

# BaFe<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub>/BaBiO<sub>3</sub> 负温度系数 复合热敏陶瓷阻抗分析\*

袁昌来<sup>†</sup> 刘心宇 杨 云 许积文 谷 岩

(桂林电子科技大学广西信息材料重点实验室, 桂林 541004)

(2009 年 11 月 30 日收到; 2010 年 1 月 22 日收到修改稿)

以 BaBiO<sub>3</sub> 为导电相, BaFe<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> 为高阻相, 采用固态反应法制备了不同 BaBiO<sub>3</sub> 含量的 BaFe<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub>/BaBiO<sub>3</sub> 负温度系数 (NTC) 热敏复合陶瓷. 为获得在渗流阈值 (即 BaBiO<sub>3</sub> 含量为 12 mol%) 前后复合陶瓷的内部导电机理, 对复合陶瓷进行了阻抗分析. 分析结果表明: 在 BaBiO<sub>3</sub> 摩尔含量为 5%—8% 范围内, 能对复合陶瓷导电性能产生影响的仅有属于 BaFe<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> 的晶界电阻 ( $R_b$ )、晶粒电阻 ( $R_g$ ) 和晶壳电阻 ( $R_s$ ); 在 10%—12% 摩尔含量内, 对电阻大小起主要贡献的除  $R_b$ ,  $R_g$  和  $R_s$  外, 还有属于与 BaBiO<sub>3</sub> 熔融为一体的 BaFe<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> 的晶界电阻 ( $R_{bb}$ )、晶粒电阻 ( $R_{bg}$ ), 其中  $R_{bb}$  和  $R_{bg}$  值相对  $R_b$ ,  $R_g$  和  $R_s$  较小; 当摩尔含量为 15% 时,  $R_{bb}$ ,  $R_{bg}$  相对  $R_b$ ,  $R_g$  和  $R_s$  则变大; 而当 BaBiO<sub>3</sub> 摩尔含量为 20% 时, 仅有  $R_{bb}$  和  $R_{bg}$  的贡献. 除银电极接触电阻外, 所有复合陶瓷内部各电阻均呈现出 NTC 热敏效应. 不同 BaBiO<sub>3</sub> 含量下的复合陶瓷均表现出非理想的类 Debye 行为, 且这些复合陶瓷均为局域导电模式.

**关键词:** BaFe<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub>/BaBiO<sub>3</sub> 负温度系数复合陶瓷, 渗流阈值, 阻抗分析

**PACC:** 8120L, 6890, 7660E

## 1. 引 言

阻抗谱已被证实是一种可用来分析陶瓷内部导电机理的有效工具, 它能分析出陶瓷内部各个阻抗部件的电阻、电容及介电弛豫等<sup>[1-3]</sup>. 而这些阻抗部件主要是由晶界、晶粒、晶壳 (晶粒表面与晶界之间形成的一薄层结构)、晶体缺陷、氧空位、内应力及接触电极等构成<sup>[4-6]</sup>. 对于大多数陶瓷, 一般情况下起阻抗作用的主要是晶界和晶粒, 如 Takeda 等<sup>[7]</sup>研究的无铅高 Curie 点正温度系数 (positive temperature coefficient, 简记为 PTC) 热敏陶瓷, 阻抗分析发现 PTC 效应主要是由晶界和晶壳在起作用, 而晶粒趋向于负温度系数 (negative temperature coefficient, 简记为 NTC) 热敏效应. 有些情况下由于电极材料接触电阻较大, 也能够阻抗谱中显示出来, 特别是交流总电阻较小的时候, 电极效应尤为明显<sup>[8]</sup>. 此外, 阻抗分析还能揭示出材料内部的导电模式<sup>[5]</sup>. 这些阻抗测试分析的结果均能很好地解

释材料的内在导电机理.

在我们制备的 BaFe<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub>/BaBiO<sub>3</sub> NTC 复合热敏陶瓷体系中, BaFe<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> 是一种高阻、高热敏活性的 NTC 热敏材料, 而 BaBiO<sub>3</sub> 是一种电阻率较低的多功能半导体<sup>[9-11]</sup>. 经过前期的研究发现, 两者复合后出现了渗流阈值现象 (即复合含量达到某一值之后陶瓷导电性突然增加), 其渗流阈值为 BaFe<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub>:BaBiO<sub>3</sub> = 88:12 (摩尔比). 在其他热敏材料体系中, 关于渗流阈值之下的材料内部导电机理和渗流阈值之上的内在导电机理的研究, 查阅了大量的国内外文献, 很少看到相关的研究. 因此, 本文以我们正在研究的 BaFe<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub>/BaBiO<sub>3</sub> 复合热敏陶瓷为对象, 在渗流阈值附近详细地进行阻抗分析, 为进一步阐明渗流原理提供实验依据.

## 2. 样品制备及阻抗性能测试

以高纯 (纯度高于 99.9%) 的 BaCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> 试剂为原料, 按 BaFe<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> 化学式的化学

\* 广西信息材料重点实验室研究基金 (批准号: 0710908-07-Z) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: yclguet@yahoo.com

计量比混合,在1200 °C 合成;同样以高纯的 BaCO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为原料在800 °C 下合成了 BaBiO<sub>3</sub> 化合物. 上述所有的混料都是以无水乙醇为溶剂,玛瑙球为球磨介质,在球磨机中以 250 r/min 的速度球磨 10 h 取出. 把 BaFe<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> 和 BaBiO<sub>3</sub> 以同样的球磨工艺按不同的摩尔比混合 ((1 - x) BaFe<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> - xBaBiO<sub>3</sub>),取出烘干,加入适量的粘合剂(聚乙烯醇),压制直径为 18 mm,厚约 1.6 mm 的圆片. 圆片样品在 1250—1280 °C 温度范围内烧结 2 h. 烧结好的样品经磨平、抛光、被银后在600 °C 下烘 40 min 以备阻抗测试.

