

BaPbO₃ 与 BaTiO₃ 多晶态陶瓷缺陷结构对比

陆裕东^{1,2} 王 歆^{*,1} 庄志强¹ 刘 勇¹

(¹ 华南理工大学材料学院, 特种功能材料教育部重点实验室, 广州 510640)

(² 信息产业部电子第五研究所, 电子元器件可靠性物理及其应用技术国家重点实验室, 广州 510610)

关键词: BaPbO₃; BaTiO₃; 缺陷化学; 平衡电导率

中图分类号: O743+1; O77

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)07-1234-04

Comparative Study on Defect Structure of BaPbO₃ and BaTiO₃ Polycrystalline Ceramics

LU Yu-Dong^{1,2} WANG Xin^{*,1} ZHUANG Zhi-Qiang¹ LIU Yong¹

(¹Key Laboratory of Specially Functional Materials, Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering,
South China University of Technology, Guangzhou 510640)

(²National Key Laboratory for Reliability Physics and Its Application Technology of Electrical Component,
the 5th Electronics Research Institute of the Ministry of Information Industry, Guangzhou 510610)

Abstract: Based on the results of defect chemistry, a comparative study of the defect structure between BaTiO₃ and BaPbO₃ was performed. Both BaTiO₃ and BaPbO₃ are perovskite crystal, while they are considerable different in electrical properties because of the difference of the defect structure. The difference of the electrical properties was discussed in detail from the point of view of the defect structure. Electrons and holes have never been the major defects in BaPbO₃ and BaTiO₃, respectively. The holes are not the major defects in BaTiO₃ until the oxygen activity is low enough. Both of BaPbO₃ and BaTiO₃ show intrinsic disorder in highly oxygen activity and low oxygen activity, respectively. Oxygen vacancies are the major defects in BaTiO₃ all along, while they become the major defects only in the low oxygen activity of BaPbO₃.

Key words: BaPbO₃; BaTiO₃; defect chemistry; equilibrium conductivity

BaPbO₃ 是具有类金属导电特性的钙钛矿结构导电陶瓷,其晶体结构由 Ba²⁺和 O²⁻离子紧密堆积形成,Pb⁴⁺离子占据由 O²⁻离子形成的八面体空隙。BaTiO₃ 同为钙钛矿结构的陶瓷材料,由 Ba²⁺和 O²⁻离子紧密堆积形成,Ti⁴⁺离子占据由 O²⁻离子形成的八面体空隙。BaPbO₃ 和 BaTiO₃ 的 A 位离子相同,B 位离子都为可变价离子。从晶体结构来看,两者同属钙钛矿结构,但是,BaPbO₃ 与 BaTiO₃ 的电学性能相差极大:在氧化气氛下烧成的 BaPbO₃ 是一种具有类金

属导电性能的材料,而在氧化气氛下烧成的 BaTiO₃ 是绝缘材料,只有在还原气氛中烧成的 BaTiO₃ 才具有半导性。

有关 BaTiO₃ 的缺陷化学研究较为充分,未掺杂、受主、施主和同价离子掺杂情况下 BaTiO₃ 的缺陷化学行为都较明确^[1-3]。最近,有关 BaPbO₃ 的缺陷化学研究也有系列的文献报道^[4-6]。晶体缺陷是决定陶瓷材料电学和光学性能的主要因素,材料中的主导缺陷类型、缺陷浓度以及缺陷迁移率的变化,都会

收稿日期:2006-11-30。收修改稿日期:2007-05-15。

广东省自然科学基金资助项目(No.033177)。

*通讯联系人。E-mail: g96217@scut.edu.cn

第一作者:陆裕东,男,28岁,博士;研究方向:无机信息功能材料。

影响到材料的宏观性能。BaPbO₃ 和 BaTiO₃ 相同的晶体结构,电学性能却相差极大,本文通过 BaPbO₃ 和 BaTiO₃ 的缺陷化学对比研究,从晶体缺陷结构的角度分析了缺陷对材料电学性能的决定作用。

