

热敏陶瓷材料 $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ 微结构与电学性能研究

彭昌文^{1,2,3}, 张惠敏^{1,2}, 常爱民^{1,2}, 黄霞^{1,2,3}, 姚金城^{1,2,3}

(1. 中国科学院 新疆理化技术研究所, 乌鲁木齐 830011; 2. 新疆电子信息材料与器件重点实验室, 乌鲁木齐 830011; 3. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘 要: 采用氧化物固相法制备 $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($0.8 \leq x \leq 1.2$) 系列 NTC (negative temperature coefficient) 热敏电阻粉体材料. 利用激光粒度分析、XRD、SEM 和电性能测试等手段, 表征了煅烧材料的颗粒尺寸、陶瓷体的物相、形貌以及陶瓷材料的电学特性与 Co 含量的关系. 结果表明: 在 1130~1230℃ 烧结温度范围内, 该材料体系的 B 值和电阻率 $\rho_{25^\circ\text{C}}$ 随 Co 含量的变化范围分别为 3487~4455 K 和 1998~203617 $\Omega\cdot\text{cm}$, B 值和电阻率随 Co 含量的增加先增大后减小. 该材料系列电阻率和 B 值调整范围较大, 是一种具有实际应用价值的 NTC 热敏电阻.

关 键 词: NTC 热敏陶瓷; 尖晶石; 电性能

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Microstructure and Electrical Properties of $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ Thermistor Ceramics

PENG Chang-Wen^{1,2,3}, ZHANG Hui-Min^{1,2}, CHANG Ai-Min^{1,2}, HUANG Xia^{1,2,3}, YAO Jin-Cheng^{1,2,3}

(1. Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China; 2. Xinjiang Key Laboratory of Electronic Information Materials and Devices, Urumqi 830011, China; 3. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A series of composite of the negative temperature coefficient (NTC) powders of $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($0.8 \leq x \leq 1.2$) materials were prepared via solid-state method. The particle size of calcined powders, ceramics phase structure, morphology and electrical properties were characterized by laser particle size analyzer, XRD, SEM and electrical measurements, respectively. The results show that when the $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ ceramics sintered at 1130–1230℃, their characteristic parameters $B_{25/50}$ value are found to be in the range of 3487K to 4455K and their electrical resistivities $\rho_{25^\circ\text{C}}$ are 1998 $\Omega\cdot\text{cm}$ to 203617 $\Omega\cdot\text{cm}$. The $B_{25/50}$ value and $\rho_{25^\circ\text{C}}$ first increases and then decreases as the Co content increases. This means that electrical resistivity and B value of $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ ceramics could be adjusted to the desired values and this ternary system can be considered as the advanced semi-conducting materials for NTC thermistor applications.

Key words: NTC thermistor ceramic; spinel; electrical property

随着电子、信息技术的发展, 负温度系数 (Negative Temperature Coefficient, NTC) 热敏电阻引起了人们的极大关注, 因具有对温度敏感、体积小、响应快、价格低和互换性好等优点, 被广泛用于温

度测量、温度控制和温度补偿等方面^[1-3]. NTC 热敏陶瓷材料通常是由 3d 过渡金属元素组成的具有 AB_2O_4 尖晶石结构的复合氧化物, 以 Mn 基为主要成分的过渡金属氧化物的二元、三元体系在实际生

收稿日期: 2010-11-18; 收到修改稿日期: 2011-01-04

基金项目: 国家自然科学基金(50902148); 中科院“西部之光”(RCPY200901)

National Natural Science Foundation of China (50902148); Western Light Foundation of Chinese Academy of Sciences (RCPY200901)

作者简介: 彭昌文(1986-), 男, 硕士研究生. E-mail: pengchangwen1986@163.com

通讯作者: 常爱民, 研究员. E-mail: changam@ms.xjb.ac.cn

产中的应用最为广泛. 常见的材料组成有 MnNiO 、 MnNiCoO 、 MnNiFeO 、 MnNiCuO 、 MnNiZnO 等二元、三元体系及更复杂的四元体系^[4-15]. 不同的材料体系及配方, 其电性能参数差别很大. CoMnNiO 三元系 NTC 热敏陶瓷的稳定性较好, 阻值、 B 值使用范围较宽($\rho_{25}=1\sim 10^5 \Omega\cdot\text{cm}$ 、 $B=1000\sim 7000\text{K}$)、使用温度范围广($-50\sim 300^\circ\text{C}$), 是用来制备 NTC 热敏电阻陶瓷的重要材料^[16]. 目前 NTC 热敏电阻在进行大规模生产时还存在产品一致性差, 精度、重复性不高等问题, 需系统研究材料体系中各元素含量分布及烧结工艺以改善其性能.

