

(Sr, Co, Nb) 掺杂 SnO₂ 压敏电阻的电学非线性*

亓 鹏 王矜奉[†] 陈洪存 苏文斌 王文新 臧国忠 王春明

(山东大学物理与微电子学院晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2002 年 9 月 30 日收到, 2002 年 11 月 8 日收到修改稿)

研究了 Sr 对新型 (Co, Nb) 掺杂 SnO₂ 压敏材料微观结构和电学性质的影响. 当 SrCO₃ 的含量从零增加到 1.50 mol% 时 (Co, Nb) 掺杂 SnO₂ 压敏电阻的击穿电压从 240V/mm 猛增到 1482V/mm. 样品的微观结构分析发现, 当 SrCO₃ 的含量从零增加到 1.50 mol% 时, SnO₂ 的晶粒尺寸迅速减小. 晶界势垒高度测量揭示, SnO₂ 晶粒尺寸的迅速减小是击穿电压急剧增高的主要原因. 对 Sr 含量增加引起 SnO₂ 晶粒减小的根源进行了解释. 掺杂 1.50 mol% SrCO₃ 的 SnO₂ 压敏电阻非线性系数为 21.4, 击穿电压高达 1482V/mm.

关键词: 碳酸锶, 二氧化锡, 势垒, 电学非线性

PACC: 7220H, 7280T, 7290

1. 引言

压敏电阻是在某一特定的电压下其电导随电压的增加而急剧增大的元件. 它能对瞬间电压波动做出灵敏的反应, 且能反复使用而不会损坏. 压敏电阻器最重要的特点是它的非线性电流-电压特性, 这一非线性关系可用 $V = kI^\alpha$ 来描述, 其中 α 是非线性系数. α 值越高, 材料的非线性性能越好.

ZnO 压敏电阻器由于具有优异的电流-电压 ($I-V$) 非线性特性, 一直是材料研究者关注的对象^[1,2]. 但由于 ZnO 压敏电阻器的结构不是单相, 老化率一直得不到较大改善. 为了寻找稳定性更好的材料, 科学工作者在努力提高 ZnO 压敏材料性能的同时, 也一直致力于寻找其他新型材料. SnO₂ 是与 ZnO 和 TiO₂ 类似的 n 型半导体, 在不掺杂的情况下由于高温下样品内过高的蒸汽压, 导致陶瓷内部结构疏松, 致密度较低, 因而被广泛应用于气体传感器. 研究者发现通过适当的掺杂^[3]或热静压烧结^[4], 可得到致密度较高的 SnO₂ 陶瓷. Pianaro 等人通过 Co²⁺ (Co³⁺ 在高温下可以转化为 Co²⁺) 和 Nb⁵⁺ 对 SnO₂ 进行掺

杂, 第一次获得致密度和压敏性均不错的 SnO₂ 陶瓷^[5]. 本文在 (Co, Nb) 掺杂 SnO₂ 工作的基础上, 研究了 SrCO₃ 对 (Co, Nb) 掺杂 SnO₂ 压敏材料性能的影响, 取得了一些有应用价值的进展.

2. 样品制备与测试

实验用原料采用分析纯的 SnO₂ (99.5%), SrCO₃ (99.0%), Nb₂O₅ (99.95%) 和化学纯的 Co₂O₃ (98.5%), 按照配方 (99.15 - x)% SnO₂ + 0.75% Co₂O₃ + 0.1% Nb₂O₅ + x % SrCO₃ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.50$) 配制. 制备过程采用传统电子陶瓷工艺, 原料称量后, 球磨 6h. 制备的粉料压制成圆片 (直径为 15mm, 厚度为 1.2mm 左右), 在高温下烧结, 烧结温度为 1300°C, 保温 60min.

利用 x 射线衍射 (XRD) 确定材料的结构, 扫描电子显微镜 (SEM) 研究样品的微观特性, 其平均晶粒尺寸可用截距法获得. 为了测量电学性能, 在样品的两表面利用烧渗的方法制备银电极. 材料的 $I-V$ 电学特性采用半导体 $I-V$ 图谱议 QT2 进行测量.

