

文章编号: 1000-324X(2002)03-0504-05

Fe, Ni 掺杂 (Zr,Sn)TiO₄ 陶瓷的结构和介电性能

陈力颖¹, 吴顺华¹, 董向红²

(1. 天津大学电子信息工程学院, 天津 300072; 2. 天津大学分析中心, 天津 300072)

摘 要: 用电子陶瓷工艺制备主晶相为 (Zr,Sn)TiO₄ 的介电陶瓷, (Zr,Sn)TiO₄ 的结构属正交晶系, 空间群 Pbcn. 研究用 Fe, Ni 掺杂对 (Zr,Sn)TiO₄ 陶瓷的介电性能的影响: 铁掺杂降低了瓷料的烧结温度, 同时减小了系统的 Q 值 ($Q=1/\tan\delta$); 但在一定的范围内, 随着 Ni 掺杂量的增大, Q 值的下降被抑制, 这可能是因为 Ni 离子阻碍了 Fe 离子扩散进入晶粒, 使得 Fe 离子富集在晶界上, 形成 Fe-Ni 尖晶石结构, 减少了 Fe 对 Q 值的影响.

关 键 词: (Zr,Sn)TiO₄; 介电性能; Ni 掺杂; Fe 掺杂

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

1 引言

(Zr,Sn)TiO₄ 系统陶瓷是应用于中端微波范围 ($f=4\sim 8\text{GHz}$)^[1] 的微波介质陶瓷, 它具有高品质因数 (Q), 低 τ_f (谐振频率温度系数) 的特征. 1966 年, Newnham 等人研究了 ZrTiO₄ 的结构^[2], 指出 ZrTiO₄ 具有 $\alpha\text{-PbO}_2$ 的正交晶系结构, 属空间群 Pbcn, 其晶格常数 (在结晶学坐标系中基矢的方向分别用 $a(x)$, $b(y)$, $c(z)$ 表示), $a=0.4806\text{nm}$, $b=0.5447\text{nm}$, $c=0.5032\text{nm}$. Wolfram 和 Göbel 等人得出了 ZrO₂-TiO₂-SnO₂ 系统的相图^[3]. 图 1 为在 1250~1350°C 下 ZrO₂-TiO₂-SnO₂ 系统固溶体生成区域的相图. 本研究结果表明, 在 (Zr,Sn)TiO₄ 中加入 Fe 等掺杂剂, 可以降低陶瓷的烧结温度, 但同时也降低了材料的 Q 值, 在掺杂 Fe 的同时, 加入适量的 Ni, 可以阻止 Q 值的下降.

2 实验

采用电容器纯 TiO₂, 分析纯 ZrO₂, 化学纯 SnO₂, NiO, Fe₂O₃ 等少量助熔剂, 按 $(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{TiO}_4+y\text{Fe}_2\text{O}_3+w\text{NiO}$ ($0\leq x\leq 0.4$, y, w 以质量计, $y=0\sim 0.2$, $w=0.2\sim 0.4$), 用 ZrO₂ 球加去离子水球磨 1.5h, 干燥后在 1240°C 下煅烧 2h, 粉碎后的熔块加入 G1# 玻璃, 球磨 4.5h, 干燥压片, 在 1240~1280°C 下烧结保温 6h, 被银待测. 采用 HEWLETT PACKARD 4278A Capacitance Meter 测量损耗 $\tan\delta$, 同时测量电容量 C , 测试频率为 1MHz. 采用 EC36 型超高电阻测试仪测量绝缘电阻 R_{uz} . 用日本理学 2038X 射线衍射仪做 XRD 分析, 采用日本 HITACHI X-650 扫描电子显微镜 (Scan Electronic Microscopy) 对样品进行形貌分析.

收稿日期: 2001-06-21, 收到修改稿日期: 2001-07-27

作者简介: 陈力颖 (1976-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 吴顺华.

3 结果和讨论

3.1 XRD 分析结果

图 2 为在 1280°C 烧结温度下保温 6h 的 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 陶瓷的 XRD 图谱. 按照配方设计, 主晶相应为 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄, 但目前国内还查不到 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 的卡片. 依据 XRD 图谱, 查到 34-415 号卡片 ZrTiO₄ 和 34-33 号卡片 (Zr_{0.6}Sn_{0.4})TiO₄, 与实际衍射峰相近, 略有偏差, 所以推断其主晶相应为 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄, 属正交晶系.

