

文章编号: 1000-324X(2006)04-0919-08

Ba_{1-x}La_xTiO₃ 陶瓷的晶界再氧化机理研究

蒲永平¹, 陈寿田², LANGHAMMER H T³, MAKOVEC D⁴

(1. 陕西科技大学材料科学与工程学院, 咸阳 712081; 2. 西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049; 3. Physics Department, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Halle 06108, Germany; 4. Ceramics Department, Jožef Stefan Institute, 1000 Ljubljana, Slovenia)

摘要: 不同 La 施主掺杂浓度的 BaTiO₃ 陶瓷在 H₂/Ar 的还原气氛下烧结后, 再在氧分压 P_{O₂}=260Pa 的气氛 (Ar 和 O₂ 的混合气体) 下进行氧化, 通过氧流量计检测还原样品在再氧化过程的吸氧行为; 用 TEM 分析样品氧化后显微结构的变化, 测定了在不同最高氧化温度下氧化样品的 PTCR 效应以及复阻抗图谱. 结果表明: 氧流量计在升温阶段检测到三个不同行为的吸氧峰, 峰 I(起始温度 ~250°C) 为氧空位的填充过程; 峰 II(起始温度 ~800°C) 和峰 III(起始温度 ~1250°C) 为还原相的氧化过程, 具体来说, 峰 II 是通过晶界扩散提供氧使靠近晶界附近的区域被氧化; 而峰 III 是由晶格扩散过程控制, 氧化过程从晶界逐渐向晶粒内部区域扩展, 并伴随着富 Ti 的 Ba₆Ti₁₇O₄₀ 相的沉淀. 在还原相向氧化相的转变过程中, 于晶界处形成了两个具有晶界势垒的电结构单元而使陶瓷呈现强 PTCR 效应.

关键词: 掺杂的 La 钛酸钡陶瓷; 晶界再氧化; 正温度系数电阻效应

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

1 引言

BaTiO₃ 基 PTCR(Positive Temperature Coefficient Resistance) 陶瓷在相变温度附近呈现 PTCR 效应, 这种 PTCR 效应已被广泛应用于自控加热器、电视消磁器以及温度传感器等电子元器件的制造中^[1]. 但在晶界形成势垒的物理化学过程仍然得不到详细的解释, 优化材料性能仍然只凭经验进行操作. 导致这种现象的主要原因是由于在空气烧结施主掺杂的 BaTiO₃ 基陶瓷材料时, 存在一种掺杂反常现象^[2], 即要得到半导的 BaTiO₃ 陶瓷时, 掺杂浓度被限制在 ~0.3mol% 的浓度范围内. 如果超过此浓度时, 材料呈现高度绝缘性, 因而很难通过局部的显微结构的变化来分析掺杂离子对半导性的影响. 临界掺杂浓度的大小取决于烧结时气氛中氧分压的大小^[3], 在强还原气氛下, 临界掺杂浓度可以提高到 10mol%^[4]. 但由于在还原气氛中烧结后, 氧空位为有效施主缺陷结构, 载流子中的电子浓度大大提高, 还原性的材料中的晶界势垒消失, 因而材料不呈现 PTCR 效应. 陶瓷的晶界势垒必须在后续的再氧化过程中重新恢复, 这种再氧化过程类似于传统烧结过程的冷却阶段, 在此过程中可以单独研究再氧化过程. Makovec^[4]、Morrison^[5]、蒲永平^[6] 等对不同工艺的氧化过程提出了不同的结构模型, 解释了再氧化过程中电性能显微结构的变化, 但没有详细分析氧

收稿日期: 2005-08-12, 收到修改稿日期: 2005-10-25

基金项目: 陕西科技大学博士科研启动基金 (BG06-04)

作者简介: 蒲永平 (1971-), 男, 博士, 副教授. E-mail: puyongping@sust.edu.cn

化过程中氧的变化行为. 为了改进现有的模型, 通过测定在再氧化过程中的不同阶段中样品与周围气氛之间氧的交换行为、TEM 观察显微结构的变化以及不同温度的复阻抗图谱详细地研究了再氧化后 BaTiO₃ 陶瓷的显微结构的变化以及晶界势垒的形成过程.

