SrTiO₃陶瓷晶界层电容器材料的离子偏析

徐保民 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所,上海200050)

王 鸿

(上海科学技术大学材料科学系,上海201800)

摘要 利用透射电子显微镜及其电子衍射和X射线能谱分析,高分辨电子显微镜及 其微区电子衍射,以及离子探针,证实了低温一次烧结的 SrTiO₃ 陶瓷晶界层电容 器材料其晶界绝缘层的形成是由于受主性杂质 Li₂O 的晶界偏析造成的,并且进一 步分析了引起离子偏析的条件和机理.发现只有在施主掺杂和还原气氛烧结的情况 下才存在 Li₂O 的晶界偏析现象.这是因为由施主杂质进入晶格和还原烧结气氛而 增强的晶格氧挥发是引起 Li₂O 晶界偏析的根本原因.

关键词 SrTiOs 陶瓷,晶界层电容器,低温烧结,离子偏析,氧挥发

0 引 言

离子偏析是大多数为离子键型晶体的电子陶瓷材料中一个非常普遍的现象,同时对材料的性能及其改进起着十分重要的作用,从而引起人们的极大兴趣.一方面通过对具有简单构造的离子晶体进行理论上的研究和计算,以确定各种因素对离子偏析的影响和离子偏析浓度的空间分布^{'13},另一方面,利用离子的偏析来改善晶界的性质,又促进了主要利用 晶 界性质的各种半导体陶瓷的发展^[23].

SrTiO。系晶界层电容器是近年来出现的具有高比体积容量和优良的综合性能的一种新型半导体陶瓷电容器^[3].但由于一般采用涂覆受主性金属氧化物并在高温下扩散形成绝缘晶界层的方法,使其具有两次烧结的复杂工艺过程^[3].作者添加由Li₂O和SiO₂组成的烧结助剂,实现了在还原气氛中低温一次烧结 SrTiO₃陶瓷晶界层电容器材料^[4],本文则证实这种低温一次烧结材料是由于烧结过程中受主性杂质Li₂O的晶界偏析而形成绝缘晶界层的,并进一步分析了离子偏析的条件和机理.

• 368 •

收稿日期: 1992-06-29

1 实验和结果

实验采用的配方组成为: SrTiO₃ + xmol%Nb₂O₅,以工业纯 TiO₂ 和化学纯 SrCO₃ 为原 料在1000~1200℃合成;合成反应后加入由碱金属氧化物Li₂O和 SiO₂ 组成的烧结助剂,经 磨细、成型而在1150℃烧结。

样品编号	1	1	2	2
烧结气氛	空气	N ₂ +H ₂	空气	N2+H2
样品颜色	黄	黄	浅灰	
Eeff	4.22×10°	5.10×10°	1.80×10 ³	5.30×104
tand (%)	6.23	8.25	15,2	4.00
$\rho (\Omega \cdot cm)$	7.0×10°	5.1×10°	2.0×10'	1.3×10°

表 1 样品的介电性能

选择不添加施主杂质 Nb₂O₅ (x=0, 记为1号样品)和添加0.5mol% Nb₂O₅ (x=0.5, 记为2号样品)的两种样品,以及氧化烧结气氛(空气, P₀₂=0.21 atm)和还原烧结 气 氛 (N₂+H₂, P₀₂<10⁻¹⁷ atm)两种气氛条件进行实验,表1列出了不同烧结条件下的样 品性 能,图1是各种烧结条件下样品的显微结构形貌。不难看出,只有在还原气氛中烧结的2号 样品才是良好的晶界层电容器材料。

