

Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}M_yO₃ 固溶体的湿化学法合成与介电特性

翟永青 丁士文* 李颖 王志强 李金龙

(河北大学化学系, 保定 071002)

关键词: BaTiO₃ 基固溶体 化学掺杂 介电特性

分类号: O611.4

为了提高 BaTiO₃ 的室温介电常数和减少介电损失, 目前工业上在电子元器件的制造过程中, 采用固相掺杂方法, 于 BaTiO₃ 粉体中掺入适量锶、锆、锡和一些稀土元素的氧化物, 以改善其性能。但由于固相掺杂的不均匀性, 使得元器件的各项参数改善并不理想^[1]。近几年国外虽有用 Sol-Gel 法对 BaTiO₃ 进行掺杂改性的研究^[2], 但却因为原材料价格昂贵而无法在我国生产。为此, 本文率先用湿化学合成方法, 在 100℃ 以下水溶液中对 BaTiO₃ 进行了掺杂改性, 使掺杂离子均匀进入母体晶格, 合成了一系列 BaTiO₃ 基固溶体纳米粉末, 并对其介电特性进行了研究, 该研究方法和内容在国内外尚未见报道。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用试剂均为国产分析纯试剂, 全部实验用水为二次蒸馏水。主要仪器有: Rigaku D/MAX-RC 型 X-射线衍射仪, JEM-1000SX 透射电子显微镜, 电阻炉, LCR 自动测量仪等。

1.2 Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}M_yO₃ (M = Zr, Sn) 固溶体的合成

合成方法与文献^[3,4]相似, TiCl₄ 水解变成 α-H₂TiO₃ 后, 与定量的氢氧化钡和氢氧化锶水溶液在 100℃ 以下反应, 可制得 Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 系列固溶体, *x* 的取值为 0.02, ..., 0.1, ..., 0.5。固定 *x* = 0.2, 按同样的合成方法, 用部分 Zr⁴⁺ (或 Sn⁴⁺) 取代 Ti⁴⁺ 制备 H₂M_{1-y}Ti_yO₃ (M = Zr 或 Sn), 再与定量的 Ba(OH)₂ 和 Sr(OH)₂ 水溶液于 100℃ 以下反应 3~5h, 经过滤, 洗涤, 100℃ 干燥后, 可得 Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ti_{1-y}M_yO₃ 系列固溶体, *y* 的取值分别: 0.02, ..., 0.1, 0.2, 0.3。

1.3 制陶实验

把上述制成的一系列固溶体纳米粉末分别进行制陶实验, 用 LCR 自动测量仪分别测定每一个烧结陶瓷片的介电损失和电容值并计算介电常数。计算公式为: $\epsilon = C \cdot h / \epsilon_0 \cdot S$, 其中 *C* - 试样的电容; *h* - 陶瓷片的厚度; *S* - 电极面积; ϵ_0 - 真空介电常数。

2 结果与讨论

收稿日期: 1999-10-08。收修改稿日期: 2000-02-14。

河北省自然科学基金重点项目 (No. 299078)。

* 通讯联系人。

第一作者: 翟永青, 女, 29岁, 讲师, 研究方向: 无机合成及新材料研究。

2.1 Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}M_yO₃ (M = Zr, Sn) 的 XRD 图谱与结果分析

对所合成的 Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.5) 分别进行 XRD 物相分析, 结果与 BaTiO₃ 纯相图谱一致, 属立方晶系, 见图 1(a, b), 只是随 x 值的增加, 晶面间距 (d 值) 逐渐减小, 这与 Sr²⁺ 离子的半径 (0.113nm) 较 Ba²⁺ 离子的半径 (0.135nm) 小是一致的。同样对 Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ti_{1-y}M_yO₃ (M = Zr, Sn) 系列固溶体分别进行 XRD 物相分析, 图谱与 Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ 一致, 见图 1(c, d), 且随着 y 值的增加, 晶面间距逐渐增大, 这与 Zr⁴⁺ (或 Sn⁴⁺) 的离子半径 (0.080nm or 0.071nm) 比 Ti⁴⁺ 的离子半径 (0.068nm) 大是一致的。同时做了样品的 d-间距 (101 面) - 组成图, 近似得一直线, 结果符合 Vegard 定律, 证明该固溶体为完全互溶取代固溶体^[5]。

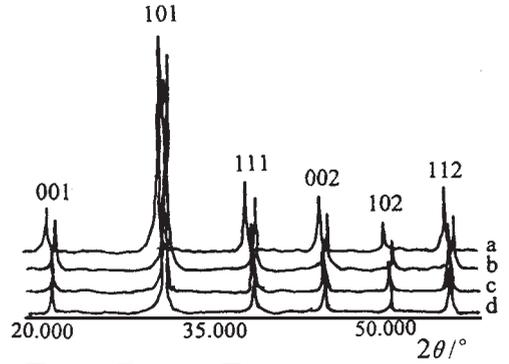


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of sample
 a: BaTiO₃, b: Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃,
 c: Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O₃,
 d: Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ti_{0.9}Sn_{0.1}O₃

2.2 Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}M_yO₃ 的 TEM 形貌分析

对所合成的 Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}M_yO₃ (M = Zr, Sn) 固溶体做 TEM 形貌分析, 结果发现用此方法合成的固溶体粒子呈均匀球形, 平均粒径 70nm, 见图 2。

