

$x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ 系线性负温度系数热敏电阻的制备与线性化机理

张 笑^{1,2}, 张晓兰¹, 杨光灿¹, 王品一¹, 肖一凡¹, 陈 赞¹, 陆有军^{1,2}

(1. 北方民族大学材料科学与工程学院, 银川 750021; 2. 贺兰山实验室半导体晶体与陶瓷材料研究所, 银川 750021)

摘 要: 负温度系数(NTC)热敏电阻因具有高灵敏度和快速响应特性, 在国民经济、军事及航空航天等领域应用广泛。为开发具有优异线性阻温特性的新型 NTC 材料, 本工作采用固相法制备了 $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ ($0.10 \leq x \leq 0.35$) 系线性 NTC 热敏材料。该体系通过高阻相 CdWO_4 与低阻热敏相 CdSnO_3 形成三维导电网络并诱导获得线性电性能, 研究了组分比例与材料性能之间的内在规律。XRD 分析证实所有样品均由 CdWO_4 和 CdSnO_3 两相组成, 无其他杂相。在 300~450 K 温度范围内, 材料的电阻率随温度升高呈线性下降趋势, 表现出优异的线性 NTC 特性; 其中, 当 $x=0.10$ 时, 显示出最高的线性度 ($R^2=0.996$)。XPS 分析进一步显示, 随着 x 增加, Sn 元素的特征峰向更高结合能方向移动, 且 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 的比值显著减小, 表明 CdWO_4 的引入促进了更多 Sn^{4+} 向 Sn^{2+} 的转化, 该体系的导电机理主要由锡离子变价的跳跃导电理论主导。交流阻抗谱分析表明材料的电学弛豫过程主要受晶粒效应控制, 晶界效应影响微弱。

关键词: 线性负温度系数热敏电阻; 线性度; 线性化机理; 钨酸镉; 锡酸镉

中图分类号: TN37 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)06-2027-09

网络出版时间: 2026-05-12



随着科技不断进步, 对电子元器件的性能要求日益提升。负温度系数(NTC)热敏电阻作为一种温度敏感器件, 其电阻值随着温度的升高而降低。这种特性使其在电路温度补偿、温度测量及过载保护等领域彰显出独特的优势, 在汽车、电子、通讯、军事和医疗等诸多领域得到了广泛应用^[1-7]。随着物联网和人工智能技术的发展, NTC 热敏电阻在智能家居控制系统和工业自动化设备中的应用也日益广泛。常规非线性热敏电阻遵循阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程, 即电阻率随温度升高呈指数下降, 其输出需通过外围电路设计实现线性化。常见方法是将多个电阻、电容等元件进行串并联组合, 以调控整体电路的电阻-温度特性。然而, 此类补偿电路不仅增加了系统复杂度, 还会引入额外误差, 导致传感器精度下降, 限制了材料的实际应用范围。尽管如此, 该设计思路所揭示的线性化调控路径, 对于新型线性热敏电阻的开发具有重要的指导参考价值。线性 NTC 热敏电阻的研究始于 20 世纪 70 年代初, 日本学者率先开展了

基于钨/锑氧化物体系的研究工作^[8,9]。我国的研究起步稍晚, 熊世英等研究者报道的厚膜线性热敏电阻器在 100 °C 表现出线性阻温特性, 非线性误差 $\leq \pm 2\%$, 线性度和线性温度区间都还有待提升^[10]。1987 年, 周东祥课题组在材料体系上取得重要进展, 研制了 $\text{CdO-Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 系线性热敏电阻, 通过组分与烧结工艺优化显著降低了非线性误差, 但因制备工艺复杂且元件互换性差, 其实际应用受限^[11]。此后, 吕文中采用 $\text{Ba}(\text{Sn,Sb})\text{O}_3$ 与 Bi_2O_3 复合, 通过调节 Bi_2O_3 的含量调节复合材料的电阻率并优化阻温线性度^[12]。Li 等^[13]通过将高绝缘性 Al_2O_3 相与热敏性 CaMnO_3 相复合, 制备了 $x\text{Al}_2\text{O}_3-(1-x)\text{CaMnO}_3$ 系列热敏电阻, 实现其在高温区(523~1173K)的阻温特性线性化。目前, 线性 NTC 热敏电阻材料体系多基于两种或多种电阻率差异显著的组元复合, 通过协同效应调控其阻温特性。研究表明, 钙钛矿结构的 CdSnO_3 因其对特定气体具有高响应值和快速响应特性, 作为气敏材料已被广泛研究^[14]; 然而, 其在

收稿日期: 2025-07-25。 修订日期: 2025-08-19。

基金项目: 国家自然科学基金(52372112); 北方民族大学研究生创新项目(CYX25170)。

第一作者: 张 笑(1982—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2025-07-25. Revised date: 2025-08-19.

First author: ZHANG Xiao (1982—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: smile_zhang@nun.edu.cn

热敏领域的应用探索尚处于初始阶段。此外, CdSnO_3 中存在大量的氧空位(化学式可表示为 CdSnO_{3-x}), 这使其在空气环境中表现出较高的电导率。同时, 锡离子所具有的多价态特性($\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$)为材料电学性能调控提供了必要条件。另外, CdWO_4 表现出一定的稳定性和高电阻率, 因此, 将其作为高阻相引入体系, 通过调控 CdSnO_3 与 CdWO_4 的比例, 可有效调控热敏材料的电阻率, 并提升其线性度及线性温度区间。

迄今为止, 学术界对于线性负温度系数(NTC)热敏电阻的制备工艺以及导电的线性化机制尚缺乏系统的认识, 这制约了材料的理性设计与开发进程。鉴于此, 本工作设计并成功合成了 $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ 系线性热敏电阻, 通过对 CdWO_4 含量进行调控, 可以调节复合材料的电阻率, 实现热敏电阻阻温特性的线性输出。利用复阻抗分析技术, 深入探究了该复合陶瓷体系的线性化导电机理。

