

# Karakterizacija Zn-Ni-Ti-O keramike

## Characterization of Zn-Ni-Ti-O Ceramics

Lisjak D<sup>1</sup>, I. Zajc, M. Drogenik, D. Kolar, IJS Ljubljana

*V sistemu Zn-Ni-Ti-O smo raziskovali vpliv fazne sestave na temperaturno odvisnost električne upornosti keramike. Medtem ko faze v tem sistemu ( $ZnO_{ss}$ ,  $NiO_{ss}$ ,  $(Zn_{0.5}Ni_{0.5})_2TiO_4$ ) izkazujejo NTCR karakteristiko, pa imajo nekatere njihove zmesi PTCR efekt v temperaturnem območju do 500°C. Pripravljena je bila serija sestav v faznem sistemu  $ZnO_{ss}-NiO_{ss}-(Zn_{0.5}Ni_{0.5})_2TiO_4$ , katerim smo izmerili električne lastnosti in analizirali mikrostrukturo. Ugotovili smo, da fazna sestava in razmere pri pripravi bistveno vplivajo na električne karakteristike keramike v sistemu  $ZnO_{ss}-NiO_{ss}-(Zn_{0.5}Ni_{0.5})_2TiO_4$ , kot so na primer temperaturna odvisnost električne upornosti, specifična upornost pri sobni temperaturi, PTCR anomalija in temperatura pri maksimalni upornosti.*

*Ključne besede: ZnO, NiO,  $TiO_2$ , PTCR efekt, električne lastnosti*

*The influence of phase composition of ceramics in Zn-Ni-Ti-O system on the temperature dependance of electroresistivity was studied. While the constituent phases  $ZnO_{ss}$ ,  $NiO_{ss}$ ,  $(Zn_{0.5}Ni_{0.5})_2TiO_4$  showed NTCR characterstic, some of their mixtures exhibited PTCR effect. A seria of samples was prepared in the phase system  $ZnO_{ss}-NiO_{ss}-(Zn_{0.5}Ni_{0.5})_2TiO_4$ . Electrical properties of samples were measured and their microstructures were analysed. The influence of the phase composition and the preparation of samples on the electrical properties (temperature dependence of resistivity, the resistivity at room temperature, the PTCR anomaly and the temperature of maximum resistivity) was investigated.*

*Keywords: ZnO, NiO,  $TiO_2$ , PTCR effect, electrical properties*

### 1. Uvod

PTCR termistor je ime za polprevodno keramiko s pozitivnim temperaturnim koeficientom električne upornosti (PTCR). Na osnovi dopiranega  $BaTiO_3$  so razvili PTCR termistorje v zgodnjih 50-ih letih v Philipsovih laboratorijih na Nizozemskem<sup>1</sup>. Polprevodni  $BaTiO_3$  keramiki se električna upornost pri segrevanju v bližini Curijeve temperature  $T_c$  naenkrat poveča za več redov velikosti. Po Heywangu-Jonkerjevem modelu<sup>2,3</sup> je vzrok za PTCR efekt tvorba potencialne bariere in nastanek akceptorskih površinskih stanj na mejah zrn zaradi adsorpcije kisika.

PTCR keramika na osnovi  $BaTiO_3$  se uporablja samostojno ali v elektronskih sklopih v elektrotehnik in elektroniki. Poznani so tudi PTCR materiali, ki delujejo na drugačen način. Zelo uporabni so PTCR materiali sestavljeni iz kristaliničnih polimerov, v katerih je fino prazdeljen prevodni material. Prednosti teh materialov so tudi majhna mehanska občutljivost, majhna občutljivost na termične šoke in zanemarljiv vpliv napetosti na upornost. Prevodnost sestavljenih

materialov-kompozitov poskušajo razložiti s perkolacijskimi modeli<sup>4</sup>. Pri neki koncentraciji, t.i. perkolacijski koncentraciji, se prevodnost vzorca naenkrat zelo poveča zaradi stika med prevodnimi delci in nastanka prevodnega skeleta. Tudi pri sestavljenih materialih se pri neki temperaturi lahko pojavi PTCR efekt<sup>5</sup>. Mehanizem tega efekta pri kompozitih<sup>6</sup> je drugačen kot pri  $BaTiO_3$  keramiki. Pri sobni temperaturi tvorijo prevodni delci, dispergirani v neprevodni matrici, prevodno mrežo. Prevodnost kompozita je približno enaka prevodnosti nizkoohmske faze. Pri neki temperaturi pride do volumske ekspanzije polimerne matrice, kar pretrga stik med prevodnimi delci. Poveča se upornost - PTCR efekt.

