

## 低压双功能 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷的研究

严继康<sup>1</sup>, 甘国友<sup>1</sup>, 杜景红<sup>1</sup>, 张开文<sup>2</sup>, 季惠明<sup>3</sup>, 徐廷献<sup>3</sup>

(1. 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南昆明 6500934;  
2. 国营春光器材厂, 云南昆明 650223; 3. 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

**摘要:** 采用一次烧成工艺制备了具有电容性和压敏性双功能 TiO<sub>2</sub> 陶瓷. 考察了 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 施主掺杂对 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷的显微结构、介电性能和压敏性能的影响. 结果表明: 随 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 掺杂量的增加, 样品的晶粒粒径变大、晶界层变薄; 压敏电压  $V_{1mA}$  减小、非线性系数  $\alpha$  和介电常数  $\epsilon$  增大. 当 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 掺杂量为 2 mol% 时, TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷有较好的压敏特性:  $\epsilon = 22\ 000$ 、 $V_{1mA} = 2.8\ V$  和  $\alpha = 3.8$ .

**关键词:** TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷; 施主掺杂; 低压; 双功能

**中图分类号:** TN304 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2003)02-0030-05

### Study on the Double Functional TiO<sub>2</sub> Varistors Ceramic with Low Breakdown Voltage

YAN Ji-kang, GAN Guo-you<sup>1</sup>, DU Jing-hong<sup>1</sup>,

ZHANG Kai-wen<sup>2</sup>, JI Hui-ming<sup>3</sup>, XU Ting-xian<sup>3</sup>

(1. Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. State-owned Chun Guang D&M Factory, Kunming 650223, China;

3. School of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> capacitor-varistor ceramics are fabricated by single-fired process. Effects of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> donor addition on the microstructure, dielectric and varistor properties of TiO<sub>2</sub> double functional ceramics are investigated. The result shows that with an increase of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition, grain diameter of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped samples increases, and that thickness of grain boundary layer decreases. Meanwhile, dielectric constant  $\epsilon$  and nonlinear index  $\alpha$  increases, but breakdown voltage  $V_{1mA}$  decreases. When Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition reaches 2.0mol%, TiO<sub>2</sub> has better properties of  $\epsilon = 22\ 000$ ,  $V_{1mA} = 2.8V$  and  $\alpha = 3.8$ .

**Key words:** TiO<sub>2</sub> varistors ceramics; donor-Doping; low breakdown voltage; double function

### 0 引言

21世纪被称为电子信息时代,随着信息时代的到来,电子设备的小型化,多功能化和高可靠性是发展的必然趋势.电子电路中大量使用的各种电子元器件对来自电子设备外部的电源线、信号线传导或在空中散播的噪音、脉冲信号、浪涌以及某些静电感应等容易发生误动作,甚至使仪器设备损坏.集成电路(IC)和大规模集成电路(LSI)等半导体元器件对浪涌、杂波和静电等非常敏感,所以在IC工业领域,对脉冲信号、浪涌等不利因素的消除和减少显得尤其重要.

目前,国内外普遍使用ZnO压敏电阻来吸收噪音和浪涌,但ZnO压敏电阻有压敏电压过高、静电容小、响应慢、噪音吸收不好等缺点.SrTiO<sub>3</sub>基多功能陶瓷,因其兼有ZnO压敏电阻器和晶界层电容器的双重功能,并且压敏电压较低,在高频噪声吸收、陡升脉冲噪音吸收、浪涌电流吸收和自恢复方面,独具优势.

收稿日期:2002-09-17; 基金项目:多功能电子陶瓷材料及其系列产品开发(项目编号:2002GG-09).

第一作者简介:严继康(1972~),男,博士生,讲师;主要研究方向:压电陶瓷、压电复合材料、敏感陶瓷及器件.

但是 SrTiO<sub>3</sub> 系压敏陶瓷烧结温度过高 (> 1 400℃), 且需要在还原气氛中烧结, 然后在 1 000 ~ 1 200℃ 温度下的空气中进行氧化处理, 才具有理想的压敏特性, 所以制作工艺复杂、生产成本低<sup>[1]</sup>. 为降低 SrTiO<sub>3</sub> 的制作成本, 科研工作者已经对 SrTiO<sub>3</sub> 的一次烧结工艺作了大量的研究<sup>[2-3]</sup>. 一种更有效的方法是 TiO<sub>2</sub> 系压敏陶瓷的开发, TiO<sub>2</sub> 系压敏陶瓷同样具有静电容量大、压敏电压低、非线性系数大、通流容量大和工艺简单的优点, 是一种很有发展前途的电容—压敏双功能陶瓷元件<sup>[4-5]</sup>.

