

文章编号: 1000-324X(2003)06-1240-05

顺电态下掺铝钛酸锶钡陶瓷微结构和介电调谐性能

梁晓峰, 吴文彪, 孟中岩

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 201800)

摘 要: 用传统的电子陶瓷工艺合成 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ (BST), 研究 Al_2O_3 掺杂对钛酸锶钡陶瓷微结构、介电及调谐性能的影响。通过 XRD 及 SEM 的研究表明, Al^{3+} 能够完全的进入到 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 晶格内部形成固溶体, 同时陶瓷的结晶程度变好, 颗粒大而均匀。陶瓷的介电损耗明显减小, 介电常数有所降低, 调谐率明显上升, 其中, 掺杂量为 0.8wt% Al_2O_3 时, 陶瓷样品具有最佳的介电调谐性能。

关 键 词: BST; Al_2O_3 掺杂; 微结构; 介电调谐

中图分类号: TN 384 **文献标识码:** A

1 引言

顺电状态下的钛酸锶钡陶瓷及薄膜有着潜在而广泛的应用前景, 如雷达相控阵天线上的移相器, 微波调谐器件等^[1~3]。作为其中的核心材料, 人们希望其具有低介电常数, 高调谐率和低损耗^[4]。因为低介电常数可以减小器件整体的阻抗不匹配; 低的损耗可以弱化材料对波的吸收和色散作用; 高调谐可以展宽滤波的范围, 同时有利于简化电路。现阶段, 关于调谐钛酸锶钡材料改性的研究仍然备受研究者们关注。Herner^[5]等早在 1993 年就研究了多种元素掺杂对 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 陶瓷的介电与调谐性能的影响, 发现所做的 Nb、Y、Bi、Ga、Mn、Fe 等元素中, 在 Sr 过量的 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 中添加 Fe, 将损耗降到 0.0046, 但是调谐量也受到了严重的影响。Liou^[6]等采用 BST 与硅橡胶复合形成多相材料, 降低了介电常数, 但调谐性能降低也很剧烈。近来, Long Wu^[7]等人做的 Al_2O_3 掺杂工作收到了较好的效果, 把损耗降低到了 0.005 以下的同时提高了调谐量。本文以制备优质陶瓷靶材为基点^[8], 以微波调谐器件用薄膜的改性为目的, 更进一步的探讨了铝掺杂对于陶瓷微结构、介电损耗及调谐性能的作用机理, 为陶瓷物理方法薄膜化奠定基础^[9]。

2 实验

采用电容器纯 BaCO_3 , SrCO_3 , TiO_2 和分析纯 Al_2O_3 按 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + x\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0\sim 1.6$) 进行配方, 用玛瑙球加无水酒精球磨 24h, 干燥后压片, 并在 1200°C 下焙烧 1.5h, 粉碎后研磨过筛, 加入少量 PVA 后, 压成直径为 1.2cm 的小圆片, 进炉烧成瓷, 磨成厚度为 0.2mm 的片子, 被银待测。

收稿日期: 2002-09-26, 收到修改稿日期: 2002-11-18

基金项目: 国家自然科学基金 (59982005)

作者简介: 梁晓峰 (1975-), 男, 硕士研究生。E-mail: lxf5433@sohu.com

样品的体密度通过 Archimedes 排水法测得. 用日本 Rigaku D/max-rC X 射线衍射仪进行相分析. 采用日本 Hitachi S-520 扫描电子显微镜观察其表面形貌和样品结晶情况. 用 Agilent 4294A 精密阻抗分析仪测定样品的介电参数和调谐率.

3 结果和讨论

3.1 掺杂对微观结构的影响

样品的体密度随烧结温度的变化如图 1 所示. 由图中可以看出, 所有样品的体密度在 1400~1420°C 之间为最高. 在相同的烧结温度下, 不同样品的体密度随 Al_2O_3 含量增加而降低, 即材料致密度下降. 在材料的烧结过程中, 传质方式主要是表面扩散和气相传质, 由于烧结温度比材料熔点低得多, 同时无机氧化物的蒸汽压较低, 所以表面扩散是更为主要的传质方式.

