

文章编号: 1000-324X(2007)04-0706-05

## V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 对 BaTiO<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 陶瓷性能的影响

李 波, 张树人, 周晓华

(电子科技大学 微电子与固体电子学院, 成都 610054)

**摘 要:** 研究了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 掺杂 BaTiO<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 系陶瓷的显微结构和介电性能. SEM 显示 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 会促进该体系晶粒生长, 降低陶瓷致密度. XRD 显示 V 掺杂样品均为单一赝立方相, 其固溶度 >1.0mol%. 研究表明, V 离子能有效抑制掺杂离子 Y、Mg 向 BaTiO<sub>3</sub> 晶粒内扩散, 改变掺杂离子在晶粒中分布, 从而形成薄壳层的壳芯晶粒, 因此 V 能提高居里峰的强度并改善电容温度稳定性. 多价 V 离子在还原气氛中以 +3、+4 为主, 能增强瓷料的抗还原性, 提高绝缘电阻率 (10<sup>13</sup>Ω·cm)、降低介电损耗 (0.63%). 该体系掺杂 0.1mol%V 时, 介电常数达到 2600, 满足 X8R 标准.

**关 键 词:** 钛酸钡; 五氧化二钒; 显微结构; 介电性能; 多层陶瓷电容器

**中图分类号:** TM534 **文献标识码:** A

### Influence of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the Properties of BaTiO<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO Ceramics

LI Bo, ZHANG Shu-Ren, ZHOU Xiao-Hua

(School of Microelectronics and Solid-State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

**Abstract:** The microstructure and dielectric properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO ternary system were studied. SEM shows that V ions can promote grain growth of BaTiO<sub>3</sub> based ceramics, but decrease the density of sintered ceramics. XRD indicates that V-doped samples have pseudocubic structure and the solubility limit of V is more than 1.0mol%. The results show that V can increase the intensity of Curie peak and improve the temperature stability of dielectric constant, because of the formation of core-shell-grains with thin shell layer, which is attributed to the fact that V ions can effectively inhibit the diffusion of Y and/or Mg ions into BaTiO<sub>3</sub> grains and change the distribution of doping ions in the grains. Moreover multivalent V ions can reinforce the nonreducibility of this system, and the insulation resistivity increases to 10<sup>13</sup>Ω·cm and dielectric loss decrease to 0.63% consequently. The high performance materials with dielectric constant of 2600 satisfying the X8R requirement is achieved when 0.1mol% V is added.

**Key words** BaTiO<sub>3</sub>; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; microstructure; dielectric properties; multilayer ceramic capacitor

## 1 引言

钛酸钡 (BaTiO<sub>3</sub>) 基介质材料由于其高介电稳定性被大量用于制备多层陶瓷电容器 (multilayer ceramic capacitor, MLCC)<sup>[1]</sup>. 近年来, 通过对 BaTiO<sub>3</sub> 掺杂改性获得 X7R 特性 (-55 ~ 125°C, ΔC/C ≤ ±15%) 的 MLCC 由于具有良好的温度稳

定性得到了广泛的应用. 然而对于汽车、航天等电子系统, 由于工作条件苛刻, 要求其工作温度上限提高到 150°C, X7R-MLCC 尚不满足这方面的要求. 因此, X8R-MLCC(-55 ~ 150°C, ΔC/C ≤ ±15%) 的研究与开发占有十分重要的地位<sup>[2-4]</sup>.

为了降低生产成本, 人们提出了以贱金属 Ni 或 Cu 作为电极材料的抗还原陶瓷系统 BaTiO<sub>3</sub>-R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

收稿日期: 2006-08-31, 收到修改稿日期: 2006-10-16

作者简介: 李 波 (1980-), 男, 博士研究生. E-mail: lbuestc@163.com

$MgO$ (R 表示稀土元素)<sup>[5,6]</sup>. 大量研究发现, 此体系仅达到 X7R 标准, 并且存在绝缘电阻偏低、介电损耗偏高等缺点<sup>[5,6]</sup>.

3d 元素 V 是一种有效的掺杂剂, 但是关于 V 掺杂  $BaTiO_3$  基 X7R 或 X8R 材料性能的研究至今未见报道. 本文采用  $V_2O_5$  对  $BaTiO_3$  基陶瓷进行掺杂改性以期改善其介电性能并得到符合 X8R 要求的介质材料, 重点研究了  $V_2O_5$  对  $BaTiO_3$ - $Y_2O_3$ - $MgO$  系统的显微结构和介电性能的影响, 并探讨了 V 离子掺杂改性的微观机理.

