

# 改性剂 Sb 对 BaTiO<sub>3</sub> 基 PTCR 陶瓷电学性能的影响

赵丽丽<sup>1</sup>, 杨柱国<sup>2</sup>, 杨孟林<sup>2</sup>, 吴淑荣<sup>2</sup>, 熊为森<sup>2</sup>

(1. 西北大学 电子科学系; 2. 西北大学 化学系, 陕西 西安 710069)

**摘要:**以溶胶-凝胶一步法合成了含有改性剂 Sb 的 BaTiO<sub>3</sub> 基正温度系数电阻(positive temperature coefficient of resistivity, PTCR)陶瓷, 着重讨论了改性剂 Sb 掺杂量的变化对 PTCR 陶瓷电学性能的影响。结果表明, 随改性剂含量的增加, 材料的室温电阻率( $\rho_x$ )、电阻-温度系数( $\alpha$ )、耐电压强度( $V_{B,max}$ )均呈现“W”形变化。

**关键词:**改性剂; BaTiO<sub>3</sub> 基 PTCR 陶瓷; 纳米晶粉; 溶胶-凝胶一步法

**中图分类号:** TM22<sup>+</sup>3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-274 X (2001)05-0406-03

在 BaTiO<sub>3</sub> 系中, Sb 曾一度作为施主杂质掺入。此外, 作为改性剂掺入 Sb, 在固相法制粉中以固态 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形式掺入<sup>[1]</sup>, 也有以液相掺入 Sb<sup>3+</sup><sup>[2]</sup>。结果表明, 改性添加 Sb 可以有效地提高材料的电阻-温度系数和耐电压强度。但是, Sb 作为改性剂, 对用溶胶-凝胶一步法制备的正温度系数电阻(positive temperature coefficient of resistivity, PTCR)陶瓷产生的影响则鲜见报道。本文给出初步的研究结果供讨论。

## 1 实验部分

主晶相为(Ba<sub>0.90</sub>Sr<sub>0.08</sub>Ca<sub>0.02</sub>)TiO<sub>3</sub>, 选取文献[3]的最佳配方 A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>3</sub>D<sub>2</sub>(保持掺杂元素钇、锰、硅、锂等含量一定), 以 Sb<sup>3+</sup>形式添加改性剂 Sb, 制备 7 个样, Sb 的摩尔分数分别为: 0, 0.01%, 0.02%, 0.03%, 0.04%, 0.05%, 0.06%, 对应图中 A, B, C, D, E, F, G 点, 用溶胶-凝胶一步法<sup>[4]</sup>合成纳米晶粉, 粉碎后加入 10% 的粘结剂(浓度为 5% 的 PVA)造粒, 在 100 MPa 压力下压片, 采用多种烧结工艺烧结成瓷, 双面涂覆 Ga-In 合金后, 测试其电学性能。

## 2 结果与讨论

图 1 为 Sb 含量对 BaTiO<sub>3</sub> 基 PTCR 陶瓷电性

能的影响, a, b, c 是在 1 280 C (80 min) 烧结的瓷片性能图, 分别显示出随 Sb 含量的增加, 材料的室温电阻率( $\rho_x$ )、电阻-温度系数( $\alpha$ )、耐电压性能( $V_{B,max}$ )均呈现“W”形曲线。图 1, d 是在 1 340 C (60 min) 烧结的瓷片室温电阻率随 Sb 含量的不同变化曲线。图 2 是在 1 280 C (80 min) 烧结的相应瓷片的 SEM 形貌图, 可见依 A→G 顺序, 材料的晶粒尺寸先增大再减小, 而后又增大。采用多种烧结工艺烧结成瓷的试样, 均获得类似的结果。

观察图 1, a 可见: Sb 的摩尔分数变化为 0.01% 时, A 和 B 点及 E 和 F 点的室温电阻率( $\rho_x$ )相差均较大(约几个欧姆); B, E 两点, Sb 的摩尔分数相差 0.03%, 但材料的室温电阻率却大致相等。这样, 随改性剂 Sb 含量的增加, 材料的室温电阻率呈现出“W”形变化, 显然不同于人们熟知的随施主含量增加, 材料的室温电阻率呈“U”形变化的规律。

