

Vpliv mikrostrukture na električne lastnosti keramike Zn-Ni-O

Influence of Microstructure on the Electrical Properties of Zn-Ni-O Ceramics

D. Lisjak¹, M. Drogenik, Institut Jožef Stefan, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

Dvofazno keramiko Zn-Ni-O s pozitivnim temperaturnim koeficientom električne upornosti (PTCR) sestavljata ZnO_{ss} in NiO_{ss} s sestavama (Zn_{0,97}Ni_{0,03})O in (Ni_{0,6}Zn_{0,4})O. Izvor PTCR anomalije smo pojasnili na osnovi perkolacijske teorije, kar smo potrdili z električnimi in dilatometričnimi meritvami, kakor tudi z mikrostrukturnimi raziskavami. Mikrostruktura ima velik vpliv na električne lastnosti preiskovane keramike. Pri keramiki z različnimi vsebnostmi izhodnega prahu ZnO_{ss} in NiO_{ss} ter različno zrnastostjo smo izmerili precej različne električne lastnosti. Pri tisti, pripravljene iz fino zrnatega prahu ZnO_{ss} in grobo zrnatega NiO_{ss}, smo izmerili PTCR anomalijo pri sestavi s 30 ut. % ZnO_{ss} in več. Keramika, pripravljena iz grobo zrnatega prahu ZnO_{ss} in fino zrnatega NiO_{ss}, ima višjo specifično upornost pri sobni temperaturi kot prej omenjena z enako sestavo, PTCR anomalija pa se pojavi šele pri 70 ut. % ZnO_{ss}.

Ključne besede: ZnO, NiO, električne lastnosti, PTCR anomalija, perkolacija

Zn-Ni-O two phase ceramics composed from ZnO_{ss} and NiO_{ss} with compositions (Zn_{0,97}Ni_{0,03})O and (Ni_{0,6}Zn_{0,4})O exhibited positive temperature coefficient of electrical resistivity (PTCR). The origin of the PTCR anomaly was explained on the basis of a percolation theory which was confirmed by electrical and dilatometric measurements as well as by microstructure studies. Microstructure has a great influence on electrical properties of the ceramics studied. The two phase ceramics prepared from various amounts of differently grained ZnO_{ss} and NiO_{ss} powders exhibited different electrical behaviour. Ceramics prepared from fine ZnO_{ss} powder and coarse NiO_{ss} powder exhibited PTCR anomaly with the amount of ZnO_{ss} of 30 wt. % and more. On the other hand the ceramics prepared from coarse ZnO_{ss} and fine NiO_{ss} powders exhibited higher room temperature resistivity than the first ones at the same compositions and PTCR anomaly for the ceramics with 70 wt. % of ZnO_{ss} and more.

Key words: ZnO, NiO, electrical properties, PTCR anomaly, percolation

1 Uvod

Najbolj znan material s pozitivnim temperaturnim koeficientom električne upornosti (PTCR), ki se uporablja za izdelavo PTCR termistorjev je donorsko dopiran BaTiO₃. Druga vrsta materialov, primernih za izdelavo PTCR termistorjev, so kompoziti. PTCR termistorji se uporabljajo za merjenje, kontrolo in regulacijo temperature, v samoregulacijskih grelnikih, za kontrolo toka, za zaščito pred previsokim tokom, kot senzorijski nivoja tekočin, za razmagnetenje v barvnih televizorjih itd.

Perkolacijska teorija¹ je uporabna za razlago velikega števila pojavov, tako za polimerizacijo organskih molekul, geliranje, kontinuirno ekstrakcijo, kot tudi za električne lastnosti kompozitov. Kompoziti, ki jih obravnava perkolacijska teorija, so sestavljeni iz dveh faz: prevodne in neprevodne. Prevodna faza je največkrat kovinska ali pa tudi visokopredvodni keramični prah² (TiB₂, TiC, NbB₂, NbSi₂ in drugi). Neprevodna faza je lahko polimer ali kristalinični izolator s fazno transformacijo pri ustrezni temperaturi (npr. SiO₂)³. Delci prevodne faze so lahko izolirani v neprevodni matrici, lahko jih je nekaj povezanih skupaj v večje skupke, lahko pa tvorijo velik skupek, ki se razteza po celem kompozitu, t.i. neskončni skupek, ki ga pri kompozitih

imenujemo prevodna mreža. Tista koncentracija prevodne faze, ki ravno zadostuje za nastanek prevodne mreže, se imenuje perkolacijski prag¹.

