

文章编号:1004-2474(2017)03-0413-04

(1-x)LaAlO₃-xSrTiO₃ 陶瓷结构及介电性能研究

肖鹏¹,丁士华²,李常昊²,张瑶²,刘杨琼²

(1.苏州旭创科技有限公司,江苏苏州215123;2.西华大学材料科学与工程学院,四川成都610039)

摘要:采用固相法制备了钙钛矿型(1-x)LaAlO₃-xSrTiO₃ 介质陶瓷,研究了其烧结特性、显微结构和介电性能。结果表明,随SrTiO₃ 含量增加,陶瓷主晶相由三方相变化为正交相,再到立方相;相对介电常数 ϵ_r 、谐振频率温度系数 τ_f 随SrTiO₃ 含量增加而增加,介电损耗 $\tan \delta$ 与陶瓷相结构转变有关。当 $x=0.46$,且在1550℃烧结4h,试样晶粒发育良好,结构致密,晶界清晰,可得介电性能 $\epsilon_r=35.7$, $\tan \delta=3.01 \times 10^{-4}$, $\tau_f=-14.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

关键词:(1-x)LaAlO₃-xSrTiO₃ 陶瓷;烧结特性;介电损耗;介电性能;晶相

中图分类号:TM28 **文献标识码:**A

Study on Structure and Dielectric Properties of (1-x)LaAlO₃-xSrTiO₃ Ceramics

XIAO Peng¹, DING Shihua², LI Changhao², ZHANG Yao², LIU Yangqiong²

(1. Innolight Technology Corporation, Suzhou 215123, China;

2. College of Materials Science & Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: The perovskite (1-x)LaAlO₃-xSrTiO₃ dielectric ceramics were prepared by the solid state method. The sintering behavior, microstructure and dielectric properties of (1-x)LaAlO₃-xSrTiO₃ ceramics were investigated in this paper. The results show that the main crystal phase shifts from the rhombohedral phase to the orthorhombic phase, and then changes to the cubic phase with the increasing content of SrTiO₃. The dielectric constant ϵ_r and the temperature coefficient of resonance frequency τ_f increase with the increasing content of SrTiO₃, and the dielectric loss $\tan \delta$ is directly related to the structural transformation. When $x=0.46$ and the ceramics were sintered at 1550℃ for 4h, the samples have good crystal grain growth, a compact structure and distinct grain boundary. The dielectric properties of $\epsilon_r=35.7$, $\tan \delta=3.01 \times 10^{-4}$, $\tau_f=-14.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ are obtained.

Key words: (1-x)LaAlO₃-xSrTiO₃ ceramics; sintering properties; dielectric loss; dielectric property; crystal phase

0 引言

20世纪60年代以来,随着航空、航天和卫星通讯等领域技术的快速发展,促进了谐振器、滤波器和介质天线等微波频段介质材料的研究。应对器件的小型化、集成化的发展趋势,微波介质材料需满足高介电常数 ϵ_r 、高品质因数 Q 和近零的谐振频率温度系数 τ_f 的要求。目前,研究较成熟的中高 ϵ_r 、高 Q 微波介质材料主要体系有:BaO-TiO₂系、ZrO₂-TiO₂系、MTiO₃-LnAlO₃($M=\text{Ba, Sr, Ca}$; $Ln=\text{La, Nd, Sm}$)系、BaO-Ln₂O₃-TiO₂系、CaO-Li₂O-Ln₂O₃-TiO₂系(Ln 为镧系元素)及铅基钙钛矿系列^[1-3]。MTiO₃-LnAlO₃是近20多年发展起来的性能优异

