

文章编号: 1000-324X(2002)04-0822-05

Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO₃ 陶瓷材料的制备及介电特性研究

杨 文^{1,2}, 常爱民^{1,2}, 庄建文¹, 杨邦朝²

(1. 中国科学院新疆物理研究所, 乌鲁木齐 830011; 2. 电子科技大学信息材料工程学院, 成都 610054)

摘 要: 采用溶胶-凝胶工艺制备了 Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO₃ 粉体, 并利用微波烧结技术对粉体进行了合成和烧结, 研究分析了样品的介电特性, 并与传统制备工艺获得的样品进行了性能比较. 实验结果表明, 获得的 Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO₃ 粉体颗粒较细, 其合成温度和烧结成瓷温度都较传统工艺有大幅度降低, 分别为 900 和 1310°C; 可以获得晶粒尺寸在 1μm 以内的陶瓷; 随晶粒的减小, 材料的相对介电常数变化不大, 而介电损耗大大降低.

关 键 词: 钛酸锶钡陶瓷; 微波烧结; 溶胶-凝胶; 介电特性

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A

1 引言

众所周知, 材料的宏观性能是由其微观结构决定, 而微观结构则是由材料的制作工艺条件所决定. 传统的 BST 陶瓷的烧结温度一般都在 1400°C 左右, 经过烧结后晶粒的尺寸通常在 10μm 以上, 要想获得晶粒尺寸较小的陶瓷材料, 则必须通过提高粉体活性、掺杂等手段来降低烧结温度或使用快速烧结技术来达到, 工艺难度较大. 近些年的研究工作表明, 陶瓷晶粒尺寸可以明显地改变材料的介电特性^[1,2]. (Ba,Sr)TiO₃ 陶瓷是一种优良的电容器材料、热敏材料和铁电压电材料, 其应用范围非常广泛, 其介电特性与材料晶粒的大小密切相关, Kinoshita 等^[3]、Bell 等^[4]和 Arlt 等^[5]都从理论上对 BaTiO₃ 陶瓷材料的介电特性的晶粒效应进行了探讨. Rhim 等^[6]通过调节升降温速度引入液相烧结获得了 2.2~10μm 的 Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO₃ 陶瓷样品, 并发现随晶粒的减小, 材料介电常数的峰值温度降低, 相变温区展宽. 本工作则是利用溶胶-凝胶方法制备粉体和微波烧结工艺解决这一问题, 实验中获得了晶粒尺寸 1μm 以下的 Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO₃ 陶瓷材料, 研究测试了样品的介电特性, 分析了介电特性与晶粒尺寸之间的关系, 并与传统制备方法进行了比较.

2 实验过程

传统工艺合成 Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO₃ 陶瓷样品: 采用分析纯的 BaCO₃、SrCO₃、TiO₂ 作为原料, 按配比称取混合后, 加入乙醇球磨 10h, 在 1100°C 箱式炉内煅烧 2h, 获得粉体样品. 将粉体压制成 φ10mm×10mm 柱体, 使用常规烧结方法在 1410°C 烧结 2h, 升降温速度为 5°C/min, 获得陶瓷样品.

收稿日期: 2001-06-17, 收到修改稿日期: 2001-08-17

作者简介: 杨 文 (1967-), 男, 博士, 副研究员.

溶胶 - 凝胶法合成 $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ 粉体材料: 采用分析纯的乙酸钡 ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、乙酸锶 ($\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) 及钛酸丁酯 ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) 为原料, 溶剂采用冰乙酸、乙醇, 添加剂为乙酰丙酮 ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$), 采用溶胶 - 凝胶工艺获得 $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ 凝胶, 具体工艺流程如图 1 所示. 对 $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ 凝胶, 使用微波处理的方法在 900°C 处理 0.5h, 合成 $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ 粉体. 将粉体压制成 $\phi 10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 柱体, 使用微波烧结的方法在 1310°C 烧结 0.5h, 升降温速度为 $15^\circ\text{C}/\text{min}$, 获得陶瓷样品.

