

Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷介电性能的影响

郝素娥\* 韦永德 王进福 韦 华

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

关键词: BaTiO<sub>3</sub> Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 介电性能  
 分类号: O614. 23\*3 O614. 33\*5 O614. 41\*1

## 0 引言

钛酸钡陶瓷因具有优良的介电、压电、绝缘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]</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。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重大甚至是决定性的影响<sup>[2, 3]</sup>。本文采用溶胶-凝胶法制备得到了掺杂不同量 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷, 通过对其介电常数、介电损耗和电阻率的测试, 研究了不同 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷介电性能的影响。

## 1 实验部分

1.1 Nd<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: Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1: 1: (0, 0.001, 0.002, 0.003, 0.005, 0.01, 0.03) 准确称取 Ba(Ac)<sub>2</sub> 粉末溶于适量蒸馏水中; 准确称取 Nd<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; 准确称取钛酸四丁酯溶于适量正丁醇中, 搅拌, 滴入冰醋酸, 再以 ≤ 12d/min 的速度滴入掺杂 Nd<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℃ 干燥 24h, 研细, 即可得到白色的干凝胶粉末。将此粉末于

800℃ 进行煅烧 2h, 即可得到 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的 BaTiO<sub>3</sub> 纳米粉末。进行压制成型, 并于 1300℃ 进行烧结, 可得到 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷<sup>[4, 5]</sup>。

## 1.2 介电性能的测试

采用 HP4274A、HP4275A 测试了 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的介电常数及介电损耗。测试条件: 频率 1kHz ~ 1MHz, 电压 0.5V; 用 TR-8401 振簧式静电计测试了其室温直流电阻率, 测试外加电压为 1.5V。

## 2 结果与讨论

2.1 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷介电常数的影响

不同的 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的介电常数有显著影响。对所制得的 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的介电常数在 1MHz、室温下进行了测定, 根据测定数据得到了 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量影响 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷介电常数的关系图, 见图 1。

从图 1 中可以看出, 当在 BaTiO<sub>3</sub> 中添加少量 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.001mol 和 0.002mol) 时, 其介电常数大幅度增加, 当添加量达到 0.003mol 时, 介电常数明显下降, 当添加量达到 0.005mol 并进一步增大时, 介电常数进一步下降并趋于固定, 不再有明显变化, 但 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的介电常数均高于纯 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷。

2.2 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷介电损耗的影响

对所制得的 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的介电损耗在 1MHz、室温下进行了测定, 根据测定结果得到

收稿日期: 2002-05-25。收修改稿日期: 2002-07-01。

哈尔滨工业大学校科学研究基金资助项目 (No. HIT. 2000. 19)。

\* 通讯联系人。E-mail: haosue@sohu.com

第一作者: 郝素娥, 女, 36 岁, 副教授; 研究方向: 稀土改性陶瓷材料。

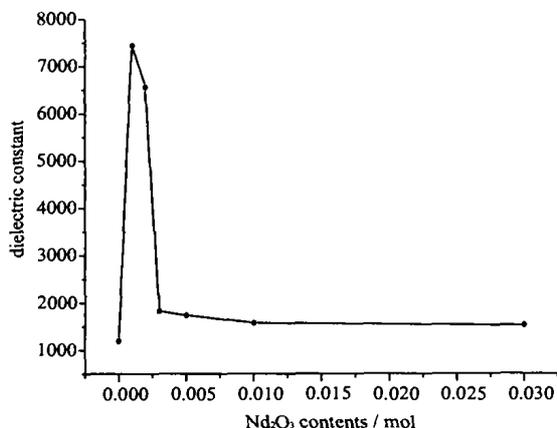


图 1 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷介电常数的影响

Fig. 1 Effects of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents on  $\epsilon$  of BaTiO<sub>3</sub> ceramic

了 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷介电损耗的影响关系图, 见图 2。

从图 2 中可以看出, 当在 BaTiO<sub>3</sub> 中添加少量 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.001mol 和 0.002mol) 时, 其介电损耗也明显增加, 当添加量达到 0.003mol 时介电损耗明显下降, 并低于纯 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的介电损耗值, 当 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的添加量进一步增加时, 介电损耗进一步下降, 但变化趋势减缓, 不再有明显变化。

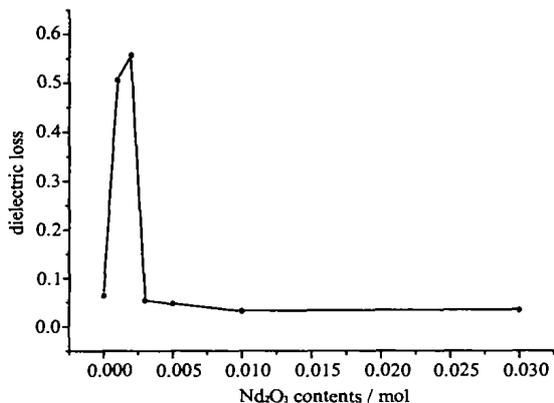


图 2 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷介电损耗的影响

Fig. 2 Effects of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents on  $\tan \delta$  of BaTiO<sub>3</sub> ceramic

综合 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷介电常数和介电损耗的影响, 当 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量在 0.001mol 和 0.002mol 时, 虽然介电常数增幅较大, 但其介电损耗值也相对较大; 而当 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量在 0.003mol 时, BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的介电常数增大, 而介电损耗降低, 该种材料在陶瓷电容器领域有广阔的应用前景。

### 2.3 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷居里温度的影响

在 1kHz、不同温度下对所制得的 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的居里温度进行了测定, 测试结果表明

随着 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量的增加, BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的居里温度逐渐下降, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷居里温度的影响见图 3。

