

BST-BT_{4/13}复合陶瓷介电调谐性能的研究

郑 瑞, 金灯仁, 徐 凯, 程晋荣

(上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444)

摘 要:通过固相反应法制备了高介电相含量和高温度稳定性的介电可调 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃-Ba₄Ti₁₃O₃₀ (BST-BT_{4/13})复合陶瓷,研究了介电相 BT_{4/13} 含量和烧结温度对其显微结构、介电性能和调谐性能的影响。结果表明, BT_{4/13} 含量的增加有利于 BST-BT_{4/13} 复合陶瓷烧结性能的提高、介电常数的下降及其温度稳定性的增强,但会降低其调谐率。随着烧结温度的升高 BST-BT_{4/13} 复合陶瓷的介电常数增大。当 BT_{4/13} 相的体积分数高达 92% 时, BST-BT_{4/13} 复合陶瓷在 20~160 °C 内具有优异的温度稳定性及其介电常数在 20~65 °C 之间几乎不变,且表现出明显的介电非线性,在 10 kV/cm 的直流偏置场强下调谐率仍可达 1%。

关键词: Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃-Ba₄Ti₁₃O₃₀; 复合陶瓷; 介电温度稳定性; 调谐率

中图分类号: TN384; TM28

文献标识码: A

DOI: 10.11977/j.issn.1004-2474.2019.01.004

Study on Dielectric Tunable Properties of BST-BT_{4/13} Composite Ceramics

ZHENG Rui, JIN Dengren, XU Kai, CHENG Jinrong

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444 China)

Abstract: The dielectric tunable Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃-Ba₄Ti₁₃O₃₀ (BST-BT_{4/13}) composite ceramics with high dielectric phase contents and good temperature stability have been prepared by the solid-state reaction method. The effects of Ba₄Ti₁₃O₃₀ contents and sintering temperatures on the microstructure, dielectric and tuning properties were investigated. Results show that the increase of BT_{4/13} content is beneficial to the improvement of sintering properties, the decrease of dielectric constant and the enhancement of temperature stability of BST-BT_{4/13} composite ceramics, but it will reduce the tuning rate of BST-BT_{4/13} composite ceramics. With the increase of sintering temperature, the dielectric constant of BST-BT_{4/13} composite ceramics increases. As the volume fraction of BT_{4/13} phase reaches as high as 92%, the BST-BT_{4/13} composite ceramics have excellent temperature stability at 20~160 °C and its dielectric constant maintains almost unchanged at 20~65 °C, and still exhibits obvious dielectric nonlinearity with the tunability of 1% at a DC bias field strength of 10 kV/cm.

Key words: Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃-Ba₄Ti₁₃O₃₀; composite ceramics; dielectric temperature stability; tunability

0 引言

钛酸锶钡铁电材料因在外加电场作用下具有显著的介电非线性特征而被广泛应用于可调谐滤波器、压控振荡器、移相器和变容二极管^[1-2]等微波器件领域中。微波调谐器件应用中对材料的性能要求主要体现在较低或适中的介电常数(30~1 500)^[3]、高调谐率和良好的温度稳定性等几个方面。然而,纯钛酸锶钡材料因其相对较高的介电常数引起的阻抗匹配问题限制了其应用。在众多钛酸锶钡材料的研究中,研究人员主要通过将其与线性电介质复

合^[4-6]降低钛酸锶钡的介电常数。但在降低介电常数的同时调谐率也明显下降。在目前已知的介电可调 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (BST)基复合材料的研究中,翟继伟等通过添加质量分数为 80% (体积分数为 86%) 的 Mg₂TiO₄ 使 BST 复合材料的介电常数降低到 35,同时调谐率降到 10.8% (30 kV/cm)^[4]。更高介电相含量的 BST 基复合陶瓷的介电调谐性能研究还未有报道。K. Zhou^[7]从理论上研究了铁电相的体积分数及晶粒尺寸对介电-铁电复合材料调谐率的影响,其研究表明,当铁电相 BST 的体积分

收稿日期:2018-04-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51672169)

作者简介:郑瑞(1993-),女,河南商丘人,硕士生,主要从事钛酸锶钡基复合材料的制备及性能的研究。通信作者:金灯仁,副教授,博士。
E-mail: drjin@shu.edu.cn.