* 国家自然科学基金 (批准号 50072013) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wangjf@sdu.edu.cn

3. 实验结果与分析

图 1 为未掺杂的纯 SnO₂ 粉末与掺杂量 $x = 1.50$ 样品的 XRD 谱图,由衍射线可以看出,二者图谱相同,表明材料中除了 SnO₂ 主晶相外未发现明显的第二相结构.但按照 Coffee^[6] 的实验研究,Co₂O₃ 和 SrCO₃ 能与 SnO₂ 生成 CoSnO₃ 和 SrSnO₃. 未发现明显的第二相结构的原因,估计是 Co₂O₃ 和 SrCO₃ 掺杂量少,生成的第二相 CoSnO₃ 和 SrSnO₃ 不足以被一般 XRD 显示出来.图 2 示出 1300℃ 烧结的样品的微观结构.从图 2 可以看出,未掺杂的样品晶粒最大,随着 Sr 掺杂量的增加,晶粒尺寸迅速减小.

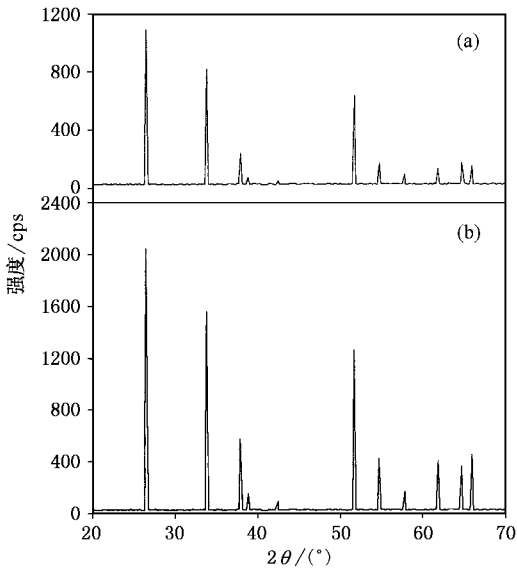


图 1 XRD 谱图 (a)为纯 SnO₂ 粉末 (b)为 $x = 1.50$

图 3 示出 1300℃ 烧结的样品的电学非线性曲线,可以看出样品具有优异的电学非线性特性,而且随着 Sr 掺杂量的增加,材料的击穿电压急剧增高.

表 1 列出 (Sr, Co, Nb) 掺杂的 SnO₂ 压敏电阻的具体参数,其中非线性系数 α 利用下式算得:

$$\alpha = \frac{\log(I_2/I_1)}{\log(V_2/V_1)}, \quad (1)$$

其中 V_1 和 V_2 分别为在电流 I_1 和 I_2 下的电压.在外加电场下,电子越过肖特基势垒形成的热激发电流与电场存在以下关系^[7]:

$$J_s = A^* T^2 \exp[(\beta E^{1/2} - \phi_B)/kT], \quad (2)$$

其中 A^* 为里查孙常数,

$$\beta \propto 1/(r \times \omega), \quad (3)$$

r 为单位长度的晶粒数, ω 为势垒厚度.保持温度不变,利用

$$J_1 = A^* T^2 \exp[(\beta E_1^{1/2} - \phi_B)/kT], \quad (4)$$

$$J_2 = A^* T^2 \exp[(\beta E_2^{1/2} - \phi_B)/kT], \quad (5)$$

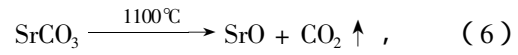
即可测出晶界势垒高度 ϕ_B 和 β .

