

文章编号:1004-2474(2017)05-0759-04

Ni 掺杂量对 BaBiO₃ 基热敏陶瓷电性能的影响

迟云超¹, 霍冉², 刘心宇²

(1. 黑龙江绥化学院 食品与制药工程学院, 黑龙江 绥化 152061; 2. 桂林电子科技大学 信息与通信学院, 广西 桂林 541004)

摘 要:通过 X 线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和阻温特性测试仪,研究了不同 NiO/Ni₂O₃ 掺杂量对 BaNi_x^{II}Bi_{1-x}O₃ 和 BaNi_{x/3}^{III}Ni_{2x/3}Bi_{1-x}O₃ (摩尔比 $x=0.02\sim0.08$) 热敏陶瓷的物相、显微结构及电性能的影响。结果表明, BaNi_x^{II}Bi_{1-x}O₃ 与 BaNi_{x/3}^{III}Ni_{2x/3}Bi_{1-x}O₃ 热敏陶瓷的室温电阻率 ρ_{25} 及热敏常数 $B_{25\sim85}$ 值均随着 NiO/Ni₂O₃ 掺杂量的增加呈现先减小后变大的趋势;试样 BaNi_{0.04}^{II}Bi_{0.96}O₃ 取得了良好的热敏性能, $\rho_{25}=2\,743\,\Omega\cdot\text{cm}$, $B_{25\sim85}=3\,239\,\text{K}$; BaNi_{0.02}^{III}Ni_{0.04}Bi_{0.94}O₃ 陶瓷的 ρ_{25} 和 $B_{25\sim85}$ 的最优值分别为 $65\,\Omega\cdot\text{cm}$ 和 $2\,673\,\text{K}$ 。

关键词:负温度系数 (NTC); 热敏陶瓷; 电学性能; 电阻率; B 值

中图分类号: TN382

文献标识码: A

Effect of Ni Doping Amount on Electrical Properties of BaBiO₃-based Thermosensitive Ceramics

CHI Yunchao¹, HUO Ran², LIU Xinyu²

(1. College of food and Pharmaceutical Engineering, Suihua University, Suihua 152061, China;

2. School of Information and Communication, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The effects of NiO/Ni₂O₃ doping amount on the phase structure, microstructure and electrical properties of BaNi_x^{II}Bi_{1-x}O₃ and BaNi_{x/3}^{III}Ni_{2x/3}Bi_{1-x}O₃ ($x=0.02\sim0.08$) based thermosensitive ceramics were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and ρ - t characteristic tester. The results showed that with the increase of the NiO/Ni₂O₃ doping amount, the room-temperature resistivity ρ_{25} and the thermal constant value $B_{25\sim85}$ of the ceramic sample first decreased, and then increased again. The excellent thermosensitive properties were achieved for BaNi_{0.04}^{II}Bi_{0.96}O₃ ceramic with $\rho_{25}=2\,743\,\Omega\cdot\text{cm}$ and $B_{25\sim85}=3\,239\,\text{K}$. For BaNi_{0.02}^{III}Ni_{0.04}Bi_{0.94}O₃ ceramic, the optimal values of ρ_{25} and $B_{25\sim85}$ were $65\,\Omega\cdot\text{cm}$ and $2\,673\,\text{K}$, respectively.

Key words: negative temperature coefficient (NTC); thermosensitive ceramics; electrical property; resistivity; B values

0 引言

负温度系数 (NTC) 热敏电阻是利用半导体材料的电阻率随着温度升高而出现指数关系降低的性质制成的温度敏感器件^[1]。这类 NTC 热敏电阻是基于尖晶石或钙钛矿结构的陶瓷固溶体^[2]。以前, 大多数 NTC 热敏电阻材料的研究集中在高温下应用, 如降低室温电阻率 ρ_{25} , 提高热敏常数 $B_{25\sim85}$, 改善稳定性等方面^[3-5]。但随着传感器操作温度的增加, 在应用过程中, 稳定性越来越重要^[6]。传统的尖晶石结构 NTC 热敏电阻 (MMn_2O_4 , $M=\text{Ni}, \text{Co}$,

