

Y 替代对 $Y_n(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{1-n}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ 负温度系数热敏陶瓷电学性能的影响

袁昌来¹, 骆颖², 周秀娟¹, 杨云¹, 陈国华¹, 刘心宇¹

(1. 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 桂林 541004; 2. 桂林空军学院, 桂林 541003)

摘要: 采用传统的固相烧结法制备了 $Y_n(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{1-n}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ 负温度系数热敏陶瓷。借助 X 射线衍射分析仪、扫描电镜、阻温测试仪和交流阻抗分析仪对这类热敏陶瓷的物相、显微结构、阻温特性和阻抗特征进行了表征分析。所得 $Y_n(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{1-n}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ 热敏陶瓷为伪立方钙钛矿结构, 粒度约 1.0 μm , 随 Y 含量增加晶格常数 a 变小; 其室温电阻率、热敏常数和活化能分别介于 2.17~9.17 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 、6757~7171 K 和 0.583~0.618 eV 范围内, 且均随 Y 含量增加趋于增大。阻抗分析表明, 在 $n=0.02$ 、0.04 时, 陶瓷体电阻由晶界、晶壳和晶粒电阻构成, 其中晶粒电阻贡献最大; 而在 $n=0.06$ 、0.08 时, 陶瓷体电阻由晶界、畴壁和电畴三个部分构成, 其中电畴区域电阻贡献最大; 在限定的测量温度范围内, 晶界、晶壳、晶粒、畴壁和畴电阻均表现出负温度系数热敏行为。

关键词: 负温度系数热敏陶瓷; $Y_n(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{1-n}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$; 电学性能; 阻抗分析

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Effect of Y Substitution on Electrical Properties of $Y_n(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{1-n}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ Negative Temperature Coefficient Thermistor Ceramics

YUAN Chang-Lai¹, LUO Ying², ZHOU Xiu-Juan¹, YANG Yun¹, CHEN Guo-Hua¹, LIU Xin-Yu¹

(1. School of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China; 2. Guilin Academy of Air Force, Guilin 541003, China)

Abstract: Negative temperature coefficient thermistor ceramics based on $Y_n(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{1-n}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ were fabricated by conventional solid-state reaction techniques. Phases, microstructures, resistance-temperature curves and impedance characteristics of thermistor ceramics were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, resistance-temperature tester and ac impedance analyzer, respectively. $Y_n(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{1-n}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ thermistor ceramics with pseudo-cubic perovskite structure show average grain size of $\sim 1.0 \mu\text{m}$ and the decreasing lattice parameter a with increase of Y content. Room-temperature resistivity, thermistor constant and activation energy of thermistor ceramics are in the range of 2.17–9.17 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$, 6757–7171 K and 0.583–0.618 eV, respectively. When $n = 0.02$ and 0.04, the ceramic resistance is mainly attributed to the contribution of grain boundaries, grains and grain shells. Among them, the resistance value of grain is the highest one. However, for the ceramics with $n = 0.06$ and 0.08, the total resistance of thermistor ceramics is ascribed to the contribution of grain boundaries, domain walls and domains, and the domain regions show the larger resistance value than that of the other two elements. In the limited measured temperature range, all of grain boundaries, grain shells, grains, domain walls and domains show negative temperature coefficient thermistor behavior.

收稿日期: 2013-06-13; 收到修改稿日期: 2013-09-02

资助项目: 国家自然科学基金青年基金(51102055) National Natural Science Foundation of China (51102055)

作者简介: 袁昌来(1979–), 男, 博士, 高级实验师. E-mail:yclai-2002@163.com

Key words: negative temperature coefficient thermistor ceramics; $Y_n(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{1-n}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$; electrical properties; impedance analysis

负温度系数(negative temperature coefficient, NTC)热敏电阻是一类广泛应用于温度测量及补偿、红外探测和抑制浪涌电流的信息功能材料^[1-2]。它们通常是由尖晶石结构的 Mn、Ni、Co、Cu、Zn、Al、Mg、Ga 等金属氧化物构成^[3-7],也有部分以钙钛矿结构的化合物组成,如 BaBiO_3 基化合物^[8-9]、 BaSnO_3 基化合物^[10]、 YMnO_3 基化合物^[11-12]、 $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Ti}^{\text{IV}}_{x+y}\text{Co}^{\text{II}}_y\text{Co}^{\text{III}}_{1-x-2y}\text{O}_3$ 化合物^[13]等,此外还有坡缕石结构的 $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ NTC 热敏材料^[14]。在这些材料中,具有一定铁磁性的尖晶石型 NTC 热敏材料的导电机理研究得较为透彻,一般认为是小极化子跳跃机制^[15];而对于钙钛矿结构热敏材料,其导电机理由于电介质种类的不同而表现各异,阐明导电机理需要涉及到相变范围和材料内部的电学构件差异等影响。特别是内部构件,其差异严重地改变介电类材料的内在电学性能,分析清楚内部构件的组成对阐述电学性能显得至关重要。本工作以新型的钙钛矿结构 $Y_n(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{1-n}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ 热敏材料为基体,借助交流阻抗谱构建电学模型进行研究,同时分析其宏观阻温特性和微观显微结构特征对电学性能的影响。

1 实验部分

以分析纯 Y_2O_3 、 BaCO_3 、 Bi_2O_3 、 SnO_2 和 Fe_2O_3 为原料,按照 $Y_n(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{1-n}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ 化学计量比分别合成 $n = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ 的热敏材料

