

烧结时间对钛酸锶钡基陶瓷介电性能 及微观形貌的影响

张 晨¹, 曲远方²

(1. 江苏科技大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212003)

(2. 天津大学 材料科学与工程学院, 天津 300072)

摘 要: 采用传统固相法制备 $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ 基电容器介质陶瓷, 研究了烧结过程中不同保温时间对体系微观形貌及介电性能的影响, 为确定其最佳烧结工艺参数提供依据. 结果表明: 随着保温时间延长, 该介电陶瓷体系晶粒发育逐渐完全, 气孔率降低; 各测试频率下陶瓷室温相对介电常数均得到提高, 而室温介电损耗均显著降低. 由于粒界缓冲作用减弱, $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ 基介电陶瓷的温度稳定性在低温区间内 ($-20 \sim 90\text{ }^\circ\text{C}$) 随烧结时间增长有所降低. 此外, 该体系介电陶瓷的相对介电常数在高于 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 温区内出现明显频率依赖关系.

关键词: 陶瓷; 烧结; 介电性能; 微观形貌

中图分类号: TM281

文献标志码: A

文章编号: 1673-4807(2012)02-0137-04

Effects of sintering time on the dielectric properties and morphologies of barium strontium titanate based ceramics

Zhang Chen¹, Qu Yuanfang²

(1. School of Material Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang Jiangsu 212003, China)

(2. School of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The morphologies and dielectric properties of $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ based ceramics for capacitor applications prepared by conventional solid state method were investigated with variation of holding time during the sintering process for the purpose of obtaining the suitable sintering parameters. It was revealed that the crystalline grains grew up gradually and the porosity of dielectric ceramics decreased with the increasing sintering time. At room temperature the relative dielectric constant of studied ceramics increased while the dielectric loss decreased notably with the increase of sintering time under different frequencies. The thermal stability of $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ based dielectric ceramics was found to decrease with the increase of sintering time at low temperature range ($-20 \sim 90\text{ }^\circ\text{C}$), which was attributed to the weakened cushion of grain boundaries and a significant frequency dependence of relative dielectric constant appeared above $260\text{ }^\circ\text{C}$.

Key words: ceramics; sintering; dielectric property; morphology

自 20 世纪 40 年代钛酸钡 (BaTiO_3) 陶瓷的铁电性被发现以来^[1], 凭借其优良的介电、压电、铁电性能, 成为电子陶瓷中的基础材料之一^[2]. 随着电子陶瓷元件日益向微型、轻量、多功能、高可靠和高稳定的方向发展^[3], 作为电容器介质材料的 BaTiO_3 陶瓷被寄予了诸多更高的要求.

钛酸锶钡 ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, BST) 作为 BaTiO_3 与 SrTiO_3 的无限固溶体, 兼顾了 BaTiO_3 的高介电性与

SrTiO_3 低损耗性的特点^[4], 逐渐成为介电陶瓷材料的研究热点之一. 为了克服温度稳定性欠佳等缺点^[5], 满足不同应用领域的需求, BST 的改性研究屡见报道^[6-7], 其中, 稀土元素氧化物在对 BST 陶瓷介电性能改善方面具有突出效果. 文献[8]研究了 Dy_2O_3 对 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 电容器陶瓷介电性能的影响, 发现随着 Dy_2O_3 添加量的增大, 介电损耗逐渐减小, 通过组成调整介电常数可达 5 245, 介电损耗仅

为 0.002 6, DC 击穿场强为 5.5 MV/mm. 在提高温度稳定性方面, 文献[9]通过制备 Y_2O_3 和 Dy_2O_3 掺杂的 $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ 电容器陶瓷, 获得了容温变化率仅为 14.1% 的电容器瓷料, 其介电常数可达 3 658, 介电损耗为 0.009 3. 此外, 烧结工艺的优化对 BST 基介电陶瓷性能的提高也起到至关重要的作用^[10-11]. 文献[12]在探讨烧结对 $(Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO_3$ 陶瓷介电性能影响时发现, 适当的烧结条件尤其是保温时间可提高其介电常数及剩余极化强度.

