

微波烧结法制备 $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ 热释电陶瓷

杨文^{1,2)} 常爱民^{1,2)} 杨邦朝²⁾

¹⁾电子科技大学微电子与固体电子学院, 四川, 成都, 610054;

²⁾中国科学院新疆物理研究所, 新疆, 乌鲁木齐, 830011)

摘要 采用溶胶-凝胶工艺制备了 $(Ba, Sr)TiO_3$ 凝胶, 并利用微波烧结技术对粉体进行了合成和烧结, 获得了晶粒尺寸在 $1\mu m$ 以内的 $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ 热释电陶瓷. 对样品的介电特性和热释电特性进行了测试, 分析了微波烧结工艺对材料电性能的影响. 实验结果表明: 该工艺可将钙钛矿相的合成温度由 $1100^\circ C$ 降低至 $900^\circ C$, 并在 $1310^\circ C$ 烧结 25 min 获得细晶粒的 $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$, 其热释电系数和介电常数与传统陶瓷相差不大, 从而材料的热释电响应优值因子要比传统方法获得的样品提高了近 1 倍.

关键词 钛酸锶钡陶瓷, 微波烧结, 溶胶-凝胶, 介电特性, 热释电特性.

$Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ PYROELECTRIC CERAMICS PREPARED BY MICROWAVE SINTERING

YANG Wen^{1,2)} CHANG Ai-Min^{1,2)} YANG Bang-Chao¹⁾

¹⁾Institute of Microelectronic and Solid Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China;

²⁾Xinjing Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Urumqi, Xinjinag 830011, China)

Abstract The $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ ceramic materials were prepared by sol-gel processing and microwave sintering, and their dielectric properties and pyroelectric properties were studied and compared with the same componential material prepared by conventional processing. The experimental results showed that the synthetic temperature of the BST powder can be reduced from $1100^\circ C$ to $900^\circ C$, and the BST ceramic with fine grains ($\sim 1\mu m$) can be obtained at $1310^\circ C$ for 25 min by microwave sintering. In comparison of conventional ceramics, by this method, the relative dielectric constant and pyroelectric coefficient of the BST sample change slightly while the dielectric loss reduces greatly; thereby the pyroelectric figure-of-merit is increased to two times of the conventional materials.

Key words barium strontium titanate ceramics, microwave sintering, sol-gel, dielectric properties, pyroelectric properties.

引言

热释电陶瓷材料在红外成像领域的应用研究近年来越来越受到重视. 对于单元型大面积热释电探测器而言, 材料的热释电系数越大, 介电常数和介电损耗越小, 则材料的热释电探测优值 (figure-of-merit, FOM) 就越高. 但在探测器阵列和热成像系统中, 小面积的探测单元应具有适当大的电容 (接近或稍大于放大器的输入电容), 这就要求材料的热释电系数要大, 而且介电常数也要高, 在这种情况下使本征铁电体在介电模式下工作, 可以获得较大的热释电响应^[1]. $(Ba, Sr)TiO_3$ 材料就是一种典型的红外热释电材料^[2], 它具有较高的热释电系数和适当的

介电常数, 居里温度可以通过调节配方控制在室温附近, 是理想的介电辐射测量计材料, 90 年代初这种低成本、非制冷的红外探测材料已经被美国 IT 公司等成功地应用于红外成像系统.

理论上, 细晶粒的致密陶瓷应该具有较好的介电特性^[3]. 很多科技工作者在 $(Ba, Sr)TiO_3$ 材料制备方面做了大量研究工作, 快速烧结^[4]、液相烧结^[5]、放电等离子烧结^[6]以及速控烧结^[7]等方法在获得细晶粒尺寸的 $(Ba, Sr)TiO_3$ 陶瓷方面都取得了有效的结果, 所获得的陶瓷样品被证明在性能上与传统方法有很大的差异. 近年来的研究表明: 微波烧结方法相对于传统烧结方法能够加速材料中的传质过程, 获得细晶粒的致密陶瓷^[8,9].