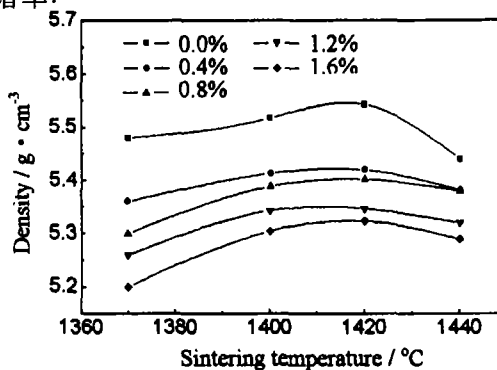


图 1 掺 Al_2O_3 (wt%)BST 陶瓷的体密度随烧结温度的变化

Fig. 1 Sintering temperature dependence of bulk density for Al_2O_3 -doped BST ceramics

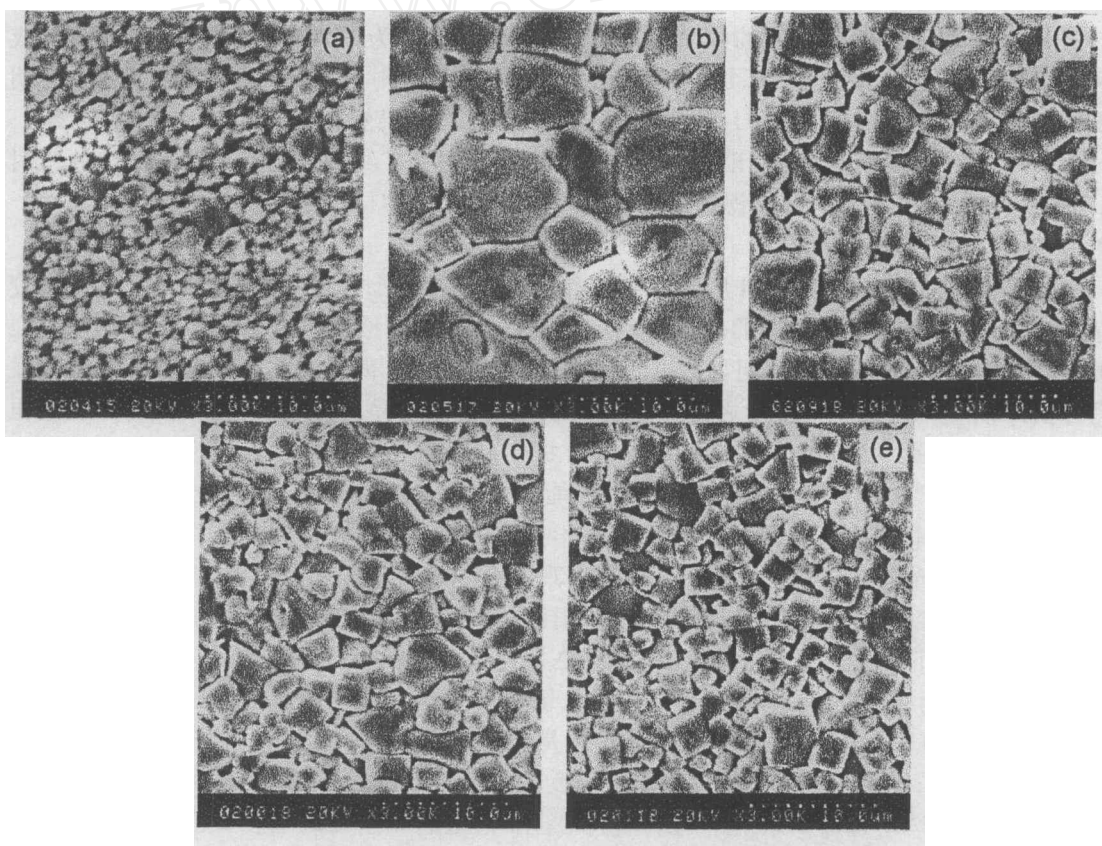


图 2 掺 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 陶瓷的自然表面微观形貌

Fig. 2 SEM micrographs of BST ceramics doped with various Al_2O_3 contents

(a) 0.0wt%; (b) 0.4wt%, (c) 0.8wt%, (d) 1.2wt%; (e) 1.6wt%

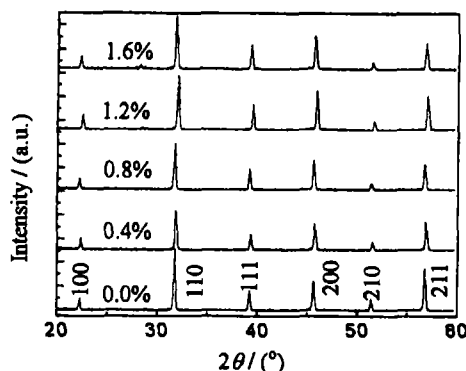
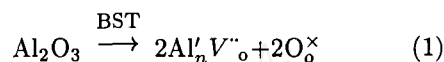


图 3 掺 Al_2O_3 (wt%) BST 陶瓷 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns for BST ceramics doped with various Al_2O_3 contents

在钙钛矿结构中, 氧八面体结构紧凑, Al^{3+} 离子进入间隙位的可能性比较小. 因此, 应发生取代反应. 但在钛酸锶钡系统中, Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ti^{4+} 的离子半径分别为 1.36、1.16 和 0.68 Å, 由于 Al^{3+} 离子半径为 0.5 Å, 比体系中所有阳离子的半径都小, 而与 Ti^{4+} 半径最为接近, 根据电中性原理和半径关系, 外加离子进入并取代后, 对系统造成最小的能量起伏和结构变化的取代方式发生的可能性最大, 所以在烧结过程中应该发生如下的缺陷反应:



由于 Al_2O_3 能提高材料的表面扩散系数, 增大表面扩散速率, 使被烧结物质松散的堆积在一起, 抑制材料的致密化. 同时, 受主掺杂产生的缺陷将增强基体中氧空位的浓度, 从而使空位或质点流的扩散能力增强, 成为晶粒生长的促进剂 [10].

图 2 为在 SEM 下, 观察到的样品的自然表面, 烧结温度为 1420°C, 从图中可以看出, 成分对微观结构的影响很明显, 添加 0.4wt% Al_2O_3 的样品晶粒剧烈长大, 晶粒排列紧密, 无明显分相, 也无成分的偏析, Al_2O_3 量继续增加后, 晶粒结晶仍然完好, 晶粒尺寸有所减小.

从图 3 的 XRD 图谱可以看出, 所有样品均为立方钙钛矿结构, 没有发现第二相的衍射峰, 说明 Al^{3+} 离子进入到钛酸锶钡的晶格内部, 形成了固溶体.

3.2 掺杂对介电性能的影响

掺铝样品的介电温谱如图 4 所示, 在每个温度点, 掺 Al^{3+} 使介电常数减小, 居里温度都在 0°C 附近, 随着掺杂浓度的增加而略有下降. 在铁电区域介电常数减小比较微弱, 在顺电区域, 介电常数减小较为明显, 原因可能是掺杂的 Al^{3+} 离子在体系中起了作用, 即发生了式 (1) 反应. 首先, 在掺杂之后产生的氧空位使系统的晶格振动发生“中断”, 使居里温度降低 [11], 在图 4 中, 介温谱左移. 同时, 由于 Al^{3+} 离子的加入, 异于纯体系的第二弥散相进入体系, “冲淡”了系统原有的介电性能. 同时造成系统成分上微区分布不均匀, 每一个亚微区的介电常数不同, 由于 Al^{3+} 离子不容易极化, 造成在富铝的亚微区介电常数较小, 其他区域的介电常数较大, 从而, 样品宏观的介电常数变小, 介电温谱压低并宽化.

