

文章编号: 1000-324X(2007)05-0816-05

## Pr, Mn 多元渗对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷结构与电性能的影响

郝素娥, 黄金祥, 张巨生, 王进福, 刘志刚

(哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨 150001)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法制备了纯 BaTiO<sub>3</sub>、Pr, Mn 液相掺杂及气相多元扩渗改性的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷。研究表明, Pr 掺杂能使纯 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的室温电阻率下降为  $1.01 \times 10^5 \Omega \cdot \text{m}$ ; 而 Mn 掺杂使室温电阻率升高为  $1.50 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$ 。但 Pr 和 Mn 的气相扩渗都能降低 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的室温电阻率至  $1.08 \times 10^3 \Omega \cdot \text{m}$  和  $1.29 \times 10^5 \Omega \cdot \text{m}$ 。Pr-Mn 共渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷出现了典型的 NTC 效应。XRD 分析表明, Pr 或 Mn 掺杂并不能改变 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的物相结构, 但经 Pr-Mn 共渗后, 出现了新化合物 BaMn<sub>0.12</sub>Al<sub>1.88</sub>O<sub>4</sub> 和 Al<sub>8</sub>Mn<sub>4</sub>Pr 的特征峰。XPS 分析表明, 气相多元渗使 Pr, Mn, C 元素都扩渗到陶瓷体内, 并使各化学元素之间的结合更加牢固。SEM 测试结果表明, Pr, Mn 气相扩渗使陶瓷表面明显改观, 晶粒生长完整, 粒度分布均匀, 气孔率下降。

**关键词:** 钛酸钡; 稀土; 气相扩渗; NTC 效应

**中图分类号:** O614 **文献标识码:** A

## Effect of Gaseous Penetration of Pr, Mn into BaTiO<sub>3</sub> Ceramics on Structure and Electrical Properties

HAO Su-E, HUANG Jin-Xiang, ZHANG Ju-Sheng, WANG Jin-Fu, LIU Zhi-Gang  
(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** Pure BaTiO<sub>3</sub> ceramics and Pr, Mn-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics were prepared by a sol-gel method. The pure BaTiO<sub>3</sub> ceramics were modified by the penetration of Pr and Mn in gaseous state, their structure and electrical properties were studied. The results show that the resistivity of Pr-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics is decreased to  $1.01 \times 10^5 \Omega \cdot \text{m}$ , the resistivity of Mn-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics is increased to  $1.50 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$ , while both Pr and Mn penetration can decrease the resistivity of BaTiO<sub>3</sub> ceramics evidently, which is  $1.08 \times 10^3 \Omega \cdot \text{m}$  and  $1.29 \times 10^5 \Omega \cdot \text{m}$ , respectively. The Pr-Mn penetrated BaTiO<sub>3</sub> ceramics show a distinct NTC effect. The XRD results show that the perovskite structure of Pr or Mn doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics does not change obviously, but there are new peaks of BaMn<sub>0.12</sub>Al<sub>1.88</sub>O<sub>4</sub> and Al<sub>8</sub>Mn<sub>4</sub>Pr in Pr-Mn penetrated BaTiO<sub>3</sub> ceramics. The XPS results show that Pr, Mn and C element are penetrated into BaTiO<sub>3</sub> ceramics, leading to the binding energy of modified BaTiO<sub>3</sub> ceramics increase and their stability improve. The SEM results show that Pr and Mn penetration can improve the surface state of BaTiO<sub>3</sub> ceramics, the grains become finer and grow more integrally than pure BaTiO<sub>3</sub> ceramics, the porosity are decreased visibly.

**Key words:** BaTiO<sub>3</sub>; rare earth; gaseous penetration, NTC effect

### 1 引言

自从发现稀土掺杂能改善 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的性能

以来, 稀土元素作为施主杂质掺于 BaTiO<sub>3</sub> 基 PTC 材料的研究引起人们的极大重视<sup>[1-4]</sup>。掺入少量施主杂质的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷具有半导体性质<sup>[5,6]</sup>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

收稿日期: 2006-08-29, 收到修改稿日期: 2007-02-05

基金项目: 国家自然科学基金 (20571020)

