

BaTiO₃基半导体正温度系数陶瓷研究进展

张茂林, 薛彤彤, 王瑞泽, 胡金志, 安承泽

(西安电子科技大学先进材料与纳米科技学院, 西安 710071)

摘要: BaTiO₃基陶瓷正温度系数(positive temperature coefficient, PTC)热敏电阻是一种重要的功能器件,其主要性能参数为室温电阻率、升阻比和居里温度。通过论述 BaTiO₃基陶瓷近年来的研究历史、现状和最新进展发现,通过施主掺杂改变能级结构是实现晶粒半导体化、降低室温电阻率的主要途径;利用晶界受主状态形成可控晶界势垒是调控 PTC 效应的重要手段;采用高温铁电型温度移动剂是调节 BaTiO₃基陶瓷 PTC 居里温度的有效技术方向。同时展望了 PTC 材料与器件在多重敏感功能性和新型 PTC 物理机制等方面的发展方向及应用前景。

关键词: 无机非金属材料其他学科; BaTiO₃; 综述; 热敏电阻; 晶界; 居里温度

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-2850(2017)12-1319-09

Recent process in BaTiO₃-based positive temperature coefficient ceramic material

ZHANG Maolin, XUE Tongtong, WANG Ruize, HU Jinzhi, AN Chengze

(School of Advanced Materials and Nanotechnology, Xidian University, Xi'an 710071, China)

Abstract: BaTiO₃-based ceramic positive temperature coefficient (PTC) thermistor is an important functional device, mainly focusing on its electrical performances of room temperature resistance, resistance jump ratio and Curie temperature. In this paper, the study history, current situation and the latest process on BaTiO₃ ceramics are discussed. It is found that donor doping changing the energy level structure is the main way to realize the semiconducting and reduces the room temperature resistance. The formation of controllable grain boundary barrier by using the grain boundary acceptor state is an important method to control the PTC effect. Meanwhile, addition of the ferroelectric phase into the semiconducting BaTiO₃-based ceramics is considered as an effective way to increase the Curie temperature. In addition, the new development trends of PTC materials with new physical mechanisms and applications are also discussed.

Key words: other subjects of inorganic nonmetallic materials; BaTiO₃; review; thermistor; grain boundary; Curie temperature

0 引言

BaTiO₃基半导体陶瓷是一种典型的具有 PTC 效应的温度敏感功能材料。PTC 效应是指当材料温度超过一定值(居里温度)后,材料阻值随温度上升而急剧增加的现象。由于这种独特的电阻-温度特性,PTC 元件被广泛应用于电路过电流保护器件、温度保护器件、温度传感器、温度补偿器件、限温加热器件和数模转换模块等^[1-5]。因此,室温电阻率(ρ)、升阻比(R_{\max}/R_{\min})和居里温度(T_c)是 PTC 电阻元

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金(新教师基金)(20130203120016); 陕西省自然科学基金基础研究计划(2015JQ6252); 宁波市自然科学基金(2015A610109)

作者简介: 张茂林(1983—),男,副教授,主要研究方向:敏感功能材料。E-mail: mlzhang@xidian.edu.cn

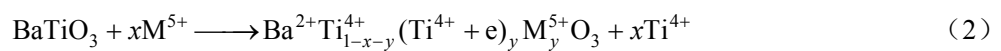
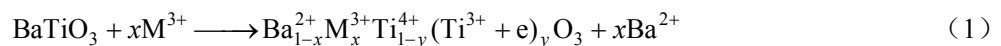
件被广泛关注的指标。

随着电子信息与自动控制等技术的发展,电路应用系统中对 PTC 陶瓷器件性能的要求越来越高^[6~7]。降低室温电阻率、提高升阻比和调节居里温度,一直是研究 PTC 材料的重点和热点。本文针对以上 3 个关键参数,对近年来 BaTiO₃ 基 PTC 陶瓷器件改性的主要方法和机理进行总结,重点评述传统 BaTiO₃ 基 PTC 陶瓷器件所面临的挑战,并对 PTC 材料未来的发展进行展望。

1 晶粒掺杂降低室温电阻率

BaTiO₃ 能带结构中,价带顶由 O 原子的 2p 能级构成,导带底由 Ti⁴⁺ 的外层电子能级构成,其禁带宽度为 2.9~3.3 eV。因此, BaTiO₃ 基陶瓷在常温下的电阻率通常大于 10¹² Ω·cm。为使 BaTiO₃ 基陶瓷的晶粒充分半导化,通常采用稀土元素进行施主掺杂或采用经还原性气氛烧结的强制还原方法,在导带底形成附加的施主能级,其室温电阻率可下降至 10~100 Ω·cm^[8]。

BaTiO₃ 具有典型的钙钛矿 ABO₃ 结构,采用施主掺杂的方式实现 BaTiO₃ 基陶瓷晶粒的半导化,分为 A 位掺杂和 B 位掺杂。A 位掺杂是指用离子半径与 Ba²⁺ 半径相近但化合价比 Ba²⁺ 高的金属离子(如 La³⁺、Ce⁴⁺、Sr⁴⁺、Sm³⁺、Dy³⁺、Y³⁺、Sb³⁺ 和 Bi³⁺ 等)^[9~15] 置换 A 位的 Ba²⁺; 而 B 位掺杂则是指用离子半径与 Ti⁴⁺ 半径相近但化合价比 Ti⁴⁺ 高的金属离子(如 Nb⁵⁺、Ta⁵⁺ 和 W⁵⁺ 等)^[16~18] 置换 B 位 Ti⁴⁺。同时,部分离子的掺杂状态,也和陶瓷基体中 Ba/Ti 比值有关系^[19]。A 位掺杂和 B 位掺杂实现半导化的原理如下:



通常,三价施主离子取代 Ba²⁺ 的同时会使 1 个 Ti⁴⁺ 转变为 Ti³⁺, 而 Ti³⁺ 可以看作 Ti⁴⁺ 俘获了 1 个电子, 而该电子与 Ti⁴⁺ 为弱束缚状态, 易发生跃迁, 因此这种施主掺杂的 BaTiO₃ 基陶瓷具有良好的导电性。五价施主离子取代 Ti⁴⁺ 也会产生同样的效果^[20]。一般而言, BaTiO₃ 基陶瓷的电阻率会随着施主掺杂浓度的增加而呈 U 型曲线变化, 当施主掺杂浓度达到某一值时, 电阻率降至最低, 即施主掺杂浓度存在一个最佳值, 超过该浓度, 材料的室温电阻就会继续增大, 如图 1 所示。为进一步降低晶粒的室温电阻, 可采用双施主共掺杂的方式。

另一方面, 缺位补偿理论认为施主杂质的加入会使晶格发生畸变, 导致材料在高温烧结时晶格中氧的挥发, 在晶格中出现氧缺位, 而氧缺位将形成 2 个弱束缚电子, 这些弱束缚电子受激参与导电, 也能使材料晶粒实现半导化。因此, 降低 BaTiO₃ 电阻率的另一种方法是, 在低氧分压甚至还原性气氛下发生还原反应, 从而实现半导化。但这种半导化方法会使陶瓷的晶粒和晶界均半导化, 很难出现 PTC 效应。

为评价晶粒半导化的程度, 需要对晶粒电阻进行单独研究。通常采用复阻抗谱将晶粒电阻和晶界电阻分开, 如图 2 所示。即当角频率 (ω) 趋向于无穷大时, 所对应的 Z 为晶粒电阻 (R_g); 而当角频率趋

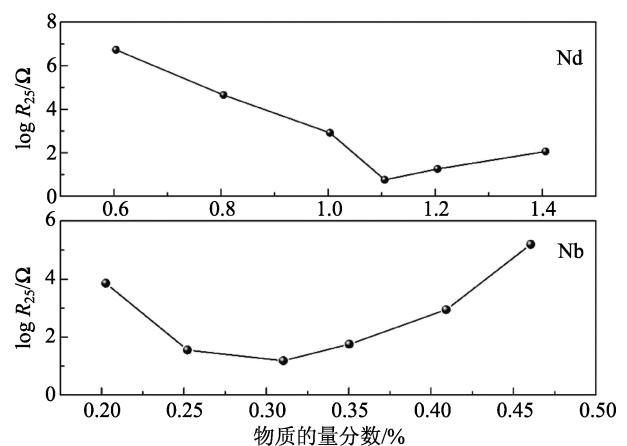


图1 施主 Nd 和 Nb 掺杂 BaTiO₃ 后室温电阻随掺杂浓度的变化规律

Fig. 1 Variations of room temperature resistance depending on doping concentrations of Nd and Nb after doping into BaTiO₃

向于 0 时, 所对应的 Z 为晶粒电阻 (R_g) 和晶界电阻 (R_b) 之和, 即

$$Z = R_g + \frac{R_b}{1 + i\omega C_b} = R_g + \frac{R_b}{1 + \omega^2 C_b^2} - i \frac{\omega C_b R_b}{1 + \omega^2 C_b^2} = Z' - iZ'' \quad (3)$$

其中, Z 为复阻抗; C_b 为晶粒电容。

2 晶界调控改善 PTC 效应

PTC 效应的产生需要半导化的晶粒和适度绝缘的晶界层^[3]。晶粒与晶界均充分半导化或绝缘的 BaTiO₃ 基陶瓷通常不具备 PTC 效应。理论上, 研究者先后建立了 HeyWang 晶界势垒模型^[21]、Daniels 界面钡空位模型及 Desu 界面析出模型等经典物理机制^[21-23]。HeyWang 晶界势垒模型认为, 在 BaTiO₃ 基陶瓷晶界上能够通过受主态形成肖特基势垒, 当温度超过居里点后, 相对介电常数按居里-外斯定理快速衰减, 材料电阻发生急剧变化^[21]。Daniels 界面钡空位模型则认为, 在晶粒表面能够形成富钡的缺陷层, 形成受主态, 并补偿晶粒表面的施主^[22]。而 Desu 界面析出模型以掺杂物的不均匀分布为基础, 认为晶界中绝缘层的形成与施主和空位缔合形成的陷阱相关, 当铁电相转化为顺电相时, 陷阱激活能突然减小, 势垒高度迅速上升, 使材料具有 PTC 效应^[23]。

