

文章编号: 1000-324X(2005)04-1013-06

BSTO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/MgO 复合材料的介电性能研究

陈莹, 董显林, 高敏, 梁瑞虹, 曹菲

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘 要:** 采用传统的电子陶瓷制备工艺制备了 BSTO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/MgO 复合材料, 并对样品的结构及其介电性能进行了表征与分析, 讨论了 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/MgO 掺杂对 BSTO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/MgO 复合材料结构和性能的影响。结果表明, 与前其他掺杂改性的 BSTO 复合材料相比, BSTO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/MgO 复合材料不仅可以在较低的温度烧结致密, 而且在介电常数降低的同时, 仍能保持较高的可调性, 如 BSTO/39wt%Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/17wt%MgO 的介电常数  $\epsilon_r$  为  $\sim 80.21$ , 在 2kV/mm 的直流偏置电场下, 其可调性达到  $\sim 12\%$ , 介电损耗为  $\sim 0.003$ 。

**关 键 词:** 钛酸锶钡; 复合材料; 介电性能; 可调性

**中图分类号:** TM22, TB33 **文献标识码:** A

## 1 引言

钛酸锶钡 (Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>, 简称 BSTO) 电介质材料具有诸多优异的介电性能<sup>[1,2]</sup>, 例如具有高的绝缘电阻, 低的介电损耗, 较好的电容温度稳定性, 以及通过改变材料的 Ba/Sr 比, 材料的介电常数和居里温度等可以在很宽的范围内调整, 这在现代电子学的领域里有十分重要的应用价值。美国国家军事研究实验室的 L.C.Sengupta 和 W. C. Drach 等人经过对 BSTO 电介质材料的微波特性及其机理进行系统研究, 在 1994 年明确指出 BSTO 电介质材料将是未来相控阵移相器的重要的候选材料<sup>[3]</sup>。在作为相控阵移相器材料的应用中, 要求 BSTO 材料具有尽可能大的可调性 (tunability—介电常数随着外加直流电场改变的相对变化率), 同时材料的介电常数和介电损耗均应保持在较低的数值。自 20 世纪 90 年代初铁电陶瓷移相器在美国进入应用可行性研究阶段以来, 英国、法国、日本、瑞典和俄罗斯等国也在积极从事这方面的研究, 他们对 BSTO 材料进行了掺杂改性<sup>[4~11]</sup>, 发现在 BSTO 材料系统中掺入多种金属氧化物具有相似的改性作用, 如分别掺杂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、MgO 的 BSTO 复合材料, 它们的居里温度均有所降低, 室温时处于顺电相, 而且伴随氧化物加入量的增大, 材料的室温介电常数均表现出下降的趋势, 可调性也明显下降。与其他掺杂改性的材料相比, BSTO/MgO<sup>[5]</sup>、BSTO/MgO/ 稀土<sup>[7]</sup> 复合材料具有更优异的介电性能, 如 Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>/60wt%MgO 的介电常数  $\epsilon_{r(0)}$  为 89.35 时, 在 2.63kV/mm 的直流偏压下, 其可调性 tunability=11.09%, 介电常数  $\epsilon_{r(0)}$  为 116.86 时, 在 2kV/mm 的直流偏压下, 其可调性 tunability=9.99%; Ba<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>TiO<sub>3</sub>/60wt%MgO/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的介电常数  $\epsilon_{r(0)}$  为 79 时, 在 2kV/mm

收稿日期: 2004-07-06, 收到修改稿日期: 2004-03-12

基金项目: 中国科学院创新基金 (1730300400009)

作者简介: 陈莹 (1977-), 女, 硕士研究生。E-mail: chenying@mail.sic.ac.cn

的直流偏压下,其可调性  $\text{tunability}=7.85\%$ . 但这两种复合材料存在着两大不足之处: (1) 随着氧化物加入量的增加,在介电常数降低的同时,其可调性下降比较严重; (2) 烧结温度较高,通常在  $1350\sim 1450^\circ\text{C}$  之间<sup>[10~12]</sup>,且烧结温度随氧化物加入量的增加而升高. 为了克服上述不足之处,在本文提出了一种低温烧结的材料体系,尝试在 BSTO 系统中掺入一定比例的低介电损耗、低介电常数的 MgO 和  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,以期提高 BSTO 材料的可调性,同时使材料的介电常数和介电损耗仍然保持在较低的数值.

