

文章编号: 1000-324X(2003)05-1069-05

## Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的结构与电性能研究

郝素娥, 韦永德

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

**摘 要:** 采用溶胶-凝胶法制备了掺杂不同浓度 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (分别为 0.001, 0.002, 0.003, 0.005, 0.007 mol) 的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷, 并对其结构与电性能进行了研究. 结果表明: Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的晶型在室温下为四方相, 而且随着 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂浓度的增加, BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的晶粒尺寸变小, 说明 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷晶粒的生长有一定的抑制作用; Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的电阻率比纯 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷明显下降, 当添加量为 0.001 mol 时, 电阻率最小, 从  $4.3 \times 10^9 \Omega \cdot \text{m}$  下降为  $6.536 \times 10^3 \Omega \cdot \text{m}$ ; Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的晶粒电阻随着温度的变化, 呈现 NTC 效应, 而晶界电阻随着温度的变化, 呈现 PTC 效应, 且晶界电阻远远大于晶粒电阻, 说明该材料的 PTC 效应是由晶界效应引起的.

**关 键 词:** BaTiO<sub>3</sub>; Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂; 电性能; 溶胶-凝胶法

**中图分类号:** TQ174 **文献标识码:** A

### 1 引言

钛酸钡陶瓷因具有优良的介电、压电等性能而广泛应用于体积小、容量大的微型电容器、电子计算机记忆元件、热敏电阻、光敏电阻等元器件中<sup>[1,2]</sup>. 自从发现在纯 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷中掺杂稀土杂质会使电阻率显著降低以来, 稀土元素作为施主杂质掺杂于 BaTiO<sub>3</sub> 基质的陶瓷材料受到人们的广泛重视和深入研究<sup>[3~5]</sup>. 影响 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷材料性能的因素很复杂, 除了 BaTiO<sub>3</sub> 原料的纯度、均匀性、粒径等因素外, 掺杂物的种类、引入的状态及用量的大小也有很大的影响. 本文采用溶胶-凝胶法制备得到了掺杂不同量 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷, 并对其结构和电性能进行了分析研究.

### 2 实验

#### 2.1 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂钛酸钡陶瓷的制备

按摩尔比为 Ba(AC)<sub>2</sub>: 钛酸四丁酯: Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:1:0, 0.001, 0.002, 0.003, 0.005, 0.007 (分别编号为 0#, 1#, 2#, 3#, 4#, 5#), 称取 Ba(AC)<sub>2</sub> 粉末溶于适量蒸馏水中. 称取 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末溶于浓盐酸中, 并定量加入到配好的 Ba(AC)<sub>2</sub> 水溶液中, 称取钛酸四丁酯溶于适量正丁醇中, 搅拌, 滴入冰醋酸, 再以  $\leq 12$  滴/min 的速度滴入掺杂 Sm<sup>3+</sup> 的 Ba(AC)<sub>2</sub> 水溶液, 并用冰醋酸调节溶液 pH=3.5. 放置 24h, 捣碎, 在 100°C 干燥 24h, 研细, 即可得到白色的干凝胶粉末. 将此

收稿日期: 2002-08-12, 收到修改稿日期: 2002-09-02

基金项目: 黑龙江省重点攻关项目 (GB02A301); 哈尔滨工业大学科学研究基金 (HIT.2000.19)

作者简介: 郝素娥 (1965-), 女, 博士, 副教授. E-mail: haosue@sohu.com

粉末于  $800^{\circ}\text{C}$  进行煅烧 2h, 即可得到  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺杂的  $\text{BaTiO}_3$  纳米粉末. 进行压制成型, 样品直径为 12mm, 厚度为 1mm, 并于  $1200\sim 1300^{\circ}\text{C}$  进行烧结, 可得到  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺杂的  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷.

## 2.2 结构与性能测试

采用日本理学 D/max- $\gamma\beta$  型 X 射线衍射仪测试了陶瓷的结构, 测试条件: Cu 阳极, 石墨单色器, 电压 40kV, 电流 50mA,  $\text{DS}1^{\circ}$ ,  $\text{SS}1^{\circ}$ ,  $\text{RS}0.15\text{mm}$ ; 用日本日立扫描电镜观测了陶瓷的形貌; 采用 HP-4192 阻抗分析仪, 测试了  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的直流电阻率和交流复阻抗. 测试条件: 频率  $0.5\text{Hz}\sim 10\text{MHz}$ , 温度  $50\sim 850^{\circ}\text{C}$ . (样品尺寸: 直径为 12mm, 厚度为 1mm)

## 3 结果和讨论

### 3.1 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 改性 $\text{BaTiO}_3$ 陶瓷的结构与形貌分析

将所制备的  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷进行 X 射线衍射分析, 其衍射分析谱图见图 1.