以上陶瓷样品使用半导体加工工艺, 切割划片为 0.1mm 厚的芯片, 两面制备 Ag 电极, 再进行介电性能的测试. $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ 粉体材料物相结构的测定采用日本 M18X 型分析仪, 粉体晶粒的大小由 Scherrer 方程: $D = K\lambda / (B \cos\theta)$ 获得, 式中 K 为 scherrer 常数 (0.89), λ 为 X 线波长, B 为衍射峰的半峰宽 (FWHM). 使用 HP4194A 复阻抗测试仪在 25°C 对材料的介电常数和介电损耗因子进行测试, 测量频率范围为 1kHz. 电滞回线 (P-E) 特性的测试使用 HP54522A 示波器, 采用 Sawyer-Tower 电路进行测试, 测试电压 100V, 频率 500Hz, 温度为 0°C .

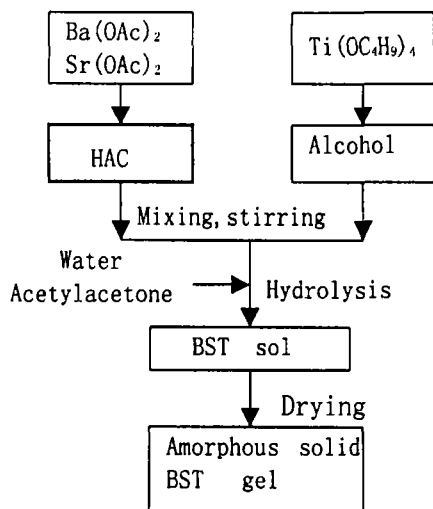


图 1 溶胶 - 凝胶法制备 BST 粉体工艺流程

Fig. 1 Flow chart of BST powder prepared by sol-gel process

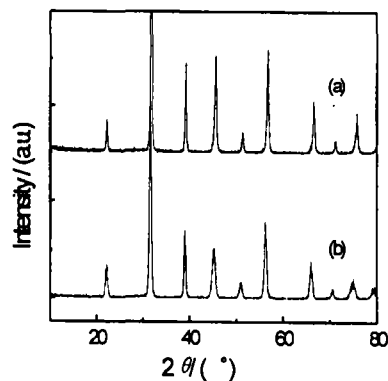


图 2 不同工艺制备的 $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ 粉体 XRD 结果

Fig. 2 XRD pattern of $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ powder prepared by different processing

(a) Microwave sintering; (b) Conventional sintering

3 结果与讨论

通过实验我们发现, 采用溶胶 - 凝胶工艺和微波处理的方法可以在大幅度降低 BST 相的合成温度的同时, 缩短合成时间. 使用传统工艺一般都要在 1100°C 以上才能完全形成钙钛矿相, 且晶粒的尺寸都在 100nm 以上, 本工作应用传统工艺在 1100°C 煅烧 2h 合成了 BST 粉体, 其晶粒尺寸约 320nm. 而采用 sol-gel 工艺制备的 BST 凝胶, 用微波烧结的工艺进行热处理, 在 900°C 恒温 30min 就已经完全形成钙钛矿相 (图 2). 经透射电镜观察, 采用溶胶 - 凝胶法和微波烧结工艺所得到的粉体的颗粒尺寸在 50nm 附近 (图 3), 比传统法制备的粉体低一个数量级 (表 1). 这是由于材料的“微波效应”加速了晶界扩散, 提高了反应速率, 降低了反应的活化能. 传统制备方法是利用外部加热使氧化物粉体分解然后形成钙钛矿相,

而钙钛矿相的合成温度很高，在相形成时晶粒已经长大，对后道烧结工艺不利。微波合成利用了粉体内部分子随微波场的变化而谐振，使其温度升高，同时使颗粒间的扩散加速，导致晶相合成温度大幅降低。

表 1 使用不同工艺合成的 $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ 粉体的特性
Table 1 Properties of $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ powders prepared by different processing