本工作通过溶胶-凝胶方法和微波处理工艺在低温下合成 $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ 陶瓷粉体, 以获得烧结活性较高的纳米粉体, 并利用微波烧结技术来获得细晶粒的 $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ 致密陶瓷. 实验研究了样品的介电特性和热释电特性, 并与传统制备方法进行了比较, 取得了很有意义的实验结果.

1 实验过程

1.1 样品制备

采用分析纯的乙酸钡 ($Ba(CH_3COO)_2$)、乙酸锶 ($Sr(CH_3COO)_2$) 及钛酸丁酯 ($Ti(OC_4H_9)_4$) 为主要原料, 以无水乙醇、冰乙酸、蒸馏水等作为溶剂和稳定剂, 具体工艺流程参考文献 [10]. 在 $50^\circ C$ 条件下进行干燥获得 BST 凝胶, 使用微波加热的方法对凝胶在 $900^\circ C$ 处理 0.5h, 合成 $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ 陶瓷粉体. 将粉体压制成 $\Phi 20mm$ 柱体, 在 MW-863 多模式微波炉内进行烧结, 微波频率 2.45 GHz. 采用屏蔽式热电偶在样品表面接触式测温, 烧结条件为 $1310^\circ C$ 30min, 升降温速度约为 $15^\circ C/min$, 获得陶瓷样品 a. 陶瓷样品使用半导体加工工艺, 切割划片为 $4.0 mm \times 4.0 mm \times 0.2 mm$ 的芯片, 两面蒸镀 Au 电极, 再进行介电性能的测试.

传统工艺合成 $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ 热释电陶瓷使用球磨方法制粉, 采用分析纯的 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 TiO_2 作为原料, 按配比称取混合后, 加入乙醇球磨 10 h, 在 $1100^\circ C$ 箱式炉内煅烧 2 h 获得粉体. 粉体成型后, 使用常规烧结方法在 $1410^\circ C$ 烧结 2h, 升降温速度为 $5^\circ C/min$, 获得陶瓷样品 b.

1.2 测试与分析

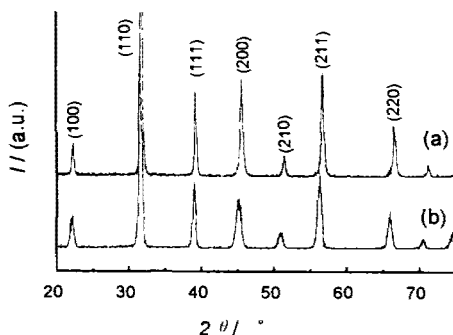


图 1 不同工艺制备的 $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ 粉体 XRD 谱图

(a) 微波烧结 (b) 传统烧结

Fig.1 XRD patterns of $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ powder prepared by different processing

(a) microwave sintering (b) conventional sintering

陶瓷粉体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

$$D = K\lambda / (B \cos\theta)$$

计算获得, 式中 K 为 Scherrer 常数 (0.89), λ 为 X 射线波长, B 为衍射峰的半峰宽 (FWHM).

材料的介电常数和介电损耗因子使用 HP4194A 复阻测试仪在不同的静态温度下进行测试, 测量频率为 1kHz. 将样品在 $120^\circ C$ 硅油中施加 $30kV/mm$ 的直流电场极化 30min, 在维持电场情况下将温度降至 $0^\circ C$, 再撤去电场, 样品两端短路 10min 后再进行热释电电流的测试. 采用 Byer-Roundy 法, 测试温区由 $-10^\circ C \sim 80^\circ C$, 升温速度 $3^\circ C/min$. 热释电系数 p 计算公式为

$$i = -Ap(dT/dt).$$

式中 i 为热释电电流, A 为电极面积, dT/dt 为升降温速度.

