

La、Cr 掺杂对钛酸锶钡陶瓷调谐性能的影响

赵毅, 刘文凤, 靳一航, 戚润生, 李盛涛

(西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 针对可调谐微波器件对材料高介电可调性与低介电损耗的性能需求, 采用传统固相烧结法, 设计并制备了具有优异调谐性能的施受主复合掺杂 $(\text{Ba}_{0.675}\text{Sr}_{0.325})_{1-0.005}\text{La}_{0.005}\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0.3\%, 0.5\%, 0.7\%, 1.0\%$) 陶瓷。引入施主杂质 La 取代 A 位元素改善介电可调性, 受主杂质 Cr 取代 B 位元素降低介电损耗, 并改变施主/受主掺杂比, 研究了施主/受主掺杂比对钛酸锶钡(BST)陶瓷微观结构与电学性能的影响规律。实验结果表明: 随着受主杂质摩尔分数的增加, 晶粒尺寸先增大后减小, 致密度先提升后降低, 即合适的施主/受主掺杂比更有利于试样的致密化; 当 Cr^{3+} 的摩尔分数为 0.7% 时, 试样的调谐性能最佳, 其介电可调性为 83.6%, 介电损耗为 0.004 1, 优值因子可达到 204, 此时, 试样的击穿场强达到 14 kV/mm。研究结果可为材料在强外加电场下使用稳定性提供参考。

关键词: 钛酸锶钡陶瓷; 复合掺杂比; 调谐性能; 优值因子

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202311015 **文章编号:** 0253-987X(2023)11-0151-09

Effect of La and Cr Doping on Tunable Properties of Barium Strontium Titanate Ceramics

ZHAO Yi, LIU Wenfeng, JIN Yihang, QI Runsheng, LI Shengtao

(State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To meet the requirements of tunable microwave devices for high dielectric tunability and low dielectric loss, $(\text{Ba}_{0.675}\text{Sr}_{0.325})_{1-0.005}\text{La}_{0.005}\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0.3\%, 0.5\%, 0.7\%, 1.0\%$) ceramics with excellent tunable performance were designed and prepared using the conventional solid-state reaction method. Donor dopant La was added to replace Ba/Sr to improve the dielectric tunability while acceptor dopant Cr was introduced to replace Ti to reduce the dielectric loss. The effect of La/Cr doping ratio on the microstructure and electrical properties of BST ceramics was investigated. The experimental results showed that with an increase in the acceptor dopant content, both the grain size and relative density exhibited an initial increase followed by a subsequent decrease. It can be concluded that a suitable doping ratio could be benefited dense microstructure. The optimal tunable properties were observed at Cr^{3+} mole fraction of 0.7%, yielding a high dielectric tunability of 83.6%, a reduced dielectric loss of 0.004 1, and a figure of merit of 204. In this case, the breakdown strength reached 14 kV/mm. The research findings could provide guarantees for the working stability of materials under high applied electric field.

Keywords: barium strontium titanate ceramics; co-doping ratio; tunable properties; figure of merit

可调谐微波器件作为现代通信技术领域的研究基石,随着通信技术的迅速发展而受到了广泛关注。在目前用于可调谐微波器件的诸多材料中,铁电材料由于具有高介电非线性而被认为是良好的介电可调材料,在移相器、延迟线、频率振荡器等可调谐微波器件中具有广阔的应用前景^[1-3]。这是因为具有高介电非线性的铁电材料可以缩小器件体积,从而实现高频率微波传输以及精确控制相移度^[4]。除了表征介电非线性的参数介电可调性外,介电损耗也是评价介电可调材料的重要指标之一。低介电损耗有利于减小器件的插入损耗,提升器件的灵敏度^[5]。综合考虑材料的介电可调性与介电损耗,一般采用优值因子来评价材料的调谐性能,该参量的定义为介电可调性和介电损耗的比值,其值越高,则说明材料的调谐性能越好^[6]。

作为一类典型的 ABO_3 钙钛矿铁电体,钛酸锶钡(BST)材料因具有高介电可调性、无毒无害、制备工艺简单等优势,已成为介电可调材料领域的研究热点^[7-8]。 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 陶瓷的居里温度在 5°C 左右,在室温下具有较高的介电可调性(44.6%),但较高的介电损耗(>0.01)限制了其在可调谐器件中的应用^[9]。研究表明,尽管引入适量的受主离子取代 Ti^{4+} 位与添加一定量的非铁电材料均可有效降低 BST 材料的介电损耗,但介电可调度常常随之下降,优值因子也难以显著提升^[10-12]。相反,添加施主离子可以提高 BST 材料的介电常数并改善介电可调性。然而,施主掺杂会造成试样半导化,导致介电损耗增加,使材料无法满足可调谐微波器件的应用需求^[13-14]。因此,本研究拟采用施主/受主复合掺杂的方法来协同提升介电可调性并抑制介电损耗,从而显著提升 BST 材料的优值因子。

本文以 $Ba_{0.675}Sr_{0.325}TiO_3$ 为基体,其居里温度在 30°C 左右,室温下的介电可调性为 72.8%,介电损耗为 0.018 2,优值因子约为 40^[15]。在该组分下引入适量的施主与受主离子,可以使试样的居里温度略低于室温,保证其在室温下具有高介电可调性,并可减小由铁电畴极化反转造成的介电损耗,为 BST 实现高介电可调性与低介电损耗提供了可能性。通过引入受主离子 Cr^{3+} 取代 B 位元素降低 BST 陶瓷的介电损耗,同时添加施主离子 La^{3+} 取代 A 位元素用以改善试样的介电可调性。为避免改变施主杂质含量可能引起的试样半导化,本文通过固定 La^{3+} 的摩尔分数并改变 Cr^{3+} 的摩尔分数来调节 La^{3+} 与

