

## Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量对 BaBiO<sub>3</sub> 基陶瓷电性能的影响

石雨<sup>1</sup>, 刘心宇<sup>1,2</sup>, 马家峰<sup>1</sup>

(1. 桂林电子科技大学 信息材料科学与工程系, 广西 桂林 541004; 2. 中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 为改善 BaBiO<sub>3</sub> 基陶瓷的 NTC 特性, 选择 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为掺杂剂, 以固相法合成了 BaBiO<sub>3</sub> 基陶瓷。研究了 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量对该陶瓷的物相、显微结构及电性能的影响。结果表明: Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 BaBiO<sub>3</sub> 基陶瓷的  $B_{25/85}$  值和室温电阻率  $\rho_{25}$  均随着  $n(\text{Sb}_2\text{O}_3)$  的增加呈现先减小后增大的趋势; 当  $n(\text{BaBiO}_3) : n(\text{Sb}_2\text{O}_3) = 1\ 000 : 3$  时, 获得了具有较好 NTC 特性的样品, 其室温电阻率  $\rho_{25}$  为  $416\ \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $B_{25/85}$  值为  $2\ 378\ \text{K}$ 。

**关键词:** BaBiO<sub>3</sub>; NTC 特性; Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量; 电性能

doi: 10.3969/j.issn.1001-2028.2009.10.010

中图分类号: TN37

文献标识码: A

文章编号: 1001-2028 (2009) 10-0031-03

## Effect of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped amount on the electrical properties of BaBiO<sub>3</sub> based ceramics

SHI Yu<sup>1</sup>, LIU Xinyu<sup>1,2</sup>, MA Jiafeng<sup>1</sup>

(1. Department of Information Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, Guangxi Zhuangzu Zizhiqu, China; 2. College of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped BaBiO<sub>3</sub> based ceramics with NTC characteristics were prepared by conventional solid-state reaction method. The effects of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped amount on the phase composition, microstructure and electrical properties of the ceramics were investigated by XRD, SEM and  $\rho$ - $t$  characteristic tester. The results show that with increase of the Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped amount, the  $\rho_{25}$  and  $B_{25/85}$  value of the ceramics first decrease, and then increase again. When  $n(\text{BaBiO}_3) : n(\text{Sb}_2\text{O}_3) = 1\ 000 : 3$ , the ceramic sample with better NTC characteristics is obtained and its  $\rho_{25}$  is  $416\ \Omega \cdot \text{cm}$  and  $B_{25/85}$  value is  $2\ 378\ \text{K}$ .

**Key words:** BaBiO<sub>3</sub>; NTC characteristics; Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -doped amount; electrical property

探索新的 NTCR 体系是材料研究领域的热点之一。笔者所在课题组研究发现, BaBiO<sub>3</sub> 以其较低的熔点( $1\ 050\ ^\circ\text{C}$ )<sup>[1]</sup>和较高的  $B_{25/85}$  值( $3\ 000\ \text{K}$ )<sup>[2]</sup>, 可以作为 NTCR 的基体。除笔者所在课题组以外<sup>[3]</sup>, 有关 BaBiO<sub>3</sub> 基 NTCR 的研究, 迄今国内外还少有报道。Sb 离子半径与 Bi 离子的半径很相近, 有可能相互置换而形成固溶体, 从而改变 BaBiO<sub>3</sub> 基陶瓷的 NTC 特性。笔者首次通过在 BaBiO<sub>3</sub> 基陶瓷中掺杂 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 研究了其掺杂量对 BaBiO<sub>3</sub> 基陶瓷显微结构和 NTC 特性的影响。

### 1 实验

将自制 BaBiO<sub>3</sub> 粉末与广东汕头市西陇化工厂生产的分析纯原料 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (纯度为 99.0%) 按表 1 配比混合, 用玛瑙罐装好并加入无水乙醇 (粉料: 玛瑙

表 1 样品的化学配比

Tab. 1 Chemical compositions of the samples designed in this study

样品	$n(\text{BaBiO}_3)/\text{mol}$	$n(\text{Sb}_2\text{O}_3) / \text{mol}$
N1	1 000	1
N2	1 000	3
N3	1 000	5
N4	1 000	8
N5	1 000	10

