

晶粒与晶界对 BaTiO₃ 基陶瓷 PTC 效应的协同调制研究

李智敏¹, 丁爱宇¹, 张茂林¹, 闫养希¹, 杨子¹, 罗发²

(1. 西安电子科技大学, 陕西 西安 710071)

(2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘要: 采用传统的固相法, 制备了 Y、Mn 共掺杂的 BaTiO₃ 陶瓷。利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和能谱仪分别对样品的物相、微观结构和化学组分进行表征, 并测量了样品的电学参数。结果表明: Y 掺杂能有效降低陶瓷的室温电阻, 但过量的 Y 会在晶界处偏析, 其与晶界上的 Mn 相互作用, 削弱正温度系数 (PTC) 效应。通过晶粒和晶界的协同作用, 可有效调控 BaTiO₃ 陶瓷的 PTC 效应。

关键词: 热敏电阻; 掺杂; 协同调制; PTC 效应

中图分类号: TQ147

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)08-2417-05

BaTiO₃ 是一种典型的正温度系数 (positive temperature coefficient, PTC) 热敏材料, 被广泛应用于电路过电流保护器、温度传感器和温度补偿器件, 其主要考察参数为室温电阻率、升阻比和居里温度等。随着电子信息与自动控制等技术的发展, 电路应用系统中对 PTC 陶瓷器件性能的要求越来越高^[1,2]。降低 PTC 材料室温电阻率和提高升阻比对 PTC 热敏器件的实际应用具有重要意义, 成为研究的热点和重点。

理论研究上, 研究者先后提出了 Heywang 晶界势垒模型、Jonker 铁电补偿模型、Daniels 钡空位模型、Desu 界面析出模型和 Shell-Core 模型等物理机制, 逐渐逼近 PTC 效应的物理本质, 为改善 PTC 器件的性能提供了思路^[2]。实验研究上, 通过常见的施主、受主掺杂 (如 Y、Nb、La 和 Ni、Co、Cu 等)^[3-6], 结合固相反应、液相反应、气相扩渗和再氧化等具体工艺, 对 BaTiO₃ 基 PTC 陶瓷电阻器的具体性能进行了改进。Zhao^[7] 和 Zubair^[8] 等人通过 SiO₂ 分别调节 Ba_{0.92}(Bi_{0.5}K_{0.5})_{0.08}TiO₃-0.0005Nb₂O₅ 和 (Ba,Ca)TiO₃ 2 种 PTC 材料的物相结构、晶粒和晶界势垒, 获得了良好的 PTC 效应。Liu^[9]、Li^[10] 和 Zhao^[11] 等人分别在 BaTiO₃ 中掺杂 BNT 和 Y, 有效降低了室温电阻并显著提高了居里温度。

大量的理论研究和实验结果表明, PTC 效应是一

种晶界现象。晶粒与晶界都充分半导化或者完全绝缘的陶瓷仅存在非常微弱甚至不存在 PTC 效应, 只有晶粒充分半导化而晶界适度绝缘的陶瓷才能表现出良好的 PTC 效应。因此, 降低室温电阻和提高升阻比是 PTC 器件整体性能矛盾的 2 个方面, 而寻求平衡点并从理论上阐述其工作机理显得尤为重要。

本研究采用传统的固相法, 通过 Y、Mn 掺杂分别调节晶粒的半导化程度和晶界势垒, 改进了 BaTiO₃ 的室温电阻和升阻比特性, 讨论了晶粒半导化过程和晶界势垒对 BaTiO₃ 陶瓷 PTC 效应的协同调控机理。

