

文章编号: 1000-324X(2003)04-0818-05

B₂O₃ 蒸汽掺杂的中低温烧结 Y-BaTiO₃ 及其 PTCR 特性研究

齐建全, 李龙土, 樊亦伟, 王永力, 桂治轮
(清华大学材料系, 北京 100084)

摘 要: 通过 B₂O₃ 蒸汽掺杂, Y-BaTiO₃ 陶瓷的烧结温度大幅度降低. B₂O₃ 蒸汽掺杂后的样品, 室温电阻率下降, 升阻比提高. 通过对氧化硼蒸汽掺杂样品的 XRD 分析研究表明, 硼间隙可以在钛酸钡晶格中存在, 硼间隙和 / 或相关缺陷络合物可以形成电子捕获中心, 从而提高 PTCR 效应.

关 键 词: B₂O₃; BaTiO₃; PTCR; 蒸汽掺杂; 中低温烧结

中图分类号: TN 304 **文献标识码:** A

1 引言

低温烧结技术在钛酸钡陶瓷中得到了广泛的研究. 在钛酸钡介电陶瓷中, 降低烧结温度, 用以降低金属内电极中 Pd 的含量, 节省成本. 在 PTCR 陶瓷中对于陶瓷独石化和节约能源也是十分重要的. 氧化硼及相关化合物, 能够有效地降低钛酸钡陶瓷的烧结温度. Sung M. R. et al 发现用 0.5wt% B₂O₃ 在 <1150°C 烧结 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ 样品, 可以获得与 1350°C 烧结的未掺杂样品同样的介电性能^[1]. J. H. Lea et al 也报道了不同硼掺杂源中, BaB₂O₄ 可以在 900°C 左右形成液相, 从而极大地降低了 Y-BaTiO₃ 致密化开始的温度, 并且对降低室温电阻率和提高 PTCR 效应有好处^[2]. 我们曾经对 B₂O₃ 蒸汽掺杂的 Y-BaTiO₃ 的 PTCR 效应做过研究, 结果表明, 通过 B₂O₃ 蒸汽掺杂, Y-BaTiO₃ 的 PTCR 效应可以大幅度地提高^[3,4]. 本文研究了低温烧结的情况下, B₂O₃ 蒸汽的掺杂行为. 结果表明, 氧化硼蒸汽可以促进钛酸钡的烧结, 同时提高材料的 PTCR 效应.

2 实验过程

采用高纯原料 BaTiO₃ 和氧化钇, 按照 BaTiO₃+0.25%Y₂O₃ 配料. 1150°C 2h 予烧之后, 压片成型为 $\phi 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的圆片. 为了与 Y 掺杂样品作对比, 同时制备了同样尺寸的纯钛酸钡样品. 所有样品分成三组分别放在三个倒扣的氧化铝坩埚中, 记为 A、B、C. 坩埚 B 中样品旁边放 0.25mol% 的 B₂O₃ 粉末作为蒸汽掺杂源. 坩埚 C 中, 样品旁边放置 1mol% B₂O₃ 作为蒸汽掺杂源. 三个坩埚放在同一炉中进行烧成. 选择从 1150~1350°C 不同的烧成

收稿日期: 2002-05-30, 收到修改稿日期: 2002-07-19

基金项目: 国家“863”计划 (2001AA325010); 国家自然科学基金 (59995523)

作者简介: 齐建全 (1966-), 硕士, 副研. E-mail: qijianquan@mails.tsinghua.edu.cn

温度以研究各个样品在不同温度的烧结和掺杂行为. 用扫描电镜观测样品的微观结构. 测试从室温到 400°C 半导化样品的电阻.

