

富钛型钛酸锶钡基陶瓷的微观结构与介电性能

经明月, 凌志新, 吴常青, 陈瑜, 李振宇, 陈方旭, 张晨

(江苏科技大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212003)

摘要:采用传统固相法制备 Nd_2O_3 掺杂富钛型 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ (x 为摩尔比) 陶瓷, 通过扫描电镜及 LCR 测试系统, 研究不同 x 值、 Nd_2O_3 掺杂量及烧结工艺对钛酸锶钡基陶瓷微观结构与介电性能的影响。结果表明, 随着 x 值及 Nd_2O_3 掺杂量增大, 陶瓷试样均出现柱状第二相。当 $x=0.01$ 且 $w(\text{Nd}_2\text{O}_3)=0.4\%$ 时, 陶瓷试样经 1250°C 烧结 2 h 后, 其室温相对介电常数(ϵ_r)高达 8.67×10^3 , 介电损耗($\tan\delta$)仅为 7.87×10^{-3} 。随着 x 值及 Nd_2O_3 掺杂量增大, 陶瓷的居里峰显著移动。

关键词:固相法; 钛酸锶钡; 烧结工艺; 微观结构; 介电性能

中图分类号: TM28

文献标识码: A

DOI: 10.11977/j.issn.1004-2474.2018.05.020

Microstructures and Dielectric Properties of Ti-Rich Barium Strontium Titanate Based Ceramics

JING Mingyue, LING Zhixin, WU Changqing, CHEN Yu, LI Zhenyu, CHEN Fangxu, ZHANG Chen

(College of Material Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

Abstract: The Nd_2O_3 doped Ti-rich $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ ceramics were prepared by the conventional solid state method. The effects of different x values, Nd_2O_3 doping content and sintering procession on the microstructures and dielectric properties of barium strontium titanate based ceramics were investigated by using SEM and LCR measure system. It is found that with the increase of x value and Nd_2O_3 doping content, the cylindrical grains namely the secondary phases exist in ceramic samples. When $x=0.01$ and $w(\text{Nd}_2\text{O}_3)=0.4\%$, the sample sintered at 1250°C for 2 h exhibits high relative dielectric constant(ϵ_r) of up to 8.67×10^3 and low dielectric loss($\tan\delta$) of merely 7.87×10^{-3} . With the increase of x value and Nd_2O_3 doping content, the Curie peak of the ceramics system shifts obviously.

Key words: solid state method; barium strontium titanate; sintering process; microstructures; dielectric properties

0 引言

钛酸锶钡($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, BST)作为 BaTiO_3 与 SrTiO_3 的无限固溶体, 既保持了与 BaTiO_3 晶体类似的钙钛矿结构(ABO_3), 又兼顾了 BaTiO_3 的高介电性与 SrTiO_3 低损耗性的特点^[1]。BST 陶瓷是一类居里温度线性可调的 A 位复合型钙钛矿多晶体, 因而成为陶瓷电容器的基础瓷料之一。伴随着消费者对电子产品小型化、高精度化、高性能化需求的不断提升, 作为电子产品重要组件的陶瓷电容器需要在更小尺寸上具备更优越、更稳定的性能。为了满足不同应用领域的需要, 各类等价及不等价离子对钛酸锶钡的改性研究应运而生^[2-4], 其中稀土金属离子对 BST 体系的改性作用引起了研究人员的兴趣^[5]。曲远方等^[6]研究了 Y_2O_3 对 BaSrTiO_3 介质

陶瓷性能的影响, 并获得了相对介电常数最大值($\epsilon_{\text{rmax}}\geq 5.5\times 10^3$)、介电损耗最小值($\tan\delta\leq 1.6\times 10^{-3}$)的陶瓷试样。J. Zhang 等^[7]在研究稀土掺杂剂对 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 陶瓷微观结构与介电性能的影响时, 提出大离子稀土掺杂剂能有效抑制 BST 的晶粒生长, 且稀土元素能改善介电性能的温度稳定性。此外, 烧结工艺的优化对 BST 基介电陶瓷性能的提高有至关重要的作用^[8-9]。L. Szymczak 等^[10]在探讨烧结工艺对 BST 陶瓷介电性能影响时发现, 适当的烧结条件尤其是保温时间可提高其介电常数。H. Dong 等^[11]发现, 引入过量 TiO_2 可减少晶粒尺寸, 并改善 BST 陶瓷的介电温度稳定性。

本文通过固相法制备 Nd_2O_3 掺杂的非化学计

收稿日期: 2017-12-11

基金项目: 江苏省高校自然科学基金资助项目(14KJB430011)

