

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.82}\text{Zr}_{0.18})\text{O}_3$ 陶瓷结构与介电性能研究

那文菊, 丁士华, 宋天秀, 王久石, 王 岩

(西华大学 材料科学与工程学院, 成都 610039)

摘 要: 采用固相反应法制备了 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.82}\text{Zr}_{0.18})\text{O}_3$ (BCZT, $0 \leq x \leq 0.26$) 陶瓷, 研究了 Ca^{2+} 掺杂对 BCZT 陶瓷微观结构和介电性能的影响。结果表明: 当 Ca^{2+} 掺杂量为 0.16 时, BCZT 陶瓷出现第二相 CaTiO_3 , 其四方率 c/a 随 Ca^{2+} 掺杂量的增加先减小再增大, 当 Ca^{2+} 掺杂量为 0.06 时达到最小值 1.00276。通过容差因子和晶格参数的计算确认了 Ca^{2+} 已进入到 A 位; 随 Ca^{2+} 掺杂量的增加, 晶粒得到细化, 居里温度向低温方向移动, 介电峰被压低并展宽, 且逐渐呈现铁电弥散性。

关 键 词: BCZT 陶瓷; 固溶度; 四方率 c/a ; 介电性能

中图分类号: TM22

文献标识码: A

Study of Structure and Dielectric Properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.82}\text{Zr}_{0.18})\text{O}_3$ Ceramics

NA Wen-Ju, DING Shi-Hua, SONG Tian-Xiu, WANG Jiu-Shi, WANG Yan

(College of Materials Science & Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.82}\text{Zr}_{0.18})\text{O}_3$ (BCZT, $0 \leq x \leq 0.26$) ceramics was prepared by a solid phase reaction. The effect of Ca^{2+} doping on the microstructure and dielectric properties of the ceramics was studied. Results showed that the solid solubility lay around $x=0.16$ for BCZT ceramics while the second phase was observed. The value of c/a changed as the U-type curve with the variation of the Ca^{2+} , and the minimum of the c/a was 1.00276 at $x=0.06$. It was found that Ca^{2+} ion substitution can be almost incorporated into the A site by the calculation of the tolerance factor and lattice constant. With increasing Ca^{2+} ion content, the grain size was decreased. The Curie temperature was shifted to low temperature, and the ϵ_r - T peak was decreased and broaden. The relaxor characteristics were obtained while Ca^{2+} ion content was further increased.

Key words: BCZT ceramics; solid solubility; tetragonality of c/a ; dielectric properties

具有 ABO_3 型钙钛矿结构的 BaTiO_3 材料是重要的电子材料之一, 具有较高的介电常数, 良好的铁电、压电性能, 主要用于制造高容量多层电容器、多层基片、各种传感器、半导体材料和敏感元件^[1]。对 BaTiO_3 材料的研究主要集中在制备工艺、尺寸效应、改善温度稳定性以及提高介电常数等方面^[2-3]。近年来, 随着电子工业的快速发展, BaTiO_3 材料越来越受到人们的重视。

通过外来离子掺杂可以很好地改善 BaTiO_3 的

介电性能。研究表明: 采用 Sn^{4+} 和 Zr^{4+} 分别取代 Ti^{4+} , 可获得具有高介电常数的固溶体 $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.2$)^[4] 和 $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.12$)^[5], 相应的相变温度移向低温。对于 Ca^{2+} 在 BaTiO_3 中的替位情况说法不一, Ca^{2+} 分别对 BaTiO_3 的 A、B 位取代有着不同的改性效应, Ca^{2+} 的 A 位取代移峰、压峰和展宽作用均不明显^[6]; 而微量的 Ca^{2+} 掺杂 B 位对介电性能却有着显著的影响^[7]; $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ 陶瓷在 Ca 未达到固溶度时晶粒尺寸、极化因子、应力等各性能均遵循

收稿日期: 2010-09-03; 收到修改稿日期: 2010-10-23

基金项目: 国家自然科学基金(11074203); 西华大学人才基金(R0620109); 材料学重点学科(XZD0814-09-1); 西华大学研究生创新基金(YCJJ200924)