收稿日期: 2009-06-10 通讯作者: 石雨

基金项目: 广西自然科学基金资助项目 (No. 桂科字 0447092); 桂林电子科技大学基金资助项目 (No. E20694)

作者简介: 刘心宇 (1955-), 男, 广西桂林人, 教授, 博士, 主要从事电子信息材料的研究, Tel: 013977386518, E-mail: yyxy1@163.com ;

石雨 (1980-), 女, 四川成都人, 研究生, 主要研究方向为功能材料及厚膜器件制备, Tel: 015878390136, E-mail: rainstoneleven@126.com。

球:无水乙醇的质量比为 1.0:4.0:1.5),行星磨 12 h,烘干,研磨并通过 75  $\mu\text{m}$  孔径筛。将上述粉料加入质量分数为 3% PVA 溶液造粒。然后在 100 MPa 的压力下压制直径为 18.0 mm,厚度为 1.6 mm 的生坯。生坯经 1000  $^\circ\text{C}$  保温 1 h,烧结成陶瓷片样品。再在其两面印刷银浆,晾干后于 550  $^\circ\text{C}$  烧渗 30 min,随炉冷至室温。

使用 Advanced 8 型 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构(采用铜靶,加速电压 45 kV,电流 35 mA,扫描速度 6 $^\circ$ /min);用 JSM5610LV 扫描电镜观察样品断面形貌和显微结构;用 ZWX—C 型  $\rho$ - $t$  测量仪测定样品温度为 25~160  $^\circ\text{C}$  内的电性能。

## 2 结果与分析

### 2.1 物相分析

不同  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂量样品的 XRD 谱如图 1 所示。由图 1 可知:所有样品的衍射谱线均与  $\text{BaBiO}_3$  相似,没有出现其他峰,说明  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  经过烧结,已经很好地固溶在基体之中。通过添加 Si 标发现,随着  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂量的增加,其中  $\text{BaBiO}_3$  的衍射峰向高角度发生了偏移,这说明, Sb 掺杂到  $\text{BaBiO}_3$  中时,发生了固溶。随着  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂量的增加,  $\text{BaBiO}_3$  衍射峰偏移量增大。固溶体有两种类型,填隙式固溶体和置换式固溶体。当掺杂离子半径较小的时候,微量掺杂后可以形成填隙式固溶体,掺杂离子进入  $\text{BaBiO}_3$  晶格间隙,使得晶格发生变形。当掺杂量升高到一定程度后,多余的铋离子可以置换出  $\text{BaBiO}_3$  中半径相近的 A 位或者 B 位的金属离子,从而形成置换式固溶体。

