

BaZr_xTi_{1-x}O₃ 陶瓷的制备及性能研究

张晓燕^{1,2}, 齐西伟^{1,2}, 范明月¹, 张敏³, 李颖³

(1. 东北大学秦皇岛分校, 河北 秦皇岛 066004)

(2. 东北大学秦皇岛分校 河北省电介质与电解质功能材料重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

(3. 东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 采用固相法制备不同 Zr 含量掺杂的 BaZr_xTi_{1-x}O₃ 陶瓷, 并对其晶体结构、显微形貌、介电和铁电性能进行研究。结果表明, 所得陶瓷均为单一钙钛矿结构, 未出现杂相。SEM 分析表明, 随 Zr 含量的增加, 材料的晶粒尺寸显著长大, 说明 Zr 对晶粒长大有促进作用。Zr 含量对陶瓷的介电常数有明显的影 响, 当 $x=0.15$ 时, ϵ_r 最大, 例如在频率为 3 MHz 时, ϵ_r 达到 4900 左右。铁电性研究表明, 随 Zr 含量的增加, 存在漏电流增大的趋势, 使得铁电性恶化。除 $x=0.15$ 的样品外, 其余组分样品的剩余极化强度均随着 Zr 含量的增加而呈下降趋势, 而矫顽场则随 Zr 含量的增加而增大。

关键词: BaZr_xTi_{1-x}O₃; 铁电性; 介电性

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-063-04

近年来, 具有钙钛矿结构的钛酸钡 (BaTiO₃) 系列陶瓷材料引起了人们的广泛关注, 被广泛地应用于电容器、PTC 元件、电子转换器、陶瓷滤波器等电子元器件中^[1,2]。其中, 钛酸锶钡 (BST) 因高介电常数和低介质损耗成为较理想的材料之一, 但这类材料在高压下漏电流过大和温度稳定性差的缺点, 限制了其应用。而锆钛酸钡 (BZT) 是一种可能替代 BST 的材料, 这是因为 Zr⁴⁺比 Ti⁴⁺的半径大(分别为 0.087 和 0.068 nm), 当 Zr⁴⁺取代 BaTiO₃ 中 B 位的 Ti⁴⁺时, 可增大材料的晶格常数, 并且 Zr⁴⁺在 BaTiO₃ 中具有更稳定的化学结构。因此, 与 BST 相比, BZT 中 Ti⁴⁺与 Ti³⁺之间的电子跳跃引起的电导较小^[3-5]。与钛酸钡一样, BZT 也存在三方、斜方、四方、立方 4 种晶型和相应的立方-四方, 四方-斜方, 斜方-三方 3 个相变^[6,7]。为了进一步研究 BZT 的结构及改善 BZT 的性能, 采用固相法制备系列 BaZr_xTi_{1-x}O₃ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 陶瓷, 并研究其相应的晶体结构、显微形貌、介电及铁电性能。

1 实 验

本实验采用固相法^[8]制备不同 Zr 含量掺杂的 BaZr_xTi_{1-x}O₃ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 陶瓷材料。以分析纯 Ba(OH)₂·8H₂O、[CH₃(CH₂)₃O]Ti 和 Zr(NO₃)₄·5H₂O 为原料, 按比例准确称量后, 先将 Ba(OH)₂·8H₂O 放入球磨罐中, 加入无水乙醇, 球磨 4 h 后加入

[CH₃(CH₂)₃O]Ti 和 Zr(NO₃)₄·5H₂O, 继续球磨 24 h。随后将前驱体干燥、预烧, 得到 BaZr_xTi_{1-x}O₃ 粉体。将预烧后的粉体研磨, 造粒, 并压制直径为 1 cm, 厚度约 0.2 cm 的圆片。在 500 °C 保温 2 h 后, 升温至 1200~1350 °C, 保温 2 h, 得到 BaZr_xTi_{1-x}O₃ 陶瓷。