本工作采用氧化物固相法, 以 $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($0.8\leq x\leq 1.2$) 体系为对象, 此体系中 Mn 相对含量为 35%~50%、Ni 相对含量为 25%、Co 相对含量为 25%~40%, 位于二木久夫绘制的 MnNiCoO 系 NTC 材料浓度三角相图的中心区域^[17], 该区域内材料具有较好的稳定性和一致性. 研究该体系 Mn、Co 相对含量及不同烧结温度对其电性能的影响, 从而获得符合实际生产需求的材料配方和烧结工艺.

1 实验

采用氧化物固相法制备热敏材料前驱体, 以高纯 MnO_2 、 Ni_2O_3 、 Co_2O_3 为初始原料, 按照组成 $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x=0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2$) 进行称料, 将称量好的粉末置于行星式球磨机中, 用二氧化锆球和去离子水为球磨介质球磨 24h 后于 80°C 下烘干 24h, 所得前驱体在 850°C 煅烧 2h, 然后进行二次球磨, 将得到的黑色粉体在 20MPa 下压成 $\phi 10\text{mm}\times 1.5\text{mm}$ 的圆片, 分别于 1130、1150、1180、1200、1230 $^\circ\text{C}$ 烧结 2 h, 烧结后的样品两面涂 Ag-Pd 浆, 并测试样品电阻.

采用 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪对煅烧后粉体进行粒度分布分析; Mac Science M18xHF-22-SRA X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$ 特征辐射波长, $\lambda=0.15418\text{nm}$)进行物相分析; 用 LEO1430VP 扫描电镜对烧结后陶瓷体表面进行形貌分析; 使用 Archimedes 排水法测定陶瓷体的表观密度; 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'' . 使用 Agilent 34401A 数字多用表测量电阻, 分别测量 25°C 和 50°C 时电阻值元件的阻值.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ 热敏粉体材料分析

图 1 为 $\text{Mn}_{1.15}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{1.1}\text{O}_4$ 前驱体分别于 750°C 、 850°C 、 950°C 煅烧 2h 后粉体材料的 XRD 图谱. 750°C 煅烧后材料含有尖晶石相和 Mn_2O_3 混合相, 且尖晶石相衍射峰较弱, 这是由于煅烧温度较低, 尚未完全形成尖晶石相; 当温度上升至 850°C 和 950°C 时, 材料为单一的尖晶石相, 衍射峰窄而尖锐, 表明尖晶石相发育良好. 从节约能源的角度, 本工作选取 850°C 作为 $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ 体系的最佳煅烧温度.

表 1 为 $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ 体系在 850°C 煅烧后粉体材料的颗粒度与晶粒度, 可见各样品的颗粒尺寸分布 d_{50} 为 $1.180\sim 2.134\mu\text{m}$ 、 d_{90} 为 $2.986\sim 4.274\mu\text{m}$, 平均颗粒度在 $1.374\sim 3.238\mu\text{m}$ 之间, 表明 850°C 煅烧后粉体的颗粒尺寸细小、粒度分布一致性较好. 利用半高峰宽法, 由 Scherrer 公式计算晶体的平均晶粒大小为 $23.2\sim 52.1\text{nm}$ 之间, 最小平均晶粒为 $x=1.1$ 时为 23.2nm , 最大为 $x=1.2$ 时为 52.1nm . 对比由 Scherrer 公式计算得到的晶粒粒度大小和激光粒度仪测得的颗粒度大小, 可知每个颗粒都比晶粒大得多, 这是由于每个颗粒都是由若干晶粒组成的团聚体.

