

文章编号: 1000-324X(2004)05-1099-06

宽温度稳定 $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{TiO}_3/\text{Pb}_{0.82}\text{La}_{0.12}\text{TiO}_3$ 复合厚膜的低温制备研究

吴 荣, 杜丕一, 翁文剑, 韩高荣
(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘 要: 利用溶胶-凝胶法合成了两种不同居里温度的 $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{TiO}_3$ (BST-80) 和 $\text{Pb}_{0.82}\text{La}_{0.12}\text{TiO}_3$ (PLT-12) 铁电陶瓷微粉。以陶瓷微粉, 低熔点玻璃粉末 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 等混合配制浆料, 应用丝网印刷法在 ITO 石英玻璃基板上制备厚膜, 并在 $550\sim 750^\circ\text{C}$ 温度下于密封的石英套管中烧结致密化, 成功的在 750°C 低温下制备出 BST-80 和 PLT-82 晶相稳定共存的复合厚膜。厚膜的相关性能通过 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、阻抗仪 (LCR) 等手段进行测试。结果表明, 厚膜的形成主要通过 750°C 下 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃相的浸润及均匀包裹到颗粒表面并经颗粒在玻璃相中一定的液相传质过程而致密化; 通过控制玻璃相的包裹及控制颗粒的扩散实现颗粒相的稳定共存。厚膜中 PLT-82 晶相的晶格受 Pb^{2+} 离子扩散进入玻璃相而略有缩小。这种复合厚膜的介电常数在较宽的温度范围 $0\sim 300^\circ\text{C}$ 间的变化率 $<18\%$, 具有较高的温度稳定性。

关键词: 宽温度稳定; 复合厚膜; PLT; BST

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A

1 引言

铁电厚膜材料及其器件是近年来逐渐兴起的研究热点。钙钛矿结构的铁电材料如钛酸锶钡, 钽掺杂的钛酸铅等广泛用于制备热释电探测器件^[1]、压电传感器件^[2]、气体传感器件和湿度传感器件等^[3,4]。厚膜材料制备的器件, 工作电压低, 工作频率高, 性能与体材料相近, 且能与半导体集成电路, 厚膜集成电路兼容, 具备广泛的应用前景。由不同性能的无机材料复合在一起制备的复相陶瓷具备许多单一功能材料所没有的优点, 例如宽信号响应特征, 宽的温度稳定范围等^[5], 目前得到广泛的重视。制备复相陶瓷遇到的主要问题是在制备过程中控制各个不同晶相之间的扩散传质在允许的范围内, 避免烧结传质作用使各相均一化^[6], 从而达到各个相共存于材料中的目的。复合材料对各种传感器件和换能器件具有重要的意义^[7], 譬如, 具备两相或者多相的铁电陶瓷换能器件可以用来制备宽的频率响应的超声波器件^[8], 宽温度响应的热释电探测器件^[9], 宽温度稳定的电容器件^[6]等。

本文选择 $\text{Pb}_{0.82}\text{La}_{0.12}\text{TiO}_3$ (PLT-82) 和 $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{TiO}_3$ (BST-80) 两种具备优异的热释电性能和介电性能的铁电材料, 对低温制备两相稳定共存且具有宽温度介电稳定性能的 PLT/BST 复合厚膜进行了详细研究。

收稿日期: 2003-08-28, 收到修改稿日期: 2003-11-04

基金项目: 国家重大基础研究计划 (973) 项目 (2002CB613302); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金 (20020335017); 教育部留学回国基金

作者简介: 吴 荣 (1978-), 男, 博士研究生。通讯联系人: 杜丕一。E-mail: dupy@zju.edu.cn

2 实验

2.1 PLT-82、BST-80陶瓷微粉和PbO-B₂O₃玻璃微粉的制备

以分析纯的醋酸铅: $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 钛酸丁酯: $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, 硝酸镧: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和乙二醇甲醚: $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 醋酸钡: $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 醋酸锶: $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 冰醋酸: CH_3COOH 为原料, 用溶胶-凝胶法分别制备二种陶瓷微粉: $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{TiO}_3$ (BST-80) 和 $\text{Pb}_{0.82}\text{La}_{0.12}\text{TiO}_3$ (PLT-82). BST-80 和 PLT-82 粉末的制备在已有工作中作了报道^[10,11], 两种粉末的最终热处理温度均为 850°C. 烧结后的粉末用超声波震荡分散于分析纯乙醇中备用. $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃粉末是由 30 wt% B_2O_3 和 70 wt% PbO 密封于石英管套中 1000°C 烧结得到熔融体, 在去离子水中急速淬冷获得 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃, 然后球磨 24h 得到玻璃粉末.

