

无碱玻璃改性 $0.8\text{BaTiO}_3-0.2\text{BiYO}_3$ 介电陶瓷的研究

姚宗影, 杨传仁, 陈宏伟, 张继华

(电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054)

摘要:采用传统固相法制备 Ba-B-Al-Si 无碱玻璃改性 $0.8\text{BaTiO}_3-0.2\text{BiYO}_3$ ($0.8\text{BT}-0.2\text{BiY}$) 的介电陶瓷。研究了无碱玻璃含量对 $0.8\text{BT}-0.2\text{BiY}$ 陶瓷微结构和介电性能的影响, 无碱玻璃的质量分数分别为 $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ 。研究表明, 玻璃改性后的陶瓷, 烧结温度降低, X 线衍射 (XRD) 图谱中均出现第二相, 主晶相均仍维持钛酸钡钙钛矿伪立方结构, 掺杂玻璃组分的质量分数为 3% 时, 第二相的衍射峰的强度最弱。陶瓷经无碱玻璃改性后, 介电常数均减小, 居里峰展宽效应减弱, 铁电性增强。在玻璃的质量分数低于 3% 时, 极化强度增大, 在玻璃的质量分数为 3% 时最大。

关键词: BaTiO_3 陶瓷; 固相法; 无碱玻璃; 微结构; 介电性能

中图分类号: TN384; TB332 **文献标识码:** A

Study on $0.8\text{BaTiO}_3-0.2\text{BiYO}_3$ Dielectric Ceramics With Alkali-free Glass Modified

YAO Zongying, YANG Chuanren, CHEN Hongwei, ZHANG Jihua

(State Key Lab. of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: The $0.8\text{BaTiO}_3-0.2\text{BiYO}_3$ ceramics with alkali-free glass modified were prepared by conventional solid-state method. The effect of the alkali-free glass content on the microstructure and dielectric properties of $0.8\text{BaTiO}_3-0.2\text{BiYO}_3$ ceramics were studied. The mass percentage of glass was $x=0, 0.01, 0.03, 0.05$ and 0.07 respectively. The results showed that the sintering temperature was reduced after being alkali-free glass modified and the second phase appeared in XRD mapping. The pseudo-cubic perovskite structure was remained in main phase. The diffraction peak intensity of the second phase was the weakest at ceramics with 3% of mass fraction of doped glass. The dielectric constant was reduced, the curie peak broadening effect was weakened and the ferroelectric property was enhanced after the ceramic was alkali-free glass modified. When the doped amount of glass was less than 3%, the polarization intensity was increased. The polarization intensity was biggest when the doped amount of glass was 3%.

Key words: BaTiO_3 ceramics; solid-state method; alkali-free glass; microstructure; dielectric properties

0 引言

高储能密度脉冲电容器具有广泛的应用前景, 特别是在脉冲功率系统如高功率激光、电磁轨道炮、电磁弹射等^[1-3]。脉冲电容器可以满足超高比功率的要求, 但目前脉冲电容器介质由于介电常数很低, 导致储能密度还非常低, 储能模块体积庞大。器件小型化的发展需要研究具有高储能密度的材料, 即具有介电常数高和耐压强度高的材料^[4]。目前研究

较多的是 $\text{BaTiO}_3-\text{BiMeO}_3$, 其中 $\text{Me} = \text{Sc}, \text{Al}, \text{Yb}, \text{Gd}, \text{Y}$ 等^[5-10]。最近, Huang 等^[9] 研究表明, $\text{BaTiO}_3-\text{BiYO}_3$ 是有前景的应用于多层陶瓷电容器 (MLCC) 的弛豫铁电材料。Wang 等^[10] 研究表明 $x\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{BiYO}_3$ ($x=0.2, 0.3$ (摩尔分数)) 材料结构致密, 介电弛豫, 趋于线性, 是一种实用的介电材料。玻璃不仅可以降低烧结温度, 且可以促进陶瓷晶粒细化及提高致密度, 导致陶瓷介电性能