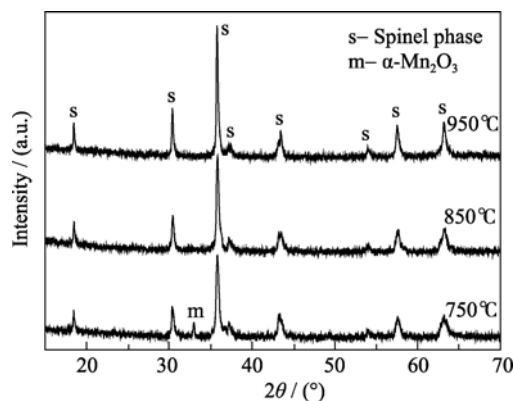


图 1 不同温度煅烧后 $\text{Mn}_{1.15}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{1.1}\text{O}_4$ 粉体的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Mn}_{1.15}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{1.1}\text{O}_4$ powders calcined at different temperatures

表 1 850°C 煅烧后粉体材料的颗粒度与晶粒度
Table 1 Particle size and crystalline size of the powders calcined at 850°C

Sample	Particle size (d_{50}/d_{90})/ μm	Average particle size/ μm	Crystalline size/nm
$x=0.8$	1.380/3.567	1.648	31.7
$x=0.9$	1.180/2.986	1.374	34.1
$x=1.0$	1.994/4.274	2.338	49.3
$x=1.1$	1.285/3.568	1.561	23.2
$x=1.2$	2.134/3.567	3.238	52.1

2.2 热敏陶瓷相结构与电学性能

图 2 为 1200℃ 烧结后陶瓷粉体的 XRD 图谱. 选取 Co 含量为 $x=0.8$ 、0.9、1.1 为研究对象, 当 Co 含量为 0.8 时, 材料具有单一尖晶石相, 没有其它杂峰出现; 当 Co 含量为 0.9 时, 材料为尖晶石相和 NiO 岩盐相与 Mn_2O_3 四方相的混合相, 图谱衍射峰向高角方向移动; Co 含量为 1.1 时, 材料中 Mn_2O_3 四方相衍射峰消失, 得到尖晶石相与 NiO 岩盐相固溶体, 且 NiO 相衍射峰强度增加. 这表明 Co 相对含量的变化将会对 $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ 材料体系的晶相结构产生影响: 当 $x=0.8$ 时, 此时形成单一的立方尖晶石相结构(晶格常数 $a=0.8321\text{nm}$), 材料中无其它杂相出现; $x=0.9$ 时, 材料 NiO 岩盐相与 Mn_2O_3 四方相和尖晶石相(晶格常数 $a=0.8219\text{nm}$)的混合相, 由于新相的析出, 主相尖晶石相的晶格常数减小, 使得

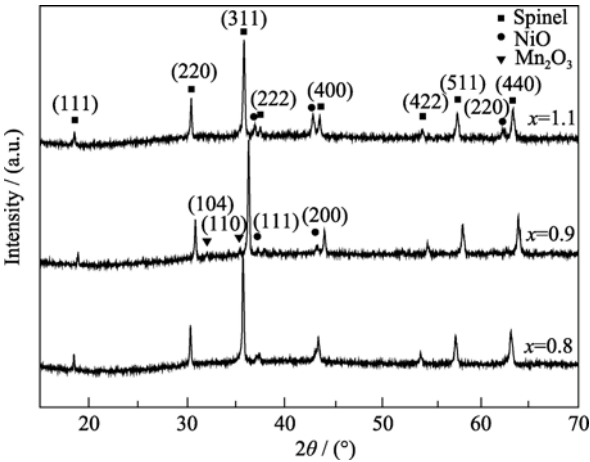


图 2 $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ 陶瓷 1200℃ 烧结的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ ceramics sintered at 1200℃

图谱衍射峰向高角方向移动. $x=1.1$ 时, 材料中 Mn 含量相对减少, Co 含量相对增加, Mn_2O_3 相不再析出, NiO 相衍射峰却有所增强, Co^{2+} 在部分进入 B 位的同时又部分进入 A 位^[18], 立方尖晶石相的对称性被破坏, 衍射峰强度减弱, 峰形宽化.

图 3 为 $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4(0.8\leq x\leq 1.2)$ 陶瓷表面 SEM 形貌, (a)、(b)、(c)分别对应于 Co 含量为 $x=0.8$ 、 $x=1.0$ 、 $x=1.2$ 在 1150℃ 烧结照片; (d)、(e)、(f)分别对应于 Co 含量为 $x=0.8$ 、 $x=1.0$ 、 $x=1.2$ 在 1200℃ 烧结照片. 可以看出材料均已成瓷, 晶粒发育完整, 晶界明显. 在相同的烧结工艺下 Co 含量为 $x=0.8$ 、 $x=1.0$ 、 $x=1.2$ 时材料晶粒度逐渐增大, 晶界所占的比重减小, 致密度增大. 在不同的烧结工艺下, 相同 Co 含量的材料表面形貌也存在差异: 烧结温度高, 晶粒异常长大, 气孔率减少. 在 1200℃ 烧结时, $x=1.0$ 、 $x=1.2$ 材料晶粒出现了裂纹, 这可能是烧结温度过高导致的.