Cr^{3+} 物质的量之比(La/Cr 掺杂比),研究了不同施主/受主掺杂比对 BST 陶瓷调谐性能的影响,确定了最佳施主/受主掺杂比,并揭示了不同施主/受主掺杂比对 BST 陶瓷微观结构及调谐性能的影响规律。此外,本研究为提升 BST 陶瓷的调谐性能提出了一种可行方法,并可为研究其他介电可调材料提供参考。

1 实验

1.1 样品制备

采用固相反应法制备了不同施主/受主掺杂比的 $(Ba_{0.675}Sr_{0.325})_{1-0.005}La_{0.005}Ti_{1-x}Cr_xO_3$ ($x = 0.3\%, 0.5\%, 0.7\%, 1.0\%$) 陶瓷试样, x 为掺杂 Cr^{3+} 的摩尔分数。以高纯度的 $BaCO_3$ (质量分数为 99.8%,下同)、 $SrCO_3$ (99.99%)、 TiO_2 (99.99%)、 La_2O_3 (99.9%)、 Cr_2O_3 (99.9%) 粉末为原料,根据化学计量比进行称量,并用无水乙醇作为溶剂进行球磨混料。粉料经烘干、过筛后在 1150°C 下合成前驱粉体。合成后的粉体经过筛后进行二次球磨,于烘干后加入质量分数为 8% 的聚乙烯醇(PVA)作为黏合剂进行造粒,取粒径在 60~100 目之间流动性良好的颗粒在 4.3 MPa 下干压成型为 $\Phi 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的生坯。最后在 1350°C 下烧结 4 h 获得陶瓷试样。陶瓷试样经抛光、超声清洗、干燥后,在其表面烧渗银电极用于电学性能测试。

1.2 性能表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE, 德国)测定了室温(25°C 左右)下的晶体结构和晶胞参数。使用扫描电子显微镜(SEM, VE9800S, 日本)观察陶瓷样品的自然表面。用阿基米德排水法测定各组分陶瓷的实际密度。采用 LCR 测试仪(3532-50, HIOKI, 日本)并搭配温箱(9023, Delta, 美国)测试试样在 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ 下的介电温谱。采用宽带介电谱仪(Concept 43, Novocontrol, 德国)搭配高压模块(HVB 4000)测定了各试样在 $0 \sim 20\text{ kV/cm}$ 的直流偏置电场下变化的相对介电常数。介电损耗的频率($1 \sim 10^6\text{ Hz}$)依赖性由宽带介电谱测试系统(Concept 80, Novocontrol, 德国)测试。使用高精度电流表(6517B, Keithley, 美国)搭配高精度线性直流稳压电源(610D, Trek, 美国)测试了试样的直流电阻率。使用计算机控制电压击穿测试系统(HJC-100 kV, 华洋科仪有限公司, 中国)以 500 V/s 的升压速率测定采用环氧封装后各试样的击穿电压。

2 结果与讨论

图 1(a)为 La,Cr 复合掺杂陶瓷试样在室温下的 X 射线衍射(XRD)图谱。使用 Jade 软件与标准卡片比对后发现,所有试样的衍射峰均与卡片 34-0411 所含衍射峰良好吻合,无明显杂峰,这表明所有试样均为单一的钙钛矿结构,在 X 射线衍射仪的分辨率下未发现第二相。同时说明施主离子 La^{3+} 与受主离子 Cr^{3+} 均进入 BST 晶格,形成了良好的固溶体。图 1(b)为试样在(200)晶面特征峰的放大图。所有试样的(200)晶面特征峰均未发生分裂,表明各试样均为立方相。随着 Cr^{3+} 摩尔分数(x)的上升,该特征峰向低角度方向移动,意味着 BST 晶胞体积增大。这是由于半径较大的 Cr^{3+} (61.5 pm)取代了半径较小的 Ti^{4+} (60.5 pm)所导致^[16]。4 组试样的晶格常数分别为 3.983 3、3.988 0、3.997 4、4.001 1 Å。

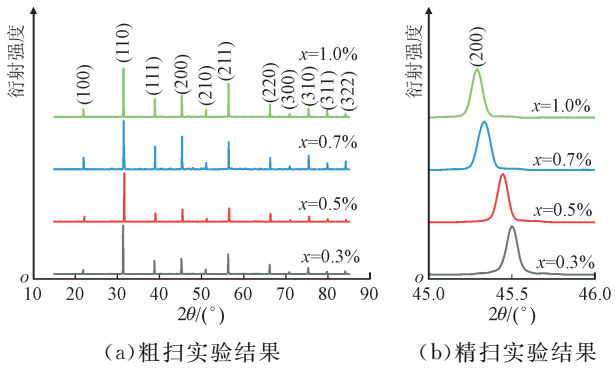
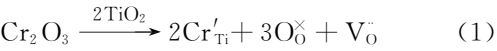


图 1 La,Cr 复合掺杂 BST 陶瓷试样 XRD 图谱

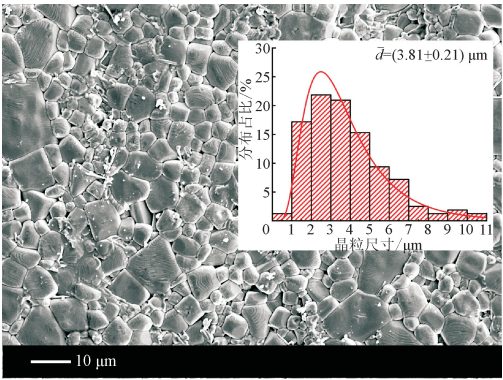
Fig.1 X-ray diffraction patterns of La and Cr co-doped BST ceramics

图 2 为不同 Cr^{3+} 摩尔分数的 BST 陶瓷试样的扫描电镜(SEM)图像及其粒径($\bar{d}$)分布图。由图可知,所有试样均具备致密的微观结构,晶粒表面未观察到明显气孔。当 Cr^{3+} 的摩尔分数小于等于 0.7% 时,试样的晶粒尺寸随 Cr^{3+} 摩尔分数的增加而增大。这是因为低价的受主离子 Cr^{3+} 取代高价的 Ti^{4+} ,将产生氧空位使晶体内部电荷平衡,如式(1)^[17]所示

