

$\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ 陶瓷介电性能的研究

郑占申, 侯潇宇, 李远亮, 何盼盼

(华北理工大学材料科学与工程学院 河北省无机非金属材料重点实验室, 河北 唐山 063009)



郑占申

摘 要: 电容器是电子设备中大量使用的电子元件之一, 在工农业、国防、科学研究和日常生活中都有广泛的应用。其中陶瓷电容器具有耐高温、耐腐蚀、介电常数高、性能稳定等特点, 满足当前集成电路对电容器小型化、高容量的要求。以 BaCO_3 、 CaCO_3 、 ZrO_2 和 TiO_2 等为原料, Y_2O_3 为掺杂剂, 以掺杂量为 0.05% Y_2O_3 (摩尔百分比) 的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ 陶瓷材料为研究对象, 研究了 CaCO_3 加入物对体系微观形貌和介电性能的影响。结果表明, CaCO_3 的加入不改变试样主晶相, 但随着 CaCO_3 掺杂量的增加, 晶粒尺寸逐渐增大, 试样的室温介电常数 ε_r 有所提高, 试样的介电损耗 $\tan\delta$ 骤然增大, 然后降低。与此同时, 材料的居里温度向低温方向移动, 但移动范围较小; 样品的介电常数峰值逐渐降低, 样品的介电常数温度变化率减小。

关键词: 锆钛酸钡; 掺杂; 微观形貌; 介电性能; 居里温度

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)02-0152-04

Research on the Dielectric Properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ Ceramics

ZHNEG Zhanshen, HOU Xiaoyu, LI Yuanliang, HE Panpan

(Hebei Provincial Key Laboratory of Inorganic Nonmetallic Materials, College of Materials Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China)

Abstract: Capacitor is one of the electronic components which used widely on research about industry, agriculture, national defense, scientific and human daily life. Ceramic capacitor has the characteristics of high temperature resistance, corrosion resistance, high dielectric constant and stable performance. It is able to meet the requirements of miniaturization and high capacity current. $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ doped 0.05% Y_2O_3 (mole percent) dielectric ceramics were prepared by raw materials such as BaCO_3 , CaCO_3 , ZrO_2 and TiO_2 . The effect of micromorphology and dielectric properties by adding CaCO_3 were studied. The results show that: CaCO_3 doping have no effect on the main crystal phase of the sample, but the grain size increases with the addition of CaCO_3 . When ε_r of the sample increases at room temperature, $\tan\delta$ abruptly increases firstly and then decreases. Meanwhile, the curie temperature of the samples moves to a lower temperature, but the phenomenon is not obvious. With decreasing value of ε_r peak, the temperature change rate is reduced.

Key words: barium zirconia titanate; doping; microstructure; dielectric properties; curie temperature

1 前 言

由于纯钛酸钡的居里温度较高, 室温介电常数较低, 在实际应用中受到一定限制。为了满足实际需求, 通常采用掺杂剂来改变钛酸钡的性能。锆钛酸钡陶瓷材料 [$\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, BZT] 作为陶瓷电容器性能

较好^[1-2]。在锆钛酸钡中 Zr^{4+} 取代 B 位的 Ti^{4+} , 改变了材料的晶格常数, 使材料的四方相与立方相之间的相变温度发生改变; 同时由于 Zr^{4+} 的半径 (0.087 nm) 比 Ti^{4+} 的半径 (0.068 nm) 大, Zr^{4+} 比 Ti^{4+} 具有更好的化学稳定性, 使得锆钛酸钡陶瓷材料具有较高的室温介电常数。

本实验以掺杂量为 0.05% Y_2O_3 (摩尔百分比, 下同) 的 $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ 基陶瓷材料为研究对象, 并选择 CaCO_3 作为掺杂剂, 讨论了材料的结构、微观形貌和介电性能随 CaCO_3 含量的变化, 并对其影响机理进行了分析和阐述。

收稿日期: 2014-07-29

第一作者: 郑占申, 男, 1968 年生, 教授, Email: zhengzs@eyou.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.02.09

2 实验

2.1 原料及制备

实验所用的原料主要有: BaCO_3 (天津市天力化学试剂有限公司, 分析纯)、 ZrO_2 (国药集团化学试剂有限公司, 分析纯)、 TiO_2 (上海江沪钛白化工制品有限公司, 分析纯)、 Y_2O_3 (上海跃龙化工厂, 分析纯) 和 CaCO_3 (天津市光复科技发展有限公司, 分析纯) 等。