表 1 Sr 对 (Co, Nb) 掺杂 SnO₂ 压敏电阻性能的影响

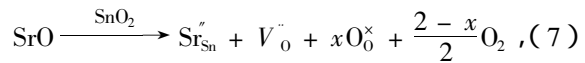
$x(\text{SrCO}_3)$ /%	α	d (μm)	d_r /%	E_B (V/mm)	ϕ_B /eV	β / $\text{eV}^{1/2} \cdot \text{mm}^{1/2}$
0	13.1	6.774	97.48	260.6	1.202	38.20
0.25	17.7	6.784	97.61	300.9	1.213	36.18
0.5	24.9	6.804	97.90	369.5	1.246	34.28
0.75	23.2	6.790	97.70	767.2	1.249	25.08
1.5	21.4	6.737	96.94	1507	1.220	15.95

4. 讨论

SrCO₃ 在 1100℃ 分解为 SrO 和 CO₂:



部分 Sr²⁺ 虽然能进入晶格,取代 Sn⁴⁺:



但由于 Sr²⁺ 的半径(113pm)远大于 Sn⁴⁺ 的半径(71pm),Sr²⁺ 取代 Sn⁴⁺ 会引起晶格畸变,故 Sr²⁺ 很难进入 SnO₂ 晶格以取代 Sn⁴⁺ 离子,大部分 SrO 会聚集在 SnO₂ 晶界处直接与 SnO₂ 结合成 SrSnO₃.按照 Coffee^[6] 的实验,SrSnO₃ 是体心立方结构.由于 SnO₂ 是四方结构,积聚在晶界处的体心立方结构的 SrSnO₃ 将阻碍相邻 SnO₂ 晶粒的融合,即阻碍 SnO₂ 晶粒的生长. SrCO₃ 掺杂量多的样品,晶界处的 SrSnO₃ 多,对 SnO₂ 晶粒生长的阻碍作用大,晶粒生长得就小.压敏击穿电场 E_B 由材料内势垒的浓度 \bar{n} 和势垒电压 V_b 共同决定^[7]:

$$E_B = \bar{n} \cdot V_b,$$

\bar{n} 即为样品单位厚度的平均 SnO₂ 晶粒数目,它与 SnO₂ 晶粒粒径成反比.由表 1 可以看出,随着 SrCO₃ 掺杂量的增加,晶界势垒高度变化不大,亦即随着 SrCO₃ 的掺杂量的增加,SnO₂ 晶粒粒径的减小,是导致压敏电压急剧增高的主要原因.

