

高温无铅 $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{)TiO}_3$ 正温度系数 电阻陶瓷阻抗和介电谱分析*

冷森林¹⁾† 石维¹⁾ 龙禹¹⁾ 李国荣²⁾

1) (铜仁学院物理与电子科学系, 铜仁 554300)

2) (中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

(2013年7月7日收到; 2013年11月10日收到修改稿)

采用固相反应法制备了 Y_2O_3 施主掺杂的 92 mol% BaTiO_3 -8 mol% $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BBNT8) 高温无铅正温度系数电阻 (positive temperature coefficient resistivity, PTCR) 陶瓷. 利用透射电镜观察材料的显微结构, 发现陶瓷的显微结构主要包括晶粒和晶界两部分, 观察不到明显的壳层结构. 进一步利用交流阻抗谱研究了陶瓷的宏观电学性能, 发现陶瓷的总电阻是晶粒和晶界两部分的贡献, 而晶粒电阻很小, 在居里温度以上变化不大, 材料的 PTCR 效应主要是晶界部分的贡献. 当温度高于居里温度时, 随着温度的升高, 晶界介电常数逐渐减小, 导致势垒增加, 晶界电阻增大, 从而产生正温度系数效应. 最后, 通过测试材料的介电频谱特性, 研究计算了陶瓷的室温电阻率.

关键词: 无铅, $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{)TiO}_3$, 正温度系数电阻, 阻抗

PACS: 71.20.Ps, 77.22.-d, 77.84.-s

DOI: [10.7498/aps.63.047102](https://doi.org/10.7498/aps.63.047102)

1 引言

1950年, 荷兰飞利浦公司的海曼 (Hayman) 在 BaTiO_3 陶瓷中加入微量的稀土元素时, 其室温电阻率会大幅度下降而成为半导体陶瓷, 并且在其居里温度 (T_C) 附近很窄的温度范围内其电阻率会升高三个以上数量级, 称为正温度系数 (positive temperature coefficient, PTC) 现象^[1]. 正温度系数电阻 (PTCR) 陶瓷的居里温度可以根据应用的要求进行组成配方的调整, 满足从低温至高温的宽温度区域应用. 高居里温度 PTCR 陶瓷通常是采用高温移动剂 (主要是高居里温度的含铅铁电材料 PbTiO_3 , $T_C = 490^\circ\text{C}$) 与 BaTiO_3 ($T_C = 130^\circ\text{C}$) 的固溶来实现^[2,3], 因而目前高 T_C 的 PTCR 陶瓷是含铅的, 已作为高效智能发热体广泛应用于电

子、汽车众多领域中. 近年来, 随着环保的要求越来越高, 研发无铅化的高温 PTCR 陶瓷智能发热体已成为新的热点.

钛酸铋钠 $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ (BNT) 是 1960 年由 Smolenkii 等^[4] 发明的 A 位复合钙钛矿型铁电体, 因其具有高居里温度 (320°C), 在烧成过程中无铅挥发和环境污染等优点, 被认为是一种无铅化的、并最有可能取代铅基高温移动剂的候选材料. 利用 BaTiO_3 与 $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ (BBNT) 固溶体系, 可以制备出新型高温无铅 PTCR 陶瓷, 因而正受到国内外的广泛关注. 目前, 研究重点主要集中在不同 BNT 含量以及三价的 La^{3+} , Ce^{3+} , Y^{3+} 和五价的 Nb^{5+} , Ta^{5+} 等施主元素以及 Mn 受主掺杂等对 PTCR 性能的改进与提高上. 例如, Huo 和 Qu^[5] 研究了不同的 $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ 含量对 BBNT 陶瓷微观结构及 PTCR 性能的影响. 日本学者 Takeda

* 铜仁学院基金 (批准号: DS1103)、贵州省自然科学基金 (批准号: 黔科合 J 字 [2012]2319 号)、贵州省人才基金 (批准号: 黔教合 KY 字 [2012]102 号, TZJF-2011 年-10 号) 和中国科学院无机功能材料与器件重点实验室开放基金 (批准号: KLIFMD-2012-02) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: lengsenlin@sohu.com

等^[6,7]制备了La³⁺和Nb⁵⁺施主掺杂的BBNT基PTCR陶瓷,并报道了这些元素掺杂后的PTCR效应。在我们以前的工作中^[8],主要通过掺杂改性和工艺改性的方法,研究了Y掺杂的BBNT陶瓷的PTCR性能,但是,尚未对BBNT陶瓷的晶粒和晶界的电学性能进行研究。