本文则以传统固相法制备了组成固定的 Y_2O_3 掺杂 BST 基介电陶瓷, 系统研究烧结工艺过程中保温时间对 $(Ba_{0.732}Sr_{0.26}Y_{0.008})TiO_{3.004}$ 基陶瓷介电性能及微观形貌的影响.

1 实验

1.1 原料的制备

本实验采用传统固相法陶瓷制备工艺, 以 $BaCO_3$ (分析纯, > 99.0%), $SrCO_3$ (化学纯, > 97.0%), TiO_2 (分析纯, > 99.0%), Y_2O_3 (分析纯, > 98.0%) 为主要原料. 按分子式 $(Ba_{0.732}Sr_{0.26}Y_{0.008})TiO_{3.004}$ 将起始原料混合, 使用直径 $\Phi 10$ cm $\times 10$ cm 的尼龙罐及玛瑙球湿法球磨 4 h; 烘干后所得粉体在 1 080 $^{\circ}C$ 保温 2 h 预合成; 随炉冷却后加入 0.2% MgO , 0.2% MnO_2 以及 0.2% ZnO , 二次湿磨 6 h 后烘干; 加入 5% 的聚乙烯醇(PVA)造粒, 在 250 MPa 的压强下压成直径为 $\Phi 10$ mm, 厚为 2 mm 的坯体; 各试样在 200 $^{\circ}C$ 附近排胶, 在

1 300 $^{\circ}C$ 下分别烧结 1, 2, 3, 4, 5 h 制得介电陶瓷. 烧成的试样经超声波清洗后, 涂覆非欧姆接触的表面银浆在 530 $^{\circ}C$ 下烧银.

1.2 测试方法

室温下各试样的电容量 C 和损耗因子 D 采用 YY 2811 型 Automatic LCR Meter 4425 在 100 Hz, 1 kHz 以及 10 kHz 下进行测试, 体系的介电温谱由 Automatic LCR Meter 4425 结合智能温度控制系统在上述频率下测得. 试样的相对介电常数 ϵ_r 及介电损耗 $\tan \delta$ 分别为

$$\epsilon_r = \frac{14.4Ch}{\Phi^2} \quad (1)$$

$$\tan \delta = \frac{fD}{1\ 000} \quad (2)$$

式中: h 为试样的厚度, Φ 为试样的电极直径, f 为测试频率.

采用 PhilipXL30 ESEM 型扫描电镜对各超声波清洗后的陶瓷试样进行表面微观形貌观察.

2 结果与讨论

2.1 烧结时间对 $(Ba_{0.732}Sr_{0.26}Y_{0.008})TiO_{3.004}$ 基陶瓷微观形貌的影响

不同保温时间下 $(Ba_{0.732}Sr_{0.26}Y_{0.008})TiO_{3.004}$ 基陶瓷的表面微观形貌如图 1. 随着保温时间延长, 晶粒发育逐渐完全, 气孔率降低. 保温时间为 1 h 时, 晶粒形状不规则且气孔率大; 保温时间为 5 h 时, 晶粒形状规则且平均粒径有所增大.

