

# 掺杂弛豫铁电陶瓷材料的电阻—温度特性\*

王恩信\*\* 邓宏 姜斌

(电子科技大学信息材料工程学院 成都 610054)

**【摘要】** 在比较铁电体材料与弛豫铁电体材料的异同之处的基础上,采用一般陶瓷工艺制备的 U 型电阻—温度特性热敏电阻材料钛酸钡锶和钛酸铅锶等固溶体是一种掺杂弛豫铁电体。根据能带理论,用 Heywang 模型较好地解释了钛酸钡锶等材料中出现的 U 型电阻—温度特性。

**关键词** 铁电体; 弛豫铁电体; 固溶体; 热敏电阻; 晶粒间界势垒; Heywang 模型

**中图分类号** TN304.9

90年代初,TDK公司开发的 $\text{PbTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ 固溶体系的半导体陶瓷具有U(V)型和L型的电阻—温度特性,是一种新型的热敏电阻材料<sup>[1,2]</sup>。近年来我们在研制低温补偿PTC钛酸钡锶热敏电阻时也发现了这种U形的阻温特性。虽然U型热敏电阻温度的特性,可以由NTC和PTC热敏电阻器组合获得,但一个元件同时具有这种特性还是很少见的,而且其居里点随材料组成的改变可以在相当大的范围内变动,稳定性也很好。U型热敏电阻具有与现有的NTC一样的线性,其电阻温度系数为 $2\%/^\circ\text{C}\sim 8\%/^\circ\text{C}$ ;由于它具有PTC特性,在过电压时可以自动保护,是一种理想的智能元件。U型热敏电阻的主要用途是温度补偿、温度测定和液位检测。

虽然发现这种类型的智能热敏电阻已快十年,但对U型阻—温特性产生的机理,至今国内外尚未见报道,也很难用现有的PTC机理进行解释。我们认为可能是与材料的弛豫铁电性有关,本文对此进行了初步讨论。

## 1 铁电体材料与弛豫铁电体材料

铁电体(ferroelectric)在某一温度范围内具有自发极化性,且某极化强度可以随电场反转。在铁电态下,晶体的正电荷中心与负电荷中心不重合,在没有外电场时它也具有极性,具有很大的介电常数。

铁电材料的铁电性会在某一温度 $T_c$ 时消失,这个温度称为转变温度或居里点(Curie point),高于居里温度时,材料处于顺电状态。

钛酸钡是位移型铁电体的典型代表,此外还有铌酸锂、钛酸锶、钛酸铅、铌酸铅等材料,这些材料都具有钙钛矿结构。钛酸钡的居里点 $T_c$ 为 $120^\circ\text{C}$ ,高于 $120^\circ\text{C}$ 的顺电相是立方对称结构,低于 $120^\circ\text{C}$ 的铁电相为四方结构。当 $T < T_c$ ,Ti离子沿C轴发生自发极化,导致材料具有铁电性。钛酸铅和钛酸锶的居里温度分别为 $490^\circ\text{C}$ 和 $-250^\circ\text{C}$ 。具有钙钛矿结构的铁电体材料可用来制作电容器、PTC热敏电阻、压电器件和热释电器件等,是一类非常重要的功能电子材料。

铁电体材料有很高的介电常数,非常适合制作大容量电容器。钛酸钡等材料的介电常数虽高,但其随温度的变化太大,无法在一些精密电路中使用。后来发现具有钙钛矿结构的铌镁酸铅( $\text{PbMg}_{1/3}\text{NbO}_3$  PMN)等材料,它们的介电常数也很大(如PMN的 $\epsilon$ 为20 000左右),而且随温度的变化比钛酸钡平缓,适合作大容量电容器。这类材料称为弛豫铁电体(relaxor ferroelectric)。

与一般铁电体相比,弛豫铁电体具有以下特征:

1) 介电常数 $\epsilon$ 很高(弱电场情况),在居里温度附近呈现有峰值,居里温度以上仍有自发极化和电滞回线。

2) 在居里点 $T_c$ 附近,自发极化不像一般铁电体那样是一个突变点而是缓慢地变化。其介电常

1998年8月27日收稿,1999年1月29日修改定稿

\* 国防科工委预研基金资助项目

\*\* 男 61岁 大学 教授

数与温度满足以下关系

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_{\max}} \left[ 1 + \frac{(T - T_c)^\gamma}{\delta} \right] \quad (1)$$

这种相变称弥散性相变 (diffuse phase transition, DPT),  $\delta$  是弥散度参数,  $\gamma$  是修正因子, 对于理想的铁电材料  $\gamma=1$ , 弛豫铁电材料的  $2 \geq \gamma > 1$ 。

图 1 是铁电体与弛豫铁电体介电常数  $\varepsilon$  与温度的关系。

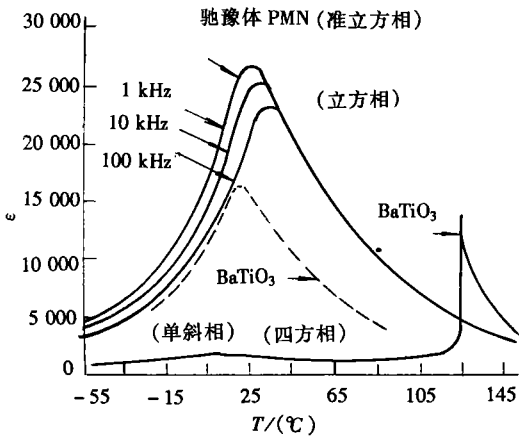


图 1 铁电体与弛豫铁电体的介电常数与温度的关系

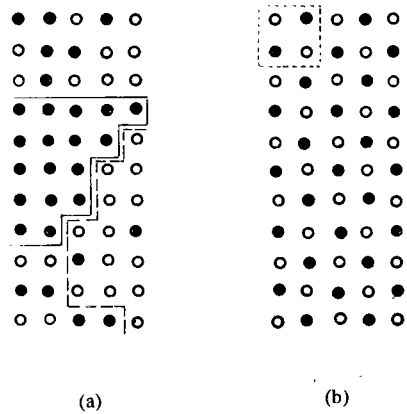


图 2  $(A_1A_2)BO_3$  的有序无序排列

从结构上看,  $BaTiO_3$  与弛豫铁电体 PMN 等都具有钙钛矿 (perovskite) 结构。钙钛矿结构的化学式一般表示为  $ABO_3$ 。当  $A$  位上有两种不同离子时, 它们可能是有序的, 也可能是无序的。图 2 是  $(A_1A_2)TiO_3$  钙钛矿结构的有序、无序离子排列示意图。由该图可见, 其中有以  $A_1(\cdot)$  为主的和以  $A_2(O)$  为主的微区 (微结构)。

一般来说,  $A_1BO_3$  和  $A_2BO_3$  的居里温度是不同的, 所以弛豫铁电体可以认为是一些不同居里点 ( $T_c$ ) 的铁电体的随机组合。当温度改变时, 顺电相与铁电相是逐渐变化而非突变的, 故称弥散相变<sup>[3]</sup>。一般认为, 弛豫铁电体是一类化学组成复杂的材料 (目前以钙钛矿结构为主), 在晶体中同一晶位上可以出现二种或二种以上的离子, 它们在纳米尺寸范围内存在着组成和结构上的不均匀。所以弛豫铁电体是一种由极性 (铁电) 与非极性 (顺电) 或不同居里点的铁电材料, 在纳米线度上复合在一起的材料。它们的具体结构可以通过电场、掺杂、烧结温度、升降温速度等来控制 and 改变。D.Viehland 等人已在透射电镜 (TEM) 下观察到 PMN 中的微区, 它们的尺度的确是纳米级。所以从另外一个角度来说, 弛豫铁电体是由不同居里点  $T_c$  纳米铁电体形成的一种复合材料。由于以上这些特性, 所以弛豫铁电体表现为: 在介电常数与温度关系曲线中介电常数峰变宽, 高于居里点附近仍有一定程度的自发极化等特殊的性质。