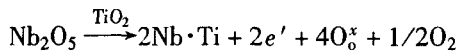
本文采用一次烧结工艺制备了 TiO<sub>2</sub> 系压敏陶瓷, 主要讨论了施主掺杂 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 对 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷电性能的影响, 指出了一种压敏陶瓷低压化高容性的途径, 以满足日益加速发展的汽车、邮电、通讯、电子等行业对低压大通流量压敏电阻器的需求<sup>[6]</sup>.

## 1 实验过程

### 1.1 添加剂及其作用

除主体材料 TiO<sub>2</sub> 外, 主要的添加剂有 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> 和 PbO 等, 如表 1.

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 作为半导化添加剂, 以施主杂质加入来实现晶粒的半导化. 由于 Nb<sup>5+</sup> 离子半径与 Ti<sup>4+</sup> 离子半径相接近, 在烧结过程中, Nb<sup>5+</sup> 离子比较容易置换 Ti<sup>4+</sup> 离子进入 TiO<sub>2</sub> 晶格而形成固溶体. TiO<sub>2</sub> 中掺入 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 将发生如下的缺陷反应:



从式(1)可见, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的掺入可增加 TiO<sub>2</sub>

陶瓷的载流子浓度, 而使电导率增大.

SiO<sub>2</sub> 的加入主要有两个作用<sup>[1,5]</sup>, 一是改善晶粒的均匀性, 即助烧剂; 二是提高 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的溶解度, 即助熔剂. 实验表明, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在 TiO<sub>2</sub> 的固溶是有限的, 但可通过加入 SiO<sub>2</sub> 来增加 Nb<sup>5+</sup> 的固溶量. 为了获得较低的压敏电压必须加入足够的半导化添加剂以实现晶粒的充分半导化, 适量的 SiO<sub>2</sub> 能提高 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的溶解度.

MnO<sub>2</sub> 和 PbO 是作为受主杂质加入的, 主要用来提高晶界势垒高度, 从而提高非线性系数.

本文主要讨论 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 施主掺杂对样品的微观组织和电性能的影响, 其他添加剂的详细讨论将另有文叙述.

### 1.2 工艺过程

所用原料均为化学试剂, PbO 是以的 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 形式加入的, 各原料的纯度分别为: TiO<sub>2</sub> 纯度 98%, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 纯度为 99.95%, MnO<sub>2</sub> 纯度为 85%, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纯度为 95%, SiO<sub>2</sub> 纯度为 99.5%.

本实验采用传统电子陶瓷工艺一次烧成法制备样品, 其主要过程为:

称料配方 → 球磨 → 造粒 → 压片成型 → 烧结 → 磨片 → 清洗 → 被电极

样品的成型压力为 100 ~ 150 MPa, 烧结温度为 1 250 ~ 1 350 °C, 样品最后尺寸为: φ12.3 × 1 mm.

用日本理学 3015 型 X-ray 衍射仪对样品进行物相分析, 用 EPMA-8705 电子探针对样品进行断面形貌分析. 用常州电子仪器厂 CY2693 型 LRC 数字电桥测试仪测样品的电容通过计算得到介电常数 ε. 通过测试电流 I 随电压 V 的变化而得到样品的 V-I 曲线、用 MY-4C 型数字式压敏电阻测试仪测量样品的 V<sub>1mA</sub> 和 V<sub>0.1mA</sub>, 并计算出非线性系数 α.

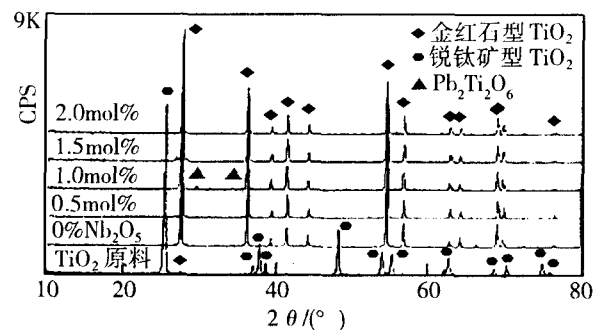


图 1 不同 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量的 XRD 图谱

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

图 1 为 TiO<sub>2</sub> 原料粉末和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量分别为 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mol% 时 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷的 XRD 图谱. 可以看出, TiO<sub>2</sub> 原料中大部分是锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>, 金红石 TiO<sub>2</sub> 只有少量, 经过高温烧结后, 锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 全

部转化为金红石型  $\text{TiO}_2$ .

随着  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的增加,样品中主晶相均为为金红石型  $\text{TiO}_2$ ,开始少量  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  促进  $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$  相形成,到一定量后又使它们变得不明显.