粉体,预烧温度为 $850\sim 1000^\circ\text{C}$,保温 4 h。合成好的粉体在行星球磨机中进行超细粉碎,烘干,加入 5% 浓度的 PVA 有机粘合剂,混合均匀,烘干后用玛瑙研磨磨碎。所得研磨粉体采用内径为 18 mm 的模具在液压机中压制成圆形生坯体,将所得生坯体在 1040°C 下保温 4 h 烧结成瓷。

采用德国 Bruker 公司的 BRUKERD8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相与结构分析;日本 JEOL 公司 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观结构;华中科技大学的 ZWX-C 型阻温测试仪(电表为 Fluke45)测试直流阻温特性;采用 Agilent 4294A 型阻抗分析仪,在 $40\text{ Hz}\sim 10\text{ MHz}$ 频率范围内,测试了四种含量 $Y_n(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{1-n}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ 陶瓷的复阻抗谱。

2 结果与讨论

图1为 $n=0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ 的 $Y_n(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{1-n}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ NTC 热敏陶瓷的 XRD 图谱。从图 1 可以看出,四种含量 NTC 热敏陶瓷均为钙钛矿结构,在较高角度($55^\circ\sim 58^\circ$)出现微弱分峰行为,表明四种含量 NTC 热敏陶瓷都显示出接近立方相(伪立方)的钙钛矿结构。此外,发现存在微弱的第二相衍射峰,此峰源于 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 物相。进一步观察图 1,可以发现(110)晶面衍射角随着 Y 含量增加向高角度稍微迁移,这意味着 Y 的加入能使晶格常数 a 稍稍变短(见表 1),也表明这四种含量的 Y 均能完全固溶进该陶瓷体系晶格之中。

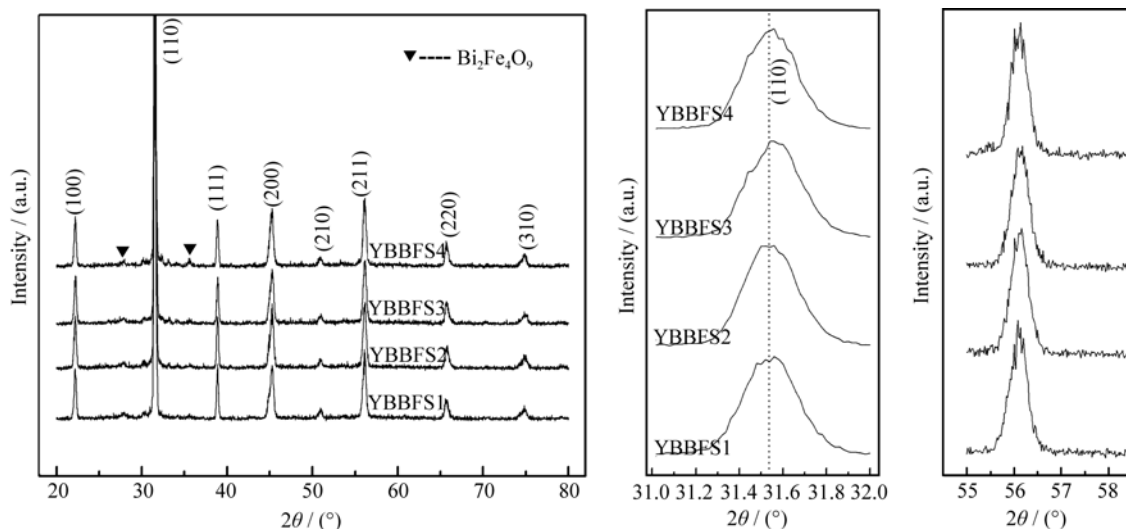


图 1 $Y_n(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{1-n}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ 热敏陶瓷室温 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $Y_n(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{1-n}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ thermistor ceramics at room temperature

表 1 热敏陶瓷样品的晶格常数
Table 1 Lattice parameter (a) of the thermistor ceramics

Samples	a/nm
YBBFS1	0.40234
YBBFS2	0.40191
YBBFS3	0.40151
YBBFS4	0.40122

图2给出了 $n=0.04, 0.08$ 含量 $Y_n(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{1-n}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ 陶瓷的 SEM 照片。从图 2 可以看到, 陶瓷晶粒已经形成, 粒度均匀、堆积紧密, 所有晶粒均呈立方柱状, 柱状晶粒大小约 $1.0\ \mu\text{m}$, 表明陶瓷已经烧结成瓷。仔细观察还可以发现, 高 Y 含量的陶瓷晶粒比低 Y 含量的稍小, 致密度稍差, 表明 Y 含量变化对陶瓷晶粒大小、致密度和表面形貌产生一定的影响。对于 YFeO_3 类钙钛矿结构化合物陶瓷, 其成瓷温度高达 $1400\sim 1500^\circ\text{C}$ ^[16], 添加 Y 可以提高陶瓷的最佳成瓷温度, 因而图 2 的 YBBFS4 样品陶瓷晶粒比 YBBFS2 的较小。

图 3 给出了全部含量的 $Y_n(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{1-n}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ 陶瓷的电阻率温度特性图。从图 3(a)可以看出, 四种 Y 含量陶瓷都表现出良好的 NTC 热敏行为, 图