## 2 掺杂弛豫铁电体的电阻—温度特性

目前的 PTC 热敏电阻材料大都是掺杂 (如 Y、La 等在  $A$  位取代, 或 Ta、W、Sn 等在  $B$  位取代) 半导体化的 n 型钛酸钡; 通常用钛酸锶、钛酸铅等来调节居里温度。典型的 PTC 钛酸钡的阻—温特性如图 3 所示。

掺杂钛酸钡的阻—温特性可用 Heywang 理论进行解释。根据该理论, PTC 热敏电阻是由多晶钛酸钡陶瓷材料组成, 晶界间存在着两个背靠背的 Schottky 热垒, 如图 4 所示<sup>[4]</sup>。

这样, 掺杂钛酸钡材料的总电阻由晶粒与晶界两部分组成

$$\rho = \rho_{\text{晶粒}} + \rho_{\text{晶界}} \quad (2)$$

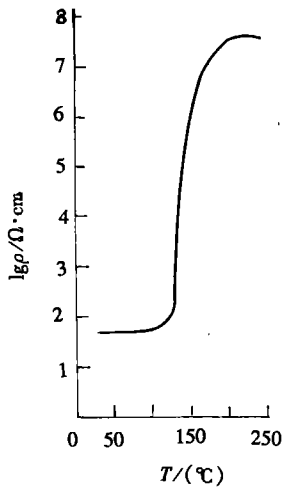


图 3 PTC 热敏电阻的阻—温特性

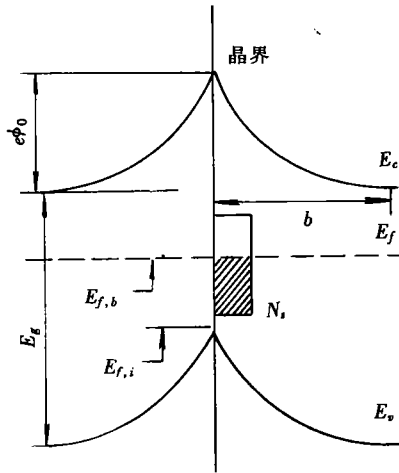


图 4 钛酸钡晶界处的 Schottky 势垒

可以证明，酸钡晶粒的晶界的两个背靠背的 Schottky 势垒  $\phi_b$  的高度为

$$\phi_b = q^2 N_s^2 / 2 \epsilon_0 \epsilon_r N_D \tag{3}$$

式中  $N_s$  为界面态密度，它与温度有关， $N_s = N_s(T)$ ； $N_D$  为施主浓度； $\epsilon_r$  为相对介电常数， $\epsilon_r = \epsilon_r(T)$ 。

铁电体钛酸钡介电常数与温度的关系如图 1 所示。当  $T < T_c$  时，钛酸钡处于铁电状态，介电常数很大(10<sup>4</sup> 左右)，加上铁电补偿的作用， $\phi_b \approx 0$ ，所以  $\rho_{晶界}$  很小，这时材料的电阻由晶粒电阻决定。由于晶粒是半导化的，所以在  $T < T_c$  时材料的电阻是比较小的。在  $T_c$  附近，钛酸钡发生铁电—

顺电相变，介电常数满足居里—外斯定律

$$1/\epsilon_r = 1/C (T - T_c) \tag{4}$$

式中  $T_c$  为居里点温度； $C$  为居里常数。

因为在居里点附近，材料成为顺电相， $\epsilon_r$  迅速减小，由式(3)可见， $\phi_b$  会迅速增大，这时晶界电阻成为材料电阻的主要贡献者。晶界电阻率可表示为

$$\rho_{晶界} = \rho_0 \exp(\phi_b / kT) \quad T > T_c \tag{5}$$

由于  $\rho = \rho_{晶粒} + \rho_{晶界} \approx \rho_{晶界}$ ，钛酸钡电阻剧烈增大，这就是 PTC 效应。

由于界面态具有受主特性，当  $\phi_b$  随温度增大时，受主态可以接近  $E_f$  (Fermi 能级)，有些陷阱上的电子可以进入导带，导带中的电子会对电导作出贡献。当温度高于居里温度后，半导体钛酸钡就具有 NTC 特性了。

