

高居里温度 $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 无铅正温度系数电阻陶瓷的制备

冷森林¹, 贾飞虎¹, 钟志坤¹, 杨琴芳¹, 李国荣², 郑嘹赢²

(1. 铜仁学院 物理与电子工程学院, 铜仁 554300; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 用传统的固相反应烧结法制备了 $(1-x\text{mol}\%)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{mol}\%(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3(\text{BBNT}x)$ 高温无铅正温度系数电阻 (positive temperature coefficient of resistivity, PTCR) 陶瓷。X 射线衍射表明所有的 BBNT x 陶瓷形成了单一的四方钙钛矿结构。SEM 分析结果显示随着 BNT 含量的增加, 陶瓷晶粒尺寸减小。空气中烧结的 0.2mol% Nb 掺杂的 BBNT1 陶瓷, 室温电阻率为 $\sim 10^2 \Omega\cdot\text{cm}$, 电阻突跳为 ~ 4.5 个数量级, 居里温度为 $\sim 150^\circ\text{C}$ 。氮气中烧结的 0.3mol% Nb 掺杂的 BBNT x ($10 \leq x \leq 60$) 陶瓷, 同样具有明显的 PTCR 效应, 居里温度在 $180\sim 235^\circ\text{C}$ 之间。随着 BNT 含量的增加, 材料的室温电阻率增大, 同时陶瓷的电阻突跳比下降。

关键词: $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$; 无铅; 正温度系数电阻; 制备

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Fabrication of High T_c $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ Lead-free Positive Temperature Coefficient of Resistivity Ceramics

LENG Sen-Lin¹, JIA Fei-Hu¹, ZHONG Zhi-Kun¹, YANG Qin-Fang¹, LI Guo-Rong², ZHENG Liao-Ying²

(1. Institute of Physics and Electronics Engineering, Tongren University, Tongren 554300, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: High curie temperature (T_c) $(1-x\text{mol}\%)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{mol}\%(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3(\text{BBNT}x)$ lead-free positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) ceramics were prepared by the conventional solid state reaction sintering method. XRD patterns showed that all BBNT x samples had a single tetragonal phase perovskite structure. The SEM results showed that as the content of BNT increased from 1mol% to 60mol%, the average grain size monotonously decreased. The 0.2mol% Nb-doped BBNT1 ceramic sintered in air had low room-temperature resistivity (ρ_{25}) of $\sim 10^2 \Omega\cdot\text{cm}$ and high resistivity jump (maximum resistivity [ρ_{\max}]/minimum resistivity [ρ_{\min}]) of ~ 4.5 orders of magnitude with T_c at about 150°C . The 0.3mol% Nb-doped BBNT x ($10 \leq x \leq 60$) ceramics, sintered in N_2 , also showed distinct PTCR effect with T_c between 180°C and 235°C . As the BNT content increased, the ρ_{25} of the BBNT x rapidly increased with the resistivity jump decrease.

Key words: $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$; lead-free; positive temperature coefficient of resistivity; fabrication

空气中烧结的施主掺杂 $\text{BaTiO}_3(\text{BT})$ 陶瓷在室温 下为半导体, 在居里温度(T_c), 陶瓷发生铁电-顺电相

收稿日期: 2014-11-07; 收到修改稿日期: 2015-02-14

基金项目: 中国科学院无机功能材料与器件重点实验室开放基金(KLIFMD-2012-02); 贵州省优秀人才基金(黔教合 KY 字 [2012] 102 号和 TZJF-2011-10); 贵州省大学生创新项目(201310665002, S1250)

Foundation of Key Laboratory of Inorganic Function Material and Device, Chinese Academy of Sciences (KLIFMD2012-02); Special Foundation for Scientists of Guizhou Province (KY[2012]102 and TZJF-2011-10); Student Innovation Project of Guizhou Province (201310665002, S1250)