Powder	Processing	Calcine temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Calcine time/h	Particle size/nm
CS	Ball-milled, conventional sintering	1100	2.0	320
MS	Sol-Gel method, microwave sintering	900	0.5	45

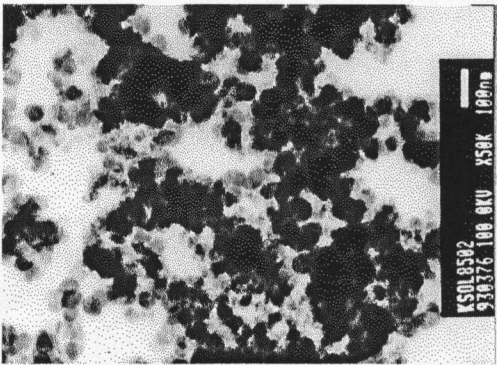


图 3 微波处理制备的 $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ 粉体的 TEM 形貌图
Fig. 3 TEM photograph of $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ powder prepared by microwave sintering

固相合成的钛酸锶钡粉体，经过传统烧结工艺烧结，其成瓷温度通常在 1400°C 左右，且晶粒尺寸很大，一般在 $15\mu\text{m}$ 左右或更高。本工作利用微波烧结获得的纳米级粉体，烧结活性很高，经过成型后，置于微波炉内在 1310°C 经过 25min 烧结就已经成瓷，陶瓷体的体收缩率比传统方法还要高，晶粒尺寸降低到 $1\mu\text{m}$ 以内 (表 2)。图 4 对比了使用不同烧结工艺获得的陶瓷样品的 SEM 照片，从图中可以发现，微波烧结样品的晶粒尺寸要比常规烧结低一个数量级。微波烧结样品的照片显示，陶瓷体内具有丰富的尺寸小且分布均匀的气孔，这是

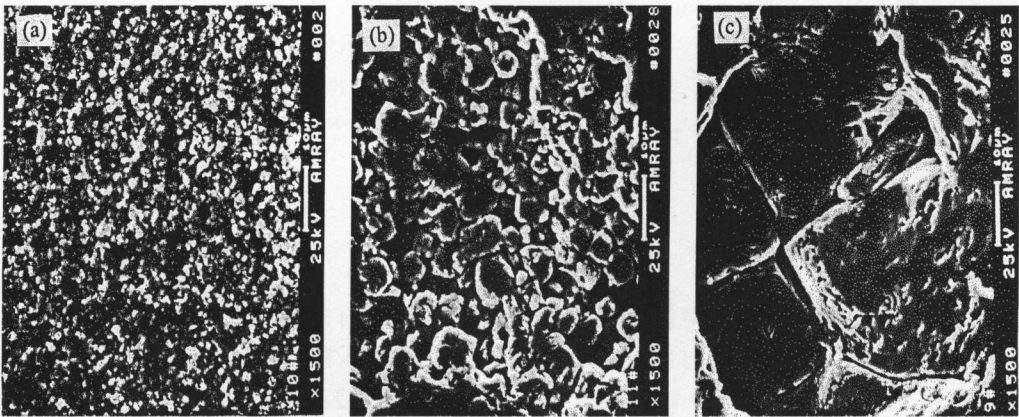


图 4 不同工艺制备样品的 SEM 照片
Fig.4 SEM photographs of the samples prepared by different processing
(a) 1#; (b) 2#; (c) 3#

由于微波加热的独特性所至，微波加热成瓷只需较低的温度和较短的时间，并可以加速原子在晶格晶界间的扩散，降低了烧结驱动力，抑制了晶粒长大。

表 2 不同工艺制备的陶瓷样品特性比较

Table 2 Properties of the samples prepared by different processing

Sample	Powder	Sintering processing	Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Grain size/ μm	ε	$\tan\delta$
1#	MS	Microwave sintering 1310°C, 25 minutes	5.40	0.8	3702	0.0374
2#	MS	Microwave sintering 1310°C, 25 minutes	5.38	4.2	3652	0.0387
3#	CS	Conventional sintering 1410°C, 120 minutes	5.31	18	3688	0.0231

