

Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ NTC 热敏材料的 Pechini 法制备及微波烧结特性研究

靳先静^{1,2}, 常爱民¹, 张惠敏^{1,2}, 张东炎^{1,2}

(1. 中国科学院新疆理化技术研究所, 乌鲁木齐 830011; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 为制备材料常数(B 值)1900K左右宽温区 NTC 热敏电阻, 将 Pechini 方法制备的 Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ 粉体置于 2.45GHz 多模腔微波炉中, 经不同温度下微波煅烧压制成型后, 于 1000℃ 下微波烧结。采用红外(FT-IR), X 射线衍射(XRD), 扫描电镜(SEM), 粒度分析分别对样品的晶体结构、相组成、形貌和粒度分布进行了表征。结果表明, 不同煅烧和烧结工艺对元件的电学性能有很大的影响; 微波最佳煅烧温度为 650℃, 比常规煅烧所需温度低; 微波烧结能够获得微观结构均匀致密的陶瓷体; 微波烧结制得元件的 B 值和电阻率均匀性较好, 其 B 值平均值为 1930K, 偏差为 0.31%, 电阻率 ρ 的平均值为 135Ω·cm, 偏差为 4.55%; 而常规烧结制得元件的 B 值平均值为 1720K, 偏差为 1.47%, 电阻率 ρ 的平均值为 78Ω·cm, 偏差为 25.34%。复阻抗分析表明, 微波烧结后样品的晶粒电阻 R_b 和晶界电阻 R_{gb} 分别为 255 和 305Ω, 而常规烧结样品的晶粒和晶界电阻分别为 200 和 230Ω。

关键词: 微波烧结; 微波煅烧; NTC; Pechini 法

中图分类号: TB33

文献标识码: A

Preparation and Microwave Sinterability of Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ NTC Thermistor Materials by Pechini Method

JIN Xian-Jing^{1,2}, CHANG Ai-Min¹, ZHANG Hui-Min^{1,2}, ZHANG Dong-Yan^{1,2}

(1. Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In order to obtain the NTC thermistors with small B constant (about 1900K), applied to wide temperature range, Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ NTC thermistor materials prepared by Pechini method were microwave-calcined at different temperatures (650℃, 750℃ and 850℃). The calcined Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ powders were pressed and then sintered at 1000℃ in a microwave furnace (multimode cavity, 2.45GHz). The crystal structure, phase compositions, morphology and particle size distribution of the samples were analyzed by FT-IR, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and a laser particle size analyzer. The experimental results show that the electrical properties of the ceramics are strongly dependent on the calcination and sintering process. The application of microwave leads to a lower calcination temperature (650℃) and densified uniform microstructures. Microwave sintering can obtain the components with well uniformity of B constant and resistivity, of which the B_{avg} is 1930K (deviation of 0.31%) and resistivity ρ_{avg} is 135Ω·cm (deviation of 4.55%). However, the B_{avg} is 1720K (deviation of 1.47%) and resistivity ρ_{avg} is 78Ω·cm (deviation of 25.34%) for the conventionally sintered components. From complex impedance analysis, the grain resistance (R_b) and grain boundary resistance (R_{gb}) are respectively 255Ω and 305Ω for the microwave-sintered samples. The R_b and R_{gb} are respectively 200Ω and 230Ω for conventionally sintered samples.

Key words: microwave sintering; microwave calcining; NTC; pechini method

收稿日期: 2009-01-19, 收到修改稿日期: 2009-04-19

基金项目: 乌鲁木齐市科技攻关项目(G06211002); 乌鲁木齐市种子基金(K08141001)

