

Ba_{0.57}Sr_{0.39}Ca_{0.03}Ti_{1.01}Nb_xO₃ 基正温度系数陶瓷材料制备及电学性能研究

周文昊^{1,2}, 欧阳琪¹, 马名生^{1,2}, 陆毅青¹, 刘志甫^{1,2}

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 无机功能材料与器件重点实验室, 上海 201899; 2. 中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

摘要: 低居里温度钛酸钡基正温度系数(Positive temperature coefficient, PTC)陶瓷因具有低温环境下电阻率随温度急剧变化的特性, 能够满足精密测温传感组件在低温领域的使用需求, 在深空探测等领域具有广泛的应用前景。但是, 低居里温度钛酸钡基 PTC 材料难以兼具小的低温电阻率与高的升阻比。本研究旨在通过元素掺杂优化低居里温度钛酸钡基 PTC 陶瓷的性能, 解决低温电阻率偏高与升阻比不足的矛盾。采用固相合成法制备了 Ba_{0.57}Sr_{0.39}Ca_{0.03}Ti_{1.01}Nb_xO₃ 低居里温度钛酸钡基 PTC 热敏陶瓷材料。通过 X 射线分析衍射(XRD)分析, 扫描电子显微镜(SEM)分析和电性能测试研究了陶瓷结构与性能的关系。不同烧结温度样品的电性能测试证明 1375 °C 是最优烧结温度, X 射线衍射分析确定了样品具有单一晶相, 扫描电子显微镜分析证实了 Nb 对晶粒的细化作用。对不同 Nb 掺杂含量的样品进行电阻率-温度测试, 发现在 $x = 0.0025$ 、 0.0030 时, 材料的低温电阻率下降至 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, 升阻比达到 6, 具有优良的 PTC 效应。介电常数-温度谱测试进一步确定了材料的居里温度为 0 °C, 并发现介电常数随 Nb 掺杂含量的增加呈现波动式上升。交流复阻抗谱测试表明材料 PTC 效应的产生与晶界效应有关。通过掺入 Sr 使得材料的居里温度降低至 0 °C, 使用 Nb 作为施主掺杂元素降低了材料低温电阻率, 向材料体系中引入 Mn 提高了材料的升阻比。该研究成功制备了居里温度低、低温电阻率小且升阻比高的钛酸钡基 PTC 陶瓷, 为航天领域的低温高精度温度传感组件研发提供了新思路。

关键词: 钛酸钡; 低居里温度; PTC 热敏陶瓷

中图分类号: TQ174

文献标志码: A

Synthesis and Electrical Characteristics of Ba_{0.57}Sr_{0.39}Ca_{0.03}Ti_{1.01}Nb_xO₃ Positive Temperature Coefficient Ceramics

ZHOU Wenhao^{1,2}, OUYANG Qi¹, MA Mingsheng^{1,2}, LU Yiqing¹, LIU Zhifu^{1,2}

(1. Key Laboratory of Inorganic Functional Materials and Devices, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Low Curie temperature Barium titanate-based positive temperature coefficient (PTC) ceramics, which exhibit significant resistivity changes with temperature in low temperature environments, fulfill the demand for precise temperature sensor components and hold broad application potential in deep space exploration. However, achieving both low low-temperature resistivity and high PTC intensity remains challenging in low Curie temperature barium titanate-based PTC materials. This study focuses on optimizing the performance of low-Curie-temperature barium titanate-based PTC ceramics through element doping, addressing the critical contradiction between elevated low-temperature resistivity and insufficient PTC intensity. A low Curie temperature barium titanate-based PTC thermistor ceramic material Ba_{0.57}Sr_{0.39}Ca_{0.03}Ti_{1.01}Nb_xO₃ was prepared *via* solid-state synthesis. X-ray diffraction (XRD) analysis, scanning electron

收稿日期: 2025-11-03; 收到修改稿日期: 2025-11-29; 网上出版日期: xxxx-xx-xx

作者简介: 周文昊(2000-), 男, 硕士研究生. E-mail: zhouwenhao221@mails.ucas.ac.cn

ZHOU Wenhao (2000-), male, Master candidate. E-mail: zhouwenhao221@mails.ucas.ac.cn

通信作者: 刘志甫, 研究员. E-mail: liuzf@mail.sic.ac.cn; 欧阳琪, 高级工程师. E-mail: ouyangqi@mail.sic.ac.cn

LIU Zhifu, professor. E-mail: liuzf@mail.sic.ac.cn; OUYANG Qi, senior engineer. E-mail: ouyangqi@mail.sic.ac.cn

microscopy (SEM) and electric tests were implemented to clarify the mechanism of structures and properties. Electrical property tests on samples sintered at different temperatures confirmed 1375 °C as the optimal sintering temperature. XRD analysis verified single crystalline phase composition. SEM images confirmed niobium's role in grain refinement. Resistivity-temperature tests on samples with varying Nb doping content showed that at $x = 0.0025$ and 0.0030 , the low-temperature resistivity dropped to $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ with a PTC intensity of 6, demonstrating excellent PTC characteristics. Dielectric constant-temperature spectra further confirmed the Curie temperature at 0 °C and the dielectric constant showed an oscillatory increase with the rise of Nb doping content. AC complex impedance spectra revealed that the PTC effect originates from grain boundary effects. Strontium doping reduced the Curie temperature to 0 °C, while niobium as a donor dopant decreased the low-temperature resistivity. Manganese was introduced to enhance the PTC intensity. This study pioneered the fabrication of barium titanate-based PTC ceramics exhibiting low Curie temperatures, exceptionally small low-temperature resistivity, and high PTC intensity, establishing a paradigm shift for developing cryogenic temperature sensors critical to aerospace thermal management systems.