交流阻抗谱是一种研究材料微观结构电学性能的有效方法^[9,10],它不仅能够提供材料微观结构的电学信息,同时也可以分析材料的内部导电机制^[11,12]。通过阻抗谱可以估算出每一部分电子结构对材料总电阻的贡献,从而揭示材料PTC效应的来源。一般情况下,PTCR材料的微观电子结构是由晶粒、晶界和晶壳三部分组成^[13]。Xiang等^[14]采用阻抗谱方法研究了B位Mn受主掺杂(Mn取代B位的Ti离子)对BBNT陶瓷的PTC性能的影响机理,认为Mn掺杂改善PTC效应的原因在于Mn作为受主部分补偿了施主Bi离子,并使得其主要的电荷补偿机制由Ba离子缺位补偿转变为电子补偿,导致晶壳结构消失,降低了室温电阻率。在BBNT固溶体系中,由于其A位有三种不同离子(Ba, Bi和Na)构成,它们的价态、离子半径和极化率等都有很大差异,而通过A位施主掺杂同样可以获得PTCR效应,但对BBNT陶瓷PTC效应的影响机理目前尚不清楚。因此,本文利用交流阻抗谱研究了不同温度下A位Y施主掺杂的BBNT陶瓷的阻抗特性,希望通过晶粒和晶界的阻温特性的讨论来揭示施主掺杂BBNT陶瓷中PTCR效应的起源。

2 实验

2.1 样品制备

采用传统的固相反应烧结法制备了Y₂O₃施主掺杂的92 mol% BaTiO₃-8 mol% (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃(BBNT8)高温无铅PTCR陶瓷。首先,将原料按配方中的比例进行配料,在行星球磨机中球磨4 h(料、球、溶剂的质量比按1:2:0.9的比例),充分混合均匀、烘干、过筛后在850—1000 °C下预烧2 h合成Y₂O₃施主掺杂的BBNT粉体。再经球磨6 h后烘干,加8% (以质量计)的聚乙烯醇为粘结剂混合造粒,压制为直径Φ为12 mm、厚度d为2 mm的胚片,胚片经800 °C排胶后在低氧分压还原气氛下1200—1250 °C保温3 h烧成PTCR陶瓷。烧结好的陶瓷磨平后涂欧姆银浆,在540 °C烧银10 min。

2.2 样品的显微结构和性能测试

利用透射电镜(TEM)(型号: JEM2010)观察样品的显微结构。采用直流电流电压法测试阻温关系曲线,恒压电源为1.5 V。将样品置于测试电路中的测量炉内,样品电阻的测量温度从室温加热至300 °C,升温速度为1 °C/min。采用Novocontrol-Alpha-A低频分析仪,测试Y₂O₃掺杂的BBNT8陶瓷样品在不同温度下的交流复阻抗,测量频率范围为0.01—10 M Hz。为保证实验数据的准确性,根据实验仪器要求进行测量频率下的开路和短路补偿,以消除测量误差。利用复阻抗关系式 $Z = Z' - jZ''$,计算其实部和虚部,得到阻抗复平面图——Nyquist图,通过等效电路分析,计算晶粒和晶界电阻率。计算阻抗虚部 Z'' 频谱和模虚部 M'' 的频谱图。最后还通过测试介电常数实部和虚部的频谱图来计算材料的室温电阻率。

3 实验结果与讨论

3.1 BBNT8陶瓷的微观结构

用TEM观察了样品的微观结构,图1为Y₂O₃掺杂的BBNT8陶瓷的TEM图。从图中可以看出,陶瓷的晶粒大小为1—2 μm,呈立方形状,而且能够看到明显的畴结构,说明晶粒主要是BaTiO₃与(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃形成的完全固溶体,在室温下为铁电体。而且晶粒与晶粒之间接触紧密,晶界清晰可见,但看不到明显的壳层结构。