1 实验

1.1 样品制备

以 CdCO_3 (98%, AR)、 WO_3 (99%, AR) 和 SnO_2 (99.5%, AR) 为原料, 采用固相反应法制备组分可调的 $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ ($0.10 \leq x \leq 0.35$) 系列陶瓷样品。首先, 分别合成 CdWO_4 和 CdSnO_3 前驱粉体: 将配制好的 CdCO_3 - WO_3 混合料与 CdCO_3 - SnO_2 混合料, 分别以无水乙醇为介质、氧化铝球为磨球进行球磨 8 h; 所得浆料烘干后, 将 CdCO_3 - WO_3 混合料置于马弗炉中于 1373 K 煅烧 2 h 获得 CdWO_4 粉体, 将 CdCO_3 - SnO_2 混合料于 973 K 煅烧 2 h 获得 CdSnO_3 粉体。然后, 将煅烧所得 CdWO_4 和 CdSnO_3 粉末按目标比例($x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$)混合, 在相同球磨条件下(无水乙醇介质, 氧化铝球)再次球磨 6 h, 获得均匀的复合前驱粉体。最后, 取适量复合前驱粉体, 在 200 MPa 压力下单向压制成型直径 10 mm、厚度约 3 mm 的素坯圆片, 并于马弗炉中 1423 K 烧结 2 h, 随炉冷却至室温, 即得目标陶瓷样品。

1.2 样品表征

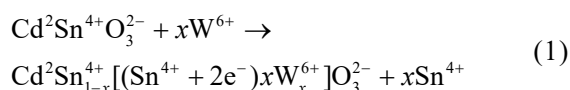
通过 X 射线衍射仪(XRD-6000, 日本岛津)分析烧结陶瓷样品的物相组成, 通过扫描电子显微镜(SEM-SIGMA500, 德国蔡司)观察陶瓷块样品断面的微观形貌及晶粒尺寸, 并结合其配备的能谱仪(EDS)选定区域进行元素分布分析。利用阿基米德排水法测试所制陶瓷样品的密度。使用 X 射线光电子能谱(XPS, K-Alpha, 美国赛默飞)表征元素的含量、

价态。为进行电性能测试, 在陶瓷圆片的 2 个平行表面涂覆银浆并烧结形成欧姆接触电极, 利用热敏电阻 R/T 测试系统(R/T , MS2008-10T, 深圳市伟宏科技有限公司)测量烧结样品在 300~500 K 范围内的电阻-温度($R-T$)特性; 使用阻抗分析仪(WK6500B, Wayne Kerr, UK)在频率为 100 Hz~20 MHz 范围测量样品在 300~500 K 的温度范围内的阻抗谱。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ ($0.10 \leq x \leq 0.35$) 陶瓷样品经 1423 K 烧结后的 XRD 谱。由图 1 可以看出, 样品中仅存在 CdWO_4 (JCPDS 97-06-7912)和 CdSnO_3 (JCPDS 97-16-5176)2 个主晶相, 图中的衍射峰均和标准 PDF 卡片一一对应, 并未检测到杂质相的存在。各组分样品衍射峰尖锐, 表明结晶性良好。其中: CdWO_4 为单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c(13)$; CdSnO_3 为正交晶系, 空间群为 $Pnma(62)^{[15]}$ 。图 1b 显示随着 CdWO_4 添加量增加, CdWO_4 峰的强度增强, 与体系中相含量增加一致。图 1c 显示, 随着 x (CdWO_4 添加量)的增加, CdSnO_3 主峰(121)的强度逐渐降低, 表明 CdSnO_3 相相对含量降低, 与复合体系中相含量下降趋势一致; 同时, 该衍射峰向低角度方向偏移, 由布拉格公式 $n\lambda = 2d\sin\theta$ 可知, 材料晶格常数 d 变大, 晶胞体积增大。鉴于 W^{6+} (0.068 nm)和 Sn^{4+} (0.069 nm)离子半径相近, 结合晶格膨胀现象, 推测在高温烧结过程中: 部分 W^{6+} 进入 CdSnO_3 晶格中形成了有限固溶体, 其电子转移式如式(1)所示^[16]:



2.2 显微结构分析

图 2 为 $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ ($0.10 \leq x \leq 0.35$) 陶瓷样品的 SEM 照片。由图 2 可见, 所有样品的 SEM 照片均显示存在 2 种显著不同尺寸的晶粒组织。当 x 值较低($x=0.10$)时, 大颗粒呈多面体状, 颗粒间结合较为紧密, 有少量小粒径颗粒分布于大颗粒表面及间隙; 随 x 值增加至 0.15(图 2b)时, 大颗粒粒径略有减小; $x=0.25$ (图 2c)时, 大颗粒的粒径显著减小, 小粒径颗粒占比增大; 当 $x=0.35$ 时(图 2d), 大颗粒粒径反而增大。颗粒的平均粒径分别为 1.33、1.25、0.91、2.24 μm , 随 x 值增加呈先减小后增大的趋势。结合 EDS 能谱对典型区域开展元素面

分布分析(图 2e~图 2i), 大晶粒组织区域 W 元素信号弱、Sn 元素分布(图 2g)与 CdSnO_3 匹配, 细小晶粒组织区域 W 元素信号增强, 且 Cd、O 元素呈均匀分布, 契合 CdWO_4 特征。综合推断 SEM 中较大晶粒组织

为 CdSnO_3 相, 细小晶粒组织为 CdWO_4 相。随着 CdWO_4 添加量的增加, CdWO_4 晶粒显著增多并形成三维网络结构, 有效穿插并填充于 CdSnO_3 晶粒间隙, 使得内部结构愈加紧密, 材料致密度显著提升。

