

钽掺杂对钛酸钡导热性能影响的研究*

王培吉^{1)†} 周忠祥¹⁾ 苏 燕²⁾ 荣振宇²⁾ 赵 朋²⁾ 张奉军²⁾

1) 哈尔滨工业大学理学院, 哈尔滨 150001)

2) 济南大学理学院, 济南 250022)

(2005 年 8 月 8 日收到, 2005 年 12 月 16 日收到修改稿)

利用光热检测技术测量了钛酸钡材料的导热性能, 得到了不同成型压力、烧结温度以及不同掺杂量下的钛酸钡材料的热扩散率. 研究了钽掺杂对钛酸钡材料导热性能的影响, 发现了钽元素掺杂量小于 1.5mol% 时, 钛酸钡材料的热扩散率随掺杂量的增加而增大, 当钽元素掺杂量大于 1.5mol% 时, 热扩散率随掺杂量的增加而减少. 对钛酸钡材料的导热性能做了进一步的分析.

关键词: 光热检测, 钛酸钡, 导热性能, 钽掺杂

PACC: 6670G, 4450

1. 引 言

钛酸钡材料由于其具有高介电性、高热释电效应等优越的性能, 在电子陶瓷、铁电电容器、热释电检测器等电子器件方面具有广泛的应用. 随着电子器件尺寸的减少, 一方面制作电子器件的栅极材料由二氧化硅逐渐转向高介电材料, 能与硅衬底之间具有晶格匹配、良好的化学稳定性与热稳定性的高介电材料(如钙钛矿 SrTiO_3 或 BaTiO_3) 成为研究栅极介质的焦点, 另一方面器件中的散热、传热等热效应问题已成为影响器件的性能、寿命及稳定性的重要因素. 为了研究器件在运行过程中的热量传输与分布, 需要全面了解硅衬底与栅极钙钛矿材料之间的热量传输与分布. 材料的热扩散率(热导率)是衡量材料热性能优劣的一个重要参数, 它反映了材料在力学、热学两方面的综合性能, 因而在制备钛酸钡材料时, 应及时、快速地检测出钛酸钡材料的热扩散率. 由于钛酸钡材料的导热性能差, 热信号较弱, 不同条件下的材料信号差别小, 因而不同条件下的热扩散率差异也较小, 一般的检测手段难以准确测量. 激光光热技术是近几年来发展起来的一种无损检测技术, 它具有使用简单、灵敏度高等特点, 能快速、准

确地测量出各种材料的热扩散率^[1-4]. 本文利用光热检测技术测量钛酸钡材料在不同成型压力、烧结温度及不同钽掺杂量时的热扩散率, 还就钽掺杂量对钛酸钡材料导热性能的影响做了进一步分析.

2. 测试原理

当一束被频率 f 调制的激光束入射到试样表面后, 试样由于吸热而使得材料内形成一定规律的温度梯度分布. 当用另一束检测激光束掠射过试样表面时, 光束将不再按原来的直线传播, 而是发生偏转, 对不透明强吸收热厚试样, 光束偏转角分量为^[5]

$$\Phi = \frac{1}{n} \frac{dn}{dT} \frac{P}{2\pi K_s} \times \int_0^\infty \delta \sin(\delta y) e^{-(\delta a)^2/4} \frac{1}{\sigma_s} \frac{1 + e^{-2\sigma_s l}}{1 - e^{-2\sigma_s l}} e^{-\sigma_s z} d\delta, \quad (1)$$

式中, P 为入射激光功率, n 为光在空气中的折射率, T 为材料的温度变化量, K_s 为材料热导率, a 为入射激光的高斯半径, y 为入射激光与检测激光束之间的扫描距离, z 为检测光到试样表面的距离, l 为样品的厚度, dn/dT 为介质折射率随温度改变量的变化率.

$$\sigma_s^2 = \delta^2 + iw/\alpha_s,$$

式中, α_s 为介质的热扩散率, δ 表示温度沿径向分

* 国家自然科学基金(批准号 60471042)资助的课题.

† E-mail: ss_wangpj@ujn.edu.cn

布情况, $\omega = 2\pi f$ 为调制光束的圆频率, f 为频率.

$$\sigma_g^2 = i\omega/\alpha_g,$$

式中 α_g 为空气中的热扩散率.

