

# BaTiO<sub>3</sub> PTCR 陶瓷阻温系数的研究<sup>\*</sup>

王评初 李 峥 徐保民 王依琳 殷之文  
(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

## 摘 要

本文以 Heywang 模型为基础, 分析了影响 BaTiO<sub>3</sub> PTCR 陶瓷阻温系数  $\alpha$  的主要因素, 并给出了解析关系. 各参数的测量结果与该关系基本相符.

关键词 钛酸钡, PTCR

## 1 引言

在 BaTiO<sub>3</sub> PTCR 陶瓷的诸多性能中, 阻温特性是最为基本的, 很多其他性能归根结底都与阻温特性有关. 阻温系数是阻温特性的主要标记之一. 提高阻温系数一直是材料工作者和理论工作者所追求的重要目标. 因而研究阻温系数的影响因素是十分重要的.

BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的 PTC 效应起源于晶界, 同时又受陶瓷的显微结构、晶粒组成、缺陷以及晶粒晶界组成的均匀性等因素的影响<sup>[1]</sup>. 对于晶界如何产生 PTC 效应的问题已有多种模型<sup>[2]</sup>. 其中研究得最多是 Heywang 模型<sup>[3,4]</sup>. 该模型认为, BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的 PTC 效应是由晶界受主态所产生的势垒随温度的变化所引起的, 而势垒高度与温度的关系决定于介电常数随温度的变化. 此模型经 Jonker<sup>[5]</sup>、Ihrig 和 Puschert<sup>[6]</sup> 的修改补充现已成为得到最为广泛接受的模型.

尽管如此, 衡量 PTC 陶瓷阻温特性的主要参数之一的阻温系数  $\alpha$  具体应如何描述, 则仍是一个需要进一步解决的问题. 最近仍有人<sup>[7]</sup> 对单晶界实验中所发现的  $\varepsilon \sim T$  关系相似, 阻温特性可以相差悬殊的现象迷惑不解.

本工作以 Heywang 模型为基础, 从  $\alpha$  的定义出发, 分析了影响  $\alpha$  的主要因素, 以期给出  $\alpha$  的定量描述.

## 2 $\alpha$ 的描述

实际的 PTC 钛酸钡陶瓷非常复杂, 为了得出  $\alpha$  最主要的影响因素, 将和许多作者一样, 对体系进行简化. 主要是: 略去各晶粒、各晶界在组成和结构上的不均匀性, 在陶瓷织构方面采用 Herbert<sup>[8]</sup> 近似, 把晶粒看成均匀的砖形.

根据定义, PTC 陶瓷的阻温系数  $\alpha$  可写成

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \approx \frac{\ln R_2 - \ln R_1}{T_2 - T_1} \quad (1)$$

其中  $T_1$  取在居里温度附近,  $T_2 - T_1$  一般为 50°C 或 25°C,  $R_1$  和  $R_2$  分别为温度在  $T_1$  和  $T_2$  时样品的电阻. 设在小电压下单位面积的晶界上的电阻为  $r$ , 样品的面积为  $S$ , 在厚度方向上

\* 1997年3月12日收到初稿, 6月6日收到修改稿

含有  $n$  层晶界, 于是  $R = nr/S$ . 据 Heywang 的意见,  $r$  可表示为

$$r = r_0 \exp\left(\frac{\phi_b}{kT}\right) \quad (2)$$

式中  $\phi_b$  为晶界势垒高度,  $r_0$  近似为一常数,  $k$  为玻尔兹曼常数, 由 (1) 和 (2) 式可得

$$\alpha \approx \frac{1}{k} \frac{(\phi_{b2}/T_2) - (\phi_{b1}/T_1)}{T_2 - T_1} \quad (3)$$

根据某些报道<sup>[9]</sup>, 在  $T_c$  以上一定温度范围内, 可取  $Q$  为常数, 再利用  $\phi_0 = \frac{Q^2}{8\epsilon\epsilon_0 N_d e}$  和居里-外斯定律, 于是有

$$\alpha \approx \frac{Q^2 T_0}{8kT_1 T_2 N_d e \epsilon_0 C_0} \quad (4)$$

式中  $Q$  为晶界上的受主电荷面密度,  $N_d$  为施主浓度,  $e$  为电子电荷,  $\epsilon$  为耗尽层中的介电常数,  $C_0$  为居里常数. 由 (4) 式可知, 阻温系数  $\alpha$  主要由晶界受主电荷密度  $Q$ 、施主浓度  $N_d$ 、介电常数  $\epsilon$  以及它们的温度特性所决定, 特别是  $Q$ 、 $N_d$  和  $C_0$ , 即

$$\alpha \propto \frac{Q^2}{N_d C_0} \quad (5)$$

### 3 实验方法

为检验 (5) 式, 需要对式中的  $Q$ 、 $N_d$  和  $C_0$  分别进行测量.