2 实验

按照化学式 Ba_{1-x}La_xTiO₃+2.0mol%TiO₂ 进行配料, La 以醋酸镧溶液的形式引入, 掺杂浓度 x 为 0~5.0mol%, 之后按照传统的氧化物混合工艺, 称料混合后在玛瑙行星磨中球磨 3h, 研磨介质为乙醇. 干燥造粒后干压成 $\phi 8\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的样品, 在管式炉中于 H₂/Ar(1:99) 气氛下在 1380°C 烧结 2h, 之后以 10°C/min 冷却. 再氧化过程中的吸氧量用氧流量计进行测量, 测试原理和步骤见文献 [6,7], 采用 Ar 和 O₂ 的混合气体气氛, 流量分别为 167 和 0.5mL/min, 氧分压 P_{O_2} 为 260Pa, 用 ZrO₂ 传感器 (Zirox Sensoren & Elektronik GmbH, Greifswald, Germany, model SGM5-EL) 测定, 升温速率 10°C/min, 不同的样品采用不同的最高氧化温度进行氧化. 将再氧化前后的陶瓷抛光以及化学腐蚀后用光学显微镜观察; 样品研磨减薄后用透射电子显微镜 TEM(Model JEM 2010F, JEOL, Tokyo, Japan) 进行显微结构及 EDS 成分的测定. 对烧结好的陶瓷片表面涂 In-Ga 电极, 以保证电极表面为良好的欧姆接触, 电阻温度特性在自动控温电炉内采用 3°C/min 的加热速率在 -50~350°C 范围内测定. 复阻抗图谱用 HP 4192A 型 (Agilent Technologies Inc., Palo Alto, CA, USA) 复阻抗分析仪进行测定, 频率测试范围为 10Hz~13MHz.

3 实验结果

表 1 给出了不同掺杂浓度的陶瓷在还原气氛下烧结后陶瓷的平均晶粒尺寸. 从表中可以看出, 掺杂浓度为 0.25 和 1.5mol% 样品为粗晶的显微结构, 而掺杂浓度为 3.0 和 5.0mol% 样品为细晶结构.

表 1 不同掺杂浓度的陶瓷平均晶粒尺寸、初始电阻率及氧流量计的测定结果

Table 1 Mean grain size, resistivity before oxidation and oxygen coulometry results of Ba_{1-x}La_xTiO₃ samples

$x/\text{mol}\%$	$d/\mu\text{m}$	Resistivity/ $\Omega\cdot\text{cm}$	$T_{\text{onset}}(\text{Peak III})/^\circ\text{C}$	$\Delta x_{\text{O}}^{\text{uptake}}(\text{Peak III})(\text{mol}/\text{mol})$	
				Experiment	Calculation
0.25	50	2.41	/	/	/
1.5	40	0.99	1266	0.0030	0.0075
3.0	5	1.80	1244	0.012	0.015
5.0	2	1.45	1225	0.020	0.025

3.1 氧流量计的测定结果

图 1 为不同掺杂浓度的样品在不同的最高氧化温度下的氧流量计曲线. 对于每一种样品, 根据峰的形状及出现峰的温度点, 测定样品在不同的最高氧化温度时的吸氧曲线, 冷却后研究其电性能的变化. 从图 1 中可以看出, 不同掺杂浓度的样品具有不同的吸氧行为. 峰 I 强度随着掺杂浓度的提高逐渐减弱, 到浓度为 5.0mol% 时峰 I 消失; 而峰 II 和 III 强度随掺杂浓度的提高逐渐增强, 并且峰 III 的起始温度 (根据峰曲线的切线与 x 轴的交点确定, 其值见表 1) 随掺杂浓度的提高而降低. 通过 Gauss 方程对峰 III 的吸氧量进行拟合, 结果列

于表 1 中.

3.2 TEM分析结果

通过 TEM 观察还原性施主掺杂的 $BaTiO_3$ 晶粒再氧化后显微结构的变化. 在再氧化前样品的 TEM 照片中只在晶界处发现了由于添加 TiO_2 过量而产生的 $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ 第二相, 而未检测到其它的沉淀物. 从图 2 的 TEM 照片中可以看出, 在掺杂浓度为 1.5mol% 样品 (最高氧化温度为 $1380^\circ C$) 再氧化后, 在 $BaTiO_3$ 晶粒基体区域出现了一些小的沉淀物, 其尺度为 $\sim 100nm$, 对沉淀物进行 EDS 分析, 结果表明其化学成分为富 Ti 的 $BaTiO_3$, 电子衍射图谱为单斜晶系的 $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ 的化合物 ($a=0.989nm$, $b=1.712nm$, $c=1.893nm$, $\beta=98.71^\circ$, $C2/c$)^[8], 其在再氧化过程中与 $BaTiO_3$ 基体的 (111) 晶面已经发生定向共生^[9]. 这充分证明这些沉淀物是在再氧化过程中形成的, 而不是在烧结时 $BaTiO_3$ 晶粒生长过程中由于起始组成中 Ti 过量而生成的. 图 2(c) 和 (d) 分别为 (a) 中沉淀物 A 和 B 的电子衍射图谱, 图中单斜晶系的 $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ 标识为 m, 而 $BaTiO_3$ 晶粒基体中的钙钛矿型晶体标识为 p. 这些 $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ 沉淀物只在晶粒基体的一些部位检测到, 而在最高氧化温度为 $1217^\circ C$ 的再氧化样品中的晶粒基体区域中没有发现.