这样,在不同的频率下可测量出检测光偏转角的振幅与相位,通过最小二乘法非线性拟合,即可得到材料的热扩散率.

3. 实 验

3.1. 实验装置

整个实验装置如图 1 所示,抽运光采用半导体激光器(532 nm, 0—500 mW),输出光束被 NEOS2308 型声光调制器调制,在经 45°角平面镜反射和聚焦透镜后,垂直入射到试样表面上. 试样放在机械三维平台上,平面镜与透镜一起被固定在由计算机控制的步进电动机上. 检测光则采用了稳压单膜偏振氩氟激光器,其特点是稳定性好、功率偏差小,当检测光掠射过试样表面后,光束偏转角由四象限位置检测器测量,检测的信号经 SR850 型锁相放大器后,再进入计算机进行数据处理. 步进电动机由计算机控制,三维调节平台可使试样在三个不同方向步进移动,其驱动电源由计算机控制.

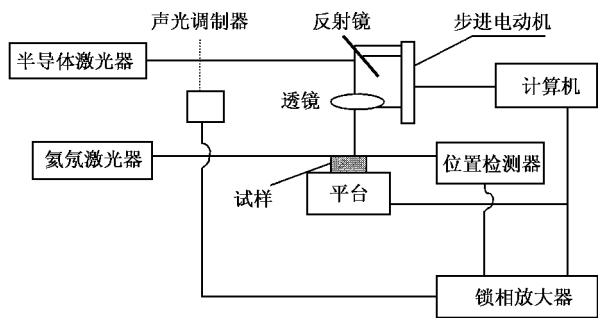


图 1 光热检测系统结构示意图

3.2. 试样制备

钛酸钡试样是采用正交法实验制备^[6,7],材料的基本组成为 $BaTiO_3 + 0.5\text{mol}\% \text{SiO}_2 + x\text{mol}\% \text{Ta}_2\text{O}_5$,加入少量二氧化硅为助熔剂, x 取值分别为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 5.0. 试样经过称量、球磨、过筛、预烧等工艺,最后在 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240 MPa 的压力下压制成型,制备成直径为 0.8 cm 的圆片(厚度在 1 mm 左右). 然后,放入高温炉中在

1050, 1100, 1150, 1200, 1250, 1300, 1350 °C 的温度下烧结,保温时间均为 1 h.

4. 结果与分析

实验时通过固定检测光而移动入射光束来实现对试样的测量.入射光束的移动是由计算机控制的步进电动机带动平面镜与聚焦透镜实现的,同时调节入射激光与检测光,使得 $a = 0.5 \text{ mm}$, $y = 0.6 \text{ mm}$, $z = 0$. 这样,在不同的频率下可测得试样光热信号的振幅和相位,根据(1)式由最小二乘法中的误差最小原则,将光热信号的振幅和相位对频率分别进行非线性拟合,即可得到材料的热扩散率.图 2 给出了压力为 160 MPa、烧结温度为 1150 °C、钽掺杂量为 2.0 mol% 试样的光热信号振幅和相位随频率变化的拟合曲线.