显然, 在众多理论模型中, PTC 效应的物理机制被公认为来源于界面的作用^[24]。常爱民等^[25]通过分析 Y 掺杂 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 材料的变温复阻抗发现, 其晶粒电阻很小, 且随着温度的升高其变化幅度也很小, 这主要是由于晶粒电导来自于 Y 的电离, 而 Y 是一种浅能级杂质, 受温度影响较小。但是, 另一方面, 其晶界电阻相对较大, 且随着温度的变化 (25~250℃) 呈明显变化, 具有 PTC 效应。说明 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 材料的 PTC 效应是一种晶界效应, 如图 3 所示。而郝素娥等^[26]通过将 Sm₂O₃ 掺杂 BaTiO₃ 基陶瓷的变温阻抗谱扩展至 25~900℃, 发现晶界电阻的变化规律和总电阻的变化规律相吻合。其中在 25~200℃, 晶界电阻在居里温度附近突然增大, 呈现明显的 PTC 效应。而在 200~900℃, 晶界电阻随温度的升高而减小, 呈现负温度系数 (negative temperature coefficient, NTC) 效应, 如图 3 所示。这也说明, 晶界效应是影响 BaTiO₃ 阻-温特性的关键因素。

基于 PTC 的晶界效应, 一些处于晶界的助烧剂同样可以对晶界状态进行调整。LIU 等^[27]通过在 0.999BaTiO₃-0.001(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ 中添加过量的质量分数为 1% 的 Bi₂O₃, 获得室温电阻为 22 Ω、升阻比为 10⁴ 量级的 PTC 器件。而 SiO₂ 被 ZHAO 等^[28]、HU 等^[29]和 ZUBAIR 等^[30]证实能有效改变晶粒大小和调节晶界状态, 从而进一步影响材料的 PTC 效应, 如图 4 所示。

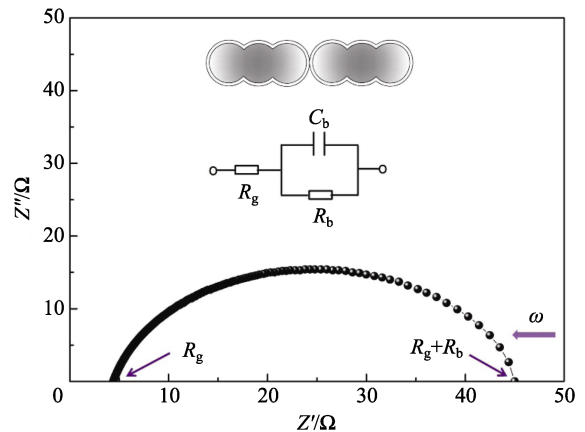


图 2 BaTiO₃ 基陶瓷晶粒电阻 (R_g) 和晶界电阻 (R_b) 的简化等效电路模型插图及其阻抗谱

Fig. 2 Simplified equivalent circuit model illustration of grain resistance (R_g) and grain-boundary resistance (R_b) of BaTiO₃-based ceramic and its impedance spectroscopy

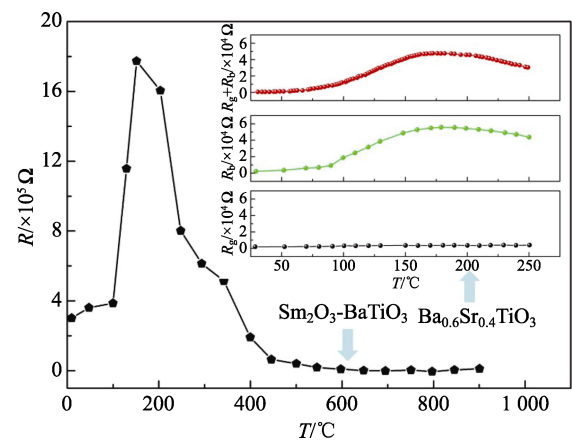


图 3 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 和 Sm₂O₃ 掺杂 BaTiO₃ 基陶瓷晶界电阻 (R_b) 随温度变化关系^[25-26]

Fig. 3 Changes of the grain-boundary resistance (R_b) depending on temperature of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ and Sm₂O₃ doped BaTiO₃-based ceramics^[25-26]

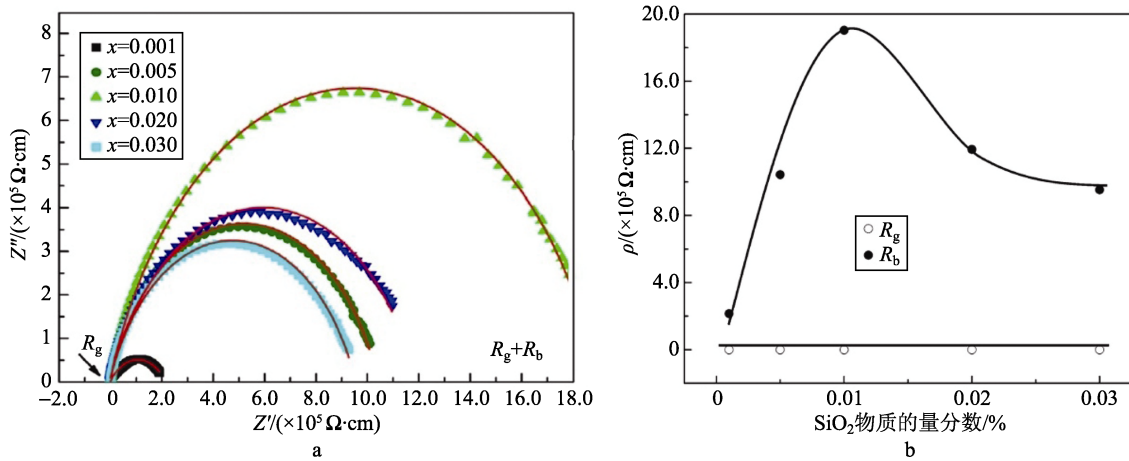


图4 不同 SiO₂ 含量对 BaTiO₃ 基陶瓷的阻抗谱 (a) 和晶粒电阻 (R_g)、晶界电阻 (R_b) (b) 的影响^[28]