3 结果和讨论

在坩埚 A 中, 没有氧化硼蒸汽时, Y-BaTiO₃ 样品要到 1250°C 以上的烧成温度下, 样品才能半导化. 坩埚 B 中, 由于有少量氧化硼作为蒸汽掺杂源, Y-BaTiO₃ 样品在 1200°C 时已经半导化良好. 1150°C 下烧结, 各个样品烧结后均未能完全成瓷. 然而, 在坩埚 C 中, 由于有较高量的氧化硼作为蒸汽掺杂源, 纯钛酸钡样品和 Y-BaTiO₃ 样品均能成瓷, 并且 Y-BaTiO₃ 已经半导化. 在各个不同烧结温度下, 无论氧化硼蒸汽掺杂与否, 均未发现纯钛酸钡样品有半导化迹象.

图 1 表明了 Y-BaTiO₃ 样品在没有氧化硼蒸汽和氧化硼蒸汽掺杂量为 0.25mol% 时的烧缩率和烧结后样品的平均晶粒尺寸随烧结温度的变化. 可以看出有少量氧化硼蒸汽存在的情况下, 样品的烧结温度大幅度下降. 在较低的烧成温度下有氧化硼蒸汽掺杂时样品的晶粒尺寸迅速增大, 而没有蒸汽掺杂的情况下, 晶粒生长缓慢, 晶粒尺寸随烧结温度升高而增大. 有氧化硼蒸汽掺杂的情况下, 晶粒尺寸在 1250°C 左右最大, 而在 1250°C 以后, 晶粒尺寸随烧结温度升高反而下降. 这可能是在高温下, 氧化硼蒸汽或氧化硼与基料形成液相对晶粒包裹, 使晶界移动困难, 晶粒生长受到限制. 温度越高, 氧化硼蒸汽压越高, 第二相形成越多, 对晶粒包裹越彻底、越厚, 晶粒生长越受限制, 晶粒尺寸越小. 图 2 是几种 Y-BaTiO₃ 样品在不同的烧结温度下有无氧化硼蒸汽掺杂的微观显微结构对比图.

可以看出, 在 1150°C 烧结时, 尽管材料都具有较高的孔隙率, 然而细小晶粒已经开始聚集, 向较大晶粒发育. 在有 1mol% 氧化硼蒸汽掺杂时, 已经出现了 $>3\mu\text{m}$ 的较大晶粒, 这也是钛酸钡材料半导化所必须的. 1200°C 烧成的 Y-BaTiO₃ 在有氧化硼蒸汽掺杂的情况, 晶粒已经很大了 ($>10\mu\text{m}$), 而无氧化硼蒸汽掺杂时, 晶粒仍然处于发育阶段, 大部分晶粒尺寸 $<1\mu\text{m}$. 当烧成温度升高至 1350°C, 有氧化硼蒸汽掺杂的样品的晶粒尺寸反而减小, 许多晶粒的生长受到抑制.

图 3 是不同烧结温度下, 几个获得半导化的样品的阻温特性. 可以看出, 氧化硼蒸汽掺杂极大地促进了样品的半导化过程. 获得的样品具有很低的室温电阻率, 同时又具有较大的升阻比, 比无蒸汽掺杂的样品升阻比高近 2 个量级. 而无蒸汽掺杂的样品室温电阻率较高, 升阻比较低. 蒸汽掺杂浓度较高, 即或烧结温度较低时, 也比蒸汽掺杂量小的样品升阻比要高.

材料中的掺杂和缺陷化学反应对陶瓷材料的烧结过程、材料的结构与性能影响很大. 氧化硼蒸汽掺杂之所以能大幅度降低钛酸钡的烧结温度, 一方面由于氧化硼与钛酸钡反应

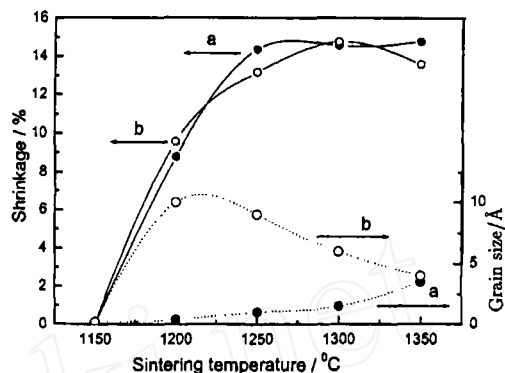


图 1 Y-BaTiO₃ 样品烧缩率和晶粒尺寸随烧结温度的变化

Fig. 1 Temperature dependence of the shrinkage rate and grain size of Y-BaTiO₃ samples

