

复合掺杂 BZT 粉体的水解沉淀合成与介电性能研究

袁琦, 刘高斌, 韩露, 王森

(辽宁科技大学 材料与冶金工程学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘要: 采用水解沉淀合成法制备分散均匀的超细掺杂锆钛酸钡材料, 研究了还原气氛烧成下, 向锆钛酸钡基陶瓷材料中同时引入 Nb^{5+} 和 Ca^{2+} 对材料结构和介电性能的影响。结果表明, 采用水解沉淀法, 通过控制 NaOH 浓度可制备出分散均匀、相结构单一的锆钛酸钡基陶瓷粉体。还原气氛烧成的试样主晶相以四方钙钛矿结构为主, Ca^{2+} 的存在促进了材料中少量六方相 BaTiO_{3-x} 的形成, 消耗了材料内部氧空位, 使材料经还原烧成仍保持高阻值。 Nb^{5+} 取代 Ti^{4+} 作为施主掺杂与 Ca^{2+} 共同作用, 在样品中形成少量液相, Ca^{2+} 在样品中引入量按样品 3 mol% 计, Nb^{5+} 引入量按 0 mol%、0.1 mol%、0.2 mol%、0.4 mol% 依次增加, 样品相对密度和收缩率依次提高, 有效地抑制了晶粒长大, 样品的介电损耗依次降低。 Nb^{5+} 掺杂锆钛酸钡陶瓷材料介温曲线更平缓, 适合做温度稳定型电容器介质材料。

关键词: 锆钛酸钡; 介电损耗; 介温曲线

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2020)04-0557-07

Synthesis and Dielectric Properties of Complex Doped BZT Ceramics through Hydrolysis-precipitation

YUAN Qi, LIU Gaobin, HAN Lu, WANG Sen

(Liaoning University of Science and Technology, School of Materials and Metallurgy Engineering, Anshan, 114051, Liaoning, China)

Abstract: Ultra-fine well dispersed doped barium zirconium titanate powder was synthesized by means of hydrolysis-precipitation method in this work. The effect of Nb^{5+} and Ca^{2+} on structure and dielectric properties of the barium titanate ceramics sintered in reducing atmosphere was studied. It is found that crystal phase of the doped sample has a tetragonal phase. The presence of Ca^{2+} accelerates the formation of a small quantity of hexagonal BaTiO_{3-x} after sintered in the reducing atmosphere, which depleted oxygen vacancies in the sample and made it to have a high resistance after sintering. The donor doping of Nb^{5+} for Ti^{4+} and Ca^{2+} work together to form a small amount of liquid phase in the sample during sintering at high temperatures. At the fixed Ca^{2+} concentration of 3 mol%, the contents of Nb^{5+} were 0, 0.1, 0.2, 0.4 mol%. With increasing content of Nb^{5+} , the relative density was increased and the grain growth was promoted, which in turn resulted in a decrease in dielectric loss. The ε -t curves of the Nb^{5+} doped samples are more flat, making them suitable for temperature stable type capacitor applications.

Key words: zirconia barium titanate; dielectric loss; ε -t curve

0 引言

片式多层陶瓷电容器(MLCC)除具有电容器“隔直通交”的通性特点外, 还具备体积小、容量大、寿命长、可靠性高、适合表面安装等特点,

已被广泛应用于各种军用、民用电子整机和电子设备, 如计算机、电话、程控交换机、精密测试仪器等^[1, 2]。含铅钙钛矿材料, 包括铌镁酸铅、钛酸铅等由于介电常数高, 曾被大量用作 MLCC 的介质材料^[3-7], 由于铅有毒且易挥发, 对环境污染

收稿日期: 2020-03-20。

修订日期: 2020-04-25。

基金项目: 国家自然科学基金(51504133)。

通信联系人: 王森(1972-), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2020-03-20.

Revised date: 2020-04-25.

