

两步加压法制备高介电调谐率的 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 厚膜

刘俊, 曾亦可, 姜胜林, 张光祖

(华中科技大学 光学与电子信息学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:在传统的丝网印刷厚膜制备工艺中增加了两步加压预处理流程, 采用这种新方法制备了致密的 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ (BST) 厚膜, 并系统地研究了两步加压法对 BST 厚膜微结构和介电性能的影响。结果表明, 与传统工艺相比, 两步加压法可使 BST 厚膜获得更致密的微结构和更高的介电调谐率。在 20 °C 和 10 kHz 环境下, 厚膜的介电常数和介电损耗分别为 958 和 0.013 4, 6 kV/mm 偏场下介电调谐率和优值分别为 48.6% 和 36.3。

关键词: $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ (BST) 厚膜; 两步加压; 孔洞率; 介电性能; 调谐率

中图分类号: TN384; TM22

文献标识码: A

The Fabrication of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ Thick Films with Enhanced Dielectric Tunability by Two-step Pressing Method

LIU Jun, ZENG Yike, JIANG Shenglin, ZHANG Guangzu

(School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Tunable $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ (BST) thick films were fabricated by the screen-printing process. The two-step pressing method was introduced to the fabrication process to increase the density of the thick films. The influence of the two-step pressing method on the microstructure and dielectric properties of films was discussed. Compared with the BST thick films prepared with the conventional screen-printing process, the thick films pretreated by the two-step pressing method exhibited much lower porosity and better dielectric properties. Under the condition of 20 °C and 10 kHz, the moderate dielectric constant was 958, the low dielectric loss was 0.013 4, and the high tunability was 48.6%, figure-of-merit was 36.3 (at 6 kV/mm) respectively.

Key words: BST; two-step pressing process; porosity; dielectric properties; tunability

0 引言

钛酸锶钡(BST)材料具有高介电调谐率和低介电损耗的优异特性,在变容器、谐振器、移相器和滤波器等微波器件中具有广泛的应用前景^[1-5]。丝网印刷工艺具有成本低,易操作,可大规模生产等优点,是制备 BST 厚膜的常用方法^[6-7]。但采用这种工艺制备 BST 厚膜仍存在一些不足。首先,制备厚膜浆料时,通常在陶瓷粉末中添加质量分数超过 30% 的有机物^[8-9],而这些有机物挥发时会在厚膜中留下大量的孔洞。其次,由于厚膜与衬底紧密接触,烧结过程中,厚膜的收缩受到限制,阻碍了厚膜的致密化。厚膜的高孔洞率和低致密度将会对其介电性能产生负面影响^[10],BST 厚膜的介电调谐率也因此低于其陶瓷体材。

关于提高厚膜的致密度,国内外已展开了一些

相关研究。添加助烧剂是一种常见的方法^[11],但這些添加剂成分通常会导致厚膜的介电性能下降^[12-13]。相比之下,在烧结前对厚膜进行加压预处理既不会改变厚膜的成分,又能有效地提高厚膜的致密度^[14-17]。在以前的研究中,通常在印制的厚膜被烘干后,用单轴压力^[14-15]或等静压^[14-15,17]对其进行预处理。这种预处理方法能在一定程度上减少厚膜的厚度和孔洞,从而提高厚膜的致密度。但这种提高的程度有限,因为在烧结过程中,厚膜里的有机物会逐渐挥发,并因此形成大量的孔洞,而上述的方法并不能消除这些新产生的孔洞。

为尽可能消除 BST 厚膜的孔洞,增强其介电调谐率,本文提出一种两步加压预处理方法。由此制得了致密且高介电调谐率的 BST 厚膜,并分析讨论了两步加压法对厚膜微结构和介电性能的影响。

收稿日期:2013-08-30

基金项目:国家科技支撑计划基金资助项目(2012BA113B00);科技型中小企业技术创新基金资助项目(12C26214405276, 12C26114405436)

