

文章编号: 1000-324X(2003)06-1235-05

## 低电阻率 $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_{1.02}\text{O}_3$ PTCR 陶瓷界面缺陷态研究

曹明贺<sup>1</sup>, 袁俊<sup>1</sup>, 周东祥<sup>2</sup>, 龚树萍<sup>2</sup>

(1. 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084; 2. 华中科技大学电子科学与工程系, 武汉 430074)

**摘要:** 用 TEM 和 EDS 相结合的测试手段, 研究了低电阻率  $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_{1.02}\text{O}_3$ PTCR 陶瓷材料的界面元素分布. 根据界面元素分布的情况, 对低电阻率  $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_{1.02}\text{O}_3$ PTCR 陶瓷界面可能存在的缺陷态进行分析, 认为在低电阻率  $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_{1.02}\text{O}_3$ PTCR 陶瓷界面上主要存在以下缺陷结构:  $\text{Mn}^n\text{Ti}$ ,  $\text{Mn}^n\text{Ti}$  或  $\text{Al}^i\text{Ti}$ ,  $\text{V}^n\text{Ba}$ .

**关键词:** 低室温电阻率; PTCR 陶瓷; 晶界; 缺陷结构

**中图分类号:** TQ 174 **文献标识码:** A

### 1 引言

$\text{BaTiO}_3$  陶瓷材料的低阻化一直是  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷材料的一个重要研究方向和热点. 90 年代中期, 日本村田公司<sup>[1]</sup>的 PTCR 元件的室温电阻率就达  $8\Omega\cdot\text{cm}$ , 从发展趋势上看, 低电阻率 PTCR 材料的研究仍是今后十年国际上关注的课题. 材料电阻率的降低, 可以大大扩展高性能 PTCR 材料的应用范围, 如用于汽车低压直流电机的过电流保护. 据有关资料报道, 轿车, 特别是高级轿车中 PTCR 元件达数十个之多, 例如用于小型直流电机过电流保护的就有 60 余个, 如自动车门、汽车后视镜、汽车天窗、百叶窗自动天线、自动座椅、安全带等. 而目前国内该类元件为空白, 完全依赖进口. 鉴于此, 我们着重对  $\text{BaTiO}_3$  低电阻率 PTCR 陶瓷材料进行了研究和开发.

$\text{BaTiO}_3$ PTCR 效应起源于晶界势垒<sup>[2]</sup>, 而晶界势垒的形成与表面缺陷态密切相关<sup>[3]</sup>. 直接对晶界缺陷态进行观察十分困难, 所以, 人们往往采用对晶界元素分布的分析方式对晶界缺陷态进行研究<sup>[4]</sup>. 在本文中, 我们用这种方法对低电阻率  $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_{1.02}\text{O}_3$ PTCR 陶瓷界面可能存在的缺陷态进行分析.

### 2 实验

#### 2.1 实验方法

以  $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_{1.02}\text{O}_3$  为材料体系, 添加  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为助熔剂, 以  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  作为施主掺杂剂, 加入一定量  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  溶液. 经  $1300^\circ\text{C}$  烧结, 涂敷铝电极, 烧渗, 得到室温电阻

收稿日期: 2002-10-08, 收到修改稿日期: 2002-11-26

基金项目: “国家 863” 项目 (715-006-0080); 中国博士后基金项目

作者简介: 曹明贺 (1974-), 男, 博士. E-mail: minghecao@tsinghua.edu.cn

率在  $5\Omega\cdot\text{cm}$  的 PTCR 陶瓷, 制备工艺详见文献 [5] 和 [6].

## 2.2 测试手段

采用 TEM 和 EDS 相结合的方法对晶界和晶粒的成分进行定量测量. 具体为: 以晶界为起点, 每隔 50nm 对晶粒取点进行元素定量测量.

## 3 实验结果和讨论

### 3.1 Ca 元素的分布

首先采用电子微探针技术对晶粒和晶界处 Ca 元素的分布进行分析, 结果如图 1 所示. 由图可见, Ca 元素在晶界和晶粒上均匀分布. 由于 Ca 在陶瓷材料中均匀分布, 所以在对材料体系中其它元素分布的研究中, 我们将以 Ca 元素作为基准, 根据取点位置处元素含量与 Ca 含量比值的相对变化量来衡量元素在不同位置的分布情况.

