

# CdSnO<sub>3</sub>-CdWO<sub>4</sub>线性热敏电阻材料的显微组织结构

## Microstructure of CdSnO<sub>3</sub>-CdWO<sub>4</sub> Linear Thermistor Ceramics

梁辉, 季会明, 徐廷献, 沈继耀 (天津大学材料学院, 天津 300072)

LIANG Hui, JI Hui-ming, XU Ting-xian, SHEN Ji-yao

(School of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

[摘要] 利用X-射线衍射技术结合差热分析实验、扫描电子显微镜观察以及电子能谱分析实验对CdSnO<sub>3</sub>-CdWO<sub>4</sub>线性热敏电阻材料的显微组织结构(包括主晶相的组成、晶格参数、晶粒的生长形态等)进行了深入的分析和研究,并且讨论了该材料制备过程中的固相反应历程。

[关键词] CdSnO<sub>3</sub>; CdWO<sub>4</sub>; 热敏电阻

[中图分类号] TN 37 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4381 (1999) 09-0024-04

**Abstract:** In this paper, the microstructures of the CdSnO<sub>3</sub>-CdWO<sub>4</sub> linear thermistor ceramic materials, included the composition of the phases, the parameters of the crystal lattice, the shape and size of the crystal grains and so on, are been studied with the techniques of X-ray diffraction, DTA, SEM and XRD. Meanwhile, the solid phase reactions in the process of the ceramics making are discussed.

**Key words:** CdSnO<sub>3</sub>; CdWO<sub>4</sub>; thermistor

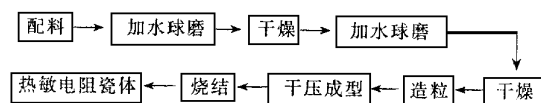
负温度系数热敏电阻陶瓷材料自本世纪40年代被人们认识以后<sup>[1]</sup>,对于它的研究一度被认为已经相当充分了,其中以Mn, Co, Ni, Cu等过渡金属氧化物为主要成分的材料发展得最为成熟<sup>[2,3]</sup>,如今各国生产的负温度系数热敏电阻器绝大多数是用这一类金属氧化物半导体材料制作的。这类材料的主晶相多为反尖晶石或半反尖晶石型结构<sup>[4]</sup>,其电阻-温度特性呈指数规律变化,电阻-温度的函数关系可以由下面的公式表示: $R = R_0 \exp [B (\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})]$ ,式中 $R$ 和 $R_0$ 分别表示温度 $T$ 和 $T_0$ 时的电阻值, $B$ 是材料常数。这种具有指数规律的电阻-温度特性被认为在氧化物半导体材料中具有普遍性。然而,这种非线性的电阻-温度特性使该材料在许多方面的应用受到了限制,通常人们不得不通过设计比较复杂的电子线路来使输出信号线性化。曾有人报道过一种在一定温度区间内具有线性电阻-温度特性的热敏电阻材料<sup>[5,6]</sup>,其主要成分是W-Sb-Cd-O和W-Sn-Cd-O等三元系金属氧化物体系,由于对这类材料的研究还

不充分,至今还没有相应的产品在市场上出现。本文是对于W-Sn-Cd-O系统半导体材料研究工作的一部分,旨在深入探讨这类材料的微观结构特征。

## 1 实验方法

### 1.1 样品的制备

样品制备采用的是传统的电子陶瓷工艺,工艺流程如下:



其中,原料分别采用化学纯的CdCO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>和WO<sub>3</sub>,瓷料的配方如表1所示,其中1#和4#配方是纯的CdSnO<sub>3</sub>和CdWO<sub>4</sub>的烧结体。配料以后利用微粒球磨机湿法球磨4h,干燥以后在850~1000温度区间内的某特定温度条件下煅烧2h,然后再用同样方法球磨4h,干燥以后加入少量浓度为6wt%的聚乙烯醇粘合剂造粒,然后干压成型为直径8mm,厚1mm的小圆片形瓷坯(成型压力

为60MPa)，瓷坯经排胶以后在1180±10 的温度下烧结3h 制备成瓷体。

表 1 原料的配比

Table 1 The proportion of row materials

样品编号	原料的配比 (摩尔比)		
	CdCO <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>
1 <sup>#</sup>	1.0	1.0	0
2 <sup>#</sup>	1.6	1.0	0.6
3 <sup>#</sup>	2.0	1.0	1.0
4 <sup>#</sup>	1.0	0	1.0

