

SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ} 陶瓷材料的微观结构和 NTC 特性

谷岩^{1,2}, 刘心宇^{1,2}, 袁昌来^{1,2}, 刘俊涛¹

(1. 桂林电子科技大学 材料系, 广西 桂林 541004; 2. 信息材料广西区重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要: 采用传统固相反应法, 制备了一种新型 NTC 热敏陶瓷 SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ} (0.2 ≤ x ≤ 0.5)。研究了该陶瓷体系样品的相组成、微观结构以及电性能。结果表明: 所有样品均为纯钙钛矿相, 并且呈现典型的 NTC 特性; 随着 Fe 含量的升高, SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ} 陶瓷样品的室温电阻率急剧降低, 其 B_{25/85} 和激活能则呈现温和降低的趋势。当 0.2 ≤ x ≤ 0.5 时, 陶瓷样品的室温电阻率, B_{25/85} 以及激活能分别处于 (518.00~3.56) × 10³ Ω · cm、4 912~3 793 K 和 0.424~0.327 eV。

关键词: 无机非金属材料; SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ}; 微观结构; NTC 特性; 电性能

doi: 10.3969/j.issn.1001-2028.2009.09.013

中图分类号: TN37

文献标识码: A

文章编号: 1001-2028 (2009) 09-0046-04

Microstructure and NTC characteristic of SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ} ceramics

GU Yan^{1,2}, LIU Xinyu^{1,2}, YUAN Changlai^{1,2}, LIU Juntao¹

(1. Department of Material, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, Guangxi Zhuangzu Zizhiqu, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin 541004, Guangxi Zhuangzu Zizhiqu, China)

Abstract: A new kind of NTC thermistor material, SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ} (0.2 ≤ x ≤ 0.5) ceramics, was prepared using the conventional solid-state reaction method. The phase composition, microstructure and electrical properties of the prepared ceramic samples were studied. The results indicate that all samples consist of pure perovskite phase and show typical NTC characteristic. With increasing amount of Fe, the room temperature resistivity of ceramics samples decreases rapidly, while the value of B_{25/85} and the activation energy decrease with a small rate. When 0.2 ≤ x ≤ 0.5, the room temperature resistivity, B_{25/85} and activation energy are in the range of (518.00~3.56) × 10³ Ω · cm, 4 912~3 793 K and 0.424~0.327 eV, respectively.

Key words: non-metallic inorganic material; SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ}; microstructure; NTC characteristics; electrical properties

NTC (负温度系数) 热敏电阻材料是指电阻率随温度的升高而呈指数关系降低的一类材料^[1,2]。以往的常温型 NTC 热敏电阻通常是由 Mn、Co、Fe、Ni、Cu 等过渡金属氧化物构成, 形成 AB₂O₄ 尖晶石结构^[3-6], 这类 NTC 热敏电阻材料承受温度较低, 且构成成分含有 Co、Ni 等金属而使制备成本相对较高。因而需要寻求一类成本较低、热敏性能优异的新型 NTC 热敏电阻材料。

近年来, 通过科研工作者的努力, 钙钛矿固溶结构陶瓷用作 NTC 热敏电阻材料得到了广泛的关注。其中包括 YMn_{1-x}Fe_xO₃^[7]、YCo_xMn_{1-x}O₃^[8] 以及 Sr_xLa_{1-x}Ti_{x+y}Co_yCo_{1-x-2y}O₃^[9] 等一系列具有 ABO₃ 型钙钛矿结构的 NTC 热敏电阻材料。诸多研究发现,

B 位被过渡族元素 (尤其是 Fe、Co、Mn、Ni 和 Cr) 取代的钙钛矿结构陶瓷材料, 其导电性能可得到显著改善^[7,8,10]。笔者在 BaSnO₃ 钙钛矿结构半导体陶瓷的基础上, 研究新型的 SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ} NTC 热敏电阻材料体系, 即是期望通过调整体系中的 Fe 含量达到改善室温电阻率 ρ₂₅ 和 NTC 热敏性能的目的。

1 实验

采用的原料为: 分析纯级 SrCO₃ (纯度 ≥ 99%, 粒度 ≤ 80 μm); SnO₂ (纯度 ≥ 99.5%, 粒度 ≤ 80 μm); Fe₂O₃ (纯度 ≥ 99%, 粒度 ≤ 80 μm)。

按化学计量 SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ} (x = 0.2, 0.3, 0.4 和 0.5) 称取适量的 SrCO₃, SnO₂, Fe₂O₃ 粉体装入玛瑙