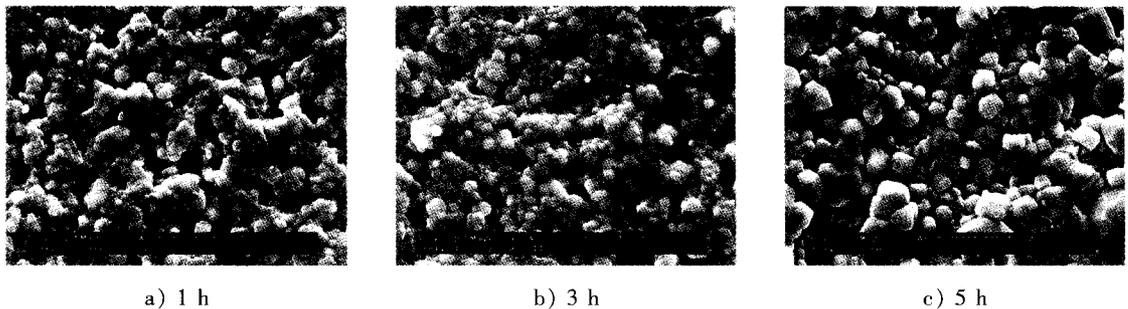


图 1 $(Ba_{0.732}Sr_{0.26}Y_{0.008})TiO_{3.004}$ 基陶瓷表面微观形貌
Fig. 1 Surface morphologies of $(Ba_{0.732}Sr_{0.26}Y_{0.008})TiO_{3.004}$ based ceramics

2.2 烧结时间对 $(Ba_{0.732}Sr_{0.26}Y_{0.008})TiO_{3.004}$ 基陶瓷室温介电性能的影响

不同保温时间下 $(Ba_{0.732}Sr_{0.26}Y_{0.008})TiO_{3.004}$ 基陶瓷在 100 Hz, 1 kHz 以及 10 kHz 测试频率下的室温相对介电常数如表 1. 随着保温时间的增长, 各个测试频率下试样的室温相对介电常数均逐渐增大; 随着测试频率的增大, 各试样的室温相对介电

常数均有所减小. 在 1 kHz 测试频率下, 保温 5 h 获得的 $(Ba_{0.732}Sr_{0.26}Y_{0.008})TiO_{3.004}$ 基陶瓷试样室温相对介电常数可达 2 500 以上.

不同保温时间 $(Ba_{0.732}Sr_{0.26}Y_{0.008})TiO_{3.004}$ 基陶瓷在 100 Hz, 1 kHz 以及 10 kHz 测试频率下的室温介电损耗如表 2. 在不同测试频率下, 随着保温时间延长, 各 $(Ba_{0.732}Sr_{0.26}Y_{0.008})TiO_{3.004}$ 基陶瓷试样的室温介电损耗

逐渐减小,且保温时间超过 3 h 后试样室温介电损耗的减小趋势减缓. 随着测试频率的增大,保温时间高于 2 h 的陶瓷试样室温介电损耗均先减小后增大. 在 1 kHz 测试频率下,保温 5 h 获得的 $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ 基陶瓷试样室温介电损耗最低.

表 1 $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ 基陶瓷室温相对介电常数
Table 1 Relative dielectric constant of $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ based ceramics at room temperature

编号	t/h	ϵ_r		
		100 Hz	1 kHz	10 kHz
T1	1	2 166	2 098	2 070
T2	2	2 197	2 179	2 165
T3	3	2 360	2 335	2 318
T4	4	2 478	2 452	2 432
T5	5	2 543	2 519	2 503

表 2 $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ 基陶瓷室温介电损耗
Table 2 Dielectric loss of $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ based ceramics at room temperature

编号	t/h	tan δ		
		100 Hz	1 kHz	10 kHz
T1	1	0.016 8	0.009 8	0.007 9
T2	2	0.008 0	0.006 3	0.007 0
T3	3	0.006 8	0.005 5	0.005 9
T4	4	0.006 8	0.005 5	0.005 9
T5	5	0.006 2	0.005 4	0.005 8

综上, $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ 基陶瓷在各测试频率下要获得较大的室温相对介电常数以及较小的介电损耗,需在该介电陶瓷烧结过程中维持较长的保温时间.