作者简介: 冷森林(1981-), 男, 副教授. E-mail: lengsenlin@sohu.com

通讯作者: 李国荣, 研究员. E-mail: grli@sunm.shcnc.ac.cn

变,电阻率增大几个数量级,这种现象称为PTCR效应^[1-2]。由于这种独特的效应,PTCR材料被广泛应用于恒温发热、大功率发热、过流过热保护和温度传感等方面^[3]。 BaTiO_3 的居里温度约 130°C ,目前高温PTCR材料主要采用的是 $\text{BaTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ 体系^[4],但是Pb有毒性,并且在高温烧结过程中容易挥发,对环境造成污染。因此,必须要研发高温无铅PTCR材料。

$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT)是一种A位复合钙钛矿结构的铁电材料,居里温度高(320°C),能够与 BaTiO_3 形成固溶体,使BT-BNT体系有望取代高温含铅PTCR材料。2005年,日本科学家Takeda等^[5]首次制备了BNT含量为5mol%的BT-BNT无铅PTCR陶瓷,样品在空气中烧结,居里温度约 170°C ,室温电阻率约 $10^2\ \Omega\cdot\text{cm}$,电阻突跳约3个数量级。随后,Shimada^[6]和Takeda^[7]等制备了BNT含量为10mol%~80mol%的BT-BNT无铅PTCR陶瓷,样品在低氧分压下烧结,进一步提高了材料的居里温度。Pu等^[8]研究了Nb和Mn共掺杂的BT-BNT陶瓷的PTCR性能。Li^[9]和李燕燕^[10]等也研究了Nb掺杂的BT-BNT陶瓷的PTCR性能。我们前期工作研究了Y掺杂的BT-BNT陶瓷的PTCR性能^[11]。除了掺杂改性,对材料的制备工艺也有很多研究报道。Li等^[12]采用溶胶-凝胶法,Wei等^[13]采用还原再氧化的烧结技术制备了BT-BNT无铅PTCR陶瓷。现有的文献报道的研究重点主要是通过不同的制备工艺和施受主掺杂来提高材料的PTCR性能,但与传统的含铅材料相比,无铅PTCR材料的居里温度还不够高,整体性能也不如含铅材料。

本工作以 BaTiO_3 为研究对象,通过加入 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 来提高材料的居里温度,并通过掺入不同的施主杂质使材料半导化。对不同BNT含量的样品,采用在空气中或氮气中烧结的制备工艺,制备出高居里温度高性能的无铅PTCR陶瓷。

1 实验方法

采用传统的固相反应烧结法制备(1-xmol%) $\text{BaTiO}_3\text{-xmol%}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ (BBNTx)高温无铅PTCR陶瓷,PTCR材料的主体配方为BBNTx(x=1、10、20、30、40、50、60),掺入不同的施主元素(Bi_2O_3 、 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5)。首先按照材料的组成进行配料,采用行星磨磨机球磨4h进行混料,球磨介质为乙醇。将混合均匀的料浆烘干、过筛,并且压块预合成,合成温度为 $800\sim 1100^\circ\text{C}$ 。然后将合成好的料敲碎,再一次采用行星磨磨机球磨6h。磨好的料烘干过筛,添加8wt%的PVB造粒,

在150 MPa下压制成 $\phi 12\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的生坯片。其中BBNT1在空气中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 速度升温到 1330°C 并保温1h烧结,BBNTx(x=10、20、30、40、50、60)在氮气气氛中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 速度升温至 $1180\sim 1250^\circ\text{C}$ 并保温3h烧结。烧成后的PTCR陶瓷被上欧姆接触电极,在 540°C 保温10 min烧渗电极,再进行电学性能测试。