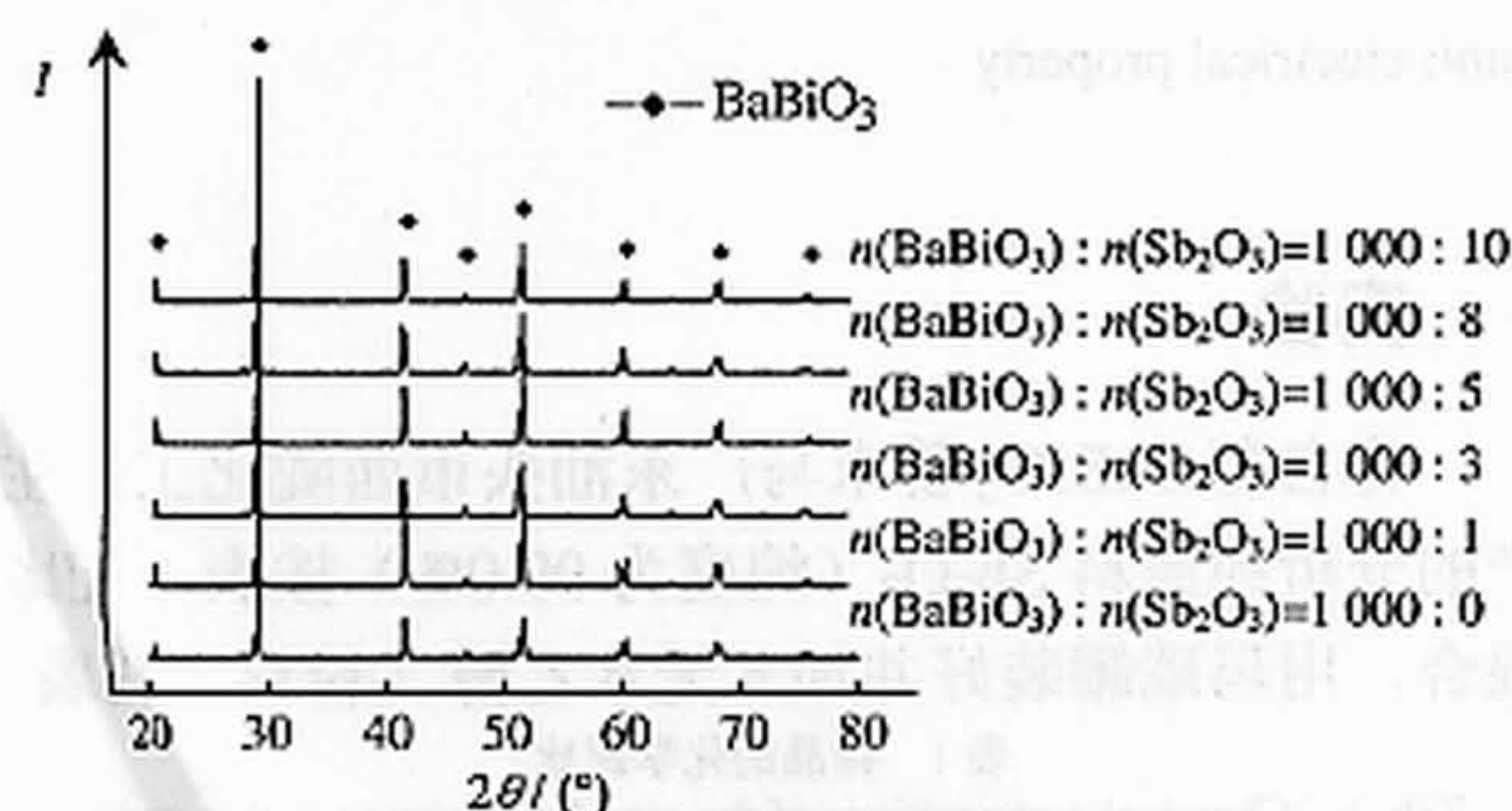


图 1 样品的 XRD 谱  
Fig.1 XRD patterns of samples

$\text{BaBiO}_3$  的晶体结构是单斜结构。 $\text{Sb}^{5+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 和  $\text{Bi}^{5+}$ 半径分别为 62, 134, 960 和 74 pm。 $\text{Sb}^{5+}$ 的半径与  $\text{Bi}^{5+}$ 的半径比较接近,因此掺杂到  $\text{BaBiO}_3$  中的  $\text{Sb}^{5+}$ 优先对  $\text{Bi}^{5+}$ 进行置换。由于  $\text{Sb}^{5+}$ 的半径比  $\text{Bi}^{5+}$ 的半径小,在置换过程中导致了固溶体的晶面间距,随着  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂量的增加而略有减小。通过计算

得到不同  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂量  $\text{BaBiO}_3$  基陶瓷的晶格常数和晶胞体积,列于表 2 中。由表 2 可知:随着样品中  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  含量的增加,晶格常数  $a$  和  $c$  的值单调减小,而晶格常数  $b$  的值单调增大。晶格常数的变化,导致其晶胞体积也发生了变化,晶胞体积和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  含量的关系为:随着  $n(\text{Sb}_2\text{O}_3)$  增加,晶胞体积递减。

表 2 不同样品的晶格常数和晶胞体积  
Tab.2 Lattice constants and cell volumes of different samples