Key words: barium taitanate; low Curie temperature; PTC thermistor ceramics

测温传感组件普遍应用于深空探测控温设备等航天器件中^[1],是保障高精度测温的核心。以往用于深空探测的热敏元件大多为负温度系数(Negative temperature coefficient, NTC)材料,电阻温度系数绝对值小于 7%/°C^[2],无法满足高精度测温要求。 BaTiO_3 基正温度系数(Positive temperature coefficient, PTC)陶瓷是一种热敏材料,当温度超过居里温度(Curie temperature, T_C)时,其电阻会随着温度的升高而急剧增大^[3]。相较于电阻温度系数小的 NTC 材料, BaTiO_3 基 PTC 陶瓷的电阻温度系数可达 10%/°C~40%/°C,利用 T_C 以上的电阻突跳效应,可以实现特定区间的高灵敏度测温^[4]。然而常见 BaTiO_3 基 PTC 陶瓷的 T_C 较高,为 60~400 °C^[5],无法满足空间低温环境下精密测温要求。因此,亟需研制低居里温度的 PTC 陶瓷材料,使得 PTC 陶瓷在更低温度下仍能产生较好的 PTC 效应,将温度数据转换为电学数据,以满足低温下的高精度测温传感需求。

以往学者研究发现,在 BaTiO_3 基 PTC 陶瓷中,通过掺入 Sr 可以降低材料的 T_C ,每掺入 1%(摩尔百分数)的 Sr, T_C 便会下降约 3.5 °C,是一种有效的手段^[6]。近年来,为降低 T_C 的同时提升 PTC 效应,低居里温度 BaTiO_3 基 PTC 陶瓷的相关研究主要围绕降低材料在 T_C 以下的低温电阻率,和提高材料的升阻比来展开。Yu 等^[7]通过固相反应法,制备了化学式为 $\text{Ba}_{0.997-x}\text{Ce}_{0.003}\text{Sr}_x\text{TiNb}_{0.002}\text{O}_3$ 的 BaTiO_3 基 PTC 陶瓷,通过调节 x 的数值将 T_C 降低至 35 °C。随后该团队将 Mn 与 Y 作为掺杂元素加入该材料体系中^[8],同时调控 Sr 的掺杂含量,制备了 T_C 为 18 °C 的 PTC 陶瓷,其低温电阻率为 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$,升阻比为 4。Sang 等^[9]制备了化学组成为 $\text{Ba}_{0.64}\text{Sr}_{0.36}\text{TiO}_3$ 的

PTC 陶瓷, T_C 为 20 °C,低温电阻率为 $800 \Omega \cdot \text{cm}$,升阻比为 2。Zhou 等^[10]制备了不同含量 Y_2O_3 掺杂的 BaTiO_3 基 PTC 陶瓷, T_C 为 20 °C,低温电阻率为 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$,升阻比为 4。Wang 等^[11]通过溶胶-凝胶法制备了 Nb 掺杂,化学式为 $\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{TiO}_3$ 的 BaTiO_3 基 PTC 陶瓷, T_C 降低至 -13 °C,低温电阻率为 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$,升阻比为 3.1,并调节了冷却速率等工艺参数以获得产品的最佳 PTC 性能。Xu 等^[12]通过溶胶-凝胶法制备了 La^{3+} 掺杂,化学式为 $\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{TiO}_3$ 的 BaTiO_3 基 PTC 陶瓷,并发现向粉体中掺入 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT)可以增强陶瓷的 PTC 性能,使得 T_C 降低到 -15 °C,低温电阻率为 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$,升阻比为 4。综上所述,现有低居里温度 BaTiO_3 基 PTC 陶瓷的研究中,可以通过改变制备方法、原料组成和合成工艺降低陶瓷的低温电阻率或提高升阻比。但是,仍存在着难以实现获取低的低温电阻率的同时增大升阻比的问题。这使得在 BaTiO_3 基 PTC 陶瓷在高精度测温场景中应用受到限制。

Nb 作为一种施主掺杂元素,应用于 BaTiO_3 基 PTC 材料中可以有效降低低温电阻率。同时 Mn 作为一种受主掺杂元素,可以升高 BaTiO_3 基 PTC 陶瓷的升阻比。Nb 和 Mn 的共同掺杂,在提升 BaTiO_3 基 PTC 陶瓷 PTC 效应的研究工作中进行过有效应用^[13],但在低居里温度 BaTiO_3 基 PTC 陶瓷中未曾深入研究。本研究采用固相合成法合成了 $\text{Ba}_{0.57}\text{Sr}_{0.39}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_{1.01}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 陶瓷材料,通过掺入 Sr 降低该材料的 T_C 至 0 °C;通过加入 Mn 作为受主掺杂,提高材料的升阻比;通过选取不同的 Nb 掺杂含量,同时调控烧结温度,探究 Nb 含量与烧结温度对低居里温度 BaTiO_3 基 PTC 陶瓷性能的影响,

以期获得兼具低居里温度、小低温电阻率与高升降阻比的 BaTiO_3 基 PTC 热敏陶瓷。对材料进行了物相表征与电学性能测试, 同时利用交流复阻抗谱等分析方式探究该材料 PTC 效应的来源。