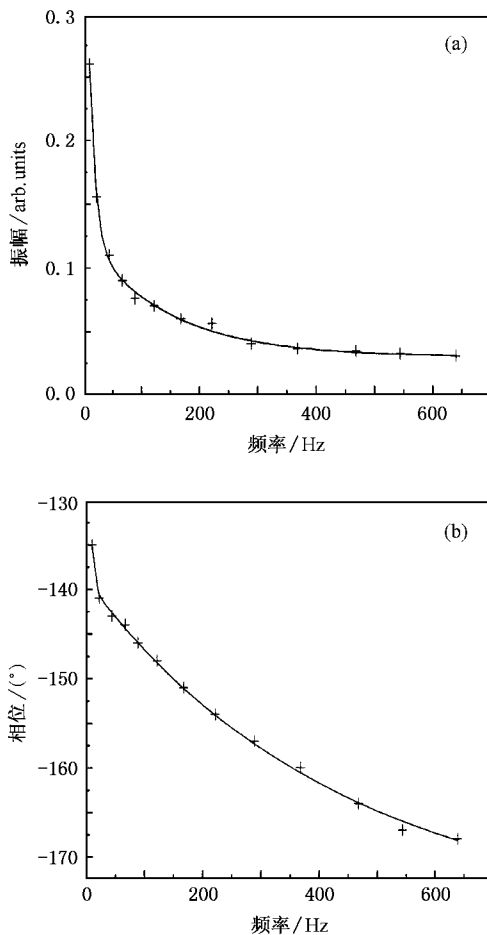


图 2 钛酸钡试样光热信号的振幅和相位随频率变化的拟合曲线 (a)振幅随频率变化的拟合曲线,(b)相位随频率变化的拟合曲线

4.1. 压力、烧结温度对导热性能的影响

图 3 给出了钽元素掺杂量在 2.0mol% 时,钛酸钡材料的热扩散率随压力、烧结温度变化的曲线.从图 3 可以看出,随着成型压力的增大或烧结温度的升高,钛酸钡材料的热扩散率逐渐减少,这是由于成型压力较小或烧结温度较低时试样致密程度不够,试样密度较小,因而造成热扩散率变大.随着成型压力的增大或烧结温度的升高,试样致密程度增加,钛酸钡材料的热扩散率逐渐减小.

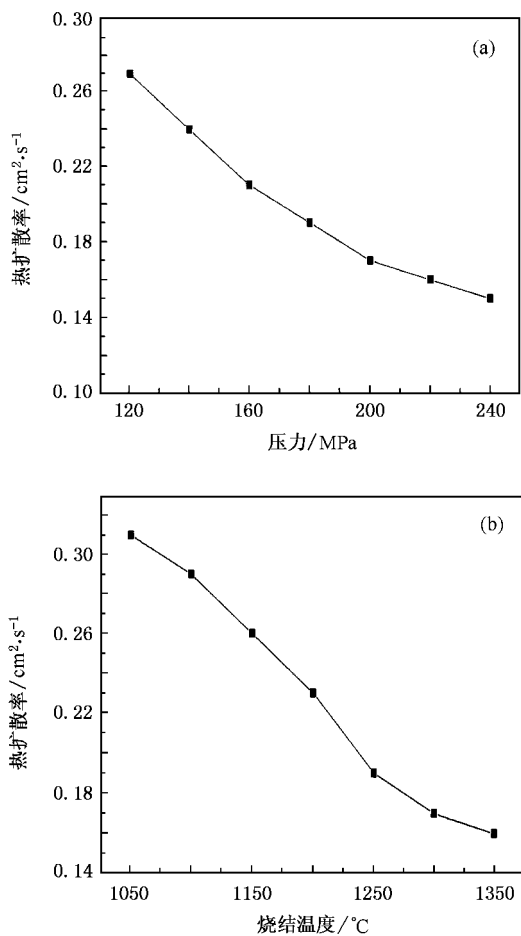


图 3 不同压力和不同烧结温度下钛酸钡材料热扩散率的实验结果 (a)不同压力下热扩散率的实验结果,(b)不同烧结温度下热扩散率的实验结果

4.2. 钽掺杂对导热性能的影响

4.2.1. 钽掺杂对钛酸钡结构及密度的影响

钛酸钡材料在不同的钽元素掺杂量下,其密度随成型压力和烧结温度的变化规律如图 4 所示.由图 4 可见,当钽元素掺杂量小于 1.5mol%时,试样密

度随掺杂量的增加而减少,当钽元素掺杂量大于 1.5mol%时,试样密度随掺杂量的增加而增加.这是由于 Ba²⁺ 半径为 0.16 nm, Ti⁴⁺ 半径为 0.069 nm, 而 Ta⁵⁺ 半径为 0.072 nm, 因而 Ta⁵⁺ 取代与其半径相近的 Ti⁴⁺ 较容易.所以,当掺杂量从 0.5mol% 增加到 1.5mol%时, Ta⁵⁺ 取代了 Ti⁴⁺, 晶格常数变大,密度逐渐减少;当掺杂量大于 1.5mol%时, Ta⁵⁺ 不但取代了 Ti⁴⁺, 而且还可以取代 Ba²⁺, 因而造成了晶格常数减少,以致试样密度增大.同时从扫描电子显微镜图像(图 5)可以看出,不同钽元素掺杂量的样品,其晶粒的大小、团聚度均不同,造成试样的密度也各不相同.