作者简介: 经明月(1996-), 男, 江苏仪征人, 主要从事功能材料的研究。E-mail: 1779362586@qq.com。张晨(1981-), 女, 河北邯郸人, 副教授, 博士, 主要从事钙钛矿型铁电陶瓷的研究。E-mail: zhch1234581@163.com。

量比 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ (x 为摩尔比)陶瓷,系统研究了不同 x 值、 Nd_2O_3 掺杂量及烧结工艺对钛酸锶钡基陶瓷微观结构与介电性能的影响。

1 实验

1.1 陶瓷制备

本文采用传统固相法陶瓷制备工艺,以高纯 BaCO_3 ($\geq 99.0\%$)、 SrCO_3 ($\geq 99.0\%$)、 TiO_2 ($\geq 98.0\%$) 为主要原料,根据分子式 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ ($x=0,0.005,0.01,0.015$) 按比例称量 BaCO_3 、 SrCO_3 、 TiO_2 ,并置于球磨罐中湿法球磨 24 h。烘干后,将所得粉体于 $1\,080\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h 预合成主晶相,随炉冷却后向主晶相中分别加入(质量分数) $w(\text{MgO})=0.2\%$ ($\geq 98.5\%$)、 $w(\text{ZnO})=0.2\%$ ($\geq 99.0\%$) 及 $w(\text{Nd}_2\text{O}_3)=0\sim 1.2\%$ ($\geq 99.0\%$),二次球磨 24 h。烘干后加入质量分数 5% 的聚乙烯醇(PVA)造粒,过 40 目筛,在 $2\sim 3\text{ MPa}$ 下压成直径为 $\varnothing 10\text{ mm}$ 、厚 $2\sim 3\text{ mm}$ 的坯体。各组试样先经 $200\text{ }^\circ\text{C}$,再经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 分别排胶 10 min,在 $1\,250\sim 1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结保温 $1\sim 4\text{ h}$ 可得各组分的钛酸锶钡基陶瓷,如表 1 所示。烧成的试样经超声波清洗后,涂覆 BQ-5311 银浆在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 烧渗 10 min。

表 1 富钛型钛酸锶钡基陶瓷组成

试样编号	组成
D0	$(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{TiO}_3+0.2\%\text{MgO}+0.2\%\text{ZnO}+0.4\%\text{Nd}_2\text{O}_3$
D1/N1	$(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3+0.2\%\text{MgO}+0.2\%\text{ZnO}+0.4\%\text{Nd}_2\text{O}_3$
D2	$(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1.01}\text{O}_3+0.2\%\text{MgO}+0.2\%\text{ZnO}+0.4\%\text{Nd}_2\text{O}_3$
D3	$(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1.015}\text{O}_3+0.2\%\text{MgO}+0.2\%\text{ZnO}+0.4\%\text{Nd}_2\text{O}_3$
N0	$(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3+0.2\%\text{MgO}+0.2\%\text{ZnO}+\text{Nd}_2\text{O}_3$
N2	$(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3+0.2\%\text{MgO}+0.2\%\text{ZnO}+0.8\%\text{Nd}_2\text{O}_3$
N3	$(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3+0.2\%\text{MgO}+0.2\%\text{ZnO}+1.2\%\text{Nd}_2\text{O}_3$

1.2 仪器设备及性能表征

采用台湾固纬 LCR-8101G 高精度 LCR 测试仪在 1 kHz 下测试计算获得各试样的相对介电常数 ϵ_r 及介电损耗 $\tan\delta$ 。由该 LCR 测试仪结合 THP-F-100 智能温度控制系统在 1 kHz 下测得体系在 $-20\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 范围的介电温谱。

采用日本电子 JSM-6480 型扫描电子显微镜观察经超声波清洗后喷金陶瓷试样的表面微观形貌。

2 结果与分析

2.1 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ 基陶瓷的微观结构与电性能

2.1.1 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ 基陶瓷的表面微观形貌

图 1 为经 $1\,250\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 2 h 后 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ 基陶瓷的表面微观形貌。由图可看出,所有陶瓷试样晶粒轮廓清晰,烧结致密。当 $0.005\leq x\leq 0.01$ 时,陶瓷试样出现少量柱状第二相;当 $x=0.015$ 时,存在晶粒异常长大的现象。