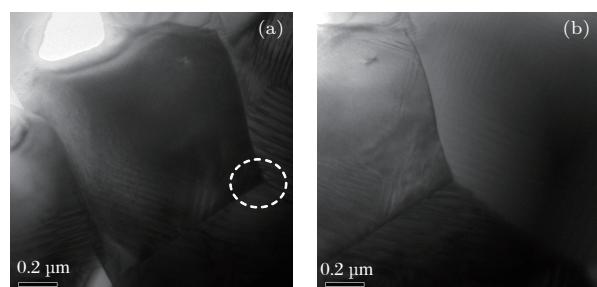


图1 (a) Y₂O₃掺杂的BBNT8陶瓷的TEM图;(b)为(a)图中画圈部分的三角晶界

3.2 BBNT8陶瓷的交流阻抗谱研究

为了分析实验测得的阻抗数据,需要能够反映材料微观电子结构的等效电路。一般来说,电子陶瓷微观结构的电学信息可以用几个平行的RC电路串联表示。对微观结构只包含晶粒和晶界两部分的PTCR电子陶瓷来说,其电学信息可以用最简单

的两个平行 RC 电路串联表示^[15,16], 如图 2 所示. 对每一个 RC 电路, 在复阻抗平面图上为一个半圆 (Z'' vs Z' , M'' vs M'), 在频谱图上为一个德拜峰 (Z'' vs $\log f$, M'' vs $\log f$). 这些数据可以从下面的方程反映出来^[10]:

$$Z^* = Z' - jZ'' = (1/R_1 + j\omega C_1)^{-1} + (1/R_2 + j\omega C_2)^{-1}, \quad (1)$$

$$Z' = \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} + \frac{R_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2}, \quad (2)$$

$$Z'' = R_1 \left(\frac{\omega R_1 C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} \right) + R_2 \left(\frac{\omega R_2 C_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} \right). \quad (3)$$

同样可以得到 M'' 和 M' 的表达式:

$$M' = \frac{C_0}{C_1} \left(\frac{(\omega R_1 C_1)^2}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} \right) + \frac{C_0}{C_2} \left(\frac{(\omega R_2 C_2)^2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} \right), \quad (4)$$

$$M'' = \frac{C_0}{C_1} \left(\frac{\omega R_1 C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} \right) + \frac{C_0}{C_2} \left(\frac{\omega R_2 C_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} \right), \quad (5)$$

其中 $\omega = 2\pi f$, 为角频率; C_0 为真空电容. Z'' 和 M'' 的德拜峰所对应的频率是一致的, 它们都满足下面的关系式: $\omega RC = 1$, 且 $Z'' = R/2$, $M'' = \epsilon_0/2C$, ϵ_0 为真空介电常数.

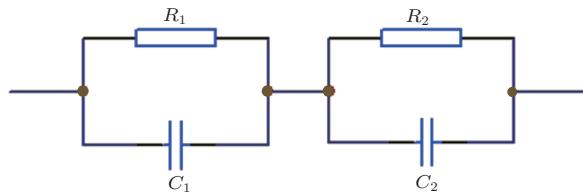


图 2 PTCR 陶瓷微观电子结构等效电路

图 3 为 Y 掺杂的 BBNT8 陶瓷样品在不同的温度下 (25, 150, 200, 260 °C) 的 Nyquist 图. 从阻抗曲线和实轴的交点可以得到陶瓷的晶粒和晶界电阻^[17], 低频下为晶界电阻, 高频下为晶粒电阻. 居里温度以下, 阻抗图只出现一段圆弧曲线, 在高频下曲线和实轴没有交点, 主要是因为高频频率不够高, 此时得不到陶瓷的晶粒电阻. 当温度增加到

居里温度以上, 随着陶瓷电阻率的增加, 阻抗曲线变成了一个完整的半圆. 在低频阶段, 阻抗曲线都和实轴相交于一点, 此时实轴上的数值即为陶瓷的总电阻. 图 4(a) 为由阻抗数据得到的陶瓷总电阻率随温度的变化曲线, 陶瓷呈现出明显的PTCR 效应, 电阻突跳温度大约在 170 °C, 陶瓷的室温电阻率约为 130 Ω·cm, 电阻突跳为 3 个数量级左右, 与直流条件下测量的电阻温度特性一致 (图 4(b)). 从图中还可以看出, 在高频阶段, 阻抗曲线和实轴近似交于原点, 说明陶瓷的晶粒电阻很小, 已经完全半导体化了, 陶瓷的 PTC 效应主要是晶界的贡献. Yuan 等^[18] 利用交流阻抗谱研究了 BaBiO₃ 掺杂的 BaTiO₃ 基 PTCR 陶瓷, 同样发现材料的 PTC 效应主要来源于晶界的贡献, 而晶粒电阻变化不大.

