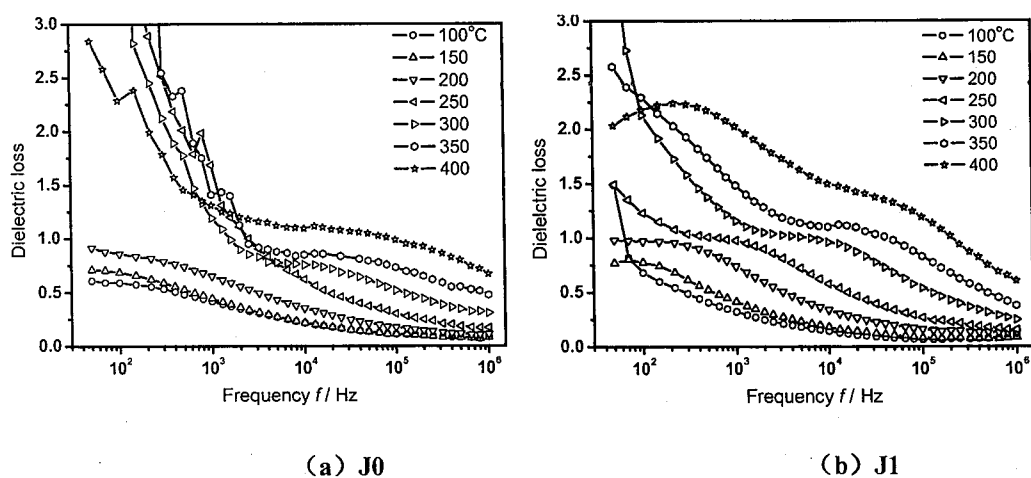


式中： $\tau_0$ 为原子振动周期； $k$ 为Boltzman常数； $\Delta E_d$ 为极化活化能； $T$ 为温度，可以计算出这2个样品的松弛极化活化能 $\Delta E_d$ 分别为0.8, 0.71eV，两者比较接近。综上所述：对于添加少量纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子的涂层J1，其介电损耗主要是由勃姆石凝胶所驱动连续相组织所决定的。此外，在J1样品中，当温度等于或高于400℃时，在低频端出现了另一个介电损耗峰；在样品J2, J3和J4中也出现了明显的低频介电损耗峰，而未探测到高频端的介电损耗峰。这是由于纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 数量的增加使涂层中晶界数量增多，而这些晶界成为自由电荷运动的阻碍，导致自由电荷集聚，形成空间电荷极化<sup>[176, 177]</sup>。空间电荷极化建立需要较长的时间，大约需要几秒到数十秒，甚至几个小时<sup>[174]</sup>，导致 $\omega\tau \gg 1$ ，因而在较低频率下介电损耗比较大，并随着频率的增加逐渐降低；当温度升高以后，电荷迁移加快，弛豫时间逐渐缩短， $\omega\tau \rightarrow 1$ ，在300℃出现空间电荷极化的弛豫损耗峰，该峰随着温度的上升继续朝高频方向移动，因而 $\tan\delta$ 随着温度的上升而增加。同样，根据式3.10，可以计算出空间电荷极化的活化能 $\Delta E_d$ 为1.03eV，高于松弛极化的活化能。在J2和J3样品中，由于纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子的含量较大，而由勃姆石溶胶所形成的连续相组织占的成分较少，使得松弛极化损耗峰消失。



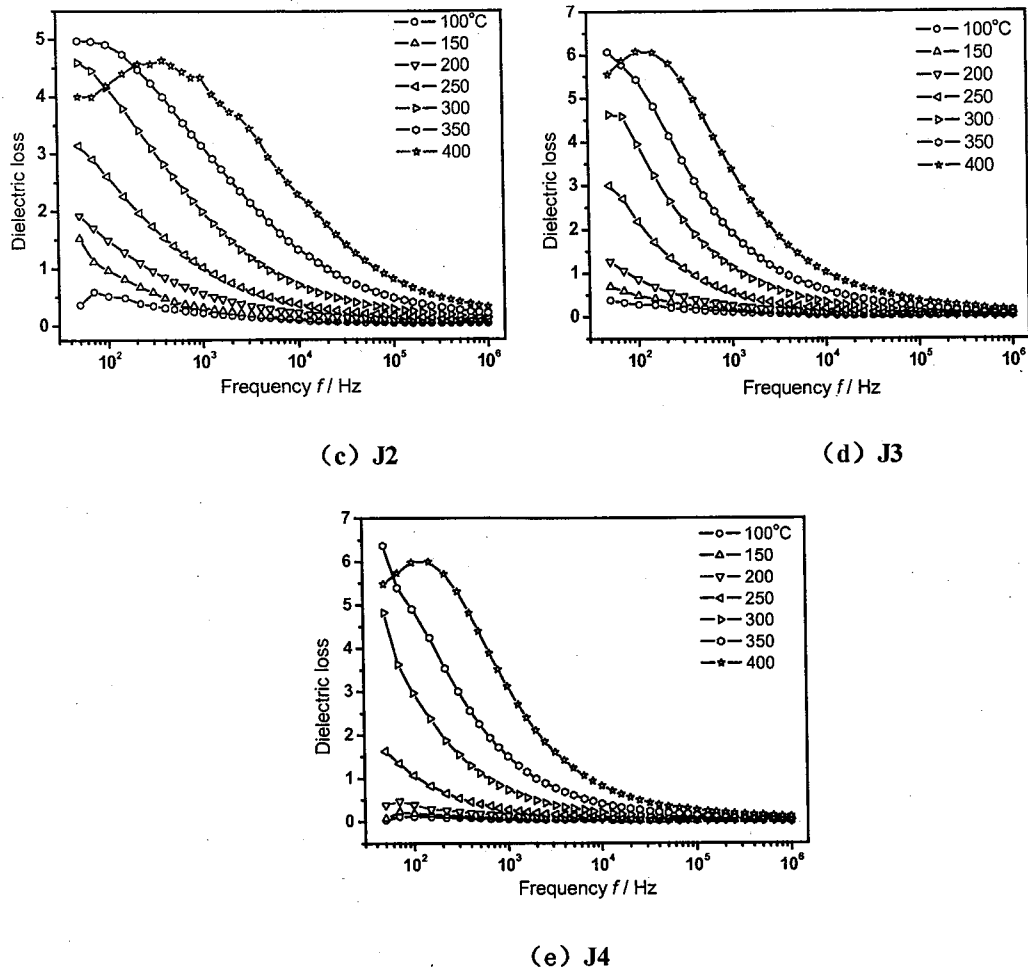
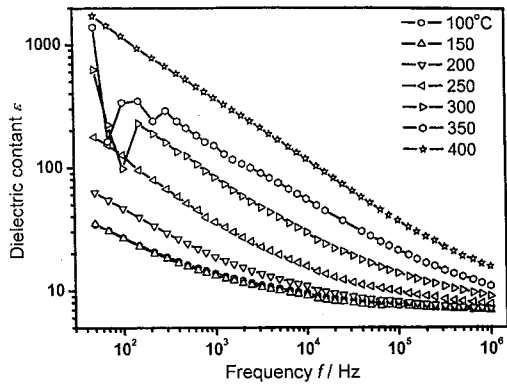
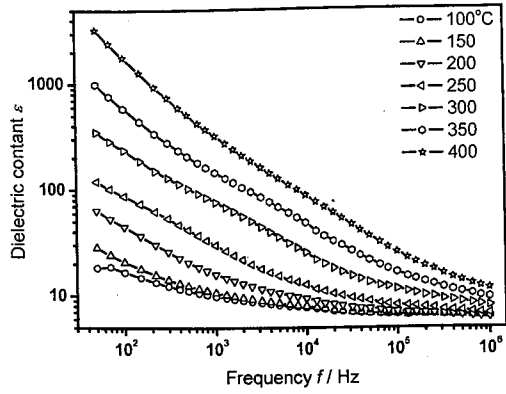


图 3.10 不同温度下含有不同纳米粒子涂层样品的介电损耗 ( $\tan\delta$ ) 的频率谱图

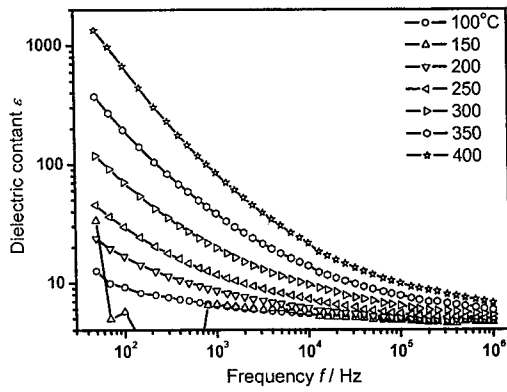
图 3.11 (a) ~ (e) 给出了不同温度下制备的涂层样品 J0, J1, J2, J3 以及 J4 的介电常数的频率谱图。在图中, 这 5 个样品均呈现: 随着频率的增加, 介电常数下降; 随着温度升高, 介电常数上升。根据式 3.9 (a), 在固定温度下, 随着  $\omega$  持续增加,  $\epsilon \rightarrow \epsilon_\infty$ , 介电常数降低; 而在固定频率下, 随着温度升高, 积累的自由电荷扩散加快, 弛豫时间缩短 ( $\tau \rightarrow 0$ ), 介电常数从  $\epsilon_\infty$  上升到  $\epsilon_s$ 。此外, 在图中从同一温度的纵坐标的数值范围我们还可以发现, 随着纳米粒子含量的增加, 涂层的介电常数呈下降的趋势。



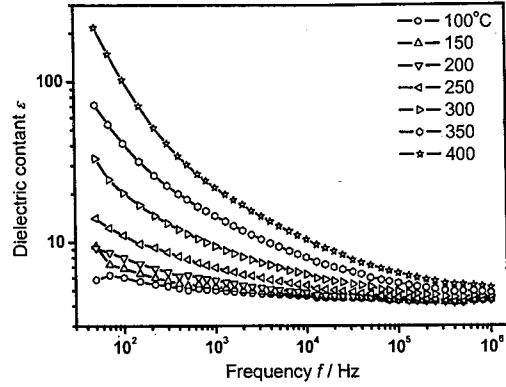
(a) J0



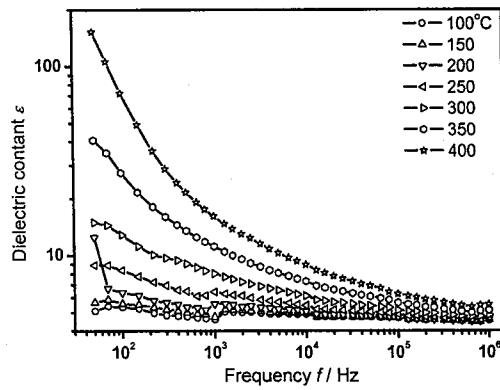
(b) J1



(c) J2



(d) J3



(e) J4

图 3.11 不同温度下含有不同纳米粒子的涂层样品的介电常数 ( $\epsilon$ ) 的频率谱图

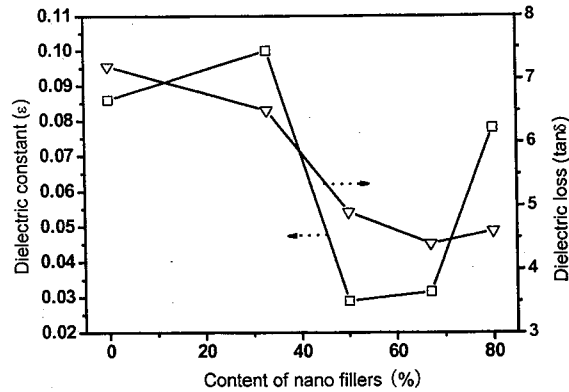


图 3.12 在 100℃和 1MHz 时下不同纳米粒子添加量样品的介电损耗和介电常数

为了研究纳米粒子含量对介电常数以及介电损耗的影响，图 3.12 给出了 100℃涂层样品的介电损耗和介电常数（测试频率为 1MHz）。由表中可以看出：随着纳米粒子含量的增多，介电损耗呈现先降低后增加的趋势，而介电常数则一直呈下降的趋势。J2 样品的介电损耗和介电常数都相对较小，分别为  $2.92 \times 10^{-2}$  和 4.9，这与 J2 涂层的致密较高有着密切的关系<sup>[178]</sup>，另外与常规氧化铝材料的介电常数（约为 8~10）<sup>[178, 179]</sup> 相比，利用溶胶—凝胶复合纳米粒子的方法制备的涂层其介电常数要小，与林新华等<sup>[180]</sup>描述的超细氧化铝-3%氧化钛涂层的介电常数小于常规涂层的介电常数相一致，由此可见纳米  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子的添加有助于降低涂层材料的介电常数，这对电子器件在高频条件下使用有着重要的意义。

### 3.5 涂层的阻抗谱研究

由于纳米陶瓷粒子的引入，导致涂层内部晶粒和晶界数量的增加，从而引起涂层结构以及电导路径等的变化，进而影响到氧化铝涂层的电学性能<sup>[181]</sup>。但是利用绝缘电阻测试仪器只能测出纳米  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子以及勃姆石溶胶所驱动的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  共同作用对涂层电学性能的影响，而利用此种手段还无法得出纳米  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子本身对电学性能的影响。作为一种无损伤的测试手段，交流阻抗谱（Impedance spectra, IS）可以清晰地给出涂层样品内部各部分（如纳米氧化铝晶粒，晶界等）对电性能的影响<sup>[173, 182-186]</sup>，进而揭示出涂层中氧化铝纳米晶粒的电导机制。目前，还未见有关利用交流阻抗谱研究溶胶—凝胶复合纳米陶瓷粒子涂层的报道，据此，在本研究中先采用 HIOKI3531 型阻抗分析仪得到不同纳米

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子含量的氧化铝涂层在不同温度下的阻抗谱，然后选择适合的等效电路，利用“EvolCRT”模拟软件进行拟合，以研究其电导特性。

### 3.5.1 阻抗谱简介

在电学中的线性元件有电阻 ( $R$ )、电容 ( $C$ ) 和电感 ( $L$ )，用这三种基本元件通过一定的联接方式可组成各种电路，在一定频率的电场下，它们的阻抗分别为： $Z_R = R$ ， $Z_C = -j(1/\omega C)$  和  $Z_L = j\omega L$ 。由上述简单电学元件经串连、并联或既有串连又有并联的联接起来可以组成一系列的“复合元件”<sup>[187]</sup>。而在材料领域，主要研究由电阻 ( $R$ ) 和电容 ( $C$ ) 组成的复合元件<sup>[187]</sup>。

对于一个电阻与电容并联的复合元件（以 ( $RC$ ) 表示，图 3.13）而言，其总的阻抗为：

$$Z = \frac{Z_R Z_C}{Z_R + Z_C} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (3.11)$$

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad (3.12)$$

$$Z'' = -\frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (3.13)$$

$$|Z| = \frac{R}{\sqrt{1 + (\omega RC)^2}} \quad (3.14)$$

$$\tan \phi = -\frac{Z''}{Z'} = \omega RC \quad (3.15)$$

将式 3.15 带入到式 3.12 中经过整理可以得到

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (3.16)$$

这是以圆心为 ( $R/2$ , 0)，半径为  $R/2$  的圆方程，但由于  $Z' > 0$ ， $Z'' < 0$ ，故在阻抗复平面图 ( $Z'$ ,  $-Z''$ ) 上的轨迹是第一象限的半圆（图 3.14）。

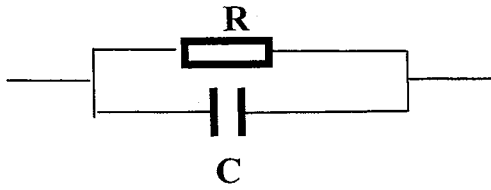
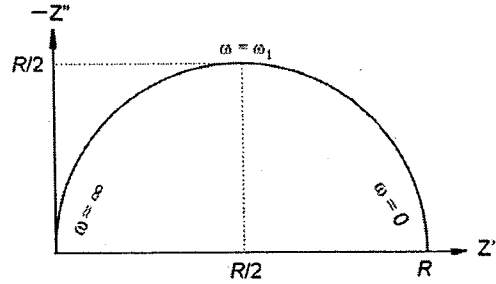


