

文章编号: 0258-7025(2009)09-2409-04

掺杂对宽带激光烧结 BaTiO₃ 陶瓷组织与性能的影响

刘其斌^{1,2} 曲 微¹

(¹ 贵州大学材料学院, 贵州 贵阳 550003; ² 贵州大学材料结构与强度贵州省重点实验室, 贵州 贵阳 550003)

摘要 为了获得组织与性能优良的 BaTiO₃ 陶瓷, 采用宽带激光烧结技术制备了掺杂碱金属离子(Ca²⁺)和稀土元素离子(Y³⁺)的 BaTiO₃ 陶瓷。利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、热重-差热分析(TG-DTA)、TR-8401 振簧式静电计对 BaTiO₃ 陶瓷进行了组织与性能表征。实验结果表明, Ca²⁺ 的掺杂抑制了陶瓷晶粒长大, 改善了 BaTiO₃ 的温度稳定性, 防止六方相的生成, 提高 BaTiO₃ 的居里点; Y³⁺ 的掺杂使 BaTiO₃ 陶瓷组织致密, 降低了 BaTiO₃ 陶瓷的室温电阻率并使 BaTiO₃ 半导体化。

关键词 材料; BaTiO₃ 陶瓷; 组织; 性能; 宽带激光烧结; 掺杂

中图分类号 TG156.99; TQ174 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093609.2409

Effect of Doping on Microstructure and Properties of BaTiO₃ Ceramics Sintered by Wide-Band Laser

Liu Qibin^{1,2} Qu Wei¹

(¹ Materials School, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550003, China

² Key Laboratory of Materials Structure and Strength of Guizhou Province, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550003, China)

Abstract To obtain barium titanate ceramics with excellent microstructure and properties, barium titanate ceramics doping alkali metals ion Ca²⁺ and the rare-earth Y³⁺ is synthesized by wide-band laser sintering. By means of scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry-differential thermalanalysis (TG-DTA) and TR-8401 static-of-spring, the microstructure and properties of barium titanate ceramics are characterized. The experimental results show that Ca²⁺ doped into ceramics, restrains the growth of grain size, improves temperature stability of barium titanate ceramics, prevents the hexagonal phase barium titanate and improves the curie temperature of barium titanate ceramics, while Y³⁺ doped into ceramics, makes the microstructure of barium titanate ceramics be compacted, the room temperature resistivity of barium titanate ceramics be decreased and barium titanate ceramics have characteristics of semiconductor.

Key words materials; BaTiO₃ ceramics; microstructure; properties; wide-band laser sintering; doping

1 引 言

钛酸钡陶瓷是电子陶瓷元器件的母体原料, 被称为电子陶瓷的支柱^[1]。因其具有良好的介电特性而倍受注目, 在当今科技领域中占有重要地位。钛酸钡陶瓷的工作温度在 -55 ~ 125 °C 之间, 居里温度为 120 °C, 它的介电常数值虽高但不稳定, 钛酸钡陶瓷在宽温区内若长时间经受高电压会出现性能劣化现象。随着电子工业的发展, 对陶瓷元件提出了更高的

要求, 传统的制备方法和配方已不能满足高技术领域的需求。近年来科研工作者对钛酸钡陶瓷材料的掺杂及其制备方法进行了大量的研究, 形成了以钛酸盐为基的掺杂固溶体电子陶瓷材料, 通过改善其组织、显微结构, 来提高其性能。传统掺杂的陶瓷物固相反应法很难达到成分间的均匀混合, 组成化学计量和相结构的准确控制。液相法掺杂也存在原料价格昂贵、有机溶剂毒性大、高温热处理使粉体快速团聚、反应