3.3 电性能测定结果

图 3 为不同掺杂浓度的样品在不同的最高氧化温度下再氧化后的直流电阻率随温度的变化曲线. 对于掺杂浓度为 1.5mol% 样品, 最高氧化温度为 $1017^\circ C$ 时没有显示出 PTCR 效应, 而在 1217 和 $1380^\circ C$ 的最高氧化温度下氧化后, 呈现出不同程度的 PTCR 效应. 掺杂浓度为 5.0mol% 的样品氧化后, 电阻率从 $1.45\Omega cm$ 上升到 $20k\Omega \cdot cm$. 由于高浓度的施主掺杂, 其相变温度已迁移到 $\sim 0^\circ C$ ^[10].

4 分析与讨论

根据氧流量计和 TEM 的分析结果, 认为还原气氛下烧结的施主掺杂的 $BaTiO_3$ 陶瓷在再氧化过程中存在三种不同的吸附氧机理:

4.1 氧空位的填充: $\Delta x_O^{uptake} \sim [La_{Ba}]^{-n}$

在再氧化过程中发生氧空位的填充反应:



按照施主掺杂的 $BaTiO_3$ 的缺陷模型^[11,12], 在强还原气氛 (低氧分压) 下烧结的施主掺杂的 $BaTiO_3$ 陶瓷中的氧空位浓度随施主掺杂浓度的提高而降低:

$$[V_{\dot{O}}] = [La_{Ba}]^{-n} \quad (2)$$

式中 n 为一常数, 在 $600\sim 1000^\circ C$ 的范围内, 其值从 0.5 到 1 变化.

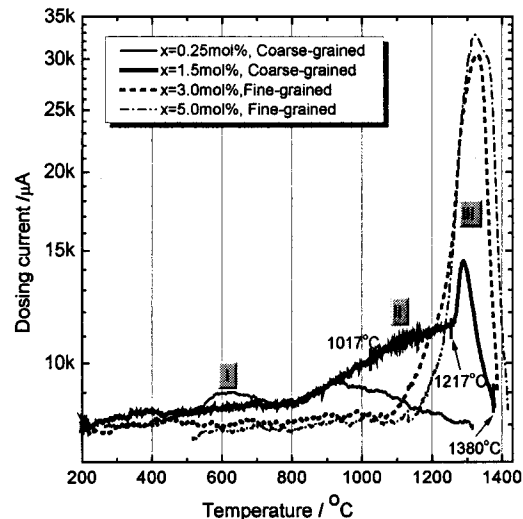


图 1 不同掺杂浓度的样品的氧流量计测定结果
Fig. 1 Dependence of the dosing current on temperature of samples with different donor concentration

