

华中科技大学硕士学位论文

摘要

BaTiO₃基PTCR是一种使用广泛的电子功能陶瓷,高温PTCR成本低和高可靠性使其在发热体、限流器等应用方面备受青睐,但是传统的高温PTCR中含有铅元素,在其制备及制品使用的过程中铅挥发对环境和人类健康造成危害。欧美等发达国家制定条例将在2006年6月开始全面禁止含铅材料的使用。因此,无铅高温BaTiO₃基PTCR的研究是一项紧迫且具有重大实用意义的课题,本课题申请到了华中科技大学研究生科技创新基金项目的支助。本文围绕制备无铅BaTiO₃基PTCR,降低室温电阻,提高居里温度等方面展开工作。具体内容如下:

NBT是一种A位复合离子的钙钛矿结构材料,居里温度为320℃,本课题采用NBT作为居里温度移动剂。分别以去离子水和酒精为湿磨介质,研究固相法制备NBT的工艺,确定合理的湿磨介质和制备工艺。分别以分析纯Y₂O₃和Nb₂O₅为施主杂质,采用固相法制备BaTiO₃基PTCR陶瓷,得到典型的U型曲线,详细研究其半导化机理,分析可得施主杂质的最佳掺杂量。采用NBT与BaTiO₃的差热分析和热失重测试,确定其固溶合成温度为1300℃以上。研究了交流阻抗及其在PTCR研究中的应用,本文基于砖块模型,利用晶粒与晶界对频率响应的速率不同得到各种等效电路。进行了Ba_{1-x}(NaBi)_{x/2}TiO₃分别掺杂Nb₂O₅、Y₂O₃、La₂O₃的实验,测试了陶瓷样品的性能,包括C、tg δ-T,铁电性能,交流阻抗,XRD,SEM,能谱和阻温特性等,分析可得固相法制备NBT粉料中钠是比较活泼的元素,对陶瓷有害,NBT有抑制晶粒生长的作用。

关键词: PTCR 钛酸铋钠 交流阻抗分析 无铅

Abstract

The BaTiO₃-based PTCR (positive temperature coefficient of resistance) is a kind of useful electrical functional ceramics. The high T_c (Curie temperature) PTCR is widely used as heating units and current limiters and so on, because of the low cost and high reliability. But lead element in the materials is harmful to human health and environment due to the vaporation of lead in the process of preparation and end product use. The rules and regulations have been instituted by developed countries such as Europe and America and so on, in which the lead material will be forbidden all-around after June 2006. So it is an urgent and important research on high T_c lead-free BaTiO₃-based PTCR. The item was supported by the postgraduate innovation fund of HUST. In order to prepare the lead-free BaTiO₃-based PTCR, the research focused on reducing the room-temperature resistance, increasing the Curie point and so on, the main contents are as following:

Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ is a kind of perovskite type structure material with compound ions at A site, and its Curie temperature is at 320°C. The Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ powders were acted as the accelerator of Curie temperature in the experiments. The Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ powders were prepared with de-ionized water and absolute alcohol respectively by solid state reaction. The reasonable wet-grinding medium and preparation technology were confirmed. The analytically pure Y₂O₃ and Nb₂O₅ were used as donors respectively. The BaTiO₃-based PTCR ceramics were prepared by solid state reaction, the typical U curves of resistance were obtained, and the semiconducting mechanism was studied in detail and the best doping contents of donors were obtained by mathematical analysis. The solid state reaction temperature of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ and BaTiO₃ was set above 1300°C by the differential thermography and thermogravimetic analysis (TGA) of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ and BaTiO₃. Alternating Current Impedance (AC Impedance) and its application in PTCR research were studied. The different equivalent circuits based on the brick model were obtained by using

华中科技大学硕士学位论文

the different response time between the bulk and boundary responding to the different frequencies. The experiments of doping the $Ba_{1-x}(NaBi)_{x/2}TiO_3$ with Nb_2O_5 , Y_2O_3 , La_2O_3 were investigated respectively. The properties of ceramics were tested, such as the tests and measurements of capacitance and dissipation to temperature, ferroelectric performance, AC Impedance, XRD, SEM, energy spectrum analysis and resistance to temperature etc. It was analysed that sodium in $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ by solid phase reaction was the active element and harmed to ceramics' performance. $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ depressed the grain growth.

Keywords: Positive Temperature Coefficient of Resistance Effect Sodium-bismuth
Titanate Alternating Current Impedance Lead-free

独创性声明

本人声明所提交的学位论文是我个人在导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除文中已标明引用的内容外，本论文不包含任何其他人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：**黄慧勤**

2006年 5月 11日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权华中科技大学可以将本学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保 密 ，在 _____ 年解密后适用本授权书。

本论文属于

不保密 。

(请在以上方框内打“√”)

学位论文作者签名：**黄慧勤** 指导教师签名：**蔡守银**

2006年 5月 11日

2006年 5月 11日

1 绪 论

1.1 PTCR 及其分类

PTC 即 positive temperature coefficient, 是正温度系数的缩写。PTC 效应是指在居里温度以上时, 材料的电阻值随温度上升而急剧增加的现象。而 PTCR 是英文 positive temperature coefficient of resistance 的缩写, 意思是正的电阻温度系数, 也常用来泛指具有正温度系数的现象或材料^[1], 也有人指利用 BaTiO₃ 陶瓷制备的具有 PTC 效应的电阻元件, 即正温度系数热敏电阻器^[2]。

BaTiO₃ 材料中的 PTC 效应是荷兰菲利普公司的海曼 (Heyman) 于 1950 年首先发现的^[3]。他们在 BaTiO₃ 材料中掺入稀土元素进行半导体实验时, 发现这种半导体材料的电阻率具有很大的正温度系数, 即存在所谓 PTC 效应。从此之后引起了全世界对 PTCR 的关注, 不少国家和科研单位加大对 PTCR 的研究, 并且使其理论日臻完善, 并在实际应用中获得了极大的效益。

随着 PTC 研究的不断深入, 出现了日益繁多的新型种类 PTC 材料, 并且 PTC 宏观电性能日益完善, 按基体种类不同, 典型的 PTC 材料应分为 3 种^[4]: 第一种是氧化钽系材料, 其机理是金属和半导体相变造成的; 第二种是以有机高分子为基 PTCR, 这种材料的机理是利用逾渗原理产生近似开关效应^[5], 在有机物熔点附近, 有机物体积膨胀, 使加入到有机物中的导电颗粒之间产生距离, 从而切断导电链, 使材料的电阻值迅速增大。有机 PTC 还可分为结晶或半结晶体系及无定型两类, 材料包括塑料、橡胶、弹性体; 第三种是 BaTiO₃ 系陶瓷 PTC, 是利用相转变(晶型转变)实现 PTC 效应。

1.2 BaTiO₃ 基 PTCR 的相关理论

PTC 效应是由电价补偿半导化、晶体铁电相变和晶界效应三者共同作用的效果。

为了对此有较为合理的解释，研究者们从 PTC 效应出现之后提出了许多的理论模型，主要有以下几个理论模型。

1.2.1 Heywang 晶界势垒模型

60 年代初期，Heywang 等人提出了表面势垒模型^[6]，他们把 PTC 效应晶界势垒与介电常数联系起来。这个模型的主要内容是：由于氧吸附和受主的偏析，在晶界处形成一个双表面受主态的晶界耗尽层，表面态从临近区域吸收载流子，使得在晶界处产生负电荷层，而在相应的两边产生正电荷层，从而在晶粒表面形成与温度有关的对称的肖特基势垒，限制载流子的运动，如图 1.1 所示。

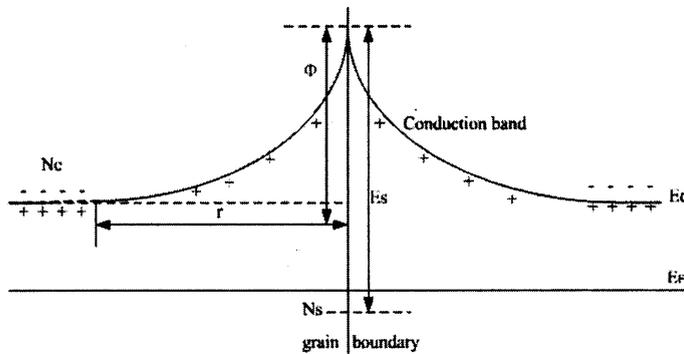


图 1.1 晶界势垒模型图

1.2.2 Jonke 铁电补偿模型

在居里点以下，电阻的跌落仅用介电常数的变化解释不完全。Jonker 等人对 Heywang 模型提出了对晶界使用铁电补偿^[7]进行修正，即把 PTC 效应晶界势垒与材料的铁电性联系起来，如图 1.2 所示。

多晶 $BaTiO_3$ 铁电材料的晶粒中只存在 90° 和 180° 畴壁，但受到晶粒尺寸的限制。当两个晶粒接触时，接触部位的畴结构完全吻合的可能性极小，其结果使电畴在垂直于晶粒表面的方向上产生一个极化分量，如图 1.2 所示。这种极化电荷与晶粒表面电荷相补偿，将在晶界上形成一个正负相间的表面电荷层。负电荷补偿的部位，耗尽层被填充，必然导致晶界接触电阻的下降或消失，这种情况约占晶界比例的 50% 左右。在另外半数的晶界区域为正电荷，因此产生更大的势垒。可认为表面电荷在居里温度以下

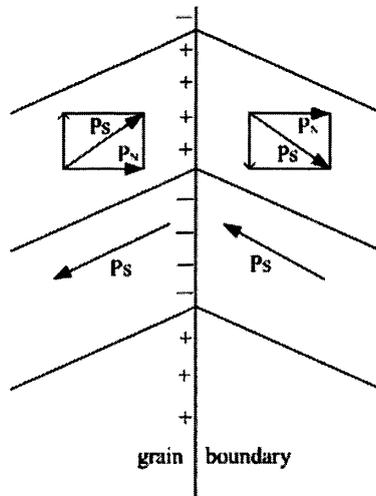


图 1.2 晶界处铁电畴的极化图

完全被极化电荷所补偿，表面势垒消失；在居里温度以上， BaTiO_3 由铁电相转变为顺电相，自发极化消失，使有效表面态密度增多，势垒增高，电阻率急剧增大。据文献报道^[8, 9]，铁电相变时的晶格畸变能产生一定的极化电场，极化电场能削弱晶界势垒的作用。

1.2.3 Daniels 钡空位模型

Heywang 的晶界势垒模型与 Jonker 的铁电补偿模型相结合，仍存在着一些缺陷，归纳起来有以下三方面的问题^[1]：

① PTC 效应只出现在施主掺杂的 n 型半导体中，而用还原法制备的 n 型半导体材料不存在 PTC 效应。

② PTC 效应受冷却方式影响极大。

③ 导电率与施主掺杂量的 U 型曲线关系应作何解释。

Daniels 等针对以上问题，提出了钡空位模型^[10-12]，把晶界上的二维表面态扩展到三维空间，形成晶粒表面高阻层，认为此区域内存在大量 Ba 空位，晶粒内部由于稀土离子(施主)对 Ba^{2+} 的置换，成为 n 型半导体，晶界区由于吸附氧，施主给出的导电电子被 Ba 空位俘获，变成具有一定绝缘性的边界层，晶粒之间形成了 n-i-n 结构。在居里点以下，空间电荷大大减少，势垒就大幅度下降；在居里点以上，铁电补偿消失，

华中科技大学硕士学位论文

势垒就大幅度上升。

1.2.4 电子陷阱模型

1985年, Kutty Trn等提出“电子陷阱说”^[13], 认为产生PTC效应的原因是空位或受主在晶界处形成的电子陷阱中心在BaTiO₃相变时吸附电子。

1.2.5 Desu 的界面析出模型

Desu 等通过实验证明晶界是富钡的, 而不是富钛的, 不存在铁电补偿所需要的铁电畴取向。在实验的基础上, Desu 提出的界面析出模型^[14, 15], 是以掺杂物的不均匀分布为基础的, 表面态为 V_{Ti} 和 A(受主), 晶界中绝缘层的形成是和施主与空位的缔合相关的, 施主的缔合是施主偏析形成的, 施主与空位的缔合导致了在晶界中形成如 V_{Ti} 一样的陷阱, 而受主杂质的加入以及在晶界中的偏析更增加了陷阱的浓度^[16]。

综上所述, 自从 PTC 效应发现以来, 人们就致力于此现象的解释, 并且已经取得了很大的成功。除了以上论述的几种模型以外, 还有其它很多学者也提出了各自的模型来解释 PTC 效应。这些模型在解释 PTC 效应方面都有其独特之处, 但到目前为止还没有一种完整的理论可以解释这所有的实验现象。一方面是由于复杂的 PTC 陶瓷多晶材料, 特别是不完整的晶界, 另一方面是由于有限的实验手段。总之 PTC 理论还有待于进一步的研究和完善^[17]。

1.3 无铅热敏电阻课题的提出

能源是人类赖以生存的物质基础, 然而材料在国民经济中也起着重要的作用。在材料的提取、制备、生产以及制品的使用与废弃的过程中, 常常需要消耗大量的资源和能源, 并且排放出废水、废气和废渣, 污染着人类生存的环境空间, 因此我们急需开发环境协调性材料, 简称为环境材料, 即生态环境材料和绿色材料, 并且提高环境协调性材料的制备技术。环境材料是指具有良好的使用性能或功能, 并对资源和能源消耗小、对生态与环境污染小、再生利用率高或可降解循环利用, 在制备、使用、废弃直到再生循环利用的整个过程中, 都与环境协调共存的一大类材料。自 1992 年 6

华中科技大学硕士学位论文

月联合国环境发展大会以后,环境材料及与之相关的环境协调性评估 MLCA(Materials Life Cycle Assessment) 已在世界范围内引起了人们极大的关注^[18-23]。

热敏电阻具有自动温控效果,集发热元件和控温部件于一体,由于具有温度传感特性、过电流保护功能、自恢复的长寿命特性、结构简单、节能省电、无明火、安全可靠等一系列突出优点而备受青睐,成本低和巨大的商业生产价值使其广泛应用于工业和民用电子设备及家用电器等领域。传统的高温 PTCR 中含有铅,在 PTCR 制备、使用过程中,都会给环境和人类带来损害^[24]。铅是 PTCR 中很重要的掺杂元素,影响着器件的界面特性,但和其他金属不同,易于熔化,327℃时变为液体,400℃时开始大量蒸发,变为铅蒸汽进入大气中,污染空气。随着环境污染的日益加剧,每人每天从空气、水和食物中吸收大约 20 至 50 微克的铅,一旦被人体吸收便不易排出,造成人体内含铅浓度通常是环境的 5 倍。铅是一种严重的环境毒和神经毒。随着人类的环保意识增强,为了维护人类的可持续发展,绿色产品是未来社会产品的主流。世界各国对造成环境污染的工业采取了严格的控制措施,欧美等发达国家制定在 2006 年 6 月开始全面禁止含铅材料的使用^[25]。因此,非铅基的环境协调性 PTCR 的课题是一项紧迫且具有重大实用意义的课题,具有十分重要的环保价值,科学价值和应用价值,并且无铅 PTCR 的研究和开发即将成为当前 PTCR 材料领域的研究热点之一,为此本课题申请到了华中科技大学研究生科技创新基金项目的支助。

1.4 国内外研究现状和发展趋势

1.4.1 国外研究现状及发展趋势

随着铅对人类健康的危害,特别是对 6 岁以下儿童的健康危害已达到非常严重的地步,世界各国对造成环境污染的工业采取了严格的控制措施,开始了对无铅材料的开发和研究,例如 LFSP(无铅焊锡工艺)和 CPIP(导电聚合物互联工艺),并且提出了无铅工程。目前国外在研究无铅压电陶瓷方面已取得了不少研究成果,而无铅 PTCR 的研究成果专利报道却没有,截至 2005 年 9 月仅有一篇关于 NBT 掺杂 BaTiO₃ 的居里温度大于 130℃的报道^[26],其室温电阻较高,使用价值不高,但对于本课题研究具

华中科技大学硕士学位论文

有很好的借鉴价值。同时，无铅压电陶瓷的研究对无铅 PTCR 的研究也具有一定的借鉴价值。

1.4.2 国内研究现状及发展趋势

国内对无铅铁电电压电的研究已有相关的专利报到，无铅 PTCR 材料的专利尚未报道，而无铅 PTCR 材料的研究早有报道^[27]，如 ZnO-TiO₂-NiO 系 PTCR 新型材料的研究，这种材料是一种缓变型 PTCR 材料，具有较小的温度系数，但没有明确的居里温度。同样，对无铅的 V₂O₃ 系 PTC 陶瓷也已有人进行了研究^[28]，其居里温度相对固定，只能用在小电阻大电流场合。我校鲁圣国研究生曾经对具有钙钛矿结构的(KNa)NbO₃ 系铁电陶瓷材料进行过研究^[29]。(KNa)NbO₃ 陶瓷晶体是斜方相，居里温度 T_c=435℃，因为应力集中，容易产生开裂、粉化等问题，并且它是强碱弱酸盐，在空气中容易吸水而水解，而 BaTiO₃ 是相对较弱的强碱弱酸盐，不易吸水。K 比较活泼，在四方相时，(KNa)NbO₃ 的 c/a 比较大，易导致晶格中产生缺陷，使其半导化困难，所以距离使用价值还有一定的距离。现在我国也在加大对无铅 PTCR 的研究投入。

1.5 本课题的研究方案和内容

1.5.1 研究方案

电子陶瓷的掺杂半导化及居里温度移动剂对 PTCR 效应都有影响。本实验分别是以 Nb₂O₅、Y₂O₃、La₂O₃ 作为施主杂质、NBT 为居里温度移动剂，研制高温的与环境相协调的新型 PTCR，避免铅的危害。采用固相法制备 NBT 粉料，Nb₂O₅ 和 NBT 作为微量添加剂，实验工艺有多种，烧结温度、升温速率和降温速率等对实验结果有着举足轻重的作用，因此，实验方案的确立也至关重要。本课题的实验主要采用固相法，其方案主要有：

(1) 先将 NBT 与 BaTiO₃ 制备固溶体瓷片，测试其居里温度移动效率及其最佳固溶度，由此确定 NBT 在 BaTiO₃ 中的最佳含量，依据掺杂 Nb₂O₅ 或 Y₂O₃ 的 BaTiO₃ 半导化实验确定掺杂量，在此基础上将两者制备成 BaTiO₃ 半导体陶瓷，通过施加受主

华中科技大学硕士学位论文

掺杂，例如 Mn 等来提高 PTCR 性能，测试电性能并进行有针对性的改进。

(2) 依据掺杂 Nb_2O_5 或 Y_2O_3 半导化实验确定其含量，研制半导化 BaTiO_3 粉料，再加入一定量的 NBT 制备 BaTiO_3 陶瓷，测试阻温特性，分析确定 NBT 添加的最佳量及其移动效率，在此基础上通过施加受主元素提高其 PTCR 性能。

(3) 将制备 NBT 粉料的原料、已确定的 Nb_2O_5 或 Y_2O_3 量和 BaTiO_3 粉料一起按化学计量比称量混合制备 BaTiO_3 陶瓷，测试电性能确定最佳的配方，然后通过添加微量的受主杂质提高 PTCR 性能。

(4) 将 NBT 的含量固定，通过改变施主 Nb_2O_5 或 Y_2O_3 的含量制备 BaTiO_3 陶瓷，测试阻温特性，研究 NBT 的移动效率和确定施主杂质 Nb_2O_5 的最佳含量，在此基础上添加微量的受主杂质提高 PTCR 性能，测试电性能并进行有针对性的改善。

(5) 制备 NBT 粉料的原料按照化学计量比固定其含量，再将其与施主 Nb_2O_5 或 Y_2O_3 和 BaTiO_3 粉料一起混合制备瓷片，测试阻温特性，研究 NBT 的移动效率和确定施主杂质 Nb_2O_5 或 Y_2O_3 的最佳含量，在此基础上添加微量的受主杂质提高 PTCR 性能，测试电性能并进行有针对性的改善。

为了减少实验的浪费、复杂度、周期和工艺对实验结果的影响，因此，采用多个方案相结合比较合理。初步拟定采用固相反应法，实验工艺流程为：原料烘干→配料→球磨→预烧(保温)→二次配料(掺杂)→二次球磨→烘干→造粒→压片→烧结(保温)→烧电极→性能测试。

1.5.2 研究内容

(1) 材料研究

本课题无铅 PTCR 材料的研究主要是在 BaTiO_3 原料的基础上采用无毒元素取代铅元素，拟用目前在铁电陶瓷材料中应用最为广泛的具有复合钙钛矿结构型的 $(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3$ 材料作为居里温度移动剂，其居里温度为 320°C 。对于这种新型的材料，本课题采用固相法研究其制备工艺，分别以酒精和去离子水为介质在 860°C 预烧 2h 制备粉料，结合 XRD 测试分析技术，确定最佳的制备方法。