采用X射线衍射仪(D/max-2550VX, Rigaku, Tokyo, Japan)分析陶瓷的物相结构;采用扫描电镜(SEM)(S-570, Hitachi, Tokyo, Japan)观察陶瓷的表面形貌;采用数字万用表(2000 multimeter, Keithley, Cleveland, USA)测试陶瓷的电阻-温度特性。由电阻温度曲线可以得到陶瓷的室温电阻率(ρ_{25})、最小电阻率(ρ_{\min})、最大电阻率(ρ_{\max})、电阻突跳(ρ_{\max}/ρ_{\min})和 T_c (最小电阻的2倍对应的温度)。

2 结果与讨论

2.1 BBNTx陶瓷的相结构

图1为 Nb_2O_5 掺杂的BBNTx(x=1、10、20、40、60)陶瓷的XRD图谱,从图中可以看出,当BNT含量为1mol%~60mol%时,所有陶瓷的衍射峰均与纯的四方相 BaTiO_3 陶瓷的标准图谱一致。图1中没有出现新的衍射峰,说明没有生成第二相,BBNTx陶瓷为单一的四方钙钛矿结构,少量的Nb掺杂不影响材料的相结构,说明 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 和 Na^{+} 离子进入钙钛矿结构的A位,BBNTx形成完全固溶体。从图1还可以看出,随着BNT固溶量的增加,衍射峰整体向高角度方向偏移,这主要是因为用半径小的离子 Bi^{3+} (96 pm)和 Na^{+} (97 pm)取代了半径大的离子 Ba^{2+} (134 pm)的缘故,引起晶格收缩与畸变,从而导致衍射峰的移动。

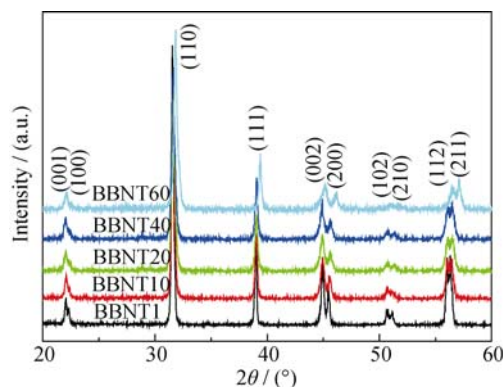


图1 Nb_2O_5 掺杂的BBNTx(x=1、10、20、40、60)陶瓷的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of Nb_2O_5 doped BBNTx (x=1, 10, 20, 40, 60) ceramics

2.2 BBNT_x 陶瓷的表面形貌

图 2 是 Nb₂O₅ 掺杂的 BBNT_x($x=1$ 、10、20、60) 陶瓷自然表面的 SEM 照片。当 BNT 含量为 1mol% 时, 陶瓷的表面形貌呈不规则的形状和分布, 表明陶瓷晶粒出现了异常生长, 而且晶粒大小差别比较明显, 大的晶粒尺寸超过了 20 μm , 晶粒的异常长大主要是由于陶瓷在空气中的烧结温度太高, 升温速度太快。而在氮气中烧结高 BNT 含量的 PTCR 陶瓷其烧结温度较低, 不易出现晶粒的异常生长。当 BNT 含量为 10mol% 时, 平均晶粒尺寸明显减小, 而且大小和分布都比较均匀, 大部分晶粒尺寸在 4 μm 左右。当 BNT 含量增加到 20mol% 时, 晶粒尺寸进一步减小, 晶粒的尺寸和分布也更加均匀了, 所有晶粒的大小在 1~2 μm 之间。当 BNT 含量达到 60mol% 时, 晶粒大小无明显减小, 所有晶粒的大小在 1 μm 左右。在 PTCR 陶瓷中, 晶粒是半导化的, 大的晶粒有利于降低材料的室温电阻率^[14]。因此, BBNT1 陶瓷有较低的室温电阻, 随着 BNT 含量的增加, 晶粒尺寸变小, 室温电阻会增加, 陶瓷的半导化也更加困难。