National Natural Science foundation of China (11074203); Talents foundation of Xihua university (R0620109); Key Disciplinary of Materials Science (XZD0814-09-1); Innovation Fund of Postgraduate, Xihua University (YCJJ200924)

作者简介: 那文菊(1985-), 女, 硕士研究生. E-mail: nawju8587@126.com

通讯作者: 丁士华, 教授. E-mail: dshihua@263.net

特定的变化趋势^[8]. Ca 掺杂对 BaTiO₃ 陶瓷微观结构影响的分析报道很少, 本工作选用 Ba(Ti_{0.82}Zr_{0.18})O₃ 为基础配方, 在 A 位掺杂不同含量的 Ca²⁺, 系统地研究了 (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.82}Zr_{0.18})O₃ (0 ≤ x ≤ 0.26) 系陶瓷的微观结构和介电性能.

1 实验过程

以分析纯的 BaCO₃、TiO₂、ZrO₂、CaCO₃ 为原料, 采用固相反应法制备陶瓷 (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.82}Zr_{0.18})O₃ (0 ≤ x ≤ 0.26, 以下简称 BCZT) 样品. 原料经过混磨工艺、成型后在 1100℃ 预烧, 保温 2.5h, 然后经二次球磨, 烘干过筛后加入 8wt% 的聚乙烯醇(PVA)水溶液作粘结剂, 造粒后在 300MPa 的压强下干压成 φ10mm×1mm 的圆片, 然后把试样放入烧结炉中以 3℃/min 的升温速度升至 1380℃ 烧结, 保温 2.5h, 随炉冷却. 烧结试样经磨光清洗后, 涂上银浆, 在 810℃ 烧渗 10min, 分别用于介电性能的测试.

用 Agilent4284A 型精密 LCR 仪测试样品的介电性能, 测试频率范围为 1kHz~1MHz, 测试温度范围为 -30~130℃; 利用 DX-2500 型 X 射线衍射仪和 S-3400N 型 SEM 对样品进行物相分析和表面形貌分析.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

从图 1 可以看出, Ca²⁺掺杂并不影响 BCZT 陶瓷的主晶相, 其晶相仍为四方 BaTiO₃ 结构. 当 x ≤ 0.14 时, 晶相为单一的四方 BaTiO₃ 结构, 当 x ≥ 0.16 时出现第二相, 通过 PDF 卡片标定, 第二相为 CaTiO₃. 说明 BCZT 陶瓷 Ca²⁺固溶度为 0.16, 与 Ca²⁺掺杂纯 BaTiO₃ 的 0.25^[8]相比, Zr⁴⁺的引入降低了 Ca²⁺在 BaTiO₃ 中的固溶度.

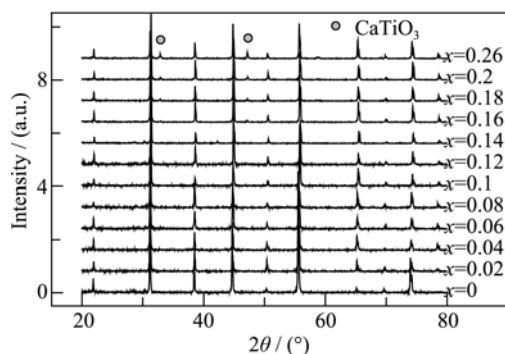


图 1 (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.82}Zr_{0.18})O₃ 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.82}Zr_{0.18})O₃ specimens

为了分析 Ca²⁺在 BCZT 陶瓷中的替位情况, 从几何结构上引入 Goldschmidt 容差因子 t 的概念, 对于稳定的 ABO₃ 型钙钛矿结构, 其离子半径满足^[9],

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

式中 r_A 、 r_B 和 r_O 分别为 ABO₃ 型结构中 A、B 和 O 位离子的半径; t 为容差因子, 其值为 0.8~1.1 时, 钙钛矿结构能稳定存在. 对于 Ba(Ti_{0.82}Zr_{0.18})O₃ 体系, 可计算得:

$$r_B = 0.82 \times r(\text{Ti}^{4+}) + 0.18 \times r(\text{Zr}^{4+}) \quad (2)$$

掺杂离子 t 按(1)式可计算得到: Ca²⁺完全占据 B 位时 $t=0.7769$; 而完全占据 A 位时 $t=0.9566$, 此时 t 接近于 1, 表明 Ca²⁺更容易进入 Ba(Zr_{0.18}Ti_{0.82})O₃ 的晶格中置换 Ba²⁺.

