

文章编号: 1000-324X(2007)04-0706-05

V_2O_5 对 $BaTiO_3$ - Y_2O_3 - MgO 陶瓷性能的影响

李 波, 张树人, 周晓华

(电子科技大学 微电子与固体电子学院, 成都 610054)

摘 要: 研究了 V_2O_5 掺杂 $BaTiO_3$ - Y_2O_3 - MgO 系陶瓷的显微结构和介电性能. SEM 显示 V_2O_5 会促进该体系晶粒生长, 降低陶瓷致密度. XRD 显示 V 掺杂样品均为单一赝立方相, 其固溶度 $>1.0\text{mol}\%$. 研究表明, V 离子能有效抑制掺杂离子 Y、Mg 向 $BaTiO_3$ 晶粒内扩散, 改变掺杂离子在晶粒中分布, 从而形成薄壳层的壳芯晶粒, 因此 V 能提高居里峰的强度并改善电容温度稳定性. 多价 V 离子在还原气氛中以 +3、+4 为主, 能增强瓷料的抗还原性, 提高绝缘电阻率 ($10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$)、降低介电损耗 (0.63%). 该体系掺杂 0.1mol%V 时, 介电常数达到 2600, 满足 X8R 标准.

关 键 词: 钛酸钡; 五氧化二钒; 显微结构; 介电性能; 多层陶瓷电容器

中图分类号: TM534 **文献标识码:** A

Influence of V_2O_5 on the Properties of $BaTiO_3$ - Y_2O_3 - MgO Ceramics

LI Bo, ZHANG Shu-Ren, ZHOU Xiao-Hua

(School of Microelectronics and Solid-State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: The microstructure and dielectric properties of V_2O_5 -doped $BaTiO_3$ - Y_2O_3 - MgO ternary system were studied. SEM shows that V ions can promote grain growth of $BaTiO_3$ based ceramics, but decrease the density of sintered ceramics. XRD indicates that V-doped samples have pseudocubic structure and the solubility limit of V is more than 1.0mol%. The results show that V can increase the intensity of Curie peak and improve the temperature stability of dielectric constant, because of the formation of core-shell-grains with thin shell layer, which is attributed to the fact that V ions can effectively inhibit the diffusion of Y and/or Mg ions into $BaTiO_3$ grains and change the distribution of doping ions in the grains. Moreover multivalent V ions can reinforce the nonreducibility of this system, and the insulation resistivity increases to $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ and dielectric loss decrease to 0.63% consequently. The high performance materials with dielectric constant of 2600 satisfying the X8R requirement is achieved when 0.1mol% V is added.

Key words $BaTiO_3$; V_2O_5 ; microstructure; dielectric properties; multilayer ceramic capacitor

1 引言

钛酸钡 ($BaTiO_3$) 基介质材料由于其高介高稳定性被大量用于制备多层陶瓷电容器 (multilayer ceramic capacitor, MLCC)^[1]. 近年来, 通过对 $BaTiO_3$ 掺杂改性获得 X7R 特性 ($-55 \sim 125^\circ\text{C}$, $\Delta C/C \leq \pm 15\%$) 的 MLCC 由于具有良好的温度稳

定性得到了广泛的应用. 然而对于汽车、航天等电子系统, 由于工作条件苛刻, 要求其工作温度上限提高到 150°C , X7R-MLCC 尚不满足这方面的要求. 因此, X8R-MLCC ($-55 \sim 150^\circ\text{C}$, $\Delta C/C \leq \pm 15\%$) 的研究与开发占有十分重要的地位^[2-4].

为了降低生产成本, 人们提出了以贱金属 Ni 或 Cu 作为电极材料的抗还原陶瓷系统 $BaTiO_3$ - R_2O_3 -

收稿日期: 2006-08-31, 收到修改稿日期: 2006-10-16

作者简介: 李 波 (1980-), 男, 博士研究生. E-mail: lbuestc@163.com

MgO (R 表示稀土元素)^[5,6]. 大量研究发现, 此体系仅达到 X7R 标准, 并且存在绝缘电阻偏低、介电损耗偏高等缺点^[5,6].