$n(\text{BaBiO}_3):n(\text{Sb}_2\text{O}_3)$	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$V/\text{nm}^3$
1000:1	0.618199	0.613673	0.867320	0.32904
1000:3	0.618040	0.613870	0.867060	0.32896
1000:5	0.617761	0.614036	0.866810	0.32880
1000:8	0.617497	0.614340	0.866420	0.32868
1000:10	0.617072	0.614890	0.866154	0.32865

### 2.2 显微结构分析

图 2 为 1000  $^\circ\text{C}$ 、烧结 1 h 的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{BaBiO}_3$  基陶瓷样品横截面的 SEM 照片。由图 2 可见:随着  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂量增加,气孔的尺寸和数量都逐渐增加,这表明随着  $n(\text{Sb}_2\text{O}_3)$  的增加,样品的致密度减小。烧结所得陶瓷样品的致密度与陶瓷材料晶粒的发育情况密切相关。

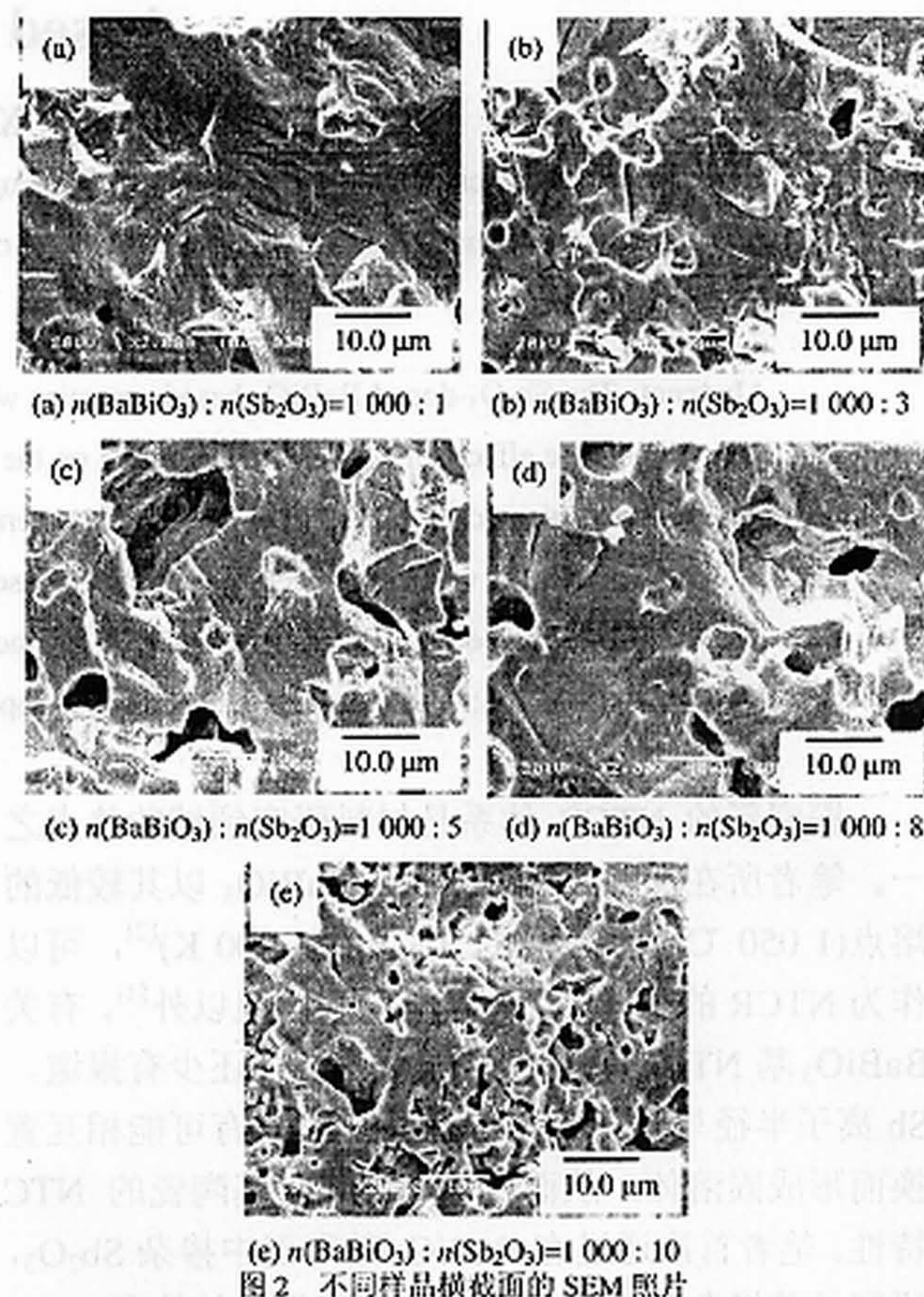


图 2 不同样品横截面的 SEM 照片  
