

CeO₂ 掺杂对 BaTiO₃ 基陶瓷电介质的影响

张晨, 曲远方, 单丹

(天津大学 先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室, 天津 300072)

摘要: 研究采用固相法在 BaTiO₃ 中掺杂不同含量的 CeO₂ 对体系介电性能及微观结构的影响, 讨论了不同烧结温度下体系介电性能的变化。研究发现, 当组成为 Ba(Ce_{0.08}Ti_{0.92})O₃ 时, 试样在 1 490 °C 保温 2 h 中可获得性能优良的电容器介质材料。体系的相对介电系数可达 5 300, 介质损耗仅为 2.42%, 绝缘电阻率为 1.39 × 10⁷ Ω · cm, 居里温度向室温方向移动至 45 °C。与此同时, 借助扫描电镜对烧结体进行了微观形貌分析。结果表明, CeO₂ 掺杂使 Ce⁴⁺ 部分取代 Ti⁴⁺, 有效地增加了体系的相对介电系数, 降低了介质损耗, 并起到了良好的居里峰展宽及移峰效应。此外, CeO₂ 掺杂亦可抑制晶粒的异常长大, 得到较高致密度的烧结体。

关键词: 钛酸钡; 氧化铈; 介电性能; 微观形貌

中图分类号: TM28

文献标识码: A

Effects of CeO₂ Dopants on Properties of BaTiO₃ Based Capacitor Ceramics

ZHANG Chen, QU Yuan-fang, SHAN Dan

(Key Laboratory for Advanced Ceramics and Machining Technology of Ministry of Education, Tianjin 300072, China)

Abstract: The effects of CeO₂ on dielectric properties of BaTiO₃ based ceramics prepared by traditional solid state method were investigated. The variation of dielectric properties at different sintering temperature was also discussed. It's found that the samples of Ba(Ce_{0.08}Ti_{0.92})O₃ with excellent electric properties could be obtained by sintering at 1 490 °C for 2 hours, showing high relative dielectric constant up to 5 300, low dielectric loss 2.42% and high insulation resistivity 1.39 × 10⁷ Ω · cm. The Curie temperature of the samples was shifted to 45 °C. The morphology analysis of sintered samples was conducted by SEM. It can be concluded that CeO₂ dopant improves the relative dielectric constant effectively, reduces the dielectric loss dramatically and moves the Curie temperature to lower value due to the part substitution of Ce⁴⁺ for Ti⁴⁺. The adulteration of CeO₂ can also restrain the unwanted growth of the grains so as to produce denser sintered samples.

Key words: barium titanate; cerium oxide; dielectric properties; microstructure

电容器是电子设备中大量使用的主要元件之一, 在工农业、国防、科学研究、日常生活、医疗卫生和娱乐中都有广泛的应用^[1]。为了在低成本下获得高能量密度及高可靠性, 新材料的发展具有极为重要的意义^[2]。陶瓷电容器在旁路、耦合和滤波电路中得到广泛应用, 具有高介电常数、低介电损耗、低等效电阻以及低等效电感的室温稳定铁电陶瓷成为满足实际需求的必然趋势^[3]。由于微电子技术的迅猛发展, 目前采用的介电材料已不再能满足电容器应用的需求。钛酸钡(BaTiO₃)中介电性能的发展引起众多研究者的关注^[4-5], 并对多种氧化物分别掺杂后体系的介电及结构性能进行了研究^[6]。BaTiO₃ 体系中不同位置上取代离子的尺寸及类型对电容器介质的介电性能具有举足轻重的影响。本文研究了掺杂 CeO₂ 对 BaTiO₃ 体系介电性能及微观形貌方面的影响, 通过改变掺杂物质的含量, Ba-

TiO₃ 体系的性能较纯相有较大幅度提高。

1 实验

1.1 原料的制备

本次实验采用传统固相法陶瓷电容器生产工艺, 主要原料为 BaCO₃ (工业高纯, 99.5%)、TiO₂ (工业高纯, 99.5%)、CeO₂ (化学纯, 99.5%), CeO₂ 的掺杂量为 $x(\text{CeO}) = 1\% \sim 20\%$ 。按比例混合 BaCO₃ 和 TiO₂, 采用直径 $\varnothing 10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ 的尼龙球磨罐湿法球磨 4 h。