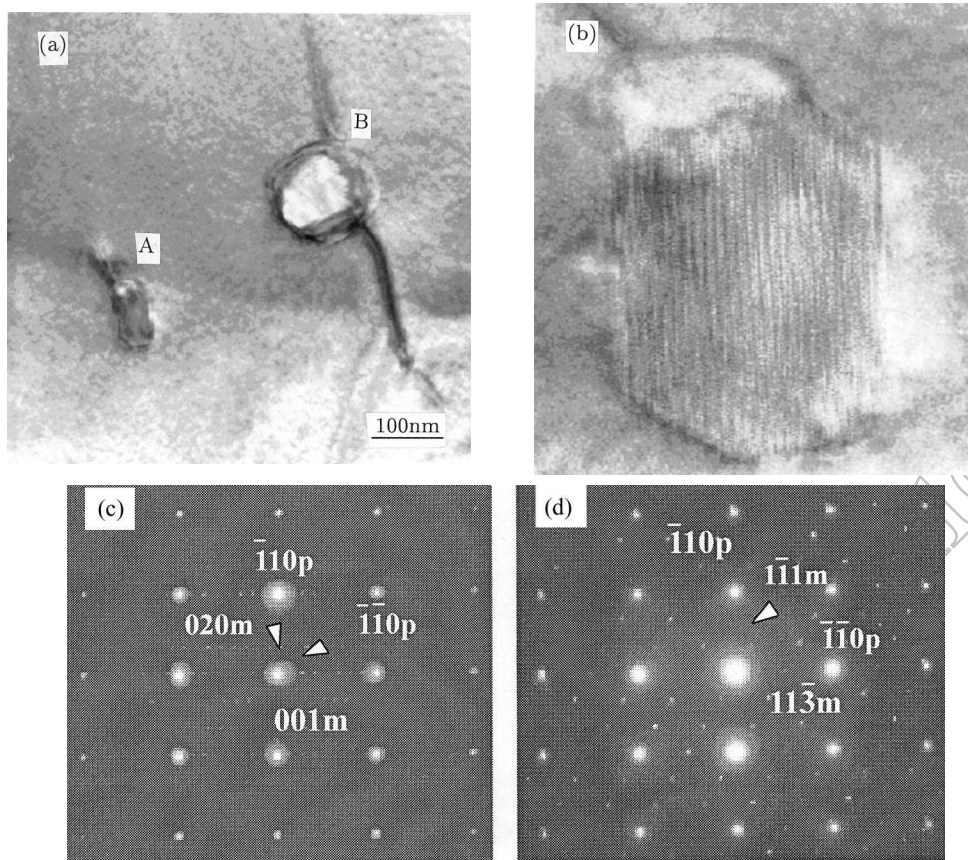


图 2 $\text{Ba}_{0.985}\text{La}_{0.015}\text{TiO}_3$ 样品在 $P_{\text{O}_2}=260\text{Pa}$ 再氧化后 (最高氧化温度为 1380°C) 的 TEM 照片
 Fig. 2 TEM micrographs of precipitates of the monoclinic compound $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ in $\text{Ba}_{0.985}\text{La}_{0.015}\text{TiO}_3$ sample, reoxidized by heating to 1380°C in an atmosphere of $P_{\text{O}_2}=260\text{Pa}$

(a) Bright field image; (b) HREM image of the precipitate marked in Fig.2(a) with A; (c) and (d) Electron diffraction patterns taken at the area of the grain marked in Fig.2(a) with A and B

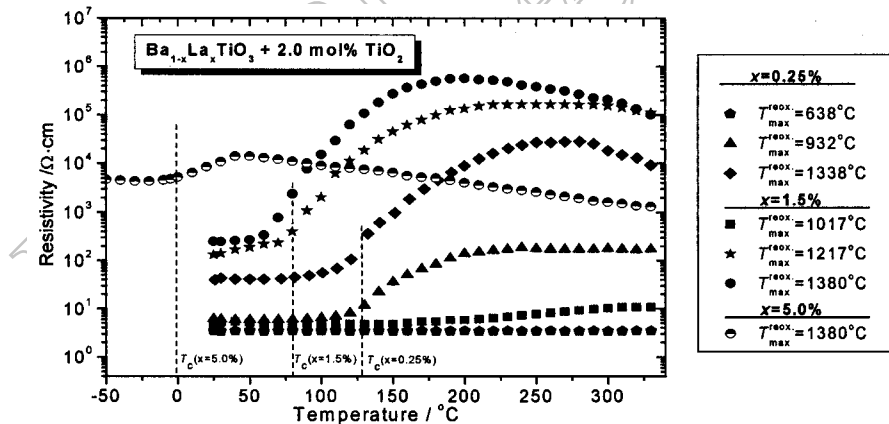
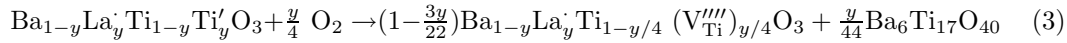


图 3 不同掺杂浓度的样品在不同的最高氧化温度再氧化后的直流电阻率随温度的变化曲线
 Fig. 3 Dc resistivity dependence on the temperature of samples with different La after reoxidation up to different maximum temperatures

4.2 还原相向氧化相的转变 $\Delta x_{\text{O}}^{\text{uptake}} \sim 1/2[\text{La}_{\text{Ba}}]$

再氧化过程中, 晶粒表面 (靠近晶界附近) 通过晶界扩散吸附氧; 晶粒内部则通过晶格扩散吸附氧, 按照式 (3) 发生还原相向氧化相的转变:



从理论上可得, 吸附氧的量为 $1/2y$, 最终得到氧化相的 $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{Ti}_{1-y/4}(\text{V}'_{\text{Ti}})_{y/4}\text{O}_3$. 但在 $P_{\text{O}_2}=260\text{Pa}$ 的气氛下再氧化过程为一热力学非平衡态, 对于一定掺杂浓度的样品不可能被完全氧化. 由此可见, 再氧化的动力学过程主要取决于施主掺杂浓度.

