

Ba(Sn_{1-x}Sb_x)O₃系陶瓷中的B空位研究

朱梓英 陈仁术

庄 严

(中山大学物理学系)

(广州通信研究所)

摘 要 以正电子湮没技术(PAT)研究Ba(Sn_{1-x}Sb_x)O₃系陶瓷中的晶格空位,发现空位浓度在Sb固溶限以下与 x 值呈线性关系。由超高压高温合成法证明Ba(Sn_{1-x}Sb_x)O₃的晶胞参数 a_0 因Sb挥发形成 V_B 而增大。PAT测得较小的 τ_d 值,证明占B位的Sb在高温下迁移形成了B空位,指出存在Sn⁴⁺空位引起空位电导补偿。

关键词 正电子, 陶瓷, 晶格空位, 电导补偿

晶格空位对电子陶瓷电性能的影响,尤其是对半导体陶瓷电导行为的影响日益受重视。钙钛矿结构由于具有高的结构稳定性,一定量的晶格空位往往并不影响其构型,所以钙钛矿结构化合物中存在晶格空位是常见的,一般以形成氧空位为主要倾向,但在某种条件下也可形成A空位甚至B空位。空位形成可能是本征的,例如SrFeO_{3- δ} 中的氧空位,氧化物WO₃则可认为是全部A位缺位的钙钛矿化合物;也可能是离子掺杂后由于电中和的需要而形成空位以及当化合物中存在容易迁移、挥发的离子(如Pb、Bi等)在高温下而形成晶格空位。

对Ba(Sn_{1-x}Sb_x)O₃系陶瓷中Sb的价态及占位已有较详细的研究。穆斯堡尔谱和化学分析证明晶粒中Sb为Sb⁵⁺,XPS分析则指出晶粒边界的Sb为Sb³⁺。一般情况下Sb不进入BaSnO₃晶格中的A位,而只能进入B位^[1]。但在研究Ba(Sn_{1-x}Sb_x)O₃晶相的晶胞参数 a_0 与Sb取代量 x 的关系时发现随着Sb⁵⁺对离子半径更大的Sn⁴⁺的取代, a_0 反常地增大。为解释这些现象,以正电子湮没为主要手段对该系统材料进行了晶格空位的研究,结果表明该系统中主要存在由于Sb在高温下迁移和挥发而形成B的空位。

1 实 验

采用cp级BaCO₃、SnO₂及Sb₂O₃原材料。组分为BaO-(1-x)SnO₂-(x/2)Sb₂O₃, $x/2=0.003,0.04,0.06,0.125,0.150,0.20,0.35,0.40$ 共8个样品。传统陶瓷工艺制备试样。原料经配制后振动球磨混合3h,在1220~1240℃下预烧2h,再经振动球磨2h。干压成型样品尺寸为 $\phi 18 \times 1.5$ mm,试样在最高烧成温度下保温1h。试样在800℃下烧渗银电极,证实电极与试样为欧姆接触。试样在200℃下老化72h后测量电性能。

本文1992年2月26日收到

为进行正电子寿命谱测量将²²Na放射源放于两表面抛光样品中成饼式。用美国Canberra公司生产的40系列快慢符合正电子寿命谱仪测量。探头由BaF₂闪烁体与高分辨率光电倍增管改装而成。谱仪的分辨率为215ps。²²Na源以厚为1.2μm镍箔作衬底,放射源活度为1.85×10⁶Bq。每个谱总累计数为10⁶。用Positrofit去卷积程序解谱。

2 结果与讨论

2.1 Sb挥发与晶胞参数 a_0 的关系

Ba(Sn_{1-x}Sb_x)O₃系中Sb取代量 x 与 a_0 的关系见图1。XRD试样内标物为Si,加入量50%Cu靶, $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1.5405$, $hkl = 510$, $\theta = 72.57^\circ$ 。当 $x = 0.6$ at%时不同烧成温度试样的 $a_0 = 4.1146 \sim 4.1149 \text{ \AA}$,均小于纯BaSnO₃的 $a_0 = 4.1163 \text{ \AA}$,这是Sb⁵⁺进入钙钛矿结构B位, $r_{\text{Sb}^{5+}} < r_{\text{Sn}^{4+}}$ 的缘故。 $x \geq 2.0$ at%时 $a_0 > 4.1163 \text{ \AA}$ 且随 x 值及烧成温度增高而增大。高温下Sb的迁移及在试样表面的富集、挥发已得到证实^[1],因此可以认为 a_0 随 x 值而反常增大与Sb挥发有关。

