

铁微量掺杂对二钛酸钡陶瓷介电性能的影响

徐 军,周 森,赵焕校

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

摘 要:采用常规固相反应法,以碳酸钡、二氧化钛和三氧化二铁为原料,制备微量铁掺杂的二钛酸钡陶瓷,研究了铁掺杂含量对二钛酸钡陶瓷的相纯度、相对密度和介电性能的影响.采用X射线粉末衍射仪检测二钛酸钡陶瓷的相成分,利用精密阻抗分析仪测量其介电性能.结果表明,微量铁元素进入了二钛酸钡晶格,能够获得单相二钛酸钡陶瓷的最大铁掺杂量在0.5%~1%之间.随着铁含量的增加,铁电相变居里温度快速减小,从未掺杂时的415℃降至铁含量为0.02%时的376℃和铁含量为0.5%时的324℃.同时介电常数逐渐减小,介电峰不断发生宽化,但并没有导致弛豫性铁电体的出现.微量铁元素的掺杂在实验测量误差范围内对陶瓷的密度影响不大.

关键词:二钛酸钡;铁元素掺杂;介电性能

中图分类号:TM282

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.05.006

0 引 言

电子产品是人们生活中的必需品.作为电子材料的重要组成部分,应用广泛的钛酸铅、锆钛酸铅等压电铁电材料由于含有铅,对环境和人类健康带来一定的危害,因此对于安全环保的无铅压电铁电材料的研究和应用已很迫切.钛酸钡(BaTiO_3)是一种目前应用较广泛的无铅铁电陶瓷,虽然它具有较高的介电常数,较低的介电损耗,但是其居里温度(约120℃)较低,当温度高于居里温度时,其损耗急剧增加.相比于 BaTiO_3 ,具有更高的居里温度和介电常数,而介电损耗在高温下较低等特性的二钛酸钡(BaTi_2O_5)在近年来受到了越来越多的关注.

在 BaTi_2O_5 被发现至今,各地学者对 BaTi_2O_5 的制备进行了大量的研究,有合成粉体的,单晶的,多晶的等等,并对制备出的 BaTi_2O_5 材料的性能进行了检测. BaTi_2O_5 主要的制备方法有溶胶-凝胶法(Sol-gel)、水热合成法(Hydrothermal reaction)、无容器悬浮处理法(Containerless processing)、电弧熔炼法(Arc melting)、急冷法(Rapid cooling)和区熔法(Floating zone)等方法^[1-4].近年来,一些新的制备方法如固相反应法^[5-6]、等离子体火花烧结法^[7]以及将电弧熔炼法

和等离子体火花烧结法相结合^[8]等用于制备 BaTi_2O_5 材料.随着人们对 BaTi_2O_5 制备工艺的进步和性能的日渐了解,逐渐开始着眼于实际应用方面的研究,如具有晶粒择优取向的 BaTi_2O_5 织构化陶瓷^[9]、单晶纳米线^[10]和元素掺杂^[7,11-17]改善其性能等的研究工作.本文采用固相反应法,制备出微量掺杂Fe元素的单相 BaTi_2O_5 陶瓷,并对其介电性能进行了分析.

1 实验过程

实验采用常规固相反应法,以分析纯的碳酸钡,二氧化钛和三氧化二铁为原料,以摩尔比1:2称取原料碳酸钡和二氧化钛粉末,并以理论上所获得的二钛酸钡的质量百分比($x, \%$)称量氧化铁粉末, $x = 0, 0.01\%, 0.02\%, 0.05\%, 0.1\%, 0.2\%, 0.3\%, 0.4\%, 0.5\%, 1\%$.将原料球磨混合均匀,在900℃下进行预烧5h,待自然冷却后将其球磨混合均匀,然后添加适当粘结剂研磨均匀,充分干燥后压制成直径12mm,厚度约1mm的薄片,在530℃的温度下排胶5h后以1225℃进行烧结,保温20h,最后停止加热自然冷却.用粉末X射线衍射进行相分析,将陶瓷片两面涂上银电极后用精密阻抗分析仪(Wayne Kerr 6500B)在室温至500℃范围内进行介电测量.由于得到的

收稿日期:2014-03-18

基金项目:教育部留学回国人员科研启动资金;湖北省教育厅科学研究重点项目(D20101504)

作者简介:徐 军(1970-),男,湖北武汉人,教授,博士.研究方向:电子功能材料.