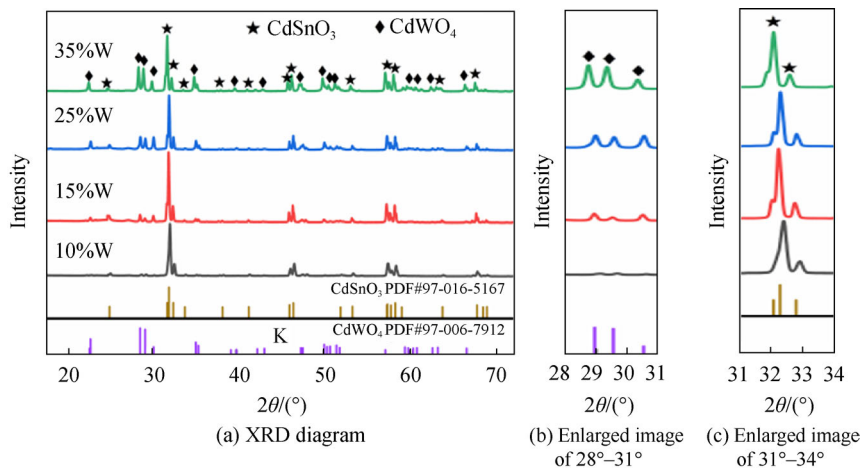


图 1 样品的 XRD 谱与局部放大图

Fig. 1 XRD patterns and close-up views of the samples

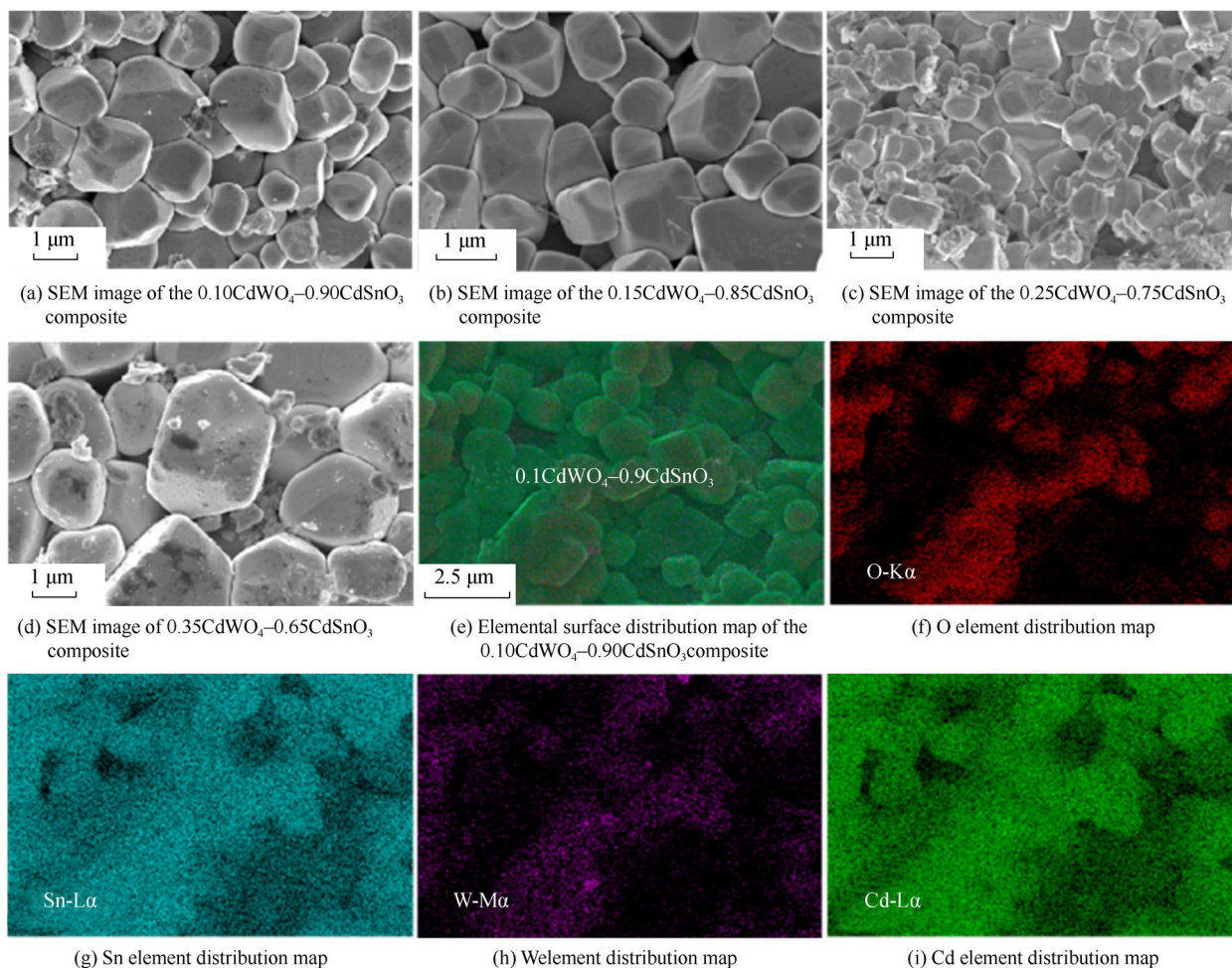


图 2 陶瓷样品的微观形貌与元素分布分析

Fig. 2 Microstructural analysis and element distribution of ceramic samples

采用阿基米德排水法对 $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ 系样品的体积密度进行了测定, 测得的体积密度值分别为 5.78、6.45、6.53、6.59 g/cm^3 。根据体积密度和理论密度计算出样品的相对密度, 相关数据展示于图 3。由图 3 可见, 随 x 增加, 体系的体积密度显著增大, 气孔率降低, 致密度提升。材料的相对密度随 CdWO_4 添加量的增加而持续增大。一方面, 在低于 1423 K 的温度条件下, 纯 CdSnO_3 难以烧结得到致密瓷体。结合文献[16], CdWO_4 的存在降低了瓷体的烧结温度, 可以有效促进烧结致密; 另一方面, 随 x 值增加, 颗粒的平均粒径先减小后增大, 表明添加 CdWO_4 能有效抑制 CdSnO_3 晶粒长大。当 x 值较低时, 抑制作用不足, CdSnO_3 晶粒迅速长大, 气体来不及排除形成晶间气孔, 因此致密度较低; 随着 x 值增加, CdWO_4 细小晶粒填充在 CdSnO_3 晶粒间隙, 显著抑制了 CdSnO_3 的扩散长大, 同时颗粒间堆积紧密, 进一步提升瓷体整体致密度; 但随着 x 值增加过量, 由于 CdWO_4 的难烧结特点, 导致材料致密度提升平缓。