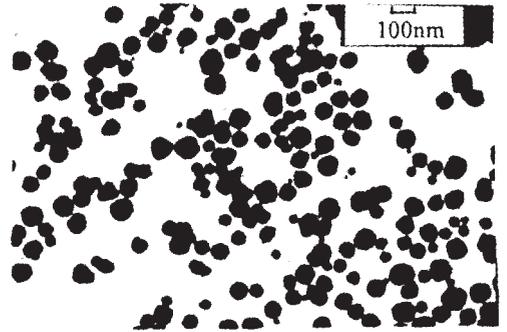


图 2 Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O₃ 的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photograph of Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O₃

2.3 Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}M_yO₃ (M = Zr, Sn) 组成与性能的关系

Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}M_yO₃ (M = Zr, Sn, 0 ≤ x ≤ 0.5, 0 ≤ y ≤ 0.3) 系列固溶体在室温下的介电特性 (介电常数 ε 和介电损失 tan δ) 如图 3, 4 所

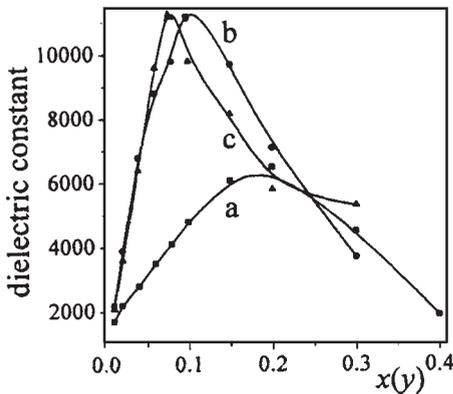


图 3 样品室温介电常数 ε 与组成的关系

Fig. 3 Relations between ε and component of sample
 a: Ba_{1-x}Sr_xTiO₃, b: Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ti_{1-y}Zr_yO₃,
 c: Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ti_{1-y}Sn_yO₃

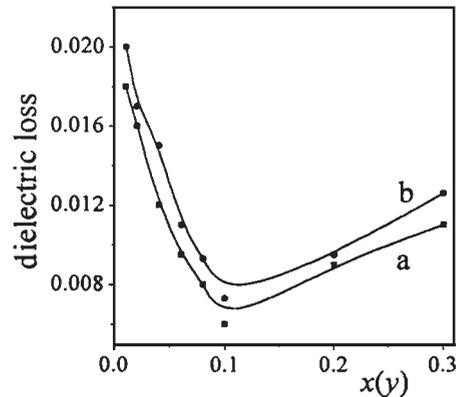


图 4 样品室温介电损失 tan δ 与组成的关系

Fig. 4 Relations between tan δ and component of sample
 a: Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ti_{1-y}Zr_yO₃, b: Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ti_{1-y}Sn_yO₃

示。从中可以看出,用化学方法在 BaTiO_3 中掺入适量锶、锆(或锡)后,由于掺杂离子均匀进入母体晶格,导致室温介电常数高达 11000,比 BaTiO_3 纯相提高 8 倍,而介电损失为 0.008,比 BaTiO_3 纯相降低 3 倍。该产品适合于超小型、大容量陶瓷电容器、PTC 等电子元器件的制造。

这主要是因为:当部分不活泼的锆(或锡)取代了部分活泼的钛后,部分晶胞在室温呈现出中心对称性,使 BaTiO_3 的极化变得不规则,整体畴结构发生破坏,可导致 T_c 前移^[5];另外,部分半径较小的 Sr^{2+} 对半径较大 Ba^{2+} 的取代,使得 BaTiO_3 晶胞参数变小, Ti^{4+} 的活动范围变小,也可导致居里点前移^[5];二者协同效应使陶瓷材料显示出很高的室温介电常数。

参 考 文 献

- [1] XU Ting-Xian(徐廷献), SHEN Ji-Yue(沈继跃), BO Zhan-Man(薄占满) et al *Electric Ceramic Materials* (电子陶瓷材料), Tianjin: Tianjin University Press, **1993**, p160.
- [2] Heistand R. H., Duquette L. G., Skeele F. P. et al *Ceram. Trans.*, **1988**, **2**, 94.
- [3] DING Si-Wen(丁士文), MA Guang-Cheng(马广成) *Gongneng Cailiao* (Chinese J. of Functional Materials), **1998**, **29**(1), 72.
- [4] DING Si-Wen(丁士文), MA Guang-Cheng(马广成), GUO Xiang-Hui(郭香会) et al *Wuji Huaxue Xuebao* (Chinese J. Inorg. Chem), **1998**, **14**(4), 445.
- [5] West A. R. *Solid State Chemistry And Its Applications*, John Wiley Sons Ltd.: New Delhi, **1984**, **367**, 543.

Synthesis, Structure and Dielectric Property of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$

ZHAI Yong-Qing DING Shi-Wen* LI Ying WANG Zhi-Qiang LI Jin-Long
(Department of Chemistry, Hebei University, Baoding 071002)

A series of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Sn}, 0 \leq x \leq 0.5, 0 \leq y \leq 0.3$) solid solutions were synthesized by chemical method at below 100°C . XRD and cell parameters-component figures of the series of the solid solutions powder demonstrated that the compounds are mutually miscible in the solid solutions. The particles size is about 70nm with spherical shape and uniform distribution. The result of preparing ceramics showed that after adulterating with Sr^{2+} and Zr^{4+} or Sn^{4+} in pure BaTiO_3 phase, the dielectric constant increased eight times while the dielectric loss decreased three times at room temperature.

Keywords: BaTiO_3 solid solutions chemical adulteration dielectric property