根据 Bragg 方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ 和四方晶系晶面间距公式^[10],

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

利用最小二乘法原理对衍射峰进行计算, 可分别获得样品的晶格常数 a 和 c , 并进而可计算得到样品的晶胞体积 V_{cell} , 有关计算结果如表 1 所示.

从表 1 中可以看出, 当 $x \leq 0.14$ 时, 晶格常数 a 、 c 和晶胞体积 V_{cell} 均随着 Ca²⁺掺杂量的增加而减小. 晶格常数和晶胞体积减小是由于晶格收缩引起, 而 Ba²⁺、Ca²⁺、Ti⁴⁺半径分别为 0.161、0.134、0.061nm, 且从 XRD 图谱(图 1)并未发现与 Ca 有关的第二相, 可知 Ca²⁺进入了 A 位替代 Ba²⁺离子. 从表 1 还可以看出四方率 c/a 随着 Ca²⁺掺杂量的增加先减小再增大, 当 $x=0.06$ 时达到最小值 1.00276. 四方率 c/a 的改变可能是由于 Ca²⁺的增加, 导致容差因子有相应的改变^[11], 也可能与晶粒平均尺寸大有关^[12]. 过去报道的有关 Ca²⁺掺杂 BaTiO₃ 陶瓷微观结构的研究, 主要集中在晶格参数和原子间距等方面^[13], 而 Ca²⁺对四方率 c/a 的影响却很少有报道.

当 $x \geq 0.16$ 时, 由于 Ca²⁺达到极限固溶度, 出现第二相 CaTiO₃, 晶格常数 a 、 c 和晶胞体积不再随着 Ca²⁺掺杂量的变化而变化.

2.2 SEM 分析

(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.82}Zr_{0.18})O₃ 样品的表面形貌如图 2 所示, 由图 2(a)可见, 未掺杂 Ca²⁺时, 晶粒粗大且大小不均匀, 气孔较多, 致密性差. 随着 Ca²⁺掺杂量的增加, 晶粒尺寸减小且大小变得均匀, 气孔减少; 当 $x=0.14$ 时, 晶粒尺寸约为 20μm 左右, 气孔最少; 可以看出少量的 Ca²⁺能够抑制晶粒生长, 细化晶粒.

表 1 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.82}\text{Zr}_{0.18})\text{O}_3$ 陶瓷的不同参数
Table 1 Different parameters of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0.18}\text{Ti}_{0.82})\text{O}_3$ ceramics

Sample	$(a=b)/\text{nm}$	c/nm	c/a	$V_{\text{cell}}/\text{nm}^3$	$\varepsilon_r(f=1\text{kHz})$	$\tan\delta(20^\circ\text{C})$	T_c
$x=0$	0.403490	0.404844	1.00336	0.0659101	17534	165×10^{-4}	42.5
$x=0.02$	0.403337	0.404582	1.00309	0.0658176	15831	153×10^{-4}	37.5
$x=0.04$	0.402973	0.404178	1.00299	0.0656333	16170	192×10^{-4}	35.0
$x=0.06$	0.402719	0.403844	1.00279	0.0654965	17188	242×10^{-4}	32.5
$x=0.08$	0.402618	0.403894	1.00317	0.0654719	17184	245×10^{-4}	32.5
$x=0.10$	0.401908	0.403221	1.00326	0.0651322	16091	249×10^{-4}	32.5
$x=0.12$	0.401862	0.403172	1.00326	0.0651094	12400	220×10^{-4}	31.0
$x=0.14$	0.401657	0.403010	1.00340	0.0650169	11626	216×10^{-4}	27.5
$x=0.16$	0.401783	0.403060	1.00318	0.0650657	9152	152×10^{-4}	29.0
$x=0.18$	0.401793	0.403148	1.00337	0.0650831	8517	131×10^{-4}	22.5
$x=0.20$	0.401874	0.403086	1.00302	0.0650995	7489	109×10^{-4}	20.0
$x=0.26$	0.402321	0.403558	1.00308	0.0653209	4998	49×10^{-4}	0