2.2 复合厚膜的制备

将制备得到的 PLT-82, BST-80 陶瓷微粉和 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃粉末按摩尔比 4: 4: 1 混合, 有机载体为乙基纤维素, 松油醇, 浆料的粘度控制在 20~40Pa·S(室温), 在 ITO 石英玻璃基板上用丝网印刷法制备厚膜. 厚膜在远红外烘箱中烘干, 并慢速升温到 350°C 除去绝大部分松油醇和乙基纤维素, 为避免 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃过度挥发, 将厚膜密封于石英管套中. 这种密封于石英管套中的样品在马弗炉中以 20°C/min 的速度快速升温, 烧结温度分别为 550, 650 和 750°C, 保温时间均为 20min.

2.3 性能测试

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Philips x'pert XRD system), 用 $1.5418\text{\AA}\text{CuK}\alpha$ 辐射, 以 4°/min 的速度扫描, 步宽为 0.02°, 对微粉和厚膜样品的物相进行测试分析.

采用扫描电子显微镜 (SEM, AMRAY-1840) 对不同温度下烧结的 BST-80/PLT-82 复合厚膜进行微观形貌观察.

采用阻抗仪器 (LCR, Keithley 3330 LCZ Meter) 对 750°C 温度下烧结的 BST-80/PLT-82 厚膜进行介电性能测量.

3 结果和讨论

图 1(a) 为制备得到的 PLT-82 和 BST-80 微粉和 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃粉末的 XRD 谱图. 100°C 烘干 24h 后的 BST-80 凝胶和 PLT-82 凝胶分别于 850°C 烧结得到最终粉末, 保温时间均为 50min. 从图 1(a) 中可以看出, 850°C 烧结后的 BST-80 和 PLT-82 均形成了完整的钙钛矿结构, 结晶情况良好. 其中 PLT-82 形成了纯净的四方相, 其晶格常数为 $c=4.001\text{\AA}$, $a=3.914\text{\AA}$, ($c/a=1.022$), 而 BST-80 为赝立方相. 各个峰的晶面指数均已标定在图中. 可见, 由于溶胶-凝胶法得到的前驱体有原子级别的均匀度, 烧结过程中原子迁移所需要的能量较固相烧结时的所需能量要低得多, 从而得以在这种较低的 850°C 温度合成高纯度晶相的 BST-80 和 PLT-82.

图 1(b) 为 250°C 烘干 12h 后的 BST/PLT 复合厚膜分别于 550, 650 和 750°C 烧结后的 XRD 谱图. 由于 BST-80 相和 PLT-82 相都是含钛氧八面体的钙钛矿相, BST-80 相和 PLT-82 相晶格常数很相近. 从图中可以看出, 550 和 650°C 下烧结的厚膜的 XRD 谱线没有明显的变化. 当烧结温度升高到 750°C 时, 开始有少量的焦绿石相出现, 但其余各峰无明显变化. 综合图 1(b) 中的不同温度下烧结的厚膜的三条谱线来看, 随着烧结温度的升高, 650°C 以上温度烧结的厚膜中开始形成焦绿石相, 当烧结温度升高到 750°C 时, 微量焦绿石相已形

