

用 PAT 研究 SrTiO₃ 双功能陶瓷的缺陷结构

李建英¹, 李盛涛¹, 庄 严²

(1. 西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049; 2. 广州通信研究所, 广州 510310)

摘 要: 测定了不同气氛烧结的 SrTiO₃ 双功能陶瓷的正电子湮灭 (PAT) 寿命谱, 其平均寿命随着烧结气氛中 H₂ 含量的增加而减小. 这是还原烧结气氛使瓷体中形成较多的氧缺位, 氧缺位捕获两个弱束缚电子形成 F⁻ 色心所致. 弱束缚电子在禁带内形成局域能级, 并使材料的电子浓度增大. x 衍射分析结果证明了材料晶体结构的变化.

关键词: SrTiO₃ 陶瓷; 正电子湮灭技术; 烧结气氛

中图分类号: TN304.82 **文献标识码:** A **文章编号:** 0372-2112 (2000) 08-0127-02

A Study on Defect Structure of SrTiO₃ Capacitor-Varistor Ceramics by PAT

LI Jian-ying¹, LI Sheng-tao¹, ZHUANG Yan²

(1. State Key Laboratory of Electrical Insulation for Power Equipment, Xi an Jiaotong University, Xi an, China 710049;

2. Guangzhou Communication Institute, Guangzhao 510310, China)

Abstract: The lifetime spectra of positrons in SrTiO₃ capacitor-varistor ceramics sintered in different atmospheres were measured. The average lifetime decreases with an increase of H₂ percentage in sintering atmosphere. More oxygen vacancies are produced in more strongly reducing atmosphere, and more F⁻ centers are formed because oxygen vacancies will catch electrons. As a result, the lifetime of positron is reduced. The PAT results also show the changes in electron concentration and in energy band structure of samples sintered in different atmospheres. The results were supported by x-ray diffraction analysis.

Key words: SrTiO₃ ceramics; PAT; sintering atmosphere

1 引言

SrTiO₃ 电容-压敏双功能陶瓷的半导化是通过形成不同的缺陷来实现的, 因此对缺陷的研究非常重要. 正电子湮灭对固体空位缺陷很敏感, 广泛用于各种金属材料和离子晶体材料的研究, 但是较少用于电子陶瓷的研究. 这是由于成份和结构的复杂化使陶瓷体内形成多种缺陷, 使正电子的形态发生变化, 造成实验结果分析的困难.

本文研究了不同 H₂ 含量烧结气氛下 SrTiO₃ 陶瓷的正电子湮灭特性, 结合 x 衍射结果对其缺陷结构进行分析.

2 实验

将掺杂微量 La₂O₃、MnCO₃、TiO₂ 等添加剂的 SrTiO₃ 材料制成素坯, 分别在 4 种气氛中进行烧结: air、30 % H₂ + 70 % N₂、50 % H₂ + 50 % N₂、75 % H₂ + 25 % N₂, 得到 4 种试样. 正电子湮灭寿命谱采用快快符合装置, 谱仪对 ⁶⁰Co 源的时间分辨率 (FWHM) 为 250ps, 在恒温 21 条件下测量, 每个寿命谱累积计数 10⁶ 以上, 采用 PATFIT 程序进行分析. 源成份占 4 %, 扣除源成份后做两组分析. 正电子源为 ²²Na, 试样与源组成夹心结构. x 衍射分析使用 Cu 靶, 用石英作为内标.

3 实验结果与讨论

表 1 列出了各种试样的正电子湮灭特性结果以及烧结之

后的表现电阻率和计算得到的电子浓度.