收稿日期: 2016-04-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50932002, 51172035)

作者简介: 姚宗影 (1988-), 女, 安徽阜阳人, 硕士生, 主要从事储能材料的研究。E-mail: zyzaouestc@hotmail.com。通信作者: 张继华 (1975-), 主要从事半导体器件方面的研究。E-mail: jhzhang@uestc.edu.cn。

发生变化^[11]。本文就 Ba-B-Al-Si 无碱玻璃改性 0.8 BaTiO₃-0.2BiYO₃ (0.8BT-0.2BiY) 陶瓷, 研究无碱玻璃含量对其晶体结构、微观形貌和介电性能的影响进行了研究。

1 实验

1.1 无碱玻璃的制备

Ba-B-Al-Si 无碱玻璃中各组分 SiO₂, BaO, B₂O₃, Al₂O₃ 的摩尔分数分别为 63%, 12%, 16%, 9%。采用传统陶瓷制备工艺, 淬火后, 将玻璃研磨成粉末, 得到本实验所用玻璃粉。

1.2 0.8BT-0.2BiY 基玻璃改性介电陶瓷的制备

采用传统陶瓷制备工艺, 以分析纯的 BaCO₃、TiO₂、Bi₂O₃、Y₂O₃ 按化学计量比制备 0.8BT-0.2BiY 粉料, 按不同质量分数加入玻璃粉, 制备 0.8BT-0.2BiY 基玻璃改性的陶瓷圆片, 分别在 850 °C 下预烧 2 h 和在 1 050 °C 下烧结 1 h。未掺入无碱玻璃的陶瓷, 最佳烧结温度为 1 100 °C, 保温 1 h。

2 实验结果与讨论

2.1 纯无碱玻璃粉体的热重分析 (TG) 和差热分析 (DSC)

纯无碱玻璃粉的 DSC 分析如图 1 所示。玻璃先缓慢放热至约 900 °C, 随后, 一直吸热, 粉料软化, 粘度下降, 流动性增加, 玻璃形成良好的网状结构。

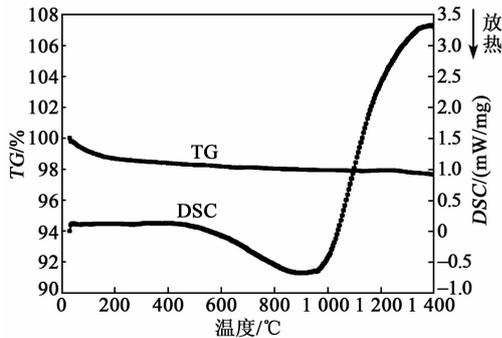


图 1 纯无碱玻璃粉的热分析曲线

2.2 0.8BT-0.2BiY 基玻璃改性介电陶瓷

2.2.1 物相分析

图 2 为 0.8BT-0.2BiY 基玻璃改性介电陶瓷的 XRD 图谱。由图可知, 所有陶瓷的主相都是 BaTiO₃ 钙钛矿结构, 且均出现了第二相。在无碱玻璃的质量分数为 3% 时, 第二相的峰强度较弱。无碱玻璃掺入陶瓷看到的杂相, 利用 JADE 软件, 分析得到的杂相, 含有 BaAl₂O₃ (PDF # 72-0387) 和 Y₂Ti₂O₇ (PDF # 89-2065)。说明这种无碱玻璃与陶瓷间在烧结过程中发生了反应, 即 Al³⁺ 进入晶格取代了

Ti⁴⁺, 这在一定程度上会影响陶瓷的微观结构和介电性能。

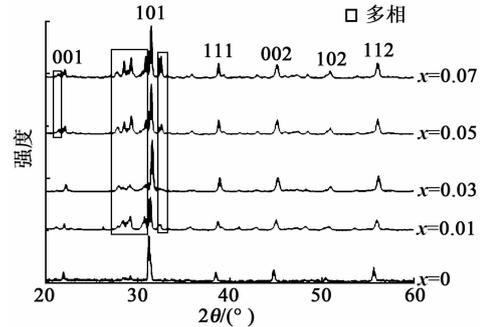


图 2 0.8BT-0.2BiY 基玻璃改性介电陶瓷的 XRD 图谱

图 3 为其晶格常数 *c*、晶胞体积与组分 *x* 的关系。由图可知, 0.8BaTiO₃-0.2BiYO₃ 掺入玻璃后仍保持伪立方结构。随着玻璃含量增加, *c* 及晶胞体积皆逐渐减小后增加, 在 *x* = 3% 时达到最小。