2.3 BBNT_x 陶瓷的电学性能

图 3 为不同施主掺杂的 BBNT1 陶瓷的电阻温度特性, 根据我们前期工作^[11, 15], 实验条件选定为: 施主掺杂量为 0.2mol%, 并且添加 1mol% 过量的 TiO₂, 样品在空气中 1330℃ 保温 1 h 烧结。从图 3 可以看出, 对不同的施主掺杂, 无论是在 A 位掺三价施主还是在 B 位掺五价施主, 陶瓷都能够半导化, 但不同施主掺杂陶瓷的半导化程度不一样, 其中 Sb、Bi 和 Ta 施主掺杂的陶瓷, 其室温电阻率在 10⁴ $\Omega\cdot\text{cm}$ 左右, 说明材

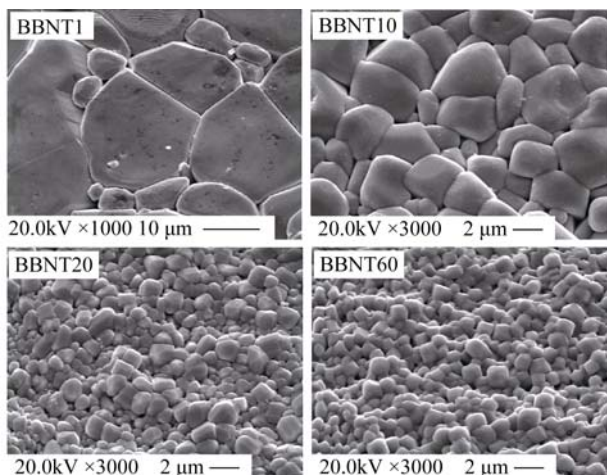


图 2 Nb₂O₅ 掺杂的 BBNT_x($x=1$ 、10、20、60) 陶瓷自然表面的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of the sintered surfaces of Nb₂O₅ doped BBNT_x($x=1$ 、10、20、60) ceramics

料的半导化程度不高, 相应的电阻突跳也不大, 不到 3 个数量级, 这可能是由于它们的离子半径不同, 在晶格中的固溶能力也不同, 而且不同元素的得失电子能力也不一样, 从而产生不同的缺陷结构。La 掺杂的 BBNT1 陶瓷的室温电阻率比 Bi、Sb 和 Ta 施主掺杂的陶瓷要小, 半导化程度更好。而 Y 和 Nb 施主掺杂的陶瓷, 室温电阻率最低($\sim 10^2 \Omega\cdot\text{cm}$), 电阻突跳比最大(4~4.5 个数量级), 说明 Y₂O₃ 和 Nb₂O₅ 施主掺杂的陶瓷的整体性能最佳。从图 3 还可以看出, 所有材料的居里温度约 150℃, 这主要是由于材料中 BNT 的含量都为 1mol%, 材料的居里温度主要是由 BNT 的含量决定, 少量的施主掺杂对居里温度影响不大。

在制备传统的 BT 基 PTCR 陶瓷时, 通常会添加过量的 TiO₂。过量的 TiO₂ 在晶界处容易产生富 Ti 第二相, 根据 Daniels 理论^[16], 富 Ti 第二相会产生 Ba 空位, 这些 Ba 空位往晶粒扩散, 在晶界处容易形成一个绝缘层, 提高材料的电阻突跳比。图 4

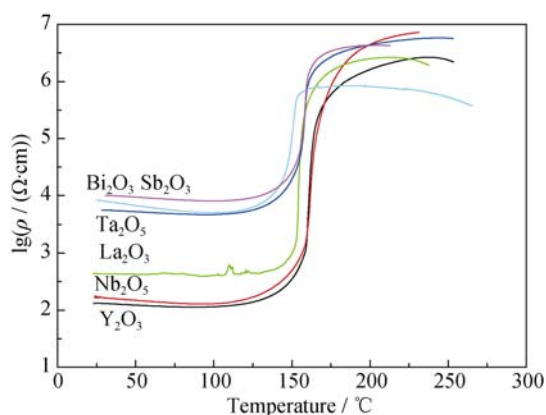


图 3 不同施主掺杂的 BBNT1 陶瓷的电阻温度特性

Fig. 3 Resistivity-temperature characteristics of the BBNT1 ceramics doped different donors