## 2 实验

实验中 BSTO 复合材料的组成为:  $(1-y-z)\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3+y\text{Mg}_2\text{SiO}_4+z\text{MgO}$ , 其中  $y=0\sim 39\text{wt}\%$ ;  $z=0\sim 20\text{wt}\%$ , 记为  $\text{BSTO}/y\text{Mg}_2\text{SiO}_4/z\text{MgO}$ . 选  $\text{BaCO}_3(99.75\%)$ 、 $\text{SrCO}_3(98.39\%)$ 、 $\text{TiO}_2(99.08\%)$ 、 $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}(98.07\%)$  和  $\text{MgO}(98.00\%)$  为原料,采用传统的电子陶瓷制备工艺. 首先按  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  化学计量比配料,湿法球磨 24h 后,出料、烘干,粉料在  $1200^\circ\text{C}$  下预烧 2h,得到 BSTO 粉体;然后根据组成设计,在 BSTO 粉体中掺入不同量的  $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgO}$ ,湿法球磨 48h 后,出料、烘干,加入 6wt% 的 PVA 造粒,在 100MPa 的压力下将粉体压制成  $\phi 16\text{mm}\times 2\text{mm}$  的圆片,在  $1250\sim 1350^\circ\text{C}$  之间烧结 2h. 烧成后的样品经细磨制成 0.4mm 厚度的圆片,超声清洗后被银电极,用于介电性能测试.

采用 X 射线衍射仪 (Rigaku RAX-10, Japan) 对材料进行物相分析;用场发射扫描电镜 (FESEM, JSM-6700F, JEOL, Japan) 进行样品表面形貌和成分分析;采用 HP4284A 精密 LCR 测试仪测试样品的介电常数  $\epsilon_r$  和介电损耗  $\tan\delta$ ,测试温度为  $20^\circ\text{C}$ ,测试频率为 100kHz;用 TH2816 宽频 LCR 数字电桥和量程为 1500V 的直流稳压器测试样品在偏置电场下的介电常数  $\epsilon_r$ .

BSTO 材料的可调性用下式计算:

$$\text{Tunability} = [\epsilon_{(0)} - \epsilon_{(\text{app})}] / \epsilon_{(0)} \times 100\%$$

式中,  $\epsilon_{(0)}$  和  $\epsilon_{(\text{app})}$  分别为无偏置电场和施加偏置电场时的介电常数.

## 3 结果和讨论

### 3.1 物相分析

图 1 为  $\text{BSTO}/\text{Mg}_2\text{SiO}_4/\text{MgO}$  复合材料的 XRD 图谱. 可以看出,  $\text{BSTO}/\text{Mg}_2\text{SiO}_4/\text{MgO}$  复合材料体系中, BSTO 在室温下是立方系晶体,处于顺电态. 在掺杂 MgO 的 BSTO 复合材料中 (图 1(b)), MgO 与 BSTO 两相共存,均为立方系晶体结构,且 MgO 与 BSTO 没有发生明显的化学反应;在掺杂 MgO 和  $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的 BSTO 复合材料中 (图 1(c) 和 (d)),  $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  与部分 MgO 发生化学反应生成了  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  为正交系晶体结构, BSTO、MgO、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  三相共存.