表 2 为 $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ 陶瓷体经 1200℃ 烧结后的表观密度与致密度. 表观密度与致密度随 Co 含量的增加先减小后增大. $x=0.9$ 时陶瓷体的表观密

表 2 $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ 陶瓷体经 1200℃ 烧结后的密度
Table 2 Density of $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ ceramics sintered at 1200℃

Sample	Experimental density/(g·cm ⁻³)	Relative density/%
$x=0.8$	4.53	89.5
$x=0.9$	4.08	80.5
$x=1.0$	4.71	93.0
$x=1.1$	4.82	95.3
$x=1.2$	4.94	97.5

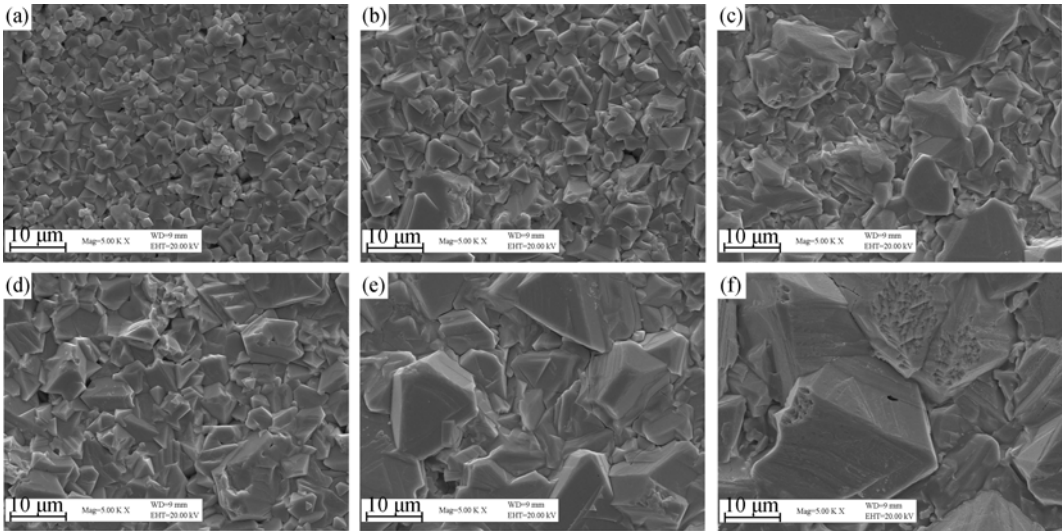


图 3 不同温度烧结 $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ 陶瓷的 SEM 照片
Fig. 3 Surface SEM images of the $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ ceramics sintered at different temperatures
(a) $x=0.8$, (b) $x=1.0$, (c) $x=1.2$, sintered at 1150℃; (d) $x=0.8$, (e) $x=1.0$, (f) $x=1.2$, sintered at 1200℃

度与致密度最小, 分别为 4.08 g/cm^3 与 80.5% ; $x=1.1$ 与 $x=1.2$ 时陶瓷体致密度大于 95% , 已达致密. 对于同一材料配比, 陶瓷体的致密度对材料的电学性能影响较大: 致密度越大, 体系中孔隙与晶界所占的比重越低; 在 NTC 陶瓷材料中, 晶粒为半导体, 晶界是电子流的散射中心, 为高阻层, 晶界是承受电压的主要单位, 晶粒越小, 晶界越多, 样品的电阻率越大^[14].

电阻率和材料常数 B 是 NTC 热敏电阻的重要参数. 图 4 为 1180°C 烧结 $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ 样品的阻-温特性曲线, 在测试的温区内, $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ 的电阻随温度的升高迅速降低, 样品显示出典型的负温度效应. 满足如下关系:

$$R_T = R_0 \exp \frac{\Delta E}{kT} \quad (1)$$

式中 ΔE 为电导活化能, k 为波尔兹曼常数. NTC 热敏电阻的材料常数 B 值可以表示为:

$$B = \Delta E/k \quad (2)$$

材料的半导体化过程为材料提供了一定量的载流子浓度, 它们不随温度变化, 表现为 R_0 为常数. 但载流子的迁移活化能和载流子的迁移频率分别随温度的升高而降低和增大, 因此宏观上表现为电阻率随温度的升高而呈指数减小^[1].

