

低温烧成 SrTiO_3 陶瓷晶界层电容器 材料的掺杂分析*

徐保民 王 鸿** 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘 要

借助于晶格常数的精确测定、透射电子显微镜及其电子衍射和X射线能谱分析,结合材料性能,对还原气氛中低温一次烧成的 SrTiO_3 陶瓷晶界层电容器材料的掺杂状况进行了分析。结果表明 Li^+ 不能进入 SrTiO_3 晶格的填隙位置形成施主。在 Nb_2O_5 和 Li_2O 同时存在的条件下,也没有产生施主-受主相互补偿进入晶格的现象,而是 Nb_2O_5 进入晶格起施主作用使晶粒半导化, Li_2O 偏析在晶界上,与聚集在晶界上的 SiO_2 一起形成活性液相,促进烧结的进行,并形成复杂的锂硅酸盐化合物产生绝缘性的晶界,从而形成晶界层电容器的显微结构,这是能够在低温下一次烧成 SrTiO_3 陶瓷晶界层电容器材料的根本原因。

关键词: 钛酸铈陶瓷, 晶界层电容器, 低温烧结, 掺杂

一、引 言

SrTiO_3 陶瓷晶界层电容器由于其过高的烧结温度(一般在 1400°C 以上)而为工业生产特别是独石化带来很大困难^[1],而通过添加由碱金属氧化物和 SiO_2 组成的烧结助剂,可以在还原气氛中于 $1100-1200^\circ\text{C}$ 一次烧成 SrTiO_3 陶瓷晶界层电容器材料^[2]。本工作借助于晶格常数的精确测定、透射电子显微分析,结合材料性能,对这种低温烧结的电容器材料的掺杂形态进行了分析,以揭示其形成原因。

二、实验和结果

样品的制备是采用一次烧成晶界层电容器材料的常规工艺。 SrTiO_3 是以化学纯 SrCO_3 、工业纯 TiO_2 为原料,在 $1000-1200^\circ\text{C}$ 合成,烧结助剂由 Li_2O 和 SiO_2 组成。表1是样品的掺杂情况和制备条件,对样品G1、G2,其掺杂的 Li/Nb 摩尔比远大于1。图1是样品G1、G2的显微结构,表2是样品的常规介电性能和样品颜色,可见样品G1、G2是良好的晶界层电容器材料,样品L是一般的电容器材料(晶粒没有半导化),而样品N则是高温下制备的 SrTiO_3 ,

* 1990年7月26日收到。

** 现在上海科学技术大学材料科学系工作。

半导体陶瓷材料。

表 3 是用 Guiner-Hagg 相机精确测定的晶格常数以及纯 SrTiO_3 的晶格常数, 可知样品 L 的晶格常数与纯 SrTiO_3 十分接近, 但样品 G1、N 的晶格常数均略有增大, 这是由于 Nb^{5+} 进入到 SrTiO_3 的晶格造成的^[3]。

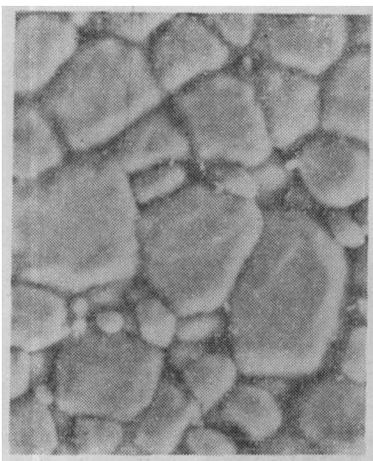
利用 TEM、电子衍射和 X 射线能谱分析对样品 G1、G2 的微区成分和结构进行了分析, 图 2 和图 3 是典型的分析结果 (在 4 个能谱分析图中, 凡未加标注的峰都是 Cu 峰, 这是由仪器本身引起的)。2 种样品的晶粒均是由 Sr、Ti 组成, 衍射花样证明是 SrTiO_3 的单一结晶, 它们的晶界成分基本相同, 但结构形态不同, 样品 G1 在多晶粒交汇处析出了单晶体, 而样品 G2 则呈玻璃态。掺杂的 SiO_2 主要聚集在晶界上, 而掺杂离子 Nb^{5+} 、 Li^+ 由于仪器的限制未能检测出, 但对图 2c 的衍射花样进行标定, 证明其是 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 这说明在样品 G1 的多晶粒交汇处形成了锂硅酸盐结晶体。样品 G2 代表了烧结时的形态, 因此在烧结过程中确实形成了能浸润固相颗粒的液相, 烧结是以活性液相烧结为主进行的。