(2) 性能表征及电性能分析

华中科技大学硕士学位论文

本课题关键是提高居里温度、升阻比和降低材料的室温电阻率。采用复合取代铅元素，研究居里温度移动机理。陶瓷的化学组成和显微结构是决定材料物理化学性能及应用效果的本质因素，因此，需要研究材料制品的显微结构以及它们与工艺和性能之间的关系。对陶瓷材料成品的宏观到微观的性能进行检测分析，例如 XRD、C 和 $\text{tg}\delta$ 与 T 的关系、铁电性能(电滞回线和 I-V 曲线)、交流阻抗谱、PTCR 阻温特性等性能测试；研究掺杂来改善晶粒大小，烧结助剂和微量无铅替代元素掺杂对材料微观结构的影响，材料宏观特性和微观结构之间的关系；探索成分、结构、性能及工艺间的关系，并测试 PTCR 电阻温度特性，实现材料的最优性能。

2 BaTiO₃ 基陶瓷的半导化

2.1 BaTiO₃ 粉料的制备

BaTiO₃ 粉料是制备 BaTiO₃ 基半导化电子陶瓷的主要原料，要求其粒度小、均匀化、纯度高、杂质少，因为这些直接影响着陶瓷片的微观结构以及宏观电性能，所以选择的原料纯度要高、粒度要均匀等。制备 BaTiO₃ 粉料所用的材料纯度及化学剂量配比如 2.1 表所示。

表 2.1 制备 BaTiO₃ 粉料的纯度和化学剂量配比表

原 料	纯 度	配 比
BaCO ₃	99.8%	1.00
TiO ₂	99.5%	1.02

配比中 TiO₂ 过量是有文献^[30]报道：对于富集 TiO₂ 的化合物形成的第二相 Ba₆Ti₁₇O₄₀ 能够促进晶粒生长，提高电导率，伴随晶粒生长的晶界减少控制着 PTCR 的跳变。提高烧结温度和增加过量的 TiO₂ 能够获得比较好的多晶 BaTiO₃ 晶粒。对于富集 BaO 的化合物，形成第二相 Ba₂TiO₄，阻碍晶粒的生长。具有微量 TiO₂ 富集的非化学计量比的化合物能够获得更好的 PTCR 性能。因此在配比中选用 BaCO₃: TiO₂ = 1.00: 1.02。

实验工艺为：将原料按照化学计量比称量，放在由南京大学仪器厂生产的型号为 QM-SB 的行星式球磨机中，以去离子水为介质，球磨 5h，转速为 350 转/分，球磨后的湿料盛在干净的瓷盘中，放在 WK891 型恒温烘箱中烘干，过筛 60 目的筛子，然后将盛料的坩锅放在高温烧结炉中烧结，烧结曲线如图 2.1 所示。烧结后的粉料由于在高温情况下晶粒生长，大小不同，不均匀，因此需将粉料再次球磨，使得颗粒均匀细化。

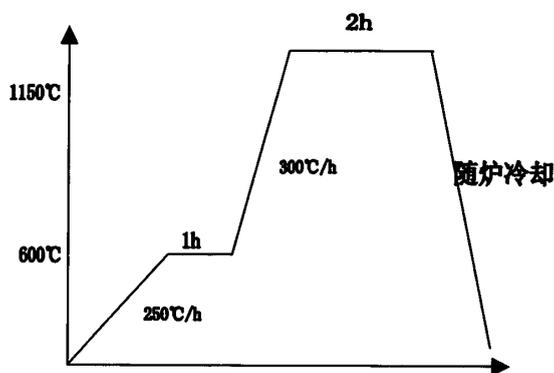
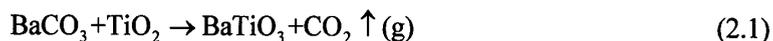


图 2.1 制备 BaTiO₃ 粉料的烧结曲线

高温下生成 BaTiO₃ 粉料的化学方程式为^[31]:



2.2 BaTiO₃ 基 PTCR 陶瓷的半导化方法

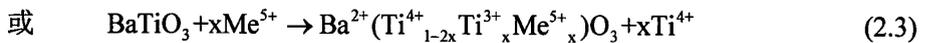
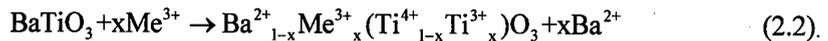
半导体是指电阻率介于金属和绝缘体之间的一类材料，它的导带和价带之间所形成的禁带很窄。价电子与其原子结合得不是太紧，较小的热、电、磁或其它形式的能量就能将其激发到导带中去。未半导化的 BaTiO₃ 陶瓷不具有导电性能，常温下是绝缘体，电阻率大于 10¹²Ω·cm，因而关键问题是先将 BaTiO₃ 晶粒进行半导化，再掺杂一些受主杂质提高 PTCR 陶瓷的宏观电性能。将 BaTiO₃ 陶瓷的室温电阻率从 10¹²Ω·cm 降低到 10⁴Ω·cm 以下，使其成为半导体的过程称为半导化^[32]，即在 BaTiO₃ 的禁带中形成施主能级或受主能级。半导化的过程将对 BaTiO₃ 基陶瓷材料的室温电阻率和 PTC 效应产生较大的影响。陶瓷的半导化的方法有多种，目前最主要的半导化方法是施主掺杂，施主掺杂将直接影响最终的 PTCR 元件的性能^[33-35]。BaTiO₃ 的半导化方法主要有以下两种：

(1) 施主掺杂法

也被称为原子价控法，是使用较为广泛的半导化方法。通常采用在高纯 BaTiO₃ 中掺入离子半径与 Ba²⁺ 相近而电价比 Ba²⁺ 高的金属离子（如稀土元素离子

华中科技大学硕士学位论文

La^{3+} , Ce^{3+} , Sm^{3+} , Y^{3+} , Sb^{3+} 和 Bi^{3+} 等), 使其置换其中的 Ba^{2+} 离子, 或掺杂离子半径与 Ti^{4+} 相近而电价比 Ti^{4+} 高的金属离子(如 Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} 等), 使其置换其中的 Ti^{4+} 离子可使 BaTiO_3 陶瓷半导体化, 形成的半导体称为价控半导体。其半导体化的缺陷反应式如下(Me^{x+} 表示金属离子):



式(2.2)可理解为: Me^{3+} 进入到 Ba^{2+} 晶格位, 使得一部分 Ba^{2+} 被置换出来, Me^{3+} 比 Ba^{2+} 多一个电子, 则这个多余的电子有可能被 Ti^{4+} 获得, 成为不稳定的 Ti^{3+} , 在热能及其它作用下, Ti^{3+} 容易释放电子, 产生载流子。式(2.3)解释原因类似。

掺杂的结果使 BaTiO_3 晶格中分别出现 Me^{3+} 和 Me^{5+} , 由于电荷中性的要求, BaTiO_3 晶格中易变价的 Ti^{4+} 一部分变为 Ti^{3+} , 即 $(\text{Ti}^{4+}\cdot\text{e})$, 因被 Ti^{4+} 俘获的电子处于亚稳态, 在受到热和电场能激励时, 如同半导体的施主起着提供载流子的作用, 从而使 BaTiO_3 半导体化。

(2) 强制还原法

在真空、惰性气体或者还原性气体中加热 BaTiO_3 , 失去氧使得在 BaTiO_3 内部产生氧缺位, 为了保持电中性条件, 部分 Ti^{4+} 将俘获电子成为 Ti^{3+} , 即 $(\text{Ti}^{4+}\cdot\text{e})$, 可理解为: 把 BaTiO_3 等效为 $\text{BaO}+\text{TiO}_2$, 高温情况下, 失去氧, 主要是发生在 TiO_2 中, 根据缺陷化学及质量作用定理得可产生氧缺位, 相应有Ti的缺陷, 氧离子变为氧气会释放电子, Ti^{4+} 获得电子成为 Ti^{3+} , 被 Ti^{4+} 弱束缚的电子很不稳定, 在 BaTiO_3 基陶瓷中迁移, 起着提供一定数量载流子的作用, 因而使 BaTiO_3 的晶粒具有半导性。

施主掺杂的方式主要有单元施主掺杂、二元施主掺杂和混合施主掺杂三种。本文主要采用单元施主掺杂对 BaTiO_3 基PTCR陶瓷的半导体化进行实验研究和理论分析, 最终找出有效降低PTCR陶瓷室温电阻率的施主掺杂含量。配料时加入的施主掺杂剂并不是全部都起作用。有研究者指出^[36], 大约只有1/3的施主掺杂剂能进入晶格起施主作用。根据实际情况选择施主掺杂剂和掺杂量, 常用的半导体化元素有La、Sb、Y、Nb

等，选择半导化的标准必须综合考虑以下几方面^[37]：

- ① 常温电阻率更低，以利于制成低电阻率的PTC陶瓷材料；
- ② 电阻率低的半导化区域要相对宽一些，以利于生产控制；
- ③ 与受主掺杂元素的作用要小，即相互之间的电学性质差别大一些，以利于形成较厚的晶界区，减小材料的电压效应；
- ④ 施主掺杂元素价位低，即便降低成本，提高产品的效率；

所以，选择半导化的标准有：制备PTCR的 $T_C < 120^\circ\text{C}$ 时，一般采用 Y_2O_3 、 Sb_2O_3 为施主掺杂剂； $T_C > 120^\circ\text{C}$ 时，多数情况下采用 Nb_2O_5 等作为施主掺杂剂。

2.3 BaTiO₃基 PTCR 陶瓷掺杂半导化实验

2.3.1 实验内容

本实验采用固相的分析纯施主掺杂剂，研究其含量对施主掺杂效果的影响，确定最佳掺杂物含量。将施主掺杂剂按掺杂化学计量比称量，在球磨前掺入基料中，其它过程与传统实验流程一致，即称量→球磨→烘干→造粒→压制成型→烧结→上电极→性能测试。详细过程如下：

(1) 使用天津市科器高新技术公司生产的、压力范围为9~12MPa的769YP-24B型粉末压片机压坯片；

(2) 将其放在由上海实验电炉厂生产KSY-12-16型高温烧结炉中烧结。600℃左右保温0.5h排胶和水分，减少瓷片表面和内部的气孔，增加其致密度。快速升温到1330℃，保温15分钟，便于晶粒和晶界的生长；同时，减少低熔点物质的挥发量，避免成分的过多损失造成非化学计量比；

(3) 根据电极材料必须和电阻体实现良好的欧姆接触、具有高的电导率、与电阻体一致的线膨胀系数以及良好的化学稳定性^[38]的要求，以铝材料为电极材料。用金刚砂将瓷片表面打磨光滑，使用昆山市超声波仪器有限公司生产的KQ-50E型超声清洗器清洗、烘干、涂敷铝电极，放置于上海实验电炉厂生产的KSW-4D-11型电极炉中烧电极，在640℃保温10分钟；

华中科技大学硕士学位论文

(4) 采用Fluk45数字万用表测试陶瓷电阻,使用华中科技大学电子科学与技术系研制的ZWX-B型阻温特性测试仪测试陶瓷阻温特性。

2.3.2 掺杂 Y_2O_3 的 $BaTiO_3$ 基陶瓷半导化及阻温特性测试

(1) 掺杂 Y_2O_3 的 $BaTiO_3$ 基陶瓷半导化

PTCR 陶瓷半导化表现特征是颜色的变化^[1],本实验半导化的样品呈蓝色。多晶 $BaTiO_3$ 陶瓷试样颜色变化主要是受 Ti^{4+} 变价的影响^[39]。当施主掺杂含量较小时,掺入试样的施主离子受到微量杂质的补偿,剩余离子不足以使晶粒半导化,因而颜色淡黄色,此时材料的电阻值较大。当施主掺杂量适中时,掺杂施主进入晶格,取代钡位, $Ti-O$ 八面体中 Ti^{4+} 俘获电子,电子容易从禁带跃迁到导带,从而实现晶粒的半导化,但由于 Ti^{3+} 呈黑色色心,因而试样呈现深蓝色,电阻值较低。当施主掺杂含量过高时,发生缺陷反应产生 V_{Ba}^{\bullet} ,晶粒的半导化程度受到限制,此时陶瓷呈淡黄色,电阻值较大。根据施主掺杂含量与电阻值之间的关系可以做出施主掺杂量与室温电阻率的关系图, Y_2O_3 的掺杂量与室温电阻率的关系图如图 2.2 所示。

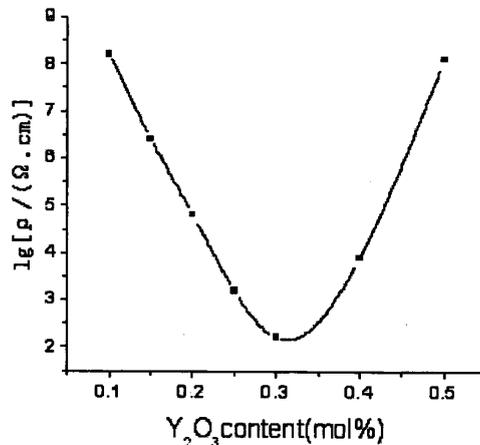


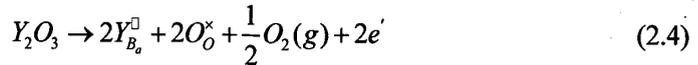
图2.2 Y_2O_3 的掺杂量与室温电阻率的关系图

Y_2O_3 的掺杂量与室温电阻率的关系呈典型的 U 型曲线,在施主掺杂含量较小的区域,载流子数量较少,室温电阻率较大。随着施主掺杂含量的增加,室温电阻率相应的降低,当其掺杂量增加到一定的数值时,室温电阻率达到最小值,此时的掺杂含

华中科技大学硕士学位论文

量是最佳含量。当施主掺杂量超过最佳含量，且随着施主掺杂含量的增加，室温电阻率反而增加。

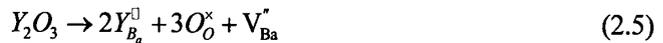
由质量作用定律分析，在低施主掺杂区域的缺陷化学方程式为^[40]：



在低掺杂区域， Y^{3+} 进入到 $BaTiO_3$ 中的 Ba^{2+} 位，产生一个多余的电子，此电子是弱束缚电子，容易受到激发，形成载流子。随着施主掺杂量的增加，载流子的浓度 n 增加，电导率 σ 增加，使得室温电阻 R 减小。陶瓷的半导化过程和程度与氧分压有着密切的关系，此时氧分压较小，有利于反应向右边进行，随着氧分压的增加， Y_2O_3 进入晶格较多，形成一定的空位 V_{Ba}^{\times} 。

材料的电导率 $\sigma=ne\mu$ ，式中 σ 是电导率，即电阻率的倒数， n 为自由电子的浓度， μ 是电子迁移率，由电中性条件可得： $[Y_{Ba}^{\square}] = [e]$

室温电阻率随着施主含量的增加而减小，当施主含量增加到一定值时，阳离子空位补偿施主，此时的缺陷化学方程式为：



由于电子浓度 n 的增加，同时 Y^{3+} 进入到 Ba^{2+} 位， Y^{3+} 比 Ba^{2+} 多一个电子，要中和掉这多余的电子，带正电的 Ba^{2+} 中和电子，使得 V_{Ba}^{\times} 增加，形成电子陷阱，因此使得电子浓度 n 减少，相应的电导率 σ 降低，室温电阻 R 增加。

在施主掺杂 $BaTiO_3$ 陶瓷中，PTCR效应来源于晶界效应，已为人们广泛接受，并且得到了实验验证^[41]。海旺建立了著名的晶界势垒模型，表述为：

$$\Phi = \frac{e^2 N_s^2}{8\epsilon_0 \epsilon_{eff} n} \quad (2.6)$$

式中， ϵ_{eff} 为材料高电场下的有效介电系数； ϵ_0 为真空介电系数； N_s 为表面态密度； n 为有效施主浓度。

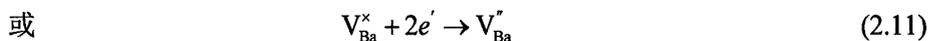
有效介电系数 ϵ_{eff} 遵循居里-外斯定律，有：

$$\varepsilon_{eff} = \frac{c}{T - T_C} \quad (2.7)$$

由公式(2.6)和(2.7)得到:

$$\Phi \propto \frac{N_s^2(T - T_C)}{n} \quad (2.8)$$

表明随着受主浓度增加,增加了表面受主态,提高了晶界势垒,使得PTCR效应增大^[42]。对于表面受主态的来源,众说纷坛,较为著名的有钡空位^[10],过量氧吸附^[43]和受主杂质富集^[44]等模型。BaTiO₃基陶瓷在T>T_C时,中性的V_{Ba}^x或单电离V_{Ba}[']才对PTCR效应有贡献,而V_{Ba}^{''}则对PTCR没有贡献,这是因为V_{Ba}^x或V_{Ba}[']在T>T_C时可以俘获电子,而V_{Ba}^{''}则不能,则有以下反应方程式:



Kutty等人的EPR实验结果表明^[45],只有在居里温度以上,才发现有很强的钡空位信号,这是由式(2.9)引起的。因在此时只有V_{Ba}[']中有单电子,而V_{Ba}^x和V_{Ba}^{''}中都没有单电子,不能产生EPR信号,因此,对于钡空位机制而言,PTCR效应来源于阳离子空位在居里温度以上的电离。

小结: BaTiO₃基PTCR半导体陶瓷中,PTCR效应来源可归结于活泼晶粒表层的各种缺陷或杂质离子在居里温度以上的电离情况下俘获电子,发生还原反应的结果。因此要提高材料的性能,就必须控制杂质和缺陷在晶界上的分布,增大还原反应物浓度,提高PTCR效应,降低室温电阻率^[46]。

(2) 阻温特性测试

阻温特性是PTCR的三大特性之一,它表明了电阻随温度的变化、升阻比和居里温度等参数,测试PTCR特性是本实验很重要的测试环节,它可以对实验起促进改善作用,样品的阻温特性曲线及其参数分别如图2.3和表2.2所示。

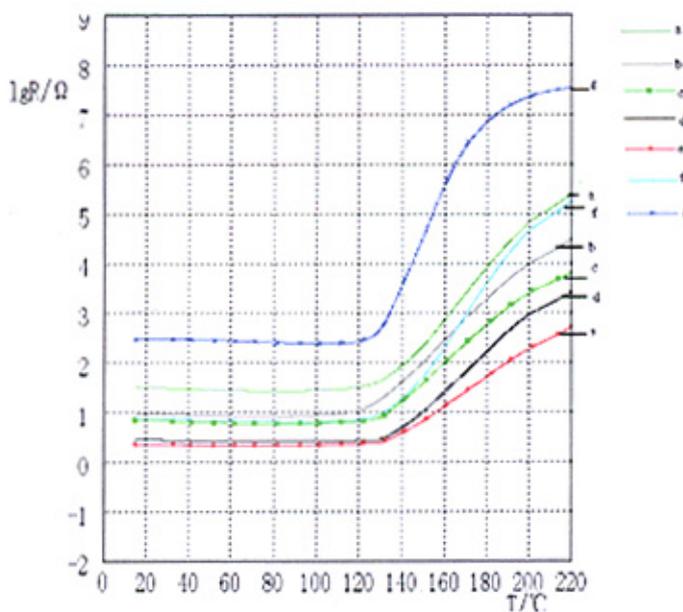


图2.3 样品的阻温特性曲线

表2.2 掺杂Y₂O₃的样品测试参数表

样品标号	a	b	c	d	e	f	g
Y ₂ O ₃ 含量(mol%)	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.4	0.5
室温电阻R ₀ (Ω)	32.54	9.730	6.9	2.805	2.280	7.970	299.7
最小电阻值 R _{min} (Ω)	27.62	8.349	5.895	2.867	2.138	6.610	245.4
最大电阻值 R _{max} (Ω)	266300	32600	6762	2730	544.3	191900	35430000
最小阻值对应温度 (°C)	81.9	72.9	79.4	76.6	66.5	92.9	101.0
最大阻值对应温度 (°C)	220.9	220.9	220.9	220.9	220.9	220.9	220.9
居里温度T _C (°C)	136	130.7	137.9	142.4	143.6	137.8	132.0
居里阻值R _{Tc} (Ω)	55.24	16.70	11.79	5.13	4.28	13.22	490.77
升阻比β	9640	3904	1147	1063	254.6	29030	144400

样品的居里温度最高达到143.6°C，最低是130.7°C，都高于BaTiO₃的相变点。升阻比由254.6升高到144400，并且最低室温电阻值是22.8Ω。从综合方面考虑，分析确定Y₂O₃掺杂的最佳含量是0.3mol%。