收稿日期: 2008-10-06; 收到修改稿日期: 2008-11-27

基金项目: 贵州省省长基金(黔科教办 2008-04)、贵州大学大学生创新性实验计划项目(贵大创字 2007-129)资助课题。

作者简介: 刘其斌(1965—), 男, 侗族, 教授, 博士, 长期从事激光材料加工的教学和科研等方面的工作。

E-mail: qbliu2@263.net

周期长、工艺条件不易控制、产量小等缺点。为了克服此类缺点,近年来国内外研究人员先后采用激光烧结技术来制备电子功能陶瓷^[2~6]。与传统工艺相比,激光烧结技术由于烧结时温度高、扫描时间短,可有效抑制原料粉末的挥发;并且烧结过程中激光功率和扫描时间都可以控制,所以工艺相对简单、可操作性强、可重复性高,易实现工业生产^[7,8]。本文采用宽带激光烧结法分别制备了掺杂 Ca^{2+} 和掺杂 Y^{3+} 的钛酸钡陶瓷材料,并对这 2 种离子掺杂的钛酸钡陶瓷的组织 and 性能进行了研究。

2 实验材料与方法

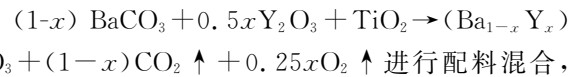
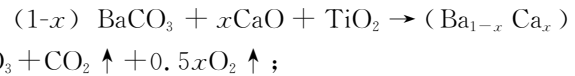
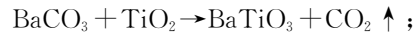
2.1 材 料

实验材料为 BaCO_3 (分析纯 99.0%), TiO_2 (分析纯 99.9%), CaO (分析纯 98.0%), Y_2O_3 (226 分

析纯 99.0%)。

2.2 方 法

根据化学反应方程式:



进行配料混合, 配比见表 1。将配好的混合粉末采用湿磨法分别进行球磨, 使其充分细化、混合均匀; 干燥, 称量; 加入混合粉末总质量的 5% PVA (溶液摩尔分数为 10%, 聚合度在 1500~1700 之间) 进行塑化, 利用 60 目的分子筛造粒; 造粒后的粉末采用粉末压片机, 在 25 MPa 下压制成坯, 保压 5 min。将坯体放于宽带 CO_2 激光束下进行烧结。

表 1 原料配比

Table 1 Raw material ratio

Sample	Mole fraction of dopant / %	Doping weight / g	Total weight of mixing powders / g	Weight of PVA added / g
A	0	0	13.868	0.6934
B	Ca^{2+} : 5.00	CaO : 0.140	13.498	0.6749
C	Ca^{2+} : 9.00	CaO : 0.252	13.216	0.6608
D	Ca^{2+} : 13.0	CaO : 0.364	12.934	0.6467
E	Y^{3+} : 0.30	Y_2O_3 : 0.017	13.855	0.6927
F	Y^{3+} : 0.45	Y_2O_3 : 0.025	13.848	0.6924
G	Y^{3+} : 0.60	Y_2O_3 : 0.034	13.842	0.6921

实验用 TJ-HL-5000 横流连续波 CO_2 激光器, 工作模式为多模。工艺参数为: 固定离焦量 315 mm, 扫描速度 60 mm/s, 输出功率为 600 W, 双面烧结。采用 D/Max-2200 型全自动 X 射线衍射 (XRD) 仪进行物相分析, 扫描电子显微镜 (SEM) 进行组织形貌分析, TG-DTA 对不同含量的 Ca^{2+} 掺杂钛酸钡进行相变温度的测试, TR-8401 振簧式静电计对不同含量的 Y^{3+} 掺杂钛酸钡陶瓷进行电阻率测试。

3 结果与分析

3.1 Ca^{2+} 与 Y^{3+} 分别掺杂钛酸钡陶瓷的 X 射线衍射

图 1 分别为样品 A, D, G 的 X 射线衍射图谱。由图 1 可知, 样品 A, D, G 在大约 $2\theta = 45^\circ$ 时, 均出现了 2 个分裂峰 (002)/(200), 此结构为典型的钙钛矿型晶体结构, 说明 Ca^{2+} 和 Y^{3+} 的掺杂并没有改变钛酸钡的晶体结构, 同时也无其他物相。

