

# 铬掺杂钛酸锶钡陶瓷的介电调谐性能\*

李儒兴 龚佳 程晋荣 孟中岩

(上海大学材料科学与工程学院 上海 200072)

**摘要** 研究了 Cr 掺杂对钛酸锶钡 ( $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ , BST) 陶瓷的介电及其可调性能的影响. 结果表明, 少量的 Cr 可进入 BST 晶格形成固溶体, 并促进晶粒生长. 当 Cr 掺杂量 (摩尔分数) 低于 1.0% 时, 陶瓷的介电损耗急剧降低, 调谐率明显提高, 综合性能显著改善, 其中 Cr 掺杂 0.6% 的 BST 陶瓷具有最佳的综合性能, 其在 1MHz 下的介电损耗为 0.0005, 品质因子 (FoM) 达到 500, 而未掺杂样品的 FoM 值仅为 60. Cr 掺杂陶瓷损耗的急剧降低可归因于  $\text{Cr}^{3+}$  离子的还原和  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}$  受主行为中和了氧空位的施主行为.

**关键词** 无机非金属材料, 钛酸锶钡, Cr 掺杂, 调谐率, 介电损耗

**分类号** TN304

**文章编号** 1005-3093(2007)02-0189-05

## Dielectric tunable properties of Cr-doped barium strontium titanate ceramics

LI Ruxing GONG Jia CHENG Jinrong\*\* MENG Zhongyan

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072)

\* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50332030, Shanghai Rising Star Program under Grant No.04qmx1440 and the Key Subject Construction Project (Material Science) of Shanghai Educational Committee. Manuscript received June 16, 2006; in revised form January 23, 2007.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(021) 56332704, E-mail: jrcheng@staff.shu.edu.cn

**ABSTRACT** The dielectric response and tunable properties of Cr-doped  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  ceramics were investigated. The samples were characterized by XRD and SEM, which reveal that the dopants have entered the unit-cell of the BST solid solution, and behave as grain-growth helper at lower doping level. Both of dielectric dissipation factor and tunability were obviously improved by doping with Cr concentration (mol fraction) lower than 1.0%, and hence the figure of merit (FoM) were effectively modified. The 0.6% Cr-doped specimen reveals optimized dielectric and tunable properties, with extremely low dissipation factor of 0.0005, and much higher FoM of 518.5, compared to the undoped specimen. The dramatic drop of the dissipation factor can be attributed to the reducing of  $\text{Cr}^{3+}$  to  $\text{Cr}^{2+}$  and the neutralization of the donor action of oxygen vacancies by acceptor action of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{2+}$ .

**KEY WORDS** inorganic non-metallic materials, barium strontium titanate, Cr doping, tunability, dielectric loss

钛酸锶钡 ( $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ , BST) 具有介电常数随外加电场变化的非线性特性, 可望应用于电可调微波器件领域, 如电可调滤波器、谐振器和移相等<sup>[1~3]</sup>. 为了器件的实用化, 材料必须具备高调谐率、低介电损耗以提高器件的选频和移相能力、降低插入损耗<sup>[4]</sup>. 对于 BST 材料, 较高的介电损耗是限制其在微波领域应用的重要原因.

近年来, 对 BST 体系进行掺杂改性仍然备受人们的关注, 而且随着射频磁控溅射与脉冲激光沉积法 (PLD) 等薄膜制备技术的发展, 掺杂靶材也越来越多地应用到薄膜材料的改性. Herner<sup>[5]</sup> 等研究了多种元素对 BST 陶瓷的掺杂, 发现掺杂 1 mol% 的 Fe 或 Mn 可以明显降低 BST 陶瓷的介电损耗, 但是没有进一步研究其机理. Cole<sup>[6]</sup> 等将 Mg 掺杂 BST 薄膜在 100 kHz 下的损耗降低到了 0.007, 并提出受主掺杂可以中和体系中氧空位的施主行为从而降低薄膜的损耗, 但是薄膜的调谐率也显著降低. 近年来, Chong<sup>[7]</sup> 和 Lim<sup>[8]</sup> 分别用 PLD 法制备了 Al 和 Ni 掺杂 BST 薄膜, 在很大程度上降低了薄膜的损耗, 但是却恶化了