$Q$  的测量将采用 Al-Allak 等的方法<sup>[9]</sup> 由  $\ln R \sim (\epsilon_{app} T)^{-1}$  的斜率算得, 此处  $\epsilon_{app}$  为样品表观介电常数.

$N_d$  的测量: 对于  $n$  型  $\text{BaTiO}_3$  半导体, 在感兴趣的温度范围内, 由于温度的变化只能引起费米能级附近很小的能量范围内的电子的激发, 半导体的载流子浓度仍由浅施主浓度所控制. 因而可以近似认为  $N_d$  在所测量温度范围内保持不变. 于是  $N_d$  只要在室温下测得即可. 材料的电导率为

$$\sigma = N_d e \mu \quad (6)$$

$\mu$  为电子迁移率, 其值取为  $0.68 \text{cm}^2/\text{S}\cdot\text{V}$ <sup>[10]</sup>.  $\sigma$  的测量将在本节后面提到.

晶粒介电常数  $\epsilon$  的测量: PTC 陶瓷的电容主要由晶界电容所决定, 因而晶粒介电常数只能间接测得. 由上述的  $Q$  和  $N_d$  可得耗尽层宽度  $b = \frac{Q}{2N_d e}$ , 再由

$$\epsilon = \frac{2b}{d} \epsilon_{app} = \frac{Q}{d N_d e} \epsilon_{app} \quad (7)$$

可近似求得  $\epsilon$ . (7) 式中  $d$  为晶粒厚度. 由  $\epsilon \sim T$  关系可得  $C_0$ .

在本工作中, 样品的直流电阻  $R$  和晶粒电导率  $\sigma$  同时由用计算机控制的 HP 4192 阻抗分析仪的数据获得. 测试频率为  $5\text{Hz} \sim 13\text{MHz}$ , 测试信号为  $0.5\text{V}$ . 经过对所得数据的复阻抗拟合而得到  $0\text{Hz}$  时的阻抗值, 用与 Baurle 同样的方法<sup>[11]</sup> 分别算得  $R$  和  $\sigma$ . 这样所得的  $R$  值与用 Solatron 7071 直流法所测得的数据相符. 电容测量所用的频率参照 Al-Allak 等<sup>[9]</sup> 的工作取为  $33\text{kHz}$ . 温度变化由特制的样品室和温控系统完成, 逐点自动保温.

实验所用样品为  $T_c$  设计在约  $100^\circ\text{C}$  的三种 PTC 陶瓷, 双面用化学镀 Ni 电极. 材料特性如表 1 所示.

表 1 样品的特性  
Table 1 Characteristics of samples

	Y22	SP31	T1
Mean grain size/ $\mu\text{m}$	5	5	7
$T_b/^\circ\text{C}$	116	114	108
$\lg(R_{\text{max}}/R_{\text{min}})$	5.6	5.1	6.3
$\alpha/\%$	14.0	13.9	25.7

## 4 结果与讨论

不同温度下 Y22 样品的复阻抗特性如图 1 所示. 复阻抗曲线接近半圆, 且各弧在高频端的阻抗实部数值接近. 这与 Basu 等的结果<sup>[13]</sup>一致. SP31 及 T1 样品的结果与此相似. 通过最小二乘法对各圆弧进行拟合, 可求出 0Hz 和  $\infty\text{Hz}$  时的阻抗实部, 它们分别对应于样品的直流电阻  $R$  和晶粒对电阻的贡献<sup>[10]</sup>. 再根据样品尺寸可求出晶粒电导率  $\sigma$  和施主浓度  $N_d$ . 所得的  $\sigma$  和  $N_d$  列于表 2.

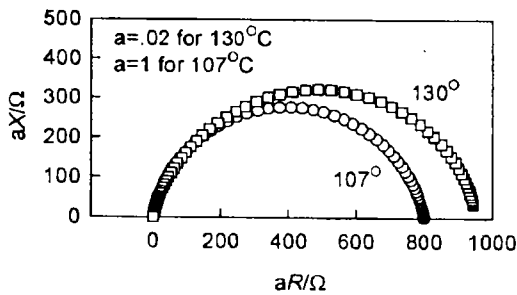


图 1 Y22 样品在不同温度下的复阻抗特性  
Fig.1 Complex impedance plot of sample Y22 at different temperatures