采用 Agilent 的 4294A 型阻抗分析仪,在 40 Hz—110 MHz 范围内测试了 BaFe<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> 与 BaBiO<sub>3</sub> 不同摩尔配比样品在 35 °C (当时室内温度为 35 °C 左右)的复阻抗谱,同时选择 BaBiO<sub>3</sub> 摩尔含量为 0.08 (x = 0.08) 和 0.15 (x = 0.15) 的两种样品测试 40—200 °C 下的复阻抗谱.

### 3. 实验结果与讨论

对于大多数陶瓷材料,其阻抗谱的实部和虚部

能够以下式表示,阻抗表达式为

$$z^* = z' + jz'', \tag{1}$$

其中 z' 是阻抗的实部 (Re(z)), z'' 是阻抗的虚部 (Im(z)), j = √-1. 当陶瓷内部存在多个部件的贡献时,实部 z' 和 z'' 虚部的表达式为

$$z' = \sum_{i=1}^n \left( \frac{R_i}{1 + (\omega_i R_i C_i)^2} \right), \tag{2}$$

$$z'' = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\omega_i R_i C_i}{1 + (\omega_i R_i C_i)^2} \right), \tag{3}$$

式中 R<sub>i</sub> 代表陶瓷内部第 i 个部件的电阻,角频率 ω<sub>i</sub> = 2πf<sub>i</sub> (f<sub>i</sub> 是第 i 个部件对应的弛豫频率), C<sub>i</sub> 为第 i 个部件的电容. 从 (2) 式和 (3) 式可以看出,每一个部件都包含有一个电阻 R 和电容 C. 因此,陶瓷内部其实是由一系列 RC (R 与 C 为并联) 部件串联而成,这一点在接下来的阻抗模拟中将得到验证.

BaFe<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> 与 BaBiO<sub>3</sub> 不同复合比例下的阻抗谱图展示在图 1 中. 从该图可以看出,这些在 35 °C 下测试的复阻抗谱图都是由多个类半圆环构成,但是这些类半圆环并没有分开,出现了多个类半圆环叠加的情形,且这些类半圆环的中心原点都在 Re(z) 轴之下,这种现象表明所有 BaBiO<sub>3</sub> 含量下