3(b)展示的近线性指数关系则表明这四种 Y 含量陶瓷都具有良好的 NTC 热敏效应。这四种 Y 含量 NTC 热敏陶瓷对应的室温电阻率(ρ_{25})、热敏常数($\beta_{25/85}$)和活化能(E_a)参数总结见表 2。从表中可以得出, 这四个 Y 含量 NTC 热敏陶瓷的 ρ_{25} 、 $\beta_{25/85}$ 和 E_a 分别处于 $2.17\sim 9.17\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 、 $6757\sim 7171\ \text{K}$ 和 $0.583\sim 0.618\ \text{eV}$ 范围, 且均随着 Y 含量的增加而增大。Y 加入使得 ρ_{25} 升高的原因有三个方面: (1) A 位中 Y^{3+} 对 $(\text{Ba}^{2+}_{0.8}\text{Bi}^{3+}_{0.2})$ 的部分替代, 为维持电中性, 迫使减少 B 位 Fe^{4+} 的存在几率, 增加 Fe^{3+} 出现几率, Fe^{3+} 的增多意味着氧空位的相应减少, 而这会导致电阻率的上升; (2) Fe^{3+} 出现几率的增大, 意味着钙钛矿结构中不稳定的 Fe^{4+} 减少, 进而减少八面体位中存在的 $\text{Fe}^{4+}\leftrightarrow\text{Fe}^{3+}$ 离子对, 使得载流子传输几率降低, 这也使得电阻率呈现上升趋势; (3) Y 加入使得陶瓷晶粒尺寸变小且致密度稍差, 降低了载流子间的电子散射时间, 进而导致电阻率上升^[17]。

阻抗谱是一种分析陶瓷内部电学性能构成机制的强有力工具, 可用于半导体、介质、铁电及多铁体材料的内部电学性能研究, 其重要的阻抗和电学模量, 可用来阐明材料的导电、介电损耗和介电机

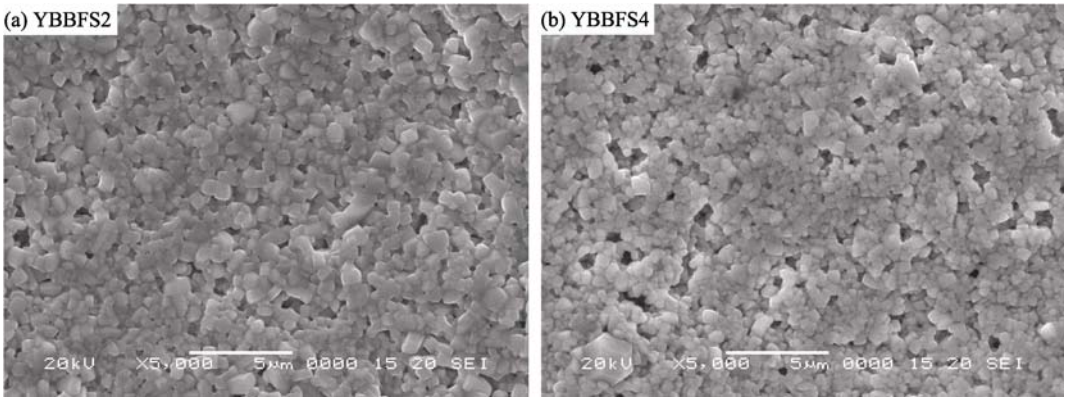


图 2 $Y_n(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{1-n}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ ($n=0.04, 0.08$)热敏陶瓷表面的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of $Y_n(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{1-n}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ thermistor ceramics ($n=0.04$ and 0.08)

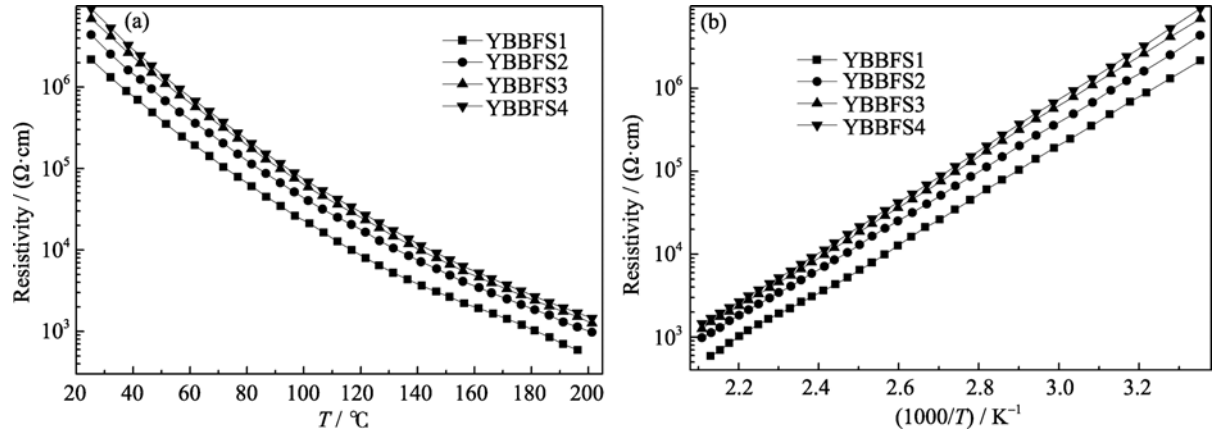


图 3 $Y_n(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{1-n}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ 陶瓷阻温特性曲线 $\rho-T$ (a) 和 $\rho-1/T$ (b)
Fig. 3 $\rho-T$ (a) and $\rho-1/T$ (b) resistivity-temperature curves of $Y_n(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{1-n}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ ceramics