1 实验

采用传统的固相法陶瓷工艺制备 BaTiO₃ 基 PTC 陶瓷。将分析纯 BaCO₃、TiO₂、Y₂O₃ 和 SiO₂ 按照 Ba_{1-x}Y_xTiO₃+1.86%SiO₂ 比例混合球磨 4 h (其中 x=1.1%, 1.2%, 1.4%, 1.5% 和 2.0%, 分别命名为样品 S1~S5), 烘干后过 74 μm 筛, 经 1100 °C 保温 2 h 预烧合成。预烧后粉料按照 0.09% (质量分数) 比例添加浓度为 50% 的 Mn(NO₃)₂ 溶液, 再次球磨 4 h 烘干, 过 74 μm 筛后加入 PVA 造粒, 并在 5 MPa 压力下干压成型, 经 1300 °C 保温 2 h 烧结, 烧结后样品尺寸为 Φ8.8 mm×1.5 mm。最后, 烧涂铝电极, 进行测试表征。

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku, D/Max-2400)

收稿日期: 2017-08-18

基金项目: 国家自然科学基金 (51602240); 高等学校博士学科点专项科研基金新教师类资助课题 (20130203120016); 陕西省自然科学基金基础研究计划 (2015JQ6252); 宁波市自然科学基金 (2015A610109, 2015A610037, 2016A610029)

作者简介: 李智敏, 男, 1976 年生, 博士, 副教授, 西安电子科技大学先进材料与纳米科技学院, 陕西 西安 710071, 电话: 029-81891324, E-mail: lizhmin@163.com

表征样品的物相结构，扫描范围为 $2\theta=15^\circ\sim 75^\circ$ ；通过扫描电子显微镜 (SEM, JEOL, JSM-7500F) 观察样品抛磨后断面形貌，并利用所配备能谱仪 (EDS, Oxford, X-Max50) 分析样品晶粒断面的化学组分。

采用阻-温特性测试仪 (华中科技大学, ZW-A R/T) 测试样品的阻-温特性，测试温度范围为 $20\sim 250^\circ\text{C}$ ；利用阻抗分析仪 (Agilent, 4294A) 测试样品的阻抗谱，测试频率范围为 $40\text{ Hz}\sim 100\text{ MHz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 物相结构与微观形貌

图 1 为 1300°C 烧结的不同 Y 掺杂陶瓷样品的 XRD 图谱。与标准 PDF 卡片 (编号: PDF#05-0626) 对比，发现所有样品的衍射峰均对应于典型的 BaTiO_3 钙钛矿结构，未出现其它物相的衍射峰。由于 Y^{3+} 离子半径 (89 pm) 小于 Ba^{2+} 离子半径 (134 pm)， Y^{3+} 极可能成功地进入 BaTiO_3 晶格替代 Ba^{2+} 离子，形成 $\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ 固溶体^[12]。

为观测陶瓷样品内部形貌，将陶瓷自然断面经镶嵌、打磨后抛光，制备成断面样品，其微观形貌如图 2 所示。从图中可以看出，随着 Y 掺杂量的增加，样品中气孔数量明显减小。这主要是由于 Y 掺杂有利于烧结过程中晶粒的生长，促进了陶瓷样品的致密性；但当 Y 掺杂量增加到一定程度后 (2%)，样品中气孔数量又明显增加，这可能是由于过量的 Y 掺杂并不能完全都进入到 BaTiO_3 晶格中，部分 Y 可能会偏析在晶界处，阻止了陶瓷的致密化，致使气孔增加。

更进一步，对所制备的断面样品进行“晶粒-晶界-晶粒”位置 EDS 线扫描，结果如图 3 所示。可以看出，当 Y 离子掺杂量较低时，如图 3 中 S1 和 S4 样品，在晶界处 Y 离子的含量明显低于晶粒内部，结合 XRD 物相分析和 SEM 断面形貌观察结果，可以认为此时 Y 离子进入到 BaTiO_3 晶格，主要分布于晶粒内部。而当 Y 离子的掺杂量较高时，如图 3 中 S5 样品，在晶界处