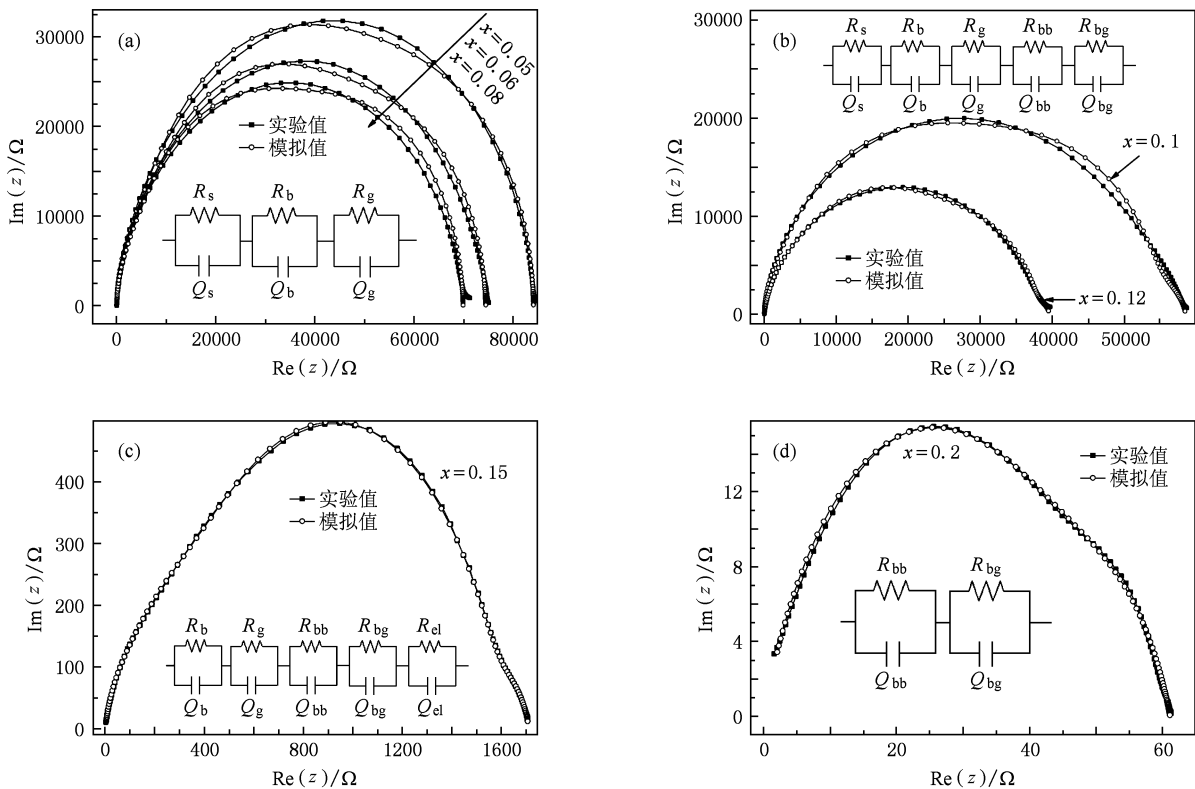


图 1 不同 BaBiO<sub>3</sub> 含量复合陶瓷在 35 °C 下的阻抗谱

的阻抗谱均表现出非理想的类 Debye 行为. 于是, 借助非线性最小二乘法拟合<sup>[12]</sup>复阻抗谱时, 模拟等效电路的建立就必须基于  $RQ(Y, n)$  部件,  $Q$  为取决于  $Y$  和  $n$  的非理想电容,  $n$  表示趋于理想电容的程度, 当  $n$  趋向于 1 时,  $Y$  趋向于理想电容  $C$ , 所以  $Y$  其实是当  $n$  不为 1 时的实际电容值. 基于图 1 所有类半圆环的构成, 在建立模拟等效电路时, 基于不同  $\text{BaBiO}_3$  含量下的阻抗谱可划分为三类模拟等效电路: 1) 远离渗流阈值区域 ( $x = 0.05 - 0.08$ ), 由 3 个  $RQ$  串联而成, 等效电路见图 1(a) 中的内插图; 2) 渗流阈值附近区域 ( $x = 0.1 - 0.15$ ), 由 5 个  $RQ$

串联而成, 等效电路见图 1(b) 和 (c) 中的内插图; 3) 远高于渗流阈值区域 ( $x = 0.2$ ), 由两个  $RQ$  串联而成, 等效电路见图 1(d) 中的内插图. 需要注意的是, 在建立这些模拟等效电路时, 对于高阻陶瓷来说, 低频段所出现的微小圆弧基本不予考虑, 这是因为电阻越高, 低频段的测试越不准确 (但是对于电阻较低的陶瓷则必须予以考虑). 基于这些模拟等效电路, 对不同  $\text{BaBiO}_3$  含量下的阻抗谱进行了模拟, 模拟结果与实验值比较匹配 (见图 1), 表明这些模拟电路的部件构成是合理的.

具体阻抗模拟结果总结在表 1 中.

表 1 不同  $\text{BaBiO}_3$  含量复合陶瓷内部各部件电阻构成及阻值

$x$	$R_s/\Omega$	$R_b/\Omega$	$R_g/\Omega$	$R_{bb}/\Omega$	$R_{bg}/\Omega$	$R_{el}/\Omega$
0.05	5668	$3.306 \times 10^4$	$4.604 \times 10^4$	—	—	—
0.06	5529	$3.098 \times 10^4$	$3.886 \times 10^4$	—	—	—
0.08	3894	$3.264 \times 10^4$	$3.345 \times 10^4$	—	—	—
0.1	2811	$2.535 \times 10^4$	$2.608 \times 10^4$	4945	180.3	—
0.12	1622	$1.618 \times 10^4$	$1.657 \times 10^4$	4303	105.3	—
0.15	—	88.87	115.2	1262	246.1	5.64
0.2	—	—	—	16.31	44.88	—

从表 1 可以看出, 在  $x = 0.05 - 0.08$  范围内,  $\text{BaFe}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_3/\text{BaBiO}_3$  复合陶瓷内部由 3 个部件构成; 在  $x = 0.1 - 0.15$  范围, 其内部有 5 个部件; 而在  $x = 0.2$ , 仅有 2 个部件. 陶瓷内部的每一个部件的具体构成方式, 仅借助阻抗谱来分析并不充分. 在以前我们研究  $\text{BaFe}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_3/\text{BaBiO}_3$  复合陶瓷的时候, 发现在  $x = 0.05 - 0.08$  范围内, 复合陶瓷材料的扫描电子显微镜 (SEM) 图片 (见图 2(a) — (c)) 所显示的颗粒粒径大小基本不受  $\text{BaBiO}_3$  含量影响, 颗粒粒径均匀适中, 这种主要由小颗粒构成的复合陶瓷其实是  $\text{BaFe}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_3$  陶瓷颗粒. 因为  $\text{BaBiO}_3$  含量太少不足以影响颗粒的大小, 因而我们可以判断, 在此范围内的 3 个主要部件应该分别是  $\text{BaFe}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_3$  陶瓷的晶界、晶粒和晶壳的贡献, 对应电阻表示为晶界电阻 ( $R_b$ )、晶粒电阻 ( $R_g$ ) 和晶壳电阻 ( $R_s$ ), 对电阻的贡献大小依次为:  $R_g > R_b > R_s$ . 但是在  $x = 0.1 - 0.15$  (见图 2(d) — (f)) 范围内出现了大颗粒和小颗粒同时存在的现象, 这些大颗粒是易于形成液相的  $\text{BaBiO}_3$ <sup>[12]</sup> 熔融  $\text{BaFe}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_3$  形成的结果, 剩余的小颗粒依然是未熔融的  $\text{BaFe}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_3$ . 熔融在一起的  $\text{BaBiO}_3$  与  $\text{BaFe}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_3$  形成独立的晶界和

晶粒, 对应电阻表示为晶界电阻 ( $R_{bb}$ ) 和晶粒电阻 ( $R_{bg}$ ). 当  $x = 0.1$  和  $x = 0.12$  时, 小颗粒的  $\text{BaFe}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_3$  依然占有相当大的数量, 因而都存在较高的  $R_b, R_g$  和  $R_s$ , 其中  $R_g > R_b > R_s, R_{bb} > R_{bg}$ . 当  $x = 0.15$  时, 小颗粒的  $\text{BaFe}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_3$  已经很少, 因而  $R_g$  和  $R_b$  比较小,  $R_s$  可能太小已经不能在阻抗谱中显示出来. 占大多数的熔融在一起的  $\text{BaBiO}_3$  与  $\text{BaFe}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_3$  大颗粒, 其  $R_{bb}$  有了大幅度的降低, 而  $R_{bg}$  反而升高, 可能是颗粒数目增多晶界更多所致. 但是此含量出现了可能是接触电极的贡献 ( $R_{el}$ ), 这个电极效应在接下来的变温阻抗谱中将得到证实. 当  $x = 0.2$  (见图 2(g)) 时, 复合陶瓷表现为一颗颗大的晶粒, 小颗粒几乎消失, 这意味着属于  $\text{BaFe}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_3$  的  $R_b, R_g$  实在太小了, 阻抗谱不能显示, 因而只剩下属于熔融在一起的  $\text{BaBiO}_3$  与  $\text{BaFe}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_3$  大颗粒的  $R_{bb}$  和  $R_{bg}$ . 高  $\text{BaBiO}_3$  含量的熔融在一起的  $\text{BaBiO}_3$  与  $\text{BaFe}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_3$  大颗粒, 由于含有较多导电性能较好的  $\text{BaBiO}_3$ , 其单颗粒电阻会减小更多; 在大颗粒之间的小颗粒几乎消失, 使得晶界效应明显减少, 因而晶界电阻  $R_{bb}$  也变小, 其中  $R_{bb} < R_{bg}$ . 正是由于陶瓷内部各个部件的变化和阻值的改变, 综合作用下使得复合陶瓷的电阻在  $x = 0.12$  之