数低于一定程度时检测不到复合材料的调谐率。因此,本文的目的是研制高介电相含量的介电可调复合陶瓷。

Ba₄Ti₁₃O₃₀ (BT_{4/13}) 具有优异的微波介电性能,即低介电常数($\epsilon_r = 41$)和高品质因数^[8];本文所选组分的 BST 因其居里温度接近室温,所以在室温附近具有较高的调谐率。我们在前期的研究中发现,当介电相 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 的体积分数增加到 80% 时, Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃-Ba₄Ti₁₃O₃₀ (BST-BT_{4/13}) 陶瓷仍有较高的调谐率。在此基础上,本文以 BT_{4/13} 和 BST 作为复合陶瓷的介电材料和铁电材料,研究了高介电相含量 BST-基复合陶瓷的介电调谐性能。

1 实验

采用固相反应法制备陶瓷样品。以高纯度的 BaCO₃、SrCO₃ 和 TiO₂ 为原料,分别在 1 200 °C/2 h 和 1 150 °C/10 h 下合成 BST 和 BT_{4/13} 粉体。目前,在 BST 基微波调谐复合材料的研究中,介电相的质量分数最高为 80% (体积分数为 86%)^[4]。再结合前期的研究结果,本文选取了 BT_{4/13} 体积分数分别为 84%、92% 的 BST 基复合陶瓷(分别命名为 S-84 和 S-92),相应地其 BT_{4/13} 相的质量分数分别为 80% 和 90%。其中质量分数和体积分数的换算公式为

$$\varphi(\text{BT}_{4/13}) = \frac{W_{\text{BT}_{4/13}} / \rho_{\text{BT}_{4/13}}}{W_{\text{BST}} / \rho_{\text{BST}} + W_{\text{BT}_{4/13}} / \rho_{\text{BT}_{4/13}}} \times 100\% \quad (1)$$

式子: $\varphi(\text{BT}_{4/13})$ 为介电相 BT_{4/13} 的体积分数; $W_{\text{BT}_{4/13}}$ 、 W_{BST} 分别为 BT_{4/13} 和 BST 相的质量分数; $\rho_{\text{BT}_{4/13}}$ 、 ρ_{BST} 分别为 BT_{4/13} 和 BST 相体密度的理论值。

按照配方 $(1-x)\text{BST}-x\text{BT}_{4/13}$ (其中 $x=0.84$ 和 0.92 为体积分数)称量各合成粉料,并装入含有适量氧化锆磨球(直径 $\varnothing 8$ mm)和去离子水的聚丙烯瓶中球磨 24 h。然后将浆料干燥、过筛,加入质量分数为 2% 的聚乙烯醇溶液(PVA)作为粘合剂,随后在 150 MPa 下干压制素坯。将素坯置于烧结炉中,通过将炉温缓慢升至 450 °C 时保温 3 h,再升至 700 °C 保温 3 h 等过程排除素坯中 PVA 等有机物,最后在 1 200~1 300 °C 下进行烧结 4 h。

采用 X 线衍射仪(XRD, D/MAX-2200)对样品进行相分析,使用扫描电子显微镜(SEM, GeminiSEM, 300)观察样品的显微结构,并用能谱仪(EDS)进行元素分析。使用 E4980A LCR 测量仪测量在 20~160 °C 内试样的介电常数随温度的变

化。通过使用 Trek 610D 高压源与 Agilent 4192A 阻抗分析仪测量介电常数与外加电场的关系。

2 实验结果与讨论

图 1 为 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 粉体的 XRD 图谱。由图可知,经 1 150 °C/10 h 煅烧的粉体主要由主晶相 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 和少量杂相 BaTi₄O₉ 组成。合成温度较低导致固相反应不完全,可能是生成杂相 BaTi₄O₉ 的原因。图 2 为不同烧结温度下 BST-BT_{4/13} 复合陶瓷的 XRD 图谱。由图可知,所有陶瓷样品中都含有立方相 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 和正交相 Ba₄Ti₁₃O₃₀。1 300 °C 烧结的 S-84 样品和 1 260 °C 烧结的 S-92 样品分别出现杂质相 Ba₂TiO₄ 和 Ba₆Ti₁₇O₄₀。Ba₆Ti₁₇O₄₀ 和 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 具有紧密排列的氧原子和钡原子,其中一些八面体空隙被钛原子填充。在陶瓷中 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 和 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 共存,表明 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 和 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 在一定温度范围内具有化学相容性,T J PALATHINKAL 等也报道了类似的现象^[9]。