的复合钙钛矿陶瓷材料,其中研究最早最多的CaTiO₃-LnAlO₃陶瓷有着优异的高频介电性能而备受关注,但其烧结温度高,生产工艺复杂,晶体结构尚未明确解决^[4-5]。与现有研究成果相比,LaAlO₃-SrTiO₃(LAST)陶瓷与CaTiO₃-LaAlO₃有相似的问题亟待解决。Sun^[6]研究得到0.35LaAlO₃-0.65SrTiO₃介电性能为 $\epsilon_r=34$,品质因数与频率之积 $Q \times f > 69\,000\text{ GHz}$, $\tau_f=-8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。黄春娥等^[9]研究得到0.4LaAlO₃-0.6SrTiO₃介电性能为 $\epsilon_r=45$, $Q \times f=57\,677\text{ GHz}$, $\tau_f=+1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。雷慎辉等^[8]研究得到0.6LaAlO₃-0.4SrTiO₃的 $\epsilon_r=30$, $Q \times f=40\,177\text{ GHz}$, $\tau_f=-22 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。Cheng等^[9]研究得到掺入 $w(\text{B}_2\text{O}_3)=0.25\%$ 的0.5

收稿日期:2016-06-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11074203);西华大学研究生创新基金资助项目(ycyj2015113,ycyj2015217,ycyj2015218)

作者简介:肖鹏(1990-),男,四川绵阳人,硕士生,主要从事介电陶瓷的研究。通信作者:丁士华(1963-),男,安徽人,教授,主要从事微波陶瓷与器件的研究。E-mail: dshihua@263.net。

LaAlO₃-0.5SrTiO₃(质量分数)的介电性能为 $\epsilon_r = 35.2$, $Q \times f = 24\ 000\ \text{GHz}$, $\tau_f = -13.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。研究表明, LAST 陶瓷性能因制备工艺不同而不同, 烧结温度过高, 工艺还需优化, 对 LAST 陶瓷的结构与介电性能的研究较少, 研究性能结果差异较大, 且对结构与性能关系的研究还有待深入。LAST 是一种典型的离子晶体, 就极化机制来说, 微波频段和 1 MHz 下的介电性能基本一致, 特别是 ϵ_r 无明显差异, 本文研究 $(1-x)\text{LaAlO}_3-x\text{SrTiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) 不同摩尔配比的陶瓷的烧结特性和介电性能, 探索 LAST 陶瓷的结构和介电性能关系, 得到中介电常数、低损耗且温度稳定性良好的 LAST 系介电陶瓷。

1 实验

1.1 样品制备

实验采用分析纯级的 La₂O₃、Al₂O₃、SrCO₃ 和 TiO₂ 粉末为原料, 制备 $(1-x)\text{LaAlO}_3-x\text{SrTiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) 陶瓷。在尼龙罐中按去离子水、锆球、原料质量比为 1 : 2 : 1 球磨 8 h 后, 于 1 350 °C 预烧 3.5 h 后随炉冷却。研磨过筛后二次球磨, 烘干过筛后加入 10% 的 PVA 粘结剂造粒, 10 MPa 下压成直径 $\varnothing 10\ \text{mm}$, 厚约 2 mm 的薄圆片。550 °C 排粘后于 1 460~1 640 °C 烧成, 保温 4 h 随炉冷却制得陶瓷样品。

1.2 实验仪器及性能测试

用阿基米德原理来测试样品的密度。采用 DX-2500 型 X 线衍射 (XRD) 仪对烧结试样进行物相分析。用扫描电子显微镜 (SEM) 型号为 S-3400N 型 HITACH, 分析陶瓷样品的表面形貌。焙银后, 用 Agilent4284A 精密 LCR 测试仪测试样品介电性能。

2 实验结果与讨论

2.1 烧结特性与显微结构分析

图 1 为 $(1-x)\text{LaAlO}_3-x\text{SrTiO}_3$ ($0 < x < 1$) 陶瓷样品的密度随烧结温度变化图。由图可看出, LaAlO₃

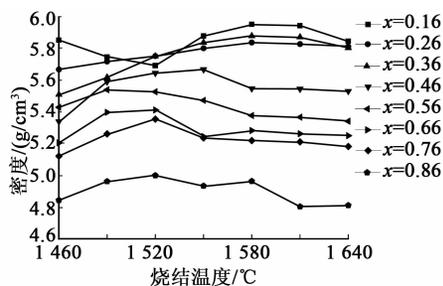


图 1 烧结特性曲线

含量较多的陶瓷样品 ($x=0.16, 0.26, 0.36$) 的烧结温度较高, 在 1 610 °C 能致密成瓷; SrTiO₃ 成分含量为 $x=0.46, 0.56, 0.66, 0.76, 0.86$ 的陶瓷样品成瓷温度随 x 增大逐渐降低, 在 1 520~1 550 °C 能致密成瓷。陶瓷致密烧成温度随 x 增加而降低, 密度也随 x 增加而降低, 这是 SrTiO₃ 与 LaAlO₃ 相比, 熔点、密度均较低的原因。

