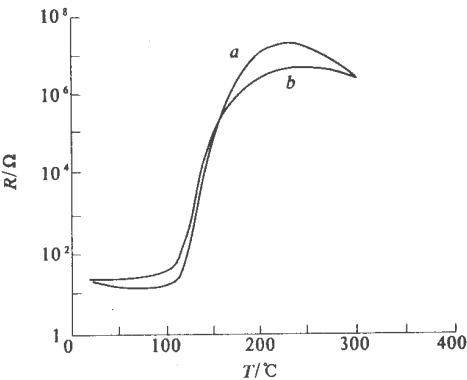


图 1 不同晶型 TiO<sub>2</sub> 粉体制备的 PTCR 材料的电阻-温度特性  
Fig.1 The  $R$ - $T$  curves of PTCR materials made from different TiO<sub>2</sub> powder

表 1 不同晶型TiO<sub>2</sub>粉体制备的PTCR 样品的主要性能

Tab.1 The capability of PTCR made from different TiO<sub>2</sub>

样品	室温电阻 $R_{20}/(^{\circ}\text{C}^{-1}\cdot\Omega)$	居里温度 $T_b/^{\circ}\text{C}$	温度系数 $\alpha_r/(\%\cdot^{\circ}\text{C}^{-1})$	升阻比 $\beta$
1 <sup>#</sup>	25	116	19.	5.04
2 <sup>#</sup>	20	118	24.5	5.67

2 分析讨论

众所周知,TiO<sub>2</sub>有三种同素异型体,它们在自然界中分别以三种矿物形式(板钛矿、锐钛矿和金红石)存在,目前制备PTCR 材料中的TiO<sub>2</sub>原料多是锐钛矿结构,少数是金红石,两种TiO<sub>2</sub>晶型的主要性能如表 2 所示.

表 2 金红石和锐钛矿的主要性能

特 性	金红石	锐钛矿
晶 系	正方晶系	正方晶系
晶 型	针状、柱状	双锥形
密度/( $\text{mg cm}^{-3}$ )	4.25	3.87
莫氏硬度	6	5~6
介电系数	⊥光轴 89 //光轴 173	31
晶格常数	$a=4.593$ $c=2.959$	$a=3.785$ $b=4.514$

由表中可知,金红石的介电系数较高、比重较大,锐钛矿于 915℃左右可转变为金红石,金红石与锐钛矿的结构差异较大,前者为共两条棱的氧八面体结构且存在Ti-O-O-Ti 离子链(见图 2),Ti<sup>4+</sup>位移与O<sup>2-</sup>位移极化相互耦合,加强了局部内电场,形成正反馈,使介电系数猛增.后者为共四条棱的氧八面体结构,位移极化较小,虽然它们在与BaCO<sub>3</sub>合成为钙钛矿结构的BaTiO<sub>3</sub>时,同属于重构相变,但毕竟存在差异,特别是在多晶结构的电子瓷中,成份起伏不可避免,晶型结构不同导致不同的PTCR 元件产生.不少研究也表明<sup>[4,3]</sup>,BaTiO<sub>3</sub>的合成是以TiO<sub>2</sub>为基通过BaCO<sub>3</sub>向其中扩散而形成的,所以TiO<sub>2</sub>的电性能将对BaTiO<sub>3</sub>陶瓷的电性能起到一定的影响作用.

为了分析以两种TiO<sub>2</sub>晶型为原料的样品 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>其温度系数差异的由来,分别由两种TiO<sub>2</sub>与BaCO<sub>3</sub>合成BaTiO<sub>3</sub>介质瓷(其中引入少量玻璃相使之成为致密瓷)<sup>[9]</sup>,其ε-T 的关系曲线见图 3.其中曲线a 为由金红石制备的介质瓷,曲线b 为由锐钛矿TiO<sub>2</sub>制备的介质瓷,两者的介电系数的峰值曲线有明显差异.根据IEC 标准中PTCR 温度系数α<sub>r</sub>的计算的有关规定,在高于居里温度

以上的 30℃的温度区间内,a 的ε从7.5×10<sup>3</sup>变到3×10<sup>3</sup>,而b 的ε从5.5×10<sup>3</sup>变到2.2×10<sup>3</sup>.根据Heywang 模型<sup>[7]</sup>,BaTiO<sub>3</sub> 半导体电阻突变与相应介质材料的介电系数存在联系,在居里点以后的一定温区内,有效介电系数的提高有利于表面势垒的下降,从而使PTCR 获得较高的温度系数.因此a 的α<sub>r</sub>大于b 的是不难理解的.