球磨罐，以无水乙醇为球磨介质，在行星球磨机上球磨 10 h，将球磨完毕的粉料烘干，过孔径 270 μm 筛；所得粉料在 1 050 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 4 h 合成所需陶瓷粉料；加入质量分数为 5%PVA 溶液造粒，烘干后研细，过孔径 80 μm 筛；粉料在 100 MPa 压力下压制成直径为 18.0 mm，厚 1.8~2.0 mm 的生坯；在 1 320~1 340 $^{\circ}\text{C}$ 温度下保温 6 h 缓慢冷却至室温，烧制成陶瓷样品；在烧结好的陶瓷片两面涂上 Ag 浆，在烘箱中晾干后放入炉中，于 600 $^{\circ}\text{C}$ 下烧渗 40 min 后随炉冷却至室温。

用德国 Brucker 公司生产（型号：D8—Advance）X 射线衍射仪分析陶瓷样品的相组成及晶体结构，选用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射，工作电压 40 kV，工作电流 35 mA，扫描速率为 6 $^{\circ}$ /min。用日本产 JSM—5610LV 型扫描电子显微镜（带能谱仪 EDS）观察表面形貌和区分微区成分。用 R - t 特性测试系统：（型号：ZWX—C；表头：Fluke—45）测试各样品在 25~200 $^{\circ}\text{C}$ 温度下的阻温特性，检测所得数据用于计算陶瓷样品的 $B_{25/85}$ 值以及激活能 E_a ，计算公式^[11]如下：

$$B_{25/85} = \frac{\ln(\rho_{25} / \rho_{85})}{1/t_{25} - 1/t_{85}} \quad (1)$$

$$E_a = Bk_B \quad (2)$$

式中： ρ_{25} 、 ρ_{85} 分别为温度在 25 $^{\circ}\text{C}$ 和 85 $^{\circ}\text{C}$ 时的电阻率； k_B 为 Boltzmann 常数。

2 结果与讨论

图 1 为实验制备的不同 Fe 含量的 $\text{SrFe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ 样品的 XRD 谱。从图 1 可以看出，不同组分的 $\text{SrFe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ 各角度对应的衍射峰均清晰尖锐，未见有明显的其他物相杂峰出现，符合立方钙钛矿结构的相关数据。说明实验制备的样品形成了纯度较高的钙钛矿单相结构。此外，通过图 1 与标准卡片对照发现：样品衍射峰处于单纯 SrSnO_3 和 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 各对应峰之间，以 (211) 晶面衍射峰为例，从所得 $2\theta = 56^{\circ}$ 虚线附近可以清晰地发现，随着 Fe 含量的增加，晶面向高角度的 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 成分峰偏移，呈现典型的替

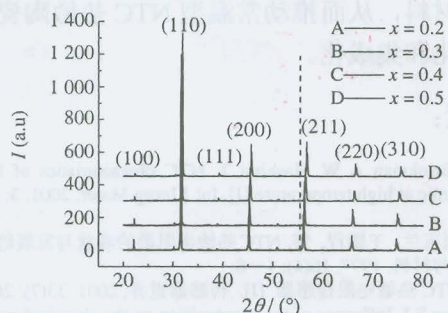
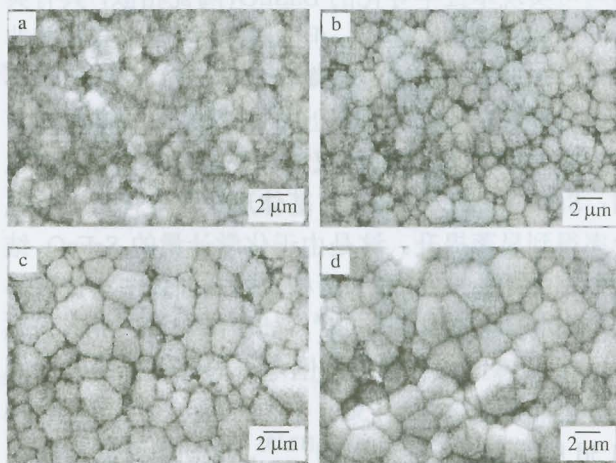


图 1 在 1 320 $^{\circ}\text{C}$ 到 1 340 $^{\circ}\text{C}$ 温度下烧结的 $\text{SrFe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ 样品 XRD 谱
Fig.1 XRD patterns of $\text{SrFe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ samples sintered at 1 320 $^{\circ}\text{C}$ to 1 340 $^{\circ}\text{C}$

代式固溶体成分变化特征，说明体系中 SrSnO_3 与 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 完全固溶。