1 实验部分

以 Ba(NO₃)₂ (99.5%, 分析纯)、Pb(NO₃)₂·3H₂O (99.0%, 分析纯)为原料,EDTA(99.5%, 分析纯)为螯合剂,水为溶剂,采用 Sol-Gel 法制备 BaPbO₃ 陶瓷粉体。原料中引入过量的 Pb, 以保证合成单一相的 BaPbO₃ 材料。具体的合成工艺在前面的研究论文中已有论述^[5-7]。合成的 BaPbO₃ 基粉体在 250 MPa 下等静压成型后,在空气气氛中 1 000 °C 烧成,保温 2 h。

在一定的温度(850 °C)和氧分压范围(10⁻¹⁹~1 MPa)内,采用四电极法(fourpoint dc technique)测定试样的高温平衡电导率。高氧分压段的氧分压通过控制不同的 Ar-O₂ 气体比例得到,低氧分压段的氧分压通过控制不同的 CO-CO₂ 气体比例得到,精确的氧分压值采用 Y-ZrO₂ 氧传感器测定。

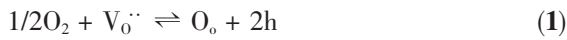
2 结果与讨论

2.1 BaPbO₃ 缺陷化学

图 1 是未掺杂 BaPbO₃ 陶瓷多晶体在 900 °C 下的高温平衡电导率随氧分压的变化曲线。整个图按高温平衡电导率曲线的变化可以分成 3 个区域。

2.1.1 高氧分压区域 I

在此区域中,高温平衡电导率的对数与外界氧分压对数呈线性关系,斜率为 1/5(如图 1 所示)。外界气氛中的氧浓度高于材料内部的氧浓度,向材料内部扩散,产生氧化反应:



$$K_{\text{Ox}} = \frac{p}{c_{\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}} P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (2)$$

下标 O_x 表示氧化反应 (oxidation reaction)。K_{Ox} 为氧化反应(式 1)质量作用常数。在这一氧分压区域,氧化反应占主导,阳离子空位及其电荷补偿缺陷空穴将成为 BaPbO₃ 材料中的主导缺陷。BaPbO₃ 晶体中存在两种阳离子空位缺陷:V_{Ba}^{''}和 V_{Pb}^{'''}。假设 V_{Pb}^{'''}占主导,那么 Schottky 缺陷反应及其质量作用定律表达式可表示为:

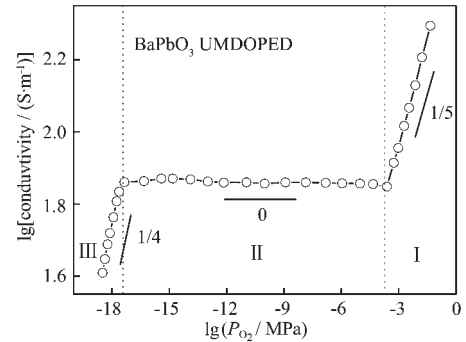


图 1 未掺杂 BaPbO₃ 陶瓷多晶体在 900 °C 下的高温平衡电导率随氧分压的变化曲线

Fig.1 Equilibrium electrical conductivity of undoped, polycrystalline BaPbO₃ as a function of oxygen activity at 900 °C

$$K_{\text{S}} = c_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\text{'''}}} c_{\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}^2 \quad (4)$$

K_S 为 Schottky 缺陷反应(式 3)质量作用常数。由式(2)、(4)结合电中性方程:

$$p \approx 4c_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\text{'''}}} \quad (5)$$

可得

$$p \approx (4K_{\text{S}} K_{\text{Ox}}^2)^{1/5} P_{\text{O}_2}^{1/5} \quad (6)$$

这说明当 V_{Pb}^{'''}成为主导缺陷时,作为主要的导电载流子的空穴,其浓度与 P_{O₂}^{1/5}呈线性,这与实验的测试结果一致。而如果是 V_{Ba}^{''}缺陷占主导,根据类似的推导得到:

$$p \approx (2K_{\text{S}}' K_{\text{Ox}}^2)^{1/3} P_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (7)$$

即这种情况下空穴浓度随氧分压的对数呈 1/6 的线性变化,与实验结果不符。由此可知,在高氧分压下,受主掺杂 BaPbO₃ 呈现本征缺陷行为,材料中 V_{Pb}^{'''}和空穴为主导缺陷。