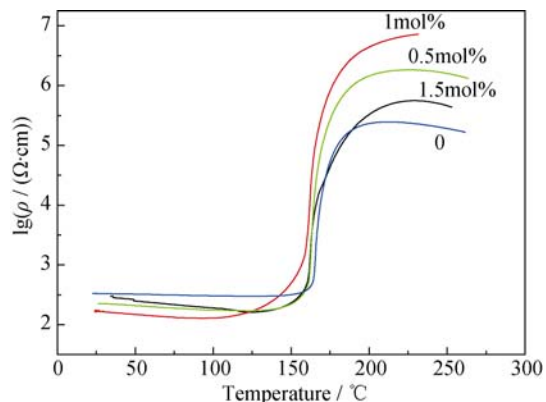


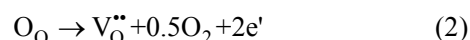
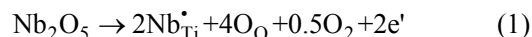
图 4 过量 TiO₂ 对 Nb₂O₅ 掺杂的 BBNT1 陶瓷电阻温度特性的影响

Fig. 4 Influences of excess TiO₂ on the resistivity-temperature characteristics of Nb₂O₅ doped BBNT1 ceramics

为过量 TiO_2 对 Nb_2O_5 掺杂的 BBNT1 陶瓷电阻温度特性的影响, Nb 掺杂量为 0.2mol%。没有添加过量 TiO_2 的样品的电阻突跳最小(~3 个数量级)。当 TiO_2 过量 0.5mol%~1mol%时, 陶瓷有最小的室温电阻率和最大的电阻突跳比(~4.5 个数量级)。当 TiO_2 过量为 1.5mol%时, 陶瓷各方面的电学性能又开始出现下降的趋势, 主要是过量的 Ti 偏析在晶界导致微观结构不均匀, 使晶界电阻明显增大。并且, Ti 过量太多, 使 B 位离子的总量大大多于 A 位离子的总量, 化学计量比的严重失衡将产生 A 位阳离子空位, 不利于陶瓷的半导化。从总体来看, 在空气中烧结 PTCR 陶瓷的室温电阻主要是由施主掺杂浓度决定, 过量 TiO_2 对材料室温电阻的影响不大, 添加过量 TiO_2 可以改变阳离子空位浓度, 从而影响电阻突跳比。

空气中烧结 BT-BNT 陶瓷的临界施主掺杂浓度很低, 但在还原气氛下烧结, 其施主掺杂浓度可以明显增加^[17]。由于纯 BNT 的烧结温度比纯 BT 低的多, 因此, 随着 BNT 含量的增加, BT-BNT 陶瓷的烧结温度会下降。通常情况下, 还原气氛中烧结的陶瓷需要再经过氧化处理才具有 PTCR 效应, 本实验主要通过氮气中一步烧结的工艺制备无铅 PTCR 陶瓷, 在降温过程的某一温度, 关掉氮气, 然后在空气中随炉冷却到室温, 使得到的材料具有明显的 PTCR 效应。图 5 为 Nb 掺杂的 $\text{BBNT}_x(x=10, 20, 30, 40, 50, 60)$ 陶瓷的电阻温度特性, Nb 掺杂量为 0.3mol%, 样品在氮气中 1180~1250℃保温 3 h 烧结, 并且在降温过程中 500℃左右关掉氮气。冷却过程中如果在更高温度下关掉氮气, 容易使整个陶瓷都被氧化, 表现出绝缘体特性; 关氮气温度