实验采用传统固相法制备陶瓷试样, 主配方为 Y_2O_3 的掺杂量为 0.05%, CaCO_3 的掺杂量为 0 ~ 20% ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$), 另外还有其它少量固定添加剂。根据配方计算结果, 称取 BaCO_3 、 CaCO_3 、 ZrO_2 和 TiO_2 等一次料, 放入球磨罐内, 按照一次料: 球: 水 = 1 : 1 : 2 的比例, 加入 Zr 球和去离子水, 球磨 4 h; 球磨后的料经干燥在 1 090 °C 预合成、保温 2 h, 把预合成的料、掺杂的 0.05% Y_2O_3 和其它少量固定添加剂放入球磨罐内, 按照二次料: 球: 水 = 1 : 1 : 1.5 的比例, 加入 Zr 球和去离子水, 二次球磨 6 h; 球磨后的料经干燥在研钵内研磨, 加入质量分数 5% (原子百分数) PVA 水溶液造粒, 之后过 450 μm 筛, 在 450 MPa 成型压强下将料压制成 $\phi 13 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 圆片; 将试样在 1 280 °C 烧结, 保温 2 h。烧成后的陶瓷试样经超声清洗 20 min 后, 在试样两面涂上银电极浆料, 经 470 °C 烧渗 Ag 电极, 样品放置 24 h 后进行性能测试。

2.2 性能测试

采用 Cu K α 靶 X-射线衍射仪 (XRD, Rigaku D/max 2 500 V/pc) 对其显微结构进行分析, 扫描速度为 10°/min。实验采用 Philip XL 30 ESEM 型扫描电镜对各试样进行了微观形貌的观察。采用 Automatic LCR Meter 4225 电桥测量试样的电容量 C 和介质损耗因数 D , 并结合智能温度控制系统在 1 kHz 频率下测得材料的介电系数-温度谱, 试样的 T_m 由介电常数温谱中的峰值温度确定。分别通过式 (1) 和式 (2) 计算试样的介电常数和介质损耗:

$$\varepsilon_r = \frac{14.4Ch}{\varphi^2} \quad (1)$$

$$\tan\delta = \frac{fD}{1000} \quad (2)$$

式中: h 为试样的厚度 (cm); φ 为试样的电极直径 (cm); C 为试样的电容量 (pF); f 为测试频率; D 为介质损耗因数。

3 实验结果与讨论

3.1 物相分析

在 1 280 °C, 保温 2 h 烧结条件下, Y_2O_3 的掺杂量为 0.05%, $x(\text{CaCO}_3) = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ 和 0.20 时, 陶瓷试样的 XRD 测试结果如图 1 所示。由图 1 可知, 在 (100)、(110) 和 (200) 等晶面, 试样均出现典型的 BZT 晶体的衍射峰, 表明掺杂剂进入晶胞中, 形成了单一的钙钛矿结构, 未发现其他相结构。随着 Ca^{2+} 在系统中含量的增加, 体系中的主晶相及各晶格参数发生了渐进式的变化。对衍射图谱的局部放大如图 2 所示, 可知 2θ 位于 31.4° 的晶面衍射角随着 Ca^{2+} 含量增加逐渐向大角度方向移动。当掺杂量 $x = 0.20$ 时, 衍射角稍稍向小角度方向移动。

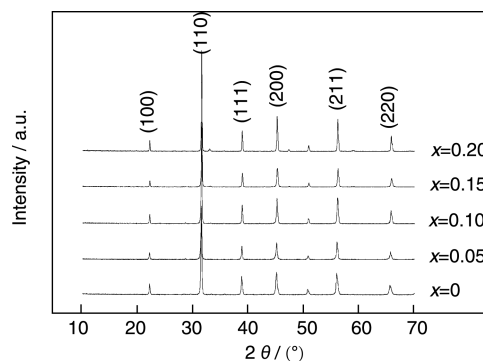


图 1 不同 CaCO_3 加入量时试样的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns for BZT ceramic doped with different amount of CaCO_3

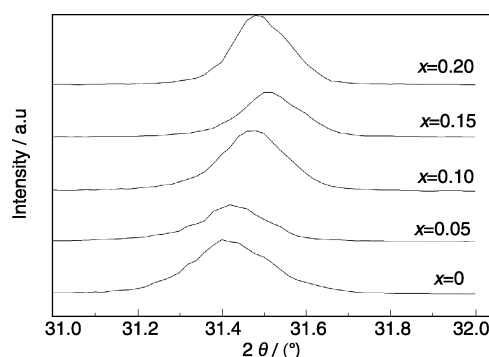


图 2 X 射线衍射图谱局部放大图

Fig. 2 Partial enlargement of X-ray diffraction

由 XRD 测试结果所得到的晶胞参数, 并由晶胞参数按照立方结构计算了 (110) 晶面间距, 晶面 (hkl) 的面间距计算如公式 (3) 所示^[3]:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3)$$