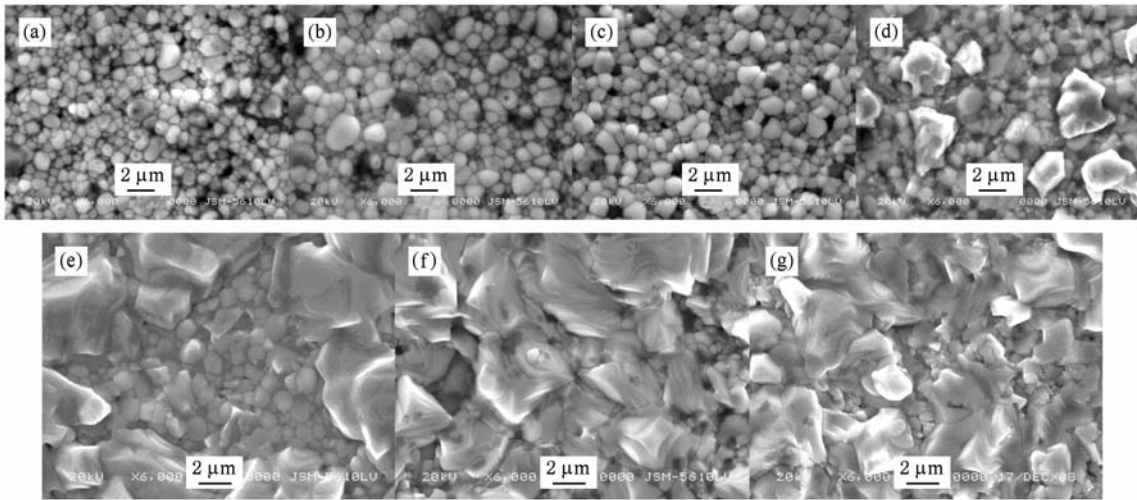


图2 不同 BaBiO<sub>3</sub> 含量复合陶瓷的 SEM 图 (a)  $x=0.05$ , (b)  $x=0.06$ , (c)  $x=0.08$ , (d)  $x=0.1$ , (e)  $x=0.12$ , (f)  $x=0.15$ , (g)  $x=0.2$

后出现了较大的电阻突变行为(即渗流阈值出现),这造成了不同复合比例下复合陶瓷材料的渗流阈值等于此值.复合陶瓷内部主要部件随着 BaBiO<sub>3</sub> 含量的增加其变化趋势见图 3.

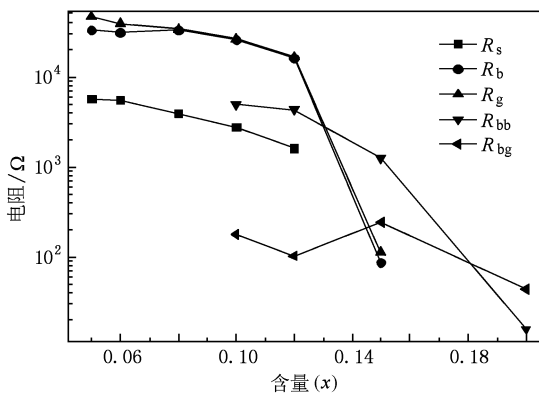


图3 复合陶瓷内部各主要部件电阻随 BaBiO<sub>3</sub> 含量变化趋势

为了真正了解热敏效应的机理,我们还测试了渗流阈值前后 ( $x=0.08$  和  $x=0.15$ ) 样品在 40—200 °C 下的变温阻抗谱. 图 4 展示了  $x=0.08$  样品的阻抗谱并基于两个 RQ 串联等效电路进行模拟,模拟的曲线与实验曲线相当吻合. 具体的各部件电阻大小被制成电阻与温度关系曲线展示在图 5 中. 从图 5(b) 可以看出,温度升到 40 °C 之后,仅显示有  $R_b$  和  $R_g$ . 关于  $R_s$  不能显示的原因,可能是温度升高后热能的增大导致晶壳势垒高度迅速降低,从而使载流子更易于穿过此层而表现为极低的难于测试出的电阻.  $R_b$  和  $R_g$  随着温度的升高一直降低,表现

出 NTC 效应,且  $R_b$  始终低于  $R_g$ .

