

Mn 掺杂 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ 中温热敏电阻研究

王守明, 赵春花, 罗伟, 杨萍华, 陈初升

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 安徽合肥 230026)

摘要: 为了探索钙钛矿结构复合金属氧化物中温热敏电阻材料, 对 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ 掺杂 Mn 元素. 研究发现, 采用 Mn 部分替代 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ 的 Ti 导致电阻率和热常数 B 显著变小. 对于 Mn 掺杂量为 0.1 的样品, 其在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时的电阻率为 $3.0 \times 10^2\ \Omega \cdot \text{m}$, 热常数 B 为 5 900 K; 而未掺杂的样品电阻率高达 $9.8 \times 10^4\ \Omega \cdot \text{m}$, B 为 13 000 K. 掺 Mn 还显著抑制了材料电阻随时间的漂移. 这可能缘于掺 Mn 后形成了 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Ti}^{4+}$ 键, 电子的传导机理发生了变化. Mn 掺杂的 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ 有希望作为中温热敏电阻应用.

关键词: 钙钛矿复合金属氧化物; 负温度系数热敏电阻; 电性能

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Mn-doped $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ for intermediate temperature NTC thermistor applications

WANG Shou-ming, ZHAO Chun-hua, LUO Wei, YANG Ping-hua, CHEN Chu-sheng

(Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: To explore perovskite-structured oxides for negative temperature coefficient (NTC) thermistor applications, $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ was doped by Mn. It was found that partial substitution of Ti by Mn in $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ can result in a drastic decrease in electrical resistivity ρ and thermal constant B . For $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Ti}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$, ρ at $300\text{ }^\circ\text{C}$ was measured to be $3.0 \times 10^2\ \Omega \cdot \text{m}$, and B was 5 900 K, which are all much smaller than those for the undoped sample ($\rho = 9.8 \times 10^4\ \Omega \cdot \text{m}$, $B = 13\ 000\ \text{K}$). Mn doping also inhibited the drift in electrical resistivity with time. The improved electrical properties are attributed to the presence of $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Ti}^{4+}$ network in the Mn-doped materials. The Mn-doped $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ may be used as intermediate temperature NTC thermistors.

Key words: perovskite-structured oxide; NTC (negative temperature coefficient) thermistor; electrical properties

0 引言

某些陶瓷材料的电阻随温度升高而降低, 而采用这类负温度系数 (negative temperature coefficient,

NTC) 材料制成的热敏电阻已在温度测量与控制、温度补偿以及浪涌电流抑制等方面得到广泛应用^[1]. 常见的 NTC 材料是具有尖晶石结构的过渡金属复合氧化物 AB_2O_4 ($A, B = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$). 其

电阻率与温度的关系符合 Arrhenius 公式:

$$\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT),$$

其中, ρ_0 是常数; E_a 是电导活化能; T 是绝对温度; k 是 Boltzmann 常数. 温度敏感系数 定义为

$$\alpha_T = 1/R \times (dR/dT) = -B/T^2,$$

其中, B 称为热常数 ($=E_a/k$).

尖晶石结构热敏陶瓷的一个缺点是其电阻率在中温范围内 ($200 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$) 随时间漂移严重^[2], 究其原因 是占据 A 位和 B 位的金属离子在该温度区 间容易互跳. 而对于钙钛矿结构复合金属氧化物, 占据 A 位的离子半径大, B 位半径小, A 、 B 位离子之间 因而很难互跳. 因此, 钙钛矿结构 NTC 材料有可能 具有较好的温度稳定性^[3~5].

立方相钙钛矿结构的 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 体系 ($x \leq 0.4$) 是一种新近发现的高温固态氧化物燃料电池 阴极材料^[6~8]. 但是其中温区间的电阻率偏大, 不 适合热敏电阻应用. 我们通过掺杂 Mn 元素来降低 其电阻率, 并研究和评估其作为中温 NTC 热敏电 阻的可行性.

1 实验

采用溶胶-凝胶法制备 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 粉体, 并在空气气氛下 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 预 烧 10 h. 预烧后的粉体在单轴压片机下压制 成直径 15 mm、厚度约为 1 mm 的圆片状的 坯体. 坯体在空气气氛下 $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 10 h. 烧结好的圆片两面涂上铂浆后在 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 保 温 20 min, 所得样品在空气气氛和 $200 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内进行升降温循环, 测 量其电阻值.