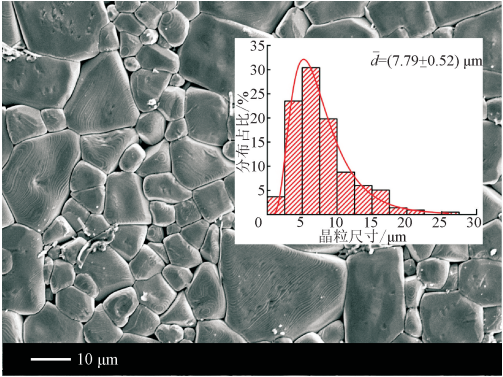


式中: Cr'_{Ti} 表示低价 Cr^{3+} 取代 Ti^{4+} 后带负电荷的缺陷; $\text{V}_\text{O}^\bullet$ 表示氧空位; $\text{O}^\times_{\text{O}}$ 表示在晶格中电中性的氧原子。

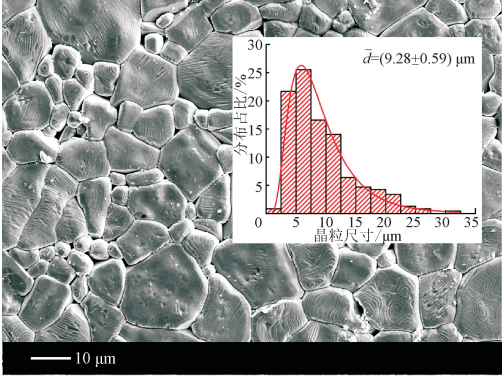
一定量的氧空位在烧结时能增强传质过程,这将促进晶粒的生长。当掺杂更多的 Cr^{3+} ($x = 1.0\%$)时,试样的晶粒尺寸减小至 6.92 μm ,这是由于过量的 Cr^{3+} 倾向于在晶界偏析,起到了钉扎晶界的作用,抑制了晶粒的生长^[18]。



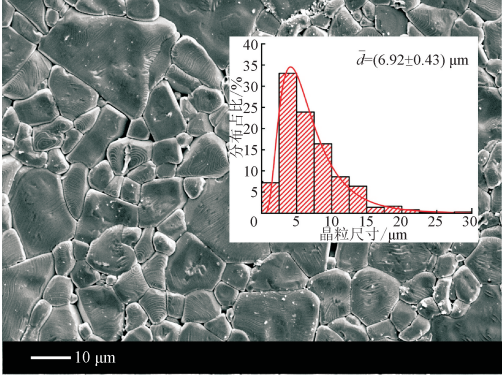
(a) $x = 0.3\%$



(b) $x = 0.5\%$



(c) $x = 0.7\%$



(d) $x = 1.0\%$

图 2 不同 Cr^{3+} 摩尔分数的 BST 陶瓷 SEM 及其粒径分布图

Fig.2 SEM micrographs and grain size distributions for BST ceramics with various Cr^{3+} mole fraction

通过阿基米德排水法测量了各试样的实际密度,如表 1 所示。经计算,4 组试样的致密度分别为 95.74%、97.10%、97.71%、95.67%。 Cr^{3+} 的摩尔分数对 BST 致密度的影响如图 3 所示,随着 Cr^{3+} 的摩尔分数的增加,各试样的致密度先上升后下降,说明适量掺杂可以促进烧结,一定程度上有利于 BST 陶瓷的致密化。

表 1 试样的晶格参数、晶粒尺寸、密度与致密度
Table 1 Lattice parameter, grain size, actual density and relative density for samples

Cr^{3+} 的摩尔 分数/%	晶格 常数/ $\text{\AA}$	晶粒 尺寸/ μm	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	致密度 /%
0.3	3.983 3	3.81	5.49	95.74
0.5	3.988 0	7.79	5.53	97.10
0.7	3.997 4	9.28	5.57	97.71
1.0	4.001 1	6.92	5.50	95.67

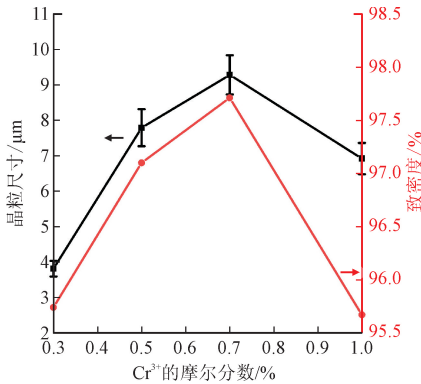


图 3 晶粒尺寸和致密度随 Cr^{3+} 摩尔分数的变化
Fig.3 The variation of grain size and relative density with the Cr^{3+} mole fraction

图 4 为试样在 10 kHz 的测试频率下的相对介电常数(ϵ_r)随温度的变化曲线。所有试样的居里温度均低于室温(25 $^{\circ}\text{C}$),表明试样在室温下为顺电态,这与 XRD 的实验结果一致。当 Cr^{3+} 的摩尔分数为 0.3% 时,即施主/受主掺杂比 >1 时,该试样具有最高的居里峰。这是由于较多的施主杂质 La^{3+} 进入 BST 晶格会形成阳离子空位,提高畴壁迁移率,导致其相对介电常数增加,在介电温谱图中表现为居里峰的增高^[19]。之后,随着 Cr^{3+} 摩尔分数的上升,居里峰左移,居里温度逐渐偏离室温。这源自于受主离子 Cr^{3+} 进入 BST 晶格取代了 Ti^{4+} ,由此产生的氧空位破坏了与铁电性能密切相关的 Ti-O-Ti 结构,导致试样居里温度降低^[20-21]。此外,试样的介电峰值(ϵ_{max})也随 Cr^{3+} 摩尔分数的上升而降低,这是由于氧空位对畴壁的钉扎使得电畴反转更加困难,导致介电峰值