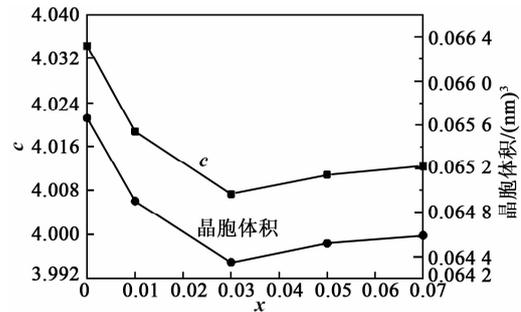


图 3 *c*、晶胞体积与玻璃组分 *x* 的关系图

图 4 为 0.8BT-0.2BiY 基玻璃改性介电陶瓷的扫描电镜 (SEM) 图谱。由图可知, 陶瓷掺入玻璃的质量分数低于 5% 时, 晶粒尺寸比未添加玻璃的陶瓷明显降低。图 5 为 0.8BT-0.2BiY 基玻璃改性介电

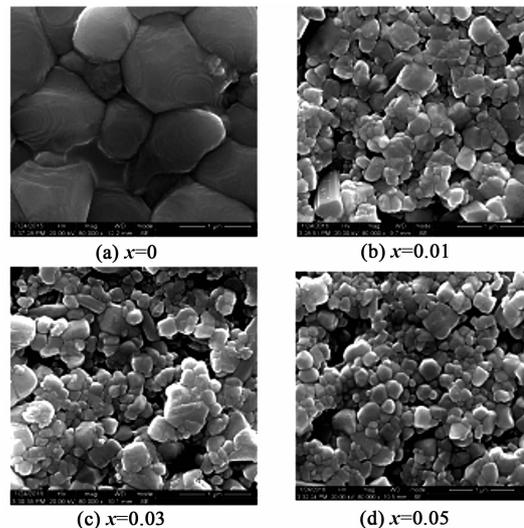


图 4 0.8BT-0.2BiY 基玻璃改性介电陶瓷 SEM 图谱

陶瓷在不同频率下的相对介电常数和损耗($\tan \delta$)的温度特性,由图可知,玻璃掺入陶瓷后,相对介电常数有一定的下降,晶体结构有由伪立方相向立方相转变的趋势。图 6 为 0.8BT-0.2BiY 基玻璃改性介电陶瓷的电滞回线,由图可知,陶瓷掺入玻璃后,铁电性增强。当玻璃的质量分数低于 3% 时,极化强度增大,在 $x=3\%$ 时,取得最大值。