成. 三个温度下烧结的厚膜中 BST-80 相和 PLT-82 相的大部分衍射峰发生重合^[10]. 对照图

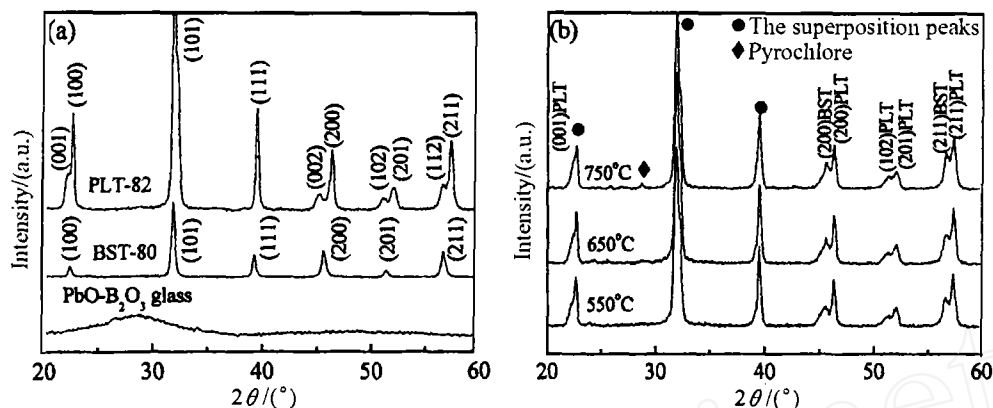


图 1 (a) PLT-82, BST-80 和 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 粉末的 XRD 图谱; (b) 不同温度下烧结的 PLT-82/BST-80 复合厚膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns for (a) PLT-82, BST-80 and $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ glass powder; (b) PLT-82/BST-80 composite thick films calcined at different temperatures

表 1 粉末中和不同温度烧结的复合厚膜中 PLT-82 和 BST-80 相的部分各晶面间距比较

Table 1 Summary of some perovskite lattice parameters of PLT-82 and BST-80 phase in powder and thick films calcined at different temperatures

Clacination temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Lattice of PLT-82/nm							Lattice of BST-80/nm		
	(001)	(002)	(200)	(102)	(201)	(112)	(211)	(200)	(201)	(211)
Powder	4.001	2.000	1.958	1.788	1.755	1.619	1.605	1.988	1.778	1.623
Thick film at 550	3.982	1.994	1.959	1.781	1.757	/	1.606	1.990	/	1.624
Thick film at 650	3.971	1.989	1.960	1.776	1.756	/	1.605	1.989	/	1.625
Thick film at 750	3.960	1.985	1.961	1.770	1.756	/	1.605	1.989	/	1.625

Note: “/” represents the superposition peaks

1(a) 和 (b) 可见, 在图 1(b) 中, 2θ 角从小角度至高角度, 重合的峰为: PLT(100) 峰与 BST(100) 峰, PLT(101) 峰与 BST(101) 峰, PLT(111) 峰与 BST(111) 峰, PLT(112) 峰与 BST(211) 峰. 表 1 给出了粉末和不同温度烧结的厚膜中的 PLT-82 和 BST-80 相的部分晶面的晶面间距. 从中可以看出, 厚膜中的 PLT-82 和 BST-80 相和粉末中相应的相相比, PLT(001) 峰, PLT(002) 峰, PLT(102) 峰的位置向高角度有较小移动, 即晶面间距减小, 其减小程度随厚膜烧结温度的升高而增加, 而 PLT(200) 峰, PLT(201) 峰, PLT(211) 峰, 以及 BST(200) 和 BST(211) 峰位置和粉末中相应峰相比没有发生移动. 也即 BST-80 相的晶格基本没有变化, 但厚膜中的 PLT-82 相的晶格常数与粉末状态下的晶格常数发生了较明显的变化, 并且主要发生在 c 轴上, 随着烧结温度升高到 750°C , 计算厚膜中 PLT-82 相的晶格常数发现, c 值由粉末中的 4.000nm 减小到 3.960nm , 而 a 轴和 b 轴均未变化, 同时考虑随烧结温度升高而在厚膜中生成的焦绿石相, 这可能是由 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃相和 PLT-82 晶相之间高温下的扩散引起的. 由于本研究中按式 $\text{Pb}_{1-3y/2}\text{La}_y\text{TiO}_3$ 配制 PLT-82 凝胶, La^{3+} 离子较 Pb^{2+} 离子多一个正电荷, 最终制备得到的粉末为了保持电荷平衡会形成一些 Pb^{2+} 离子和 Ti^{4+} 离子的空位^[12], 且较高温下 Pb^{2+} 离子本身容易挥发^[13,14], 因而 PLT-82 晶相在

与 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃的共烧时, PLT-82 晶相中的 Pb^{2+} 离子比较容易向 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃相发生扩散, 随着烧结温度的升高, Pb^{2+} 离子扩散的能量增加. 同时厚膜中的玻璃相挥发也在加剧, 这使得整个厚膜中的铅出现一定的减少. 当烧结温度升高到 650°C 时, PLT-82 晶相中的 Pb^{2+} 离子已经比较明显的流失, 在 750°C 下, 部分的 PLT-82 晶相因过度的铅缺乏而出现焦绿石相, 同时, 大部分 PLT-82 晶相也因轻微的铅缺乏而导致晶格结构在长轴 c 轴方向出现紧缩, 这与报道的结果是完全一致的^[11,15,16].