1 实验方法

1.1 样品制备

本研究中 $\text{Ba}_{0.57}\text{Sr}_{0.39}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_{1.01}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 陶瓷($x = 0.0020, 0.0025, 0.0030, 0.0035, 0.0040, 0.0045, 0.0050$)的制备方法为固相反应法。首先, 按照材料的化学组成进行配料, 将 BaCO_3 (>99.9%, 福建贝思科电子材料股份有限公司)、 TiO_2 (>99.9%, 仙桃市中星电子材料有限公司)、 SrCO_3 (>99.9%, 无锡凯茂电子材料有限公司)、 CaCO_3 (>99.9%, 无锡凯茂电子材料有限公司)、 Nb_2O_5 (>99.9%, 广东羚光新材料股份有限公司)按照化学计量比称量好后, 装入球磨罐中, 向球磨罐加入氧化锆珠, 并使用乙醇作为球磨介质, 球磨 4 h。保证 Ti 的化学比略高的原因是过量钛可以降低 BaTiO_3 基 PTC 陶瓷的低温电阻率并提高其升降阻比, 优化 PTC 性能。引入 Ca 的目的是增强陶瓷的耐电压强度。出料后, 在 70°C 下干燥粉体。将烘干后的粉体过筛, 压实, 在 1150°C 进行预合成。合成后的粉体经研磨, 过筛后, 依照化学式称量并加入 MnCO_3 (99.95%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)和 Al_2O_3 (>99%, 国药集团)、 SiO_2 (>99.9%, 国药集团)、 TiO_2 (>99.9%, 仙桃市中星电子材料有限公司), 加入 MnCO_3 的目的是提高升降阻比, 加入 Al_2O_3 、 SiO_2 和 TiO_2 的目的是降低烧结温度。经过相同的球磨、干燥、过筛工序后, 添加 6%(质量百分数)的聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)溶液造粒, 并压片制成直径为 13 mm, 厚度为 5 mm 的陶瓷生坯。将生坯在 800°C 排胶后, 在不同温度下进行烧结。烧结后的陶瓷部分用于形貌表征, 其余同批次样品涂覆欧姆电极浆料后, 在 480°C 下烧渗电极, 再进行电性能测试。

1.2 样品表征

采用 X 射线衍射仪(D8 DISCOVER, 德国)分析陶瓷材料的物相组成; 采用扫描电子显微镜(飞纳台式扫描电镜专业版 Pro+ SED, 荷兰)观察陶瓷材料自然表面的微观形貌; 采用介电阻抗温谱仪(佰力博 DMS-2000 高低温系列介电阻抗温谱仪, 中国)测量陶瓷的介电常数-温度谱和交流复阻抗谱; 采用高低温试验箱(BYTH1000S-VA 环境与真空试验箱, 法国)、阻温曲线测试仪(佰力博 TRMS-216 热敏电阻

测量系统, 中国)和万用表(KEITHELEY DMM7510 万用表, 美国)测量陶瓷的电阻率-温度曲线。

2 结果与讨论

钛酸钡基 PTC 陶瓷对烧结条件非常敏感, 不仅烧结温度会影响 PTC 陶瓷的电性能, 升温降温条件同样也会影响 PTC 陶瓷的电性能。本研究在基料合成的基础上加入了 Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 系小料, 可以把烧结温度降低到 1400°C 以内。为了确定最佳烧结条件, 在 $1325\sim 1425^\circ\text{C}$ 范围内进行了烧结温度影响的研究。在 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率下升到目标温度, 保温 0.5 h 后, 自然降温到室温。扫描电子显微镜形貌分析和电性能测试表明在 1375°C 烧结的样品可以获得致密的陶瓷, 且陶瓷晶粒生长均匀, 表现出小的电阻率和优良的 PTC 效应。可见, 1375°C 是最佳的陶瓷烧结温度, 采用该温度下烧结样品进行后续实验。

对 1375°C 烧结的陶瓷样品进行了 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析, 测试结果见图 1。与立方相钛酸锶钡标准卡片(PDF#04-015-0511)相比, 样品没有出现新的衍射峰, 说明没有第二晶相的产生, 样品呈现单一的晶相结构。这同时也证明施主掺杂元素 Nb 完全进入 BaTiO_3 晶格中, 形成完全固溶体。与标准卡片相比, 样品的 XRD 图谱中衍射峰向高角度偏移, 说明半径小的 Nb^{5+} (70 pm) 不仅可能取代了半径接近的 Ti^{4+} (68 pm), 还取代了半径更大的 Ba^{2+} (135 pm) 或 Sr^{2+} (113 pm), 导致晶胞体积收缩与畸变^[14], 引起了衍射峰的移动。

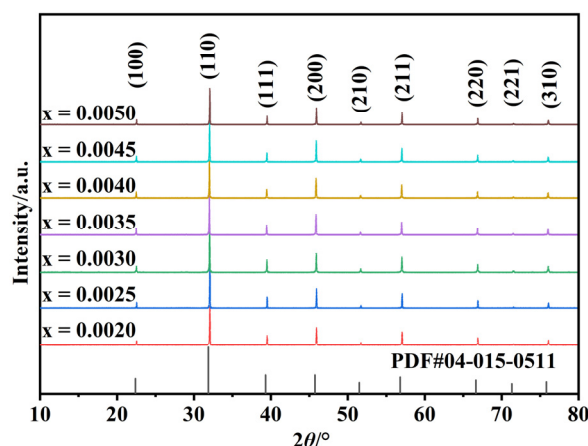


图 1 $\text{Ba}_{0.57}\text{Sr}_{0.39}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_{1.01}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of $\text{Ba}_{0.57}\text{Sr}_{0.39}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_{1.01}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ceramics

为探究 Nb 掺杂对烧结陶瓷表面形貌的变化, 对 1375°C 下烧结的陶瓷样品进行了扫描电子显微

镜(Scanning electron microscope, SEM)分析, 其结果如图 2 所示。由 SEM 图像可以看出, 在 1375°C 烧结下, $\text{Ba}_{0.57}\text{Sr}_{0.39}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_{1.01}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 陶瓷呈现出规则立方体的晶粒外形, 晶粒生长良好。这有助于导电

通路的形成, 降低低温电阻率。同时, 晶间存在着部分孔隙。适度的孔隙会促进晶界氧化, 提升升阻比, 因此, 陶瓷具有一定的孔隙率, 在确保导电通路不被破坏的前提下是有利于产生 PTC 效应的。