采用丹东方圆 DX2500 型 X 射线衍射仪分析样品的相组成, 测试条件为 Cu 靶 K α 线, 管电压 30 kV, 管电流 25 mA, 扫描范围 20°~80°, 扫描速率为 6°/min。通过阿基米德排水法测量 BaZr_xTi_{1-x}O₃ 陶瓷的密度, 所用仪器为梅特勒 托利多的电子天平及相关密度测试组件, 天平型号 AL-104。采用日本日立的 S-4800 型场发射扫描电镜对样品断面的显微结构进行观察。为测量陶瓷样品的电学性能, 将陶瓷片上下表面磨光后涂上导电银浆, 800 °C 下烧成银电极。采用美国 Radiant 公司的铁电性能测试系统仪 RT6000VHS 测试样品室温下的电滞回线。BaZr_xTi_{1-x}O₃ 样品的介电常数频谱, 使用 Agilent 的阻抗分析仪 HP4192A (频率范围为 1~10 MHz) 测试完成。

2 结果与讨论

2.1 物相组成

图 1 为采用阿基米德排水法测得的各 BaZr_xTi_{1-x}O₃ ($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 陶瓷样品在不同烧结温度下的密度。从图中可以明显看出, 在

收稿日期: 2016-07-14

基金项目: 国家自然科学基金 (51474061)

作者简介: 张晓燕, 女, 1982 年生, 博士, 东北大学秦皇岛分校资源与材料学院, 河北 秦皇岛 066004, 电话: 0335-8053004, E-mail: xyaaa2005@163.com

1200~1350 °C 下烧结陶瓷时，各掺杂量的样品均在 1300 °C 时达到最大致密度。图 2 给出了 1300 °C 烧结所得陶瓷的密度及相对密度随 Zr 含量的变化。可以看出陶瓷的相对密度均在 92% 以上。其中， $x=0.1$ 的样品密度最小，说明其致密性较差。此结果在扫描电镜结果中将进一步体现。

1300 °C 下烧结陶瓷 $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ ($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 的 XRD 图谱如图 3 所示。从图 3 可以看出，

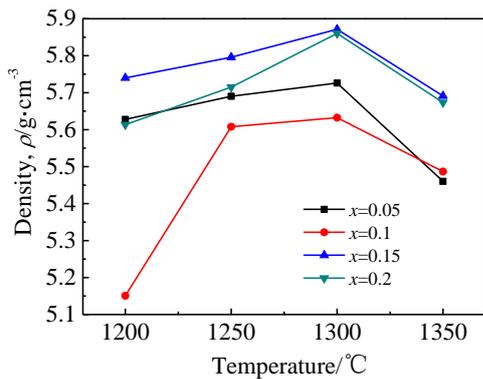


图 1 不同烧结温度下的陶瓷密度

Fig.1 Variation of density for $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ ceramics sintered at different temperatures

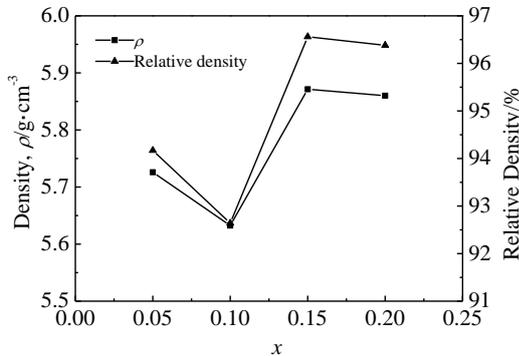


图 2 陶瓷密度和相对密度随 Zr 含量的变化

Fig.2 Variation of density and relative density as a function of Zr content

已成功制备出了具有单一钙钛矿结构的 $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 陶瓷材料，这也说明掺杂的锆离子已经进入钛酸钡晶胞结构并与之形成锆钛酸钡陶瓷固溶体。当 $x = 0.2$ 时，最强峰向高角度移动，表明结构有可能发生了变化，适宜的掺杂量为 $x=0.2$ 以下。