Fig.2 SEM images of cross-sections of different samples

笔者采取的是传统固相烧结法,在烧结过程中,颗粒相接触的部位会出现少量液相。烧结过程中液相的出现可以促进溶质的传导,加快晶体内物质的扩散速度,为晶粒长大提供良好的环境,其次可以将分散的固体颗粒粘合在一起,提高致密度和材料

的强度。但是, 由于固相烧结过程中液相的量很少, 而且溶质原子仅依靠扩散运动, 在较短的烧结时间内, 溶质原子的扩散不能充分完成, 溶质原子容易在  $\text{BaBiO}_3$  晶界和缺陷位置处偏聚, 阻碍晶粒生长, 导致烧结完成后陶瓷中仍存在较多的气孔。随着  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂量的增加, 烧结状况变差, 致密度降低。可以通过提高相应掺杂样品烧结温度的方法来提高其致密度。烧结温度越高, 离子扩散速度加快, 晶粒结晶生长的驱动力增大, 晶粒生长变快, 样品致密度提高。从图 2 的 SEM 照片可以看到: 随着  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂量的增加, 陶瓷最佳烧结温度上升。

### 2.3 电性能分析

图 3 为不同  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂量  $\text{BaBiO}_3$  基陶瓷样品在 25~160 °C 温度内测得的电阻率-温度曲线。由图 3 可见, 所有样品均显示出典型的 NTC 特征。在一个较宽的温度范围内, 电阻率和温度均呈稳定的线性关系。