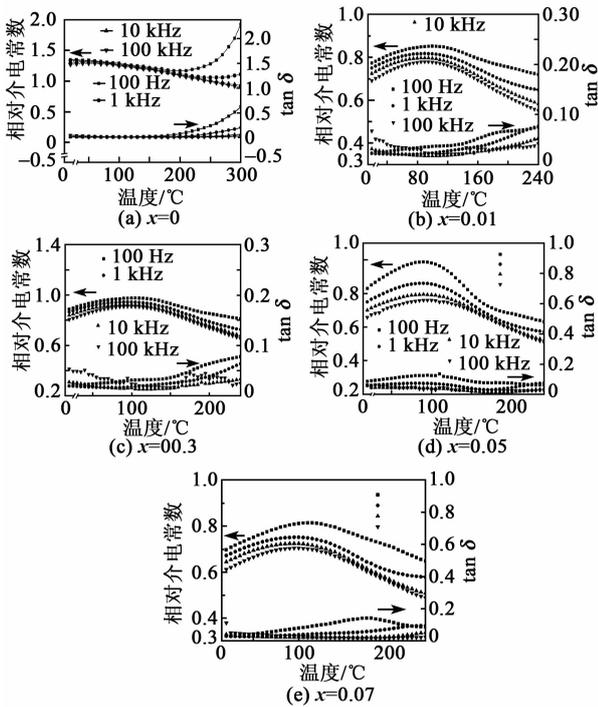


图 5 0.8BT-0.2BiY 基玻璃改性介电陶瓷在不同频率下的介电常数和损耗的温度特性

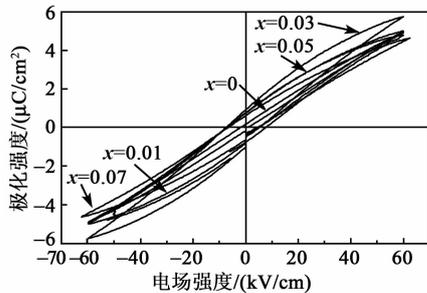


图 6 0.8BT-0.2BiY 基玻璃改性介电陶瓷的电滞回线

3 结论

采用传统陶瓷工艺制备 0.8BT-0.2BiY 基玻璃改性介电陶瓷,研究了 Ba-B-Al-Si 无碱玻璃掺杂对其微结构和介电性能的影响。无碱玻璃掺入陶瓷的影响得出的结论如下:

1) 烧结温度降低。

2) 均出现第二相,主晶相仍保持钛酸钡晶体结构的伪立方相。晶格常数 c 和晶胞体积均先降低后

增加,在 $x=0.03$ 时最小。

3) 陶瓷晶粒尺寸均减小。

4) 介电常数降低,居里峰展宽效应减弱,铁电性增强。当 $x \leq 0.03$ 时,极化强度增大。极化强度在 $x=0.03$ 时取得最大值。

参考文献:

[1] 黄佳佳,张勇,陈继春.高储能密度介电材料研究的进展[J].材料导报,2009,23(14):307-312.
HUANG Jiajia, ZHANG Yong, CHEN Jichun. Research progress of high energy storage density dielectric materials [J]. Materials Review, 2009, 23(14): 307-312.

[2] 王姗姗.陶瓷储能电容器材料的研究[D].成都:电子科技大学,2011.

[3] 黄鸿.PVDF/陶瓷复合材料介电性能研究[D].成都:电子科技大学,2015.

[4] BURN I, SMYTH D M. Energy storage in ceramic dielectrics[J]. Journal of Materials Science, 1972, 7(3): 339-343.

[5] OGIHARA H, RANDALL C A, TROLIER-MCKINSTRY S. Weakly coupled relaxor behavior of BaTiO₃-BiScO₃ ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 92(1): 110-118.

[6] YU H C, YE Z G. Dielectric properties and relaxor behavior of a new (1-x) BaTiO₃-xBiAlO₃ solid solution [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103(3): 034114-1-034114-5

[7] SHEN Z, WANG X, LUO B, et al. BaTiO₃-BiYbO₃ perovskite materials for energy storage applications [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(35): 18146-18153.

[8] SCHILEO G., FETEIRA A, REICHMANN K, et al. Structure-property relationships in (1-x) BaTiO₃-xBiGdO₃ ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(9): 2479-2488.

[9] HUANG X C, HAO H, ZHANG S J, et al. Structure and dielectric properties of BaTiO₃-BiYO₃ perovskite solid solutions [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97(6): 1797-1801.

[10] WANG Y, PU Y, ZHANG P. Investigation of dielectric relaxation in BaTiO₃ ceramics modified with BiYO₃ by impedance spectroscopy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 653: 596-603.

[11] WU Z H, LIU H X, CAO M H, et al. Effect of BaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glass additive on densification and dielectric properties of Ba_{0.3}Sr_{0.7}TiO₃ ceramics [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2008, 116(2): 345-349.