## 2 实验

在水热法制备的高纯  $BaTiO_3$ (Ba/Ti=1.00, 平均粒径  $0.4\mu m$ ) 粉体中, 加入分析纯的  $1.5mol\%Y_2O_3$ 、 $1.5mol\%MgO$ 、 $0.5x mol\%V_2O_5$  掺杂剂, 以  $1.0mol\%BaSiO_3$  为助烧剂, 其中  $x=0$ 、 $0.1$ 、 $0.2$ 、 $0.4$ 、 $1.0$ . 原料在去离子水中混合球磨 12h, 经烘干、过筛、造粒、压片、排胶后, 在还原气氛中  $1250^\circ C$  烧结 3h. 用 SEM(Hitachi S-530) 观察陶瓷的

显微结构形貌; 用 XRD(Philips X' Pert Pro MPD) 分析样品的结构组成; 用 LCR 仪 (Agilent 4284A) 在  $1kHz$ 、 $1V_{rms}$ 、 $-55 \sim 150^\circ C$  测试其介电温度特性; 用绝缘电阻仪 (HM 2672A) 在 DC 100V 测量室温绝缘电阻.

## 3 结果和讨论

图 1 示出  $V_2O_5$  掺杂  $BaTiO_3$ - $Y_2O_3$ - $MgO$  陶瓷的 SEM 显微结构. 当未掺杂  $V_2O_5$  时, 晶粒生长正常、大小均匀呈球形, 其平均晶粒尺寸  $\sim 0.39\mu m$ , 如图 1(a). 掺杂  $V_2O_5$  后, 烧成陶瓷的微观形貌变化比较明显, 大小晶粒共存, 即除了球状小晶粒外, 还出现了异常生长的角形晶粒 ( $\sim 1.15\mu m$ ), 如图 1(b)~1(e). 随着 V 含量增加, 晶粒未见有细化的趋势, 反而大晶粒不断增多, 结构疏松并且出现孔洞等缺陷, 尤其是  $x=1.0mol\%$  时微观结构的恶化更为显著. 这表明 V 掺杂会促进  $BaTiO_3$  晶粒的生长, 甚至破坏  $Y_2O_3/MgO$  共掺杂对  $BaTiO_3$  陶瓷的细晶效应. 由于  $V_2O_5$  的熔点低 (约  $690^\circ C$ ), 在烧结