作者简介: 靳先静(1985-), 女, 硕士研究生. E-mail: jinxianjing1985@163.com

通讯联系人: 常爱民, 研究员. E-mail: changam@ms.xjb.ac.cn

Mn-Ni-Cu-Fe-O 四元体系 NTC (负温度系数) 热敏电阻材料可以用于生产材料常数 (简称 B 值) 较低 (1900K 左右)、使用温区较宽的互换型 NTC 热敏电阻^[1]。材料的微观结构 (尤其是相组成和晶粒尺寸) 对元件的性能有很大的影响, 微观结构均匀的致密陶瓷体能够获得均匀性和一致性优良的热敏电阻元件。陶瓷材料的传统烧结可以通过提高烧结温度得到致密的陶瓷, 但是由于 Ostwald 熟化会导致晶粒长大^[1], 并造成孪晶以及晶粒间第二相杂质的析出。抑制晶粒生长的方法有 (1) 固溶体中加入晶粒生长抑制剂; (2) 使固溶体生成离散的第二相或杂质相, 其在烧结过程中不与主晶相形成液相, 则将阻碍晶界移动, 从而抑制晶粒长大; (3) 高压致密化; (4) 放电等离子烧结等^[2-3]。但是上述技术由于成本高或者最终得到的材料性能仍有缺陷问题, 没有得到广泛应用。因此需要优化初始材料的粒度分布和晶粒大小, 优化烧结工艺获得微观结构均匀的致密陶瓷体。

微波技术由于其独特的加热原理^[4], 在材料科学领域中, 特别是在陶瓷材料这一研究领域的应用越来越受到人们的关注, 许多人利用微波技术对陶瓷材料如: 氮化硅、氧化铝、BaTiO₃ 系 PTC 材料、LaCrO₃ 基复合材料等^[2,5-11] 进行微波煅烧或者烧结获得了微观结构均匀细小的陶瓷体。但是对于生产低 B 值、宽温区互换型 NTC 热敏电阻材料的微波煅烧和烧结很少有报道。本工作着重研究微波对煅烧后粉体的相组成、显微结构产生的影响以及对烧结后陶瓷体的微观结构、电学性能产生的影响。

1 实验部分

1.1 Pechini 法制备 Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ 热敏材料

按照文献^[1]使用的 Pechini 法, 将 Mn(NO₃)₂、Ni(NO₃)₂·6H₂O、Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 Fe(NO₃)₃·9H₂O 溶于去离子水中, 室温下搅拌形成均一溶液, 然后依次加入螯合剂柠檬酸和聚合剂乙二醇, 边搅拌边加热到 90℃, 进行络合配位反应获得溶胶, 然后 130℃ 烘干得凝胶。将凝胶研磨 1h 在不同温度下热分解获得 Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ 金属氧化物。

1.2 Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ 热敏材料微波煅烧

将金属氧化物研磨 4h 后分为相等的 4 份, 放入 MFM-863I 型 2.45GHz 多模腔微波炉 (沈阳金属所研制) 中煅烧。煅烧升降温速率为 6℃/min, 分别升温至 650、750、850℃, 恒温 30min, 然后降温至 400℃, 关闭微波源自然降温; 而常规煅烧升降温速率为 1~2℃/min。

分别用 BIO-RAD FTS165 傅里叶变换红外光谱仪对凝胶和煅烧粉末进行结构和组分分析; Mac

Science M18XHF22-SRA X 射线衍射仪、LEO1430VP 扫描电镜和 Mastersizer2000 激光粒度分析仪对煅烧后粉末进行物相分析、形貌分析和粒度分布分析。

1.3 Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ 热敏材料微波烧结

将煅烧后粉末在 20MPa 下压成 $\phi 30\text{mm} \times 6\text{mm}$ 的块体后经 300MPa 下等静压成型, 置于 2.45GHz 多模腔微波炉中烧结。烧结过程中采用两段升降温速率模式, 第一段升温速率为 8℃/min 到 900℃, 第二段升温速率采用 4℃/min 至 1000℃ 后保温 0.5h。采用此模式的原因是避免热失控现象^[12]。为了同微波烧结作对比, 将相同尺寸的坯体置于常规烧结炉中进行烧结, 升降温速率为 2℃/min, 1000℃ 保温 0.5h。

用 LEO1430VP 扫描电镜对陶瓷体的断面进行形貌分析。

1.4 电学性能测试

将烧结后的陶瓷块体切片后正反面涂覆银-钯浆电极于 850℃ 下金属化, 然后划片封装制成热敏电阻器件。在恒温油槽里, 使用 CM3900 数字万用表测量 25 和 50℃ 下的电阻, B 值可由式 (1) 计算得到:

$$B = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{R_1}{R_2} \quad (1)$$

式中 R_1 、 R_2 分别为温度 T_1 、 T_2 时的电阻值。

采用 HP4194A 型低频阻抗分析仪, 测量 NTC 热敏电阻复阻抗的实部 Z' 和虚部 Z'' , 测试电压为 50mV, 频率范围为 100Hz~40MHz, 获得样品复阻抗的实部 Z' 和虚部 Z'' 。制备热敏电阻的工艺流程如图 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ 热敏粉体材料的分析