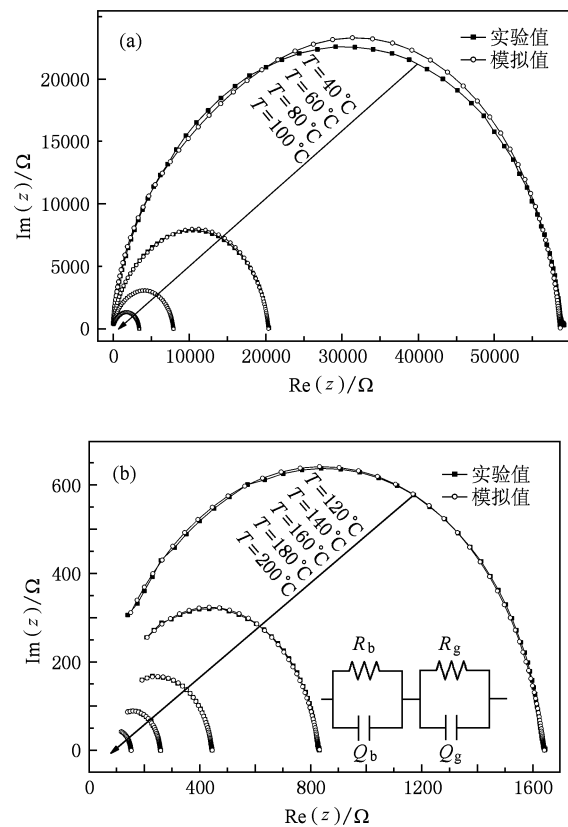


图4  $x=0.08$  样品在不同温度下的阻抗谱图 (a)  $T=40, 60, 80, 100$  °C; (b)  $T=120, 140, 160, 180, 200$  °C

图 6 为  $x=0.15$  样品的变温阻抗谱,从该图不同温度  $T$  下的阻抗谱可以看出,所有图谱在低频段都有一个较为明显的小圆弧,我们怀疑它是银电极

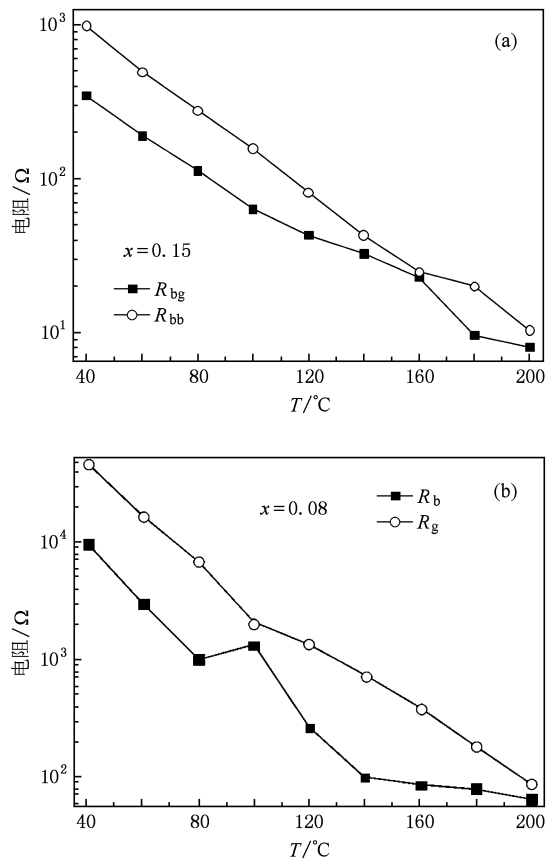


图5 样品的阻抗随温度  $T$  变化趋势图 (a)  $x=0.15$  样品的  $R_{bb}$ ,  $R_{bg}$ ; (b)  $x=0.08$  样品的  $R_b$ ,  $R_g$

与陶瓷表面的  $R_{cl}$  (该样品总电阻较低, 这个小圆弧必须考虑为某个部件的贡献). 同样, 我们也构建了不同的等效电路对该样品不同温度下的阻抗谱进行模拟. 基于阻抗谱图形形状, 在  $40\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$  时, 建立 4 个串联的  $RQ$  模拟等效电路 (见图 6(a) 插图); 在  $80\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$  范围内, 建立 3 个串联的  $RQ$  模拟等效电路进行模拟 (见图 6(b) 和 6(c)). 模拟结果与实验值也比较匹配, 这表明该陶瓷内部确实是由这几个部件构成, 因而可以借助这个模拟结果来分析陶瓷内部与温度的关系. 测试温度范围内所有部件的模拟电阻值见表 2, 可以看出,  $40\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$  范围内, 都存在熔融为一体的复合陶瓷的晶界和晶粒的贡献, 且  $R_{bb} > R_{bg}$ , 这两个电阻都呈现出 NTC 热敏效应 (见图 5). 但是  $R_b$  和  $R_g$  则在一定温度下太小不能显示. 在温度升到  $40\text{ }^\circ\text{C}$  时, 由于  $R_b$  对温度的高度敏感性使得电阻变得太小而不能显示 (晶界电阻的敏感性一般高于晶粒), 但是  $R_g$  还能显示. 在  $35\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$  范围内  $R_g$  逐渐降低, 继续升高温度到  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $R_g$  也不能显示, 这应该是温度升高后电阻变小所致. 在表 2 中有

一个电阻随着温度的升高变化基本不大, 这种随着温度升高电阻基本不变的构成部件, 应该是由银电极与陶瓷表面接触 (即电极接触电阻  $R_{cl}$ ) 形成<sup>[6]</sup>.