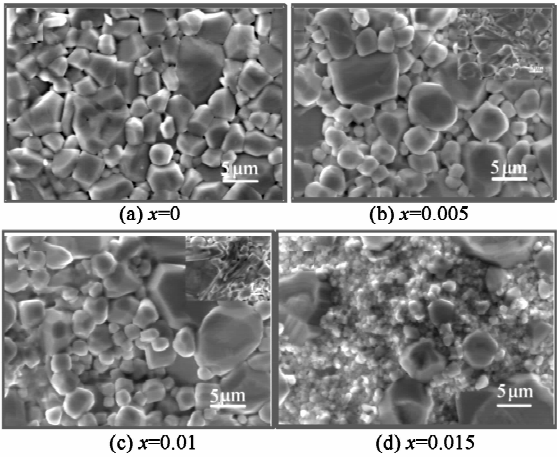
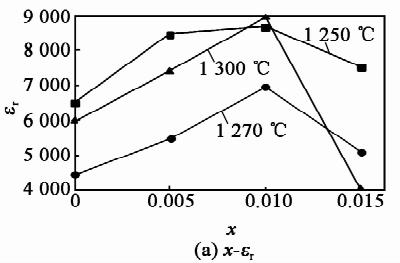


图 1 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ 基陶瓷的表面微观形貌

2.1.2 系列烧结温度下 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ 基陶瓷的室温介电性能

图 2 为经不同烧结温度、保温 2 h 后陶瓷的室温 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 随 x 值的变化曲线。由图 2(a)可看出,在烧结温度为 $1\,250\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1\,270\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ 时,陶瓷的室温 ϵ_r 均随 x 值的增加呈现先增加后减小的趋势,且均在 $x=0.01$ 时出现峰值。当烧结温度为 $1\,250\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ 基陶瓷的室温 ϵ_r 整体较好。由图 2(b)可看出,在该系列烧结温度下, $\tan\delta$ 随 x 值的变化呈现先增大后减小,最后趋于平稳,且当 $x\geq 0.01$ 时, $\tan\delta$ 均小于 0.015 。



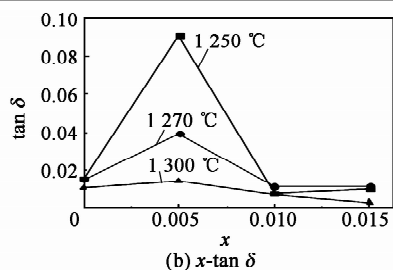


图2 系列烧结温度下 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ 基陶瓷的室温 ϵ_r 和 $\tan \delta$

综上所述,当烧结温度为 $1\,250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ 基陶瓷的室温介电性能相对较好,且当 $x=0.01$ 时,陶瓷介电性能达到最佳,此时,室温 ϵ_r 最大(约为 8.67×10^3), $\tan \delta$ 最小(约为 7.87×10^{-3})。

2.1.3 系列保温时间下 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ 基陶瓷的室温介电性能

图3为经 $1\,250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温不同时间后陶瓷的室温 ϵ_r 和 $\tan \delta$ 随 x 值的变化曲线。由图3(a)可看出,在 x 值相同,保温 2 h 时,室温 ϵ_r 均最大,且在该保温时间下,室温 ϵ_r 随 x 值的增大呈先增大后减小,在 $x=0.01$ 出现最大值。由图3(b)可看出,保温 2 h 时, $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ 陶瓷的 $\tan \delta$ 相对较小,且在 $x=0.01$ 时 $\tan \delta$ 出现最小值。

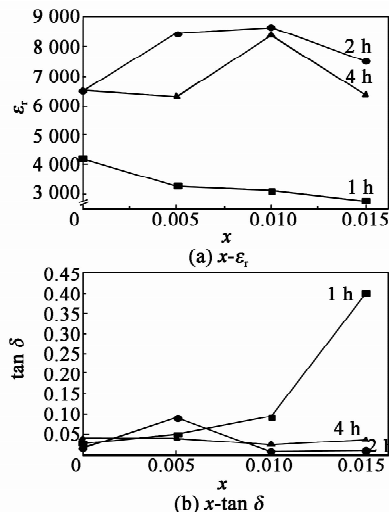


图3 系列保温时间下 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ 基陶瓷的室温 ϵ_r 和 $\tan \delta$

综上所述,当保温 2 h 时, $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ 基陶瓷的室温介电性能相对较好,且当 $x=0.01$ 时陶瓷的介电性能达到最佳。由此说明保温时间过长或过短均不利于获得介电性能较佳的 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ 陶瓷试样。