4.3 晶界氧化吸附氧 $\Delta x_{\text{O}}^{\text{uptake}} \sim 1/d$

由于氧与 BaTiO₃ 晶粒的表面粘接力, 氧被吸附在陶瓷样品的外表面以及内部晶粒的表面. 在高温时, 与热能相比较, 这种粘接力较弱, 因而晶界吸附氧的过程只能在冷却阶段发生. 这个过程氧是通过晶界扩散而被吸附在晶粒的表面, 一定质量的样品吸氧量与晶粒的平均尺寸成反比. 假设在晶粒表面只能吸附一个单层的氧原子, 对于晶粒尺寸为 $50\mu\text{m}$ 的样品, 通过计算可得晶界吸氧量为 $\sim 3 \times 10^{-7}\text{mol/mol BaTiO}_3$. 因而对于这样小的吸附量, 如果发生在很宽的温度范围内, 很难用氧流量计检测出来, 另外, 目前学术界对晶界吸附氧的形式还存在不同的观点, 因而还需进一步深入研究.

表 2 给出了掺杂浓度为 1.5mol% 样品在不同的再氧化温度氧化后的电阻率. 从表 2 和图 3 中可以看出, 在最高氧化温度为 1017°C 时再氧化后, 其电性能没有发生大的变化, TEM 分析也没有检测到富 Ti 的 Ba₆Ti₁₇O₄₀ 沉淀物, 这充分说明图 1 中峰 I 对应的是氧空位的填充过程. 结合图 3 中的 PTCR 效应, 可以发现, 当最高氧化温度 $> 1200^\circ\text{C}$ 时, 在晶界形成晶界势垒. 表明图 1 中峰 II 和 III 对应的是还原相的氧化. 由于再氧化过程中施主补偿机制从电子补偿转变到空位补偿机制时需要形成正离子空位, 这些正离子必须从固溶体中逃逸出来^[8]. 在此过程中形成的是 Ti 离子空位, 因而沉淀出富 Ti 的 Ba₆Ti₁₇O₄₀ 相. 理论上讲, 再氧化过程可分为两个不同的动力学过程, 其分别对应的是吸氧曲线中的峰 II 和 III:

表 2 掺杂浓度为 1.5mol% 样品在不同的再氧化温度氧化后的各种电性能参数

Table 2 Electric properties of samples with 1.5mol% La after reoxidation up to different maximum temperatures

$T_{\text{max}}^{\text{reox}}/^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{RT}}$	$T_{\text{measuring}}/^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{total}}/\Omega\cdot\text{cm}$	$\rho_1/\Omega\cdot\text{cm}$	$\rho_2/\Omega\cdot\text{cm}$	$\rho_3/\Omega\cdot\text{cm}$
1017	2	25	4.9	1	4	/
		265	10.8	1	10	/
1217	1234	25	133	6	127	/
		274	164.1k	4	164.1k	/
1380	2276	25	252	13	40	200
		88	573.4k	5	4.0k	569k

(a) 在较低的温度下, 只有靠近晶界的区域被氧化. 在这种情况下, 在晶界处析出过量的正离子. 如果 Ti 离子空位形成在晶界附近, 那么只有在晶界和三交叉点处才能检测到 Ba₆Ti₁₇O₄₀ 沉淀物的存在. 而这样就很难区分出是由于氧化而沉淀出的还是在起始化学组成中由于过量 TiO₂ 而产生的 Ba₆Ti₁₇O₄₀ 相. 由于 Ti 离子的扩散系数很低^[13], 这个过程只发生在晶界附近, 所需的氧通过晶界扩散而提供.

(b) 在较高的温度下, 对应的是晶粒内部的氧化. 这个过程由传输氧的晶格扩散过程控制^[4,9], 氧通过晶格扩散进入晶粒内部, 沉淀物应该是在晶粒内部区域沉淀出来. 从 TEM 的分析结果来看, 出现峰 III 后, 在样品的晶粒内部才检测到沉淀物.