除了阻抗数据 Z 外, 还可以用电子模量 M 来表征材料内部的电学特性. 图 5 为高温 200 °C 下 Z'' 和 M'' 的频谱图, 在低频下, Z'' 和 M'' 都出现了相应的德拜峰, 它们对应于同一个频率, 反映的是陶瓷晶界部分的贡献. 但在高频下, 由于晶粒电阻很小, 因此 Z'' 的峰值也很小, 在图上基本反映不出来. 同理, 晶粒的电容值也很小, 相应的 M'' 的峰值就很大, 其德拜峰在一个很高的位置. 由于晶粒成分电学性质的特殊性, 要出现 Z'' 和 M'' 的德拜峰, 实验测试频率要相当高, 超出了我们现在的实验条件. 因此, 在高频下, 观察不到 Z'' 和 M'' 的德拜峰, 也就得不到陶瓷晶粒部分相应的电学参数. 图 6 为陶瓷不同温度下 M'' 的频谱图, 在居里温度以下, 由于晶界的电阻和电容都比较小, 要出现 M'' 的德拜峰, 相应的频率会很高, 因此, 此时也观察不到 M'' 的德拜峰. 在居里温度以上, 陶瓷呈现 PTCR 效应, 晶界处的电阻值会急剧增加, 同时, 陶瓷的晶界电容也会增大, 此时, 在一个很低的频率下即可出现相应的德拜峰. 从图中还可以看出, 在高温 200—260 °C 范围内, M'' 德拜峰的峰值变化不大, 随着温度的增加, 其峰值稍微增加一点. 根据 $M'' = \epsilon_0/2C$, 说明晶界的电容在居里温度以上, 随着温度的增加, 电容值减小, 即介电常数 ϵ 会减小, 符合居里-外斯定律, 但其减小的幅度并不大, 根据 Heywang 理论^[19,20], 材料的势垒高度和介电常数成反比, 因此, 材料势垒高度增加的幅度也不大, 导致陶瓷的 PTCR 效应不高. 以上结论可以从陶瓷的电阻温度特性看出, 材料的电阻突跳只有 3 个数量级.

