

稀土对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的气相化学热扩渗及其电性能研究

郝素娥\* 韦永德

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

采用气相法对钛酸钡陶瓷扩渗稀土元素, 稀土扩渗使 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的电性能发生了显著变化。室温电阻率明显下降, 从  $4.3 \times 10^9 \Omega \cdot \text{m}$  变为  $4.84 \Omega \cdot \text{m}$ ; 随着频率增大和温度升高, 交流电导逐渐增大, BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的导电性更强。稀土扩渗使 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的介电常数明显增加, 尤其在低频下增加显著; 介电常数随温度的变化呈明显的 PTC 效应, 并使 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的居里温度升高为 124.9℃。经 XRD 分析, 扩渗的稀土元素并没有进入 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的晶格中, 而是存在于晶界上。经 XPS 测试分析, 稀土扩渗后的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷中钡、钛、稀土等都存在着不同程度的变价, 因而导致了 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷电阻率的降低。TG-DTA 曲线分析表明, 稀土扩渗后的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷有较好的高温热稳定性。

关键词: 稀土 钛酸钡 气相扩渗  
分类号: O614.23\*3 O614.33\*5 O614.41\*1

## 0 引言

纯 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷是良好的绝缘体, 但添加稀土元素后其电阻率急剧下降, 呈现出半导体性质, 因而引起人们的广泛重视和深入研究<sup>[1-3]</sup>。钛酸钡陶瓷可以通过在其化学组成中用其它离子 (如 La<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> 等) 置换以形成固溶体的方法来改性。经过掺杂改性的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷其电阻率、介电常数及居里温度等物理性质均发生显著改善, 但随着掺杂物质浓度的增加其室温电阻率又会迅速增大, 当杂质浓度达到某一数值时, 稀土掺杂的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷又从半导体变成了绝缘体<sup>[4-6]</sup>。在已有的研究工作中均是采用添加掺杂的技术路线, 存在着掺杂不均匀, 浓度不好控制, 材料的总体性能波动较大等问题, 不利于材料性能的改善, 直接影响到材料的应用。

多年来课题组用气相法对金属、合金以及石墨层间化合物等进行了稀土化学热扩渗<sup>[7]</sup>, 使这些材料的性能得到了显著改善。陶瓷材料本身具有多孔疏松的结构特征, 对比金属及合金有其更为有利的扩渗条件。因而本文提出用气相法对钛酸钡陶瓷扩渗稀土元素, 使稀土元素在气相中均匀地进入钛酸

钡陶瓷的表面和体相, 而自发地与陶瓷的组成元素发生置换和化学反应, 并自动地达到平衡状态, 从而避免过量掺杂使钛酸钡陶瓷材料的性能不利于得到改善等问题。

本文通过实验研究表明, 经稀土扩渗的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的电性能发生了显著变化, 介电常数显著增加, 电阻率明显下降, 电阻率可达到  $4.84 \Omega \cdot \text{m}$ 。而且气相扩渗法具有稀土元素加入均匀, 方法操作简单, 易于控制, 重复性好等优点, 是钛酸钡陶瓷进行稀土改性的一个新的技术路线, 将为钛酸钡陶瓷以及其它高效功能陶瓷材料的制备和今后在材料领域的广泛应用开辟新的途径。

## 1 实验部分

1.1 混合稀土对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的气相扩渗

采用溶胶凝胶法制备纯 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷, 然后以渗碳炉为基本设备, 将渗碳炉预热接近反应温度, 并向炉内滴入酰胺类试剂, 以排除炉内的空气, 然后将 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷样品系于耐高温不锈钢丝上, 迅速放入渗碳炉中, 向炉内滴入自配的混合稀土 (氯化稀土混合物) 渗剂, 在扩渗炉内于 800 ~ 920℃ 扩渗 4h。