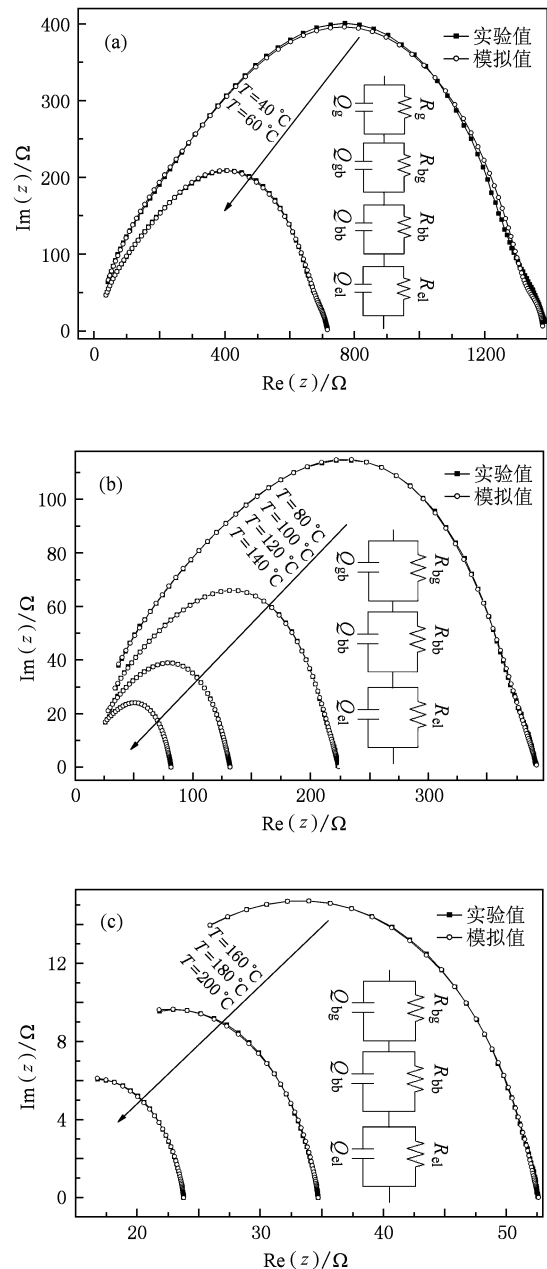


图6  $x=0.15$  样品在不同温度下的阻抗谱图 (a)  $T=40, 60\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b)  $T=80, 100, 120, 140\text{ }^\circ\text{C}$ ; (c)  $T=160, 180, 200\text{ }^\circ\text{C}$ . 内插图为模拟等效电路

总结上述阻抗谱分析结果, 可以发现, 远离渗流阈值区域, 陶瓷内部关于导电性能的影响因素较为单一, 仅为  $R_b$ ,  $R_g$  和  $R_s$ ; 在渗流阈值附近, 影响因素较多, 除  $R_b$ ,  $R_g$  和  $R_s$  外, 还有  $R_{bb}$ ,  $R_{bg}$ ,  $R_{cl}$ . 这些增加的影响因素, 对渗流阈值前后的复合陶瓷导电性

表 2  $x=0.15$  复合陶瓷内部各部件在不同温度下的阻值

部件\温度	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C	120 °C	140 °C	160 °C	180 °C	200 °C
$R_g/\Omega$	42.7	32.2	—	—	—	—	—	—	—
$R_{bg}/\Omega$	346.1	190.1	112.8	63.01	42.91	32.54	22.84	9.66	8.05
$R_{bb}/\Omega$	978.5	489.8	276.7	156	81.55	42.96	24.79	20.05	10.33
$R_{cl}/\Omega$	6.93	6.28	6.71	5.12	7.39	6.24	5.32	5.27	5.62

能产生了较大的影响.从表 1 和图 2 可以看出,整个复合陶瓷内部, $x \leq 0.12$  时,影响最大的是  $R_b, R_g$  和  $R_s$ ;  $x > 0.12$  后,  $R_{bb}$  和  $R_{bg}$  成为主要贡献者.渗流阈值前后的陶瓷内部贡献者的转换,意味着导电机制可能出现变化,因此有必要对陶瓷内部的导电机制予以进一步了解.

电学模量虚部 ( $\text{Im}(M)$ ) 与频率  $f$  关系是一种能有效了解陶瓷内部极化现象的物理量,它与阻抗虚部  $\text{Im}(z)$  与  $f$  关系的匹配程度能够解释材料的内部导电机理,电学模量 ( $M^*$ ) 值能由下面两式算出:

$$M^*(\omega) = C_0 \omega j Z''(\omega), \quad (4)$$

$$M^* = M' + jM'', \quad (5)$$

其中  $M'$  是阻抗的实部  $\text{Re}(M)$ ,  $M''$  是阻抗的虚部  $\text{Im}(M)$ . 经过计算我们也描绘了 35 °C 下不同 BaBiO<sub>3</sub> 含量和  $x = 0.08, x = 0.15$  样品在 40—200 °C 范围内的  $\text{Im}(M) - f$  和  $\text{Im}(z) - f$  关系图 (见图 7 和图 8).

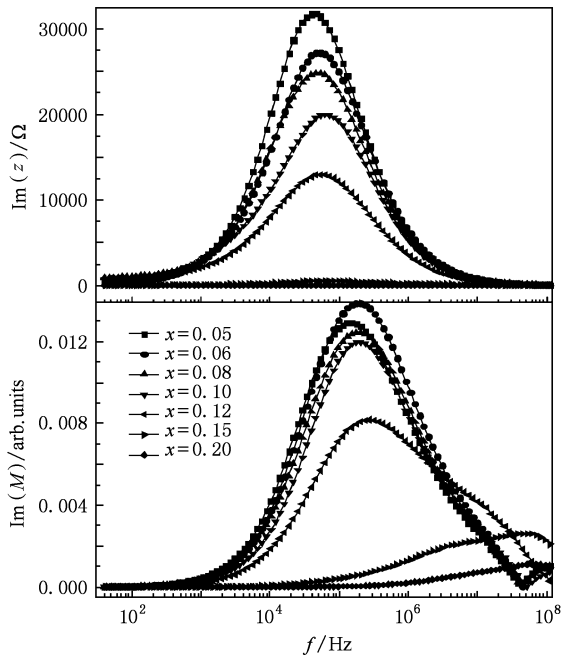


图 7 不同 BaBiO<sub>3</sub> 含量复合陶瓷的  $\text{Im}(M)$  及  $\text{Im}(z)$  与频率  $f$  关系图