为证实 a_0 的增大与Sb挥发的相关性,本文采用金刚石窗口压腔高温超高压装置合成Ba(Sn_{1-x}Sb_x)O₃,并认为用这一方法合成时,虽然温度高达1550℃,但由于采用了封垫技术及在40GPa压强下,Sb几乎完全不可能挥发,达到高压而防止Sb挥发的目的,Sb与金刚石压砧不发生化学反应,测定合成试样的晶胞常数 a_0 可以反证 a_0 与Sb挥发间的关系。采用与文献[2]相同的金刚石压腔超高压装置,以试样[Ba(Sn_{0.94}Sb_{0.06})O₃]粉末在40GPa压强及约1550℃温度下制作样品,得到样品尺寸为 $\phi 0.2 \text{ mm} \times 20 \mu\text{m}$,卸压后样品用德拜法测定晶胞常数 a_0 为4.1178 Å。实验条件为Fe K_α, Dabye相机

$D = 57.3$ 。显然经超高压高温合成试样比大气中1550℃合成试样的晶胞常数(4.1197 Å)要小得多。由于超高压合成试样尺寸甚小,不得不采用德拜法测定晶胞常数,与粉末衍射法比较德拜法精度稍低,但已可说明Sb在不能挥发的情况下晶粒中Sb离子向粒界迁移量大为减少, a_0 相对于Sb可自由挥发的试样为小,由此可证明 a_0 的变化与Sb的挥发有关。而且十分可能与Sb的迁移、挥发而产生的B空位有关。

价态分析结果指出B位不存在大离子Sn²⁺或Sb³⁺的可能性,因此 a_0 的反常增大不是由离子半径引起的。空位可以引起 a_0 的变化。 V_O 与 V_A 是钙钛矿型氧化物常见的缺陷,但在Sb⁵⁺存在而未得到电价补偿时BaSnO₃中不可能有大量 V_O 存在, V_O 的存在也只能引起晶胞常数的减小^[3]。 V_A 对晶胞常数的影响虽未有定论,但文献[4]研究Pb_{0.05}Ba_{0.95}Sn_{1-y}Sb_yO₃电导时已指出,由于出现A位空位而使 a_0 变小。

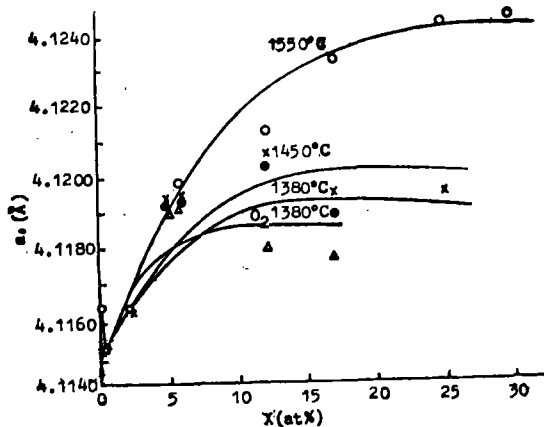


图1 x 值与 a_0 关系

Fig. 1 a_0 as a function of amount x

实际上决定钙钛矿结构晶胞大小主要是B-O 8面体。遵从密堆砌原理, B-O间的距离略小于 $R_B + R_O$, 而A-O的间距则大于 $R_A + R_O$ 的10%⁽⁵⁾, 因此 V_A 的体积虽然大于A离子体积, 却不会使A-O距离增大, 也不导致 a_0 增大。但当密堆砌的氧8面体失去B位离子时, 由于失去强大的库伦力及由于氧离子间斥力的作用, 晶胞常数大为增大⁽⁶⁾。钙钛矿体中导致 a_0 增大的空位是 V_B 。

2.2 正电子寿命谱研究

为研究材料中的晶格空位对材料进行了正电子寿命谱研究, 结果见表1, 其中 τ_1 、 τ_2 、 τ_3 为3寿命值, 对应的强度为 I_1 、 I_2 、 I_3 且 $I_1 = 1 - I_2 - I_3$ 。表中未列出 I_1 值。平均寿命 τ_m 定义为