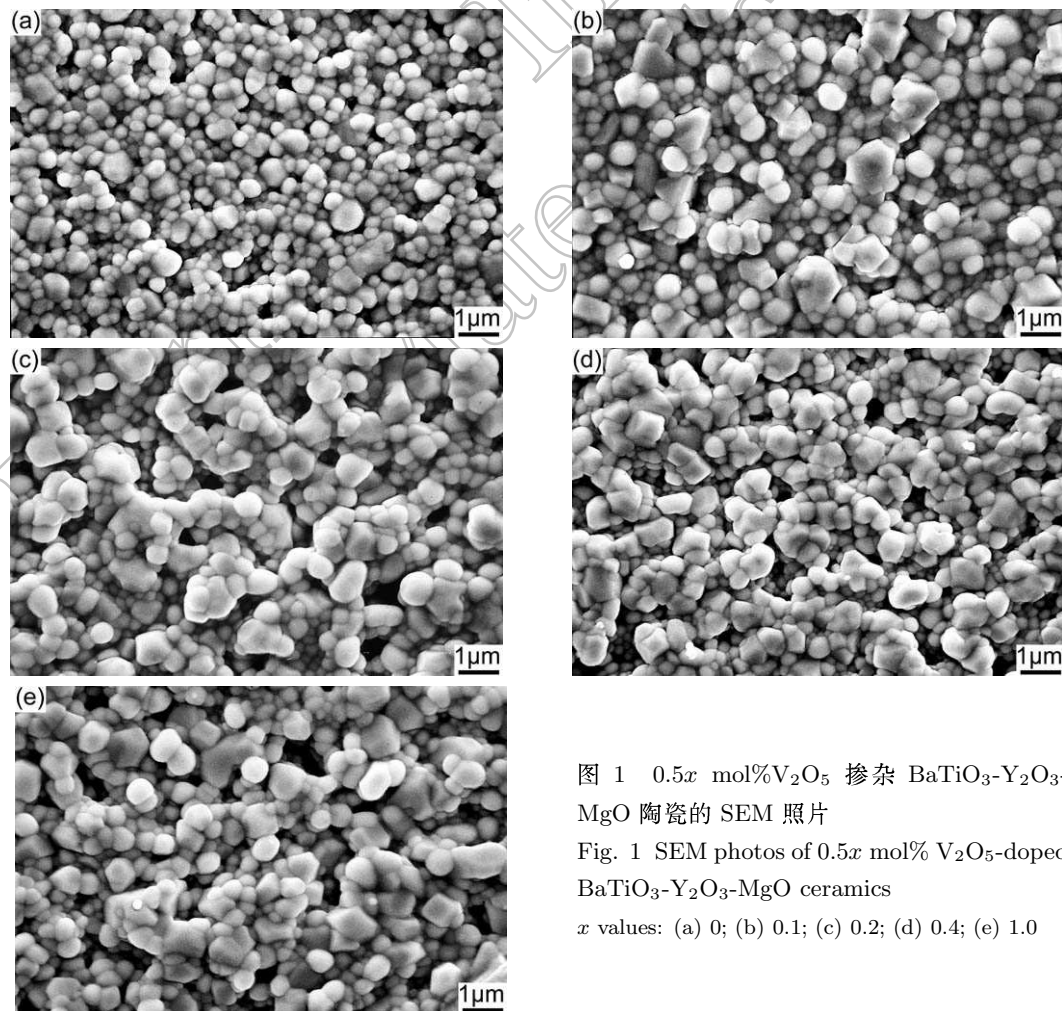


图 1  $0.5x mol\%V_2O_5$  掺杂  $BaTiO_3$ - $Y_2O_3$ - $MgO$  陶瓷的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photos of  $0.5x mol\% V_2O_5$ -doped  $BaTiO_3$ - $Y_2O_3$ - $MgO$  ceramics

$x$  values: (a) 0; (b) 0.1; (c) 0.2; (d) 0.4; (e) 1.0

过程中容易形成液相而起到助烧剂的作用, 然而当  $V_2O_5$  掺杂量过多时必然会造成晶粒周围液相的局部堆积, 从而促成液相烧结并加速物质运输, 最终导致晶粒长大甚至第二相的偏析. 虽然在 SEM 照片中无法明显看出晶粒边界是否有液相包裹, 但是可以肯定的是  $BaTiO_3$  陶瓷晶粒明显长大, 小晶粒开始被大晶粒吞并.

图 2 是  $V_2O_5$  含量对  $BaTiO_3$  基陶瓷致密度和收缩率的影响. 未掺杂  $V_2O_5$  的样品具有较高的致密度和收缩率, 这与 SEM 细晶结构一致. 掺入  $V_2O_5$  后陶瓷的致密度显著降低, 并且随着  $V_2O_5$  掺杂量的递增, 致密度呈现递减趋势, 但降幅不断减小, 这与 SEM 观察结果相符, 归咎于陶瓷中孔洞等缺陷的出现. 收缩率通常可以反映出瓷料的烧结及致密化情况, 然而从图中看出, 当添加  $x=0.1\text{mol}\%$  的少量 V 后收缩率却陡然下降, 不过增加  $V_2O_5$  可以使收缩率逐渐回升, 当  $x \geq 0.4\text{mol}\%$  收缩率几乎不再变化, 说明过量的  $V_2O_5$  并不有利于烧结趋于完成. 因此,  $V_2O_5$  能够影响  $BaTiO_3$  瓷料的烧结特性, 明显地降低烧成陶瓷的致密度.

图 3 示出不同  $V_2O_5$  掺杂样品的 XRD 图谱. 可以看出, 在  $45^\circ$  附近的特征峰都未分裂为 (002) 和 (200) 峰, 说明所有样品均是单一的赝立方相. 随着  $V_2O_5$  含量的增加, 无明显的第二相的衍射峰出现, 这表明 V 在此体系中的固溶度  $>1.0\text{mol}\%$ . 可见, 掺杂  $\leq 0.5\text{mol}\%$  的  $V_2O_5$  几乎不会影响  $BaTiO_3$  基陶瓷的晶体结构和物相组成.