上述分析表明: $\text{Nb}_2\text{O}_5$  基本不影响  $\text{TiO}_2$  压敏陶瓷的晶体结构.

### 3.2 形貌分析

图 2(a),图 2(b),图 2(c),图 2(d)和图 2(e)分别为不同  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量的样品断面二次电子象.图 2(a)为不加  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的形貌照片,晶粒最大但是晶界较宽,可能是由于助烧剂  $\text{SiO}_2$  促进晶粒长大,也可能是产生了某种物质而使晶粒生长.

由图 2(b),图 2(c),图 2(d)和图 2(e)可以看出:随着  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量的增加,晶粒变大,晶粒结合紧密,晶界变薄.这是由于  $\text{Nb}^{5+}$  取代  $\text{Ti}^{4+}$ ,引起晶格畸变,有利于晶粒的长大,所以随着  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量的增加,样品的晶粒增大,这有利于提高样品的高介电性能和低压压敏性能.

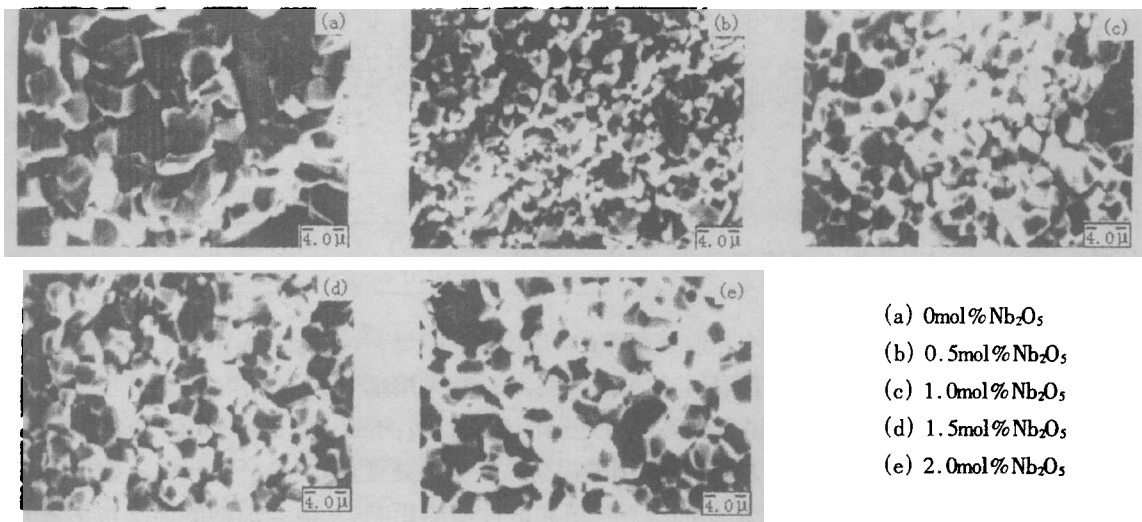


图 2 不同  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  掺杂量的  $\text{TiO}_2$  断面二次电子象

### 2.3 介电性能

图 3 为介电常数与  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量的关系曲线,由图可知:随着  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量的增加,样品的介电常数  $\epsilon$  增加,这主要是由于  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  起施主掺杂作用,使晶粒长大和晶界层变薄的结果.

具体来说,可用式(2)来讨论<sup>[5]</sup>,

$$\epsilon = \frac{d_g}{d_{gb}} \epsilon_{\text{TiO}_2} \quad (2)$$

式(2)中, $\epsilon$  为样品的有效介电常数, $d_g$  为晶粒平均尺寸, $d_{gb}$  为晶界层平均厚度, $\epsilon_{\text{TiO}_2}$  为  $\text{TiO}_2$  材料的介电常数.

当没有掺  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  时,样品的介电常数表现为本征  $\text{TiO}_2$  材料的介电常数,虽然晶粒较大,但晶界层较厚,故介电常数较小.随着  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量的增加,样品的介电常数  $\epsilon$  增加,可以从  $d_g$ 、 $d_{gb}$  和  $\epsilon_{\text{TiO}_2}$  的变化来说明.  $\text{Nb}^{5+}$  置换  $\text{Ti}^{4+}$  会增加单位体积内的电偶极矩,即增加了离子极化对介电常数的贡献,所以随着  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量的增加, $\epsilon_{\text{TiO}_2}$  本身会增加;从形貌分析可知,随着  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量的增加,样品的晶粒是逐渐变大而晶界层厚度是减小的,即  $d_g$  增加, $d_{gb}$  减小.