过低, 陶瓷的晶界不能够产生氧吸附, 没有晶界势垒, 从而失去 PTCR 效应^[18]。当 BNT 含量为 10mol%~60mol%时, Nb 掺杂的所有陶瓷在氮气中烧结都表现出良好的半导体行为, 其中 BBNT10 陶瓷的室温电阻率最小(~ $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$), 陶瓷的半导化是由于在氮气中烧结失氧, 以及五价的施主 Nb^{5+} 取代 B 位, 在陶瓷中将产生自由电子, 其缺陷方程如下:



从图 5 可知, BBNT 陶瓷的室温电阻率随着 BNT 含量的增加而增大, 这主要是由于陶瓷中的 Na^+ 和 Bi^{3+} 在高温烧结过程中容易挥发, 在晶格中产生阳离子空位, 从而导致电阻率的增加。另外, 一价的 Na^+ 离子取代 Ba^{2+} (Na_{Ba}'), 充当受主, 补偿陶瓷中的自由电子, 使得室温电阻率增加。冷却过程中 500℃左右关掉氮气, 使得空气中的氧能够扩散进入陶瓷的晶界处, 形成晶界势垒, 产生 PTCR 效应^[18]。其中 BBNT10 陶瓷室温电阻率为~ $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, 电阻突跳为~4 个数量级, 居里温度为~180℃, 其综合性能已经达到国内外同类材料的水平, 有望取代含铅材料获得实际应用。从图 5 还可以看出, 当 BNT 含量由 10mol%增加到 60mol%, 陶瓷的居里温度从~180℃升高到~235℃, 而陶瓷的电阻突跳从~4.0 下降到~1 个数量级。低的电阻突跳主要是由于陶瓷的室温电阻率较高, 而且高 BNT 含量的 BT-BNT 陶瓷在居里温度以下表现出强烈的 NTCR (Negative Temperature Coefficient of Resistivity) 效应。因此, 制备高居里温度高性能的 BT-BNT 无铅 PTCR 陶瓷关键是降低陶瓷的室温电阻率, 并且降低陶瓷在低温段的 NTCR 效应。

3 结论

采用传统的固相反应烧结法制备了 BBNT_x 高温无铅 PTCR 陶瓷, 所有的 BBNT_x 陶瓷形成了单一的四方钙钛矿结构。空气中烧结的 0.2mol% Nb 掺杂的 BBNT1 陶瓷, 室温电阻率为~ $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$, 电阻突跳为~4.5 个数量级。氮气中烧结的 0.3mol% Nb 掺杂的 $\text{BBNT}_x(10 \leq x \leq 60)$ 陶瓷, 同样具有明显的 PTCR 效应, 其中 BBNT10 陶瓷, 室温电阻率为~ $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, 电阻突跳为~4 个数量级。当 BNT 含量从 1mol%增加到 60mol%, 陶瓷的居里温度从~150℃升高到~235℃, 高居里温度高性能的无铅 PTCR 陶瓷, 有望取代含铅陶瓷获得应用。

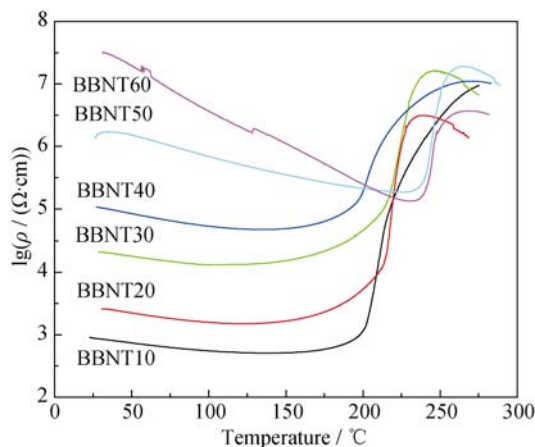


图 5 Nb_2O_5 掺杂的 $\text{BBNT}_x(x=10, 20, 30, 40, 50, 60)$ 陶瓷的电阻温度特性

Fig. 5 Resistivity-temperature characteristics of Nb_2O_5 doped $\text{BBNT}_x(x=10, 20, 30, 40, 50, 60)$ ceramics