从表 1 中看出, 相对于 Ba 离子, 各价态的 V 都与 Ti 的离子半径更为接近. 根据  $ABO_3$  钙钛矿结构的容差因子的要求, V 离子进入  $BaTiO_3$  晶格只能占据 Ti 位. 通过半径离差计算发现, V 离子进入 B 位, +2、+5 的  $\Delta r/r$  较大, +3、+4

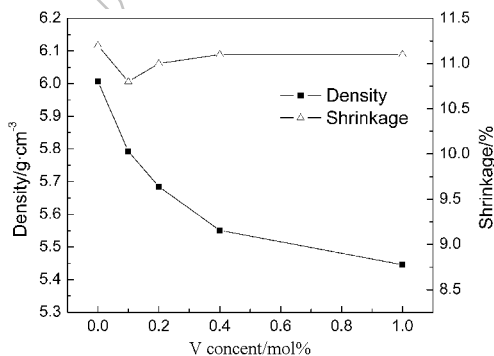


图 2 V 含量与  $BaTiO_3$  基介质的致密度和收缩率的关系

Fig. 2 Density and shrinkage for  $BaTiO_3$ -based dielectric as a function of V content

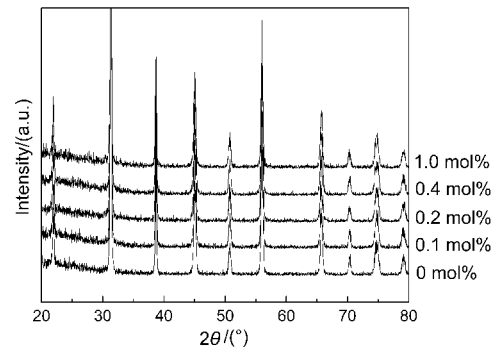


图 3 不同 V 掺杂量样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of samples doped with different V content

表 1 离子半径  $r$  和半径离差  $\Delta r/r$   
Table 1 Ionic radius and  $\Delta r/r$  ratio

	Ba <sup>2+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	V <sup>2+</sup>	V <sup>3+</sup>	V <sup>4+</sup>	V <sup>5+</sup>
$r/\text{Å}$	1.610	0.605	0.720	0.790	0.640	0.590	0.540
$\Delta r/r/\%$	—	—	19.01	30.58	5.785	2.479	10.74

的  $\Delta r/r$  却很小, 而在还原气氛烧结时, V 主要以 +3、+4 形式存在, 因此 V 将稳定地固溶在晶格中, 并且造成的点阵失配形变很小, 从而在改变  $BaTiO_3$  介电温度特性上更为显著, 如图 4.

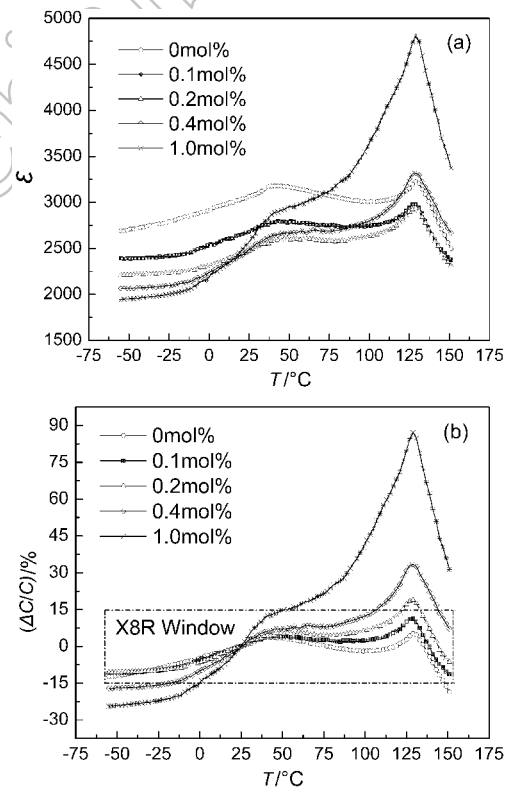


图 4 V 添加量对 Y/Mg 共掺杂  $BaTiO_3$  陶瓷的介电温度特性的影响

Fig. 4 Dielectric temperature characteristic of Y/Mg codoped  $BaTiO_3$  materials with various V content