2.1.4 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ 基陶瓷的介电温谱

图4为经 $1\,250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h 后 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ 基陶瓷的 ϵ_r 和 $\tan \delta$ 随温度 T 的变化曲线。由图4(a)可看出,随着 x 值的增大,居里温度 T_C 先从 $36.12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 向低温移动至 $28.45\text{ }^{\circ}\text{C}$,当 x 继续增大到 0.015 时, T_C 又向高温移动至 $31.63\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由此可知, x 值对 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ 基陶瓷具有一定的居里峰移动效应。另外,陶瓷的 ϵ_r 随 T 变化较大,且当 $x=0.01$ 时,居里峰附近相对介电常数最大值 $\epsilon_{r\max}$ 达 $8\,500$ 。

图4(a)可看出,随着 x 值的增大,居里温度 T_C 先从 $36.12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 向低温移动至 $28.45\text{ }^{\circ}\text{C}$,当 x 继续增大到 0.015 时, T_C 又向高温移动至 $31.63\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由此可知, x 值对 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ 基陶瓷具有一定的居里峰移动效应。另外,陶瓷的 ϵ_r 随 T 变化较大,且当 $x=0.01$ 时,居里峰附近相对介电常数最大值 $\epsilon_{r\max}$ 达 $8\,500$ 。

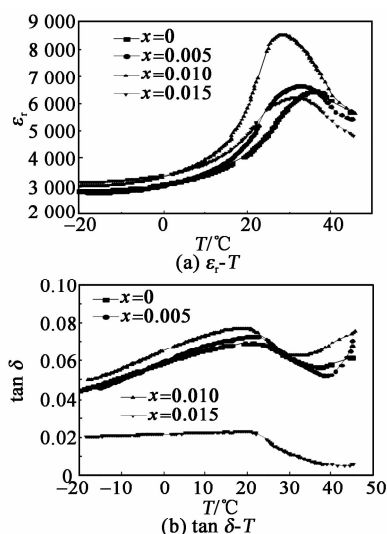


图4 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ 基陶瓷的 ϵ_r - T 和 $\tan \delta$ - T 曲线

2.2 Nd_2O_3 掺杂 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷的微观结构与介电性能

2.2.1 Nd_2O_3 掺杂 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷的表面微观形貌

图5为经 $1\,250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h 后 Nd_2O_3 掺杂 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷试样的表面微观形貌。由图可看出,所有陶瓷的晶粒轮廓清晰,烧结致密。当 $w(\text{Nd}_2\text{O}_3) \geq 0.4\%$ 时,陶瓷试样均出现少量柱状第二相。

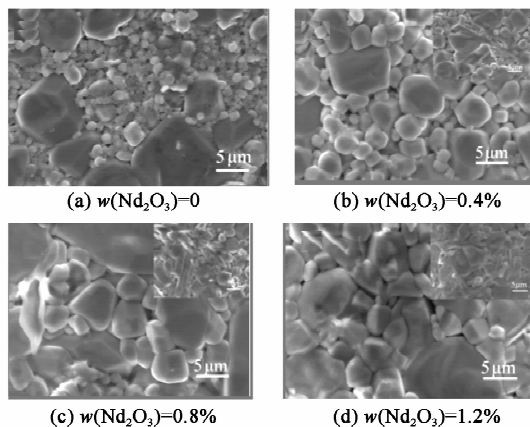


图5 Nd_2O_3 掺杂 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷的表面微观形貌

2.2.2 Nd_2O_3 掺杂 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷的室温介电性能

图6为经 1250°C 保温 2 h 后 Nd_2O_3 掺杂 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷的室温 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 随 Nd_2O_3 掺杂量的变化。由图可看出,陶瓷的室温 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 均随 Nd_2O_3 掺杂量的增加呈先增大后减小,当 $w(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 1.2\%$ 时, ϵ_r 相对较大(约为 7.86×10^3), $\tan\delta$ 最小(约为 3.98×10^{-2}),此时,陶瓷的室温介电性能相对较佳。

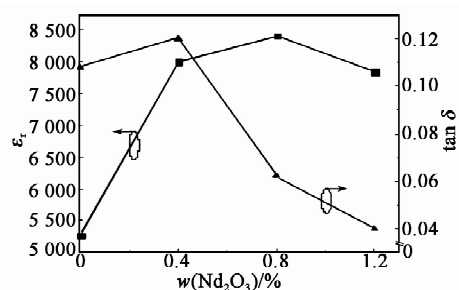


图6 Nd_2O_3 掺杂 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷的室温 ϵ_r 和 $\tan\delta$