$$\tau_m = \sum_{i=1}^3 I_i \tau_i \quad (1)$$

又据捕获模型⁽⁷⁾得缺陷的捕获率 K 为

$$K = I_2(\tau_1^{-1} - \tau_2^{-1}) \quad (2)$$

电导率 σ 、由于Sb进入B位后迁移而形成空位的捕获态的寿命 τ_d 、 τ_m 及 K 与Sb的取代量 x 关系见图2。

表1 寿命谱的参数

Tab. 1 Parameters of lifetime spectrum

试样	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	τ_3 (ps)	I_2 (%)	I_3 (%)	τ_m (ps)	K
1	156±2	322±10	1947±171	22.1±1.9	0.86±0.07	208	0.730
2	152±3	293±7	1671±78	36.1±2.7	0.91±0.05	217	1.143
3	150±5	285±6	1446±86	43.8±3.3	0.88±0.07	224	1.376
4	156±6	289±8	1657±245	47.0±4.0	0.81±0.08	230	1.406
5	157±6	287±8	1262±129	48.5±4.6	1.06±0.14	232	1.401
6	170±4	311±8	1719±107	38.4±3.4	0.83±0.06	237	1.025
7	167±5	301±8	1542±113	45.6±4.1	1.02±0.09	242	1.217
8	167±5	314±8	1720±74	43.4±3.5	1.60±0.08	255	1.219

过量的Sb在高温下挥发或富集于样品表面和晶粒边界层等形成捕获态的寿命 τ_s 与 τ_d , 可通过下面关系⁽⁸⁾与 τ_2 联系起来。即

$$\tau_2 I_2 = \tau_d I_d + \tau_s I_s \quad (3)$$

$$I_2 = I_d + I_s \quad (4)$$

其中 I_d 、 I_s 分别表示 τ_d 、 τ_s 的份额。

为估计 τ_d 的大小, 在图2(b)中, 于Sb固溶限以上将近乎恒定的曲线延长与纵轴相交得 $\tau_d^m = 225\text{ps}$, 可作为 τ_d 的下限。而表1中 τ_2 的平均值 $\bar{\tau}_2 = 300\text{ps}$, 可作为 τ_d 的上限。因 τ_2 除了Sb占B位而造成B空位捕获态的寿命外, 还包含了晶粒边界层、微空洞等湮没的更长寿命。粗略地取二者的平均值为 τ_d 即 $\tau_d = (\bar{\tau}_2 + \tau_d^m)/2 \approx 260\text{ps}$ 。参照文献[9]取 $\tau_s =$

500ps,以表1的 τ_2 、 I_2 值代入式(3)、(4),求得系列的 I_d 与 I_s 列于表2并作出 $x-I_d$ 曲线(见图2(d)).此曲线的形状与图2(c)的 $x-K$ 曲线十分相似,表明在 τ_2 所有可能的捕获态中Sb进入B位所形成的空位的捕获态是主要的。因此,其他的捕获态本文未加讨论。

由图2(b)、(c)、(d)可见材料存在晶格空位且空位浓度在Sb的固溶限以下时随着Sb取代量 x 增加而单调增加。因为空位对正电子的捕获率正比于空位浓度。Sb取代量在17~30at%间 I_d 保持恒定,相分析发现此时出现一定量异相铋酸钡(表3);该区域内 K 曲线趋于平坦,说明正电子的捕获已趋于饱和,几乎全部正电子都在Sb掺杂引起的空位中湮没。Sb取代量 x 为30at%时BaSnO₃含量仅为65%左右,在材料中由Sb⁵⁺掺杂而引起BaSnO₃中的空位浓度下降,因此 I_d 下降。随着Sb含量进一步增加,以BaSb₂O₆为主的铋酸钡化合物上升为主晶相,出现由微量Sn⁴⁺取代Sb⁵⁺引起的另一种缺陷——氧空位, I_d 又复增大。

文献[9]测得正电子在PbTiO₃的Pb空位中寿命为304ps,在一般金属氧化物中,金属离子空位的正电子寿命决定于结构和空位尺寸。BaTiO₃与PbTiO₃有相同的钙钛矿结

构,因而对BaTiO₃可取 $\tau_d = 300ps$,相比之下,本实验得到的 τ_d^m 更小(260ps)。BaSnO₃也具有钙钛矿结构,因此应考虑空位的尺寸因素。空洞直径增大则正电子捕获态的寿命也随之延长。当空洞不太大时,其正电子寿命与其直径的对数近似成线性关系,因此缺陷线度越大则 τ_d 越长,由 τ_d 也可判定缺陷的尺寸。在钙钛矿结构中,A、O离子为大半径离子,只有B位离子为小半径离子,即B位空位的 τ_d 将比A位空位的 τ_d 小。因此,本实验结果也支持了BaSnO₃中出现B空位的观点。

表2 I_2 成分的分解
Tab. 2 Decomposition of I_2 component

试样	1	2	3	4	5	6	7	8
$x(\text{mol})$	0.003	0.04	0.06	0.125	0.15	0.20	0.35	0.40
$I_d(\%)$	16.3	31.1	39.1	41.3	43.1	30.3	37.9	33.8
$I_s(\%)$	5.7	5.0	4.5	5.7	5.5	8.1	7.8	9.7

