

大功率 CO₂ 激光器合成新型钨酸铝热敏材料的研究

郑芳 李兴教 苏武大 梁俊文 白铁城 曾祥斌

(华中理工大学固体电子学系, 武汉 430074)

李再光 李家镛 郑启光 陶星芝 王涛

(华中理工大学激光技术实验室, 武汉 430074)

提要 本文采用激光烧结新工艺合成了 Al₂O₃-WO₃ 系负温度系数(NTC)热敏陶瓷材料。该材料在一定温区及组成下阻温关系呈线性变化,分析表明,材料中的导电相为非平衡相铝钨青铜 Al_xWO₃。

关键词 CO₂ 激光, 电子陶瓷, Al₂(WO₄)₃, Al_xWO₃

Investigation on linear NTC aluminium tungstate ceramics synthesized by high power CW CO₂ laser

ZHENG Fang, LI Xingjiao, SHU Wuda, LIANG Jiewen,
BAI Tiecheng, ZHEN Xingbin

(Department of Solid State Electronics,

Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

LI Zaiquang, LI Jiarong, Zheng Qiguang, TAO Xinzi, WANG Tao

(National Laboratory of Laser Technology,

Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract This paper introduces laser powder sintering as a new technique to synthesize electronic ceramics consisting of Al₂O₃-WO₃ system. This material has some unique properties such as linear decrease in resistivity of Al₂O₃-50 mol % WO₃ specimens with increasing temperature over the range of 10 °C to 150 °C. X-ray photographic powder analysis indicated that the conducting phase in the specimen is a nonequilibrium product :

收稿日期: 1992年6月18日;收到修改稿日期: 1992年9月7日。

* 本课题系国家自然科学基金、国家教委博士点基金、国家开放实验室基金资助项目。

Al_xWO₃.Key words CO₂ laser, electronic ceramics, Al₂(WO₄)₃, Al_xWO₃

1 引 言

1984 年,日本学者奥富等用大功率 CO₂ 激光烧结新工艺合成了高性能的结构陶瓷^[1]。这一工艺具有以下几个显著特点: 1. 由于陶瓷粉原料对 CO₂ 激光吸收率很高,因而可以在短时间内完成材料的合成; 2. 不存在来自周围不纯物的混入,可以得到高纯度的材料; 3. 可以得到平衡相图中没有的新相。本文将这一新工艺用于制备电子陶瓷,合成了 Al₂O₃-WO₃ 系 NTC 热敏材料,并将其与普通烧结钨酸铝陶瓷进行了比较,从而确定了激光合成材料中的导电相。

2 实验和结果讨论

2.1 试样制备

原料为分析纯 γ -Al₂O₃ 和 WO₃ 粉末。试料配比为 Al₂O₃-(10~90) mol % WO₃。配料经球磨后制成 ϕ 15 mm × 3 mm 的圆柱状压实体,置烘箱中 100 °C 下待用。

激光合成使用 5 kW CO₂ 激光器,光斑直径约 15 mm。激光输出经历连续上升、保持、切断过程。试样烧结时间少于 30 s。

由于 WO₃ 具有挥发性,普通烧结中先将 Al₂O₃-WO₃ 粉末压实后再以 Al₂O₃ 粉包封、成形。包封试样在 1100 °C 坯烧 10 h 后在炉中自然冷却,除去包封料,得成瓷样品。

样品在 N₂ 气氛马弗炉中烧结过程是: 1200 °C 下,将试样置于充 N₂ 的石英管中烧结 60 s,迅速取出并在空气中淬火。

样品电阻值用四探针法测量,在 10 °C ~ 180 °C 恒温室中测其随温度的变化,并由示波器获得样品的伏安特性。

Table 1 Properties of synthesized materials

Composition (mol %)	Sintering method	Color	Phase	Resitivity (ohm · cm) at 298 K
Al ₂ O ₃ -10 WO ₃	laser	black	Al ₂ O ₃ , Al ₂ (WO ₄) ₃	>10 ⁹
Al ₂ O ₃ -20 WO ₃	laser	black	Al ₂ O ₃ , Al ₂ (WO ₄) ₃	10 ⁸ ~10 ⁹
Al ₂ O ₃ -30 WO ₃	laser	black	Al ₂ O ₃ , Al ₂ (WO ₄) ₃	~10 ⁵
Al ₂ O ₃ -40 WO ₃	laser	black	Al ₂ O ₃ , Al ₂ (WO ₄) ₃	~10 ⁴
Al ₂ O ₃ -50 WO ₃	laser	black	Al ₂ O ₃ , Al ₂ (WO ₄) ₃	~10 ³
Al ₂ O ₃ -60 WO ₃	laser	black	Al ₂ O ₃ , Al ₂ (WO ₄) ₃	~10 ²
Al ₂ O ₃ -70 WO ₃	laser	blackish-green	Al ₂ O ₃ , Al ₂ (WO ₄) ₃	~10 ¹
Al ₂ O ₃ -80 WO ₃	laser	green	Al ₂ (WO ₄) ₃ , WO ₃	~10 ⁷
Al ₂ O ₃ -90 WO ₃	laser	greenish-yellow	Al ₂ (WO ₄) ₃ , WO ₃	~10 ³
Al ₂ O ₃ -50 WO ₃	conventional	white	Al ₂ O ₃ , Al ₂ (WO ₄) ₃	>10 ⁹