作者简介: 郝素娥 (1965-), 女, 博士, 教授。E-mail: haosue@hit.edu.cn

和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂可降低 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的烧结温度, 且 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在改变 BaTiO<sub>3</sub> 铁电体温谱特性上具有显著的稳峰和压峰作用, 而 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 易于在 BaTiO<sub>3</sub> 晶界区偏析, 对陶瓷晶粒细化、控制改性组分的化学分布状态、改善温度稳定性和提高耐电强度非常有利<sup>[7-9]</sup>. 而微量受主杂质的引入, 可以在很大程度上改善和提高 PTC 效应<sup>[10,11]</sup>, 通过过渡金属元素 Mn、V、Fe、Cu 和 Cr 等的掺杂可获得高的 PTC 特性<sup>[12]</sup>. 本工作采用液相掺杂和气相扩渗两种方法对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷进行 Pr 和 Mn 改性研究, 对改性 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷材料的组成、结构、电性能的变化及 PTC 特性进行研究.

## 2 实验

### 2.1 掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的制备

采用溶胶-凝胶法, 按摩尔比 Ba(Ac)<sub>2</sub>: 钛酸四丁酯: Pr(Mn)=1:1:0.003 配置溶胶, 在室温下静置 24h, 将凝胶于 80°C 烘干 24h, 研磨后烧结, 先于 300°C 保温 1h, 再升至 800°C 保温 2h, 然后自然冷却, 粉体经压制成型, 干燥, 于 1300°C 烧结 2h, 便得到 Pr, Mn 掺杂的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷.

### 2.2 稀土对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的气相扩渗

用 Pr 和 Mn 分别对所制备的纯 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷进行气相扩渗. 扩渗条件: 扩渗温度为 860°C, 扩渗液浓度为 2wt%, 扩渗时间为 4h.

所制备的 Pr, Mn 改性 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的样品编号见表 1.

### 2.3 改性 BaTiO<sub>3</sub> 结构与性能测试

采用美国 Keithley 仪器有限公司的 2400 系列四探针电阻测试仪测试样品的直流电阻率, 变温电阻率测试从室温至 850°C 范围内; 采用日本理学 D/max-γβ 型 X 射线衍射仪测试了陶瓷的结构, 测试条件: Cu 阳极, 石墨单色器, 电压 40kV, 电流

50mA, DS 1°, SS 1°, RS 0.15mm; 采用 Axis Ultra 型 X 光电子能谱仪测试了陶瓷的元素组成, 测试条件: Al 靶, Ar 离子 3kV 溅射, 溅射时间 2min, 溅射面积 4mm×4mm, 电流 1mA; 用日本日立扫描电镜 (S-570 型) 观测了陶瓷的形貌, 加速电压 20kV, 初射角 40°.

## 3 结果和讨论

### 3.1 Pr, Mn 改性 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷电性能

对 Pr, Mn 改性 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的室温电阻率进行了测试, 结果如表 2 所示.

由表 2 可知 Pr 掺杂能明显降低 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的室温电阻率, 由纯 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的  $1.01 \times 10^{12} \Omega \cdot m$  下降为  $1.01 \times 10^5 \Omega \cdot m$ ; 而 Mn 掺杂对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的室温电阻率有升高作用, 电阻率升高为  $1.50 \times 10^{13} \Omega \cdot m$ . 但 Pr, Mn 元素气相扩渗都能有效降低 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的室温电阻率, 分别下降为  $1.08 \times 10^3 \Omega \cdot m$  和  $1.29 \times 10^5 \Omega \cdot m$ , Pr, Mn 共渗后室温电阻率下降为  $2.56 \times 10^4 \Omega \cdot m$ . 综上可知, 气相扩渗是有效降低 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷室温电阻率的一种方法, 可克服有些元素, 例如 Mn, 能改善 PTC 特性, 但同时也升高电阻率的矛盾. 对 Pr, Mn 共渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的变温电阻也进行了测试, 测试结果如图 1 所示. 由图 1 可以看到明显的 NTC 曲线, 通过气相扩渗得到了具有典型 NTC 效应的陶瓷材料. 其主要原因为: 气相扩渗是一个多种元素的扩渗过程, 在渗剂中除了 Pr, Mn 元素外, 还含有 C 元素, 在多元扩渗过程中 C 元素也被扩渗到陶瓷体内, 由于 C 的导电性良好, 所以导致电阻率明显下降, 并由于 C 存在于晶界以及空隙之中, 随着温度升高, 晶粒会膨胀挤压 C, 使得晶界电阻减小, 从而出现明显的 NTC 效应.