图 2 为 $\text{SrFe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ 四种成分样品表面的 SEM 照片。从图 2 可以看出，样品均具有优良的陶瓷结构特征，晶粒的生长情况良好，结构较为致密，未见明显气孔；通过不同成分的 SEM 照片对比还可以发现，随着固溶体中 Fe 含量的升高，晶粒的平均粒径明显增大（增幅可达 1~3 μm ），这是由于固溶相 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 的熔点较低，当温度达到 1 320 $^{\circ}\text{C}$ 以上时，随着温度的升高，固溶体向液相转变的趋势明显加剧。这一趋势为晶粒的长大提供了额外的驱动力，在缓慢冷却条件下，趋于液相的成分大部分依附于固相核心生长，从而降低了形核率，使结晶后的晶粒尺寸明显增大。



a. $\text{SrFe}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$; b. $\text{SrFe}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$; c. $\text{SrFe}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$; d. $\text{SrFe}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$
图 2 $\text{SrFe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ 样品的 SEM 照片
Fig.2 The SEM micrographs of $\text{SrFe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ samples

表 1 为各成分样品面扫描所得部分 EDS 谱数据。由表 1 不同组分 $\text{SrFe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ 样品的 x 值可知，各个样品中 Fe、Sn 的实际含量与预先设定的化学计量比基本符合，杂质影响极小。再结合图 2 的分析证实：对于 $\text{SrFe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ 各成分样品，采用传统的固相烧结工艺可以获得比较理想的陶瓷结构。表 1 中另一个值得注意的问题是：几个组分的 $X(\text{O})$ 在 58.77%~57.44% 变化，而参照各组分样品的 $X(\text{Fe})$ 、 $X(\text{Sn})$ 数据，化学计量 $X(\text{O})$ 应达到 60%。很显然，样品中 $X(\text{O})$ 均较化学计量的 $\text{SrFe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ 偏低（形成了 $\text{SrFe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ ），并且随着 Fe 含量的增加，这种趋势不断加剧。这是由于样品在制备过程中 Fe 不能够完全形成 +4 价，导致了晶格中氧八面体上氧原子的缺失。

表 1 不同铁含量的 $\text{SrFe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ 样品中 Sn、Fe 和 O 的粒子数分数
Tab.1 Population fractions for Sn、Fe and O of $\text{SrFe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ samples in different Fe content

$X(\text{元素})/\%$	$x=0.2$	$x=0.3$	$x=0.4$	$x=0.5$
Sn	16.25	13.63	11.99	9.57
Fe	4.95	7.76	8.66	11.19
O	58.77	58.21	58.02	57.44

图3为不同Fe含量SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ}样品在25~200℃内的ρ₂₅-t特性曲线。从图3可以看出,各样品的

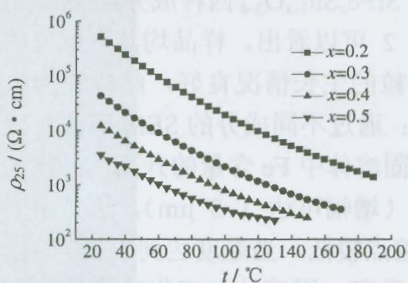


图3 SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ}样品的ρ₂₅-t曲线
Fig.3 ρ₂₅-t curves of SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ} samples

ρ₂₅ 都随着温度的提高而呈指数关系下降,表现出典型的NTC热敏特性。事实上,单纯的SrSnO₃陶瓷虽然与可实现本征半导化的BaSnO₃陶瓷相似,具有典型的ABO₃钙钛矿结构,但SrSnO₃陶瓷半导化却非常困难,属于稳定的绝缘陶瓷材料。然而从表2不同组分样品的ρ₂₅可以看出:各样品的ρ₂₅最高为518.00×10³Ω·cm,最低仅为3.56×10³Ω·cm。这说明:SrFeO_{3-δ}溶于SrSnO₃基体形成固溶体后,其电导率得到显著提升。这是由于化学计量的SrFeO₃结构中,Fe⁴⁺位于O原子所构成的八面体中心位置,Fe⁴⁺最外层电子构成为3d⁴,处于高自旋(high spin states)状态,具有俘获周围电子的强变价趋势,样品导电即是通过Fe(3d⁴)—O—Fe(3d⁴)链上Fe的3d电子交换作用实现的^[12,13],这一作用使SrFeO₃陶瓷获得了优秀的导电性能。根据对各组分SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ}的EDS谱数据分析可知,实验所制得的样品中,铁酸锶是非化学计量的(即SrFeO_{3-δ})。SrFeO_{3-δ}与SrFeO₃结构的区别在于前者存在一定浓度的氧空位。电子传导链上的氧缺失,不仅降低电子跳跃的激活能,而且氧空位附近的电子束缚力很弱,更容易被强还原性Fe⁴⁺俘获。相对于化学计量的单纯电子电导方式,这种复合缺陷所引发的离子和电子的混合电导方式强化了复相固溶陶瓷的导电适应性,随着SrFeO_{3-δ}在样品中比例的增加,宏观上必然导致样品的导电能力不断增强。