### 3.2 显微结构

图 2 为 BSTO 材料样品的二次电子像,图 3 为 BSTO 复合材料样品的背散射电子像,从背散射电子像可以观察到样品表面的晶粒形貌,而且还可得到不同区域内平均原子序数差别的信息,即组成分布. 因为 Ba、Sr、Ti 三种元素的平均原子序数远大于 Mg 和 Si 的原子序数,所以从图 3 可以明显地看出,呈亮色的区域为 BSTO,呈灰黑色的区域为 MgO 或

MgO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. 比较图 2 和 3, 可以看到掺杂样品较未掺杂样品的晶粒尺寸变小了, 且晶粒

大小更均匀, 表明 MgO、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 有抑制晶粒生长的作用. 比较图 3(a) 与 (b), 图 3(b) 中 MgO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 有富集的趋势, 所以, 掺杂 MgO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 的 BSTO 复合材料要比单独掺杂 MgO 的 BSTO 复合材料的连通性好. 衡量连通性的一个很好的方法就是看相连的 BSTO-BSTO 晶界面积与相邻的 BSTO-MgO 晶界面积之比 [12].

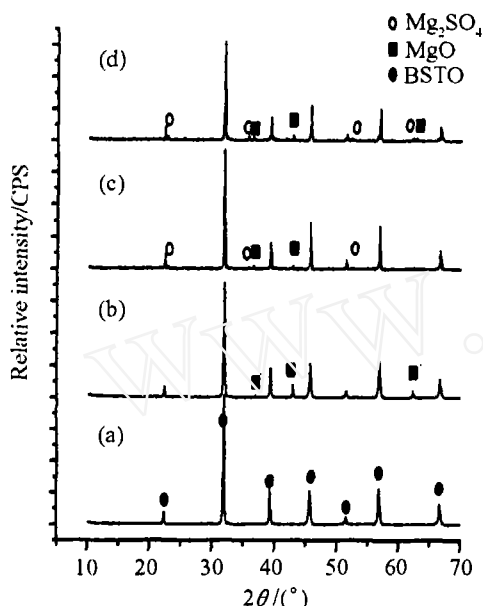


图 1 BSTO 复合材料的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of BSTO ceramic composites

(a) Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>; (b) Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>/20wt%MgO;  
(c) Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>/14wt% Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/6wt%MgO; (d)  
Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>/25wt%Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/11wt%MgO

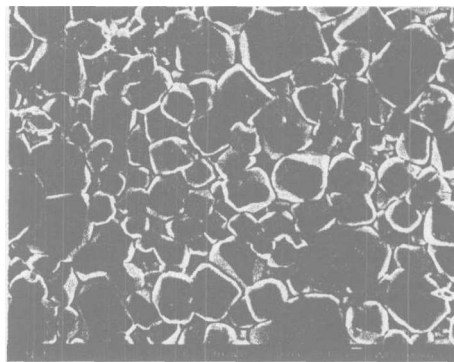


图 2 Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> 材料的二次电子像

Fig. 2 Secondary electron image of  
Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> ceramic

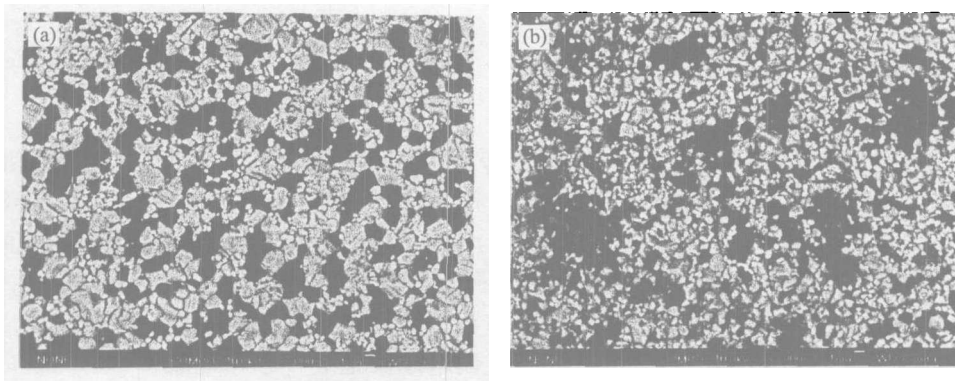


图 3 BSTO 复合材料的背散射电子像

Fig. 3 Backscattered electron image of BSTO ceramic composites

(a) Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>/20wt%MgO; (b) Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>/14wt% Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/6wt%MgO