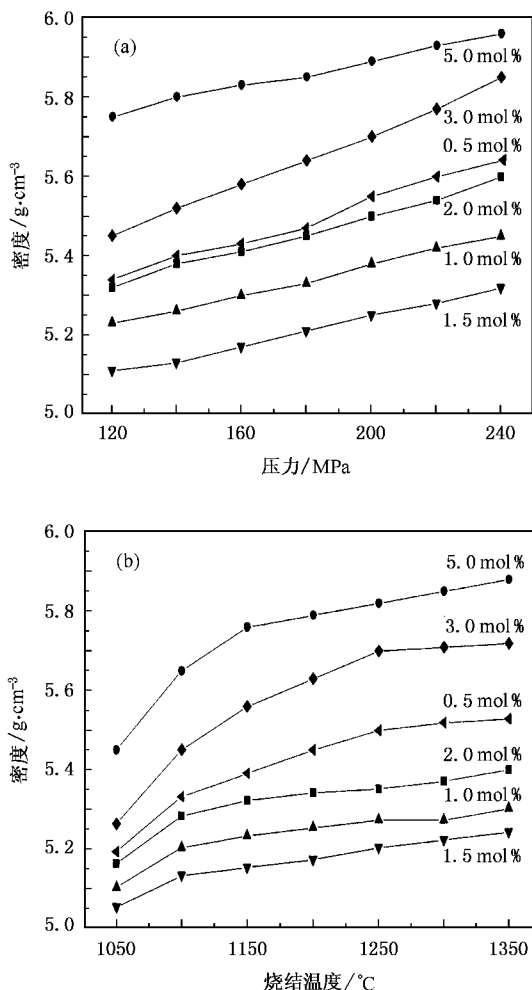


图 4 不同掺杂量下试样密度随压力和烧结温度的变化 (a)试样密度在不同掺杂量下随压力的变化 (b)试样密度在不同掺杂量下随烧结温度的变化

4.2.2. 钽掺杂微观机理分析

Ta⁵⁺ 部分取代钛酸钡中的 A, B 位离子,使主晶相的晶体结构产生形变,随着 Ta⁵⁺ 取代 B 位的同

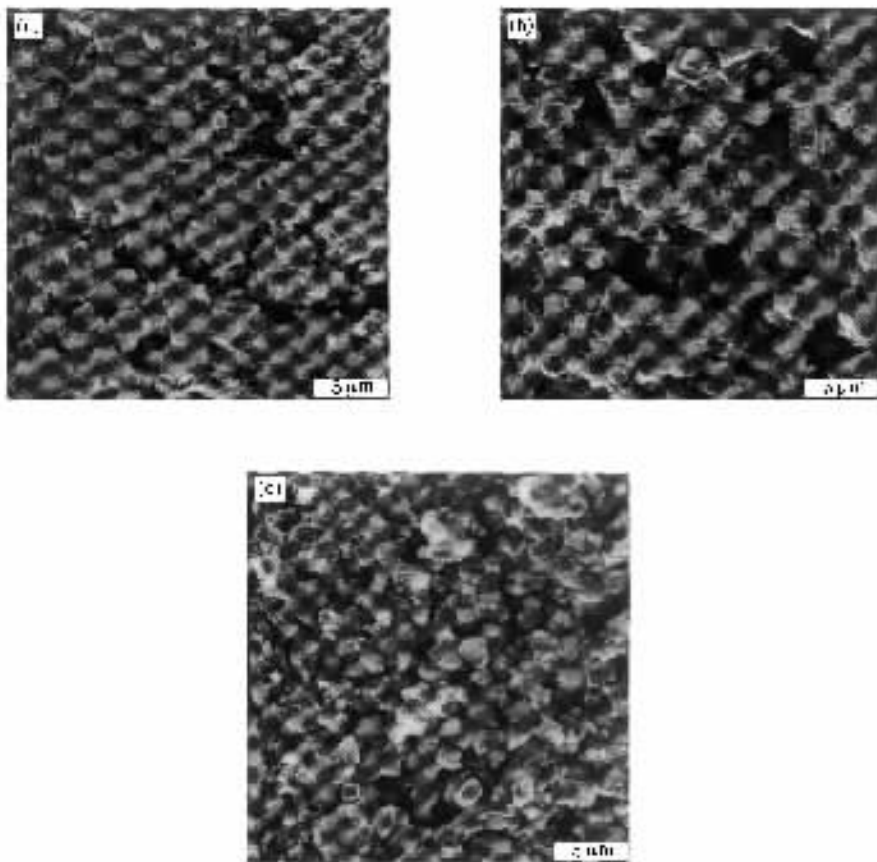
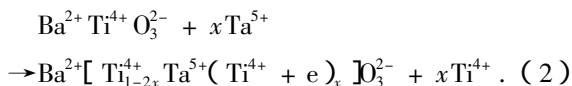
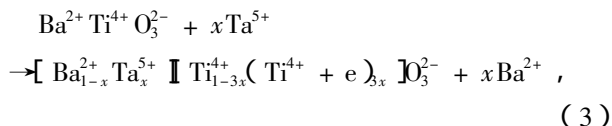