表 2 $Y_n(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{1-n}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ 热敏陶瓷的组成、 ρ_{25} 、 $\beta_{25/85}$ 和 E_a
Table 2 Compositions, ρ_{25} , $\beta_{25/85}$ and E_a of $Y_n(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{1-n}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ thermistor ceramics

Samples	Compositions	$\rho_{25}/(\text{M}\Omega\cdot\text{cm})$	$\beta_{25/85}/\text{K}$	E_a/eV
YBBFS1	$\text{Y}_{0.02}(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{0.98}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$	2.17	6757	0.583
YBBFS2	$\text{Y}_{0.04}(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{0.96}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$	4.38	6863	0.592
YBBFS3	$\text{Y}_{0.06}(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{0.94}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$	6.92	6952	0.599
YBBFS4	$\text{Y}_{0.08}(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{0.92}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$	9.17	7171	0.618

理^[18-21], 阻抗和模量表达式为:

$$Z^* = Z' + jZ'' \tag{1}$$

$$M^* = M' + jM'' = j\omega C_0 Z^* \tag{2}$$

其中, $\omega = 2\pi f$, C_0 为真空电容。

基于阻抗和电学模量的 Cole-Cole 图、 Z'' - f 和 M'' - f 图, 以及从 Cole-Cole 图中获得的各部件电阻、电容与温度关系, 可以准确分析陶瓷体内部各电学部件的导电机理。其中, Z'' - f 、 M'' - f 曲线的最强峰分别代表电阻贡献最大的和电容最小的内部部件。通常, 对于半导体陶瓷, 在陶瓷体内部没有出现电化学反应或电极界面效应的情况下, 电容最小部件来自于晶粒的作用并对应于高频区域, 而最高电阻通常来自于晶界并对应于低频区域, 峰对应频率范围介于两者之间的一般表示晶粒壳层。每一个电学构成部件都有对应的电容范围, 晶粒电容(C_g)在 $10^{-11}\sim 10^{-12}$ F 之间, 而晶壳电容(C_{gs})和晶界电容(C_{gb})对应于 $10^{-8}\sim 10^{-11}$ F。基于这样的电容和频率范围, 可以分析各个构成部件在 Cole-Cole 图、 Z'' - f 和 M'' - f 图中的对应位置。

图 4 为 YBBFS1 热敏陶瓷在三个测试温度下的 Z'' - f 和 M'' - f 图谱, 图 5 为对应 Cole-Cole 图。从图 4 可以发现, 在 25℃ 时, Z'' - f 展现一个高频主峰加一个中频拐点; 当测试温度升至 100℃ 时, 这个拐点趋于弱化, 但低频处出现了一个小峰; 至 180℃ 时, 低频峰变弱, 25℃ 时的拐点近于消失。三个温

度下, M'' - f 曲线始终只存在高频下的一个强峰。所有的峰及拐点都随测试温度升高向高频移动。观察图 5 三个测试温度下的 Cole-Cole 图, 发现低频段始终只有一个圆弧, 中频段在 100℃ 测试时有一个比较明显的圆弧, 而在另外两个温度测试时, 中低频段只有一个圆弧。基于这些分析, 可推测图 4 各个温度下的主峰和图 5 的中高频段圆弧由两个部件叠加所致, 而低频下的小圆弧和峰也对应于一个部件。因此可建立如图 5(a)插图所示的由多个 RQ 构成的等效电路对各个温度下的阻抗进行拟合, 其中 Q 为非理想电容, 这是由于满足德拜行为的理想电容很难出现, 因而在阻抗拟合中, 均把理想电容 C 替换为 Q 。拟合曲线以“—”实线展示在对应的 Cole-Cole 图中, 对应各部件电容值也在对应 Cole-Cole 图上。25℃ 的中高频段和 100℃ 整个频段的拟合较为完整, 25℃ 的低频段和 180℃ 整个频段拟合曲线不能完全与试验线吻合, 但基本能反映构件的形成趋势, 说明这个等效电路能反映这三个温度下的阻抗所代表的物理现象。基于所得各部件电容大小, 可认为低频下所对应的最大电容为晶界行为; 由于 M'' - f 唯一峰和 Z'' - f 高频峰所处频率位置相近, 且电容最小, 可认为此峰源自于晶粒行为; 中频的中等电容则为晶壳行为。拟合所得各部件电阻与 $1/T$ 关系展示在图 5(b)插图中, 三个部件都表现出近线性指数关系, 即 NTC 热敏行为, 同时发现晶壳是随温度变化最快的部件。而室温下晶粒