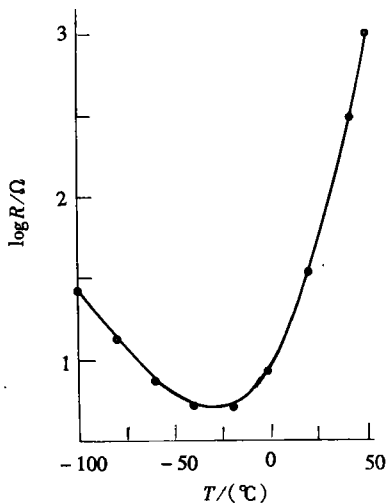


图 5 钛酸钡锶的 U 形阻—温曲线

### 3 掺杂钛酸钡锶弛豫铁电体的电阻—温度特性

因为锶、钡和铅的离子半径分别为  $Sr^{2+}(0.113nm)$ ， $Ba^{2+}(0.135nm)$ ， $Pb^{2+}(0.120nm)$ 。其值非常接近，钛酸钡和钛酸锶的晶体结构又都是钙钛矿型，长期以来一直将钛酸钡锶、钛酸铅钡和钛酸钡锶铅等看作是典型的无限固溶体，并将它们看作是铁电体材料。我们查阅了有关资料，发现一些作者在研究这些材料时<sup>[5]</sup>，通常的烧结条件是 1 400°C~1 600°C，保温时间为 5 h~6 h。在这样的工艺条件下，的确可以形成均匀的钙钛矿结构的无限固溶体。但是在制备 PTC 热敏电阻时，烧结温度比较低，保温时间也要短些<sup>[6]</sup>。图 5 是我们研制的钛酸钡锶 PTC 热敏电阻的阻—温特性，这种热敏

电阻在 $-30^{\circ}\text{C}$ 左右用作温度补偿，由于过去只注意到其 $-30^{\circ}\text{C}$ 附近的补偿特性，没有测试其低温区的电阻—温度关系。由图5可见，它与图3所示的常见的PTC特性很不一样，阻—温特性具有明显的U形曲线。从我们查阅的资料中已发现多个类似的U形阻—温曲线，但至今没有对此特性从理论上给予进一步解释。

用作温度补偿的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ，一般先在 $1100^{\circ}\text{C}$ 预烧1h~2h，经粉碎造粒压片后在 $1350^{\circ}\text{C}$ 左右温度下保温1h~2h（也有资料的保温时间为30min）。在这样低的温度和短的保温时间的条件下，钡、锶离子在A位上不可能作无序分布，成为无序固溶体，比较可能的情况是成为钡锶离子作随机分布的弛豫铁电体。

假如从弛豫铁电体的角度来认识这些掺杂的钛酸钡锶或钛酸铅锶材料，其U形阻—温特性则可获得较为满意的解释。在温度低于其转变温度的左侧，低温侧材料的电阻率主要取决于晶界电阻率。当 $T < T_c$ ，由图1可见，介电常数将随温度上升而增大，导致晶界处的Schottky势垒高度 $\phi_b$ 随温度的升高而减小，这时晶界电阻随温度上升而下降。另外钛酸钡锶材料（晶粒）中的载流子是一种小极化子，它的迁移率是热激活的（随温度上升而增大），故晶粒的电阻将随温度的增加而减小。从晶界电阻和晶粒电阻的总体上看，材料呈NTC效应。对于 $T > T_c$ 一侧，介电常数 $\epsilon_r$ 随温度的增加而减少， $\phi_b$ 随温度增加而增加，故材料的电阻上升，呈现PTC效应。从整个温度范围来看，电阻—温度的关系是U形。所以我们认为，U形阻—温特性是钛酸钡铅、钛酸锶铅和钛酸钡锶等掺杂半导体化弛豫铁电材料的基本特性。