### 3.2 Pr, Mn 改性 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的 XRD 分析

表 1 Pr, Mn 改性 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的样品编号

Table 1 Sample number of Pr, Mn modified BaTiO<sub>3</sub> ceramics

No.	1	2	3	4	5	6
Type of BaTiO <sub>3</sub>	Pure	Pr-doped	Mn-doped	Pr-penetratd	Mn-penetratd	Pr, Mn-penetratd

表 2 Pr, Mn 改性 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的室温电阻率

Table 2 Room temperature resistivity of Pr, Mn modified BaTiO<sub>3</sub> ceramics

No.	1	2	3	4	5	6
Resistivity/ $\Omega \cdot m$	$1.01 \times 10^{12}$	$1.01 \times 10^5$	$1.50 \times 10^{13}$	$1.08 \times 10^3$	$1.29 \times 10^5$	$2.56 \times 10^4$

纯  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷以及 Pr, Mn 掺杂的  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的 XRD 谱图如图 2 所示.

由图 2 可知, 掺杂 Pr 或 Mn 元素后的  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷均较好地保留了  $\text{BaTiO}_3$  的特征峰, 没有出现新的衍射峰, 掺杂没有改变陶瓷的物相结构. 为了研究气相扩渗对  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷结构的影响, 对 Pr 扩渗 (4#) 及 Pr-Mn 共渗 (6#)  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷进行了 XRD 测试, 见图 3.

由图 3 可以看出,  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷在经 Pr 气相扩渗后,  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷钙钛矿结构的主峰并没有发生变化, 只是出现了  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  的三强峰 ( $28.281^\circ$ ,  $34.317^\circ$  和  $57.814^\circ$ ) 以及较强峰 ( $40.114^\circ$  和  $19.602^\circ$ ), 证明了陶瓷中有  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  存在, 这一结果并不是气相扩渗造成的, 而是在烧结时采用的包埋粉  $\text{Al}_2\text{O}_3$  所致. 可见 Pr 气相扩渗并没有改变  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的钙钛矿结构, 也未有与 Pr 元素有关的衍射峰出现, 说明渗入的少量 Pr 元素可能存在于晶界. 由

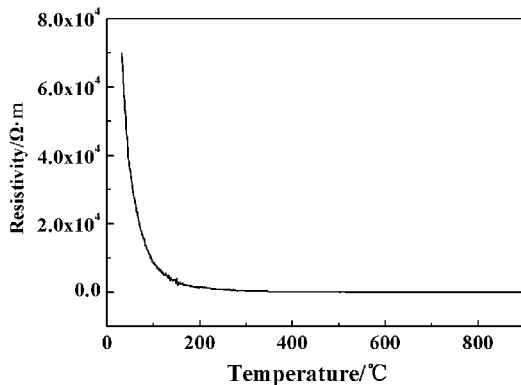


图 1 Pr, Mn 共渗  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的温度 - 电阻率曲线  
Fig. 1 Relation of temperature and resistivity of Pr, Mn-penetrated  $\text{BaTiO}_3$  ceramics

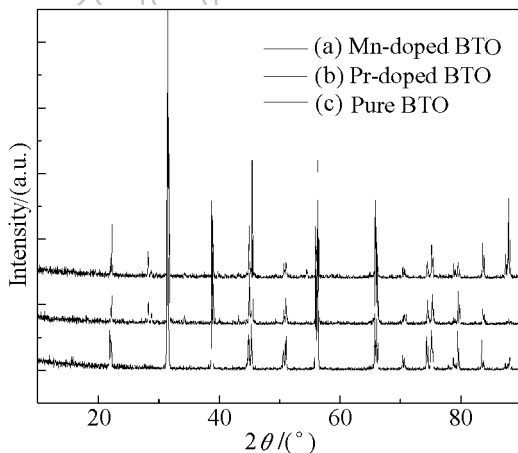


图 2 Pr, Mn 掺杂  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的 XRD 谱图  
Fig. 2 XRD patterns of Pr, Mn-doped  $\text{BaTiO}_3$  ceramics