2 结果与讨论

2.1 粉体合成

使用传统工艺一般都要在 $1100^\circ C$ 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 $1100^\circ C$ 煅烧 2h 合成了

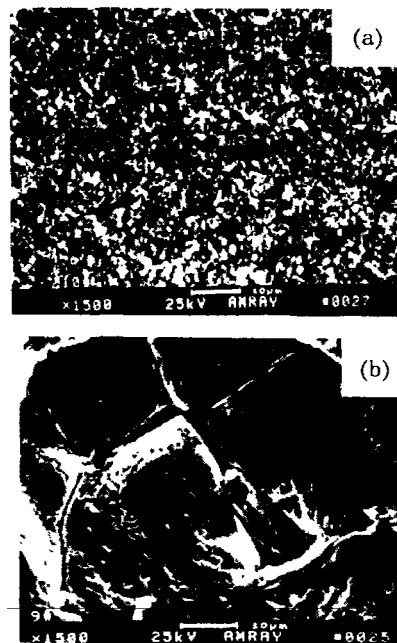


图 2 不同工艺制备的 $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ 样品的 SEM 照片

(a) 微波烧结 (b) 传统烧结

Fig.2 SEM photographs of $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ ceramic prepared by different processing

(a) microwave sintering (b) conventional sintering

$Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ 粉体,其晶粒尺寸约 320nm.而采用溶胶-凝胶工艺制备的 BST 凝胶,用微波烧结工艺进行处理,在 900℃ 恒温 30min 就已经完全形成钙钛矿相(参见图 1).经计算,采用溶胶-凝胶法和微波烧结工艺所得到粉体的晶粒尺寸要比传统工艺合成的粉体低近一个数量级,约为 50nm.传统制粉方法是利用外部辐射式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,在晶相完全形成时晶粒已经长大,粉体烧结活性降低,对后道烧结工艺不利.Sol-gel 方法使反应物在低温下的溶液中形成氧化物网络,基于分子水平上的反应过程可以降低晶体温度,而微波处理技术又利用了材料内部分子随微波场的变化而产生谐振,使其温度升高.材料的“微波效应”降低了反应的活化能,提高了反应速率,加速了晶界扩散,从而使钙钛矿相能在较低的温度和较短的时间内合成^[9],获得了烧结活性很高的 $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ 纳米陶瓷粉体.

2.2 成瓷情况

固相合成的钛酸钡基粉体,经过传统烧结工艺烧结,其成瓷温度通常在 1400℃ 左右,且晶粒尺寸很大,一般在 10 μ m 左右或更高.本工作通过溶胶-凝胶法和微波处理工艺获得的纳米级粉体,烧结活性很高,经过成型后,置于微波炉内在 1310℃ 经 25min 烧结就已经成瓷,陶瓷晶粒的尺寸降低到 1 μ m 以内,比传统烧结样品低 1 个数量级(参见图 2).尽管陶瓷样品 a 体内具有丰富的尺寸小且分布均匀的气孔(见图 2),但其致密度仍然略高于传统方法制备的陶瓷样品 b(见表 1).在微波加热过程中,材料中的带电粒子随电磁场产生谐振,从而获得附加能量,粒子迁移更容易,晶格间的扩散速度加快,材料能够在较低的温度和较短的时间达到致密^[9].传统固相烧结理论认为:陶瓷烧结过程中,晶粒的粗化和材料的致密化同时进行,但又主要发生在不同的阶段,晶粒的粗化主要发生在低温段,而致

密化过程发生在高温段^[5].微波烧结的体加热效应相对于传统烧结的表面加热效应,能够在保证均匀加热的同时快速升降温,从而抑制了晶粒长大^[9],获得了细晶粒的 $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ 致密陶瓷.