陶瓷样品规则且完整,通过测量陶瓷片质量、直径和厚度,采用密度=质量/体积的公式计算陶瓷致密度。

2 实验结果与分析

粉末 X 射线衍射结果表明,当 Fe 掺杂量 $x \leq 0.5\%$ 时均获得了单相的 BaTi_2O_5 陶瓷,当 $x = 1\%$ 时出现了少许 BaTiO_3 杂相. 图 1 为一些典型的 Fe 掺杂量的 BaTi_2O_5 陶瓷的 XRD 图谱,同时也给出了 BaTi_2O_5 的标准卡片(JCPDS NO. 034-0133)和 BaTiO_3 的标准卡片(JCPDS NO. 031-0174)的衍射图谱,图中箭头所指处为 1% Fe 掺杂量样品中出现的 BaTiO_3 衍射峰。

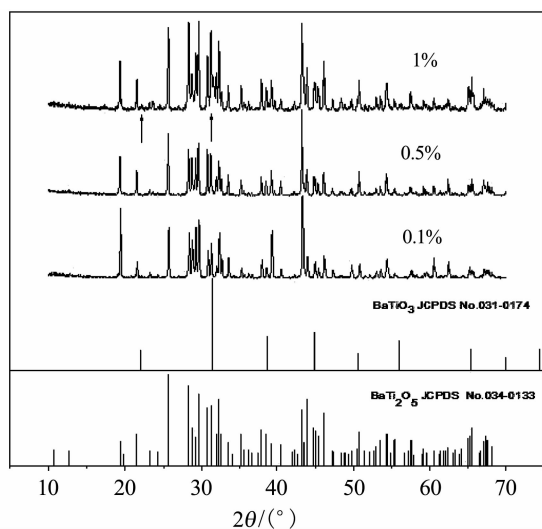


图 1 不同 Fe 掺杂量的 BaTi_2O_5 陶瓷粉末的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns for BaTi_2O_5 ceramic powders with different Fe content

对于所有的 Fe 掺杂样品,其介电温度谱都表现出一个对应铁电相变的介电峰. 随着 Fe 掺杂量的增加,铁电相变居里温度降低,介电峰变宽. 图 2 是 Fe 掺杂量为 0.01% 和 0.5% 时在频率为 100 Hz 、 1 MHz 和 10 MHz 下的介电常数与温度的关系图. 从图 2 中可以看出, BaTi_2O_5 陶瓷在居里温度附近没有展现出明显的介电色散. 因此, Fe 元素的掺杂虽然使铁电相变对应的介电常数峰变得很宽,但并没有导致 BaTi_2O_5 陶瓷表现出弛豫性。

图 3 显示了不同 Fe 掺杂量的 BaTi_2O_5 陶瓷在 100 kHz 下的介电常数与温度的关系. 从图中可以清楚的看出,随着 Fe 元素掺杂量的增加, BaTi_2O_5 陶瓷的居里温度 T_c 减小, T_c 处所对应的最大介电常数先是增加(Fe 质量分数为 0.01% 时最大),然后随着 Fe 含量的增加而减小,最后稳定在 130 左右(Fe 质量分数为 1% 时). 而随着 Fe 元素掺杂量的增加,介电峰的宽度却是一直在增加。

Fe 掺杂量为 0.5% 和 1% 时的介电常数与温度曲线趋向重叠,表明 0.5% 已接近本实验采用的固相合成法所能达到的 Fe 在 BaTi_2O_5 陶瓷中的掺杂极限。

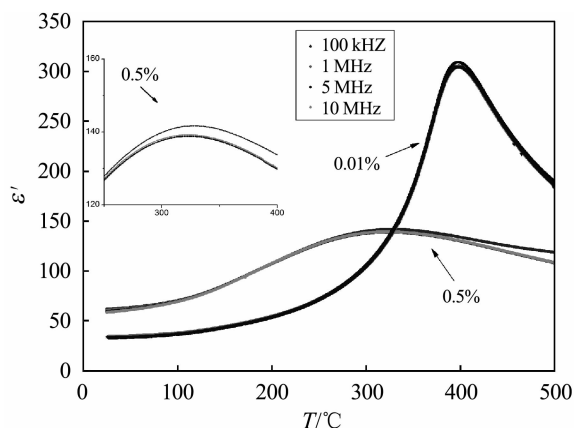


图 2 Fe 掺杂量为 0.01% 和 0.5% 在不同频率下的 BaTi_2O_5 陶瓷的介电常数与温度的关系

Fig. 2 Temperature dependence of dielectric constant at different frequencies for 0.01% and 0.5% Fe-doped BaTi_2O_5 ceramics