图 2 分别为 (a) 550°C , (b) 650°C 和 (c) 750°C 烧结 20min 得到的厚膜的表面形貌 SEM 照片. (d) 为 750°C 下制备得到的厚膜的断面 SEM 照片. 图 2(a) 显示 550°C 下烧结的厚膜表面的有机物燃烧后留下的孔洞, 颗粒大小分布不均匀, 颗粒尺寸主要分布在 $300\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 之间. 550°C 烧结的厚膜中还残留微量的乙基纤维素, 颗粒间的连接和团聚主要由此而来.

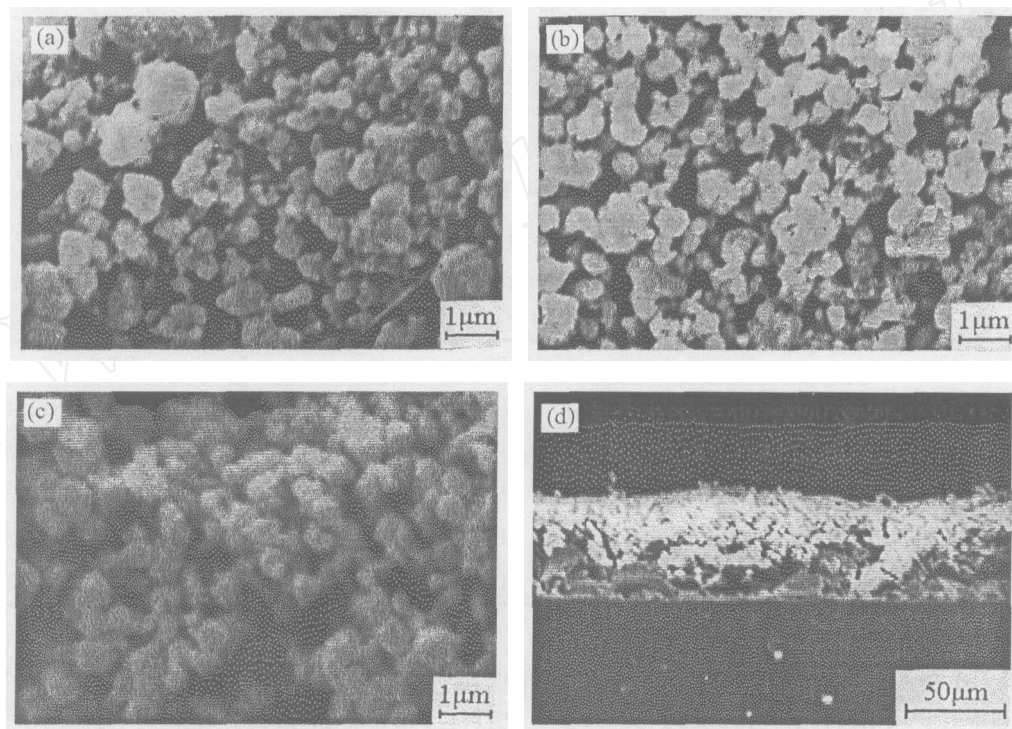


图 2 分别于 (a) 550°C , (b) 650°C 和 (c) 750°C 烧结 20min 的厚膜的表面形貌 SEM 照片, (d) 为 750°C 下制备得到的厚膜的断面 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of the surface morphology of PLT/BST/Pb-B thick films calcined at different temperatures of (a) 550°C , (b) 650°C , (c) 750°C for 20min, and (d) the cross-section of the thick film calcined at 750°C

当烧结温度升高到 650°C 时, 厚膜的表面形貌示于图 2(b), 颗粒尺寸较图 2(a) 中明显减小, 且团聚已被破坏, 厚膜的表面呈现出较均匀的颗粒分布. 随着烧结温度从 550°C 升高到 650°C , 厚膜中的有机物已经燃烧完全, 玻璃粉末液相化明显加强, 但图 2(b) 中所示的颗粒之间的连接较弱也表明了 650°C 下玻璃粉末的液相化及在颗粒表面的浸润还较弱, 厚膜还未很好形成. 从图 2(c) 中可以看出, 750°C 下烧结的厚膜的颗粒之间的结合性已经得到了很大的改善, 颗粒之间出现了明显的团聚烧结现象, 这种团聚致密现象实际上仍由玻璃相引起, 尽管这时 PLT-82 晶相与玻璃相之间已经发生较明显的扩散, 但这时颗粒周围仍被玻璃相包