这样的结果可能与 Sb 在高温下以变价存在及溶胶-凝胶一步法有关。溶胶-凝胶一步法是一种利用一次性掺杂制备全组分纳米晶粉的实验方法, 具有粉体组分均匀、可控性好、粉粒活性极大、易于烧结等特点。在以 Sb 作施主杂质的研究中<sup>[5]</sup>, Sb 一般以 Sb<sup>5+</sup>形式取代 Ti<sup>4+</sup>, 引入量进一步增大时可能出现以下两种情况: ① Sb 在 Ti 位产生变价, 即形成 Ba<sup>2+</sup>(Ti<sup>4+</sup><sub>1-x</sub>Sb<sup>5+</sup><sub>x</sub>Sb<sup>3+</sup>)O<sub>3</sub><sup>-</sup> 结构; ② 在上述情况下, 还有一部分 Sb 进入 Ba 位, 即形成了 (Ba<sup>2+</sup>, Sb<sup>3+</sup>)

收稿日期: 2000-11-14

基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目(96H15); 陕西省教委重点科研基金资助项目(97JZK14)。

作者简介: 赵丽丽(1972-), 女, 山西临汾人, 西北大学硕士, 西北工业大学博士生, 从事电子材料和元器件方面的研究。

(Ti<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub><sup>3+</sup>Sb<sub>2x</sub><sup>5+</sup>)O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 结构。即在高温情况下, 可能存在着 Sb<sup>3+</sup>(0.090) 与 Ti<sup>4+</sup>(0.0745), Sb<sup>5+</sup>(0.074) 与 Ti<sup>4+</sup>(0.0745) 和 Sb<sup>3+</sup>(0.090) 与 Ba<sup>2+</sup>(0.149) 等离子对的相互取代(括号内为离子半径<sup>[6]</sup>, 单位:

nm), 而且由溶胶-凝胶一步法制粉特点决定了 Sb<sup>3+</sup> 与 Ti<sup>4+</sup>, Sb<sup>3+</sup> 与 Ti<sup>4+</sup> 和 Sb<sup>3+</sup> 与 Ba<sup>2+</sup> 等离子对的距离较近(除 Sb 含量不同外, 其他条件完全相同, 故在此忽略其他离子的作用, 下同)。

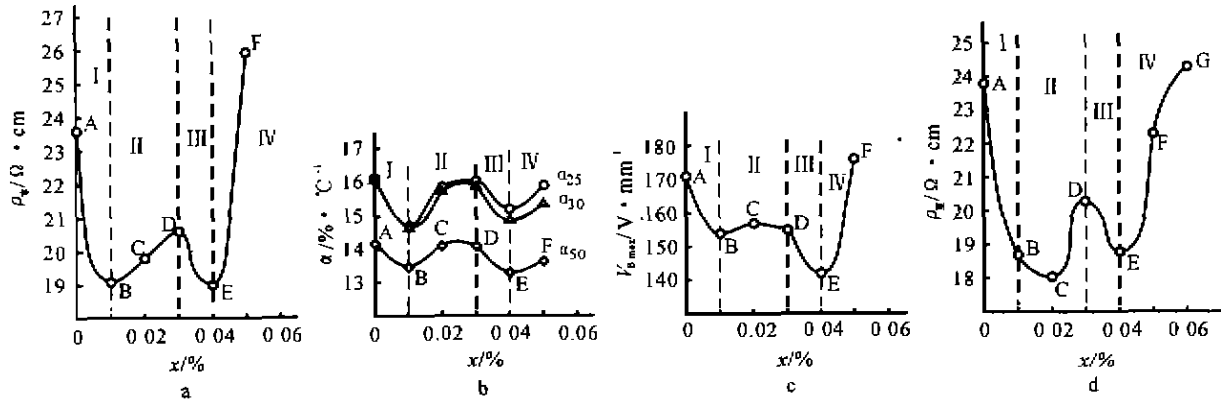


图 1 Sb 含量对 BaTiO<sub>3</sub> 基 PTCR 陶瓷电性能的影响

Fig. 1 Effect of Sb concentration on electrical properties of BaTiO<sub>3</sub>-based PTCR ceramics