Električne lastnosti kompozitov z vsebnostjo prevodne faze, nižjo od perkolacijskega praga, določata obe fazi. Obratno pa električne lastnosti kompozitov s koncentracijo prevodne faze, ustrežno perkolacijskemu pragu ali višjo, določa predvsem prevodna faza, vpliv neprevodne pa je zanemarljiv. Če tak kompozit segrevamo, začne pri neki temperaturi naraščati njegova električna upornost. To je lahko v bližini tališča polimera ali fazne transformacije kristaliničnega izolatorja, ko se prekinjejo električni stiki med prevodnimi delci in uniči prevodna mreža zaradi volumnske ekspanzije neprevodne faze. Na električne lastnosti kompozitov vplivajo oblika in geometrija prevodnih delcev, njihova količina in razporeditev, interakcije med obema fazama, način priprave itd⁴.

Dvofazno keramiko v sistemu Zn-Ni-O lahko obravnavamo kot kompozit iz nizkoohmske faze ZnO_{ss} s sestavo (Zn_{0,97}Ni_{0,03})O in visokoohmske faze NiO_{ss} s sestavo (Ni_{0,6}Zn_{0,4})O. PTCR anomalijo smo pojasnili na osnovi perkolacijske teorije⁵, kajti visokoohmska faza NiO_{ss} ima več kot dvakrat večji linearni termični raztezek kot nizkoohmska ZnO_{ss}. Pri sobni temperaturi tvorijo delci ZnO_{ss} pri dovolj visoki koncentraciji nizkoohmsko verigo. Večji linearni termični raztezek NiO_{ss} povzroči pri višji temperaturi, nad 200°C, prekinitve električnih stikov med delci ZnO_{ss}, čemur sledi zvišanje

¹ Darja LISJAK, dipl. inž. kem.,
Institut Jožef Stefan
Jamova 39, 1001 Ljubljana

električne upornosti keramike. V tem prispevku je podan vpliv mikrostrukture na električne lastnosti dvofazne keramike Zn-Ni-O. Ugotovili smo, da se s spreminjanjem velikosti delcev obeh sestavnih faz precej spreminjajo tudi električne lastnosti keramike v skladu z napovedmi perkolacijskih modelov^{4,6,7}.

2 Eksperimentalno delo

Finozrnati prah ZnO_{ss} in NiO_{ss} smo pripravili z obarjanjem raztopine $Zn(NO_3)_2$ z NH_3 . $Zn(NO_3)_2$ (Johnson Matthey GmbH, Alfa Products) smo raztopili v destilirani vodi in oborili z dodatkom raztopine 10 vol.% NH_3 do pH 8. Suspenzijo smo filtrirali in bel praškasti produkt spirali z destilirano vodo, z razredčenim in absolutnim alkoholom ter posušili pri približno $100^\circ C$. Pasto iz tega produkta in ustrezne količine raztopine $Ni(NO_3)_2$ (Johnson Matthey GmbH, Alfa Products) smo dvakrat žgali pri $800^\circ C$ po 2 uri. Po vsakem žganju smo kalcinat mleli v SiO_2 mlinu v razredčenem etanolu in potem sušili pri približno $70^\circ C$.

Grobozrnati prah ZnO_{ss} in NiO_{ss} smo pripravili iz ZnO (Pharma A) in NiO (Aldrich) po običajnem keramičnem postopku z žganjem tablet pri $1300^\circ C$, 24 ur. Tablete smo zdrobili in zmelili v SiO_2 -mlinu. S sejalno analizo smo ločili prah z različnimi velikostmi zrn.