图 2 是 Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ 粉体在不同温度热分解后的傅里叶红外透射谱。对于 130℃ 干燥后得到的凝胶, 波数在 3450cm⁻¹ 时, 属于羟基 O—H 伸缩振动的特征峰; 1700cm⁻¹ 附近的特征峰对应于 C=O 的伸缩振动; 1600cm⁻¹ 附近的特征峰对应于 N=O 的伸缩振动; 而在 1076cm⁻¹ 的特征峰对应于醇的 C—O 伸缩振动; 500~900cm⁻¹ 的特征峰对应于金属原子与氧原子所形成的共价键的振动。300℃ 热分解后的样品仍然含有 O—H、N=O、C—O 等官能团, 说明有机物尚

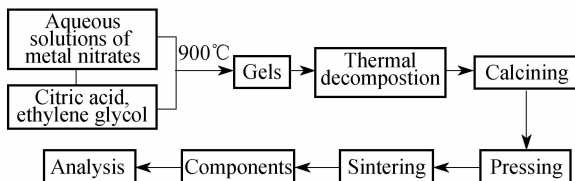


图 1 NTC 热敏电阻的生产工艺流程

Fig. 1 Flow chart for preparing NTC thermistor

未分解完全. 500℃ 热分解后的样品有机官能团基本消失, 仅对应于金属原子与氧原子所形成的 500 ~ 900cm⁻¹ 特征峰, 说明有机物分解完全得到金属氧化物. 因此, 本工作采用 500℃ 作为热分解的温度点.

由 Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ 粉体在 500、650、750 和 850℃ 下微波煅烧的 XRD 图谱(图 3), 可以推断煅烧过程中不同温度段产生的物相. 对于 MnO₂、Ni₂O₃、CuO 和 Fe₂O₃ 的混合体系, MnO₂ 和 Ni₂O₃ 是高介电损耗物质, 具有很强的吸收微波的能力, 能够快速升温反应生成 NiMn₂O₄ 立方尖晶石结构, 经微波辐照一段时间后, CuO 和 Fe₂O₃ 通过微波升温曲线的拐点^[13]后快速升温, 但在 500℃ 下还未达到反应温度, 因此未完全形成尖晶石相, 当温度上升至 650℃, 出现了 NiFe₂O₄ (2θ = 43.46°, 62.93°) 和 MnFe₂O₄ (2θ = 41.34°) 对应的峰. 温度达到 850℃ 时 MnFe₂O₄ 的特征峰 (41.34° 等) 消失, 说明 MnFe₂O₄ 分解形成了 Mn₂O₃、Fe₂O₃ 以及少量的 Fe₃O₄^[14], 由于 MnFe₂O₄ 含量较少, 在图谱上没有明显的 Mn₂O₃ 和 Fe₂O₃ 衍射峰.

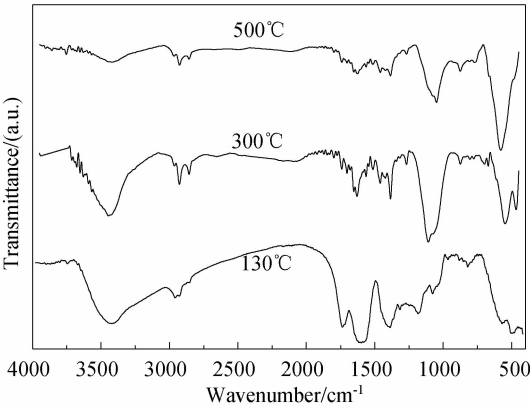


图2 样品在不同温度加热后的傅里叶红外透射谱
Fig. 2 FT-IR transmission spectra of the samples heated at different temperatures