3d 元素 V 是一种有效的掺杂剂, 但是关于 V 掺杂 $BaTiO_3$ 基 X7R 或 X8R 材料性能的研究至今未见报道. 本文采用 V_2O_5 对 $BaTiO_3$ 基陶瓷进行掺杂改性以期改善其介电性能并得到符合 X8R 要求的介质材料, 重点研究了 V_2O_5 对 $BaTiO_3$ - Y_2O_3 - MgO 系统的显微结构和介电性能的影响, 并探讨了 V 离子掺杂改性的微观机理.

2 实验

在水热法制备的高纯 $BaTiO_3$ (Ba/Ti=1.00, 平均粒径 $0.4\mu m$) 粉体中, 加入分析纯的 $1.5mol\%Y_2O_3$ 、 $1.5mol\%MgO$ 、 $0.5x mol\%V_2O_5$ 掺杂剂, 以 $1.0mol\%BaSiO_3$ 为助烧剂, 其中 $x=0$ 、 0.1 、 0.2 、 0.4 、 1.0 . 原料在去离子水中混合球磨 12h, 经烘干、过筛、造粒、压片、排胶后, 在还原气氛中 $1250^\circ C$ 烧结 3h. 用 SEM(Hitachi S-530) 观察陶瓷的

显微结构形貌; 用 XRD(Philips X' Pert Pro MPD) 分析样品的结构组成; 用 LCR 仪 (Agilent 4284A) 在 $1kHz$ 、 $1V_{rms}$ 、 $-55 \sim 150^\circ C$ 测试其介电温度特性; 用绝缘电阻仪 (HM 2672A) 在 DC 100V 测量室温绝缘电阻.

3 结果和讨论

图 1 示出 V_2O_5 掺杂 $BaTiO_3$ - Y_2O_3 - MgO 陶瓷的 SEM 显微结构. 当未掺杂 V_2O_5 时, 晶粒生长正常、大小均匀呈球形, 其平均晶粒尺寸 $\sim 0.39\mu m$, 如图 1(a). 掺杂 V_2O_5 后, 烧成陶瓷的微观形貌变化比较明显, 大小晶粒共存, 即除了球状小晶粒外, 还出现了异常生长的角形晶粒 ($\sim 1.15\mu m$), 如图 1(b)~1(e). 随着 V 含量增加, 晶粒未见有细化的趋势, 反而大晶粒不断增多, 结构疏松并且出现孔洞等缺陷, 尤其是 $x=1.0mol\%$ 时微观结构的恶化更为显著. 这表明 V 掺杂会促进 $BaTiO_3$ 晶粒的生长, 甚至破坏 Y_2O_3/MgO 共掺杂对 $BaTiO_3$ 陶瓷的细晶效应. 由于 V_2O_5 的熔点低 (约 $690^\circ C$), 在烧结