下降;当更多的受主离子 Cr^{3+} 取代 Ti^{4+} 时,平衡电荷会产生更多的氧空位,削峰作用会更明显^[22]。

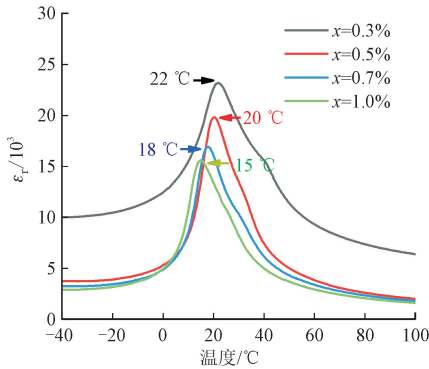


图 4 La、Cr 复合掺杂 BST 陶瓷相对介电常数-温度曲线
Fig.4 Temperature dependence of dielectric constant for La and Cr co-doped BST ceramic

图 5(a)是 Cr^{3+} 的摩尔分数为 0.3% 时试样实测偏压与外加偏压的变化曲线。当测试该试样在直流偏压作用下的介电常数时,电压不能有效地加在试样上,从而无法获得对应的介电可调性。测得 4 组试样的电阻率分别为 5.34×10^5 、 3.06×10^9 、 9.58×10^8 、 $4.23 \times 10^8 \Omega \cdot \text{m}$ 。反映出当施主杂质 La^{3+} 的摩尔分数高于受主杂质 Cr^{3+} ,即施主/受主掺杂比 >1 时,施主掺杂引起的电子补偿使材料中传导电子的浓度增加,造成试样的电阻率降低,严重影响其在可调谐器件中的应用^[23]。图 5(b)~(d)为其余试样(施主/受主掺杂比 ≤ 1)的相对介电常数-电场曲线,介电可调性 T_r 被定义为外加直流电场下的相对介电常数变化百分比,计算式^[24]为

$$T_r = \frac{\epsilon_r(0) - \epsilon_r(E)}{\epsilon_r(0)} \times 100\% \tag{2}$$

式中: $\epsilon_r(0)$ 和 $\epsilon_r(E)$ 分别为无电场、外加电场下的介电常数。

由图 5(b)~(d)可知,在外加电场强度为 20 kV/cm 下,所有试样均具有高介电可调性 ($>80\%$)。为进一步对比复合掺杂 BST 陶瓷的介电可调性,将其与传统介电可调材料的介电可调性数值绘制于图 6 之中。相较于其他介电可调材料,La、Cr 复合掺杂 BST 陶瓷具有更高的介电可调性。尤为重要的是,该材料不含铅,可作为环境友好型材料,在可调谐器件领域拥有广阔的应用前景。

随着 Cr^{3+} 摩尔分数的上升,试样的介电可调性减小,满足 Ang 等^[31]提出的多极化机制模型

$$\epsilon_r(E) = \frac{\epsilon_r(0)}{\{1 + \lambda [\epsilon_0 \epsilon_r(0)]^3 E^2\}^{\frac{1}{3}}} + \sum \left(\frac{P_0 x}{\epsilon_0} \right) [\cosh^{-2}(Ex)] \tag{3}$$

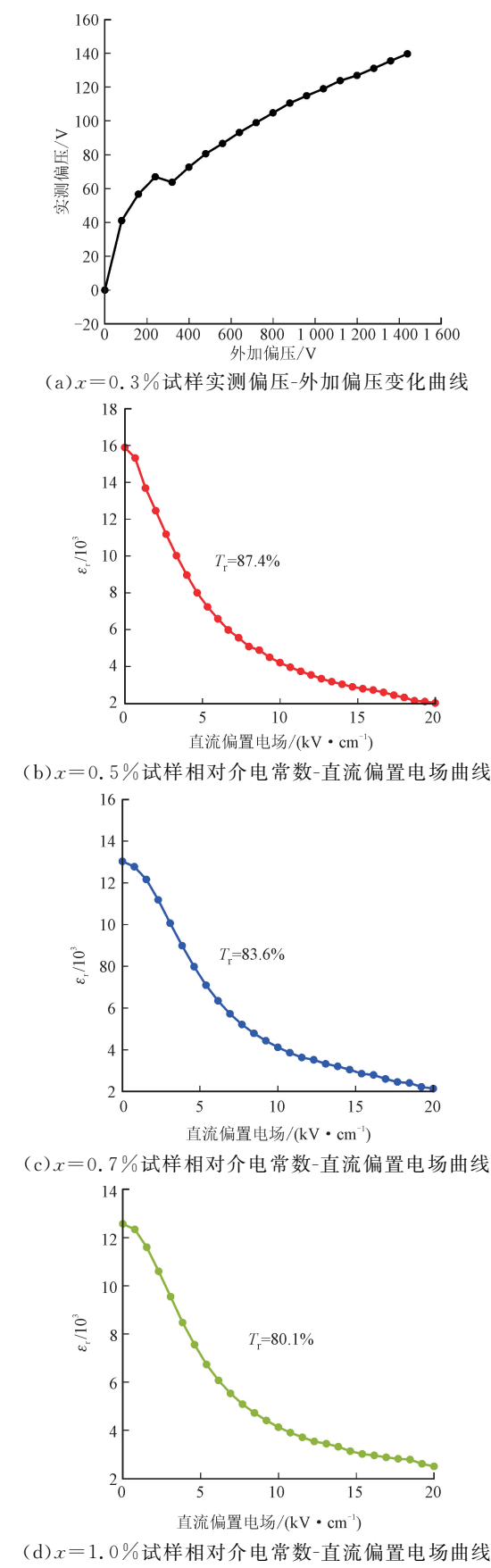


图 5 不同 Cr^{3+} 摩尔分数时试样的介电可调性

Fig. 5 Dielectric tunability for co-doped BST ceramics with various Cr^{3+} mole fraction