以上我们对U型热敏电阻特性进行定性的解释。从电子的输运过程来看，钛酸铅锶或钛酸钡锶等掺杂弛豫铁电材料中存在有高阻（顺电相）和低阻（铁电相）两种成分，在计算其电阻和电阻温度系数时，必须用有效媒质理论和逾渗理论来处理。

## 4 结 论

- 1) 由一般工艺得到的掺杂钛酸钡锶等固溶体材料是一种弛豫铁电体。
- 2) 根据弛豫铁电体在居里温度附近介电常数是一个温度的缓变函数的特性，用Heywang理论可以较圆满地解释这些材料的U形电阻—温度特性。
- 3) 由于弛豫铁电体介电常数的缓变性，这些材料在 $T > T_c$ 的高温侧主要表现出了缓变的PTC特性。
- 4) 为了使突变形PTC热敏电阻有高的跃变值，一定要防止铁电材料转变为弛豫铁电材料，因此必须采取相应的工艺措施。而要获得明显的U型阻温特性，这些掺杂的钛酸铅锶和钛酸钡锶等材料在制备热敏电阻时的工艺应与突变型PTC有所区别。

致谢：感谢李标荣教授、恽正中教授对本文所进行的有益讨论。

## 参 考 文 献

- 1 淀川正忠,三木 信之. PTC サーミスタの材料特性 センサ技術, 1990,10(4): 39~43
- 2 李龙土. 弛豫铁电陶瓷研究进展. 硅酸盐学报, 1992, 20(5): 476~483
- 3 Cross L E. Relaxor ferroelectrics. Ferroelectric, 1987, 76 :241~267
- 4 Capurso J S, Schultze T A. Piezoresistivity in PTCR barium titanate ceramics:II mathematical modeling. J Am Ceram Soc,1998, 81(2) : 56~347
- 5 王圣来,刘斯栋,钟维烈等. 钛酸钡半导体陶瓷的低温介电特性. 压电与声光, 1991, 13(1):48~50
- 6 Ganesh Rammratnam, Goo Edward. Microstructure and dielect characteristics of  $(\text{Pb}_x\text{Ba}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  Ceramics. J Am Ceram Soc,1996, 79(1): 225~32

# Resistance-temperature Characteristics of Doped Relaxor Ferroelectric Ceramics

Wang Enxin Deng Hong Jiang Bin

(Institute of Information Materials Eng., UEST of China Chengdu 610054)

**Abstract** The ferroelectrics and relaxor ferroelectrics are discussed. It is believed that the solid solutions of barium strontium titanate and lead strontium titanate by conventional process are doped relaxor ferroelectrics. The Heywang's double Schottky barrier model is introduced to explain their U-type resistance-temperature characteristics.

**Key words** ferroelectric; relaxor ferroelectric; solid solution; thermostat; grain boundary barrier; Heywang's model

---

## • 科研成果介绍 •

### 2 GHz~20 GHz 超宽带功率放大器

主研人员: 李滨 陈玲 魏萍 刘仁厚

2 GHz~20 GHz 超宽带功率放大器。其特点是选用多级 GaAS 行波放大器芯片, 通过稳定、可靠的半导体工艺, 把 GaAS MMIC 芯片制作在 0.254 mm 的陶瓷基片上, 从而实现了超宽带、确保带内增益平坦、驻波小、线性范围和动态范围大, 并具有一定的新颖性。其性能指示为:

工作频率: 2 GHz~20 GHz; 增益 25dB; 输出功率  $P_{-1dB} \geq 22$ 。

### 宽带毫米波全向天线

主研人员: 沈丽英 卿显明 王锡良 吕生祥 刘拴虎 陈小强

该成果采用不对称双锥喇叭作为宽带毫米波全向天线, 设计了一种脊波导一同轴线过渡结构作馈电网络, 巧妙地解决了天线的馈电问题, 尺寸紧凑, 满足了天线输入端口必须为波导形式的实际工程要求, 在 26~40 GHz 宽频带范围内具有优良的电性能指标, 经使用证明, 该天线性能稳定、可靠。

• 科 卞 •