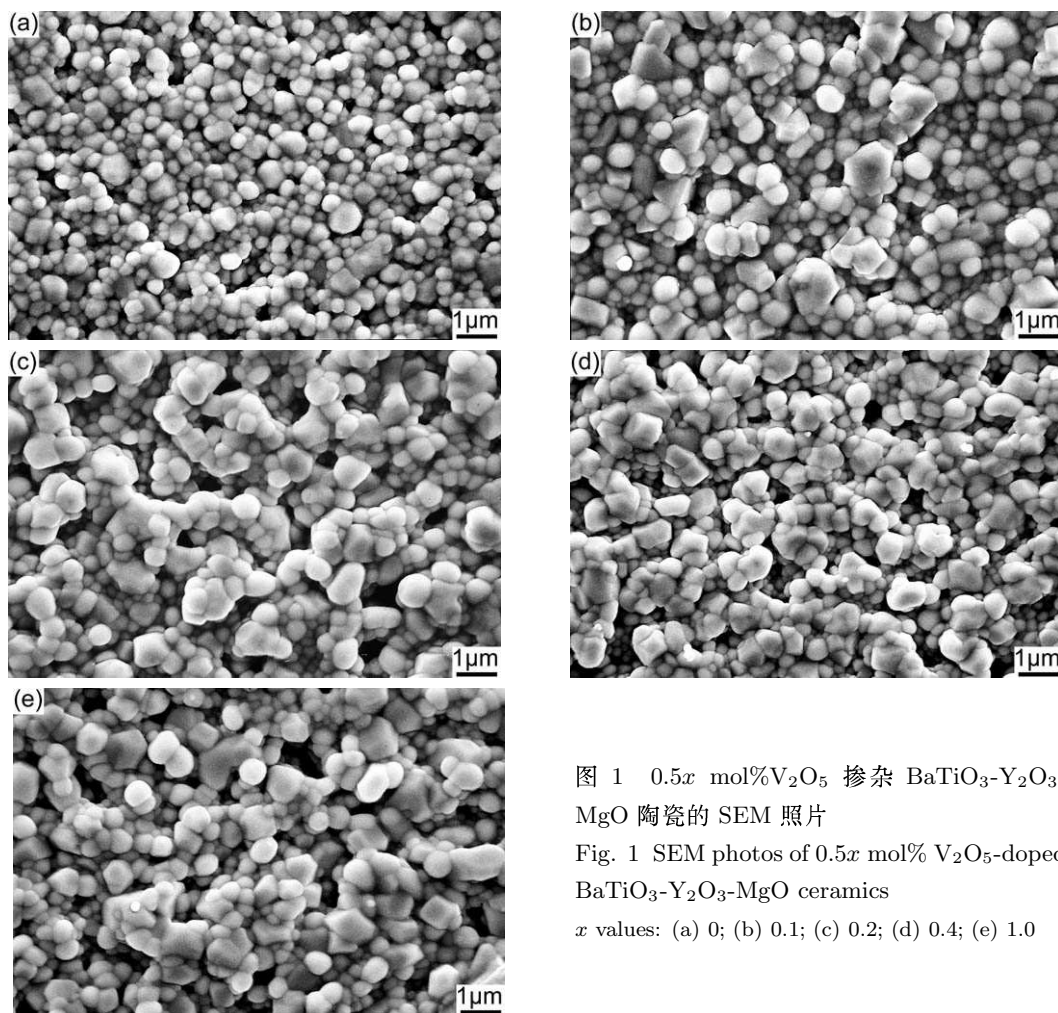


图 1 $0.5x mol\%V_2O_5$ 掺杂 $BaTiO_3$ - Y_2O_3 - MgO 陶瓷的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photos of $0.5x mol\% V_2O_5$ -doped $BaTiO_3$ - Y_2O_3 - MgO ceramics

x values: (a) 0; (b) 0.1; (c) 0.2; (d) 0.4; (e) 1.0

过程中容易形成液相而起到助烧剂的作用,然而当 V_2O_5 掺杂量过多时必然会造成晶粒周围液相的局部堆积,从而促成液相烧结并加速物质运输,最终导致晶粒长大甚至第二相的偏析.虽然在 SEM 照片中无法明显看出晶粒边界是否有液相包裹,但是可以肯定的是 $BaTiO_3$ 陶瓷晶粒明显长大,小晶粒开始被大晶粒吞并.

图 2 是 V_2O_5 含量对 $BaTiO_3$ 基陶瓷致密度和收缩率的影响.未掺杂 V_2O_5 的样品具有较高的致密度和收缩率,这与 SEM 细晶结构一致.掺入 V_2O_5 后陶瓷的致密度显著降低,并且随着 V_2O_5 掺杂量的递增,致密度呈现递减趋势,但降幅不断减小,这与 SEM 观察结果相符,归咎于陶瓷中孔洞等缺陷的出现.收缩率通常可以反映出瓷料的烧结及致密化情况,然而从图中看出,当添加 $x=0.1\text{mol}\%$ 的少量 V 后收缩率却陡然下降,不过增加 V_2O_5 可以使收缩率逐渐回升,当 $x \geq 0.4\text{mol}\%$ 收缩率几乎不再变化,说明过量的 V_2O_5 并不有利于烧结趋于完成.因此, V_2O_5 能够影响 $BaTiO_3$ 瓷料的烧结特性,明显地降低烧成陶瓷的致密度.

图 3 示出不同 V_2O_5 掺杂样品的 XRD 图谱.可以看出,在 45° 附近的特征峰都未分裂为 (002) 和 (200) 峰,说明所有样品均是单一的赝立方相.随着 V_2O_5 含量的增加,无明显的第二相的衍射峰出现,这表明 V 在此体系中的固溶度 $>1.0\text{mol}\%$.可见,掺杂 $\leq 0.5\text{mol}\%$ 的 V_2O_5 几乎不会影响 $BaTiO_3$ 基陶瓷的晶体结构和物相组成.