Fe, Cu 和 Zn) 的应用温度超过 $200\,^\circ\text{C}$ 后会迅速老化^[7]。ABO₃ 型钙钛矿结构材料在高温环境下具有更好的稳定性^[8], 但这种材料需高温烧结成型。

1963 年^[9], 首次发现 BaBiO₃ 是一种很有趣的化合物, 其 Bi 离子有 +3 价和 +5 价, 可表示为 $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$, 在室温下为单斜层钙钛矿结构^[10-11]。近年来, 通过掺铅 ($\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, 摩尔比 $x=0.3$, $T_c=12\,\text{K}$)^[12] 和钾 ($\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$, $x=0.4$, 居里温度 $T_c=30\,\text{K}$)^[13] 成为广泛应用的超导材料。

收稿日期: 2016-12-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (61561011)

作者简介: 迟云超 (1960-), 男, 黑龙江人, 教授, 硕士, 主要从事无机化学教学及理论研究。E-mail: 1875542569@qq.com。通信作者: 刘心宇, 教授。E-mail: lxyguet@163.com。

Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 的离子半径分别为 0.069 nm 和 0.060 nm,与 Bi^{5+} 的离子半径(0.076 nm) 接近,可进行相互替代从而形成固溶体,进而改变 BaBiO_3 基热敏陶瓷的 NTC 特性。本文通过改变 NiO 、 Ni_2O_3 的掺杂量,研究不同价态的 Ni 离子对 BaBiO_3 基陶瓷材料微结构及电学性能的影响。

1 实验

1.1 $\text{BaNi}_x^{\text{II}}\text{Bi}_{1-x}\text{O}_3$ 和 $\text{BaNi}_x^{\text{II}}\text{Ni}_{2x/3}^{\text{III}}\text{Bi}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0.02\sim0.08$)陶瓷的制备

分析纯(纯度高于 99.9%)的试剂原料 BaCO_3 、 Bi_2O_3 、 NiO 和 Ni_2O_3 按照适当的化学计量比称重、混合配料,配比如表 1 所示。

表 1 所有热敏陶瓷的化学配比

试样编号	试样组成(摩尔比)
M0	$x(\text{BaCO}_3):x(\text{Bi}_2\text{O}_3)=1:0.5$
M1	$x(\text{BaCO}_3):x(\text{Bi}_2\text{O}_3):x(\text{NiO})=1:0.49:0.02$
M2	$x(\text{BaCO}_3):x(\text{Bi}_2\text{O}_3):x(\text{NiO})=1:0.48:0.04$
M3	$x(\text{BaCO}_3):x(\text{Bi}_2\text{O}_3):x(\text{NiO})=1:0.47:0.06$
M4	$x(\text{BaCO}_3):x(\text{Bi}_2\text{O}_3):x(\text{NiO})=1:0.46:0.08$
N1	$x(\text{BaCO}_3):x(\text{Bi}_2\text{O}_3):x(\text{Ni}_2\text{O}_3)=1:0.49:0.02$
N2	$x(\text{BaCO}_3):x(\text{Bi}_2\text{O}_3):x(\text{Ni}_2\text{O}_3)=1:0.48:0.04$
N3	$x(\text{BaCO}_3):x(\text{Bi}_2\text{O}_3):x(\text{Ni}_2\text{O}_3)=1:0.47:0.06$
N4	$x(\text{BaCO}_3):x(\text{Bi}_2\text{O}_3):x(\text{Ni}_2\text{O}_3)=1:0.46:0.08$