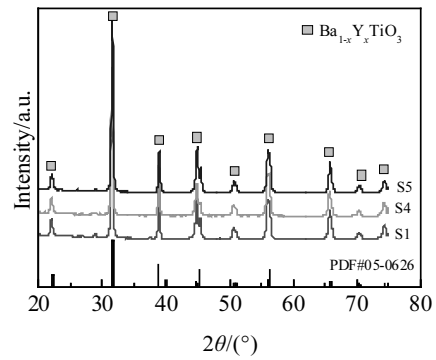


图 1 不同 Y 掺杂量样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the samples doped with different Y contents

Y 离子的相对含量高于晶粒内部，这说明此时 Y 离子除了进入 BaTiO_3 晶格存在于晶粒内部外，还有部分 Y 离子偏析到晶界处，形成 Y 离子在晶界处的富集。而偏析在晶界处的 Y 离子，能够阻碍晶粒的进一步生长，导致样品中气孔增多，如图 2 中 S5 样品所示。同时样品 S5 中，晶界处 O 的含量明显高于 S1 和 S4，晶界处的 Y 可能以 Y_2O_3 形式偏析。但是对整个样品而言偏析到界面处的 Y 离子相对含量仍然较少，所以在 XRD 谱图中并没有除了 BaTiO_3 之外的物相衍射峰出现。

此外，如图 3 中 Y 元素的线扫描曲线所示，随着样品中 Y 离子掺杂量的增加，线扫描中 Y 元素含量的平均相对强度略有增加，进一步说明了样品中 Y 离子掺杂量的变化。

2.2 电学特性

图 4 为不同样品的 Cole-Cole 图，测试频率为 $40\text{ Hz}\sim 100\text{ MHz}$ 。研究表明^[13]：PTC 陶瓷可视为晶粒和晶界的组合，晶粒和晶界分别具有不同的电阻 R_g 和 R_b ，以及电容效应 C_g 和 C_b 。由于晶界电容远大于晶粒电容，通常忽略晶粒电容，此时等效电路如图 4 所示。因此在一定频率 ω 下，样品阻抗 Z 为：

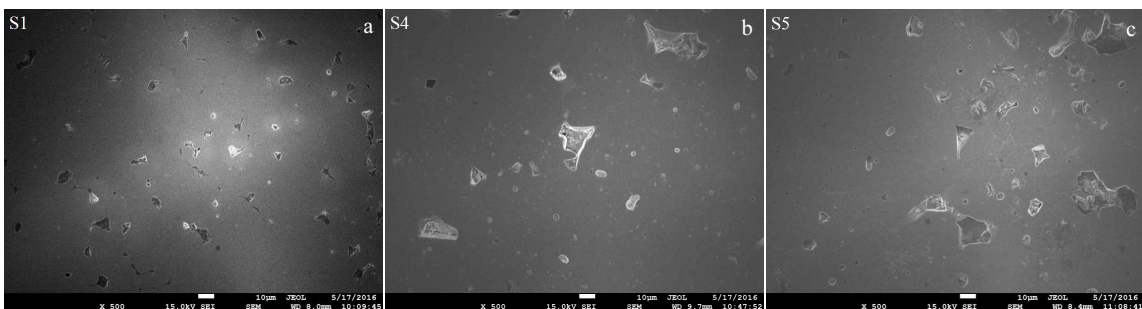


图 2 S1、S4 和 S5 样品的抛光断面 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the samples of S1 (a), S4 (b) and S5 (c)