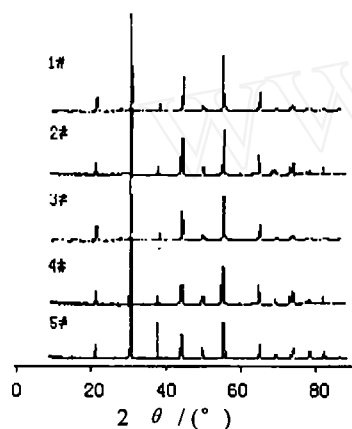


图 1  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{BaTiO}_3$  ceramics

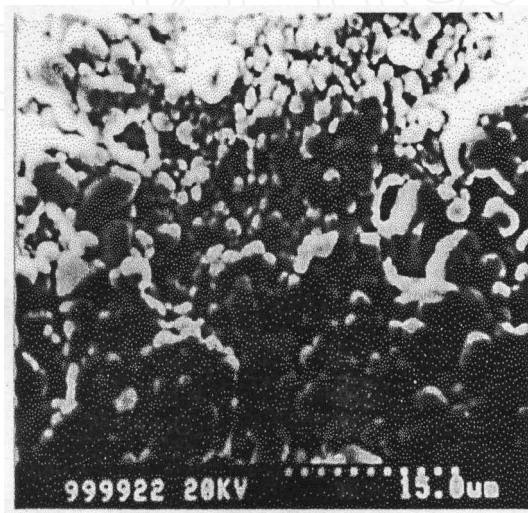


图 2  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的 SEM 图

Fig. 2 SEM photograph of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{BaTiO}_3$  ceramics

从图 1 可以看出, 所制  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的 XRD 图谱与四方相纯  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的标准图谱 (JCPDS: 50620) 相类似, 并没有出现新的衍射峰, 而且随着  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺杂浓度的增加, 峰的位置也没有发生变化, 只是从 5# 到 1# 衍射峰逐渐变锐一些, 说明  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  的添加使  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的晶粒尺寸变小, 对晶粒的生长有一定的抑制作用.

$\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的 SEM 照片如图 2 所示, 从图中可以看出陶瓷表面呈团聚颗粒状态, 颗粒为不规则形状, 大小基本均匀.

### 3.2 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 掺杂对 $\text{BaTiO}_3$ 陶瓷电性能的影响

对  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的室温电阻率进行了测试, 测试结果见表 1, 电阻率随  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺杂浓度的变化关系见图 3. 可以看出, 当在  $\text{BaTiO}_3$  中添加  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  时, 其电阻率明显下降. 当添加量为  $0.001\text{mol}$  时, 电阻率最小, 随着  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  添加量的增大, 电阻率又开始升高, 但

均明显低于纯  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的电阻率.

表 1  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的电阻率测试结果

Table 1 Determined results of resistivity of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{BaTiO}_3$  ceramics (at room temperature)

$\text{Sm}_2\text{O}_3$ content/mol	0	0.001	0.002	0.003	0.005	0.007
$\rho/\Omega\cdot\text{m}$	$4.3\times 10^9$	$6.536\times 10^3$	$9.557\times 10^4$	$1.051\times 10^6$	$1.952\times 10^6$	$2.87\times 10^7$

分析其原因,可能是在微量  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂时,  $\text{Sm}^{3+}$  取代  $\text{Ba}^{2+}$  后,为了保持电中性产生了以  $(\text{Ba}_{1-x}^{2+}\text{Sm}_x^{3+})(\text{Ti}_{1-x}^{4+}\text{Ti}_x^{3+})\text{O}_3$  方式的电子补偿,其中  $\text{Ti}^{3+}$  表示  $(\text{Ti}^{4+}\cdot\text{e})$ ,即被  $\text{Ti}^{4+}$  弱束缚的电子可提供电导,导致材料的电阻率减小;当  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺杂浓度进一步增加时,部分  $\text{Sm}^{3+}$  积聚在晶界上,晶粒生长受到抑制,晶粒尺寸变小,晶粒中的施主杂质部分地被  $\text{Ba}$  空位补偿,形成的空位补偿方式为  $(\text{Ba}_{1-3x}\text{Sm}_{2x})(\text{V}_{\text{Ba}}'')_x\text{TiO}_3$ ,导致电阻率有所上升<sup>[6]</sup>.