\* 国家自然科学基金 (50332030)、上海市教委启明星计划 (04qmx1440) 和上海市教委材料学重点学科资助项目.  
2006 年 6 月 16 日收到初稿; 2007 年 1 月 23 日收到修改稿.  
本文联系人: 程晋荣, 研究员

薄膜的调谐性能。

梁晓峰等<sup>[9,10]</sup>研究了 Fe, Al, Mg 等元素对 BST 体系的掺杂作用,取得了良好的结果,特别是 Al 掺杂,不但明显提高了调谐率,且在一定程度上降低了 BST 陶瓷的介电损耗。Cr<sup>3+</sup> 与 Ti<sup>4+</sup> 的半径相近,发生取代时可以充分利用其受主行为而不致引起较大的晶格缺陷。本文研究 Cr 掺杂 Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> 陶瓷靶材的微结构、介电与调谐性能,并探讨 Cr 掺杂对降低 BST 陶瓷损耗的机理。

## 1 实验方法

使用分析纯 BaCO<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 按 Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Cr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (x=0.4%~5.0%) 化学计量比配料,用 ZrO<sub>2</sub> 球加无水乙醇在塑料罐中混合球磨 24 h,干燥后在 1200 °C 煅烧 2 h,粉碎后研磨过筛,加入适量 PVA(7%) 造粒,在 150 MPa 下压成直径 12.5 mm 的圆片,排胶后在 1440 °C 烧结 4 h 得到 Cr 掺杂 BST 陶瓷样品。将样品磨成 0.2 mm 厚,双面被银以用于电性能测试。

通过 Archimedes 排水法测定样品的体密度,用日本 MAX-3C 型 X 射线衍射仪 (XRD) 和 JSM-6700F 型扫描电子显微镜 (FE-SEM) 分析样品的相结构、结晶状况和表面形貌,使用 Agilent 4294A 精密阻抗分析仪 (外接高压电源 Model 610D) 测定样品在室温下的介电与调谐性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Cr 掺杂 BST 陶瓷的结构表征

从图 1 可以看出,所有样品均为立方钙钛矿结构且未发现可检测的第二相,说明掺杂离子已经进入 BST 晶胞结构并与之形成固溶体。掺杂离子进入钙钛矿型晶体结构一般发生取代反应,占据晶格格点位置。其取代的位置服从电中性原理和容忍系数关系,Cr<sup>3+</sup> 离子半径为 0.063 nm,与 Ti<sup>4+</sup> 离子的半径 0.068 nm 相近而远小于 Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> 离子的半径 0.134 nm 和 0.112 nm,因此 Cr<sup>3+</sup> 离子取代 Ti<sup>4+</sup> 的位置,作为受主掺杂离子进入氧八面体中心。

体密度测试结果表明,所有样品的体密度均在 97% 以上,但掺杂浓度 ≥1.0% 时样品的体密度比低浓度掺杂时有所降低,说明随掺杂浓度的提高,材料的致密度有所下降。所有样品都具有致密的结构,各晶粒之间排列紧密(图 2)。当掺杂量较低时,陶瓷的晶粒尺寸有所增大,但是当掺杂量进一步增加时,晶粒减小且变得不均匀。在 BST 陶瓷的烧结过程中,表面扩散为主要传质方式,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以增大材料的表面扩散速度,促进晶粒的增长,但杂质含量达到一定浓度时,杂质离子倾向于向晶界或晶界附近聚集,抑制

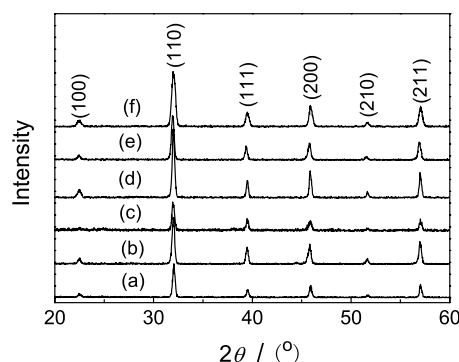


图 1 Cr 掺杂 BST 陶瓷的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns for Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics doped with various Cr contents (mol fraction) (a) undoped, (b) 0.4%, (c) 0.6%, (d) 1.0%, (e) 2.0%, (f) 5.0%