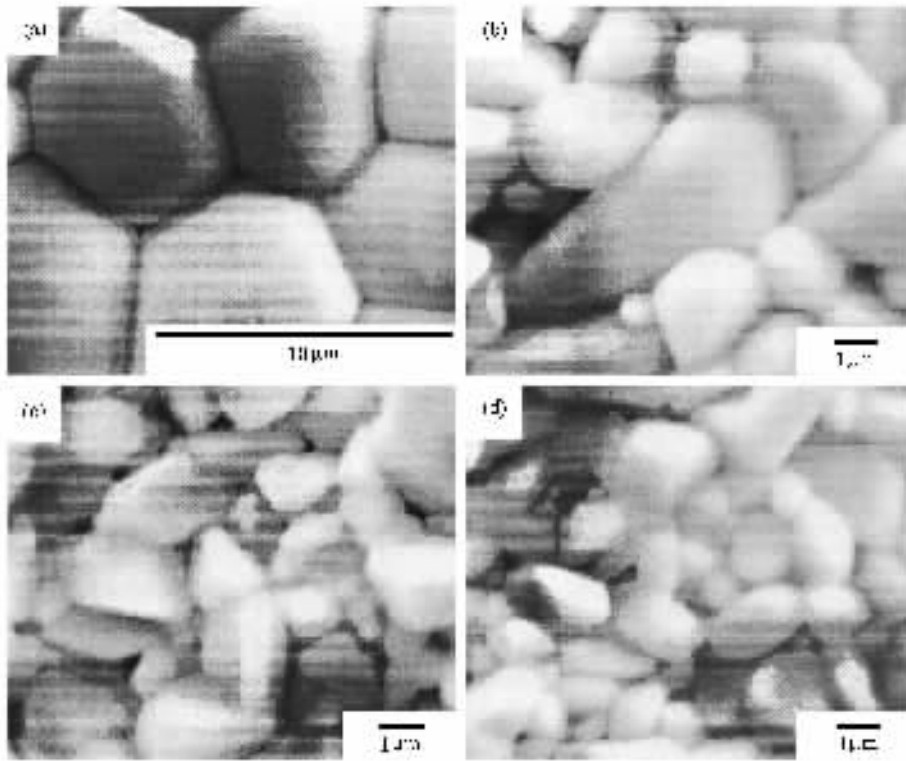


图2 (Sr,Co,Nb)掺杂的SnO₂压敏陶瓷SEM图 (a)为x=0,(b)为x=0.50,(c)为x=0.75,(d)为x=1.50

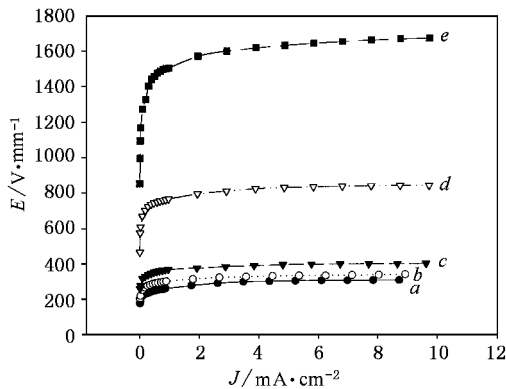


图3 (Sr,Co,Nb)掺杂的SnO₂压敏电阻电流密度-电场关系曲线 ●为x=0,○为x=0.25,▼为x=0.25,▽为x=0.75,■为x=1.50

5. 结 论

通过对样品压敏电压的测量和分析,研究了Sr对(Sn,Co,Nb)掺杂的压敏电阻的影响.研究中发现掺入1.50mol% SrCO₃的样品显示出最高的压敏电压($E_B = 1482V/mm$),且保持了较高的致密度($d = 6.74g/cm^3$)和较高的非线性系数($\alpha = 21.4$).可望该材料在超高压保护领域有很好的应用前景.对Sr含量增加引起SnO₂晶粒减小的根源进行了解释.

[1] Gupta T K 1990 *J. Am. Ceram. Soc.* **73** 1817
 [2] Emtage P R 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 4372
 [3] Fagan J G and Amarakoon V R W 1993 *Am. Ceram. Soc. Bull.* **72** 119

[4] Varela J A ,Whittemore O J and Longo E 1990 *Ceram. Int.* **16** 177
 [5] Pianaro S A *et al* 1995 *J. Mater. Sci. Lett.* **14** 692
 [6] Coffeen W W 1953 *J. Am. Ceram. Soc.* **36** 207
 [7] Pianaro S A *et al* 1996 *J. Mater. Sci. Lett.* **16** 634

Nonlinear electrical properties of (Sr , Co , Nb)-doped SnO₂ varistors^{*}

Qi Peng Wang Jin-Feng Chen Hong-Cun Su Wen-Bin Wang Wen-Xin Zang Guo-Zhong Wang Chun-Ming

(State Key Laboratory of Crystal Materials , School of Physics and Microelectronics , Shandong University , Jinan 250100 , China)

(Received 30 September 2002 ; revised manuscript received 8 November 2002)

Abstract

The effect of Sr on the microstructure and nonlinear electrical properties of the (Co , Nb)-doped SnO₂ varistors was investigated. The breakdown voltage of the SnO₂-based varistors increased significantly from 240 to 1482V/mm with increasing SrCO₃ concentration from 0 to 1.50 mol% . Measurement of the barrier height at grain boundaries reveal that the significant decrease of the SnO₂ grain size with increasing SrCO₃ concentration from 0 to 1.50 mol% , is the reason of the enhancement of the breakdown voltage. The origin for the reduction of SnO₂ grain size with increasing SrCO₃ concentration was explained. The 1.50 mol% SrCO₃-doped SnO₂ varistor with ultrahigh breakdown voltage (1482V/mm) and larger nonlinear coefficient (21.4) is a candidate used in the ultrahigh voltage protection system.

Keywords : strontium titanate , tin oxide , barrier , electrical nonlinearity

PACC : 7220H , 7280T , 7290

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50072013).