将烧结后的圆片状样品研磨成粉末, 进行 XRD (HILIPS X'Pert diffractometer, $\text{Cu K}\alpha \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 分析. 通过 XRD 图分析得到晶胞参 数, 并求得理论密度 ρ_{th} . 实际密度 ρ 采用阿基米德排水 银法测量, 进而可计算相对密度 $\rho_{\text{rel}} (= \rho/\rho_{\text{th}})$. 采用 XPS (ESCALAB MK 型 X 射线光电子谱仪) 测量 Mn 离子内层电子的结合能. 使用 Bruker VECTOR-22 仪器测量粉末样品的傅立叶红外光谱 (FTIR).

2 结果和讨论

2.1 结构

图 1 显示的是 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 体系烧结后样品的粉末 X 射线衍射图,

所有样品均为立方相. 分析表明, $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ 样 品晶胞参数为 $3.899(8) \text{ \AA}$, 而掺 Mn ($x=0.1$) 的样 品为 $3.902(8) \text{ \AA}$. 我们知道, Mn 离子与 Ti 离子半 径较为接近^[9], 所以掺杂的 Mn 替代 Ti^{4+} 离子, 占 据钙钛矿结构的 B 位. XPS 分析表明, Mn $2p_{3/2}$ 的结 合能为 641.3 eV , 结合文献可知 Mn 元素以 Mn^{+3} 形式存在^[10~12]. 由于 Mn^{3+} 的离子半径比 Ti^{4+} 离子 大, 所以掺 Mn 后样品的晶胞参数有所增大.

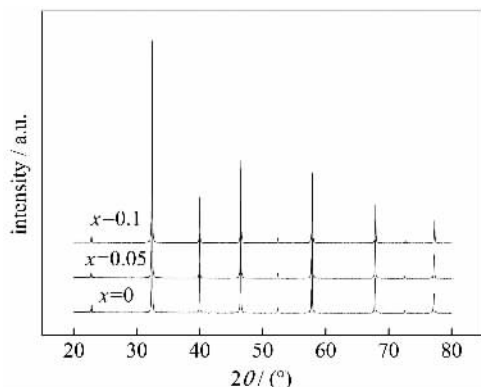


图 1 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 系列样品的粉末 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

图 2 显示了 Mn 掺杂对材料红外吸收光谱的影 响, 从图中可以看出 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ 粉末在 580 cm^{-1} 位置出现一个明显的吸收峰, Mn 掺杂以后吸 收峰往低频移动至 570 cm^{-1} 位置. 根据红外光谱谐 振子模型^[13], 振动频率 $\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, 其中 k 是力常 数, μ 是折合质量. 文献^[10]指出, 图 2 所给出的吸 收峰对应于钙钛矿结构中的 Ti—O 键. 掺 Mn 后振 动频率变小是由于 Mn 的原子量比 Ti 大. 这同时也 表明样品中形成了一定数量的 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Ti}^{4+}$ 键.

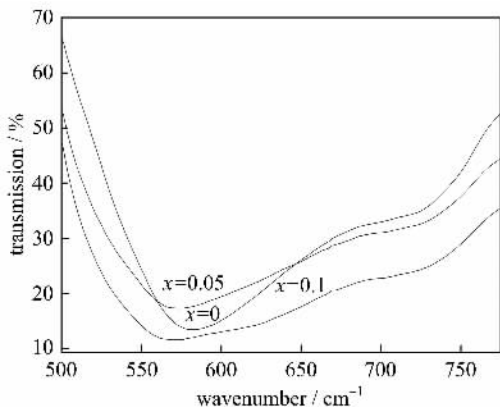


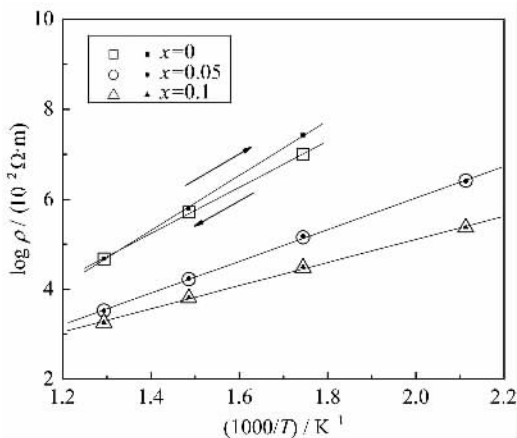
图 2 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 系列样品的室温红外光谱