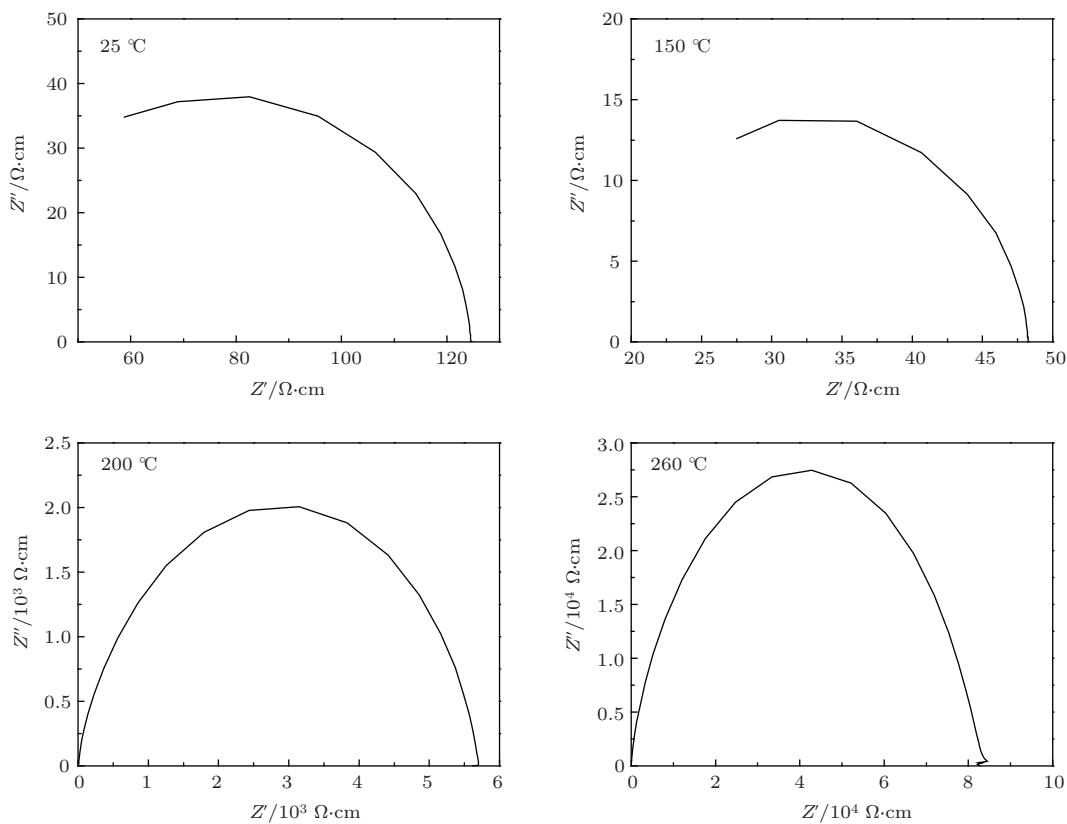


图3 不同温度下 BBNT8 陶瓷的复阻抗

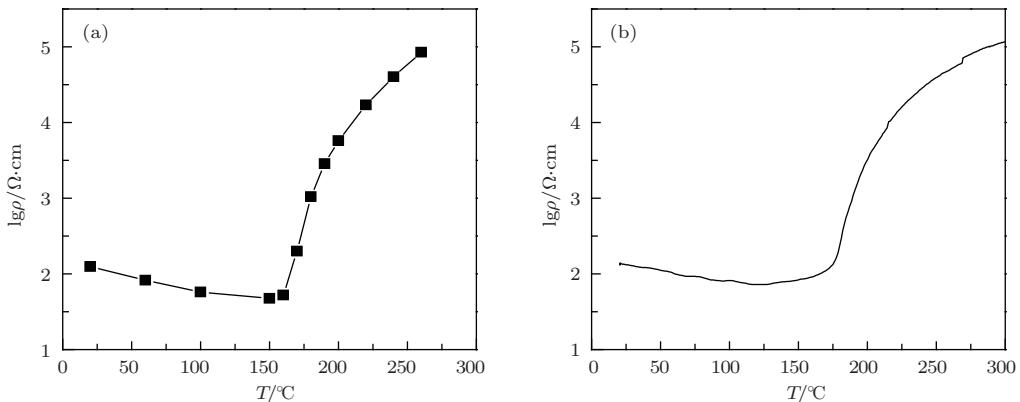
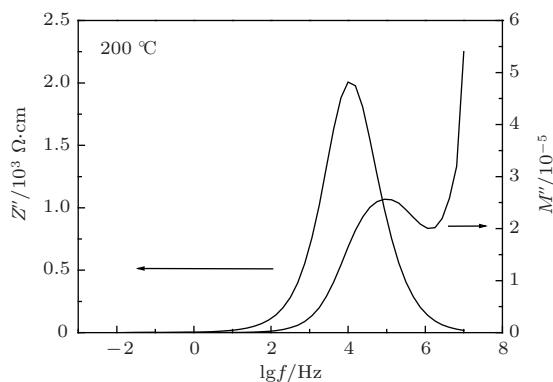


图4 BBNT8 陶瓷总电阻率随温度的变化 (a) 由阻抗计算得到; (b) 直流条件下测量

图5 200 °C 下 BBNT8 陶瓷的 Z'' 和 M'' 频谱图

3.3 BBNT8 陶瓷的介电频谱研究

由介电常数 ε 的实部和虚部的频谱图, 还可以估算出陶瓷的电导率^[21]。图7为BBNT8 陶瓷室温下介电常数的实部和虚部对频率的频谱图。从图中可以看到, 介电常数的实部 ε' 随频率的变化不是很明显, 而介电常数的虚部 ε'' 随频率的增加而下降, 说明陶瓷中存在电导。电导率对介电常数的虚部有贡献, 可以用下式表示: $\sigma = \omega \varepsilon'' \varepsilon_0 = 2 \pi f \varepsilon'' \varepsilon_0$, σ 为电导率。两边取对数