Correspondent author: WANG Sen (1972-), Male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: wsenl@yeah.net

大,目前,该类材料已经逐渐被钛酸钡基陶瓷材料取代。锆钛酸钡[Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃, BZT]就是部分 Ti⁴⁺被 Zr⁴⁺取代后形成的钛酸钡基陶瓷固溶体材料。锆钛酸钡材料同钛酸钡类似,同样具有钙钛矿结构,在此结构中 Ti⁴⁺或 Zr⁴⁺居于 Ti-O 八面体中央, Ba²⁺则处于氧八面体围成的空隙中。BZT 材料介电常数高且不含铅,介电常数在居里峰附近无突变,使其在大容量电容器介质材料应用方面极具潜力^[8-14]。但是, BZT 材料难烧结,介电常数随温度变化大,还原气氛烧结容易变为半导体^[15-17]。因此,需要向其中掺杂引入阳离子来进行改性。工业生产中常采用固相掺杂引入,该方法容易造成物料团聚和混料不均,进而影响后续陶瓷介质材料的介电性能;理想的掺杂引入方式为湿化学方法,已见报道的包括溶胶-凝胶法、水热合成法、草酸盐共沉淀等。但是,这些方法都有各自的缺点,如溶胶-凝胶法与水热合成法的前驱体材料成本高,为获得单一钙钛矿结构还需要进一步高温热处理;草酸盐共沉淀法虽然工艺简单,但是产物中容易夹杂难去除的 BaCO₃相,而且形成的产物易团聚,烧结过程中易形成二次结晶;而传统水热法设备复杂、成本高^[3]。这些缺点都限制了传统湿化学方法在合成理想锆钛酸钡掺杂粉体材料方面的应用。

本文采用水解沉淀合成的方法,制备超细且分散均匀的掺杂锆钛酸钡材料,研究了还原烧成条件下, Nb⁵⁺/Ca²⁺掺杂 BZT 陶瓷材料结构和介电性能的变化,讨论了掺杂组分对材料结构和性能的影响。

1 实 验

1.1 粉体合成与陶瓷样品制备

本实验所用试剂包括:四氯化钛(TiCl₄),国药集团化学试剂有限公司;氯化锆(ZrOCl₂·8H₂O),淄博环拓化工有限公司;氯化钡(BaCl₂·2H₂O),国药集团化学试剂有限公司;氯化钙(CaCl₂·2H₂O),国药集团化学试剂有限公司;五氯化铌(NbCl₅),国药集团化学试剂有限公司;蒸馏水;自制 NaOH 溶液。锆钛酸钡按式 BaTi_{0.9}Zr_{0.1}O₃ 合成, Ca²⁺(由 CaCl₂·2H₂O 引入)在样品中引入量按样品 3 mol%计, Nb⁵⁺(由 NbCl₅ 引入)引入量分别按 0 mol%、0.1 mol%、0.2 mol%、0.4 mol%计。

粉体合成:将四氯化钛缓慢滴入到蒸馏水中,保持水温低于 5 ℃,同时保持对溶液的强磁力搅拌。依次将氯化钡、氯化钙、氯化锆、五氯化

铌的水溶液加入到四氯化钛溶液中,并继续搅拌作为前驱体溶液。将自制 NaOH 溶液(8 M、16 M)加热至 75 ℃,然后缓慢加入前驱体溶液至 NaOH 溶液中形成沉淀。迅速用蒸馏水反复洗涤沉淀物数次并过滤,以清除其中的氯离子和钠离子,然后将得到的沉淀物在真空干燥箱中进行烘干。

陶瓷样片制备:取适量干燥好的粉体,加入 5%的聚乙烯醇(PVA)溶液,在玛瑙研钵中充分研磨进行造粒。然后将造粒好的粉料进行压片,制成直径 10 mm、厚度 3 mm 的圆片,压力大小为 8 MPa,将制好的样品放于马弗炉中在 800 ℃预烧,冷却后在样片两面涂覆 Ni 电极浆料,在管式炉中以 3 ℃/min 的升温速度升至 1280 ℃,炉内通强还原气氛(N₂:H₂=95:5),保温 180 min,随炉冷却。

1.2 样品结构与性能表征

利用荷兰 PANalytical 公司 Xpert 型 X 射线衍射仪(管电压 40 kv、管电流 100 mA)分析粉体产物和烧后陶瓷样片的物相,射线源为 CuKα 靶射线,扫描范围为 2θ = 10-90 °;利用型号为 Cambridge S320 的扫描电子显微镜观察粉体形貌和陶瓷样片显微结构;利用阿基米德法测量样片体积密度;采用 AT610 型 LCR 仪测试样品介电性能,并依据电容计算材料介电常数。