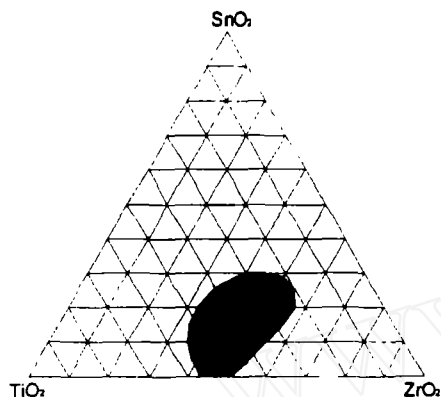
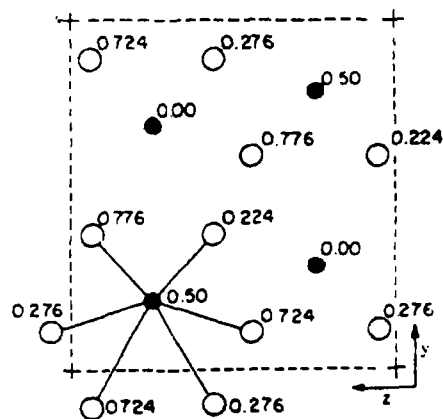


图 1 1250~1350°C 下 ZrO₂-TiO₂-SnO₂ 系统固溶体生成区域的相图

Fig. 1 Phase diagram of solid-solution formation region in the ZrO₂-TiO₂-SnO₂ system at 1250°C to 1350°C



○: Oxygen ion positions; ●: Zr ion and Ti ion positions

图 3 沿 [100] 投影的 ZrTiO₄ 晶体结构

Fig. 3 Crystal structure of ZrTiO₄ viewed along [100]

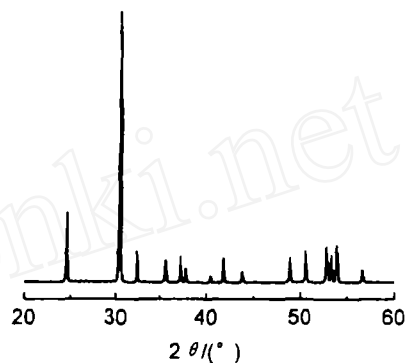


图 2 1280°C 保温 6h (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ ceramic sintered at 1280°C for 6h

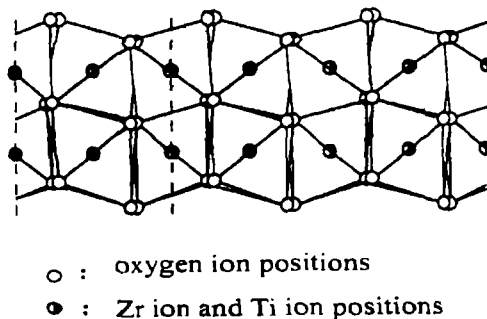


图 4 ZrTiO₄ 结构沿 [010] 面的投影

Fig. 4 [010] projection of ZrTiO₄ structures

(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 是由 Sn 取代 ZrTiO₄ 中的部分 Zr 离子的位置构成, 其晶体结构与 ZrTiO₄

相似. 图 3 为沿 [100] 投影的 ZrTiO_4 晶体结构. 图中实线为从 [100] 投影的一个氧八面体结构, Zr 离子和 Ti 离子随机分布在氧八面体的中心, 并且被变形的氧八面体包围. 晶格由这些氧八面体层构成, 相邻的氧八面体大多是共角的, 共边的极少.

McHale 和 Roth 等人的研究表明^[4] ZrTiO_4 在 1200°C 左右发生相变, 该相变是由高温下 Zr 离子和 Ti 离子随机分布的 $\alpha\text{-PbO}_2$ 结构转变为有序相的低温结构. 在 1200°C 以上具有正交晶系 $\alpha\text{-PbO}_2$ 结构, 并且 Zr 离子和 Ti 离子无序的排列在氧八面体内. 图 4 为 ZrTiO_4 结构沿 [010] 面的投影, Zr 离子和 Ti 离子随机排列在氧八面体的中心, 氧离子排列在顶点上.

$(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ 相似于 ZrTiO_4 结构, Zr、Sn、Ti 随机分布在变形的氧八面体中心.