随着 Ca^{2+} 掺杂量增加, 晶粒细化趋势变缓. 当 x 从 0.14 变化到 0.2 时, 逐渐形成两种不同形状和尺寸的晶粒, 大晶粒尺寸在 $15\mu\text{m}$ 左右, 小晶粒尺寸在 $3\mu\text{m}$ 左右, 小晶粒依附在大晶粒晶界处生长, 同时样品气孔增多. 图 2(f)为 $x=0.2$ 时的背散射(BSE)电镜照片, 从图中可明显看出第二相为小尺寸晶粒, Yoon 等^[6]用 EDS 分析证实第二相为 CaTiO_3 , 与本实验的 XRD 测试结果相符合.

2.3 介电性能

Ca^{2+} 掺杂量对 BCZT 陶瓷在 1kHz 下居里温度处的介电常数 ε_r 和 20°C 下的介电损耗 $\tan\delta$ 的影响如表 1 所示. 可以看出, 随着 Ca^{2+} 掺杂量的增加, ε_r 呈减小的趋势, $\tan\delta$ 先增大后减小, $x=0.1$ 时 $\tan\delta$ 达到最大值 0.0249. 未出现第二相以前, Ca^{2+} 对 BCZT 陶瓷

介电性能的影响, 是由于 Ca^{2+} 在钙钛矿中 A 位发生的等价替换, 介电常数主要受替换后所产生的应力影响, 所以变化甚微. 相反, Lee 等^[7]报道的 Ca^{2+} 的 Ti^{4+} 取代, 由于不等价替换形成氧空位及缺陷对, 0.02mol 的 Ca^{2+} 掺杂即有很好的移峰和压峰作用, 且表现出明显的弛豫行为^[7]. 出现第二相以后, 由于 CaTiO_3 在所讨论的温度范围内为非铁电体且介电常数较小, 导致 BCZT 陶瓷介电常数急剧下降.

在 1kHz 下不同 Ca^{2+} 掺杂量的 BCZT 陶瓷的介电常数 ε_r 和温度的关系如图 3 所示. 可以看出, 随 Ca^{2+} 掺杂量的增加居里温度 T_c 向低温方向移动, 但移动效果并不明显; 其中 x 从 0.06 到 0.12 时, 居里温度 T_c 基本未变(如表 1 所示), 四方率 c/a 增大能提高居里温度 T_c ^[11,14], 由于 c/a 变化较小, 本实验虽未