3.2 Ca^{2+} 与 Y^{3+} 分别掺杂钛酸钡陶瓷的组织结构

样品 A 没有掺杂 Ca^{2+} , 晶粒细小, 但存在大量

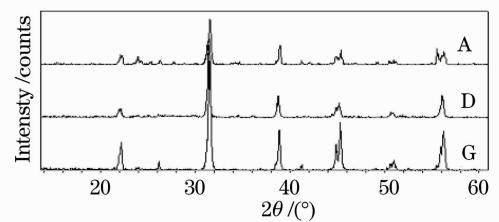


图 1 样品 A, D, G 的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of A, D and G samples 的孔洞, 见图 2(a)。当 Ca^{2+} 掺杂摩尔分数为 5% 时, 晶粒明显变粗, 孔洞数量减少, 如图 2(b) 所示。由图 2(c) 可以看出, 当 Ca^{2+} 掺杂摩尔分数 9% 时, 晶粒尺寸基本不变, 孔洞数量进一步减少。当掺杂为 13% 时, 晶粒又变得细小, 孔洞数量反而增加, 但与样品 A 相比, 孔洞数量明显减少, 见图 2(d)。这是因为当 Ca^{2+} 摩尔分数小于 9% 时, Ca^{2+} 占据 B 位, 从而产生氧缺位 V_O , 替换 B 位的 Ca^{2+} 形成形核中心, 使 BaTiO_3 陶瓷的晶粒均匀生长; 当 Ca^{2+} 摩尔分数大于 9% 时, 形成 $(\text{CaTiO}_3 \cdot \text{BaTiO}_3)$ 混合相, 由

于 CaTiO₃ 为非铁电相, BaTiO₃ 为铁电相, 且离子半径和性能存在差异, 两者结合时互相排斥, 因此阻碍晶粒生长。

当 Y³⁺ 掺杂摩尔分数为 0.3% 时, 晶粒及孔洞尺寸均较大, 如图 2(e) 所示。当掺杂摩尔分数为 0.45% 时, 晶粒及孔洞尺寸均减小, 见图 2(f)。由图 2(g) 可以看出, 当 Y³⁺ 掺杂摩尔分数为 0.6% 时, 孔洞尺寸变化不大, 但数量增加。这是因为当 BaTiO₃ 中的 A 位和 B 位同时被 Y³⁺ 取代时, 由于 Y³⁺ 的半径和电价与 Ba²⁺ 和 Ti⁴⁺ 的均有差异, 为了

保持电价平衡, 必然会产生一定的空位浓度。空位的出现引起晶格畸变, 晶格畸变要消耗一定的能量, 由于溶质分凝在具有缺陷的晶界上可以抵消晶格畸变所消耗的能量, 因而加入到 BaTiO₃ 中的稀土离子易在晶界或晶界附近偏析。施、受主的偏析会阻碍晶界的迁移, 从而抑制晶粒生长, 所以随施主含量的增加, 钛酸钡陶瓷晶粒的尺寸逐渐减小。Y₂O₃ 杂质在晶界区的富集, 将会阻碍晶粒的继续生长, 有利于获得 BaTiO₃ 的微晶结构。因此, Y₂O₃ 可以作为晶粒生长抑制剂, 起到细化晶粒的作用^[9]。