从表 1 中看出,相对于 Ba 离子,各价态的 V 都与 Ti 的离子半径更为接近.根据 ABO_3 钙钛矿结构的容差因子的要求, V 离子进入 $BaTiO_3$ 晶格只能占据 Ti 位.通过半径离差计算发现, V 离子进入 B 位, +2、+5 的 $\Delta r/r$ 较大, +3、+4

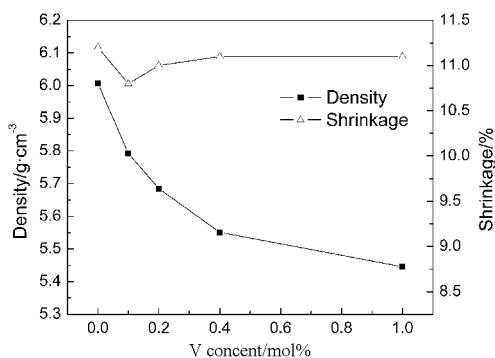


图 2 V 含量与 $BaTiO_3$ 基介质的致密度和收缩率的关系

Fig. 2 Density and shrinkage for $BaTiO_3$ -based dielectric as a function of V content

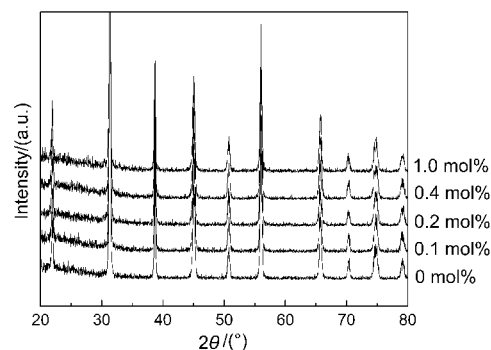


图 3 不同 V 掺杂量样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of samples doped with different V content

表 1 离子半径 r 和半径离差 $\Delta r/r$
Table 1 Ionic radius and $\Delta r/r$ ratio

	Ba ²⁺	Ti ⁴⁺	Mg ²⁺	V ²⁺	V ³⁺	V ⁴⁺	V ⁵⁺
$r/\text{\AA}$	1.610	0.605	0.720	0.790	0.640	0.590	0.540
$\Delta r/r/\%$	—	—	19.01	30.58	5.785	2.479	10.74

的 $\Delta r/r$ 却很小,而在还原气氛烧结时, V 主要以 +3、+4 形式存在,因此 V 将稳定地固溶在晶格中,并且造成的点阵失配形变很小,从而在改变 $BaTiO_3$ 介电温度特性上更为显著,如图 4.

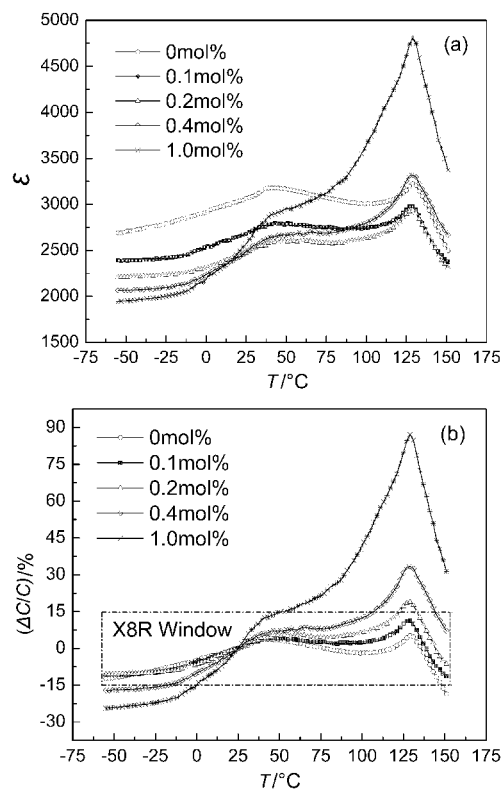


图 4 V 添加量对 Y/Mg 共掺杂 $BaTiO_3$ 陶瓷的介电温度特性的影响

Fig. 4 Dielectric temperature characteristic of Y/Mg codoped $BaTiO_3$ materials with various V content (a) $\epsilon - T$; (b) $\Delta C/C - T$