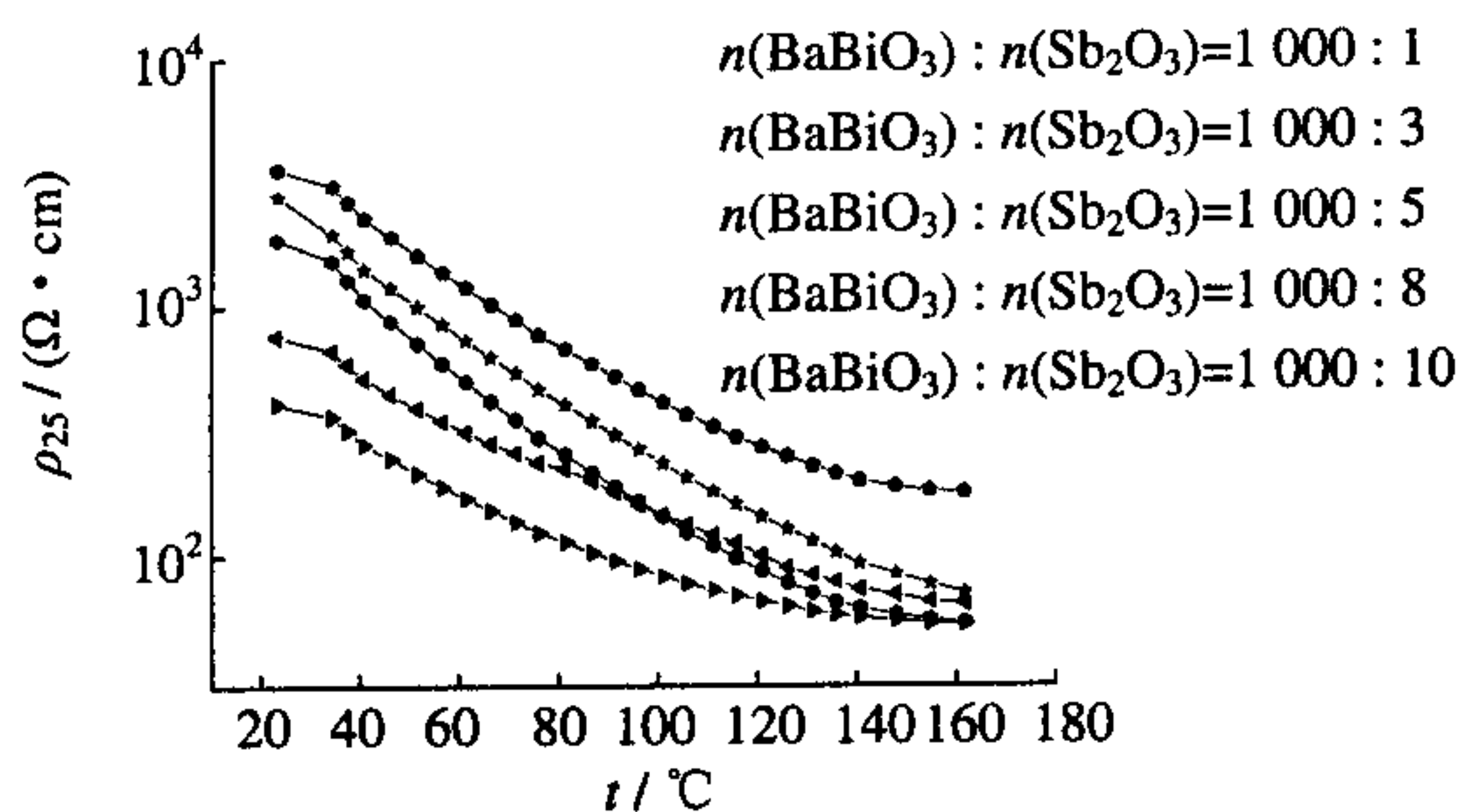


图 3 不同  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂量样品的  $\rho$ - $t$  特性曲线  
Fig.3  $\rho$ - $t$  characteristic curves of samples with different  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -doped amounts

材料常数  $B_{25/85}$  值可以通过公式 (1) 计算得出:

$$B_{25/85} = \frac{\ln(\rho_{25} / \rho_{85})}{1/t_{25} - 1/t_{85}} \quad (1)$$

式中:  $\rho_{25}$  和  $\rho_{85}$  分别为温度  $t_{25}$  和  $t_{85}$  时的电阻率。活化能  $E$  的值可以通过公式:  $E = kB$  计算得出, 其中  $k$  为 Boltzmann 常数。样品  $\rho_{25}$ 、活化能  $E$  和  $B_{25/85}$  值通过计算, 所获结果列于表 3 中。可以看出, 样品的  $\rho_{25}$ 、 $B_{25/85}$  和  $E$  值, 均随着  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂量的增加而呈现先减小, 后增大的趋势。

表 3 不同掺杂量样品的  $\rho_{25}$ 、 $B_{25/85}$  值和活化能  $E$   
Tab.3  $\rho_{25}$ ,  $B_{25/85}$  values and  $E$  of samples with different  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -doped amounts

$n(\text{BaBiO}_3):n(\text{Sb}_2\text{O}_3)$	$\rho_{25}/(\Omega \cdot \text{cm})$	$B_{25/85} / \text{K}$	$E / \text{eV}$
1 000 : 1	762	2 491	0.215
1 000 : 3	416	2 378	0.205
1 000 : 5	1 973	3 324	0.278
1 000 : 8	2 815	3 366	0.290
1 000 : 10	3 579	3 836	0.331

陶瓷材料的电阻率除了受到材料自身的限制外还与材料烧结成瓷后的显微结构有紧密联系。显微结构中的孔洞等结构缺陷会阻碍载流子的运动, 从而大大提高陶瓷的  $\rho_{25}$  和  $B_{25/85}$  值。结合表 3 可以发现, 样品  $\rho_{25}$  最小值出现在陶瓷的最佳密度附近。而