晶粒的生长这与 Al 掺杂 BST 的情况相似<sup>[9,11]</sup>。

### 2.2 频率特性

图 3 所示为 Cr 掺杂 BST 陶瓷样品的介电常数、介电损耗与频率的关系。在 10 MHz 以下频率范围内,各组分的介电常数和介电损耗随频率的变化很小。从图 3b 与图 5 可以看出,少量的 Cr 掺杂可以明显降低材料的介电损耗,在 1MHz 下 0.4、0.6 mol%Cr 掺杂样品的介电损耗约为  $5 \times 10^{-4}$ ,远小于未掺杂样品,但随着掺杂量的提高材料的损耗反而有所增大。表 1 对比了本文与文献中关于 BST 陶瓷掺杂的一些研究结果,可见 Cr 掺杂降低薄膜的损耗更具优势。Cr<sup>3+</sup> 离子与 Ti<sup>4+</sup> 离子的半径相近,因此 Cr<sup>3+</sup> 掺杂不会引起明显的晶格畸变,从而不会引起较大的晶格缺陷而产生附加的损耗。当掺杂浓度较低时,样品的晶粒有所增大,材料中晶界数量减小(图 2),有利于降低体系的介电损耗。

对于含 Ti 陶瓷,其介电损耗往往与 Ti<sup>4+</sup> 离子的变价相关<sup>[13,14]</sup>。在高温缺氧条件下,陶瓷中的氧离子易挥发而形成氧空位,并伴随弱束缚电子,这些电子容易为 Ti<sup>4+</sup> 所吸附,促使 Ti<sup>4+</sup> 向 Ti<sup>3+</sup> 转变。但是这些电子只要从晶格热运动中吸收很少的能量就可以处于激发状态,易于连续的从一个 Ti<sup>4+</sup> 转移到另外一个 Ti<sup>4+</sup>,从而造成了较大的电子松弛极化损耗。当 Cr<sup>3+</sup> 进入 BST 体系后,在高温缺氧条件下烧结,部分 Cr<sup>3+</sup> 离子可以还原为 Cr<sup>2+</sup> 离子,同时消耗氧空位电离所产生的电子,阻止 Ti<sup>4+</sup> 的还原,有利于降低体系的介电损耗。同时 Cr<sup>3+</sup> 和 Cr<sup>2+</sup> 取代 Ti<sup>4+</sup>,作为受主掺杂离子可以中和氧空位的施主行为,抑制 Ti<sup>4+</sup> 离子的还原,从而也减小了损耗。