图 2 为 $x=0.26$ 组分陶瓷在不同烧结温度下的显微结构图。由图可看出, 平均晶粒尺寸随烧结温度的提高而增大, 在 1 610 °C 时晶粒尺寸均匀发育良好, 气孔少, 陶瓷结构致密。

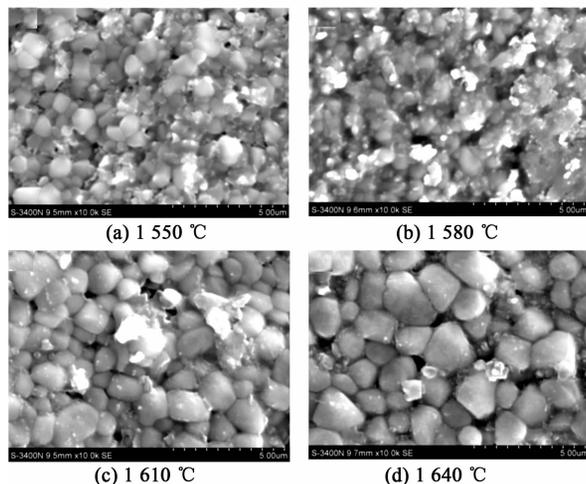


图 2 样品 $x=0.26$ 在不同烧结温度下显微结构

图 3 为不同组分 LAST 陶瓷在 1 550 °C 的显微结构。由图可看出, $x=0.46, 0.56$ 陶瓷组分晶粒发育良好, 晶粒尺寸分布均匀, 晶粒间结合紧密且晶界清晰; $x=0.36$ 陶瓷晶粒发育不良, 晶体缺陷增加; $x=0.66$ 陶瓷晶粒过烧。这将对陶瓷介电性能产生重要影响。

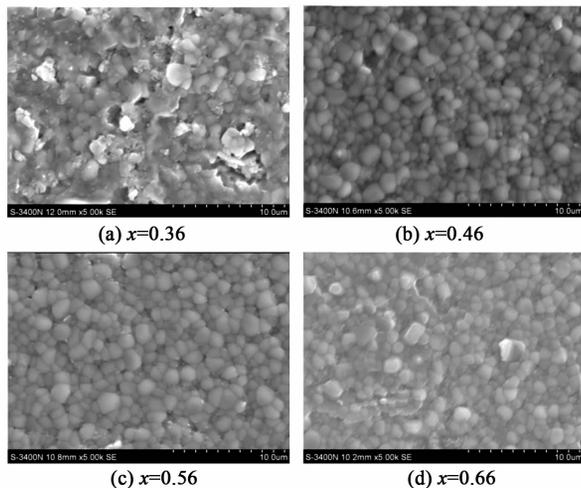


图 3 不同组分 LAST 陶瓷在 1 550 °C 的显微结构

2.2 物相结构分析

图 4 为(1-x)LaAlO₃-xSrTiO₃ (x=0, 0.36, 0.46, 0.56, 0.66, 0.85, 1.00)陶瓷的 XRD 谱。由图可知,无明显第二相,各组分陶瓷主晶相均为钙钛矿结构,衍射峰向低角度方向移动。La³⁺ 半径 $r(\text{La}^{3+}) = 0.136\ 0\ \text{nm}$, Sr²⁺ 半径 $r(\text{Sr}^{2+}) = 0.144\ 0\ \text{nm}$, Al³⁺ 半径 $r(\text{Al}^{3+}) = 0.053\ 5\ \text{nm}$, Ti⁴⁺ 半径 $r(\text{Ti}^{4+}) = 0.060\ 5\ \text{nm}$ ^[10]。 $r(\text{Sr}^{2+}) > r(\text{La}^{3+})$ 、 $r(\text{Ta}^{4+}) > r(\text{Al}^{3+})$, Sr²⁺、Ti⁴⁺ 进入 LaAlO₃ 使晶胞体积(V)变大,晶格常数(a, b, c)增加,从而导致衍射峰向低角度方向移动。各 A、B 位离子半径相差低于 15%,根据休谟-罗斯里(Hume-Rothery)形成固溶体的离子半径比原则,LaAlO₃ 和 SrTiO₃ 两相能良好固溶^[11]。本文也得到了全范围固溶的 LAST 陶瓷。