2 结果与讨论

2.1 合成粉体表征

2.1.1 合成粉体的 XRD 分析

图 1 示出了不同 NaOH 浓度下, Ca²⁺在样品中引入量按样品 3 mol%各粉体产物的 XRD 谱。图 1a 和 b 为 NaOH 浓度在 8 M, Nb⁵⁺含量分别为 0 mol%、0.4 mol%条件下所得粉体的 XRD 谱,与 BZT 标准衍射谱(PDF#31-0174)对比可知,产物主要为四方钙钛矿结构的 BZT 相,还有少量的 BaCO₃(PDF#37-0755),考虑到 X 射线衍射检测出物相体积比一般大于 5%,在 NaOH 浓度为 8 M 条件下会生成一定数量的杂相。图 1c 和 d 为 NaOH 浓度为 16 M, Nb⁵⁺含量分别为 0 mol%、0.4 mol%条件下所得粉体的 XRD 谱,与 BZT 相标准衍射谱对比可知,各衍射峰位置和相对强度与四方钙钛矿结构的 BZT 完全对应,产物中未观测到其它物相。虽然两种 NaOH 浓度环境下,都生成了 BZT 相,但是从图 1 中可以看出,粉体产物纯度受 NaOH 浓度影响较大,在本实验范围内掺杂 Ca²⁺

和 Nb^{5+} 对粉体物相组成影响不明显。

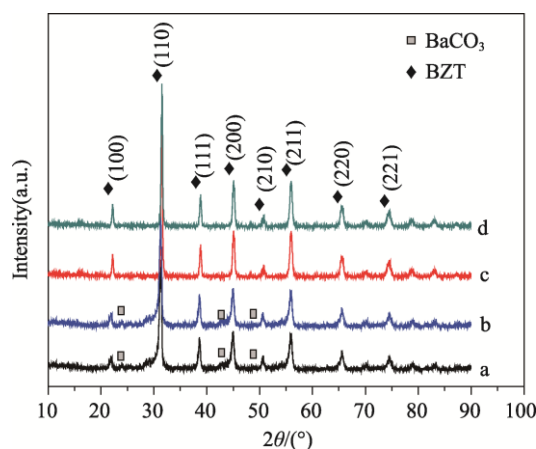


图 1 合成粉体的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of the synthesized powders

2.1.2 合成粉体的 SEM 分析

图 2(a)、(b) 分别为采用 8 M NaOH 制得粉体的 SEM 图 (Nb^{5+} 含量分别为 0 mol%、0.4 mol%)。由图 2 可知, 所得粉体由两种物相组成, 其中, 较大颗粒的相组成为 BaCO_3 , 这与 XRD 分析结果一致。BZT 相粉体有明显团聚, 分散性差。采用 8 M NaOH 不能制得分散性好且颗粒均匀的粉体。图 2(c)、(d) 分别为采用 16 M NaOH 制得粉体的 SEM 图 (Nb^{5+} 含量分别为 0 mol%、0.4 mol%), SEM 照片表明, 所得粉体为单一物

相组成, 该物相为 BZT 相, 形成的晶粒大小均匀、分散性好、无明显团聚。采用 16 M NaOH 制得粉体更适合作多层电容器陶瓷介质材料。

2.2 陶瓷样品的结构

鉴于 8 M NaOH 制得粉体中存在碳酸盐且团聚明显, 故仅对 16 M NaOH 制得的粉体进行制片, 研究其相关结构, Ca^{2+} (由 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 引入) 在样品中引入量按样品 3 mol% 计, Nb^{5+} (由 NbCl_5 引入) 引入量分别按 0 mol%、0.1 mol%、0.2 mol%、0.4 mol% 计, 依次记为 BCN0、BCN1、BCN2、BCN4。

不同掺杂浓度的 Nb^{5+} 粉体所制陶瓷样品 X 射线衍射 (XRD) 谱如图 3 所示。所有样品均存在少量 BaTiO_{3-x} 相, 在 Ca^{2+} 存在的情况下, 合成的固溶体中 A 位离子过量, 在还原气氛下烧成时, 材料内部形成少量氧空位, 此时, 部分氧重排形成六方结构的 BaTiO_{3-x} 相, 可以消耗部分氧空位, 从衍射谱上可以看出, 该相与 Nb^{5+} 掺杂数量无关。与锆钛酸钡 PDF 标准卡片对比, 发现不同 Nb^{5+} 掺杂数量样品的物相一致, 衍射峰的位置和相应衍射峰强度都没有随 Nb^{5+} 掺杂数量增加而发生明显变化, 说明 Nb^{5+} 掺杂不影响陶瓷的主晶相结构, 掺杂的 Nb^{5+} 全部固溶进入晶格。在锆钛酸钡晶体结构中, Ti^{4+} 处在体心位置, Ba^{2+} 处在晶胞顶角位置, O^{2-} 则处在晶胞的六面体面心位置。 Nb^{5+} 半径