2.2 激光与普通烧结钨酸铝陶瓷的性质比较

激光合成 10~90 mol % WO₃ 材料性质列于表 1,二种方法合成的 50 mol % WO₃ 样品性质比较如下:

2.2.1 普通烧结合成样品: 白色;绝缘;伏安特性为与 x 轴重合的直线;热试验(DTA-TG)在 1250 °C 有熔融峰;无失重;结晶相(X 射线粉末衍射): Al₂O₃, Al₂(WO₄)₃。

2.2.2 激光烧结样品:具有胞状结构^[2];黑色;半导体(电阻率 $\sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$),高于 600°C 加热,样品逐渐由黑变淡黄色,阻值逐渐增大成为绝缘体;阻温关系呈线性变化(图 1);伏安特性为关于原点对称的曲线(图 2);DAT-TG 结果在 539°C 有一吸热峰,高于这一温度出现热失重,到 1250°C 试样熔融;结晶相: $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 。

对照 Al_2O_3 及 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 性质知,普通烧结样品是正常的。

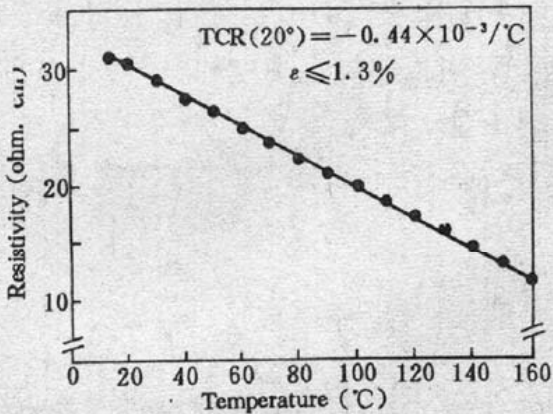


Fig. 1 R - T characteristics of a laser synthesized Al_2O_3 -50 mol % WO_3 sample

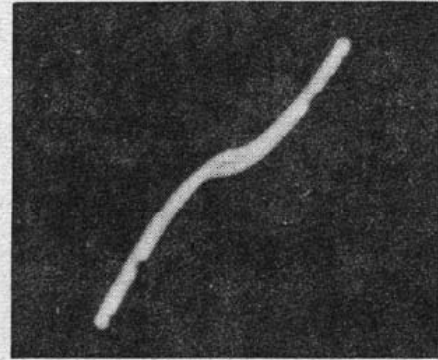


Fig. 2 I - V characteristic photograph of a laser synthesized Al_2O_3 -50 mol % WO_3 specimen
X-V, 0.5 V/div; Y-I, 0.2 V/div

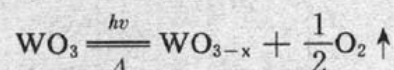
2.3 样品的 X 射线粉末照相分析

激光合成样品的反常性质要求我们必需再对其进行精确的 X 射线粉末照相分析,以确定其中弱相,实验中采用 $\text{CuK}\alpha_1$ 射线(主机型号 RU-200B),衍射在 50 kV 下进行 15 h ,使用石英单色器,由 Guinier 相机(FR550 型)记录衍射花样。

激光合成 $50 \text{ mol } \% \text{WO}_3$ 样品粉末照相结果经 Si 内标校正后得到 140 条衍射线(表 2)。通过 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ X 射线衍射谱的计算可从中区分出 130 条属于 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 的谱线。将剩余谱线与 ASTM 卡对照得出:样品中除含有 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 及 Al_2O_3 外,还含有 Al_xWO_3 及 WO_3 。

对实验各物相谱线分别进行最小二乘优化可得激光合成 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 晶胞参数 $a_0 = 9.158(8) \times 10^{-10} \text{ m}$, $b_0 = 12.625(4) \times 10^{-10} \text{ m}$, $c_0 = 9.077(3) \times 10^{-10} \text{ m}$ 。正交 Al_xWO_3 的晶胞参数: $a_0 = 10.871(6) \times 10^{-10} \text{ m}$, $b_0 = 15.152(8) \times 10^{-10} \text{ m}$, $c_0 = 10.778(6) \times 10^{-10} \text{ m}$ 。