表 1 不同气氛烧结试样的实验结果

烧结气氛	air	30 % H ₂	50 % H ₂	75 % H ₂
τ_1 (ns)	0.157 ± 0.005	0.141 ± 0.005	0.154 ± 0.007	0.142 ± 0.006
τ_2 (ns)	0.263 ± 0.005	0.245 ± 0.004	0.235 ± 0.008	0.227 ± 0.004
I_1 (%)	53.2 ± 4.3	46.4 ± 3.5	56.2 ± 8.0	44.7 ± 5.4
I_2 (%)	46.8 ± 4.3	53.6 ± 3.5	43.8 ± 8.0	55.3 ± 5.4
τ_b (ns)	0.194	0.182	0.181	0.179
τ_m (ns)	0.207	0.197	0.190	0.189
ρ_{app} (Ω·cm)	10 ⁷	1.92	1.28	0.70
n_e (10 ²³ /cm ³)	4.83	5.08	5.26	5.29
n_e (10 ²³ /cm ³)	6.44	6.78	7.02	7.06

表中 τ_1 和 τ_2 分别表示正电子湮灭的短寿命组分和长寿命组分, I_1 和 I_2 分别为其相对强度, τ_b 为基体寿命, τ_m 为平均寿命. ρ_{app} 为表现电阻率, τ 为正电子湮灭率, n_e 为电子浓度.

根据捕获模型^[1], 当存在一种正电子缺陷时, 正电子只有两种湮灭态: 自由态和捕获态. 短寿命组分 τ_1 与自由态湮灭相联系, 有时 τ_1 和 I_1 只不过是解谱过程中的过程参数, 可供分析的价值不大. 长寿命组分 τ_2 对应于捕获态湮灭, 它是正电子在材料缺陷态湮灭的寿命, 是对材料缺陷敏感的量, 所以主要研究长寿命组分 τ_2 . 陶瓷体中 τ_2 的来源主要有三种:

(1) 正电子扩散到陶瓷晶粒表面被晶界束缚,形成内表面束缚态. 扫描电镜观察发现本文试样的平均晶粒尺寸为 $10\mu\text{m}$. 采用文献介绍的方法^[2]进行计算,得到这种情况下的湮灭强度 $I_s < 1\%$,说明 2 成份并非主要来自晶粒表面.

(2) 正电子形成准正电子素. 准正电子素的出现意味着正电子可能以一种以上的正电子态存在^[1]. 此时一般会得到比 2 寿命更长的组分 3 ,但是实验结果中没有发现这一组分,这一假设不成立.

(3) 正电子在空位缺陷处被捕获. 对于 SrTiO_3 而言,由于 Ti^{4+} 的迁移活化能很大,而 Sr^{2+} 和 O^{2-} 的迁移活化能较小,容易形成 Sr^{2+} 和 O^{2-} 空位. 根据氧挥发半导化理论, Sr^{2+} 空位一般来源于施主离子的异价掺杂,但是在本文的强还原气氛作用下施主的替位作用被抑制了,因此可以确定 2 组分主要来自氧空位处的正电子捕获.

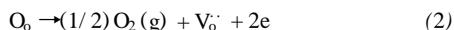
正电子湮灭的平均寿命与试样的电子浓度有直接关系. 材料的电子浓度越大,正电子平均寿命越短. 当正电子与电子的相对速度远小于光速时,单位时间内正电子的湮灭率与电子浓度之间存在关系式:

$$1/m = \nu_0^2 \cdot c \cdot n_e \quad (1)$$

式中: $1/m$ —正电子湮灭率; m —正电子平均寿命; ν_0 —电子的经典半径 ($\nu_0 = 2.82 \times 10^{-15} \text{m}$); c —真空中的光速; n_e —正电子所在处的电子浓度.

根据上式可以计算得到 4 种试样的电子浓度,如表 1 所示. 可以看出实验得到表观电阻率的变化规律与由式(1)计算得到电子浓度的变化规律是相符合的. 当试样的表观电阻率减小时,材料中的电子浓度增大,正电子碰到电子的机会越多,平均湮灭寿命减小,湮灭率增大. 这从 4 种试样的表观颜色也可看出:空气烧结试样为浅黄色,30% H_2 、50% H_2 烧结试样为浅蓝色,75% H_2 烧结试样为深蓝黑色. 一般较深的瓷体颜色对应着较好的半导化. 同时注意到空气烧结试样的电子浓度与其它试样相差不多,而表观电阻率却相差 7 个数量级. 这可能是由于空气烧结试样中占绝大多数体积的晶粒已经呈现低阻态,所以正电子湮灭测得电子浓度较大,同时晶界呈现高阻态,阻止了自由电子的移动,故整体的表观电阻率很大.