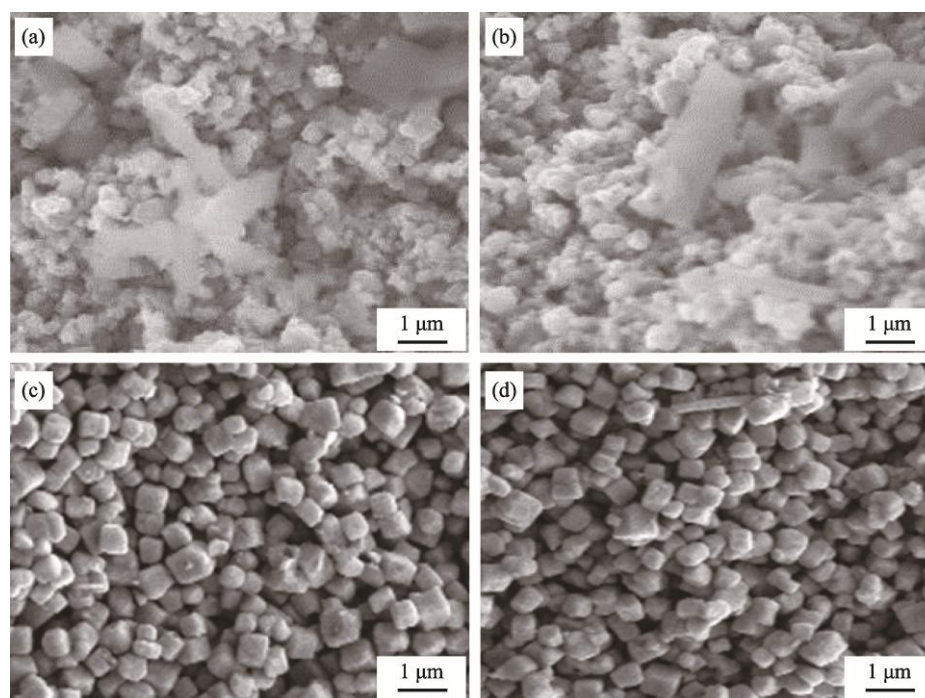


图 2 合成粉体的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the synthesized powders

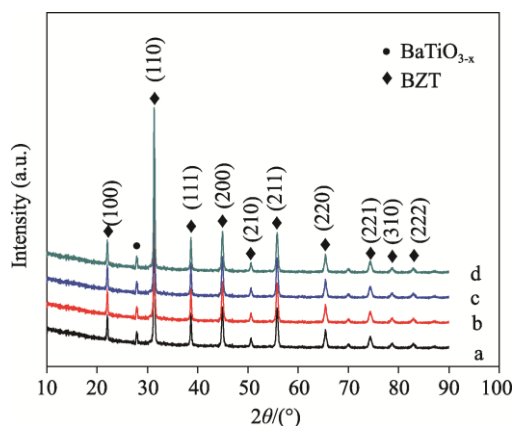


图3 陶瓷样品 X 射线衍射谱(a) BCN0; (b) BCN1; (c) BCN2; (d) BCN4

Fig.3 XRD patterns of the ceramics samples (a) BCN0, (b) BCN1, (c) BCN2 and (d) BCN4

(0.0640 nm)略大于 Ti^{4+} 半径(0.0605 nm)。当 Nb^{5+} 进入 Ti^{4+} 位替代 Ti^{4+} 时, 根据 Goldschmidt 容差因子的计算公式:

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O) \quad (1)$$

式中, t 为容差因子, r_A 为 A 位置阳离子半径、 r_O 为氧离子半径, r_B 为 B 位置阳离子半径, 只要容差因子在 0.95 和 1.05 间都可以形成稳定的钙钛矿结构。 Ba^{2+} 离子半径为 0.135 nm, O^{2-} 为 0.140 nm, 计算后的容差因子为 0.953, Nb^{5+} 可以固溶进入 Ti^{4+} 的位置, 形成钙钛矿结构, 且容差因子由于