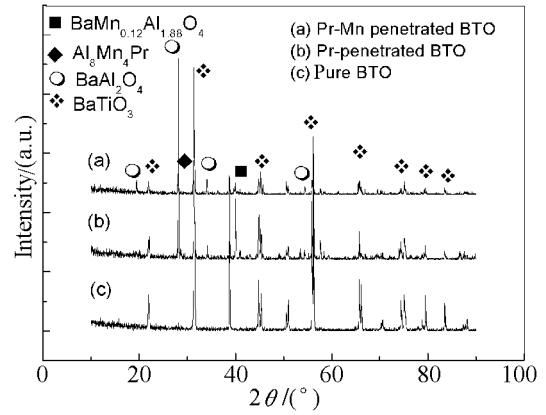


图 3 Pr, Mn 扩渗  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of Pr, Mn-penetrated  $\text{BaTiO}_3$  ceramics

图 3 也可以看出,  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷在经 Pr-Mn 共渗后,  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷钙钛矿结构的主峰也没有发生显著变化, 但除了有  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  的衍射峰存在外, 还检测到了新化合物  $\text{BaMn}_{0.12}\text{Al}_{1.88}\text{O}_4$  和  $\text{Al}_8\text{Mn}_4\text{Pr}$  的特征峰, 分别在  $40.402^\circ$  和  $28.198^\circ$ , 这些新化合物的存在说明 Pr 元素和 Mn 元素进入了陶瓷体系, 并与陶瓷组元发生了复杂反应, 生成了新的化合物. 由此说明, 渗入  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷中的 Pr 和 Mn 元素, 大部分在陶瓷晶界处偏聚, 小部分进入晶格, 并与其它元素交互作用, 形成以稀土化合物为主的新相.

### 3.3 Pr, Mn 改性 $\text{BaTiO}_3$ 陶瓷的 XPS 分析

对 Pr 扩渗  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷进行了 XPS 测试, 测试结果中各元素含量见表 3. 为了排除 C 污染的可能, 对样品进行了 Ar 离子溅射前后的测试结果对比分析. 由表 3 可以看出, 在进行了 Ar 离子溅射后仍能检测到 C 元素的存在, 说明气相扩渗过程使得 C 元素进入了陶瓷体系, C 元素来源于扩渗试剂中的甲醇. 由于 XRD 的测试结果中未能找到与 C 相关的化合物, 而且陶瓷的主要结构也没有发生改变, 可以推断 C 元素主要分布于晶界或陶瓷气孔中, 不对晶相产生影响. 同时, 也检测到 Pr 元素, 说明气相扩渗方法可以将化学元素引入陶瓷体内.

表 3 Pr 扩渗  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷中各元素含量分布表  
Table 3 Element content of Pr-penetrated  $\text{BaTiO}_3$  ceramics

Element	C1s	Pr3d	Ba3d	Ti2p	O1s
Before penetration/%	87.86	0.22	0.39	0.59	10.94
After penetration/%	91.67	0.34	0.86	0.88	6.25