2.2 微观形貌

图 4 是 1300 °C 下烧结的不同 Zr 掺杂量下的 $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ 陶瓷的微观形貌。从 SEM 图中可以明显看出，除 $x=0.1$ 的样品存在明显孔隙，致密性较差外，其他掺杂量的陶瓷烧结均较致密，此结果与陶瓷密度结果一致。当 $x=0.05$ 时，陶瓷晶界清晰，晶粒发育完好，而 Zr 含量的增加，导致晶粒尺寸明显增大。例如， $x = 0.1$ 时，晶粒尺寸在 10~20 μm 之间； $x = 0.2$ 时，晶粒尺寸介于 15~25 μm ；而当 $x = 0.15$ 时，晶粒尺寸则增大至约 40 μm 。由此可见，Zr 含量对 $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ 陶瓷的晶粒长大有促进作用。然而随着 Zr 含量的增加，晶粒尺寸并不是逐渐增大的，而是在 $x = 0.15$ 时出现反常，这一现象在电学性质方面也同样得到了体现。原因可能与 $x = 0.15$ 时，是掺杂的阈值点有关，过了 $x=0.15$ 的结构发生了变化。

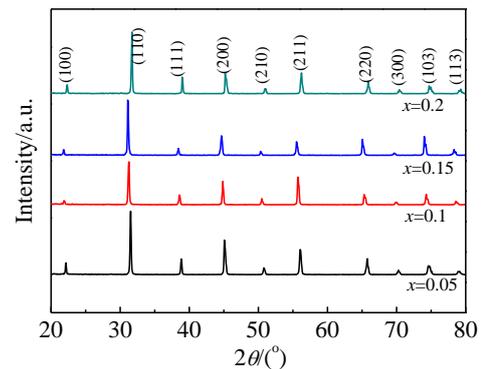


图 3 1300 °C 烧结的 $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 陶瓷 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) ceramics sintered at 1300 °C

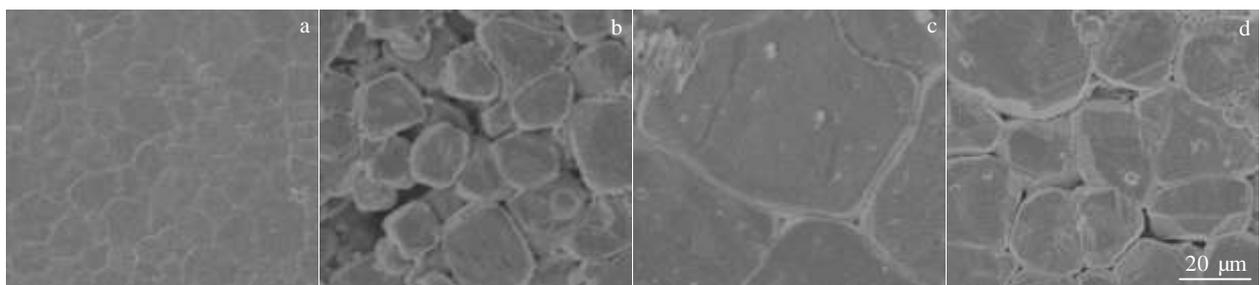


图 4 不同 Zr 含量样品的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of different $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ ceramics: (a) $x = 0.05$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.15$, and (d) $x = 0.2$

2.3 电学性质

1300 °C下烧结的 BaZr_xTi_{1-x}O₃($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)陶瓷的介电常数和介电损耗随频率变化的关系如图 5 和图 6 所示, 频率范围为 1~10 MHz。由图 5 可知, 频率较低时, 各掺杂量 BaZr_xTi_{1-x}O₃ 陶瓷的介电常数随频率变化较小, 当频率较高时, 随频率的增加而介电常数略有增大, 但 $x=0.15$ 的陶瓷介电常数增加最为明显。此外, Zr 含量对 BaZr_xTi_{1-x}O₃ 陶瓷的介电常数有明显的影 响。以频率为 3 MHz 时为例, 在 $x = 0.1$ 时, 介电常数最小, 约为 760, 在 $x=0.15$ 时, 介电常