图 3.13 RC 并联电路

图 3.14 RC 并联电路的  $Z'$  与  $-Z''$  复平面图

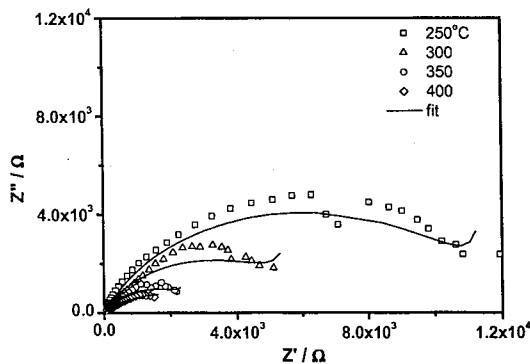
根据上述公式，有两种情况：（1）在很低频率下，即  $\omega RC \ll 1$  时， $|Z| \approx R$ ，与频率无关，电路的阻抗相当于电阻  $R$  的阻抗；（2）在很高频率下，即  $\omega RC \gg 1$  时， $|Z| \approx 1/\omega C$ 。当  $\omega \rightarrow \infty$ ， $|Z| = 0$ ，电路的阻抗相当于电容的阻抗。从图 3.13 中还可以看出该复合元件的特征频率为  $\omega_1 = 1/RC$ ，时间常数  $\tau_1 = 1/\omega_1 = RC$ 。在实际应用中，电路中往往有若干个组成部分或若干个过程，因而存在着若干个时间常数，当这些时间常数相差很大时，在阻抗复平面图 ( $Z'$ ,  $-Z''$ ) 上就表现为在不同频率区域对应若干个半径不同圆心不同的半圆，它们可能是相切或者相割，且时间常数分别为  $\tau_i = 1/\omega_i = R_i C_i$ 。但是，如果这些时间常数比较接近，则所对应的半圆弧就不能完全分开。对于典型的多晶陶瓷材料而言，由于其通常是由晶粒、晶界以及电极三个部分所构成，并且他们之间的电容  $C_g$ （晶粒）、 $C_{gb}$ （晶界）以及  $C_{ele}$ （电极）之间一般满足： $C_{ele} \gg C_{gb} \gg C_g$ ，因而在阻抗谱中会出现高频、中频、低频的半圆弧，分别对应于晶粒、晶界以及样品与电极的界面<sup>[181, 184]</sup>，因而能够根据高频段圆弧的直径推导出体系内部晶粒的电阻。

另外，在应用中还会遇到时间常数是频率的连续函数而不是一个单值这样的情况，该时间常数在一个平均值  $\tau_m$  附近做连续或不连续的分布，类似于一种分布参数电路的情形<sup>[187]</sup>，在实测的曲线中则表现为压扁的半圆或转向的半圆，半圆的圆心在实轴的下方。在阻抗谱研究中，圆弧压扁的程度可用压缩角 (depression angle)  $\theta$  表示<sup>[187-189]</sup>，为此在等效电路图中需要用常相角元件 (Constant phase element, CPE)  $Q$  和  $n$  来代替电容，这里  $n$  为圆弧压缩因子 (Arc depression factor)，其值为  $n = 1 - (2\theta/\pi)$ ，通常用来取代压缩角  $\theta$ ，在  $n=1$  时， $Q$  表示理想电容器的电容 (单位为 F)，在  $n=0$  时， $Q$  代表电阻。出现压缩圆弧的原因主要与内部材料的均匀性、电极表面的平整性以及晶粒大小的一致性等有密切的关联<sup>[184, 188]</sup>。

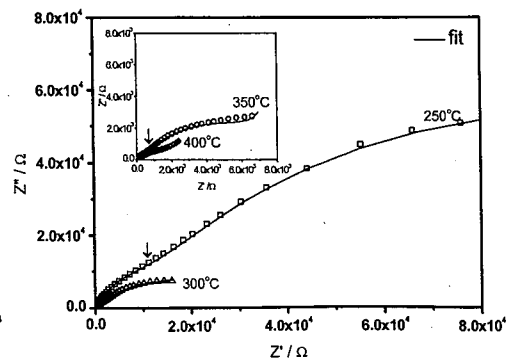
### 3.5.2 涂层阻抗谱实验结果

在本试验中仍然采用HIOKI 3531型LCR装置测量涂层的阻抗谱，利用导电银胶在涂层表面涂覆一层面积为 $1\text{cm}^2$ 的电极（ $500^\circ\text{C}$ 烧制）作为测试电极，测试频率为 $50\sim 1\text{MHz}$ ，测试温度分别为 $250, 300, 350$ 和 $400^\circ\text{C}$ ，为使数据稳定，在测试前，样品在测试温度下保持约 $10\text{min}$ 。

图 3.15 (a) ~ (e) 给出了涂层样品J0, J1, J2, J3 和J4 的交流阻抗谱（以离散点表示）。从图中可以看出：在整个测试频率区域，随着温度的升高，阻抗值逐渐减小；而随着纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子含量的增加，涂层的阻抗值逐渐增加。对于J0 样品，除了低频区域存在几个坏数据点外，整个图谱呈现半圆形（图 3.15 (a)），这是源于涂层较薄，银电极扩散所造成的；对于样品J1 的阻抗谱，可以明显地看出在高频区域存在两个相交的半圆弧（图 3.15 (b) 中标定 $\downarrow$ 处），当纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子含量持续增多，两个半圆弧完全交叉在一起，最终由两个可以清楚分辨的半圆弧向一个半圆弧转变（图 3.15 (c) ~ (e)）。由图中可见，高温下阻抗谱曲线的低频区域部分有一段向上翘起的“尾巴”，这可能是高温条件下银电极扩散所产生的结果<sup>[185]</sup>。另外，所有的圆弧均经过坐标的原点，且圆心均在实轴以下，呈一个压扁的半圆，这显示时间常数 $\tau$ 不是一个单值，而是在一个平均值 $\tau_m$ 附近做一个连续或不连续的分布，因而可以说明在电路中有常相角元件（CPE）存在。出现CPE的原因可能为<sup>[184]</sup>：（1）由于纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子掺入到由勃姆石凝胶转变而成的 $\gamma$ 相氧化铝中，使涂层微观区域的均匀性遭到破坏；（2）涂层的表面平整性较差、粗糙度较高（图 3.4），因而导致电极和涂层之间的界面光滑性和均匀性较差；（3）涂层中纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子之间大小不一。



(a) J0



(b) J1

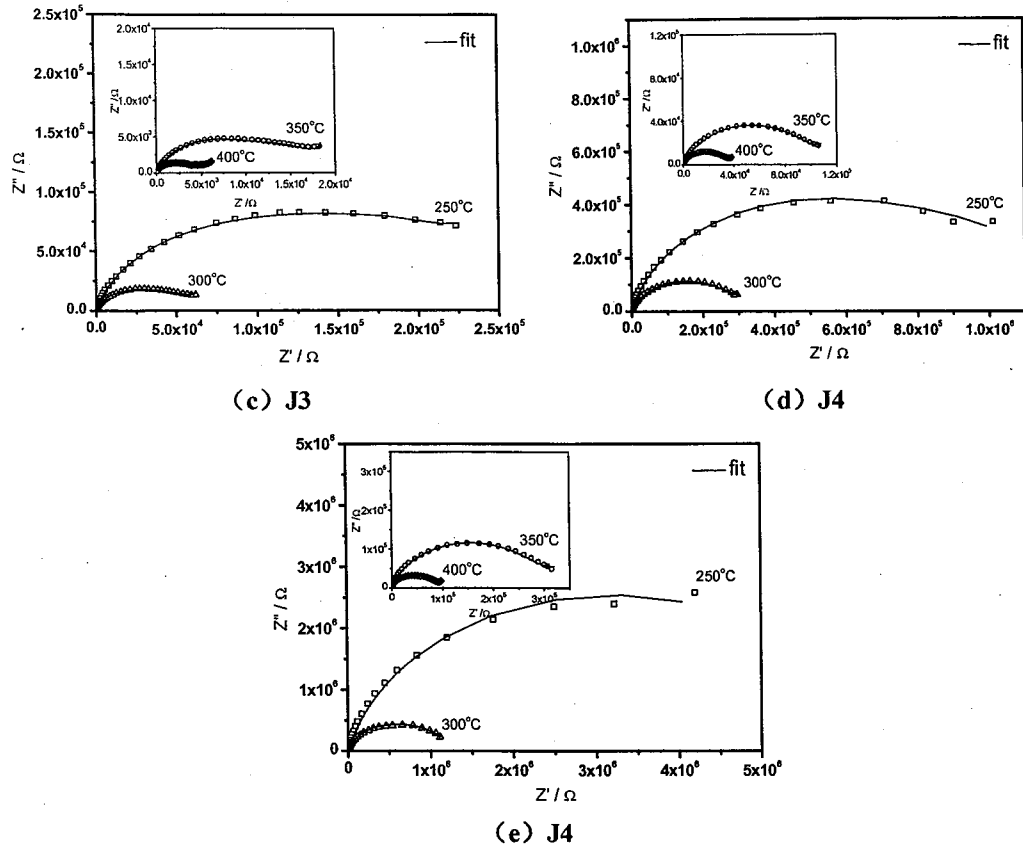


图 3.15 涂层样品在不同温度下的阻抗图谱

### 3.5.3 等效电路以及数据模拟

为了分析和解释图 3.15 显示的阻抗图谱数据，必须提出相应的等效电路模型，等效电路的选择与建立基于以下几点：（1）预计选用什么类型的参数能够更直观地展示样品的特点，电路模式是串连、并联或是其他联接；（2）考察实验数据，看样品的响应是否与提出的等效电路一致；（3）检查所得的电阻、电容是否合乎实际 [187, 189]。

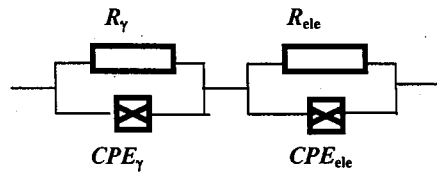


图 3.16 J0 样品的模拟电路图

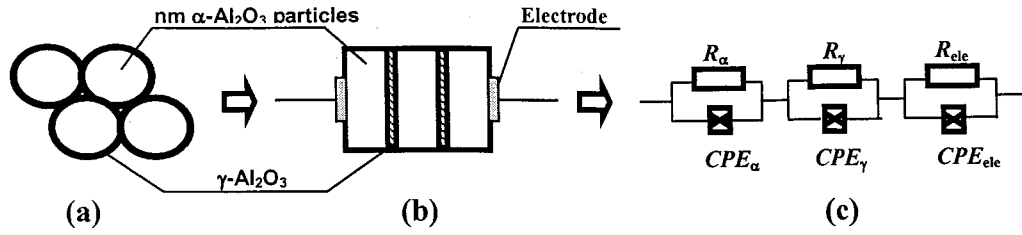


图 3.17 J1 与 J2 样品的模拟电路图

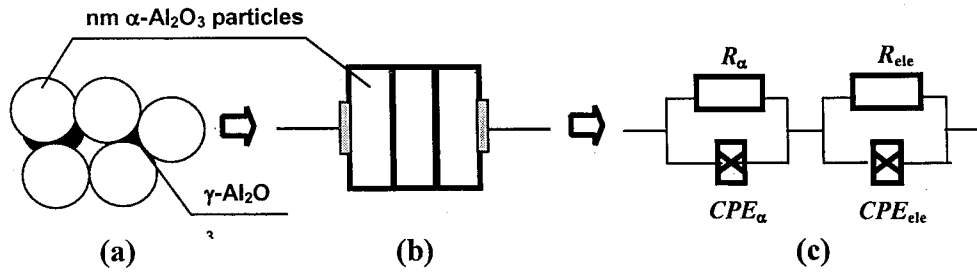


图 3.18 J3 与 J4 样品的模拟电路图

表 3.2 由“EvolCRT”软件分析阻抗谱数据所得的各参数值（电极面积  $1\text{cm}^2$ ）

| T   | Parameters  | J0 (0%)                 | J1 (33%)                | J2 (50%)                | J3 (67%)                | J4 (80%)                 |                          |
|---|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
|   |   | $d=3.3\mu\text{m}$      | $d=6.1\mu\text{m}$      | $d=10.3\mu\text{m}$     | $d=16.1\mu\text{m}$     | $d=22.5\mu\text{m}$      |                          |
| 250 °C  | $R_\alpha (\Omega)$   |                         | $7.2777 \times 10^3$    | $1.2202 \times 10^5$    | $9.1017 \times 10^5$    | $6.3843 \times 10^6$     |                          |
|   | $Q_\alpha (\text{F})$                                       |                         | $1.6507 \times 10^{-8}$ | $5.0798 \times 10^{-9}$ | $1.6589 \times 10^{-9}$ | $8.1641 \times 10^{-10}$ |                          |
|   | $n_\alpha$  |                         | 0.8479                  | 0.8393                  | 0.8614                  | 0.8558                   |                          |
|   | $\rho_\alpha = R_\alpha S/d (\Omega\text{cm})$              |                         |                         | $1.1935 \times 10^7$    | $1.1836 \times 10^8$    | $5.6431 \times 10^8$     | $2.8090 \times 10^9$     |
|   | $\sigma_\alpha = 1/\rho_\alpha (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ |                         |                         | $8.3787 \times 10^{-8}$ | $8.4488 \times 10^{-9}$ | $1.7721 \times 10^{-9}$  | $3.5599 \times 10^{-10}$ |
|   | $R_\gamma (\Omega)$   | $1.1696 \times 10^4$    | $1.8285 \times 10^5$    | $1.2547 \times 10^5$    |                         |                          |                          |
|   | $Q_\gamma (\text{F})$                                       | $8.1662 \times 10^{-8}$ | $1.5950 \times 10^{-7}$ | $2.2983 \times 10^{-8}$ |                         |                          |                          |
|   | $n_\gamma$  | 0.7580                  | 0.6698                  | 0.8368                  |                         |                          |                          |
|   | $\rho_\gamma = R_\gamma S/d (\Omega\text{cm})$              | $3.5442 \times 10^7$    | $2.9987 \times 10^8$    | $1.2171 \times 10^8$    |                         |                          |                          |
| $\sigma_\gamma = 1/\rho_\gamma (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ | $2.8215 \times 10^{-8}$                                     | $3.3347 \times 10^{-9}$ | $8.2165 \times 10^{-9}$ |                         |                         |                          |                          |
| 300 °C  | $R_\alpha (\Omega)$   |                         | $1.4382 \times 10^3$    | $3.1533 \times 10^4$    | $2.9096 \times 10^5$    | $1.2165 \times 10^6$     |                          |
|   | $Q_\alpha (\text{F})$                                       |                         | $2.9583 \times 10^{-8}$ | $7.6881 \times 10^{-9}$ | $3.2929 \times 10^{-9}$ | $1.6679 \times 10^{-9}$  |                          |
|   | $n_\alpha$  |                         | 0.8432                  | 0.8273                  | 0.8184                  | 0.8112                   |                          |
|   | $\rho_\alpha = R_\alpha S/d (\Omega\text{cm})$              |                         | $2.3586 \times 10^6$    | $3.0587 \times 10^7$    | $1.8040 \times 10^8$    | $5.3526 \times 10^8$     |                          |
|   | $\sigma_\alpha = 1/\rho_\alpha (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ |                         | $4.2397 \times 10^{-7}$ | $3.2694 \times 10^{-8}$ | $5.5434 \times 10^{-9}$ | $1.8683 \times 10^{-9}$  |                          |
|   | $R_\gamma (\Omega)$   | $5.8348 \times 10^3$    | $1.8806 \times 10^4$    | $2.7906 \times 10^4$    |                         |                          |                          |
|   | $Q_\gamma (\text{F})$                                       | $1.8227 \times 10^{-7}$ | $2.1758 \times 10^{-7}$ | $9.0593 \times 10^{-8}$ |                         |                          |                          |
|   | $n_\gamma$  | 0.7480                  | 0.7133                  | 0.7481                  |                         |                          |                          |
|   | $\rho_\gamma = R_\gamma S/d (\Omega\text{cm})$              | $1.7682 \times 10^7$    | $3.0842 \times 10^7$    | $2.7069 \times 10^7$    |                         |                          |                          |
| $\sigma_\gamma = 1/\rho_\gamma (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ | $5.6555 \times 10^{-8}$                                     | $3.2423 \times 10^{-8}$ | $3.6943 \times 10^{-8}$ |                         |                         |                          |                          |