从图 4 还可以看出, 样品掺铝后, 介电损耗明显得到改善, 掺杂量为 0.8wt% 的样品的损耗最小. 室温下, 由于纯 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 处在顺电相, 没有明显的弛豫行为和电畴转向. 此时, Al^{3+} 作为受主进入系统取代 Ti^{4+} 位, 同时产生氧空位, 这些氧空位产生的剩余电子活跃于 Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 之间, 形成损耗 [12]. 但是作为受主 Al^{3+} 可以中和掉施主电子, 阻止 Ti^{4+} 还原为 Ti^{3+} , 从而降低了损耗. 当施主与受主的量正好形成补偿时, 样品的损耗也就最小. 当添加量继续增加时, 系统中的缺陷会增多, 大量的氧空位缺陷在交流电场下极化, 产生附加损耗, 于是系统的表现损耗又上升.

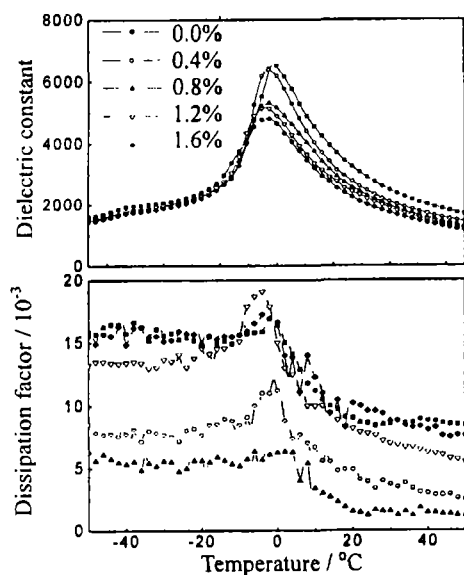


图 4 掺 Al_2O_3 (wt%)BST 陶瓷的介电温度谱
Fig. 4 Temperature dependence of the dielectric constant and dissipation factor, measured at 1MHz

3.3 掺杂对调谐性能的影响

调谐量指的是在一定温度条件下, 介电常数在某直流电场的作用下的变化率. 即: 调谐量 $= [\epsilon(0, T) - \epsilon(E, T)] / \epsilon(0, T)$. 图 5 表示在直流电场作用下介电性能的变化情况. 掺 Al^{3+} 之后, 介电常数持续减小, 损耗因子变化不大. 综合损耗因子 ($\tan\delta$) 和调谐率, 可以得出关于材料评估的一个参数, 即品质因子 (Figure of Merit): $\text{FoM} = \text{调谐量} / \tan\delta$. 如图 6 所示, 掺杂 0.4wt% Al_2O_3 样品的调谐率为最大. 另外, 从晶格动力学方面考虑, 半径小的铝离子取代半径较大的钛离子, 使得晶胞体积变小, 从而晶体结构更加紧凑, 占据氧八面体中心离子之间的间距缩小, 使得系统的非谐性相互作用增强. 于是介电常数更容易得到软化^[4,7], 在直流电场作用下更容易减小, 所以调谐量变大.

再者, 根据 Devonshire 的唯象理论^[13], 可以从内部应力方面加以考虑, 晶粒之间的应力影响到介质的介电性能. 晶粒越大, 晶粒之间的相互作用就相对较小^[14]. 单纯从这方面加以解释, 在上述的几个样品中, 掺 0.4% 样品的晶粒尺寸最大, 所以其内部应力为最小, 外加直流偏置电场的有效性也就最大, 所以调谐量也相对最大.

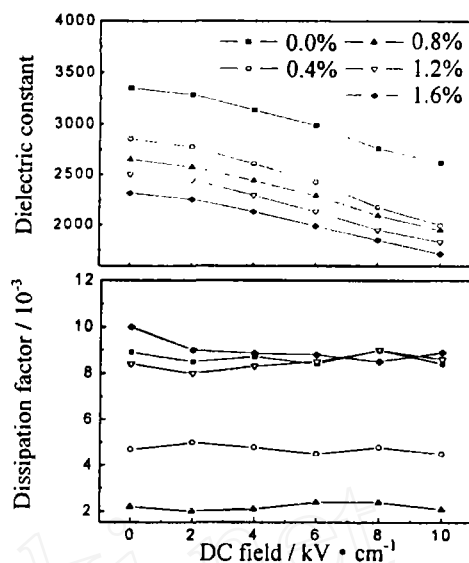


图 5 介电常数和损耗随外加直流电场的变化
Fig. 5 DC field dependence of the dielectric constant and dissipation factor