由于 Al_xWO_3 的生成必须有金属钨或一定化学计量比的低价氧化钨存在^[3,4]。因此反应过程中 WO_3 必须部分被还原。生成它的机制为 WO_3 在低氧分压下或进行多光子吸收离解失氧得到低价钨氧化物:



在 N_2 烧结炉中合成的 $50 \text{ mol } \% \text{WO}_3$ 样品同样为黑色的 NTC 热敏陶瓷,其电阻率 $\sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ 。这一事实支持了上述结论。图 3 为激光 (a)、普通烧结 (b) 及 N_2 中 (c) 合成样品的粉末照相照片。比较它们得出三者有相同的主晶相 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 。但 (b) 中缺乏 d 值为 $3.82, 3.78$ 及 $2.5 \sim 2.9$ 区的 Al_xWO_3 衍射线。

化学式为 M_xWO_3 的一类非化学计量组成化合物被称为钨青铜。 Al_xWO_3 是其中的一种,也称铝钨青铜。有关这类物质的综述见文献[5]。

Table 2 X-ray powder data for a laser synthesized Al₂O₃-50 mol % WO₃ specimen

d_A (Cal)	d_A (Obs)	h k l	I/I_0^*	S ⁺					
6.3127	6.307	0 2 0	9(20)	a	2.3510	2.3516	3 2 2	1(8)	a
5.7419	5.741	1 1 1	19(34)	a	2.3440	2.3439	2 2 3	3(10)	a
4.5387	4.537	0 0 2	10(24)	a	2.2897	2.2894	4 0 0	2(7)	a
4.5106	4.5162	1 2 1	5(12)	a	2.2693	2.2689	0 0 4	2(10)	a
4.3050	4.3058	2 1 0	43(64)	a	2.2553	2.2542	2 4 2	5(22)	a
4.0667	4.0715	1 0 2	51(67)	a	2.2529		4 1 0	1	a
3.8897	3.8902	2 1 1	41(77)	a	2.2112	2.2113	2 5 0	9(30)	a
		0 0 1		c	2.2027	2.2030	1 0 4	2(9)	a
3.8709	3.8751	1 1 2	44(71)	a			4 4 0		b
3.8181	3.8241	0 3 1	100(100)	a	2.1866	2.1882	4 1 1	20(49)	a
		2 0 2		b			2 0 1		c
	3.7713	0 4 0	(7)	b			0 4 4		b
3.7068	3.7077	2 2 0	15(38)	a	2.1699	2.1696	1 1 4	1(19)	a
		0 0 1		c	2.1649	2.1651	2 3 3	3(11)	a
3.6851	3.6850	0 2 2	9(27)	a	2.1525	2.1523	4 2 0	3(16)	a
3.5241	3.5268	1 3 1	23(53)	a	2.1484	2.1484	2 5 1	4(22)	a
	3.4887	1 3 2	(31)	b	2.1355	2.1362	0 2 4	4(14)	a
		0 1 2		d	2.1247	2.1242	1 4 3	3(11)	a
3.4317	3.4358	2 2 1	58(84)	a	2.1186	2.1195	3 1 3	5(18)	a
3.2236	3.2257	2 0 2	18(44)	a	2.1042	2.1040	0 6 0	6(22)	a
3.1563	3.1574	0 4 0	6(19)	a	2.0944	2.0914	4 2 1	1(50)	a
		1 0 1		c			2 1 1		c
3.1234	3.1238	2 1 2	4(14)	a	2.0797	2.0823	1 2 4	1(2)	a
		3 2 1		b			1 1 3		d
3.0987	3.1014	2 3 0	6(22)	a	2.0344	2.0342	3 2 3	1(8)	a
2.9424	2.9434	0 1 3	16(48)	a	2.0075	2.0081	2 1 4	10(32)	a
2.9325	2.9340	2 3 1	11(42)	a	1.9878	1.9868	2 5 2	3(10)	a
2.9244	2.9256	1 3 2	6(27)	a	1.9756	1.9758	3 4 2	9(26)	a
2.8710	2.8714	2 2 2	12(35)	a	1.9637	1.9632	4 3 1	1(4)	a
2.8205	2.8211	3 1 1	10(29)	a			2 0 4		d
2.8014	2.8013	1 1 3	1(5)	a	1.9448	1.9461	4 2 2	6(22)	a
		3 2 2		B			0 0 2		c
	2.6938	2 4 2	(3)		1.9387	1.9383	0 5 3	2(14)	a
		1 1 1		c	1.9120	1.9114	2 6 0	2(17)	a
2.6305	2.6315	3 2 1	5(19)	a			4 0 4		b
		2 0 0		c	1.9090	1.9087	0 6 2	3(16)	a
2.6150	2.6166	1 2 3	16(44)	a	1.8967	1.8971	1 5 3	2(6)	a
2.5988	2.5989	2 4 0	7(245)	a			0 8 0		b
		4 1 1		b	1.8710	1.8707	2 6 1	6(36)	a
	2.5579	4 2 0	(44)	b	1.8534	1.8538	4 4 0	14(38)	a
		1 0 4		d			2 2 0		c
2.5332	2.5334	3 0 2	8(24)	a	1.8425	1.8422	0 4 4	8(24)	a
2.4985	2.4979	2 4 1	4(20)	a			1 0 2		c
2.4837	2.4839	3 1 2	4(19)	a	1.8309	1.8311	2 3 4	3(10)	a
2.4755	2.4766	2 1 3	5(19)	a			3 7 1		b
		1 2 4		b	1.8070	1.8077	4 1 3	1(4)	a
2.4327	2.4326	0 5 1	4(13)	a	1.8026	1.8014	3 1 4	2(7)	a
2.3844	2.3852	3 3 1	3(33)	a	1.7970	1.7967	0 1 5	4(15)	a
2.3728	2.3743	1 3 3	20(53)	a	1.7884	1.7878	3 5 2	3(14)	a
		1 1 0		d	1.7764	1.7752	3 4 3	2(5)	a