所以随着  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量的增加, $d_g$ 、 $d_{gb}$  和  $\epsilon_{\text{TiO}_2}$  的变化使样品的介电常数  $\epsilon$  呈指数增加.当  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量为 2.0 mol% 时的样品的介电常数  $\epsilon$  达到 22 000.

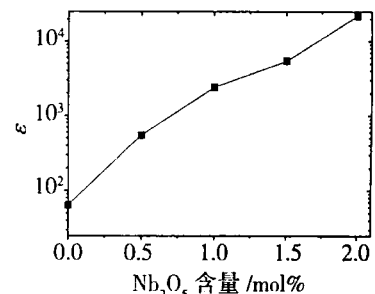


图 3  $\epsilon$  与  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  掺杂量的关系曲线

### 2.4 压敏性能

图 4(a)和图 4(b)为不同 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量时的 I-V 曲线,图 5 和图 6 分别为不同 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量时的非线性系数和压敏电压关系曲线.由图可知:随着 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的增加,样品 I-V 曲线越来越陡,非线性系数 α 越来越大,压敏电压 V<sub>1mA</sub> 越来越低,即压敏特性越来越好.

由(1)式可知随 Nb 含量的增加 e' 浓度增加(即增加载流子的浓度,电导率增大),有利于 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷的半导化.当不加 Nb 时,样品基本没有半导化作用,相当于一个电阻较大的绝缘体,故表现出线性电阻的特征,α = 1,不显示压敏特性.随着 Nb 含量的增加,介电常数增加,晶粒变大,晶界变薄,α 增加,这和文献[7]报道的施主掺杂不影响结论不一致.

压敏变阻器的非线性特性是由晶界层结构决定的.当晶界层上的电压降达到 V<sub>1mA</sub> 时,晶界即发生隧道击穿.添加的 Nb<sup>5+</sup> 以替代方式进入 TiO<sub>2</sub> 晶格位置,这必然会导致耗尽层中的施主浓度增加,当施主浓度增加后,在相同势垒高度下(受主态密度相同),耗尽层宽度将会减小,从而导致隧道击穿距离相对偏短.加偏压后,界面态上的电子到达导带能级的概率增加,隧道击穿的概率也相应增加,晶界击穿电压下降,从而导致压敏变阻器的 V<sub>1mA</sub> 降低.

V<sub>1mA</sub> 与每个晶粒的电压降 V<sub>0</sub>、样品厚度 h 和晶粒平均尺寸 d<sub>g</sub> 有如下关系<sup>[8]</sup>:

$$V_{1mA} = \frac{h}{d_g} V_0 \tag{3}$$

本实验的样品厚度均为 1 mm 左右,所以影响 V<sub>1mA</sub> 的因素主要是 V<sub>0</sub> 和 d<sub>g</sub>.随着 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 掺杂量的增加,晶粒的半导化程度增加,每个晶粒上的电压降下降,即 V<sub>0</sub> 减少;并且 d<sub>g</sub> 也随 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 掺杂量的增加而增加,所以 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷样品的压敏电压 V<sub>1mA</sub> 随 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 掺杂量的增加而迅速减小,从而达到压敏电压低压化的目的.当 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 掺杂量为 2.0 mol% 时,样品的压敏电压 V<sub>1mA</sub> 为 2.8 V,非线性系数 α 为 3.8.

### 3 结论

- (1) 用一次烧结法制备了低压 TiO<sub>2</sub> 双功能压敏陶瓷.
- (2) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 施主掺杂不影响 TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷的晶体结构,但随着 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 加入量的增加,样品晶粒长大,晶界变薄.
- (3) 随着 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 加入量的增加,样品的介电常数和非线性系数增加而压敏电压降低.
- (4) 当 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 掺杂量为 2 mol% 时,TiO<sub>2</sub> 压敏陶瓷有较好的压敏特性:ε = 22 000, V<sub>1mA</sub> = 2.8 V 和 α = 3.8.

(下转第 45 页)