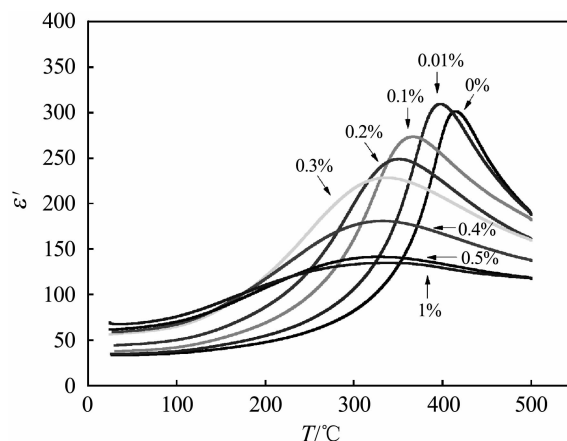


图 3 100 kHz 下不同 Fe 掺杂量的 BaTi_2O_5 陶瓷的介电常数与温度的关系

Fig. 3 Temperature dependence of dielectric constant at 100 kHz of BaTi_2O_5 ceramics with different Fe content

图 4 是不同 Fe 掺杂量的 BaTi_2O_5 陶瓷的相对密度. 在相同工艺下所制备的不掺杂 BaTi_2O_5 陶瓷的相对密度为 $90\% \sim 94\%$, 平均相对密度为 93% . 从图中可见, 掺杂量为 $0.01\% \sim 0.5\%$, 所得样品的密度都在不掺杂陶瓷密度范围之内. 因此, 在本实验测量误差范围内, Fe 的掺杂并没有对 BaTi_2O_5 陶瓷的密度产生太大影响. 在掺杂量为 1% 时, 样品的密度明显增大, 这是由于样品中有少量 BaTiO_3 存在, 而它的密度大于 BaTi_2O_5 的密度。

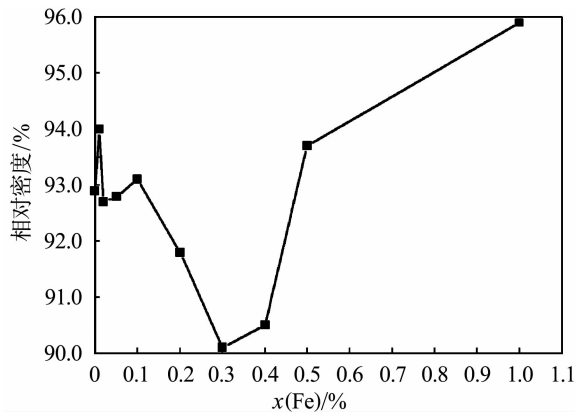
图4 不同 Fe 掺杂量的 BaTi₂O₅ 陶瓷的相对密度

Fig. 4 The relative density of BaTi₂O₅ ceramic with different Fe content

图5给出了不同 Fe 掺杂量的 BaTi₂O₅ 陶瓷的居里温度 T_c , 可以看到微量的 Fe 掺杂对 BaTi₂O₅ 陶瓷的居里温度产生了非常大的影响. 在掺杂量为 0.02% 时, T_c 由未掺杂时的 415 °C 快速降低至 376 °C, 之后随着 Fe 含量的增加, T_c 的降低速度逐步变缓, 直至 Fe 含量为 1% 时 T_c 降至 313 °C. 掺杂量在 0.5% 与 1% 之间, 居里温度的变化相对较小, 降低了 10 °C 左右, 这也再次说明了本实验条件下 BaTi₂O₅ 陶瓷所能达到的 Fe 最大掺杂量在 0.5% 与 1% 之间.