d_A (Cal)	d_A (Obs)	$h k l$	I/I_0^*	S ⁺					
1.7690	1.7688	0 7 1	2(5)	a			2 1 2		c
1.7621	1.7624	2 6 2	1(10)	a	1.4958	1.4970	5 4 2	3(9)	a
1.7634		1 1 5	2	a	1.4883	1.4882	2 4 5	2(4)	a
1.7499	1.7499	3 2 4	3(1)	a	1.4823	1.4820	1 1 6	1(4)	a
	1.7437	0 2 4	(27)	d	1.4796	1.4786	4 5 3	2(4)	a
1.7369	1.7369	1 7 1	2(5)	a	1.4643	1.4646	6 2 1	4(17)	a
		1 1 2		c	1.4553	1.4549	1 5 5	1(6)	a
1.7271	1.7266	5 2 1	4(13)	a	1.4526	1.4529	1 2 6	2(6)	a
1.7158	1.7157	4 4 2	7(24)	a	1.4468	1.4463	6 0 2	1(4)	a
		6 0 2		b	1.4355	1.4353	4 4 4	2(11)	a
1.7094	1.7086	2 4 4	3(11)	a	1.4350		6 3 0		a
		2 0 6		b	1.4273	1.4275	2 1 6	1(7)	a
1.7018	1.7016	3 6 1	2(8)	a	1.4174	1.4175	6 3 1	3(17)	a
1.6979	1.6978	1 6 3	5(16)	a	1.4094	1.4088	5 5 2	4(27)	a
		2 8 2		b			1 2 4		d
	1.6839	2 1 1	(14)	c	1.4000	1.3998	5 4 3	1(31)	a
1.6750	1.6751	4 3 3	6(19)	a		1.3769	3 2 1	(29)	c
1.6728		2 1 5	1	a			0 3 0		d
1.6673	1.6673	4 5 1	1(10)	a	1.3643	1.3640	0 4 6	4(13)	a
		1 9 0		b		1.3575	2 2 2	(4)	c
		0 9 1		b	1.3556	1.3549	3 0 6	3(9)	a
1.6599	1.6606	1 5 4	2(5)	a	1.3550		6 1 3	1	a
		3 1 0		c	1.3477	1.3481	4 3 5	8(27)	a
1.6502	1.6507	2 7 1	3(12)	a	1.3478		3 1 6	1	a
		4 2 5		b	1.3322	1.3316	6 2 3	1(2)	a
		5 6 0		b			1 2 5		d
1.6403	1.6404	5 2 2	1(5)	a		1.3258		(12)	c
		0 6 5		b	1.3152	1.3161	6 4 2	1(13)	a
1.6304	1.6305	2 2 5	9(30)	a		1.3060		(8)	c
1.6118	1.6129	4 0 4	10(33)	a	1.2855	1.2844	7 1 1	1(6)	a
		2 3 6		b		1.2790	2 0 8	(25)	d
	1.6057	3 0 1	(46)	c		1.2661		(2)	c
		1 1 6		d	1.2622	1.2613	4 0 6	2(10)	a
1.5988	1.5991	4 1 4	1(6)	a	1.2572	1.2571	7 0 2	2(12)	a
1.5837	1.5833	2 5 4	6(19)	a	1.2484	1.2478	7 1 2	1(7)	a
1.5775	1.5781	3 4 4	4(23)	a	1.2393	1.2405	6 2 4	1(10)	a
		2 0 2		c	1.2351	1.2364	7 3 1	1(6)	a
	1.5669	6 4 2	(8)	b			1 0 10		d
1.5664	1.5666	2 3 5	2(4)	a	1.2304	1.2317	7 2 2	1(4)	a
1.5617	1.5611	4 2 4	1(3)	a		1.2156		(2)	c
1.5551	1.5549	5 1 3	4(12)	a		1.1850	2 2 0	(7)	d
1.5493	1.5492	0 7 3	3(16)	a		1.1611	3 0 6	(4)	d
1.5486		3 1 5	1	a					
		2 1 1		d					
1.5306	1.5315	3 7 1	3(9)	a					
		3 1 1		c					
1.5276	1.5274	1 7 3	1(5)	a					
1.5215	1.5215	1 6 4	2(15)	a					
1.5154	1.5156	6 1 0	3(14)	a					
		1 2 2		d					
1.5035	1.5036	3 6 3	1(3)	a					