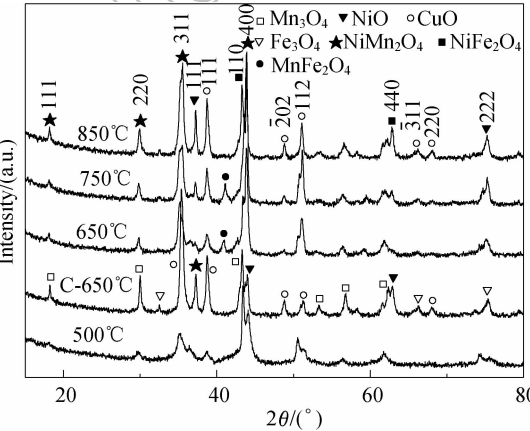


图3 不同温度煅烧后 Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ 粉体的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ powders calcined at different temperatures
500-850℃: Microwave calcination; C-650℃: Conventionally calcination at 650℃

利用 Jade 软件计算粉末中尖晶石相最强衍射峰的相对强度, 表征其在样品中的含量, 根据计算可知样品在 650℃ 时形成了最高含量的尖晶石结构 (53.75wt%), 晶粒尺寸小 (约为 16.07nm), 煅烧温度继续升高, 粉体尖晶石含量降低至 38.47wt%, 同时晶粒尺寸增至 23.87nm. 因此, 实验采用 650℃ 作为微波煅烧的温度点.

对比图 3 中粉体在 650℃ 下微波煅烧与常规煅烧, 通过相分析可知 650℃ 下常规煅烧后, 相组成为金属氧化物和少量的 NiMn₂O₄ 尖晶石结构, 说明 650℃ 下常规煅烧氧化物仍未充分反应, 而在 650℃ 微波场下, 由于微波效应^[15-16]的存在得到了比较完善的尖晶石结构和部分金属氧化物形成的固溶体. 因此微波煅烧形成尖晶石结构温度比常规煅烧的温度低.

图 4 是样品分别在 650、750、850℃ 微波煅烧和 650℃ 常规煅烧后的扫描电镜照片. 由图 4(a)、(b) 可观察到样品在 650、750℃ 微波煅烧后颗粒尺寸分别在 90 ~ 150nm、230 ~ 260nm 之间, 当煅烧温度升高至 850℃ 时, 如图 4(c) 所示, 颗粒度增大至 1.5μm. 由于常规加热是由发热元件通过辐射对流加热样品, 而微波加热是依靠介质材料在微波场中的极化损耗产生整体加热, 材料均匀地整体吸收微波能并被加热^[3], 因此 650℃ 微波煅烧后颗粒尺寸较小且分布比较均匀 (图 4(a) 和 4(d)).

图 5 是样品分别在 650、750、850℃ 微波煅烧和 650℃ 常规煅烧后测得的粒度分布图. 由图 5(a), 650℃ 微波煅烧后粉末粒度分布窄, 颗粒尺寸小; 由图 5(b), 微波煅烧粉末颗粒粒径比常规煅烧的颗粒粒径小且颗粒分布均匀, 这与 XRD 分析、扫描电镜分析得到的结果相近, 但是尺寸存在一定差异, 原因可能是: (1) 粉体的每个颗粒是由若干晶粒组成; (2) 激光粒度分析是基于假设测量颗粒是球形的 Mie 理论, 但由扫描电镜可以观测出颗粒并非球形.

将三种不同温度微波煅烧后粉体压制成型, 制成元件后测试元件的电阻率 ρ、B 值与煅烧后粉末 XRD 峰强比之间的关系如图 6 所示, 尖晶石含量越多, 元件的电阻率 ρ 和 B 值越小. 根据前述相分析, Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ 陶瓷由尖晶石相和部分氧化物组成, 其导电是由氧八面体空隙中同一元素不同价离子交换电子进行的^[17], 即 Mn⁴⁺ + Mn³⁺ → Mn³⁺ + Mn⁴⁺, Ni³⁺ + Ni²⁺ → Ni²⁺ + Ni³⁺, Cu²⁺ + Cu⁺ → Cu⁺ + Cu²⁺, Fe³⁺ + Fe²⁺ → Fe²⁺ + Fe³⁺, 材料中八面体空隙中不同价同一元素离子的数量即是载流子浓度. 根据电导率 σ 与载流子浓度 n、载流子迁移率 μ 之间的关系,