Fig. 2 IR spectra of $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

2.2 电性能

图3显示了 Mn 掺杂对材料电学性能的影响. 电性能测试所用的样品的相对密度均达到 90%. 由图3可见,随着 Mn 含量的增加,样品的电阻率迅速下降,电阻率随温度的变化也变得平缓,即热常数 B 变小. 未掺杂的样品 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时电阻率 ($\rho_{300\text{ }^\circ\text{C}}$) 高达 $9.8 \times 10^4\ \Omega \cdot \text{m}$, B 值 13 000 K; 而掺 Mn 的样品 ($x=0.1$) 的电阻率只有 $3.0 \times 10^2\ \Omega \cdot \text{m}$, B 值 5 900 K. 另外, Mn 掺杂样品升降温测量的电阻率重合性好,而未掺杂的样品则不重合,故后者不适合于用作热敏电阻.

立方相钙钛矿复合金属氧化物的电子传导一般认为是通过 B—O—B 键进行的, B—O—B 键的变化必然引起导电机理的变化. 对于 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ 来说,电子通过 $\text{Ti}^{3+}\text{—O—Ti}^{4+}$ 键之间传导^[8], 掺 Mn 后电子则可能沿 $\text{Mn}^{3+}\text{—O—Ti}^{4+}$ 键传输. 已有的研究表明^[14,15], Mn 3d 与 O 2p 的能级差 ($\Delta_{\text{Mn-O}}$) 很小 (约为 0 eV), 而 Ti 3d 和 O 2p 的能级差 ($\Delta_{\text{Ti-O}}$) 则大得多 (约为 3.2 eV); 同时 Mn 受主掺杂导致空穴浓度增加,即载流子浓度增加. 因此也就可以理解掺 Mn 后材料的热常数和电阻率的大幅度下降.



实心点对应的是降温过程,空心点对应的是升温过程

图3 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 系列样品电阻率的阿伦尼乌斯关系图

Fig. 3 Arrhenius plots of electrical resistivity of $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

2.3 稳定性

除了电阻率和热常数外,NTC 热敏材料的另一重要指标是电阻率随时间的漂移率. 图4给出了 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 48 小时后的电阻漂移值,其中 $\Delta R/R_0 = (R - R_0)/R_0 \times 100\%$,

R_0 为热处理前的电阻, R 为热处理后的电阻. 由此可见,掺 Mn 的样品的漂移值明显小于未掺杂的样品. $x=0$ 的样品的 $\Delta R/R_0\%$ 值高达 20.7%, $x=0.05$ 的样品只有 0.9%, $x=0.1$ 的样品也只有 2.1%. 电阻漂移将导致温度测量值的偏差. 计算表明,若采用未掺杂的材料作为测温热敏电阻,温度将偏差 $7.3\text{ }^\circ\text{C}$, 而 $x=0.05$ 的样品只有 $0.5\text{ }^\circ\text{C}$, $x=0.1$ 的样品也仅为 $1.6\text{ }^\circ\text{C}$.

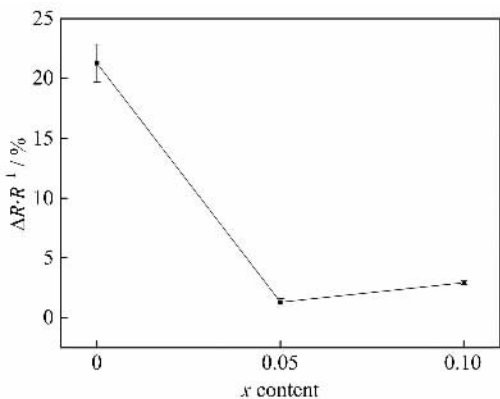


图4 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 的电阻漂移

Fig. 4 Drift in electrical resistance of $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

材料的电阻漂移与电子的传导机制有关. 对于未掺杂的样品,其电导与 Ti^{3+} 的数量有关,而中温条件下 Ti^{3+} 会被氧化为 Ti^{4+} ^[16]; 而对于掺 Mn 的样品,电导与 Mn^{3+} 的数量有关,在中温条件下 Mn^{3+} 不易被氧化为 Mn^{4+} ,故电阻能保持稳定.