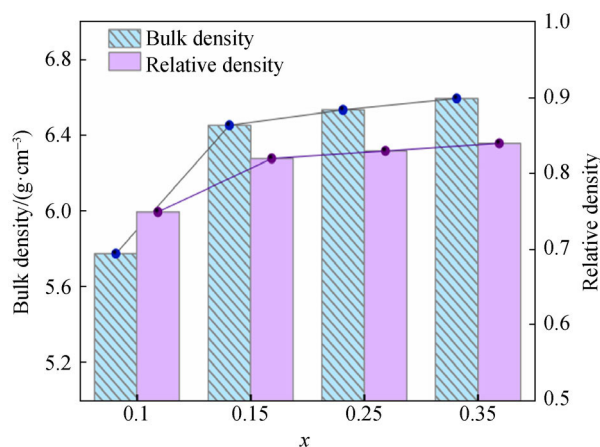
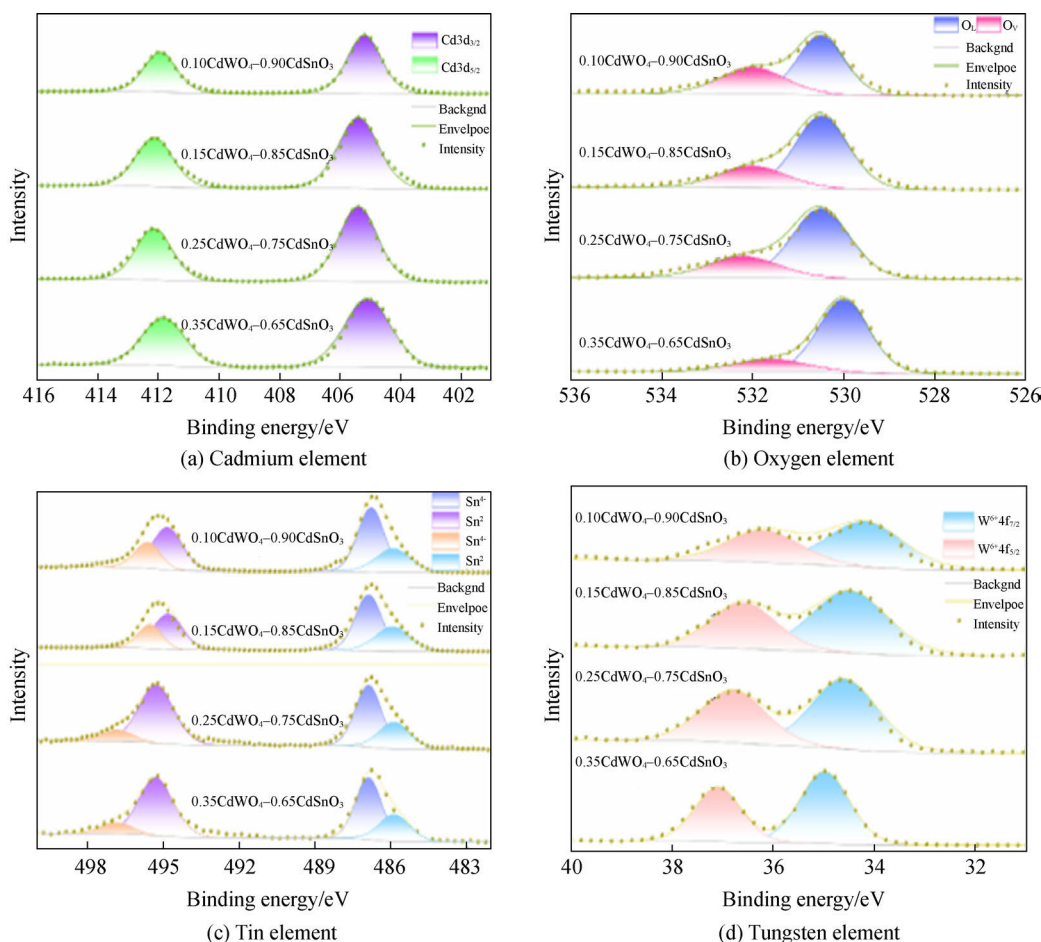


图 3 样品的体积密度与相对密度

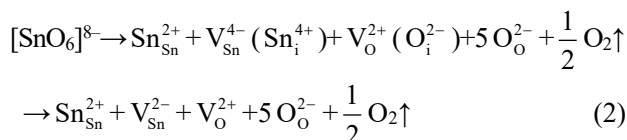
Fig. 3 Graph of bulk density and relative density of samples

2.3 XPS 分析

通过 XPS 价态分析表明, 烧结样品中 Cd、O、W、Sn 元素均呈现特征化学态。XPS 谱的拟合曲线如图 4 所示。由图 4 可见, 所有峰都用标准 $\text{C}1\text{s}$ 峰 (284.8 eV) 进行校准。Cd 元素的 XPS 谱(图 4a)在

图 4 $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ 样品的 X 射线光电子能谱Fig. 4 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra of $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$

405.08~412.08 eV 范围内呈现出双峰特征, 2 个峰分别对应 $\text{Cd}3d_{5/2}$ 和 $\text{Cd}3d_{3/2}$ ^[17]。O 元素的精细谱(图 4b), 在 529.98~530.48 eV 区间内有 1 个峰, 对应晶格氧(O_L); 在 531.51~532.28 eV 区间内的特征峰与空位氧(O_V)对应^[18,19]。W 元素的精细谱(图 4d)显示 2 个特征峰^[20]: 位于 34.18~34.98 eV 的峰对应 W^{6+} 的 $\text{W}4f_{7/2}$, 位于 36.18~37.08 eV 的峰对应于 W^{6+} 的 $\text{W}4f_{5/2}$ 。对 $\text{Sn}3d$ 谱(图 4c)进行分析, $\text{Sn}3d$ 峰受自旋轨道耦合作用, 分裂成 2 个特征峰: 低结合能端的 $\text{Sn}3d_{5/2}$ (485.72~487.02 eV)与高结合能端的 $\text{Sn}3d_{3/2}$ (494.41~496.66 eV)。随着 CdWO_4 含量增加, Sn 特征峰向更高结合能方向移动, 这与文献[21]报道相吻合。氧空位缺陷的电荷补偿机制促进了 Sn^{2+} 的形成, 氧空位作为带正电荷的点缺陷(空穴型), 在富氧烧结氛围中会通过俘获电子来降低体系能量, 促使部分 Sn^{4+} 发生还原反应生成 Sn^{2+} 。高温烧结过程中, 氧空位俘获电子的能力被进一步加强, 促进 Sn 的价态变化。方程式(2)表示 Sn^{2+} 的形成过程^[22]:



式中: i 为逸出的离子。

基于 $\text{Sn}3d$ 轨道的分峰拟合结果, 通过计算特征峰积分面积比, 实现了锡离子价态相对浓度的半定量分析, 计算结果见表 1。随着 x 的增加, $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 的值减小, 这是因为当 W^{6+} 取代 CdSnO_3 晶格中的 Sn^{4+} 时, 电荷补偿效应驱动部分 Sn^{4+} 还原为 Sn^{2+} 。作为典型的 n 型半导体, CdSnO_3 的载流子浓度与 Sn^{2+} 含量成正比。因此, $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 比值降低将增加载流子浓度, 进而降低材料电阻率。同时, 复合陶瓷的电阻率也受高阻相 CdWO_4 含量的调控。

表 1 $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ 样品的 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 离子比
Table 1 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ ion ratio of $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ sample

x	$x(\text{Sn}^{4+})/\%$	$x(\text{Sn}^{2+})/\%$	$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$
0.10	53.16	46.84	1.13
0.15	51.74	48.26	1.07
0.25	47.31	52.69	0.90
0.35	41.68	58.32	0.71

x —Mole fraction.