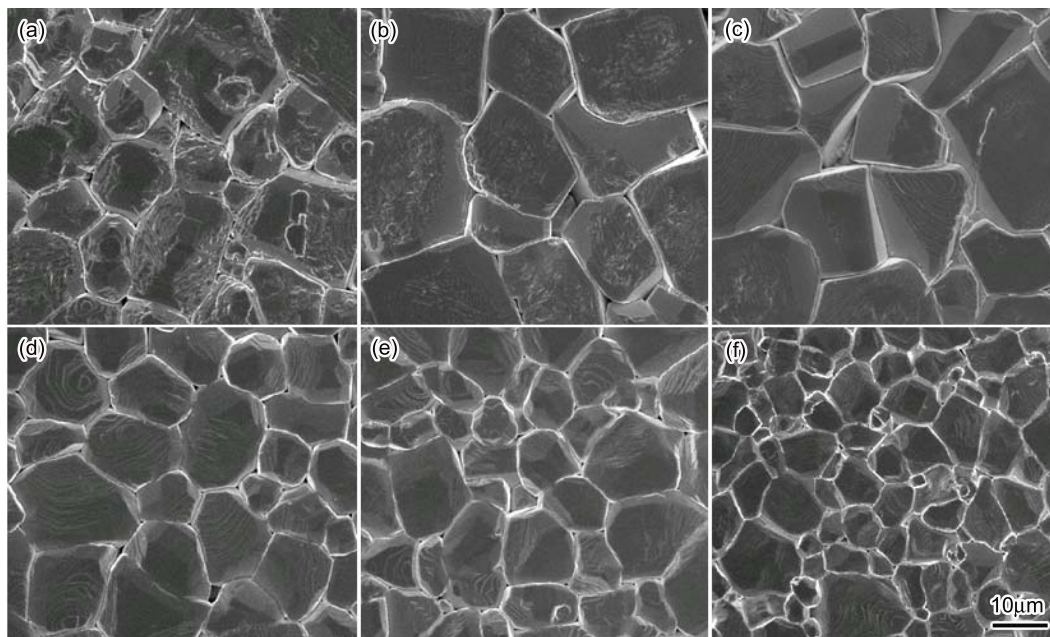


图 2 Cr 掺杂 BST 陶瓷的自然表面形貌

Fig.2 SEM micrograph of BST ceramics doped with various Cr contents(mol fraction) (a) 0.0% (b) 0.4% (c) 0.6% (d) 1.0% (e) 2.0% (f) 5.0%

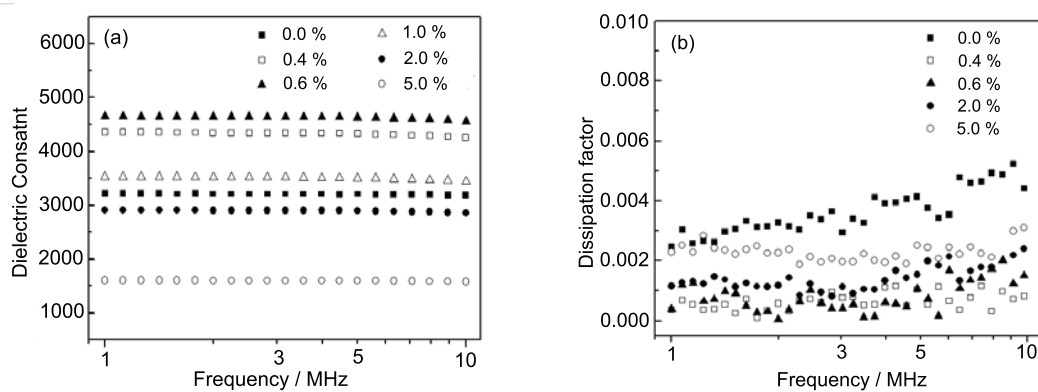


图 3 Cr 掺杂 BST 陶瓷的介电频谱

Fig.3 Dielectric constant (a) and dissipation factor (b) as a function of frequency for Cr-doped  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  ceramics

表 1 掺 Cr 的 BST 陶瓷的介电调谐率和介电损耗与文献报道的结果相比较

Table 1 Tunability and dissipation factor of Cr-doped BST samples compared with the data reported elsewhere

| Doping elements          | Tunability(%)   | $\tan\delta(1 \text{ MHz})$ | Refs.      |
|--------------------------|-----------------|-----------------------------|------------|
| Cr(0.6%, mol fraction)   | 23.6 (10 kV/cm) | 0.0005                      | This paper |
| Mn (1%, mol fraction)    | 19.8 (16 kV/cm) | 0.006                       | 5          |
| Fe (1%, mol fraction)    | 10.8 (16 kV/cm) | 0.0065                      | 5          |
| Fe (0.26%, mol fraction) | 19.1 (10 kV/cm) | 0.0021                      | 10         |
| Mg (1%, mol fraction)    | 14.6 (10 kV/cm) | 0.007                       | 10         |
| Al (0.8%, mass fraction) | 27.9 (10 kV/cm) | 0.0022                      | 10         |
| Fe (1%, mol fraction)    | 14.0 (10 kV/cm) | 0.009                       | 12         |