(a)  $\epsilon - T$ ; (b)  $\Delta C/C - T$

图 4 为  $V_2O_5$  添加量对 Y/Mg 共掺杂  $BaTiO_3$  陶瓷的介电温度特性的影响 ( $\epsilon - T$ ,  $\Delta C/C - T$ ). 从图 4(a) 中可见, 所有样品的居里点 (Curie point,  $T_C$ ) 均为  $129^\circ\text{C}$ , 这表明掺杂  $x \leq 1.0\text{mol}\%$  不会影响到  $BaTiO_3$  陶瓷的铁电-顺电相转变温度. 当掺杂  $V_2O_5$  后, 整个  $\epsilon - T$  曲线被压低, 并且随着 V 含量增加, 低温介电峰下降的同时居里峰却逐渐抬高, 尤其当  $x=1.0\text{mol}\%$  时, 居里峰突然大幅提升, 如图 4(a) 所示. 未掺 V 的样品具有最高的介电常数, 这是由陶瓷的细晶结构以及高致密度引起; 而增加 V 导致介电常数的降低, 是由其多孔洞的微观结构以及晶粒粗化造成. 从图 4(b) 可以看出, 当  $x=0 \sim 0.2\text{mol}\%$  时, 低温电容变化率  $\Delta C/C$  变化不明显, 而高温  $\Delta C/C$  值适当提高, 致使  $\Delta C/C$  的温度稳定性明显提升, 满足 X8R 标准; 当  $x=0.4 \sim 1.0\text{mol}\%$  时, 低温  $\Delta C/C$  明显降低, 且高温  $\Delta C/C$  显著地增大, 导致  $\Delta C/C$  大大超出了 X8R 特性范围. 这说明适量的  $V_2O_5$  能够与  $Y_2O_3$ 、 $MgO$  协同作用, 形成具有适当壳/芯比的壳芯结构, 从而获得所需要的温度特性.

研究证明, 温度稳定型  $BaTiO_3$  基陶瓷中存在化学非匀相的晶粒壳芯结构: 晶粒芯为铁电相的纯  $BaTiO_3$ , 晶粒壳为顺电相的掺杂  $BaTiO_3$ <sup>[4-7]</sup>. 当未掺杂 V 时,  $\epsilon - T$  是比较平坦的双峰曲线, 这说明  $Y_2O_3/MgO$  共掺杂已经可以在  $BaTiO_3$  陶瓷中形成壳芯晶粒, 并且 Y、Mg 都能够有效地压制和展宽居里峰. V 掺杂后反而使居里峰升高, 这说明 V 没有压峰和展峰作用. 根据壳芯结构理论, 低温、高温介电峰的强度分别由晶粒壳、芯的体积分数决定<sup>[8]</sup>. 由此推断, 随着 V 掺杂量的增加, 晶粒壳的体积分数应该呈减小的趋势.

Kishi 等<sup>[7]</sup> 研究了  $BaTiO_3$ - $Ho_2O_3$ - $MgO$  体系指出, 低扩散率的 Mg 能够抑制掺杂离子 Ho 向  $BaTiO_3$  晶粒内的扩散, 从而形成壳芯结构. 对于  $V_2O_5$  掺杂  $BaTiO_3$ - $Y_2O_3$ - $MgO$  系统, 我们认为与 Mg 相似, V 在壳芯结构的形成中也起到了极其重要的作用. 由于  $V_2O_5$  的低熔点, 在烧结过程中 V 与  $BaTiO_3$  在较低温度就发生反应形成壳层, 并且由于 V 在  $BaTiO_3$  中的扩散率可能非常低, 甚至比 Mg 的扩散率更低, V 离子可以很有效地阻止其他杂质离子 Y 甚至 Mg 过多地向  $BaTiO_3$  晶粒芯内的深度扩散, 致使单个晶粒中壳层的掺杂离子浓度减小, 多余的杂质离子可以与更多的纯  $BaTiO_3$  晶粒作用, 从而形成更多具有壳芯结构的晶粒, 不过其中晶粒壳的体积分数相对较小, 即晶粒壳变得

很薄, 从而造成  $\epsilon - T$  曲线的变化, 即低温介电峰下降, 而居里峰的强度提升. 可以认为, 当  $V_2O_5$  掺入量较高时, 对于强化  $Y_2O_3$ 、 $MgO$  的非均匀分布起到了显著作用, 这应归咎于 V 离子具有的低扩散率, 以及由此改变的 Y、Mg 的扩散性.