图 5 不同掺杂量下钛酸钡材料的扫描电子显微镜照片 (a) 掺杂量为 0.5mol% , (b) 掺杂量为 1.5mol% , (c) 掺杂量为 3.0mol%

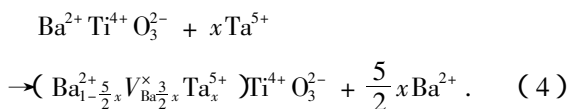
时,也部分取代了 A 位,造成主晶相的晶体结构不稳定、正负电荷中心偏离.材料为了保持电中性,此时易变价的 Ti^{4+} 有部分变成 Ti^{3+} ,实际上是 Ti^{4+} 弱束缚一个电子而形成 $(Ti^{4+} + e)$,其化学反应式为



同时 Ta^{5+} 也部分取代 A 位,一是仍然造成了 Ti^{4+} 变价,形成 $(Ti^{4+} + e)$,其化学反应式为



二是产生了钡空位 V_{Ba}^\times ,其化学反应式为



当钡空位电离后产生正电荷 h,可表示为



4.2.3. 导热机理分析

材料的热导率由载流子与声子两部分构成,钛酸钡材料的导热主要是声子导热,其热导率的表达式为^[8]

$$k = \frac{1}{3} C_v V_L d_L , \quad (7)$$

式中 C_v 为体积热容, V_L 为声子的平均速率, d_L 为声子的平均自由程.

当钽掺杂量由 0.5mol% 增加到 1.5mol% 时,由于掺杂量较小时 Ta^{5+} 取代 B 位中的 Ti^{4+} ,此时易形成不稳定的弱束缚电子 $(Ti^{4+} + e)$,弱束缚使载流子数目增加,热导率增大.同时由于试样密度随掺杂量的增加逐渐减少,因而造成试样热扩散率随掺杂量的增加而增大.随着掺杂量的增加,当掺杂量大于 1.5mol% 时, Ta^{5+} 部分取代了 A 位,造成晶格常数或晶面间距的变化,形成空位与位错,显著地降低了声子的平均自由程 d_L ,此时由于弱束缚电子 $(Ti^{4+} + e)$ 容易与 A 位产生空穴复合,因而造成试样的热导率下降.从扫描电子显微镜图像可以看出,

此时晶粒尺寸减小,声子的平均自由程 d_L 亦随之减小,材料表面与界面的体积分数急剧增加,造成声子散射增强,使声子的平均自由程和平均速率 V_L 降低,从而使材料的声子热导率大幅度降低. 由于

试样的密度随着掺杂量的增加而增大,因而钛酸钡材料的热扩散率逐渐减少. 图 6 给出了不同压力、不同烧结温度下热扩散率随钽元素掺杂量的变化规律.

