

文章编号: 1007-2853(2012)03-0006-03

铌钴共掺杂钛酸钡陶瓷的 介电温度稳定性的研究

张 丽^{1,2} 路大勇^{1,2*} 孙秀云^{1,2}

(1. 吉林化工学院 材料科学与工程研究中心, 吉林 吉林 132022; 2. 东北师范大学 化学学院, 吉林 长春 130024)

摘要: 采用 X 射线衍射 (XRD)、拉曼光谱 (RS)、原子力显微镜 (AFM) 以及介电温谱 (DTC) 研究 $\text{BaTiO}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5-0.005\text{Co}_2\text{O}_3$ ($x=0.02, 0.04, 0.08$) 系统中 Nb 含量变化对陶瓷的结构及介电温度稳定性的影响。结果表明: 增加 Nb 含量将增强介电陶瓷的温度稳定性, 但介电常数降低。Nb 含量在 4% 以上时 NC 陶瓷满足 X7R 介电指标。

关键词: 钛酸钡陶瓷; 铌钴共掺杂; 介电性质; 结构特性

中图分类号: O 614.23 文献标志码: A

介电温度稳定型陶瓷因在多层陶瓷电容器 (MLCC) 上的应用而具有广阔的市场, 对该材料的研究一直受到研究者的重视^[1]。研究较多的是以铌^[2-4]或钴^[5]单独掺杂钛酸钡为基的陶瓷材料以及铌和钴共同掺杂钛酸钡为基的陶瓷材料。Ba-TiO₃-Nb₂O₅-Co₂O₄ 体系具有较高的相对介电常数 (3 000 ~ 5 000) 和良好的介电温度稳定特性。显微结构的研究已经用“芯-壳”结构描述了其化学分布的非均匀性^[6-7]。

在本项工作中, 采用 XRD、RS、AFM 以及 DTC 对具有“芯-壳”结构的 BaTiO₃-Nb₂O₅-Co₂O₃ 体系 (以下简称 NC) 陶瓷的介电性质和结构特性进行评价, Nb 含量变化对陶瓷的结构及介电温度稳定性的影响。

1 实验部分

采用球磨和冷压陶瓷技术, 以 BaTiO₃ (99.7%, 南通奥新电子科技)、Nb₂O₅ (99.5%, 国药集团化学试剂) 和 Co₂O₃ (99.0%, 上海风舜精细化工) 分析纯试剂为初始原料。原料配比按 BaTiO₃-xNb₂O₅-0.005Co₂O₃ ($x=0.01, 0.02, 0.04$, 按 Nb: Co 含量百分比分别以 NC21、NC41、NC81 表示) 混合, 然后以水为磨介球磨 10 h 干燥, 再在 1100 °C 焙烧去碳。再次球磨 10 h 干燥后, 压片成

型。在 1240 °C 下烧结 2 h 制备具有“芯-壳”结构的 NC 陶瓷。详细的制备工艺如文献^[8]所述。

室温 XRD 测量在丹东皓元仪器有限公司的 DX-2700 型 X 射线衍射仪上进行, 采用 Cu K α 辐射 2 θ 测量范围在 20° ~ 100°, 步长为 0.02°。晶体的 XRD 数据处理是由 MS Modeling 软件去除 Cu K α 2 散射和衍射背底, 再由 Sma4-wine 软件进行高斯拟合。拉曼光谱 (RS) 在法国 LabRAM Xplora 型拉曼光谱仪上测量, 采用 532 nm 波长的半导体激光器。介电温谱 (DTC) 由美国 PM6306 型 RCL 表在弱交流电场下获得, 测试温度范围 -70 ~ 180 °C。对陶瓷样品抛光并溅射金薄层来增加导电性, 用于陶瓷表面的微结构观察, 采用本原纳米仪器公司的 CSPM5000 型原子力显微镜 (AFM) 进行测试。