Fig. 4 Influences of different SiO₂ contents on impedance spectroscopy (a) and grain resistance (R_g), grain-boundary resistance (R_b) (b)^[28]

3 复合体系提升居里温度

BaTiO₃ 基陶瓷材料的 PTC 效应被认为来源于晶界的相转变, 而纯净无掺杂 BaTiO₃ 的居里温度为 120℃. 高居里温度 ($T_c > 120^\circ\text{C}$) PTC 材料作为定温发热体, 具有结构简单、节能省电、无明火等优点, 安全可靠^[31]. 研究表明, 替位掺杂能有效调节 BaTiO₃ 的居里温度, 如 Pb、Cu 可以提高居里温度, 而 Sr、Zr 和 Sn 等可使居里温度向低温方向偏移. 但是单一的元素掺杂, 通常会影响 BaTiO₃ 基陶瓷的其他性能, 如室温电导率和升阻比等^[32]. 目前采用较多的是在 BaTiO₃ 基陶瓷中添加一定量的居里温度移动剂来实现居里温度向高温方向的移动, 通常铁电性居里温度移动剂与居里温度的移动率有如下关系^[33]:

$$\eta = \frac{(T_{cB} - T_{cA})}{100}, \quad (4)$$

其中, η 为居里温度的移动率; T_{cB} 和 T_{cA} 分别为居里温度移动剂和基质的居里温度. 但实际上, 居里温度的移动并不严格遵守上述规律, 而是有其自身的特点.

近期研究表明, 在 BaTiO₃ 基陶瓷中引入 Bi_xNa_yTiO₃ (BNT)、Bi_xK_yTiO₃ (BKT) 或 Bi_xTi_yO₁₂ (BIT) 等材料体系后, 可以使其居里温度向高温方向移动^[20, 34-37]. 但是, 必须精确调节控制 BNT、BKT 或 BIT 的掺杂量, 或者严格控制烧结气氛的氧含量, 才能有效保证该体系陶瓷的室温电阻率处于较低值, 且获得较好的 PTC 效应. 显然, 这种条件对于陶瓷工艺而言, 显得较为苛刻.

ZHAO 等^[38] 在 Ba_{0.94}(Bi_{0.5}K_{0.5})_{0.06}TiO₃ 陶瓷体系中添加了一系列的 Na₂Ti₆O₁₃, 结果表明, Na₂Ti₆O₁₃ 能够有效提高居里温度但同时也提高了室温电阻率. 当 $x=0.15\%$ 时, 居里温度可提升至 145℃, 室温电阻率为 $10^3 \Omega\cdot\text{cm}$, 升阻比为 10^2 量级, 如图 5 所示. 韦继锋等^[39] 采用固相反应法制备了 $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BT-BKT) 陶瓷, 发现 BT-BKT 陶瓷的居里温度随着 BKT 的加入向高温方向移动, 当 $x=0.1$ 和 0.2 时, 居里温度分别升高至约 170℃ 和 185℃, 但室温电阻率也增加至 $10^3 \Omega\cdot\text{cm}$ 量级. 而同样用固相法制备的 BaTiO₃-Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ (BT-NBT) 陶瓷系统^[40] 中, 当加入 0.01NBT 时, 能明显提高烧成陶瓷的居里温度至 150℃. 同时, 发现氮气中烧成陶瓷的室温电阻率低于空气中烧成的陶瓷, 但其 PTC 效应减弱.

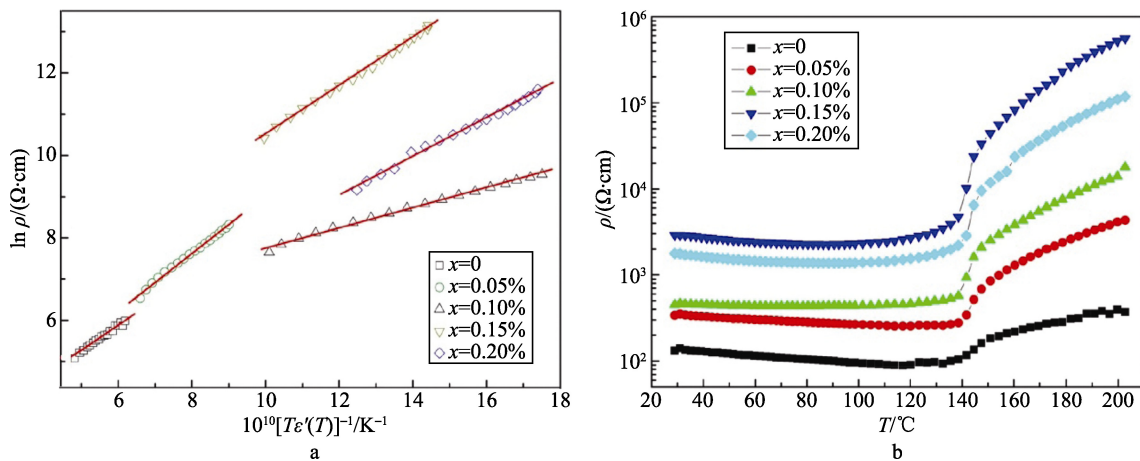


图 5 Ba_{0.94}(Bi_{0.5}K_{0.5})_{0.06}TiO₃-Na₂Ti₆O₁₃ 陶瓷体系的阿伦尼乌斯图 (a) 和阻-温特性曲线 (b) [38]