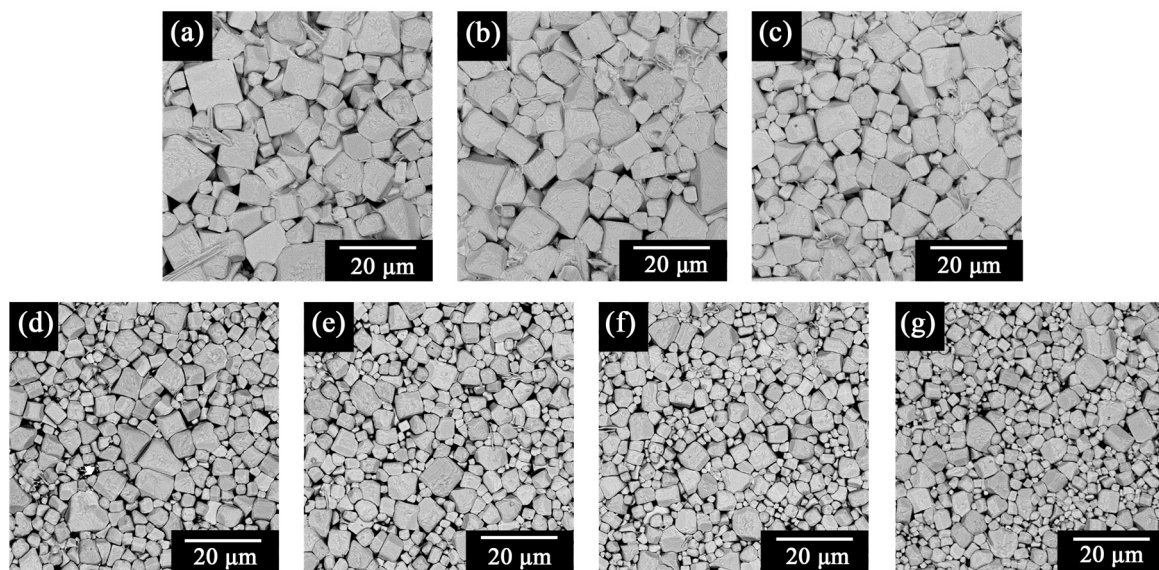


图 2 1375°C 下烧结的 $\text{Ba}_{0.57}\text{Sr}_{0.39}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_{1.01}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 陶瓷的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of $\text{Ba}_{0.57}\text{Sr}_{0.39}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_{1.01}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ceramics sintered at 1375°C

(a) $x = 0.0020$; (b) $x = 0.0025$; (c) $x = 0.0030$; (d) $x = 0.0035$; (e) $x = 0.0040$; (f) $x = 0.0045$; (g) $x = 0.0050$

通过 SEM 图像统计了晶粒的粒径分布图, 测量了平均粒径, 结果如图 3 所示。随着 Nb 含量的增加, SEM 图像中可以直观观察到晶粒尺寸逐渐减小。这是由于 Nb 含量升高后, 在烧结冷却时更多 Nb^{5+} 在晶界处偏析使得其晶界含量远大于晶粒含

量, 阻碍了晶界的移动, 不利于晶体生长, 导致陶瓷晶粒尺寸变小^[3,10]。从平均粒径的分布图可以得知, 随 Nb 含量的增加平均粒径逐渐下降, 最终收敛于 $3\mu\text{m}$ 附近。进一步印证了 Nb 对晶粒的细化作用。

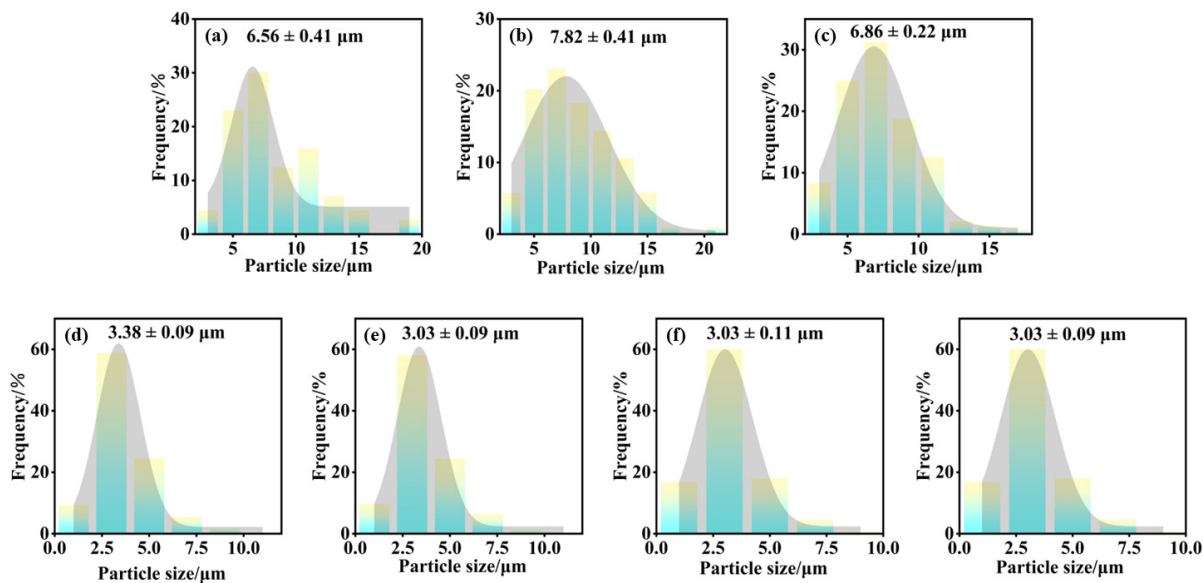


图 3 1375°C 下烧结的 $\text{Ba}_{0.57}\text{Sr}_{0.39}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_{1.01}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 陶瓷的平均粒径分布图

Fig. 3 Average grain particle size distribution of $\text{Ba}_{0.57}\text{Sr}_{0.39}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_{1.01}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ceramics sintered at 1375°C

(a) $x = 0.0020$; (b) $x = 0.0025$; (c) $x = 0.0030$; (d) $x = 0.0035$; (e) $x = 0.0040$; (f) $x = 0.0045$; (g) $x = 0.0050$