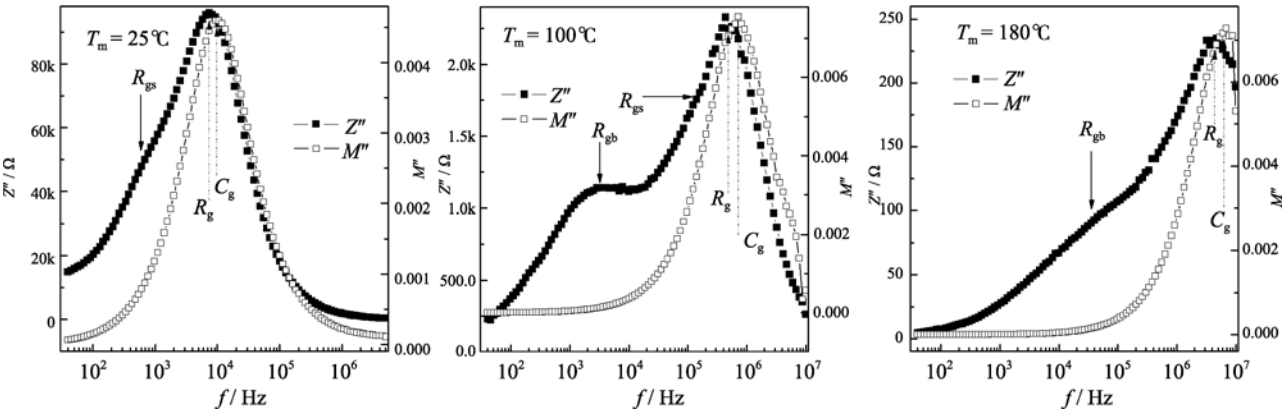


图 4 $\text{Y}_{0.02}(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{0.98}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ 陶瓷不同测试温度的 Z'' - f 和 M'' - f 曲线
Fig. 4 Z'' - f and M'' - f curves of $\text{Y}_{0.02}(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{0.98}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ ceramic measured at various temperatures

是电阻最大的部件, 这点与以前的陶瓷体晶粒行为有所不同^[22]。对于 YBBFS2 热敏陶瓷, 也采用了同样的方法进行分析, 拟合结果和构成部件与 YBBFS1 表现类似, 因而没有继续分析。

图 6 为 YBBFS3 热敏陶瓷的 Z'' - f 和 M'' - f 图谱, 图 7 为对应 Cole-Cole 图。三个测试温度下, 图 6 的 Z'' - f 曲线始终只存在两个峰, 高频段峰的峰频率与 M'' - f 曲线唯一峰峰频率非常接近, 且峰频随着温度升高向高频移动。基于 YBBFS1 热敏陶瓷的阻抗分析, 可认为这个高频段的 Z'' - f 和 M'' - f 曲线峰归属于陶瓷体的晶粒响应, 低频段的 Z'' - f 曲线峰为一个电学部件的贡献。按照这种思路, 应组建 R 与 Q 并联的两个串联 RQ 来拟合, 但是, 拟合曲线与实验线差别巨大。假设认为高频段存在一个被叠加的部件, 进而用三个 RQ 电学部件进行拟合, 结果仍然不能拟合 (这些分析过程本文没有展示), 说明两个或三个

串联 RQ 的常规分析方法不适合该含量陶瓷, 需要考虑新的电路进行分析。在 YBBFS1 陶瓷中, 晶粒一直为电阻最大的部件, 这在非铁电体介质材料和半导体陶瓷中是比较反常的。在关于 XRD 和阻温分析中, 已知 Y 的加入减少了微量相并提高了体电阻。如果漏电流较小 (经检测实际漏电较大), $Y_n(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{1-n}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ 陶瓷理论上应能展现铁电性, 因而推测可能出现了高阻性铁电畴晶粒。基于这种设想, 组建了图 7(a)插图所示含有铁电畴晶粒的模拟电路, 其中右下标“dw”代表畴壁, “d”代表铁电畴。基于这样的等效电路进行拟合, 发现三个温度下的拟合结果与实验值相匹配, 表明这种推测的正确性, 反映了 $Y_{0.06}(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{0.94}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ 陶瓷体中存在铁电畴和畴壁行为, 但其直观的电畴现象仍需要进一步研究。

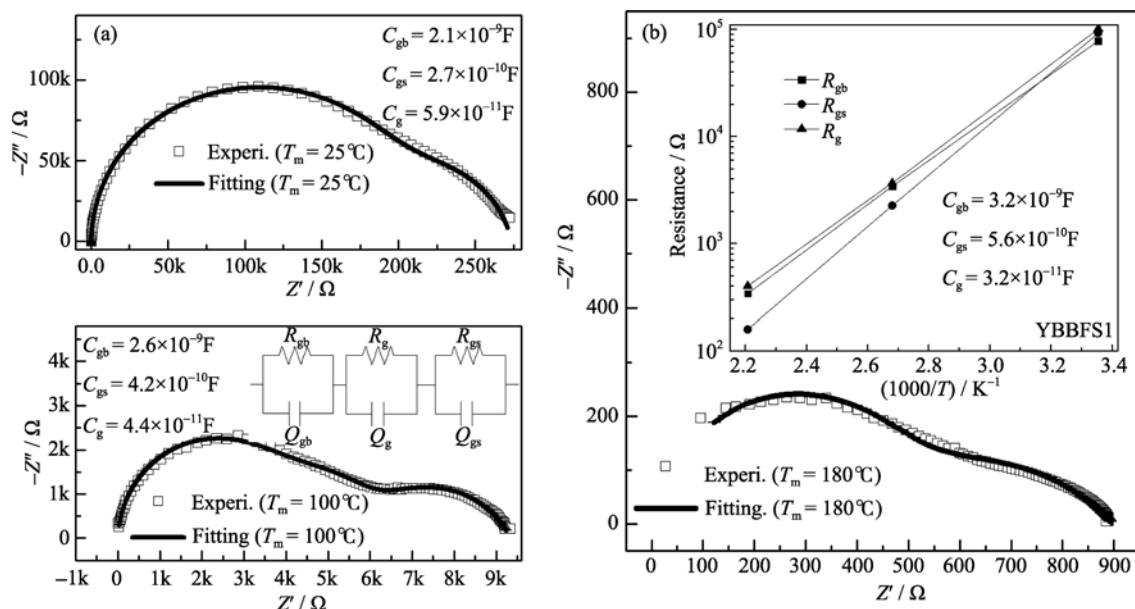


图 5 $Y_{0.02}(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{0.98}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ 陶瓷的 Cole-Cole 图