图4为SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ}样品的ρ₂₅, B_{25/85}值随其中铁含量变化的曲线。从图4可看出,随着Fe含量的增加,样品的ρ₂₅降低趋势明显。再结合表2的ρ₂₅数据可知:当x值由0.2提升到0.5时,样品的ρ₂₅由10⁵降至10³量级。这说明:通过在SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ}样品中增加Fe的含量,可以有效降低其ρ₂₅。

表2和图4分别表示出SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ}样品的B_{25/85}值随Fe含量变化的趋势。从中可以发现,随着Fe含量的增加,其B_{25/85}值虽然也逐步降低,但几个

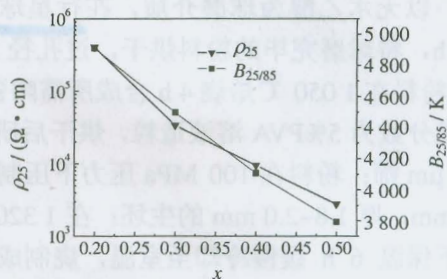


图4 SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ}样品的ρ₂₅以及B_{25/85}值随Fe含量变化的曲线
Fig.4 ρ₂₅ and B_{25/85} values of SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ} samples vs different Fe content

于显著降低的ρ₂₅来讲,B_{25/85}值降低比较缓慢。组分中,B_{25/85}值最大为4912K,最小为3793K。与其他大多数常温型NTC热敏陶瓷材料不同,相对这意味着更高Fe含量的SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ}样品还存在更优异的导电潜力。由此可知,对于SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ}样品,有可能通过一系列改性技术获得一类性能优秀的低ρ₂₅、高B_{25/85}值的新型NTC热敏陶瓷材料。

表2 在1320℃到1340℃烧结的不同SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ}样品的ρ₂₅、B_{25/85}值和E_a

Tab.2 ρ₂₅, B_{25/85} values, and E_a of SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ} samples sintered at 1320℃ to 1340℃

SrFe _x Sn _{1-x} O _{3-δ}	ρ ₂₅ / (10 ³ Ω·cm)	B _{25/85} / K	E _a / eV
x=0.2	518.00	4912	0.424
x=0.3	43.20	4497	0.388
x=0.4	12.10	4106	0.354
x=0.5	3.56	3793	0.327

3 结论

(1)SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ}是一类常温型NTC钙钛矿结构的热敏陶瓷。其中Fe含量对其电性能具有显著的影响,SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ}样品中B位Fe的x值在0.2~0.5变化时,其ρ₂₅, B_{25/85}值以及E_a分别在(518.00~3.56)×10³Ω·cm, 4912~3793K以及0.424~0.327eV变化;且均随着Fe含量的增加而不断降低。

(2)SrFe_xSn_{1-x}O_{3-δ}的独特之处在于Fe含量的增加在大大降低ρ₂₅的同时,对于B_{25/85}值的影响并不大,而由于Fe含量的增加,材料的成本却大大降低。因此,完全有可能通过对样品进一步的研究,获得一种高B_{25/85}值、低ρ₂₅且价格低廉的常温型NTC热敏电阻材料,从而推动常温型NTC热敏陶瓷的低成本产业化和集成化。

参考文献:

- [1] Basu A, Brinkman A W, Hashimi T. NTC characteristics of bismuth based ceramic at high temperature [J]. Int J Inorg Mater, 2001, 3: 1219-1221.
- [2] 王恩信, 荆玉兰, 王鹏程, 等. NTC热敏电阻器的现状与发展趋势 [J]. 电子元件与材料, 1997, 16(4): 1-8.
- [3] 胡润峰. NTC热敏电阻传感器 [J]. 传感器世界, 2001, 33(7): 26-29.
- [4] Park K, Yun S J. Influence of the composition on the electrical properties of (Mn_{2.1-x}Ni_{0.9}Si_x)O₄ negative temperature coefficient thermistors [J]. J Mater Sci Lett, 2004, 45(15): 359-362.