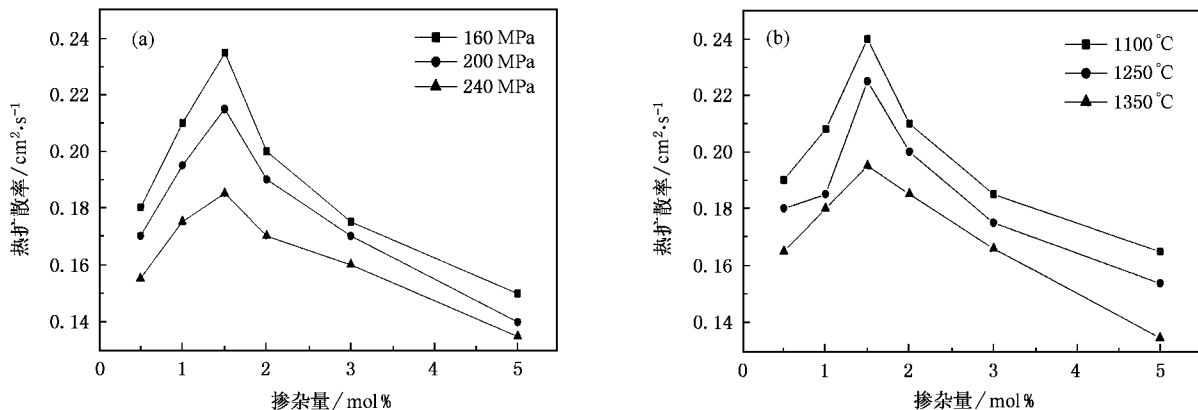


图 6 不同压力、不同烧结温度下热扩散率随钽元素掺杂量的变化 (a) 热扩散率在不同压力下随钽元素掺杂量的变化 (烧结温度为 1150 °C), (b) 热扩散率在不同烧结温度下随钽元素掺杂量的变化 (压力为 160 MPa)

5. 结 论

1) 利用光热技术测量了钛酸钡材料的热扩散率,发现热扩散率随成型压力和烧结温度的增加而减少.

2) 当钽元素掺杂量小于 1.5 mol% 时,钽元素以

取代 B 位为主,此时钛酸钡材料的密度随掺杂量的增加而减少. 当掺杂量大于 1.5 mol% 时,钽元素在取代 B 位的同时,亦取代 A 位中的钡离子,造成试样的晶格常数值减少,密度随掺杂量的增加而增大.

3) 钛酸钡材料的热扩散率在掺杂量小于 1.5 mol% 时,热扩散率随掺杂量的增加而增大;当掺杂量大于 1.5 mol% 时,热扩散率随掺杂量的增加而减少.

[1] Yu X B, Zhang G D, Wu R J et al 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1937 (in Chinese) [喻学斌、张国定、吴人洁等 1996 物理学报 **45** 1937]

[2] Wang P J, Zhang F J, Dong X R et al 2003 *Chin. Opt. Lett.* **1** 162

[3] Salazar A, Sanchez L A, Fernandez J 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 1216

[4] Boccara A C, Fouriner D, Badoz J 1980 *Appl. Phys. Lett.* **36** 130

[5] Salazar A, Sanchez L A, Fernandez J 1989 *J. Appl. Phys.* **65** 4150

[6] Yu J Z, Song K X, Liu X L 2003 *Bull. Chin. Ceram. Soc.* **6** 31 (in Chinese) [俞建长、宋开新、刘旭俐 2003 硅酸盐通报 **6** 31]

[7] Jin Y L, Zhou H Q, Wu H Z et al 2003 *Electron. Compon. Mater.* **22** 10 (in Chinese) [金宇龙、周洪庆、吴洪忠等 2003 电子元件与材料 **22** 10]

[8] Yu B L, Tang X F, Qi Q et al 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3130 (in Chinese) [余柏林、唐新峰、祁琼等 2004 物理学报 **53** 3130]

Influence of tantalum doping on the thermal conduction of BaTiO₃ materials^{*}

Wang Pei-Ji^{1,2)†} Zhou Zhong-Xiang¹⁾ Su Yan²⁾ Rong Zhen-Yu²⁾ Zhao Peng²⁾ Zhang Feng-Jun²⁾

1) (*School of Science, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*)

2) (*School of Science, Jinan University, Jinan 250022, China*)

(Received 8 August 2005 ; revised manuscript received 16 December 2005)

Abstract

The thermal diffusivities of BaTiO₃ materials are measured by photothermal technique at different pressures, sintering temperatures and tantalum doping quantities. The effect of tantalum doping on thermal conduction of BaTiO₃ materials is studied in this paper. When tantalum doping quantity is less than 1.5mol% , the diffusivity of BaTiO₃ increase with the increase of the tantalum doping. When tantalum doping quantity is greater than 1.5mol% , the diffusivity of BaTiO₃ decreases with the increase of the tantalum doping. The experimental results of doped BaTiO₃ materials are analyzed and discussed.

Keywords : photothermal detecting , BaTiO₃ material , thermal conduction performance , tantalum doped

PACC : 6670G , 4450

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60471042).

[†] E-mail : ss_wangpj@ujn.edu.cn