

Sr 掺杂对 TiO₂ 双功能压敏陶瓷介电性能的影响

陈朝霞, 甘国友, 严继康, 张小文

(昆明理工大学, 云南 昆明 650224)

摘要: 着重探讨了 Sr 掺杂对 TiO₂ 双功能压敏陶瓷介电性能的影响. 经研究发现, Sr 掺杂能显著提高 TiO₂ 双功能压敏陶瓷的介电性能. 随着 Sr 含量的变化, TiO₂ 双功能压敏陶瓷的介电性能在一个很宽的范围内变化. 当 Sr 含量增加时, 介电常数 ϵ_{eff} 的变化规律是先减小后增大, 增大到一定值时又减小, 而介电损耗则是先减小后一直增大, 可在协调 ϵ_{eff} 和 $\tan \delta$ 的情况下, 取得较好的实验结果.

关键词: 掺杂; 介电性能; 压敏陶瓷

中图分类号: TQ174.1⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2003)05-0032-04

Influence of Doped Strontium on Dielectric Properties of TiO₂ Varistor Ceramic

CHEN Zhao-xia, GANG Guo-you, YAN Ji-kang, ZHANG Xiao-wen

(Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

Abstract: The influence of doped Strontium on the dielectric properties of TiO₂ varistor ceramic is discussed and studied. The findings shows that doped Strontium can greatly improve dielectric properties. As the amount of doped Strontium is increased, the dielectric properties of TiO₂ varistor ceramic can get changed in a wide range. For ϵ_{eff} , it first drops and then increases. After it increases to a definite numerical value, it begins to drop. For $\tan \delta$, it first decreases and then steadily increases. Good experiment results can be obtained by harmonizing these two parameters.

Key words: dope; dielectric Properties; varistor Ceramic

0 引言

TiO₂ 双功能压敏陶瓷是继 SiC、ZnO 压敏陶瓷之后新兴的一种半导体陶瓷. 它具有电容性和压敏性的双重功能, 使用时相当于一只电容器和变阻器并联, 因此被称为双功能或复合功能. 可用于中低压电子设备的过电压保护、消噪、耐浪涌等多方面, 比如微型电机的消噪, 以及继电器的触头保护, 彩色显象管回路的放电吸收等. 介电常数 ϵ_{eff} , 介电损耗 $\tan \delta$ 及压敏电压 $V_{1\text{mA}}$, 非线性系数 α 是衡量其介电和压敏性能的参数. 制备时须使材料晶粒半导化, 晶界绝缘化, 工艺较为复杂. 现已有不少对 TiO₂ 压敏陶瓷展开论述的文章, 但有关 Sr 掺杂对 TiO₂ 双功能压敏陶瓷介电性能的影响的文章还鲜为少见. 笔者尝试将 Sr 掺杂到 TiO₂ 双功能压敏陶瓷中, 制得的样品介电常数最高可达 10^4 数量级. 现对此作简单的论述, 希望能给相关研究方向的工作者以一定的启示和参考作用.

1 试样制备

试样配方中除主体材料 TiO₂ 外, 主要的添加剂有 Nb₂O₅、SiO₂、Pb₃O₄、SrCO₃. 首先按 TiO₂: Nb₂O₅: SiO₂: Pb₃O₄ = 97.8: 1.0: 1.0: 0.2 将各物根据上述摩尔含量比称量后, 再分别加入 0, 0.1, 0.3, 0.6, 1.0,

收稿日期: 2003-03-15; 基金项目: 云南省科技攻关项目(项目编号: 2002GG09).

第一作者简介: 陈朝霞(1979~), 女, 硕士; 主要研究方向: 压敏陶瓷. E-mail: noway652@sohu.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1. 5 mol% 的 SrCO₃ 做成六种试样. 采用传统的陶瓷生产工艺, 即: 称料配方 → 球磨 → 烘干 → 造粒 → 压片 → 排塑 → 烧结 → 磨片 → 清洗 → 被电极. 其中球磨采用湿磨, 用筛网造粒, 加 PVA 作粘结剂, 在 150 MPa 的压强下放入 Φ= 16 mm 的模具中进行压制.

排塑温度 550 °C, 保温 1 h; 烧结温度 1 280 °C, 保温 2 h. 最后得到 Φ= 12. 82 mm, d= 1. 37 mm 的试样.

2 介电性能测试

将烧渗了银电极的试样清洗烘干后进行如下测试: 用型号为 DF2811 的 LCR 数字电桥在 1000 Hz 下测试绝缘电阻 *R*、电容 *C* 以及介电损耗 tan δ, 计算介电常数 ε_{eff}. 并对样品进行 XRD 和扫描电镜分析.