Namen tega dela je bil preiskati del ternarnega sistema Zn-Ni-Ti-O, ki je zanimiv za pripravo novih materialov s PTCR efektom<sup>7</sup>. Pri delu smo omejili raziskave na podsistem  $ZnO_{ss}-NiO_{ss}-(Zn_{0.5}Ni_{0.5})_2TiO_4$  ter preiskali nekatere sestave, ki so kazale izrazit PTCR efekt.

### 2. Eksperimentalno delo

Trdni raztopini  $ZnO_{ss}$  s sestavo  $(Zn_{0.97}Ni_{0.03})O$  in  $NiO_{ss}$  s sestavo  $(Ni_{0.6}Zn_{0.4})O$  ter spinel s sestavo  $(Zn_{0.5}Ni_{0.5})_2TiO_4$  smo pripravili iz ZnO (Pharma A),

<sup>1</sup>Darja LISJAK, dipl. inž.  
Inštitut Jožef Stefan  
Ljubljana, Jamova 39

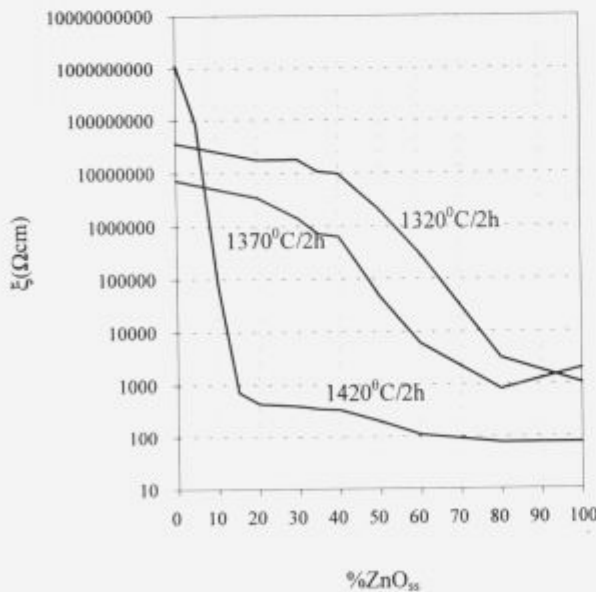
NiO (Inco) in TiO<sub>2</sub> (Bayer). Izhodne okside smo mešali v etanolu (95%) 2 uri. Po sušenju na približno 80°C smo jih žgali na zraku pri 1050°C (ZnO<sub>ss</sub>) in 1300°C (NiO<sub>ss</sub>, spinel) 2 uri, trikrat. Po vsakem žganju smo jih mleli v ahatnem mlinu 1 uro.

Vzorci z različnimi sestavami smo pripravili z mešanjem kalcinativ ZnO<sub>ss</sub>, NiO<sub>ss</sub> ter spinela in TiO<sub>2</sub> v etanolu 30 minut. Tabletke smo stisnili s tlakom 70MPa in sintrali pri temperaturah 1320°C in 1370°C 2 uri ter 2, 8 in 24 ur na 1420°C s hitrostjo segrevanja in ohlajanja 10°C/min. Za električni kontakt smo uporabili In-Ga zlitino, ki smo jo nanесли z vtiranjem.

Enosmerno upornost vzorcev do temperature 500°C smo merili z računalniško kontroliranim sistemom, z digitalnim voltmetrom Hewlet Packard 3456 A. Meritve impedance v frekvenčnem območju 5Hz-13MHz smo opravili na impendancnem analizatorju Hewlet Packard 4192 A LF. Mikrostrukture pa smo posneli z vrstičnim elektronskim mikroskopom Jeol.

