

文章编号: 1671-6833(2003)01-0079-03

两种晶型的TiO₂粉体对PTCR 温度系数的影响

卢红霞¹, 许红亮¹, 杨德林², 王海龙¹, 张锐¹, 胡行²

(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: BaTiO₃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BaTiO₃基介电材料相变扩张与其相应PTCR材料温度系数 α_T 间的关系. 通过对比得出两种晶型的TiO₂粉体对BaTiO₃系PTCR温度系数的影响, 并指出在900~1100℃对TiO₂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: TiO₂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

BaTiO₃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^[1]. 温度系数 α_T 是PTCR材料的一个重要性能指标, 如将PTCR用作流过热保护时, 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. BaTiO₃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. TiO₂是形成BaTiO₃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TiO₂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^[2,3].

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 μm, 且为锐钛矿结构. 将原料在900~1100℃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 μm左右的金红石结构. 将两种TiO₂原料与同种BaCO₃粉体进行反应制备PTCR样品, 微量添加0.1%~0.30% ml的Nb₂O₅、0.03%~0.20% ml Mn(NO₃)₂和1.0%~3.0% ml SiO₂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℃, 最后制得Φ10 mm×2 mm的PTCR样品, 居里温度点为120℃左右. 为方便讨论, 记由锐钛矿TiO₂粉料制备的PTCR为1[#]样品, 由金红石制备的为2[#].

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TiO₂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 α_T 有明显提高. 两样品的主要性能指标见表1.

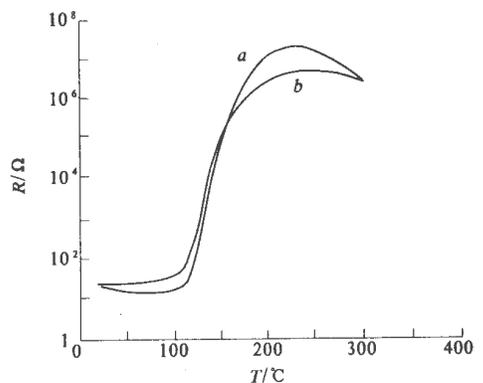


图1 不同晶型TiO₂粉体制备的PTCR材料的电阻-温度特性

Fig. 1 The R-T curves of PTCR materials made from different TiO₂ powder

收稿日期: 2002-09-20; 修订日期: 2002-11-30

作者简介: 卢红霞(1969-), 女, 河南省新乡市人, 郑州大学讲师, 博士研究生, 主要从事功能材料方面的研究.

表1 不同晶型TiO₂粉体制备的PTCR样品的主要性能Tab.1 The capability of PTCR made from different TiO₂

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 $\alpha_T/(\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$	升阻比 β
1 [#]	25	116	19.	5.04
2 [#]	20	118	24.5	5.67

2 分析讨论

众所周知,TiO₂有三种同素异形体,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TiO₂原料多是锐钛矿结构,少数是金红石,两种TiO₂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

Tab.2 The capability of rutile and anatase

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/(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),Ti⁴⁺位移与O²⁻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BaCO₃合成为钙钛矿结构的BaTiO₃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^{4,3},BaTiO₃的合成是以TiO₂为基通过BaCO₃向其中扩散而形成的,所以TiO₂的电性能将对BaTiO₃陶瓷的电性能起到一定的影响作用.

为了分析以两种TiO₂晶型为原料的样品1[#]和2[#]其温度系数差异的由来,分别由两种TiO₂与BaCO₃合成BaTiO₃介质瓷(其中引入少量玻璃相使之成为致密瓷)^[9],其 $\epsilon-T$ 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TiO₂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_T 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 7.5×10^3 变到 3×10^3 ,而 b 的 ϵ 从 5.5×10^3 变到 2.2×10^3 .根据Heywang模型^[7],BaTiO₃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_T 大于 b 的是不难理解的.

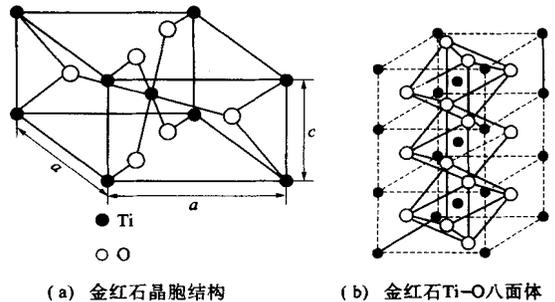
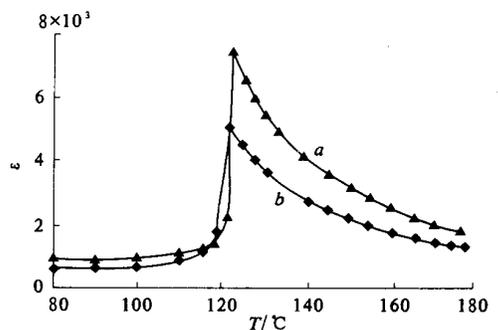


图2 金红石晶胞结构及金红石中Ti-O八面体

Fig.2 The structure of rutile and Ti-O of octahedron rutile

图3 不同晶型TiO₂制备的BaTiO₃介质瓷的介电系数和温度的关系Fig.3 The $\epsilon-T$ relationship of BaTiO₃ made from different TiO₂

利用金红石取代锐钛矿制造BaTiO₃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TiO₂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TiO₂,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TiO₂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TiO₂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TiO₂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 α_T 的提高,本人认为这归结于金红石结构有利于BaTiO₃介电瓷介电系数的提高.

(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. TiO₂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TiO₂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 Ceram, 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 TiO₂ Powders on the Temperature Coefficient of PTCR Materials

LU Hong-xia¹, XU Hong-liang¹, YANG De-lin², WANG Hai-long¹, ZHANG Rui¹, HU Xing²

(1. College of Materials Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China; 2. College of Physics Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: The series of BaTiO₃'s PTCR is one of the fast developing electronic devices. High property raw materials determine the capacity of the devices to some extent. The different characteristic of rutile and anatase is investigated in this paper. The relationship between the diffuse phase transition and the temperature coefficient of resistance of BaTiO₃ 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°C, the anatase TiO₂ powders may be converted into the rutile powders. This result may be helpful to obtain PTCR with a higher temperature coefficient.

Key words: TiO₂ powder; PTCR material; coefficient of temperature; crystal structure