### 3.3 介电性能

图 4 为不同掺杂量的 BSTO 复合材料在直流偏压下的相对介电常数  $\epsilon_{r(0)}$ . 随着掺杂量的增加, 材料的介电常数  $\epsilon_{r(0)}$  显著降低, 从未掺杂的  $\epsilon_{r(0)}=2063$  降低到  $\epsilon_{r(0)}=80.21$  (BSTO/39wt%Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/17wt%MgO); 随着直流偏压的增大, 介电常数  $\epsilon_{r(0)}$  逐渐降低, 如对 BSTO/39wt%Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/17wt%MgO 复合材料施加 2kV/mm 的直流电场, 介电常数从  $\sim 80.21$  降到  $\sim 70.60$ . 图 5 为不

同掺杂量的 BSTO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/MgO 复合材料在直流偏压下的介电损耗. 少量掺杂的 BSTO 复合材料较未掺杂的 BSTO 的介电损耗有所降低, 但随着掺杂量的增加, 介电损耗又有所升高; 材料的介电损耗随偏压变化不大. Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 和 MgO 均为低损耗、低介电常数的材料, 故大量 MgO、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 的掺杂会导致 BSTO 材料的介电常数降低; 少量 MgO、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 的掺杂会导致 BSTO 材料的介电损耗下降, 而大量 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 的掺杂将使样品中玻璃相含量增加, 从而使介电损耗增大<sup>[13]</sup>. 另外, Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> 属于高介电常数材料并且其居里点略低于室温, 所以随着直流偏压的增大, 介电常数也会有大幅度的降低<sup>[14]</sup>.

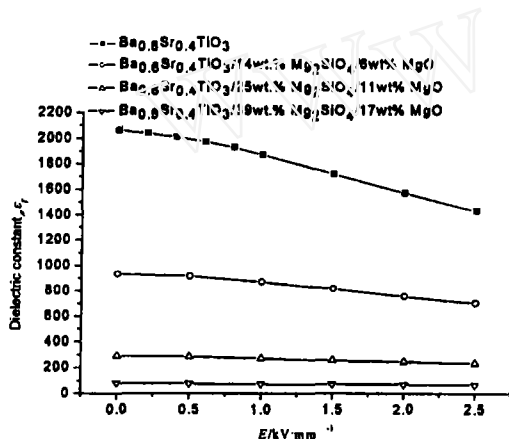


图 4 不同掺杂量的 BSTO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/MgO 复合材料的相对介电常数和直流偏压的关系

Fig. 4 Relationship between dielectric constant and DC bias field for the ceramic composites doped with different weight percent of BSTO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/MgO

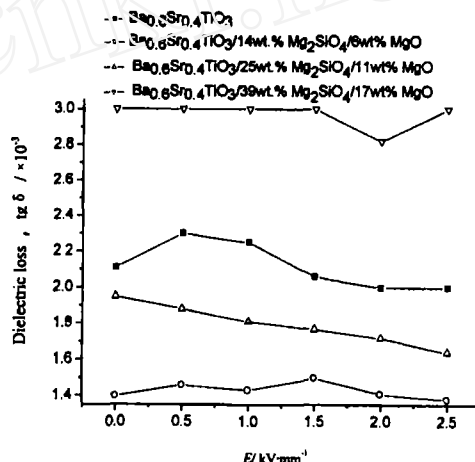


图 5 不同掺杂量的 BSTO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/MgO 复合材料的介电损耗和直流偏压的关系