2.3.3 掺杂 Nb₂O₅ 的 BaTiO₃ 陶瓷半导化

BaTiO₃陶瓷半导化除了可以选择施主掺杂取代A位产生载流子实现晶粒的半导化,同样可以采用高价的,例如5价的施主离子进行B位取代达到半导化。本实验采用高价的Nb₂O₅掺杂实现高价的Nb⁵⁺能够施主取代BaTiO₃的B位Ti⁴⁺。采用制备Y₂O₃掺杂BaTiO₃基PTC陶瓷同样的方法研究掺杂Nb₂O₅的BaTiO₃陶瓷半导化, Nb₂O₅的掺杂量与室温电阻率的关系如图2.4所示。

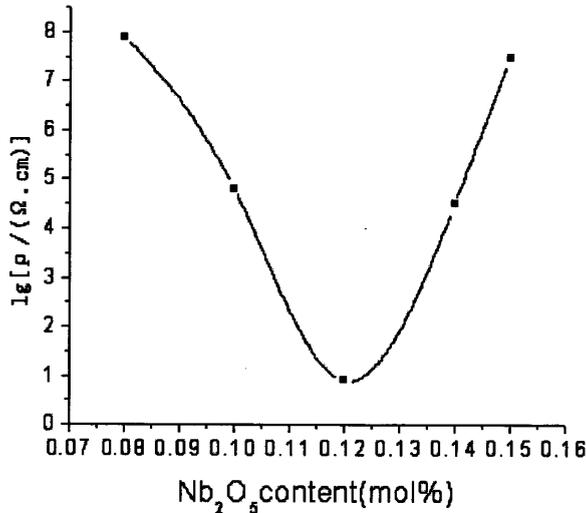
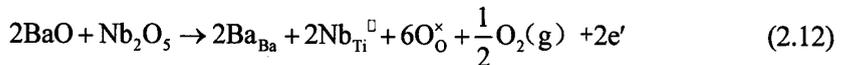


图2.4 Nb₂O₅的掺杂量与室温电阻率的关系图

Nb₂O₅的掺杂量与室温电阻率的关系也呈典型的U型曲线,但是Nb₂O₅半导化的掺杂范围比较窄,掺杂半导化机理与Y₂O₃掺杂BaTiO₃的有异曲同工之处,此处仅写出Nb⁵⁺取代BaTiO₃的Ti⁴⁺使陶瓷呈半导化的反应式,其反应式如下:



掺杂Nb₂O₅的BaTiO₃基PTC陶瓷的阻温特性曲线及其参数分别如图2.5和表2.3所示。

样品的居里温度最低是131.8℃,最高144.2℃,相对于BaTiO₃的相变点有所提高,达到了居里温度升高的效果。室温电阻值由3.24Ω升到12.88Ω,升阻比由31.18升高到459.5。但是电阻值随温度上升缓慢增加,升阻比都较小,PTCR效应并不是很好,表面势垒不高。由分析确定Nb₂O₅的掺杂量为0.12mol%。

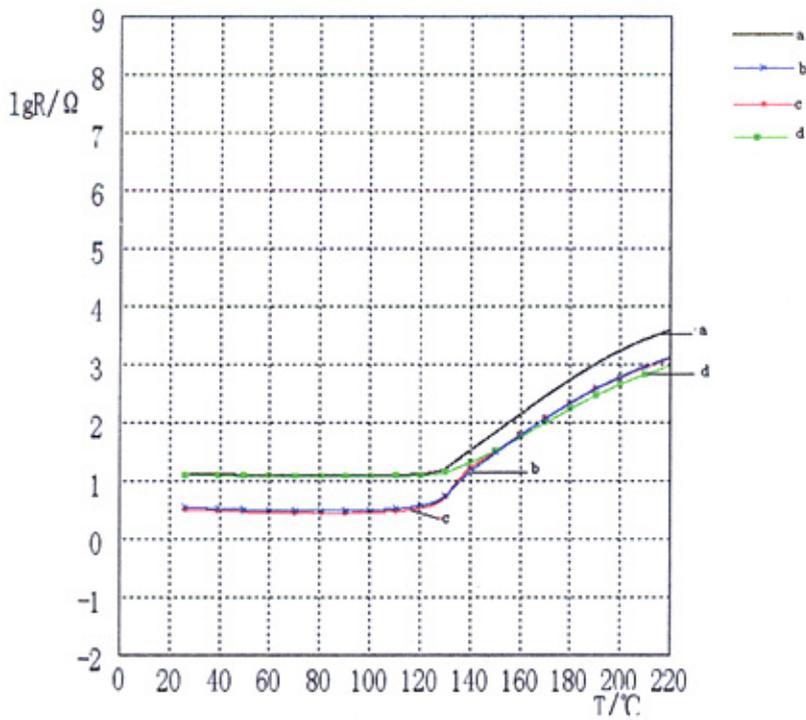


图2.5 掺杂 Nb_2O_5 的 BaTiO_3 基PTC陶瓷的阻温特性曲线

表2.3 掺杂 Nb_2O_5 的样品测试参数表

样品标号	a	b	c	d
Nb_2O_5 含量 (mol%)	0.08	0.1	0.12	0.14
室温电阻 $R_0(\Omega)$	12.88	3.540	3.240	12.52
最小电阻值 $R_{\min}(\Omega)$	12.64	3.100	2.783	12.11
最大电阻值 $R_{\max}(\Omega)$	3941	1331	1279	954.1
最小阻值对应温度($^{\circ}\text{C}$)	88.9	81.3	86.4	89.4
最大阻值对应温度($^{\circ}\text{C}$)	220.0	220.0	220.0	220.0
居里温度 $T_C(^{\circ}\text{C})$	136.2	132.7	131.8	144.2
居里阻值 $R_{T_C}(\Omega)$	25.28	6.20	5.57	24.22
升阻比 β	311.8	429.4	459.5	78.79

2.4 本章小结

施主掺杂是采用高价杂质取代，存在一个多余的电子，为了保持电中性条件，有两种补偿方式：电子补偿和缺位补偿。电子补偿的机理是正电荷吸引电子，在材料的禁带中，靠近导带底的地方形成施主能级，该电子是弱约束电子，易被激发，从施主能级跃到导带，形成载流子。缺位补偿的机理是形成金属离子缺位(显负性)，产生多余的空穴补偿电子，这样使得载流子数量减少。随着施主含量的增加，由电子补偿转换为缺位补偿，并伴随着施主对晶粒生长抑制作用加强，晶粒尺寸下降，室温电阻率升高。 Y_2O_3 和 Nb_2O_5 分别掺杂 $BaTiO_3$ 基PTC陶瓷半导化，分析得到其最佳掺杂含量分别是0.3mol%和0.12mol%。

3 NBT($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$)材料的制备

3.1 NBT($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$)材料的介绍

迄今为止，无铅压电陶瓷体系主要有以下几种： BaTiO_3 基无铅压电陶瓷、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT)基无铅压电陶瓷、铌酸盐系无铅压电陶瓷、铋层状结构无铅压电陶瓷和钨青铜结构无铅压电陶瓷^[47]。目前 NBT 基无铅压电陶瓷体系中主要有以下几类： NBT-ATiO_3 ($A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)、 NBT-BNbO_3 ($B=\text{Na}, \text{K}$)和 NBT-Ln 掺杂体系，及 $\text{NBT}, \text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3, \text{NBT-1/2}(\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Se}_2\text{O}_3)$ 等^[48]。

钛酸铋钠 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (简称NBT)是一种A位离子被取代的复合钙钛矿型铁电体，其铁电性于1961年由Smolensky^[49, 50]发现。它具有钙钛矿结构，是 $\text{A}_{0.5}\text{A}'_{0.5}\text{TiO}_3$ 钛酸盐家簇的典型代表^[51]，在数以千计的A位置换钙钛矿结构中，NBT是为数不多的稳定复合钙钛矿结构之一^[52]。NBT的晶体结构如图3.1所示。

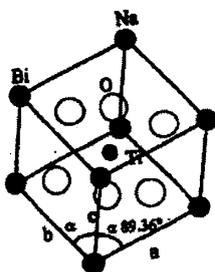


图3.1 钛酸铋钠的晶体结构

晶胞顶角(A位)的一半被 Na^+ 离子占据，另一半被 Bi^{3+} 离子占据。在结构上， NaO_{12} 多面体和 BiO_{12} 多面体具有共同面心，二者的尺寸不会有很大的差异，形成A位的复合离子 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})^{2+}$ 。

NBT具有较复杂的相变序列^[53]。在室温下是三方铁电相($a=0.386\text{nm}, \alpha=89.6^\circ$)，在 230°C 时由弥散相转变为反铁电相，在 320°C 转变为四方顺电相， 520°C 以上转变为立方相^[54]。 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 这种在A位的特殊的组成引起了较为复杂的相变过程。其相变

过程如图3.2所示。

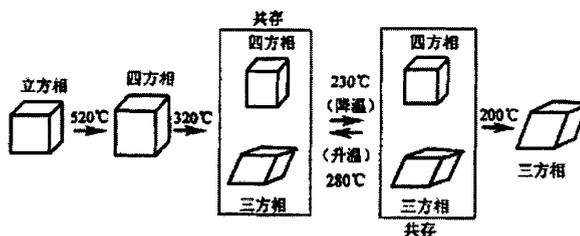


图3.2 钛酸铋钠的相变过程

NBT晶体在200℃下为三方铁电相，居里温度为320℃，在320℃以上转变为顺电相，但在200~320℃之间还存在着一个相变，即在铁电相到顺电相的转变之间还存在着一个相区。已有的研究表明^[55]，在这个特殊的温度范围内， $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 是三方相和四方相共存的，二者之间的相变是一个渐变的动力学过程。目前，对于这个相变过程中三方相和四方相的电学性质和具体的相变过程存在着很大的争论，争论的焦点主要是反铁电相是否在这个温区存在。

NBT的 T_c 为320℃，铁电相与反铁电相的转变点 $T_p=200^\circ\text{C}$ ，烧结温度低，在铁电相区有高的电导率，存在极化较困难的问题。同时，碱金属的活泼性较强^[56]， Na_2O 是灰白色的非结晶粉状物，常含有过氧化物，很容易潮解^[57]，使得陶瓷的烧结温度范围窄，从而影响陶瓷的化学稳定性，以至于不掺杂的NBT陶瓷难以达到实用化。研究表明，NBT基无铅压电陶瓷A位复合离子 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})^{2+}$ ，尤其是 Bi^{3+} 是该陶瓷铁电性强的主要原因。A位 Bi^{3+} 的含量对陶瓷的居里温度、机电耦合系数、机械品质因数、剩余极化强度以及矫顽场强等铁电压电特性有重大影响。目前，国内外学者正积极的研究以NBT为基，通过A、B位，特别是A位的掺杂取代以实现NBT基陶瓷的实际应用。

3.2 NBT 粉料的制备

在 NBT 粉料的预烧、合成等制备过程中，伴随着一系列的物理、化学和物理化学变化。陶瓷的综合性能与粉料的化学组成和制备工艺条件有着直接的关系，而制备工艺条件是影响材料化学组成均匀、物相结构和显微形貌的重要因素，稳定合理的工

华中科技大学硕士学位论文

艺参数是保证材料获得优良性能的重要前提和基础。

3.2.1 实验仪器与主要原料

(1) 实验仪器

称量采用由上海仪器厂生产的 TG328A、精确度为 0.0001g，最大载荷为 200g 的电光分析天平；球磨机采用南京大学仪器生产的 QM-SB 行星式球磨机，球磨罐为聚氨酯材质，球磨介质为玛瑙材质；预烧设备是自制的箱式高温炉，烘箱是中国重庆生产的 WK891 型恒温烘箱；烧料的坩埚是刚玉材质。

(2) 主要原料

本研究所采用的原料有分析纯三氧化二铋、分析纯二氧化钛、分析纯碳酸钠、去离子水和无水乙醇。原料种类见表 3.1。

表 3.1 原料种类表

原料	纯度	含量	生产厂家
Bi_2O_3	A.R	$\geq 99.93\%$	上海恒信化学试剂有限公司
无水 Na_2CO_3	A.R	$\geq 99.8\%$	上海虹光化工厂
TiO_2	A.R	$\geq 99.5\%$	湖北仙桃中星电子材料有限公司
无水乙醇	A.R	$\geq 99.7\%$	上海振兴化工一厂
去离子水	A.R		自制

3.2.2 实验工艺及配方

本文采用制备固相法合成 NBT 粉料，其工艺流程为：按照配方称取原料(氧化物，碳酸盐)→球磨→烘干过筛→合成(850~950℃，2h)→熟料过筛→在球磨机中球磨→烘干过筛。

采用固相法制备 NBT 粉料的预烧曲线如图 3.3 所示。

$(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3$ 按照化学计量比配组分，其配比如表 3.2 所示。

表 3.2 制备 NBT 粉料的原料配比表

原料	Na_2CO_3	Bi_2O_3	TiO_2
摩尔比	1.00	1.00	4.00

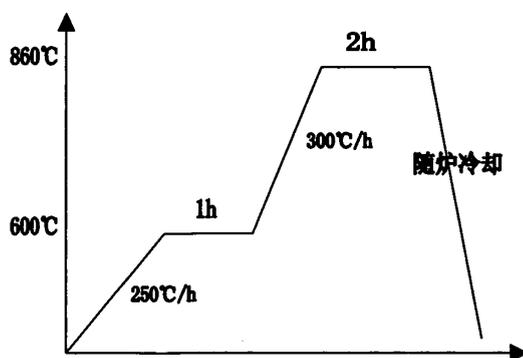
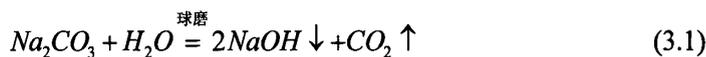


图 3.3 制备 NBT 粉料的预烧曲线

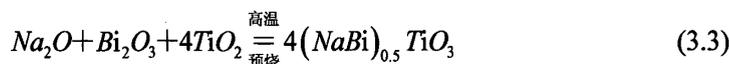
3.2.3 实验现象和解释

分别采用去离子水和高纯度的无水乙醇为湿磨介质球磨烘干，使用 60 目的筛子过筛时出现的现象是：以去离子水为介质球磨的料出现分层，大部分的粉料变为硬团覆在盘底，刮板刮料时有盐状的颗粒沙沙响。预烧前者的坩埚中有粉料渗入坩埚之中。对于前者在不同实验阶段出现不同现象可作以下的解释：

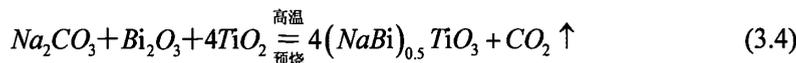
以去离子水为介质球磨的料在球磨过程中，由于各组分的浓度、分子量和对去离子水的溶解度不同等原因，以至于出现了原料组分的分层，而且活性较强的 Na_2CO_3 极容易与去离子水发生反应，生成难溶于去离子水的白色硬而脆的棒状 NaOH ，其方程式可表示为：



经过高温预烧， NaOH 获得一定的能量发生化学反应，其方程式可表示为：



高温情况时不均匀的粉料在化学热推动力作用下，与其他粉料发生反应生成 NBT，使得制备的粉料纯度提高。制备 NBT 的化学方程式可表示为：



3.2.4 NBT 粉料的性能表征方法--物相结构分析

X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)技术是鉴定物质晶相、研究晶体结构快速而有效的方法。本文主要采用XRD分析确定和鉴别所获粉料的物相结构。将两种湿磨介质制备的粉料在我校微观分析中心进行XRD分析,所用的X射线衍射仪是由荷兰帕纳科公司PANalytical B.V.(原飞利浦分析仪器)生产的,其型号是 χ 'Pert PRO型。实验条件为:CuK α 辐射,波长1.54060Å,石磨单色器,40kV,40mA,扫描速率10°/min,测角精度: θ/θ 或 $2\theta/\theta$ 模式角度重现性 $\pm 0.0001^\circ$ 。结果如图3.4所示。

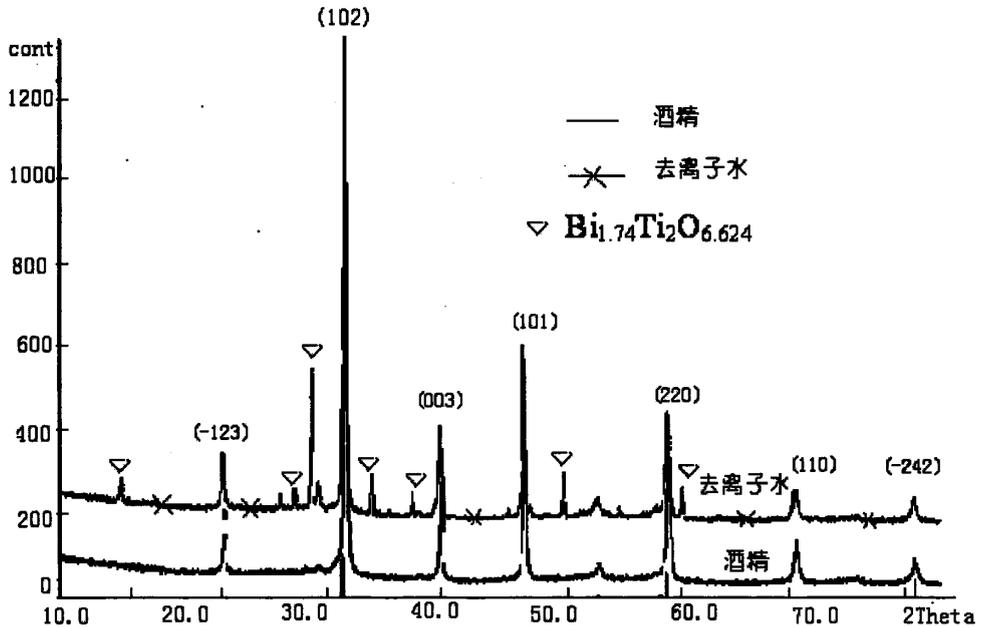


图3.4 860℃预烧制备NBT粉料的XRD能谱图

两种湿磨介质制备的NBT粉料在32.68°出现最高峰值点的重合现象,但是以去离子水球磨的粉料的X射线衍射能谱在最高峰值的两侧出现了较多的杂峰,其杂质是Bi_{1.74}Ti₂O_{6.624},从整体的能谱图分析可得两种NBT粉料最终的结构是相同的,基本上满足钙钛矿结构。以去离子水为湿磨介质的NBT粉料中含有未反应的氧化物及其合成的化合物,使得NBT粉料的纯度较低。以酒精为湿磨介质制备的NBT粉料比去离子的纯度高。虽然两种方法制备的NBT粉料都满足钙钛矿结构,但是,粉料组份的均匀性

华中科技大学硕士学位论文

和纯度等都影响着陶瓷的电性能，因此，酒精制备NBT粉料是比较合理的湿磨介质。

在确定合理的制备 NBT 粉料的工艺方法及湿磨介质的前提下，为了提高粉料的组份均匀，将原料在高温下多次预烧合成组分单一均匀的粉料。于是将以酒精球磨的粉料在 950℃ 预烧 4h，球磨烘干过筛，并且对其做 XRD 分析。反复预烧制备 NBT 的预烧曲线和 XRD 能谱图分别如图 3.5 和 3.6 所示。

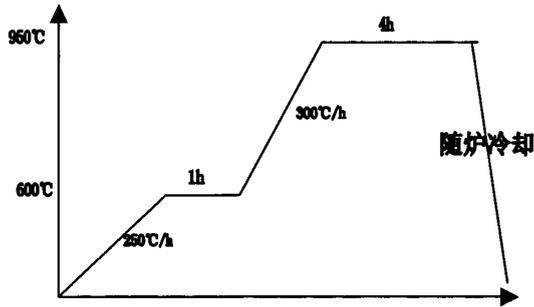


图 3.5 反复预烧 NBT 的预烧曲线

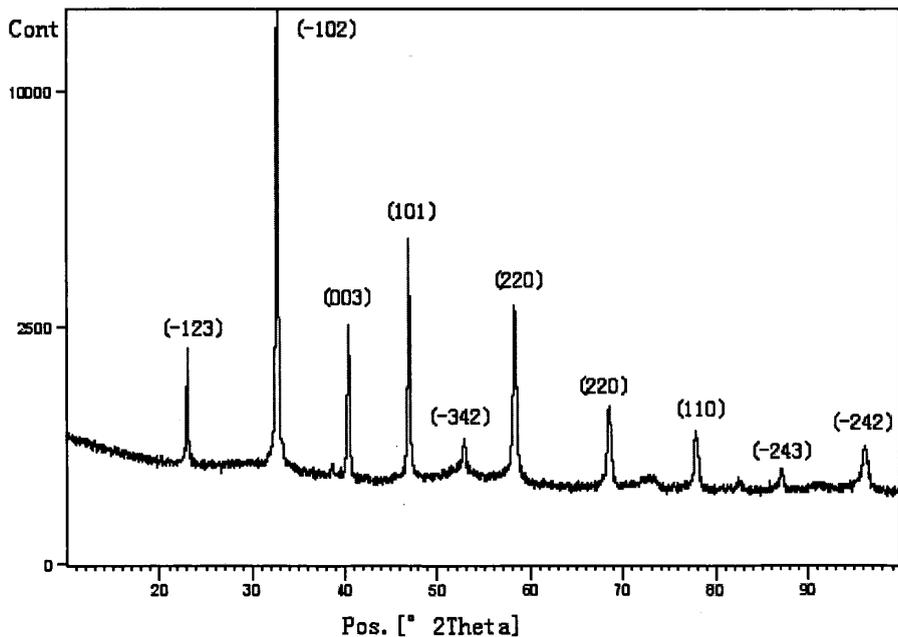


图 3.6 950℃ 预烧制备 NBT 粉料的 XRD 能谱图

粉料的 X 射线衍射主峰角度值基本上与 860℃ 预烧制备 NBT 的相同，各主峰之间比较分明，三主峰比较突出。这说明在 950℃ 反复预烧制备的 NBT 粉料是钙钛矿结构，