Nb^{5+} 取代 Ti^{4+} 而减小, 因此形成的结构更稳定。

2.3 陶瓷样片显微结构分析

为了研究掺杂离子在样品中对陶瓷材料的结构影响, 进行了不同 Nb^{5+} 含量样品的扫描电镜结构分析, 如图 4。

图 4(a) 为未掺杂 Nb 样品的扫描电镜图。从图中可以看出, 在不含 Nb^{5+} 的情况下, 样品烧结比较差, 有少量气孔存在, 这说明在本实验条件下锆钛酸钡难烧结, 尤其是 Ca^{2+} 掺杂导致 A 位离子过量的情况下。图 4(b)、(c)、(d) 分别为 Nb^{5+} 掺杂数量为 0.1 mol%、0.2 mol%、0.4 mol% 样品的扫描电镜图, 从图中可以看出, 随着 Nb^{5+} 掺杂量的上升, 样品平均颗粒尺寸下降, 二次结晶虽然没能完全消除, 但数量明显减少; 同时, 伴随着 Nb^{5+} 掺杂量的上升, 材料晶粒内部气孔和晶间气孔数量明显下降, 材料的致密性增强。一般来说, 由于 Nb^{5+} 固溶进入钛酸钡的晶格中, 将取代 Ti^{4+} 从而导致 Ti^{4+} 的偏析。该过程产生两个结果: (1) 抑制晶粒进一步长大, 由于晶界附近是掺杂离子的聚集区域, 会对离子迁移产生钉扎作用, 同时阻碍钛酸钡相邻晶粒的晶界迁移, 进一步阻碍晶粒的生长。所以随着少量 Nb^{5+} 的加入, Nb^{5+} 开始在晶界处堆积, 由于很难保证少量 Nb^{5+} 在整个样品中的均匀分布, 因此, 当 Nb 含量较低时, 在高温长时间保温后, 部分无 Nb^{5+} 区域出现晶粒二次结