2.1.2 中氧分压区域 II

在中氧分压下,高温平衡电导率不随氧分压发生变化(如图 1 所示)。这说明材料由本征缺陷占主导向非本征缺陷(受主杂质)占主导转变。在这一氧分压区域,非人为因素引入的受主杂质缺陷取代阳离子空位缺陷成为材料中的主导缺陷^[3,4]。假设杂质氧化物 A₂O₃ 掺杂进入 BaPbO₃ 晶格,A³⁺杂质离子取代 B 位离子,其缺陷反应及其质量作用定律可表示为:



$$K_{\text{Ap}} = c_{\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}} c_{\text{A}_{\text{Pb}}'}^2 \quad (9)$$

电中性方程可简化为:

$$p \approx c_{A_n'} \quad (10)$$

空穴浓度被受主杂质所束缚,不再随氧分压的变化而改变。

2.1.3 低氧分压区域 III

根据式(2)、(10)可推知氧离子空位随氧分压的变化规律:

$$c_{V_o} = \frac{c_{Al_n'}^2}{K_{Ox}} P_{O_2}^{-1/2} \quad (11)$$

由式(11)可知,随着氧分压的进一步下降,氧离子空位浓度逐渐上升,当 c_{V_o} 达到一定值时,氧离子空位缺陷将取代空穴成为主导缺陷,电中性方程简化为:

$$c_{Al_n'} \approx 2c_{V_o} \quad (12)$$

由式(2)、(12)可推知:

$$p \approx \left(\frac{c_{Al_n'} K_{Ox}}{2} \right)^{1/2} P_{O_2}^{1/4} \quad (13)$$

空穴浓度随氧分压呈 1/4 次方变化,正如图 1 中所示:低氧分压下,高温电导率的对数随氧分压的对数大致呈斜率为 1/4 的线性变化。

2.2 BaTiO₃ 缺陷化学分析

图 2 是未掺杂 BaTiO₃ 陶瓷多晶体在 900 °C 下的高温平衡电导率随氧分压的变化曲线^[9]。其高温平衡电导率随氧分压的变化曲线也可以分成 3 个区域(如图 2 所示)。

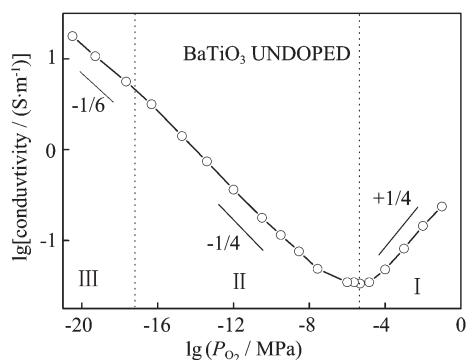
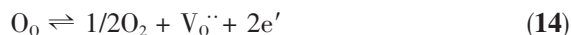


图 2 未掺杂 BaTiO₃ 陶瓷多晶体在 900 °C 下的高温平衡电导率随氧分压的变化曲线^[9]

Fig.2 Equilibrium electrical conductivity of undoped, polycrystalline BaTiO₃ as a function of oxygen activity at 900 °C

在高氧分压(I)和中氧分压区域(II),非人为因素引入的受主杂质缺陷占主导,其电荷补偿缺陷由还原反应



产生的氧离子空位缺陷所补偿。电中性方程可表示

为:

$$c_{A_n'} \approx 2c_{V_o} \quad (15)$$

由式(15)结合还原反应(式 14)质量作用定律:

$$K_{Re} = n^2 c_{V_o} P_{O_2}^{1/2} \quad (16)$$

可得:

$$n \approx \left(\frac{2K_{Re}}{c_{A_n'}} \right)^{1/2} P_{O_2}^{-1/4} \quad (17)$$

同理,根据氧化反应质量作用定律(式 2)可得空穴浓度随氧分压的变化规律:

$$p \approx \left(\frac{c_{A_n'} K_{Ox}}{2} \right)^{1/2} P_{O_2}^{1/4} \quad (18)$$

式(17)、(18)分别对应图 2 的中氧分压和高氧分压区域电导率随氧分压的变化。

在低氧分压区域(III)BaTiO₃ 材料表现出本征缺陷行为。主导缺陷为电子和氧离子空位,还原反应(式 14)成为主导缺陷的主要来源,电中性方程可表示为:

$$n \approx 2c_{V_o} \quad (19)$$

由式(16)、(19)可得电子随氧分压的变化曲线:

$$n \approx (2K_{Re})^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \quad (20)$$