粉料的组份比较均匀，反应比较完全，纯度较高。

3.3 本章小结

NBT是一种A位离子被取代的复合钙钛矿型铁电材料，其居里温度为 320°C 。分别以去离子水和酒精为湿磨介质制备的NBT粉料，XRD分析表明两者结构上基本上都是钙钛矿结构，但是前者在制备的过程中发生一系列的化学变化，使得最终的粉料不均匀，因此确定酒精是最佳的湿磨介质。将粉料在 950°C 再次预烧4h，XRD分析表明多次预烧制备的粉料反应比较完全，纯度高。

4 交流阻抗分析及其在 PTCR 研究中的应用

4.1 引言

电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, 缩写为 EIS)在早期的电化文献中称为交流阻抗(AC impedance), 原本是电学中研究线性电路网络频率响应特性的一种方法, 是一种以小振幅的正弦电位(或电流)为扰动信号的电化学测量方法^[58]。同时, 它又是一种频率域的测量方法, 利用小幅度正弦交流信号扰动电解池, 并观察体系在稳态时对扰动的跟随情况, 测量电极的阻抗^[59]。由于交流阻抗技术具有简单、快速、对检测试样无损伤、信息量大等优点^[60], 同时, 具有对体系的扰动小, 线性稳定和测试频率广等特点, 成为电化学测试技术中一类十分重要的研究方法^[61]。目前在单晶和多晶材料中的复电导率 σ 和复电阻率 ρ , 固体电解质中的离子电导和固体电解质中参与的电化学过程, 即所谓的固体电化学等方面得到广泛使用。

4.2 交流阻抗谱测试基本原理

交流阻抗谱技术是用于多晶材料离子电导行为研究最常用的方法之一^[62]。当对样品施加一定频率的小振幅的正弦波交流电压扰动信号时,

$$V = V_m \sin 2\pi ft \quad (4.1)$$

在样品中就会有一定的正弦交流电流响应

$$I = I_m \sin(2\pi ft + \theta) \quad (4.2)$$

式中 V_m 为电压信号的振幅(V), I_m 为电流响应的振幅(A), f 为频率(Hz, 即 s^{-1})。

习惯上令 $2\pi f = \omega$, ω 为角频率。只要振幅足够小, 电流的频率与交流电压的频率是相同的, 但是, 它们的相位一般可不同, 相位差用相角 θ 来表示。电压与电流的比值 V/I 被称为阻抗 Z , 比值 V_m / I_m 表示为 $|Z|$, 其倒数 I_m / V_m 即 $|Y|$ 。

华中科技大学硕士学位论文

阻抗 Z 是个复数,为了使 Z 在复平面表示都能取在第一象限,则采用与电工学不同的表示方法,如式(4.3)所示。

$$Z=Z'-iZ'' \quad (4.3)$$

其中 Z' 和 Z'' 分别是复数 Z 的实部和虚部,实部 Z' 是电阻,虚部 Z'' 是容抗。对于不同的材料,虚部 Z'' 也可能表现为感抗的特性。

令 $Z' = |Z| \cos \theta$, $Z'' = |Z| \sin \theta$, 则有

$$Z = |Z|(\cos \theta - i \sin \theta) \quad (4.4)$$

阻抗 Z 在复平面的表示图如图4.1所示。

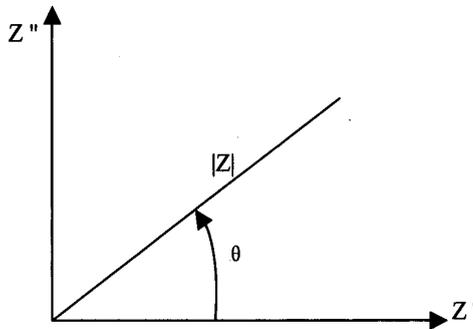


图4.1 交流阻抗 Z 的复平面表示图

在大多数情况下,虚部 Z'' 表现为容抗的特性,与电容的关系式为^[63]:

$$Z'' = \frac{1}{2\pi f C} \quad (4.5)$$

式中 f 是频率, C 是电容。复数阻抗是随着频率的变化而变化的,因此是频率的函数。在不同的频率下测量样品的阻抗,通过阻抗随频率变化的不同形状来了解样品的结构和性能,这就是交流阻抗谱法。复数阻抗除了可以用实部 Z' 和虚部 Z'' 之外,还可以表示为模与相角的形式:

$$Z = |Z|(\cos \theta - i \sin \theta) \quad (4.6)$$

式中 $|Z|$ 是阻抗的模, θ 为相角。两种表示方法之间的关系是:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (4.7)$$

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (4.8)$$

4.3 交流阻抗模型-砖块模型

交流阻抗谱技术是分析电子陶瓷电性能特征的重要手段,运用该方法不仅可以分析和归纳出电子陶瓷的等效电路,区分晶粒、晶界及电极界面对电性能的不同影响,而且可以依据晶粒、晶界及电极界面对材料整体电性能的具体贡献进行定量解析。对于陶瓷来说,如果知道阻抗是由晶粒或晶粒间界哪个决定,就有助于研究和掌握陶瓷生产的工艺过程,如退火、晶粒生长及固态沉积等。在陶瓷中应用交流阻抗谱的一般流程^[64]如图4.2所示。

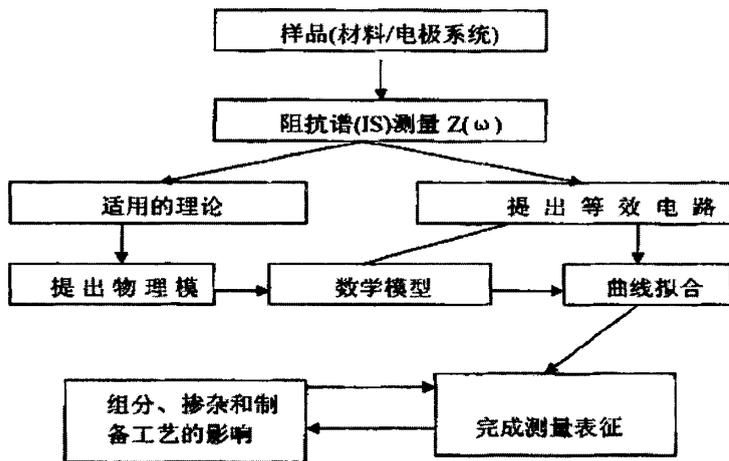


图4.2 一般阻抗谱研究流程示意图

电子陶瓷元件一般由陶瓷基体和电极构成,而构成陶瓷基体的成分比较复杂,其本身是至少含有两种结构相。BaTiO₃基PTC两相陶瓷一般使用砖块模型等效分析,该模型把陶瓷看作是晶粒和晶界叠层堆连而成,如图4.3所示。

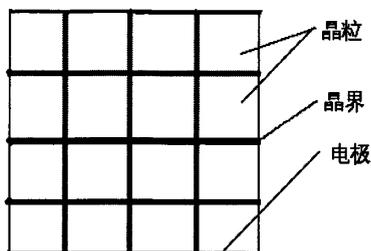


图4.3 两相陶瓷的砖块模型图

多数情况下，认为晶粒之间被薄的晶界层隔开。一般情况下晶界的电阻率远远大于晶粒的电阻率，即 $\rho_{gb} \gg \rho_{bulk}$ ，意味着电流仅通过晶粒不可能到达电极，必须在某点通过晶界才可以在两电极处产生电流。如果电流能够在陶瓷中流通，砖块模型的晶粒和晶界区域是串联的，其等效电路如图4.4所示。

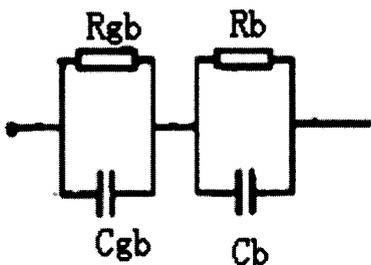


图4.4 晶粒和晶界串联电路图

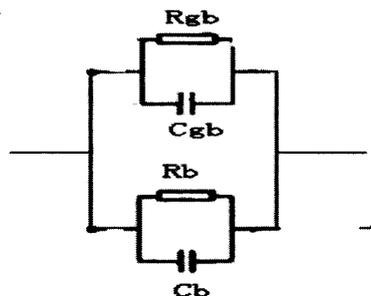


图4.5 晶粒和晶界并联电路图

如果晶粒的电阻率远远大于晶界的电阻率，即 $\rho_{bulk} \gg \rho_{gb}$ ，则电流主要通过晶界到达电极，可认为晶粒和晶界区域是并联的，两电极之间的区域是连续的，其等效电路如图4.5所示。

砖块模型的假设是建立在晶界的电阻率远远大于晶粒的电阻率，即 $\rho_{gb} \gg \rho_{bulk}$ 的基础上的，PTCR是陶瓷的晶界效应，因此采用图4.4所示电路比较合理，便于分析陶瓷的晶粒、晶界和电极的性能。

4.4 交流阻抗的等效电路

陶瓷样品的总电阻包括晶粒电阻、晶界电阻和电极与瓷片的界面接触电阻三个部

分^[65]，晶粒、晶界、电极反应过程可用3个并联的RC回路作为等效电路，不考虑平行电极方向的电导^[66]，PTCR陶瓷等效电路如图4.6所示。

对于陶瓷的一般等效电路4.6(a)，电路总的阻抗为

$$Z_{total}^* = Z_1^* + Z_2^* + Z_3^* \quad (4.9)$$

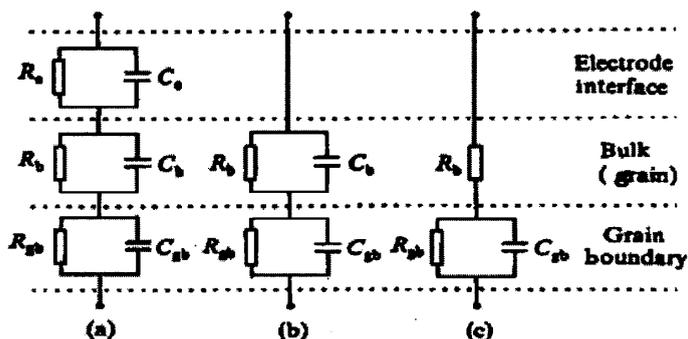


图4.6 PTCR的等效电路图

(a)PTCR陶瓷一般等效电路图 (b)接触电阻小时PTCR等效电路图

(c)PTCR的简化等效电路图

$$Z_1^* = R_{gb} \parallel \frac{1}{j\omega C_{gb}} = \frac{R_{gb}}{1 + j\omega C_{gb} R_{gb}} = \frac{1}{\frac{1}{R_{gb}} + j\omega C_{gb}} \quad (4.10)$$

$$Z_2^* = R_b \parallel \frac{1}{j\omega C_b} = \frac{R_b}{1 + j\omega C_b R_b} = \frac{1}{\frac{1}{R_b} + j\omega C_b} \quad (4.11)$$

$$Z_3^* = R_e \parallel \frac{1}{j\omega C_e} = \frac{R_e}{1 + j\omega C_e R_e} = \frac{1}{\frac{1}{R_e} + j\omega C_e} \quad (4.12)$$

综合式(4.9)-(4.12)得:

$$Z_{total}^* = \frac{1}{\frac{1}{R_{gb}} + j\omega C_{gb}} + \frac{1}{\frac{1}{R_b} + j\omega C_b} + \frac{1}{\frac{1}{R_e} + j\omega C_e} \quad (4.13)$$

华中科技大学硕士学位论文

式中： R_{gb} 、 R_b 和 R_e 分别表示陶瓷中晶界、晶粒和界面电极的电阻值， C_{gb} 、 C_b 和 C_e 分别表示陶瓷中晶界、晶粒和界面电极的电容量。

当 $\omega \rightarrow 0$ 时，晶粒、晶界和界面电极的等效电容形成的容抗比等效电阻对电流的阻碍作用较大，流过陶瓷中电容上的电流可以忽略，电流主要产生在电阻上。由式(4.13)得：此时电路总的阻抗主要是晶粒、晶界和界面电极电阻总和， $Z_{total}^* = R_{gb} + R_b + R_e$ 。

当 $\omega \rightarrow \infty$ 时，过小的容抗使得陶瓷中流过电阻上的电流很小，甚至可以忽略不计，此时电流主要通过陶瓷中容抗，等效电路的总阻抗 $Z_{total}^* = 0$ ，陶瓷呈导体性质，起着导线的作用。

在频率由小到大的变化过程中，可以清晰地区分晶粒、晶界和界面电极对频率变化的响应速度。在频率较小的变化区域，晶粒和界面电极的阻抗能够跟随频率的变化，此时陶瓷的性能主要有晶粒和界面电极决定。随着频率的增大和变换的速率增加，晶粒阻抗不能够很灵敏地跟随频率变化，晶界阻抗能够快速跟随频率变化。因此，在高频阶段，晶界阻抗起主要作用，由此区分出晶粒、晶界和的界面电极的大小。

陶瓷的电极材料的选择要求是与陶瓷体形成良好的欧姆接触，界面电极的电阻和电容相对于陶瓷的晶界和晶粒可以忽略，于是得到如图4.6(b)所示的等效电路。分析可得：

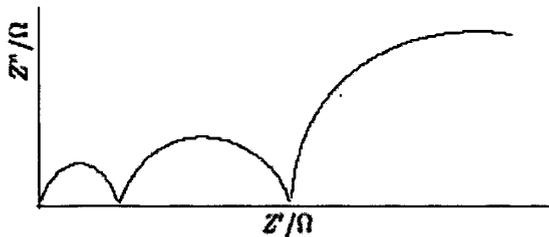
当 $\omega \rightarrow 0$ 时，等效电路的总阻抗 $Z_{total}^* = R_{gb} + R_b$ ；当 $\omega \rightarrow \infty$ 时， $Z_{total}^* = 0$ 。

砖块模型中陶瓷晶粒的厚度远远大于晶界的厚度，同时，界面电极与瓷体形成良好的欧姆接触，接触厚度远远小于晶粒本身的厚度以及晶粒与晶粒之间的厚度，即晶界的厚度，即 $d_1 \ll d_2 \ll d_3$ ， d_1 、 d_2 、 d_3 分别是界面电极、晶界和晶粒的厚度。假设在相同的接触面积和介电常数的条件下，由电容的计算公式 $C = \epsilon_0 \epsilon_r A / d$ 分析可得：陶瓷中的晶粒电容值远远小于晶界电容值，晶界电容值又远远大于界面电极的电容量，即 $C_1 \gg C_2 \gg C_3$ ， C_1 、 C_2 、 C_3 分别是界面电极、晶界和晶粒的电容量。数值在pF、nF和 μ F数量级分别对应晶粒电容、晶界电容和界面电极的电容量。

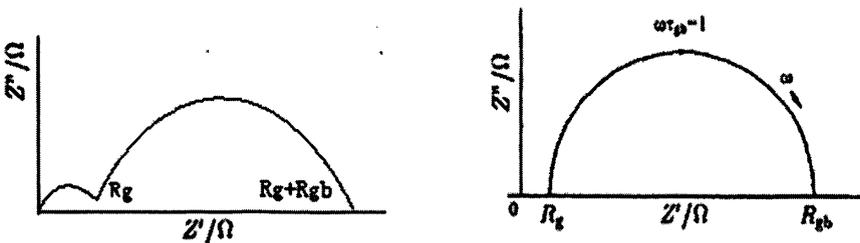
4.5 交流阻抗谱的表示法-Nyquist 图

交流阻抗谱的表示法主要有Nyquist图、复数导纳图、复数电容图、Bode图和Warburg图五种，其中Nyquist图是以阻抗的虚部(-Z'')对实部(Z')，是最常用的阻抗数据的表示形式，阻抗的复数形式为 $Z=Z'-jZ''$ ，因此Nyquist图也被表示成为 $Z''\sim Z'$ 图，这种图也被称为Cole-Cole图、复阻抗平面图、复数阻抗图或Argand平面图(Argand space plot)。

交流阻抗谱与透射电镜和扫描电镜结合使用，是了解固体材料的物理性能与电导性能的一种有效的方法。多晶固体材料的Nyquist图对应3个弛豫时间不同的过程(3个半圆)。研究已经证实^[67,68]，固体氧化物材料的复阻抗谱应该由3个依次排列的半圆构成，这三个半圆从左到右依次对应于晶粒、晶界和电极对阻抗的贡献。当陶瓷中晶粒、晶界和电极对陶瓷性能的作用都不可忽略时，其等效电路如图4.6(a)，Nyquist图表现为图4.7(a)；当电极与瓷体形成欧姆接触时，电极的作用忽略不计，其等效电路如图4.6(b)，Nyquist图表现为图4.7(b)；当晶粒的电容值较大，其容抗的作用忽略不计，其等效电路如图4.6(c)，Nyquist图表现为图4.7(c)。



(a) PTCR陶瓷一般等效电路图的Nyquist图



(b) 接触电阻小时PTCR等效电路的Nyquist图 (c) PTCR的简化等效电路的Nyquist图

图4.7 PTCR陶瓷等效电路Nyquist图

华中科技大学硕士学位论文

在低频段的阻抗半圆对应界面电极反应，即离子、电子在与电极界面接触表面的迁移；中频段的阻抗半圆对应晶界阻抗；高频段的阻抗半圆对应晶粒电阻和材料的介电特性。阻抗图中的3个半圆并不一定全部出现，因为PTCR的电阻对温度有着很大的依赖性。晶界、晶粒电阻可以从各段弧与实轴的交点估测出来，进而得出晶粒和晶界电导率。

当Nyquist图中阻抗的实部模和虚部模相等，即 $|Z'|=|Z''|$ 时的频率是弛豫频率 f_{\max} 。在此频率下的电容C满足 $Z'' = \frac{1}{2\pi fC}$ ，并且 $|Z'|=R$ ，由此可以推出： $2\pi fRC=1$ ，即 $\omega RC=1$ 。由Nyquist图可以得到 f_{\max} 对应的 ω 和R值，计算出电容C值，由C值的大小判断陶瓷的微观结构、性能是由晶粒、晶界或界面中哪个起作用。

采用安捷伦 HP4192A(5Hz~13MHz)阻抗分析仪测试 PTCR 样品的交流阻抗谱，使用 Solartron 公司的配套软件 Zplot/Zview 处理数据得到 Nyquist 图，如图 4.8 所示。

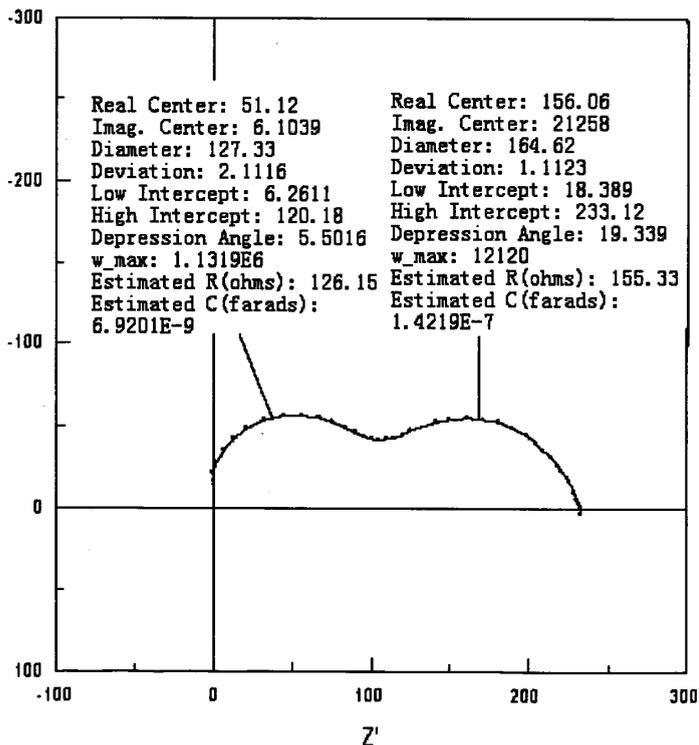


图 4.8 PTCR 样品的 Nyquist 图

PTCR样品的Nyquist图呈现两个半圆，其等效电路采用的是两阶RC电路，如图4.6(b)所示。晶粒电容对陶瓷性能的作用不可忽视，晶粒和晶界对陶瓷性能的作用可在两个半圆弧交点区分开。晶粒对陶瓷性能的作用区域在左半圆，其拟合曲线的直径是 127.33Ω ，电容值是 $6.9201\text{E-}9\text{F}$ 。晶界对陶瓷性能的作用区域在右半圆，其拟合曲线的直径是 164.62Ω ，电容值是 $1.4219\text{E-}7\text{F}$ 。晶粒的电容比晶界的小，在高频段晶粒对陶瓷性能的作用大于晶界的，晶界的作用被晶粒的屏蔽；在低频段晶界对陶瓷性能的作用大于晶粒的，晶粒的作用被晶界的屏蔽。