目前, 线性 NTC 热敏电阻的线性度主要依据皮尔逊相关系数(Pearson's r)和决定系数(R^2)这两个参数进行表征。皮尔逊相关系数: 表征电阻-温度($R-T$)

曲线的线性关联强度, 其值在-1.0 到 1.0 之间。当 $|r| \rightarrow 1$ 时表明强线性相关, $|r| \rightarrow 0$ 则反映无线性关联。决定系数是衡量线性回归模型对因变量变异解释比例的统计指标, 用来评估模型拟合优度, 其值介于 0 到 1 之间。 $R^2 > 0.99$ 表明模型拟合优度优异(越接近 1 线性度越好), 而 $R^2 < 0.95$ 可认为没有线性相关性。

图 5 为 $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ ($0.10 \leq x \leq 0.35$) 系 NTC 热敏电阻的电阻率(ρ)-温度(T)的关系曲线。在 300~450 K 温度区间内, 所有组分样品的电阻率均随着温度的升高呈线性下降趋势, 表现出典型的 NTC 特性。

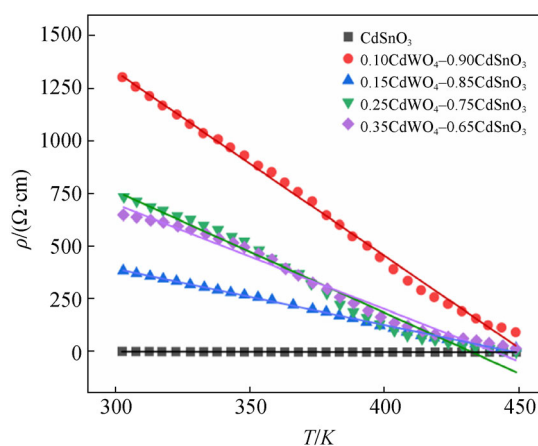


图 5 $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ 样品的阻温特性

Fig. 5 Temperature resistance properties of $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ samples

根据式(3)~式(5)计算烧结样品的室温电阻率(ρ_{30})、材料常数($B_{30/50}$)、室温温度系数 α_{30} 和激活能(E_a), 相关结果列于表 2。数据分析表明: 随着 x 的增加, ρ_{30} 、 $B_{30/50}$ 、 α_{30} 的绝对值和 E_a 均呈现先减小后增大的变化趋势。结合前述 XPS 分析结果, 在 x 较小时, Sn^{2+} 相对浓度增加导致载流子浓度升高, 是造成电阻率下降的主要原因; 随后 x 增大, 电阻率的升高则归因于高阻相 CdWO_4 含量的增加, 其在高阻相 CdWO_4 与低阻热敏相 CdSnO_3 形成的三维导电网络中发挥了显著的阻隔效应, 从而增大了材料的整体电阻值。

$$R = R_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{K \cdot T}\right) \quad (3)$$

$$B = \frac{\ln R_1 - \ln R_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (4)$$

$$\rho_T = \rho_{25} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) = \rho_{25} \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (5)$$

表 2 $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ 样品的 ρ_{30} 、 $B_{30/50}$ 、 E_a 、 α_{30}
Table 2 ρ_{30} , $B_{30/50}$, E_a , α_{30} of $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ samples

x	$\rho_{30}/(\Omega\cdot\text{cm})$	$B_{30/50}/\text{K}$	E_a/eV	$\alpha_{30}/(\% \cdot \text{K}^{-1})$
0.10	1268	608	0.052	-0.66
0.15	379	542	0.047	-0.59
0.25	675	568	0.049	-0.62
0.35	645	459	0.040	-0.50

基于函数绘图(Origin)软件对 $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ ($0.10 \leq x \leq 0.35$) 体系 NTC 热敏电阻阻温曲线的线性拟合分析(表 3), 当 $x=0.10$ 时在 300~450 K 温区呈现最优线性度($R^2=0.996$); 随着 CdWO_4 的添加, 线性拟合曲线斜率绝对值和 R^2 值均呈先减小后增大的趋势。相比于纯 CdSnO_3 相, $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.35$) 体系阻温曲线线性相关性明显提高。这是由于纯 CdSnO_3 作为单一钙钛矿相, 其电阻-温度关系遵循典型 Arrhenius 定律, $R^2=0.915$, 没有线性相关性。而 $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.35$) 体系阻温曲线线性相关性的提升, 主要源于以下原因: 高阻相 CdWO_4 的引入改变了纯 CdSnO_3 的微观结构, 形成两相协同作用的微结构单元。该结构通过晶粒电阻、晶界电阻及晶界电容的协同调控, 实现材料的阻温特性呈线性变化; 同时, CdWO_4 的稳定特性抑制了晶界弛豫过程对阻温关系的干扰, 使整体阻温曲线更接近线性规律。由此

推测, 通过调控 $\text{CdWO}_4/\text{CdSnO}_3$ 组分比例可实现材料阻温线性度的定向优化。

表 3 阻温曲线线性拟合的斜率(Slope)、皮尔逊相关系数(Pearson's r)及决定系数(R^2)
Table 3 Slope, Pearson's relative coefficient (Pearson's r) and coefficient of determination (R^2) of linear fit to resistance temperature graph

x	Slope	Pearson's r	R^2
0	-0.016	-0.957	0.915
0.10	-8.641	-0.998	0.996
0.15	-2.659	-0.997	0.995
0.25	-5.530	-0.983	0.967
0.35	-4.871	-0.990	0.981