围, 同时这也说明了在给定的烧结温度范围内厚膜中 BST-80 相和 PLT-82 相仍然以各自的钙钛矿相稳定存在, 相互之间并未出现共烧结现象. 由此可见, 烧结过程中玻璃相在颗粒表面的浸润包裹及发生的颗粒在液相中的部分传质行为正是复合厚膜两相稳定共存及成膜并致密化的主要原因. 图 2(d) 为 750°C 下烧结的玻璃基板上的厚膜的断面照片, 厚膜厚度为 $40\sim 50\mu\text{m}$. 相对于常用的混合金属氧化物粉末通过固相烧结反应制备铁电厚膜的烧结温度 ($1100\sim 1300^\circ\text{C}$) 来看, 本文在 750°C 低温下即可制备得到复合厚膜.

图 3 为 750°C 烧结的 BST-80/PLT-82 厚膜在 $0\sim 300^\circ\text{C}$ 范围内的介电 - 温度曲线 (PLT/BST), 测试频率为 100kHz . 上电极为 0.79mm^2 的圆形银电极. 作为比较, 同时分别给出了 BST-80 厚膜和 PLT-82 厚膜同条件下所测介电 - 温度曲线 (BST) 和 (PLT). 从图 3 中可以看出, BST-80/PLT-82 厚膜的介电常数在 $0\sim 300^\circ\text{C}$ 时在 $540\sim 640$ 之间变化, 介电常数在约 80 和 170°C 这两个温度点出现极大值, 分别为 580 和 640 . 这正好对应于 BST-80 厚膜和 PLT-82 厚膜出现介电峰的位置. 结合有关文献分析^[14,17], BST-80 和 PLT-82 晶相分别在 80 和 170°C 相变使厚膜在这两个温度下出现了介电常数的极大值.

从图 3 中三条介电谱线分析发现, BST-80 厚膜和 PLT-82 厚膜两者介电谱线按一定方式叠加可以近似得到 BST-80/PLT-82 复合厚膜所表现的介电谱线. 由于 750°C 下烧结的厚膜中发生了玻璃相与 PLT-82 晶相之间的扩散, 扩散可能会形成所谓的核 - 壳结构, 即扩散层和原晶相, 扩散层中组分的梯度变化将导致介电谱线上峰的展平^[18,19]. 因而复合厚膜中除了仍有 BST-80 和 PLT-82 晶相所表现出的各自介电行为, 即厚膜介电谱线上的双峰现象外, 还由于厚膜中可能存在的玻璃相与晶相扩散所形成的核 - 壳结构, 使尖锐的介电峰大大宽化, 峰值也大大降低. 这两种现象的共同作用使复合厚膜的介电谱线在宽的温度区域内得到展平. 在 $0\sim 300^\circ\text{C}$ 的温度区域内, 介电常数变化率 $<18\%$.

4 结论

利用溶胶 - 凝胶法于 850°C 下烧结制备的高纯度晶相 BST-80、PLT-82 微粉和 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃粉末混合, 在 750°C 低温下制备出 BST-80 和 PLT-82 晶相稳定共存的复合厚膜. 厚膜的形成主要通过 750°C 下 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃相的浸润及均匀包裹到颗粒表面并经颗粒在玻璃相中一定的液相传质过程而致密化; 通过控制玻璃相的包裹及控制颗粒的扩散实现颗粒相的稳定共存. 厚膜中 PLT-82 晶相的晶格受 Pb^{2+} 离子扩散进入玻璃相而略有缩小. 这种复合厚膜的介电常数在较宽的温度范围 $0\sim 300^\circ\text{C}$ 间的变化率 $<18\%$, 具有较高的温度稳定性.

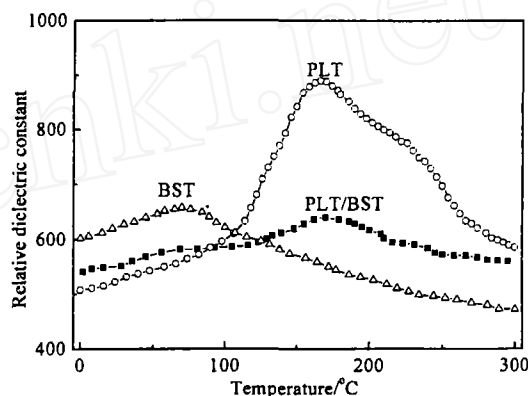


图 3 750°C 烧结的 PLT-82 厚膜 (PLT), BST-80 厚膜 (BST) 和 (c) BST-80/PLT-82 复合厚膜 (PLT/BST) 的介电 - 温度曲线