收稿日期: 2002-09-29。收修改稿日期: 2002-10-30。

黑龙江省重点攻关项目 (No. GB02A301); 哈尔滨工业大学校科学研究基金资助项目 (No. HIT. 2000. 19)。

\* 通讯联系人。E-mail: haosue@sohu.com

第一作者: 郝素娥, 女, 37 岁, 副教授; 研究方向: 稀土改性陶瓷材料。

## 1.2 结构性能测试

采用 HP4274A、HP4275A 测试了稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的介电常数、交流电导; 用 TR-8401 振荡式静电计测试了其室温直流电阻率; 采用日本理学 D/max- $\gamma$   $\beta$  型 X-射线衍射仪测试了陶瓷的结构, 测试条件: Cu 阳极, 石墨单色器, 电压 40kV, 电流 50mA, DS 1°, SS 1°, RS 0.15mm; 采用 VG/ESCA-XPS MKII 电子能谱仪对样品进行了表面元素的光电子能谱分析; 采用美国 Perkin-Elmer Inc. DTA-1700 差热分析仪对样品进行热分析, 使用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚, 以  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为参照物, 在空气气氛下升温, 升温范围为 20°C ~ 1200°C, 升温速率为 10°C · min<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 稀土扩渗对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷导电性能的影响

对稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的室温电阻率进行了测试, 结果表明经稀土扩渗后, BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的电阻率显著下降, 而且从实验中发现扩渗温度、扩渗时间及渗液中混合稀土的浓度等因素均对实验结果有影响, 其中扩渗温度的影响较大, 随扩渗温度变化, 电阻率的变化情况见表 1。经过大量的实验筛选, 确定当混合稀土的浓度为 2% (wt), 扩渗时间为 4h, 扩渗温度为 860°C 时, 其电阻率最低, 从纯 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的  $4.3 \times 10^9 \Omega \cdot m$  下降为  $4.84 \Omega \cdot m$ , 其中扩渗温度对电阻率的影响见图 1。

对稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷在不同频率及不同温

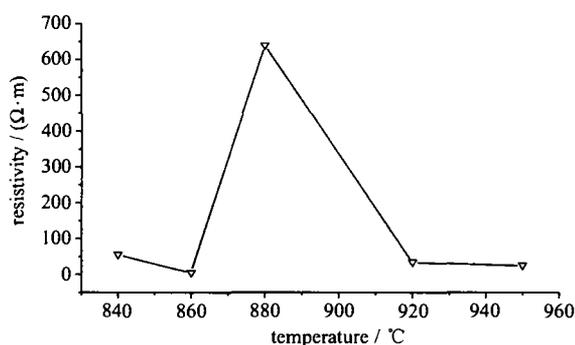


图 1 扩渗温度对电阻率的影响

Fig. 1 Effects of penetrating temperature on resistivity

表 1 稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷电阻率的测试结果

Table 1 Determined Results of Resistivity of RE-Penetrating BaTiO<sub>3</sub> Ceramics

temperature / °C	pure BaTiO <sub>3</sub>	840	860	880	920	950
resistivity / ( $\Omega \cdot m$ )	$4.3 \times 10^9$	55.5	4.84	639	34.7	25.3

度下的导电情况也进行了测试, 其交流电导随频率的变化情况见图 2, 交流电导随温度的变化情况见图 3。

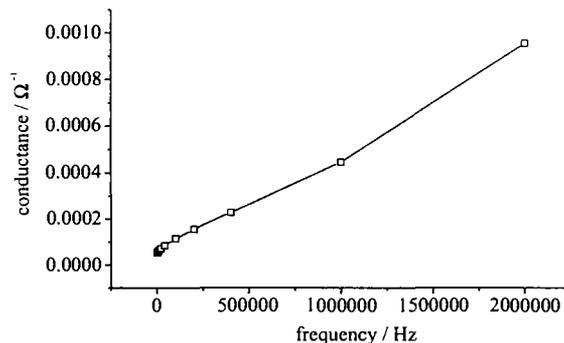


图 2 频率对稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷交流电导的影响

Fig. 2 Effects of frequency on conductance of RE-penetrating BaTiO<sub>3</sub> ceramics

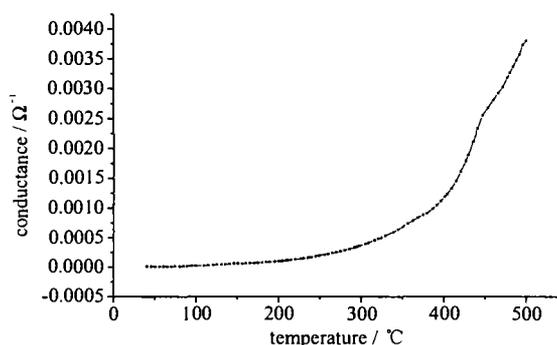


图 3 温度对稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷交流电导的影响

Fig. 3 Effects of temperature on conductance of RE-penetrating BaTiO<sub>3</sub> ceramics