|  |  |                         |                         |                         |                         |                         |
|--|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 350 °C   | $R_a(\Omega)$                                      |                         | $2.8952 \times 10^2$    | $8.7114 \times 10^3$    | $1.0023 \times 10^5$    | $2.9075 \times 10^5$    |
|  | $Q_a(F)$   |                         | $4.3767 \times 10^{-8}$ | $1.1952 \times 10^{-8}$ | $7.5461 \times 10^{-9}$ | $2.0346 \times 10^{-9}$ |
|  | $n_a$  |                         | 0.8695                  | 0.8121                  | 0.7714                  | 0.8264                  |
|  | $\rho_a = R_a S/d (\Omega \text{cm})$              |                         | $4.7481 \times 10^5$    | $8.4500 \times 10^6$    | $6.2143 \times 10^7$    | $1.2793 \times 10^8$    |
|  | $\sigma_a = 1/\rho_a (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$ |                         | $2.1061 \times 10^{-6}$ | $1.1834 \times 10^{-7}$ | $1.6092 \times 10^{-8}$ | $7.8168 \times 10^{-9}$ |
|  | $R_\gamma(\Omega)$                                 | $2.6287 \times 10^3$    | $7.8543 \times 10^3$    | $1.0744 \times 10^4$    |                         |                         |
|  | $Q_\gamma(F)$                                      | $3.6638 \times 10^{-7}$ | $9.4753 \times 10^{-7}$ | $3.6711 \times 10^{-7}$ |                         |                         |
|  | $n_\gamma$   | 0.7370                  | 0.6135                  | 0.6507                  |                         |                         |
|  | $\rho_\gamma = R_\gamma S/d (\Omega \text{cm})$    | $7.9667 \times 10^6$    | $1.2881 \times 10^7$    | $1.0421 \times 10^7$    |                         |                         |
| $\sigma_\gamma = 1/\rho_\gamma (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$ | $1.2552 \times 10^{-7}$                            | $7.7633 \times 10^{-8}$ | $9.5954 \times 10^{-8}$ |                         |                         |                         |
| 400 °C   | $R_a(\Omega)$                                      |                         | $1.7513 \times 10^2$    | $2.9404 \times 10^3$    | $3.3454 \times 10^4$    | $8.7953 \times 10^4$    |
|  | $Q_a(F)$   |                         | $1.8993 \times 10^{-7}$ | $1.4841 \times 10^{-8}$ | $1.1113 \times 10^{-8}$ | $3.4744 \times 10^{-9}$ |
|  | $n_a$  |                         | 0.7540                  | 0.8108                  | 0.7614                  | 0.7979                  |
|  | $\rho_a = R_a S/d (\Omega \text{cm})$              |                         | $2.8721 \times 10^5$    | $2.8522 \times 10^6$    | $2.0741 \times 10^7$    | $3.8699 \times 10^7$    |
|  | $\sigma_a = 1/\rho_a (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$ |                         | $3.4817 \times 10^{-6}$ | $3.5061 \times 10^{-7}$ | $4.8213 \times 10^{-8}$ | $2.5840 \times 10^{-8}$ |
|  | $R_\gamma(\Omega)$                                 | $1.3000 \times 10^3$    | $1.7235 \times 10^3$    | $3.8361 \times 10^3$    |                         |                         |
|  | $Q_\gamma(F)$                                      | $1.9741 \times 10^{-5}$ | $3.0815 \times 10^{-6}$ | $2.31 \times 10^{-6}$   |                         |                         |
|  | $n_\gamma$   | 0.5387                  | 0.5834                  | 0.5582                  |                         |                         |
|  | $\rho_\gamma = R_\gamma S/d (\Omega \text{cm})$    | $3.6394 \times 10^6$    | $2.8265 \times 10^6$    | $3.7210 \times 10^6$    |                         |                         |
| $\sigma_\gamma = 1/\rho_\gamma (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$ | $2.5385 \times 10^{-7}$                            | $3.5379 \times 10^{-7}$ | $2.6874 \times 10^{-7}$ |                         |                         |                         |

在添加有纳米粒子的涂层中，主要是由纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子以及 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 连续相所组成（图 3.4），因而可以将纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子看作品粒，而将 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 看作品界。正是由于它们的相对含量以及介电常数的不同（电容C的不同）导致了涂层阻抗谱的不同。对于J0 样品，主要由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所组成，在等效电路图中只包含有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和电极这两个部分对阻抗谱的贡献（图 3.16）；对于J1 和J2 样品，可以认为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 能恰好或者大部分裹覆在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子周围（图 3.17 (a)），可以用图 3.17 (b) 与 (c) 给出的等效电路表示，它包括 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及电极这三个部分对阻抗谱的贡献；而对于J3 和J4 样品， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子含量很多，而且粒子之间的团聚较多，同时 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量则越来越少，可以看成是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子之间的接触（图 3.18 (a)），因此可以等效于图 3.18 (b) 和 (c) 的等效电路，它只包括纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子与电极这两个部分对阻抗谱的贡献。为了验证电路图的正确性，我们将上述等效电路以及试验所得阻抗谱数据利用“EvolCRT”软件进行模拟：首先给出一个设定等效电路图，然后将数据带入模拟，看模拟的数据与试验所测数据是否吻合，如果不吻合在重新设定一个等效电路图，直至吻合为止。经过分析，将利用图

3.16~3.18 设定的等效电路模拟的曲线（在图 3.15 中以实线标出）非常吻合，这说明所提出的等效电路模型是适合的。

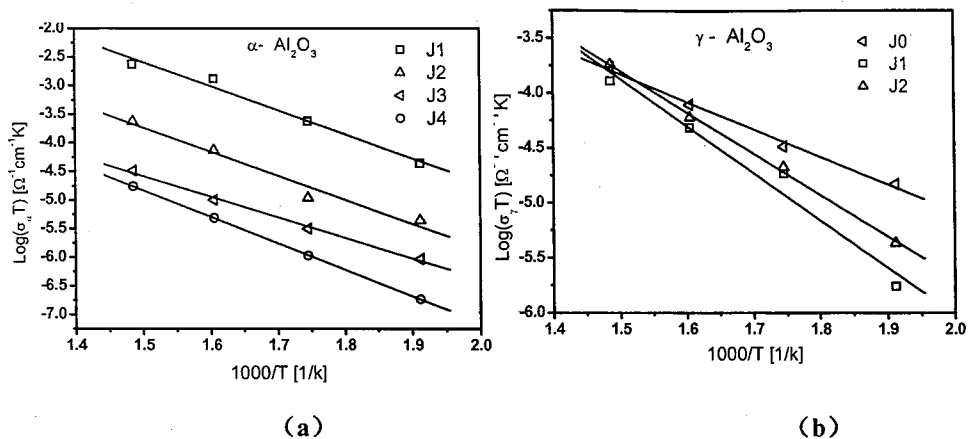


图 3.19 涂层中各成分的电导率 $\sigma$ 与温度倒数之间的关系 (a)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

表 3.2 给出了由“EvolCRT”软件模拟阻抗谱数据所得的各参数值，由于频率所限，更低频（ $<50\text{Hz}$ ）的由电极所引起的电阻  $R$  以及  $CPE$  没有在表中反映出来，从表中我们可以看到以下几点：

- (1) 对于同一个样品，随着温度的升高，涂层的电阻率 $\rho$ 在下降，降幅近两个数量级，同时电导率与温度之间的关系也很好符合式 3.7 的 Arrhenius 方程，相应地  $\log(\sigma \cdot T)$  与  $1/T$  的关系列于图 3.19 中，根据该图可以计算出  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  在 J1~J4 样品中的电导活化能分别为 0.36、0.36、0.31 以及 0.40 eV，而  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  在 J0、J1 和 J2 中的电导活化能分别为 0.22、0.37 和 0.32 eV，该结果与利用直流电阻仪器测试的结果相同。
- (2) 而在同一温度下，随着纳米  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子添加量的增多， $\rho_\alpha$  在不断的增加，当达到 80% 时，增加幅度也近两个数量级；而  $\rho_\gamma$  则不断降低，而在含量为 50% 时，两者几乎相等。
- (3) 在表中， $Q_\gamma > Q_\alpha$ ，这是由于  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的介电常数大于  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的介电常数所致。

### 3.6 本章小结

- 1) 利用溶胶—凝胶复合纳米  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷粒子的方法在不锈钢基底上成功地制备出具有一定厚度的氧化铝绝缘涂层；

- 2) 当纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷粒子为 50%时, 涂层的致密度最高, 这时的涂层体积电阻率为  $3.25 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  ( $150^\circ\text{C}$ )、交流介电击穿强度为  $71.2 \text{ kV/mm}$  ( $100^\circ\text{C}$ )。而涂层的致密度与介电击穿强度之间的关系可以用 Gerson—Marshall 模型来描述; 另外, 添加纳米粒子的涂层的性能也优于利用微米量级材料所制备的氧化铝绝缘涂层;
- 3) 对涂层的介电性能 (介电损耗和介电常数) 的研究表明, 电导损耗和松弛极化出现在纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子添加含量较低 ( $<50\%$ ) 的涂层中, 松弛极化的活化能分别为  $0.8 \text{ eV}$  以及  $0.71 \text{ eV}$ ; 而空间电荷极化机制成为纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子添加含量较高 ( $\geq 50\%$ ) 涂层的主要极化机制, J2 样品空间电荷极化的活化能为  $1.03 \text{ eV}$ 。经过计算当纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷粒子为 50%时, 涂层的介电损耗以及介电常数分别为 0.029 以及 4.9 ( $100^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ MHz}$ ), 均低于未添加纳米粒子 J0 涂层的 0.086 以及 7.2;
- 4) 对涂层的阻抗谱研究以及利用简单电路模型对试验数据的模拟就可以清楚地给出作为晶粒的纳米  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子以及在晶界作为粒子粘结剂的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  对涂层电阻率的贡献, 结果表明, 随着纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子添加量的增多,  $\rho_\alpha$  在不断的增加, 当达到 80%时, 增加幅度也近两个数量级; 而  $\rho_\gamma$  则不断降低, 在含量为 50%时, 两者几乎相等。在 J1~J4 中  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的电导活化能分别为 0.36、0.36、0.31、 $0.40 \text{ eV}$ , 而在 J0~J2 中  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的电导活化能则分别为 0.22、0.37、 $0.32 \text{ eV}$ 。

## 第四章 PVP 添加对浆料稳定性以及涂层性能的影响

在第三章中，我们采用了溶胶-凝胶复合纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷粒子的方法制备了具有一定厚度的氧化铝绝缘涂层。但是由于纳米陶瓷粒子的粒径非常小，比表面较大，活性高，容易团聚，导致浆料的悬浮稳定性差，进而影响到涂层的致密程度。因此，提高复合浆料中纳米陶瓷粒子的分散稳定性对于提高涂层的致密度是非常必要的<sup>[148]</sup>。在第三章中，我们利用添加 50% 纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷粒子的浆料所制备的涂层虽然致密程度很高，但是涂层的厚度还是比较薄（厚度 $\sim 10.3\mu\text{m}$ ），因而难以承受更高的电压冲击；而利用 80% 纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷添加粒子的浆料能以较少的涂覆次数获得较厚的涂层，但是由于纳米粒子的含量增多，粒子之间团聚的几率增大，极易形成尺寸较大的团聚体，通常达到几个微米，这与微米量级的陶瓷粒子添加相类似，正是这种粒径较大的团聚体存在，导致涂层致密度降低，进而削弱了涂层的介电击穿强度。因此，提升纳米添加粒子含量较多的复合浆料（对应于第三章中的 J4 浆料）体系中纳米粒子的分散均匀性以及悬浮稳定性是本章所希望解决的问题，通过对这一问题的解决来获得较厚而且致密程度较高的涂层。

在实际应用过程中，纳米陶瓷粒子在液体介质体系中的分散一直受到人们的关注，通常认为有三种分散稳定机制可以使纳米粒子均匀分散<sup>[190, 191]</sup>：（1）静电稳定机制（Electrostatic stabilization）又称双电层稳定机制，即通过调节体系的电荷或 pH 值，在颗粒表面产生一定量的表面电荷并形成双电层，由于双电层的存在使粒子之间的吸引力降低，从而实现纳米陶瓷粒子的分散；（2）空间位阻稳定机制（Steric stabilization），即在悬浮液中加入一定量不带电的高分子化合物，使其分子链吸附在颗粒周围，呈链式（train）、环式（loop）、尾式（tail）三种形态，从而使颗粒之间产生排斥作用力，最终达到分散的目的；（3）电空间稳定机制（Electrosteric stabilization），即在悬浮液中加入一定量的聚电解质，同时调节 pH 值，促使聚电解质的离解度达到最大，粒子表面对聚电解质的吸附达到饱和，依靠静电稳定以及空间稳定的共同作用使纳米颗粒均匀分散。

在本课题中，需要将纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷粒子均匀分散在水性勃姆石溶胶的介

质体系中，因此在选用纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子的分散剂时应满足：（1）水溶性；（2）不能破坏勃姆石溶胶的稳定性；（3）在随后的涂层热处理过程中不应残留任何对绝缘性能有害的物质。对于利用静电稳定机制或电空间稳定机制来获得纳米陶瓷粒子分散稳定的浆料体系，它们的不利因素在于对体系的pH值以及电荷浓度的浓度改变有可能会诱使勃姆石溶胶趋向凝胶化，导致粘度过大，不利于涂层的涂覆。因此最好的解决办法就是通过添加部分水溶性高分子材料来达到空间位阻稳定机制。常用的水溶性高分子材料主要有：聚乙烯吡咯烷酮（Polyvinylpyrrolidone, PVP）<sup>[192-204]</sup>、甲基纤维素（Methylcellulose, MC）<sup>[205, 206]</sup>以及聚乙烯醇（Poly(vinyl alcohol), PVA）<sup>[207-213]</sup>、聚乙二醇（Polyethylene Glycol, PEG）等。这些水溶性高分子材料经随后的 300~500℃热处理过程都会以热解、氧化等方式从涂层中移出，不会残留有任何损害涂层绝缘性能的物质。此外，它们的添加还可以作为应力松弛剂（Stress-relaxing agent）<sup>[192]</sup>起到吸收涂层在干燥以及热处理过程中所产生的内应力以及阻止裂纹产生的作用，有利于Sol-gel厚涂层的制备。例如，Kozuka等人利用PVP作为应力松弛剂添加到前驱体溶胶中制备出单层厚度为0.5~1.2 $\mu\text{m}$ 的无裂纹 $\text{BaTiO}_3$ 和PZT涂层<sup>[192, 193]</sup>。

在本研究中，作者选用PVP作为复合浆料中纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷粒子的分散剂。这是由于：（1）PVP的价格比较便宜并且具有极强的水溶性，因而可以研究不同含量的PVP添加对浆料性能以及涂层性能的影响；（2）在前期的试验研究中作者发现，MC以及PEG的添加在利用球磨等工艺过程对纳米粒子进行分散时极易在浆料中产生大量气泡，进而影响涂层涂覆的质量；而PVA则需要保持在 60~80℃才能使之完全溶解<sup>[206]</sup>，这时浆料体系中水分挥发比较严重，粘度变化较大，不易控制涂层的质量；而PVP在使用过程中没有出现上述现象。因此在综合对比后，我们选用PVP作为高分子添加剂。

PVP的分子结构见图 4.1，从图中可以看出，由于在结构中含有极性较大的内酰胺基，使PVP具有极强的亲水能力，另外具有偶极矩的酰胺基团两端所处的环境也不同，从分子结构看氧原子这一端是裸露的，而含N原子的一端则处于甲基或亚甲基的包围中，使结构中的C=O极易与陶瓷粒子表面的一OH形成氢键，锚定在粒子表面周围，从而可以依靠空间位阻稳定机制提升陶瓷粒子在浆料体系中的分散稳定性<sup>[206]</sup>。基于此，在本章中我们探讨PVP的添加对纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷

粒子悬浮稳定、涂层结构以及性能等因素的影响。

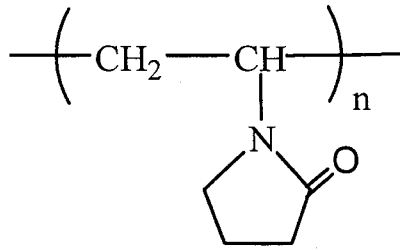


图 4.1 PVP 分子结构

#### 4.1 含有 PVP 的复合浆料以及涂层的制备

勃姆石溶胶 ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) 采用异丙醇铝水解法制备, 溶胶的浓度为 3wt% (以氧化铝含量计), 而纳米  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  陶瓷粉体则是通过高温焙烧碳酸铝铵 (AACH) 而得, 平均粒径  $\sim 120\text{nm}$ 。在复合浆料中, 勃姆石溶胶中的  $\text{Al}^{3+}$  与纳米  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子以及 PVP (型号为 K30, 中国医药集团上海试剂公司生产) 的摩尔组成比为:  $[\text{Al}^{3+}]: [\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]: [\text{PVP}] = 1: 2: x_{\text{PVP}}$ , 其中  $x_{\text{PVP}} = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.2, 1.5, 2.0$ , 而  $\text{Al}^{3+}$  与纳米  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子的摩尔比也完全对应于第三章中的 J4 浆料 (选择 J4 是由于其中纳米粒子的含量较高, 有利于获得比较厚的涂层), PVP 的含量则是以 PVP 单体的分子量来计算的。在浆料制备过程中, 首先将勃姆石溶胶与纳米  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉体粒子一起倒入玛瑙罐中在行星式球磨机上球磨 6~12h, 接着添加 PVP, 然后磁力搅拌  $\sim 4\text{h}$ , 形成复合浆料。对应于上述  $x_{\text{PVP}}$ , 浆料及其所制备的涂层样品分别标记为 JP0, JP1, JP2, JP3, JP4, JP5, JP6。

涂层的制备流程如同图 3.2, 即采用旋涂方式在  $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 1\text{mm}$  的不锈钢平板上制备湿涂层, 然后在  $100^\circ\text{C}$  下烘干, 接着在  $300\sim 550^\circ\text{C}$  的马弗炉中热处理 10~30min 使涂层中的高分子添加物热解、燃烧完全, 待颜色变白后, 取出。重复上述过程若干次, 最终获得具有一定厚度的氧化铝涂层。

#### 4.2 浆料的基本性能

##### 4.2.1 PVP 添加对粘度的影响

利用 NDJ-7 型旋转粘度计测量浆料的粘度, 图 4.2 给出了 PVP 含量对浆料体系粘度的影响。从图中可以看出随着 PVP 含量的增加, 浆料的粘度逐渐增大, 从

$x_{PVP}$  为 0 时的  $1.8\text{mPa}\cdot\text{s}$  升高到  $x_{PVP}$  为 2.0 时的  $19.6\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。因此可见 PVP 的添加增大了浆料的粘度。

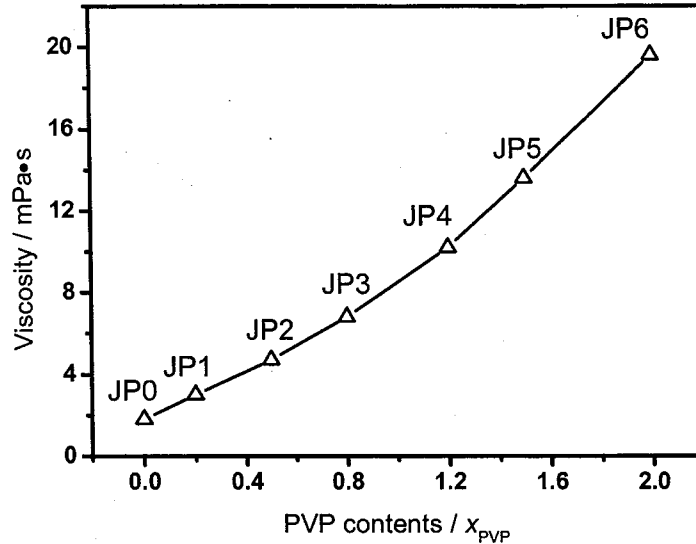


图 4.2 PVP 含量对浆料粘度的影响

#### 4.2.2 PVP 添加对纳米粒子的悬浮稳定性的影响

对于刚获得的没有添加 PVP 的浆料 JP0，能够观察到，在大约 10min 后浆料中纳米  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子开始聚集并逐渐沉降到烧杯底部，图 4.3 (a) 给出了 JP0 样品中纳米粒子之间的团聚状况，在图中，纳米  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子相互团聚形成团聚体，另外，还观察到 2~3 纳米左右的勃姆石胶体粒子包覆在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子周围（图 4.3 (a) 左下角附图），这说明  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子易于吸附较小的勃姆石胶体粒子。当 PVP 添加后可以发现其对纳米  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子的悬浮稳定性有着非常大的影响：当 PVP 添加量较少时 ( $x_{PVP} \leq 0.8$ )，浆料体系极不稳定，悬浮着的纳米  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子立即絮凝并完全沉降到烧杯底部，而上部则为透明的勃姆石胶体；随着 PVP 含量的增加到  $x_{PVP} \geq 1.2$ ，浆料体系中纳米  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子趋于悬浮稳定，如对于  $x_{PVP} = 1.2 \sim 1.5$  的浆料样品，48h 后仍未观察到沉淀的产生。图 4.3 (b) ~ (d) 分别给出 JP2、JP5 和 JP6 三个添加 PVP 的典型浆料样品中纳米  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子的分散状况，可以看出 JP2 中粒子之间的团聚依然严重，而 JP5 与 JP6 中纳米粒子则分散得较好，这与对浆料悬浮稳定性的观察相一致。也可以说明过少的 PVP 添加不利于纳米粒子在浆料体系中的悬浮稳定。

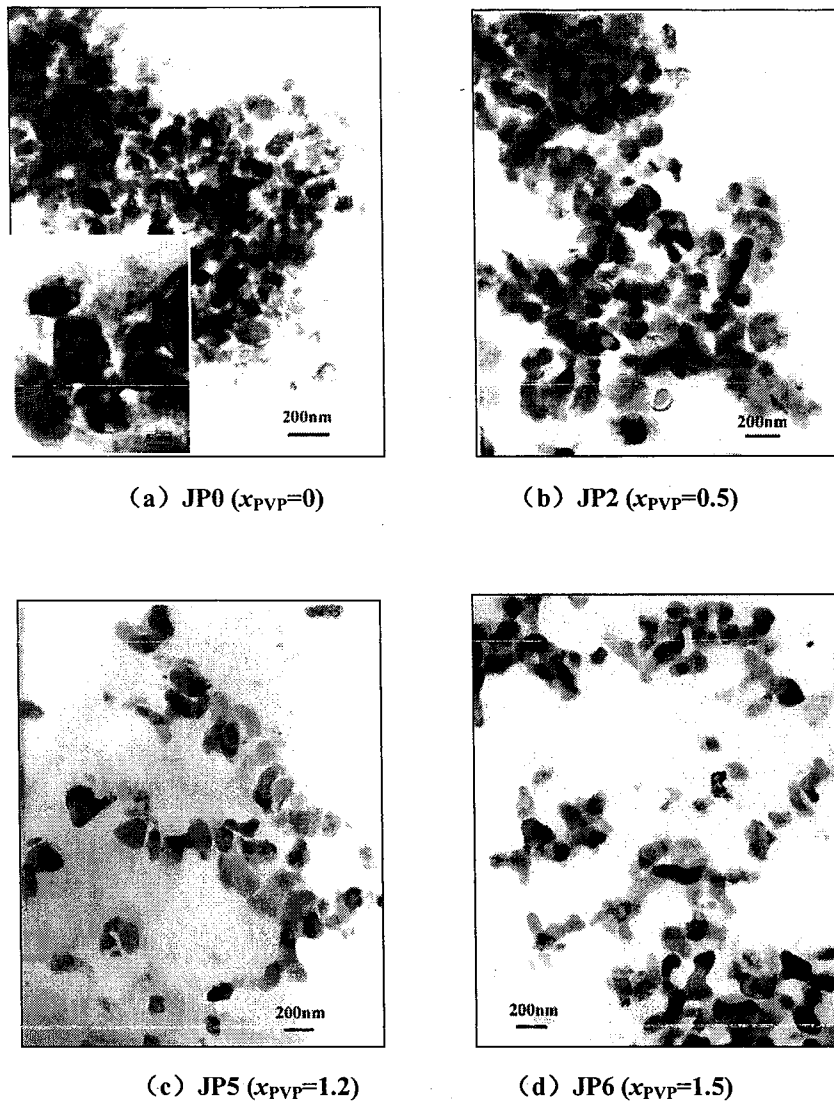


图 4.3 典型浆料样品中纳米 $\alpha$ - $Al_2O_3$ 粒子的TEM照片

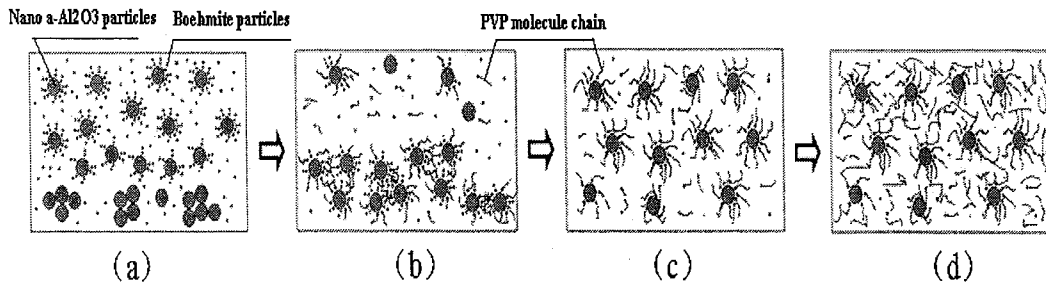


图 4.4 PVP 在浆料中所起作用的示意图

为了探讨PVP的影响,可以用图 4.4 (a)~(d)的示意图来解释图 4.3 (a)~(d)的TEM照片。在勃姆石溶胶中,勃姆石胶体粒子的尺寸为 1~2nm,其成份为 $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ <sup>[214, 215]</sup>,当尺寸较大的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子(平均粒径~120nm)添加到勃姆石溶胶后,带有 7 价正电荷的勃姆石胶体粒子依靠微弱的静电作用极易吸附在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子周围(图 4.4 (a)),使之带上正电荷,利用静电稳定机制可以使体系悬浮稳定。但是在本研究中由于所添加的纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子数量较多,而勃姆石溶胶的粘度又比较小,约 1.8mPa·s,相对而言这种静电作用显的比较微弱,因此在经过一段时间后大部分粒子仍然聚沉下去。当加入少量 PVP 后( $x_{\text{PVP}}=0.5$ ),纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子之间立刻发生严重絮凝,完全沉降到容器的底部,这主要归因于PVP与勃姆石胶体粒子之间的作用:在PVP结构中(图 4.1),C=O基团具有很强的活性,能与胶体粒子中的一OH基团形成较强的氢键<sup>[202, 206]</sup>,因而降低了勃姆石胶体粒子在纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的吸附,削弱了静电稳定机制,从而导致絮凝现象的产生(图 4.4 (b))。当溶胶中PVP含量达到 $x_{\text{PVP}}\geq 1.2$ ,除了一部分与勃姆石粒子形成较强的氢键外,余下的部分能吸附在纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子周围,依靠其较长的分子链,形成空间位阻稳定机制,再加上较高的浆料粘度(图 4.2),纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子悬浮稳定且分散均匀(图 4.4 (c) (d))。但是,更多PVP的添加则会导致浆料的粘度过大,反而对涂覆过程不利,从试验中发现JP6的涂层非常容易出现剥落等现象。

### 4.3 涂层结构的表征

#### 4.3.1 厚度

表 4.1 给出了经 5~8 次涂覆后JP0~JP6 七个样品涂层的厚度与涂覆次数的关系,从表中可以看出涂层的厚度分别为 14、20、18、15、11、11 和 10 $\mu\text{m}$ ,而且呈现:随着PVP的增加,涂层的厚度逐渐降低,在 $x_{\text{PVP}}\geq 1.2$ 后,涂层的厚度则几乎保持不变。涂层厚度的这种变化与纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子的分散状态有着密切的关系:当加入少量的PVP后,纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子之间的团聚非常严重,团聚体相当于微米量级的填充物,每涂覆一次,则涂层的厚度最厚;然而,随着PVP的添加,纳米粒子分散性得到改善,并逐渐趋于均匀,因而厚度逐渐下降,在 $x_{\text{PVP}}\geq 1.2$ 后则几乎保持不变。

表 4.1 不同 PVP 添加对涂层厚度的影响

| 编号  | PVP含量 ( $x_{PVP}$ ) | 涂覆次数 (N) | 涂层厚度 (T, $\mu\text{m}$ ) | 平均单层厚度(T/N) |
|-----|---------------------|----------|--------------------------|-------------|
| JP0 | 0                   | 8        | 23                       | 2.8         |
| JP1 | 0.2                 | 5        | 20                       | 4.0         |
| JP2 | 0.5                 | 5        | 18                       | 3.6         |
| JP3 | 0.8                 | 5        | 15                       | 3.0         |
| JP4 | 1.2                 | 5        | 11                       | 2.2         |
| JP5 | 1.5                 | 5        | 11                       | 2.2         |
| JP6 | 2.0                 | 5        | 10                       | 2.0         |

4.3.2 涂层的热重 (TG) 以及 XRD 表征

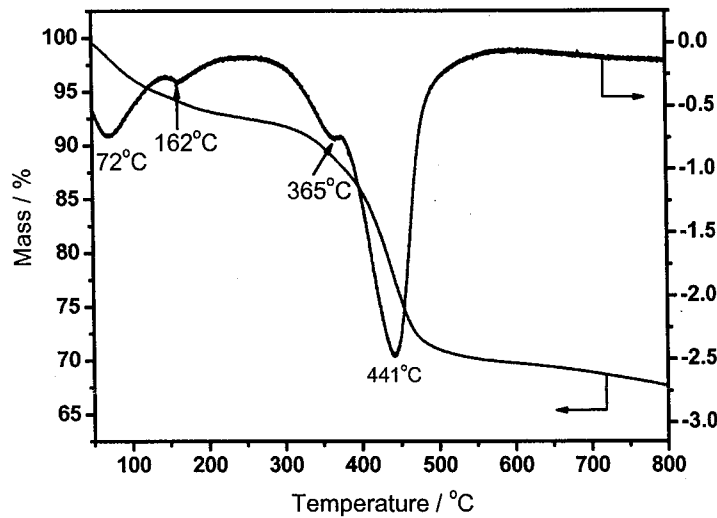


图 4.5 JP4 涂层的热重 (TG) 图谱

我们利用Pyris1 TG装置对JP4 ( $x_{PVP}=1.2$ ) 样品进行了热重分析, 实验在空气气氛下进行, 升温速率为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。图 4.5 给出了该涂层的热重 (TG) 图谱。从图中可以看出存在四段明显的热失重过程, 他们分别为: (1) 在  $0\sim 150^{\circ}\text{C}$ , 峰值为  $72^{\circ}\text{C}$ , 这是由于溶胶中水分蒸发所致; (2) 在  $150\sim 209^{\circ}\text{C}$ , 峰值为  $162^{\circ}\text{C}$ , 对应于溶胶中残留的有机成分的挥发; (3) 在  $303\sim 380^{\circ}\text{C}$ , 峰值为  $365^{\circ}\text{C}$ , 该段质量损失则是由于勃姆石分解脱附结构水形成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (4)  $380\sim 550^{\circ}\text{C}$ , 峰值为  $441^{\circ}\text{C}$ , 该段质量损失最大, 完全是由PVP的热分解以及氧化去除所造成的。而在  $550^{\circ}\text{C}$ 以后, 涂层只有轻微的热失重, 一直延续到  $800^{\circ}\text{C}$ , 这与涂层中羟基的

脱附有关。因此可以通过该图来确定涂层的最佳热处理温度为 550℃。

图 4.6 为 JP4 涂层在不同温度下的 XRD 图谱。该图谱与 J4 的 XRD 图谱（图 3.5）相似，经 550℃ 热处理后，涂层仍然只是由  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  以及少量  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  所组成，没有残留 PVP。