Fig. 5 Relationship between the dielectric loss and DC bias field for the ceramic composites doped with different weight percent of BSTO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/MgO

图 6 为不同掺杂量的 BSTO 复合材料的可调性随直流偏压的变化情况. 随着掺杂量的增加, 可调性下降, 如在 2kV/mm 的直流偏压下, 未掺杂 BSTO 材料的可调性 tunability=23.7%, 掺杂 39wt%Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/17wt%MgO 的 BSTO 复合材料的可调性下降到了 ~12%. 随着直流偏压的增大, 可调性上升. 材料的可调性主要是源于铁电材料 BSTO 的贡献, Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> 属于高介电常数材料并且其居里温度略低于室温, 随着直流偏压的增大, 其居里温度逐步向室温方向偏移, 故其可调性随之上升<sup>[14,15]</sup>. 铁电现象是一种合作现象<sup>[12,16,17]</sup>, 铁电性能在一定程度上依赖于边界及界面条件, 随着非铁电材料 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、MgO 掺杂量的增加, 及其隔离作用, BSTO 的相对减少, 都在制约和减弱着 BSTO 复合材料的可调性; 另外, 通过居里温度, 伴随着 BSTO 的铁电相变, 会有晶粒体积膨胀发生, 非铁电材料的掺杂会限制 BSTO 晶粒的体积变化, 在界面产生压缩性的应力, 具有去极化的作用, 使材料的可调性下降.

值得注意的是在 BSTO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/MgO 复合材料体系中, 随着 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/MgO 掺杂量的增加, 虽然在介电常数降低的同时, 其可调性也有所下降, 但与其他众多的掺杂改性材料相比, BSTO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/MgO 复合材料仍然能够保持较高的可调性. 例如, 据文献<sup>[5,7]</sup>,

Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>/60wt%MgO 的介电常数  $\epsilon_{r(0)}$  为 89.35 时, 在 2.63kV/mm 的直流偏压下, 其可调性  $\text{tunability}=11.09\%$ , 介电常数  $\epsilon_{r(0)}$  为 116.86 时, 在 2kV/mm 的直流偏压下, 其可调性  $\text{tunability}=9.99\%$ ; Ba<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>TiO<sub>3</sub>/60wt%MgO/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的介电常数  $\epsilon_{r(0)}$  为 79 时, 在 2kV/mm 的直流偏压下, 其可调性  $\text{tunability}=7.85\%$ . 而 Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>/39wt%Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/17wt%MgO 复合材料的介电常数  $\epsilon_{r(0)}$  为  $\sim 80.21$ , 在 2kV/mm 的直流偏压下, 可调性达到  $\sim 12\%$ . 我们认为其可能的解释是: 在 BSTO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/MgO 复合材料中, 因为 MgO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 的富集, 减小了其隔离作用, 增强了 BSTO-BSTO 晶粒之间的连通性, 减小了 BSTO-MgO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 晶界接触, 相应地, 减小了 BSTO-MgO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 晶界间的去极化作用的应力. 所以, 与其他众多的掺杂改性材料相比, 在介电常数相当的情况下, 能够保持较高的可调性.

#### 4 结论

1. 添加 Mg<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>·5H<sub>2</sub>O 和 MgO 的 BSTO 复合材料可在 1250~1350°C 下烧结致密.

2. 在 BSTO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/MgO 复合材料中, 因为 MgO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 的富集, 增强了 BSTO-BSTO 晶粒之间的连通性, 减小了 BSTO-MgO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 晶界间的应力. 所以, 与其他众多的掺杂改性材料相比, 在介电常数相当的情况下, 能够保持较高的可调性, 如 Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>/39wt%Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/17wt%MgO 复合材料的介电常数  $\epsilon_{r(0)}$  为  $\sim 80.21$  时, 在 2kV/mm 的直流偏压下, 可调性达到  $\sim 12\%$ .