得: $\lg \varepsilon'' = -\lg f + \lg(\sigma/(2\pi\varepsilon_0))$. 对 $\lg \varepsilon'' - \lg f$ 做图, 曲线应该为斜率为 -1 的直线. 图 7 中 $\lg \varepsilon''$ 对 $\lg f$ 的曲线正好为斜率接近 -1 的直线, 从直线和频率轴的交点值, 为 $\lg(\sigma/(2\pi\varepsilon_0))$, 就可以估算陶瓷的室温电导率 σ , 从而得到陶瓷的室温电阻率约为 $125 \Omega \cdot \text{cm}$, 和直流条件下测得的室温电阻率 $130 \Omega \cdot \text{cm}$ 相接近. 在交流情况下, 除了直流电导外, 还有其他的介电损耗对陶瓷介电常数的虚部有贡献, 所以从介电谱中计算得到的电导总是大于直流电导, 即电阻率更小. 但通常情况下, 陶瓷的介电损耗都比较小, 与直流电导相比, 这部分电导对陶瓷总电导的贡献很小, 因此, 通过介电频谱计算的陶瓷总电导与直流条件下得到的数据相差不大. 说明对施主掺杂的 PTCR 陶瓷来说, 由于陶瓷本身已经完全半导体化了, 这时直流电导是陶瓷产生损耗的主要原因, 而相应的介电损耗的贡献比较小, 因此, 半导化的陶瓷其损耗都比较大.

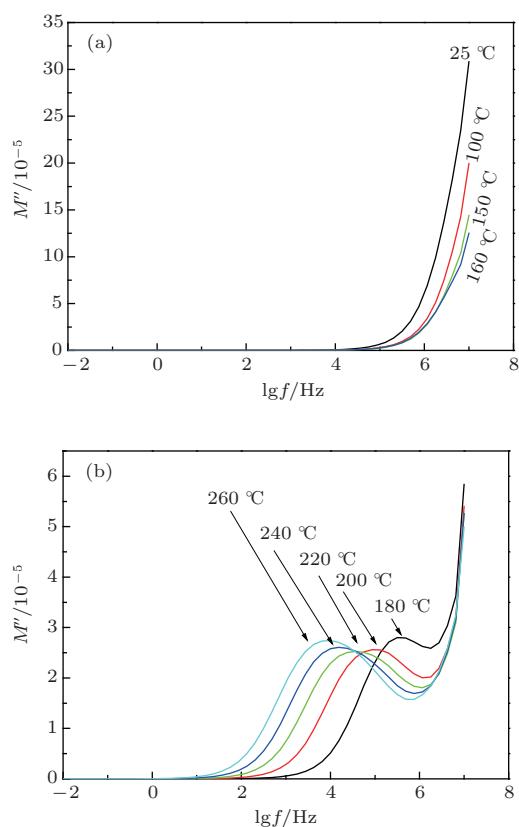


图 6 不同温度下 BBN8 陶瓷的 M'' 频谱图

4 结 论

1) 采用 TEM 观察了材料的显微结构, Y_2O_3 掺杂的 BBN8 陶瓷的显微结构包括晶粒和晶界两部分. 进一步采用交流阻抗研究陶瓷晶粒和晶界

的电学性能, 发现陶瓷是由半导体化的晶粒和晶界组成, 而材料的 PTCR 效应主要是晶界的贡献. 在居里温度以上, 材料的介电常数随着温度的升高而降低, 导致势垒高度增加, 产生 PTCR 效应.

2) 由材料的介电频谱特性, 计算得到材料的室温电阻率略小于直流条件下的测量值, 说明半导体化的 PTCR 陶瓷, 其直流电导是陶瓷产生损耗的主要原因.