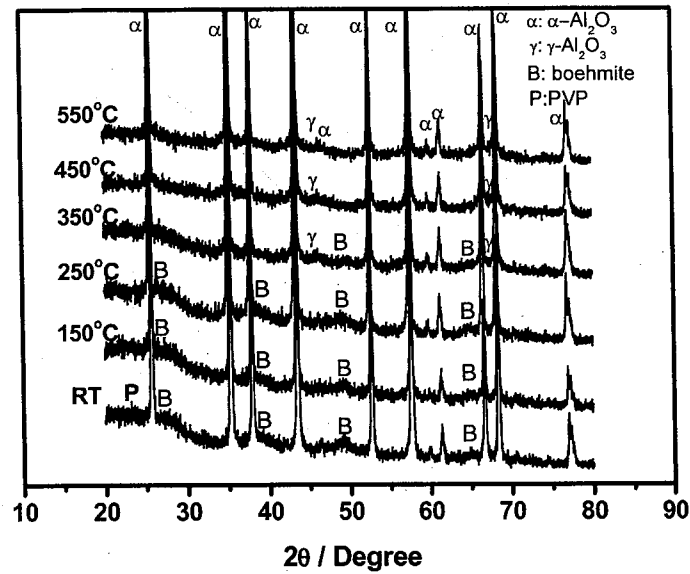
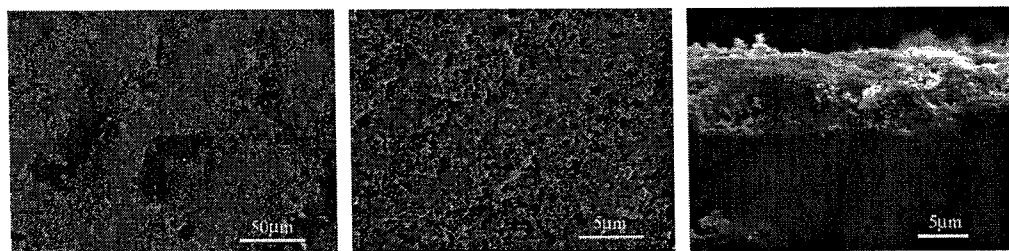
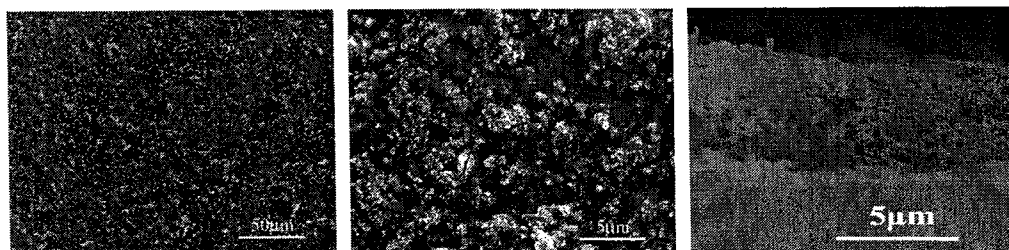


图 4.6 JP4 涂层在不同温度下的 XRD 图谱

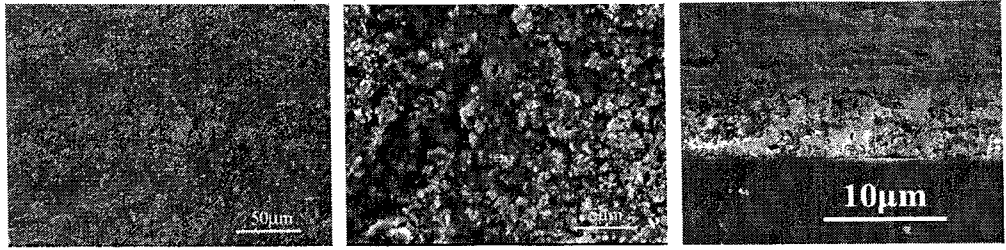
### 4.3.3 SEM 形貌观察



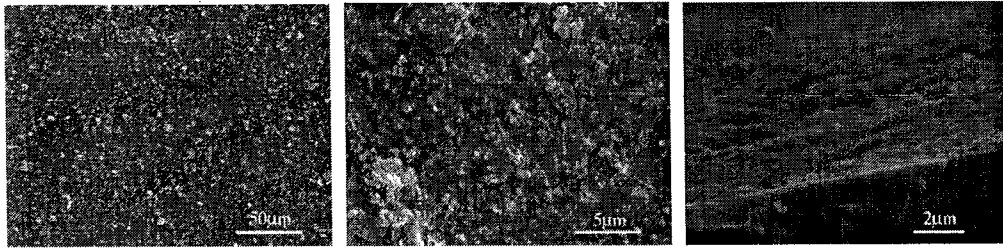
(a) JP1 ( $x_{pvp}=0.2$ )



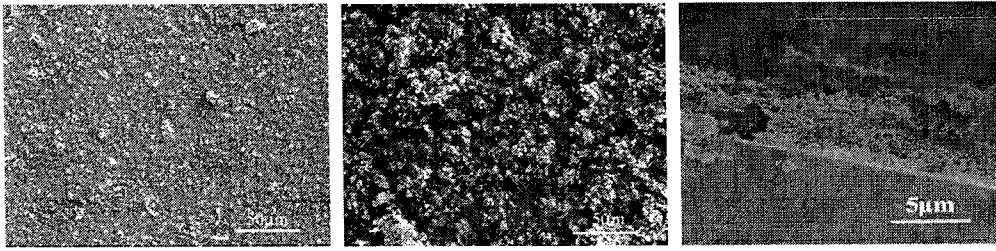
(b) JP2 ( $x_{pvp}=0.5$ )



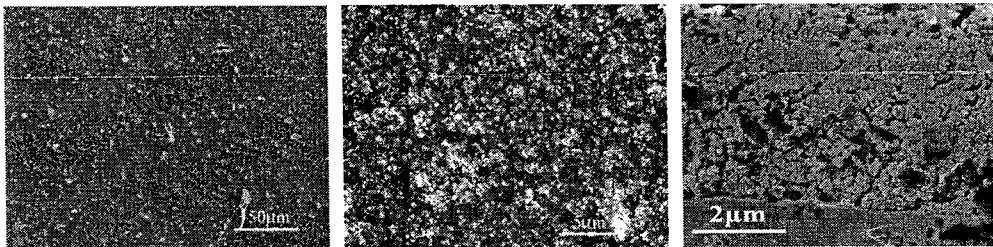
(c) JP3 ( $x_{pvp}=0.8$ )



(d) JP4 ( $x_{pvp}=1.2$ )



(e) JP5 ( $x_{pvp}=1.5$ )



(f) JP6 ( $x_{pvp}=2.0$ )

图 4.7 经 550℃ 热处理后涂层的表面与断面的结构形貌图 (涂覆 2 次)

图 4.7 给出了经 550℃ 热处理后涂层的表面和断面的形貌图。从图中可以看出, 随着 PVP 含量的增加, 涂层的表面粗糙度降低, 再根据断面形貌图, 涂层的致密度在不断增加, 而当  $x_{pvp}=1.2$  时, 涂层的致密度最高, 由图 4.3 可见, 这时浆料悬浮稳定性也最好, 这进一步说明浆料中纳米粒子悬浮稳定性的提高有利于获得更致密的涂层。但是当  $x_{pvp}$  达到 2.0 后, 由于浆料的粘度过大, 以及较高 PVP 含量, 待其热解后易产生大量的孔洞, 反而不利于获得更加致密的涂层 (图 4.7

(f))。

#### 4.4 涂层的电学性能

相关的电学性能测试仍然在第二章所描述的自制实验装置上开展,测试的性能包括介电击穿强度、绝缘电阻以及介电性能(介电常数和介电损耗)。

##### 4.4.1 涂层介电击穿强度 ( $E_b$ )

表 4.2 不同 PVP 含量对涂层介电击穿强度的影响

| 温度    | 参数              | 样 品                   |                       |                       |                       |                       |                       |                       |     |
|-------|-----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----|
|       |                 | JP0                   | JP1                   | JP2                   | JP3                   | JP4                   | JP5                   | JP6                   |     |
|       |                 | ( $d=23\mu\text{m}$ ) | ( $d=20\mu\text{m}$ ) | ( $d=18\mu\text{m}$ ) | ( $d=15\mu\text{m}$ ) | ( $d=11\mu\text{m}$ ) | ( $d=11\mu\text{m}$ ) | ( $d=10\mu\text{m}$ ) |     |
| 100°C | 击穿电压<br>(V)     | $U_1$                 | 1500                  | 500                   | 300                   | 500                   | 750                   | 600                   | 350 |
|       |                 | $U_2$                 | 1100                  | 600                   | 500                   | 600                   | 850                   | 620                   | —   |
|       |                 | $U_3$                 | 1550                  | 450                   | 500                   | 650                   | 700                   | 700                   | —   |
|       | 平均 $U_a$        | 1383                  | 517                   | 433                   | 583                   | 767                   | 642                   | 350                   |     |
|       | 击穿强度<br>(kV/mm) | $E_b=U_d/d$           | 62                    | 26                    | 24                    | 39                    | 70                    | 58                    | 35  |
| 200°C | 击穿电压<br>(V)     | $U_1$                 | 1300                  | 350                   | 300                   | 300                   | 600                   | 520                   | 350 |
|       |                 | $U_2$                 | 850                   | 300                   | 400                   | 530                   | 400                   | 620                   | —   |
|       |                 | $U_3$                 | 1200                  | 400                   | 450                   | 600                   | 820                   | 650                   | —   |
|       | 平均 $U_a$        | 1117                  | 350                   | 383                   | 477                   | 606                   | 597                   | 350                   |     |
|       | 击穿强度<br>(kV/mm) | $E_b=U_d/d$           | 50                    | 18                    | 21                    | 32                    | 55                    | 54                    | 35  |
| 300°C | 击穿电压<br>(V)     | $U_1$                 | 700                   | 500                   | 400                   | 450                   | 400                   | 450                   | 300 |
|       |                 | $U_2$                 | 1200                  | 480                   | 500                   | 500                   | 450                   | 480                   | —   |
|       |                 | $U_3$                 | 1000                  | 600                   | 400                   | 520                   | 600                   | 350                   | —   |
|       | 平均 $U_a$        | 967                   | 527                   | 433                   | 490                   | 483                   | 427                   | 300                   |     |
|       | 击穿强度<br>(kV/mm) | $E_b=U_d/d$           | 43                    | 26                    | 24                    | 33                    | 44                    | 39                    | 30  |

|       |                 |             |      |     |     |     |     |     |    |
|-------|-----------------|-------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|----|
|       | $U_1$           | 1100        | 300  | 110 | 300 | 600 | 500 | 270 |    |
| 400°C | 击穿电压<br>(V)     | $U_2$       | 1000 | 400 | 260 | 350 | 650 | —   |    |
|       |                 | $U_3$       | 900  | 600 | 250 | 440 | 500 | —   |    |
|       |                 | 平均 $U_a$    | 1000 | 433 | 207 | 363 | 583 | 270 |    |
|       | 击穿强度<br>(kV/mm) | $E_b=U_a/d$ | 44   | 22  | 12  | 24  | 53  | 47  | 27 |

注：“\*”表示在击穿时前电极处发生侧闪

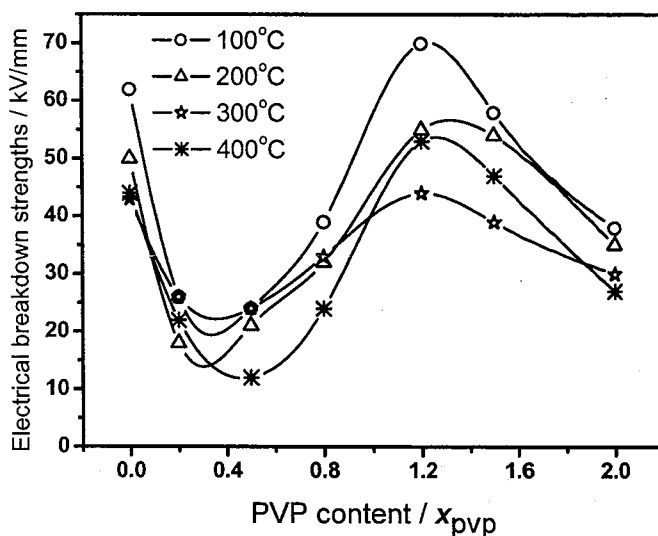


图 4.8 不同 PVP 含量对涂层介电击穿强度的影响

#### 4.4.2 电阻率以及电导机制

图 4.9 显示了不同测试温度条件下涂层中 PVP 含量与电阻率之间的关系。可以看出随着 PVP 的添加，电阻率发生变化：当添加少量 PVP（即， $x_{pvp}$  低于 0.5）时，涂层的电阻率整体降低近 1 个数量级，然后随着 PVP 含量的增加，涂层的电阻率逐渐增大，当  $x_{pvp}=1.2$  (JP4) 时达到一个最大值，如在 150°C 时，其电阻率为  $3.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ ，当继续增大至  $x_{pvp}=1.5$  时则略有降低。涂层电阻率的变化与涂层的致密度的改变有着密切的关系，由于 JP4 样品的致密度最高，相应地其电阻率也最高。

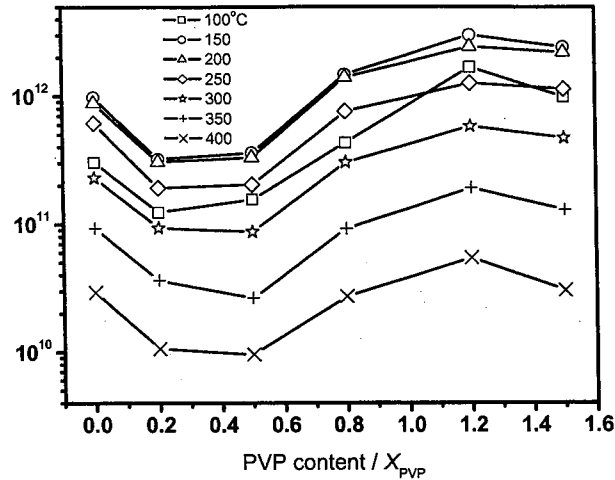


图 4.9 不同测试温度下涂层中 PVP 含量与电阻率之间的关系

图 4.10 给出了温度对涂层电阻率的影响,而图 4.11 则给出了涂层的 $\log(\sigma \cdot T)$ 与 $1/T$ 之间的关系图。从图 4.10 可以看出:开始时,涂层的电阻率随着温度的升高而逐渐升高,当温度达到 $150^{\circ}\text{C}$ 时,电阻率达到极大值,继续升温时,电阻率逐渐下降,这与第三章中涂层样品J1~J4 的电阻率变化规律相似,出现上述现象的主要原因是与涂层中吸附的水分以及涂层致密程度有关。随着温度升高到 $150^{\circ}\text{C}$ ,涂层中大部分吸附的游离水分被除去,涂层电阻率达到最大值。但是,仍然会有一些羟基残留在涂层中(图 2.11),随着温度继续升高( $250\sim 400^{\circ}\text{C}$ ),这些羟基作为自由电荷,热扩散加快,最终导致电阻率的降低。对于JP4 样品而言,由于其具有较高的致密度,相应的所吸附的水分较少,涂层的电阻率也很高。另外,从图 4.11 中看出,在 $250\sim 400^{\circ}\text{C}$ ,涂层的电导率与温度之间符合 Arrhenius 方程(式3.7),经过计算,涂层样品的电导活化能 $E_a$ 为分别为 0.28、0.28、0.29、0.31、0.30 和 0.34eV。

综上所述,JP4 样品的电阻率比JP0 (J4) 增大近一个数量级,与J2 样品的电阻率相当,这说明涂层致密愈高,其电阻率愈大;JP4 涂层在高温条件下的电导激活能没有太大的改变,都在 0.3eV 左右,这说明高温条件下涂层的结构因素对电导率的影响较小,而且这个电导激活能均小于氧化铝中 $\text{Al}^{3+}$ 等离子电导活化能 $1\sim 4.8\text{eV}$ ,同时也表明涂层中吸附的物质特别是水分是自由电荷的来源<sup>[216]</sup>。

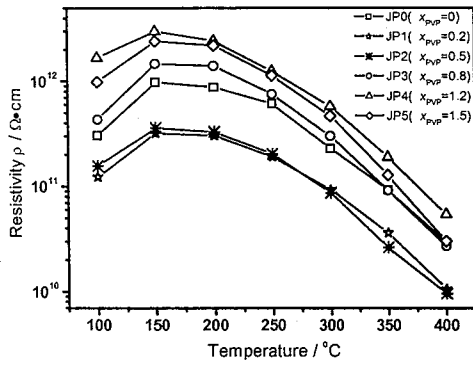
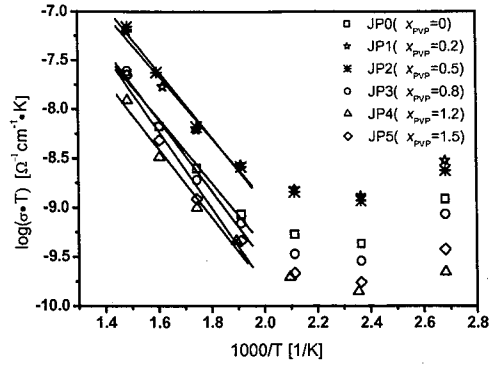