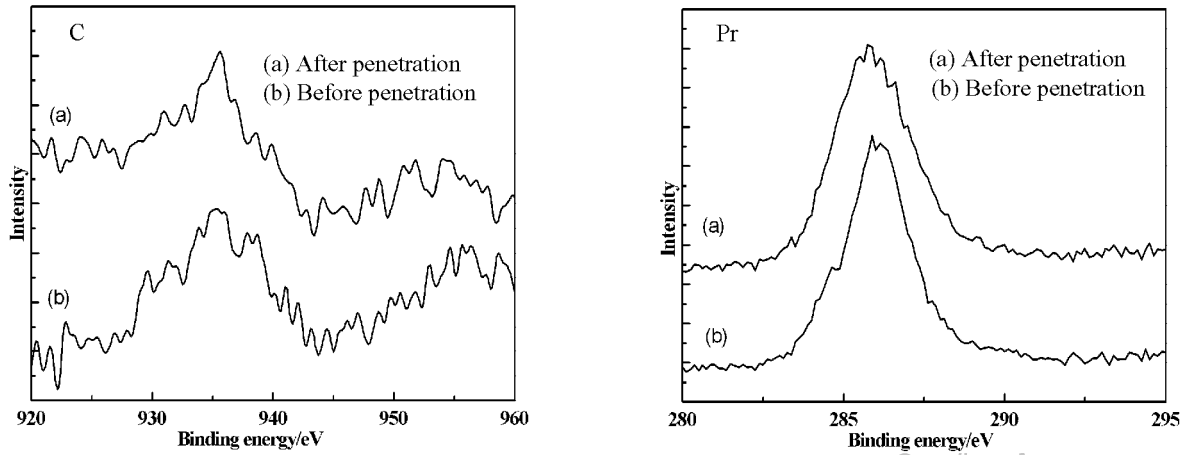


图 4 Pr 扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷中 Pr 和 C 元素的结合能

Fig. 4 Binding energies of Pr and C in Pr-penetrated BaTiO<sub>3</sub> ceramics

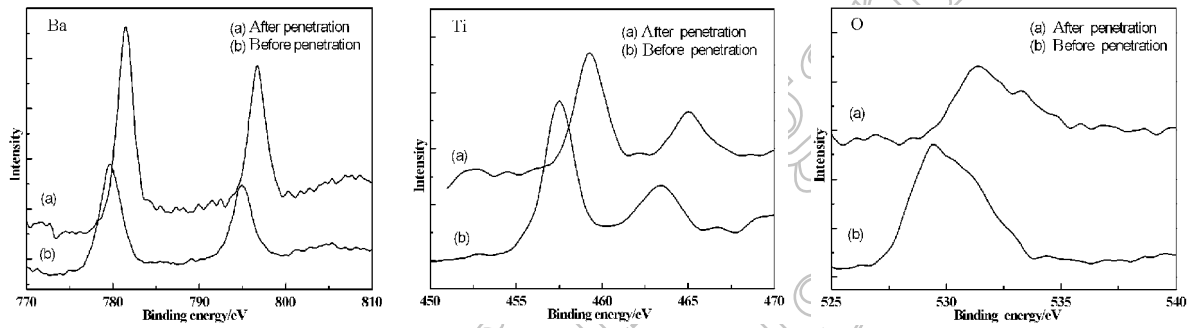


图 5 Pr 扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷中 Ba, Ti, O 元素的结合能

Fig. 5 Binding energies of Ba, Ti, O in Pr-penetrated BaTiO<sub>3</sub> ceramics

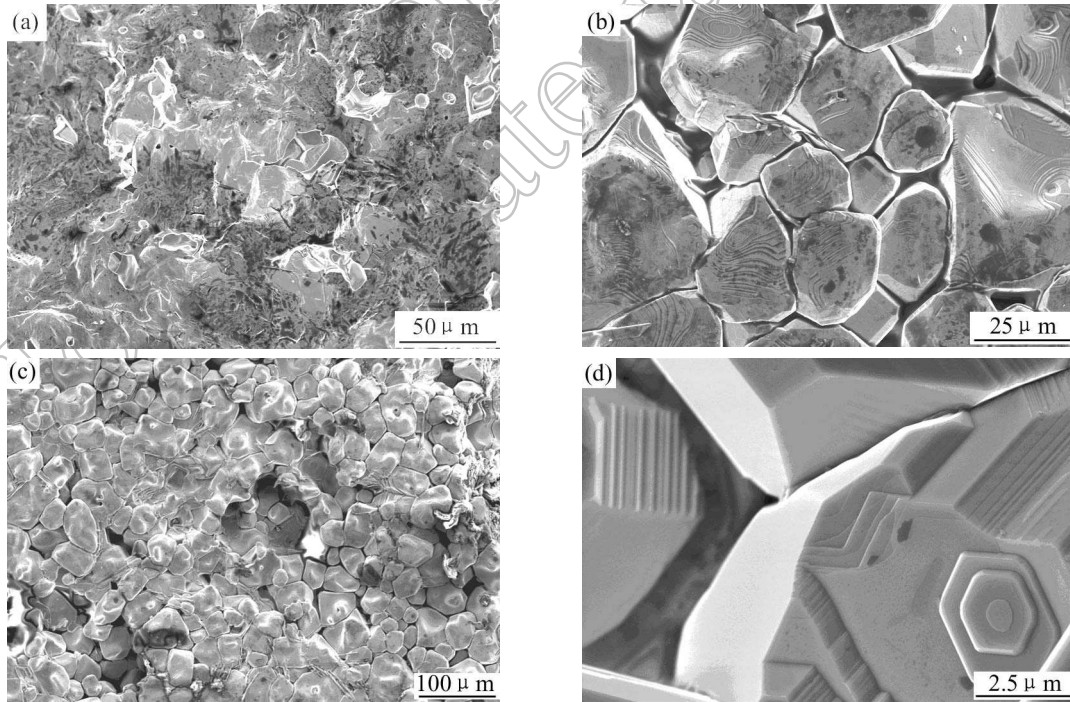


图 6 纯 BaTiO<sub>3</sub> 与 Pr, Mn 共渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of pure BaTiO<sub>3</sub> and Pr, Mn-penetrated BaTiO<sub>3</sub> ceramics