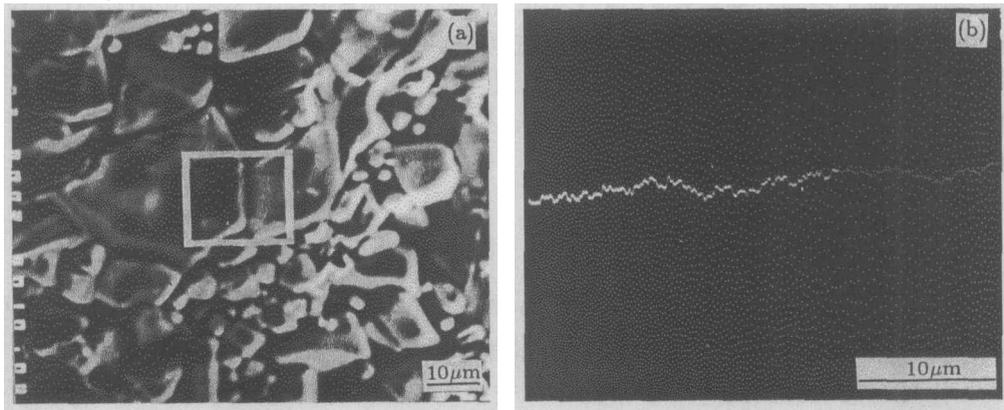


图 1 Ca 在晶粒和晶粒边界处的线分布

Fig. 1 Distribution of Ca in grain and grain boundary

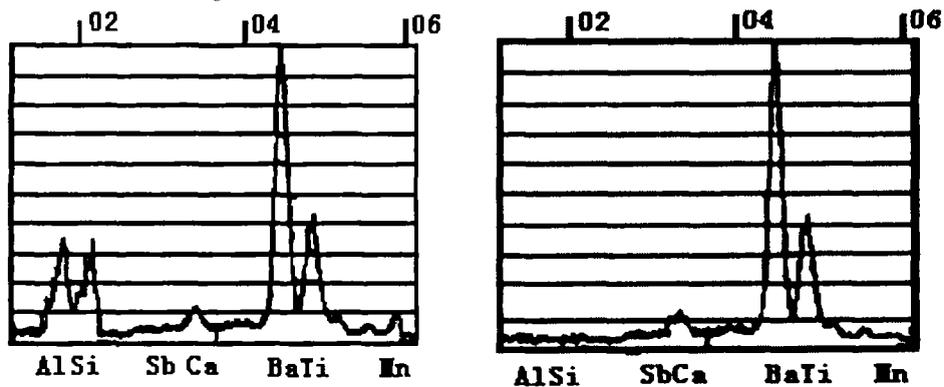


图 2 晶界区 (a) 和距晶界 50nm (b) 处元素的 EDS 谱

Fig. 2 EDS spectra of grain boundary (a) and that of 50nm from grain boundary (b)

### 3.2 其它元素的分布

图 2 为晶界处 (a) 和距晶界 50nm 处 (b) 元素的 EDS 谱. 由图可知, 在晶界处 Si、Al 的特征谱峰十分明显, 在距晶界 50nm 处, Al、Si 元素的谱峰基本消失, 所以推断 Al、Si 元素在陶瓷晶界处有明显的偏析现象.

对于受主 Mn 在晶界和晶粒中的分布, 我们进行了逐点分析. 由于 Mn 在材料体系中引入量很低, 该元素没有 Al 和 Si 元素在陶瓷晶界上偏析行为那么明显. 通过 Mn 与 Ca 元素摩尔浓度的比值作图 (见图 3) 可发现, 在晶界处 Mn/Ca 摩尔浓度比值为  $4.17 \times 10^{-3}$ , 在距离晶界 50nm 处其值降低到  $2.46 \times 10^{-3}$ , 随距晶界距离的增加, Mn/Ca 摩尔浓度比值基本稳定在  $1.75 \times 10^{-3}$ , 可见 Mn 在晶界区也有一定程度的富集. 同样, 在对施主 Sb 含量的检测中, 我们发现 Sb 在晶界上无富集现象. 图 4 是晶界区 Sb/Ca 摩尔浓度比值的变化曲线. 结果表明: 在晶界处 Sb/Ca 摩尔浓度比值为  $3.75 \times 10^{-2}$ , 随距晶界距离的增加, Sb 含量有所增加; 当距晶界 100nm 处, Sb/Ca 值增加到  $3.94 \times 10^{-2}$ . 从曲线总的趋势上看, Sb/Ca 摩尔浓度比值基本稳定在  $3.75 \times 10^{-3}$  左右, 所以认为施主 Sb 比较均匀的分布在晶粒和晶界处.