图 4.10 涂层在不同温度下的电导率图



4.11 涂层的  $\log(\sigma \cdot T)$  与  $1/T$  之间的关系图

### 4.4.3 介电性能

图 4.12 给出 JP4 涂层样品在不同温度下的介电损耗 ( $\tan\delta$ ) 以及介电常数 ( $\epsilon$ ) 的频率谱图, 从图 4.12 中可以看出, 介电损耗随着温度上升而增加, 随着频率的增加而降低; 而介电常数也是随着温度上升而增加, 随着频率的增加而降低。涂层的曲线变化趋势与图 3.10 (e) 以及图 3.11 (e) 中显示的 JP0 (J4) 的  $\tan\delta$  以及  $\epsilon$  的频率谱图大致一致, 这说明空间电荷极化仍是 JP4 涂层内部主要的极化机制, 而 PVP 的添加并没有改变这一极化机制。表 4.3 列出了 1MHz 下 JP4 样品的介电损耗  $\tan\delta$  和介电常数  $\epsilon$ , 从表中可以看出:  $\tan\delta$  随着温度的升高呈现先减小后增加的趋势, 在 200°C 时达到最小值 0.0466, 显然这与在该温度下吸附的水分完全脱附有关; 而对于  $\epsilon$ , 随着温度的升高一直在增大, 从 100°C 时的 4.2 增加到 400°C 时的 5.5。

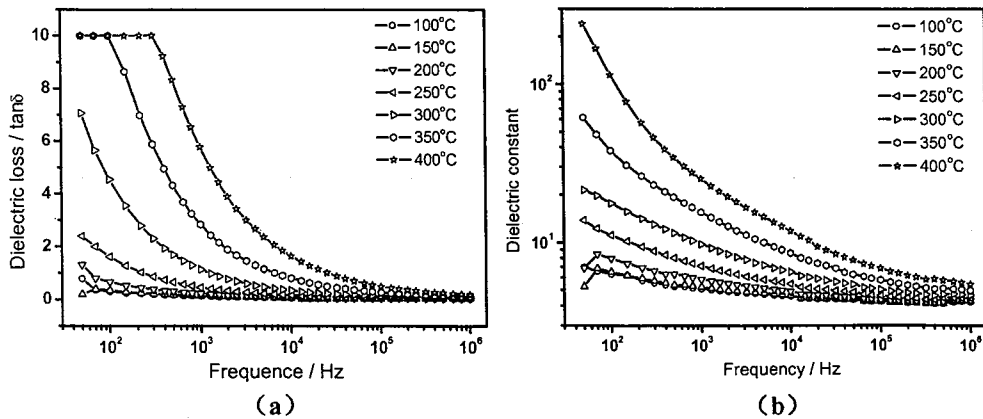


图 4.12 涂层 JP4 ( $x_{PVP}=1.2$ ) 的 (a) 介电损耗与 (b) 介电常数的频率谱图

表 4.3 1MHz 下 JP4 样品的介电损耗和介电常数

| Temperature (°C) | 100    | 150    | 200    | 250    | 300    | 350    | 400    |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Tan $\delta$     | 0.1049 | 0.0547 | 0.0466 | 0.0538 | 0.0760 | 0.1214 | 0.1855 |
| $\epsilon$       | 4.2    | 4.3    | 4.3    | 4.5    | 4.7    | 5.0    | 5.5    |

为了更仔细地研究 PVP 的添加对涂层极化机制的影响,我们将 400°C 下 J4 (J4) 以及 JP4 样品的介电损耗和介电常数相比较并显示于图 4.13 (a) (b) 中。从图中可以发现在低频区域 JP4 的  $\tan\delta$  和  $\epsilon$  要高于 J4 样品的  $\tan\delta$  和  $\epsilon$ , 而在高频区域两个样品则趋向一致。这说明 JP4 样品的空间电荷极化在低频区域更为严重, 而这恰恰是由于 PVP 的作用: 相对于 J4, 在 JP4 中 PVP 使纳米粒子分散较为均匀, 纳米粒子的表面效应显得较为突出, 从而导致空间电荷极化更为严重, 因而由此引起的较大的介电损耗和介电常数。

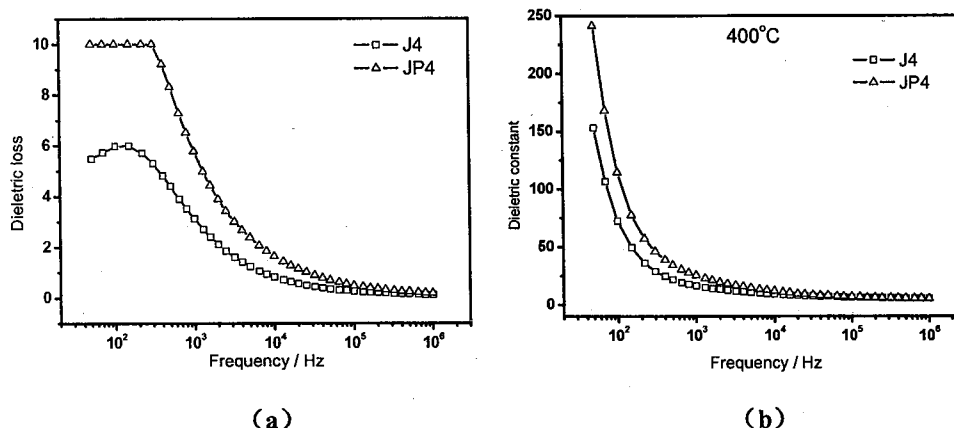


图 4.13 400°C 下 JP4 和 J4 样品的 (a) 介电损耗以及 (b) 介电常数

#### 4.5 本章小结

- 1) 适量 PVP ( $x_{\text{PVP}}=1.2$ ) 添加到勃姆石溶胶与纳米  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子的浆料中利用空间位阻稳定机制改善纳米粒子的悬浮稳定性, 而纳米粒子悬浮稳定性的提高有利于获得均匀致密且较厚的氧化铝涂层;
- 2) 通过 SEM 观察发现在 PVP 添加量为  $x_{\text{PVP}}=1.2$  时涂层的致密度最高, 该涂层在 100°C 时的介电击穿强度为 70kV/mm, 150°C 时的电阻率为  $3.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ ;
- 3) 对于 PVP 添加量为  $x_{\text{PVP}}=1.2$  时的涂层, 由于 PVP 使纳米粒子分散更为均匀,

导致空间电荷极化更为严重，因而在低频区域该涂层的介电损耗以及介电常数高于未加PVP的涂层，在 1MHz和 150℃下涂层的介电损耗和介电常数分别为 0.0466 以及 4.3。

## 第五章 纳米复合易熔绝缘玻璃体系的制备及性能研究

易熔玻璃也可称之为低熔点玻璃,是指软化温度(熔点)低于 $600^{\circ}\text{C}$ 的玻璃<sup>[93,97]</sup>,它是除了氧化铝等陶瓷材料外另一类可供选择的能用作金属基底表面绝缘涂层的材料,这是因为:(1)该类材料拥有相当好的绝缘性能<sup>[94,95,217]</sup>;(2)软化点低,有利于绝缘涂层的低温制备,对一般金属的影响不大;(3)其热膨胀系数比较高,与金属基底的热膨胀系数相接近,(如不锈钢等金属的热膨胀系数为 $14.7\sim 20.2\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ),这样就有利于缓解涂层与基底材料由于热膨胀系数不匹配所造成的开裂;(4)玻璃的成份易调控,通过改变成份可以达到调节软化点、热膨胀系数以及电学等性能的目的。

易熔玻璃软化温度的降低与电子或阴离子对正电荷的屏蔽程度有关,而屏蔽程度取决于离子的极化率<sup>[93]</sup>,即,离子的电子相对于原子核的位移。离子的极化率越高,物质的软化温度就越低;另外,增大阴离子与阳离子的比例也能改善阳离子的屏蔽程度,从而降低熔化温度。易熔玻璃可以根据玻璃成份中那些降低玻璃软化温度的元素或者氧化物的名称分为:硼硅酸盐玻璃、铅玻璃、磷酸盐玻璃、铋玻璃、铊玻璃、钒玻璃、碲玻璃以及锗玻璃等<sup>[93,94]</sup>,其中又以铅玻璃<sup>[95]</sup>和硼硅酸盐玻璃<sup>[219]</sup>使用最多。虽然铅玻璃有着优良的绝缘性能和较为合适的软化点,但是由于铅等重金属元素对人体的危害较大,因而在本研究中不予考虑。而硼硅酸盐玻璃原料简单易得、没有危害人身体健康的成份,因而选择作为研究对象。高淑雅等人<sup>[219]</sup>利用 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 以及 $\text{Na}_2\text{O}$ 等为原料制备了一种电绝缘用的硼硅酸盐类易熔玻璃,其绝缘电阻大于 $200\text{M}\Omega$ ,而热膨胀系数为 $12.38\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ,与一般常用的金属材料相当,这将有利于缓解由于热膨胀系数不匹配所带来的一系列问题。

在硼硅酸盐玻璃中,如此高的热膨胀系数主要得益于大量 $\text{Na}_2\text{O}$ 等碱金属氧化物成份的添加<sup>[96]</sup>。但是在这些玻璃中 $\text{Na}^+$ 等碱金属离子的离子半径大,化合价低,因此离子电场强度小,吸引氧原子的能力弱,因而与氧的结合就很弱,受热后,容易移动,成为导电的离子,最终削弱玻璃的电阻<sup>[220]</sup>。因此在应用过程中所面临的一个问题是如何解决在含有 $\text{Na}^+$ 等碱金属离子的高热膨胀系数的硼硅酸

盐易熔玻璃中，在保持其较高的热膨胀系数的情况下又能改善其电学性能。

纳米刚性粒子有着巨大的比表面积以及界面特性，如果它能分散在硼硅酸易熔玻璃中，这些纳米刚性粒子对其电性能的改善是否有帮助？硼硅酸盐的种类很多，在本章中作者以文献[219]的配方制备出以 Si-B 系易熔玻璃为需要改进的易熔玻璃基础材料，这是由于它成分简单以及原料易得，然后通过在其中添加不同含量以及不同物质的纳米陶瓷粉体，来研究纳米粒子对易熔玻璃材料的结构、热膨胀系数、电学性能等方面的影响。

## 5.1 样品制备

### 5.1.1 Si-B 易熔玻璃粉的制备

表 5.1 为文献[219]提供的Si-B易熔玻璃体系的成份表，其中：SiO<sub>2</sub>是玻璃网络的形成体；B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>也是玻璃的形成体，另外还具有强助熔作用；ZnO易被极化，能增加玻璃的化学稳定性；CaO、BaO以及MgO则起到增强玻璃电绝缘性能、澄清熔体等作用；Na<sub>2</sub>O有利于降低玻璃体的软化温度，使玻璃柔软易于成形，也增加玻璃的热膨胀系数，而K<sub>2</sub>O添加则是为了与Na<sub>2</sub>O配合以形成“双碱”效应<sup>[221]</sup>来降低玻璃的电导率；少量Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>能防止玻璃的分相，同时也可以增加玻璃的弹性以及化学稳定性等。

表 5.1 Si-B 易熔玻璃成份

| 成份          | SiO <sub>2</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZnO | CaO | MgO | BaO | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|-------------|------------------|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-------------------|------------------|--------------------------------|
| 含量<br>(wt%) | 41.5             | 20                            | 10  | 5.5 | 3.5 | 2   | 11                | 6.5              | <1                             |

在玻璃原料的制备过程中，首先按照表 5.1 比例取一定量的石英砂、硼砂、氧化锌、碳酸钙、氧化镁、碳酸钡、碳酸钠、碳酸钾、氢氧化铝等粉末，然后将其混合、研磨均匀，并倒入氧化铝坩锅中，放置于熔炼炉中熔制。先在~600℃保温 30min，待其中的碳酸盐以及氢氧化物等分解完全后，再升温至 1180℃，并保温约 40min，打开炉门，将熔融态玻璃直接倒入水中淬冷，玻璃熔体在水中开裂，固化呈颗粒状，收集这些玻璃颗粒，经干燥，然后放入球磨罐中进行球磨，

即得到所需的低熔点玻璃粉体。

### 5.1.2 纳米复合 Si-B 易熔玻璃粉的制备

在本章中,所用的纳米陶瓷粉体为本实验室自制的纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (平均粒径 $\sim 120\text{nm}$ )粉体以及外购的纳米非晶 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉体(合肥开尔公司,粒径 $\sim 30\text{nm}$ ),这两种材料都有着比较优良的绝缘性能。粉体中,纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量分别为 20, 40% (质量百分数,下同),而纳米非晶 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的含量为 20%。在制备过程中,首先按上述比例称取纳米陶瓷粉体以及易熔玻璃粉体,然后将粉末混合体在球磨机上球磨 $\sim 10\text{h}$  (湿磨),取出干燥后即得到纳米复合 Si-B 易熔玻璃粉体。

### 5.1.3 试验样品的制备

用于电性能方面测试的样品是涂覆在  $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 1\text{mm}$  的不锈钢平板基体上的,而用于热膨胀系数等性能的测定的样品是块状样品。为表述方便,将添加有 20, 40wt% 纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的易熔玻璃涂层或块体样品标记为 AS20、AS40,而将添加 20wt% 纳米非晶 $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉体的样品标记为 NS20。

涂层样品的制备方法是:首先将复合粉体和少量有机高分子添加剂以及去离子水通过球磨的方式混合成均匀稳定的浆料,然后采用旋涂的方式制备玻璃涂层,旋涂的速度为 $\sim 500\text{ r/min}$ ,接着湿涂层在  $100^\circ\text{C}$  烘箱中烘干,然后在  $500\sim 600^\circ\text{C}$  (根据易熔玻璃具体的软化点来确定)条件下热处理 $\sim 10\text{min}$ ,接下来重复上述过程若干次以达到设定的厚度,最终得到所需的涂层样品。

块状样品的制备方法是:首先利用 769YP-40C 型台式粉末压片机将粉体压制成 $\phi 10\text{mm}$ 的圆片,压制过程为先在  $9\text{MPa}$  保压  $1\text{min}$ ,而后在  $18\text{MPa}$  保压约  $3\text{min}$ ,接着放置于  $100^\circ\text{C}$  的烘箱中保温约  $24\text{h}$  以除去样品中水分,然后在  $500\sim 600^\circ\text{C}$  左右烧结约  $4\text{h}$ ,随炉冷却,即得到所需的纳米复合易熔玻璃的块状样品。

## 5.2 热膨胀系数

利用 DIL 402 C 热膨胀仪测量块状样品的热膨胀系数,图 5.1 给出了 Si-B 玻璃、AS20 以及 NS20 块体样品在升温过程中样品的膨胀与温度的关系。从图中可以看出,随着温度的升高,每个样品先经历一段均匀热膨胀后在某一温度达

到软化点, 对于未添加纳米粉体的 Si-B 样品而言其软化点为 530℃, 而在添加纳米陶瓷粉体后, 软化点分别提高到 583℃(样品 AS20)以及 585℃(样品 NS20), 而且这些软化温度均远高于所设定的 400℃使用温度。这说明纳米粒子的添加增加了玻璃的软化点, 但是增加的幅度不是很高, 所以并不影响在金属基体上低温制备易熔玻璃绝缘涂层。