参考文献:

- [1] HEYWANG W. Barium titanate as a semiconductor with blocking layers. *Solid-State Electron.*, 1961, **3(1)**: 51–58.
- [2] JONKER G H. Some aspects of semiconducting barium titanate. *Solid-State Electron.*, 1964(**7**): 895–903.
- [3] PAN YU, CHEN XU, REN PING, *et al.* State of the arts of high T_c PTC ceramics. *Piezoelectrics and Acoustooptics*, 1998, **20(5)**: 326–331.
- [4] ZHOU XUE-NONG, JIANG FENG, ZHAO FANG, *et al.* A study of the PTCR material based on $(\text{Ba}_{0.3}\text{Pb}_{0.7})\text{TiO}_3$. *Journal of Inorganic Materials*, 1993, **8(2)**: 196–200.
- [5] TAKEDA H, AOTO W, SHIOSAKI T. BaTiO_3 – $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ solid-solution semiconducting ceramics with $T_c > 130^\circ\text{C}$. *Appl. Phys. Lett.*, 2005(**87**): 102104.
- [6] SHIMADA T, TOUJI K, KATSUYAMA Y, *et al.* Lead free PTCR ceramics and its electrical properties. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007(**27**): 3877–3882.
- [7] TAKEDA H, SHIMADA T, KATSUYAMA Y, *et al.* Fabrication and operation limit of lead-free PTCR ceramics using BaTiO_3 – $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ system. *J. Electroceram.*, 2009(**22**): 263–269.
- [8] PU Y P, WU H D, WEI J F. Influence of doping Nb^{5+} and Mn^{2+} on the PTCR effects of $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.05}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.03}\text{TiO}_3$ ceramics. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 2011(**22**): 1479–1482.
- [9] LI H L, KANG J N, GUO F, *et al.* Effect of the Nb_2O_5 content on electrical properties of lead-free BaTiO_3 – $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics. *Ceram. Int.*, 2013(**39**): 7589–7593.
- [10] LI YAN-YAN, LI GUO-RONG, WANG TIAN-BAO, *et al.* Effects of niobium-doping on the structure and electrical properties of (Ba, Bi, Na) TiO_3 -based PTCR ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24(2)**: 374–378.
- [11] LENG S L, LI G R, ZHENG L Y, *et al.* Influences of Ba/Ti ratios on the positive temperature coefficient of resistivity effect of Y-doped BaTiO_3 – $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94(5)**: 1340–1342.
- [12] LI H L, YANG D A, QU Y F. Fabrication of high T_c BaTiO_3 – $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ positive temperature coefficient of resistivity ceramics using the sol-gel method. *Materials Letters*, 2013(**96**): 185–187.
- [13] WEI J F, PU Y P, MAO Y Q, *et al.* Effect of the reoxidation on positive temperature coefficient behavior of BaTiO_3 – $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93(6)**: 1527–1529.
- [14] DESU S B, PAYNE D A. Interfacial segregation in perovskites: III, Microstructure and electrical properties. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73(11)**: 3407–3415.
- [15] LENG S L, LI G R, ZHENG L Y, *et al.* Effect of donor concentration on the PTCR behavior of Y-doped BaTiO_3 – $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.*, 2013(**24**): 431–435.
- [16] DANIELS J, HARDTL K H, WERNIEKE R. PTC effect of barium titanate. *Philip Technical Review*, 1978, **38(3)**: 73–82.
- [17] PU YONG-PING, CHEN SHOU-TIAN, LANGHAMMER H T. Grain boundary reoxidation of barium titanate ceramics doped with lanthanum. *Journal of the Chinese ceramic society*, 2005, **33(10)**: 1237–1242.
- [18] HO I C, FU S L. Effect of reoxidation on the grain boundary acceptor state density of reduced BaTiO_3 ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75(3)**: 728–730.