从图 5 可以观察到 $x=0.9$ 时材料的电阻值为该体系的最大值, 且明显大于其它各样品的阻值. 各样品阻值的对数随温度倒数的变化成良好的线性关系, 这与(1)式两边取对数后所得结果一致, 根据直线的斜率和(2)式能得到激活能 ΔE , 材料常数 $B_{25/50}$ 值可由(3)式计算得到:

$$B = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{R_1}{R_2} \quad (3)$$

其中 R_1 、 R_2 分别为温度 $T_1(298.15\text{K})$ 、 $T_2(323.15\text{K})$

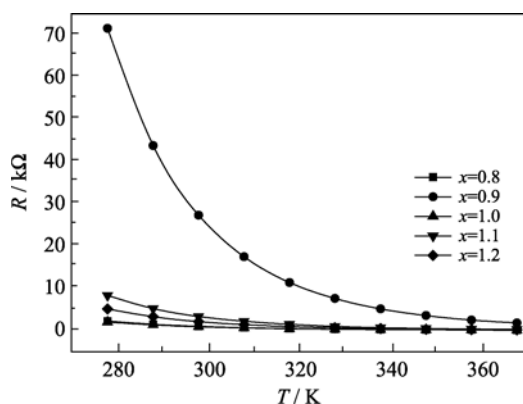


图 4 1180°C 烧结 $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ 样品的阻温特性曲线
Fig. 4 Relationship between electrical resistance (R) and temperature for $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ ceramics sintered at 1180°C

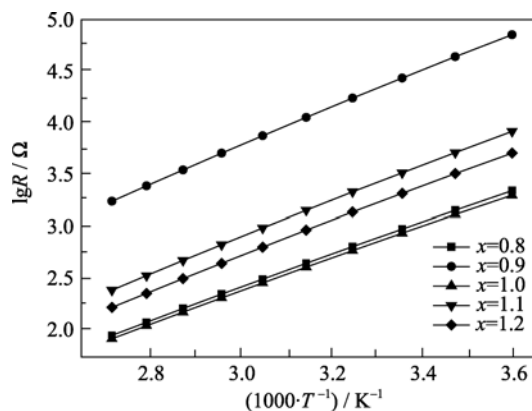


图 5 1180°C 烧结 $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ 样品的 $\lg R-1/T$ 关系
Fig. 5 Relationship between $\lg R$ and the absolute temperature $1/T$ for $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ ceramics sintered at 1180°C

时的电阻值.

图 6 与图 7 为不同烧结温度下电阻率 $\rho_{25^\circ\text{C}}$ 和 $B_{25/50}$ 值随 Co 含量的变化曲线, 从图中可以看出, 在同一烧结温度下, 电阻率 $\rho_{25^\circ\text{C}}$ 和 $B_{25/50}$ 值随 Co 含量的变化有相同的变化趋势, 这与 CoMnNiO 三元系材料 B 值与阻值同升同降的趋势是符合的^[13]. 随

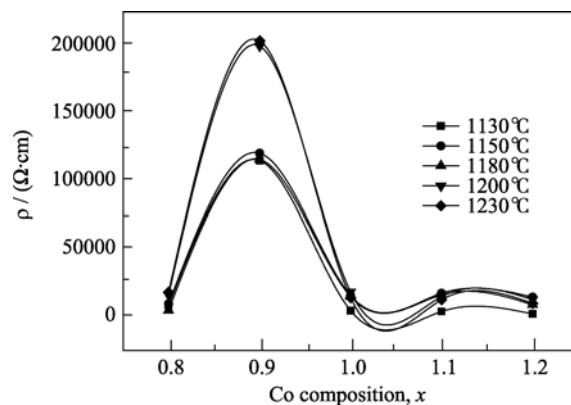


图 6 不同温度烧结样品 $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ 的电阻率
Fig. 6 Electrical resistivity of $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ ceramics sintered at different temperatures

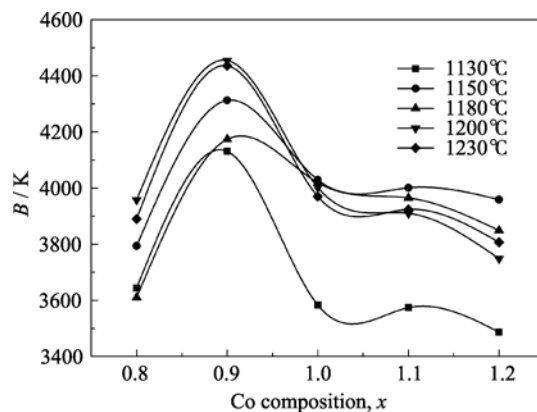


图 7 不同温度烧结样品 $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ 的 $B_{25/50}$ 值
Fig. 7 $B_{25/50}$ value of $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ ceramics sintered at different temperatures