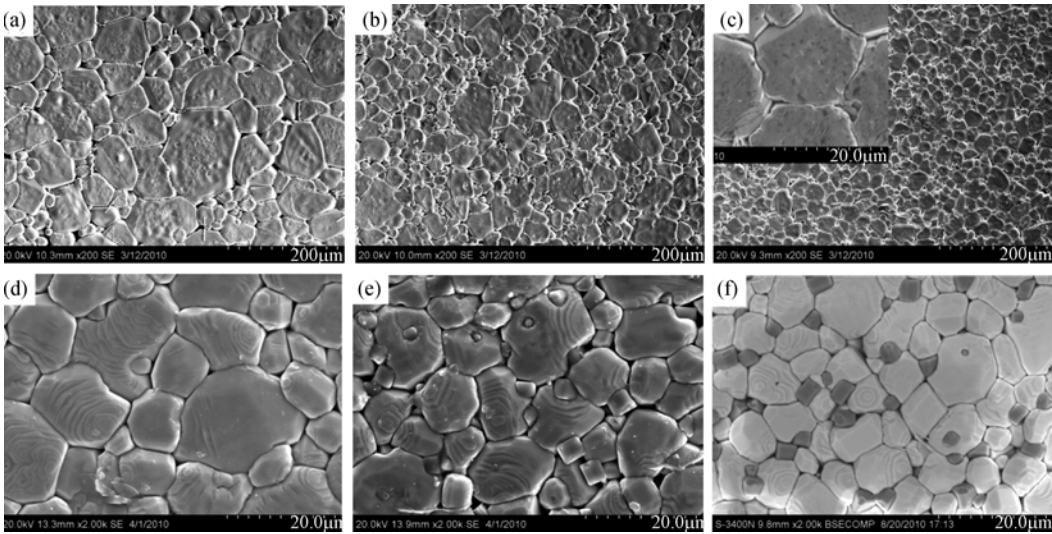


图 2 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.82}\text{Zr}_{0.18})\text{O}_3$ 样品的 SEM 照片
Fig. 2 SEM micrographs of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.82}\text{Zr}_{0.18})\text{O}_3$ specimens
(a)-(e) $x=0, 0.06, 0.1, 0.14, 0.2$, (f): BSE micrographs of $x=0.2$

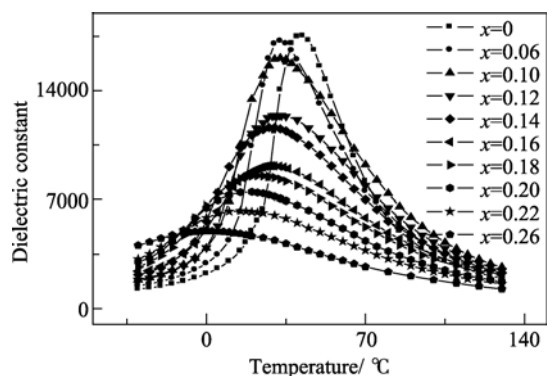


图 3 1kHz 下 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.82}\text{Zr}_{0.18})\text{O}_3$ 陶瓷介电常数与温度的关系

Fig. 3 Temperature dependence of dielectric constant for $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.82}\text{Zr}_{0.18})\text{O}_3$ ceramics at 1kHz

使 T_c 增大却抑制了 T_c 向低温方向移动. 介电峰随 Ca^{2+} 的增加逐渐被压低并展宽; 当 $x \leq 0.1$ 时, 曲线出现较大的居里峰值, 介电峰尖锐, BCZT 陶瓷呈现普通铁电性; $x=0.12$ 和 $x=0.16$ 时, 介电峰值均发生了较大幅度的跳跃, 前者可能与四方率 c/a 的变化有关, 后者可能受极限固溶度影响; 当 $x \geq 0.16$ 时, 曲线逐渐趋于平缓, 此时由于第二相 CaTiO_3 的出现, 在不同温度下, 有不同比例的铁电相与非铁电相共存, 非铁电微区不断增多, 晶体有序性逐渐被破坏^[15], 体系铁电性将逐步削弱, BCZT 陶瓷呈现铁电弥散性, 如图 4 所示. 铁电弥散性使 BCZT 陶瓷介电常数随温度的变化趋势减小, 提高了介电常数的温度稳定性, 使其能够在更宽的温度范围内应用.

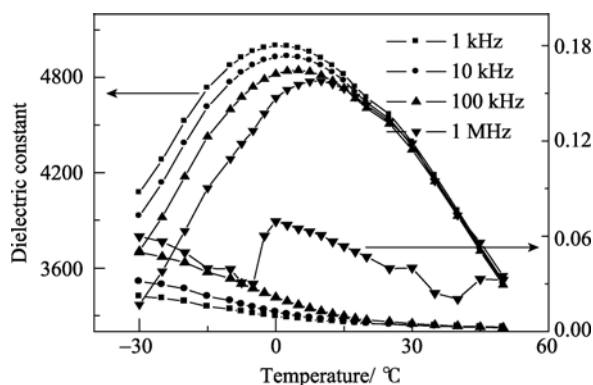


图 4 $x=0.26$ 时 BCZT 陶瓷介电常数随温度变化关系

Fig. 4 Temperature dependence of dielectric constant for $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.82}\text{Zr}_{0.18})\text{O}_3$ ceramics for $x=0.26$

3 结论

1) Ca^{2+} 掺杂后 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.82}\text{Zr}_{0.18})\text{O}_3$ 陶瓷主晶相为 BaTiO_3 结构, $x \geq 0.16$ 时出现第二相 CaTiO_3 . 随

着 Ca^{2+} 掺杂量的增加, 四方率 c/a 先减小再增大, 当 $x=0.06$ 时达到最小值 1.00276. 通过容差因子和晶格常数的计算证实 Ca^{2+} 已进入 A 位.