a. No vapor; b. 0.25mol% B₂O₃ vapor

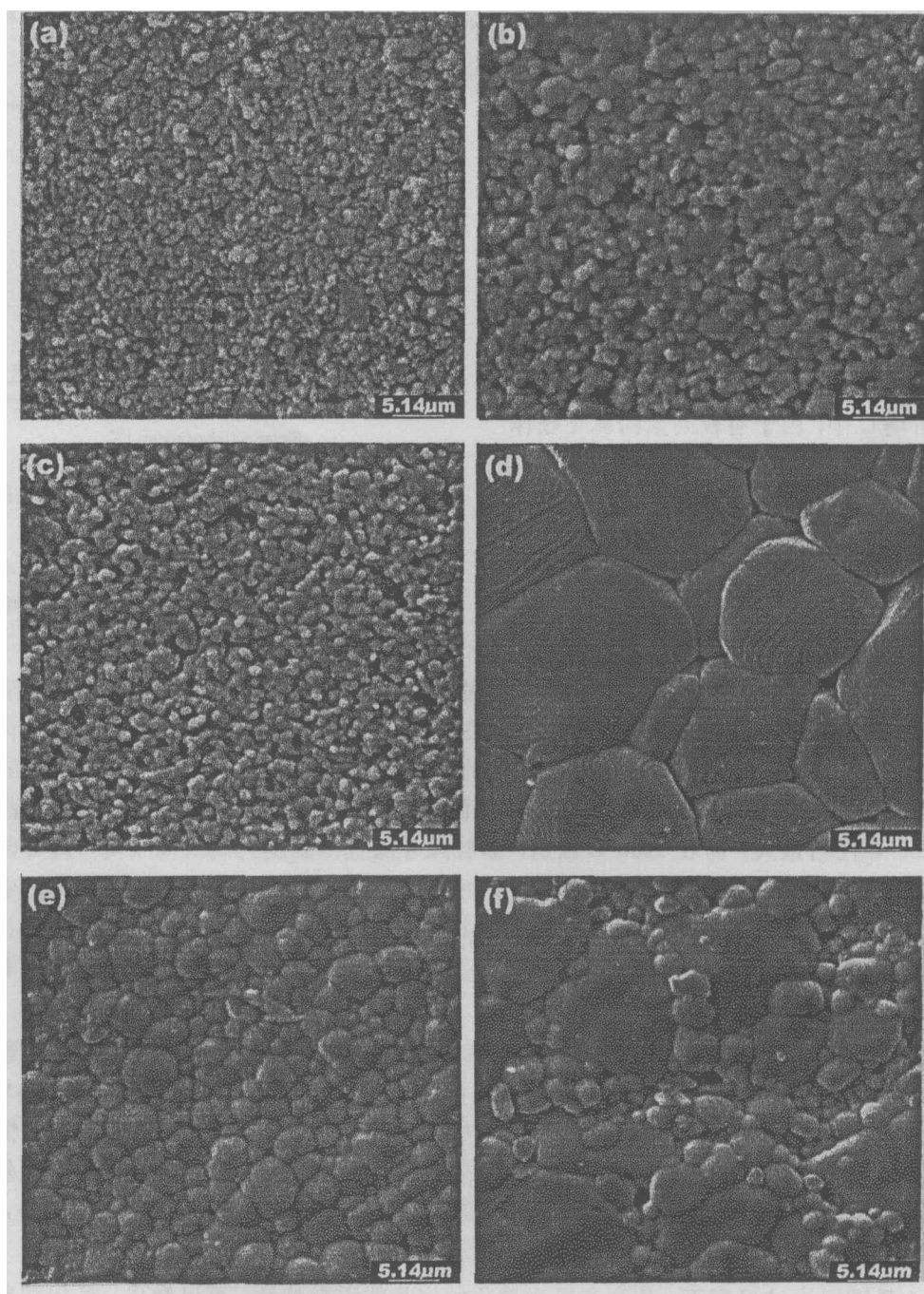


图 2 样品的显微结构

Fig. 2 Microstructures of the Y-BaTiO₃ samples

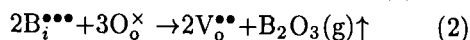
(a) Sintered at 1150°C; (b) Sintered at 1150°C and doped with 1mol%B₂O₃; (c) Sintered at 1200°C; (d) Sintered at 1200°C and doped with 0.25%molB₂O₃; (e) Sintered at 1350°C; (f) Sintered at 1350°C and doped with 0.25%molB₂O₃

在钛酸钡晶粒表面形成活性高温液相, 在较低的烧结温度下, 促进晶粒表面塑性变形, 从而降低烧结温度. 另一方面, 氧化硼以蒸汽形式 (分子状态) 进驻钛酸钡晶格, 形成大量的

缺陷, 如 (1) 式



由于氧化硼高温下的挥发性, 硼间隙从晶格中溢出时也造成大量的缺陷, 如 (2) 式