作者简介:刘俊(1989-),男,湖北荆州人,硕士生,主要从事介电可调 BST 厚膜材料及器件研究。E-mail: adocr@163.com。曾亦可(1955-),男,湖北武汉人,教授,主要从事铁电、压电、热释电材料与器件等领域的研究。E-mail: ykzeng@mail.hust.edu.cn。

1 实验

1.1 BST 厚膜样品的制备

采用丝网印刷工艺印制了 $w(\text{B}_2\text{O}_3)=0.75\%$ 和 $w(\text{Li}_2\text{CO}_3)=3.75\%$ 的 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 厚膜^[18]。印制的厚膜在烧结前由不同的加压流程进行了预处理,并分别命名为 BST00, BST10, BST01-H, BST01 和 BST11。其中, BST11 采用两步加压法进行预处理,即

1) 10 MPa 的单轴压力预处理 3 min, 然后再通过 600 °C 热处理去除有机物。

2) 冷却后再由 6 MPa 的单轴压力预处理 3 min。其他厚膜的预处理流程如表 1 所示。经过预处理后,所有的厚膜在 900 °C 烧结 2 h。

表 1 BST 厚膜样品的预处理流程

样品	第 1) 步加压	第 2) 步加压
BST00	—	—
BST10	10 MPa, 3 min	—
BST01-H	—	10 MPa, 3 min
BST01	—	6 MPa, 3 min
BST11	10 MPa, 3 min	6 MPa, 3 min

1.2 BST 厚膜的性能测试

采用扫描电镜(SEM)对 BST 厚膜样品进行微观结构分析;采用 X 线衍射仪(XRD)对厚膜样品进行物相分析;采用 JK2817 型 LCR 数组电桥及温控系统测试厚膜的介温性能;采用 JK2817 数字电桥及 KEITHLEY-2410 型高压源提供的直流电源测试厚膜的介电调谐率。

2 结果与讨论

2.1 BST 厚膜的微结构

图 1 为不同 BST 厚膜的表面 SEM 微观图片。由图可知,尽管预处理流程不同,但 BST 厚膜的平均晶粒尺寸并无明显改变。这说明加压预处理对 BST 厚膜晶粒大小的影响甚微,而文献[19]也指出 BST 晶粒大小的主要决定因素是初始粉末的颗粒尺寸和烧结条件。另外,不同 BST 厚膜的致密度有所区别。其中, BST00 存在大量的孔洞,相比之下 BST10 孔洞尺寸变得更小,但孔洞的数量并无明显减少。这表明第 1) 步加压预处理虽然可增加厚膜的致密度,但其效果有限。而 BST01 的孔洞率比 BST00 和 BST10 明显有所减小。这表明第 2) 步加压比第 1) 步加压更能有效提高厚膜的致密度。但在 BST01 表面可看到细微的裂缝。且由于施加

的压力相对更大,同样是经过第 2) 步加压预处理的 BST01-H(见图 2),甚至出现了内部裂缝,而其介电性能则无法测试。在第 2) 步加压前, BST01 和 BST01-H 里的有机物被去除,导致厚膜颗粒间的润滑性大幅下降,所以在加压时厚膜会由于形变而产生细微的裂缝。由图 1(d) 可见,经过两步加压法预处理的 BST11 的孔洞率最小,且无裂缝。这主要是因为第 1) 步加压预处理后, BST11 的厚度已减少,而当施加第 2) 步压力时,其形变量比 BST01 和 BST01-H 小很多,所以尽管没有有机物的润滑, BST11 也不易产生裂缝。因此,相对于其他方法,两步加压法可更有效地提高厚膜的致密度。