1.2 瓷料的热学性质分析

为了了解瓷料的热学性质及其高温固相反应的温度区间，对某些物料系统进行了差热分析实验，采用的仪器是 UCP-1型差热膨胀仪。

1.3 物相分析实验

瓷体材料的物相分析采用的是 X 射线衍射技术，并且利用该技术测量了瓷体中各晶相的晶格参数。使用的仪器是（日本理学）D/max- $\tau$ a 型 X 射线衍射仪，工作条件为：采用 CuK 辐射，管电压为40kV，管电流为170mA，工作电压为890V，扫描速度为4°/min。

1.4 瓷体的表面形貌分析以及微区成分分析

通过对瓷体自然表面形貌的观察可以了解各种晶相的晶粒生长情况，采用的仪器是（日立）X650型扫描电子显微镜，同时结合 PHILIPS 公司生产的 EDAX-PV9100型电子能谱分析仪。另外，对各相晶粒的微区成分进行了分析，其中每种晶相的成分分析结果都取5点测试数据的算术平均值。

2 结果与讨论

2.1 物料的热学性质及固相反应

图1a 为1<sup>#</sup>配方和图1b 为3<sup>#</sup>配方的粉料煅烧前经充分的球磨、混合、干燥以后所做的差热分析（DTA）实验曲线。在图1a, b 中可以看到，以 CdCO<sub>3</sub> 为原料的粉体在460 左右有一个明显的吸热峰，可以确认它是由于 CdCO<sub>3</sub> 的热分解所致；在图1a 中有两个高温放热峰，分别出现在1029 和1168 左右。在图1b 中有一个高温放热峰，而且它跨越的温度范围比较宽，大约从800 一直延续到1100 ，从图2的 X 射线衍射图的分析中将会看到这种放热现象是由于高温固相反应引起的。有关的固相反应可以由下列化学反应方程式表示：

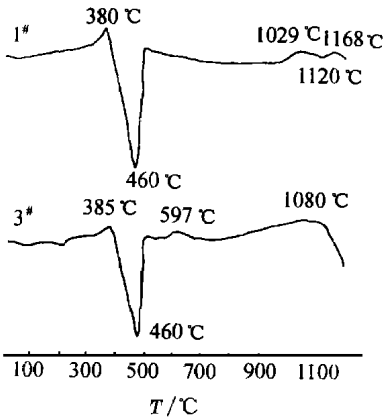
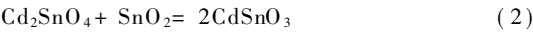


图 1 1<sup>#</sup> 配方和3<sup>#</sup> 配方物料煅烧前的差热分析（DTA）实验曲线

Fig. 1 The experimental curves of DTA for the 1<sup>#</sup> and 3<sup>#</sup> ceramic materials before calcine

比较图1a 和图1b 的差热曲线还可以看到，1<sup>#</sup> 配方物料的固相反应温度范围约为950～1170 ，它比3<sup>#</sup> 配方物料的固相反应的开始温度和结束温度都要高，这说明 CdWO<sub>4</sub> 的固相反应温度比较低，而且由于它的加入，也降低了 CdO-SnO<sub>2</sub> 固相反应的温度。

图2为6<sup>#</sup> 配方的物料经不同温度条件煅烧合成的固体粉末的 X 射线衍射图，其中图2a, b, c, d 所对应的粉末煅烧温度和时间分别为850 -2h, 900 -2h, 1000 -2h 和1180 -2h。从图2可以知道，经850 煅烧2h 的粉料其主晶相为 CdWO<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub> 和 CdO，此外还生成了少量的尖晶石型 Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>；经900 煅烧的粉料，其 X 射线衍射图（图2b）中 Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> 特征峰的相对强度明显增加了许多（比较图2a），这说明经固相反应生成的 Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> 的数量增加了，这时的 X 射线衍射谱中已经没有 CdO 的特征谱线，但是还存有较多的 SnO<sub>2</sub> 没有参加反应；粉料经1000 煅烧时，Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> 与 SnO<sub>2</sub> 进一步反应生成钙钛矿型化合物 CdSnO<sub>3</sub>，但此时的反应并不完全，在 X 射线衍射图（图2c）中还明显存在 Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> 和 SnO<sub>2</sub> 的特征衍射峰；观察图2d 可以看到，经1180 煅烧的物料，其衍射图中只存在 CdWO<sub>4</sub> 和 CdSnO<sub>3</sub> 的特征谱线，实际上，1180 也是瓷体的烧结温度。