烧结气氛的改变导致陶瓷体内的缺陷结构和电子浓度发生变化,并影响电子的分布情况. SrTiO_3 晶体结构属于钙钛矿结构. 其中 O 原子和 Sr 原子作立方堆积, Ti 原子填充 1/4 的八面体空隙, Ti 原子与 6 个 O 原子组成 $[\text{TiO}_6]$ 八面体. 在强还原性气氛作用下,氧离开晶格位置扩散到体外, Ti—O 键断裂,形成带 2 个正电荷的氧空位:



氧空位吸引邻近 Ti 原子的弱束缚电子,形成 F—色心,如图 1 所示. 当正电子进入 SrTiO_3 陶瓷体内时,这些弱束缚电子捕获正电子,减小了正电子的寿命. 烧结气氛中的 H_2 含量越高,瓷体中形成的氧空位和 F—色心越多,就有更多的弱束缚电子参与正电子湮灭,造成正电子湮灭寿命的缩短. 在电场作用下上述过程形成的弱束缚电子参与导电,所以还原气氛烧结得到的试样表观电阻率下降,半导化程度有所提高.

一般情况下, SrTiO_3 晶体的价带由氧原子的 2p 态电子构成,导带由钛原子的 3d 态电子构成. 由于氧空位带正电,对附近 Ti 原子的 3d 电子产生吸引,使得邻近氧空位 Ti 原子的 3d 电子比组成导带的 3d 电子能量较低. 这部分电子必然在禁带内靠近导带处形成局域能级,从而使 SrTiO_3 陶瓷的能带结构发生变化.

SrTiO_3 陶瓷的 x 衍射结果证明了上述试验结果. 如图 2 所示,随着 SrTiO_3 陶瓷烧结气氛中 H_2 含量的增大, SrTiO_3 的晶胞参数增大. 但是 3 种含氢烧结气氛的试样之间差别并不明显,反映出其半导化程度相近.

4 结论

(1) air、30% H_2 + 70% N_2 、50% H_2 + 50% N_2 、75% H_2 + 25% N_2 4 种烧结气氛

下得到的试样的 d 值分别为 0.263、0.245、0.235、0.227nm. (2) 烧结气氛中 H_2 含量的增大使得瓷体内有更多的氧空位出现,氧空位捕获弱束缚电子形成 F—色心,使试样的正电子寿命下降和电子浓度增大.

参考文献:

- [1] P. 豪托贾维. 正电子湮灭技术 [M]. 第 1 版,北京,科学出版社,1978 年,122 - 134.
- [2] 何元金,李龙土,郁伟中. 掺杂锆钛酸铅与钛酸铅系压电陶瓷的正电子湮灭研究 [J]. 硅酸盐学报,1984;12(1):1 - 8.

作者简介:



李建英 1972 年生. 分别于 1993、1996 年获西安交通大学学士、硕士学位,现为博士研究生. 感兴趣的领域为电气功能材料和电子陶瓷,曾在国内外刊物发表论文数篇.



李盛清 1963 年生. 1990 年获西安交通大学博士学位,教授、博士生导师. 从事电气功能材料器件及测试技术、电气绝缘技术方面的研究和教学工作. 1996 年在日本早稻田大学做日本学术振兴会 JSPS 特别研究员,在国内外学术刊物和会议上发表论文 50 余篇.

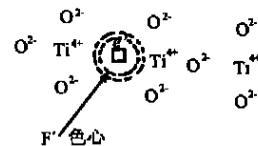


图 1 F—色心的形成

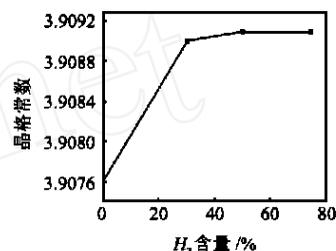


图 2 不同试样的 x 衍射结果