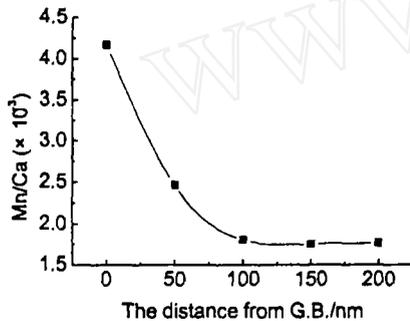


图 3 晶界区 Mn/Ca 摩尔浓度比值的变化  
Fig. 3 Variation of Mn/Ca in the grain boundary

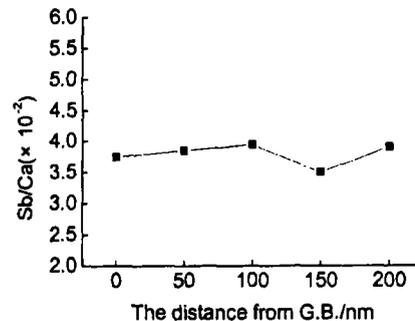
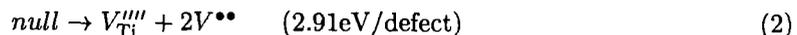


图 4 晶界区 Sb/Ca 摩尔浓度比值的变化  
Fig. 4 Variation of Sb/Ca in the grain boundary

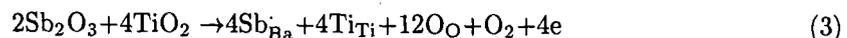
### 3.3 讨论

对三元系 BaTiO<sub>3</sub>PTCR 陶瓷来说, 由于缺陷形成能的差异, 使得晶界或晶粒表面产生电势差. Lewis 和 Catlow<sup>[7]</sup> 在计算 BaTiO<sub>3</sub> 中 Schottky 或 Frenkel 缺陷的形成能中发现, 在 BaTiO<sub>3</sub> 结构中应该为完全的 Schottky 反应:

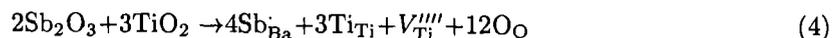


而形成 Frenkel 缺陷时, 缺陷形成能分别为: 4.49eV/defect 和 7.57eV/defect. 所以, 在 BaTiO<sub>3</sub>PTCR 陶瓷中, 缺陷结构应以 Schottky 缺陷为主. 由于晶界是缺陷形成的源, 所以缺陷在晶界的聚集必将使晶界层带正的或负的电荷层.

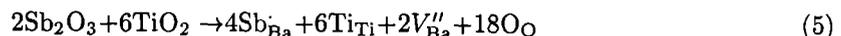
在钙钛矿结构的 BaTiO<sub>3</sub> 中, 由于离子结构十分紧密, 填隙离子浓度很少, 可忽略其对晶界态的影响. 所以, 在 12 配位的 Ba 和 6 配位的 Ti 结构中可能存在的缺陷应以  $V_{\text{O}}^-$ ,  $V_{\text{Ba}}''$ ,  $V_{\text{Ti}}''''$  为主, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为施主杂质制得的 BaTiO<sub>3</sub>PTCR 陶瓷表面态可能存在的形式有以下情况: 当满足化学计量比关系时,



当钛空位占主导时,



当钡空位占主导时,



在以上分析的缺陷系中, 由于  $V_{\text{Ti}}''''$  空位有效电荷为四级电离, 一般认为形成的可能性

较少;但近年来也有人认为  $V_{Ti}'''$  更易于形成,因为它比等价于形成两个  $V_{Ba}''$  所需形成能更低,然而这种说法至今还没有实验加以验证.在低电阻率  $BaTiO_3$ PTCR 陶瓷的制备过程中,  $Ba/Ti < 1$  (实验中,材料体系中引入了过量的 Ti),故化学缺陷方程 (5) 可能性最大.所以在低电阻率  $BaTiO_3$ PTCR 陶瓷材料中,我们认为表面态形成应该主要取决于钡空位.

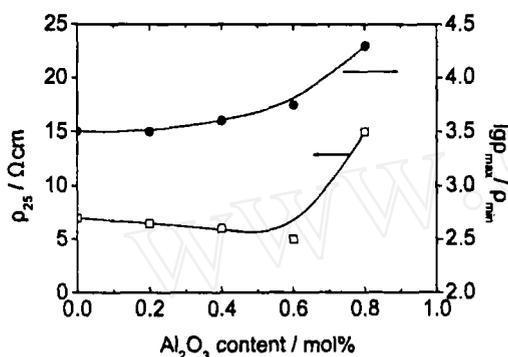
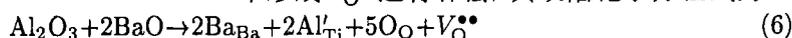


图 5 室温电阻率和升阻比与  $Al_2O_3$  含量的关系

Fig. 5 Dependence of  $\rho_{25}$  and  $\Delta\beta$  on  $Al_2O_3$  content

在  $BaTiO_3$  半导体材料中引入  $Mn^{2+}$  对提高 PTC 性能的原因有两种可能,首先一部分锰偏析到晶界上,由于锰的偏析加强了晶界对氧的吸附,从而提高了表面受主态;其次也可能一部分锰由于在居里点以上发生  $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + e$  的转化,从而使  $Mn^{3+}$  以受主的形式取代  $Ti^{4+}$ ,结果增加了表面受主态,大大提高了 PTCR 效应.