PTC 陶瓷的电阻率-温度曲线, 反映了电阻率随温度的变化规律, 能将温度这一物理量转化为易测的电学物理量。为探究 $\text{Ba}_{0.57}\text{Sr}_{0.39}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_{1.01}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 基 PTC 陶瓷的阻温特性, 测量了陶瓷的电阻率-温度曲线数据, 并依此计算了陶瓷样品的低温电阻率(于 $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 测量的电阻率, 记作 ρ_{-25})、室温电阻率(于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 测量的电阻率, 记作 ρ_{25})和升阻比(I), 相关结果整理于图 4 中。

其中, 升阻比的计算公式^[15]为式(1):

$$I = \lg \frac{\rho_{\max}}{\rho_{\min}} \quad (1)$$

式(1)中, $\rho_{\max}$ 是某一样品电阻率-温度曲线的电阻率最大值, $\rho_{\min}$ 是曲线的电阻率最小值, I 是升阻比 (PTC intensity, I)。

材料的电阻率-温度曲线图结果见图 4(a)。在最佳烧结温度下, 电阻率数值在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现拐点, 说明该 PTC 陶瓷的 T_C 为 $0\text{ }^\circ\text{C}$, 证实 Sr 的掺杂降低了 BaTiO_3 基 PTC 材料 T_C , 且与理论预计一致。除了 $x = 0.0020$ 时陶瓷在部分温区电阻率超出万用表量程, 无法测量出完整的电阻率-温度曲线外, 其他的样品均能通过完整的电阻率-温度曲线反应出材料的 PTC 特性。

图 4(b)反映了材料 ρ_{-25} 、 ρ_{25} 与 I 随 Nb 含量 x 变化的关系曲线。在温度到达 T_C 之前, 所有样品的低温电阻率 ρ_{-25} 均较低, $x \geq 0.0025$ 后, 样品的 ρ_{-25} 降至 $10^3\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 及以下, 满足了 PTC 材料在达到 T_C 前低温电阻率应较小的要求。随着 Nb 含量的增加, 在 $x > 0.0030$ 后电阻率的值不再显著随 x 变化而趋于稳定。这一现象可以由 Nb 施主掺杂的理论解释

[16]。Nb 作为施主掺杂元素替代了 BaTiO_3 晶体结构中的 A 位或 B 位原子, 由于 Nb^{5+} 的电荷大于 Ti^{4+} 和 $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$, 因此需要引入弱束缚的自由电子维持电荷平衡。这些自由电子作为载流子在 PTC 效应产生前的低温区间使材料具有低电阻率特性。随着 Nb 含量增加, 载流子浓度增大, 材料的低温电阻率随之减小。当 Nb 含量过高时, 由于自由电子的电荷补偿不足以弥补由于半导化掺杂带来的电荷差异, 需要在陶瓷内部引入阳离子空位缺陷, 如 Ba 或 Ti 空位等缺陷以平衡电荷^[17], 因此载流子浓度不再增加, 使得电阻率下降的趋势变缓。在室温下, 各陶瓷的 ρ_{25} 得相对于其 ρ_{-25} 而言, 都产生了数个数量级的跃升, 体现了这批陶瓷样品都具有 PTC 效应。随着 Nb 含量的增加, ρ_{25} 也逐渐降低, 最后趋近于定值, 变化趋势和 ρ_{-25} 相一致。这是因为 PTC 陶瓷在该温度区间内尚未产生本征激发, 载流子主要来源于 Nb 的半导化掺杂, 因此 ρ_{25} 与 ρ_{-25} 随 x 的变化趋势存在关联性。该陶瓷的升阻比 I 在 $x = 0.0025$ 时达到最大值, 为 6.39, 样品的 I 到达 6 证实了样品的 PTC 效应良好, 优于大多数同类型陶瓷材料。随着 Nb 含量的增加, I 值逐渐降低, 这是因为 Mn 的受主掺杂^[18]是 BaTiO_3 基 PTC 陶瓷中 I 增加的主要原因, 具体表现为受主态的 Mn 在晶界处偏析, 增大了 PTC 效应后的晶界势垒, 不利于载流子的移动, 因此 PTC 温区的电阻率跃升, 使得 I 上升。随着 Nb 含量增加, 施主杂质的掺入逐渐抵消了 Mn 受主掺杂的影响, 造成 I 的下降。从降低 ρ_{-25} 增加 I 的目标考虑, $x = 0.0025$ 及 $x = 0.0030$ 时, ρ_{-25} 低, I 大的陶瓷样品是 PTC 性能较好的样品。

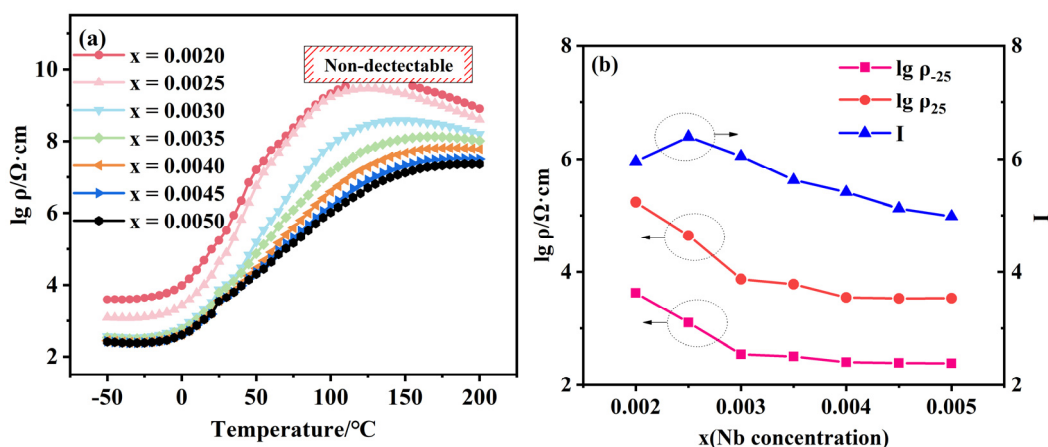


图 4 $\text{Ba}_{0.57}\text{Sr}_{0.39}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_{1.01}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 陶瓷的阻温特性