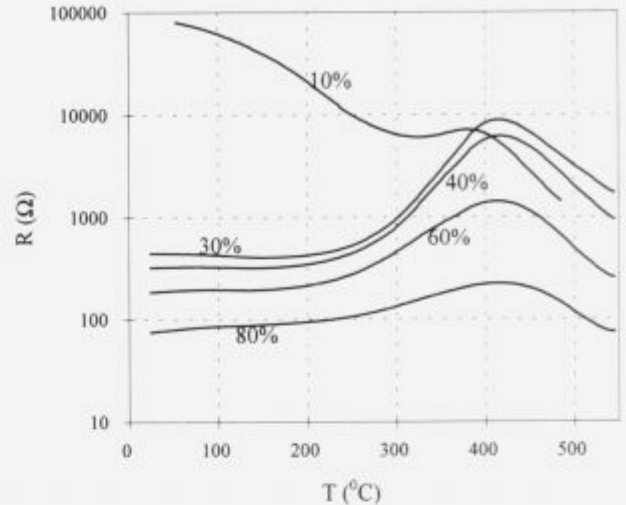
### 3. Rezultati in diskusija

Na **sliki 1** je prikazana odvisnost specifične upornosti pri sobni temperaturi od različne sestave in temperature sintranja v dvofaznem sistemu ZnO<sub>ss</sub>-NiO<sub>ss</sub>. Sprememba upornosti vzorcev je v skladu z modelom perkolacije<sup>4,8,9</sup>. Pri visokih vsebnostih visokoohmske faze imajo vzorci visoko upornost. Z večanjem vsebnosti polprevodne faze ZnO<sub>ss</sub> in nastankom polprevodnega skeleta znotraj kompozita se upornost bistveno zniža. Oblika krivulj na **sliki 1** v

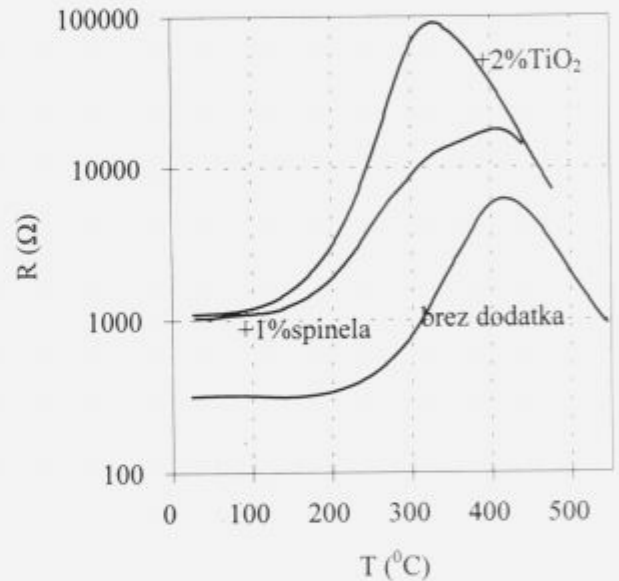


**Slika 1:** Vpliv sestave in temperature sintranja na specifično upornost pri sobni temperaturi v dvofaznem sistemu ZnO<sub>ss</sub>-NiO<sub>ss</sub>

**Figure 1:** The influence of composition and sintering temperature on room temperature resistivity in twophase system ZnO<sub>ss</sub>-NiO<sub>ss</sub>



**Slika 2:** PTZR efekt v dvofaznem sistemu ZnO<sub>ss</sub>-NiO<sub>ss</sub>  
**Figure 2:** The PTZR effect in the twophase system ZnO<sub>ss</sub>-NiO<sub>ss</sub>