2.3 介电特性

图 3 为实验样品的介电常数和介电损耗因子在 1kHz 条件下与温度的关系.可以看出,微波烧结样品和传统结样品的居里温度基本一致,居里温度附近样品 a 的介电常数与样品 b 基本相同,而二者的介电损耗因子却有显著差异.一般认为:晶粒尺寸对材料的介电特性会产生较大的影响,晶界的电容率较小,随着晶粒的减小,晶界的体积增大,导致电容率有减小的趋势.另一方面,畴壁对电容率的贡献可以写为 $\epsilon_w = k/\sqrt{a}$,式中 a 为粒径, K 为比例常数.小晶粒中单位体积内畴壁面积增大,畴壁运动对电容率的贡献就相应增加,材料的介电常数是两种相反因素共同作用的结果^[3].材料的介电损失一般认为由畴壁移和电传导两种机制造成.在本实验中微波烧结在样品中产生了大量离子缺陷,这些缺陷可以通过以下几种途径实现对畴壁的钉扎,使材料的介电损失减小^[11]:(1) 有些缺陷可以沿自发极化方向产生双极子电矩而使电畴稳定;(2) 缺陷可以向畴壁处扩散而使畴壁固定在适当位置;(3) 晶界处的缺陷通过极化使其位置得以调整从而稳定畴壁.

2.4 热释电性能

图 4 为不同工艺样品的热释电系数随温度的变化关系.使用微波烧结工艺获得的样品 a 的热释电

表 1 不同工艺制备的 $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ 陶瓷样品特性比较

Table 1 Properties of $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ samples prepared by different processing

样品	粉体制备	烧结工艺	致密度 ($g \cdot cm^{-3}$)	晶粒尺寸 (μm)
a	溶胶-凝胶法 微波处理工艺 900℃, 30min	微波烧结 1310℃, 25min	5.40	0.8
b	混合球磨法 传统煅烧工艺 1100℃, 120min	传统烧结 1410℃, 120min	5.37	18.0

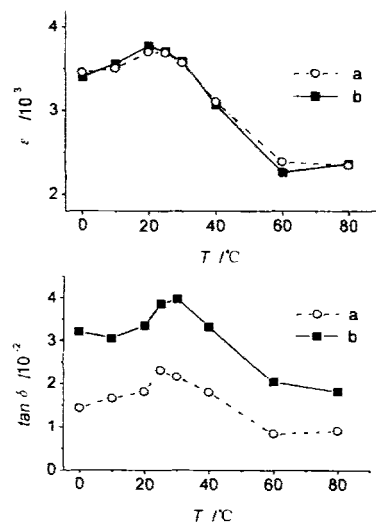


图 3 样品介电常数 ϵ 和介电损耗 $\tan\delta$ 随温度的变化关系
Fig. 3 Temperature dependence of the dielectric constant ϵ and dielectric loss $\tan\delta$ of samples

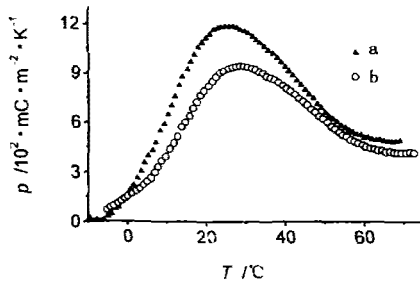


图4 样品的热释电系数随温度关系

Fig. 4 Temperature dependence of the pyroelectric coefficient of samples

系数峰值高于传统烧结样品 b, 峰值温度略有下降. 热释电系数与陶瓷晶格结构有关, 可以认为微波烧结工艺对材料的四方率 c/a (c 轴与 a 轴的长度比) 比产生了影响. 热释电器件都是在室温附近工作, 该温度点热释电系数的大小直接影响器件的探测效果, 同时表征热释电探测率的材料优值因子还与材料的介电特性紧密相关^[2], 即

$$FOM = p / (d \cdot \epsilon \cdot \tan \delta).$$

这里 p 为热释电系数, d 为样品厚度. 表 2 列出两种样品在 25°C 时的热释电系数和材料优值因子, 从中可以发现, 样品 a 的热释电系数与样品 b 差别不太大, 但由于它们的介电特性尤其是介电损耗因子相差甚远, 造成材料 a 的优值因子比 b 提高了近 1 倍. 这说明用溶胶-凝胶法和微波烧结工艺获得的 $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ 陶瓷材料与传统工艺获得的同种材料相比, 其热释电探测性能得到了较大改善, 有望在热释电探测材料的改性研究方面取得突破.