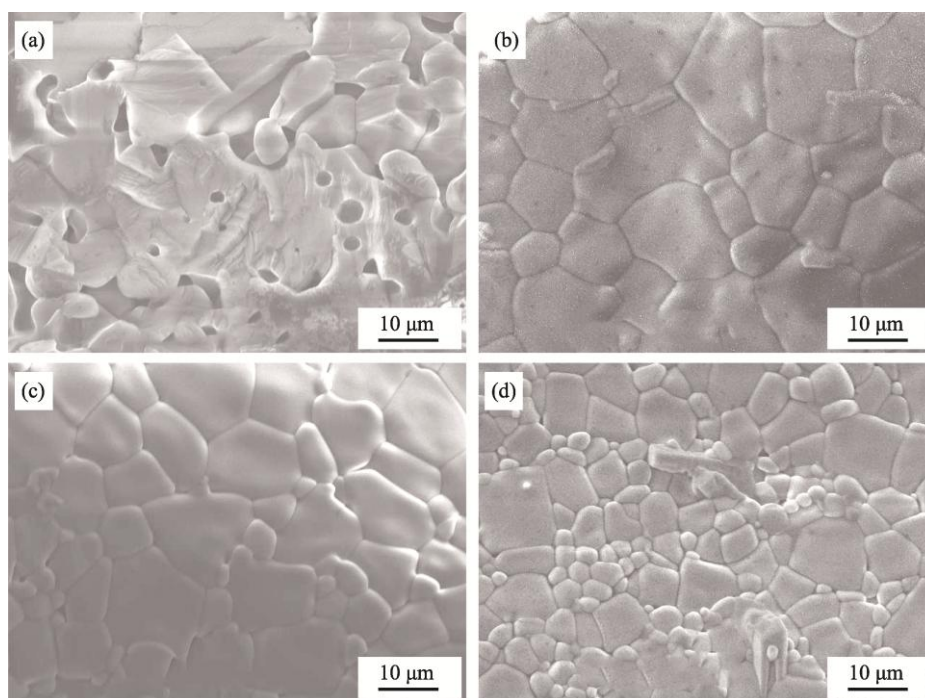


图4 陶瓷样品的 SEM 照片(a) BCN0; (b) BCN1; (c) BCN2; (d) BCN4

Fig.4 SEM images of the ceramic samples (a) BCN0, (b) BCN1, (c) BCN2, (d) BCN4

晶长大。 Nb^{5+} 掺杂数量为 0.4 mol% 的样品, 晶粒二次结晶明显减少, 这主要是由于其广泛分布于晶界, 钛酸钡晶粒直接接触几率大大下降, 晶界迁移困难, 因此, 大部分晶粒无法通过再结晶长大, Nb^{5+} 掺杂抑制了晶粒的生长, 同无掺杂或少量掺杂的样品比, 平均晶粒尺寸明显变小, 如图 2(d) 所示。(2)由新的液相形成 Nb^{5+} 取代 Ti^{4+} 进入晶格位置后, 必然会导致少部分 Ti^{4+} 偏析在晶界附近, 这一观点已经得到其他研究人员的证实^[18]。由 BaO-TiO_2 二元相图可知, BaO 与 TiO_2 摩尔比小于 1 后(此种情况出现在 Nb 取代 Ti 进入晶格后, 钛酸钡晶界附近), 液相形成温度由 1565 $^{\circ}\text{C}$ 立刻降低到 1322 $^{\circ}\text{C}$, 考虑到晶界附近可能还有 Ca^{2+} 等离子存在, 实际出现液相的温度会更低。因此, 在烧结温度为 1350 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 体系中将出现部分液相。在毛细管力作用下, 这些液相会填充到晶粒间隙, 可减少材料中的气孔数量, 并伴随着样品致密化和体积收缩。

表 1 列出了经 1350 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后掺杂 Nb^{5+} 数量不同的样品线收缩和体积密度数值。由表可知, 陶瓷样品的密度随着 Nb^{5+} 掺杂数量上升而增大, 样品的收缩率也呈增加趋势。

E. Brzozowski 等人^[19]认为, Nb^{5+} 掺杂浓度低时, 在材料中存在电子补偿机制, 掺杂浓度升高时, 存在从电子补偿向空位补偿机制的转变, 此时, Ba 空位的数量快速增加, 远远超过电子的数量。然而, 不论哪种补偿机制, 随着 Nb^{5+} 掺杂数量的上升, 都不会导致材料中形成大量的氧空位, 材料中的氧空位应主要来自本征缺陷, 与 Nb^{5+} 掺杂数量关系不大。此外, 虽然 Nb^{5+} 的原子量(92)大于 Ti^{4+} 的原子量(48), Nb^{5+} 替代 Ti^{4+} 占据 B 位, 导致体系分子量变大, 由于掺杂数量有限, 其对密度贡献并不显著, 密度上升主要与坯体收缩有关。

因此, 烧结过程产生的收缩, 以及体积密度伴随 Nb^{5+} 掺杂数量上升而增加的现象, 主要来源于材料中晶界附近少量液相的形成。

表 1 陶瓷样品相对密度与收缩率
Tab.1 Relative density and shrinkage rate of the ceramic samples

Samples	Relative density/%	Shrinkage/%
BCN0	74.5	8.2
BCN1	93.3	23.7
BCN2	95.1	25.1
BCN4	95.6	25.4

2.4 样品的介电性能分析

纯钛酸钡为典型的铁电材料, 其居里点即发生铁电相变的温度为 120 $^{\circ}\text{C}$, 由介温曲线可知, 居里温度附近的介电常数发生突变, 在居里点处介电常数突然升高, 当温度高于居里点后介电常数迅速下降; 但是, 有掺杂元素时, 材料的介温曲线形状发生明显的变化, 图 5 为 $\text{Ca}^{2+}/\text{Nb}^{5+}$ 掺杂陶瓷样品的介温曲线。

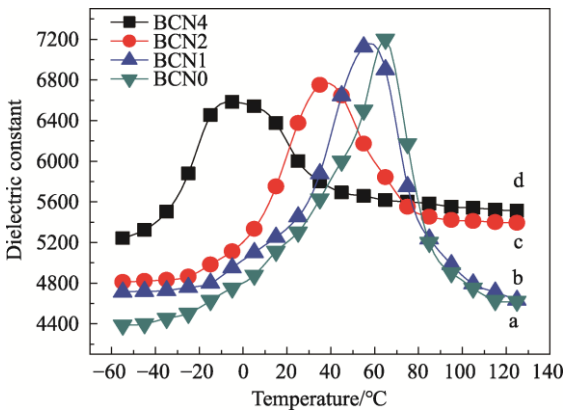


图 5 样品的介电常数-温度关系曲线(a) BCN0; (b) BCN1; (c) BCN2; (d) BCN4
Fig.5 ϵ -t curves of the samples (a) BCN0, (b) BCN1, (c) BCN2 and (d) BCN4