图 4 为 V_2O_5 添加量对 Y/Mg 共掺杂 $BaTiO_3$ 陶瓷的介电温度特性的影响 ($\varepsilon - T$, $\Delta C/C - T$). 从图 4(a) 中可见, 所有样品的居里点 (Curie point, T_C) 均为 129°C , 这表明掺杂 $x \leq 1.0\text{mol}\%$ 不会影响到 $BaTiO_3$ 陶瓷的铁电-顺电相转变温度. 当掺杂 V_2O_5 后, 整个 $\varepsilon - T$ 曲线被压低, 并且随着 V 含量增加, 低温介电峰下降的同时居里峰却逐渐抬高, 尤其当 $x=1.0\text{mol}\%$ 时, 居里峰突然大幅提升, 如图 4(a) 所示. 未掺 V 的样品具有最高的介电常数, 这是由陶瓷的细晶结构以及高致密度引起; 而增加 V 导致介电常数的降低, 是由其多孔洞的微观结构以及晶粒粗化造成. 从图 4(b) 可以看出, 当 $x=0\sim 0.2\text{mol}\%$ 时, 低温电容变化率 $\Delta C/C$ 变化不明显, 而高温 $\Delta C/C$ 值适当提高, 致使 $\Delta C/C$ 的温度稳定性明显提升, 满足 X8R 标准; 当 $x=0.4\sim 1.0\text{mol}\%$ 时, 低温 $\Delta C/C$ 明显降低, 且高温 $\Delta C/C$ 显著地增大, 导致 $\Delta C/C$ 大大超出了 X8R 特性范围. 这说明适量的 V_2O_5 能够与 Y_2O_3 、 MgO 协同作用, 形成具有适当壳/芯比的壳芯结构, 从而获得所需要的温度特性.

研究证明, 温度稳定型 $BaTiO_3$ 基陶瓷中存在化学非匀相的晶粒壳芯结构: 晶粒芯为铁电相的纯 $BaTiO_3$, 晶粒壳为顺电相的掺杂 $BaTiO_3$ ^[4-7]. 当未掺杂 V 时, $\varepsilon - T$ 是比较平坦的双峰曲线, 这说明 Y_2O_3/MgO 共掺杂已经可以在 $BaTiO_3$ 陶瓷中形成壳芯晶粒, 并且 Y、Mg 都能够有效地压制和展宽居里峰. V 掺杂后反而使居里峰升高, 这说明 V 没有压峰和展峰作用. 根据壳芯结构理论, 低温、高温介电峰的强度分别由晶粒壳、芯的体积分数决定^[8]. 由此推断, 随着 V 掺杂量的增加, 晶粒壳的体积分数应该呈减小的趋势.

Kishi 等^[7] 研究了 $BaTiO_3$ - Ho_2O_3 - MgO 体系指出, 低扩散率的 Mg 能够抑制掺杂离子 Ho 向 $BaTiO_3$ 晶粒内的扩散, 从而形成壳芯结构. 对于 V_2O_5 掺杂 $BaTiO_3$ - Y_2O_3 - MgO 系统, 我们认为与 Mg 相似, V 在壳芯结构的形成中也起到了极其重要的作用. 由于 V_2O_5 的低熔点, 在烧结过程中 V 与 $BaTiO_3$ 在较低温度就发生反应形成壳层, 并且由于 V 在 $BaTiO_3$ 中的扩散率可能非常低, 甚至比 Mg 的扩散率更低, V 离子可以很有效地阻止其他杂质离子 Y 甚至 Mg 过多地向 $BaTiO_3$ 晶粒芯内的深度扩散, 致使单个晶粒中壳层的掺杂离子浓度减小, 多余的杂质离子可以与更多的纯 $BaTiO_3$ 晶粒作用, 从而形成更多具有壳芯结构的晶粒, 不过其中晶粒壳的体积分数相对较小, 即晶粒壳变得

很薄, 从而造成 $\varepsilon - T$ 曲线的变化, 即低温介电峰下降, 而居里峰的强度提升. 可以认为, 当 V_2O_5 掺入量较高时, 对于强化 Y_2O_3 、 MgO 的非均匀分布起到了显著作用, 这应归咎于 V 离子具有的低扩散率, 以及由此改变的 Y、Mg 的扩散性.