从图 1 可看出, 随着 Sr 含量的变化, TiO₂ 双功能压敏陶瓷的介电性能在一个很宽的范围内变化. 当 Sr 含量增加时, 介电常数 ε_{eff} 的变化规律是先减小后增大, 增大到一定值后又减小, 而介电损耗则是先减小后一直增大.

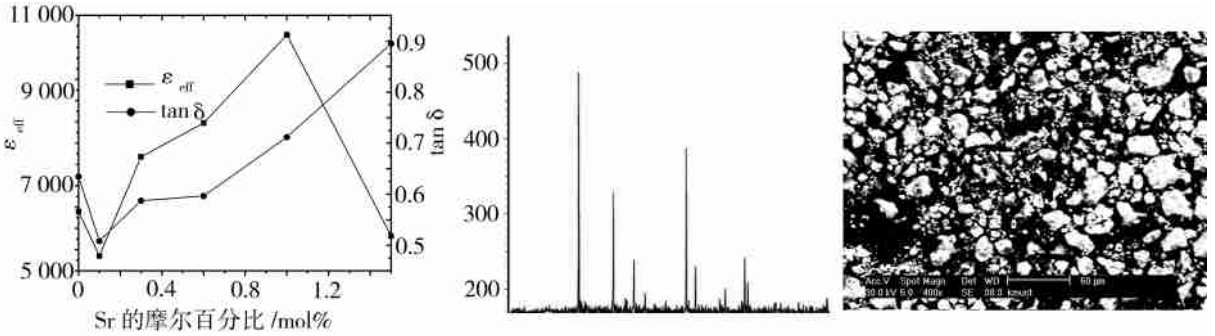


图 1 Sr 对 TiO₂ 介电常数和介电损耗的影响

图 2 TiO₂ 压敏电阻 XRD 图谱

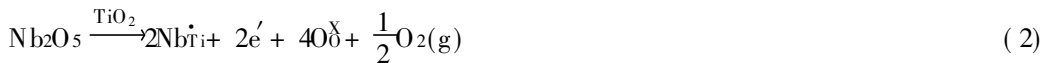
图 3 试样断面的 SEM 照片

3 分析与讨论

通常选用高价离子作为替位式杂质使 TiO₂ 晶粒半导化. Ti⁴⁺ 离子的半径为 0. 064 nm, 电负性为 1. 6, Nb⁵⁺ 离子半径为 0. 069 nm, 电负性为 1. 75^[1]. 根据固溶体取代规则^[2], 要形成固溶体, 本征离子 *A* 和杂质离子 *B* 半径之间应满足:

$$\frac{R_A - R_B}{R_A} \times 100\% < 15\% \tag{1}$$

故本实验中采用 Nb₂O₅ 作为施主掺杂进行半导化是可行的. TiO₂ 中掺入 Nb₂O₅ 将发生如下缺陷反应^[3]:



式中, Nb_{Ti} 为占据 Ti 格点上的 Nb 的离子电离后带一价正电荷; O_{Ti} 为在氧格点上的氧原子; e' 为电子电荷; O₂(g) 为气态氧. 图 2 为试样的 XRD 物相分析图. 图中衍射峰尖锐, 背底较浅, 说明主晶相确为 TiO₂. 图 3 为试样的断口二次电子像, 组织较均匀, 没有大的气孔团聚等缺陷, 主要的相组成为半导化的 TiO₂ 晶粒, 由扩散氧化物反应形成的绝缘第二相以及被氧化的 TiO₂ 基质材料. 经测试, 样品绝缘电阻 *R* 都在 10⁴ Ω 数量级, 根据公式:

$$\rho = \frac{R \cdot S}{L} \tag{3}$$

可得, 其电阻率 ρ 在 10⁵ Ω·cm 数量级, 在 10⁻³ ~ 10⁶ Ω·cm 的范围内, 由此可知材料已被半导化^[4]. 鉴于施主掺杂的 TiO₂ 瓷可在空气条件下一次烧成具有电容—压敏复合功能特性的材料, 可推知所制得的样品确为 TiO₂ 双功能压敏陶瓷.