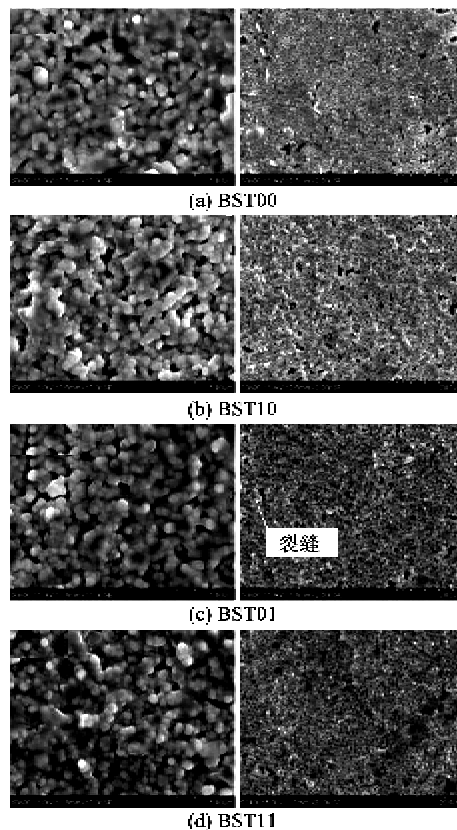


图 1 BST 厚膜样品的表面 SEM 照片

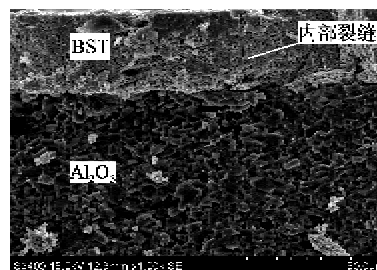


图 2 BST01-H 截面 SEM 照片

图 3 为不同 BST 厚膜的 XRD 图。图中所有样品均由清晰的钙钛矿相组成,无明显杂相出现。另

外,BST11、BST01 比 BST10、BST00 的峰强更高,即加压预处理对 BST 厚膜的结晶度有影响。孔洞是 BST 厚膜体系的一种非晶杂质,而过多的杂质会影响厚膜的烧结传质,从而降低厚膜的结晶度。加压预处理可有效消除厚膜中的孔洞,且第 2)步加压的效果尤为明显,所以 BST11 和 BST01 呈现出更高的峰强。同时,更高的结晶度将有助于提高 BST 厚膜的介电性能。

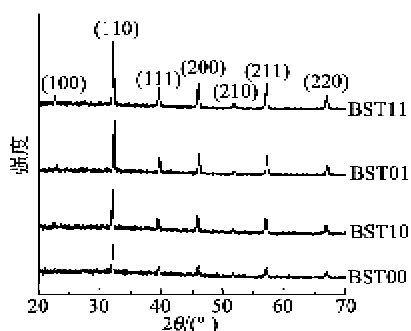


图3 BST 厚膜样品的 XRD 衍射图

2.2 BST 厚膜的介电特性

图 4 为 BST 厚膜介电性能随温度的变化特性。 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 厚膜的居里温度约为 0,因此可看到所有被测厚膜的介电常数(ϵ_r)随温度增加而减小(见图 4(a))。室温下 BST11, BST01, BST10 和 BST00 的 ϵ_r 分别为 958, 904, 877 和 791,这表明气孔减少和结晶度提高会增加 BST 厚膜的 ϵ_r 。BST 厚膜可被看成由晶粒和气孔组成的两相体系。其 ϵ_r 的最简模型可表示为 $\epsilon_{\text{eff}} = V_1\epsilon_{r1} + V_2\epsilon_{r2}$, 其中 V_1 和 V_2 分别为晶粒和孔洞的体积分数, ϵ_{r1} 和 ϵ_{r2} 分别为晶粒和孔洞的介电常数。因为孔洞的介电常数远小于晶粒,所以随着孔洞的减少, BST 厚膜的 ϵ_r 将会明显增加。

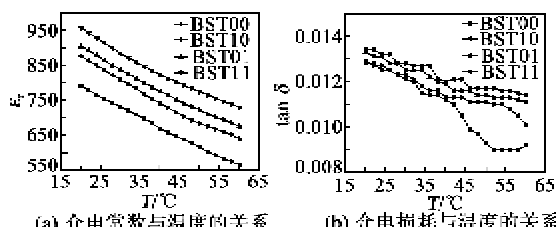


图4 10 kHz 下 BST 厚膜样品的 ϵ_r 和介电损耗($\tan \delta$)与温度的关系

由图 4(b)可知,所有厚膜的 $\tan \delta$ 随温度的上升而减小。在居里温度以上, BST 厚膜的松弛极化随温度上升而减少,而此时极化损耗是厚膜 $\tan \delta$ 的决定性因素,所以被测厚膜的 $\tan \delta$ 随温度增加