$$\sigma = ne\mu \tag{2}$$

式中 e 为单位电荷. 相同温度下载流子迁移率是一定

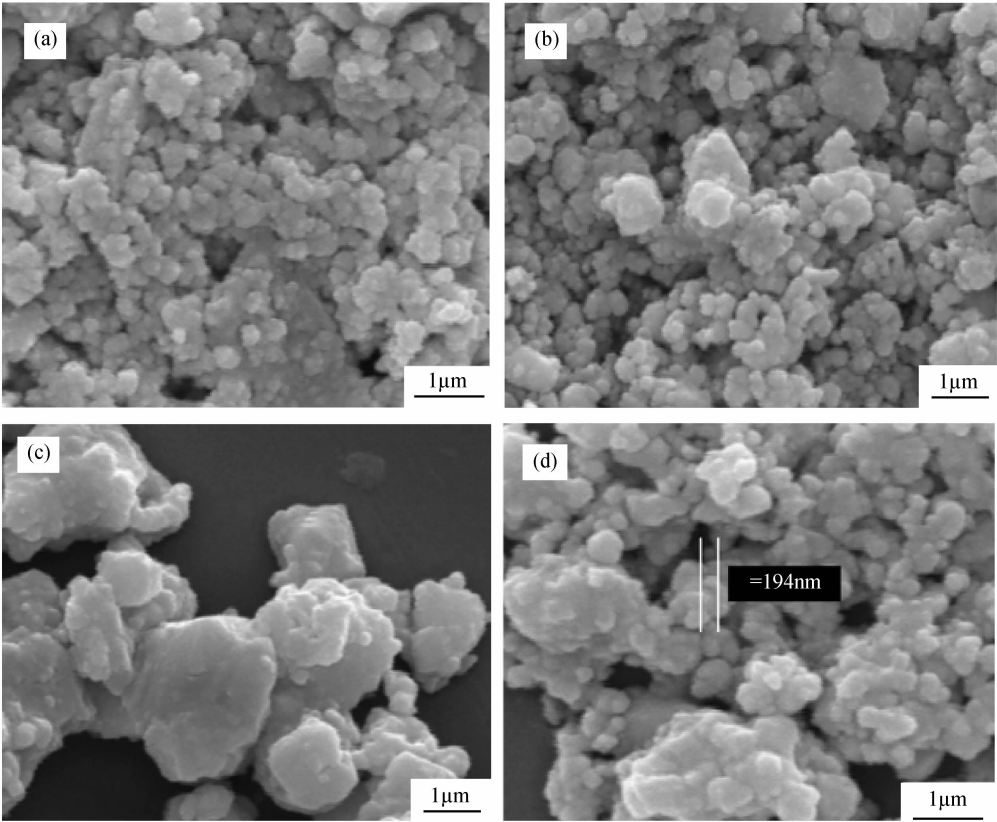


图 4 样品经(a)650℃,(b)750℃,(c)850℃下微波煅烧和(d)650℃常规煅烧后的扫描电镜照片
Fig.4 SEM micrographs of the powders microwave-calcined at (a) 650℃, (b) 750℃, (c) 850℃ and (d) conventionally calcined at 650℃

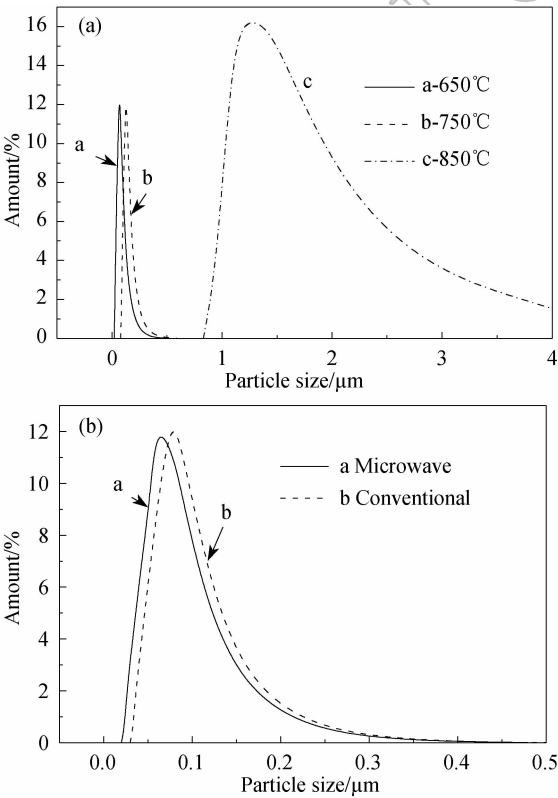


图 5 煅烧后粉末的粒度分布
Fig.5 Particle size distribution
(a) Microwave calcination; (b) Microwave/conventional at 650℃