Co 含量的增加, 电阻率 $\rho_{25^\circ\text{C}}$ 先急剧增大, 其数量级由 10^3 变化到 10^5 , 后又急剧下降, 最后小幅减小; 而 $B_{25/50}$ 值也相应大幅增加后下降。

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理的有效方法, 而陶瓷材料本身有两种结构, 即晶粒相和晶界相。通过复阻抗分析, 可以分离出材料的晶粒和晶界电阻(率)。复阻抗的实部 Z' 和虚部 Z'' 可根据下面公式:

$$Z' = R_g + \frac{R_{gb}}{1 + \omega^2 C_{gb}^2}, \quad Z'' = \frac{\omega C_{gb} R_{gb}}{1 + \omega^2 C_{gb}^2} \quad (4)$$

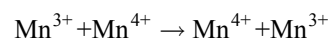
式中, R_g 为晶粒电阻; R_{gb} 、 C_{gb} 为晶界电阻和电容; ω 为测试频率。图 8 为 Co 含量为 $x=1.0$ 、 1.1 、 1.2 时元件复阻抗曲线图, 可知其复阻抗曲线均由两个半圆组成, 分别对应于高频段材料的晶粒电阻率和低频段的晶界电阻率, 其值可分别由两个半圆曲线在实轴上的截距计算得到^[19-20]。随着 Co 含量的增大, 低频段半圆曲线在实轴上的截距与高频段半圆曲线在实轴上的截距比值在减小, 这表明晶界电阻率对材料总体电阻率的贡献在降低。这是由于材料晶粒尺寸增大, 晶界数量减少, 晶界所占的比例降低, 其对电子的散射能力减弱, 材料总体电阻率减小。

半导体材料的电导率可表示为:

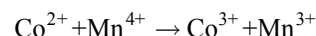
$$\sigma = ne\mu \quad (5)$$

式中, n 为载流子浓度, μ 为载流子迁移率, e 为单位电荷。由(5)式可见, 材料的电导率与载流子浓度有关。具有尖晶石结构的过渡族金属氧化物的一般表达式为 AB_2O_4 , 其氧原子采取近似立方密堆积结构, 形成四面体和八面体两种间隙位置, 习惯上称四面体间隙为 A 位, 八面体间隙为 B 位^[3,21]。一般认为, 尖晶石型 NTC 热敏陶瓷的导电机理是电子在尖晶石结构 B 位中同种变价金属离子(如 Mn^{3+} 和 Mn^{4+})之间的跳跃而产生的跳跃电导^[13,22]。在含 Mn 离子

的材料中存在 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 等价态, 其中 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 占据 B 位, 电子在 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 之间跳跃^[23]。 $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ 材料室温电阻率随 Co 含量的变化可解释为以下行为: 在 Co 含量 $x=0.8$ 时, 材料为单一立方尖晶石相, 其具有较好的导电性, 载流子浓度较高, 材料的电阻率较低; $x=0.9$ 时, 陶瓷体致密度最小, 同时析出的 Mn_2O_3 与 NiO 相为非导电相, 从而使材料的电阻率急剧增加。此后随着 Co 含量的继续增加, 使得 Co^{2+} 优先占据尖晶石的八面体位置, 由于 Co 以 Co^{2+} 和 Co^{3+} 两种离子的形式存在, Co^{2+} 可以进入到尖晶石结构的八面体空隙。 Co^{2+} 在八面体的空隙存在, 促使更多的 Mn^{4+} 生成, 增大了载流子的浓度, 使原有的半导体单一导电机构:



增加了新的导电机构:



载流子浓度增大和导电机构的增加, 同时陶瓷体致密度提高, 晶界电阻率对材料总体电阻率的贡献降低, 使得材料的电阻率明显下降。

表 3 为不同烧结温度下的电阻率 $\rho_{25^\circ\text{C}}$ 及 $B_{25/50}$ 值。经对比发现: 当 Co 含量为 $x=0.9$ 时电阻率 $\rho_{25^\circ\text{C}}$ 和 $B_{25/50}$ 值均为该材料系列的最大值。在 $1130\sim 1230^\circ\text{C}$ 烧结温度范围内, 电阻率 $\rho_{25^\circ\text{C}}$ 从 $1998\Omega\cdot\text{cm}$ 变化到 $203617\Omega\cdot\text{cm}$, $B_{25/50}$ 值从 3487K 变化到 4455K , 可见该材料体系的 B 值及阻值可调整范围较大, 可根据实际需要不同范围, 选择合适的配比和烧结温度应用于 NTC 材料体系。