从图 2 和图 3 可以看出, 稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的交流电导随着频率的增大而逐渐增大, 尤其在高频下交流电导增加幅度较大; 交流电导随着温度的升高也逐渐增大, 当温度在 350°C 以上时, 交流电导的增大更加明显。说明随着频率增大和温度升高, 稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的导电性更强。

### 2.2 稀土扩渗对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷介电性能的影响

对所制得的稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷和纯 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的介电常数在不同频率下进行了测定, 测定结果见表 2, 频率对介电常数的影响见图 4; 对稀土扩

渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的介电常数在不同温度下的变化情况也进行了测定, 温度对介电常数的影响见图 5。

从表 2 和图 4 中可以看出, 由于稀土扩渗使 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的介电常数大幅度增加, 尤其在低频下增加显著; 从图 5 中可以看出介电常数随温度的升高而逐渐增大, 在居里温度附近发生跃变并达到最高值, 然后随着温度的升高而开始逐渐减小, 呈明显的 PTC 效应, 稀土扩渗使 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的居里温度有所升高, 变为 124.9℃。

表 2 不同频率下介电常数的测试结果

Table 2 Determined Results of Dielectric Constant in Different Frequencies

frequency / Hz	BaTiO <sub>3</sub>	RE-BaTiO <sub>3</sub>
200	1052	4998
400	1035	4251
1000	1032	3404
2000	1023	2888
4000	1018	2480
10000	1011	2088
20000	1007	1871
40000	1003	1705
100000	997	1532
200000	994	1424
400000	992	1338
1000000	993	1258
2000000	1014	1226
4000000	1136	1377

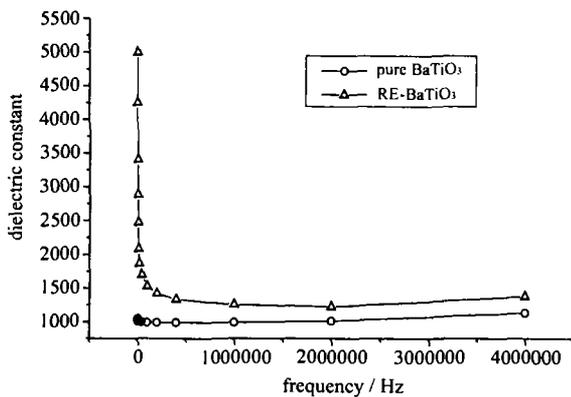


图 4 频率对介电常数的影响

Fig. 4 Effects of frequency on dielectric constant

### 2.3 稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的 XRD 分析

将所制备的稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷进行了 X-射线衍射分析, 其衍射分析谱图如图 6 所示。

从图 6 可以看出, 所制稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的 XRD 谱图与四方相 BaTiO<sub>3</sub> 的标准图谱 (JCPDS:

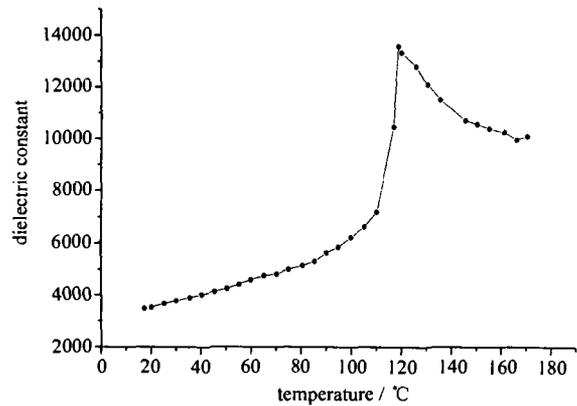


图 5 温度对介电常数的影响

Fig. 5 Effects of temperature on dielectric constant

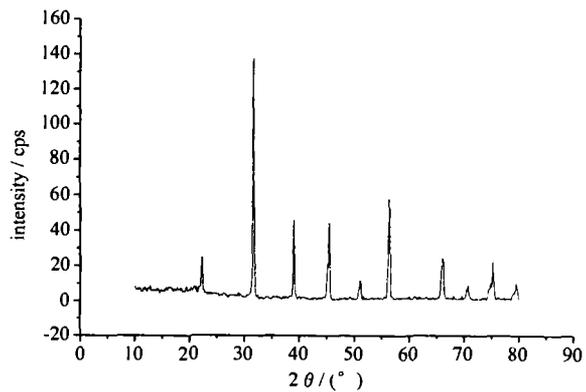


图 6 稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的 X-射线衍射图

Fig. 6 X-ray diffraction pattern of RE-penetrating BaTiO<sub>3</sub> ceramics

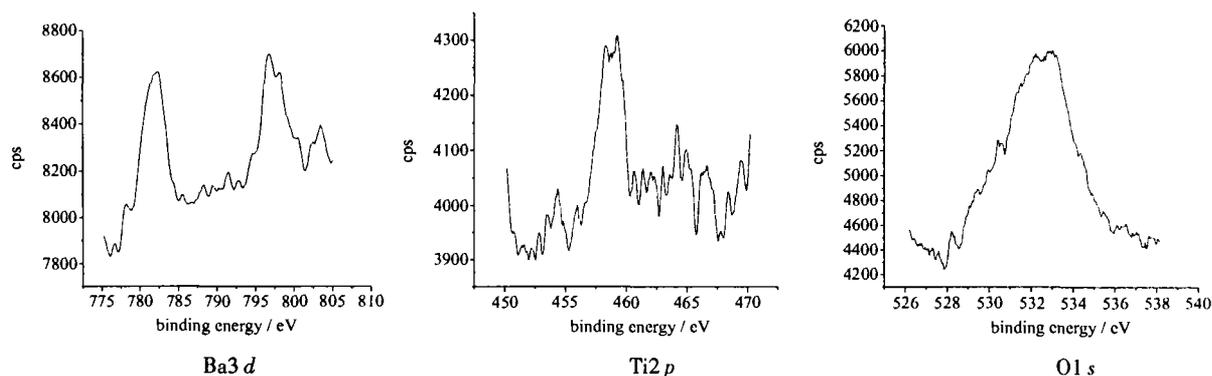
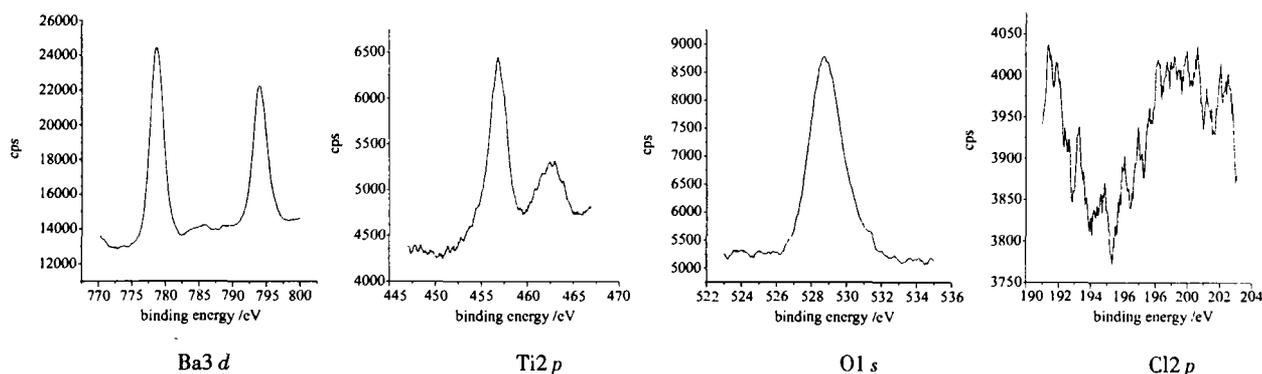
50620) 相类似, 并没有出现新的衍射峰, 而且峰的位置也没有发生变化, 说明扩渗的稀土元素并没有进入 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的晶格中, 而是存在于晶界上, 稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷导电性的增强可能是一种晶界效应。

### 2.4 稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的 XPS 分析

通过 X-射线光电子能谱 (XPS) 测试分析, 得到了稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷与纯 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷体系中各元素的结合能位置, XPS 测试谱图见图 7 和图 8。

从图 7 和图 8 可以看出, 纯 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷 Ba3d 在 781.8eV、797.5eV, Ti2p 在 458.7eV, O1s 在 532.2eV 处有较强的吸收峰; 而稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷 Ba3d 在 778.5eV、794.8eV, Ti2p 在 456.8eV, O1s 在 529.9eV 处有较强的吸收峰, 由于稀土渗液中有 NH<sub>4</sub>Cl, 所以也出现了 Cl2p 的吸收峰。