数则达到最大值, 约 4900。由密度及扫描电镜照片分析, 可以看出当 $x=0.15$ 时, 陶瓷晶粒长大, 提高了陶瓷的致密度, 使得陶瓷的介电常数增大。由图 6 可知, 除 $x=0.15$ 的样品外, 其他掺杂量陶瓷在频率低于 4 MHz 时, 介电损耗均表现出较好的频率稳定性; 当频率大于 4 MHz 时, 介电损耗随频率的增加而略有增加。对于各掺杂量的陶瓷, 在 $x=0.15$ 时, 介电损耗最大, 并且此样品的介电损耗随频率增加而增加显著。

图 7 为 BaZr_xTi_{1-x}O₃ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)陶瓷在室温下的电滞回线图。由图 7 可以看出, 随着 Zr 含量

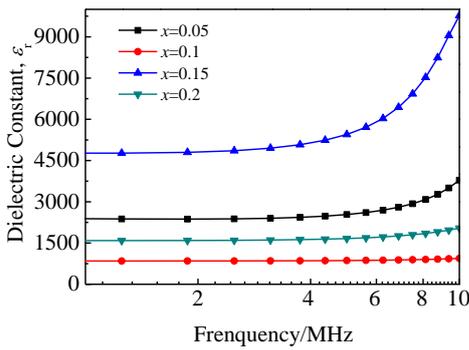


图 5 室温下陶瓷的介电常数随频率的变化关系曲线

Fig.5 Frequency dependence of dielectric constant of ceramics at room temperature

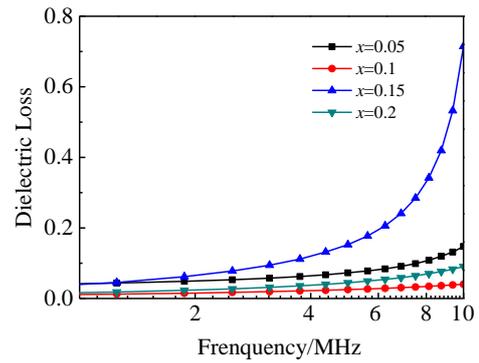


图 6 室温下陶瓷的介电损耗随频率的变化关系曲线

Fig.6 Frequency dependence of dielectric loss of ceramics at room temperature

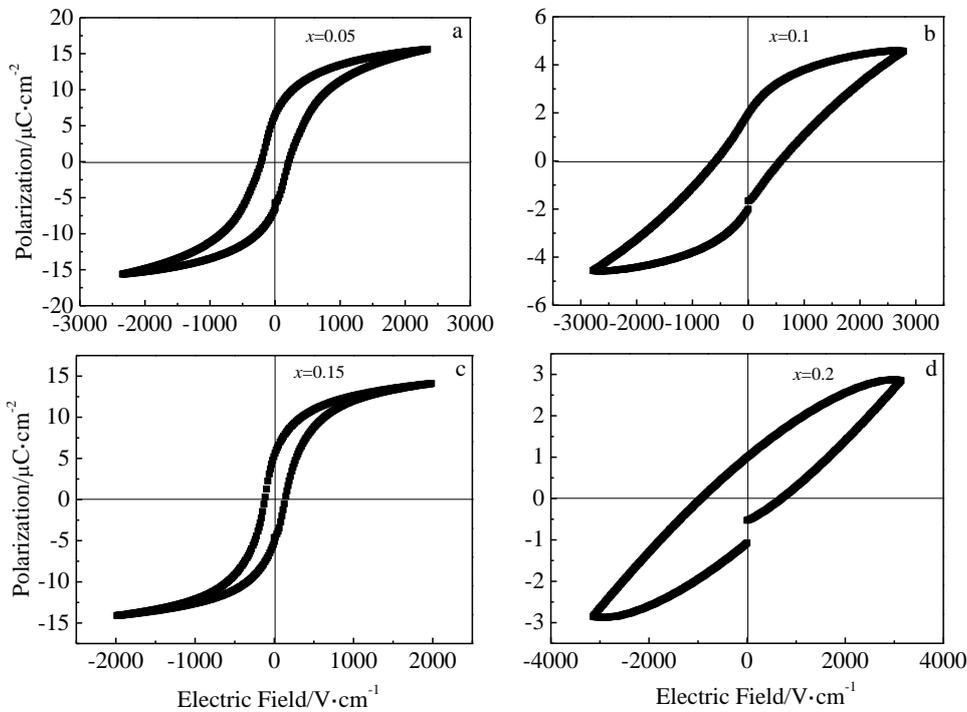


图 7 室温下陶瓷的电滞回线

Fig.7 Hysteresis loops of ceramics at room temperature: (a) $x = 0.05$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.15$, and (d) $x = 0.2$