式中: a ——立方晶格的晶胞参数。

表 1 不同样品的晶格常数

Table 1 Lattice constants of different samples

x	2θ / $^{\circ}$	d_{110} (XRD) /nm	a /nm	d_{110} (cal) /nm	$\delta=d_{110}$ (XRD) $-d_{110}$ (cal)/nm
0	31.402	0.28 464	0.40 269	0.28 474	-0.000 1
0.05	31.421	0.28 447	0.40 230	0.28 447	0
0.10	31.479	0.28 396	0.40 170	0.28 404	-0.000 08
0.15	31.519	0.28 361	0.40 114	0.28 365	-0.000 04
0.20	31.481	0.28 384	0.40 149	0.28 390	-0.000 06

晶面间距 XRD 测试值和计算值的差值用 δ 表示, 由表 1 可知, 随着 Ca^{2+} 在系统中含量的改变, 该差值先减小后增大。 δ 越大, 表明理论值与实际值相差越大, 晶

格结构畸变越严重。从后面的讨论可以看到, 正是由于 Ca^{2+} 离子含量所导致试样结构的这种变化, 从而在很大程度上影响了试样的各种性能。

3.2 显微结构

在 1 280℃, 保温 2 h 烧结条件下, Y_2O_3 的掺杂量为 0.05%, $x(\text{CaCO}_3)=0$ 、0.05、0.10、0.15 和 0.20 时, 试样的 SEM 照片如图 3 所示。由图 3 可知, 所观察到试样的显微形貌随着 Ca^{2+} 含量的增加呈较明显的变化。随着 Ca^{2+} 含量的增加, 所观察试样的晶粒尺寸明显增大, 轮廓由开始的多层状结构逐渐向椭圆状转变。与传统的电容器介质陶瓷相同, 组分变化导致的晶粒形貌的变化使体系宏观的介电性能有了比较大的变化。

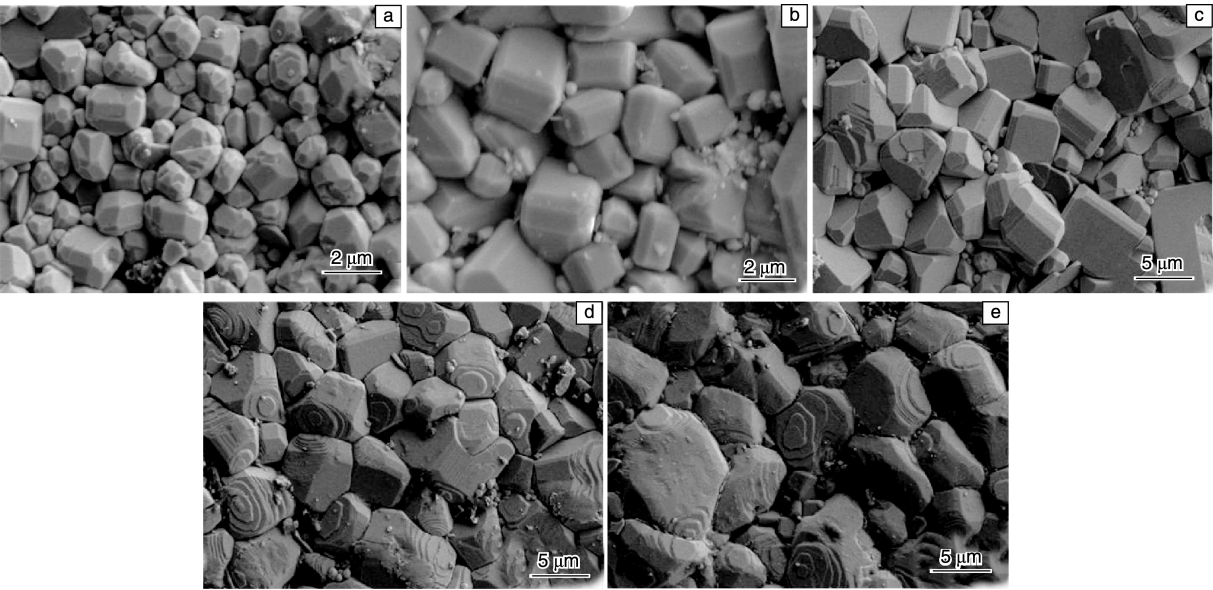


图 3 不同 CaCO_3 加入量时试样的 SEM 照片: (a) $x=0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.10$, (d) $x=0.15$, (e) $x=0.20$

Fig. 3 SEM micrographs of samples doped with different amounts of CaCO_3 : (a) $x=0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.10$, (d) $x=0.15$, (e) $x=0.20$

3.3 Ca^{2+} 含量对材料介电性能的影响

在 1 280℃, 保温 2 h 烧结条件下, 试样在 1 kHz、室温时, 介电常数 ϵ_r 、介电损耗 $\tan\delta$ 和居里温度 T_c 随 Ca^{2+} 含量变化的情况如表 2 所示。