而减小。室温时,所有 BST 厚膜样品的 $\tan \delta$ 均约为 0.013,变换范围较小,其中 BST11 的 $\tan \delta$ 比其他样品略大。由图 1 可知,即使经加压预处理后,厚膜样品的致密度得到提高,但仍比陶瓷体材料的致密度低。这表明对于致密度并不高的 BST 厚膜材料,其致密度的变化对 $\tan \delta$ 的影响很小。而 BST11 的 $\tan \delta$ 略微升高可能是由于结晶度的影响,因为结晶度升高会增加厚膜的极化程度,从而造成了极化损耗的升高。尽管经两步加压法预处理后, BST11 的 $\tan \delta$ 略有升高,但仍保持在 0.013 5 以下,适用于可调器件的实际应用。

图 5 为 BST 厚膜的 ϵ_r 随直流电场的变化特性。图中显示所有厚膜的 ϵ_r 均随电场的增大而减小,同时给出了 BST 厚膜的调谐率 $\eta(E) = (\epsilon_r(0) - \epsilon_r(E)) / \epsilon_r(0)$ 和优值 ($\text{FOM} = \eta(E) / \tan \delta(0)$) 随直流电场(E)的变化特性。在 6 kV/mm 下,经两步加压法预处理的 BST11 有最高的调谐率 48.6%,而 BST01, BST10 和 BST00 的调谐率分别为 46.8%, 45.9% 和 42.7%。这表明两步加压法能有效增强 BST 厚膜的介电调谐率。作为一种典型的铁电材料, BST 厚膜的调谐率与 ϵ_r 渐线性相关^[20], 更高的 ϵ_r 会引起更高的调谐率。气孔作为 BST 厚膜体系中一种不可调谐的组分,将分享一部分的电场,从而减小作用于晶粒的有效电场,因此 BST 厚膜的调谐率将随气孔的减少而增加。根据图 1 和图 4 的讨论,两步加压法使 BST11 拥有最小的孔洞率和最高的 ϵ_r , 所以 BST11 的介电调谐率最高。另外, BST11 的 $\tan \delta$ 与其他厚膜相差很小,它因此也获得了最大的优值 36.3 (6 kV/mm)。

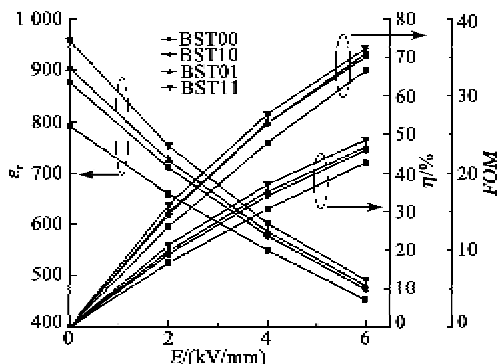


图5 BST 厚膜样品的 ϵ_r 、介电调谐率和优值与直流电场的关系

3 结束语

采用丝网印刷工艺印制了 BST 厚膜,在烧结前

通过不同的加压流程对厚膜进行预处理。结果表明,两步加压预处理法是一种有效地增加 BST 厚膜致密度和介电调谐率的方式。与未被处理和只经过传统一步加压预处理的厚膜相比,经过两步加压法预处理的厚膜拥有更低的孔洞率,并因此获得了更高的介电常数和介电调谐率,而其介电损耗仍保持较低。该实验结果为介电可调谐厚膜的制备提供了有用的参考。

参考文献:

- [1] DAVIS L, RUBIN L G. Some dielectric properties of barium-strontium titanate ceramics at 3000 megacycles [J]. *J Appl Phys*, 1953, 24(9): 1194-1197.
- [2] TOMBAK A, MARIA J P, AYGUAVIVES F, et al. Tunable barium strontium titanate thin film capacitors for RF and microwave applications[J]. *IEEE Microw Wireless Compon Lett*, 2002, 12(1): 3-5.
- [3] USTINOV A B, TIBERKEYICH V S, SRINIVASAN G, et al. Electric field tunable ferrite-ferroelectric hybrid wave microwave resonators; experiment and theory[J]. *J Appl Phys*, 2006, 100(9): 093905-093905.
- [4] ZIMMERMANN F, VOIGTS M, WEIL C, et al. Investigation of barium strontium titanate thick films for tunable phase shifters[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2001, 21(10): 2019-2023.
- [5] NATH J, GHOSH D, MARIA J P, et al. An electronically tunable microstrip band pass filter using thin-film barium-strontium-titanate (BST) varactors [J]. *IEEE Trans Microw Theory Tech*, 2005, 53(9): 2707-2712.
- [6] SU B, BUTTON T W. The processing and properties of barium strontium titanate thick films for use in frequency agile microwave circuit applications[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2001, 21(15): 2641-2645.
- [7] SENGUPTA L C, STOWELL S, NGO E, et al. Thick films fabrication of ferroelectric phase shifter materials [J]. *Integr Ferroelectrics*, 1996, 13(4): 203-214.
- [8] ZHANG Don, HU Wenfei, MEGGS C, et al. Fabrication and characterisation of barium strontium titanate thick film device structures for microwave applications [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27(2): 1047-1051.
- [9] FRIEDERICH A, HOU X, AZEGAR M, et al. The influence of processing on the microstructure and the microwave properties of Co-F-codoped barium strontium titanate thick-films[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2012, 32(4): 875-882.
- [10] ZHANG Xiaofei, XU Qing, ZHAN Di, et al. Dielectric evaluation of electrically tunable $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thick films prepared by screen-printing [J]. *Ceram Int*, 2012, 38(4): 3465-3472.
- [11] YAO Kui, HE Xujiang, XU Yuan, et al. Screen-printed piezoelectric ceramic thick films with sintering additives introduced through a liquid-phase approach [J]. *Sensor Actuat A*, 2005, 118(2): 342-348.
- [12] NAM C, PARK H, SEO I, et al. Effect of CuO on the sintering temperature and piezoelectric properties of MnO_2 -doped $0.75\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$ - $0.25\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics[J]. *J Alloy Compd*, 2011, 509(8): 3686-3689.
- [13] ZHANG Wenli, EITEL R E. Low-temperature sintering and properties of $0.98\text{PZT}-0.02\text{SKN}$ ceramics with LiBiO_2 and CuO addition[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(10): 3386-3390.
- [14] GOUVEMEUR S, LUCAT C, FMENIL F, et al. New densification process of thick films[J]. *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, 1993, 16(5): 505-510.
- [15] LUCAT C, MENIL F, MUHLI R V D. Thick-film densification for pyroelectric sensors[J]. *Meas Sci Technol*, 1997, 8(1): 38-41.
- [16] DEBEDA-HICKEL H, LUCAT C, MENIL F. Influence of the densification parameters on screen-printed component properties[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2005, 25(12): 2115-2119.
- [17] ZHANG Minghui, WANG Hong, YANG Haibo, et al. Enhanced dielectric properties of low-temperature-sintered $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thick films[J]. *J Electroceram*, 2011, 26(1/4): 99-104.
- [18] ZENG Yike, GAO Can, ZHANG Guangzu, et al. Effects of B_2O_3 - Li_2O additions on the dielectric properties of screen printing $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thick films[J]. *Phys Status Solidi A*, 2012, 209(1): 130-134.
- [19] ZHOU X, SAZEGAR M, STEMME F, et al. Correlation of the microstructure and microwave properties of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thick-films[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2012, 32(16): 4311-4318.
- [20] TAGANTSEV A K, SHERMAN V O, ASTAFIEV K F, et al. Ferroelectric materials for microwave tunable applications[J]. *J Electroceram*, 2003, 11(1/2): 5-66.