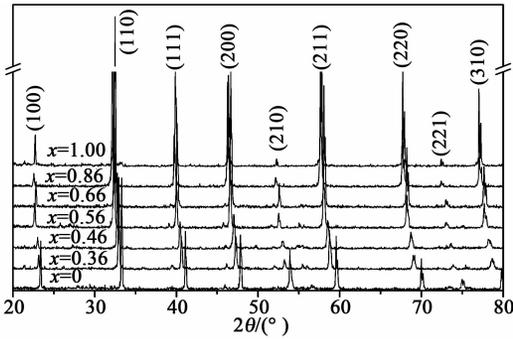


图 4 LAST 陶瓷的 XRD 图谱

图 5 为晶格常数与 SrTiO₃ 含量关系。由图可看出,随 SrTiO₃ 含量增加,陶瓷主晶相结构从三方相逐渐过渡到立方相。0 ≤ x ≤ 0.36 时,陶瓷为三方相;0.46 ≤ x ≤ 0.66 时,陶瓷为正交相;0.76 ≤ x ≤ 1.00 时,陶瓷为立方相。

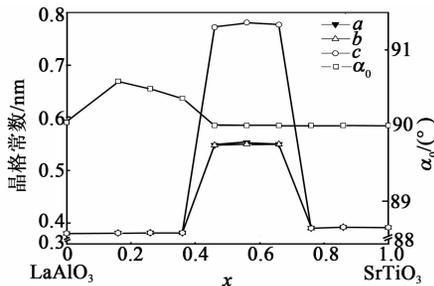


图 5 晶格常数与 SrTiO₃ 含量关系

文献[12-13]报道,LaAlO₃ 从室温到 566 °C 的晶体为三方亚系结构,温度升高到 566 °C 后转变成立方晶系。本文中,当 x = 0 时,LaAlO₃ 陶瓷为三方相(JCPDS No. 85-0848), a = b = c = 0.380 06 nm,晶轴夹角 $\alpha_0 = \beta_0 = \gamma_0 = 90.040\ 9^\circ$; x ≤

0.36,晶格保持三方相结构,当 x = 0.36 时, a = b = c = 0.381 12 nm, $\alpha_0 = \beta_0 = \gamma_0 = 90.360\ 7^\circ$; x = 0.46 时,晶相转变为正交相, a = 0.547 79 nm, b = 0.547 60 nm, c = 0.771 73 nm; 当 x = 0.76 时,晶相转变为立方相,随 SrTiO₃ 量的增加,由 a = b = c = 0.390 06 nm 增加到 x = 1 时的 a = b = c = 0.391 29 nm。

SrTiO₃ 的加入导致 A、B 位离子的有效半径变化,且 A 位 La³⁺、Sr²⁺ 及 B 位 Al³⁺、Ti⁴⁺ 的电价不同,都是导致晶体结构变化的原因。

2.3 介电性能分析

图 6 为各组分陶瓷在 1 MHz、1 550 °C 下烧结的 ϵ_r 和介电损耗(tan δ)。由图可看出, ϵ_r 随 SrTiO₃ 含量增加而增加,由 x = 0.16 时 $\epsilon_r = 25.1$ 增加到 x = 0.86 时的 $\epsilon_r = 102.4$ 。tan δ 先减小后增加,当陶瓷为正交相时, tan δ 最小。当 x = 0.46、0.56 时, tan δ 分别为 3.01×10^{-4} 和 2.69×10^{-4} 。