将按表 1 配比混合好的试剂原料按照 x (试剂原料:玛瑙球:无水乙醇)=1.0:4.0:1.5 加入无水乙醇与球磨介质后装入玛瑙罐,用行星球磨机混合 10 h。将充分混合好的粉料混合物倒入烧杯,在 100 ℃的烘干箱中静置 24 h。随后将烘干的粉料放入坩埚于 740 ℃焙烧并保温 2 h,冷却后进行第二次球磨。再次烘干的粉料过 200 目筛后加入质量分数为 8%的聚乙烯醇(PVA)进行造粒,并在 150 MPa 压力下压成直径约 $\varnothing 18$ mm、高 1.5 mm 的生坯。所得样坯在 840 ℃下烧结并保温 4 h,得到较致密的 $\text{BaNi}_x^{\text{II}}\text{Bi}_{1-x}\text{O}_3$ 和 $\text{BaNi}_x^{\text{II}}\text{Ni}_{2x/3}^{\text{III}}\text{Bi}_{1-x}\text{O}_3$ 陶瓷试样。将陶瓷样品的上下表面磨平、抛光后,分别镀一层厚约 1.5 μm 的导电银浆,烘干后在 600 ℃下保温 40 min。

1.2 结构与性能测试

使用德国 Bruker 公司 AXS D8-ADVANCE 型号的 X 线衍射仪(XRD)和美国 FEI 公司 Qunata 450 FEG 型号的扫面电子显微镜(SEM)分别对试样的物相和结构进行分析;使用美国 Fluke 公司

Fluker 45 型号的阻温测试仪测量了试样在 25~85 ℃的直流电阻;使用美国 Agilent 公司 4294A 型号的阻温测试仪对试样的复阻抗进行了测试。

2 实验结果及讨论

2.1 $\text{BaNi}_x^{\text{II}}\text{Bi}_{1-x}\text{O}_3$ 和 $\text{BaNi}_x^{\text{II}}\text{Ni}_{2x/3}^{\text{III}}\text{Bi}_{1-x}\text{O}_3$ 陶瓷

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 $\text{BaNi}_x^{\text{II}}\text{Bi}_{1-x}\text{O}_3$ 和 $\text{BaNi}_x^{\text{II}}\text{Ni}_{2x/3}^{\text{III}}\text{Bi}_{1-x}\text{O}_3$ 热敏陶瓷试样在 $2\theta=10^\circ\sim70^\circ$ 下的 XRD 图谱。由图可看出,衍射峰均为 BaBiO_3 相关的晶面指数且无第二相出现,表明掺杂 NiO 和 Ni_2O_3 未改变 BaBiO_3 的结构, NiO 和 Ni_2O_3 完全替代了 BaBiO_3 中 Bi 元素的位置,从而形成固溶体。

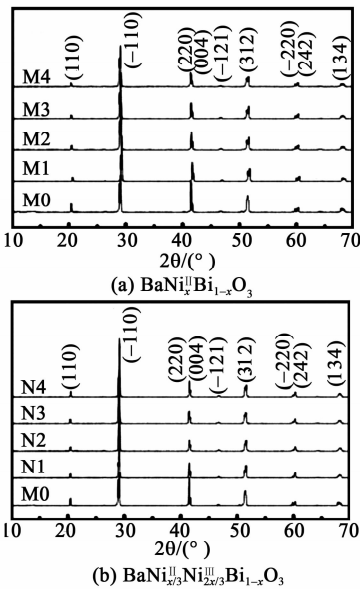


图 1 所有陶瓷试样的 XRD 图

2.1.2 SEM 分析

图 2 为筛选出的样品 M0、M2 和 N2 的扫描电镜(SEM)图像。由图可看出,所有样品的微观结构都很致密,且颗粒均匀。对比图 2(a)、(b)可看出,烧结温度相同时,因掺入低熔点的 NiO (1 960 ℃)使离子扩散速度变快,从而导致(引起)晶粒生长。而图 2(a)~(c)显示, Ni_2O_3 的掺杂导致陶瓷样品的晶粒尺寸明显减小,这是因为 Ni_2O_3 (2 270 ℃)的掺杂导致 N2 的熔点升高,烧结温度不变,熔点升高,将导致离子扩散速率减缓,从而抑制了晶粒的生长。进一步观察可看出, NiO 和 Ni_2O_3 的掺杂明显降低了样品的致密度。然而对于 BaBiO_3 基热敏陶瓷,其微观结构的不致密会恶化其电学性能。