Fig. 4 The resistance-temperature characteristics of $\text{Ba}_{0.57}\text{Sr}_{0.39}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_{1.01}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ceramics

(a) The resistivity-temperature curves; (b) ρ_{-25} , ρ_{25} , I - x curves

为了更加准确的定位样品的 T_C , 并探究样品的介电性能, 对 $\text{Ba}_{0.57}\text{Sr}_{0.39}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_{1.01}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 基 PTC 陶瓷进行了介电常数-温度测试。图 5 是陶瓷样品进行介电常数-温度谱测试后获得的介电常数-温度谱图。样品在 0°C 处均存在一个介电常数峰值, 与 T_C 相吻合。PTC 陶瓷是半导化陶瓷, 温度到达 T_C 以前, 材料存在大量的离子、电子极化, 使得介电常数较高。电子极化存在一定的偶然性, 曲线规律并非完全一致。 x 值含量大的样品虽然由于施主掺杂含量多导致居里温度前介电常数增大, 未显示出介电峰形状, 但是仍可从 0°C 附近的拐点看出介电常数在该温度下发生的突变, 从而确定居里温度。可以用 BaTiO_3 的铁电-顺电相变理论解释该现象^[19]。温度在 T_C 以下时, BaTiO_3 晶格为铁电四方相, 晶格离子由于 c 轴方向的空间非对称性而产生自发极化, 自发极化使得温度在 T_C 以下的陶瓷具有较大的介电常数。温度高于 T_C 时, BaTiO_3 晶格变为顺电立方相, 自发极化消失, 此时陶瓷的介电常数根据居里-外斯定律迅速下降。 T_C 与介电常数峰值所在温度的一致性体现了陶瓷样品的 PTC 效应与铁电-顺电相变带来的结构变化相关。 Nb 含量增大后, 介电峰逐渐平缓, 表明 Nb 的掺杂改变了 BaTiO_3 晶格内的元素构成, 发生弥散相变使相变温度范围拓宽。弥散相变发生的原因, 可以由以下两种理论解释: 一是固溶体中容易存在不同的微区, 微区间的相变温度有差别, 因而使得整体材料的相变不在同一温度内发生而是在一个温度区间内发生, 导致了弥散相变^[20]; 二是 Nb 含量增加使得晶粒细化, 也会使得相变温度变宽发生弥散相变^[21]。材料的介电常数值随着 Nb 掺杂含量的增加出现波动式的上升, 上升的主要因素是掺杂产生的缺陷使陶瓷内部晶格扭曲产生应力, 导致介电常数大幅增高, 但是其他因素也会对陶瓷的介电常数产生影响^[22]。具体而言, x 值从 0.0035 变为 0.0040 时, 陶瓷密度有所下降, 密度的降低会使得介电常数下降, 部分抵消 Nb 掺杂提升介电常数的效应, 使得 0.0035 至 0.0040 时的介电常数未出现明显的升高。此外, 晶粒尺寸的降低也会影响介电常数。 x 在 0.0030 变为 0.0035 时, 从图 2 的 SEM 图像可以看出 Nb 掺杂量增大, 晶粒尺寸的下降后, 晶间孔隙增加, 引起了介电常数的下降。 Nb 掺杂浓度是影响介电常数的主要因素, 而晶粒尺寸, 致密度等是次要因素, 这些因素的突变会在 Nb 含量增加的部分区间内影响介电常数的变化。在多种因素^[10]的共同作用下, 介电常数不会随着 Nb 掺

杂含量的升高单调上升, 而是呈现出波动式上升的关系。

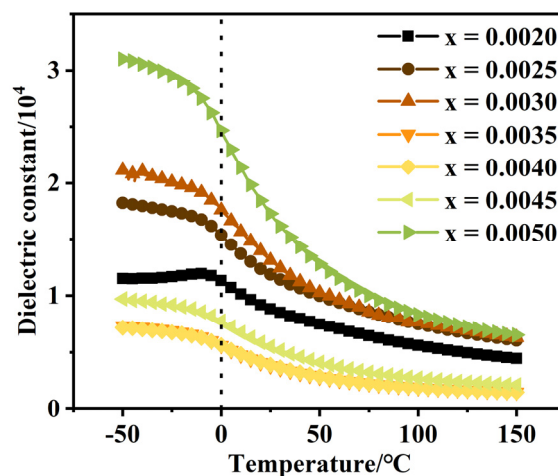


图 5 $\text{Ba}_{0.57}\text{Sr}_{0.39}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_{1.01}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 陶瓷的介电常数-温度谱图
Fig. 5 Dielectric constant-temperature spectra of $\text{Ba}_{0.57}\text{Sr}_{0.39}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_{1.01}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ceramics

对于 PTC 陶瓷而言, 其微观结构的电学信息可以用一个电阻与一个 RC 电路的串联来表示, 分别代表晶粒电阻(R_g)和晶界电阻(R_{gb})的贡献。根据电化学阻抗谱的相关知识^[23], PTC 陶瓷的阻抗可以表述为式(2):

$$Z = R_g + \frac{R_{gb}}{1 + j\omega\tau_{gb}} = Z' - jZ'' \quad (2)$$

式(2)里, Z 表示阻抗, R_g 表示晶粒电阻, R_{gb} 表示晶界电阻, ω 表示角频率, τ_{gb} 表示晶界 RC 电路的时间常数, Z' 和 Z'' 分别表示复阻抗的实部和虚部。 j 是虚数单位。以 Z' 为 x 轴, Z'' 为 y 轴, 可以形成一系列阻抗曲线。在交流阻抗谱中, 高频下与实轴的交点为晶粒电阻, 低频下与实轴的交点为晶粒与晶界电阻之和。阻抗曲线为一个近似半圆形, 称作 Cole-Cole 圆^[24]。利用电化学阻抗谱的相关知识可以对 PTC 效应的来源进行理论分析。