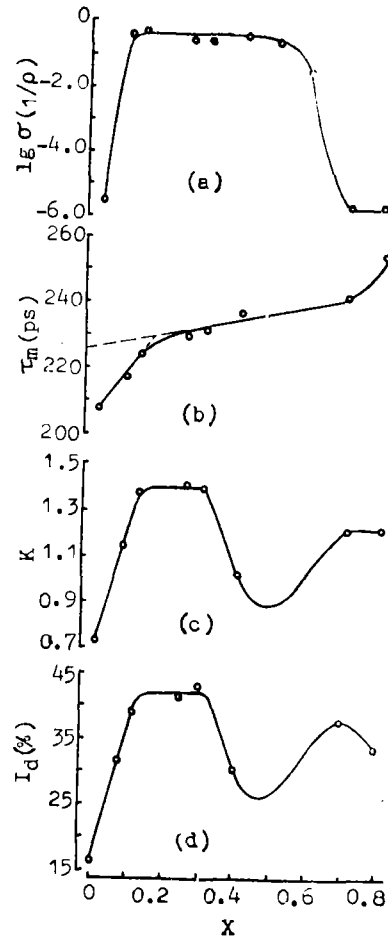


图2 掺量 x 与 σ 、寿命谱参数关系
Fig. 2 σ and parameters of lifetime spectrum as a function of doped amount

表3 BaO-(1-x)SnO₂-(x/2)Sb₂O₃系电性能及相组成Tab. 3 Electrical properties of the system of BaO-(1-x)SnO₂-(x/2)Sb₂O₃ and composition of phases

试样	组成(mol)			$\rho(\Omega \cdot \text{cm})$	$\log \sigma(1/\rho)$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	相组成		
	BaO	SnO ₂	Sb ₂ O ₃			BaSnO ₃	Ba ₂ SnO ₄	BaSb ₂ O ₆
1	1.00	0.994	0.003	4.60×10^5	-5.663	***		
2	1.00	0.92	0.04	1.81×10^1	-1.257	***		
3	1.00	0.88	0.06	1.52×10^1	-1.182	***	△	
4	1.00	0.75	0.125	2.42×10^1	-1.385	***	*	*
5	1.00	0.70	0.15	2.55×10^1	-1.406	***	*	*
6	1.00	0.60	0.20	1.92×10^1	-1.283	***	△	*
6 ₁	1.00	0.50	0.25	3.43×10^1	-1.535	***		**
6 ₂	1.00	0.40	0.30	1.61×10^2	-2.207	***		**
7	1.00	0.30	0.35	高,不稳定	-5.8	***		**
8	1.00	0.20	0.40	高,不稳定	-5.8	***		**

* : 表示相的数量, △: 痕量

2.3 钙钛矿的B空位

形成空位必须破坏化合键,氧8面体中的B离子需要克服更大能量才能形成空位。一般认为钙钛矿结构中出现空位的倾向 $[V_{\text{O}}] > [V_{\text{A}}] \gg [V_{\text{B}}]$,而且 V_{B} 的扩散十分困难。近年来有不少研究认为钙钛矿结构形成 V_{B} 的可能性实际上相当大。Jonker^[10]认为BaTiO₃掺杂Nb,Sb等5价离子时首先完全由 V_{B} 补偿,在更高温度下存在 V_{B} 与 V_{A} 的混合补偿,形成 V_{Ti} 与形成2个 V_{Ba} 的焓之间的差别相当小。稀土元素的添加使BaTiO₃出现 V_{Ba} 同时也产生 V_{Ti} ^[11],而La掺杂BaTiO₃时则过剩电荷可由Ti空位完全补偿。Lewis等人^[12]认为在高 Po_2 或高施主浓度时Ti空位补偿可能成为主要方式,Ti空位补偿在能量上比Ba空位补偿更有利。含Pb,Cd的氧化物由于烧成时Pb,Cd的挥发而形成空位^[3],PbTiO₃添加La同时存在Pb和Ti空位,其比例取决于PbO分压。钙钛矿体产生B空位的可能性虽然逐渐被认识,但似乎尚未得到实验的支持。进入BaSnO₃B位的Sb在高温下向晶粒边界迁移产生B空位的观点得到上述实验结果的支持。使钙钛矿体产生B空位的论证跨进了一步。