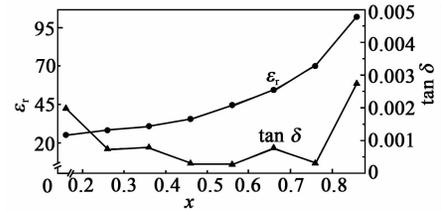


图 6 1 MHz 时各组分 ϵ_r 和 tan δ

LAST 陶瓷的 ϵ_r 可用 Kiusius-Mosotti 方程^[14-15]描述为

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N\alpha \quad (1)$$

式中: N 为单单位积极化分子数; α 为极化率,与电介质组成粒子的性质有关; ϵ_0 为真空介电常数。

虽然晶胞体积增大而使 N 减小,但其影响可忽略。Ti⁴⁺ 的极化率 ($\alpha(\text{Ti}^{4+}) = 2.94 \times 10^{-3}\ \text{nm}^3$) 远大于 Al³⁺ 的极化率 ($\alpha(\text{Al}^{3+}) = 0.78 \times 10^{-3}\ \text{nm}^3$)^[15],陶瓷组分含钛越多, ϵ_r 越大。Ti⁴⁺ 半径较小,在外电场作用下很易在氧八面体内运动,极化能力强。随 SrTiO₃ 掺入量增加, A 位离子半径增大引起的氧八面体的体积增加, Ti⁴⁺ 运动空间增大,进一步增大了 Ti⁴⁺ 的极化能力,导致 ϵ_r 增加。

当 x = 0.36、0.66 时, tan δ 增大,这时 LaAlO₃ 与 SrTiO₃ 固溶,晶格畸变显著,固溶体陶瓷晶体结构的结构趋势改变^[16](见图 5),陶瓷相结构分别由三方相过渡为正交相、正交相过渡为立方相,损耗增大与相结构转变有关。

由图 3 可知, x = 0.46、0.56 陶瓷组分晶粒发育良好,这样有利于获得低损耗的陶瓷,而 x = 0.36、0.66 陶瓷晶粒发育不良,晶体缺陷增加,而使 tan δ

增加。这是随 SrTiO_3 含量的增加, $\tan \delta$ 先减小后增大的另一方面原因。

τ_f 与介质陶瓷材料的热膨胀系数 α_L 和介电常数温度系数 τ_ϵ 有关^[17], 即

$$\tau_f = -0.5\tau_\epsilon - \alpha_L \quad (2)$$

其中

$$\tau_\epsilon = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{(T_2 - T_1)\epsilon_1} \quad (3)$$

式中 ϵ_1 、 ϵ_2 分别为 T_1 、 T_2 温度时的介电常数, 一般选取 $T_1 = (20 \pm 5)^\circ\text{C}$, $T_2 = (80 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。

对于电子陶瓷材料 α_L 相差不大, 一般取 10°C^{-1} 左右。所以 τ_ϵ 成为影响 τ_f 的主要因素。而 τ_ϵ 主要与离子极化率有关, 因此, τ_f 也与离子极化率有关。这使 ϵ_r 与 τ_f 常有相似的变化趋势。前文已分析到, x 增加, 极化率增加, τ_f 增大, 在当陶瓷主晶相为正交相时, 可得 $\tau_f \approx 0$, 如图 7 所示。

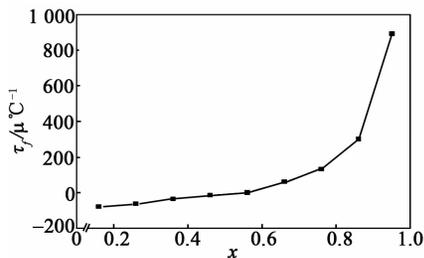


图 7 各组分谐振频率温度系数

综上所述, 在 $0.46 \leq x \leq 0.56$ 内, 陶瓷有较高的 ϵ_r 、低 $\tan \delta$, 且 $\tau_f \approx 0$ 。