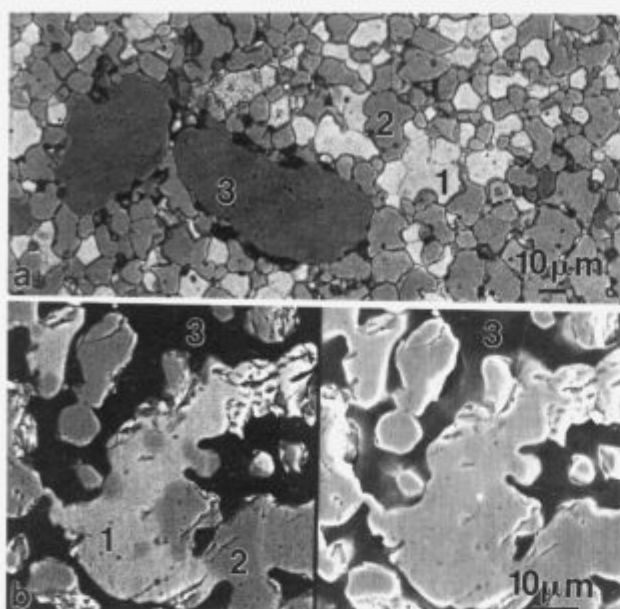
**Slika 3:** Vpliv dodatkov spinela in TiO<sub>2</sub> na PTZR anomalijo vzorca s 40% ZnO<sub>ss</sub>

**Figure 3:** The influence of additives spinel and TiO<sub>2</sub> on PTZR effect on the sample which contained 40% of ZnO<sub>ss</sub>

glavnem ustreza tej razlagi. Pri vzorcih, sintranih na 1420°C, je poudarjen nizkoohmski del.

Pri merjenju upornosti v odvisnosti od temperature smo v sistemu ZnO<sub>ss</sub>-NiO<sub>ss</sub> identificirali PTZR efekt pri sestavah z 10-80% ZnO<sub>ss</sub>, sintranih na 1420°C 2 uri, kar je prikazano na **sliki 2**. Največji PTZR efekt sta imeli sestavi s 30 in 40% ZnO<sub>ss</sub>. Maksimalna upornost je bila 20-krat večja od upornosti pri sobni temperaturi. Z malim dodatkom tretje faze - spinela se PTZR efekt vzorca nekoliko poveča, še bolj pa se poveča z dodatkom TiO<sub>2</sub> (**slika 3, 4**).

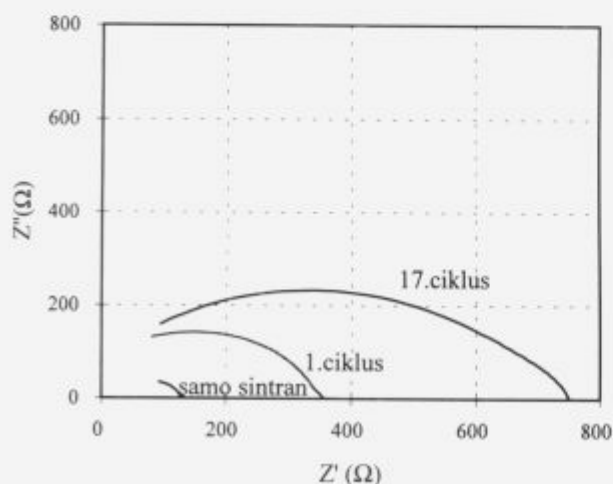
Večkratno ponavljanje meritev upornosti v odvisnosti od temperature je pokazalo, da se PTZR



**Slika 4:** SEM posnetek vzorcev, sintranih na 1420°C 2 uri z dodatkom: a) 1% spinela (1-ZnO<sub>ss</sub>, 2-NiO<sub>ss</sub>, 3-spinel), b) 2% TiO<sub>2</sub> (1-ZnO<sub>ss</sub>, 2-NiO<sub>ss</sub>, 3-s Ti bogata faza). Levo je posnetek odbitih elektronov, desno pa posnetek sekundarnih elektronov. PTCR efekt teh vzorcev je prikazan na **sliki 3**

**Figure 4:** The SEM micrograph of samples sintered at 1420°C for 2h with additives: a) 1% of spinel (1-ZnO<sub>ss</sub>, 2-NiO<sub>ss</sub>, 3-spinel), b) 2% of TiO<sub>2</sub> (1-ZnO<sub>ss</sub>, 2-NiO<sub>ss</sub>, 3-Ti rich phase). On the left is the micrograph of backscattered electrons and on the right is the micrograph of the secondary electrons. The PTCR effect of the samples is shown in **figure 3**

anomalija manjša, večja pa se upornost pri sobni temperaturi. Meritve impedance v odvisnosti od frekvence kažejo spremembo upornosti mej vzorcev, ki so bili ciklirani (**slika 5**). Temperaturna odvisnost vzorcev se ustali po večkratnem cikliranju. Enaka opažanja so bila objavljena v zvezi s kom-