为了深入探究钨酸镉含量对其电性能的影响机制, 在频率 100 Hz~20 MHz 范围及 308~458 K 温区内测试 $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ ($0.10 \leq x \leq 0.35$) 系热敏电阻样品的复阻抗谱(图 6a~图 6d)。Cole-Cole 谱显示: 所有样品均呈现为单一的四分之一圆弧特征, 且圆弧的直径随温度的升高而减小, 为典型的 NTC 特性。图 6 中的单一圆弧特征表明, 陶瓷样品主要受晶粒效应主导, 晶界弛豫过程不明显^[23]。为了进一步研究陶瓷的导电机理, 选择具有中等组分特征的 $0.10\text{CdWO}_4-0.90\text{CdSnO}_3$ 样品进行深度解析。

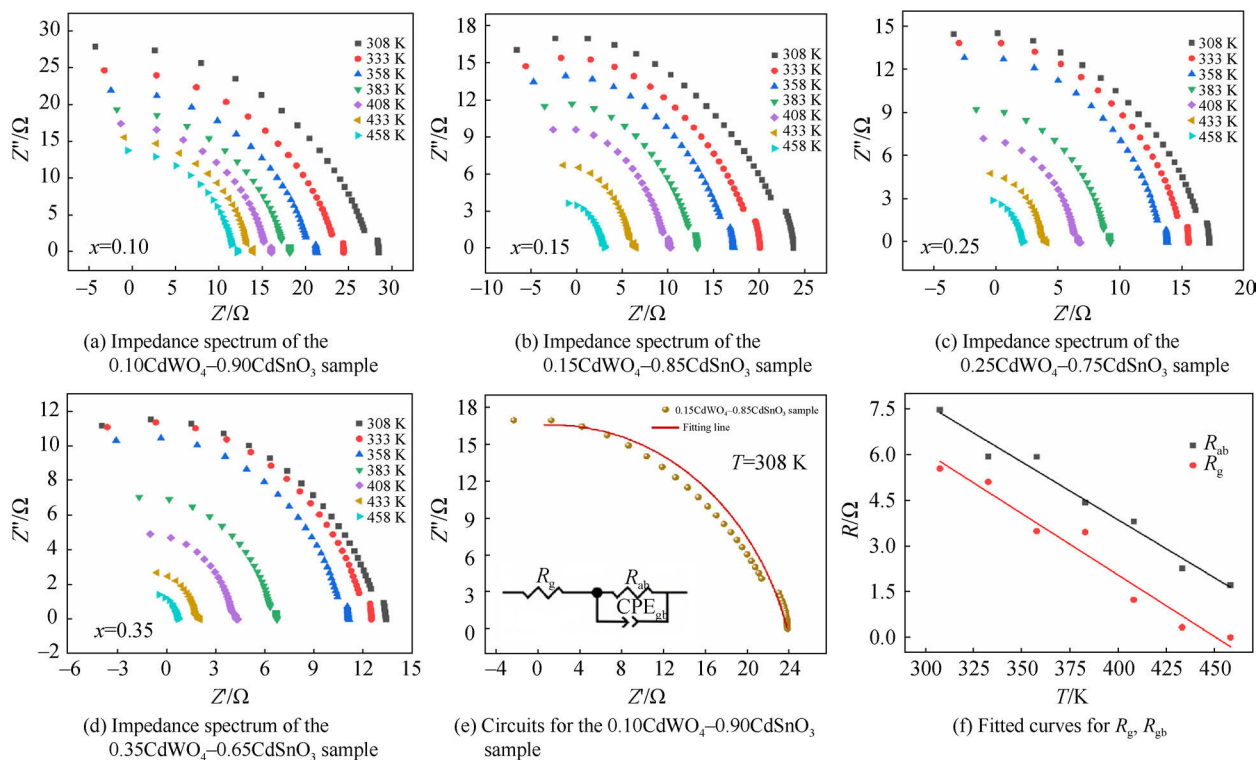


图 6 $\text{CdWO}_4-\text{CdSnO}_3$ 复合材料的阻抗谱与等效电路分析

Fig. 6 Impedance spectrum and equivalent circuit analysis of $\text{CdWO}_4-\text{CdSnO}_3$ composite materials

通过建立简化的 R-CPE 等效电路模型,对实验数据进行拟合,可以更好地解析材料内部的导电机理。如图 6e 所示,等效电路中 R_g 为晶粒电阻, R_{gb} 为晶界电阻, CPE 为晶粒电容(CPE_g)或晶界电容(CPE_{gb})。研究发现,该材料具有典型的 NTC 特性, R_g 和 R_{gb} 均随温度升高而降低,如图 6f 所示。结合等效电路分析,揭示了复合陶瓷线性 NTC 行为的微观机理是由 R_g 、 R_{gb} 和 CPE 三者协同作用所致。在此过程中,高阻相 CdWO_4 对调控材料整体电阻率和实现阻温线性度起到重要作用。

图 7 描绘了材料的内部导电机理。由图 7 可见,电路中两相之间存在着明显的电阻对比, CdWO_4 代表高阻相, CdSnO_3 代表低阻相。通过复阻抗谱分析,可知该材料由 2 个主要的电子元件组成:电阻(晶粒电阻和晶界电阻)和晶界电容。电阻阻碍电流流动,而电容器存储和释放电荷,以确保电路中的电流输出平滑。当电流流过电路时,晶界电阻、晶界电容与晶界电阻并联,形成导电通路。其中 CdWO_4 和 CdSnO_3 之间的晶界电容在充放电过程中起着至关重要的作用,最终导致输出信号的线性化。随着 CdWO_4 含量的增加,低阻相之间发生分离,从而导致晶粒分布的改变以及晶界电阻和电容分布的变化,从而进一步影响线性度。

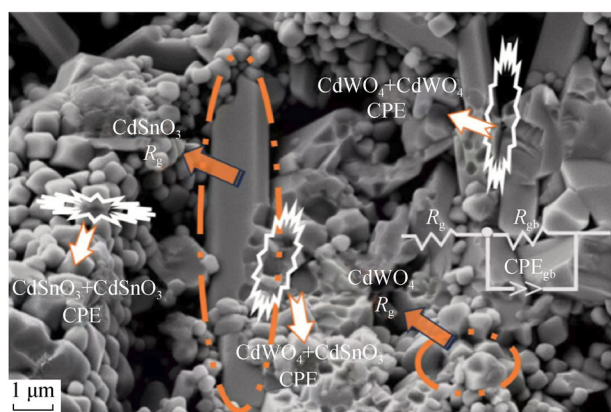


图 7 晶粒与晶界及其拟合电路的示意图

Fig. 7 Schematic diagram of grains and grain boundaries with fitted circuit

3 结论

本工作采用固相反应法制备了 $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ ($0.10 \leq x \leq 0.35$) 系线性热敏电阻,在 300~450 K 温度范围内呈现良好的线性电阻-温度特性,该材料体系在热敏电阻领域有很大的应用潜力。随着 CdWO_4 掺杂量的增加, CdWO_4 - CdSnO_3 复合热敏陶瓷的室温电阻率与电阻温度系数持续降