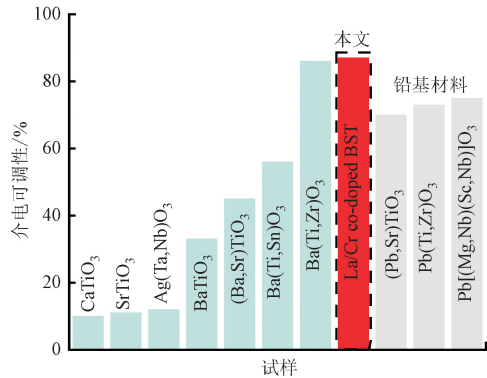
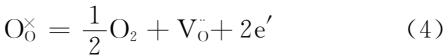


图 6 传统介电可调材料的介电可调性对比^[9, 25-30]

Fig. 6 Comparison of the tunability between traditional tunable dielectric materials and this work^[9, 25-30]

式中: E 为电场强度。式(3)右端的第一项表示 Johnson 贡献,该部分的贡献主要来自 Ti^{4+} 之间的非谐性相互作用; λ 为非谐性因子,该参数与温度相关,用来衡量 Ti^{4+} 之间的非谐性相互作用的程度;式(3)第二项表示 Langevin 贡献,主要由极性微簇、畴壁运动、缺陷等组成; $x = P_0 L^3 / k_B T$,其中 P_0 、 L 、 k_B 以及 T 分别表示单个极性微簇的有效极化、极性微簇的尺寸、Boltzmann 常数以及温度。随着 Cr^{3+} 摩尔分数的上升,试样的居里温度逐渐远离室温,此时极性微簇对介电可调性的贡献将减小,介电可调性基本仅由 Ti^{4+} 之间的非谐性相互作用引起,从而导致试样的介电可调性降低^[32-33]。

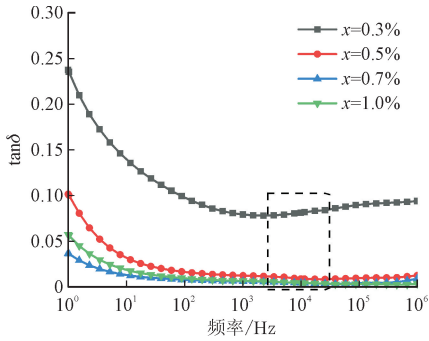
图 7(a)为试样在 $1 \sim 10^6$ Hz 频率范围内,室温下测得的介电损耗随频率变化的曲线。当 Cr^{3+} 的摩尔分数小于等于 0.7% 时,试样的介电损耗随 Cr^{3+} 含量的上升显著降低。对于钛酸钡基陶瓷,其介电损耗一般与 Ti^{4+} 的变价相关。在高温低氧的烧结条件下,陶瓷中的氧离子易挥发并产生氧空位与弱束缚电子,如式(4)^[34]所示



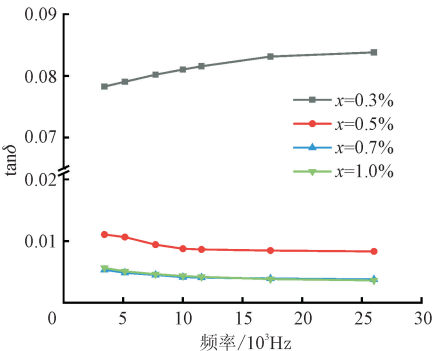
产生的这些电子可被 Ti^{4+} 吸附,将 Ti^{4+} 还原为 Ti^{3+} ^[35]。这些电子易被激发,可在不同的 Ti^{4+} 之间进行转移,从而导致试样具有较大的介电损耗。受主杂质 Cr^{3+} 进入 BST 晶格取代 Ti^{4+} ,可与产生的电子中和并有效地抑制 Ti^{4+} 的还原,从而降低介电损耗;而施主杂质 La^{3+} 的引入,会起到相反的作用。因此,在 Cr^{3+} 的摩尔分数为 0.3% ,即施主/受主掺杂比大于 1 时,陶瓷试样的介电损耗明显更高。此外,在高温的烧结条件下, Cr^{3+} 可被还原为 Cr^{2+} ,此

过程可进一步消耗烧结过程中产生的弱束缚电子,使介电损耗进一步降低^[36]。当 Cr^{3+} 摩尔分数增加至 1.0% 时,引入过多的受主杂质将产生过量的氧空位,使陶瓷中的空位缺陷的含量增加,导致介电损耗有增大的趋势^[37]。

图 7(b)为试样在 10 kHz 频率附近测得的介电损耗值。各试样的介电的损耗值分别为 0.081 1、0.008 7、0.004 1 以及 0.004 3。当 Cr^{3+} 的摩尔分数大于等于 0.5%,即施主/受主掺杂比小于等于 1 时,所有试样的介电损耗均低于 0.01,满足可调谐微波器件的性能需求^[38]。减小的介电损耗可有效降低器件在使用中的插入损耗,提高器件的灵敏度^[5]。



(a) 1~10⁶ Hz



(b) 10⁴ Hz 附近

图 7 La、Cr 复合掺杂 BST 陶瓷介电损耗-频率曲线
Fig. 7 Frequency dependence of dielectric loss of La, Cr co-doped BST ceramics

可调谐微波器件要求介电调谐材料兼具高介电可调性与低介电损耗,通常采用优值因子来综合评价材料的调谐性能。该值通过介电可调性与介电损耗的比值($T_r/\tan\delta$)来计算^[6]。各试样的优值因子的计算值如表 2 所示。当 Cr^{3+} 的摩尔分数为 0.7% 时,优值因子高达 204。相较于纯 BST 陶瓷(优值因子约为 40),La、Cr 复合掺杂可协同提升介电可调性并抑制介电损耗,从而获得高优值因子^[9]。随着 Cr^{3+} 摩尔分数的上升,即施主/受主掺杂比的降

低,试样的优值因子值先上升后下降,最佳的施主/受主掺杂比在 0.5~1 之间,说明设置合适的施主/受主掺杂比可以有效地改善 BST 陶瓷的综合性能。

表 2 $(\text{Ba}_{0.675}\text{Sr}_{0.325})_{1-0.005}\text{La}_{0.005}\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 试样的电学性能