4.6 本章小结

交流阻抗谱技术是对样品施加微小的信号，测试不同频率下的阻抗与相角，从获得的信息来研究其微观性能。结合扫描电镜及X射线衍射分析可确定多晶固体材料的微结构和电性能。测量陶瓷样品的交流阻抗，做出Nyquist图呈两个半圆，左半圆拟合曲线的直径是 127.33Ω ，电容值是 $6.9201\text{E-}9\text{F}$ ；右半圆拟合曲线的直径是 164.62Ω ，电容值是 $1.4219\text{E-}7\text{F}$ 。根据电容值的大小判断在高频段晶粒对陶瓷的性能起主要作用，在低频段晶界对陶瓷的性能起主要作用。

5 $\text{Ba}_{1-x}(\text{NaBi})_{x/2}\text{TiO}_3$ 的实验

5.1 引言

作为居里温度移动剂的化合物要满足以下条件：结构与 BaTiO_3 的相同，离子半径相当；满足钙钛矿结构掺杂的容限因子要求。制备高居里温度的PTCR，居里温度移动剂的居里温度要比 BaTiO_3 高；制备低居里温度的PTCR，居里温度移动剂的居里温度要比 BaTiO_3 低。

本课题采用NBT作为制备无铅 BaTiO_3 基热敏电阻的居里温度移动剂进行探索性研究。目前对于无铅铁电陶瓷NBT的取代研究表明，微量的 BaTiO_3 中 Ba^{2+} 可以进入NBT的复合A位。本课题采用相反的原理，假定在 BaTiO_3 中加入微量NBT，使NBT的A位复合离子固溶到 BaTiO_3 的A位，且不是机械混合。NBT和 BaTiO_3 的熔点和合成温度不同，固溶合成 $\text{Ba}_{1-x}(\text{NaBi})_{x/2}\text{TiO}_3$ 的反应温度可由差热分析与热失重测试技术确定。相互固溶的化合物为了满足形成固溶体的条件，添加的元素必须满足以下要求^[69,70]：

(1) 其离子半径与A位离子半径相当，离子半径太大或太小都会产生大量的缺陷能，使得整个体系的自由能增加而无法固溶。经验证明当半径比满足关系式 $1-R_A/R_B < 30\%$ 时，才能有效地形成固溶。式中， R_A 为小的离子半径， R_B 为大的离子半径，比差愈小愈能稳定固溶，或者说固溶限愈大。

(2) 不同的晶型结构，具有不同的配位间隙和晶格场，只有晶格结构相同时才能使两类或两类以上物质形成固溶。结构愈开阔，空余配位间隙愈大，也越能形成固溶。

(3) 键型相似的物质有利于形成固溶，因为它们对配位环境有相似的要求，不至于引起缺陷能的大量增加。

5.2 NBT 与 BaTiO₃ 的固溶差热分析

差热分析是指在相同条件下加热(或冷却)试样和参比物并记录它们之间所产生的温度差别的一种分析技术。差示温度或者对时间作图或者对固定仪器操作条件时的显示温度作图。试样发生任何物理和化学变化时释放出来的热量使试样温度暂时升高并超过参比物的温度,从而在 DTA 曲线上产生一个放热峰。相反地,一个吸热的过程将使试样温度下降,而且低于参比物的温度,因此,在 DTA 曲线上产生一个吸热峰^[7]。单独凭 DTA 数据来解析问题是很不可靠的。最常与 DTA 一起应用的技术是热重法(TG)和逸出气分析(EGA)。前者讲的是在不变的升温速率下记录试样重量的变化;后者指的是 DTA 过程中由流动气流带出释放出来的产物,收集起来,再用象红外吸收光谱或气相色谱技术进行分析。本实验在中国地质大学化学系测试,使用德国耐施公司生产的 STA409PC 型热重/差热同步分析仪,温度精确度为千分之一度,天平的精确度是百万分之一克,最高测试温度是 1500℃。确定 NBT 的含量定为 5%,在 BaTiO₃ 和 NBT 的固溶度范围内,并对 5%NBT 与 95%BaTiO₃ 进行差热分析,其差热分析及热失重结果如图 5.1 所示。

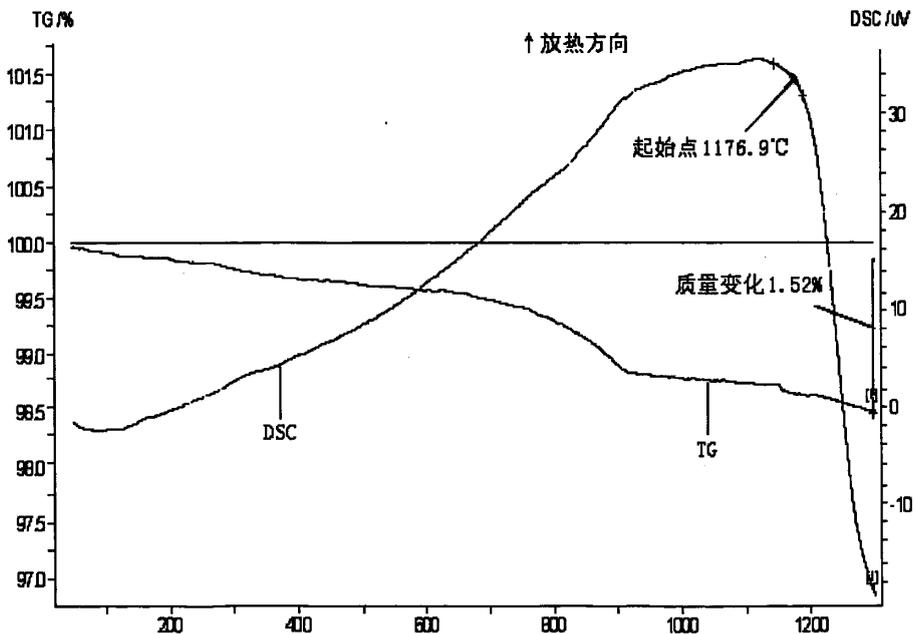


图 5.1 5%NBT 与 95%BaTiO₃ 的差热分析及热失重的图

华中科技大学硕士学位论文

由于设备的条件限制, 设定最高测试温度为 1300℃, 反应吸收峰的起始温度为 1176.9℃, 表明 5%NBT 与 95%BaTiO₃ 在 1176.9℃ 已开始发生固溶反应。随着测量温度的升高, 吸收峰一直延续到 1300℃ 未结束, 固溶反应仍在进行。然而从始测温度开始, 质量开始减少, 在最高测试温度 1300℃ 时, 质量变化了 1.52%。由此可推断反应有随温度升高而继续进行的趋势。BaTiO₃ 的熔点是 1300℃ 以上, NBT 的是 1170℃, 在测试的温度范围内质量一直在减少。从始测温度到 600℃, 质量损失变化比较缓慢, 将近有 0.5% 的损失量; 从 600℃ 到 950℃, 质量损失变化较大, 几乎有 1.5% 的损失量; 但是从 950℃ 到 1150℃, 质量损失变化极其缓慢, 几乎没有损失; 从 1150℃ 到 1300℃, 质量损失又有所回升。如果认为质量的损失可认为仅有 NBT 挥发产生, 但是 5%NBT 造成的质量损失应该从 1170℃ 开始, 与实验测试图不吻合。制备 BaTiO₃ 粉料的温度是 1150℃, 制备 NBT 粉料的温度是 860~950℃。粉料中存在吸附的气体, 例如水蒸气, 在较低的温度下不能够完全挥发。从 100℃ 到 1170℃ 存在放热峰, 随着温度的增加, 放热峰升高, 1170℃ 到 1300℃ 存在吸收峰, 在 1300℃ 吸收峰没有出现拐点, 质量仍有减小, 因此, 在测试温度范围内, 质量的变化是由多种反应造成的。根据分析可得以下质量损失的原因:

在 100℃→950℃ 区间, 主要由粉料中的吸附气体, 例如水蒸气等挥发, NBT 中 Na₂CO₃ 分解释放 CO₂, 以及钠与铋化合物合成 NBT 造成质量较为剧烈的变化。

在 950℃→1170℃ 区间, 主要由 BaTiO₃ 粉料中的 BaCO₃ 分解释放 CO₂, 以及合成 BaTiO₃ 造成质量微量的变化。

在 1170℃→1300℃ 区间, 主要由 NBT 粉料的挥发以及 NBT 与 BaTiO₃ 固溶造成质量变化的回升。

由此分析可确定两者的合成温度为 1300℃ 以上。

5.3 Nb₂O₅ 掺杂 Ba_{1-x}(NaBi)_{x/2}TiO₃ 实验

5.3.1 实验内容

根据掺杂 Nb₂O₅ 的 BaTiO₃ 半导化研究确定 Nb₂O₅ 含量为 0.12mol%, 分别制备以

华中科技大学硕士学位论文

下样品:

样品 a:将 0.12mol%Nb₂O₅ 与 100mol%BaTiO₃ 和 2mol%SiO₂ 混合球磨, 烘干, 造粒压片, 在空气中 1330℃ 下煅烧 30 分钟, 上电极制得样品。

样品 b:将 0.12mol%Nb₂O₅、2mol%SiO₂、0.2mol%NBT 和 100mol%BaTiO₃ 混合球磨, 烘干, 造粒压片, 在空气中 1170℃ 下煅烧 2h, 上电极制得样品。

样品 c:先将 0.12mol%Nb₂O₅、102mol%TiO₂ 与 100mol%BaCO₃ 混合球磨, 烘干, 在 1150℃ 下预烧 2h 制得半导化的 BaTiO₃ 粉料, 然后将此粉料按照 BaTiO₃ 的分子量计算, 与 2mol%SiO₂、5mol%NBT 混合球磨, 烘干, 造粒压片, 置于空气中, 分别在 1150℃ 下煅烧 2h, 1250℃ 下煅烧 30 分钟和 1300℃ 下煅烧 30 分钟, 上电极制得 c-1、c-2 和 c-3 样品。

样品 d:先将 0.12mol%Nb₂O₅ 与 100mol%BaTiO₃ 在空气中 1300℃ 下预烧 2h 制得半导化的 BaTiO₃ 粉料, 然后将此粉料以 BaTiO₃ 的分子量计算, 与 5mol%NBT 混合球磨, 烘干, 造粒压片, 置于空气中, 在 1350℃ 下煅烧 2h, 上电极制得样品。

5.3.2 性能测试

(1) C、tg δ-T 测试

BaTiO₃ 基的电子陶瓷是铁电材料, 在其居里温度点附近存在着典型的介电常数与损耗的变化, 因此可以通过测量其介电常数、损耗与温度的关系来判断陶瓷片的居里温度, 特别适用于室温电阻较大、接近绝缘体的样品。使用常州市同惠电子有限公司生产的 TH2613A 型电容测试仪对样品进行 C、tg δ-T 测试, 如图 5.2—5.4 所示。

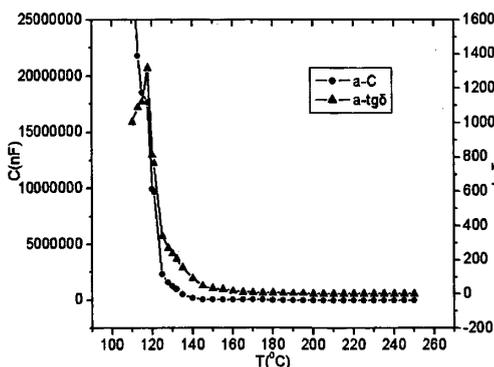


图 5.2 样品 a 的 C、tgδ-T 图

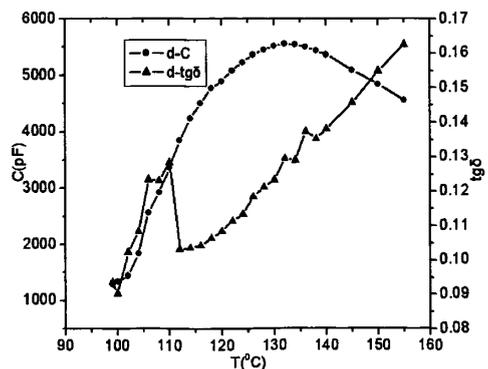


图 5.3 样品 d 的 C、tgδ-T 图

华中科技大学硕士学位论文

样品 a 的介电损耗值在 120℃ 时开始发生变化, 随着温度的升高而增加, 在 120℃-130℃ 区间的变化很陡峭, 130℃-150℃ 区间变化的较为缓慢, 150℃ 以后几乎没有变化。电容值从始测温度开始减小, 在始测温度到 125℃ 的区间变化量较大, 125℃-140℃ 区间变化较缓慢, 温度继续升高, 几乎没有变化。室温到 110℃ 区间无法测试到电容值, 值较大, 超量程, 110℃ 到 180℃ 区间电容值在 μF 级, 180℃ 到 250℃ 区间在 nF 级。由此可以推断在测试温度区间, 陶瓷的性能由界面电极起决定作用逐渐转变为晶界起决定作用。

样品 d 的介电损耗值从始测温度到 110℃ 区间增加, 110℃-112℃ 区间骤减, 112℃-155℃ 区间又逐渐增加。电容值从始测温度到 132℃ 逐渐增加, 在 132℃ 达到最大值, 然后随着温度的升高而减小, 始测温度到 108℃ 在 pF 级, 108℃ 以后在 nF 级, 由此可以推断在测试温度区间, 陶瓷的性能由晶粒起决定作用逐渐转变为晶界起决定作用, $T_c=132^\circ\text{C}$ 。

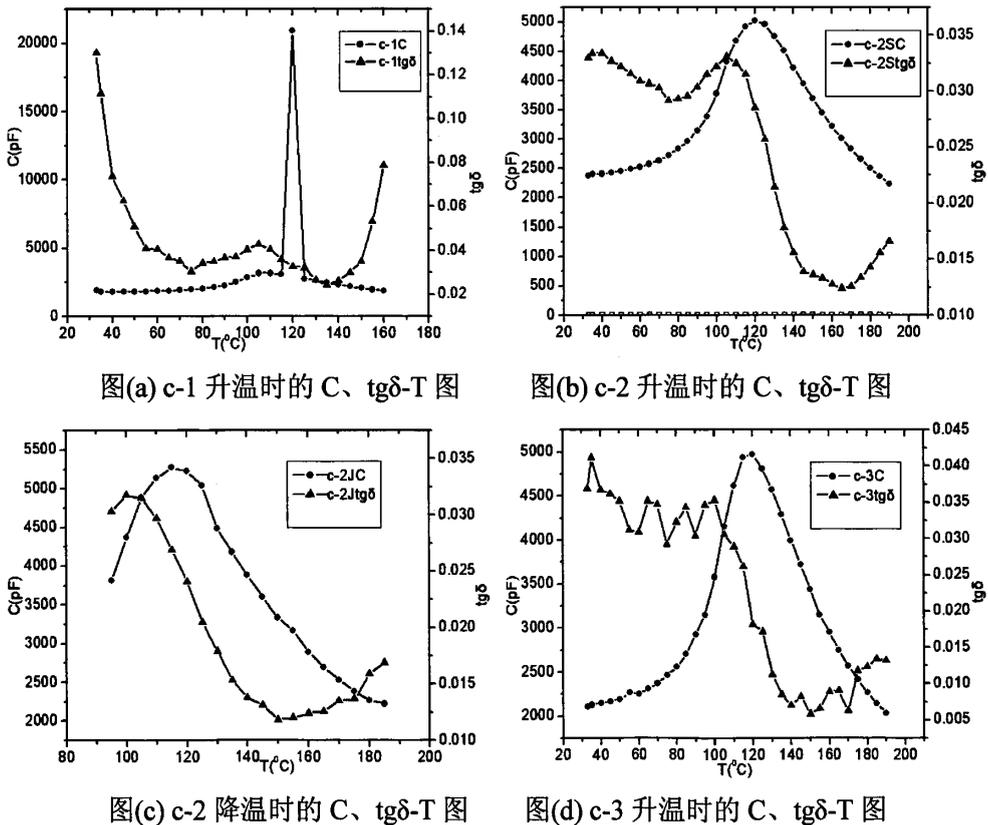


图 5.4 样品 c 的 C、 $\text{tg}\delta$ -T 图

华中科技大学硕士学位论文

样品 c-1 的介电损耗值的波动较大,从始测温度到 55℃快速减小,55℃-75℃区间缓慢减小,75℃-105℃区间缓慢增加,125℃-135℃小区间缓慢减小,135℃-160℃区间缓慢增加。电容值从始测温度到 120℃缓慢增加,并达到最大值,然后随着温度的升高而减小,始温到 105℃区间在 pF 级,105℃-120℃区间在 nF 级,120℃-160℃区间又回到 pF 级。由此可以推断在测试温度区间,对陶瓷性能起决定作用的变化顺序为晶粒→晶界→晶粒, $T_c=120^\circ\text{C}$ 。

样品 c-2 升温时介电损耗值从始测温度到 85℃缓慢减小,85℃-105℃区间缓慢增加,105℃-165℃区间减小,其中 110℃-145℃区间快速减小,165℃-190℃区间又缓慢增加。电容值从始测温度到 120℃随温度的升高而增加,在 120℃达到最大值,随后随温度的升高而减小,从始测温度到 80℃区间在 pF 级,80℃-165℃区间在 nF 级,165℃-190℃区间在 pF 级。由此可以推断在测试温度区间,对陶瓷性能起决定作用的变化顺序为晶粒→晶界→晶粒, $T_c=120^\circ\text{C}$ 。

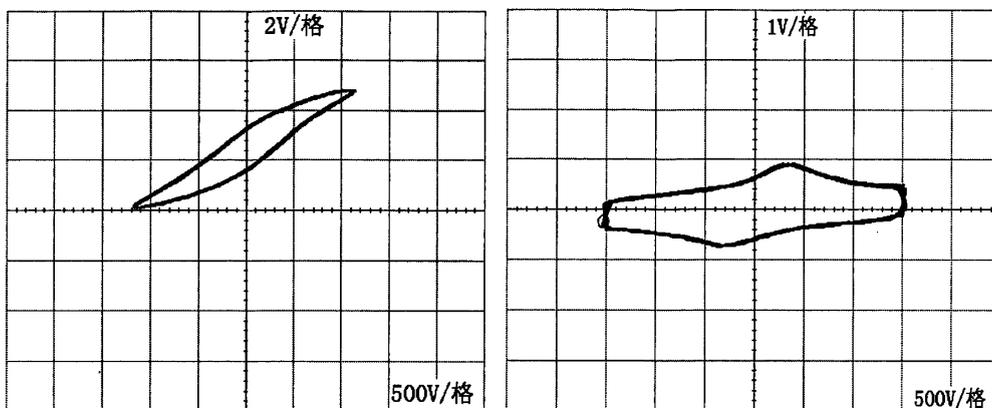
样品 c-2 的降温过程中 C、 $\text{tg}\delta$ -T 关系与升温时的变化趋势相同,但是电容的最大值对应的温度不同, $\text{tg}\delta$ 峰值对应的温度都超前 C 的峰值点温度,根据居里—外斯定理,介电常数与表面势垒成反比, ϵ_{\max} 对应的温度即是铁电材料的居里温度 T_c 。同时,电容 C 与介电常数存在着 $C = \epsilon_0 \epsilon_r A/d$ 的关系,因此, C、 $\text{tg}\delta$ -T 图中 C_{\max} 处的温度就是样品的居里温度点。该样品升温时测得居里温度较降温的向高温偏移了 10℃,因为温控表控制得精度等因素造成的,因此 $T_c=120^\circ\text{C}$ 。

样品 c-3 的介电损耗值变化比较紊乱,电容值是先增加后减小,在 120℃达到最大值,从始测温度到 90℃在 pF 级,90℃-165℃区间在 nF 级,165℃-190℃又回到 pF 级。由此可以推断在测试温度区间,对陶瓷性能起决定作用的变化顺序为晶粒→晶界→晶粒, $T_c=120^\circ\text{C}$ 。