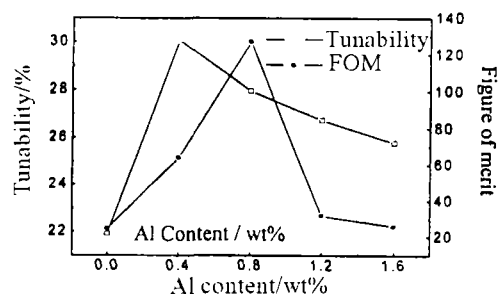


图 6 调谐量和品质因子随 Al_2O_3 含量的变化
Fig. 6 Tunability and FOM vs Al_2O_3 doping level

4 结论

在 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 陶瓷靶材中掺杂 Al_2O_3 进行改性, 结果表明, Al_2O_3 对系统的微结构有着强烈的影响, 掺杂 0.4wt% 的样品的晶粒尺寸最大, 继续添加则晶粒尺寸略有减小. 所有样品的晶粒大小均匀、发育良好. 同时 Al_2O_3 对体系的介电和调谐性能也有很大的影响. 适量掺杂使介电常数和介电损耗降低, 调谐量增大, 品质因子得到了很大的提高. 这些靶材性能的优化为物理方法所成膜的质量改性提供了条件. 为微波调谐薄膜器件的研制奠定了材料的基础.

参考文献

- [1] Geyer R G, Krupka J, Sengupta L, *et al.* *IEEE International Symposium on Applications of Ferro-electrics*, 1996, **2**: 851–854.
- [2] Outzourhit A, Trefny U K, Tomoko, *et al.* *Mater. Res.*, 1995, **10** (6): 1411–1418.
- [3] Zimmermann F, Voigts M, Weil C, *et al.* *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**: 2019–2023.
- [4] Liou Jih-Wei, Chiou Bi-shiou. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80** (12): 3093–3099.
- [5] Herner S B, Selmi F A, Varadan V V, *et al.* *Mater. Lett.*, 1993, **15**: 317–324.
- [6] Liou J W, Chou B S, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1998, **10**: 2772–2786.
- [7] Wu Long, Chen Yih-Chien, Huang Cheng-Liang, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83** (7): 1713–1719.
- [8] Liang Xiaofeng, Wu Wenbiao, Meng Zhongyan. *J. Mater. Sci. Eng. B*, 2003, **99**: 366–369.
- [9] Ding Yongping, Wu Jiansheng, Meng Zhongyan, *et al.* *Mater. Chem. Phys.*, 2002, **75**: 220–224.
- [10] 赵世玺, 刘韩星. 武汉理工大学学报, 2001, **23** (4): 1–4.
- [11] Batllo F, Duverger E, Jules J C, *et al.* *Ferroelectrics*, 1990, **109**: 113–118.
- [12] Cole M W, Joshi P C, Ervin M H, *et al.* *Thin Solid films*, 2000, **374**: 34–41.
- [13] Devonshire A F. *Phil. Mag.*, 1949, **40**: 1040.
- [14] Martirena H T, Burfoot J C. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1974, **7**: 3182–3192.

Microstructure and Dielectric Tunable Properties of Al_2O_3 -doped Barium Strontium Titanate in the Paraelectric State

LIANG Xiao-Feng, WU Wen-Biao, MENG Zhong-Yan

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800, China)

Abstract: Al_2O_3 -doped $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ (BST) ceramics were prepared by using conventional ceramic technology. The samples were analysed by SEM and XRD. The results indicate that Al^{3+} behaves as a grain-growth helper below a certain doping level and also the dopants have entered the unit-cell maintaining the perovskite structure of the solid solution. The dielectric constant and dissipation factor decrease and the tunability increases by addition of Al_2O_3 . The specimen at doping level of 0.8wt% has the optimal overall dielectric properties.

Key words BST; Al_2O_3 -doping; microstructure; dielectric tunability