表 1 样品的制备条件

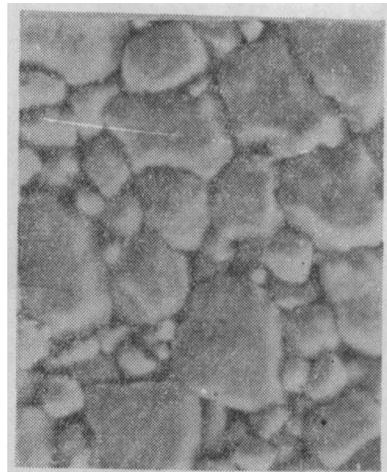
Table 1 Samples and their fabricating conditions

Sample	Doping condition		Sintering condition*	Cooling condition
	Nb_2O_5	Sintering aid		
G1	Doped	Doped	1175°C/3h	Naturally, N_2
G2	Doped	Doped	1175°C/3h	Quenching, air
L	Undoped	Doped	1175°C/3h	Naturally, N_2
N	Doped	Undoped	1400°C/4h	Naturally, N_2

* Atmosphere condition is $\text{N}_2+6\% \text{H}_2$.



(a) G1



(b) G2

图 1 样品 G1、G2 的显微结构

Fig. 1 Microstructures of sample G1, G2 (600×)

表 2 样品颜色与样品性能

Table 2 Color and properties of samples

Sample	Color	ϵ/ϵ_0^*	$\text{tg}\delta(\%)^*$	Resistivity($\Omega \cdot \text{cm}$)
G1	Black	5.04×10^4	3.50	1.3×10^{10}
G2	Black	4.95×10^4	3.13	1.5×10^{10}
L	Yellow	900	6.88	5.4×10^9
N	Black	—	—	8.50

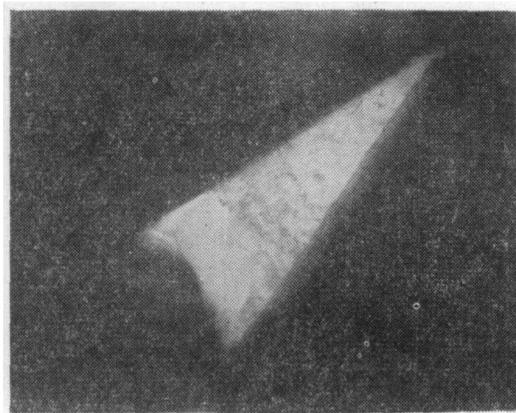
* Measuring frequency: 1 kHz.

表 3 样品的晶胞常数

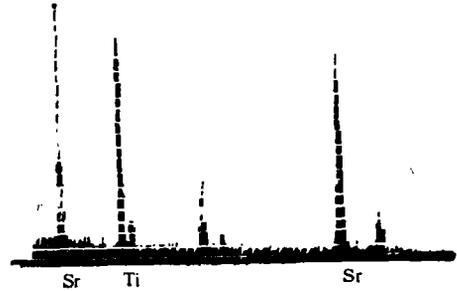
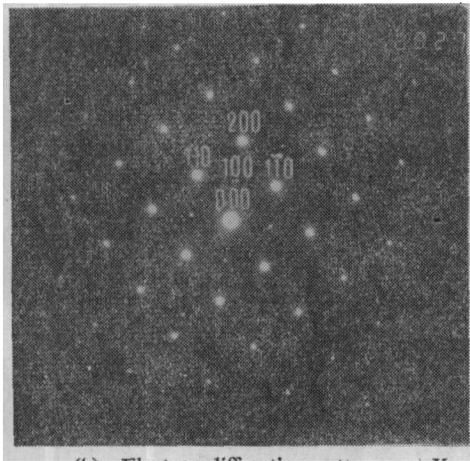
Table 3 Cell parameters of samples

Sample	Cell parameter	Standard deviation
SrTiO ₃	3.9050*	—
L	3.904987	0.000142
G1	3.905879	0.000322
N	3.906454	0.000353