低,而材料常数 B 及激活能则持续升高。当 $x=0.10$ 时,样品表现出最优的电阻-温度线性关系,其拟合优度 R^2 达 0.996。结合阻抗谱分析表明, $0.10\text{CdWO}_4-0.90\text{CdSnO}_3$ 体系的导电行为主要受 Sn 离子变价跳跃机制主导。其电阻-温度线性化导电机理源于高阻相 CdWO_4 与低阻热敏相 CdSnO_3 复合形成的独特微观结构:由晶粒电阻、晶界电阻及晶界电容构成的微结构单元通过协同效应发挥作用。

参考文献:

- [1] LIANG S, ZHAO D D, CUI M M, et al. Two-step sintering of submicro-grain $\text{Ni}_{0.54}\text{Mn}_{1.26}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$ NTC ceramics with an excellent electrical performance[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2019, 30(22): 20144–20153.
- [2] ZHANG X, YAO S S, ZHAO D D, et al. Nano-negative temperature coefficient thermistor with unique electrical properties of high B constant and low resistivity[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2021, 32(4): 5222–5232.
- [3] WANG B, WANG J H, SHANG D S, et al. Sintering temperature and XPS analysis of $\text{Co}_{2.77}\text{Mn}_{1.71}\text{Fe}_{1.10}\text{Zn}_{0.42}\text{O}_8$ NTC ceramics[J]. Mater Chem Phys, 2020, 239: 122098.
- [4] LABERTY-ROBERT C, PIELASZEK J, ALPHONSE P, et al. Characterization of nonstoichiometric nickel manganite spinels $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_{25a13\delta/4\text{O}_{4+\delta}}$ by temperature programmed reduction[J]. Solid State Ion, 1998, 110: 293–302.
- [5] 王忠兵, 李凤霞, 汪洋, 等. Ni-Mn-Sn-O 体系相组成及其在负温度系数热敏电阻中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(6): 776–780. WANG Zhongbing, LI Fengxia, WANG Yang, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(6): 776–780.
- [6] 汶建彬, 王忠兵. La_2O_3 掺杂对 $\text{Mn}_{2.38}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.12}\text{O}_4$ 型 NTC 热敏电阻材料老化性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2016, 3(3): 140–144. WEN J T, WANG Z B. J Chin Ceram Soc, 2016, 3(3): 140–144.
- [7] 范积伟, 陈林, 张小立, 等. 柠檬酸凝胶法制备 Mn-Ni-Fe 基负温度系数热敏陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(8): 1430–1433. FAN Jiwei, CHEN Lin, ZHANG Xiaoli, et al. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(8): 1430–1433.
- [8] 徐廷献. 电子陶瓷材料[M]. 天津: 天津大学出版社, 1993.
- [9] 史芹. $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$ 薄膜及与 $\text{LaMn}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_3$ 复合薄膜的制备工艺及光学电学性能研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2017. SHI Qin. Study on Preparation Process and Optical-Electrical Properties of $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$ Thin Films and $\text{LaMn}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_3$ Composite Thin Films [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2017.
- [10] 熊世英. 新型厚膜线性热敏电阻器[J]. 电子元件与材料, 1988, 7(6): 12–16. XIONG Shiyong. Electron Compon & Mater, 1988, 7(6): 12–16.
- [11] 周东祥, 龚树萍, 李标荣. $\text{CdO-Sb}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ 系列线性热敏电阻材料的研究[J]. 华中工学院学报, 1987(1): 33–38. ZHOU Dongxiang, GONG Shuping, LI Biorong, et al. J J Huazhong Univ Sci Technol, 1987(1): 33–38.
- [12] 吕文中, 周东祥, 龚树萍, 等. 新型线性热敏陶瓷复合材料的设计与实现[J]. 华中理工大学学报, 1996, 24(7): 86–88. (LÜ/LV/LU/LYU) Wenzhong, ZHOU Dongxiang, GONG Shuping, et al. J Huazhong Univ Sci Technol Nat Sci Ed, 1996, 24(7): 86–88.

- [13] LI Z H, LIU Y F, WU R F, et al. New linear high-temperature thermistors based on the $x\text{Al}_2\text{O}_3-(1-x)\text{CaMnO}_3$ ceramics[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(11): 18035–18041.
- [14] GAO Y F, WANG X H, ZHANG Q B, et al. Influence of La doping on the ethanol gas sensing properties of CdSnO_3 micro-cubes[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2023, 394: 134447.
- [15] 郭保春. 钨酸镉陶瓷制备与微波介电性能研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2014.
GUO Baochun. Preparation and microwave dielectric properties of cadmium tungstate ceramics [D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2014.
- [16] 梁辉, 季会明, 徐廷献, 等. CdSnO_3 - CdWO_4 线性热敏电阻材料的显微组织结构[J]. *材料工程*, 1999, 24–27.
LIANG Hui, JI Huiming, XU Tingxian, SHEN Jiyao. *J Mater Eng*, 1999(5): 24–27.
- [17] LI X J, WANG J F, ZHANG J Y, et al. Cadmium sulfide modified zinc oxide heterojunction harvesting ultrasonic mechanical energy for efficient decomposition of dye wastewater[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 607(Pt 1): 412–422.
- [18] XU H C, WANG Y, DONG X L, et al. Fabrication of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ microsphere heterostructures for efficient and stable photocatalytic nitrogen fixation[J]. *Appl Catal B Environ*, 2019, 257: 117932.
- [19] KAZMI J, OOI P C, GOH B T, et al. Bi-doping improves the magnetic properties of zinc oxide nanowires[J]. *RSC Adv*, 2020, 10(39): 23297–23311.
- [20] CHEN P, CHEN L, ZENG Y, et al. Three-dimension hierarchical heterostructure of CdWO_4 microrods decorated with Bi_2WO_6 nanoplates for high-selectivity photocatalytic benzene hydroxylation to phenol[J]. *Appl Catal B Environ*, 2018, 234: 311–317.
- [21] XIA W W, WANG H B, ZENG X H, et al. High-efficiency photocatalytic activity of type II $\text{SnO}/\text{Sn}_3\text{O}_4$ heterostructures *via* interfacial charge transfer[J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(30): 6841–6847.
- [22] ZHANG C L, GUO D L, XU W N, et al. Radiative/nonradiative recombination affected by defects and electron–phonon coupling in CdWO_4 nanorods[J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(22): 12218–12225.
- [23] DUBEY A K, SINGH P, SINGH S, et al. Charge compensation, electrical and dielectric behavior of lanthanum doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. *J Alloys Compd*, 2011, 509(9): 3899–3906.