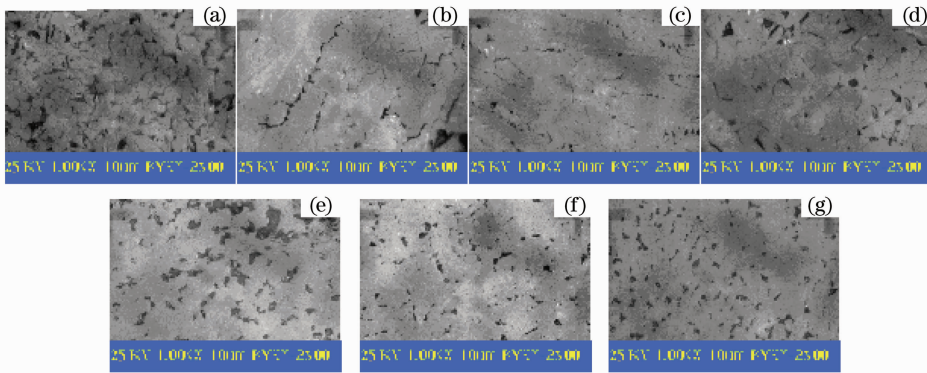


图 2 样品的组织形貌。掺杂物摩尔分数为 (a) Ca²⁺: 0%; (b) Ca²⁺: 5%; (c) Ca²⁺: 9%; (d) Ca²⁺: 13%; (e) Y³⁺: 0.3%; (f) Y³⁺: 0.45%; (g) Y³⁺: 0.6%

Fig. 2 Microstructure of samples. Mole fraction of dopant; (a) Ca²⁺: 0%; (b) Ca²⁺: 5%; (c) Ca²⁺: 9%; (d) Ca²⁺: 13%; (e) Y³⁺: 0.3%; (f) Y³⁺: 0.45%; (g) Y³⁺: 0.6%

3.3 Ca²⁺ 掺杂钛酸钡陶瓷相变温度的测试

图 3 为掺杂不同 Ca²⁺ 含量的钛酸钡陶瓷相变温度图谱。由图可见, 当掺杂 Ca²⁺ 摩尔分数分别为 0, 5, 9, 13% 时, 钛酸钡陶瓷的居里温度分别为 125.9 °C, 125 °C, 124.3 °C 和 124 °C, 钛酸钡陶瓷由斜方向三方转变的相变温度分别为 7 °C, 2 °C, 0 °C 以及 -5 °C。由此可知, Ca²⁺ 对 BaTiO₃ 陶瓷的置换改性, 只使居里温度略微降低, 却使由斜方向三方转变的相变温度降低了很多。这种结果可以扩宽钛酸

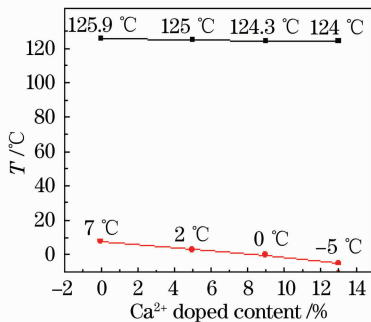


图 3 掺杂不同 Ca²⁺ 含量与相变温度的关系
Fig. 3 Relationship between Ca²⁺ doped content and transformation temperature

钡陶瓷的使用温度范围。

3.4 Y³⁺ 掺杂钛酸钡陶瓷室温电阻率的测试

图 4 为不同含量的 Y³⁺ 掺杂对 BaTiO₃ 陶瓷电阻率的影响。由图可知, 微量掺杂 (Y³⁺ 摩尔分数小于 0.45%) 时, Y³⁺ 取代 Ba²⁺ 后, 为了保持电中性, 产生了 Ti³⁺ 方式的电子补偿, 被 Ti⁴⁺ 弱束缚的电子可以提供电导, 电导的逐渐增强, 导致钛酸钡陶瓷电阻率降低; 当 Y³⁺ 掺杂摩尔分数为 0.45% 时, 电阻率达到最低值, 此时为最佳的掺杂浓度; 当掺杂浓度

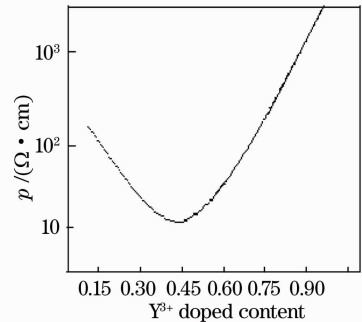


图 4 掺杂不同 Y³⁺ 含量与电阻率的关系
Fig. 4 Relationship between Y³⁺ doped content and resistivity

进一步增加(Y^{3+} 摩尔分数大于 0.45%)时,由于部分 Y^{3+} 逐渐积聚在晶界上,晶粒中的施主杂质部分被 Ba^{2+} 空位补偿,导致电导弱化,电阻率上升^[10]。