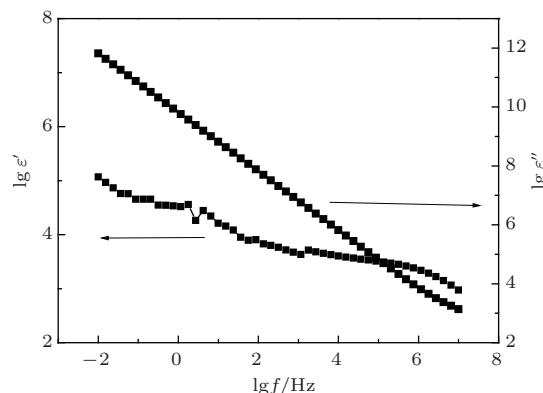


图 7 BBN8 陶瓷介电常数实部和虚部的频谱

参考文献

- [1] Hayman P W, Dam R W 1955 *German Patent* 929350 [1955-06-23]
- [2] Wang S H, Hwang F S, Tseng T Y 1990 *J. Am. Ceram. Soc.* **73** 2767
- [3] Kuwabara M, Suemura S, Kawahara M 1985 *Am. Ceram. Soc. Bull.* **64** 1394
- [4] Smolensky G A, Isupov V A, Agranovskaya A I, Krainik N N 1961 *Sov. Phys. Solid State* **2** 2651
- [5] Huo W R, Qu Y F 2006 *Sens. Actuators A* **128** 265
- [6] Takeda H, Shimada T, Katsuyama Y, Shiosaki T 2009 *J. Electroceram.* **22** 263
- [7] Takeda H, Aoto W, Shiosaki T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 102104
- [8] Leng S L, Li G R, Zheng L Y, Shi W, Zhu Y 2013 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **24** 431
- [9] Hirose N, West A R 1996 *J. Am. Ceram. Soc.* **79** 1633
- [10] Sinclair D C, West A R 1989 *J. Appl. Phys.* **66** 3850
- [11] Yuan C L, Liu X Y, Huang J Y, Zhou C R, Xu J W 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 025201 (in Chinese)[袁昌来, 刘心宇, 黄静月, 周昌荣, 许积文 2011 物理学报 **60** 025201]
- [12] Yuan C L, Liu X Y, Yang Yun, Xu J W, Gu Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7396 (in Chinese)[袁昌来, 刘心宇, 杨云, 许积文, 谷岩 2010 物理学报 **59** 7396]
- [13] Sinclair D C, West A R 1994 *J. Mater. Sci.* **29** 6061
- [14] Xiang P H, Takeda H, Shiosaki T 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 064102
- [15] Irvine J T S, Sinclair D C, West A R 1990 *Adv. Mater.* **2** 132

- [16] West A R, Sinclair D C, Hirose N 1997 *J. Electroceram.* **11** 65
- [17] Hari N S, Padmini P, Kutty T R N 1997 *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **8** 15
- [18] Yuan C L, Liu X Y, Zhou C R, Xu J W, Yang Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 048701
- [19] Heywang W 1971 *J. Mater. Sci.* **6** 1214
- [20] Haywang W 1961 *Solid State Electron.* **3** 51
- [21] Zhang P L, Zhong W L, Liu S D 1987 *J. Chin. Ceram. Soc.* **15** 136 (in Chinese) [张沛霖, 钟维烈, 刘斯栋 1987 硅酸盐学报 **15** 136]

Impedance and dielectric spectroscopy analysis of high T_C lead-free $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{)TiO}_3$ positive temperature coefficient resistivity ceramics*

Leng Sen-Lin^{1)†} Shi Wei¹⁾ Long Yu¹⁾ Li Guo-Rong²⁾

1) (Department of Physics and Electronic Science, Tongren University, Tongren 554300, China)

2) (Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(Received 7 July 2013; revised manuscript received 10 November 2013)

Abstract

92 mol% BaTiO_3 -8 mol% $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BBNT8) lead-free positive temperature coefficient resistivity (PTCR) ceramics doped with Y_2O_3 are prepared by the solid state reaction method. The microstructure of the sample is observed by transmission electron microscope. Results show that the microstructure of the sample mainly consists of grain and grain boundary, and no obvious shell structure is found. The electrical properties of the sample are further analyzed using the impedance spectroscopy. It is found that the total resistance of BBNT8 is composed of the resistances of grain and grain boundary. The resistance of grain is low and slightly changes with temperature when the temperature is above the Curie temperature. The PTCR effect of the material is mainly dominated by the grain boundary resistance. As the temperature increases up to above the Curie temperature, the grain boundary permittivity decreases, leading to the increase of the potential barrier height and the resistivity of the grain boundary. As a result, the distinct PTCR effect takes place. Finally, the room-temperature resistivity of the BBNT8 is studied by measuring the permittivity-frequency characteristics.

Keywords: lead-free, $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{)TiO}_3$, positive temperature coefficient resistivity, impedance

PACS: 71.20.Ps, 77.22.-d, 77.84.-s

DOI: 10.7498/aps.63.047102

* Project supported by the Tongren University Foundation, China (Grant No. DS1103), the Natural Science Foundation of Guizhou Province, China (Grant No. J[2012]2319), the Special Foundation for Scientists of Guizhou Province, China (Grant Nos. KY[2012]102, TZJF-2011-10), and the Foundation of Key Laboratory of Inorganic Function Material and Device, Chinese Academy of Sciences (Grant No. KLIFMD-2012-02).

† Corresponding author. E-mail: lengsenlin@sohu.com