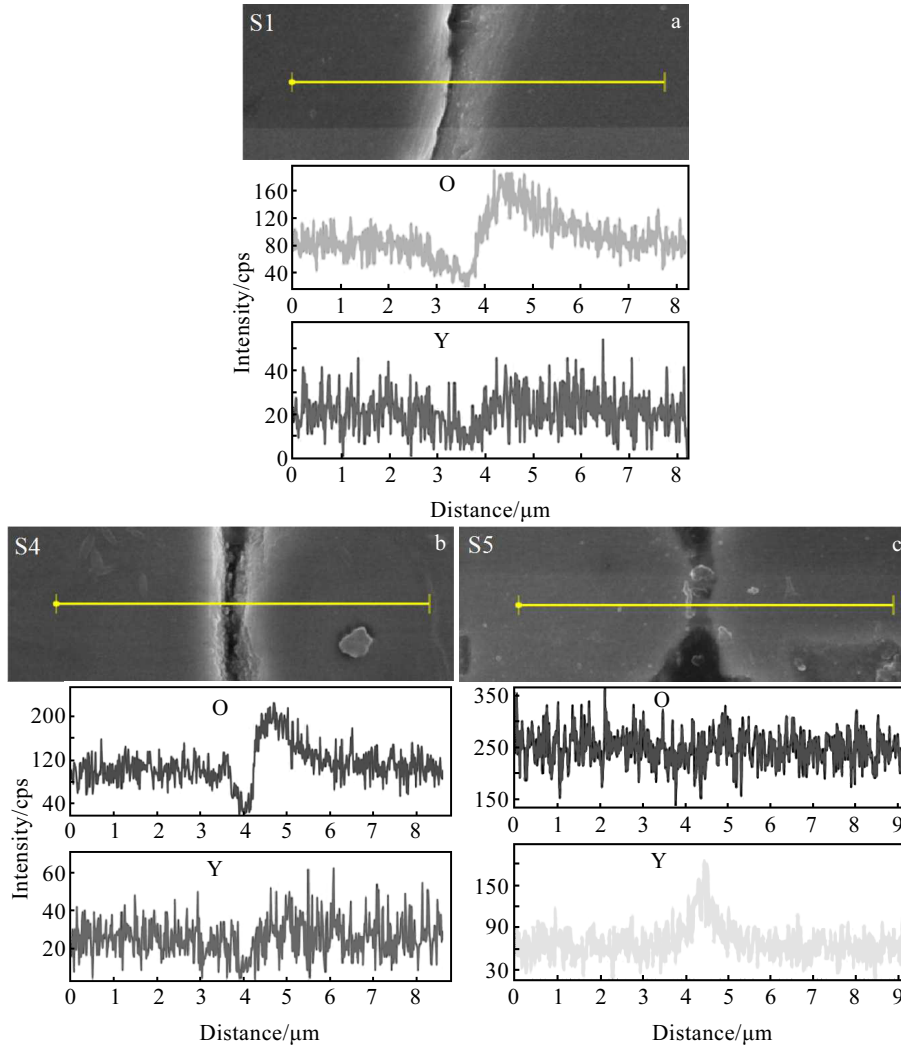


图 3 S1、S4 和 S5 样品晶粒-晶界-晶粒处 EDS 能谱

Fig.3 EDS spectra of the grain-boundary-grain region for the samples of S1 (a), S4 (b) and S5 (c)

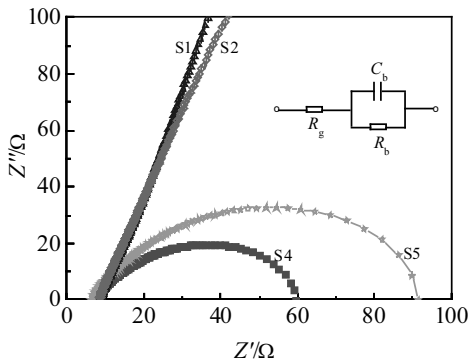


图 4 测试频率为 40 Hz~100 MHz 的不同样品的 Cole-Cole 图

Fig.4 Cole-Cole curves of the different samples at 40 Hz~100 MHz

$$Z = R_g + \frac{R_b}{1 + j\omega C_b} = Z' - jZ'' \quad (1)$$

显然，当 $\omega \rightarrow 0$ 时， $Z' = R_b + R_g$ ；当 $\omega \rightarrow \infty$ 时， $Z' = R_g$ 。基于 Cole-Cole 图，分别计算出样品晶粒和晶界电阻，如图 5 所示。