烘干后所得粉体在 1 050 °C 保温 2 h 预合成, 按配比加入 CeO₂, 二次湿磨 6 h 后烘干, 加入质量分数为 5% 的 PVA (聚乙烯醇) 造粒, 在压强 250 MPa 下压成直径为 $\varnothing 10 \text{ mm}$ 、厚 2 mm 的坯体。试样在 200 °C 附近排胶, 掺杂 CeO₂ 的体系在 1 420 ~ 1 490 °C 范围内烧结 2 h。纯相 BaTiO₃ 陶瓷(后称空白试样)采用相同工艺在 1 250 °C 保温 2 h 烧成。

1.2 测试方法

烧成的试样经超声波清洗后,涂非欧姆接触的表面银浆烧银。室温下,各试样的电容量、损耗因子和绝缘电阻采用 YY 2811 型 Automatic LCR Meter 4425(天津无线电六厂)在 1 kHz 下进行测试;体系的介电温谱由 Automatic LCR Meter 4425 结合智能温度控制系统在 1 kHz 测得;采用 PhilipXL30 ESEM 型扫描电镜对各试样进行了微观形貌的观察。

2 结果与讨论

2.1 纯相 BaTiO₃ 陶瓷介质的介电性能

空白试样在 1 250 °C 保温 2 h 烧结而成,居里温度 130 °C,室温相对介电系数和介质损耗分别为 1 700 和 3.27%,绝缘电阻率为 $1.79 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

2.2 CeO₂ 对 BaTiO₃ 体系介电性能的影响

CeO₂ 掺杂量对体系室温相对介电系数 ϵ_r 、介质损耗 $\tan \delta$ 的影响如图 1 所示。CeO₂ 掺杂量对体系绝缘电阻率 ρ 的影响如图 2 所示。材料的介电性能随 CeO₂ 掺杂量增加发生较大变化。掺杂后材料的 ϵ_r 均有较大增大。当掺杂量 $x(\text{CeO}_2) < 8\%$ 时,材料的 ϵ_r 随 CeO₂ 增加而提高,同时 $\tan \delta$ 大幅下降, ρ 略有减小;当 $x(\text{CeO}_2) = 8\%$ 时,体系的 ϵ_r 达到最高值 5 300, $\tan \delta$ 则降至 2.42%, ρ 为 $1.39 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$;当 CeO₂ 掺杂量继续增加,体系的 ϵ_r 开始下降,而 $\tan \delta$ 有所增加, ρ 仍有所减小,体系介电性能恶化。由此可见, CeO₂ 的最佳掺杂量为 $x(\text{CeO}_2) = 8\%$ 。

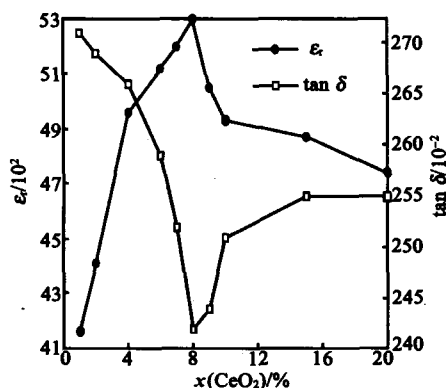


图 1 体系室温 ϵ_r 、 $\tan \delta$ 随 CeO₂ 含量的变化

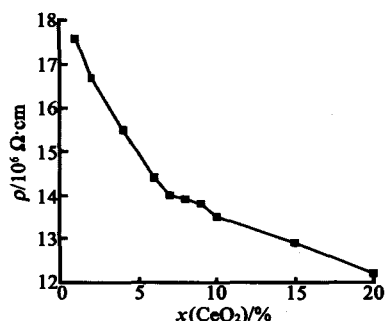


图 2 体系 ρ 随 CeO₂ 含量的变化

BaTiO₃ 体系中掺杂 CeO₂ 后, Ce⁴⁺ 取代了部分 Ti⁴⁺。因 Ce⁴⁺ 的半径 ($r_{\text{Ce}^{4+}} = 0.087 \text{ nm}$) 比 Ti⁴⁺ ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.061 \text{ nm}$) 大,故部分晶胞呈现中心对称,使 BaTiO₃ 的极化不规则,整体的畴结构遭到破坏,导致居里温度 T_c 的前移从而使陶瓷材料的室温 ϵ_r 有较大提高。