$(\text{Ba}_{0.675}\text{Sr}_{0.325})_{1-0.005}\text{La}_{0.005}\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ samples					
Cr^{3+} 摩尔分数/%	$T_c/^\circ\text{C}$	介电可调性/%	$\tan\delta$	优值因子	击穿场强/($\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$)
0.3	22		0.081 1		14.87
0.5	20	87.4	0.008 7	100	13.35
0.7	18	83.6	0.004 1	204	14.07
1.0	15	80.1	0.004 3	186	12.44

图 8 为介电可调材料介电可调性与介电损耗的数据对比图。位于图片左上方的材料具有高介电可调性和低介电损耗,更适用于可调谐器件。由图 8 可知,含铅材料($\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、 $\text{Pb}[(\text{Mg}, \text{Nb})(\text{Sc}, \text{Nb})]\text{O}_3$ 具有优异的调谐性能,优值因子分别高达 700 与 250^[28, 30]。在无铅材料中, $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 具有最高的介电可调性(86%),然而偏高的介电损耗(0.011)限制了其应用,优值因子仅 80 左右^[25]。在本研究中,当 Cr^{3+} 的摩尔分数为 0.7% 时,La、Cr 复合掺杂 BST 陶瓷可获得高达 83.6% 的介电可调性,低至 0.004 1 的介电损耗,其中介电可调性优于传统含铅材料;优值因子(204)高于其他无铅可调谐材料,虽与含铅材料仍有一定的差距,但作为环境友好型材料,复合掺杂 BST 陶瓷在其应用中更具有发展潜力。

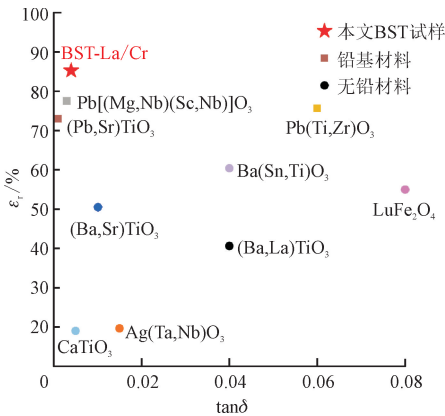


图 8 介电可调材料介电可调性、损耗数据对比图^[9, 25-30, 39]

Fig. 8 Data of tunability and dielectric loss for tunable dielectric materials^[9, 25-30, 39]

图 9 为试样的击穿场强 Weibull 统计分布图, Weibull 分布表达式如式(5)所示^[40]。其中,尺度参

数 α 对应试样的特征击穿场强,计算公式如下

$$P(E) = 1 - \exp[-(E/\alpha)]^\beta \tag{5}$$

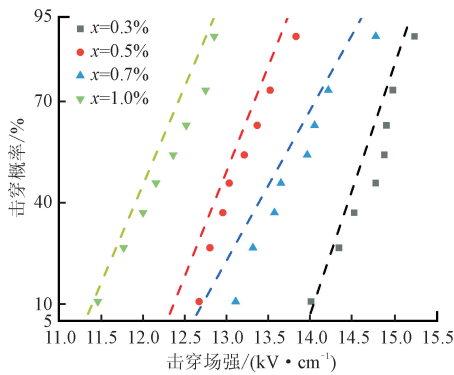


图 9 试样击穿场强韦布尔分布曲线

Fig. 9 Weibull plots of breakdown strength for all samples

图 10 为试样的击穿场强随 Cr^{3+} 摩尔分数的变化曲线。所有试样均具有较高的击穿场强($>12\text{ kV/mm}$),高于纯 BST 试样(8 kV/mm 左右)^[15, 41]。击穿场强是评价材料绝缘可靠性的重要参数。击穿会对 BST 材料造成不可逆的破坏,使可调谐器件在工作时出现机械故障。提升的击穿场强是可调谐器件在强外加电场下使用稳定性的重要保障^[42]。当 Cr^{3+} 的摩尔分数为 0.3% ,即施主/受主掺杂比 >1 时,试样击穿场强最高,可达到 14.87 kV/mm 。这主要是因为过量的施主杂质抑制了晶粒的生长,该组试样的晶粒尺寸最小,而击穿场强与晶粒尺寸之间存在负相关^[43]。当 Cr^{3+} 的摩尔分数大于 0.5% 时,随着 Cr^{3+} 的摩尔分数的继续增加,击穿场强先增大后减小,变化趋势与试样的致密度一致。更高的致密度意味着材料中气孔含量更少,这有利于提升试样的击穿场强^[44]。

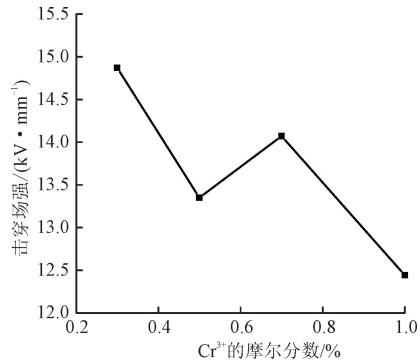


图 10 击穿场强与 Cr^{3+} 摩尔分数的变化曲线

Fig. 10 The variation of breakdown strength with the Cr^{3+} mole fraction

3 结 论

(1)适当提高受主摩尔分数可促进烧结,有利于

晶粒尺寸生长和致密化,而过量掺杂则将使晶粒尺寸减小,致密度降低。所有试样在室温下均处于立方相,随着受主杂质 Cr^{3+} 的摩尔分数的上升,晶格常数增加,居里温度降低并逐渐偏离室温。

(2)当施主/受主掺杂比 >1 时,由于施主掺杂引起的电子补偿,试样的电阻率降低,无法在外加偏压条件下测试介电可调性,同时介电损耗上升,无法满足介电可调谐器件的应用需求;当施主/受主掺杂比为 1 时,试样获得最高的介电可调性(87.4%),但较高的介电损耗(0.0087)使其优值因子处于较低的水平(100);当施主/受主掺杂比 <1 时,试样的介电损耗明显降低,虽介电可调性有所下降,但均保持在 $>80\%$ 的高水平。当 Cr^{3+} 的摩尔分数为 0.7% ,即施主/受主掺杂比约为 $1:1.5$ 时,可获得最佳的优值因子(204),此时介电可调性为 83.6% ,介电损耗为 0.0041 。

(3)击穿场强随受主摩尔分数变化趋势与试样晶粒尺寸和致密度的变化规律一致,所有复合掺杂试样均具有较高的击穿场强($>12\text{ kV/mm}$),可提升可调谐器件在强外加电场作用下的可靠性。

参考文献:

[1] AHMED A, GOLDTHORPE I A, KHANDANI A K. Electrically tunable materials for microwave applications [J]. Applied Physics Reviews, 2015, 2(1): 011302.