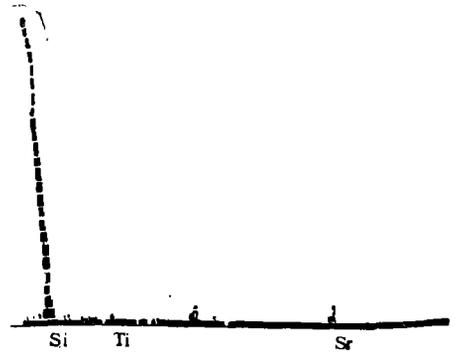
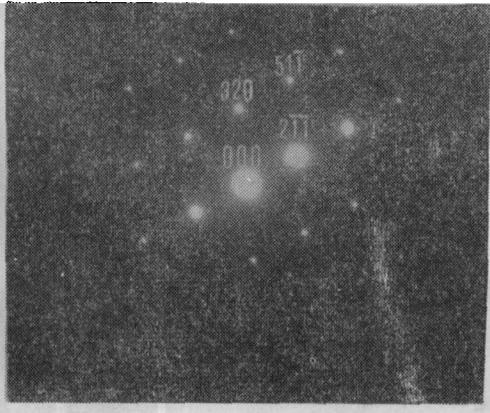
* From JCPDS card 35-734.



(a) Triple grain junction of sample G1 (bright-field, 20000 \times)

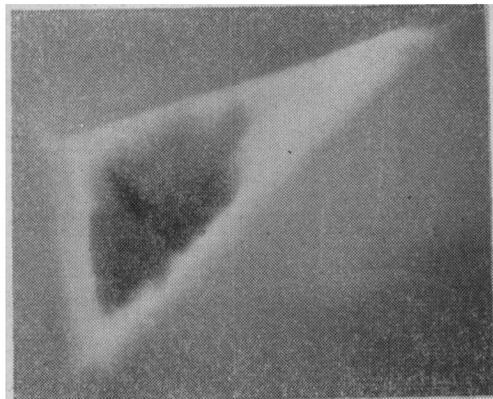


(b) Electron diffraction pattern and X-ray energy dispersive spectrum of grain, which proved to be SrTiO_3 crystal

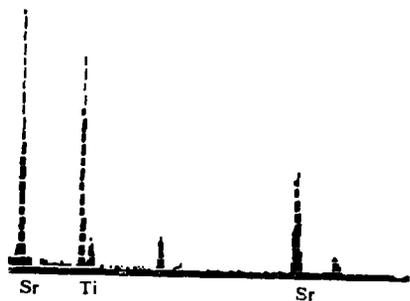
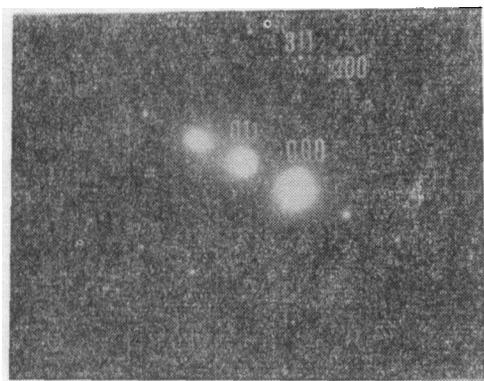


(c) Electron diffraction pattern and X-ray energy dispersive spectrum of triple grain junction, which proved to be $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ crystal

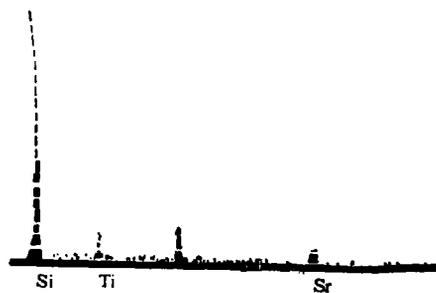
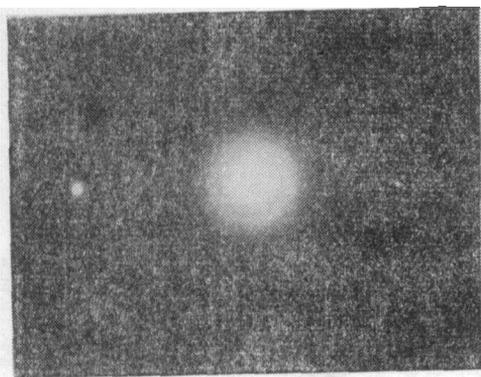
图 2 样品G1的TEM和EDAX分析结果
Fig. 2 TEM and EDAX analyses of sample G1