Fig. 5 Arrhenius plot (a) and the temperature-resistance characteristic curves (b) of Ba_{0.94}(Bi_{0.5}K_{0.5})_{0.06}TiO₃-Na₂Ti₆O₁₃ ceramics system [38]

LIU 等[41]通过固相反应法分别在空气气氛和由石墨提供的还原性气氛中合成了(1-x)BaTiO₃-x(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃[x=0.5%~20% (物质的量分数)]陶瓷, 有效地提高了居里温度。当 BNT 掺杂量为 4%时, 居里温度可提高至 190°C。近期, ZHAO 等[42]首先利用 K₂O、Bi₂O₃ 和 TiO₂ 合成了(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃, 并采用固相法将其添加至 Y-Mn 共掺杂的 BaTiO₃ 基陶瓷中, 经 1 300°C 烧结成瓷后于 700°C 下进行退火处理, 得到了居里温度大于 130°C、具有超低室温电阻率 (13 Ω·cm) 和较高升阻比 (10⁵ 量级) 的优质 PTC 陶瓷, 如图 6 所示。该 PTC 陶瓷优良的室温电导特性被认为来源于 K⁺ 和 Bi³⁺ 的替位掺杂, 如式 (5) 和式 (6) 所示:

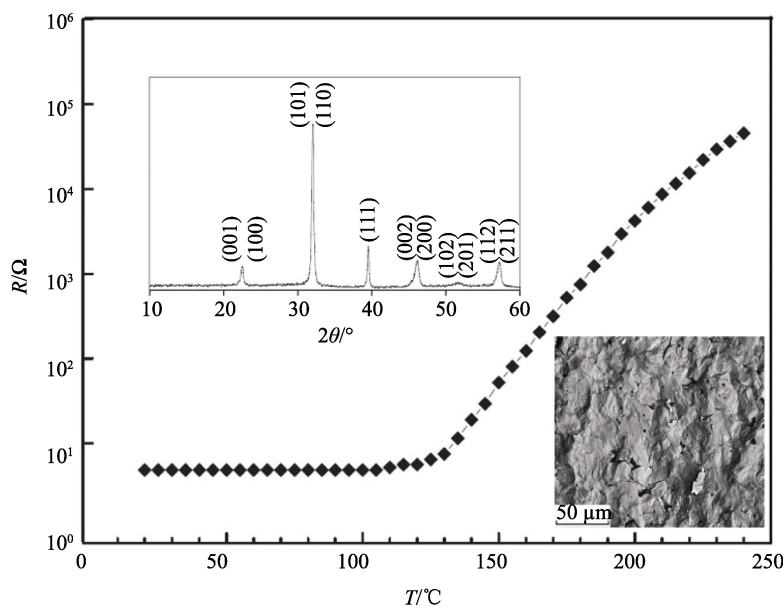
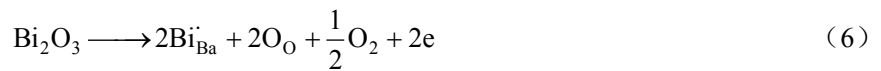


图 6 KBT 与 Y-Mn 共掺杂 BaTiO₃ 基陶瓷体系的阻-温特性曲线及物相结构、微观形貌 [42]

Fig. 6 Temperature-resistivity characteristic curve and crystal phase structure, micrographs of KBT and Y-Mn co-doped BaTiO₃-based ceramics system [42]

4 展望

基于 PTC 热敏电阻独特的阻-温特性, 开发 PTC 陶瓷的气、湿、力、电、磁等特性以形成双功能或多功能敏感器件, 是未来 PTC 陶瓷应用的另一个方向。YUASA 等^[43]和 NISHIBORI 等^[44]分别采用固相法和草酸水解法, 通过在 Ba_{0.998}La_{0.002}TiO₃ 上负载 Pt/SiO₂ 催化层, 获得了升阻比在 10³ 量级、且在 10⁻⁴~10⁻³ 范围内对 H₂ 有较高灵敏度的气敏-PTC 双功能传感器, 如图 7 所示。