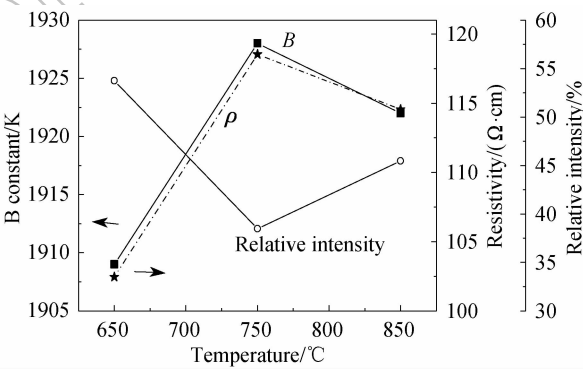


图 6 元件的电阻率 ρ 、B 值与煅烧后粉末 XRD 峰强比之间的关系
Fig.6 Relationship between ρ , B and XRD relative intensity of calcined powders

的,尖晶石含量大,为体系提供的载流子增多,电导率增大,相应的电阻率和 B 值则降低.因此,650℃微波煅烧满足低 B 值宽温区热敏电阻器的要求.

2.2 微波烧结后陶瓷体的烧结性能和电学性能

图 7 为微波煅烧温度为 650℃的粉体成型后分别经微波烧结和常规烧结陶瓷片断面的扫描电镜照片.可以看出常规烧结后样品的晶粒异常长大,晶界不明显;而微波烧结后样品的结构均匀,晶粒发育紧凑完整,平均尺寸为 2.37 μm,晶界明显.原因是在低温阶

段陶瓷材料的晶粒长大主要是表面扩散占主导,材料升温速率提高,很快通过了低温阶段,避免了低温阶段的晶粒长大^[5];高温阶段则是晶界和晶格扩散占主导,微波烧结能够加速原子在晶格间的扩散,抑制晶粒的长大,而这是常规烧结难以实现的。

利用 Image Pro Plus 软件测得微波烧结后陶瓷体的气孔率为 1.3%;常规烧结后陶瓷体的气孔率为 3.4%。微波烧结和常规烧结后陶瓷体的相对密度分别为 96% 和 89%。Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ 体系的微波快速烧结中存在的微波效应^[18]可以促进原子的扩散,有助于物质充分传递,使得杂质在晶界上充分偏析,从而抑制晶界的移动速度,并使气孔有时间抵达晶界而排除,从而达到提高烧结致密度的目的。

将微波烧结和常规烧结制成的元件分别选取 20 只,测试其 B 值和电阻率 ρ ,如图 8 所示,相同烧结温度下微波烧结后元件的 B 值在 1930K,而常规烧结后元件的 B 值远远小于 1900K,不能达到要求,这是由于常规烧结晶粒尺寸大,形成的晶界少,而晶界是电子流的散射中心,晶界数目少对电子的散射能力减弱,从而使得 B 值比微波烧结的低。同时微波烧结均匀的微观结构使得元件的材料常数 B 值和电阻率 ρ 均匀,相对平均偏差小(B 值偏差为 0.31%, ρ 值偏差为 4.55%),这是因为微波烧结过程中样品内部温度和外部温度相差不大;而常规烧结过程中样品存在明显的温度梯度。因此,利用微波烧结方式大大提高了元件的均匀性和一致性。

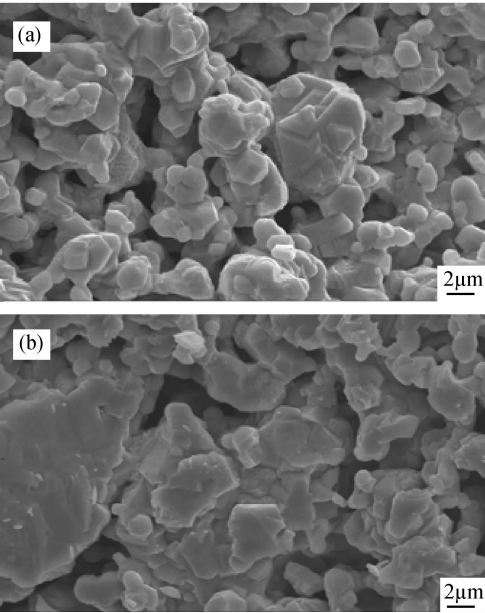


图 7 烧结后陶瓷体的扫描电镜照片
Fig. 7 SEM micrographs of the sintered ceramics
(a) Microwave sintered; (b) Conventional sintered