$V_2O_5$  含量对介电损耗温度特性的影响 ( $\tan\delta - T$ ), 如图 5 所示. 当  $x=0 \sim 0.4\text{mol}\%$  时,  $\tan\delta - T$  形状相似, 都是比较平坦的曲线, 因而在整个温区都表现出低介电损耗  $\tan\delta \leq 1.5\%$ , 并且  $\tan\delta$  随着温度升高而平缓地降低, 这是因为在较高温度下电畴转向所需的能量较低. 此外, XRD 结果显示样品为赝立方相, 顺电壳层的缓冲作用使介质的铁电损耗大大减小, 因此在  $T_C$  前后  $\tan\delta$  未发生突变. 当  $x=1.0\text{mol}\%$  时,  $\tan\delta$  随温度的变化规律迥然不同,  $\tan\delta - T$  曲线在  $50^\circ\text{C}$  附近陡然上升, 这可能是由于其低绝缘电阻率在高温下产生的漏电导损耗增大造成.

经过还原气氛烧结, 受主 V 掺杂必然引起氧空位浓度增大, 而氧空位等电荷缺陷在介质中的迁移却是引起绝缘电阻减小, 并最终导致绝缘性能恶化的原因, 尤其是在高温条件下, 相当于处在一定的加速寿命测试条件下, 这种效应会随着温度的升高而越发显著, 因此在高温下表现为更大的介电损耗. 可以推论, 适量的 V 改善介电特性的同时提高其绝缘性能, 但是过多的 V 必然对 MLCC 的抗绝缘电阻老化性造成不良影响, 从而降低 MLCC 的使用寿命.

图 6 给出了  $V_2O_5$  掺杂量对室温介电损耗 (Dielectric loss,  $\tan\delta$ ) 和绝缘电阻率 (Insulation resistivity, IR) 的影响. 添加  $V_2O_5$  后介电损耗和绝缘电阻率都发生了数量级的改变, 当 V 含量为  $0.2\text{mol}\%$

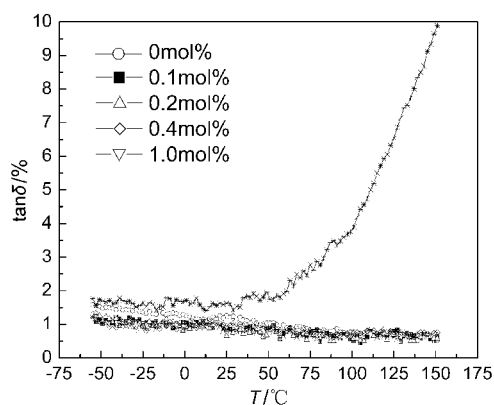


图 5 V 含量对样品介电损耗温度特性的影响

Fig. 5 Temperature dependence of  $\tan\delta$  for specimens with various V content

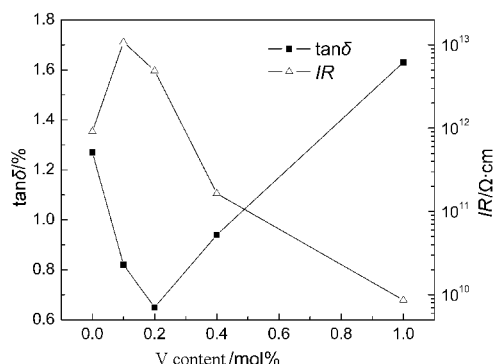
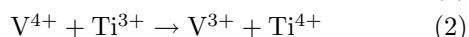
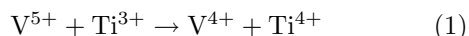


图 6 V 含量对介电损耗和绝缘电阻率的影响  
Fig. 6 Dielectric loss ( $\tan\delta$ ) and insulation resistivity ( $IR$ ) versus V content

时,  $\tan\delta$  大幅下降至最低 0.63%, 而  $IR$  跳变至  $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ . 这主要是因为 V 有效地抑制了 Ti 离子变价引起的介电损耗, 增强了瓷料的抗还原性. 显然 V 离子在缺陷平衡中作为补偿剂, 有助于维持  $\text{Ti}^{4+}$  的稳定, 反应如下:



由于上述反应的作用, 在一定范围内添加 V 的陶瓷介电损耗降低、绝缘电阻上升.