由此可见, 峰 II 对应的氧化过程 (a), 在晶界处形成沉淀物; 而峰 III 对应的是氧化过程 (b), 在晶粒内部形成沉淀物. 通过晶格扩散传输氧导致了峰 III 的起始温度较高. 另外, 从表 1 和图 1 中可以看出, 峰 III 的起始温度随掺杂浓度的提高而降低, 这是由于当掺杂浓度 $>0.3\text{mol}\%$ 时, 氧的晶格扩散系数随掺杂浓度的增加而升高^[14]. 对于掺杂浓度为 $0.25\text{mol}\%$ 的样品呈现很弱的峰 III, 是由于氧的晶格扩散系数很小, 在氧流量计的测定条件下, 没有足够的时间来传输氧而提供给反应 (3) 的发生.

由于样品的晶粒尺寸较大, 在进行 TEM 观察时很难检测出是晶粒的哪部分区域被氧化, 但是根据以上的分析, 氧化过程 (b) 首先发生在靠近晶界的区域, 接着从晶界处逐渐朝向晶粒内部扩展, 因而呈现细晶结构的陶瓷 (掺杂浓度为 3.0 和 $5.0\text{mol}\%$) 比呈现粗晶结构的样品 (掺杂浓度为 0.25 和 $1.5\text{mol}\%$) 更快速地被氧化. 氧化过程 (b) 的吸氧量与理论值相比较 (表 1) 可以看出, 掺杂浓度为 $1.5\text{mol}\%$ 的样品为部分氧化, 而掺杂浓度为 3.0 和 $5.0\text{mol}\%$ 的样品的氧化程度很高, 但不是完全氧化, 与 Makovec^[4] 的研究结果相比较而言, 由于此氧化过程是在 $P_{\text{O}_2}=260\text{Pa}$ 气氛中进行的, 样品并没有呈现高度的绝缘态 (见图 3), 而且还显示出一定的 PTCR 效应.

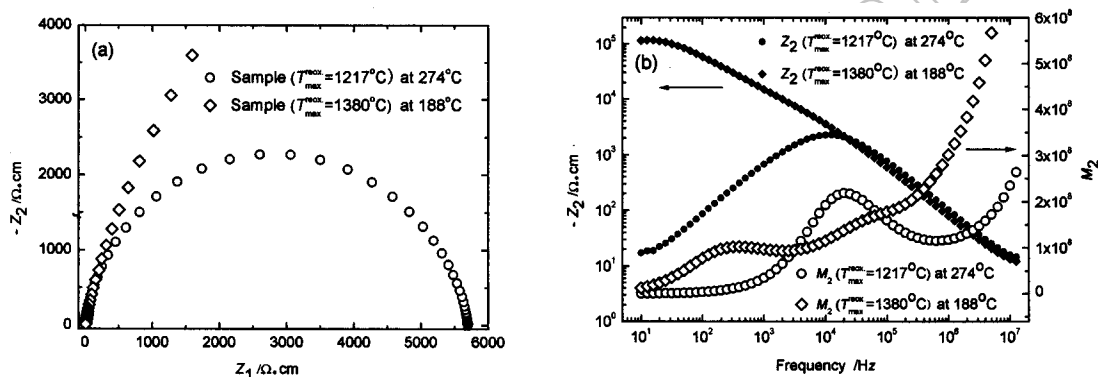


图 4 掺杂浓度为 $1.5\text{mol}\%$ 的陶瓷在最高氧化温度为 1217 和 1380°C 时的室温和高温复阻抗图谱
Fig. 4 Impedance spectra for $1.5\text{mol}\%$ La-doped samples with maximum reoxidation temperature of 1217°C and 1380°C