的增加,陶瓷样品的剩余极化强度呈下降趋势。当 $x = 0.05$ 时陶瓷的剩余极化强度最大,约为 $6.47 \mu\text{C}/\text{cm}^2$; 当 $x=0.2$ 时陶瓷的剩余极化强度最小,约为 $0.99 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。此外,随 Zr 含量的增加,存在漏电流增大的趋势,使得铁电性恶化。

3 结 论

1) 采用传统固相法制备系列 $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 陶瓷材料所有试样均为单一的钙钛矿结构。

2) Zr 含量对陶瓷晶粒生长有明显促进作用。当 $x = 0.15$ 时,相对介电常数 ϵ_r 达到最大值,约为 4900 (频率为 3 MHz 时)。

3) 陶瓷的铁电性随 Zr 含量的加入而变化显著,当 $x=0.05$ 时陶瓷的剩余极化强度最大,约为 $6.47 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

参考文献 References

- [1] Jung Wonsik, Kim Jonghyun, Kim Hyuntae *et al.* *Materials Letters*[J], 2010, 64(2): 170
- [2] Rajavaram Ramaraghavulu, Park Junwoo, Lee Joonho. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 712: 627
- [3] Yu Zhi, Guo Ruyan, Bhalla A S. *Journal of Applied Physics*[J], 2000, 88(1): 410
- [4] Tang Xingui, Chew K H, Wang Jun *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2004, 85(6): 991
- [5] Ricinchi Dan, Ciomaga Cristina Elena, Mitoseriu L. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2010, 30(2): 237
- [6] Hennings D, Schnell A, Simon G. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1982, 65(11): 539
- [7] Bootchanont Atipong, Jutimoosik Jaru, Chandarak Sujittra *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 616:430
- [8] Fan Mingyue(范明月), Zhang Xiaoyan(张晓燕), Ni Bo(倪波) *et al.* *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报)[J], 2015, 44(9): 2438

Preparation and Properties of $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ Ceramics

Zhang Xiaoyan^{1,2}, Qi Xiwei^{1,2}, Fan Mingyue¹, Zhang Min³, Li Ying³

(1. Northeastern University at Qinhuangdao Branch, Qinhuangdao 066004, China)

(2. Key Laboratory of Dielectric and Electrolyte Functional Material, Hebei Province, Northeastern University at Qinhuangdao Branch, Qinhuangdao 066004, China)

(3. Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: A series of $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) ceramics were prepared by solid-state reaction. The effect of Zr content in BaTiO_3 system on structure, phase composition, dielectric and ferroelectric properties was investigated. The results show that all samples are found to crystallize in the perovskite single phase without any second phase. The SEM images indicate that the grain size increases obviously with increasing Zr content, which acts as a promotor for grain growth. The dielectric constants are affected by the doping level of Zr, and increase to a maximum of 4900 for the sample with $x=0.15$ at 3 MHz. In addition to the sample of $x=0.15$, the remnant polarization of other ceramics is decreased with the increase of Zr content, while the coercive field is increased. Ferroelectricity studies show that there is a tendency for leakage current to increase with the increase of Zr, which leads to the deterioration of ferroelectric properties.

Key words: $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$; ferroelectric property; dielectric property

Corresponding author: Qi Xiwei, Ph. D., Professor, Northeastern University at Qinhuangdao Branch, Northeastern University, Qinhuangdao 066004, P. R. China, Tel: 0086-335-8053004, E-mail: qixiwei@tsinghua.org.cn