这与低氧分压下的实验结果一致。

2.3 缺陷结构对比

BaTiO₃ 与 BaPbO₃ 晶体结构相同,但其电学性能差异极大,从晶体缺陷化学的角度来看,这主要是由晶体缺陷结构的不同所引起的。

未掺杂 BaPbO₃ 多晶体在 900 °C、10⁻¹⁰~1 MPa 氧分压实验条件下,呈现单一的 p 型电导。在高氧分压下呈现本征缺陷行为,空穴和 Pb 离子空位缺陷成为材料内的主导缺陷;在中氧分压区域,材料由本征向非本征转变,受主杂质成为主导缺陷,电荷由空穴补偿;随着氧分压的进一步下降,材料内的电荷补偿缺陷由空穴转变为氧离子空位缺陷。

高氧分压下的未掺杂 BaTiO₃ 多晶体呈现 p 型电导,而中氧和低氧分压下材料呈现 n 型电导。在高氧分压和中氧分压段,材料缺陷行为由受主杂质所控制,电荷补偿缺陷为氧离子空位,随着氧分压的下降,材料由 p 型电导逐渐转变为 n 型电导。在低氧分压段,还原反应成了缺陷的主要来源,主导缺陷转变为电子和氧离子空位,受主杂质不再占主导,材料表现出本征缺陷行为。

在相同的测试条件下,BaPbO₃ 材料中没有出现

电子占主导的缺陷行为,空穴为高氧分压和中氧分压的主导缺陷;而在BaTiO₃中,没有出现空穴占主导的缺陷行为,随着氧分压的下降,电子最终成为材料内的主导缺陷。从受主杂质的作用范围来看,BaPbO₃材料中受主杂质在中氧分压和低氧分压占主导;而在BaTiO₃中,受主杂质在高氧分压和中氧分压下占主导。从材料中氧离子空位的变化来看,氧离子空位始终是BaTiO₃内的主导缺陷,还原反应是氧离子空位的主要来源;而在BaPbO₃材料中,只有在低氧分压下,氧离子空位才成为材料内的主导缺陷。

3 结 论

(1) BaTiO₃与BaPbO₃晶体结构相同,但其晶体缺陷结构具有很大的不同,这是造成两者电性能差异的主要原因。

(2) BaPbO₃材料中没有出现电子占主导的缺陷行为;而在BaTiO₃中,没有出现空穴占主导的缺陷行为,随着氧分压的下降,电子最终成为材料内的主导缺陷。

(3) BaPbO₃在高氧分压下表现出不受杂质离子影响的本征缺陷行为,主导缺陷为空穴和Pb离子空位;而BaTiO₃在低氧分压下呈现本征缺陷行为,

氧离子空位和电子为主导缺陷。

(4) BaTiO₃中,氧离子空位始终是材料内的主导缺陷,还原反应是氧离子空位的主要来源;而在BaPbO₃材料中,只有在低氧分压下,氧离子空位才成为材料内的主导缺陷。

参考文献:

- [1] Smyth D M. *Solid State Ionics*, **2000**,**129**:5~12
- [2] Smyth D M. *J. Electroceram.*, **2002**,**9**:179~186
- [3] Chan H N, Sharma R K, Smyth D M. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1982**,**65**(3):167~170
- [4] Lu Y D, Wang X, Zhuang Z Q. *J. Chin. Ceram. Soc.*, **2007**, **35**(3):308~311
- [5] Wang X, Lu Y D, Zhuang Z Q. *J. Chin. Ceram. Soc.*, **2007**, **35**(6):308~311
- [6] LU Yu-Dong (陆裕东), WANG Xin (王 歆), ZHUANG Zhi-Qiang(庄志强). *Wuji Cailiao Xuebao (J. Inorg. Mater.)*, **2007**, **22**(1):138~142
- [7] LU Yu-Dong (陆裕东), WANG Xin (王 歆), ZHUANG Zhi-Qiang (庄志强). *Dongneng Cailiao Qijian Xuebao (Journal of Functional Materials and Devices)*, **2007**,**13**(1):313~316
- [8] Chan H N, Sharma R K, Smyth D M. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1981**,**64**(9):556~562