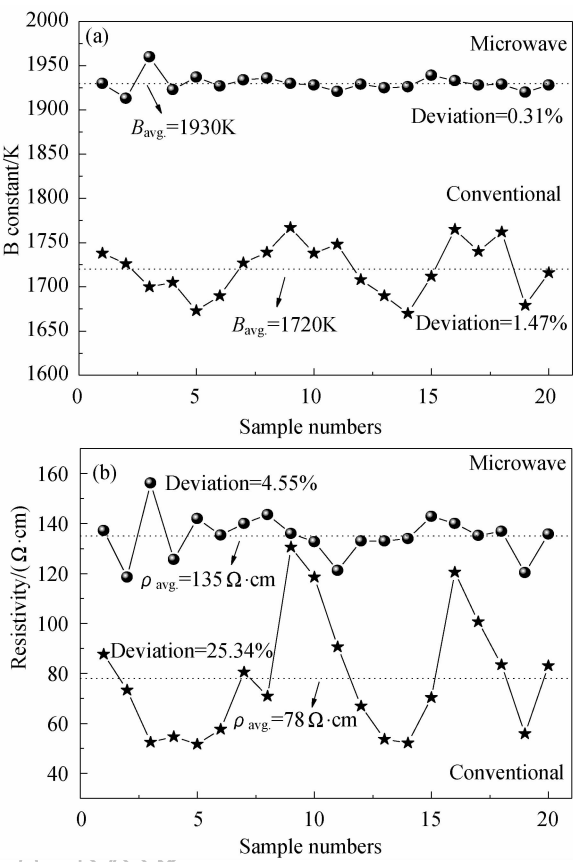


图 8 20 只元件(a) B 值、(b) 电阻率 ρ 的均匀性分布
Fig. 8 Distribution of (a) B constant, (b) ρ for twenty components

复阻抗谱图是研究 NTC 多晶陶瓷材料晶粒晶界电学性质和导电机制的有效方法。复阻抗的实部 Z' 和虚部 Z'' 可根据下面公式：

$$Z' = R_b + \frac{R_{gb}}{1 + \omega^2 C_{gb}^2}, Z'' = \frac{\omega C_{gb} R_{gb}}{1 + \omega^2 C_{gb}^2} \quad (3)$$

式中, R_b 、 C_b 为晶粒电阻和电容; R_{gb} 、 C_{gb} 为晶界电阻和电容; ω 为测试频率。

当 $\omega \rightarrow 0$ 时, $Z' = R_b + R_{gb}$; $\omega \rightarrow \infty$ 时, $Z' = R_b$ 。因此由复阻抗曲线在实轴上的截距计算晶粒电阻 R_b 、晶界电阻 R_{gb} ^[19-20]。图 9 是元件(微波和常规各选择 5 只)复阻抗分析谱图,可以看出:(1) 微波烧结和常规烧结后样品的复阻抗曲线均由一个半圆和一条直线组成,圆弧代表了样品颗粒内部电学性质,而直线则代表了样品与电极之间的接触^[21-22],由图可知,对于热敏电阻陶瓷,在最高频率段的导电机制由样品与电极界面引起;最低频率段的导电机制由晶粒边界所引起;而中间频率段的导电机制由颗粒内部所引起。(2) 微波烧结后晶粒尺寸小晶界数量多,对电子的散射能力增强,因此微波烧结后样品的晶粒电阻和晶界电阻较大,分别为 255 和 305 Ω ,而常规烧结样品的晶粒和晶界电阻约为 200 和 230 Ω 。