(a) Cole-cole plot; (b) Z_2 and M_2 dependences on frequency

氧化后样品的 PTCR 效应的大小与在氧化的某个阶段是否可以形成晶界势垒及其强度大小有关. 表 2 给出了掺杂浓度为 $1.5\text{mol}\%$ 的样品在不同最高氧化温度下氧化后的 PTCR 效应的电阻率突跳幅度, 图 4 为其在最高氧化温度为 1217 和 1380°C 时的高温复阻抗图谱. 按照电微观结构模型, 采用不同数量的 RC 单元的等效电路 (如图 5 所示)^[15,16], 建立数学模型后对复阻抗图谱中的阻抗和电模量同时进行拟合, 拟合结果列于表 2 中. 结果发现, 在最高氧化温度为 1380°C 时再氧化后, 数据点与 3RC 等效电路的拟合度非常高; 而最高氧化温度为 1217°C 时, 符合 2RC 等效电路. 从图 4(b) 的电模量 M_2 随频率变化曲线中也可以发现, 最高氧化温度为 1380°C 的样品曲线中呈现明显的三个峰, 表明电微观结构由 3RC 单元组成; 而最高氧化温度为 1217°C 的样品曲线中只有两个峰, 说明只有 2RC 单元. 从表 2 中的复阻抗图谱中拟合结果来看, 电阻率 ρ_1 对应的是晶粒区域的电阻率; ρ_3 和 ρ_2 分别对应的是晶界区域 gb1 和 gb2: 在 gb1 区域中, 施主被 Ti 离子空位补偿, 电子浓度很低; 而 gb2 区域中 Ti 离子空位浓度很低 (与晶粒中相同), 电子浓度相对 gb1 中高, 但比晶粒中低, 这是因为在这个区域的带正电荷的施主离子必须由晶界处的空间负电荷来补偿. 这个区域就是

Heywang 模型中所谓的电子耗尽层^[17], 其厚度取决于晶粒中有效施主浓度 ($[D]-4[V_{Ti}^{''}]$) 和晶界吸附氧的表面态密度. ρ_3 的值远远大于 ρ_2 是因为在氧化相中的电子浓度远远低于耗尽层 (还原相), 高温复阻抗图谱的拟合结果表明这两个区域都具有 PTCR 效应.

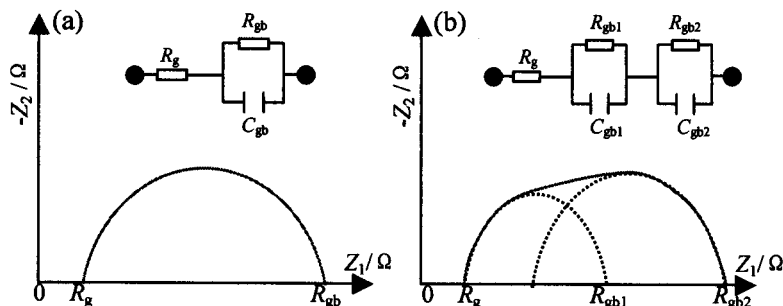


图 5 PTCR 陶瓷等效电路及 Cole-cole 图, (a) 2RC 单元; (b) 3RC 单元

Fig. 5 PTCR ceramics equivalent circuit and cole-cole plot (a) 2RC; (b) 3RC

掺杂浓度为 0.25 和 1.5mol% 的样品在最高氧化温度分别为 935 和 1017°C 时氧化后没有显示出 PTCR 效应. 这个实验结果表明, 只有氧化过程 (a) 充分进行后才可能在冷却过程吸附氧而形成晶界势垒. 也就是说, 氧必须在晶界达到一定的饱和状态, 否则吸附在晶界的氧也会被“陷落”在晶粒内部. 而对于掺杂浓度为 1.5、3.0 和 5.0mol% 的样品在最高氧化温度为 1380°C 氧化过程中, 呈现出不同强度的吸氧峰 III. 其电性能的显微结构符合 3RC 等效电路.

根据以上的分析可以推断, 再氧化后陶瓷显微结构是由三部分组成, 即未被氧化的晶粒、被氧化的内部晶界以及外部晶界组成, 这一现象同样被 Makovec 发现^[4], 认为两个 RC 单元对应的是包围半导体晶粒核的绝缘层, 其中一个是外部晶界, 而另外一个为被氧化的晶粒部分, 即晶壳. 氧化所形成的 Ti 离子空位由于具有高的价态, 也不可能通过扩散迁移到晶粒内, 只有滞留在晶粒表面充当表面受主态. 氧化程度越高, 则受主态密度越大, 形成的 PTCR 效应就越明显. 因而被部分氧化后施主掺杂的 $BaTiO_3$ 基 PTCR 陶瓷的晶界势垒一般由两部分组成: 外部晶界由于晶界吸收氧原子而产生的受主表面态; 内部晶界中离子化的正离子空位充当受主态.