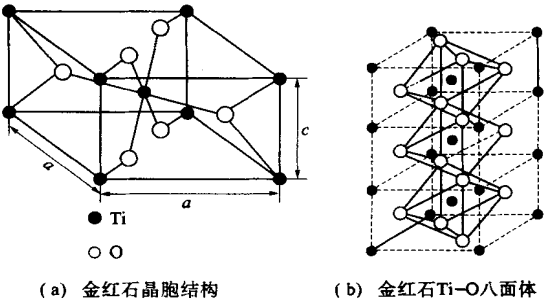


图 2 金红石晶胞结构及金红石中Ti-O八面体  
Fig.2 The structure of rutile and Ti-O of octahedron rutile

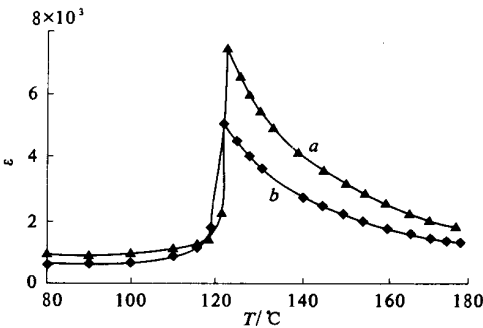


图 3 不同晶型TiO<sub>2</sub>制备的BaTiO<sub>3</sub> 介质瓷的介电系数和温度的关系  
Fig.3 The ε-T relationship of BaTiO<sub>3</sub> made from different TiO<sub>2</sub>

利用金红石取代锐钛矿制造BaTiO<sub>3</sub> 系PTCR 陶瓷是可以获得室温电阻低、温度高的样品的,实验结果也和此相吻合.

目前对原料的性能要求不断提高,如何精确地控制粉末原料的化学和物理性能是制备高性能元器件的必备前提条件.当今,PTCR 用TiO<sub>2</sub> 粉末的制备仍是一个非常重要和活跃的领域,通常采用的两种方法是硫酸法和氯化法.我国由于历史原因,多采用硫酸法制备TiO<sub>2</sub>,长期以来存在纯度低、杂质含量高、粒度粒形不好等问题,其产品的物理化学性能不能满足高性能电子陶瓷工业发展的需求.如何采用较低的成本获得高纯、超细的TiO<sub>2</sub> 原料是国内钛白粉厂生产的关键所在.另外,由讨论所知,如何制备出粉体性能较好的金红石型TiO<sub>2</sub> 原料对推动国内电子陶瓷生产具有很大

的实际意义.

3 结论

- ( 1 ) 通过适当的高温煅烧可以完成TiO<sub>2</sub> 原料晶型由锐钛矿向金红石的转变.
- ( 2 ) 利用金红石瓷制备PTCR 有利于其温度系数  $\alpha_T$  的提高,本人认为这归结于金红石结构有利于BaTiO<sub>3</sub> 介质瓷介电系数的提高.
- ( 3 ) 用相变扩张理论可以解释金红石原料有利于PTCR 温度系数提高.

参考文献:

[ 1 ] 周东祥,龚树萍.PTC 材料及应用[ M] .武汉:华中理工大学出版社,1992.

[ 2 ] 卢红霞,龚树萍,周东祥,等.TiO<sub>2</sub> 粉体性能对 PTC 热敏电阻性能的影响[ J] .电子元件与材料,1994,13 ( 2) ;25~28.

[ 3 ] 卢红霞,张 锐,郑英姿,等.不同TiO<sub>2</sub> 晶型对PTCR 启动元件恢复特性的影响[ J] .郑州工业大学学报,1999,20( 3) ;45~46.

[ 4 ] AHMED A , MARLENE A S , BERNARD M K . Reaction of anatase and rutile with barium carbonate[ J] . J Am Cer - am , 1983,66( 10) ;733~738.

[ 5 ] 周 玉. 陶瓷材料学[ M] . 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1995.

[ 6 ] 李标荣,莫以豪,王筱珍.无机介电材料[ M] .上海:上海科技出版社,1986.

[ 7 ] HEWANY W. Semiconducting barium titanate [ J] . J Mater Sci ,1971,( 6) ;1214~1224.

Influences of Crystal Structure of TiO<sub>2</sub> Powders on the Temperature Coefficient of PTCR Materials

LU Hong -xia<sup>1</sup>, XU Hong -liang<sup>1</sup>, YANG De -lin<sup>2</sup>, WANG Hai -long<sup>1</sup>, ZHANG Rui<sup>1</sup>, HU Xing<sup>2</sup>  
( 1.College of Materials Engineering , Zhengzhou University ,Zhengzhou 450002,China ;2.College of Physics Engineering , Zhengzhou U - niversity , Zhengzhou 450052,China)

**Abstract :** The series of BaTiO<sub>3</sub>'s PTCR is one of the fast developing electronic devices . High property raw materi - als determine the capacity of the devices to some extent .The different characteristic of rutile and anatase is investi - gated in this paper . The relationship between the diffuse phase transition and the temperature coefficient of resis - tance of BaTiO<sub>3</sub> materials is discussed . It shows that the different crystalline structure can have influence on the temperature coefficient of PTCR , and when heated at 900~1100℃, the anatase TiO<sub>2</sub> powders may be converted in - to the rutile powders . This result may be helpful to obtain PTCR with a higher temperature coefficient .

**Key words :** TiO<sub>2</sub> powder ; PTCR material ; coefficient of temperature ; crystal structure