从图中看出, 随着 V 添加量的增加, 介电损耗先下降后逐渐上升, 而绝缘电阻率先升高后不断降低. 这可能是因为陶瓷中由  $\text{Ti}^{4+}$  还原产生的  $\text{Ti}^{3+}$  的离子浓度是有限的, 当加入 V 的浓度按式 (1)、(2) 恰好能补偿使缺陷达到平衡, 这时基本上抵消  $\text{Ti}^{3+}$  离子的作用, 使  $\tan\delta$  达到最小, 同时  $IR$  增大. 随着 V 含量的进一步增加,  $\tan\delta$  增大,  $IR$  递减, 介电性能恶化, 这可能是由于在晶界处多余的 V 引起的. 可以得出, V 的掺杂量与原系统的介电损耗, 即弱束缚电子浓度有关. 如果原系统的介电损耗不高, 那么相对较低浓度的 V 就足以捕获电子而有效地降低介电损耗达到要求.

实际上, 对于  $\text{V}_2\text{O}_5$  掺杂  $\text{BaTiO}_3$  基陶瓷在还原气氛中烧结时, 只有小部分 V 将以  $\text{V}^{5+}$  取代  $\text{Ti}^{4+}$  作为施主离子; 而大部分  $\text{V}^{5+}$  容易被还原为 +4 或 +3 价, 甚至极少量的 +2 价; 由于  $\text{V}^{5+}$  比  $\text{Ti}^{4+}$  更易被还原, 在 V 离子掺入晶格前,  $\text{V}^{5+}$  将形成陷阱捕获电子, 从而阻止了  $\text{Ti}^{4+}$  还原, 见式 (1)、(2); 还原得到的  $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{V}^{2+}$  取代  $\text{Ti}^{4+}$  作为受主离子并产生氧空位. 由此推断, 在低氧分压下, V 离

子将以多价态形式存在于系统中, 同时表现为施主和受主, 并以后者为主, 这归因于 V 元素的变价特性.

## 4 结论

在  $\text{BaTiO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  陶瓷中, 掺杂  $\text{V}_2\text{O}_5$  会影响其烧结性能, 促使晶粒异常生长, 降低陶瓷致密度, 甚至破坏细晶结构. 添加  $x \leq 1.0\text{mol}\%$  V 的样品均是单一赝立方相, 且无明显的第二相出现, 说明在此体系中 V 的固溶度  $> 1.0\text{mol}\%$ .

掺杂  $\text{V}_2\text{O}_5$  不会影响  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的居里点 ( $T_C=129^\circ\text{C}$ ), 但会显著压低  $\epsilon-T$  曲线, 并且增加 V 含量将逐渐抬高居里峰, 当  $x=0.1\text{mol}\%$  时,  $\Delta C/C$  的温度稳定性明显提升, 满足 X8R 标准. 这是由于 V 在  $\text{BaTiO}_3$  中的扩散率低, V 离子能有效阻止 Y、Mg 杂质离子向  $\text{BaTiO}_3$  晶粒内的扩散, 形成更多薄壳层的壳芯晶粒, 从而获得所需要的温度特性. 多价 V 离子在还原气氛中以 +4 或 +3 价为主, 作为受主掺杂能增强  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的抗还原性, 有效降低介电损耗、提高绝缘电阻.

在  $\text{BaTiO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  体系中, 添加适量  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\sim 0.05\text{mol}\%$ ) 后可以获得性能优良的 X8R-MLCC 抗还原瓷料, 其主要参数如下:  $\epsilon=2600$ ,  $\tan\delta=0.63\%$ ,  $IR=10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ .

## 参考文献

- [1] Kishi H, Mizuno Y, Chazono H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, **42**(1): 1-15.
- [2] 王升, 张树人, 周晓华, 等 (WANG Sheng, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21**(2): 369-374.
- [3] 周晓华, 张树人, 王升, 等. 材料导报, 2006, **20**(3): 132-143.
- [4] 李波, 张树人, 周晓华, 等. 复合材料学报. 2005, **22**(4): 91-95.
- [5] Saito H, Chazono H, Kishi H, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**(9B): 2307-2310.
- [6] Okino Y, Shizuno H, Kusumi S, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, **33**(9B): 5393-5396.
- [7] Kishi H, Okino Y, Honda M, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**(9B): 5954-5957.
- [8] Park Y, Kim Y H, Kim H G. *Mat. Lett.*, 1996, **28**(1-3): 101-106.