[2] AREDES R G, ANTONELLI E, SILVA NETO L P, et al. Tunability behavior of (Ba, Ca)(Zr, Ti)O ceramic capacitors powered by thermally induced phase transitions with applications to nonlinear transmission lines [J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2022, 50(10): 3371-3378.

[3] 丑修建,翟继卫,姚熹. 钛酸钡基铁电材料的介电非线性研究 [J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(S1): 22-29.

CHOU Xiujian, ZHAI Jiwei, YAO Xi. Research on dielectric non-linearity of BaTiO_3 -based ferroelectric materials [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(S1): 22-29.

[4] 马华,娄菁,王军,等. 微波移相器主体类型分析与铁电移相器电路设计研究进展 [J]. 空军工程大学学报(自然科学版), 2019, 20(2): 53-65.

MA Hua, LOU Jing, WANG Jun, et al. Analysis of main types of microwave phase shifters and research on ferroelectric phase shifter circuit design [J]. Journal of Air Force Engineering University(Natural Science Edition), 2019, 20(2): 53-65.

[5] ZHANG Qiwei, ZHAI Jiwei, BEN Qianqian, et al.

- Enhanced microwave dielectric properties of $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ ceramics doping by metal Fe powders [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(10): 104104.
- [6] SUN Zheng, LIU Wenxu, LI Qiuyang, et al. Relaxor behaviour and nonlinear dielectric properties of lead-free BZT-BZN composite ceramics [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(2): 2086-2093.
- [7] GAO Libin, GUAN Zhipu, HUANG Shixian, et al. Enhanced dielectric properties of barium strontium titanate thin films by doping modification [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(14): 12821-12839.
- [8] 秦杨晓, 李卓, 梁文学, 等. 钛酸锶钡铁电陶瓷介电调谐性能研究进展 [J]. *压电与声光*, 2018, 40(1): 95-100.
- QIN Yangxiao, LI Zhuo, LIANG Wenxue, et al. Research progress in dielectric tuning properties of barium strontium titanate ferroelectric ceramics [J]. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2018, 40(1): 95-100.
- [9] JIANG Haitao, ZHAI Jiwei, ZHANG Jingji, et al. Dielectric properties and low-temperature sintering of the $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ ceramics with $\text{B}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ additions [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2013, 10(5): 873-878.
- [10] COLE M W, JOSHI P C, ERVIN M H, et al. The influence of Mg doping on the materials properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ thin films for tunable device applications [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 374(1): 34-41.
- [11] XU Xiaochao, ZHANG Yunfeng, LIAO Jiaxuan, et al. K and Mg doping effects on structural and dielectric properties in multilayer BST/ST/BST films [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2018, 190(1): 91-100.
- [12] 方瑜, 肖定全, 刘娟妮, 等. 钛酸锶钡薄膜掺杂改性研究进展 [J]. *材料导报*, 2005, 19(12): 106-109.
- FANG Yu, XIAO Dingquan, LIU Juanni, et al. Research progress of doped barium strontium titanate thin films [J]. *Materials Review*, 2005, 19(12): 106-109.
- [13] YOUNAS U, ATIF M, ANJUM A, et al. Fabrication of La^{3+} doped $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ceramics with improved dielectric and ferroelectric properties using a composite-hydroxide-mediated method [J]. *RSC Advances*, 2023, 13(8): 5293-5306.
- [14] 郝素娥, 孙亮, 李晓丹, 等. La 改性 BaTiO_3 陶瓷的结构与电性能 [J]. *功能材料与器件学报*, 2004, 10(4): 407-412.
- HAO Sue, SUN Liang, LI Xiaodan, et al. Effects of La on structure and electrical characteristics of BaTiO_3 ceramics [J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2004, 10(4): 407-412.
- [15] LIU Wenfeng, ZHAO Yi, JIN Yihang, et al. Enhanced dielectric tunability and reduced dielectric loss in various donor-acceptor co-doped $\text{Ba}_{0.675}\text{Sr}_{0.325}\text{TiO}_3$ ceramics [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 291: 126702.
- [16] HAN Dandan, LU Dayong, MENG Fanling. Dielectric and photoluminescence properties of fine-grained BaTiO_3 ceramics co-doped with amphoteric Sm and valence-variable Cr [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(8): 4469-4479.
- [17] LEE S Y, TSENG T Y. Electrical and dielectric behavior of MgO doped $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ thin films on Al_2O_3 substrate [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(10): 1797-1799.
- [18] WANG Xiaofang, LIANG Pengfei, CHAO Xiaolian, et al. Dielectric properties and impedance spectroscopy of MnCO_3 -modified $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ lead-free ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(5): 1506-1514.
- [19] GAO Jinghan, LIU Wenfeng, ZHANG Lei, et al. Enhanced dielectric and ferroelectric properties of the hybrid-doped BaTiO_3 ceramics by the semi-solution method [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(11): 15661-15667.
- [20] 周舟, 李大光, 傅维勤, 等. La^{3+} 掺杂对钛酸钡陶瓷结构和介电性能的影响 [J]. *中国陶瓷*, 2014, 50(7): 14-17.
- ZHOU Zhou, LI Daguang, FU Weiqin, et al. Influence of La^{3+} doping on microstructure and dielectric properties of BaTiO_3 ceramics [J]. *China Ceramics*, 2014, 50(7): 14-17.
- [21] ZHANG Mingwei, XIN Le, DONG Zhaoxing, et al. Structure and dielectric properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSi}_2\text{O}_6-\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{TiO}_3$ ferroelectric-dielectric composite ceramics [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(16): 21318-21325.
- [22] ZHANG Lixue, LIU Wenfeng, CHEN Wei, et al. Mn dopant on the “domain stabilization” effect of aged BaTiO_3 and PbTiO_3 -based piezoelectrics [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(24): 242903.
- [23] 周学农, 陈丽莎, 赵芳, 等. La: BaTiO_3 材料的制备及其半导化机制 [J]. *人工晶体学报*, 1997, 26(3): 362.
- ZHOU Xuenong, CHEN Lisha, ZHAO Fang, et al. Preparation and semiconducting mechanism of La: BaTiO_3 [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 1997, 26(3): 362.