Fig. 5 Cole-Cole plots of $Y_{0.02}(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{0.98}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ ceramic

The inset in (a) represents the equivalent circuits in (b) the relation between the components' resistance and $1/T$

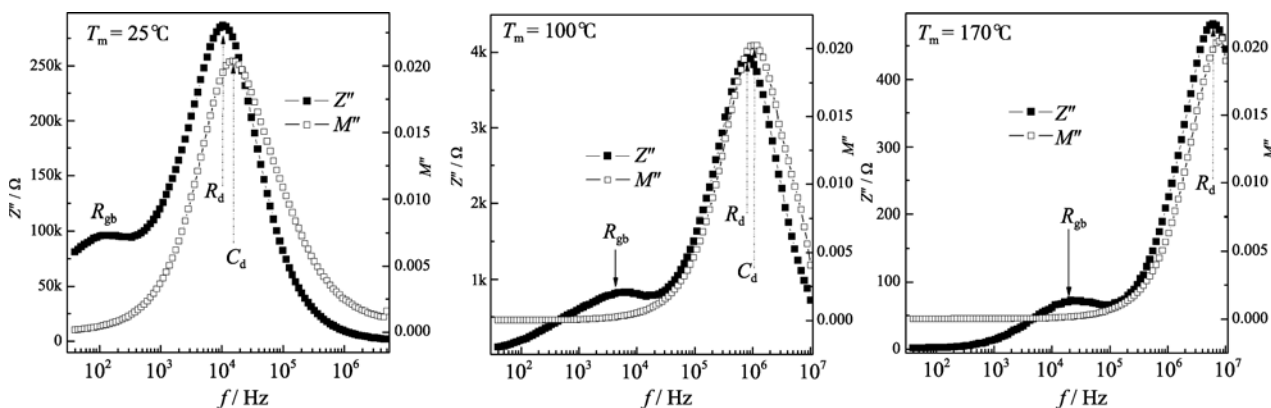


图 6 $Y_{0.06}(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{0.94}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ 陶瓷不同测试温度的 Z'' - f 和 M'' - f 曲线

Fig. 6 Z'' - f and M'' - f curves of $Y_{0.06}(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{0.94}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ ceramic measured at various temperatures

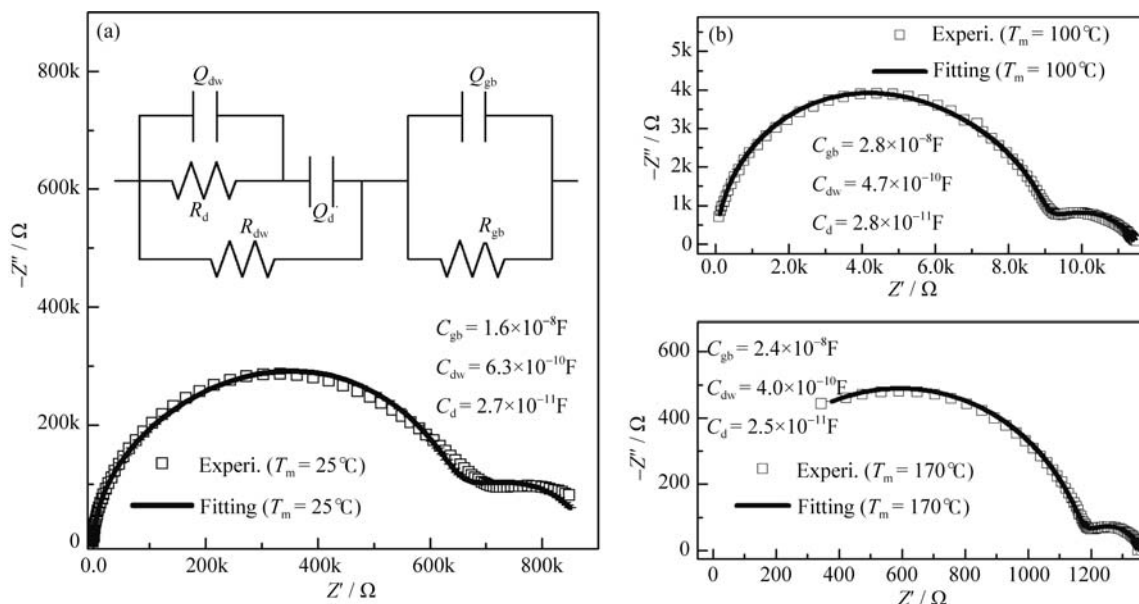


图 7 $Y_{0.06}(Ba_{0.8}Bi_{0.2})_{0.94}Fe_{0.9}Sn_{0.1}O_3$ 陶瓷 Cole-Cole 图
Fig. 7 Cole-Cole plots of $Y_{0.06}(Ba_{0.8}Bi_{0.2})_{0.94}Fe_{0.9}Sn_{0.1}O_3$ ceramic
The inset (a) represents the equivalent circuits