作者贡献声明:

张 笑: 论文构思、监督指导、审阅与修订、提供资源
 张晓兰: 设计研究方法和实验方案、撰写初稿
 杨光灿: 数据管理、分析/综合数据并推导结论
 王品一: 分析数据, 验证
 肖一凡: 软件使用、绘制图表
 陈 赞: 调查研究、设计实验方案, 绘制图表
 陆有军: 监督指导、审阅与修订、项目管理

Preparation and Linearization Mechanism of $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ NTC Thermistors

ZHANG Xiao^{1,2}, ZHANG Xiaolan¹, YANG Guangcan¹, WANG Pinyi¹, XIAO Yifan¹, CHEN Yun¹, LU Youjun^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China; 2. Institute of Semiconductor Crystals and Ceramic Materials, Helanshan Laboratory, Yinchuan 750021, China)

Extended Abstract

Introduction Negative temperature coefficient (NTC) thermistors are widely applied in various industries such as automotive electronics, communications, military, and medical fields due to their high sensitivity and fast response. Conventional nonlinear thermistors exhibit a resistivity that varies as an exponential function of temperature, thereby necessitating the use of complex circuitry to achieve linearized output. However, such compensation circuits increase the complexity of use and result in a decrease in the accuracy, limiting the applications. It is thus of great significance for the practical application of the materials to investigate linear NTC thermistors. In this study, the effect of the component ratio on the material properties was investigated *via* introducing the high-resistance phase CdWO_4 with the low-resistance phase CdSnO_3 to form a three-dimensional conductive network and inducing the acquisition of linear electrical properties. The prepared $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ -based linear NTC thermosensitive materials could exhibit good negative temperature coefficient properties at 300–450 K, *i.e.*, the resistivity of the samples could decrease linearly with increasing temperature.

Methods The linear thermistor material of $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.35$) was synthesized by a solid-phase reaction method. CdCO_3 , WO_3 and SnO_2 were used as raw materials and weighed according to the stoichiometric ratio. After grinding, drying and calcination, CdWO_4 and CdSnO_3 powders were obtained. The two powders were weighed according to a certain ratio, ground and dried to obtain the precursor powder. Based on the precursor powders prepared above, the precursor powders were pressed at 200 MPa by a molding method to obtain plain discs with a diameter of 10 mm and a thickness of approximately 3 mm, and sintered in a muffle furnace at 1423 K for 2 h to obtain the target ceramic samples.

The phase structure of the sintered samples was determined by a model XRD-6000 X-ray diffractometer (Shimadzu Co., Japan). The microscopic morphology and grain size of the powders and ceramic block sections were characterized by a model SIGMA500 scanning electron microscope (SEM, Zeiss Co., Germany), and the elemental characterization and distribution of the sections were analyzed by an energy dispersive spectroscope (EDS). The elemental content and valence were determined by a model K-Alpha X-ray photoelectron spectroscope (XPS, Thermo Fisher Co., USA). After the silver electrodes were prepared *via* applying silver paste on the upper and lower surfaces of the ceramic disc specimens, the temperature characteristics of the resistance were measured by a

model MS2008-10T thermistor R/T test system (Weihong Technology Co., Shenzhen, China) at 300–450 K. The impedance spectra of the ceramic disc specimens at 300–450 K and 100–20 MHz were determined by a model WK6500B impedance analyzer (Wayne Kerr Co., UK).

Results and discussion The thermosensitive ceramics of $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.35$) system are prepared by a solid-phase method. The XRD patterns show that the samples consist of two main crystalline phases in the precursor powders, and no other phases occur. The peak intensity of the crystalline plane CdSnO_3 (121) gradually decreases and shifts to a low angle as CdWO_4 addition increases, indicating that the cell parameters of the phase CdSnO_3 increase and the cell volume increases. The SEM images and EDS spectra show that all the samples have the coexistence of two phases CdWO_4 and CdSnO_3 . The XPS analysis shows that the Sn peaks move toward a higher binding energy with the increase of CdWO_4 addition, and the value of $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ decreases with the increase of x , which is due to the fact that there is more Sn^{4+} converted to Sn^{2+} in CdSnO_3 alone. According to the curves of resistivity ρ versus temperature (T), the resistivity of all the samples exhibits a linear decrease with increasing temperature at 300–450 K, showing the typical NTC characteristics. When $x = 0.1$, the linearity is the optimum, and R^2 reaches 0.996. The Cole–Cole plots show a single quarter-circle arc, and the diameter decreases with increasing temperature, indicating that it is dominated by the grain effect, and the relaxation of grain boundaries is not obvious. The R_g and R_{gb} in the equivalent circuits both decrease with increasing temperature, further confirming the NTC characteristics.

Conclusions $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.35$) linear thermistors were prepared by a solid-phase reaction method, having good linear resistance-temperature characteristics at 300–450 K. The room temperature resistivity and resistance temperature coefficient of the composite thermosensitive ceramics decreased, while the material constant B and activation energy increased as CdWO_4 doping increased. When $x = 0.1$, the thermistor had the optimal resistance-temperature linearization with R^2 of 0.996. Based on the impedance spectroscopy analysis, the conductive behavior of the $x\text{CdWO}_4-(1-x)\text{CdSnO}_3$ system was mainly dominated by the mechanism of the valence jump of Sn ion. The resistance-temperature linearized conductive mechanism originated from the unique microstructure formed by the composite of the high-resistance phase CdWO_4 and the low-resistance phase CdSnO_3 . The microstructural units consisting of grain resistance, grain boundary resistance, and grain boundary capacitance could function through synergistic effects.

Keywords linear negative temperature coefficient thermistor; linearity; linearization mechanism; cadmium tungstate; cadmium stannate