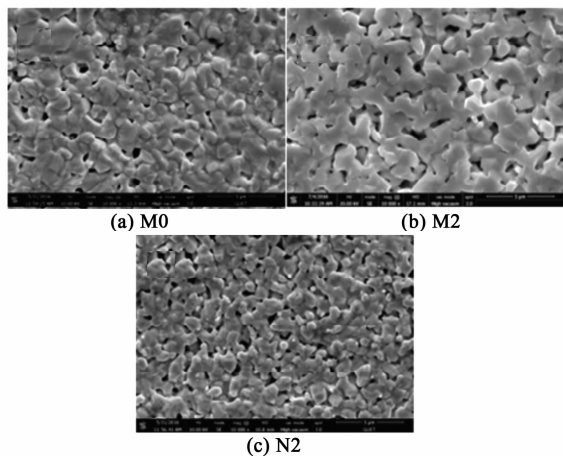


图2 筛选3种陶瓷样品的扫描电镜图片

2.1.3 电学性能分析

图3为在25~85℃范围内所有 BaNi_x^{II}Bi_{1-x}O₃ 和 BaNi_{x/3}^{II}Ni_{2x/3}^{III}Bi_{1-x}O₃ 热敏陶瓷试样的 $\ln \rho_{25} - 1/T$ (ρ_{25} 为室温25℃电阻率, T 为绝对温度) 特性曲线。由图可看出, 所有试样均呈现出较好的线性关系, 表明所有样品都具有良好的 NTC 特性。热敏常数 B_{25-85} [14] 为

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

式中: T_{25} 、 T_{85} 分别为25℃、85℃时的绝对温度(即298 K、358 K); ρ_{85} 为85℃时的电阻率。

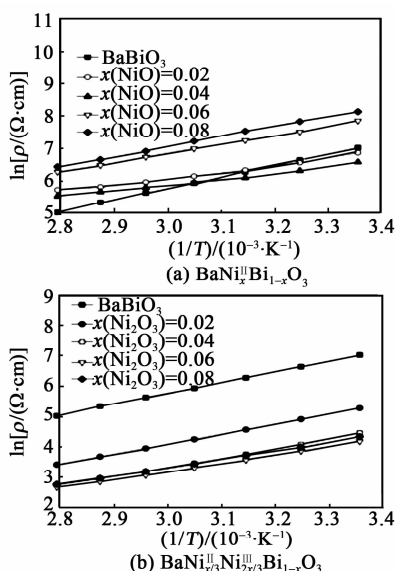
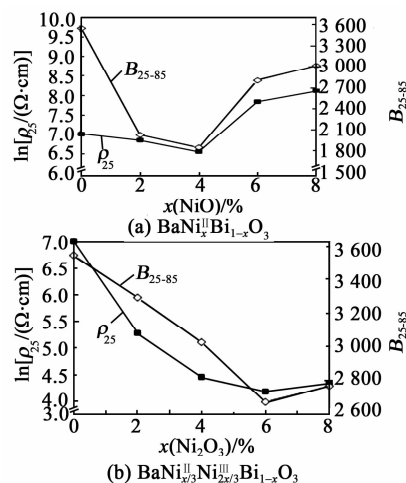


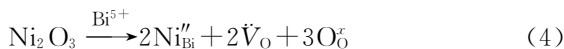
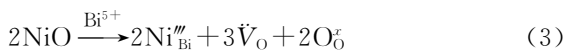
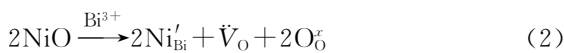
图3 所有陶瓷样品的阻温特性曲线

如图3所示, BaBiO₃ 基热敏陶瓷的电学性能与其组成密切相关。图4为 BaNi_x^{II}Bi_{1-x}O₃ 和 BaNi_{x/3}^{II}Ni_{2x/3}^{III}Bi_{1-x}O₃ 热敏陶瓷试样的 $\ln \rho$ 和 B_{25-85} 值的关系。由图可看出, $\ln \rho$ 和 B_{25-85} 值均随着 NiO/Ni₂O₃