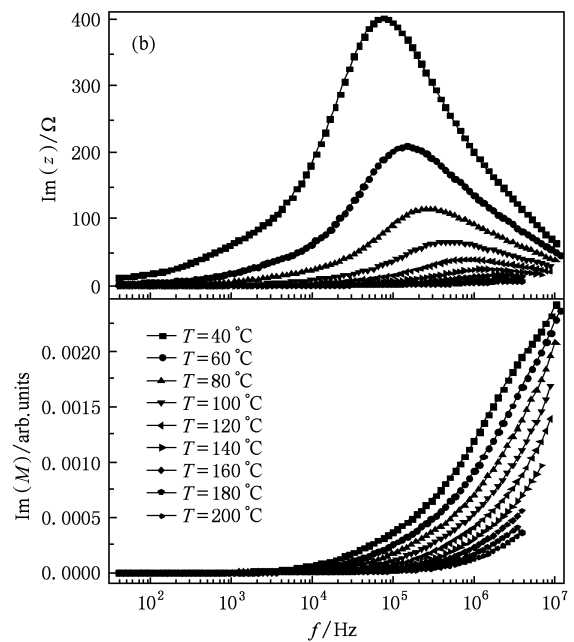
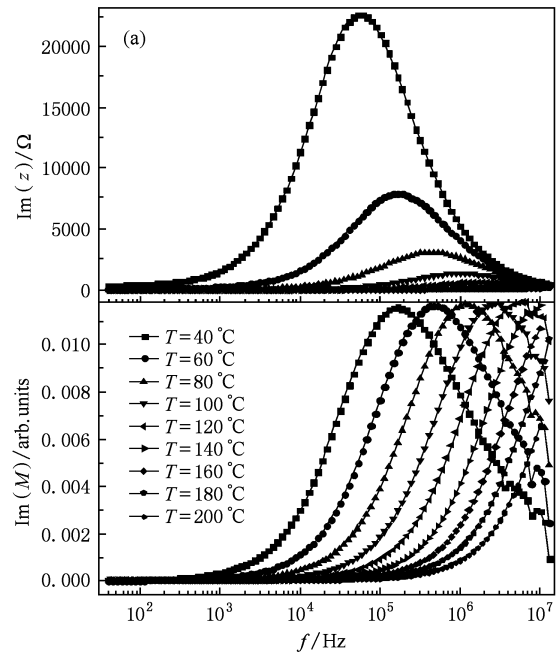


图 8 复合陶瓷在不同温度下的  $\text{Im}(M)$  及  $\text{Im}(z)$  与频率  $f$  关系图 (a)  $x=0.08$  样品, (b)  $x=0.15$  样品

理论上,  $\text{Im}(M) - f$  峰值(即  $f_{\text{Mp}}$ )能反映电容最小值,而  $\text{Im}(z) - f$  峰值( $f_{\text{zp}}$ )可表示阻抗最大值. 在  $f_{\text{Mp}}$  对应的频率之下,载流子的移动表现为长程有序性;在  $f_{\text{Mp}}$  之上,载流子被限制在势垒中,表现为短程有序性. 从图 7 可以看出,不同复合含量下的  $f_{\text{Mp}}$  与  $f_{\text{zp}}$  都不匹配(也就是说在同一频率下不同时出现  $\text{Im}(M) - f$  峰和  $\text{Im}(z) - f$  峰),这表明其内部主要是局域导电模式<sup>[13,14]</sup>. 在  $x = 0.05 - 0.1$  范围内,随着  $\text{BaBiO}_3$  含量的增加, $f_{\text{Mp}}$  与  $f_{\text{zp}}$  位置基本不变. 值得关注的是当  $x \geq 0.12$ ,  $f_{\text{Mp}}$  分裂为两个较为明显的  $\text{Im}(M) - f$  峰,在  $x \geq 0.15$  后这两个峰向高频移动,且低频方向的峰值反而高于高频方向的峰值. 众所周知,一般情况下低频方向对应晶界,高频方向对应晶粒,这个结果表明高  $\text{BaBiO}_3$  含量下晶界电容有逐渐高于晶粒电容的趋势<sup>[4]</sup>.

图 8 是  $x = 0.08$ ,  $x = 0.15$  样品在  $40 - 200$  °C 范围内的  $\text{Im}(M) - f$  和  $\text{Im}(z) - f$  关系图. 在我们测试的温度范围内,也没有出现  $f_{\text{Mp}}$  与  $f_{\text{zp}}$  的匹配现象(即  $f_{\text{Mp}} \neq f_{\text{zp}}$ ),这表明在所有测试温度下,陶瓷内部的导电模式仍与  $35$  °C 下的类似. 随着温度的升高, $f_{\text{Mp}}$  和  $f_{\text{zp}}$  均向高频方向移动( $f_{\text{Mp}} > f_{\text{zp}}$ ),这个结果表明了弛

豫现象的出现<sup>[15]</sup>,且弛豫时间将变短. 对于  $x = 0.15$  样品,由于频率测试范围的限制, $\text{Im}(M) - f$  峰只能看到一部分,但是变化趋势应与前面分析保持一致.