Vzorci keramike z 10, 30, 40, 50 in 70 ut.% ZnO_{ss} s kombinacijama finozrnatega ZnO_{ss} in grobozrnatega NiO_{ss} , označeni kot M/V, in grobozrnatega ZnO_{ss} in finozrnatega NiO_{ss} , označeni kot V/M, smo pripravili z mešanjem ustreznih zateht izhodnih prahov, z enosnim stiskanjem tablet pri 70 MPa in sintranjem pri $1420^\circ C$, 2 uri. Za električne kontakte smo uporabili zlitino In-Ga.

Velikosti zrn izhodnega prahu ZnO_{ss} in NiO_{ss} smo izmerili z granulometrom CILAS HR-850-B, velikosti zrn sintranih vzorcev pa z metodo linealne analize. Morfologijo prahu in mikrostrukture keramike smo opazovali z vrstičnim elektronskim mikroskopom Jeol-JXA 840. Teoretično gostoto ZnO_{ss} in NiO_{ss} smo izmerili s piknometrično metodo s heksanom, gostoto sintranih vzorcev pa s Hg. Teoretično gostoto dvofaznih vzorcev smo izračunali po formuli: $\rho = \rho_1 \rho_2 / (\omega_1 \rho_2 + \omega_2 \rho_1)$, kjer so: ρ teoretična gostota kompozita, ρ_1 in ρ_2 teoretični gostoti osnovnih faz ZnO_{ss} in NiO_{ss} , ω_1 in ω_2 pa masna deleža ZnO_{ss} in NiO_{ss} . Pri vzorcih finozrnati ZnO_{ss} /grobozrnati NiO_{ss} smo izmerili 82% relativno sintrano gostoto glede na teoretično, v primeru grobozrnati ZnO_{ss} /finozrnati NiO_{ss} pa 60%. Električno upornost vzorcev pri sobni temperaturi in meritve njihove električne upornosti v odvisnosti od temperature med 20 in $500^\circ C$ smo izvedli z multimetrom Hewlet Packard 3457A.

3 Rezultati in diskusija

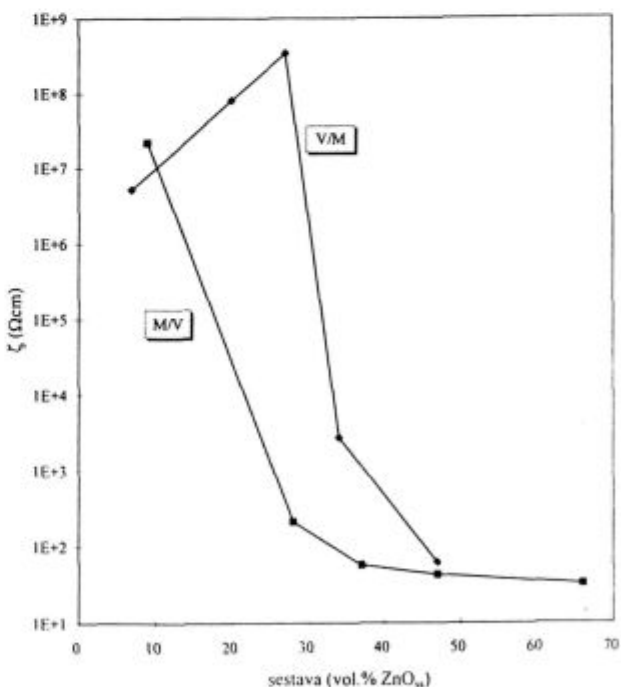
V tabeli 1 so podane povprečne velikosti zrn izhodnega prahu ter povprečne velikosti zrn obeh faz v

keramiki. Zrna prahu, pripravljenega z obarjanjem, so približno trikrat manjša od grobozrnatega prahu, pripravljenega po klasičnem keramičnem postopku. V članku imenujemo prah z manjšimi delci, pripravljen z obarjanjem, finozrnati prah; prah, pripravljen po klasičnem postopku z večjimi delci pa grobozrnati prah. Iz **tabele 1** je razvidno, da so med sintranjem dvofazne keramike delci finozrnatega ZnO_{ss} zrastle približno do dvakratne prvotne velikosti, medtem ko delci finozrnatega NiO_{ss} skoraj niso več rastle. Delci obeh sestav grobozrnatega prahu pa so med sintranjem še rastle.