2.3 烧结时间对 $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ 基陶瓷介电温谱的影响

在测试频率为 1 kHz 时,在 $-20 \sim 90$ °C 温区内不同保温时间 $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ 基陶瓷介电温谱如图 2. 随测试温度升高各保温时间陶瓷试样的相对介电常数均呈现减小趋势. 在整个测试温度区间内,试样保温时间越长,其相对介电常数越大. 在 -20 °C 保温 1 h 试样相对介电常数约为 2 600,而保温 5 h 试样相对介电常数可达 4 000 以上;在 90 °C 各保温时间 $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ 基陶瓷试样相对介电常数差异较小,均约为 1 400. 由此, $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ 基介电陶瓷的温度稳定性在 $-20 \sim 90$ °C 温区内随烧结时间增长有所降低. 这与 $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ 基介电陶瓷多晶结构中晶粒间界的缓冲作用密切相关,这种缓冲作用的大小及其有效程度又与陶瓷晶粒的大小直接关联. 保

温时间延长, $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ 基陶瓷平均粒径增大(图 1),由微粒化引起的粒界缓冲作用减弱,介电温谱逐渐陡峭,温度稳定性降低.

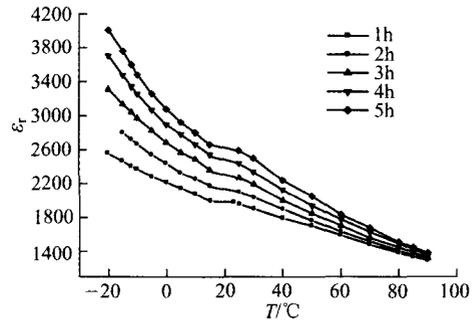


图 2 1 kHz 下 $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ 基陶瓷介电温谱

Fig. 2 Temperature dependence of relative dielectric constant for $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ based ceramics at 1 kHz

不同测试频率下,在 $100 \sim 400$ °C 高温区间内不同保温时间 $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ 基陶瓷介电温谱如图 3. 在 100 Hz, 1 kHz 和 10 kHz 下,随温度升高各保温时间试样的相对介电常数均先减小后增大. 保温 5 h 的 $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ 基陶瓷在测试温度高于 200 °C 时相对介电常数随测试频率呈现出明显依赖关系;测试温度高于 220 °C 时保温 3 h 试样相对介电常数依赖测试频率发生显著变化;测试温度高于 260 °C 时保温 1 h 试样的相对介电常数才与测试频率具有明显依赖关系.

3 结论

采用传统固相法制备 $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ 基介电陶瓷,研究了工艺过程中烧结保温时间对该体系相对介电常数、介电损耗、介电温谱及微观形貌的影响. 得出如下结论:

- 1) 随着保温时间延长, $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ 基陶瓷晶粒发育逐渐完全,平均粒径增大,气孔率降低;
- 2) 其室温相对介电常数在各测试频率下均随保温时间增长而提高,同时室温介电损耗显著降低;
- 3) 保温时间增长, $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ 基介电陶瓷的温度稳定性降低,为获得综合性能优越的电容器介质陶瓷,烧结过程中应选择适当的保温时间;
- 4) $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ 基陶瓷试样相对介电常数均在高于 260 °C 温区内出现明显频率依赖关系.

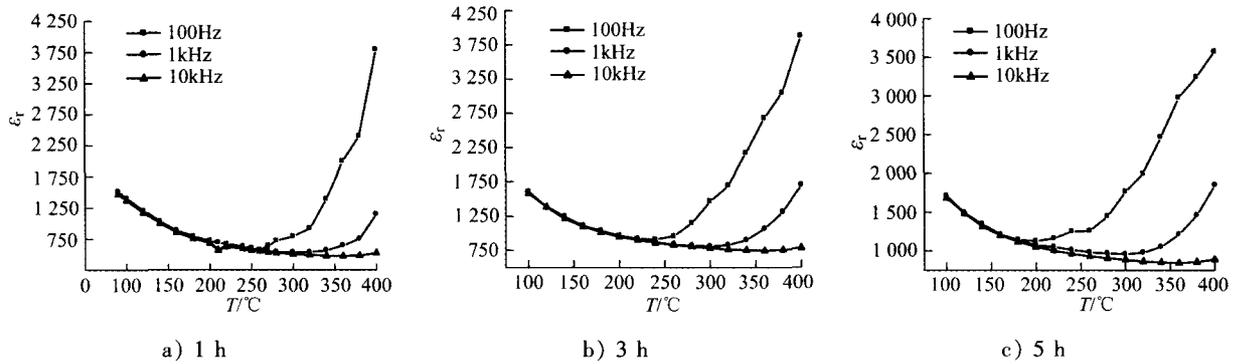


图 3 各频率下 $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ 基陶瓷介电温谱
 Fig. 3 Temperature dependence of relative dielectric constant for $(\text{Ba}_{0.732}\text{Sr}_{0.26}\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ based ceramics at different frequencies