掺杂量(即摩尔比)的增加呈现先减小后增加的趋势。

图4 $\ln \rho_{25}$ 和 B_{25-85} 值与 x 的关系

Ni²⁺、Ni³⁺、Bi³⁺ 和 Bi⁵⁺ 的离子半径分别为0.069 nm、0.060 nm、0.103 nm 和 0.076 nm。由于 Ni²⁺ 和 Ni³⁺ 的离子半径与 Bi⁵⁺ 的离子半径更接近, 因此, 掺杂入 BaBiO₃ 化合物中的 Ni²⁺ 和 Ni³⁺ 将优先替代 Bi⁵⁺。当置换发生时, 可得缺陷方程式为



式中 $\dot{\text{V}}_{\text{O}}$ 和 $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ 分别为氧空位和正常晶格中的氧离子。

在 BaBiO₃ 基热敏陶瓷中, NiO 和 Ni₂O₃ 含量的增加会使氧空位大量的增加。一般情况下, 当载荷子含量迅速增加会引起电阻率和 B_{25-85} 值的急剧下降。由图4可知, 样品 M2 和 N3 获得了最小的 ρ_{25} 。M0, M2 和 N3 的 ρ_{25} 、 B_{25-85} 分别为1 100 Ω·cm、3 500 K, 714 Ω·cm、1 853 K 和 65 Ω·cm、2 673 K。对于大多数半导体, 随着掺杂浓度达到一定值时, 由于成分偏析, 晶界处局部的施主含量会快速增加。这将产生一个重要的影响: 晶界处的掺杂固溶将从电子补偿变为空位补偿, 从而导致高电阻层的形成[15]。因此, ρ_{25} 和 B_{25-85} 值将会再次的增加。M4 和 N4 陶瓷的 ρ_{25} 和 B_{25-85} 值分别上升到3 384 Ω·cm、3 014 K 和 76 Ω·cm、2 769 K。

BaBiO₃ 基 NTC 热敏陶瓷电特性可通过阻抗图谱进行研究。筛选的样品 M0、M2 和 N2 室温下的复阻抗(Z)数据如图5所示。由图可看出, 样品的

阻抗谱均在实轴出现一个不对称的类半圆。

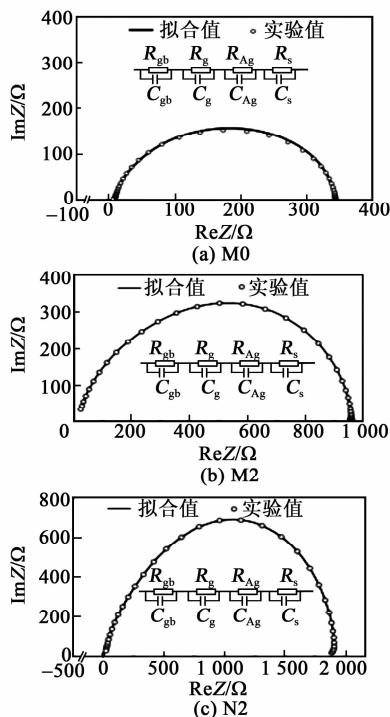


图5 筛选的陶瓷样品在室温下的复阻抗数据样品

在诸多电子陶瓷中,阻抗图谱可有效计算出晶粒、晶界、晶壳及晶界电极的电阻和电容。为进一步阐述热敏陶瓷的内部电学微结构规律,选择了 M0、M2 和 N2 3 个试样在室温下进行阻抗分析(见图 5)。借助非线性最小二乘法拟合复阻抗谱,模拟等效电路及拟合结果如图 5 所示。由图可知等效拟合曲线与试验曲线完全匹配。表 2 为拟合参数。表中, R_{gb} 为陶瓷的晶界电阻, R_g 为晶粒电阻, R_{Ag} 为室温下银电极电阻, R_s 为晶壳电阻。

表 2 试样在室温下内部电阻构成及阻值

试样	R_{gb}/Ω	R_g/Ω	R_{Ag}/Ω	R_s/Ω
M0	266.70	62.46	4.24	8.66
M2	135.00	57.10	4.09	7.13
N2	124.70	40.80	5.10	3.60