(a) Triple grain junction of sample G2 (dark-field, 30000 \times)



(b) Electron diffraction pattern and X-ray energy dispersive spectrum of grain, which proved to be SrTiO₃ crystal



(c) Electron diffraction pattern and X-ray energy dispersive spectrum of triple grain junction, which proved to be glassy phase

图3 样品G2的TEM和EDAX分析结果
Fig. 3 TEM and EDAX analyses of sample G2

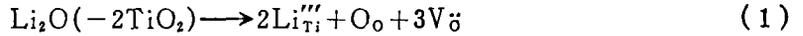
三、讨 论

对ZnO + Li⁺的半导体陶瓷系统的研究发现^[4], 还原性气氛烧结易使Li⁺进入填隙位置形成施主。而本研究结果表明, 未掺杂Nb₂O₅, 仅掺杂Li₂O的样品L在还原性气氛中烧结时, 晶粒并没有半导化, 且晶格常数与纯SrTiO₃十分接近, 说明与易形成填隙掺杂的纤锌矿型结构的ZnO陶瓷不同, 对钙钛矿型结构的SrTiO₃陶瓷, 即使在还原性气氛中烧结Li⁺也不能进入晶格的填隙位置而形成施主。

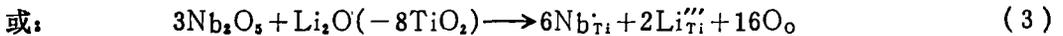
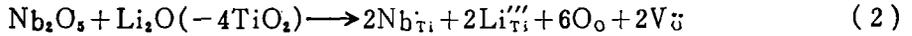
Nb⁵⁺以施主形式进入SrTiO₃晶格是众所周知的。在本工作中, 只有掺杂Nb₂O₅的样品G1和G2在低温下烧结时才能使晶粒半导化, 也说明了Nb⁵⁺的施主掺杂作用。对样品G1和G2除了Li⁺外没有掺杂任何受主杂质, 但其在还原气氛烧结和施主掺杂的情况下仍能具有高达10¹⁰ Ω·cm的表观电阻率, 且其晶粒是半导化的, 而且样品G1在多晶粒交汇处形成了锂硅酸盐, 可知Li⁺确实偏析在晶界上, 从而起形成绝缘性晶界的作用。剩下的问题是Li⁺能否进入样品G1和G2晶格的格点位置。

由于 $r_{Li^+}=0.74\text{ \AA}$, $r_{Sr^{2+}}=1.44\text{ \AA}$, $\left| \frac{r_{Sr^{2+}}-r_{Li^+}}{r_{Sr^{2+}}} \right|=48.6\%>30\%$, 两者基本上不能置换^[5], 而且样品L的晶格常数与纯SrTiO₃十分接近, 样品G1和N的晶格常数差异很小, 因此Li⁺不可能占据SrTiO₃晶格的A位。因而若Li⁺能进入样品G1和G2的晶格, 则只能占据SrTiO₃晶格的B位。

利用各种形式的Li盐在空气中低温烧结BaTiO₃陶瓷时, 发现Li⁺可以进入晶格的B位^[6],



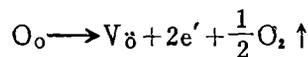
而表现出强烈的受主性质。对样品G1或G2, 如果Li⁺能以(1)式的形式进入晶格, 而Nb⁵⁺能以施主形式进入晶格, 则由于施主-受主的相互补偿效应^[7], Nb⁵⁺和Li⁺均应比单独存在时更加容易进入晶格, 产生如下的反应:



由于掺杂的Li/Nb摩尔比远大于1, 因而更可能以(2)式的方式进行。但无论怎样的缺陷补偿方式, 均没有电子产生, 晶粒应当是绝缘的, 这与实验结果相矛盾。由此可见, 对于样品G1和G2, 没有产生施主-受主互相补偿进入晶格的反应, 而是施主杂质Nb⁵⁺进入晶格, 但受主性的杂质Li⁺偏析在晶界上。