$Al_2O_3$  作为掺杂剂引入到  $BaTiO_3$ PTCR 陶瓷中有两种作用,它不仅可以在一定程度上降低烧结温度,起到烧结助熔剂的作用,同时它也是一种受主添加剂.根据离子半径的大小推断,材料体系中的  $Al^{3+}$  可取代 B 位  $Ti^{4+}$ ,形成受主中心,根据电中性原则,体系中形成  $V_O^\bullet$  进行补偿,其缺陷化学方程式为:



通过对  $R-T$  特性的测量发现,随  $Al_2O_3$  添加量的增加,PTCR 陶瓷升阻比由 3.5 个数量级升高到 4.8 个数量级(见图 5);当材料中引入  $> 0.6$ mol% 的  $Al_2O_3$  时,随  $Al_2O_3$  含量的增加,PTCR 陶瓷室温电阻率快速增大.这就进一步证实了 Al 在材料中的受主作用,由于  $Al_2O_3$  含量的增加,使得受主态密度增加,从而提高了晶界势垒高度.

Si 在晶界处的富集,主要与低电阻率 PTCR 陶瓷材料在制备中采取快速降温的烧结工艺曲线有关,它在材料体系中主要起烧结助剂作用.

## 4 结论

在低电阻率  $BaTiO_3$ PTCR 材料的制备中,引入施主和受主的量很少,它们在材料中一般进入晶格位置.对于 Sb 而言,它占据 Ba 位形成施主中心  $Sb_{Ba}^\bullet$ ;对于受主 Mn 和 Al,它们形成受主中心:  $Mn_{Ti}''$ 、 $Mn_{Ti}'$  或  $Al_{Ti}'$ .在低室温电阻率  $Ba_{0.92}Ca_{0.08}Ti_{1.02}O_3$ PTCR 陶瓷的晶界处有 Al 和 Mn 元素富集,故认为在晶界处存在或缺陷态;同时,由于在制备过程中,引入了过量的 Ti,故在晶界处金属阳离子空位以  $V_{Ba}''$  占主导地位.因此,我们认为,在低电阻率  $Ba_{0.92}Ca_{0.08}Ti_{1.02}O_3$ PTCR 陶瓷晶界上,主要存在下列点缺陷结构:  $Mn_{Ti}''$ 、 $Mn_{Ti}'$  或  $Al_{Ti}'$ ,  $V_{Ba}''$ .

## 参考文献

- [1] 西哲也. チタソバヴリム系瓷器半導体の製造方法, 特开平 4-264702(1992-9-21).
- [2] Heywang W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, 47 (10): 484-490.

- [3] Daniels J, Wernicke R. " Defect chemistry and electrical conductivity of doped barium titanate ceramics: Part V. New aspect of an improved PTC model ". Philips Res. Rep., 1976, **31** (6): 544-59.
- [4] Yamada A, Chiang Y M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78** (4): 909-914.
- [5] Cao M H, Zhou D X, Gong S P. *Materials Science and Engineering*, 2002, **B 88**: 35-39.
- [6] Cao M H, Zhou D X, Gong S P. *Materials Science Edition*, 2001, **16** (3): 26-32.
- [7] Lewis G V, Catlow C R A. *J. Phys. Chem. Solids.*, 1986, **47** (1): 89-97.

## Defect State in Grain Boundary of $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_{1.02}\text{O}_3$ Ceramics with Low Room Temperature Resistivity

CAO Ming-He<sup>1</sup>, YUAN Jun<sup>1</sup>, ZHOU Dong-Xiang<sup>2</sup>, GONG Shu-Ping<sup>2</sup>

(1. Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of electrical Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The distribution of elements on the grain boundaries of  $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_{1.02}\text{O}_3$  ceramics with low room temperature resistivity was studied by TEM combined with EDS. The point defects in the grain boundaries were also analyzed. The results show that the point defects in the grain boundaries of  $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_{1.02}\text{O}_3$  ceramics with low room temperature resistivity mainly include  $\text{Mn}''_{\text{Ti}}$ ,  $\text{Mn}'_{\text{Ti}}$  or  $\text{Al}'_{\text{Ti}}$ , and  $V''_{\text{Ba}}$ .

**Key words** low room temperature resistivity; PTCR ceramics; grain boundary; defect structure