V_2O_5 含量对介电损耗温度特性的影响 ($\tan\delta - T$), 如图 5 所示. 当 $x=0\sim 0.4\text{mol}\%$ 时, $\tan\delta - T$ 形状相似, 都是比较平坦的曲线, 因而在整个温区都表现出低介电损耗 $\tan\delta \leq 1.5\%$, 并且 $\tan\delta$ 随着温度升高而平缓地降低, 这是因为在较高温度下电畴转向所需的能量较低. 此外, XRD 结果显示样品为赝立方相, 顺电壳层的缓冲作用使介质的铁电损耗大大减小, 因此在 T_C 前后 $\tan\delta$ 未发生突变. 当 $x=1.0\text{mol}\%$ 时, $\tan\delta$ 随温度的变化规律迥然不同, $\tan\delta - T$ 曲线在 50°C 附近陡然上升, 这可能是由于其低绝缘电阻率在高温下产生的漏电导损耗增大造成.

经过还原气氛烧结, 受主 V 掺杂必然引起氧空位浓度增大, 而氧空位等荷电缺陷在介质中的迁移却是引起绝缘电阻减小, 并最终导致绝缘性能恶化的原因, 尤其是在高温条件下, 相当于处在一定的加速寿命测试条件下, 这种效应会随着温度的升高而越发显著, 因此在高温下表现为更大的介电损耗. 可以推论, 适量的 V 改善介温特性的同时提高其绝缘性能, 但是过多的 V 必然对 MLCC 的抗绝缘电阻老化性造成不良影响, 从而降低 MLCC 的使用寿命.

图 6 给出了 V_2O_5 掺杂量对室温介电损耗 (Dielectric loss, $\tan\delta$) 和绝缘电阻率 (Insulation resistivity, IR) 的影响. 添加 V_2O_5 后介电损耗和绝缘电阻率都发生了数量级的改变, 当 V 含量为 $0.2\text{mol}\%$

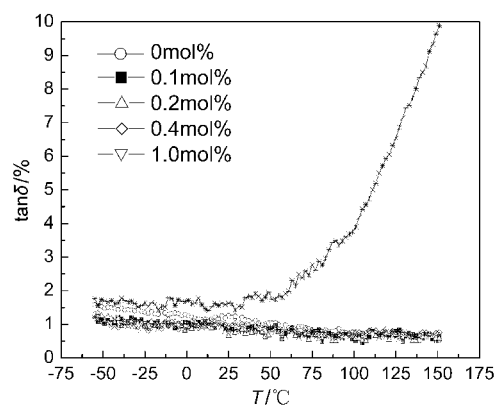


图 5 V 含量对样品介电损耗温度特性的影响

Fig. 5 Temperature dependence of $\tan\delta$ for specimens with various V content

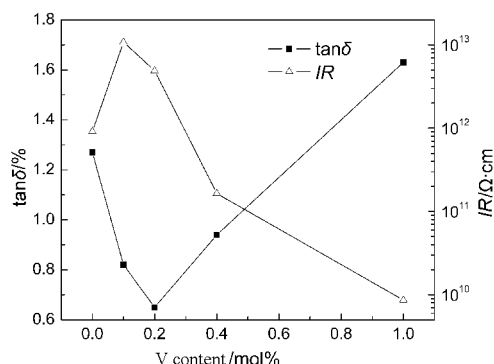
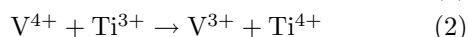
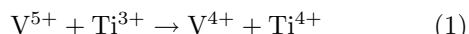


图 6 V 含量对介电损耗和绝缘电阻率的影响

Fig. 6 Dielectric loss ($\tan\delta$) and insulation resistivity (IR) versus V content

时, $\tan\delta$ 大幅下降至最低 0.63%, 而 IR 跳变至 $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$. 这主要是因为 V 有效地抑制了 Ti 离子变价引起的介电损耗, 增强了瓷料的抗还原性. 显然 V 离子在缺陷平衡中作为补偿剂, 有助于维持 Ti^{4+} 的稳定, 反应如下:



由于上述反应的作用, 在一定范围内添加 V 的陶瓷介电损耗降低、绝缘电阻上升.