### 3.3 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 掺杂 $\text{BaTiO}_3$ 陶瓷的复阻抗解析

陶瓷样品的总电阻包括晶粒电阻、晶界电阻、电极与瓷片的界面接触电阻三部分,它可以等效为晶粒、晶界和接触界面三部分的电阻与电容的串并联结构.在本实验中,由于涂敷的  $\text{In-Ga}$  电极材料与瓷片可以形成良好的欧姆接触,因此界面电阻相对于晶粒电阻和晶界电阻来说可以忽略.对所制备的掺杂  $0.001\text{mol}$   $\text{Sm}_2\text{O}_3$  的  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的交流复阻抗进行了测试,测试谱图见图 4.由图 4(A)可知,在较低温度下,当低于居里温度时,谱图呈单半圆形,在居里温度附近时,对应的电阻跃变, Cole-Cole 圆的增长幅度非常显著,并向没有对称轴的双扭线过渡;由图 4(B)可知,在较高温度下,随着温度的升高电阻逐渐减小,谱图又由双扭线转变为单半圆形, Cole-Cole 圆的半径和面积也逐步缩小,同时圆心左移,温度越高,电阻越小.

根据以上复阻抗谱图,可以计算得到不同温度下的晶粒电阻值 ( $R_g$ ) 和晶界电阻值 ( $R_{gb}$ ),其随温度的变化关系曲线见图 5、6.

由图 5 和 6 可以看出,随着温度的升高,晶粒电阻逐渐降低,并在居里温度附近最低,然后随温度的升高开始增大,呈现 NTC 效应;而晶界电阻随温度的升高而增大,并在居里温度附近突然增大,呈现明显的 PTC 效应.同时,晶界电阻值远远大于晶粒电阻值,样品的总电阻是由晶粒电阻和晶界电阻所组成,但是晶界电阻起主导作用,并且晶界电阻的变化规律和总电阻的变化规律相吻合,因此,样品的 PTC 效应来源于晶界电阻在居里温度附近的跃变,说明 PTC 效应是一种晶界效应<sup>[7]</sup>.

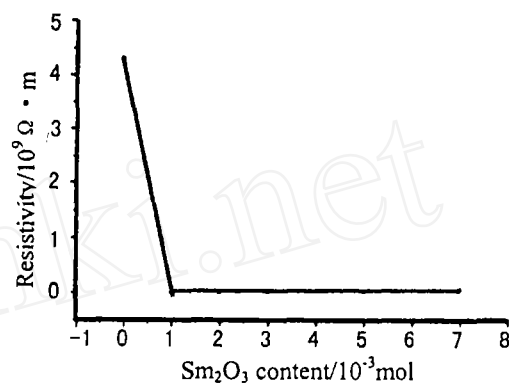
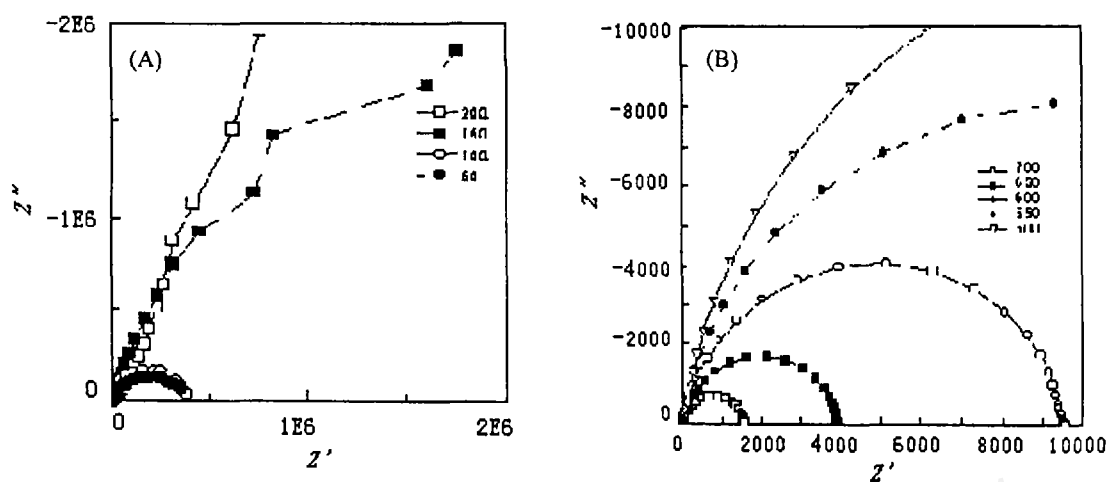


图 3  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺杂浓度对  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷电阻率的影响

Fig. 3 Effects of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  contents on  $\rho$  of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics

图 4  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷在不同温度下的复阻抗谱图Fig. 4 Complex impedance of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{BaTiO}_3$  ceramics in different temperatures