由表 2 可看出,陶瓷的总电阻主要由晶界和晶粒决定。BaBiO₃ 陶瓷的 R_{gb} 和 R_g 分别是 266.70 Ω 和 62.46 Ω ,但当用少量 NiO 代替 Bi 时, R_{gb} 和 R_g 分别下降到 135.00 Ω 和 57.10 Ω ;同样,用 Ni₂O₃ 代替 Bi 后, R_{gb} 和 R_g 均急剧下降。在化合物中, Ni²⁺ 和 Ni³⁺ 优先代替 Bi⁵⁺,为了保持电中性将导致大量氧空穴的形成。这表明,通过受主掺杂使得电荷载体的数目迅速增加,导致大量的电荷穿过晶粒边界和晶粒。因此,电阻率的急剧下降导致 R_{gb} 和

R_g 的下降。此外,可看出 R_{Ag} 基本保持不变。在烧结过程中,晶粒易缺氧,这使得晶粒易出现异质结构和从晶粒上分裂出晶壳^[16]。样品 M0、M2 和 N2 的 R_s 分别为 8.66 Ω 、7.13 Ω 和 3.60 Ω 。

3 结束语

本文研究了 Ni 离子的不同价态和掺杂对 BaBiO₃ 基 NTC 热敏陶瓷的微观结构及电学性能的影响。经研究分析可看出, NiO/Ni₂O₃ 的掺杂成功取代了 Bi 形成了固溶体;掺杂 NiO 引起晶粒生长而 Ni₂O₃ 的掺杂却抑制了晶粒长大;热敏陶瓷的室温电阻率 ρ_{25} 和 $B_{25\sim 85}$ 值均随着 NiO/Ni₂O₃ 掺杂量的增加呈现先下降后上升的趋势。当 $x(\text{NiO}) = 0.04$ 、 $x(\text{Ni}_2\text{O}_3) = 0.06$ 时,获得了良好的 NTC 特性样品。BaNi_{0.04}Bi_{0.96}O₃ 的 ρ_{25} 和 $B_{25\sim 85}$ 值分别约为 2 743 $\Omega \cdot \text{cm}$ 和 3 239 K; BaNi_{0.02}Ni_{0.04}Bi_{0.94}O₃ 的 ρ_{25} 和 $B_{25\sim 85}$ 值分别约为 65 $\Omega \cdot \text{cm}$ 和 2 673 K。

参考文献:

- [1] 杨荫彪,穆云书.特种半导体器件及其应用[M].北京:电子工业出版社,1991.
- [2] 赵丽君. (LaMn_{1-x}Al_xO₃)_{1-y}(Al₂O₃)_y (0 ≤ x ≤ 0.4, 0.05 ≤ y ≤ 0.2) NTC 热敏陶瓷材料制备及电性能研究[D].北京:中国科学院大学,2013.
- [3] PARK K, LEE J K. Mn-Ni-Co-Cu-Zn-O NTC thermistors with high thermal stability for low resistance applications[J]. Scripta Mater, 2007, 57(4): 329-332.
- [4] PARK K, LEE J K, KIM J G, et al. Improvement in the electrical stability of Mn-Ni-Co-O NTC thermistors by substituting Cr₂O₃ for Co₃O₄ [J]. J Alloys Compd, 2007, 437(1): 211-214.
- [5] KULWICHI B M. Ceramic sensors and transducers [J]. J Phys Chem Solids, 1984, 45(10): 1015-1031.
- [6] VERES A, NOUDEM J G, FOURREZ S, et al. Manganese based spinel-like ceramics with NTC-type thermistor behaviour[J]. Solid State Ion, 2007, 178(5/6): 423-428.
- [7] LUO Y, LIU X Y, LI X Q, et al. BaBiO₃-doped Sr-TiO₃-based NTC thermistors [J]. J Alloy Compd, 2007, 433(1/2): 221-224.
- [8] FELTZ A, POLZL W. Spinel forming ceramics of the system Fe_xNi_yMn_{3-x-y}O₄ for high temperature NTC thermistor applications [J]. J Eur Ceram Soc, 2000, 20(14/15): 2353-2366.
- [9] SLEIGHT W. Bismuthates: BaBiO₃ and related superconducting phases [J]. Physica C, 2015, 514(1): 152-165.