当配料中加入 SrCO₃, 烧结时体系发生一系列的变化. 首先, SrCO₃ 遇热分解, 反应式为:



由文献[5], 掺有烧结助剂 SiO_2 的 TiO_2 系陶瓷中, 液相产生的温度为 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 左右, 而 SrCO_3 在 $1\ 170\ ^\circ\text{C} \sim 1\ 210\ ^\circ\text{C}$ 之间才开始分解, 且分解相对来说是一个十分缓慢的过程^[6], 再加之 Sr^{2+} 的半径为 $0.118\ \text{nm}$, 与 Ti^{4+} 相差很大, 所以 SrCO_3 在分解前已由液相带至晶界处, 当其分解后, 分解出的 SrO 会留在晶界生成富 Sr 相, 这样就会导致晶界宽度加大. 根据材料的 ϵ_{eff} 和晶粒尺寸的关系式^[7]:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \frac{d_g}{d_1} \cdot \epsilon \quad (5)$$

这里 d_g 是晶粒尺寸, d_1 是晶界宽度, ϵ 是 TiO_2 的本征介电常数. ϵ_{eff} 与 d_1 的变化是成反比的, 所以 Sr 的掺杂量在一定范围内时, ϵ_{eff} 是减小的, 这与测试结果也是一致的.

随着 Sr 的掺入量的增加, 在高温的驱使下, 晶界边缘的富 Sr 相会与晶粒表面的富 Ti 相缔合反应生成 SrTiO_3 . 根据 Wagner 机理^[8], 反应的第一步是形成 SrTiO_3 晶核, 进而形成 SrTiO_3 层; 第二步为富 Sr 相和富 Ti 相穿过 SrTiO_3 层互扩散, 由此可推知新生成的 SrTiO_3 相是依附在 TiO_2 晶粒表面上的. 钛酸锶为钙钛矿结构, 在氧化气氛下, 体系中的 Nb_2O_5 不易置换处于晶格中心的 Ti^{4+} , 起施主作用. 但是, Sr^{2+} 离子活化能较低, 易在 SrTiO_3 中生成锶离子空位 $V_{\text{Sr}}^{[9]}$, 从而发生电离缺陷反应^[10]:



这样就相当于在原有 TiO_2 晶粒表面又生成一层受主态. 按照半导体理论^[11], 势垒高度:

$$\Phi_0 = \frac{e^2 n_s^2}{2\epsilon_0 \epsilon_r n_D} \quad (7)$$

式中 n_s 是表面受主态密度, n_D 是施主浓度, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_r 为相对介电常数. 在施主浓度 n_D 一定的情况下, Φ_0 主要受 n_s 控制, 而 n_s 又由受主浓度决定. 故受主浓度增加可使势垒高度增加, 从而使介电常数增加. 所以 ϵ_{eff} 又开始增大. 当 Sr 的掺杂量增大到一定程度, 富 Sr 相与富 Ti 相的缔合作用已达饱和, 新掺杂进去的 Sr 只能大量聚集在晶界上, 导致 ϵ_{eff} 减小. 因此介电常数 ϵ_{eff} 的变化规律是先减小后增大, 再减小.

有关介电损耗 $\tan \delta$ 变化的分析可以从以下方面进行. 一方面, $\tan \delta$ 有如下关系式^[12]:

$$\tan \delta = \frac{1}{\omega CR} \quad (8)$$

式中, ω 为测试频率, C 为等效电容, R 为等效电阻. 当 Sr 的掺杂量很小时 ($< 0.1\ \text{mol}\%$), 由于等效电阻 R 明显增大, 这种效应在整个结构中处于主导地位, 因此 $\tan \delta$ 会不断减小; 另一方面, 当 Sr 的掺杂量超过一定值 ($> 0.1\ \text{mol}\%$), SrCO_3 分解产生大量 CO_2 , 导致烧结体内有较多气孔产生, 使得损耗增大. 因此介电损耗的变化趋势是先减小后增大. 同理, 气孔的产生会使介电击穿性能有所恶化, 所以需控制好 SrCO_3 的掺入量^[13].

TiO_2 压敏陶瓷属 n 型半导体, 其载流子主要为导带中的电子. 由式(2), Nb^{5+} 占据晶格中 Ti^{4+} 的位置, 每添加一个 Nb^{5+} 离子, 晶体中多余一个正电荷, 为了保持电中性, Ti^{4+} 俘获一个电子, 形成 Ti^{3+} , 这个被俘获的电子只处于半束缚状态, 容易激发, 参与导电. 体系中加入 SrCO_3 后, 对此过程的贡献不大, 但由于它能提供 Sr^{2+} , 因此介质导电性能有所提高.