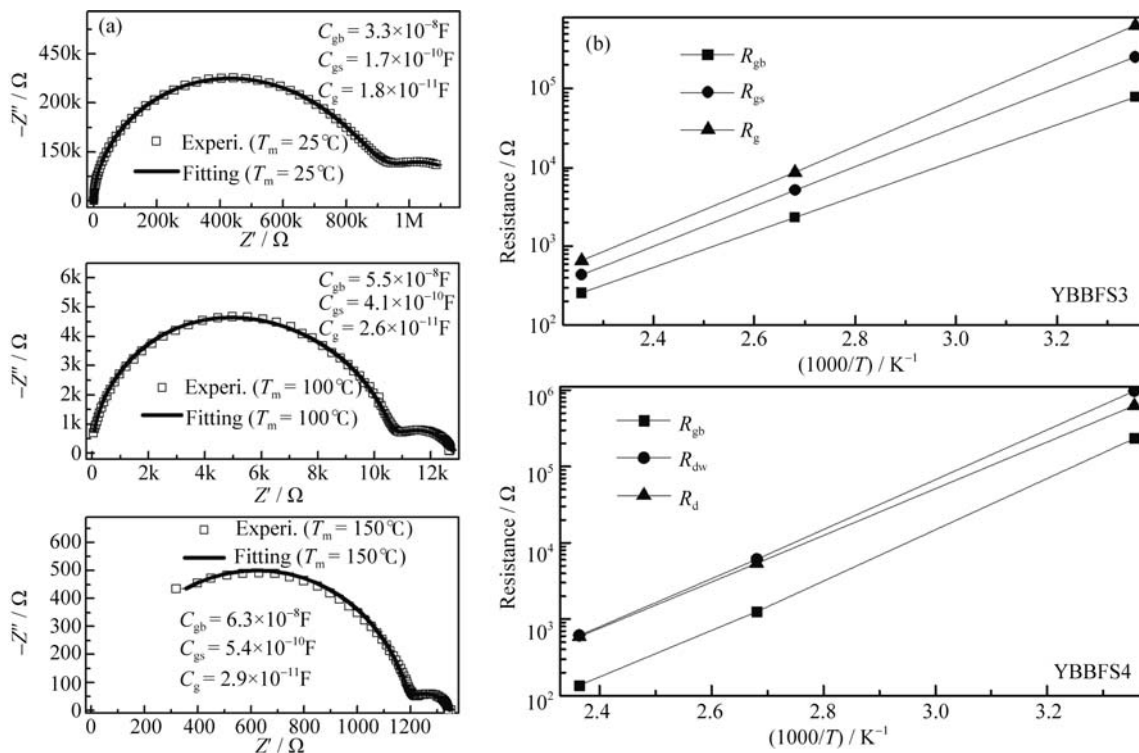


图 8 $Y_{0.08}(Ba_{0.8}Bi_{0.2})_{0.92}Fe_{0.9}Sn_{0.1}O_3$ 陶瓷 Cole-Cole 图(a)和 YBBFS3 和 YBBFS4 陶瓷各部件电阻与 $1/T$ 关系(b)
Fig. 8 Cole-Cole plots of $Y_{0.08}(Ba_{0.8}Bi_{0.2})_{0.92}Fe_{0.9}Sn_{0.1}O_3$ ceramic (a) and the relation between the components' resistance and $1/T$ for YBBFS3 and YBBFS4 ceramics (b)

在 YBBFS4 热敏陶瓷阻抗分析中, 基于 YBBFS1 陶瓷的拟合电路也不能分析, 最后也采用了 YBBFS3 的拟合电路, 其拟合值以实线见图 8(a), 匹配效果比 YBBFS3 更为完美, 表明增加 Y 含量提高了电阻率, 改善了陶瓷的铁电性。分析所得的 YBBFS3、YBBFS4 热敏陶瓷各个部件电阻与 $1/T$ 的

函数展示在图 8(b)中。从图 8(b)可以看出, 在 YBBFS3、YBBFS4 热敏陶瓷中, 铁电畴对陶瓷体电阻的贡献最大, 畴壁次之, 晶界相对较小。铁电畴、畴壁、晶界的电阻与 $1/T$ 呈近似线性关系, 表明三个电学构件在此测试温度范围内都具有良好的 NTC 热敏效应, 并没有出现相变行为, 进而确保存

在较好的体相 NTC 热敏效应。

3 结论

1) $n = 0.02 \sim 0.08$ 时, 能在 1040°C 烧结成 $Y_n(\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_{1-n}\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ 陶瓷, 结构分析表明该陶瓷为伪立方钙钛矿结构, Y 加入使晶格常数 a 稍稍变短, 陶瓷晶粒约为 $1.0\ \mu\text{m}$ 的柱状晶型。

2) 陶瓷的 ρ_{25} 、 $\beta_{25/85}$ 和 E_a 分别处于 $2.17 \sim 9.17\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 、 $6757 \sim 7171\ \text{K}$ 和 $0.583 \sim 0.618\ \text{eV}$ 范围内, 且 ρ_{25} 、 $\beta_{25/85}$ 和 E_a 均随着 Y 含量的增加而升高。