参考文献 (References)

- [1] Haertling G H. Ferroelectric ceramics: history and technology [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82(4): 797-818.
- [2] 邓湘云, 王晓慧, 李龙土, 等. 纳米钛酸钡陶瓷的制备及其结构和性能 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(z2): 713-715.
 Deng Xiangyun, Wang Xiaohui, Li Longtu, et al. Preparation, structure and characterization of nano-grained barium titanate ceramics [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(z2): 713-715. (in Chinese)
- [3] 刘岗, 严岩, 王峰, 等. 电子陶瓷用钛酸钡粉体制备方法研究进展 [J]. *绝缘材料*, 2006, 39(1): 56-58, 63.
 Liu Gang, Yan Yan, Wang Feng, et al. Progress on preparation technology of barium titanate powder used in electronic ceramic [J]. *Insulating Materials*, 2006, 39(1): 56-58, 63. (in Chinese)
- [4] 王平, 吴思华, 李之锋, 等. 钛酸锶钡基高压陶瓷电容器材料的研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2009, 28(2): 336-340.
 Wang Ping, Wu Sihua, Li Zhifeng, et al. Study on the $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ -based high voltage ceramic capacitor materials [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2009, 28(2): 336-340. (in Chinese)
- [5] 朱景川, 程华容, 尹钟大, 等. 钛酸锶铅梯度功能陶瓷的显微结构及介电性能 [J]. *无机材料学报*, 2002, 17(5): 992-998.
 Zhu Jingchuan, Cheng Huarong, Yin Zhongda, et al. Microstructure and dielectric property of strontium-lead titanate functionally graded ceramics [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, 17(5): 992-998. (in Chinese)
- [6] Liu S J, Zenou V Y, Sus I, et al. Structure-dielectric property relationship for vanadium-and scandium-doped barium strontium titanate [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(8): 2647-2657.
- [7] 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.
- [8] Huang Xinyou, Gao Chunhua, Chen Xiangchong, et al. Dielectric properties of Dy_2O_3 -doped $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ ceramics [J]. *Journal of Rare Earths*, 2004, 22(z3): 226-228.
- [9] Zhao Chen, Huang Xinyou, Guan Hao, et al. Effect of Y_2O_3 and Dy_2O_3 on dielectric properties of $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ series capacitor ceramics [J]. *Journal of Rare Earths*, 2007, 25(Sup. 2): 197-200.
- [10] 杨文, 常爱民, 杨邦朝. 晶粒尺寸对 $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{TiO}_3$ 陶瓷介电电特性影响 [J]. *硅酸盐学报*, 2002, 30(3): 390-392, 397.
 Yang Wen, Chang Aimin, Yang Bangchao. Effect of grain size on dielectric and ferroelectric properties of $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{TiO}_3$ ceramics [J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2002, 30(3): 390-392, 397. (in Chinese)
- [11] 程华容, 朱景川, 全在昊, 等. 烧结工艺对 B_2O_3 掺杂 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 梯度陶瓷介电性能的影响 [J]. *无机材料学报*, 2005, 20(5): 1145-1152.
 Cheng Huarong, Zhu Jingchuan, Quan Zaihao, et al. Effect of sintering process on dielectric properties of B_2O_3 -doped $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ graded ceramics [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2005, 20(5): 1145-1152. (in Chinese)
- [12] Szymczak L, Ujma Z, Hańderek J, et al. Sintering effects on dielectric properties of $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ ceramics [J]. *Ceramics International*, 2004, 30(6): 1003-1008.

(责任编辑: 顾琳)