与此同时,因离子半径较大的 Ce⁴⁺ 取代了 Ti⁴⁺,造成 B 位离子在平衡位置的位移减小,正负电荷中心偏移减小,宏观的体系相对介电系数下降。当 CeO₂ 的掺杂量较小时,畴结构的破坏起主导作用,使陶瓷材料显示出很高的室温介电系数;随着 Ce⁴⁺ 含量的继续增加,正负电荷中心偏移减小成为影响室温介电系数的主要因素,从而使宏观的体系相对介电系数下降。

随着 CeO₂ 掺杂量的增加,体系的 ρ 呈减小趋势。这是因为离子半径较大的 Ce⁴⁺ 进入晶格取代了 Ti⁴⁺,由能带理论^[7]电子所处的周期势场发生了变化,从而使禁带宽度减小,电子由价带跃迁到导带变得相对容易,故体系的 ρ 始终呈减小趋势。在 $x(\text{CeO}_2) = 8\%$ 时,体系介电性能随烧结温度 t 的变化曲线分别如图 3、4 所示。由图可见,当 $x(\text{CeO}_2) = 8\%$ 时,体系的最佳烧结温度为 1 490 °C。

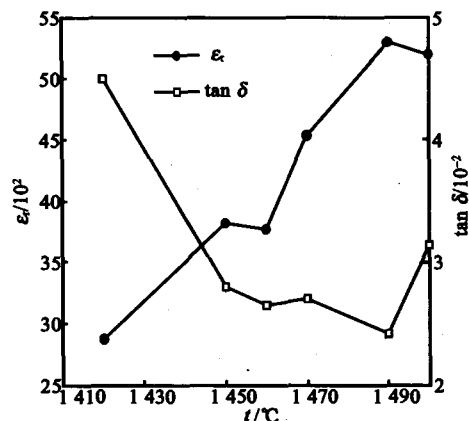


图 3 当 $x(\text{CeO}_2) = 8\%$ 时体系的 ϵ_r 、 $\tan \delta$ 随 t 的变化曲线

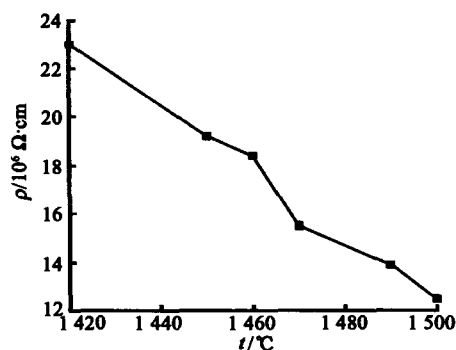


图 4 $x(\text{CeO}_2) = 8\%$ 时体系的 ρ 随 t 的变化曲线

2.3 BaTiO₃ 体系介电温谱

图 5 为 BaTiO₃ 体系介电温谱图。由图可知,纯相 BaTiO₃ 陶瓷电介质材料的 T_c 为 130 °C。当

温度低于 130 °C 时, BaTiO₃ 为铁电相; 当温度高于 130 °C 时, BaTiO₃ 为顺电相, 不具有铁电性。在 T_c 附近的 ϵ_r 达到峰值 6 050, $\tan \delta$ 达到最小值 1.47%; 而 $x(\text{CeO}_2) = 8\%$ 的体系, 其 T_c 向室温方向移至 45 °C, 且具有明显的居里峰展宽效应。

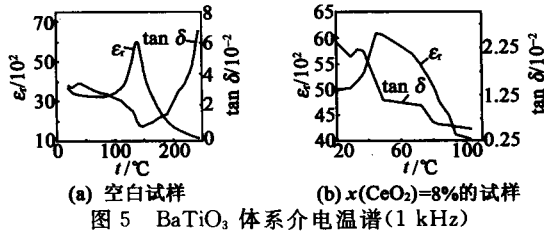


图 5 BaTiO₃ 体系介电温谱(1 kHz)