Tabela 1: Povprečne velikosti zrn različno pripravljenega izhodnega prahu (d_{prah}) ZnO_{ss} in NiO_{ss} ter povprečne velikosti zrn faz ZnO_{ss} in NiO_{ss} v keramiki (d_{sintr})

	finozrnati ZnO_{ss}	finozrnati NiO_{ss}	grobozrnati ZnO_{ss}	grobozrnati NiO_{ss}
$d_{prah}(\mu m)$	2.0	1.6	6.5	5.8
$d_{sintr}(\mu m)$	3.9	1.7	8	10

Več teoretičnih geometrijskih perkolacijskih modelov pojasnjuje vpliv velikosti delcev obeh faz na električne lastnosti kompozitov. Ti modeli sicer niso popolnoma enaki, vendar imajo nekaj skupnega. Perkolacijski prag je pri tem nižjih koncentracijah prevodne faze, čim večje je razmerje velikosti delcev neprevodne in prevodne faze R_p/R_m ^{4,6,7}.



Slika 1: Odvisnost specifične upornosti vzorcev od vsebnosti nizkoohmske faze ZnO_{ss} . Z M/V so označeni vzorci iz finozrnatega ZnO_{ss} in grobozrnatega NiO_{ss} , z V/M pa vzorci iz grobozrnatega ZnO_{ss} in finozrnatega NiO_{ss} .

Figure 1: Room temperature resistivity dependence on the low ohmic phase content. M/V and V/M indicate samples prepared from fine grained ZnO_{ss} /coarse grained NiO_{ss} and coarse grained ZnO_{ss} /fine grained NiO_{ss} powders, respectively.

Na **sliki 1** je prikazana odvisnost specifične upornosti pri sobni temperaturi od volumskega deleža faze ZnO_{ss} , ki smo ga izračunali po formuli: $x_1 = \omega_1 \rho_s / \rho_1$, kjer so x_1 volumski delež ZnO_{ss} , ρ_s sintrana gostota kompozita, ρ_1 pa teoretična gostota ZnO_{ss} . S **slike 1** je razvidno, da je krivulja za M/V-keramiko zelo lepa perkolacijska krivulja³. Pri V/M-keramiki pa je krivulja $\zeta = \zeta(\text{sestave})$ nekoliko popačena perkolacijska krivulja. Najverjetnejši razlog za slednje bi lahko bila izredno nizka gostota V/M keramike (60% od teoretične), ki pa se je ni dalo povečati, če smo želeli ohraniti razliko pri velikosti delcev.

V **tabeli 2** so zbrane eksperimentalne in izračunane vrednosti za perkolacijski prag V_c za M/V- in V/M-keramiko. Eksperimentalno smo ugotovili perkolacijski prag pri najvišji volumski koncentraciji ZnO_{ss} , pri kateri se specifična upornost keramike približa specifični upornosti enofaznega ZnO_{ss} , ki je reda velikosti $10 \Omega\text{cm}$. Volumsko koncentracijo perkolacijskega praga V_c smo izračunali iz razmerja med velikostjo zrn nizkoohmske in visokoohmske faze - R_m/R_p po izrazu (1), ki ga je predložil Bhattacharya s sodelavci⁴. Ugotovljamo, da je ujemanje med eksperimentalnima in izračunanima vrednostima za perkolacijski prag dobro, kajti izračunana vrednost se ujema z eksperimentalno dobljeno vrednostjo v okviru eksperimentalne napake. To dodatno dokazuje, da je perkolacijska teorija ustrezna za razlago električnih lastnosti dvofazne keramike Zn-Ni-O.