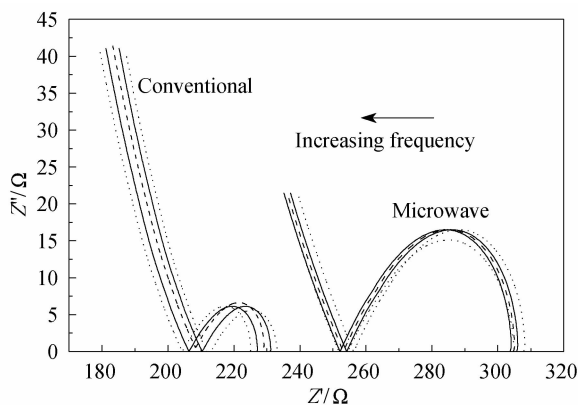


图9 元件的复阻抗分析图

Fig. 9 Complex impedance plots for the components

3 结论

采用 Pechini 方法合成的 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ NTC 热敏材料的最佳煅烧温度为 650°C , 比常规煅烧所需温度低. 微波煅烧的粉体颗粒粒径比常规煅烧的颗粒粒径小且分布均匀, 这是由于微波能在很短的时间内均匀加热, 大大消除了温度梯度, 使各组分瞬间反应成核, 从而获得均匀的粉体. 微波烧结较常规烧结能够获得微观结构均匀细小的致密陶瓷体, 制得元件的电阻率 ρ 和材料常数 B 值的均匀性较好, 相对平均偏差分别为 4.55% 和 0.31%, 能够生产优质的 B 值 1900K 左右的宽温区互换型元件. 微波烧结后样品的晶粒电阻和晶界电阻较大, 分别为 255 和 305Ω , 而常规烧结样品的晶粒和晶界电阻约为 200 和 230Ω .

参考文献:

[1] Wang Shao-Gang, Chang Ai-Min, Zhang Hui-Min, *et al.* *Materials Chemistry and Physics*, 2008, **110**(1): 83-88.

[2] Menezes R R, Kiminami R H G A. *J. Mater. Process. Tech.*, 2008, **203**(3): 513-517.

[3] 孟庆新, 梁宝岩, 李海云, 等. 功能材料与器件学报, 2008, **14**(3): 591-596.

[4] 金钦汉. 微波化学. 北京: 科学出版社, 1999: 94-96.

[5] Mohamed Aliouat, Louis Mazo, Gilbert Desgardin, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73**(8): 2515-2518.

[6] Selmi F, Guerin F, Yu X D, *et al.* *Materials Letters*, 1992, **12**(6): 424-428.

[7] Mark I Jones, Maria-Cecilia Valecillos, Kiyoshi Hirao. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**(10): 2424-2426.

[8] Huang Z J, Masahide Gotoh, Yukio Hirose. *J. Mater. Process. Tech.*, 2009, **209**(5): 2446-2452.

[9] Kristen H Brosnan, Gary L Messing, Dinesh K Agrawal. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **86**(8): 1307-1312.

[10] Ebadzadeh T, Valefi M. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **448**(2): 246-249.

[11] 常爱民, 杨文, 简家文, 等 (CHANG Ai-Min, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17**(4): 713-718.

[12] Romualdo R Menezes, Pollyane M Souto, Ruth H G A Kiminami. *J. Mater. Process. Tech.*, 2007, **190**(2): 223-229.

[13] 金钦汉. 微波化学. 北京: 科学出版社, 1999: 17-18.

[14] 聂荣佳. 铁酸盐的制备及用于两步热化学循环分解水制氢的初步研究. 鞍山: 鞍山科技大学硕士论文, 2003.

[15] Roy R, Peelamedu R, Hurt L, *et al.* *Mater. Res. Innov.*, 2002, **6**(3): 128-140.

[16] Vaidhyanathan B, Singh A P, Agrawal D K, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**(6): 1197-1202.

[17] 莫以豪. 半导体陶瓷及敏感元件. 上海: 科技技术出版社, 1983: 182-188.

[18] Wang J, Binner J, Vaidhyanathan B. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(6): 1977-1984.

[19] Song S G, Ling Z, Placido F. *Materials Research Bulletin*, 2005, **40**(7): 1081-1093.

[20] 苏树兵, 宋世庚, 郑应智, 等. 材料科学与工程, 2002, **20**(3): 386-389.

[21] 王多君, 易丽, 谢鸿森, 等. 地学前缘, 2005, **12**(1): 123-129.

[22] 李莉, 童茂松, 翁爱华. 电子元件与材料, 2006, **25**(6): 30-32.