2.2.3 Nd_2O_3 掺杂 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷的介电温谱

图7为经 1250°C 保温 2 h 后 Nd_2O_3 掺杂 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷的 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 随 T 的变化曲线。

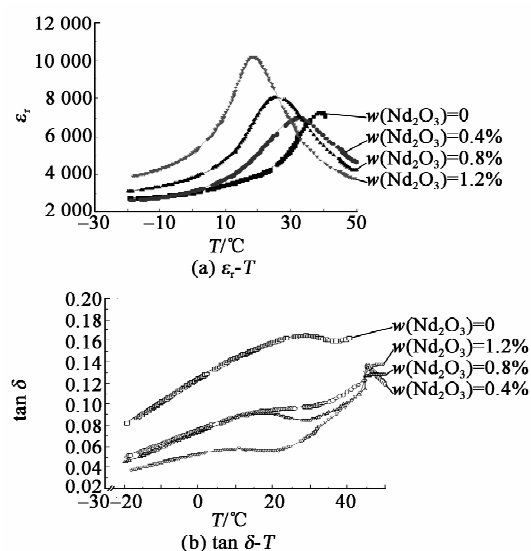


图7 Nd_2O_3 掺杂 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷的 ϵ_r-T 和 $\tan\delta-T$ 曲线

由图7(a)可看出,随着 Nd_2O_3 掺杂量的增大, T_C 从 38.65°C 不断向低温移动至 18.46°C ,这表明 Nd_2O_3 对 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ 基陶瓷具有明显的居里峰移动效应。这是由于 Nd^{3+} 离子半径 (0.098 nm , 配位数 $CN=6$) 小于 Ba^{2+} 离子半径

(0.161 nm , $CN=12$) 及 Sr^{2+} 离子半径 (0.144 nm , $CN=12$), 而大于 Ti^{4+} 离子半径 (0.061 nm , $CN=6$), Nd^{3+} 既可占据钙钛矿晶格 A 位, 又可占据 B 位。当 Nd^{3+} 进入钙钛矿晶格会使部分晶胞呈现中心对称, 使整体的畴结构遭到破坏, 进而表现出 T_C 向低温移动^[12]。此外, 陶瓷的 ϵ_r 随 T 变化明显, 且当 $w(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 1.2\%$ 时, 居里峰附近 ϵ_{rmax} 高达 $10\,000$ 。

由图7(b)可看出, 在不同 Nd_2O_3 掺杂量下, 所有陶瓷试样的 $\tan\delta$ 随 T 的升高而逐渐增加, 且当 $w(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 1.2\%$ 时, 该陶瓷试样在室温以下温区的 $\tan\delta$ 最小。

3 结论

本实验采用传统固相法制备 Nd_2O_3 掺杂富钛型 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ 陶瓷, 研究不同 x 值 ($x=0\sim0.015$) 及不同 Nd_2O_3 掺杂量 ($w(\text{Nd}_2\text{O}_3)=0\sim1.2\%$) 在不同烧结温度及保温时间下对体系微观结构与介电性能的影响, 实验发现:

1) 随着 x 值及 Nd_2O_3 掺杂量的增大, 陶瓷试样均出现柱状第二相。

2) 当烧结温度 1250°C 、保温 2 h 时, $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ 基陶瓷的室温介电性能相对较好, 当 $x=0.01$ 时, 陶瓷的介电性能达到最佳, 其相对介电常数 (ϵ_r) 最大(约为 8.67×10^3), 介电损耗 ($\tan\delta$) 最小(约为 7.87×10^{-3})。

3) 随着 x 值及 Nd_2O_3 掺杂量的增大, 陶瓷的居里温度显著变化, 表明 x 值及 Nd_2O_3 均对 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Ti}_{1+x}\text{O}_3$ 陶瓷具有一定的居里峰移动效应。

参考文献:

- [1] 王平, 吴思华, 李之锋, 等. 钛酸锶钡基高压陶瓷电容器材料的研究[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(2): 336-340.
WANG Ping, WU Sihua, LI Zhifeng, et al. Study on the $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ based high voltage ceramics capacitor materials[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2009, 28(2): 336-340.
- [2] LIU Shaojun, ZENOU V Y, SU S I, et al. Structure-dielectric property relationship for vanadium- and scandium-doped barium strontium titanate[J]. Acta Materialia, 2007, 55(8): 2647-2657.
- [3] LI Ruxing, CHENG Jinrong, MENG Zhongyan, et al. Low dielectric loss and enhanced tunable properties of Cr-doped barium strontium titanate solid solution[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2006, 17: 587-591.

(下转第 741 页)