3 结论

1) 采用氧化物固相法制备 $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($0.8 \leq x \leq 1.2$) NTC 热敏材料, 其最佳煅烧温度为 850°C , 平均颗粒度为 $1.374\sim 3.238\mu\text{m}$, 颗粒尺寸小且分布均匀, 平均晶粒大小为 $23.2\sim 52.1\text{ nm}$ 。

2) Co 相对含量对 $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ 陶瓷材料微观结构和形貌影响较大, $x=0.9$ 时材料为尖晶石相和 NiO 岩盐相与 Mn_2O_3 四方相的混合相, 致密度为 80.5% 。

3) 在 $1130\sim 1230^\circ\text{C}$ 烧结温度范围内, 室温电阻率和 B 值随 Co 含量的增加先增大后减小, 电阻率 $\rho_{25^\circ\text{C}}$ 从 $1998\Omega\cdot\text{cm}$ 变化到 $203617\Omega\cdot\text{cm}$, $B_{25/50}$ 值从 3487K 变化到 4455K , 可选择合适配比和烧结温度应用于实际生产。

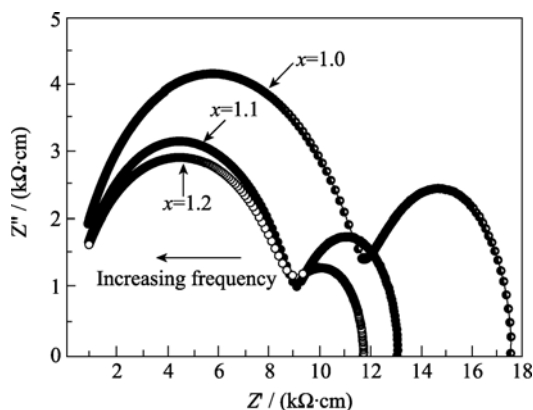


图 8 $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ 样品的复阻抗分析图

Fig. 8 Complex impedance plots for the $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ samples

表 3 不同温度烧结样品 $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ 的电阻率、材料常数 B 值及相应的活化能

Table 3 Electrical resistivity, B value and activation energy of $\text{Mn}_{2.25-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_4$ samples sintered at different temperatures

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Samples	$\rho_{25^{\circ}\text{C}}/(\Omega\cdot\text{cm})$	$B_{25/50}/\text{K}$	$\Delta E/\text{eV}$
1130	$x=0.8$	8265	3644	0.314
	$x=0.9$	115069	4131	0.356
	$x=1.0$	4343	3583	0.309
	$x=1.1$	3747	3574	0.308
	$x=1.2$	1998	3487	0.300
1150	$x=0.8$	9435	3794	0.327
	$x=0.9$	120542	4313	0.372
	$x=1.0$	15589	4029	0.347
	$x=1.1$	15207	4001	0.345
	$x=1.2$	14407	3959	0.341
1180	$x=0.8$	4677	3610	0.311
	$x=0.9$	115808	4174	0.360
	$x=1.0$	14707	4019	0.346
	$x=1.1$	12148	3965	0.342
	$x=1.2$	8825	3849	0.332
1200	$x=0.8$	16509	3958	0.341
	$x=0.9$	199664	4455	0.384
	$x=1.0$	18309	4002	0.345
	$x=1.1$	14718	3910	0.337
	$x=1.2$	12626	3749	0.323
1230	$x=0.8$	18093	3890	0.335
	$x=0.9$	203617	4436	0.382
	$x=1.0$	13970	3970	0.342
	$x=1.1$	12488	3924	0.338
	$x=1.2$	9888	3807	0.328

参考文献:

- [1] 莫以豪, 李标荣, 周国良. 半导体陶瓷及其敏感元件. 上海: 上海科学技术出版社, 1983: 177–260.
- [2] 李言荣, 恽正中. 电子材料导论. 北京: 清华大学出版社, 2001: 384–388.
- [3] Feteira A. Negative temperature coefficient resistance (NTCR) ceramic thermistors: an industria perspective. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92**(5): 967–983.
- [4] Fritsch S, Sarrias J, Briece M, *et al.* Correlation between the structure, the microstructure and the electrical properties of nickel manganite negative temperature coefficient(NTC) thermistors. *Solid State Ionics*.1998, **109**(3/4): 229–237.
- [5] Park K. Microstructure and electrical properties of $\text{Ni}_{1.0}\text{Mn}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$ ($0\leq x\leq 1.0$) negative temperature coefficient thermistors. *Materials Science and Engineering B*, 2003, **104** (1/2): 9–14.
- [6] Fang D L, Wang Z B, Yang P H, *et al.* Preparation of ultra-fine nickel manganite powders and ceramics by a solid state coordination reaction. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(1): 230–235.
- [7] Kanade S A, Vijaya P. Electrical properties of thick-film NTC thermistor composed of $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ceramic: effect of inorganic oxide binder. *Mater. Res. Bull.*, 2008, **43**(4): 819–824.
- [8] Justin M V, Seema A, Dayas K R, *et al.* Microstructural electrical and reliability aspects of chromium doped Ni-Mn-Fe-O NTC thermistor materials. *Mater. Sci. Eng. B*, 2008, **149**(1): 47–52.
- [9] Takahashi J, Miura A, Itoh H. Phase change and electrical resistivity of Zn-Mn-Ni-O based NTC thermistors produced using IZC powder recycled from used dry batteries. *Ceram. Int.*, 2008, **34**(4): 853–857.
- [10] Justin M, Varghese A, Seema K, *et al.* Ni-Mn-Fe-Cr-O negative temperature coefficient thermistor compositions: correlation between processing conditions and electrical characteristics. *J. Electroceram.*, 2009, **22**(4): 436–441.
- [11] Park K, Lee J K. The effect of ZnO content and sintering temperature on the electrical properties of Cu-containing $\text{Mn}_{1.95-x}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.15}\text{Cu}_{0.45}\text{Zn}_x\text{O}_4$ ($0\leq x\leq 0.3$) NTC thermistors. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **475**(1/2): 513–517.
- [12] Rupali J, Deepti K, Vijaya P. Structural and electrical properties of fritless $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0\leq x\leq 1$)thick film NTC ceramic. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2010, **21**(5): 503–508.
- [13] 王为民, 赵 鸣, 张慧君, 等. NTC 热敏电阻材料组成及制备工艺研究进展. 材料科学与工程学报, 2005, **23**(4): 286–289.
- [14] 张东炎, 张惠敏, 靳先静, 等(ZHANG Dong-Yan, *et al.*). $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ 纳米粉体的制备及热敏特性研究. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2009, **24**(5): 1008–1012.
- [15] 靳先静, 常爱民, 张惠敏, 等(JIN Xian-Jing, *et al.*). $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ NTC 热敏材料的 Pechini 法制备及微波烧结特性研究. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2009, **24**(5): 1013–1018.
- [16] 张惠敏, 常爱民, 王 伟, 等(ZHANG Hui-Min, *et al.*). NTC 陶瓷材料 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 中阳离子分布与导电性间的关系. 无机化学学报(Chinese J. Inorg. Chem.), 2010, **26**(5): 781–786.
- [17] 二木久夫. 日立制作所中央研究所创立二十周年纪念论文集, 1962: 30–46.
- [18] 王卫民. Mn-Co-Ni-O 基 NTC 热敏半导体陶瓷的低温烧结与电性能研究. 西安: 西北工业大学博士论文, 2007.
- [19] Arcos D, Vazquez M. Grain boundary impedance of doped Mn-Zn ferrites. *J. Mater. Res.*, 1999, **14**(3): 861–865.
- [20] Song S G, Ling Z, Placido F. Impedance analysis of MnCoCuO NTC ceramic. *Mater. Res. Bull.*, 2005, **40**(7): 1081–1093.
- [21] Sickafus K E, Wills J M, Grtmes N W. Structure of spinel. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(12): 3279–3292.
- [22] Kanade S A, Vijaya P. Composition dependent resistivity of thick film $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$: ($0\leq x\leq 1$) NTC thermistors. *Mater. Lett.*, 2006, **60**(11): 1428–1431.
- [23] 王忠兵, 吴 蕾, 赵肃莹, 等(WANG Zhong-Bin, *et al.*). 掺杂对 Ni-Mn-O 系 NTC 热敏陶瓷及其电学性能的影响. 硅酸盐学报(Journal of Chinese Ceramic Society), 2009, **37**(6): 927–931.