2.2 瓷体的晶型及显微结构

由于瓷体的烧结温度为1180～1200 ，因此图2d 实质上就是烧结后瓷体的粉末 X 射线衍射谱。也就是说 CdO-SnO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> 组成系统的烧结瓷体由两种晶相的化

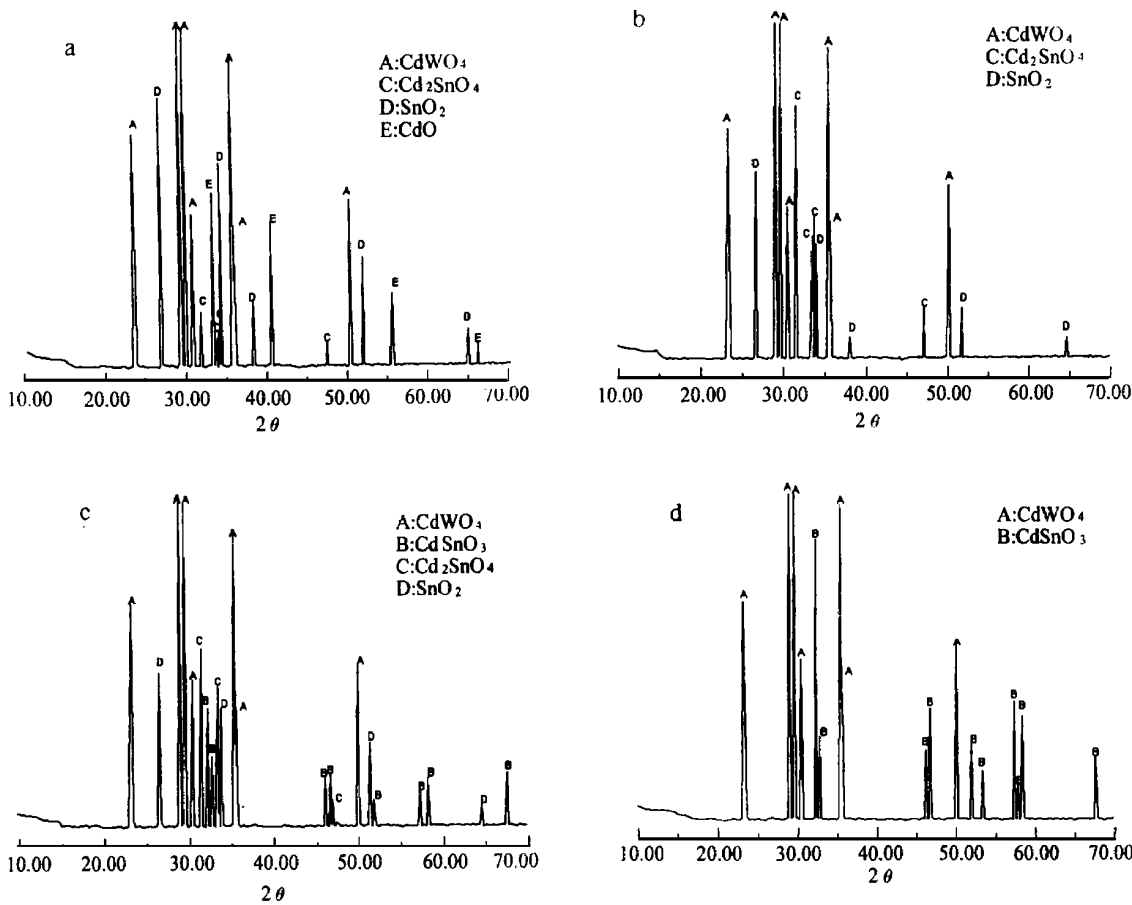


图 2 样品6配方经不同温度煅烧后的粉料的 X 射线衍射图

(a) 850 °C-2h; (b) 900 °C-2h; (c) 1000 °C-2h; (d) 1180 °C-2h

Fig. 2 The X-ray diffraction pattern of the calcined powder of sample 6

合物组成，他们分别是属于单斜晶系的  $\text{CdWO}_4$ 和属于斜方晶系的  $\text{CdSnO}_3$ 。根据各晶相的特征 X 射线衍射谱，可以通过计算晶面间距进一步计算出各晶相的晶格参数，我们利用随机附带的专用软件精确地计算了不同配方瓷体的各主晶相的晶格参数，数据表明材料的组成对晶格参数是有影响的（见表2）。从表2中的晶格参数的数据可以看到，不同配方的样品中  $\text{CdWO}_4$ 的晶格参数变化不大，但是  $\text{CdSnO}_3$ 的晶格参数随着配方中  $\text{CdWO}_4$ 的含量的增加而有不同程度的增大，据此推测，在  $\text{Cd-SnO}_3$  的晶格中有少量的  $\text{W}^{6+}$  离子掺杂。为证实这种推测，利用电子探针技术对样品进行了微区定量分析。图 3a, b 分别为 1# 样品和 3# 样品的表面形貌 SEM 照片，图 3c 是纯  $\text{CdWO}_4$ 烧结体的 SEM 照片，图3d是显示元素 W 在 3# 样品各相晶粒中分布情况的照片。从照片中可以看到，瓷体中两种主晶相晶体生长的形态明显不同，其中  $\text{CdWO}_4$ 的晶粒呈棱柱状生长，晶粒尺寸较大且不均匀，比较大的晶粒其长径比大于 5（见图3c），但当它与

$\text{CdSnO}_3$ 烧结成复相材料时（见图3b），其长径比明显减小，甚至有些小的晶粒近似为球形（见图3d）； $\text{CdSnO}_3$ 的晶粒呈球形生长，1190 °C 烧结的纯  $\text{CdSnO}_3$ 的晶粒尺寸较大，等效直径在 2 ~ 6  $\mu\text{m}$  之间，1180 °C 烧结的复相样品的晶粒尺寸比较小，其等效直径小于 2  $\mu\text{m}$ 。这