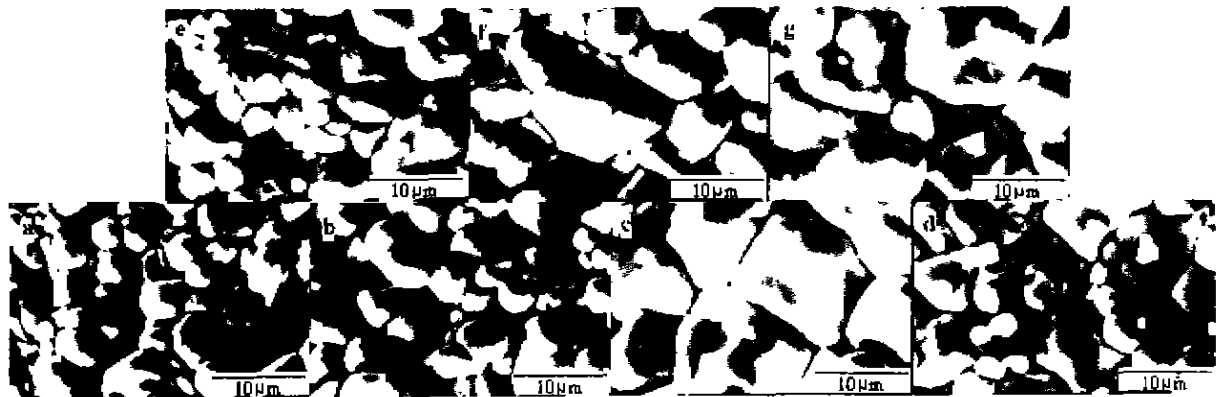


图 2 1280 C (80 mm) 烧结瓷片的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM micrographs of samples sintered

据图 1, a 数据可推测, 掺入极少量 Sb 时, Sb 在高温下主要以 Sb<sup>3+</sup> 形态存在, Sb<sup>5+</sup> 取代 Ti<sup>4+</sup> 起施主作用, 形成 Ba<sup>2+</sup>(Ti<sub>1-x</sub>Sb<sub>2x</sub><sup>5+</sup>)O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 结构, 因此 ρ<sub>300</sub> 随 Sb 的掺杂量 x 增加而降低(I 区), 而离子半径 r<sub>Sb<sup>5+</sup></sub> ≈ r<sub>Ti<sup>4+</sup></sub>, 故取代后晶粒尺寸变化不大(比较图 2 中 a 与 b)。Sb 掺杂量增加, 高温时 Sb<sup>3+</sup> 含量也相应增多, 此时可能发生: ①Sb<sup>3+</sup> 取代 Ba<sup>2+</sup> 协同 Sb<sup>5+</sup> 取代 Ti<sup>4+</sup> 起到施主作用, 即形成结构 (Ba<sub>1-x-y</sub>Sb<sub>2y</sub><sup>3+</sup>)(Ti<sub>1-x-y</sub>Sb<sub>2y</sub><sup>5+</sup>)O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 发生了钙钛矿型结构 ABO<sub>3</sub> 的 A, B 双位取代; ②Sb<sup>3+</sup> 和 Sb<sup>5+</sup> 具有半径和电负性相近的优势, 易于形成复合缺陷, 即有大部分 Sb<sup>3+</sup> 取代 Ti<sup>4+</sup> 补偿了施主作用, 形成结构 Ba<sup>2+</sup>(Ti<sub>1-x-y</sub>Sb<sub>2y</sub><sup>5+</sup>Sb<sub>y</sub><sup>3+</sup>)O<sub>3</sub><sup>2-</sup>。若情况①占优势, 材料的室温电阻率进一步降低(见图 1, d), 若情况②占优势, 材料的室温电阻率

上升(与图 1, a 相符)。这其实就是离子的扩散不同, 离子的扩散情况与烧结温度关系最为密切, 故 I 区内最低点因烧结工艺不同而有异, 这已为实验所证实(比较图 1 中 a 与 d)。相应晶粒尺寸, 因 r<sub>Sb<sup>3+</sup></sub> > r<sub>Ti<sup>4+</sup></sub> 且 r<sub>Sb<sup>5+</sup></sub> ≈ r<sub>Ti<sup>4+</sup></sub>, 结果是大离子取代了小离子, 使晶胞扩张, 晶粒尺寸增大(图 2, c, d)。对图 1, a III 区, 掺杂 Sb 量更多, 高温时 Sb 的存在以 Sb<sup>3+</sup> 形式占优势, 多数 Sb<sup>3+</sup> 取代 Ba<sup>2+</sup> 起施主作用, 形成了 (Ba<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub><sup>3+</sup>)Ti<sup>4+</sup>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 结构, 于是室温电阻率再次降低, 同时因 r<sub>Sb<sup>3+</sup></sub> < r<sub>Ba<sup>2+</sup></sub>, 小离子取代大离子的结果使晶胞收缩, 故材料晶粒尺寸减小(图 2, e)。图 1, a IV 区改性剂 Sb 的掺杂量已比较大, 高温 Sb 以 Sb<sup>3+</sup> 存在为主, Sb<sup>3+</sup> 不但取代 Ba<sup>2+</sup>, 也部分取代了 Ti<sup>4+</sup>, 形成了施、受主又一次补偿, 即形成 (Ba<sub>1-x-y</sub>Sb<sub>2y</sub><sup>3+</sup>)(Ti<sub>1-x-y</sub>