离子的扩散迁移是通过缺位进行的, 大量

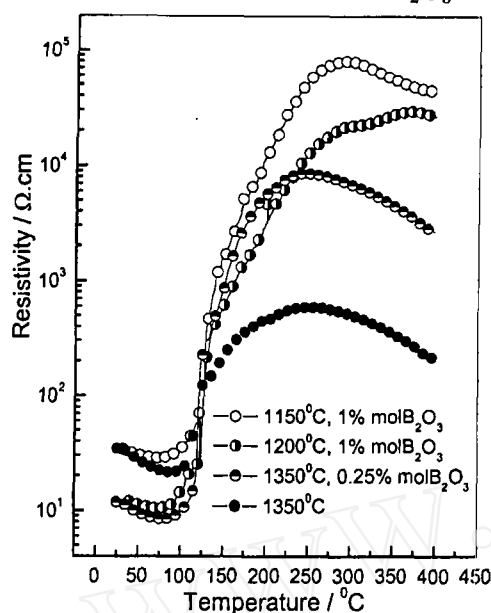


图 3 不同烧结温度下样品的阻温特性

Fig. 3 Temperature dependence of the resistivity of the samples sintered at different temperatures

缺位的形成为离子的迁移提供便利, 降低了传质过程的激活能, 从而降低烧结温度.

我们以前对氧化硼蒸汽掺杂的钛酸钡样品和纯钛酸钡样品的晶格常数分析表明硼间隙在钛酸钡晶格中是可以存在的.

图 4 是对 1200°C 烧结的纯钛酸钡、氧化硼蒸汽掺杂的钛酸钡、Y-掺杂钛酸钡和氧化硼蒸汽掺杂的 Y-掺杂钛酸钡样品进行的 XRD 分析图谱. 无论是纯钛酸钡样品还是 Y-掺杂钛酸钡样品, 通过氧化硼蒸汽掺杂后, XRD 衍射峰均向左移动, 表明晶面间距增大, 晶格发生膨胀. 由于硼离子半径远较钡和钛离子要小, 取代 Ba 或 Ti 位, 则晶格会收缩, 因此硼离子既不会取代 Ba 也不会取代 Ti 位. 由于很小的离子半径, 硼离子很可能进入钛酸钡的间隙位置, 而氧化硼蒸汽掺杂致使钛酸钡晶格膨胀为硼间隙的存在提供了有力的证据.