3 结论

(1) 采用溶胶-凝胶法和微波烧结工艺可以大大降低 BST 相的合成温度, 缩短合成时间, 在 900°C 获得了粒径较小的粉体材料, 该材料使用微波烧结工艺可以在 1310°C 温度下烧结成瓷, 晶粒尺寸可以降低至 1 μm 以内.

(2) 用溶胶-凝胶法和微波烧结工艺获得的热释电材料的热释电系数较之传统工艺制作的材料相差不大, 但介电特性尤其是介电损耗有显著差别, 使材料的热释电优值因子提高了将近 1 倍. 微波烧结工艺有可能成为热释电材料改性的有效途径.

表 2 样品的介电和热释电特性

Table 2 Dielectric and pyroelectric properties of the samples

样品	ϵ	$\tan \delta$	p $/\mu\text{C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	d $/\mu\text{m}$	FOM $/\mu\text{C} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$
a	3702	0.0231	1185	200	0.0693
b	3688	0.0387	920	200	0.0322

REFERENCES

- [1] Whatmore R W, Osbond P C, Shorrocks N M. Ferroelectric materials for thermal IR detectors. *Ferroelectrics*, 1987, **68**, 351—367
- [2] Sengupta S, Sengupta L C, Synowczynski J, et al. Novel pyroelectric sensor materials. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Contr.*, 1998, **45**(6):1444—1452
- [3] Arlt G, Hennings D, With G. Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics. *J. Appl. Phys.*, 1985, **58**(4):1619—1625
- [4] Zhu W, Wang C C, Akbar S A, et al. Fast-sintering of hydrothermally synthesized $BaTiO_3$ powders and their dielectric properties. *J. Mater. Sci.*, 1997, **32**:4303—4307
- [5] Rhim S M, Bak H, Hong S, et al. Effect of heating rate on the sintering behavior and the dielectric properties of ceramics prepared by boron-containing liquid-phase sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**(12):3009—3013
- [6] LUAN Wei-Ling, Gao Lian, GUO Jing-Kun. Study on microstructure and dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics. *Chinese J. Inorgan. Mater* (栾伟玲, 高濂, 郭景坤. 细晶粒 $BaTiO_3$ 陶瓷的微结构及介电性能分析. *无机材料学报*), 2000, **15**(6):1043—1049
- [7] Bykov A I, Polotai A V, Ragulya A V, et al. Theory and technology of sintering, heat, and chemical heat-treatment process. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2000, **39**(7-8):395—402
- [8] Derling S, Abicht H P. Microwave sintering of $BaTiO_3$ -based ceramics. *J. Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 1996, **31**(4):221—227
- [9] Chang H Y, Liu K S. Conventional and microwave sintering studies of $SrTiO_3$. *J. Mater. Res.*, 1995, **10**(8):2052—2059
- [10] ZENG Hua-Rong, QU Cui-Feng, Yao Chun-Hua, et al. Preparation of $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ pyroelectric ceramics by sol-gel technique. *Chinese J. Inorgan. Mater* (曾华容, 瞿翠凤, 姚春华, 等. 溶胶-凝胶法制备 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 热释电陶瓷材料. *无机材料学报*), 1999, **14**(1):101—106
- [11] YIN Fu-Xing, GU Nan-Ju. Crystal structures and dielectric properties of ferroelectric ceramics. *Materials Science and Engineering* (殷福星, 谷南驹. 铁电体陶瓷的结构及介电特性. *材料科学与工程*), 1995, **13**(2):28—33