另一方面, 由于受主杂质的引入, 体系的氧空位浓度会随之增加; 同时, 随着掺杂量的提高, 杂质离子在晶界处的偏析造成的结构缺陷也逐渐变得不可忽略, 会引起体系损耗的增大, 因此在掺杂浓度较高时体系的损耗呈现出增大的趋势。

体系的介电损耗是由各种因素的综合效果所决定的, 只有当各种受主与施主行为正好形成补偿, 并且体系的结构缺陷较小时, 体系才可能获得最小的损耗。在掺杂浓度较低时, 由掺杂所引起的缺陷较小, 其受主行为起主要作用, 因此可以有效降低损耗; 而浓度较高时, 体系的缺陷和氧空位增多, 损耗随之增大。

### 2.3 介电调谐特性

调谐率定义为交流小信号介电常数随直流偏置电场的变化率, 即  $100\% \times [\epsilon_r(0) - \epsilon_r(E)] / \epsilon_r(0)$ 。图 4 给出了在不同的外加直流偏压 (最大电场强度为 10 kV/cm) 下样品的介电调谐率。可以看出, 当 Cr 含量  $\leq 1.0\%$  时, 在不同的电场强度下样品的调谐率均比未掺杂样品有所提高。当外偏置电场强度为 10 kV/cm 时, 0.4% 和 0.6% Cr 掺杂样品的调谐率分别可以达

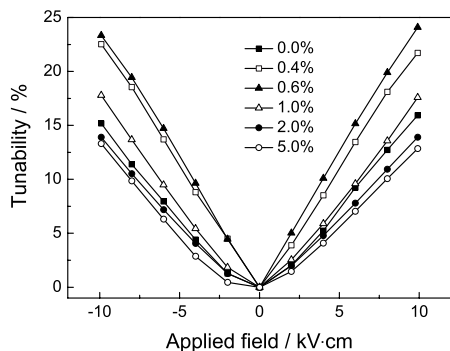


图 4 Cr 掺杂 BST 陶瓷的调谐率随外加直流电场的变化

Fig.4 Tunability of Cr-doped and undoped BST ceramics as a function of applied electric field, measured at 1 MHz

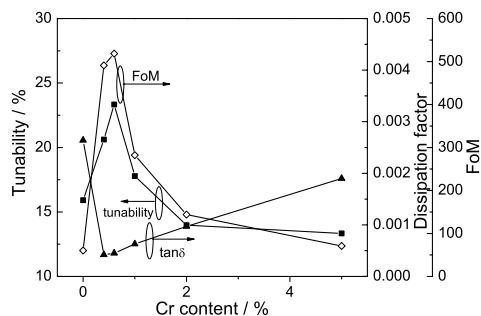


图 5 调谐率、损耗和品质因子随掺杂浓度的变化

Fig.5 Tunability, dissipation factor and FoM as a function of Cr contents, measured at 1 MHz

到 22.5% 和 23.3%, 而纯组分 BST 陶瓷的调谐率仅为 15.2%。BST 陶瓷的调谐率与其内应力有关, 晶粒大的样品其内应力也较小, 电场对样品作用的有效性也较大, 从而调谐率也较大<sup>[9]</sup>。对于介电可调谐材料, 其性能由调谐率和介电损耗来衡量, 人们通常定义一个品质因子 (Figure of Merit, FoM) 来比较其综合性能的好坏,  $FoM = \text{调谐率} / \text{损耗}$ 。图 5 表明, 掺杂后样品的品质因子均有所提高, 最佳掺杂含量在 0.4%~0.6% 之间, 其 FoM 值可达到 500, 远大于未掺杂样品的 60, 充分表明极少量的 Cr 掺杂可以有效改善 BST 体系的综合性能。

### 3 结 论

1. 在固相反应中少量 Cr 进入 BST 晶格形成固溶体, 保持其立方钙钛矿结构。少量 Cr 掺杂可以促进晶粒生长, 而掺杂量较高时晶粒反而减小且变得不均匀。

2. 当 Cr 掺杂量 (摩尔分数)  $\leq 1.0\%$  时, BST 陶瓷的介电调谐性能和介电损耗均有所改善, 当掺杂量为 0.6% 时, 其综合性能最佳, 在 1MHz 下的损耗可降低到  $5 \times 10^{-4}$  以下, 其 FoM 值可以达到 500。