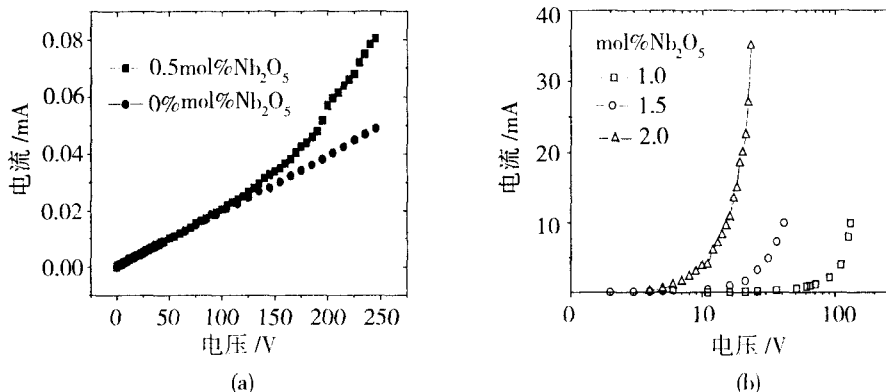


图 4 不同 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量的 V-I 曲线

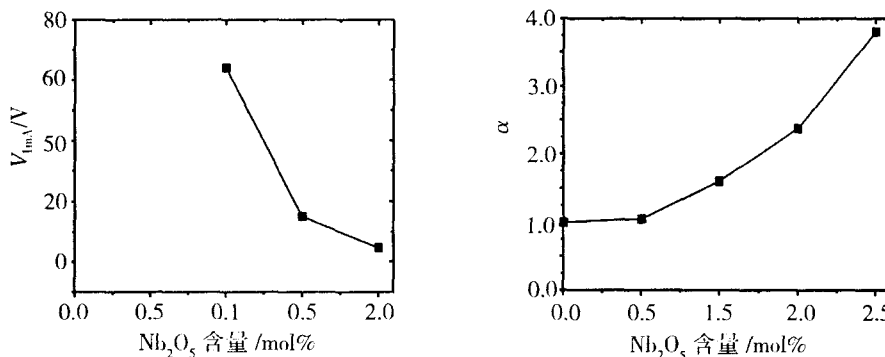


图 5 压敏电压 V<sub>1mA</sub> 与 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量关系

图 6 非线性系数 α 与 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量关系

响大,系统的负载刚度小,从而使速度—负载曲线的下降速度较快。

(3) 由于无背压,进口节流调速回路的稳定性较差,因而其速度—负载曲线有波动出现;而出口节流调速回路则稳定性较好,传动比较平稳。

(4) 水压系统的速度—负载特性与油压系统类似.传统的液压传动理论在水压系统中仍基本适用。

(5) 把小口径二通插装阀用于纯水液压系统中以解决泄漏和效率问题是可行的.但因为传动介质是水,所以其阻尼大小、调节弹簧的刚度等参数还有待用进一步的实验加以深入研究。

## 5 结束语

纯水液压传动技术是一种涉及流体力学、材料科学、机械制造、控制理论等学科的新兴技术.纯水液压系统的特性分析和工程应用研究,还需要多学科的科技人员共同努力,进行大量的理论和试验研究工作,使其早日广泛应用于生产实际中,为大家创造一个绿色环保的工作环境。

### 参考文献:

- [1] 唐向阳,郑华文,吴张永,袁子荣.纯水液压系统的现状与未来[J].液压与气动,2000(4):5~6.
- [2] 刘长年,袁子荣.液压控制系统导论[M].北京:北京科学技术出版社,1987.15~30.
- [3] 唐向阳.纯水液压试验系统的设计及动态特性研究:[博士学位论文][D].昆明:昆明理工大学机电工程学院,2001.

---

(上接第33页)

### 参考文献:

- [1] 许毓春,李慧峰,王士良等.  $\text{SiO}_2$  对  $\text{TiO}_2$  系压敏陶瓷电性能的影响[J]. 压电与声光,1994,16(5):41.
- [2] 陈慧民,徐廷献.  $\text{SrTiO}_3$  压敏陶瓷一次烧成工艺的研究[J]. 硅酸盐学报,1995,23(4):448.
- [3] 徐庆,陈文,严家强等.  $\text{SrTiO}_3$  系多功能一次烧成中的掺杂行为[J]. 电子元件与材料,1997,16(2):21.
- [4] 王克龙,曹全喜,周晓华等. 双功能陶瓷和元件[J]. 功能材料,1998,29(3):229.
- [5] 张卫,武明堂,刘辅宜. 工艺和添加剂对  $\text{TiO}_2$  功能陶瓷材料性能的影响[J]. 材料科学与工艺,1994,2(2):14.
- [6] 王丹阳,季慧明. 不同受主掺杂对  $\text{TiO}_2$  压敏陶瓷性能的影响. 杭州:2000年10月.第十一届全国高技术陶瓷学术年会论文集[D].材料导报,2000,14,160.
- [7] 李建英,李盛涛,庄严.  $\text{SrTiO}_3$  双功能陶瓷的施主掺杂研究[J]. 材料研究学报,2000,14(2):193.
- [8] 范坤泰,韩述斌,吴德喜. 低压  $\text{ZnO}$  压敏电阻器性能的改善[J]. 电子元件与材料,1998,17(5):32.