采用IMS-300型二次离子质谱仪(离子探针)分析了还原气氛烧结的1号和2号样品中 Li⁺离子的面分布情况,图2是分析结果,其中亮的区域是Li⁺离子的聚集区,照片所摄区 域的直径在250µm 左右,可见只有2号样品才存在严重的Li⁺离子偏析现象。为进一步分析 偏析的Li⁺离子的存在形态,利用 JEOL-200CX 型透射电子显微镜(TEM)和高分辨电子 显微镜(HREM)对还原气氛烧结的2号样品的微区成分和结构进行了分析。图3是典型 的TEM分析结果(在能谱分析图中的Cu峰是因为试样采用铜网支持造成的),晶粒主要是 由Sr、Ti组成, 衍射花样证明是SrTiO₃单结晶;三角晶界的主要成分是Si,而掺杂的Nb⁵⁺、 Li⁺离子由于仪器的限制无法检测出,但对图3c的衍射花样进行指标化,证明其是Li₂Si₃O₇。 图 4 是 HREM 拍摄的一种具有结晶相晶界的两晶粒间晶界相及其电子衍射花样,其中存在 着三套晶格的衍射花样,即两边晶粒的衍射花样和中间晶界相的衍射花样,对这三套晶格的 衍射花样均进行了指标化,结果表明两边的晶粒都是 SrTiO₃立方钙钛矿型结构,中间晶界 的结晶相是 Li₈Si₂O₇。这些结果说明偏析的 Li₂O 是以锂硅酸盐的形式存在于两晶粒间晶界 和三角晶界处,并且形成了绝缘性的晶界,

• 369 •



(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net





图4 还原气氛烧结的2号样品的HREM分析

(A) HREM像: 一种宽的结晶相晶界 (B) 电子衍射花样

(C) 衍射花样分析: 实线对于两边晶粒的衍射花样,结果表明是SrTiO,单结晶; 虚线对应于中间晶界相的 衍射花样,结果表明是Li,Si,O,单结晶

2 讨 论

人们已对添加Li₂O在空气中低温烧结 BaTiO₃ 陶瓷进行了很多研究,并且认为 Li₂O 进入了 BaTiO₃ 陶瓷的晶格^[5]:

 $BaO + (1 - x)TiO_2 + (x/2)Li_2O \rightarrow Ba(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x/2}$

或: Li₂O(-2TiO₂)→2Li_{Ti}'''+O₀+3Vö

但在施主掺杂和不同气氛烧结 SrTiO。陶瓷的情况下,其缺陷化学反应远比上式复杂, 而且除了离子掺杂外,还必须考虑晶格氧挥发的缺陷化学反应.这样,对于2号样品,比较 重要的缺陷化学反应有:

Nb₂O₅ 进入晶格:

$$Nb_2O_5(-2TiO_2) \gtrsim 2Nb_{Ti}^* + 4O_0 + (1/2)O_2 \uparrow + 2e'$$
 (1)

$$O_0 \rightleftharpoons (1/2)O_2 \uparrow + V\ddot{o} + 2c' \tag{2}$$

LigO进入晶格:

晶格氧挥发:

$$Li_2O(-2TiO_2) \rightleftharpoons 2Li_{T_1} / / + O_0 + 3V\ddot{Q}$$
(3)

Nb2O5和Li2O互相补偿进入晶格:

• 372 •

$$Nb_2O_5 + Li_2O(-4TiO_2) \approx 2Nb_{Ti} + 2Li_{Ti}'' + 2V\ddot{o} + 6O_0$$
 (4)

设各反应的标准自由能变化分别为 ΔG_1 , ΔG_2 , ΔG_3 , ΔG_4 , 则在反应达到平衡 时 有:

$$[Nb_{T_{i}}]P_{0}^{1/2}n^{2} = \exp[-\Delta G_{1}/(kT)]$$
(5)

$$[V\ddot{o}]P_{0},^{1/2}n^{2} = \exp[-\Delta G_{2}/(KT)]$$
(6)

$$[V\ddot{o}]^{3}[Li_{T_{1}}''']^{2} = \exp[-\Delta G_{3}/(kT)]$$
(7)

$$[Nb_{T_{i}}^{*}]^{2}[V\ddot{o}]^{2}[Li_{T_{i}}''']^{2} = \exp[-\Delta G_{4}/(kT)]$$
(8)

各式中n=[e'], [defect]表示该缺陷在平衡状态时的总浓度.