## 4. 结 论

在  $x = 0.05 - 0.08$  摩尔范围内,  $\text{BaFe}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_3 / \text{BaBiO}_3$  复合 NTC 热敏陶瓷内部电阻由  $R_b$ ,  $R_g$  和  $R_s$  构成,且  $R_g > R_b > R_s$ . 在  $x = 0.1 - 0.15$  范围,由  $R_b$ ,  $R_g$ ,  $R_s$ ,  $R_{\text{bb}}$  和  $R_{\text{bg}}$  或  $R_{\text{el}}$  构成,其中当  $x = 0.1$  和  $0.12$  时,  $R_g > R_b > R_{\text{bb}} > R_s > R_{\text{bg}}$ ;但是对于  $x = 0.15$ ,变为  $R_{\text{bb}} > R_{\text{bg}} > R_g > R_b > R_{\text{el}}$ ;  $x = 0.2$  时,仅有  $R_{\text{bb}}$  和  $R_{\text{bg}}$ ,且  $R_{\text{bb}} < R_{\text{bg}}$ . 在  $35 - 200$  °C 温度范围内;对于  $x = 0.08$  的样品,升高温度后,  $40$  °C 下  $R_s$  因阻值太小显示不出来,且  $R_b$ ,  $R_g$  呈现出 NTC 效应. 在同样温度范围内,对于  $x = 0.15$  样品,  $40$  °C 下  $R_b$  阻值太小已不能显示,  $80$  °C 下  $R_g$  不能显示,  $R_{\text{bb}}$  始终大于  $R_{\text{bg}}$ ,  $R_{\text{bb}}$  和  $R_{\text{bg}}$  均呈现 NTC 效应. 对于不同  $\text{BaBiO}_3$  含量的复合陶瓷,在  $35 - 200$  °C 温度范围内均表现出非理想的类 Debye 行为,且这些复合陶瓷的内部导电机制均为局域导电模式.

- [1] Liu P, He Y, Li J, Zhu G Q, Bian X B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5489 (in Chinese) [刘鹏、贺颖、李俊、朱刚强、边小兵 2007 物理学报 **56** 5489]
- [2] Xiang J, Wang X H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4417 (in Chinese) [向军、王晓晖 2008 物理学报 **57** 4417]
- [3] Mu C H, Liu P, He Y, Zhang D, Meng L, Bian X B 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2432 (in Chinese) [慕春红、刘鹏、贺颖、张丹、孟玲、边小兵 2008 物理学报 **57** 2432]
- [4] Sinclair D C, West A R 1989 *J. Appl. Phys.* **66** 3850
- [5] Norbre M A L, Lanfredi S 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 5576
- [6] Heinen B, Waser R 1998 *J. Mater. Sci.* **33** 4603
- [7] Xiang P H, Takeda H, Shiosaki T 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 162904
- [8] Abram E J, Sinclair D C, West A R 2001 *J. Electroceram.* **7** 179
- [9] Imai Y, Katoa M, Noji T, Koike Y, Hedo M, Uwatoko Y, Mori N 2005 *Physica C* **426** 497
- [10] Sleight A W, Gillson J L, Biersted P E 1975 *Solid State Commun.* **17** 27
- [11] Luo Y, Liu X Y 2005 *Mater. Lett.* **59** 3881
- [12] Park J H, Bae J S, Choi B C, Jeong J H 2007 *J. Phys. D* **40** 579
- [13] Gerhardt R 1994 *J. Phys. Chem. Solids* **55** 1491
- [14] Norbre M A L, Lanfredi S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2284
- [15] Rahmouni H, Nouiri M, Jemai R, Kallel N, Rzigua F, Selmi A, Khirouni K, Alaya S 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **316** 23

# Impedance analysis of BaFe<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub>/BaBiO<sub>3</sub> composite negative temperature coefficient ceramics<sup>\*</sup>

Yuan Chang-Lai<sup>†</sup> Liu Xin-Yu Yang Yun Xu Ji-Wen Gu Yan

(Key Laboratory of Information Materials of Guangxi, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

(Received 30 November 2009; revised manuscript received 22 January 2010)

## Abstract

The BaFe<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub>/BaBiO<sub>3</sub> composite negative temperature coefficient (NTC) thermistor ceramics were prepared by conventional solid-state reaction method. The raw materials used are composed of conductive BaBiO<sub>3</sub> phase and high resistive BaFe<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> phase. The conductive mechanism of thermistor ceramics before and after the percolation threshold (containing 12 mol% of BaBiO<sub>3</sub>), is investigated by impedance analysis. For compositions with 5 mol%—8 mol% of BaBiO<sub>3</sub>, the contribution to the conductivity is mainly due to the grain boundary ( $R_b$ ), grain ( $R_g$ ), and grain shell ( $R_s$ ) existing in the BaFe<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub>. In the range of 10 mol%—12 mol% of BaBiO<sub>3</sub>, the grain ( $R_{bg}$ ) and grain boundary resistance ( $R_{bb}$ ) corresponding to the BaFe<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> melted with BaBiO<sub>3</sub> in composite ceramic, are also main factor governing the resistance magnitude, the values of which are lower than the other main sources like  $R_b$ ,  $R_g$ , and  $R_s$ . For composition  $x = 0.15$ , the values of  $R_{bb}$  and  $R_{bg}$  are higher than that of  $R_b$ ,  $R_g$  and  $R_s$ . For BaBiO<sub>3</sub> contents around 20 mol%, the resistance is mainly determined by the values of  $R_{bb}$  and  $R_{bg}$ . In addition to the electrode-specimen interface, all of the components in composite ceramic show NTC feature. The NTC composite ceramics with different BaBiO<sub>3</sub> contents show nonideal Debye-like behavior, and the conduction mechanism of the composite ceramics is of the localizing type.

**Keywords:** BaFe<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub>/BaBiO<sub>3</sub> composite negative temperature coefficient ceramics, percolation threshold, impedance analysis

**PACC:** 8120L, 6890, 7660E

<sup>\*</sup> Project supported by the Research Funds of Key Laboratory of Information Materials of Guangxi, China (Grant No. 0710908-07-Z).

<sup>†</sup> E-mail: yclguet@yahoo.com