稀土扩渗使 Ba3d 的结合能分别降低了 3.3eV

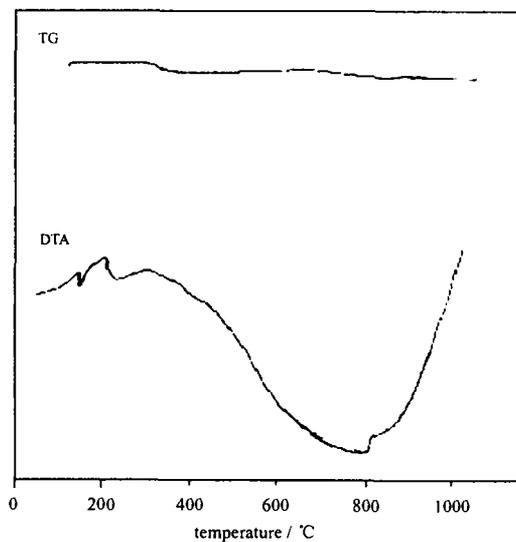
图 7 纯 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的 XPS 谱图Fig. 7 X-ray photoelectron spectra of pure BaTiO<sub>3</sub> ceramics图 8 稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 的 XPS 谱图Fig. 8 X-ray photoelectron spectra of RE-penetrating BaTiO<sub>3</sub> ceramics

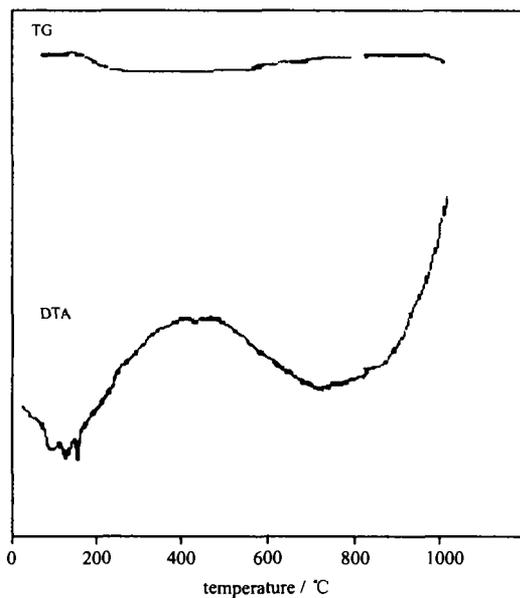
和 2.7 eV, Ti2p 的结合能降低了 1.9 eV, 说明 BaTiO<sub>3</sub> 中的 Ba<sup>2+</sup>、Ti<sup>4+</sup> 均有得电子向低价离子转化的趋势; O1s 的结合能也有所降低, 因为 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等稀土化合物中 O1s 的结合能分别为 528.85 eV 和 529.30 eV, 比 BaTiO<sub>3</sub> 的 O1s 的结合能低, 所以稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 的 O1s 结合能比纯 BaTiO<sub>3</sub> 要低, 而且 O1s 谱图经拟合, 存在变价状态。Cl2p 的结合能在 192 eV 到 202 eV 之间, 而且因多重劈裂, 出现了复杂结构, 其中 197.9 eV 为 NH<sub>4</sub>Cl 的结合能, 198.2 eV 为稀土元素与氯原子结合所形成的 -RE-Cl 的结合能。分析结果表明, 由于稀土扩渗, 稀土元素在 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷中发生了复杂反应, Ba、Ti、O 以及 La、Ce、Sm、Gd 等稀土元素均发生了价态变化, 产生了变价离子, 而为了保持整个体系的电中性, 又有可能产生电子补偿, 因而极大增加了 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的导电性。

## 2.5 稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的热分析结果

为了了解样品在不同温度下发生的物理、化学

变化及其热稳定性, 对稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷样品及纯 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷样品进行了热分析, 测试谱图见图 9 和图 10。

图 9 纯 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的 TG-DTA 曲线Fig. 9 TG-DTA curve of pure BaTiO<sub>3</sub> ceramics

图 10 稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的 TG-DTA 曲线Fig. 10 TG-DTA curve of RE-penetrating BaTiO<sub>3</sub> ceramics