^s (Subst) : a—Al₂(WO₄)₃; b—Al_xWO₃;

c—WO₃; d—Al₂O₃

* Data on parantheses are observed values

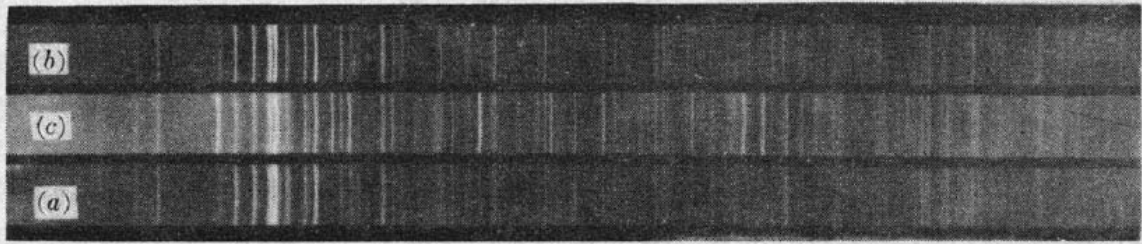
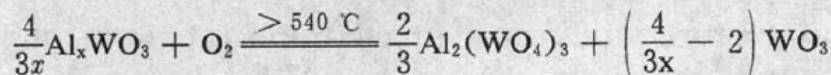


Fig. 3 Guinier patterns of the Al₂O₃-50 mol % WO₃ specimens produced by (a) laser sintering, (b) conventional sintering, (c) produced in N₂ or Ar gas

激光合成样品中的 Al_xWO₃ 为类钙钛矿结构钨青铜^[3~5], 由于 Al_xWO₃ 的生成, 样品呈黑色, 表面有釉的光泽。钨青铜的导电性使它们成为半导体并具有 NTC 热敏性质。尽管 WO₃ 也是半导体, 但其室温电阻率 $\rho \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, 远大于合成材料室温电阻率 $\sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ 。并且在 50 mol % WO₃ 试样中, WO₃ 为非过量反应物, 故在激光合成材料电导性上起支配作用的是 Al_xWO₃。又因钨青铜类物质在 300~600 °C 可与 O₂ 反应重新生成完全氧化钨酸盐及 WO₃, 即



由此解释了激光合成陶瓷样品的 DTA-TG 行为。

必须指出, 大气中激光合成样品里有 Al_xWO₃ 还在于合成经历的非平衡过程。激光烧结样品远高于 500 °C。这样温度下, Al_xWO₃ 应被氧化, 但由于切断光源后, 试样高速冷却并以 $\sim \text{m/s}$ 速度凝固而使 Al_xWO₃ 得以保留。

参 考 文 献

- 1 M. Okutomi, M. Kasamatsu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 1132(1984)
- 2 李家镛 *et al.*, *中国激光*, **18**(10), 770(1991)
- 3 D. Vandeven, J. Galy *et al.*, *Mat. Res. Bull.*, **2**, 809(1967)
- 4 M. Pouchard, F. Berdoulay *et al.*, *Paris. Sec. C.*, **266**(14), 1066(1968)
- 5 T. Ekstrom, R. J. D. Tilley, *Chemica Scripta*, **16**, 1(1980)