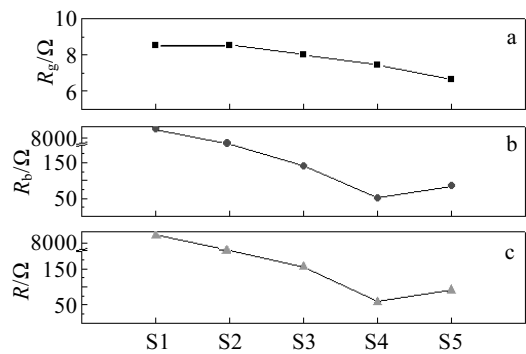


图 5 室温下不同样品的晶粒电阻 R_g 、晶界电阻 R_b 和总电阻 R (c) of the different samples at room temperature

从图 5 中可以看出,样品晶粒电阻 R_g 随 Y 离子掺杂量的增多而减小,当 Y 掺杂为 2.0%时,晶粒电阻可降至 6.6Ω 。这主要是由于 Y^{3+} 取代 $BaTiO_3$ 晶格中的 Ba^{2+} , 形成施主掺杂,使样品成功半导化,电导率增强。但是,样品晶界电阻随着 Y^{3+} 离子掺杂量的增加先减小后增加。掺杂及介电特性的研究表明^[14],微量 Mn^{2+} 离子能够对施主掺杂的 Y^{3+} 离子进行补偿并偏析于晶界处,倾向于形成受主能级,进一步增加表面态密度,降低有效施主浓度,增大晶界势垒。因此, $BaTiO_3$ 中体相 Y^{3+} 离子掺杂能够在一定程度上降低晶界势垒,进而降低样品宏观室温电阻,最低仅为 59.0Ω (S4 样品)。然而,随着 Y^{3+} 掺杂量的增加,多余的 Y^{3+} 离子逐渐向晶界偏析,并可能以 Y_2O_3 形式出现,而且伴随气孔的增多,使得晶界电阻增加。如图 3 所示,在晶粒断面,晶界处 Y 含量明显高于晶粒内部。而对整个样品而言,晶界电阻在总电阻中占一定的主导地位,总电阻的变化趋势与晶界电阻变化趋势一致。

图 6 为不同样品在 20~250 °C 范围内的阻-温特性曲线。从图中可以看出,由于 Y 离子在晶粒和晶界处起着不同作用,随着 Y^{3+} 掺杂量的变化以及微量 Mn^{2+} 离子对施主杂质 Y^{3+} 离子的补偿作用,导致室温电阻先减小后增加。众所周知,微量的受主掺杂对 $BaTiO_3$ 基 PTC 效应影响十分明显。特别是 3d 元素 Mn, 已经被 STEM 证实能够在晶界发生有效偏析。而在 PTC 陶瓷温度发生变化过程中, Mn 的价态也被证实能够随着温度发生变化。在四方相(居里温度以下)时 Mn 为 +3 价,在立方相(居里温度以上)时为 +2 价,所以在居里点以上电子陷阱增大从而提高了 PTC 效应。这种价态的变化源于四方相到立方相变中 Jahn-Teller 效应的消失。因此,由于各样品中 Mn 的掺杂量相同,进而由 Mn 掺杂引起的晶界效应相似,各样品表现出明

显的 PTC 效应。虽然各样品升阻比 (ρ) 大都维持在 10^5 量级(其中 S4 样品达到 6.94×10^5),但是受过量 Y 掺杂的影响,晶界处偏析的 Y 离子与 Mn 离子相互作用,引起升阻比降低。

3 结 论

1) PTC 陶瓷的晶粒和晶界能够同时影响其室温电阻和升阻比。

2) Y 离子在 $BaTiO_3$ 中形成施主掺杂,能够有效降低陶瓷晶粒电阻和晶界电阻。微量的 Mn 掺杂在晶界处倾向于形成受主能级,能够有效提高 PTC 效应。但是过量掺杂的施主离子 Y 会偏析到晶界处,导致晶界电阻增加,同时削弱 Mn 的作用,降低材料 PTC 效应。