为深入分析 $\text{Ba}_{0.57}\text{Sr}_{0.39}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_{1.01}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 的 PTC 效应产生的原因, 对 PTC 性能较好的 $x = 0.0025$ 样品进行了交流阻抗分析。在 PTC 陶瓷中, 涂覆的电极与陶瓷表面的接触为欧姆接触, 因此可以忽略陶瓷表面与电极的界面效应。图 6 中, 通过交流复阻抗谱测试获取了 $\text{Ba}_{0.57}\text{Sr}_{0.39}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_{1.01}\text{Nb}_{0.0025}\text{O}_3$ 的交流阻抗谱图。交流阻抗谱图中, PTC 性能较好的样品在低温下具有明显的 Cole-Cole 圆, 在高温下阻抗曲线仅为一段弧线, 且在低频下(远离原点端)与实轴没有交点, 这主要是因为受到仪器的测量限制, 无法测出对应频率下的实轴交点值^[25]。在 T_C 以下

时,晶界电阻(R_{gb})和晶粒电阻(R_{g})都较小,随测试温度逐步上升, R_{gb} 与 R_{g} 持续上升。但是当温度升高到 T_{C} 以上后,样品的 R_{gb} 大幅增加, R_{g} 没有显著增加。在阻抗谱图中对应表现为: Cole-Cole 圆与实轴近端交点值几乎不变,与实轴远端交点值越来越大。同时材料表现出明显的 PTC 效应,这代表着 PTC 陶瓷材料的电阻增大主要是由 R_{gb} 增大引起的。

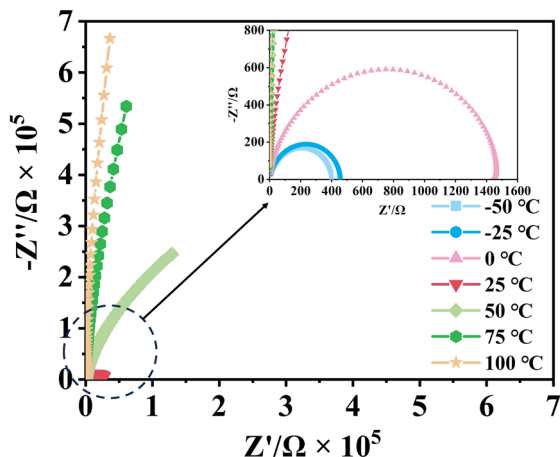


图 6 $\text{Ba}_{0.57}\text{Sr}_{0.39}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_{1.01}\text{Nb}_{0.0025}\text{O}_3$ 陶瓷的交流复阻抗谱图

Fig. 6 Complex impedance spectra of $\text{Ba}_{0.57}\text{Sr}_{0.39}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_{1.01}\text{Nb}_{0.0025}\text{O}_3$ ceramics

通过对交流阻抗谱图进行数据拟合^[26],可以求出 R_{gb} 与 R_{g} 的值。利用 Z-view 拟合软件拟合并换算后,得到的样品晶粒电阻率与晶界电阻率拟合值(ρ_{gb} 与 ρ_{g})与样品实际电阻率(ρ)测量值随温度变化的曲线如图 7 所示。在各温度下样品的 ρ_{g} 基本不变且很小。而样品实际电阻率测量值 ρ 的变化,与拟合得到的晶界电阻率 ρ_{gb} 的变化曲线相似,尤其是在 T_{C} 前后 PTC 效应开始产生的温度区间内, ρ_{gb} 与 ρ 非常吻合。通过电阻率的拟合分析与对比,进一步证明了 $\text{Ba}_{0.57}\text{Sr}_{0.39}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_{1.01}\text{Nb}_{0.0025}\text{O}_3$ 的 PTC 效应来源于晶界电阻在居里温度附近的跃变,说明 PTC 效应是一种晶界效应。

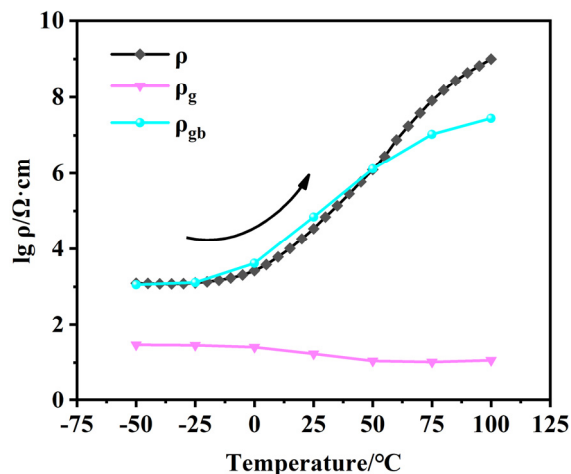


图 7 $\text{Ba}_{0.57}\text{Sr}_{0.39}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_{1.01}\text{Nb}_{0.0025}\text{O}_3$ 陶瓷的 ρ_{gb} 、 ρ_{g} 、 ρ 与温度的变化曲线

Fig. 7 ρ_{gb} , ρ_{g} , ρ -temperature curves of $\text{Ba}_{0.57}\text{Sr}_{0.39}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_{1.01}\text{Nb}_{0.0025}\text{O}_3$ ceramics