CeO₂ 掺杂对 BaTiO₃ 体系具有明显的居里峰前移作用, 这是因为离子半径较大的 Ce⁴⁺ 进入晶格部分取代了 Ti⁴⁺, 从而使部分晶胞呈现出中心对称, 导致 BaTiO₃ 的极化不规则, 整体的畴结构遭到破坏, 进而表现出 T_c 的前移。

2.4 微观形貌

各组试样微观形貌如图 6 所示。由图可见, 各试样晶粒轮廓清晰, 发育完全, 烧结致密, 气孔率低, 粒径比较均匀。同时, CeO₂ 的加入使 BaTiO₃ 体系烧结更加致密, 而且晶粒的尺寸和形状随 CeO₂ 含量的增加有所变化。在 $x(\text{CeO}_2) = 8\%$ 时, 晶粒的平均粒径最小。与传统的弛豫型铁电体相同, 由组分不同导致的晶粒微观形貌的变化最终使体系宏观的介电性能有了较大变化。

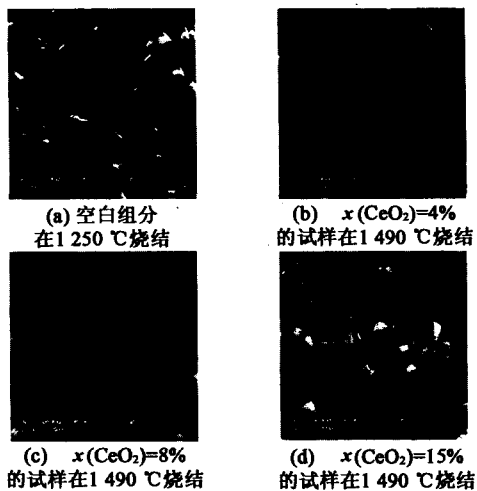


图 6 BaTiO₃ 体系 SEM 微观形貌

3 结束语

研究了采用传统固相法在 BaTiO₃ 主晶相中掺杂 CeO₂ 后, BaTiO₃ 体系介电性能及晶体微观形貌的变化。当体系中 CeO₂ 的掺杂量 $x(\text{CeO}_2) = 8\%$ 时, 在 1 490 °C 下烧结可以获得性能优良的电容器介质材料, 其相对介电常数从空白试样的 1 700 上升为 5 300, 介质损耗从 3.27% 降至 2.42%, 而绝缘电阻率由 $1.79 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 降至 $1.39 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, 居里温度由 130 °C 向室温移至 45 °C。结果表明, 由于 CeO₂ 的加入, 体系的介电性能得到了很大的提高; 离子半径较大的 Ce⁴⁺ 进入晶格部分取代了 Ti⁴⁺, 使部分晶胞呈现出中心对称, 导致 BaTiO₃ 的极化不规则, 整体的畴结构遭到破坏, 进而使体系的居里温度向室温方向移动, 使得居里峰明显展宽。通过 SEM 分析, CeO₂ 的加入可使体系晶粒发育完全, 粒径均匀, 烧结致密, 气孔率降低。

参考文献:

- [1] ATSUSHI N. Capacitors: operating principles, current market and technical trends[J]. Journal of Power Sources, 1996, 60(2): 137-147.
- [2] NOMOTO S, NAKATA H, YOSHIOKA K, et al. Advanced capacitors and their application [J]. Journal of Power Sources, 2001, 97-8(SI): 807-811.
- [3] BIJUMON P V, KOHLI V, PARKASH O, et al. Dielectric properties of Ba₃MTi₃A₇O₃₀ [M=Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy and Bi; A=Nb, Ta] ceramics[J]. Materials Science and Engineering, 2004, B113(1): 13-18.
- [4] 刘安泰. 奇妙的钛酸钡(BaTiO₃)中高压陶瓷电容器的优良介质材料[J]. 宜宾科技, 1991, 1(1): 5-9.
- [5] JUNG Yun-sung, NA Eun-sang, PAIK Ungyu, et al. A study on the phase transition and characteristics of rare earth elements doped BaTiO₃ [J]. Materials Research Bulletin, 2002, 37(9): 1 633-1 640.
- [6] 范素华, 王培吉. 钽掺杂对钛酸钡基陶瓷介电性能影响的研究[J]. 硅酸盐通报, 2002, 21(4): 36-39.
- [7] 黄 昆. 固体物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988.