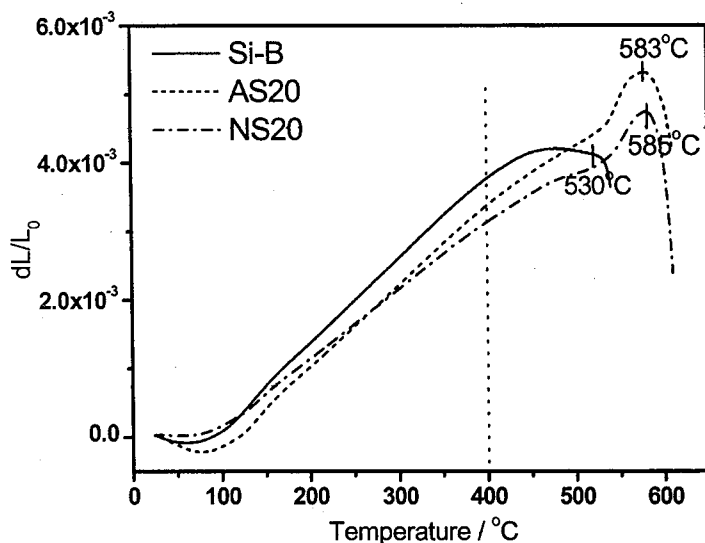


图 5.1 样品的尺寸与温度的关系图

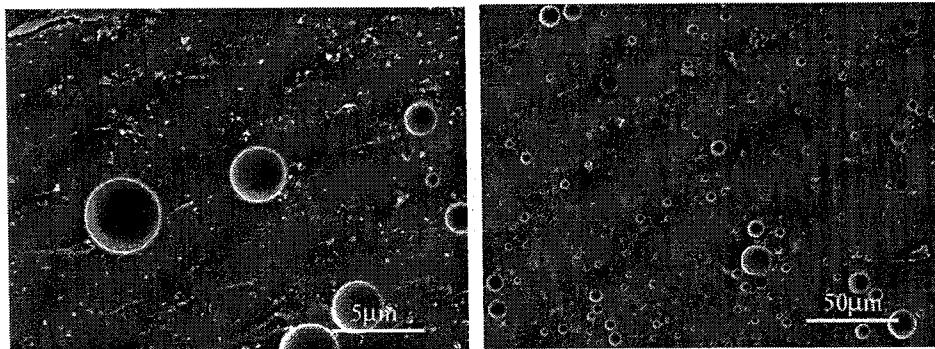
另外, 根据该图计算出 Si-B, AS20 以及 NS20 的热膨胀系数分别为:  $12.26 \times 10^{-6}$ ,  $11.8 \times 10^{-6}$  以及  $9.97 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ , 因此可以看出随着纳米陶瓷粉体的添加, 易熔玻璃体系的热膨胀系数呈现微弱的下降, 而 NS20 的降幅比较大。关于两相复合材料的热膨胀系数, 有表达式<sup>[222]</sup>:

$$\alpha = \frac{\alpha_p V_p E_p + \alpha_m V_m E_m}{V_p E_p + V_m E_m} \quad (5.1)$$

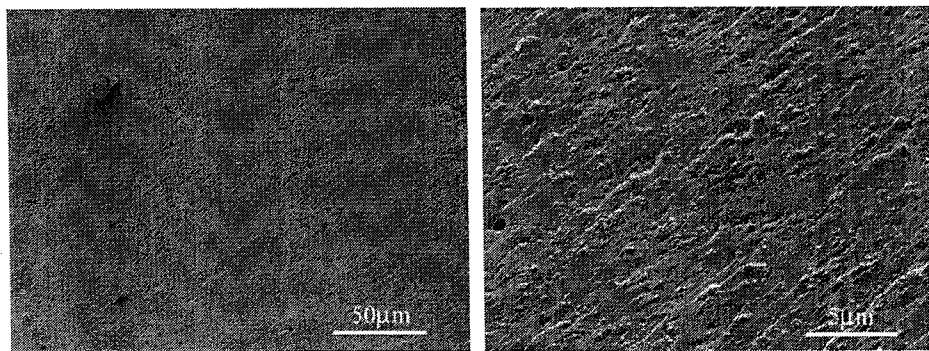
式中  $\alpha$ ,  $V$ ,  $E$  分别为热膨胀系数、体积分数、弹性模量, 下标  $p$ ,  $m$  分别指第二相颗粒和基体。由于纳米  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的热膨胀系数为  $8.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ , 而纳米非晶氮化硅的热膨胀系数约为  $4.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ , 所以在相同添加含量的情况下, 导致 NS20 的热膨胀系数的降幅比 AS20 的降幅要大。虽然在添加纳米粒子以后玻璃的热膨胀系数有所下降, 但是仍能满足应用的需求。

### 5.3 样品断口的 SEM 观察

图 5.2 给出了样品断口的SEM形貌图。从图 5.2 (a) 中可以看出Si-B样品断口光滑致密，分布着较多尺寸不等的闭口气孔。这些气孔是由玻璃在烧制过程中发生的一系列物理、化学变化所形成的，当玻璃由高温冷却时，其中的气泡因液体粘度较大，没有足够的能量或来不及从表面逸出，而被凝结的玻璃包围，残留在玻璃体内<sup>[98]</sup>。然而当添加 20%纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 或非晶 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 后（图 5.2 (b) (c)），可以看到纳米粒子均匀地分散在基体中并且与基体相互浸润，断面也非常致密，除了NS20 有少量的“针孔”外没有出现尺寸很大的气孔，这说明少量纳米粒子的添加极大地降低易熔玻璃中所封闭的气孔数目，可能与纳米粒子降低玻璃熔体粘度便于气体的逸出有关。但是当纳米粒子添加过多时，例如AS40 样品（图 5.2 (d)），断面的致密度反而变得很差，存在较多微小的气孔，还可以看出纳米粒子之间的团聚也非常严重，可以认为正是这种严重的团聚体阻碍了气体从玻璃体内逸出。



(a) Si-B



(b) AS20

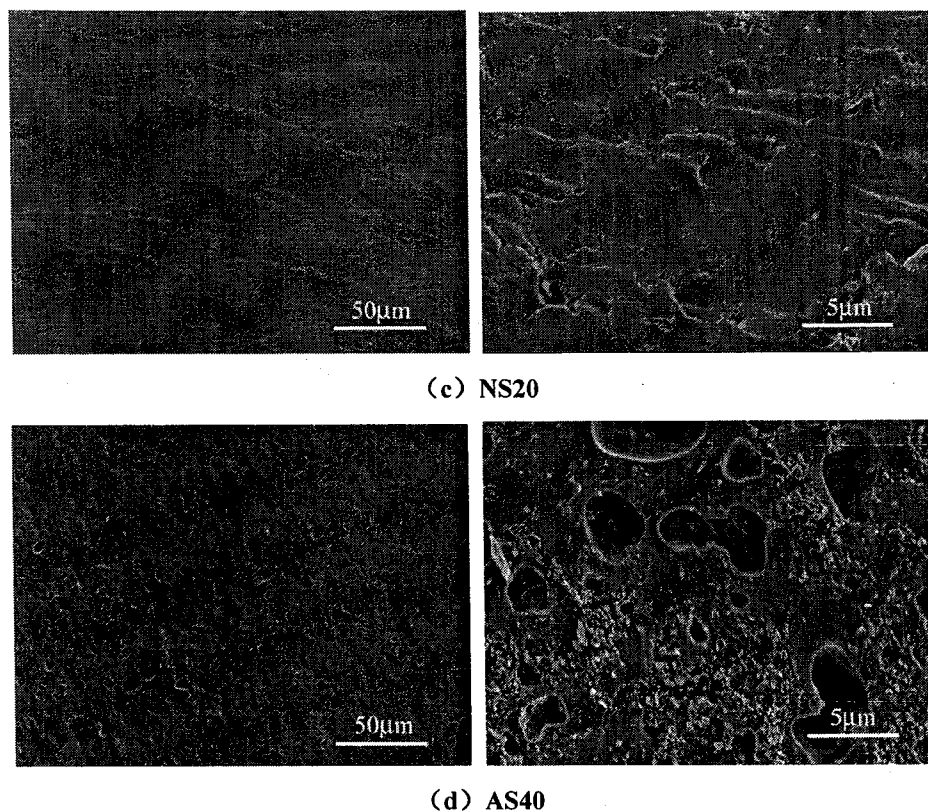


图 5.2 样品的断面形貌

#### 5.4 介电击穿强度 ( $E_b$ )

利用LK2672C耐压测试仪（常州新区蓝光电子有限公司）测量Si-B、AS20以及NS20涂层样品在不同温度下的介电击穿强度 ( $E_b$ )，测试结果如图 5.3 所示。在低温阶段，随着温度的升高，样品的  $E_b$  增加，在 150℃ 左右达到最高值，这与吸附的水分脱附有关；而在 200~350℃，涂层的  $E_b$  几乎保持不变；在 350~400℃， $E_b$  急剧下降，这与在高温条件下热击穿程度加剧、以及碱金属离子移动能力较强有着密切的关系。另外，从结果中可以明显地看到纳米粒子的添加改善了易熔玻璃体系的介电强度，当添加 20% 纳米  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷粒子时，在 150℃， $E_b$  从 26kV/mm 提升到的 33kV/mm。但是对于纳米非晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的添加，样品的  $E_b$  没有变化，只是在高温阶段表现地较明显。根据 Gerson—Marshall 模型，材料结构的致密程度对介电击穿强度有着极大的影响，从图 5.3 可以看到，AS20 的致密程度最高，相应地，其  $E_b$  值也最大。

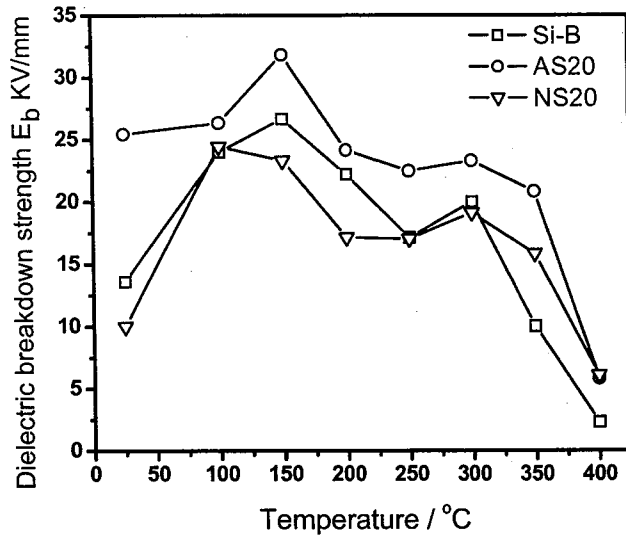


图 5.3 涂层样品在不同温度下的介电击穿强度

### 5.5 涂层样品的电阻率与电导机理

利用LK2679A型绝缘电阻测试仪测量涂层样品Si-B、AS20以及NS20在不同温度下的电阻率，结果见图5.4。从图中可以看到在添加纳米粒子后，涂层的体积电阻率均有不同程度的提高，在150 $^{\circ}\text{C}$ 左右的温区，AS20以及NS20样品的电阻率分别为 $1.45 \times 10^{13}$ 、 $9.38 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ ，比Si-B样品的 $2.18 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 高一到两个数量级，在250~400 $^{\circ}\text{C}$ 温区，纳米粒子的添加对易熔玻璃体积电阻率的提升更为显著，在400 $^{\circ}\text{C}$ ，AS20以及NS20样品的体积电阻率分别为 $7.38 \times 10^8$ 、 $7.26 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ，约高于Si-B样品的 $2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 两个数量级。

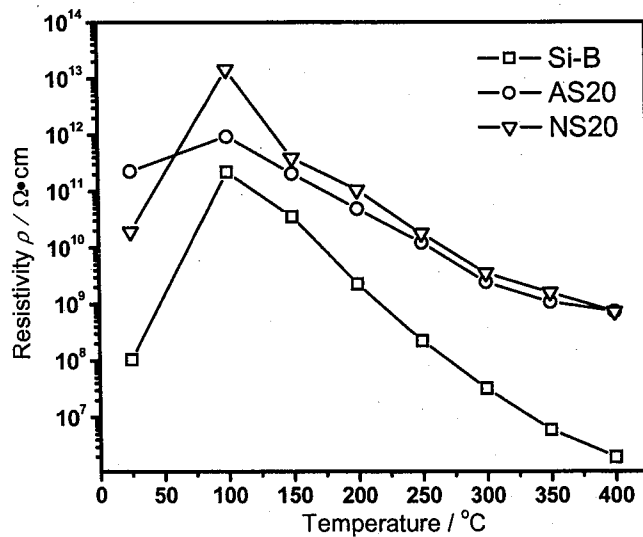


图 5.4 不同添加物样品的电阻率与温度的关系

为了探讨纳米复合易熔玻璃体系的电导机理，将涂层样品的 $\log(\sigma \cdot T)$ 与 $1/T$ 之间的关系显示于图 5.5 中，从图中可以看出，在 $100 \sim 400^\circ\text{C}$ 之间的区域，样品的电导率与 $1/T$ 之间的关系符合式 3.7 所表达的 Arrhenius 方程，同时根据拟合的直线确定式 3.8 中 A 与 B 的值，并计算出电导活化能 $E_a$ ，相关数据列于表 5.2 中，可以看出，当纳米粒子添加以后，A 值极大地降低，其中又以添加纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子的降幅最大，从 3.3131 降到 -1.5929，由于 $A \propto \log N$  ( $N$ 为载流子浓度)，这说明纳米粒子的添加极大地降低了易熔玻璃体系中可移动载流子（碱金属离子）的浓度。出现这种现象可能源于纳米粒子表面效应，在纳米粒子表面存在非常多的悬空键，比较容易与碱金属离子“复合”<sup>[223]</sup>，从而减少了可移动的碱金属离子。从表 5.2 中还可以看出，体系的电导活化能 $E_a$ 随着纳米粒子的添加而降低，例如 AS20，其电导活化能从 0.40eV 降低到 0.26eV，这说明在纳米复合易熔玻璃中游离的碱金属离子的迁移更加容易。这种情况可能与纳米粒子表面除了含有较多的悬空键外还存在着大量的空位等缺陷有关，这些缺陷的存在降低了碱金属离子移动的能垒，导致 $E_a$ 降低。因此，根据电导率的表达式<sup>[174]</sup>：

$$\sigma = nq\mu \quad (5.2)$$

其中 $n$ 为单位体积内的载流子数目； $q$ 为荷电量； $\mu$ 为载流子的迁移率，虽然纳米粒子的添加使电导活化能 $E_a$ 有所降低，从而提高载流子迁移率 $\mu$ ，但是由于载流子的浓度 $n$ 的降低占有主导地位，因此总的电导率仍然在下降，整体表现为纳米复合易熔玻璃体系的电导率低于 Si-B 样品 1 到 2 个数量级。

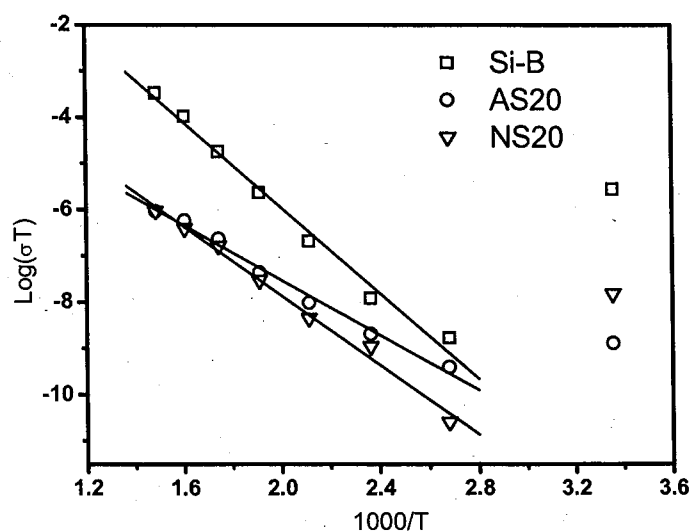


图 5.5 涂层样品的  $\log(\sigma \cdot T)$  与  $1/T$  之间的关系图

表 5.2 图 5.10 中拟合直线的 A、B 值以及电导活化能

| 样品   | A       | B       | $E_a$ (eV) |
|------|---------|---------|------------|
| Si-B | 3.3131  | -4.6304 | 0.40       |
| AS20 | -1.5929 | -2.9647 | 0.26       |
| NS20 | -0.3693 | -3.7447 | 0.32       |

## 5.6 介电性能

采用 HIOKI 3531 型 LCR 装置测量 Si-B、AS20、AS40 以及 NS20 四个块体样品在不同温度下的介电损耗以及介电常数的频率谱图, 频率范围为 50~1MHz, 采用银电极, 为使测试数据稳定, 在所测试的温度下保温约 5min, 其结果分别显示在图 5.6~5.9 中。