从图中看出, 随着 V 添加量的增加, 介电损耗先下降后逐渐上升, 而绝缘电阻率先升高后不断降低. 这可能是因为陶瓷中由 Ti^{4+} 还原产生的 Ti^{3+} 的离子浓度是有限的, 当加入 V 的浓度按式 (1)、(2) 恰好能补偿使缺陷达到平衡, 这时基本上抵消 Ti^{3+} 离子的作用, 使 $\tan\delta$ 达到最小, 同时 IR 增大. 随着 V 含量的进一步增加, $\tan\delta$ 增大, IR 递减, 介电性能恶化, 这可能是由于在晶界处多余的 V 引起的. 可以得出, V 的掺杂量与原系统的介电损耗, 即弱束缚电子浓度有关. 如果原系统的介电损耗不高, 那么相对较低浓度的 V 就足以捕获电子而有效地降低介电损耗达到要求.

实际上, 对于 V_2O_5 掺杂 BaTiO_3 基陶瓷在还原气氛中烧结时, 只有小部分 V 将以 V^{5+} 取代 Ti^{4+} 作为施主离子; 而大部分 V^{5+} 容易被还原为 +4 或 +3 价, 甚至极少量的 +2 价; 由于 V^{5+} 比 Ti^{4+} 更易被还原, 在 V 离子掺入晶格前, V^{5+} 将形成陷阱捕获电子, 从而阻止了 Ti^{4+} 还原, 见式 (1)、(2); 还原得到的 V^{3+} 、 V^{2+} 取代 Ti^{4+} 作为受主离子并产生氧空位. 由此推断, 在低氧分压下, V 离

子将以多价态形式存在于系统中, 同时表现为施主和受主, 并以后者为主, 这归因于 V 元素的变价特性.

4 结论

在 $\text{BaTiO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 陶瓷中, 掺杂 V_2O_5 会影响其烧结性能, 促使晶粒异常生长, 降低陶瓷致密度, 甚至破坏细晶结构. 添加 $x \leq 1.0\text{mol}\%$ V 的样品均是单一赝立方相, 且无明显的第二相出现, 说明在此体系中 V 的固溶度 $> 1.0\text{mol}\%$.

掺杂 V_2O_5 不会影响 BaTiO_3 陶瓷的居里点 ($T_C = 129^\circ\text{C}$), 但会显著压低 $\varepsilon - T$ 曲线, 并且增加 V 含量将逐渐抬高居里峰, 当 $x = 0.1\text{mol}\%$ 时, $\Delta C/C$ 的温度稳定性明显提升, 满足 X8R 标准. 这是由于 V 在 BaTiO_3 中的扩散率低, V 离子能有效阻止 Y、Mg 杂质离子向 BaTiO_3 晶粒内的扩散, 形成更多薄壳层的壳芯晶粒, 从而获得所需要的温度特性. 多价 V 离子在还原气氛中以 +4 或 +3 价为主, 作为受主掺杂能增强 BaTiO_3 陶瓷的抗还原性, 有效降低介电损耗、提高绝缘电阻.

在 $\text{BaTiO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 体系中, 添加适量 V_2O_5 ($\sim 0.05\text{mol}\%$) 后可以获得性能优良的 X8R-MLCC 抗还原瓷料, 其主要参数如下: $\varepsilon = 2600$, $\tan\delta = 0.63\%$, $IR = 10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$.

参考文献

- [1] Kishi H, Mizuno Y, Chazono H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, **42**(1): 1-15.
- [2] 王 升, 张树人, 周晓华, 等 (WANG Sheng, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21**(2): 369-374.
- [3] 周晓华, 张树人, 王 升, 等. 材料导报, 2006, **20**(3): 132-143.
- [4] 李 波, 张树人, 周晓华, 等. 复合材料学报. 2005, **22**(4): 91-95.
- [5] Saito H, Chazono H, Kishi H, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**(9B): 2307-2310.
- [6] Okino Y, Shizuno H, Kusumi S, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, **33**(9B): 5393-5396.
- [7] Kishi H, Okino Y, Honda M, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**(9B): 5954-5957.
- [8] Park Y, Kim Y H, Kim H G. *Mat. Lett.*, 1996, **28**(1-3): 101-106.