表 2 瓷体主晶相的晶格参数

Table 2 The crystal lattice parameters of the ceramics

编号	晶格参数	
	$\text{CdSnO}_3$	$\text{CdWO}_4$
1#	$a_0$ 5.4533; $b_0$ 7.8604; $c_0$ 5.5717	$a_0$ 5.0243; $b_0$ 5.8521; $c_0$ 5.0649 91.28;
2#	$a_0$ 5.5281; $b_0$ 7.9472; $c_0$ 5.6472	$a_0$ 5.0246; $b_0$ 5.8501; $c_0$ 5.0667 91.37;
3#	$a_0$ 5.6173; $b_0$ 8.0358; $c_0$ 5.6961	$a_0$ 5.0238; $b_0$ 5.8511; $c_0$ 5.0685 91.30;

里需要指出, 在1180 的温度条件下, 1<sup>#</sup> 样品 (即纯 CdSnO<sub>3</sub>) 不能烧结成致密的瓷体<sup>[7]</sup>, 显然 CdWO<sub>4</sub> 的存在降低了瓷体的烧结温度, 并且减小了 CdSnO<sub>3</sub> 的晶粒尺寸。

表3是 6<sup>#</sup> 样品中不同晶粒的电子能谱化学分析实验数据, 该数据表只是给出了各相晶粒中的金属元素成分的相对含量, 不包括氧元素的含量。从表3中的数据可以看到, 在 CdSnO<sub>3</sub> 的晶粒中含有少量的 W, 可是在 CdWO<sub>4</sub> 的晶粒中则不含有 Sn, 可见 CdSnO<sub>3</sub> 的晶格参数增大的主要原因是 W<sup>6+</sup> 进入了 CdSnO<sub>3</sub> 的晶格中。事实

上, 由于 W<sup>6+</sup> 进入了 CdSnO<sub>3</sub> 的晶格之中, 使整体材料的电性能发生了很大的变化<sup>[8]</sup>。

表 3 3<sup>#</sup> 样品的电子能谱分析数据

Table 3 The data of ESCA for sample 3<sup>#</sup>

晶粒种类及其化学成分		小 晶 粒			大 晶 粒		
		Cd	Sn	W	Cd	Sn	W
测试 结果	wt%	49.02	41.86	9.12	42.68	0	57.32
	at%	52.01	42.07	5.92	54.91	0	45.09