2) 随 Ca^{2+} 掺杂量的增加, 晶粒得到细化, 居里温度向低温方向移动, 介电峰逐渐被压低并展宽, 且逐渐呈现铁电弥散性.

参考文献:

- [1] Buscaglia M T, Buscaglia V, Viviani M, *et al.* Influence of foreign ions on the crystal structure of BaTiO_3 . *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, **20**(12): 1997–2007.
- [2] Luan Weiling, Gao Lian, Guo Jingkun. Size effect on dielectric properties of fine-grained BaTiO_3 ceramics. *Ceramics International*, 1999, **25**(8): 727–729.
- [3] Valant Matjaz, Daksobler Ales, Ambrozic Milan, *et al.* Giant permittivity phenomena in layered BaTiO_3 -Ni composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, **26**(6): 891–896.
- [4] Du Fengtao, Cui Bin, Cheng Hualai, *et al.* Synthesis, characterization, and dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ nanopowders and ceramics. *Materials Research Bulletin*, 2009, **44**(9): 1930–1934.
- [5] Kuang S J, Tang X G, Li L Y, *et al.* Influence of Zr dopant on the dielectric properties and Curie temperatures of $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.12$) ceramics. *Scripta Materialia*, 2009, **61**(1): 68–71.
- [6] Yoon Man-Soon, Ur Soon-Chul. Effects of A-site Ca and B-site Zr substitution on dielectric properties and microstructure in tin-doped BaTiO_3 - CaTiO_3 composites. *Ceramics International*, 2008, **34**(8): 1941–1948.
- [7] Lee Seong Jin, Park Il Jeong, Han Young Ho. Relaxation behavior of oxygen vacancy complexes in $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_{3-x}$. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, **121**(1/2): 161–164.
- [8] Panigrahi M R, Panigrahi S. Structural analysis of 100% relative intense peak of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ceramics by X-ray powder diffraction method. *Physica B*, 2010, **405**(7): 1787–1791.
- [9] Xu Nansheng, Zhao Hailei, Zhou Xiong, *et al.* Dependence of critical radius of the cubic perovskite ABO_3 oxides on the radius of A- and B-site cations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**(14): 7295–7301.
- [10] 刘延坤, 田言, 冯玉杰, 等(LUI Yan-Kun, *et al.*) 铈掺杂钛酸钡微粉制备与微波吸收特性研究. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2008, **23**(5): 891–896.
- [11] Gulwade Devidas, Gopalan Prakash. Dielectric properties of A- and B-site doped BaTiO_3 : effect of La and Ga. *Physica B*, 2009, **404**(12/13): 1799–1805.
- [12] Kim Jong-Hyun, Jung Won-Sik, Kim Hyun-Tae, *et al.* Properties of BaTiO_3 synthesized from barium titanate oxalate. *Ceramics International*, 2009, **35**(6): 2337–2342.
- [13] Okajima Toshihiro, Katsumasa Yasukawa, Norimasa Umesaki. Local structure of Ca dopant in BaTiO_3 by Ca K-edge X-ray absorption near-edge structure and first-principles calculations. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2010, **180**(1/2/3): 53–57.
- [14] Nobuhiro Kumada, Hideyuki Ogiso, Keiko Shiroki, *et al.* Rising Tc in Bi and Cu co-doped BaTiO_3 . *Materials Letters*, 2010, **64**(3): 383–385.
- [15] Routa S K, Sinhaa E, Panigrahi S, *et al.* Phase formation and dielectric phase transition in $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, **67**(11): 2257–2262.