3 结论

采用 Mn 掺杂可以显著降低 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ 的电阻率和热常数,并且能有效抑制中温区间电阻随时间的漂移. Mn 掺杂很可能导致材料的导电机理发生了变化. 掺杂前电子沿 $\text{Ti}^{3+}\text{—O—Ti}^{4+}$ 键迁移,而掺 Mn 后电子可沿 $\text{Mn}^{3+}\text{—O—Ti}^{4+}$ 键传导. Mn 掺杂的 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ 有望作为中温热敏电阻应用.

参考文献 (References)

- [1] Wang Z B, Zhao C H, Yang P H, et al. X-ray diffraction and infrared spectra studies of $\text{Fe}_x\text{Mn}_{2.34-x}\text{Ni}_{0.66}\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) NTC ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2006, 26: 2 833-2 837.
- [2] Feltz A, Pölzl W. Spinel forming ceramics of the system $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_4$ for high temperature NTC

- thermistor applications[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2000, 20: 2 353-2 366.
- [3] Houivet D, Bernard J, Haussonne J M. High temperature NTC ceramic resistors (ambient-1 000 °C) [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2004, 24: 1 237-1 241.
- [4] Hao Y X, Ma W B, Qu Y F, et al. Temperature sensitive properties of the $\text{La}(\text{Ti}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_3$ system [J]. *Journal of Electroceramics*, 2005, 15: 251-255.
- [5] Feltz A. Perovskite forming ceramics of the system $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Ti}_{x+y}\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_3$ for NTC thermistor applications[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2000, 20: 2 367-2 376.
- [6] Moos R, Härdtl K H. Electronic transport properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ceramics[J]. *J Appl Phys*, 1996, 80: 393-400.
- [7] Fu Q X, Tietz F, Stöver D. $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskites as anode materials for solid oxide fuel cells [J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(D): 74-83.
- [8] Hashimoto S, Kindermann L, Poulsen F W, et al. A study on the structural and electrical properties of lanthanum-doped strontium titanate prepared in air[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 397: 245-249.
- [9] Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry[M]. 15th ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1999.
- [10] Heck M, Ortner H M, Flege S, et al. Analytical investigations concerning the varying wear behaviour of cutting tools used for the machining of compacted graphite iron and grey cast Iron [J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2008, 26: 197-206.
- [11] Peña D A, Uphade B S, Smirniotis P G. Comparison of manganese oxide catalysts supported on TiO_2 , Al_2O_3 and SiO_2 for low temperature SCR of NO with NH_3 [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 221: 421-431.
- [12] Sun Bai, Zhao Chao-yang, Xu Peng-shou, et al. Influence of Mn-doping on the structure and optical properties of ZnO thin film[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, 22: 911-916.
孙柏, 赵朝阳, 徐彭寿, 等. Mn 掺杂对 ZnO 薄膜结构和光学性质的影响 [J]. *无机材料学报*, 2007, 22: 911-916.
- [13] El-Sayed A M. Effect of chromium substitutions on some properties of NiZn ferrites[J]. *Ceram Int*, 2002, 28: 651-655.
- [14] Singh P, Parkas h O, Kumar D. Electrical conduction behavior of La and Mn substituted strontium titanate [J]. *J Appl Phys*, 2006, 99: 123 704.
- [15] Hidekazu T, Kiyoshi B, Horoshi K Y, et al. Perovskite alloying in $\text{SrTiO}_3-(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ solid solution films and their electrical transport properties [J]. *Solid State Communications*, 2002, 122: 677-680.
- [16] Lee K T, Manthiram A. Effect of cation doping on the physical properties and electrochemical performance of $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$, and Cu) cathodes[J]. *Solid State Ionics*, 2007, 178: 995-1 000.