$\text{Sb}^{3+}$ )  $\text{O}_3^{2-}$  结构, 导致材料室温电阻率再次升高。 $\text{Sb}^{3+}$  取代  $\text{Ti}^{4+}$  较多时, 晶胞扩张, 晶粒尺寸增大(图 2, f, g)。由以上分析可见,  $\text{Sb}^{3+}$  既可取代  $\text{Ti}^{4+}$ , 也可取代  $\text{Ba}^{2+}$ , 从而引起了晶胞尺寸的相应变化。同时, 由于  $r_{\text{Sb}^{3+}} - r_{\text{Ti}^{4+}} < r_{\text{Ba}^{2+}} - r_{\text{Sb}^{3+}}$ , 故在 Sb 含量变化时也可能出现晶粒减小, 室温电阻率( $\rho_{\text{室}}$ )增大的现象(介于图 2, e 和 f 之间的情况)。

依据海旺模型, PTCR 陶瓷材料的耐电压值和阻温系数与表面势垒层关系密切。海旺模型表述的势垒高度为:

$\varphi_b = e^2 n_s^2 / (2\epsilon_0 \epsilon_r n_{D, \text{eff}})$ ,  $n_{D, \text{eff}} = \varphi_1 + \varphi_2$ 。有效施主浓度( $n_{D, \text{eff}}$ )增加,  $\varphi_b$  减小, 若表面受主态电荷密度( $n_s$ )增加, 则  $\varphi_b$  很快增加。图 1 与此相符: I 区,  $\text{Sb}^{5+}$  起施主作用,  $n_{D, \text{eff}}$  增加, 故材料  $\alpha$  和  $V_{B, \text{max}}$  下降; II 区, 部

分  $\text{Sb}^{3+}$  取代  $\text{Ti}^{4+}$  起受主作用, 使  $n_{D, \text{eff}}$  下降,  $n_s$  增加, 故材料  $\alpha$  和  $V_{B, \text{max}}$  回升; III 区,  $\text{Sb}^{3+}$  取代  $\text{Ba}^{2+}$  再次提高了  $n_{D, \text{eff}}$ , 故材料的  $\alpha$  和  $V_{B, \text{max}}$  再次下降; IV 区,  $\text{Sb}^{3+}$  的受主作用再次提高了  $n_s$ , 降低了  $n_{D, \text{eff}}$ , 故材料  $\alpha$  和  $V_{B, \text{max}}$  再次提高。

### 3 结 论

1) 采用溶胶-凝胶一步法合成了含有改性剂 Sb 的  $\text{BaTiO}_3$  基 PTCR 陶瓷, 随 Sb 含量增加材料的室温电阻率、电阻-温度系数、耐电压强度均呈现“W”形变化, 晶粒尺寸则先增大再减小而后再增大。

2) “W”形曲线的出现与 Sb 的高温变价和溶胶-凝胶一步法制备粉料的工艺直接有关。

### 参考文献:

- [1] 胡峰生, 龙晓琴. 提高 PTC 陶瓷热敏电阻  $\alpha$  的几种途径[J]. 电子元件与材料, 1992, 11(1): 20-23.
- [2] 龚 健, 吴淑荣, 畅柱国, 等. 掺杂物状态对 PTC 材料性能的影响[J]. 电子元件与材料, 1995, 14(3): 39-42.
- [3] 赵丽丽, 吴淑荣, 熊为森. 高性能 PTCR 陶瓷材料的制备[J]. 西北大学学报(自然科学版), 1999, 29(6): 528-530.
- [4] 吴淑荣, 许丽丽, 畅柱国, 等. PTCR 纳米晶粉体的一步法制备及表征[J]. 电子元件与材料, 1997, 16(2): 17-21.
- [5] 周东祥, 龚树萍. PTC 材料及应用[M]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1989.
- [6] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. Acta Crystallogr, 1976, 32(5): 751-767.

(编 辑 张银玲)

## Effect of antimony concentration as modifier on electrical properties of PTCR ceramics

ZHAO Li-li<sup>1</sup>, CHANG Zhu-guo<sup>2</sup>, YANG Meng-lin<sup>2</sup>,  
WU Shu-rong<sup>2</sup>, XIONG Wei-miao<sup>2</sup>

(1. Department of Electronics, Northwest University; 2. Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an, 710069, China)

**Abstract:** As a modifier, antimony is doped in  $\text{BaTiO}_3$ -based PTCR ceramics prepared by Once-through method in Sol-Gel process. With the increase of antimony concentration, the W-shaped electrical behavior has been observed. The effect of its concentration on electrical properties of PTCR ceramics has been discussed.

**Key words:** modifier; PTCR ceramics; nanocrystalline powder; once-through method in Sol-Gel process