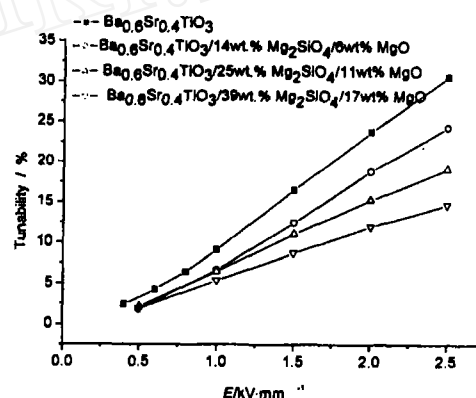


图 6 不同掺杂量的 BSTO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/MgO 复合材料的可调性和直流偏压的关系

Fig. 6 Relationship between tunability and DC bias field for the ceramic composites doped with different weight percent of BSTO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/MgO

#### 参考文献

- [1] Syamaprasad U, Galgali R K, Mohanty B C. *Matter. Lett.*, 1988, **7**: 197-200.
- [2] Herner S B, Selmi F A, Varadan V V, et al. *Matter. Lett.*, 1993, **15**: 317-324.
- [3] Sengupta L C, Drach W C. *Ferroelectrics*, 1994, **153**: 359-364.
- [4] Sengupta L C, et al. [P]. US-5312790, 1994. 5.
- [5] Sengupta L C, et al. [P]. US-5427988, 1995. 6.
- [6] Sengupta L C, et al. [P]. US-5486491, 1996.1
- [7] Chiu L H, et al. [P]. US-6074971, 2000. 6.
- [8] Wu L, Chen Y, Chou Y, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**: 5154-5161.
- [9] Wu L, Wu S, Chang F, et al. *J. Mater. Sci.*, 2000, **35**: 5945-5950.
- [10] Synowczynski J, Sengupta L, Chiu L. *J. of Integrated Ferroelectrics*, 1998, **22**: 341-352.
- [11] Sengupta L C, Synowczynski J, Ngo E. *J. of Integrated Ferroelectrics*, 1997, **15**: 181-190.
- [12] Synowczynski J, Dewing G, Geyer R, et al. Acceptor doping of Ba<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>TiO<sub>3</sub>/MgO Composites. Edited by Nair K M, Bhalla A S. *Electronic Ceramic Materials and Devices*. Westerville. Ohio, The American ceramic society, 1999, **106**: 227-234.
- [13] 关振铎, 张中太, 焦金生编著. 无机材料物理性能. 第1版. 北京: 清华大学出版社, 1992. 329-334.

- [14] Liou J W, Chiou B S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80** (12): 3090–3099.
- [15] Diamond H. *J. Appl. Phys.*, 1961, **32** (5): 909–915.
- [16] Hilton A, Ricketts B. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1996, **29**: 1321–1325.
- [17] Park Y, Cho K, Kim H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**: 1893–1899.

## Dielectric Properties of BSTO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/MgO Ceramic Composites

CHEN Ying, DONG Xian-Lin, GAO Min, LIANG Rui-Hong, CAO Fei

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** BSTO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/MgO ceramic composites were fabricated by conventional ceramic processing. The microstructures and dielectric properties of the samples were measured and investigated systemically. The effects of the doping of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/MgO on the microstructures and dielectric properties of BSTO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/MgO ceramic composites were investigated. The results show that compared with the other BSTO ceramic composites, BSTO/Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/MgO ceramic composites not only can be sintered at a lower temperature but also keep a higher tunability while the dielectric constant decreases. The typical composition of BSTO/39wt/% Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/17wt% MgO has a dielectric constant of ~80.21, a dielectric loss of ~0.003 and a tunability of ~12% under applying 2kV/mm dc bias field.

**Key words** Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (BSTO); ceramic composites; dielectric properties; tunability