3. 低浓度 Cr 掺杂 BST 陶瓷介电损耗的显著降低, 可以归因于  $Cr^{3+}$  离子的还原与  $Cr^{3+}$  和  $Cr^{2+}$  离子的受主行为有效抑制了  $Ti^{4+}$  的变价; 而且少量 Cr 掺杂不会引起较大的晶格与结构缺陷而导致损耗的增大。

### 参 考 文 献

- 1 Yu Liu, A.S.Nagra, E.G.Erker, P.Periaswamy, T.R.Taylor, J.Speck, R.A.York, BaSrTiO<sub>3</sub> interdigitated capacitors for distributed phase shifter applications, IEEE Microwave and Guided Wave Lett., **10**(11), 448(2000)
- 2 B.Su, T.W.Button, Interactions between barium strontium titanate (BST) thick films and alumina substrates, J. Eur. Ceram. Soc., **21**, 2777 (2001)
- 3 M.K.Roy, C.Kalmar, R.R.Neurgaonkar, J.R.Oliver, D.Dewing, A highly tunable radio frequency filter using bulk ferroelectric materials, Applications of Ferroelectrics, **23~27**, 25(2004)
- 4 Yih-Chien Chen, Long Wu, Cheng-Liang Huang, Yi-Ping Chou, Yuan-Tu Tsai. Computer simulation of direct-current field dependence of the dielectric constant of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped barium strontium titanate in the paraelectric state, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, 2690(2000)
- 5 S.B.Herner, F.A.Selmi, V.V.Varadan, V.K.Varadan, The effect of various dopants on the dielectric properties of barium strontium titanate, Mater. Lett., **15**, 317(1993)
- 6 M.W.Cole, P.C.Joshi, M.H.Ervin, M.C.Wood, R.L.Pfeffer, The influence of Mg doping on the materials properties of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> thin films for tunable device applications, Thin Solid Films, **374**(1), 34(2000)

- 7 K.B.Chong, L.B.Kong, L.Chen, L.Yan, C.Y.Tan, T.Yang, C.K.Ong, T.Osipowicz, Improvement of dielectric loss tangent of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  doped  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  thin films for tunable microwave devices, *J. Appl. Phys.*, **95**(3), 1416(2004)
- 8 M.H.Lim, H.S.Kim, N.Y.Kim, H.G.Kim, I.D.Kim, S.E.Moon, M.H.Kwak, H.C.Ryu, S.J.Lee, Frequency and voltage dependent dielectric properties of Ni-doped  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  thin films, *J. Electroceram.*, **13**(1~3), 239(2004)
- 9 Liang Xiaofeng, Wu Wenbiao, Meng Zhongyan, Dielectric and tunable characteristics of barium strontium titanate modified with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  addition, *Mater. Sci. Eng. B.*, **99**(1~3), 366(2003)
- 10 Liang Xiaofeng, Meng Zhongyan, Wu Wenbiao, Effect of acceptor and donor dopants on the dielectric and tunable properties of barium strontium titanate, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**(12), 2218(2004)
- 11 Wu Long, Chen Yih-Chien, Huang Cheng-Liang, Chou Yi-Ping, Tasi Yuan-Tu. Direct-current field dependence of dielectric properties in alumina-doped barium strontium titanate, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(7), 1713(2000)
- 12 L.Radhapiyari, O.P.Thakur, C.Prakash, Structural and dielectric properties of the system  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_3$ , *Mater. Lett.*, **57**(12), 1824(2003)
- 13 N.Michiura, T.Tatekawa, Y.Higuchi, Role of donor and acceptor ions in the dielectric loss tangent of  $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$  dielectric resonator material, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(3), 793(1995)
- 14 Cole M. W., Hubbard C., Ngo E., Structure-property relationships in pure and acceptor-doped  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  thin films for tunable microwave device applications, *J. Appl. Phys.*, **92**(1), 477(2002)