**Slika 5:** Cole&Cole diagram večkrat cikliranega vzorca  
**Figure 5:** The Cole&Cole diagram of the cycled sample

pozitom BaPbO<sub>3</sub>/polietilen, ki ima tudi PTCR efekt<sup>10</sup>.

Sam mehanizem pojava PTCR v teh vzorcih ni pojasnjen. Vendar se na osnovi rezultatov raziskav termičnega raztezka sestavnih faz v kompozitu, ki niso omenjene v tem delu, nakazuje možnost, da je tudi pri teh vzorcih PTCR efekt posledica perkolacije<sup>6,8-11</sup>.

#### 4. Sklep

Pripravili smo PTCR keramiko v sistemu Zn-Ni-Ti-O. Ugotovili smo, da na električne lastnosti ter PTCR efekt vplivata v glavnem sestava in način priprave keramike. Največji PTCR efekt smo izmerili vzorcu s 40%ZnO<sub>ss</sub> in z 2% dodatkom TiO<sub>2</sub>, sintranemu 2 uri na 1420°C. Opazili smo tudi pojav staranja vzorcev. Le-tem se namreč pri ponavljanju temperaturnih meritev upornosti do 500°C spreminjata upornost in velikost PTCR anomalije.

#### 5. Literatura

- <sup>1</sup> J. Daniels, K. H. Härdtl, R. Wernicke, The PTC Effect of Barium Titanate, *Philips Technical Review*, 38, 1978/79, 3, 73-83
- <sup>2</sup> W. Heywang, Bariumtitanat als Sperrschichtbleiter, *Solid-State Electronics*, 3, 1961, 51-58
- <sup>3</sup> G. H. Jonker, Some Aspects of Semiconducting Barium Titanate, *Solid-State Electronics*, 7, 1964, 895-903
- <sup>4</sup> F. Lux, Review Models Proposed to Explain the Electrical Conductivity of Mixtures Made of Conducting and Insulating Materials, *Journal of Materials Science*, 28, 1993, 285-301
- <sup>5</sup> J. Meyer, Glass Transition Temperature as a Guide to Selection of Polymers Suitable for PTC Materials, *Polymer Engineering and Science*, 13, 1973, 6, 462-468
- <sup>6</sup> D. Wei-Fang, T. Xu, D. Hai-Qing, Positive Temperature Coefficient in Hot-Pressed Cristobalite Silicon Carbide Composites, *Journal of Materials Science*, 29, 1994, 1097-1100
- <sup>7</sup> A. Navrotsky, A. Muan, Phase Equilibria and Thermodynamic Properties of Solid Solutions in the Systems ZnO-CoO-TiO<sub>2</sub> and ZnO-NiO-TiO<sub>2</sub>, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, 32, 1970, 11, 3471-3484
- <sup>8</sup> R. Mukhopadhyay, S. K. De, S. Basu, Effect of Metal Concentration on Electrical Conductivity and Some Mechanical Properties of Poly(methyl Metacrylate)-Copper Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 20, 1976, 2575-2580
- <sup>9</sup> L. Nicodemo, L. Nicolais, G. Romeo, E. Scafora, Temperature Effect on the Electrical Resistivity of Metal/Polymer Composites, *Polymer Engineering and Science*, 18, 1976, 4, 293-299
- <sup>10</sup> K. H. Yoon, Y. W. Nam, Positive Temperature Coefficient of Resistance Effects in BaPbO<sub>3</sub>/Polyethylene Composites, *Journal of Materials Science*, 27, 1992, 4051-4055
- <sup>11</sup> T. R. Shrout, D. Maffatt, W. Huebner, Composite PTCR Thermistors Utilizing Conducting Borides, Silicides and Carbide Powders, *Journal of Materials Science*, 26, 1991, 145-154