无 Nb^{5+} 掺杂样品 BCN0 的居里温度在 75 $^{\circ}\text{C}$, 介电常数在居里温度附近不再突变, 居里峰对应温区较窄。随着 Nb^{5+} 含量增加, 居里峰向低温方向移动, 居里峰对应温区开始变宽, 材料表现出明显的弥散相变特征, 随着 Nb^{5+} 掺杂数量上升, 介温曲线峰变宽, 这与样品的微观结构有关。掺杂钛酸钡基陶瓷样品在微观结构上存在核-壳结构^[20], 在这种结构中, 外来掺杂元素一般在壳结构中的浓度最大, 核的部分掺杂元素浓度比较低, 即掺杂元素在核-壳结构中呈梯度分布, 由外部壳层到内部的核, 掺杂元素浓度逐渐下降。在 Nb^{5+} 含量较少时, 介温曲线的形态主要是由核控制, 此时主要是掺杂 Ca^{2+} 的锆钛酸钡, 对应钙钛矿的 ABO_3 结构, 取代发生在 A 位置; Nb^{5+} 含量增加后, 形成 B 位取代, 其在壳中的浓度上升, 此时, 介温曲线形状受壳层成分变化和所占比例影响, 由于壳对低温部分材料介电常数的贡献, 从低温到高温都有相变发生, 介温曲线变得更宽。此外, 无序型固溶体会显示出明显的弥散相变, 而有序型的固溶体一般不表现出明显的弥散相变。对于掺杂钛酸钡基陶瓷材料, 由于其具有复合钙钛矿结构, Ca^{2+} 或 Nb^{5+} 分别进入 Ba^{2+} 或 Ti^{4+}

的位置,形成的分布是无序的,这种微区的成分起伏是发生弥散相变的原因之一,弥散相随 Nb^{5+} 含量上升而增加。材料的晶粒尺寸越大,介温曲线峰越窄,晶粒尺寸越小,介温曲线峰越宽且平坦,由于 Nb^{5+} 掺杂数量的增加,导致晶粒细化,也是介温曲线峰变宽的一个因素。

表 2 陶瓷样品的介电损耗和电阻率

Tab.2 Dielectric loss and resistance of the ceramic samples

Samples	Dielectric loss (25 °C)	Resistivity (25 °C) $\times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$
BCN0	0.120	1.3
BCN1	0.037	4.1
BCN2	0.031	4.5
BCN4	0.022	4.6

表 2 列出了不同 Nb^{5+} 掺杂量陶瓷样品的介电损耗和电阻。由表 2 可知,添加 Nb^{5+} 后电阻上升明显,但是, Nb^{5+} 数量增加对电阻值影响不大,其对电阻影响主要是由于提高样片致密度减少了漏电流,随着 Nb^{5+} 含量的上升,介电损耗下降。介电损耗是由于在电场作用下,样品中少量 Ca^{2+} 取代 Ba^{2+} 离子后,由于 Ca^{2+} 直径较 Ba^{2+} 离子小,导致相邻的 $[\text{TiO}_6]$ 八面体间隙变小;离子半径比 Ti^{4+} 大的 Nb^{5+} 取代 Ti^{4+} 后,也将会导致少量晶胞体积变化,由此产生晶格的畸变。在这两种情况的共同作用下,样品内部会存在少量非铁电相或铁电性降低的区域,从而导致极化损耗下降。栾伟玲^[21] 等人的研究表明, BaTiO_3 的晶粒粒度也可以影响介电损耗,晶粒粒度越小,损耗也越小,该规律在锆钛酸钡基材料中同样适用。由于增加 Nb^{5+} 含量可以有效抑制晶粒长大,因此,随着 Nb^{5+} 含量上升,材料的介电损耗逐渐降低。另外,降低气孔率也可以降低介电损耗。综上可知, Nb^{5+} 掺杂量增加直接导致样品的收缩率、密度上升,相当于有效降低了材料中的气孔,能显著地降低介电损耗。为了降低发热和漏导,通常要求片式多层陶瓷电容器 (MLCC) 电介质材料的介电损耗越低越好,因此,向钛酸钡中掺杂 Nb^{5+} 和 Ca^{2+} 对制备低损耗 MLCC 电介质材料有着非常重要的意义。

3 结 论

采用水解沉淀法合成了超细掺杂锆钛酸钡粉体材料,研究了 Nb^{5+} 、 Ca^{2+} 离子共掺杂时, NaOH 浓度变化和 Nb^{5+} 含量变化对锆钛酸钡材料的相组

成、显微结构和介电性能的影响。

(1) 通过控制 NaOH 浓度,能够在室温下合成具有单一钙钛矿相的超细掺杂锆钛酸钡粉体材料;

(2) Ca^{2+} 的引入促进了六方相 BaTiO_{3-x} 的生成,该相与样品中的 Nb^{5+} 无关;