(2) 铁电性能测试

铁电材料的典型特性之一就是具有电滞回线,表明铁电体的极化强度 P 与外加电场 E 之间呈非线性关系,且自发极化可随外电场方向的改变而改变。电滞回线所包围的面积就是极化强度反转两次所需的能量^[72]。电滞回线和连续的 I-V 曲线同时具有,并且曲线比较完美的材料才是铁电材料。本实验采用华中科技大学电子科学与技术系研制的 ZT-I 铁电材料参数测试仪对样品进行铁电性能测试,测试结果如图 5.5、5.6

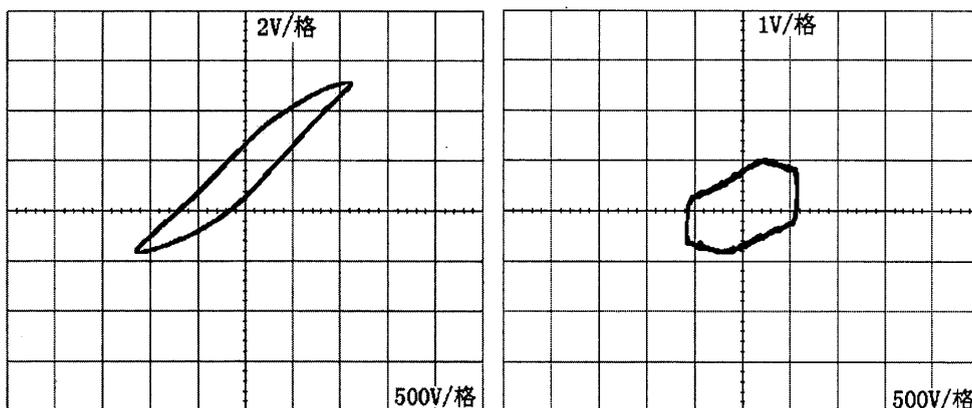
所示。



(a) 样品 b 的电滞回线

(b) 样品 b 的 I-V 曲线

图 5.5 样品 b 的铁电性能测试曲线



(a) 样品 d 的电滞回线

(b) 样品 d 的 I-V 曲线

图 5.6 样品 d 的铁电性能测试曲线

样品 b 呈现出典型电滞回线,但其电滞回线相对于坐标中心向上偏离,同时其 I-V 曲线较好。样品 d 的电滞回线相对于坐标中心向左上偏离,且偏离度较 b 的少,其 I-V 曲线与样品 b 相比较差,由此可得样品 b 的铁电性能较 d 的好。由于样品 d 的烧结温度远高于 b 的,且样品 d 中 NBT 的含量也远远大于 b 的,但是过高的烧结温度容易使它失去严格的化学计量比, NBT 在 BaTiO_3 陶瓷中可能起着阻碍作用。

(3) 微观分析

陶瓷的微观结构决定着其宏观性能,因此有必要对其进行微观结构分析。本实验

采用我校的微观分析中心的 XRD 和环境扫描电镜对其进行微观分析，并分析其能谱，结果如图 5.7—5.13 所示。

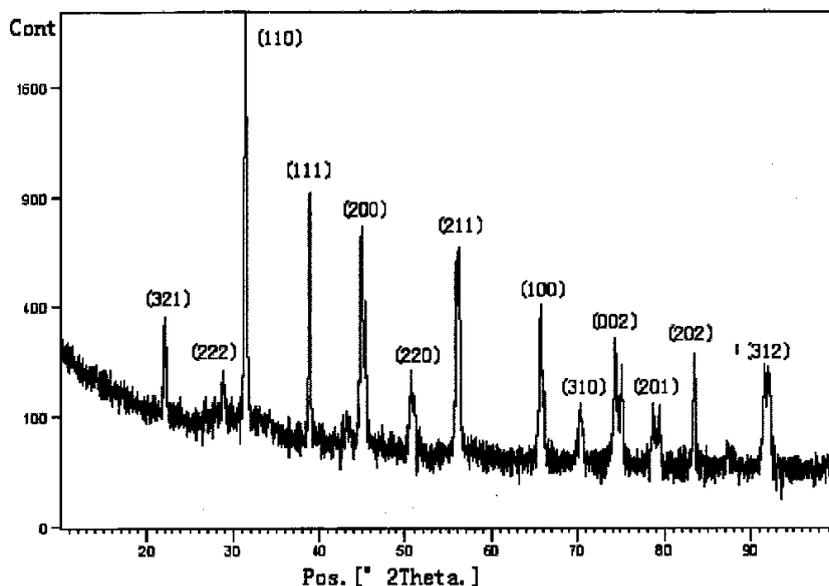
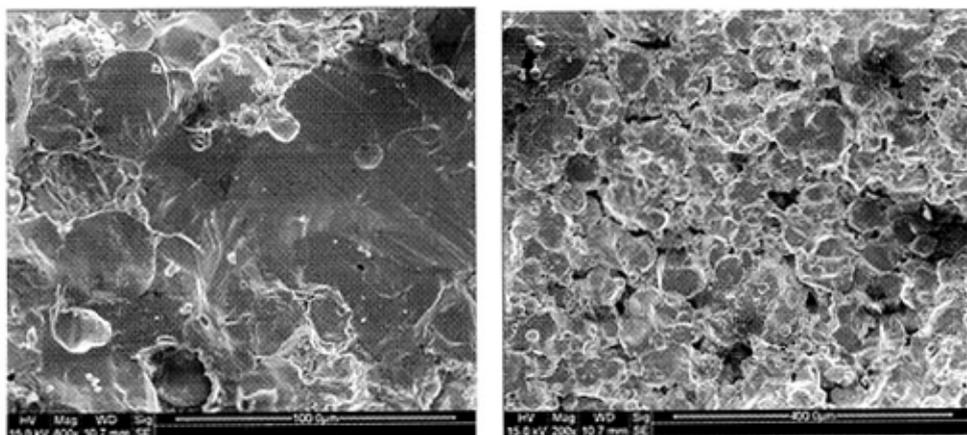


图 5.7 样品 a 的 XRD 衍射能谱图



(a) 800 倍

(b) 200 倍

图 5.8 样品 a 的扫描电镜图(断面)

样品 a 的主峰与 BaTiO_3 的一致，基本形成固溶体。经分析可得晶粒生长较大，平均几十 μm ，局部不均匀。样品的断面有气孔，表明陶瓷烧结的不致密。在气孔附近的晶粒较其他部位的大。瓷片呈蓝色，表明晶粒的长大与样品 a 半导化为蓝色是相吻

合的，高温烧结时发生了施主取代，晶粒生长较大，陶瓷半导化。

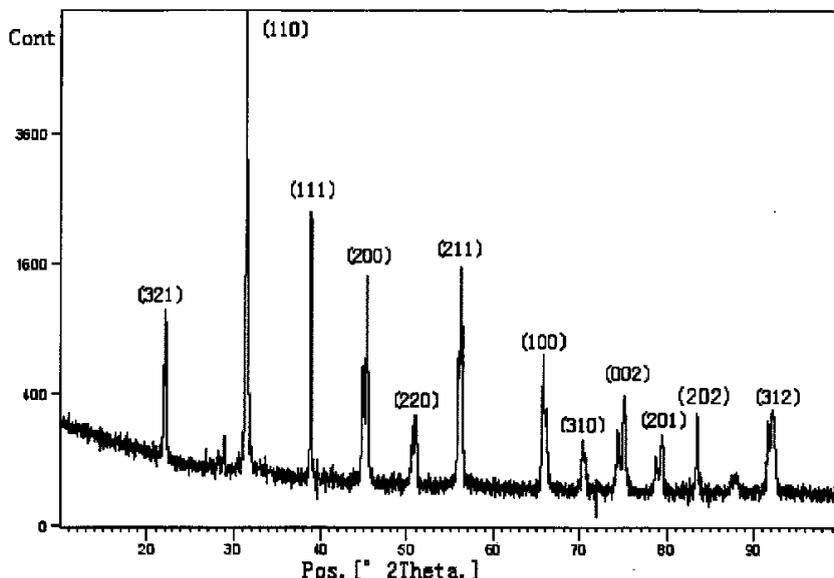
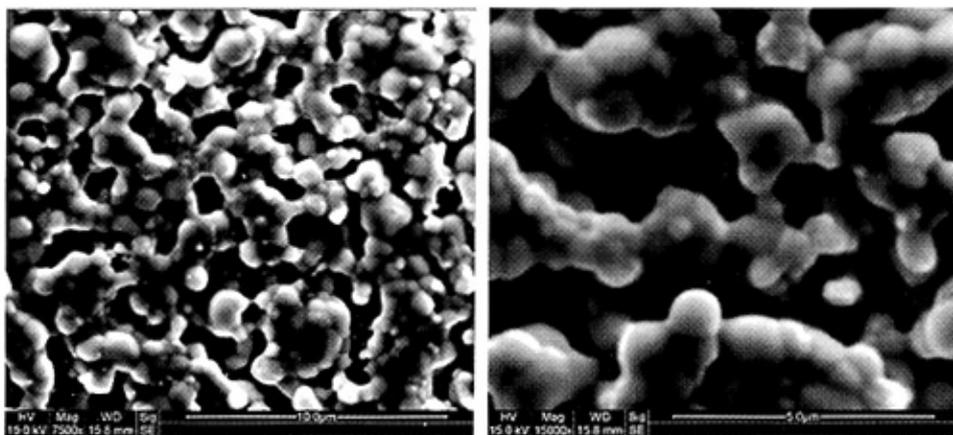


图 5.9 样品 b 的 XRD 衍射能谱图



(a) 7500 倍

(b) 15000 倍

图 5.10 样品 b 的扫描电镜图

样品 b 的主峰与 BaTiO_3 的一致，基本形成固溶体。经分析可得样品 b 的晶粒生长较小，平均在 $1\mu\text{m}$ 左右，并且普遍存在气孔，陶瓷的致密性较差。烧结温度较低，不能满足烧结动力学的要求， BaTiO_3 的晶粒生长较小，陶瓷片呈淡黄色，室温电阻较大，施主掺杂没有发生取代作用，陶瓷没有半导化。

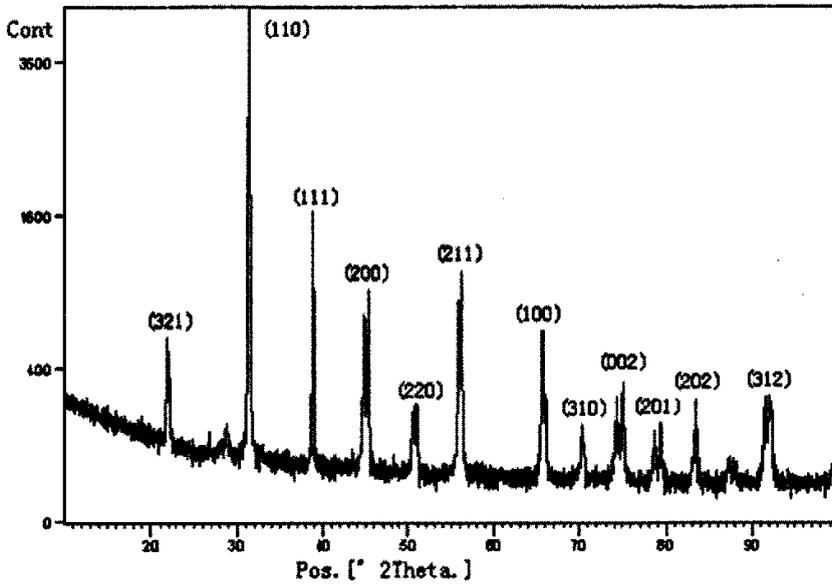
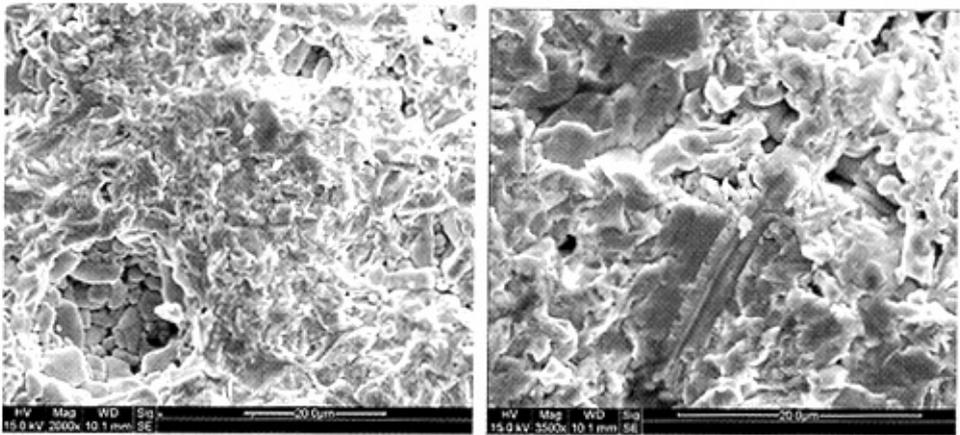


图 5.11 样品 d 的 XRD 衍射能谱图

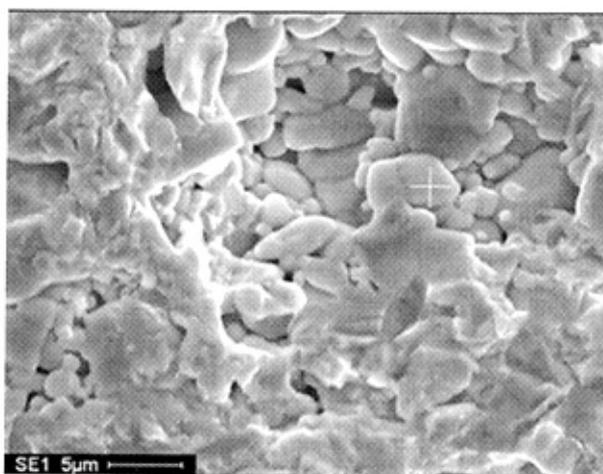


(a) 2000 倍

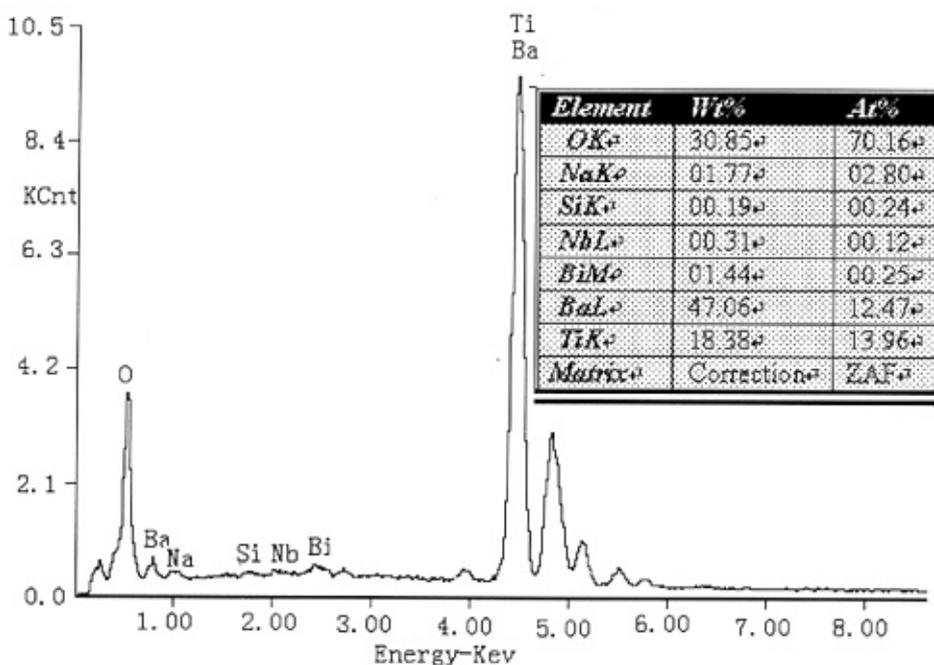
(b) 3500 倍

图 5.12 样品 d 的扫描电镜图

样品 d 的主峰与 BaTiO_3 的一致，基本形成固溶体。经分析可得晶粒生长不一致，小的有 $2\mu\text{m}$ ，大的有 $10\mu\text{m}$ ，彼此连接较为紧密，陶瓷较致密，但是仍存在大的凹形气孔。在气孔附近的晶粒的生长较其他部位的大，并且有较大树叶片状物质从气孔中心生长出来，向四周扩散长大，这与陶瓷片有蓝色斑点存在相吻合。



(a) 样品 d 的扫描电镜图



(b) 样品 d 的晶粒能谱图

图 5.13 样品 d 的扫描电镜及晶粒能谱图

样品 d 的晶粒处 Nb 较少，可以忽略。晶粒中 Na 的含量大于 Bi 的含量，且远远大于 Nb，Na 和 Bi 的比远远偏离了 NBT 的化学计量比，存在非化学计量比的 NBT。同时，NBT 中 A 位 Bi^{3+} 影响着 NBT 的居里温度，从而影响着陶瓷的居里温度。在晶

界处可能富集 NBT，它阻碍陶瓷半导化，抑制晶粒的生长。陶瓷片的室温电阻较大可能与晶粒中 Na 含量有关，因为一价的 Na 在 PTCR 中起着受主杂质的作用。同时，施主掺杂在晶粒处含量很少，晶粒中掺杂取代发生的机率很小，影响陶瓷的半导化效果。

(4) 阻温特性测试

使用阻温特性测试仪测量样品 a 和 d 得到阻温特性曲线，如图 5.14 和 5.15 所示。

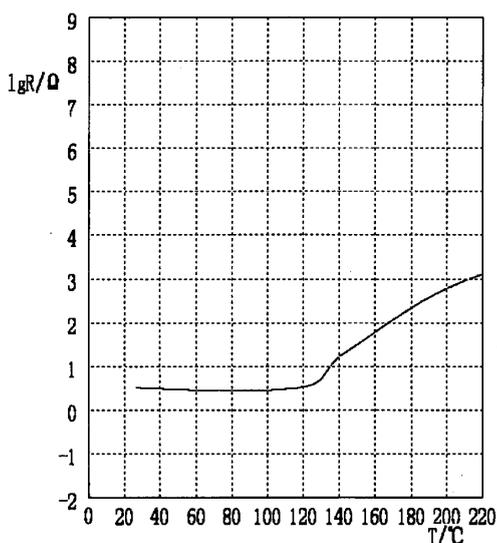


图 5.14 样品 a 的阻温特性曲线

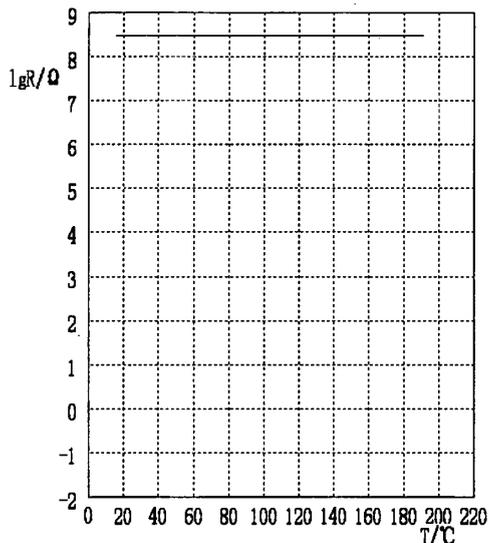


图 5.15 样品 d 的阻温特性曲线

样品 a 的室温电阻为 3.240Ω ，PTCR 效应是缓变型，居里温度为 131.8°C 。样品 d 呈米黄色，室温电阻是 $3.000\text{E}+8\Omega$ ，比较高，是绝缘体，没有 PTCR 效应，这与瓷片颜色相吻合。

小结：由 C、 $\text{tg}\delta$ -T 测试、铁电性能、交流阻抗、XRD、扫描电镜、能谱和阻温特性等分析可得蓝色或深蓝色瓷片半导化较好，晶粒生长大，平均在几十 μm ，均匀，电容值在 μF 或 nF 级。含有 NBT 的陶瓷呈淡黄色，晶粒较小，平均在 $2\mu\text{m}$ 左右，电容值在 pF 级，铁电性能较差，室温电阻较大，施主掺杂可能没有发生取代作用，晶界效应差，陶瓷的性能主要是晶粒起决定作用，NBT 有抑制晶粒生长的作用， $T_c=120^\circ\text{C}$ 。

5.4 Y₂O₃ 掺杂 Ba_{1-x}(NaBi)_{x/2}TiO₃ 实验

5.4.1 实验内容

本章采用 NBT 作居里温度移动剂，确定 Y₂O₃ 的含量为 0.3mol%，NBT 的含量为 5mol%。先将 0.3mol% 的 Y₂O₃ 与 100mol% BaTiO₃ 粉料放在高温炉中 1300℃ 预烧 2h 合成半导化的 BaTiO₃ 粉料，再将 95mol% 半导化的 BaTiO₃ 粉料与 5mol% NBT 粉料按照化学计量比称量，根据 BaTiO₃ 与 NBT 粉料的差热分析，将坯片在空气中 1320℃ 下煅烧 30 分钟，上铝电极制得样品 e。