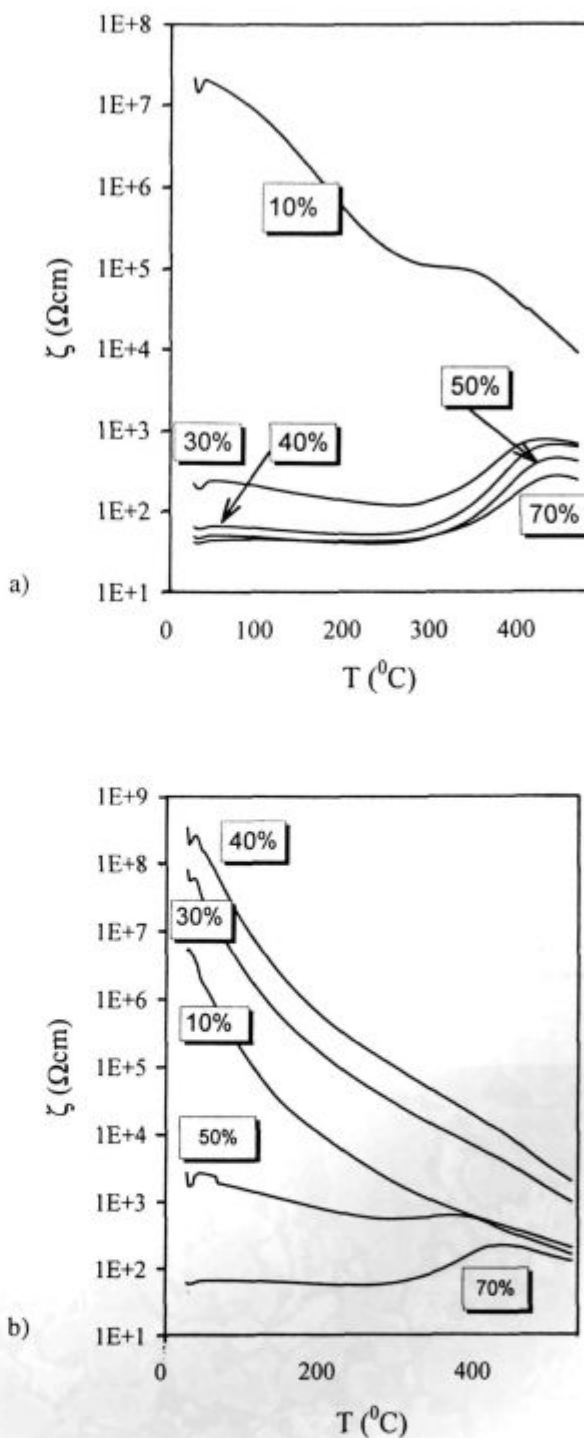
$$V_c = 0,5 \frac{2,99 R_m/R_p}{1 + (2,99 R_m/R_p)} \quad (1)$$

Tabela 2: Primerjava eksperimentalno ugotovljenih vrednosti za perkolacijski prag z izračunanima za M/V- in V/M-keramiko: razmerji velikosti zrn faz NiO_{ss} in ZnO_{ss} (R_p/R_m), eksperimentalne vrednosti perkolacijskega praga ($V_{c \text{ eksp}}$), izračunani vrednosti perkolacijskega praga po izrazu (1)⁴ ($V_{c \text{ izr}}$) in najnižje koncentracije, pri katerih smo izmerili PTCR anomalijo (V_{PTCR})

	R_p/R_m	$V_{c \text{ eksp}}$ (ut.%)	$V_{c \text{ izr}}$ (vol.%)	$V_{c \text{ izr}}$ (vol.%)	V_{PTCR} (vol.%)	V_{PTCR} (ut.%)
M/V	2.6	28±2	26±2	27	28	30
V/M	0.21	65±5	42±5	47	47	70