3 结束语

1) 成功制备了钙钛矿结构主晶相的 $(1-x)\text{LaAlO}_3-x\text{SrTiO}_3$ 介质陶瓷, 在所有成分比范围固溶。LAST 陶瓷烧成温度随 SrTiO_3 含量增加, 由 1610°C 降低到 1520°C 。 SrTiO_3 掺入量增加, 极化能力强的 Ti^{4+} 含量增加, 极化率增加, 导致 ϵ_r 、 τ_f 增加。控制 SrTiO_3 含量 x , 可实现介电性能的系列可调化。

2) XRD 研究表明, $0 \leq x \leq 0.36$ 时, 陶瓷为三方相; $0.46 \leq x \leq 0.66$ 时, 为正交相; $0.76 \leq x \leq 1.00$ 时, 为立方相。在成分点 $x=0.36$ 、 0.66 附近, 材料晶格畸变和晶体结构的重大变化使介电损耗增大, 同时晶粒发育不良, 晶体缺陷增加是导致介电损耗增加的另一方面原因。当陶瓷为正交相时, 损耗最小。

3) LAST 陶瓷在 SrTiO_3 含量 $x=0.5$ 附近 $\tau_f \approx 0$, 可满足器件的温度稳定性要求。当 $x=0.46$ 时, 获得优异介电性能: $\epsilon_r = 35.7$, $\tan \delta = 3.01 \times 10^{-4}$, $\tau_f = -14.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

参考文献:

- [1] 吴海涛, 赵丽萍. 微波介质陶瓷材料研究进展[J]. 济南大学学报, 2016, 31(3): 177-183.
WU Haitao, ZHAO Liping. Microwave dielectric ceramics: a review[J]. Journal of University of Jinan, 2016, 31(3): 177-183.
- [2] 王光辉, 梁小平, 史奕同, 等. 高介电常数微波介质陶瓷材料的研究现状[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(2): 312-317.
WANG Guanghui, LIANG Xiaoping, SHI Yitong, et al. Research status of high dielectric constant microwave dielectric ceramics[J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2008, 27(2): 312-317.
- [3] 钱俊. 新型低损耗复合微波介质陶瓷的研究进展[J]. 中国陶瓷, 2013, 49(1): 8-11.
QIAN Jun. Research on the progress in novel complex microwave dielectric ceramics with low dielectric loss[J]. China Ceramics, 2013, 49(1): 8-11.
- [4] 王利青, 刘亚云. $\text{CaTiO}_3\text{-LaAlO}_3$ 微波介质陶瓷的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(1): 103-106.
WANG Liqing, LIU Yayun. Research progress of $\text{CaTiO}_3\text{-LaAlO}_3$ microwave dielectric ceramics [J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2014, 33(1): 103-106.
- [5] JIANG Juan, FANG Danhua, LU Chao, et al. Solid-state reaction mechanism and microwave dielectric properties of $\text{CaTiO}_3\text{-LaAlO}_3$ ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 638: 443-447.
- [6] SUN P H, NAKAMURA T, SHAN Y J, et al. Dielectric behavior of $(1-x)\text{LaAlO}_3\text{-xSrTiO}_3$ solid solution system at microwave frequencies[J]. Jpn J Appl Phys, 1998, 37: 5625.
- [7] 黄春娥, 沈春英, 丘泰. 高品质 $\text{LaAlO}_3\text{-SrTiO}_3$ 系陶瓷微波介电性能的研究[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(8): 2057-2061.
HUANG Chun'e, SHEN Chunying, QIU Tai. Research on microwave dielectric properties of $\text{LaAlO}_3\text{-SrTiO}_3$ ceramics with high quality factor[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2014, 43(8): 2057-2061.
- [8] 雷慎辉, 郑兴华, 汤德平, 等. $x\text{SrTiO}_3\text{-(1-x)LaAlO}_3$ 介电陶瓷的结构和介电性能[J]. 机械工程材料, 2011, 35(10): 84-87.
LEI Shenhui, ZHENG Xinghua, TANG Deping, et al. Structure and dielectric properties of $x\text{SrTiO}_3\text{-(1-x)LaAlO}_3$ dielectric ceramics [J]. Material for Mechanical Engineering, 2011, 35(10): 84-87.