5.4.2 性能测试

(1) C、tg δ -T 测试

采用固相法制备的陶瓷 e 室温电阻很大，接近绝缘体，使用 TH2613A 型电容测试仪对其进行 C、tgδ-T 测试，结果如图 5.16 所示。

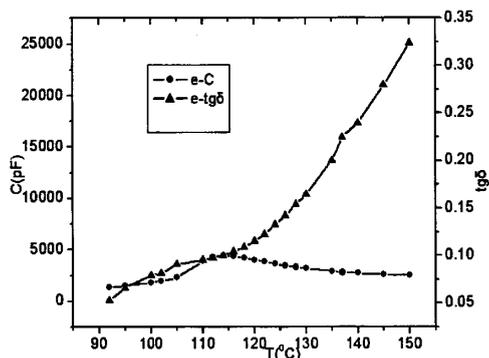


图 5.16 样品 e 的 C、tgδ-T 图

样品 e 的介电损耗值随着温度的升高而增加，在 110℃-135℃ 区间增加的速度很缓慢，在 135℃ 以后增加的幅度加大。电容值从始测温度到 114℃ 区间增加，并达到其最大值，随后随着温度的升高而缓慢的降低，从始测温度到 110℃ 区间在 pF 级，102℃-135℃ 区间在 nF 级，135℃-150℃ 又回到 pF 级。由此可以推断在测试温度区间，陶瓷的性能由晶粒→晶界→晶粒逐渐过渡起决定作用，T_c=120℃。

(2) 铁电性能测试

华中科技大学硕士学位论文

使用 ZT-I 铁电材料参数测试仪对样品 e 进行铁电性能测试,即电滞回线和 I-V 曲线,其结果如图 5.17 所示。

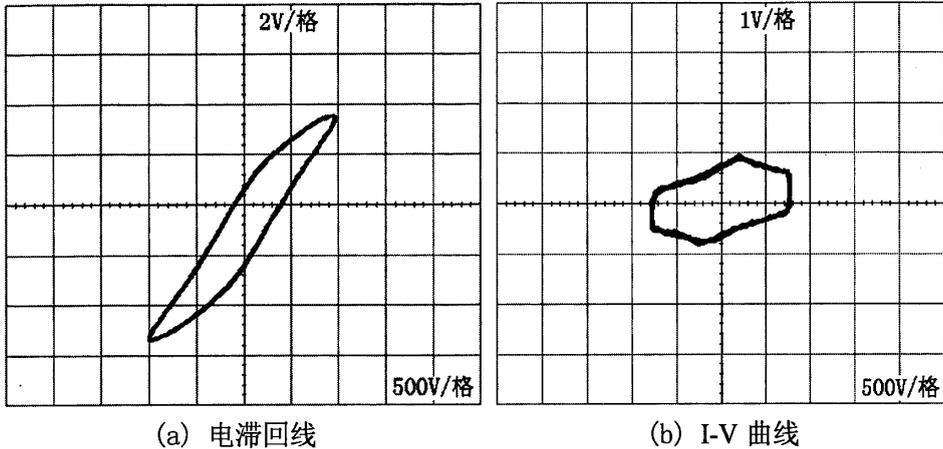


图 5.1 样品 e 的铁电性能测试图

样品 e 的电滞回线较坐标中心向下偏离,偏离度较小,其 I-V 曲线不完美,由分析可得样品 e 的铁电性能较差。虽然 NBT 也是典型的铁电材料,但是过高的烧结温度容易使它失去严格地化学计量比, NBT 在 BaTiO_3 陶瓷中可能起着阻碍晶粒生长的作用。

(3) 微观分析

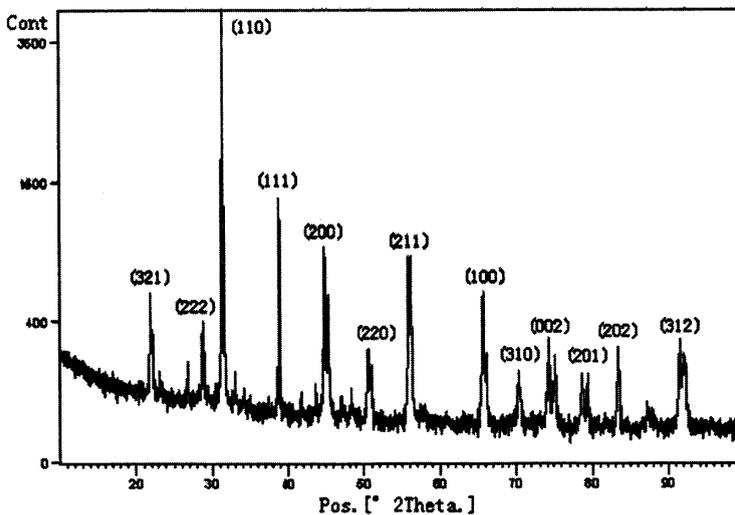
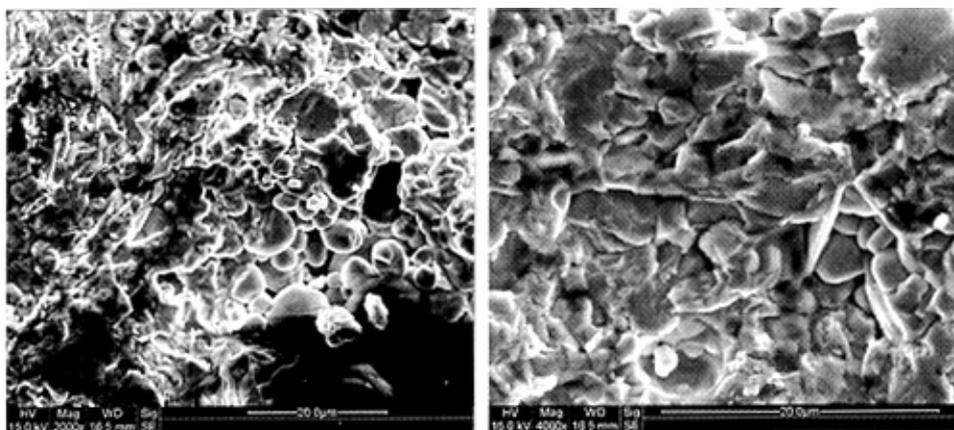


图 5.18 样品 e 的 XRD 衍射能谱图



(a) 2000 倍

(b) 4000 倍

图 5.19 样品 e 的扫描电镜图

样品 e 的主峰与 BaTiO_3 的一致，基本形成固溶体，晶粒生长较小，平均在 $2\mu\text{m}$ 左右，并且存在气孔。气孔附近的晶粒生长较其他部位的大，连接紧密使得陶瓷的致密性较好。 BaTiO_3 的晶粒生长较小，室温电阻较大，虽然瓷片中有蓝色斑点，施主掺杂有可能发生取代作用，但是作用不明显。

小结：样品的 C、 $\text{tg}\delta$ -T 测试表明样品的介电损耗值在相变点遵循居里—外斯定律， $T_c=120^\circ\text{C}$ ，电容值的数量级在测试温度范围内的变化反映了晶粒和晶界的作用温度范围。添加 NBT 的陶瓷铁电性能差，晶粒生长较小，平均在 $2\mu\text{m}$ 左右，室温电阻较大，施主掺杂可能没有发生取代作用，晶界效应差。陶瓷的性能主要是晶粒起决定作用，NBT 有抑制晶粒生长的作用。

5.5 La_2O_3 掺杂 $\text{Ba}_{1-x}(\text{NaBi})_{x/2}\text{TiO}_3$ 实验

5.5.1 实验内容

La_2O_3 的掺杂含量范围是 0.2~0.4mol%，本实验确定 La_2O_3 的掺杂含量为 0.2mol%。分别采用 950°C 、 1150°C 预烧制备的 NBT 粉料，将 5mol%NBT、95mol% BaTiO_3 和 0.2mol% La_2O_3 按照化学计量比称量，在玛瑙钵中使用酒精湿磨，造粒压片，在空气中 1350°C 煅烧 2h，上铝电极制得样品 f 和 g。

5.5.2 性能测试

(1) C、 $\text{tg}\delta$ -T 测试

采用固相法制备的陶瓷室温电阻很大，接近绝缘体，使用 TH2613A 型电容测试仪对其进行 C、 $\text{tg}\delta$ -T 测试，结果如图 5.20 和 5.21 所示。

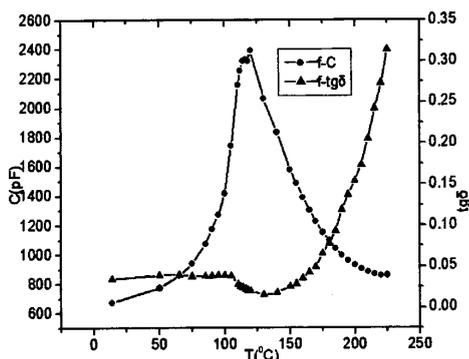


图 5.20 样品 f 的 C、 $\text{tg}\delta$ -T 图

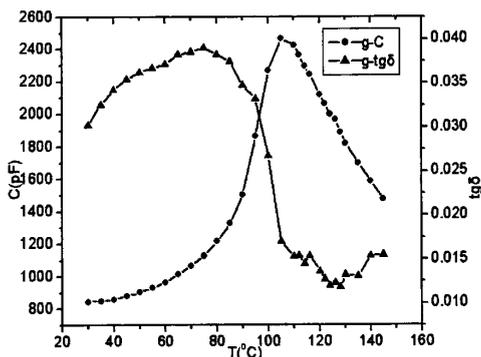


图 5.21 样品 g 的 C、 $\text{tg}\delta$ -T 图

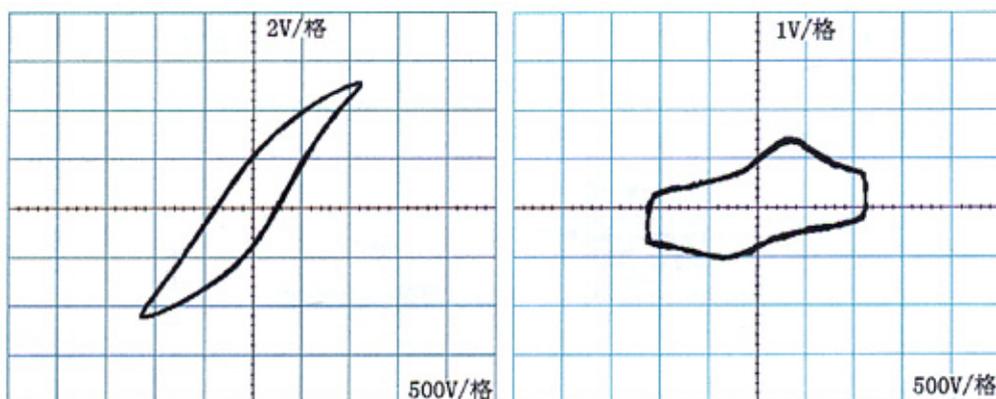
样品 f 的介电损耗值从始测温度到 105°C 以直线形式缓慢增加，105°C-130°C 区间缓慢减少，130°C-225°C 区间随温度的上升而缓慢增加。电容值从始测温度到 120°C 逐渐增加，并达到其最大值，随后随着温度的增加而缓慢减小，整个温度测试区间在 pF 级。由此可以推断在测试温度区间陶瓷的性能由晶粒起决定作用， $T_c=120^\circ\text{C}$ 。

样品 g 的介电损耗值从始测温度到 75°C 区间随着温度的上升缓慢增加，75°C-128°C 区间随温度上升而减小，80°C-110°C 区间快速减小，112°C-150°C 区间变化比较紊乱。电容值从始测温度到 105°C 区间随温度的上升而增加，并达到其最大值，随后随着温度的上升而减小，整个温度区间在 pF 级。由此可以推断在测试温度区间陶瓷的性能由晶粒起决定作用。

(2) 铁电性能测试

使用 ZT-I 铁电材料参数测试仪对样品 f 进行铁电性能测试，结果如图 5.22 所示。

样品 f 的电滞回线相对于坐标中心向左有微小偏离，其 I-V 曲线不完美，由分析可得样品的铁电性能较差。过高的烧结温度容易使得 NBT 失去严格地化学计量比，NBT 在 BaTiO_3 陶瓷中可能起着阻碍晶粒生长的作用。



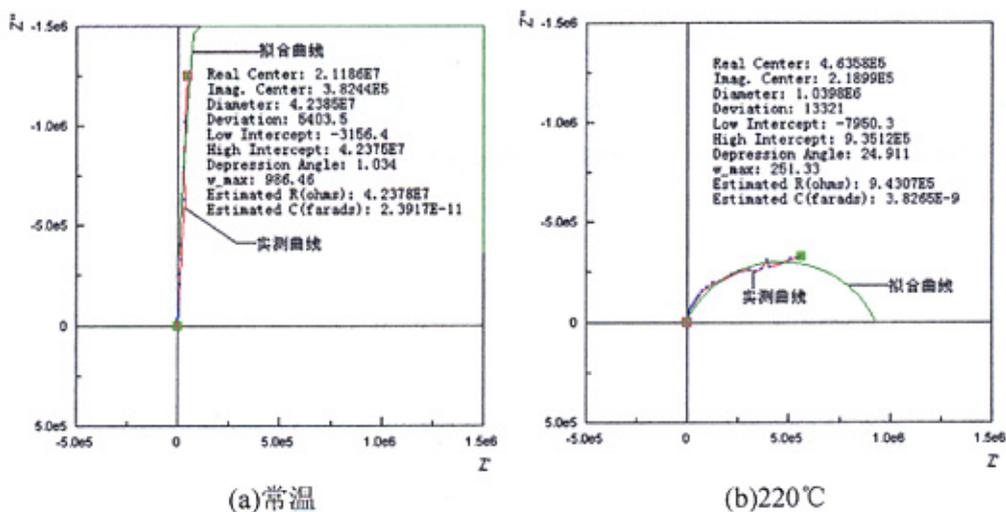
(a) 电滞回线图

(b) I-V 曲线

图 5.22 样品 f 的铁电性能测试图

(3) 交流阻抗分析

使用安捷伦 HP4192A(5Hz~13MHz)阻抗分析仪测试样品 f 的交流阻抗谱, 采用 Solartron 公司的配套软件 Zplot/Zview 处理数据得到 Nyquist 图, 如图 5.23 所示。



(a) 常温

(b) 220°C

图 5.23 样品 f 阻抗频谱图

在常温条件下, 样品 f 阻抗谱数据在高频部分比较密集, 低频部分较分散, 阻抗的虚部值较大, 采用一阶 RC 并联电路拟合的曲线没有完全显示出来, 拟合的半圆直径为 $4.2385E+7\Omega$, 中心处的电容为 $2.3917E-11F$ 。220°C 时测试的数据拟合为半圆, 从半圆与坐标轴的交点可以求得实部和虚部的值, 即晶粒电阻和晶界电阻, 电容值是

3.8265E-9F。同种样品的交流阻抗谱图在不同温度下表现出不同形式，主要是晶粒和晶界在不同温度下对频率变化的响应速度不同引起的。

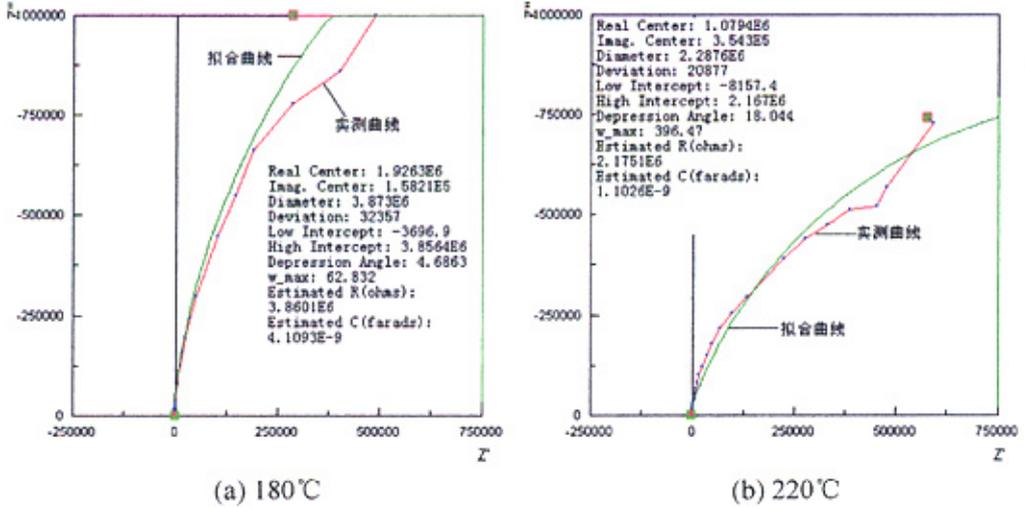


图 5.24 样品 g 的阻抗频谱图

样品 g 在不同温度下采用一阶 RC 并联电路拟合的曲线直径相差较大，180°C 和 220°C 时分别是 $3.873\text{E}+6\Omega$ 和 $2.2876\text{E}+6\Omega$ ，电容值分别是 $4.1093\text{E}-9\text{F}$ 和 $1.1026\text{E}-9\text{F}$ 。随着温度的增加，晶界作用增强，但是晶粒对陶瓷性能的作用大于晶界的，晶粒的作用屏蔽了晶界的。

(4) 微观分析

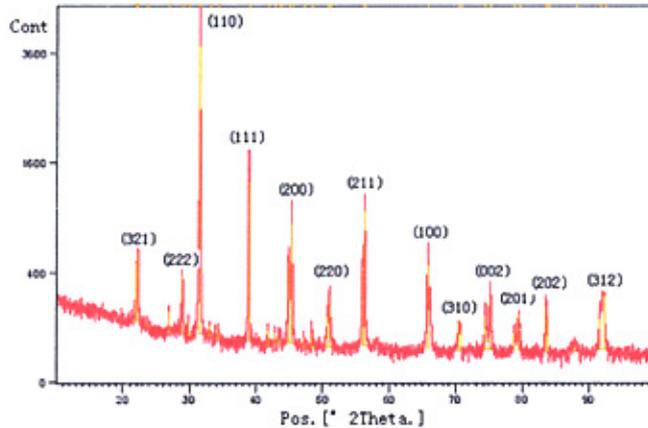
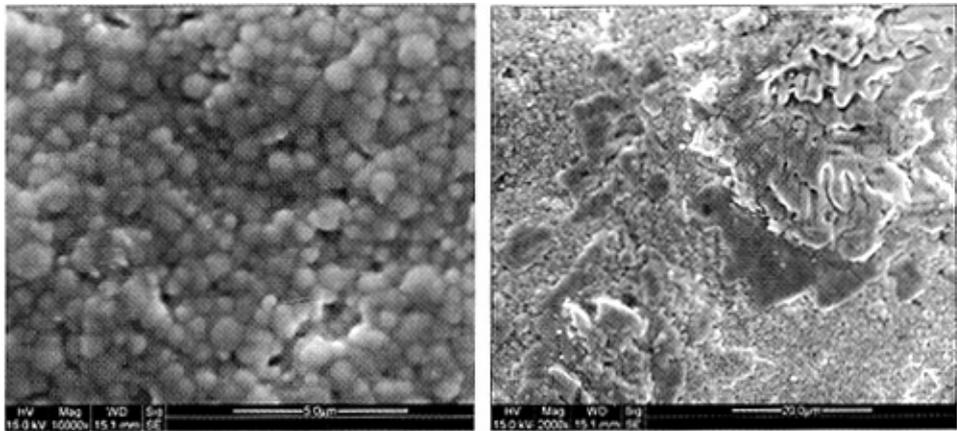


图 5.25 样品 f 的 XRD 衍射能谱图



(a) 10000 倍

(b) 2000 倍

图 5.26 样品 f 的扫描电镜图

样品 f 的主峰与 BaTiO_3 的一致，基本形成固溶体，晶粒较小，平均 $1\mu\text{m}$ 。陶瓷中存在气孔，在气孔附近的晶粒部分生长较大，晶粒间紧密连接使得陶瓷的致密性较好。陶瓷片呈淡黄色，室温电阻较大，施主掺杂有可能发生取代作用，但作用不明显。