Na **sliki 2** je prikazana odvisnost specifične upornosti od temperature za vzorce iz fino- in grobozrnatega ZnO_{ss} in grobozrnatega NiO_{ss} (označeni z M/V) pri različnih sestavah in za vzorce iz grobozrnatega ZnO_{ss} in fino- in grobozrnatega NiO_{ss} (označeni z V/M) z različnimi sestavami. Kot vidimo, se pri vzorcih M/V pojavi PTCR anomalija že pri 30 ut.% ZnO_{ss} (28 vol.%), pri vzorcih V/M pa šele pri 70 ut.% (47 vol.%), kar je ravno toliko, kot sta izračunana perkolacijska praga (**tabela 2**). Različne velikosti delcev izhodnih faz torej ne vplivajo samo na specifično upornost pri sobni temperaturi, ampak tudi na pojav PTCR anomalije in celo odvisnost specifične upornosti od temperature.

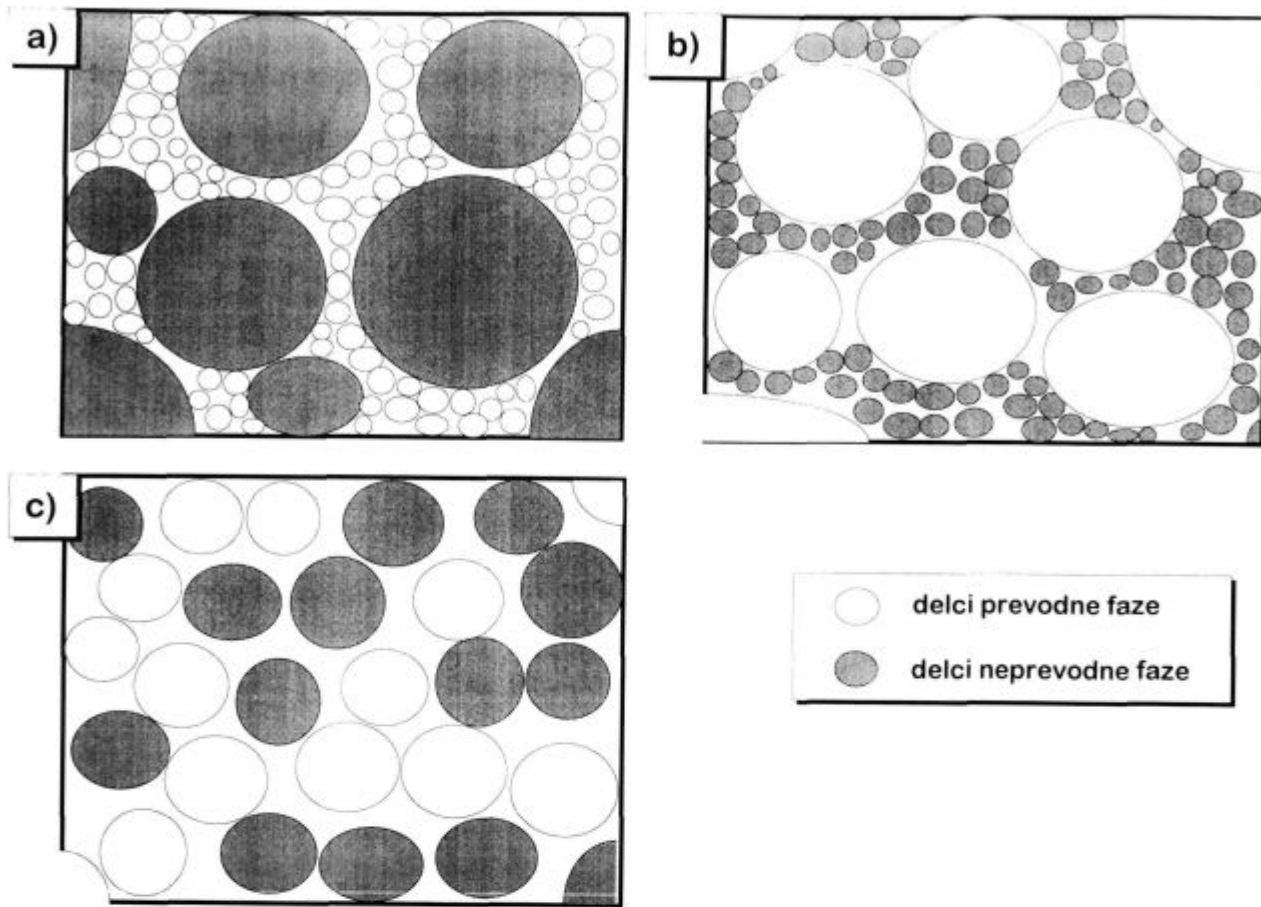
Lahko si predstavljamo, da pri povišani temperaturi delci neprevodne faze lažje prekinejo prevodno mrežo zaradi volumske ekspanzije, če so delci prevodne faze