(3) Nb^{5+} 可以固溶进入晶格,取代 Ti^{4+} 离子, Nb^{5+} 半径略大于 Ti^{4+} 半径,当 Nb^{5+} 进入 Ti^{4+} 位替代 Ti^{4+} 时,计算后的容差因子为 0.953,容差因子在 0.95-1.05 间都可以形成稳定的钙钛矿结构,获得的锆钛酸钡材料相结构不会发生变化;

(4) Nb^{5+} 的引入可以促进材料烧结,减少二次结晶,抑制晶粒的长大,另外, Nb^{5+} 掺杂可以降低锆钛酸钡材料居里峰并降低介电损耗。

参考文献:

- [1] HENNINGS D F K, SCHREINMACHER H. Ca-acceptors in dielectric ceramics sintered in reductive Atmosphere [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1995, 15(8): 795-800.
- [2] KISHI H, MIZUNO Y, CHAZONO H. Base-metal electrode multi-layer ceramic capacitors: past, present and future perspectives [J]. Journal of Applied Physics, 2003, 42(1): 1-15.
- [3] SAITO Y, TAKAO H, TANI T, et al. Lead-free piezoceramics [J]. Nature Nanotechnology, 2004, 31(432): 84-87.
- [4] HONG C H, KIM H P, CHOI B Y, et al. Lead-free piezoceramics-where to move on? [J]. Journal of Materials Science, 2016, 2(1): 1-24.
- [5] XIAO D Q, WU J G, WU L, et al. Investigation on the composition design and properties study of perovskite lead-free piezoelectric ceramics [J]. Journal of Materials Science, 2009, 44: 5408-5419.
- [6] RODEL J, JO W K, SEIFERT K T P, et al. Perspective on the development of leadfree piezoceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 92(6): 1153-1177.
- [7] PANDA P K. Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials [J]. Journal of Materials Science, 2009, 44(19): 5049-5062.
- [8] LI W, XU Z J, CHU R Q, et al. Large piezoelectric coefficient in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.96}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ lead-free ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(12): 4131-4133.
- [9] LI W, XU Z J, CHU R Q, et al. Enhanced ferroelectric properties in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$ lead-free ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(3): 517-520.

- [10] CHEN M, XU Z J, CHU R Q, et al. Polymorphic phase transition and enhanced piezoelectric properties in $(\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ lead-free ceramics [J]. *Materials Letters*, 2013, 97: 86-89.
- [11] ZHU L F, ZHANG B P, ZHAO X K, et al. Enhanced piezoelectric properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3$ lead-free ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(1): 241-245.
- [12] WANG S F, DAYTON G O. Dielectric properties of fine-grained barium titanate based X7R materials [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82(10): 2677-2682.
- [13] CHAN H M, HARMER M P, SMYTH D M. Compensating defects in highly donor -doped BaTiO_3 [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1986, 69(6): 507-510.
- [14] JONKER G H, HAVING E E. The influence of foreign ions on the crystal lattice of barium titanate [J]. *Materials Research Bulletin*, 1982, 17(3): 345-350.
- [15] KISHI H, OKINO Y, HONDA M, et al. The effect of MgO and rare -earth oxide on formation behavior of core-shell structure in BaTiO_3 [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1997, 36(1): 5954-5957
- [16] HENNINGS D F K. Dielectric materials for sintering in reducing atmospheres [J]. *Journal of European Ceramic Society*, 2001, 21(11): 1637-1642.
- [17] SAKABE Y. Multilayer ceramic capacitors [J]. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1997, 2(5): 584-587.
- [18] BRZOZOWSKI E, CASTRO M S. Defect profile and electrical properties of Nb_2O_5 -doped BaTiO_3 materials [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2003, 14(2): 471-476.
- [19] BRZOZOWSKIA E, CASTROA M S, FOSCHINIB C R, et al. Secondary phases in Nb-doped BaTiO_3 ceramics [J]. *Ceramics International*, 2002, 28(7): 773-777.
- [20] LI Z, GAO F, HU G X, et al. Effect of sintering parameters on the microstructure and microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - ZnNb_2O_6 ceramics [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, 25: 5020-5026 .
- [21] 栾伟玲, 高濂, 郭景坤. 细晶粒 BaTiO_3 陶瓷的微结构及介电性能测试[J]. *无机材料学报*, 2000, 15(6): 1043-1049.
- LUAN W L, GAO L, GUO J K. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, 15(6): 1043-1049.