(A) Lower temperature; (B) Higher temperature

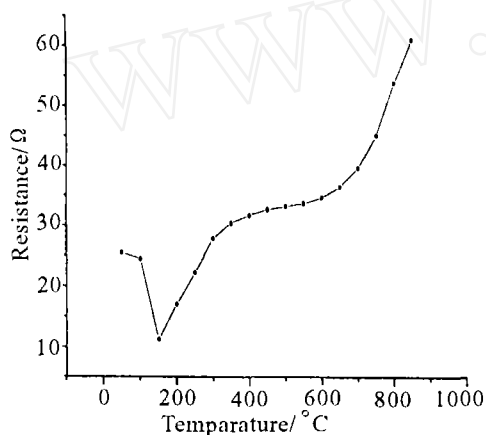
图 5  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的  $R_g - T$  曲线

Fig. 5 Resistance-temperature characteristics of the grain

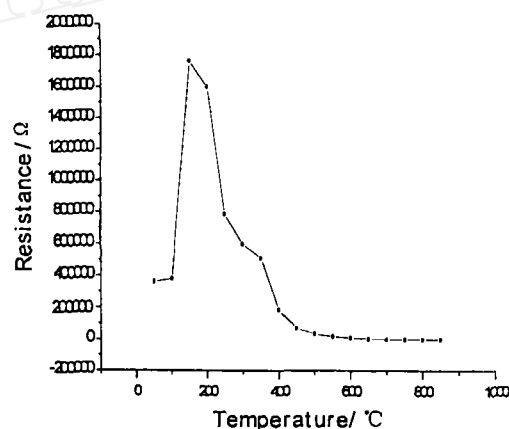
图 6  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的  $R_{gb} - T$  曲线

Fig. 6 Resistance-temperature characteristics of the grain boundary

#### 4 结论

1.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的晶型在室温下为四方相, 而且随着  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺杂浓度的增加,  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的晶粒尺寸变小, 对晶粒的生长有一定的抑制作用。

2.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的电阻率比纯  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷明显下降, 当添加量为  $0.001\text{mol}$  时, 电阻率最小, 从  $4.3 \times 10^9 \Omega \cdot \text{m}$  下降为  $6.536 \times 10^3 \Omega \cdot \text{m}$ , 随着  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  添加量的进一步增大, 电阻率有所升高。

3.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的晶粒电阻随着温度的变化, 呈现 NTC 效应, 而晶界电阻随着温度的变化, 呈现 PTC 效应, 且晶界电阻远远大于晶粒电阻, 说明其 PTC 效应是一种

晶界效应.

### 参考文献

- [1] Nosaka Y, Jimbo M, Aizawa M. *Journal of Materials Science Letters*, 1991, **10**: 406-407.
- [2] Kowalski K, Ijjaali M, Bak T, *et al.* *J. Phy. Chem. of Solids*, 2001, **62**: 543-551.
- [3] Yamaji A, Enomoto Y, Kinoshita K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1977, **60** (3): 97-101.
- [4] Shaikh A, Robert W V. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, **69** (9): 689-694.
- [5] 郝素娥, 韦永德, 韦 华 (HAO Su-E, *et al.*). 无机化学学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **18** (6): 623-625.
- [6] Shimooka H, Makoto K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78** (10): 2849-2852.
- [7] 唐小锋, 唐子龙, 周志刚 (YANG Xiao-Feng, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15** (6): 1037-1042.

## Effects of $\text{Sm}_2\text{O}_3$ Doping on Structure and Electric Characteristics of $\text{BaTiO}_3$ Ceramics

HAO Su-E, WEI Yong-De

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:**  $\text{BaTiO}_3$  ceramics doped with  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (the additive contents were 0.001, 0.002, 0.003, 0.005, 0.007 mol respectively) were prepared by the sol-gel method. The effects of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  doping on the structure and electric characteristics of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics were studied. The results showed that the structure of the crystal was tetragonal, and with the increasing of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  content, the grain size became smaller, which illustrated that  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  doping could prohibit the growing of the grain. The resistivity of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics doped with  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  decreased obviously, when  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  content was 0.001mol, the resistivity was the smallest, which changed from  $4.3 \times 10^9 \Omega \cdot \text{m}$  to  $6.536 \times 10^3 \Omega \cdot \text{m}$ . The grain resistance of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics doped with  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  exhibited NTC, but the grain boundary resistance showed PTC, and the grain boundary resistance was larger than the grain resistance, so the PTC effect originated from the grain boundary.

**Key words**  $\text{BaTiO}_3$ ;  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  dopant; electric characteristics; sol-gel