4 结 论

1) 采用宽带激光烧结技术分别成功制备出掺杂 Ca^{2+} 的钛酸钡陶瓷与掺杂 Y^{3+} 的钛酸钡陶瓷。

2) 掺杂不同含量的 Ca^{2+} 与 Y^{3+} 对钛酸钡陶瓷的晶体结构影响不大,使其仍保持钙钛矿的晶体结构。

3) 随着 Ca^{2+} 掺杂量的增加,钛酸钡陶瓷晶粒尺寸先增加后减小,孔洞数量呈先减少后增加的趋势; Ca^{2+} 的掺杂使钛酸钡的居里温度稍微降低,但由斜方向三方相变温度降低了很多。因此,钛酸钡陶瓷的使用温度范围被扩宽。

4) 随着 Y^{3+} 掺杂量的增加,钛酸钡陶瓷晶粒尺寸逐渐减小,孔洞数量呈先减少后增加的趋势。电阻率先降低后增大的变化趋势,当 Y^{3+} 掺杂摩尔分数为 0.45% 时,电阻率达到最低值,此时为最佳的掺杂浓度。

参 考 文 献

- 1 H. M. O'Bryan, J. Thomson, J. K. Plourde. A new BaO-TiO₂ compound with temperature stable high permittivity and low microwave loss[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1974, **57**(10): 450~453
- 2 Z. S. Macedo, A. C. Hernandez. A quantitative analysis of the laser sintering of bismuth titanate ceramics[J]. *Mater. Lett.*,

- 2005, **59**(27): 3456~3461
- 3 Z. S. Macedo, A. C. Hernandez. Laser sintering of Bi₄Ti₃O₁₂ ferroelectric ceramics [J]. *Mater. Lett.*, 2002, **55**(44): 217~220
- 4 Lingfei Ji, Yijian Jiang, Wei Wang *et al.*. Enhancement of the dielectric permittivity of Ta₂O₅ ceramics by CO₂ laser irradiation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(9): 1577~1579
- 5 Hong Yongchang. Microstructure and performance of laser remelting Ni-based alloy sprayed-welding layers[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(9): 1388~1394
洪永昌. 激光重熔镍基金合金火焰喷焊层组织及性能[J]. *中国激光*, 2008, **35**(9): 1388~1394
- 6 Gao Yali, Wang Cunshan, Liu Hongbin *et al.*. Microstructure and properties of AZ91HP magnesium alloy treated by high power laser melting [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(7): 1019~1024
高亚丽,王存山,刘红宾等. 高功率激光熔凝 AZ91HP 镁合金组织和性能[J]. *中国激光*, 2007, **34**(7): 1019~1024
- 7 Zheng Qiguang. Laser Advanced Manufacture [M]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press, 2002
郑启光. 激光加工先进技术[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2002
- 8 Lu Xiaofeng, Wang Huaming. Microstructure and wear resistance of a laser melting-deposited γ /NiMo near-eutectic alloy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(4): 559~563
陆晓峰,王华明. 激光熔化沉积 γ /NiMo 近共晶合金的组织与耐磨性[J]. *中国激光*, 2007, **34**(4): 559~563
- 9 Guo wei, Li Lingxia, Wu Xiawan *et al.*. Effect of doping rare earth on wear voltage and dielectric properties [J]. *J. Rare Earth*, 2003, **21**(2): 209~213
郭 炜,李玲霞,吴霞宛等. 掺杂稀土元素对细晶 BaTiO₃ 系统耐压及介电性能的影响[J]. *中国稀土学报*, 2003, **21**(2): 209~213
- 10 Hao Sue, Wei Yongde, Wang Jinfu *et al.*. Effect of Nd₂O₃ contents on dielectric properties of BaTiO₃ ceramics[J]. *Chinese J. Inorg. Chem.*, 2002, **18**(10): 1042~1043
郝素娥,韦永德,王进福等. Nd₂O₃ 添加量对 BaTiO₃ 陶瓷介电性能的影响[J]. *无机化学学报*, 2002, **18**(10): 1042~1043