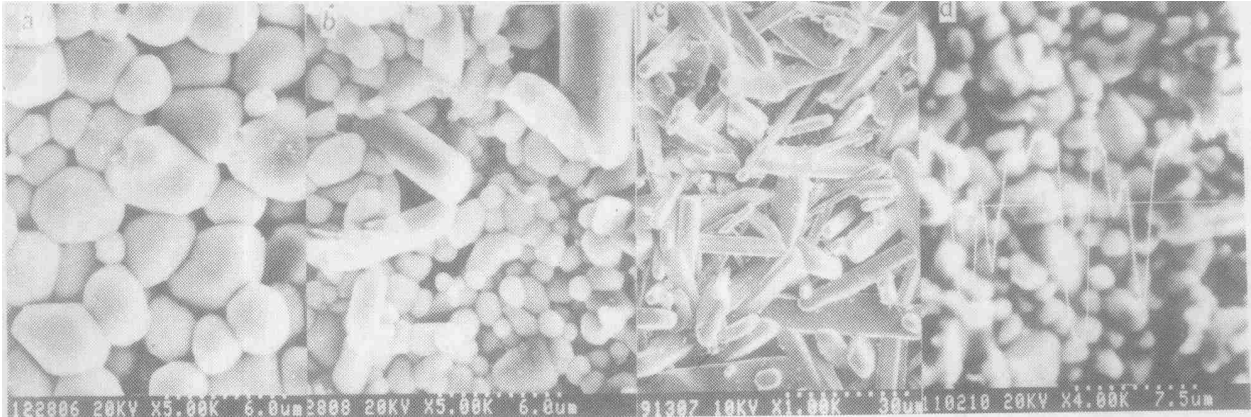


图 3 样品的 SEM 照片

(a) 1<sup>#</sup> 样品; (b) 3<sup>#</sup> 样品; (c) 4<sup>#</sup> 样品; (d) 3<sup>#</sup> 样品中 W 元素的线扫描电子能谱图

Fig. 3 SEM photos of the samples

(a) 1<sup>#</sup> sample; (b) 3<sup>#</sup> sample; (c) 4<sup>#</sup> sample; (d) linear scanning electron spectrum for W element of sample 3<sup>#</sup>

3 结 论

- (1) CdSnO<sub>3</sub>-CdWO<sub>4</sub>组成系统的陶瓷材料含有两种主晶相, 他们分别是属于单斜晶系的 CdWO<sub>4</sub>和属于斜方晶系的 CdSnO<sub>3</sub>。
- (2) 两种主晶相的晶体生长形态差别很大, CdWO<sub>4</sub>呈棱柱状生长, CdSnO<sub>3</sub>呈球形生长。而且两者的生长形态相互有较大的影响。
- (3) 有少量的 W<sup>6+</sup> 进入到 CdSnO<sub>3</sub> 的晶格之中, 而且对 CdSnO<sub>3</sub> 的晶格参数构成了影响。但是在 CdWO<sub>4</sub> 的晶格中没有 Sn 的掺杂。

参考文献

[ 1 ] J. A. Becker, C. B. Green, and G. L. Pearson. Properties and Uses of Thermistors Trans. Am. Inst. Electr., 1964, 65: 711.

[ 2 ] E. Jabry. Preparation of Semiconducting Cerimic ( NTC ) Thermistor by a Chemical Method J. Phys., Collog., 1986, (c1), c1-843-c1-874 ( Eng ) .

[ 3 ] K . Singh , N. D. Pandit, C. Mande. Effect of CuO as an Impurity on the Electrical Properties of NiO -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NTC Thermistor Material Journal of Materials Science letters, 1 ( 1982 ), 99 ~ 102.

[ 4 ] 烟拓兴黑田孝之. “新 — 材料”, National Technical Report, Dec. , 1982, 1123 ~ 1134.

[ 5 ] 松富造 佐佐木宏. 特许公报. 昭51-8477, 1976.

[ 6 ] 松富造 佐佐木宏. 特许公报. 昭50-19385, 1975.

[ 7 ] 徐廷献, 梁辉等. Ceramic Thermistors of the CdO -SnO -WO<sub>3</sub> System, Proceedings of International Conference, November 7 ~ 10, 1989, Beijing, China, 226 ~ 229.

[ 8 ] 梁辉. CdO -SnO<sub>2</sub> -WO<sub>3</sub>系列线性热敏电阻材料的烧结性及电性能的研究. 天津大学硕士论文, 1989. 2.

[ 作者简介 ] 梁辉 ( 1963- ), 男, 讲师, 从事功能陶瓷材料、金属的电沉积等研究工作。联系地址: 天津大学材料学院 ( 邮编 300072 )