而对1号样品,比较重要的缺陷化学反应只有:

$$O_0 \rightleftharpoons (1/2) O_2 \uparrow + V\ddot{o} + 2e'$$
 (2')

Li₂O进入晶格:

晶格氧挥发:

$$Li_{2}O(-2TiO_{2}) \rightleftharpoons 2Li_{Ti}'' + O_{0} + 3V\ddot{o}$$
 (3')

平衡时有:

$$[V\ddot{o}]P_{0_{2}}^{1/2}n^{2} = \exp[-\Delta G_{2'}/(kT)]$$
(6')

$$[V\ddot{o}]^{3}[Li_{T_{i}}]'' =]^{2} = \exp[-\Delta G_{3'}/(kT)]$$
(7')

注意到1号和2号样品的掺杂情况不同,引起的晶格畸变不同,反应(2)和(2')及(3)和(3')会有不同的标准自由能变化。

由(5)一(8)式可以看出,各反应进行的程度除与本身的自由能变化有关外,还与 其他反应进行的程度有关(因为[defect]表示的是该缺陷平衡时的总浓度),改变烧结和掺 杂条件使各反应进行的程度不同,就会引起掺杂离子固溶程度的不同,如改变条件使反应 (3)和(4)进行的程度很小时,就会引起Li₂O的晶界偏析。

根据氧挥发理论^{16,71},施主杂质进入晶格将大大削弱 Ti—O 键,使晶格氧挥发 容 易进 行,即使 ΔG_2 大大减小,再加之还原烧结气氛造成的低氧分压作用,还原气氛烧结的 2 号样 品其反应(2)向右进行的程度大大加大,这既使晶粒半导化,同时使晶格氧空 位 浓 度 增 加,平衡时 [Vö] 增加,由(7)和(8)式知平衡时 [Liri''']减小,Li₂O 在晶格中的固 溶度减小,从而引起 Li₂O 的晶界偏析。但对于 1 号样品,由于没有施主杂质进入晶格降低 晶格氧挥发的自由能, $\Delta G_2' \gg \Delta G_2$,即使在还原气氛中烧结时反应(2')向右进行的程度也 不大,于是晶粒既不能半导化,也不能产生 Li₂O 的晶界偏析。因此,由施主杂质进入晶格 和还原烧结气氛而增强的晶格氧挥发是产生 Li₂O 晶界偏析的根本原因。

3 结 论

还原气氛中低温一次烧结的 SrTiO₃ 陶瓷晶界层电容器材料其晶界绝缘层的形成是由于 受主性杂质 Li₂O 的晶界偏析造成的;由施主杂质 Nb₂O₅ 进入晶格和还原烧结气氛而增强的 晶格氧挥发是引起受主性杂质 Li₂O 晶界偏析的根本原因。

• 373 •

参考文献

- 1 M F Yan, R M Cannon, and G L Bowen. J Appl Phys. 1983; 54 (2): 764-768
- 2 S B Desu and D A Payne. J Am Ceram Soc. 1990; 73 (11) : 3391-3421
- 3 G Goodman. Advances in Ceramics, Vol. 1, Ed. by L M Levinson and D C Hill, ACS, Columbus. 1981; 261
- 4 徐保民, 王鸿, 殷之文, 硅酸盐学报, 1991; 19(4): 354-360
- 5 J M Haussone et al. High Tech Ceramics, Ed. by P Vincenzini, Elsevier Science Publishes B V. 1987; 1515
- 6 S Shirasaki and H Yamamura, J Chem Phys. 1980; 73 (9): 4640
- 7 I Burn and S Neirman, J Mat Sci. 1982; 17: 3510

Ion Segregation in SrTiO₃ GBBL Capacitors

Xu Baomin Yin Zhiwen

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Wang Hong

(Shanghai University of Science and Techology, Shanghai 201800, China)

Abstract By use of TEM and its electron diffraction and X-ray energy dispersive spectrum, HREM and its microzone electron diffraction, and second ion mass spectrum (SIMS), it has been proved that the formation of the insulating grain boundary of the low-temperature, single-step sintered $SrTiO_3$ grain boundary barrier layer (GBBL) capacitors is caused by the grain boundary segregation of acceptor impurity Li₂O, and the condition and mechanism of Li₂O grain boundary segregation only in the circumstance of donor doping and reducing atmosphere sintering. This is because the volatilization of oxygen promoted by the incorporation of donor dopant into lattice and reducing sintering atmosphere is the essential factor of Li₂O grain boundary segregation.

Key words SrTiO₃ ceramics, GBBL capacitors, low-temperature sintering, ion segregation, volatilization of oxygen

• 374 •