Slika 2: Odvisnost specifične upornosti od temperature za vzorce z različno sestavo: a) fino- in grobozrnati ZnO_{ss} /grobozrnati NiO_{ss} (M/V) in b) grobozrnati ZnO_{ss} /fino- in grobozrnati NiO_{ss} (V/M). Številke v % označujejo ut.% ZnO_{ss} faze

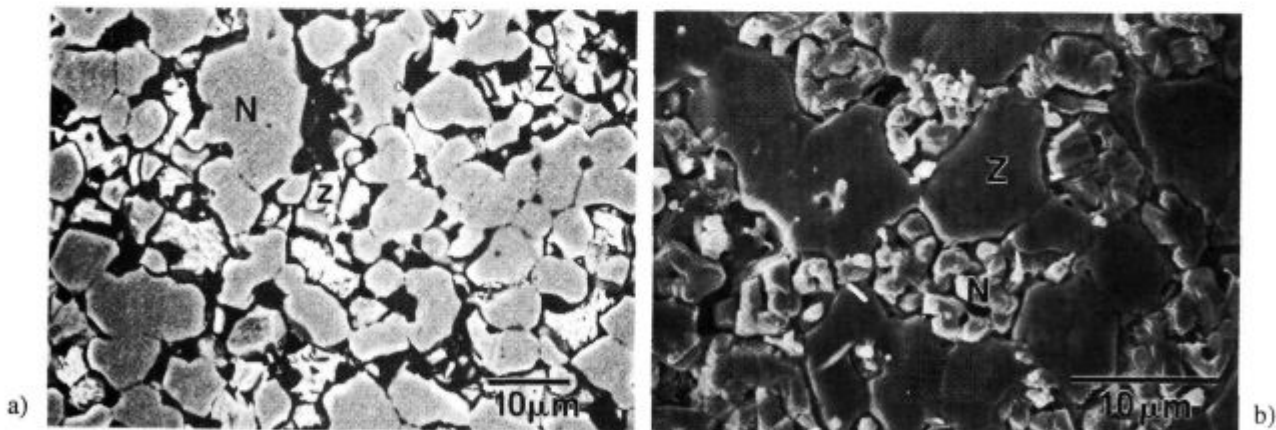
Figure 2: Resistivity temperature dependence of samples with different compositions prepared from powder combinations: a) fine grained ZnO_{ss} /coarse grained NiO_{ss} (M/V) and b) coarse grained ZnO_{ss} /fine grained NiO_{ss} (V/M). Numbers in % indicate wt.% of ZnO_{ss} phase

čim manjši in delci neprevodne faze čim večji, kar je shematsko prikazano na **sliki 3**. Enako velja za dvofazno



Slika 3: Modelna shema mikrostrukture kompozita z a) $R_p/R_m \gg 1$, b) $R_p/R_m \ll 1$ in c) $R_p/R_m = 1$

Figure 3: A schematic model of a composites' microstructure with a) $R_p/R_m \gg 1$, b) $R_p/R_m \ll 1$ in c) $R_p/R_m = 1$