3.2 Fe, Ni 含量对 $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ 介电性能的影响

表 1 列出了掺杂 NiO , Fe_2O_3 的 $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ 陶瓷在 $1240\sim 1280^\circ\text{C}$ 下保温 6h 烧结样品的介电性能. 图 5 为 $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ 陶瓷在 1280°C 保温 6h 烧结样品的 SEM 照片. 图 6 是 $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ 陶瓷中 $\text{Ni}=0.2\text{wt}\%$ 时 Fe 添加量与 ε 的关系曲线. 图 7 是掺杂不同含量的 NiO 时, Fe_2O_3 添加量与 $\text{tg}\delta$ 的关系曲线.

表 1 掺杂 NiO , Fe_2O_3 的 $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ 陶瓷的介电性能

Table 1 Dielectric properties of NiO and Fe_2O_3 doped $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ ceramic

NiO content /wt%	Fe_2O_3 content /wt%	Sintering temperature/ $^\circ\text{C}$	ε	$\text{tg}\delta$ / 10^{-4}	α_C / $10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$	R_{uz} / Ω
0.2	0	1280	38.5	0.7	0	1.0×10^{14}
0.2	0.05	1280	38.3	2.6	0	3.0×10^{11}
0.2	0.10	1260	37.6	4.4	15.8	5.0×10^{11}
0.2	0.12	1260	36.9	2.2	0	8.0×10^{12}
0.2	0.15	1240	36.3	2.3	0	2.5×10^{11}
0.2	0.20	1240	36.2	1.6	0	1.0×10^{12}

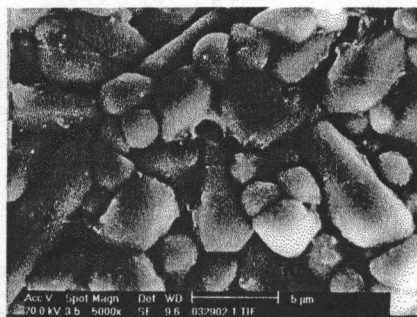


图 5 1280°C 保温 6h 的 Fe 掺杂 $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ 陶瓷 SEM 照片
Fig. 5 SEM photograph of Fe-doped $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ ceramic sintered at 1280°C for 6h

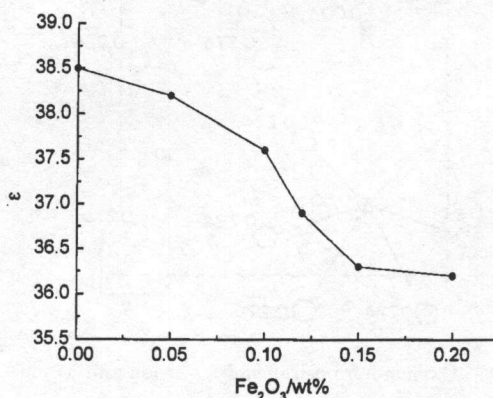
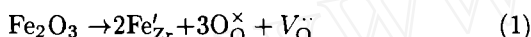


图 6 $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ 陶瓷中 $\text{Ni}=0.2\text{wt}\%$ 时 Fe_2O_3 添加量与 ε 的关系曲线
Fig. 6 Relationship between Fe_2O_3 -doped amount and ε of $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ ceramic at $\text{Ni}=0.2\text{wt}\%$

从表 1 中可以看出, 添加 Fe₂O₃ 以后烧结温度下降, 但是, 随着 Fe₂O₃ 加入量的增加损耗明显增大, 介电常数减小, 但对温度系数, 绝缘电阻的影响却不大. 从离子半径 Fe³⁺(55pm)、Ti⁴⁺(61pm) 考虑, 当两种离子晶体固溶时符合 $1 - \frac{R_A}{R_B} < 30\%$ 规律, Fe³⁺ 可以取代 Ti⁴⁺ 形成有限固溶体. 而在 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 中少量 Fe³⁺ 取代 Ti⁴⁺ 后形成不等价置换, 这样减少了此系统陶瓷介质的极化强度进而使 ϵ 值下降. 因此在一定限度内, 随着 Fe³⁺ 加入量的增加 ϵ 下降, 如图 6 所示. 而添加 Fe₂O₃ 使烧结温度下降是因为比较小的 Fe³⁺(55pm) 取代比较大的 Ti⁴⁺(61pm), 使 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 的结构较松散, 活性较大, 从而使烧结温度从 1280°C 下降到 1240°C 左右.