3) 阻抗分析表明, 当 $n = 0.02$ 、 0.04 时, 陶瓷体电阻由晶界、晶粒和晶壳三个部分构成, 其中晶粒电阻最大, 晶壳次之, 晶界电阻相对较小; 当 $n = 0.06$ 、 0.08 时, 陶瓷体展现铁电性, 体电阻由铁电畴、畴壁和陶瓷晶界三者联合贡献; 在测试温度范围内, 晶界、晶壳、晶粒、铁电畴、畴壁电阻均表现出 NTC 热敏行为。

参考文献:

- [1] Parlak M, Hashemi T, Hogan M J, *et al.* Electron beam evaporation of nickel manganite thin-film negative temperature coefficient thermistors. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1998, **17**(23): 1995–1997.
- [2] Schmidt R, Brinkman A W. Preparation and characterization of NiMn_2O_4 films. *Int. J. Inorg. Mater.*, 2001, **3**(8): 1215–1217.
- [3] Vakiv M, Shpotyuk O, Mrooz O, *et al.* Controlled thermistor effect in the system $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_{2y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**(10/11): 1783–1785.
- [4] Park K, Kim S J, Kim J G, *et al.* Structural and electrical properties of MgO -doped $\text{Mn}_{1.4}\text{Ni}_{1.2}\text{Co}_{0.4-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) NTC thermistors. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, **27**(4): 2009–2016.
- [5] Park K. Structural and electrical properties of $\text{FeMg}_{0.7}\text{Cr}_{0.6}\text{Co}_{0.7-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.3$) thick film NTC thermistors. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, **26**(6): 909–914.
- [6] Veres A, Noudem J G, Perez O, *et al.* The effect of manganese substitution to gallium on the physical properties of $\text{MgGa}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ spinel type ceramic thermistors. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, **27**(13/14/15): 3873–3876.
- [7] Park K, Lee J K. The effect of ZnO content and sintering temperature on the electrical properties of Cu-containing $\text{Mn}_{1.95-x}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.15}\text{Cu}_{0.45}\text{Zn}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.3$) NTC thermistors. *J. Alloys Compd.*, 2009, **475**(1/2): 513–517.
- [8] Yuan C L, Liu X Y, Zhou C R, *et al.* Electrical properties of lead-free thick film NTC thermistors based on perovskite-type $\text{BaCo}^{\text{II}}_x\text{Co}^{\text{III}}_{2-x}\text{Bi}_{1-3x}\text{O}_3$. *Mater. Lett.*, 2011, **65**(5): 836–839.
- [9] Luo Y, Liu X Y, Li X Q, *et al.* BaBiO_3 -doped SrTiO_3 -based NTC thermistors. *J. Alloys Compd.*, 2007, **433**(1/2): 221–224.
- [10] Yuan C L, Liu X Y, Yang Y, *et al.* Negative temperature coefficient thermistor based on $\text{BaFe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{3-x}$ solid solutions. *J. Mater. Sci.*, 2010, **45**(10): 2681–2687.
- [11] Gutierrez D, Peña O, Duran P, *et al.* Crystalline structure and electrical properties of $\text{YCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ solid solutions. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22**(8): 1257–1262.
- [12] Gutierrez D, Peña O, Duran P, *et al.* Crystal structure, electrical conductivity and Seebeck coefficient of $\text{Y}(\text{Mn}, \text{Ni})\text{O}_3$ solid solution. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22**(4): 567–572.
- [13] Feltz A. Perovskite forming ceramics of the system $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Ti}^{\text{IV}}_{x+y}\text{Co}^{\text{II}}_y\text{Co}^{\text{III}}_{1-x-2y}\text{O}_3$ for NTC thermistor applications. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**(14/15): 2367–2376.
- [14] Nobre M A L, Lanfredi S. Negative temperature coefficient thermistor based on $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ ceramic: an oxide semiconductor at high temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(14): 2284–2286.
- [15] Park K, Lee J K. Mn-Ni-Co-Cu-Zn-O NTC thermistors with high thermal stability for low resistance applications. *Scripta Mater.*, 2007, **57**(4): 329–332.
- [16] Yuan Xueping, Sun Yue, Xu Mingxiang. Effect of Gd substitution on the structure and magnetic properties of YFeO_3 ceramics. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, **196**: 362–366.
- [17] Park K, Han I H. Effect of Cr_2O_3 addition on the microstructure and electrical properties of Mn-Ni-Co oxides NTC thermistors. *J. Electroceram.*, 2006, **17**: 1069–1073.
- [18] Yuan C L, Liu X Y, Ma J F, *et al.* Study on the microstructures and electrical properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.49}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$ thermistor ceramics. *Acta Phys. Sin.*, 2010, **59**(6): 4253–4260.
- [19] Yuan C L, Liu X Y, Zhou C L, *et al.* Characterization of the BaBiO_3 -doped BaTiO_3 positive temperature coefficient of a resistivity ceramic using impedance spectroscopy with $T_c = 155$. *Chin. Phys. B*, 2011, **20**(4): 048701.
- [20] Mu C H, Liu P, He Y, *et al.* Study on the dielectric properties and dielectric relaxation of Fe-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Acta Phys. Sin.*, 2008, **57**(4): 2432–2437.
- [21] Venkataraman B H, Varma K B R. Impedance and dielectric studies of ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics. *J. Phys. Chem. Solids*, 2003, **64**(11): 2105–2112.
- [22] Shao S F, Zheng P, Zhang J L, *et al.* Microstructures and electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Acta Phys. Sin.*, 2006, **55**(12): 6661–6666.