5 结论

总的来说, 适量的 Sr 掺杂能显著提高 TiO_2 压敏陶瓷的介电性能, 并能在协调介电常数和介电损耗的情况下, 取得较好的实验结果. 由于实验条件有限, 有关该方面的工作还需继续深入和发展.

(下转第 55 页)

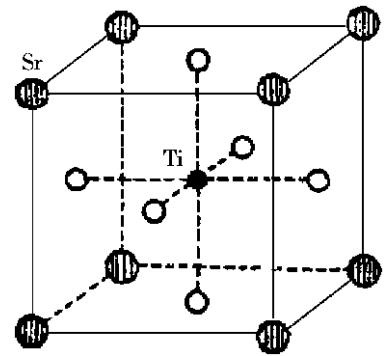


图4 SrTiO_3 结构图

参考文献:

- [1] 郭鹤桐, 王为. 功能性铝阳极氧化膜应用的新进展. 表面技术杂志[J]. 1997(168): 111~ 116.
- [2] 冯斌, 曾凌三等. 铝阳极氧化膜在氯化钠溶液中的孔蚀行为[J]. 表面技术杂志. 2000, 29(1): 25~ 28.
- [3] Stein N, Rommelfangen M. In Situ Spectroscopic Ellipsometric Study of Porous Alumina Film Dissolution[J]. Electrochimica Acta. 2002, 47: 1811~ 1817.
- [4] Huiquan Wu, Xiao Zhang. Atomic Force microscopy Study of the Initial Stages of Anodic Oxidation of Aluminum in Phosphoric Acid Solution[J]. Journal of the Electrochemical Society. 2000, 147(6): 2126~ 2132.
- [5] Sung- Mo Moon, Su- Il Pyun. The Formation and dissolution of Anodic Oxide Films on Pure Aluminium in Alkaline Solution [J]. Electrochimica Acta. 1999, 44: 2445~ 2454.
- [6] Huiquan Wu, Kurt R. Hebert. Electrochemical Transients During the Initial Moments of Anodic Oxidation of Aluminum [J]. Electrochimica Acta. 2002, 47: 1373~ 1383.
- [7] Morledge J R, Skeldon P, et al. Gel Formation and the Efficiency of Anodic Film Growth on Aluminium [J]. Electrochimica Acta. 1999, 44: 2423~ 2435.
- [8] Shaoguang Yang, Hao Zhu. Preparation and Magnetic property of Fe Nanowire Array [J]. Journal of Magnetism and Material. 2000, 222: 97~ 100.

(上接第34页)

参考文献:

- [1] 师昌绪. 材料大辞典[M]. 北京: 化工出版社, 1994.
- [2] 李标荣. 无机介电材料[M]. 上海: 上海科技出版社, 1986.
- [3] 王克龙. 双功能陶瓷和元件[J]. 功能材料, 1998, 29(3): 229~ 231.
- [4] 顾祖毅. 半导体物理学[M]. 北京: 电子工业出版社, 1995. 1.
- [5] SiO₂对TiO₂系压敏陶瓷电性能的影响[J]. 压电与声光, 1994, 16(5): 41~ 43.
- [6] 曹全喜, 周晓华, 牛苏彦. 钙钛矿型功能陶瓷两种制备方法的区别[J]. 功能材料, 1998, 29(2): 192~ 195.
- [7] 曹全喜等, SrTiO₃陶瓷中掺杂和Ti/Sr比的配合[J]. 功能材料, 1995, 26(5): 439~ 441.
- [8] 陈贞亮, 杨金贤. 纳米钛酸锶及其系列功能材料研究概述[J]. 盐湖研究, 1999, 7(2): 59~ 63.
- [9] 陈志雄, 付刚, 唐大海. 影响钙钛矿结构陶瓷n型半导化的结构因素[J]. 压电与声光, 1999, 21(6): 478~ 482.
- [10] 李建英, 李盛涛, 庄严. SrTiO₃双功能陶瓷的施主掺杂研究[J]. 材料研究学报, 2000, 14(2): 193~ 197.
- [11] WERMICKE R. Two-layer model explaining the properties of SrTiO₃ boundary layer capacitors. In LEVINSON L M, HILL D C eds [J]. Advance in Ceramics, Vol1, Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics, Columbus, OH, USA: The American Ceramic Society, 1981: 272~ 278.
- [12] 王零森, 黄培云. 特种陶瓷[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994.
- [13] 严继康, 甘国友, 杜景红, 等. 低压双功能TiO₂压敏陶瓷的研究[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2003, 28(2): 30~ 33.