Slika 4: Mikrostrukture keramike s 40 ut.% ZnO_{ss} , kjer Z označuje ZnO_{ss} , N pa NiO_{ss} : a) finozrnatni ZnO_{ss} /grobozrnatni NiO_{ss} (M/V) s PTZR karakteristiko, vzorec je kemijsko jedkan in b) grobozrnatni ZnO_{ss} /finozrnatni NiO_{ss} (V/M) z NTCR karakteristiko, vzorec je termično jedkan

Figure 4: Microstructures of ceramics containing 40 wt.% of ZnO_{ss} , where Z and N indicate ZnO_{ss} and NiO_{ss} : a) fine grained ZnO_{ss} /coarse grained NiO_{ss} (M/V) exhibiting PTZR behaviour, chemically etched and b) coarse grained ZnO_{ss} /fine grained NiO_{ss} (V/M) exhibiting NTCR behaviour, thermally etched

keramiko Zn-Ni-O, kjer ima visokoohmska faza NiO_{ss} večji linearni termični raztezek od nizkoohmske ZnO_{ss} . Večje kot je razmerje velikosti delcev NiO_{ss} in ZnO_{ss} , nižje specifično upornost ima keramika z določeno sestavo, pri nižjih koncentracijah se pojavi PTZR

anomalija in ta je večja za isto sestavo z večjim razmerjem. Na sliki 4 sta prikazani mikrostrukture keramike s 40 ut.% ZnO_{ss} in sicer M/V, kjer smo izmerili PTZR anomalijo, in V/M, kjer smo izmerili NTCR karakteristiko v celotnem temperaturnem območju.

4 Sklepi

Pri preiskavah vpliva mikrostrukture na električne lastnosti dvofazne keramike Zn-Ni-O smo ugotovili zelo dobro ujemanje s predpostavkami geometrijskih perkolacijskih modelov. Pripravili smo keramiko iz fino-zrnatega ZnO_{ss} in grobozrnatega NiO_{ss} (M/V) ter iz grobozrnatega ZnO_{ss} in fino-zrnatega NiO_{ss} (V/M). Pri M/V keramiki smo v primerjavi z V/M izmerili:

- nižje specifične upornosti pri sobni temperaturi za enake sestave
- perkolacijski prag pri nižji vsebnosti ZnO_{ss}
- PTCR anomalijo pri nižji vsebnosti ZnO_{ss}.

Z rezultati tega dela smo še dodatno potrdili, da je mogoče izvor PTCR anomalije v dvofazni keramiki Zn-Ni-O pojasniti z modeli perkolacije.

5 Literatura

- ¹ D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, Revised 2nd Ed., 1994, Taylor & Francis, UK
- ² T. R. Shrout, D. Maffatt, W. Huebner, Composite PTCR Thermistors Utilizing Conducting Borides, Silicides, and Carbide Powders, *J. Mater. Sci.*, 26, 1991, 145-154
- ³ D. Wei-Fang, T. Xu, D. Hai-Qing, Positive Temperature Coefficient of Resistance Effect in Hot-Pressed Cristobalite-Silicon Carbide Composites, *J. Mater. Sci.*, 29, 1994, 1097-1100
- ⁴ F. Lux, Review Models Proposed to Explain the Electrical Conductivity of Mixtures Made of Conducting and Insulating Materials, *J. Mater. Sci.*, 28, 1993, 285-301
- ⁵ D. Lisjak, I. Zajc, M. Drogenik, D. Kolar, PTCR Effect in Two Phase Zn-Ni-O Ceramics, v zborniku *Electroceramics V - International Conference on Electronic Ceramics & Applications*, 2, 509-512, Sept. 2-4, 1996, Aveiro, Portugal
- ⁶ A. Malliaris, D. T. Turner, Influence of Particle Size on the Electrical Resistivity of Compacted Mixtures of Polymeric and Metallic Powders, *J. Appl. Phys.*, 42, 1971, 2, 614-618
- ⁷ R. P. Kusy, Influence of Particle Size Ratio on the Continuity of Aggregates, *J. Appl. Phys.*, 48, 1977, 12, 5301-5305