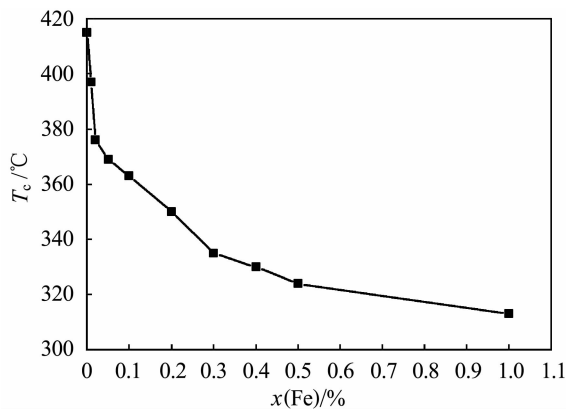
图5 不同 Fe 掺杂量的 BaTi₂O₅ 陶瓷的居里温度 T_c

Fig. 5 The ferroelectric phase transition temperature T_c of BaTi₂O₅ ceramics with different Fe content

以上所示的 BaTi₂O₅ 陶瓷铁电居里温度强烈的微量 Fe 元素掺杂效应表明, 掺杂的 Fe 元素已经进入了 BaTi₂O₅ 晶格, 对部分 Ti 离子产生了替代. 通常掺杂的微量元素倾向于偏聚在晶界处, 但在高的烧结温度下, 会向晶格内扩散, 产生替代性的固溶体. 本实验由于采用了较高的烧结温度 (1 225 °C), 因此产生了这种元素替代效应.

结合文献中报道的 BaTi₂O₅ 中 Sr^[13], Ca^[14-15], Ta^[16], Zr^[17] 等元素替代效应的研究, 可以看到, 所有元素替代都不同程度地降低了 BaTi₂O₅ 的铁电

相变居里温度, 并且对 B 位 Ti 离子的替代效应要强于对 A 位 Ba 离子的替代效应, 变价离子的替代效应要强于等价离子的替代效应. 本实验中, 由于三价 Fe 离子半径和四价 Ti 离子半径相近, 进入 BaTi₂O₅ 晶格的 Fe 离子替代了少量的 Ti 离子. 由于 BaTi₂O₅ 的铁电相变是来源于氧八面体网络和 Ti 离子的相对位移, 具有铁电极化活性的 Ti 离子被非等价的 Fe 离子少量替代后, 在 B 位引入了成分涨落和价态涨落, 产生了不同的铁电微区和非铁电微区, 这些因素导致了居里温度的显著降低和介电峰的宽化.

3 结 语

本文以 BaCO₃, TiO₂ 和 Fe₂O₃ 为原料, 采用常规固相反应法, 制备了不同微量 Fe 掺杂量的 BaTi₂O₅ 陶瓷. 结果表明微量 Fe 元素进入了 BaTi₂O₅ 晶格, 对 BaTi₂O₅ 陶瓷的介电性产生了强烈的元素替代效应. 随着 Fe 含量的增加, 铁电转变居里温度 T_c 单调降低, 从未掺杂时的 415 °C 降至 Fe 含量为 0.5% 时的 324 °C. 同时介电峰发生了宽化, 但并没有出现弛豫性铁电体. 微量 Fe 元素的掺杂在本实验测量误差范围内对 BaTi₂O₅ 陶瓷的密度影响不大.

致 谢

感谢教育部以及湖北省教育厅对本研究的经费支持.

参考文献:

- [1] TANGIUANK S, TUNKASIRI T. Sol-gel synthesis and characterization of BaTi₂O₅ powders[J]. Appl Phys A, 2005, 81(5): 1105-1107.
- [2] HÉCTOR B, NAHUM M. Nanocomposite ceramics based on La-doped BaTi₂O₅ and BaTiO₃ with high temperature-independent permittivity and low dielectric loss[J]. J Electroceram, 2007, 18: 277-282.
- [3] AKISHIGE Y, FUKANO K, SHIGEMATSU H, et al. Crystal growth and dielectric properties of new ferroelectric barium titanate, BaTi₂O₅ [J]. Journal of Electroceramics, 2004, 13(1-3): 561-565.
- [4] YU Jianding, YASUTOMO A, TADAHIKO M, et al. Fabrication of BaTi₂O₅ glass-ceramics with unusual dielectric properties during crystallization[J]. Chem Mater, 2006, 18: 2169-2173.
- [5] LI Guo-jun, TU Rong, Takashi Goto. Preparation of polycrystalline BaTi₂O₅ ferroelectric ceramics [J]. Materials Letters, 2009, 63: 2280-2282.