3 结论

采用固相反应法成功制备了低居里温度的钛酸钡基 PTC 热敏陶瓷材料 $\text{Ba}_{0.57}\text{Sr}_{0.39}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_{1.01}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 。XRD 表征结果表明,施主掺杂元素进入钛酸钡的晶格中形成固溶体,无第二晶相产生。SEM 图像与晶粒粒径分布图说明 Nb 含量上升会使得晶粒细化。通过调控 Nb 含量,发现当 $x > 0.0020$ 时,低温电阻率明显降低,且陶瓷样品具有明显的 PTC 效应;当 $x = 0.0025$ 、 0.0030 时的样品居里温度为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$,低温电阻率为 $10^3\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$,升温比为 6,具有优异的 PTC 效应。介电常数-温度谱测试进一步确定了陶瓷的居里温度为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$,验证了其 PTC 效应产生与铁电相变有关,并发现介电常数随 Nb 掺杂含量的升高波动式上升。交流复阻抗谱测试结果表明,材料的 PTC 效应主要来源于陶瓷晶界效应的贡献。该工作制备了性能优异的低居里温度 BaTiO_3 基 PTC 陶瓷材料,为低温下航天领域的高精度温度传感组件研发奠定了材料基础。

参考文献:

- [1] FENG J C, ZHANG X F, LIAO X, *et al.* Spacecraft intelligent autonomous thermal control method based on space environment prediction. *Spacecraft Engineering*, 2021, **30**(05): 45.
- [2] BECKER J A, GREEN C B, PEARSON G L. Properties and uses of thermistors-thermally sensitive resistors. *Electrical Engineering*, 1946, **65**(11): 711.
- [3] LI Y Y, LI G R, WANG T B, *et al.* Effects of niobium-doping on the structure and electrical properties of $(\text{Ba}, \text{Bi}, \text{Na})\text{TiO}_3$ -based PTCR ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(2): 374.

- [4] AHN J H, LEEGHIM H, LEE C Y. Resistance characteristics and particle arrangement of smart paint for surface temperature sensor. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2020, **20(7)**: 4263.
- [5] ZHANG W, ZHAO R, CHENG W-L. Temperature control performance of a spaceborne PTC heating system: dynamic modeling and parametric analysis. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2023, **44**: 102062.
- [6] BAKHTIAR S U H, DONG T, XUE B, *et al.* Positive temperature coefficient materials for intelligent overload protection in the new energy era. *Materials Today*, 2023, **71**: 108.
- [7] YU A, LI Q, FAN D, *et al.* Study on positive temperature coefficient of resistivity of co-doped BaTiO_3 with Curie temperature in room temperature region. *Science China Technological Sciences*, 2019, **62(5)**: 811.
- [8] YU A, LI Q. Temperature-dependent resistivity performance of Mn/Y-doped $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ compositions with potential thermal control applications. *Ceramics International*, 2020, **46(7)**: 8796.
- [9] SANG Z K, ZHAO R, CHENG W L. Study on temperature control characteristics of low-resistivity ceramic-based PTC material. *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics*, 2023, **49(08)**: 2147.
- [10] ZHOU Y X, YANG D, JIANG G M, *et al.* Effect of Y_2O_3 doping on dielectric-temperature and resistivity-temperature characteristics of barium strontium titanate ceramics. *High Voltage Engineering*, 2023, **49(11)**: 4686.
- [11] WANG Y, CHEN X. Investigation of the positive temperature coefficient resistivity of Nb-doped $\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{TiO}_3$ ceramics. *Crystals*, 2024, **14(5)**: 419.
- [12] XU W, WANG W, ZHANG X, *et al.* $(\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.45})_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1.01}\text{O}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ positive temperature coefficient resistivity ceramics with low Curie temperature ($\sim -15^\circ\text{C}$). *Materials*, 2024, **17(8)**: 1812.
- [13] PU Y, WU H, WEI J, *et al.* 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. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2011, **22(9)**: 1479.
- [14] LENG S L, JIA F H, ZHONG Z K, *et al.* 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. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30(6)**: 576.
- [15] CHENG X, CHEN X, LI X, *et al.* Influence of Ba/Ti ratio on PTCR effect of $\text{Ba}_m(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ ceramics prepared by the reduction sintering-reoxidation method. *Modern Physics Letters B*, 2018, **32(34n36)**: 1840071.
- [16] LIU Y S. The preparation and applications of the PTC thermistor heater. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 1981(**4**): 45.
- [17] MORRISON F D, COATS A M, SINCLAIR D C, *et al.* Charge compensation mechanisms in La-doped BaTiO_3 . *Journal of Electroceramics*, 2001, **6(3)**: 219.
- [18] LENG S, CHENG H, ZHANG R, *et al.* Electrical properties of La-Mn-codoped $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ lead-free PTCR ceramics. *Ceramics International*, 2021, **47(21)**: 30963.
- [19] BELL J G, GRAULE T, STUER M. Barium titanate-based thermistors: Past achievements, state of the art, and future perspectives. *Applied Physics Reviews*, 2021, **8(3)**: 031318.
- [20] SETTER N, CROSS L E. The role of B-site cation disorder in diffuse phase transition behavior of perovskite ferroelectrics. *Journal of Applied Physics*, 1980, **51(8)**: 4356.
- [21] HENNINGS D. Barium titanate based ceramic materials for dielectric use. *International Journal of High Technology Ceramics*, 1987, **3(2)**: 91.
- [22] LI Y L, QU Y F. Substitution preference and dielectric properties of Y^{3+} -doped $\text{Ba}_{0.62}\text{Sr}_{0.38}\text{TiO}_3$ ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, **110(1)**: 155.
- [23] ZHAO R Y, OUYANG Q, MA M S, *et al.* Influence of content of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ and $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ on the properties of lead-free PTC ceramics of the ternary solid solution system. *Materials Reports*, 2023, **37(10)**: 114.
- [24] TANG X F, TANG Z L, ZHOU Z G. Complex impedance spectra of BaTiO_3 based PTCR ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, **15(6)**: 1037.
- [25] LIU J, JIN G, CHEN Y, *et al.* Properties of yttrium-doped barium titanate ceramics with positive temperature coefficient of resistivity and a novel method to evaluate the depletion layer width. *Ceramics International*, 2019, **45(5)**: 6119.
- [26] HAO S E, WEI Y D. Effects of Sm_2O_3 doping on structure and electric characteristics of BaTiO_3 ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2003(**05**): 1069.