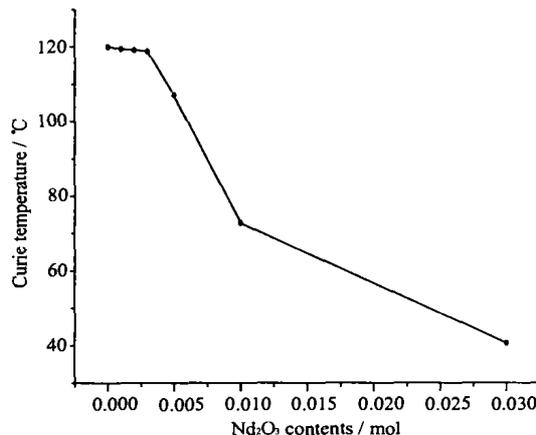


图 3 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷居里温度的影响

Fig. 3 Effects of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents on  $T_c$  of BaTiO<sub>3</sub> ceramic

### 2.4 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷导电性能的影响

对 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的室温电阻率进行了测试, 根据测定结果得到电阻率随 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量的变化关系图, 见图 4。从图 4 中可以看出, 当在 BaTiO<sub>3</sub> 中添加 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时, 其电阻率明显下降。当添加量为 0.001mol 时, 电阻率最小, 随着 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量的增大, 电阻率略有升高, 且变化逐渐趋于平缓。这是因为在微量 Nd<sup>3+</sup> 掺杂时, Nd<sup>3+</sup> 取代 Ba<sup>2+</sup> 后, 为了保持电中性产生了以 (Ba<sup>2+</sup><sub>1-x</sub>Nd<sup>3+</sup><sub>x</sub>)(Ti<sup>4+</sup><sub>1-x</sub>Ti<sup>3+</sup><sub>x</sub>)O<sub>3</sub> 方式的电子补偿, 其中 Ti<sup>3+</sup> 表示 (Ti<sup>4+</sup> · e), 即被 Ti<sup>4+</sup> 弱束缚的电子可提供电导, 导致材料的电阻率减小; 当 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量进一步增加时, 部分 Nd<sup>3+</sup> 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 Ba 空位补偿, 形成的空位补偿方式为 (Ba<sub>1-3x</sub>Nd<sub>2x</sub>)(V<sup>''</sup><sub>Ba</sub>)<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>, 导致电阻率有所上

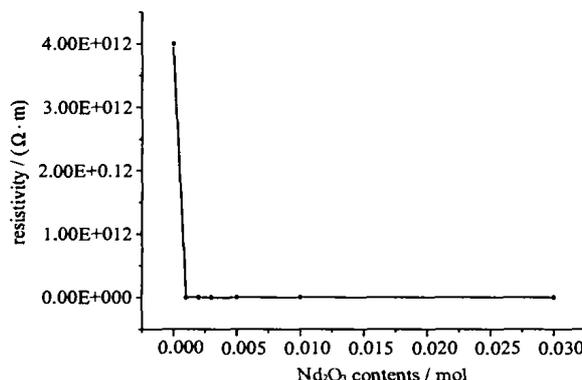


图 4 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷电阻率的影响

Fig. 4 Effects of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents on  $\rho$  of BaTiO<sub>3</sub> ceramic

升<sup>[6]</sup>。

## 参 考 文 献

## 3 结 论

(1) 在 BaTiO<sub>3</sub> 中添加 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时, 其介电常数和介电损耗变化明显。当 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量在 0.001mol 和 0.002mol 时, 虽然介电常数增幅较大, 但其介电损耗值也相对较大; 而当 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量在 0.003mol 时, BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的介电常数增大, 而介电损耗降低, 适合应用于陶瓷电容器领域。

(2) 随着 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量的增加, BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的居里温度逐渐下降。

(3) Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的电阻率较纯 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷明显下降, 当添加量为 0.001mol 时, 电阻率最小, 随着 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量的增大, 电阻率略有升高, 且变化逐渐趋于平缓。

- [1] Nosaka Y., Jimbo M., Aizawa M. *Journal of Materials Science Letters*, **1991**, *10*, 406.
- [2] LIU Jing-Bo(刘静波), WANG Zhi-Min(王智民), ZHENG Chun-Ping(郑春萍) *Gongneng Cailiao( Functional Material)*, **2000**, *31*(1), 69.
- [3] Shaikh A., Robert W. V. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1986**, *69*(9), 689.
- [4] Shimooka H., Makoto K. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**, *78*(10), 2849.
- [5] Shimooka H., Makoto K. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**, *79*(11), 2983.
- [6] Daniels J., Wernicke R. *Philips Res Repts.*, **1976**, *31*(5), 487.

Effects of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Contents on Dielectric Characteristics of BaTiO<sub>3</sub> Ceramics

HAO Su-E\* WEI Yong-De WANG Jin-Fu WEI Hua

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

BaTiO<sub>3</sub> ceramics doped with Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (the additive content was respectively 0.001, 0.002, 0.003, 0.005, 0.01, 0.03mol) were prepared by Sol-Gel method. Effects of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents on the dielectric constant ( $\epsilon$ ), the dielectric loss ( $\tan\delta$ ), the Curie-temperature ( $T_c$ ) and the resistivity ( $\rho$ ) of BaTiO<sub>3</sub> ceramic were studied. When Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content was 0.001mol and 0.002mol, the dielectric constant was increased obviously, but the dielectric loss was also increased. When Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content was 0.003mol, the dielectric constant was increased, and the dielectric loss was decreased, which was suitable for application in condenser. The resistivity was decreased obviously with the increasing of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents, the resistivity was the smallest when Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content was 0.001mol. The Curie-temperature was also decreased with the increasing of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents.

**Keywords:** BaTiO<sub>3</sub> Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopant dielectric characteristics