3) 样品 S4 表现出最优异 PTC 性能,其室温电阻为 59.0Ω , 升阻比高达 6.94×10^5 。

参考文献 References

[1] Xie Changhua(谢畅华), Lu Zhenya(卢振亚), Huang Zuying (黄祖映) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(S1): 133

[2] Liu Jingxiao(刘敬肖), Yang Bin(杨 斌), Shi Fei(史 非) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(S1): 153

[3] Hao Su'e(郝素娥), Wei Yongde(韦永德). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2003, 18(5): 1069

[4] Li Yanyan(李燕燕), Li Guorong(李国荣), Wang Tianbao(王天宝) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2009, 24(2): 374

[5] Wei Jifeng(韦继锋), Pu Yongping(蒲永平), Wang Jinfei(王瑾菲) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S2): 249

[6] Huo Weirong(霍伟荣), Liu Haohan(刘浩翰), Liang Wei(梁巍) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(S1): 230

[7] Zhao J, Pu Y, Wu Y *et al. J Mater Sci: Mater El*[J], 2015, 26(2): 6051

[8] Zubair M A, Leach C. *J Eur Ceram Soc*[J], 2010, 30(9): 107

[9] Liu M L, Qu Y F, Yang D A. *J Alloy Compd*[J], 2010, 503(1): 237

[10] Li H L, Yang D A, Qu Y F. *Mater Lett*[J], 2013, 96: 185

[11] Zhao F Z, Cao Q X. *Mat Sci Semicon Proc*[J], 2015, 39: 565

[12] Li H L, Kang J N, Guo F *et al. Ceram Int*[J], 2013, 39(7): 7589

[13] Chang Aimin(常爱民), Jian Jiawen(简家文), Yang Wen(杨文) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J],

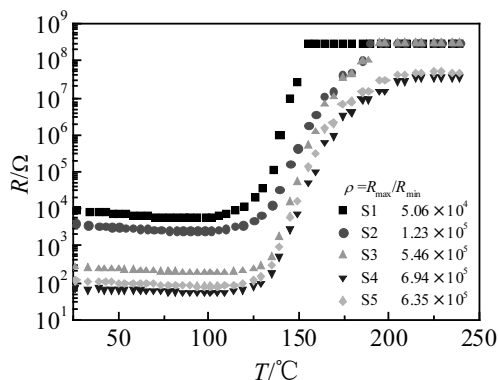


图 6 不同样品的阻-温特性曲线

Fig.6 Resistance-temperature characteristics of different ceramic samples

2002, 33(1): 65

ping(龚树萍) *et al.* *Journal of Functional Materials*(功能材

[14] Cao Minghe(曹明贺), Zhou Dongxiang(周东祥), Gong Shu-

料)[J], 2001, 32(4): 341

Coordinating Control of the PTC Effect on BaTiO₃ Based Ceramics by Grain and Grain Boundary

Li Zhimin¹, Ding Aiyu¹, Zhang Maolin¹, Yan Yangxi¹, Yang Zi¹, Luo Fa²

(1. Xidian University, Xi'an 710071, China)

(2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Y and Mn co-doped BaTiO₃ ceramics were prepared by the conventional solid state reaction. The phases, microstructures and composition of the prepared samples were characterized by X-ray diffractometer, scanning electron microscope and energy dispersive spectrometer, respectively, and the electrical parameters were measured. Results show that the room temperature resistance of BaTiO₃ could be effectively decreased by Y doping. However, the excessive Y would segregate at the grain boundary, which weakens the positive temperature coefficient (PTC) effect of BaTiO₃ ceramic, due to the interaction with Mn at the grain boundary. Through the coordinating behavior of grain and grain boundary, the PTC effect of BaTiO₃ ceramic could be efficiently regulated.

Key words: thermistor; doping; coordinating control; PTC effect

Corresponding author: Li Zhimin, Ph. D., Associate Professor, School of Advanced Materials and Nanotechnology, Xidian University, Xi'an 710071, P. R. China, Tel: 0086-29-81891324, E-mail: lizhmin@163.com