Fig. 3 Relative dielectric constant as a function of temperature for the PLT-82 thick films (PLT), BST-80 thick films (BST) and BST-80/PLT-82 composite thick films (PLT/BST)

The measurement frequency is 100kHz , and the temperature range $0\sim 300^\circ\text{C}$

参考文献

- [1] Cheng J G, Tang J, Zhang A J, *et al.* *Applied Physics A*, 2000, **71**: 667–670.
- [2] Alguero M, Kholkin A, Calzada M L, *et al.* *Applied Physics A*, 2000, **71**: 195–202.
- [3] Qu W M, Wlodarski W, Green R, *et al.* *Proceedings of 1999 Optoelectronic and Microelectronic Materials Devices*, 1999. 158–161.
- [4] Wolny W W. *Proceedings of the 2000 12th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 2000. ISAF 2000. 2000, **1**: 257–262.
- [5] Burianova L, Kopal A, Nosek J. *Materials Science and Engineering B*, 2003, **99**: 187–191.
- [6] Tavernor A W, Li H P, Stevens R. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, **19**: 1859–1863.
- [7] Hollingsworth M D. *Science*, 2002, **295**: 2410–2413.
- [8] Hornsby J S, Das-Gupta D K. *Journal of Applied Physics*, 2000, **87**: 467–454.
- [9] Wu Y J, Uekawa N F, Sasaki Y, *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, **85**: 1988–1992.
- [10] Wu R, Du P Y, Zhang H F, *et al.* *Journal of Iron and Steel Research International*, 2002, **6**: 220–224.
- [11] Hirofumi S, Hirofumi M, Makoto K. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1999, **16**: 129–134.
- [12] Kim T Y, Jang H M, Cho S M. *Solid State Communications*, 2001, **119**: 527–532.
- [13] Miguel A M, Lourdes C, Lorena P. *Journal of Materials Research*, 1999, **14**: 4302–4306.
- [14] Baltazar-Rodriguesa J, Eiras J A. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, **22**: 2927–2932.
- [15] Alguero M, Calzada M L, Quintana C, *et al.* *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 1999, **68**: 583–592.
- [16] Du P, Miranda Salvado I M, Vilarinho P M. *Thin Solid Films*, 2000, **375**: 19–23.
- [17] Su B, Holmes J E, Cheng B L, *et al.* *Journal of Electroceramics*, 2002, **9**: 113–118.
- [18] Grogger W, Hofer F, Warbichler P, *et al.* *physica status solidi*, 1998, **166** (a): 315–325.
- [19] Yang R Y, Lin M H, Lu H Y. *Acta Materialia*, 2001, **49**: 2597–2607.

Low Temperature Preparation of the Temperature-stable $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{TiO}_3/\text{Pb}_{0.82}\text{La}_{0.12}\text{TiO}_3$ Composite Thick Films

WU Rong, DU Pi-Yi, WENG Wen-Jian, HAN Gao-Rong

(State Key Lab of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Sol-gel derived $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{TiO}_3$ and $\text{Pb}_{0.82}\text{La}_{0.12}\text{TiO}_3$ ferroelectric powders and a low-melting $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ glass powder were mixed to prepare paste. The composite thick films were successfully prepared by screen printing onto the quartz glass substrates with the ITO bottom electrode and then calcined in the sealed silica tube at the low temperature between 550°C and 750°C. XRD, SEM and LCR were used to measure the structure and dielectric constants of the composite thick films. The results show that the high infiltration of the $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ liquid phase in the thick film gives rise to the ferroelectric powders uniform encapsulated by the $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ phase at the temperature of 750°C and then the mass transport through the liquid phase, which promote the densification of the thick film. The stable coexistence between the $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{TiO}_3$ and $\text{Pb}_{0.82}\text{La}_{0.12}\text{TiO}_3$ crystal phases can be controlled directly by both the glass phase encapsulated and the diffusion from the particles to the glass phase. The slight reduction of the lattice of the PLT-82 crystal phase in the thick film occurs due to Pb^{2+} ion vacancy generated by the diffusion. The relative dielectric constant of the composite thick films exhibits the temperature-stable behavior. The variance of the dielectric constants is less than 18% in the temperature range 0~300°C

Key words temperature-stable; composite thick film; BST; PLT