Parameter a is chosen for convenience

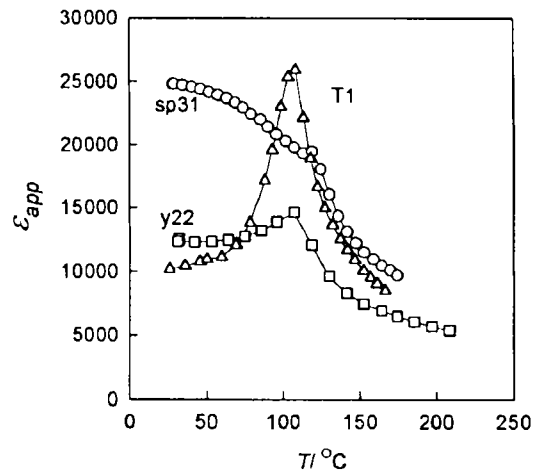


图 2 三种样品的表观介电常数  $\epsilon_{\text{app}}$  随温度的变化

Fig.2 Temperature dependences of dielectric constants  $\epsilon_{\text{app}}$  of samples shown in table 1 at 33 kHz

表 2 样品的物理参数  
Table 2 Physical properties of materials

	Y22	SP31	T1
Bulk conductivity			
$\sigma/(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$	0.0946	0.15	0.342
$N_d/\text{cm}^{-3}$	$8.67 \times 10^{17}$	$1.38 \times 10^{18}$	$3.14 \times 10^{18}$
$Q/e\cdot\text{cm}^{-2}$	$4.3 \times 10^{13}$	$6.0 \times 10^{13}$	$5.6 \times 10^{13}$
Width of double barrier layer $2b/\mu\text{m}$	0.49	0.43	0.18
Curie constant $C_0/\text{K}$	$1.17 \times 10^5$	$1.53 \times 10^5$	$0.35 \times 10^5$

ISSN 1000 - 324X  
CODEN WCXUET

# 无机材料学报

JOURNAL OF INORGANIC MATERIALS

第12卷 第6期

Vol. 12 No. 6

1997

中国科学院上海硅酸盐所主办  
科学出版社出版

由图 4 及式 (7) 知, 在  $T_c$  以上约 40°C 的范围内,  $1/\epsilon \sim T$  均为直线关系. 这说明这三种材料的相变行为都接近于普通铁电体, 遵守居里-外斯定律, 并未表现出明显的弥散相变特性. 这和 D. Y. Wang<sup>[14]</sup> 的结论一致. 部分学者把材料  $\alpha$  低的原因归结为弥散相变. 而弥散相变是由于晶粒在组成或结构上的不均匀性所引起的, 由图 4 的曲线看, 即使对  $\alpha$  较小的样品, 仍服从居里-外斯定律, 这说明晶粒还是较为均匀的, 此处  $\alpha$  低的原因更主要的可能还是晶界性能差.

## 5 结论

BaTiO<sub>3</sub> PTCR 材料的阻温系数  $\alpha$  与晶界受主电荷密度  $Q$ 、施主浓度  $N_d$ 、居里常数  $C_0$  间存在定量关系, 实验结果表明, 在本工作的条件下该关系是成立的.

## 参 考 文 献

- 1 祝炳和等. 第四届全国高技术陶瓷会议论文集, 北京, 1992. 404.
- 2 Desu S B, Payne D A. *J. Amer. Cer. Soc.*, 1990, 73 (11): 3416.
- 3 Heywang W. *Sol. State Electronics*, 1961, 3: 51.
- 4 Heywang W. *J. Amer. Cer. Soc.*, 1964, 47: 484.
- 5 Jonker G H. *Sol. State Electron.*, 1964, 7: 895.
- 6 Ihrig H, Puschert W. *J. Appl. Phys.*, 1977, 48 (7): 3081.
- 7 Kuwabara M, et al. *J. Am. Cer. Soc.*, 1996, 79 (4): 997.
- 8 Herbert J M. *Ceramic Dielectrics and Capacitors*, Gordon Breach Science Publishers, 1985. 210.
- 9 Al-Allak H M, et al. *J. Phys., D*, 1989, D22: 1920.
- 10 Gerthsen P, et al. *Phys. Stat. Sol.*, 1972, a13: 127.
- 11 Baurle J E. *J. Phys. Chem. Sol.*, 1969, 30: 2657.
- 12 Illingsworth J, et al. *J. Appl. Phys.*, 1990, 67 (4): 2088.
- 13 Basu R N, Maiti H S. In: Vincenzini P ed. *High Tech Ceramics*. 1987. 1883.
- 14 Wang D Y, Umeya K. *J. Am. Cer. Soc.*, 1990, 73 (6): 1574.

## Study on Temperature Coefficient of Resistance of BaTiO<sub>3</sub> PTCR Ceramics

WANG Pingchu LI Zheng XU Baomin WANG Yilin YIN Zhiwen  
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

### Abstract

Main factors influencing  $\alpha$ (temperature coefficient of resistance) of BaTiO<sub>3</sub> PTCR ceramics were analysed based on Heywang model. A relation between  $\alpha$  and acceptor density at grain boundaries, donor density and Curie constant was given, and the experimental results are in reasonable consistence with the relation.

**Key words** BaTiO<sub>3</sub>, PTCR