(a) Surface of pure BTO; (b) Cross-section of pure BTO; (c) Surface of Pr, Mn-BTO; (d) Cross-section of Pr, Mn-BTO

Pr 扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷中 Pr 和 C 元素的结合能分析谱图见图 4, Pr 扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷中 Ba、Ti 和 O 三种元素的结合能分析谱图见图 5. 由图 4 可见, 溅射前后 Pr、C 两种元素的结合能位置都没有发生改变, 可以进一步确定这两种元素在改性 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷体系中的存在. 由图 5 可知, Ba、Ti 和 O 三种元素的峰都向右移了约 2 个单位, 即结合能都增大 2eV 左右, 说明气相扩渗使得陶瓷内各化学元素之间的结合更加牢固, 对纯 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷有增强稳定性的作用.

### 3.4 Pr, Mn 改性 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的 SEM 分析

对纯 BaTiO<sub>3</sub> 与 Pr, Mn 共渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷进行了表面和断面扫描, 如图 6 所示, (a) 纯 BaTiO<sub>3</sub> 表面, (b) 纯 BaTiO<sub>3</sub> 断面, (c) Pr, Mn 共渗 BaTiO<sub>3</sub> 表面, (d) Pr, Mn 共渗 BaTiO<sub>3</sub> 断面. 由图 6(a) 可知, 纯 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷表面有严重的粘连现象, 颗粒分布不均, 气孔较大. 由图 6(b) 可以发现陶瓷体内与表面情况类似, 晶粒较大, 有粘连情况, 大部分晶粒尺寸在 20 μm 左右, 晶粒间隙较大, 陶瓷内部不够致密. 由图 6(c) 和 6(d) 可以看出, 陶瓷表面的均匀性增强, 致密度有所增大, 陶瓷内部晶粒生长更为完整、规则, 粒度分布均匀, 气孔率有所下降.

## 4 结论

1. Pr, Mn 气相扩渗能有效降低 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的室温电阻率, 且使 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷产生了 NTC 效应.

2. XRD 分析表明, Pr 或 Mn 掺杂没有改变 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的物相结构, 但经 Pr-Mn 共渗后, 出

现了新化合物 BaMn<sub>0.12</sub>Al<sub>1.88</sub>O<sub>4</sub> 和 Al<sub>8</sub>Mn<sub>4</sub>Pr 的特征峰.

3. XPS 分析表明, 气相扩渗使 Pr 和 C 进入了陶瓷体系, 使各化学元素之间的结合更加牢固, 并导致了改性陶瓷材料电阻率的降低以及 NTC 效应的产生.

4. SEM 测试结果表明, Pr, Mn 气相扩渗后, 陶瓷表面明显改观, 晶粒生长完整, 粒度分布均匀, 气孔率有所下降.

## 参考文献

- [1] Zhao Jingchang, Li Longtu, Gui Zhilun. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, **22** (7): 1171-1175.
- [2] 黄仲斌, 沈嘉祺 (Huang Zong-Zang, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1999, **14** (6): 939-941.
- [3] 郝素娥, 韦永德 (Hao Su-E, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (5): 1069-1073.
- [4] Kyomen T, Sakamoto R, Sakamoto N. *Chem. Mater.*, 2005, **17** (12): 3200-3204.
- [5] 徐荣云. 中国陶瓷, 2002, **38** (4): 7-9.
- [6] 靳正国 (Jin Zheng-Guo). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2001, **29** (5): 397-399.
- [7] 周 斌, 徐国跃. 电子元件与材料, 2005, **24**(1): 10-15.
- [8] Hao Su-e, Wei Yong-de, Xing Xiao-xu. *Journal of Rare Earths*, 2004, **22** (suppl.2): 109-112.
- [9] Park M.B, Cho N.H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84** (9): 1937-1944.
- [10] 周东祥, 郑志平, 龚树萍, 等 (ZHOU Dong-Xiang, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (3): 593-597.
- [11] Qi Jian-quan, Gui Zhi-lun, Wang Yong-li. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2002, **100** (2-3): 244-246.
- [12] Affleck L, Leach C. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25** (12): 3017-3020.