2 结果与讨论

图 1 (a) 是 NC 陶瓷的粉末 XRD 谱图以及在 1 300 °C 下合成的 BaTiO₃ 陶瓷的衍射图样 (用于对比)。所有 NC 陶瓷显示为钙钛矿结构特征。为了观察“芯-壳”结构的形成情况, 对图 1 (a) 中的 39° 和 45° 附近的衍射峰进行放大并进行高斯拟合, 如图 1 (b) 和 (c) 所示。所有样品位于 39° 的 (111) 峰均为单峰结构特征。NC 陶瓷相对 BaTiO₃

收稿日期: 2011-12-22

基金项目: 吉林省科技发展计划资助项目 (20100532); 吉林省教育厅“双百优秀人才”资助项目

作者简介: 张 丽 (1985-), 女, 黑龙江大庆人, 吉林化工学院与东北师范大学联合培养的硕士研究生, 主要从事无机介电温度稳定型陶瓷材料的研究。

通信作者: 路大勇, E-mail: maininjoumey@tom.com.

陶瓷向低角端有微小的移动,且 NC 陶瓷的(111)峰(半峰宽 $F = 0.16$)相对 $BaTiO_3$ ($F = 0.12^\circ$) 宽化,说明有少量的 Nb/Co 并入到钙钛矿晶粒中.众所周知, $BaTiO_3$ 粉末的室温 XRD 谱显示四方钙钛矿结构,其 45° 附近的衍射峰具有明显分离的(002)和(200)双峰,且(002)峰是(200)峰衍射强度的一半^[9,10].与 $BaTiO_3$ 相比,NC21 的(002)和(200)峰已合并成对称的单峰特征.结构计算也显示 NC21 为平均立方结构,意味着已形成“芯-壳”结构中具有顺电的立方相“壳”结构.图 1(c)中 NC41 和 NC81 在 45° 附近的峰具有一定程度的双峰特征,显示四方钙钛矿结构,但(002)和(200)双峰位置及强度对比已明显不同于 $BaTiO_3$ 陶瓷,这与顺电立方壳和铁电四方芯相混合的“芯-壳”结构形成有关.XRD 计算结果表明 NC41 和 NC81 均为四方相.芯-壳”结构的特点即为“芯”区为四方相,而“壳”层为立方相^[11].

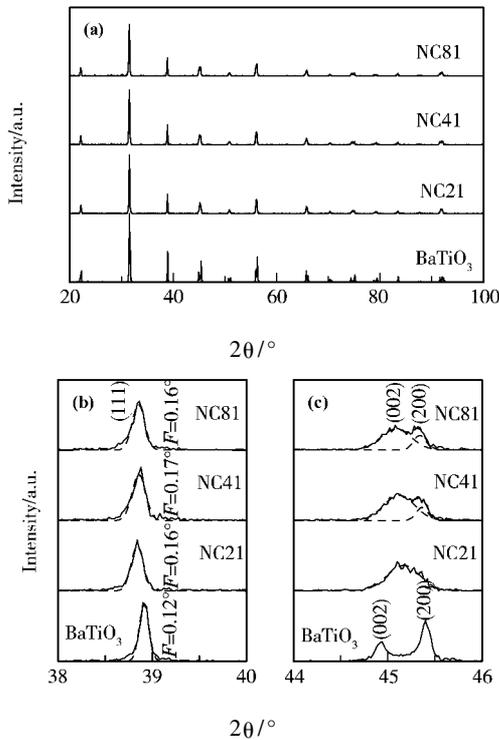


图 1 NC 陶瓷粉末的(a) XRD 谱图及 (b) 39° 和(c) 45° 峰的高斯拟合

为了进一步调查 NC 陶瓷的“芯-壳”结构特征,对 NC 陶瓷粉末进行了拉曼光谱测试,如图 2 所示.