从介电损耗的频率谱中可以看到, Si-B 与 AS20 有着相似的曲线, 而 AS40 与 NS20 有相似的变化趋势, 总的看来, 在所测试的频率区域, 大致存在两个损耗区域。第一个损耗区域出现在低频范围内, 随着温度从室温升高到 400℃, 损耗峰的右边缘向高频方向移动, 但是由于样品的不同, 开始出现右移的温度也不同: Si-B 以及 AS20 样品出现在 300℃, 而 AS40 与 NS20 样品只在 400℃。这说明添加不同含量不同种类的纳米陶瓷粉体有助于在高温条件下抑止损耗峰右边缘向高频方向移动, 尤其以纳米非晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的添加更为明显。这部分低频范围内的损耗主要归结为由  $\text{Na}^+$  等碱金属离子的加入而引入的电导损耗以及松弛损耗<sup>[174]</sup>, 当碱金属氧化物进入到玻璃的点阵结构后, 使离子所在处的点阵受到破坏, 金属离子为一价, 不能保证相邻单元间的联系, 因此玻璃结构就表现的非常疏松, 随着温度的升高, 热激活增强, 离子就有可能发生移动, 造成电导损耗和松弛损耗, 使总的损耗增大<sup>[174]</sup>。当纳米陶瓷粒子添加以后, 均不同程度地降低了这部分的损耗, 这说明纳米级陶瓷粒子有助于稳定易熔玻璃的结构以及降低材料的电导。此外, 由于空气中水蒸汽分子吸附于样品表面, 也有可能对低频区域的损耗产生一定的影响<sup>[224]</sup>。第二个损耗区域出现在频率  $f=80\text{kHz}$  附近, 该处的损耗几乎不随频率、温度以及添加物而发生变化, 这可以认为与易熔玻璃的本身的结构有关, 属于结构损耗, 目前关于这方面损耗的机理还不清楚<sup>[174]</sup>。除了两个损耗区域外, 从损耗曲线的整体上可以看到, 介电损耗呈现出随着温度的上升而升高,

随着频率的增加而降低的规律，与德拜方程（式 3.9）的描述相一致。

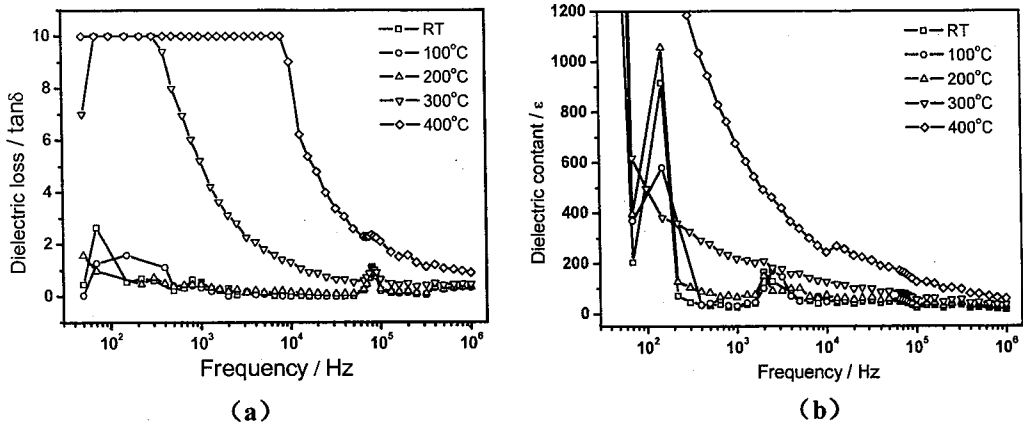


图 5.6 Si-B 样品的 (a) 介电损耗与 (b) 介电常数的频率谱

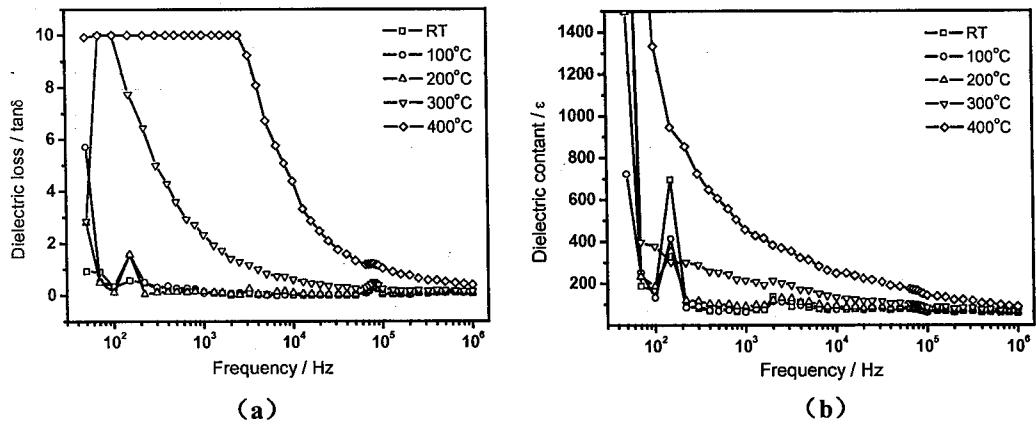


图 5.7 AS20 样品的 (a) 介电损耗与 (b) 介电常数的频率谱

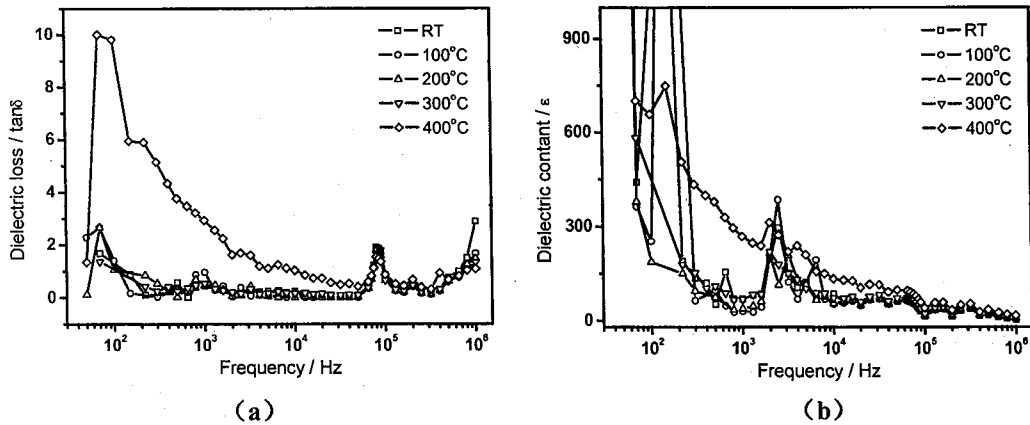


图 5.8 AS40 样品的 (a) 介电损耗与 (b) 介电常数的频率谱

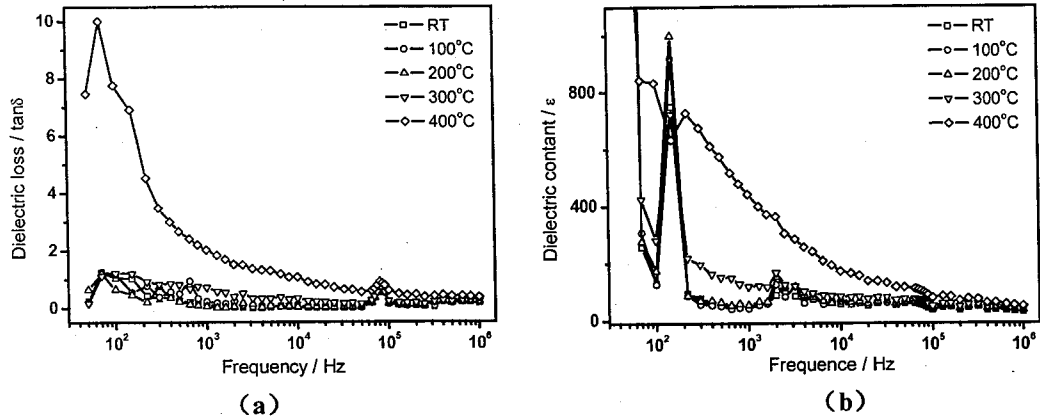


图 5.9 NS20 样品的 (a) 介电损耗与 (b) 介电常数的频率谱

介电常数的频率谱图与介电损耗的频率谱相似, 样品的介电常数随着频率的升高而下降, 而随温度的升高而增加, 也随着纳米粒子的添加而降低。对于无机材料, 其大部分性质可以近似认为具有加和性, 因此复合易熔玻璃材料的介电常数可以看作是各组分百分含量的函数<sup>[97]</sup>:  $\epsilon = \epsilon_f k_f + \epsilon_m k_m$ , 式中  $\epsilon_f$  以及  $\epsilon_m$  分别纳米填充粒子以及易熔玻璃基体的介电常数, 而  $k_f$  以及  $k_m$  为纳米填充粒子以及易熔玻璃基体的百分含量。由于纳米  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  以及非晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的介电常数均小于易熔玻璃的介电常数, 所以添加后易熔玻璃的介电常数下降。

## 5.7 本章小结

- 1) 20%的纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子 (AS20) 以及纳米非晶 $\text{Si}_3\text{N}_4$  (NS20) 的添加到硼硅酸盐易熔玻璃中, 使之软化温度提升近  $50^\circ\text{C}$ , 而热膨胀系数变化很小, 分别为  $11.8 \times 10^{-6}$  以及  $9.97 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , 与金属的热膨胀系数相接近;
- 2) 经 SEM 观察, 添加少量的纳米陶瓷粒子可以得到致密的易熔玻璃体系;
- 3) 由于 AS20 样品的高致密度, 因而在同样的温度下其  $E_b$  值也最大, 为  $33\text{kV/mm}$  ( $150^\circ\text{C}$ ), 纳米复合易熔玻璃体系的介电击穿强度依然可以利用 Gerson—Marshall 模型加以解释;
- 4) 纳米陶瓷粒子的添加可以极大的提高易熔玻璃体系的体积电阻率 1~2 个数量级, 高温条件下尤为显著, 对于 AS20 其在  $400^\circ\text{C}$  下的体积电阻率为  $7.38 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ;
- 5) 纳米级陶瓷粒子的添加有助于稳定易熔玻璃的结构以及降低材料的电导, 从

而降低易熔玻璃样品低频部分的电导损耗以及松弛损耗，其中尤其以非晶 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的添加更为明显。

## 第六章 全文总结与进一步的工作

特殊使用环境如高温、强腐蚀以及强辐射等对电气设备中绝缘材料的使用提出了更高的要求,利用无机绝缘材料替代有机高分子绝缘材料应用在上述领域中是一个趋势。本文在综述了无机绝缘涂层制备方法与研究现状的基础上,开发了一种新型的制备氧化铝绝缘涂层的 Sol-Gel 复合纳米陶瓷粒子方法,以及一种纳米复合易熔玻璃绝缘涂层的制备方法。

在第二章中,作者开展了涂层材料的制备研究。利用高温热分解碳酸铝铵(AACH)以及相关的降低 $\alpha$ 相变温度的方法制备出粒径在 60~120nm、结晶完全的纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体;采用异丙醇铝水解法制备出成分均匀、粒径较小( $\sim 2\text{nm}$ )勃姆石溶胶。上述纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体以及勃姆石溶胶为 Sol-Gel 复合纳米陶瓷粒子法制备氧化铝绝缘涂层提供了优良的原料。

在第三章中,作者利用溶胶-凝胶复合纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷粒子的方法在不锈钢基底上成功地制备出具有一定厚度的氧化铝绝缘涂层,并研究了纳米粒子的不同添加量对涂层结构以及性能的影响;当纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷粒子为 50%时,涂层的致密度最高,这时的涂层体积电阻率为  $3.25 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  ( $150^\circ\text{C}$ )、交流介电击穿强度为  $71.2 \text{ kV/mm}$  ( $100^\circ\text{C}$ ),而涂层的致密度与介电击穿强度之间的关系可以用 Gerson-Marshall 模型来描述,另外,添加纳米粒子的涂层的性能也优于利用微米量级材料所制备的氧化铝绝缘涂层;对涂层的介电性能(介电损耗和介电常数)的研究表明电导损耗和松弛极化出现在纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子添加含量较低的涂层中,而空间电荷极化机制成为纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子添加含量较高( $\geq 50\%$ )的涂层的主要极化机制。测量结果也表明当纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷粒子含量为 50%时,涂层的介电损耗以及介电常数分别为 0.029 以及 4.9 ( $100^\circ\text{C}$ , 1MHz),均低于未添加纳米粒子涂层的 0.086 以及 7.2;对涂层阻抗谱的研究以及利用简单电路模型对试验数据的模拟表明,随着纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子添加量的增多, $\rho_\alpha$ 在不断的增加,当达到 80%时,增加幅度也近两个数量级;而 $\rho_\gamma$ 则不断降低,在含量为 50%时,两者几乎相等。在分别添加 33、50、67 以及 80% (J1~J4) 的纳米粒子的涂层中 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的电导活化能分别为 0.36、0.36、0.31、0.40eV,而在 J0~J2 中 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

的电导活化能则分别为 0.22、0.37、0.32eV。

在第四章中，作者研究了高分子添加剂聚乙烯吡咯烷酮（PVP）在复合浆料体系中对纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子的悬浮稳定性、涂层的结构与性能的影响。结果表明：适量PVP的添加到勃姆石溶胶与纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子所形成的浆料中可以利用空间位阻稳定机制改善纳米粒子的悬浮稳定性；浆料中纳米粒子悬浮稳定性的提高有利于获得均匀、致密且较厚的氧化铝涂层，当PVP与 $\text{Al}^{3+}$ 的摩尔比 $x_{\text{PVP}}=1.2$ 时涂层的致密度最高，该涂层在 $100^\circ\text{C}$ 时的介电击穿强度为 $70\text{kV/mm}$ ， $150^\circ\text{C}$ 时的电阻率为 $3.0\times 10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ ，另外对于该涂层的介电性能研究表明：由于PVP使纳米粒子分散更为均匀，导致空间电荷极化更为严重，因而在低频区域该涂层的介电损耗以及介电常数高于未加PVP的涂层，在 $1\text{MHz}$ 和 $150^\circ\text{C}$ 下涂层的介电损耗和介电常数分别为0.0466以及4.3。

在第五章中，作者重点研究了纳米粒子对一种硼硅酸盐易熔玻璃绝缘体系（Si-B）的热膨胀系数、电学等一系列性能的影响。研究发现，20%的纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ （AS20）以及纳米非晶 $\text{Si}_3\text{N}_4$ （NS20）粒子的添加提高了Si-B易熔玻璃的软化温度近 $50^\circ\text{C}$ ，而对热膨胀系数的影响较小，分别为 $11.8\times 10^{-6}$ 以及 $9.97\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ，与金属的热膨胀系数相接近；经SEM观察发现，添加少量的纳米陶瓷粒子可以得到致密的易熔玻璃体系；由于AS20样品的高致密度，因而在同样的温度下其 $E_b$ 值也最大，为 $33\text{kV/mm}$ （ $150^\circ\text{C}$ ），纳米复合易熔玻璃体系的介电击穿强度依然可以利用Gerson-Marshall模型加以解释；纳米陶瓷粒子的添加可以极大的提高易熔玻璃体系的体积电阻率1~2个数量级，高温条件下尤为显著，对于AS20其在 $400^\circ\text{C}$ 下的体积电阻率为 $7.38\times 10^8\Omega\cdot\text{cm}$ ；纳米级陶瓷粒子的添加有助于稳定易熔玻璃的结构以及降低材料的电导，从而降低易熔玻璃样品低频部分的电导损耗以及松弛损耗，其中尤其以非晶 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的添加更为明显。

虽然本文从上述四个方面对纳米复合无机绝缘涂层的制备过程和性能进行了研究，得到一些有意义的成果，但是作者认为还有必要对以下几个问题作进一步的研究：

- 1) 在研究中，作者发现由于纳米材料特别是氧化物粉体材料易于吸附空气中的水份，从而对涂层的电学性能造成不利的影 响，有必要在涂层表面设计一个阻止水份渗透的阻挡层。因此，该层材料的选择、如何涂覆及对性能的影响

需要研究:

- 2) 材料内部空间电荷聚集以及分布对于材料的击穿性能也有很大的影响,可以利用脉冲电声测试 (Pulsed electro-acoustic test) 的方法来表征涂层中空间电荷的分布,这将为进一步改善涂层制备工艺和性能提供一个参考;
- 3) 电磁线用绝缘涂层的研究。在前期研究中作者曾尝试利用某种高分子材料作为增塑剂在提高涂层的延伸性方面取得了一定的进展,为此在搭建好相关的制备装置后,将能对制备工艺参数以及涂层的性能作进一步的研究。