5 结论

施主掺杂 La 的 $BaTiO_3$ 陶瓷在强还原气氛下烧结后, 再在氧分压 $P_{O_2}=260Pa$ 的气氛下进行再氧化的过程中, 晶界势垒层和 PTCR 效应重新得到恢复. 氧流量计在升温阶段检测到三个不同行为的吸氧峰, 峰 I (起始温度 $\sim 250^\circ C$) 为氧空位的填充过程; 峰 II (起始温度 $\sim 800^\circ C$) 和峰 III (起始温度 $\sim 1250^\circ C$) 对应的是还原相的氧化过程, 峰 II 是通过晶界扩散提供氧使靠近晶界附近的区域被氧化; 而峰 III 是由晶格扩散过程控制, 氧化过程从晶界逐渐向晶粒内部区域扩展, 在此过程中, 伴随着富 Ti 的 $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ 相的沉淀. 在还原相向氧化相的转变过程中, 于晶界处形成了两个具有晶界势垒的电结构单元而使陶瓷呈现强 PTCR 效应.

参考文献

- [1] 祝炳和. 电子元件与材料, 2003, **22** (11): 21–29.
- [2] 祝炳和, 姚尧, 赵梅瑜, 等. PTC 陶瓷制造工艺与性质, 第一版. 上海: 上海大学出版社, 2001. 3–5.
- [3] Drofenik M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, **70**(5): 311–314.
- [4] Makovec D, Ule N, Drofenik M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**(6): 1273–1280.
- [5] Morrison F D, Sinclair D C, West A R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**(2): 531–538.
- [6] 蒲永平, 陈寿田, Langhammer H T (PU Yong-ping, *et al*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2005, **33**(10): 1237–1242.
- [7] Langhammer H T, Song Q M, Felgner K H, *et al*. *Solid State Sci.*, 2002, **4**(1): 197–203.
- [8] Negas T, Roth R S, Parker H S, *et al*. *J. Sol. State. Chem.*, 1981, **9**(2): 287–307.
- [9] Makovec D, Drofenik M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**(10): 2593–2599.
- [10] Morrison F D, Sinclair D C, West A R. *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**(11): 6355–6366.
- [11] Chan N H, Smyth D M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, **67**(3): 285–288.
- [12] Daniels J, Härtdl K H. *Philips Res. Repts.*, 1976, **31**: 489–504.
- [13] Yoo H I, Lee C E. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(2): 617–623.
- [14] Langhammer H T, Drofenik M, Felgner K H, *et al*. *J. Electroceramics*, 2004, **13**(13): 793–797.
- [15] 唐小峰, 唐子龙, 周志刚 (TANG Xiao-Feng, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15**(6): 1037–1042.
- [16] 郝素娥, 韦永德 (HAO Su-E, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **18**(5): 1069–1073.
- [17] Heywang W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1964, **47**(2): 484–490.

Mechanism Investigation of Grain Boundary Reoxidation of Barium-lanthanum Titanate Ceramics

PU Yong-Ping¹, CHEN Shou-Tian², LANGHAMMER H. T.³, MAKOVEC D.⁴

(1. Shaanxi University of Science and Technology, Xianyang 712081, Chian; 2. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 3. Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, 06108 Halle, Germany; 4. Ceramics Department, Jožef Stefan Institute, 1000 Ljubljana, Slovenia)

Abstract: BaTiO₃ ceramics doped with different La concentrations were sintered under a reducing atmosphere of H₂/Ar (1:99), subsequently, reoxidized in oxygen partial pressure $P_{O_2}=260\text{Pa}$ (mixture with Ar and O₂ gas). The behaviour of oxygen in the reoxidation process was investigated by an oxygen coulometry. The microstructure of the raw sintered and reoxidized samples were analysed *via* TEM. Temperature dependence of resistivity and complex impedance spectroscopy of reoxidized samples at different maximum temperature were measured. Results showed that three oxygen uptake peaks with different onset temperature could be observed during the heating circle. Peak I (onset about 250°C) was attributed to the filling up of oxygen vacancy. Peak II and III were related to the oxidizing of reduced phase. Respectively, Peak II (onset about 800°C) was the formation of oxidized phase at the vicinity of the grain boundaries, which was controlled by grain boundary diffusion. Peak III (onset about 1250°C) was the oxidized phase expanding towards the grain centre and controlled by oxygen bulk diffusion, meanwhile, the rich-Ti phase Ba₆Ti₁₇O₄₀ was precipitated. During the transformation from reduced phase to oxidized phase the development of two potential barriers at grain boundaries resulted in the strong PTCR effect.

Key words barium-lanthanum titanate ceramics; grain boundary reoxidation; positive temperature coefficient resistance effect