在晶界上偏析的主要杂质Li₂O, 和晶界上的SiO₂一起形成良好的液相系统促进烧结的进行, 而作为典型网络变型体的Li₂O, 不仅降低了液相的粘度和生成温度, 还增强了液相的析晶能力^[8], 于是缓慢冷却的样品G1的晶界能够析晶而形成完好的锂硅酸盐的结晶体, 而急冷处理的G2样品晶界来不及析晶, 保持了高温下的液相状态成为非晶体, 这与透射电子显微分析的结果是相符的。

与空气中低温烧结的BaTiO₃陶瓷不同^[7], 在Nb₂O₅和Li₂O都存在的情况下, 还原气氛中低温烧结SrTiO₃陶瓷不会产生施主-受主互相补偿进入晶格的现象, 这可能是因为还原气氛和施主掺杂以及活性液相存在的条件下, 首先产生了SrTiO₃的本征氧挥发^[9]:



这既使晶粒半导化, 同时大量本征氧空位的出现会阻碍反应(1)和(2)向右进行, 从而阻止了Li⁺进入晶格。

四、结 论

1. 在还原气氛中低温烧结SrTiO₃陶瓷时, Li⁺不能进入晶格的填隙位置形成施主。
2. 在Nb₂O₅和Li₂O都存在的情况下, 还原气氛中低温烧结的SrTiO₃陶瓷不会产生施主-受主互相补偿进入晶格的现象。而是Nb₂O₅进入晶格起施主作用使晶粒半导化, Li₂O偏析在晶界上, 与聚集在晶界上的SiO₂一起形成活性液相促进烧结的进行, 并形成复杂的锂硅酸盐化合物产生绝缘性的晶界, 从而形成了晶界层电容器的显微结构。

参 考 文 献

- [1] G. Goodman, *Advances in Ceramics*, Vol. 1, Ed. by L.M. Levinson and D.C. Hill, ACS, Columbus (1981)

261.

- [2] Xu Baomin, Wang Hong, and Yin Zhiwen, Study on Sintering SrTiO₃ GBBL Capacitors at Low Temperatures, Presented at the 92nd Annual Meeting of the American Ceramic Society, Dallas, Texas, April 22—26, 1990.
- [3] 张树人,“SrTiO₃ 陶瓷晶界层电容器材料的研制”,中国科学院上海硅酸盐研究所硕士学位论文(1986)。
- [4] J.J. Lander, *J. Phys. Chem. Solids*, **15** (1960) 324.
- [5] 张孝文, 薛万荣, 杨兆雄,《固体材料结构基础》,中国建筑工业出版社(1980) 234。
- [6] J.M. Haussone, *High Techn. Ceramics*, Ed. by P.Vincenzini, Elsevier Science Publishers B.V. (1987) 1515.
- [7] Ian Burn, *J. Mat. Sci.*, **17** (1982) 1398.
- [8] 华东化工学院等校编,《玻璃工艺原理》,中国建筑工业出版社(1981) 35—39, 73—77。
- [9] 钟吉品, 赵梅瑜, 王鸿, *无机材料学报*, **2**[1] (1988) 22。

THE DOPING ANALYSIS OF SrTiO₃ GBBL CAPACITORS SINTERED AT LOW TEMPERATURES

Xu Baomin Wang Hong Yin Zhiwen*
(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

Abstract

By use of cell parameters measurement, transmission electron microscopy, electron diffraction and X-ray energy spectrum, and combining with the properties of the samples, the doping state of SrTiO₃ GBBL capacitors single-fired at low temperature in reducing atmosphere was analyzed. The results show that Li⁺ ion can not incorporate into the interstitial site of SrTiO₃ lattice to act as a donor. Under the circumstance of coexistence of Nb₂O₅ and Li₂O, the phenomenon of incorporation into lattice by donor-acceptor compensation mechanism does not occur. The microstructure of SrTiO₃ GBBL capacitors is developed by the incorporation of Nb₂O₅ into SrTiO₃ lattice, which makes grain semiconducting, and the precipitation of Li₂O in grain boundaries, which makes grain boundaries insulating by forming complicated lithium silicates and promotes sintering process by forming reactive liquid phase with SiO₂ assembled in grain boundaries. That is the essential reason why SrTiO₃ GBBL capacitors can be single-fired at low temperatures.

Key words: strontium titanate ceramics, GBBL capacitors, sintering at low temperatures, doping

* Department of Materials Science and Engineering, Shanghai University of Science and Technology