从表 2 可明显地看到, 随着 Ca^{2+} 含量的增加, 试样的介电常数 ϵ_r 逐渐提高, 试样的介电损耗 $\tan\delta$ 先骤然增

表 2 不同 CaCO_3 加入量对试样性能的影响

Table 2 The dielectric properties of samples doped with different amount of CaCO_3

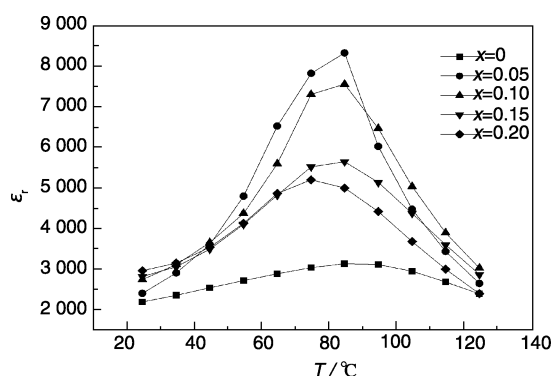
Samples number	x	ϵ_r	$\tan\delta$	$T_c/^{\circ}\text{C}$
1	0	2 032	0.025	91
2	0.05	2 366	0.078	85
3	0.10	2 568	0.021	80
4	0.15	2 687	0.017	82
5	0.20	2 980	0.012	77

大, 然后降低。与此同时, 材料的居里温度向低温方向移动, 但移动并不明显。由于 Ca^{2+} 的半径(0.106 nm)小于 Ba^{2+} 的半径(0.143 nm), 当加入少量 Ca^{2+} 时, 半径较小的 Ca^{2+} 会使靠近钡空位的晶格变松, 钛离子的活动性得到提高, 使介电常数稍有提高^[4-6]。

3.4 Ca^{2+} 含量对材料介温特性的影响

不同 Ca^{2+} 掺杂量的试样在 1 kHz, 介电常数 ϵ_r 随温度变化的情况如图 4 所示。由图 4 可知, 随着 Ca^{2+} 掺杂量的不断增加, 样品的介电常数峰值逐渐降低, 样品的介电常数温度变化率逐渐减小, 低温区和高温区的介电温度特性得到了明显改善^[7-8]。

Ca^{2+} 掺杂到 BZYT 中, Ca^{2+} 进入 Ba^{2+} 位置改变了晶轴率(c/a), 对居里峰有移动作用, 同时起着拓宽居里峰的作用, 使得 ϵ_r-T 峰逐渐变得平缓。

图4 不同 CaCO_3 加入量时试样的 ε_r - T 特性Fig. 4 ε_r - T characteristics of samples doped with different amounts of CaCO_3

4 结 论

以 BaCO_3 、 CaCO_3 、 ZrO_2 和 TiO_2 等为原料, 掺杂 0.05% Y_2O_3 , 制备了 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ 陶瓷材料, 研究了 CaCO_3 加入物对体系介电性能和微观形貌的影响, 结果表明:

(1) CaCO_3 掺杂并不改变试样主晶相, 但掺杂 CaCO_3 会使试样晶粒尺寸明显增大。

(2) 随 Ca^{2+} 在系统中含量的增加, 试样的介电常数 ε_r 得到提高, 试样的介电损耗 $\tan\delta$ 先增大, 然后降低。

与此同时, 材料的居里温度向低温方向移动, 但移动并不明显。

(3) 随着 Ca^{2+} 掺杂量的不断增加, 样品的介电常数峰值逐渐降低, 样品的介电常数温度变化率逐渐减小。

参考文献 References

- [1] He Fan, Ren Wei, Liang Guanghua, et al. *Ceramics International* [J], 2013, 39: 481-485.
- [2] Cai Wei, Fu Chunlin, Gao Jiacheng, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2009, 480: 870-873.
- [3] Yang Nanru (杨南如). *Inorganic Nonmetal Material Testing Techniques* (无机非金属材料测试方法) [M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 1990.
- [4] Hunpratub S, Maensiri S, Chindaprasirt P. *Ceramics International* [J], 2014, 40: 13 025-13 031.
- [5] Huang Xinyou (黄新友), Li Jun (李军), Gao Chunhua (高春华), et al. *Journal of the Chinese Ceramics Society* (硅酸盐学报) [J], 2005, 33(3): 402-406.
- [6] Wang Shihhao, Chai Yinlai, Lee Wenhsi. *Journal of the European Ceramic Society* [J], 2012, 32: 1 711-1 723.
- [7] Ye Shukai, Fuh J, Lu Li. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2012, 541: 396-402.
- [8] Xu Tingxian (徐廷献), Shen Jiyue (沈继跃), Bo Zhanman (薄占满), et al. *Electronic Ceramic Material* (电子陶瓷材料) [M]. Tianjin: Tianjin University Press, 1993: 131-206.

(编辑 盖少飞 惠 琼)