- [24] GAO Feng, ZHANG Kena, GUO Yiting, et al. (Ba, Sr) TiO_3 /polymer dielectric composites-progress and perspective [J]. Progress in Materials Science, 2021, 121: 100813.
- [25] TANG X G, CHEW K H, CHAN H L W. Diffuse phase transition and dielectric tunability of $\text{Ba}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric ceramics [J]. Acta Materialia, 2004, 52(17): 5177-5183.
- [26] KONG L B, LI S, ZHANG T S, et al. Electrically tunable dielectric materials and strategies to improve their performances [J]. Progress in Materials Science, 2010, 55(8): 840-893.
- [27] HORCHIDAN N, PADURARIU L, CIOMAGA C E, et al. Room temperature phase superposition as origin of enhanced functional properties in BaTiO_3 -based ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(4): 1258-1268.
- [28] SOMIYA Y, BHALLA A S, CROSS L E. Study of (Sr, Pb) TiO_3 ceramics on dielectric and physical properties [J]. International Journal of Inorganic Materials, 2001, 3(7): 709-714.
- [29] CORREIA T M, ZHANG Q. High tunable dielectric response of $\text{Pb}_{0.87}\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.33}\text{Ti}_{0.07})$ thin film [J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108(4): 044107.
- [30] PENG Biaolin, FAN Huiqing, LI Qiang, et al. High dielectric non-linear properties of the $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.8}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.2}]\text{O}_3$ ceramics [J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47(8): 2051-2055.
- [31] ANG Chen, YU Zhi. DC electric-field dependence of the dielectric constant in polar dielectrics: multipolarization mechanism model [J]. Physical Review: B, 2004, 69(17): 174109.
- [32] LIANG Ruihong, ZHOU Zhiyong, DONG Xianlin, et al. Enhanced dielectric tunability of $\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{TiO}_3\text{-ZnAl}_2\text{O}_4$ composite ceramic [J]. Ceramics International, 2015, 41(Supplement 1): S551-S556.
- [33] SHEN Shiting, XIN Le, REN Luchao, et al. Effects of non-stoichiometric defects on the dielectric properties of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_x\text{TiO}_3\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ composite ceramics [J]. Ceramics International, 2020, 46(14): 22391-22396.
- [34] RUTHRAMURTHY B, GEBREMEDHN KELELE K, MURTHY H C A, et al. Multielement doped barium strontium titanate nanomaterials as capacitors [J]. Journal of Chemistry, 2023, 2023: 6338649.
- [35] JAIN M, MAJUMDER S B, KATIYAR R S, et al. Improvement in electrical characteristics of graded manganese doped barium strontium titanate thin films [J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(12): 1911-1913.
- [36] LI Ruxing, CHENG Jinrong, MENG Zhongyan, et al. Low dielectric loss and enhanced tunable properties of Cr-doped barium strontium titanate solid solution [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2006, 17(8): 587-591.
- [37] 李儒兴, 龚佳, 程晋荣, 等. 铬掺杂钛酸锶钡陶瓷的介电调谐性能 [J]. 材料研究学报, 2007, 21(2): 189-193.
- LI Ruxing, GONG Jia, CHENG Jinrong, et al. Dielectric tunable properties of Cr-doped barium strontium titanate ceramics [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2007, 21(2): 189-193.
- [38] ZHAO Jinyu, CHEN Hongwei, WEI Meng, et al. Effects of Bi_2O_3 , Sm_2O_3 content on the structure, dielectric properties and dielectric tunability of BaTiO_3 ceramics [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics volume, 2019, 30(21): 19279-19288.
- [39] LI Changhui, ZHANG Xiangqun, CHENG Zhaohua, et al. Room temperature giant dielectric tunability effect in bulk LuFe_2O_4 [J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(18): 182903.
- [40] JIANG Kunlun, ZHANG Lei, LI Bo, et al. Importance of uniformity of grain size to reduce dc degradation and improve reliability of ultra-thin BaTiO_3 -based MLCCs [J]. Ceramics International, 2022, 48(20): 30020-30030.
- [41] ZHANG Qiwei, ZHAI Jiwei, SHEN Bo, et al. Dielectric tunable properties of high dielectric breakdown $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ composite ceramics [J]. Ceramics International, 2012, 38(S1): 53-56.
- [42] TOUZIN M, GOEURLOT D, GUERRET-PIÉCOURT C, et al. Alumina based ceramics for high-voltage insulation [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(4): 805-817.
- [43] YOUNG A, HILMAS G, ZHANG S C, et al. Effect of liquid-phase sintering on the breakdown strength of barium titanate [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(5): 1504-1510.
- [44] KISHIMOTO A, KOUMOTO K, YANAGIDA H, et al. Microstructure dependence of mechanical and dielectric strengths i. porosity [J]. Engineering Fracture Mechanics, 1991, 40(4/5): 927-930.

(编辑 亢列梅)