2.4 材料的电导率

目前对Ba(Sn_{1-x}Sb_x)O₃系的导电机理有施主中心说和杂质窄带说2种假说,都认为Sb⁵⁺提供了可供电导的电子载流子,但未阐明载流子被大量俘获的机理。Cava^[13]已发现该材料中的电导率实测值与理论值之间存在巨大差值,在 $10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上,但未能得到解释。B位空位的受主特性可以合理地解释这一现象。图2(a)中Sb<10²at%区域内,随着Sb取代量增加,电子载流子浓度呈线性增加,因此电导率 σ 也呈线性增大;此后由于 S_n^{4+} 空位的存在并随着Sb取代量的增加而增加,补偿了电子载流子浓度, σ 与Sb取代量无明显关系。 σ_{max} 不能达到理论计算值 $10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,超过Sb在BaSnO₃中的固溶限后

虽然有绝缘相 $BaSb_2O_6$ 出现,但少量的孤立的 $BaSb_2O_6$ 相并不影响电导,即使有相当数量的 $BaSb_2O_6$ 相存在,由于在晶粒边界存在 $SnO_2-Sb_2O_3$ 非晶相半导体,边界层可视为无规电阻网络,根据逾渗理论,当低阻的边界层联结几率超过逾渗阈时形成无限扩张的联结网络通路,此时材料电阻率决定于边界层的电阻率而与晶相本身的电阻率与相组成无关,材料电阻率相对恒定。当 $x>0.6$ 时非晶相明显减少,主晶相 $BaSb_2O_6$ 含量增大,低阻边界层的联结几率低于逾渗阈值,系统的长程联结性消失,材料电导率取决于晶相电导率,材料电导率突然下降,因此 $Ba(Sn_{1-x}Sb_x)O_3$ 系统材料相对 σ_{max} 区的Sb取代量范围特别宽。

3 结 论

(1)由PAT研究发现 $Ba(Sn_{1-x}Sb_x)O_3$ 系材料中存在晶格空位,在Sb固溶限下空位浓度与 x 值呈线性关系增加。

(2)超高压高温合成法证明 Sb^{5+} 取代 Sn^{4+} 后在高温下迁移而导致晶胞常数 a_0 反常增大,PAT测得较小的 τ_d 值以及空位的受主作用解释了 $Ba(Sn_{1-x}Sb_x)O_3$ 固溶体电导机理中的电荷补偿有力地支持该系统中主要存在B空位—— S_n^{4+} 空位。

感谢李景德先生仔细地审阅本文并提出一些宝贵意见。

参 考 文 献

- 1 庄严. $Ba(Sn_{1-x}Sb_x)O_3-Sr(Fe_{1-x}Ti_x)O_{3-\delta}$ 陶瓷电阻材料的研究. 博士学位论文, 华中理工大学, 1991
- 2 Bell P M, MaOH K. Annual Report of the Director Geophysical Laboratory. 1974~1975. 399
- 3 Прокопало О И. ФТТ, 1979, 21(10): 3073
- 4 Раевский И Л. НМ, 1984, 20(4):617
- 5 Marie-Louise Colin, Bull Soc Royale Sciences Liege, 32^oannee, n^o1-2, 1963. 110
- 6 Brichall T. Can J chem, 1973, 51:2077
- 7 Brandt W. Appl Phys, 1974, 5:1
- 8 Hinode K. J Phys Soc of Japen, 1978, 45(6):1858
- 9 何元金. 硅酸盐学报, 1984, 12 (1): 1
- 10 Jonker G H. Mat Res Bull, 1982, 17:345
- 11 Shirasaki S. Solit State Comm, 1976, 19:721
- 12 Lewis G V. Radiation Effects, 1983, 73:307
- 13 Cava R J *et al.* Journal of the Less-Common Metals, 1990, 164 & 165:749

A Study on B Vacancies in $\text{Ba}(\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ Ceramic

Zhu Ziying* Chen Renshu Zunde Yang

Abstract Lattice vacancies in $\text{Ba}(\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ ceramic are studied by means of positron lifetime technique (PAT). It is found that the dependence of vacancy concentration on the value of x is linear below the Sb solubility limit. The results obtained at superhigh pressure and temperature synthesis condition show an increase of the crystal parameter a_0 of $\text{Ba}(\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ as V_B vacancies are increased due to Sb volatilization. The small values of τ_d in our PAT measurements support that, under high temperature, some of the Sb located on B sites may migrate away and leave vacancies behind and that the Sn^{4+} vacancies may lead to conduction vacancy compensation.

Keywords positron, ceramics, lattice vacancy, conduction compensation

* Department of Physics, Zhongshan University