- [6] LI Guo-jun, TU Rong, Takashi Goto. Preparation of polycrystalline BaTi_2O_5 pressureless sintering [J]. Materials Letters, 2009, 44: 468-471.
- [7] XU Jun, Yukikuni Akishige. Relaxor in KF-doped BaTi_2O_5 ceramics by spark plasma sintering [J]. Appl Phys Lett, 2008, 92: 052902.
- [8] Peng J, Wang C B, Li L, et al. Preparation and property of BaTi_2O_5 ceramics by arc-melting and spark plasma sintering [J]. J Electroceram, 2012, 28: 256-260.
- [9] ZHANG Jun-ji, YU Ju-mei, CHAO Ming-ju, et al. Textured BaTi_2O_5 ceramic synthesized by laser rapid solidification method and its dielectric properties [J]. J Mater Sci, 2012, 47: 1554-1558.
- [10] ZHAO Deng, YING Dai, WEN Chen, et al. Synthesis and characterization of single-crystalline BaTi_2O_5 nanowires[J]. J Phys Chem, 2010, 114: 1748-1751.
- [11] XU Jun, Yukikuni Akishige. KF-doped BaTi_2O_5 ferroelectric ceramics by solid-state reaction of KF and sol-gel-derived BaTi_2O_5 powders[J]. Appl Phys A, 2008, 90(6): 153-157.
- [12] 徐军, 唐甲, 杨薇. 锶掺杂二钛酸钡的熔盐法制备及其介电性能[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(6): 40-43.
- XU Jun, TANG Jia, YANG Wei. Synthesis of strontium-doped barium dititanate and its dielectric properties by molten salt method[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2013, 35(6): 40-43. (in Chinese)
- [13] YUE Xin Yan, TU Rong, Takashi Goto. Dielectric properties of poly- and single-crystalline $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_5$ [J]. Materials Transactions, 2007, 48(5): 984-989.
- [14] YUE Xin Yan, TU Rong, GOTO Takashi. Dielectric properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_5$ prepared by arc melting [J]. The Japan Institute of Metals, 2009, 50(2): 245-248.
- [15] ATSUNOBU M, CHIKAKO M, TERUYASU M, et al. Stabilization of metastable ferroelectric $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_5$ by breaking Ca-site selectivity via crystallization from glass [J]. Scientific Reports, 2013: 1-5.
- [16] YUE Xin Yan, TU Rong, Takashi GOTO. Dielectric properties of (010) oriented polycrystalline Ta_2O_5 substituted BaTi_2O_5 prepared by arc melting [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2008, 116(3): 436-440.
- [17] XinYan Yue, Tu Rong, Takashi Goto. Dielectric property of polycrystalline ZrO_2 substituted BaTi_2O_5 prepared by arc-melting [J]. Materials Transactions, 2008, 49(1): 120-124.

Influence of light-doped Fe on dielectric properties of barium dititanate ceramics

XU Jun, ZHOU Miao, ZHAO Huan-xiao

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: To investigate the influence of Fe-doping on the dielectric properties, the phase purity and the relative density of BaTi_2O_5 ceramics, single-phased Fe-doped BaTi_2O_5 ceramics were synthesized from BaCO_3 , TiO_2 and Fe_2O_3 powders by conventional solid-state reaction. The specimens were characterized by powder X-ray diffraction and Fe contents that can yield pure phase BaTi_2O_5 were determined. The dielectric properties were measured by precession impedance analyzer in a wide temperature range. The results show that light amount of Fe element enters BaTi_2O_5 lattice and the solution limit of Fe-doping in BaTi_2O_5 ceramics is between 0.5% and 1%; upon Fe doping, the ferroelectric phase transition temperature of the BaTi_2O_5 ceramics decrease rapidly, from 415 °C at $x=0$ to 376 °C at $x=0.02\%$ and 324 °C at $x=0.5\%$. The dielectric constant decreased and dielectric peaks became broadened without dielectric relaxation. Fe doping has little effect on the density of BaTi_2O_5 ceramics within the limit of the experimental errors.

Key words: barium dititanate; Fe-doped; dielectric property

本文编辑: 龚晓宁