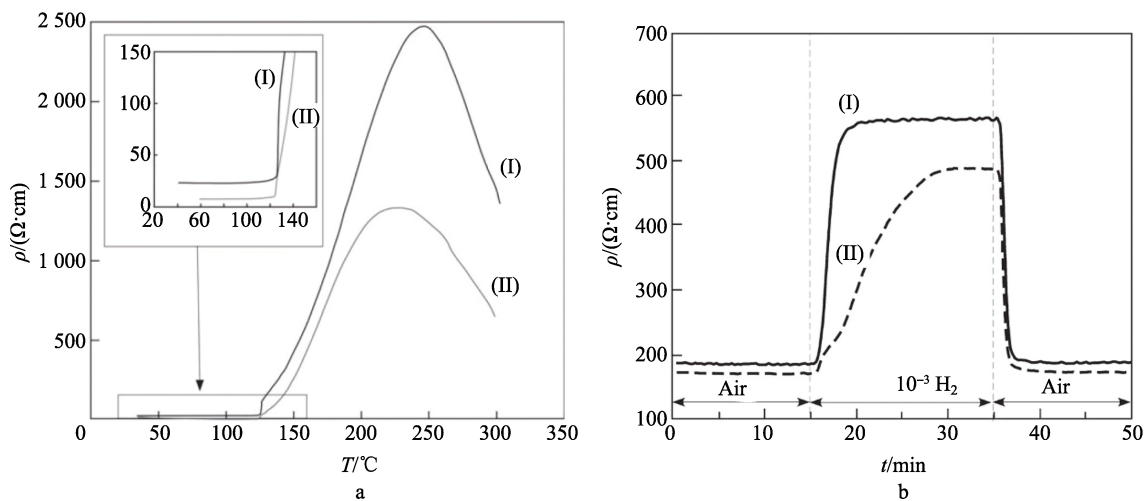


图 7 Ba_{0.998}La_{0.002}TiO₃ 陶瓷的阻-温特性曲线 (a) 和气敏特性曲线 (b)^[44]

Fig. 7 Temperature-resistivity characteristic curves (a) and gas sensing performance curves (b) of Ba_{0.998}La_{0.002}TiO₃ ceramics^[44]

此外, 在陶瓷材料体系之外寻求其他新材料体系, 如导电聚合物和陶瓷-有机复合材料体系等, 使该材料体系除具有良好的 PTC 效应外, 兼具其他复合相的力学、电学等特性, 这也是 PTC 材料研究的新热点。PANG 等^[45]通过将超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 与二维材料石墨烯纳米片 (GNS) 复合, 成功获得了升阻比在 10² 量级的新型 PTC 材料。QU 等^[46]利用炭黑 (CB)、聚酰胺 (PA6) 和高密度聚乙烯 (HDPE) 经等温处理, 形成了独特的网络结构, 该网络结构中导电相空间位置的变化会带来良好的 PTC 效应, 如图 8 所示。

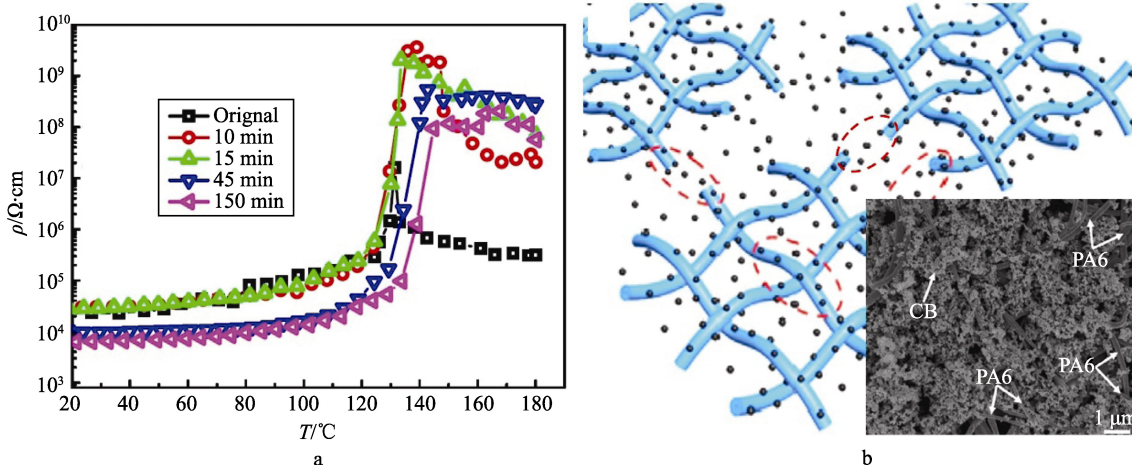


图 8 CB-PA6-HDPE 复合体系的阻-温特性曲线 (a) 及 CB-PA6 的电场发射扫描电子显微镜微观形貌图和物理机制示意图 (b)^[46]

Fig. 8 Temperature-resistivity characteristic curves of CB-PA6-HDPE composite system (a), field emission scanning electron microscope microstructural image and physical mechanism schematic of the CB-PA6 network (b)^[46]

5 结论

随着电子信息技术在消费类电子产品和国防军工等领域的迅速发展,以陶瓷基为主流的传统 PTC 器件面临越来越多的挑战。对于传统的 PTC 陶瓷而言,在室温电阻、升阻比和居里温度等参数物理机制逐渐明晰的过程中,工艺对 PTC 性能的控制显得尤为重要。此外,一些非典型性的特征参数,如电流-时间特性、耐压和 T_c 温度区间等将成为特殊应用场合重点关注的对象,它们是否会带来新的物理模型值得期待。

另一方面,开发 PTC 陶瓷的其他功能特性,形成双功能或多功能敏感器件,实现传统陶瓷器件的集成化是未来 PTC 陶瓷应用的主要方向。此外,在传统陶瓷领域外,利用新的 PTC 物理机制,寻求其他新材料体系,可能是未来 PTC 材料理论研究的重点。

[参考文献] (References)