$BaTiO_3$ 陶瓷的四方钙钛矿特征是峰位于 $308, 720\text{ cm}^{-1}$ 两个拉曼带,进入立方相后这两个带将消失^[10].尽管计算结果表明 NC21 为平均立方结构,但清晰的 308 cm^{-1} 尖带的存在说明拉曼光谱能够检测到铁电四方“芯”结构.NC81 的 308

cm^{-1} 尖带强度明显降低,说明具有顺电立方的“壳”层加大,与 Nb 含量增加相一致.有报道,Nb 掺杂 $BaTiO_3$ 时,在 840 cm^{-1} 处显示一拉曼峰^[12],是由替代在 Ti^{4+} 位的 Nb^{5+} 价态不匹配引起的一种声子振动模式.对于我们的 NC 陶瓷,在该处没有检测到任何拉曼响应,说明 Nb 和 Co 掺杂离子并没进入钛酸钡晶粒的晶格内部而是吸附在钛酸钡表面形成富 Nb 和 Co 的立方相壳层.

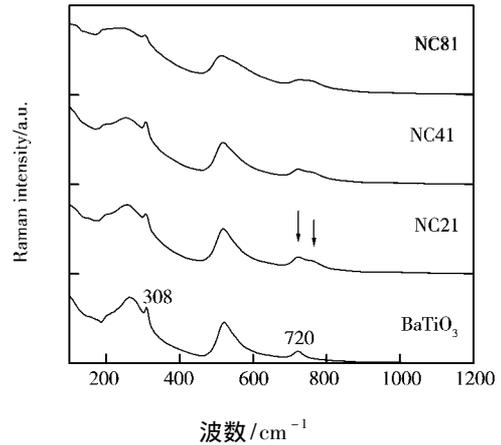


图 2 NC 陶瓷的室温拉曼谱图

图 3 是 NC 陶瓷的介电温谱.

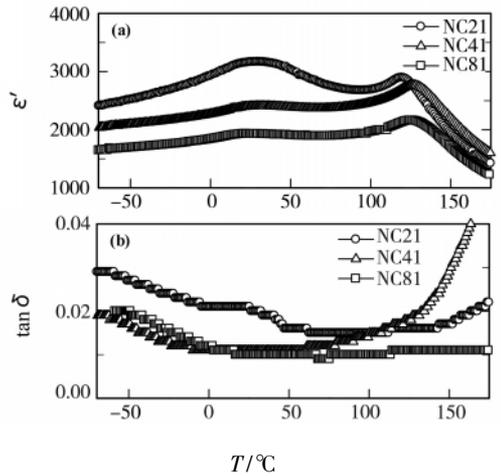


图 3 NC 陶瓷的(a) 介电常数与(b) 介电损耗温谱

NC 系列陶瓷在 $-55\text{ }^\circ\text{C} \sim +125\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内,随着 Nb/Co 比例的增加介电常数和介电损耗均变小,介电温度稳定性增强.除 NC21 外,NC41 和 NC81 陶瓷满足美国电子工业协会(EIA) X7R 指标,即温度在 $-55\text{ }^\circ\text{C} \sim +125\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,电容变化范围在 $\pm 15\%$ 之间.NC81 的介电损耗最低,在 X7R 范围内均小于 0.02.这说明 Nb/Co 比例的变化影响 NC 陶瓷的介电性能和结构的变化^[13].

图 4 是由 AFM 观察到的 NC 陶瓷样品表面的真实晶粒形貌.在 AFM 测定区域内的粒度分析表明三个 NC 陶瓷的平均粒径都在 130 nm 左右.

尽管由 AFM 技术无法观察到“芯-壳”结构,但未发现其他杂相存在。

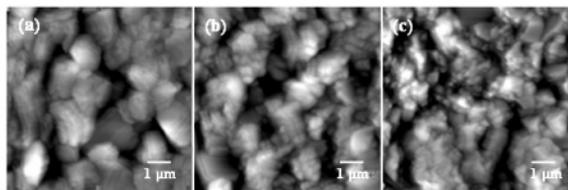


图4 NC晶粒形貌 (a) NC21 (b) NC41 (c) NC81

3 结 论

由球磨和冷压陶瓷技术制备了具有“芯-壳”结构的 $\text{BaTiO}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5-0.005\text{Co}_2\text{O}_3$ ($x = 0.02, 0.04, 0.08$) 陶瓷。采用 XRD、RS、AFM 和 DTC 技术研究了 Nb 含量变化对“芯-壳”结构陶瓷的晶体结构及介电温度稳定性的影响。结果表明:

(1) 增加 Nb 含量将增强介电陶瓷的温度稳定性,但介电常数降低。Nb 含量在 4% 以上时 NC 陶瓷满足 X7R 介电指标。

(2) Nb 和 Co 掺杂离子并没进入钛酸钡晶格的晶格内部而是吸附在钛酸钡表面形成富 Nb 和 Co 的立方相壳层。

参考文献:

- [1] Li Q., Qi J., Wang Y., et al. Improvement of temperature-stable BaTiO_3 -based dielectrics by addition of Li_2CO_3 and Co_2O_3 [J]. J. Euro. Ceram. Soc., 2001(21): 2217-2220.
- [2] Arveux E., Payan S., Maglione M., et al. Surface segregation in Nb-doped BaTiO_3 films [J]. Appl. Surf. Sci. 2010 256(21): 6228-6232.
- [3] Brzozowski E., Castro M. S. Grain growth control in Nb-doped BaTiO_3 [J]. J. Mater. Process. Tech., 2005, 168(3): 464-470.
- [4] Yan L., Lu H., Chen Z., et al. Characteristics of $\text{BaNb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ thin films grown by laser molecular beam epitaxy [J]. J. Cryst. Growth, 2002, 244(3-4): 225-228.
- [5] Deng Y., Zhou J., Wu D., et al. Three-dimensional phases-connectivity and strong magnetoelectric response of self-assembled feather-like CoFe_2O_4 - BaTiO_3 nanostructures [J]. Chem. Phys. Lett., 2010, 496(4-6): 301-305.
- [6] Hennings D., Rosenstein G. Temperature-stable dielectrics based on chemically in homogeneous BaTiO_3 [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1990, 73(3): 700-706.
- [7] Hennings D. F. K., Schreinemahel B. S. Temperature stable dielectric materials in system BaTiO_3 - Nb_2O_5 - Co_3O_4 [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 1994, 14(2): 463-471.
- [8] Lu D.-Y., Sugano M., Toda M. High-permittivity double rare earth-doped barium titanate ceramics with diffuse phase transition [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2006, 89(10): 3112-3123.
- [9] Jenkins R., McClune W. F., Maguire T. M., et al. Powder Diffraction File-Inorganic. Card No. 5-626, 31-174, Swarthmore Pennsylvania [Z]. JCPDS International Centre for Diffraction Data, 1986.
- [10] Lu D.-Y., Sun X.-Y., Toda M. A novel high-k 'Y5V' barium titanate ceramics co-doped with lanthanum and cerium [J]. J. Phys. Chem. Solids, 2007, 68(4): 650-664.
- [11] Chen L., Wu S., Wang S., et al. Microstructure and dielectric properties of BaTiO_3 -based X7R ceramics [J]. J. Mater. Sci., 2008(19): 327-331.
- [12] Farhi R., El Marssi M., Simon A., et al. Relaxor-like and spectroscopic properties of niobium modified barium titanate [J]. Euro. Phys. J. B, 2000(18): 605-610.
- [13] Chen R., Wang X., Li L., et al. Effects of Nb/Co ratio on the dielectric properties of BaTiO_3 -based X7R ceramics [J]. Mater. Sci. Eng. B, 2003(99): 298-301.

Study on dielectric-temperature stability of Nb/Co co-doped BaTiO_3 ceramics

ZHANG Li^{1,2}, LU Da-yong^{1,2*}, SUN Xiu-yun^{1,2}

(1. Research Center for Materials Science and Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin City 132022, China; 2. College of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

Abstract: X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy (RS), atomic force microscope (AFM), dielectric-temperature curve (DTC) measurements were used to study the influence of Nb content change on structure and dielectric-temperature stability in the system $\text{BaTiO}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5-0.005\text{Co}_2\text{O}_3$ ($x = 0.02, 0.04, 0.08$). The results indicate that the increase of Nb content will increase temperature stability of dielectric ceramics, but will decrease the dielectric constant. The system meets the X7R dielectric specification when the Nb content is greater than 4%.

Key words: barium titanate ceramics; Nb/Co co-doping; dielectric property; structural characteristics