J. Lee 等人, 曾经把硼酸钡掺杂的 Y-BaTiO₃ 样品室温电阻率降低归结为硼间隙引起半导化^[3], 那么, 缺陷化学反应如 (3) 式



然而, 通过氧化硼蒸汽掺杂, 并未发现纯钛酸钡样品有半导化迹象. 因此, 有可能是阳离子缺位对硼间隙进行电价补偿, 如 (1) 式, 而非 (3) 式的电子补偿. 我们曾经报道过氧化硼蒸汽掺杂引起钛酸钡基陶瓷的 PTCR 效应明显提高^[3]. 同高温下烧成一样, 较低温度下烧成的样品, 氧化硼蒸汽同样能够提高 PTCR 效应, 同时还能够促进半导化, 降低室温电阻率. PTCR 效应的提高同样可以归结为硼间隙和 / 或相关络合物形成的电子捕获中心^[3,4]. 这些电子捕获中心在铁电相变点附近被激活, 捕获自由电子^[5]致使材料电阻大幅度攀升, 从

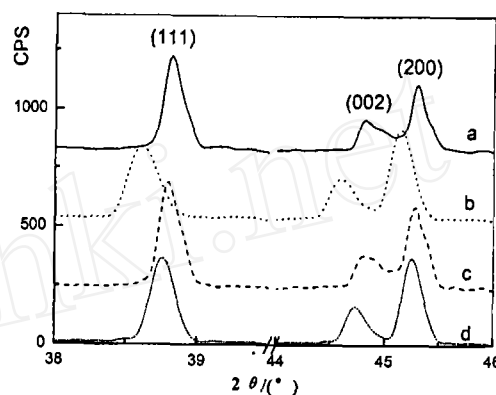


图 4 样品的 (111)、(002)、(200)XRD 衍射峰
Fig. 4 XRD profile of the crystallographic plane (111), (002), (200)

a. BaTiO₃; b. BaTiO₃ doped with B₂O₃ vapor; c. Y-BaTiO₃; d. Y-BaTiO₃ doped with B₂O₃ vapor

而明显提高材料的 PTCR 效应.

4 结论

通过 B_2O_3 蒸汽掺杂, Y-BaTiO₃ 陶瓷的烧结温度大幅度降低, 在较低的烧成温度下样品的晶粒尺寸便可迅速增大. B_2O_3 蒸汽掺杂后的样品, 室温电阻率下降, 升阻比提高. 硼蒸汽掺杂样品的 XRD 分析研究表明, 硼间隙可以在钛酸钡晶格中存在, 硼间隙和 / 或相关缺陷络合物可以形成电子捕获中心, 从而提高 PTCR 效应.

参考文献

- [1] Rhim S M, Hong S, Bak H, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83** (5): 1145-1148.
- [2] Lee J H, Heo Y W, Lee J A, *et al.* *Solid State Ionics*, 1977, **101-103**: 787-791.
- [3] 齐建全, 李龙土, 朱 青, 等 (Qi Jian-Quan, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16** (7): 739-741.
- [4] Qi J Q, Zhu Q, Wang Y L, *et al.* *Solid State Communications*, 2001, **120**: 505-508.
- [5] Nemoto H, Oda I. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1980, **63** (7-8): 398-401.

Media-low Temperature Sintered Y-BaTiO₃ Ceramics Modified by B₂O₃ Vapor and Its PTCR Effect

QI Jian-Quan, LI Long-Tu, FAN Yi-Wei, WANG Yong-Li, GUI Zhi-Lun

(Department of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Media-low temperature sintering technique is widely used for the fabrication of BaTiO₃ based ceramics. The sintering temperature of BaTiO₃-based ceramics will be decreased greatly through the doping of B₂O₃ vapor. Doping with B₂O₃ vapor results in the sample with low room temperature resistivity and high resistance jump relatively. It is revealed that boron interstitial can exist in the grain lattice of BaTiO₃. The boron interstitial or/and its complex can form electron capture center and enhance the PTCR effect of the sample.

Key words B₂O₃; BaTiO₃; PTCR; Vapor doping; Low temperature sintering