- [1] CHOI H J, JANG J W, CHUN M P, et al. Origin of the enhanced electrical characteristics of BaTiO₃-based thermistors by sputtered Al and Ni-Cu buffer electrode films[J]. *Current Applied Physics*, 2016, 16(1): 435-439.
- [2] ZAJC I, DROFENIK M. PTCR anomaly in barium-titanate-based composites[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(6): 8033-8036.
- [3] PREIS W, SITTE W. Modeling of electrical properties of grain boundaries in n-conducting barium titanate ceramics as a function of temperature and dc-bias[J]. *Solid State Ionics*, 2014, 262: 486-489.
- [4] XHAKONI A, THAI H L, GEURTS T, et al. PTC-based sigma-delta ADCs for high-speed, low-noise imagers[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2014, 14(9): 2932-2934.
- [5] NAKHAEI M, BAHARI A. Synthesis and investigation of temperature effects on barium titanate (BaTiO₃) nanostructural and electrical properties[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27(6): 5899-5908.
- [6] 李永祥. 信息功能陶瓷研究的几个热点[J]. *无机材料学报*, 2014, 29 (1): 1-5.
- [7] LI Y X. Some hot topics in electroceramics research[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, 29(1): 1-5. (in Chinese)
- [8] PETROVIĆ V M M, BOBIĆ J D, GRIGALAITIS R, et al. Donor-acceptor joint effect in barium titanate systems[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(8): 11365-11371.
- [9] PREIS W, SITTE W. Conductivity relaxation experiments on donor doped barium titanate ceramics: effect of microstructure[J]. *Solid State Ionics*, 2016, 288: 286-290.
- [10] PAUNOVIC V, MITIC V V, KOCIC L. Dielectric characteristics of donor-acceptor modified BaTiO₃ ceramics[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(8): 11692-11699.
- [11] ZHUN X W, WANG S W, ZHONG S W, et al. PTCR effects in Sr-doped KNbO₃ ferroelectric ceramic materials[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(8): 12383-12386.
- [12] SATO S, NAKANO Y, SATO A, et al. Mechanism of improvement of resistance degradation in Y-doped BaTiO₃ based MLCCs with Ni electrodes under highly accelerated life testing[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, 19(6-7): 1061-1065.
- [13] ZHAO J J, PU Y P, WU Y R, et al. PTCR behavior of CuO-doped Ba_{0.96}(Bi_{0.5}K_{0.5})_{0.04}TiO₃ ceramics[J]. *Ferroelectrics*, 2016, 492(1): 117-125.
- [14] PU Y P, WEI J F, MAO Y Q, et al. Positive temperature coefficient of resistivity behavior of niobium-doped (1-x)BaTiO₃-xBi_{0.5}Li_{0.5}TiO₃ ceramics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 498(2): 5-7.
- [15] JIANG S L, JIANG Q, ZHANG H B, et al. Study on BaTiO₃ semiconducting ceramic materials with lower resistivity[J]. *Journal of Electroceramics*, 2008, 21(1): 694-697.
- [16] DING S W, JIA G, WANG J, et al. Electrical properties of Y- and Mn-doped BaTiO₃-based PTC ceramics[J]. *Ceramics*