从图 9 可以看出, 纯 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷在 300℃ 失重 0.07mg, 并在 190℃ 和 340℃ 有放热峰, 这可能是由有机物与氧反应造成的, 尔后热重曲线趋于平缓, 已无任何重量损失, 说明有机物已完全反应掉。从图 10 可以看出, 经稀土扩渗的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷在 200℃ 失重 0.12mg, 并在 229℃ 有一个小的放热峰, 这也是由有机物反应而造成, 尔后热重曲线也趋于平缓, 也无任何重量损失, 说明稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的高温热稳定性较好。

### 3 结 论

(1) 采用气相化学热扩渗的改性方法, 可使钛酸钡陶瓷的导电性显著增强, 其室温电阻率从  $4.3 \times 10^9 \Omega \cdot m$  下降为  $4.84 \Omega \cdot m$ , 随着频率增大和温度升高, 交流电导逐渐增大, 稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶

瓷的导电性更强。

(2) 稀土扩渗使 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的介电常数明显增加, 尤其在低频下增加显著; 介电常数随温度的变化呈明显的 PTC 效应, 稀土扩渗使 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的居里温度升高为 124.9℃。

(3) 经 XRD 分析, 扩渗的稀土元素并没有进入 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的晶格中, 而是存在于晶界上。经 XPS 测试分析, 稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷中钡、钛、稀土等都存在着不同程度的变价, 因而导致了 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷电阻率的降低。

(4) TG-DTA 曲线分析表明, 稀土扩渗 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷有较好的高温热稳定性。

(5) 气相稀土化学热扩渗, 是一种新的陶瓷改性方法, 希望能为稀土改性 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的制备开辟一条新的途径, 其深入细致的研究还有待于进一步进行多方面的工作。

### 参 考 文 献

- [1] Nosaka Y., Jimbo M., Aizawa M. *Journal of Materials Science Letters*, **1991**, *10*, 406.
- [2] Kowalski K., Ijjaali M., Bak T. et al *J. Phy. Chem. of Solids*, **2001**, *62*, 543.
- [3] Yamaji A., Enomoto Y., Kinoshita K. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1977**, *60*(3), 97.
- [4] Shaikh A., Robert. W. V. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1986**, *69*(9), 689.
- [5] HAO Su-E(郝素娥), WEI Yong-De(韦永德), WEI Hua(韦华) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, *18*(6), 623.
- [6] Shimooka H., Makoto K. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**, *78*(10), 2849.
- [7] Shi Jianxin, Wei Yongde *J. Phy. Chem. of Solid*, **1999**, *60*(3), 363.

## Studies of Gas Thermochemical Penetrating of Rare Earth to BaTiO<sub>3</sub> Ceramics and Their Electric Characteristics

HAO Su-E\* WEI Yong-De

(*Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001*)

The penetrating of rare earth to BaTiO<sub>3</sub> ceramics in gas phase was reported for the first time. The penetrating conditions and effects on electric characteristics of BaTiO<sub>3</sub> ceramics were studied. The results showed that the penetrating of rare earth made the electric characteristics changed obviously. The resistivity of BaTiO<sub>3</sub> ceramics penetrated with rare earth decreased obviously. when the rare earth content was 2% (wt), the penetrating temperature was 860°C and the penetrating time was 4h, the resistivity decreased to the smallest, which changed from  $4.3 \times 10^8 \Omega \cdot m$  to  $4.84 \Omega \cdot m$ , and the conductance increased with the increasing of frequency and temperature, the electrical conductivity was better. The constant ( $\epsilon$ ) of BaTiO<sub>3</sub> ceramics penetrated with rare earth increased visibly, especially at lower frequency, the constant exhibited PTC effect, and the Curie-temperature ( $T_c$ ) had gone up to 124.9°C. It was showed through XRD analysis that the penetrated rare earth was entered into the grain boundary. Through X-ray photoelectron spectrum, the binding energy of the elements were analyzed, which indicated that the quantivalence of barium, titanium and rare earth in BaTiO<sub>3</sub> ceramics were variable, and resulted in the improving of the conductivity of BaTiO<sub>3</sub> ceramics. The results of TG-DTA analysis showed that the thermal stability in high temperature of BaTiO<sub>3</sub> ceramics penetrated with rare earth was better.

**Keywords:** rare earth BaTiO<sub>3</sub> gas penetrating