(5) 阻温特性测试

使用阻温特性测试仪测量样品 f 和 g 得到阻温特性曲线，如图 5.27 所示。

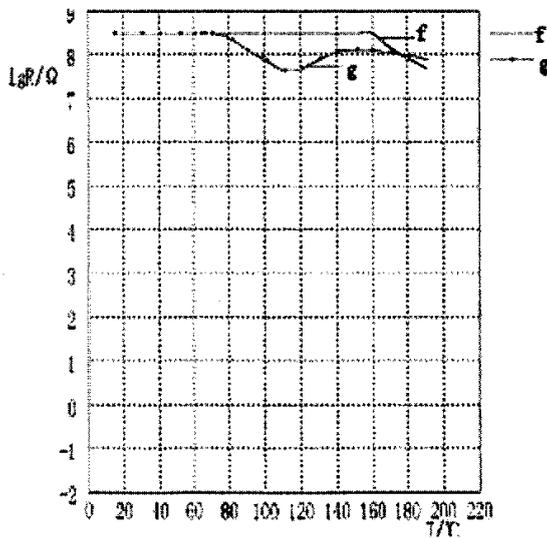


图 5.27 样品 f 和 g 的阻温特性曲线

样品 f 和 g 的室温电阻均是 $3.000\text{E}+8\Omega$ 。样品 f 的电阻值从始测温度到 160°C 区间

华中科技大学硕士学位论文

保持恒定, 160℃以后表现出 NTC 效应。样品 g 从始测温度到 70℃区间也保持着恒定的电阻值, 70℃-114.7℃区间表现出 NTC 效应, 并且在 114.7℃时电阻值达到最小值 $4.113E+7\Omega$, 随后电阻值随温度的上升先缓慢增加, 后缓慢减小, 表现出不明显的 PTCR 效应。

小结: 由 C、 $\text{tg}\delta$ -T 测试分析可得, 样品 f 和 g 在 C_{max} 对应的温度附近, 介电损耗值遵循居里--外斯定律, $T_c=120^\circ\text{C}$ 。电容值都在 pF 级, 陶瓷的性能主要由晶粒起决定作用。样品 f 中添加了 NBT, 铁电性能较差。交流阻抗谱分析可得样品 f 的电容值在 pF 级。陶瓷 XRD 分析表明样品 f 的主峰与 BaTiO_3 的一致, 基本形成固溶体。扫描电镜分析可得陶瓷生长的比较致密, 样品 f 的晶粒较小, 平均 $1\mu\text{m}$, 晶粒在气孔附近生长较大, 陶瓷的致密性较好。陶瓷片呈淡黄色, 室温电阻较大, 施主掺杂有可能发生取代作用, 但作用不明显。阻温特性曲线表明陶瓷的 PTCR 效应不明显, 甚至没有。由此分析可得: NBT 的添加使得陶瓷的铁电性能差, 晶粒生长较小, 电容值在 pF 级, 室温电阻较大, 施主掺杂有可能发生取代作用, 但作用不明显, PTCR 效应不明显, 甚至没有, 陶瓷的性能主要由晶粒起决定作用, NBT 有抑制晶粒生长的作用。

5.6 本章小结

陶瓷的半导化与晶粒的生长有着密切的关系, 半导化效果好的陶瓷晶粒生长较大、均匀。铁电性能与半导化有着密切的反比关系。NBT 的添加使得陶瓷的铁电性能差, 晶粒生长较小, 电容值在 pF 级, 陶瓷的室温电阻较大, 施主掺杂有可能发生取代作用, 但作用不明显; PTCR 效应不明显, 甚至没有; 陶瓷的性能主要由晶粒起决定作用。NBT 有抑制晶粒生长的作用。

NBT 的加入并没有使 BaTiO_3 基 PTCR 的居里温度较大提高, 使得陶瓷半导化较困难, 室温电阻较大, 铁电性能较差, 其主要原因可能有以下几点: ①钠和铋的电价和离子半径等不同, 在 NBT 中可能起着不同的作用, 并且钠是对 PTCR 陶瓷性能有害的元素, 使得 NBT 中 A 位的复合离子对 BaTiO_3 的作用机理变得较为复杂。② BaTiO_3 和 NBT 的熔点和合成温度不相同, 在制备 $\text{Ba}_{1-x}(\text{NaBi})_{x/2}\text{TiO}_3$ 固溶体时, NBT 挥发造

华中科技大学硕士学位论文

成其失去化学计量比。③在晶界处可能富集 NBT，它可能阻碍施主杂质对 BaTiO_3 的半导化，造成晶粒生长较小。④NBT 对 BaTiO_3 基 PTCR 的作用机理尚不明确。

因此，根据本实验条件和结果分析可得 NBT 不是制备无铅高温 BaTiO_3 基 PTCR 的理想材料，提高 BaTiO_3 基 PTCR 居里温度的效率抵。

6 总结及今后工作的展望

6.1 总结

本课题围绕制备无铅 BaTiO_3 基 PTCR，降低室温电阻，提高居里温度和升阻比，通过大量的实验研究和理论分析，得出以下结论。

(1) 研究分别掺杂 Y_2O_3 和 Nb_2O_5 的 BaTiO_3 半导化实验，得到它们的典型 U 型曲线，经分析可得最佳掺杂量分别为 0.3mol% 和 0.12mol%。

(2) NBT 是一种 A 位复合离子的钙钛矿结构的材料，居里温度是 320°C 。采用固相法，分别以去离子水和酒精为湿磨介质研究 NBT 粉料的制备工艺，在 860°C 预烧 2h，XRD 分析可得前者制备的粉料纯度较后者差，表明酒精是比较合理的湿磨介质。然后将后者在 950°C 预烧 4h，粉料 XRD 分析表明反复预烧制备的粉料接近化学计量比，纯度高。三次制备的粉料都是相同的结构。

(3) 交流阻抗分析技术是基于交变的小信号在不同频率下的阻抗与相角等参数的测试技术，可以依据晶粒和晶界对频率响应的速度不同，结合扫描电镜及 XRD 分析一起，确定多晶固体材料的微结构和电性能。在陶瓷方面常用的模型是砖块模型，根据晶粒、晶界和界面对陶瓷性能作用的不同而等效为不同的电路。

(4) NBT 和 BaTiO_3 结构相同而熔点不同，采用差热分析及热失重测试可得两者在不同的温度阶段发生不同的反应，产生质量损失。两者固溶反应的起始温度是 1176.9°C ，在设定的最高温度 1300°C 仍然存在吸热峰，固溶反应仍存在，因此确定合成温度为 1300°C 以上。

(5) Nb_2O_5 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 分别掺杂 $\text{Ba}_{1-x}(\text{NaBi})_x\text{TiO}_3$ 的实验，由 C 、 $\text{tg } \delta$ - T ，铁电性能，交流阻抗，XRD，SEM，能谱和阻温特性等测试分析可得： $x=0$ 的陶瓷电容值在 μF 或 nF 级，晶粒半导化好，生长较大，室温电阻小，PTCR 效应好，陶瓷的性能由晶界起决定作用。 $x>0$ 的陶瓷呈淡黄色，室温电阻较大，电容值在 pF 级，陶瓷的性

能由晶粒起决定作用，PTCR 效应不明显，甚至没有。NBT 中钠是比较活泼的元素，对陶瓷有害，NBT 有抑制晶粒生长的作用，提高 BaTiO₃ 基 PTCR 居里温度的效率低。

6.2 今后工作的展望

(1) 研究添加微量的 NBT 使得 BaTiO₃ 半导化困难的机理。

(2) 由于 PTCR 的导电机制、缺陷类型、接触界面等多种影响因素的存在，使得 Nyquist 图形较为复杂，至今仍很难找到图形与其性能之间的直接对应关系，有必要加大交流阻抗分析在多晶陶瓷中应用的研究力度，结合实测的数据，建立比较合理的模型来研究陶瓷中的导电机制、缺陷类型、接触界面等因素的作用，促进陶瓷性能的改善。

致 谢

值此硕士毕业论文完成之际，特向下列的老师和同学表示衷心的感谢！

感谢我的导师黎步银教授，是黎老师给予我继续学习的机会，并且给我提供了良好的学习、科研条件。在三年的研究生学习期间，黎老师悉心指导、严格要求使我取得了不小的进步。从老师的言传身教中，我不但学到了知识、进行科学研究的方法和态度，还学到了许多做人的道理，这些都使我受益匪浅。另外黎老师严谨、求实的治学态度和敏锐的洞察力令我钦佩。并且本论文是在黎步银老师的严格要求和悉心指导下完成的，他严谨认真的治学态度、富于开导性的启发教育、踏实的工作作风，使我受益非浅，在这里，我向黎老师致以诚挚的感谢。

感谢周东祥老师、龚树萍老师，两位老师高尚的道德和严谨的科研精神是我学习上的指路明灯。感谢姜胜林老师，在我人生道路上多次给予无私的帮助和悉心指导。感谢吕文中老师、曾亦可老师、邓传益老师、郝永德老师、刘梅冬老师、张绪礼老师、付明老师、张道礼老师、胡云香老师、郑志平老师、黄正伟老师在课题研究和生活上多次给予帮助和指导。

感谢我的同学黄兆祥博士生、赵俊博士生、汪洪硕士生、韩颖姝硕士生、陈小霞硕士生、谢京周硕士生、苏乐雨硕士生、范桂芬博士生、朱建华博士生、林汝湛硕士等在三年学习期间，他们给予我许多真诚的帮助。从他们身上我也学到了不少东西，受益匪浅。同时感谢三年来与我朝夕相处在生活 and 科研方面给予我关怀和帮助的其他同学。

感谢我的父母和家人，感谢他们多年来对我无私的爱和关怀，没有他们的支持，就没有今天我的一切。

参考文献

- [1] 周东祥, 龚树萍. PTC 材料及应用. 武汉: 华中理工大学出版社. 1989: 55
- [2] 周斌. 低室温电阻率高 PTC 效应 BaTiO₃ 基 PTCR 陶瓷研究: [硕士学位论文]. 南京航空航天大学图书馆. 2005.
- [3] Hayman P W, Dam R W, Klasens H A. Method of Preparation of Semiconducting Materials. German Patent, 929350, June 23, 1955.
- [4] 齐建全, 桂治轮, 陈万平等. 晶界杂质和缺陷行为与 BaTiO₃ 基陶瓷的 PTCR 效应. 压电与声光, 2000,4(22): 114-117
- [5] 殷茜. 高密度聚乙烯/炭黑复合导电 PTC 材料及制品的研制: [硕士学位论文]. 四川大学图书馆. 2004.
- [6] Heywang W. Resistivity anomaly in doped barium titanate. J. Am. Ceram. Soc., 1964,47: 484
- [7] Jonker G H. Equilibrium barriers in PTC thermistors advance in Ceramics. Am. Ceram. Soc., 1981,1: 155-166
- [8] 周洪庆. 双施主掺杂对 BaTiO₃ 基半导瓷结构和性能的影响. 电子元件与材料, 1994,13(2): 21-24
- [9] 姜胜林, 龚树萍, 周莉等. 双施主掺杂 BaTiO₃ 半导体陶瓷材料研究. 压电与声光, 2002,22(6): 392-397
- [10] Daniels J, Haerdtl K H, Wernicke R. The PTC effect of barium titanate. Philips Technical Review, 1978,38(3): 73-82
- [11] Daniels J, Haerdtl K H. Electrical conductivity at high temperatures of donor-doped barium titanate ceramics. Philips Research Reports, 1976,31(6): 489-504
- [12] Daniels J. Defect equilibria in acceptor-doped barium titanate. Philips Research Reports, 1976,31(6): 505-521
- [13] Kutty T M, Murugarajp, Gajbhiyans. EPR evidence for activation for trap centers in PTCR BaTiO₃ ceramics. Mat Res Bu11, 1985,20(5): 565-574

华中科技大学硕士学位论文

- [14]Desu S B, Payne D A. Interfacial segregation in perovskites: I Theory. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990,73(11): 3391-3397
- [15]Gang Er, Ishida Shingo, Takeuchi Nobuyuki. Durability of Nb-(Fe, Mn)-codoped PTCR BaTiO₃ ceramics to reducing atmosphere. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1998,106(1233): 470-476
- [16]Lee Hee Young, Cho Kyeong Ho, Nam Hyo-Duk. Complex impedance analysis of doped barium titanates. *Ferroelectrics*. 1994: 154, 143-148
- [17]Haanstra H B, Ihrig H .Transmission electron microscopy at grain boundaries of PTC-type BaTiO₃ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1980,63: 288-291
- [18]王天民. 生态环境材料. 天津: 天津大学出版社. 2000.
- [19]左铁镛, 翁端. 国外环境材料的研究进展及发展动向. *材料导报*, 1997.11(5): 1-4
- [20]金宗哲, 方锐. “绿色材料”的新发展. *材料导报*, 1997(5): 7-10
- [21]肖定全, 万征. 环境协调型压电铁电陶瓷. *压电与声光*, 1999,21(5): 363-366
- [22]干福熹. 信息材料. 天津: 天津大学出版社. 2000.
- [23]Electronic ceramics R&D in the U.S, Japan; Part II: Japanese view, *A.m. Ceram. Soc. Bull.*, 1997,76(8): 51-55
- [24]全学军. 电子陶瓷材料科研与发展的趋势. *电子元件与材料*, 2001,2(3): 25-27
- [25]Learn how to be lead free. *test & measurement world*, Boston: 2004,1(24): 7
- [26]Hiroaki Takeda, Wataru Aoto, and Tadashi Shiosaki. BaTiO₃-(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ solid solution semiconducting ceramics with T_c>130°C. *Applied Physics Letter*, 2005,87: 102-104
- [27]方培生, 方国宏. ZnO-TiO₂-NiO 系 PTCR 新型材料的研究. *传感技术学报*, 1994.6: 50-52
- [28]徐庆等. 掺杂 V₂O₃ 系 PTC 陶瓷的研究现状及进展. *现代技术陶瓷*, 1997,2: 26-29
- [29]鲁圣国. (KNa)NbO₃ 陶瓷的铁电和半导性研究: [硕士学位论文]. 华中工学院图书馆. 1988.
- [30]Kun-Chi Chen, Syh-Yuh Cheng, Chun-Lien Yang and Chien-Min Wang. Properties of Non-stoichiometric PTCR Ceramics. 1990 IEEE 7th International Symposium on

华中科技大学硕士学位论文

Applications of Ferroelectrics. 407-410

- [31]祝丙和. PTC 陶瓷制造工艺与性质. 上海: 上海大学出版社. 2001.
- [32]钦征骑. 新型陶瓷材料手册. 南京: 江苏科学技术出版社. 1996: 380-389
- [33]谭德生, 张绪礼. 施主掺杂对 BaTiO₃ 陶瓷性能的影响. 压电与声光, 2001,23(2): 148-151
- [34]周洪庆, 范福康. 施主掺杂多晶(Sr,Ba)TiO₃ 微观结构和介电性能的研究. 硅酸盐通报, 1994(4): 16-20
- [35]Urek S and Drogenik M. PTCR Behaviour of Highly Donor Doped BaTiO₃. Journal of the European Ceramic Society, 1999,19: 913-916
- [36]祝炳和, 顾文荣, 朱家钦等. PTC 陶瓷生产中影响稳定及重复性的因素. 电子元件与材料, 1995,14(3): 9-15
- [37]姜胜林. BaTiO₃ 半导体改性机理及高性能材料研究: [博士学位论文]. 华中科技大学图书馆. 2001.
- [38]曲喜新. 电子元件材料手册. 北京: 电子工业出版社. 1989: 7
- [39]Gherardi P, et al. high-Tech. Ceramics, elsevier, 1987: 1477
- [40]Qi Jianquan, Gui Zhilun, Wang Yongli et al. The PTCR effect in BaTiO₃ ceramics modified by donor dopant. Ceramics International. 2002,28: 141-143
- [41]Nemoto H, Oda I. Direct examination of PTC action of single grain boundaries in semiconducting BaTiO₃ ceramics. A.m. Ceramic. Soc., 1980,63(7-8): 398
- [42]Heywang W. Barium titanate as a semiconductor with blocking layers. Solid state electron. 1961,13: 51-58
- [43]Jonker G H. Some aspects of semiconducting barium titanate. Solid state electron, 1964,(7): 895-903
- [44]Kahn M. Preparation of small-grained and large-grained ceramics from Nb-doped BaTiO₃. A.m. Ceram. Soc., 1971,154(9): 452
- [45]冯士明, 昊晓东. 施主掺杂 BaTiO₃ 陶瓷 PTCR 效应的机理研究. 硅酸盐学报, 1989,17(1): 53-58
- [46]章少华, 齐建全, 谢冰. 施主杂质引入方式对 BaTiO₃ 材料 PTCR 效应的影响. 黑龙江科技学院学报, 2003,13(4): 5-8

华中科技大学硕士学位论文

- [47]李月明. $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 基无铅压电陶瓷的制备、结构与电性能研究: [博士学位论文]. 武汉理工大学图书馆. 2004.
- [48]侯育东, 崔斌, 高峰等. $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 基无铅压电陶瓷研究进展. 材料导报, 2002,4(16): 41-43
- [49]Smolensky G A, Isupov V A, Agranovskaya A I, et al. Soviet Physics-Solid State, 1961,2651: 12
- [50]Buhrer C F. MIT Tech Rep. Lab Insulation Res, 1963: 179
- [51]Kreisel J, Glazer A M. Estimation of the compressibility of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ and related perovskite type titanates. Phys Condens Matter, 2000,12: 9689-9698
- [52]Kreisel J, Glazer A M, Jones G, et al. X-ray diffraction and Raman Spectroscopy investigation of A-site substituted perovskite compounds: The $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solution. Phys Condens Matter, 2000,12: 3267-3270
- [53]郝俊杰, 李龙土, 王晓慧等. 无铅压电陶瓷材料研究现状. 硅酸盐学报, 2004,2(32): 189-195
- [54]Noboru Ichinose, Kenta Udagawa. Piezoelectric properties of NBT based Ceramics. Ferroelectrics, 1995,169: 317-325.
- [55]Zvirgzds J A, Kapostins P P, Zvirgzde J V. X-ray study of phase transitions in ferroelectrics $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. Ferroelectrics, 1982,40: 75-77
- [56]日本分析化学会, 周期表与分析化学. 邵俊杰译. 北京: 人民教育出版社. 1981.
- [57]塞得布罗门原著, 无机化合物的性质表解. 余大猷编译. 上海: 商务出版社. 1957.
- [58]曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论. 北京: 科学出版社. 2002.
- [59]刘昌胜, 胡黎明. 交流阻抗技术——一种动态检测水泥水化过程微结构变化的新方法. 化工进展, 1997,5: 23-26
- [60]崔昌军, 彭乔, 张明嘉等. 交流阻抗法研究工业纯钛的性能. 腐蚀科学与防护技术, 2003,15(6).
- [61]扈显琦, 梁成浩. 交流阻抗技术的发展与应用. 腐蚀与防护, 2004,25(2).
- [62]黄英才, 刘毅, 劳令耳等. 纳米 Y_2O_3 掺杂 CeO_2 固体电解质导电性能及机理研究. 贵州工业大学学报(自然科学版), 2004,33(2).
- [63]史美伦, 张震雷, 贺鸿珠. 交流阻抗谱方法研究粉煤灰品质的初探. 粉煤灰,

华中科技大学硕士学位论文

2004,16(5).

- [64]黄红伟. 掺杂钨酸铅晶体中缺陷的阻抗谱研究: [博士学位论文]. 中国科学院研究生院图书馆. 2003.
- [65]唐小峰, 唐子龙, 周志刚. BaTiO₃ 基 PTCR 陶瓷的复阻抗谱研究. 无机材料学报, 2000,15(6): 1037-1041
- [66]刘继进, 何莉萍, 陈宗璋等. 氧化钇掺杂四方氧化锆电性能的研究. 硅酸盐学报, 2003,31(3).
- [67]Kilner J A, Steal B C H. In: Nonstoi—Chiometric Oxides. New York: Academic Press, 1981.
- [68]Nowick A S. Indiffusion in Crystalline Solids, New York: Academic 1984.
- [69]李标荣. 无机电介质. 武汉: 华中理工大学出版社. 1992.
- [70]刘梅冬. 压电铁电材料与器件. 武汉: 华中理工大学出版社. 1991.
- [71]M.I.波普, M.D.尤德. 差热分析 DTA 技术及其应用指导. 北京: 北京师范大学出版社. 1982.
- [72]刘梅冬, 许毓春. 压电铁电材料与器件. 武汉: 华中理工大学出版社. 1990.

附录 1 在研期间发表的文章

- [1] 黄慧勤, 汪洪, 赵俊等. 用于敏感电阻的耐雷电波冲击测试仪的研究. 现代科学仪器, 2005,4:34-36
- [2] Li Buyin, Zhou Dongxiang, Huang Huiqin etc. The PTCR Effect of Donor-Doped Barium Titanate: Origin of the Surface States at the Grain-Boundary. 107th Annual Meeting & Exposition of The American Ceramic Society
- [3] 黎步银, 汪洪, 黄慧勤等. PTCR 综合参数测试仪. 现代科学仪器, (已录用)