且陶瓷中缺陷越多, 陶瓷的机械强度越差, 从而影响陶瓷的使用性能。

文献[4]指出,  $\text{Sb}^{3+}$  在高温下容易氧化成  $\text{Sb}^{5+}$ , 然后进行置换。在  $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+}$  的升价过程中,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  要从其他氧化物或气氛中夺取额外的氧, 这样在高温下由于氧缺乏就会造成两种缺陷: 一种是氧空位, 一种是填隙金属离子。 $\text{Sb}^{5+}$  的半径与  $\text{Bi}^{5+}$  的半径比较接近, 掺杂到  $\text{BaBiO}_3$  中的  $\text{Sb}^{5+}$  优先对  $\text{Bi}^{5+}$  进行置换。由于  $\text{Sb}^{5+}$  对部分 Bi 离子的置换, 为了保持化合物价态和为零, Bi 离子的平均价态减小。Kambe 等[5]指出, 在经过掺杂的  $\text{BaBiO}_3$  中, Bi 离子的平均价态降低会导致样品  $\rho_{25}$  的减小。 $\text{BaBiO}_3$  中  $\text{Bi}^{4+}$  发生歧化反应形成  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Bi}^{5+}$  ( $2\text{Bi}^{4+} \rightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{Bi}^{5+}$ ), 在两种 Bi 离子之间有少量的电荷运动。由于  $\text{Sb}^{5+}$  占据了部分  $\text{Bi}^{5+}$  的位置,  $\text{O}^{2-}$  和  $\text{Sb}^{5+}$  之间不能形成杂化轨道,  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Sb}^{5+}$  这两种离子之间没有载流子的运动, 这样整个材料中的载流子浓度降低, 直接导致了陶瓷材料  $\rho_{25}$  的增大。在两者共同作用下  $\rho_{25}$  和  $B_{25/85}$  值出现了如上的变化规律。

### 3 结论

(1)  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂对  $\text{BaBiO}_3$  基陶瓷的显微结构有显著影响。在相同烧结温度下, 随着  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂量的增加,  $\text{BaBiO}_3$  基陶瓷样品的气孔率提高, 致密度下降, 陶瓷最佳烧结温度相应提高; 随着  $\text{BaBiO}_3$  基陶瓷中  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂量的增加, 晶格常数  $a$  和  $c$  的值单调减小, 而晶格常数  $b$  的值单调增大, 晶胞体积单调减小。

(2)  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂对  $\text{BaBiO}_3$  基陶瓷的 NTC 特性有显著影响。所有掺杂样品均表现出良好的 NTC 特性, 并且随着  $n(\text{Sb}_2\text{O}_3)$  的增加, 样品的  $\rho_{25}$  和  $B_{25/85}$  值均呈现先减小后增大的趋势。样品  $\rho_{25}$  的最小值出现在陶瓷的最佳密度附近。

(3) 当  $n(\text{BaBiO}_3):n(\text{Sb}_2\text{O}_3)=1\ 000:3$  时, 获得了具有较好 NTC 特性的样品, 其  $\rho_{25}$  为  $416 \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $B_{25/85}$  值为  $2\ 378 \text{ K}$ 。

### 参考文献:

- [1] Klinkova L A, Nikolaichik V I, Barkovskii N V. Thermal stability of the perovskite  $\text{BaBiO}_3$  [J]. Solid State Chem, 1999, 146: 439-447.
- [2] 骆颖.  $\text{BaTiO}_3/\text{BaBiO}_3$  复相热敏材料的制备、性能及机理研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2007.
- [3] 王小军, 刘心宇.  $\text{K}^+$  掺杂量对  $\text{BaBiO}_3$  基陶瓷 NTC 特性的影响 [J]. 电子元件与材料, 2008, 27(7): 7-10.
- [4] Lu W Z, Jiang S L. Structural and electrical properties of  $\text{Ba}(\text{Sn}, \text{Sb})\text{O}_3$  electroceramics materials [J]. Sens Actuat, 2000, 80: 35-37.
- [5] Kambe S, Shime I, Ohshima S. Crystal structure and electronic properties of  $\text{BaBiO}_y$  ( $2.5 \leq y \leq 2.9$ ) and  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{BiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) [J]. Solid State Ionics, 1998, 108: 307-313.

(编辑: 朱盈权)