表 2 给出了不同样品在 25°C, 1kHz 条件下介电常数与介电损耗因子的实验值. 从中可以发现, 采用溶胶 - 凝胶法和微波烧结工艺获得的 $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ 陶瓷的介电常数与常规烧结法相差不大, 但介电损耗因子相差非常大, 材料介电特性的这一晶粒效应与精细陶瓷的内应力有关. 从样品的电滞回线的测试结果 (图 5) 也可以发现, 晶粒的细化对材料的铁电特性也产生了影响, 材料的矫顽电场和剩余极化强度都有较大幅度的降低. 有关这一效应的机制, 将另文进行探讨.

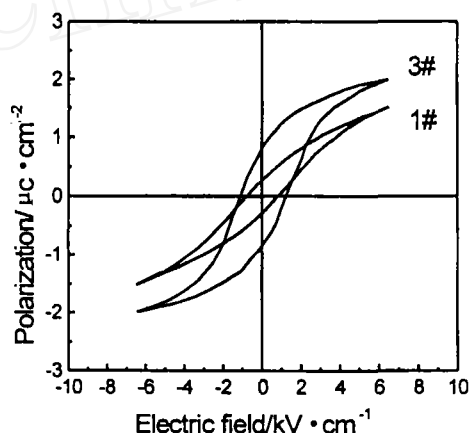


图 5 样品在 0°C 条件下的电滞回线

Fig. 5 P-E hysteresis loops of the samples at 0°C

4 结论

采用溶胶 - 凝胶法和微波烧结工艺可以大大降低 $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ 粉体的合成温度, 缩短合成时间, 在 900°C 可以获得粒径 50nm 的粉体材料, 同时该材料使用微波烧结工艺可以在 1310°C 烧结成瓷, 晶粒尺寸可以降至 1 μm 以内. 这种陶瓷材料的介电损耗比传统工艺获得的样品有较大幅度的降低, 材料介电特性的这一晶粒效应与精细陶瓷的内应力有关. 有关这一效应的机制, 值得进一步研究和探讨.

参考文献

- [1] Lee B W, Auh K H. *J. Mater. Res.*, 1995, **10** (6): 1483-1487.
- [2] 曾华荣, 瞿翠凤, 等 (Zeng Hua-Rong, et al). 无机材料学报 (Journal Inorganic Materials), 1999, **14** (1): 101-107.
- [3] Kinoshita K, Yamaji A. *J. Appl. Phys.*, 1976, **47** (1): 371-373.
- [4] Bell A J, Moulson A J, Cross L E. *Ferroelectrics*, 1984, **54**: 147-150.
- [5] Arlt G, Hennings D, With G de. *J. Appl. Phys.*, 1985, **58** (4): 1619-1625.
- [6] Rhim S M, Hong S, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83** (5): 1145-1148.

Preparation of Fine Ceramic $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ Materials and Their Dielectric Properties

YANG Wen^{1,2}, CHANG Ai-Min^{1,2}, ZHUANG Jian-Wen¹, YANG Bang-Chao²

(1. Xinjiang Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China; 2. University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ materials were prepared by sol-gel processing and microwave sintering, their dielectric properties were studied and compared with the same compositional material prepared by conventional processing. The results show that the synthetic temperature of the BST powder can be reduced from 1100°C to 900°C, and the BST ceramic with fine grain ($\sim 1\mu\text{m}$) can be obtained by microwave sintering at 1310°C for 25 minutes. With the decreasing of grain size, the relative dielectric constant of the samples changes slightly and the dielectric loss reduces greatly. The decrease of dielectric loss is attributed to the presence of an internal stress in the fine-grained BST ceramics.

Key words $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ ceramic; microwave sintering; sol-gel; dielectric properties