- International, 2008, 34(8): 2007-2010.
- [16] KIM I H, LEE H W, KIM Y M, et al. PTCR properties of Sb₂O₃-doped (Ba, Sr)TiO₃[J]. Materials Letters, 2006, 60(25-26): 3027-3030.
- [17] PU Y P, WU H D, WEI J F, et al. Influence of doping Nb⁵⁺ and Mn²⁺ on the PTCR effects of Ba_{0.92}Ca_{0.05}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.03}TiO₃ ceramics[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2011, 22: 1479-1482.
- [18] KLUBOVICH V V, SHUT V N, MOZZHAROV S E, et al. PTCR ceramics produced from ultrasound activated barium titanate powders[J]. Inorganic Materials, 2013, 49(11): 1162-1166.
- [19] JEONG J H, PARK M G, HAN Y H. Defect chemistry of Y doped BaTiO₃[J]. Journal of Electroceramics, 2004, 13(1-3): 805-809.
- [20] LI H, KANG J, GUO F, et al. Effect of the Nb₂O₅ content on electrical properties of lead-free BaTiO₃-Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ ceramics[J]. Ceramics International, 2013, 39(7): 7589-7593.
- [21] HEYWANG W. Resistivity anomaly in doped barium titanate[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1964, 47(10): 484-490.
- [22] DANIELS J, WERNICKE R. New aspects of an improved PTC modes[J]. Philips Research Report, 1976, 31(6): 544-559.
- [23] JONKER G H, HAVINGA E E. The influence of foreign ions on the crystal lattice of barium titanate[J]. Materials Research Bulletin, 1982, 17(2): 345-350.
- [24] YOON S K. Electrically active and inactive single grain boundaries in semiconducting BaTiO₃[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(10): 3243-3249.
- [25] 常爱民, 简家文, 杨文, 等. Y 掺杂(Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃材料的缓变 PTC 特性及复阻抗分析[J]. 功能材料, 2002, 33(1): 65-66.
- CHANG A M, JIAN J W, YANG W, et al. Electrical characteristics and complex impedance analysis of Y-doped (Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃ positive temperature coefficient of resistivity materials[J]. Journal of Functional Materials, 2002, 33(1): 65-66. (in Chinese)
- [26] 郝素娥, 韦永德. Sm₂O₃ 掺杂 BaTiO₃ 陶瓷的结构与电性能研究[J]. 无机材料学报, 2003, 18(5): 1069-1074.
- HAO S E, WEI Y D. Effects of Sm₂O₃ doping on structure and electric characteristics of BaTiO₃ ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2003, 18(5): 1069-1074. (in Chinese)
- [27] LIU M L, QU Y F, YANG D A. Effect of Bi₂O₃ doping methods on the positive temperature coefficient property of Ba_{0.999}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.001}TiO₃ ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 503(1): 237-241.
- [28] ZHAO J J, PU Y P, WU Y R, et al. Influence of SiO₂ addition on the PTCR characteristics of Ba_{0.92}(Bi_{0.5}K_{0.5})_{0.08}TiO₃ ceramics[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26(8): 6051-6056.
- [29] HU Y, WEN T, FU Q Y, et al. Preparation and effects of glass-coatings on BaTiO₃-based PTC thermistors[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26(10): 7784-7789.
- [30] ZUBAIR M A, LEACH C. The effect of SiO₂ addition on the development of low-sigma grain boundaries in PTC thermistors[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(1): 107-112.
- [31] 霍伟荣, 曲远方, 于天来. 无铅 BaTiO₃基 PTC 陶瓷提高 T_c 的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(增2): 291-293.
- HUO W R, QU Y F, YU T L. Study on the increase of Curie temperature T_c of lead-free BaTiO₃-based PTC ceramics[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(Suppl. 2): 291-293. (in Chinese)
- [32] 霍伟荣, 刘浩瀚, 梁巍, 等. CuO 对 BaTiO₃基 PTC 材料性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(增): 230-233.
- HUO W R, LIU H H, LIANG W, et al. Influences of CuO on properties of the BaTiO₃-based PTC ceramics[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(Suppl.): 230-233. (in Chinese)
- [33] FRAGA M B, DELPLANQUE J P, YANG N, et al. High pressure FAST of nanocrystalline barium titanate[J]. Ceramics International, 2016, 42(12): 13868-13875.
- [34] LI H L, YANG D A, QU Y F. Fabrication of high T_c BaTiO₃-Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ positive temperature coefficient of resistivity ceramics using the sol-gel method[J]. Materials Letters, 2013, 96(1): 185-187.

- [35] ZHANG C, LU L X, YANG D A. Preparation and positive temperature coefficient of resistivity behavior of BaTiO₃-BaBiO₃-Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ ceramics[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26(10): 8193-8198.
- [36] ZUBAIR M A, TAKEDA H, HOSHINA T, et al. Synthesis of lead-free air-sintered BaTiO₃-(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-based positive-temperature-coefficient of resistance ceramics by Ca addition and the defect chemistry of semiconductivity[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2013, 52: 578-582.
- [37] TALANTIKITE-TOUATI D, BENZIAD L. Synthesis and characterization of (1-x)BaTiO₃-xBaF₂-xLiF ceramics[J]. *Ferroelectrics*, 2012, 429(1): 116-122, 127.
- [38] ZHAO J J, PUN Y P, ZHANG P P, et al. Effect of Na₂Ti₆O₁₃ addition on the microstructure and PTCR characteristics of Ba_{0.94}(Bi_{0.5}K_{0.5})_{0.06}TiO₃ ceramics[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(3): 4735-4741.
- [39] 韦继锋, 蒲永平, 毛玉琴. 无铅高居里点 BaTiO₃-Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃ 陶瓷的制备及其 PTC 性能的研究[J]. *人工晶体学报*, 2011, 40 (1): 44-49.
WEI J F, PU Y P, MAO Y Q. Preparation and PTC behavior of lead free high Curie temperature BaTiO₃-Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃ ceramics[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2011, 40(1): 44-49. (in Chinese)
- [40] 韦继锋, 蒲永平, 王瑾菲, 等. BaTiO₃-Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ 无铅 PTCR 陶瓷研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38 (增 2): 249-253.
WEI J F, PU Y P, WANG J F, et al. Research of BaTiO₃-Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ lead-free PTCR ceramics[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(Suppl. 2): 249-253. (in Chinese)
- [41] LIU M, YANG D, QU Y. Effect of sintering procedure on the resistivity of (1-x)BaTiO₃-x(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ ceramics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 508(2): 559-564.
- [42] ZHAO F, CAO Q. Resistance reduction effect of potassium bismuth titanate doping in yttrium-manganese co-doped medium Curie temperature barium titanate lead free ceramics through improved synthesis process[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 39(1): 565-568.
- [43] YUASA M, NAGANO T, TACHIBANA N, et al. Catalytic combustion-type hydrogen sensor using BaTiO₃-based PTC thermistor[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(6): 1789-1794.
- [44] NISHIBORI M, SHIN W, IZU N, et al. Robust hydrogen detection system with a thermoelectric hydrogen sensor for hydrogen station application[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(6): 2834-2841.
- [45] PANG H, ZHANG Y C, CHEN T, et al. Tunable positive temperature coefficient of resistivity in an electrically conducting polymer/graphene composite[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(25): 251907.
- [46] QU Y Y, ZHANG W B, DAI K, et al. Tuning of the PTC and NTC effects of conductive CB/PA6/HDPE composite utilizing an electrically superfine electrospun net work[J]. *Materials Letters*, 2014, 132: 48-51.