从图 7 中可以看出损耗的上升很明显, 这主要是因为掺杂的 Fe 离子扩散到晶粒中, 取代 Zr 离子的位置产生氧空位 V_O^{••}, 从而增加了氧空位的浓度, 生成晶格缺陷, 引起了损耗的增加, 其反应如下 [5]:



从图 7 中还可以看出, 随着 NiO 加入量的增大, 损耗上升的趋势被抑制, 损耗随 Fe₂O₃ 添加量变化的曲线平行下移. 当没有加入 NiO 时, 随着 Fe₂O₃ 的加入量增大, 损耗急剧上升; 当 NiO 加入量为重量百分比 0.2% 和 0.4% 时, 损耗值下降, 损耗上升的趋势变缓, 其上升的趋势被抑制, $\text{tg}\delta$ 随 Fe₂O₃ 添加量变化的曲线平行向下移动. 这主要是因为 Ni 离子作为晶粒生长的抑制剂而起作用, 并且阻碍了 Fe 离子扩散进入晶粒, 使得 Fe 离子富集在晶界上, 在晶界中形成 Fe-Ni 的尖晶石结构 [6], 可以部分的将 Fe³⁺ 离子从晶粒内部排除出去, 从而减少了晶粒内部氧空位形成的晶格缺陷的浓度 [7]. 而在晶界的尖晶石结构中, Fe³⁺ 对介电性能, 尤其是对损耗的影响是极小的 [5].

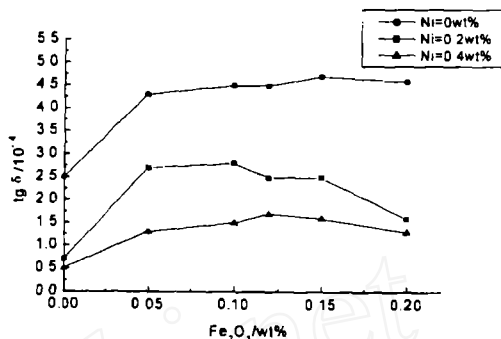


图 7 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 陶瓷中 Fe₂O₃ 添加量与 $\text{tg}\delta$ 的关系曲线

Fig. 7 Relationship between Fe₂O₃-doped amount and $\text{tg}\delta$ of (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ ceramic

4 结论

1. (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 的主晶相是 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄, 属正交晶系, 空间群 Pbcn, 具有热稳定的优良介电性能.

2. Fe, Ni 掺杂的 (Zr,Sn)TiO₄ 陶瓷能有效降低烧结温度, 使损耗变化不大, 因此在降低烧结温度的同时不损害介电性能.

参考文献

- [1] 周水杉. 电子材料与元件, 1988, 7 (2): 8-12.
- [2] Newnham R E. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1967, 50 (4): 216.
- [3] Wolfram G, Göbel H E. *Mater. Res. Bull.*, 1981, 16 (11): 1455-1463.
- [4] McHale A E, Roth R S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, 66 (2): c-18-c-20.
- [5] Iddles D M, Bell A J, Moulson A J. *J. Mater. Sci.*, 1992, 27: 6303-6310.
- [6] Wakino K, Minai K, Tamura H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, 67 (4): 278-281.

- [7] Michiura N, Tatekawa T, Higuchi Y, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78** (3): 793-796.

Structure and Dielectric Properties of Fe and Ni doped (Zr,Sn)TiO₄ Ceramic

CHEN Li-Ying¹, WU Shun-Hua¹, DONG Xiang-Hong²

(1. College of Electronic Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Analysis Center of Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The dielectric ceramic with a main crystal phase of (Zr,Sn)TiO₄ was prepared by conventional electronic ceramics technology. The structure of (Zr,Sn)TiO₄ is orthorhombic with space group Pbcn. The effects of Fe and Ni doping on the dielectric properties of (Zr,Sn)TiO₄ system ceramics were investigated. Fe dopants decrease the sintering temperature and reduce Q values of the system ($Q=1/\tan\delta$). With both Fe and Ni doping, the decreasing of Q factor can be suppressed. Because of Ni ions probably suppressing the diffusion of Fe ions into the grain, Fe ions stay at the grain boundaries and form the Fe-Ni spinel structure, which reduces the effects of Fe ions on Q values.

Key words (Zr,Sn)TiO₄; dielectric properties; Ni dopants; Fe dopants