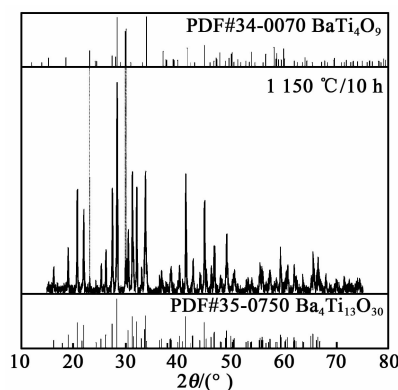


图 1 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 粉体的 XRD 图

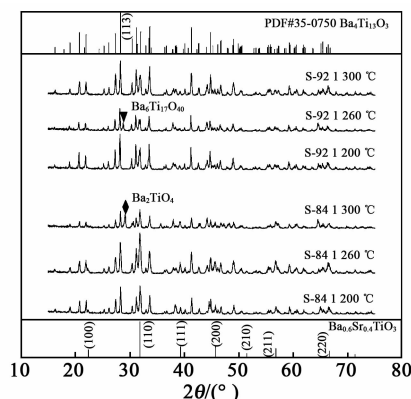


图 2 不同烧结温度下 BST-BT_{4/13} 复合陶瓷的 XRD 图

图 3 为经不同温度烧结所得的 BST-BT_{4/13} 复合陶瓷的 SEM 图。由图可知,所有样品均由大、小颗粒组成,并且小颗粒均匀地分散在大颗粒之间。对

图 3 中 1 300 ℃ 烧结的样品 S-92 的形貌特征进行 EDS 元素分析,其结果如表 1 所示。研究结果表明,大颗粒(见图 3(f)中位置 1)中含有 Ba、Ti 和 O 元素,小颗粒(见图 3(f)中位置 2、3)中含有 Ba、Sr、Ti 和 O 元素,大、小颗粒的差别为 Sr 元素只存在于小颗粒中,而大颗粒中无 Sr 元素。结合图 2 可知,大颗粒是 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 相,小颗粒是 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 相。由图 3 还可知,随着烧结温度和 $\text{BT}_{4/13}$ 含量的增加,复合陶瓷的气孔率明显减小,致密度增加,这表明 $\text{BT}_{4/13}$ 相可以提高复合陶瓷的烧结性能。复合陶瓷试样中 $\text{BT}_{4/13}$ 的晶粒尺寸随着烧结温度的提高而增大,且晶粒大小更均匀($2\sim4\text{ }\mu\text{m}$),而 BST 的晶粒尺寸为 $0.3\sim0.4\text{ }\mu\text{m}$ 。

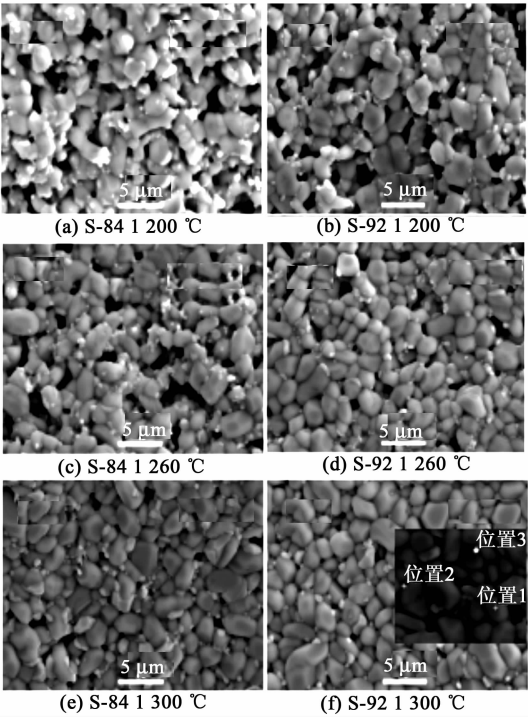


图 3 BST- $\text{BT}_{4/13}$ 复合陶瓷在不同烧结温度下的 SEM 图

表 1 1 300 ℃ 烧结的样品 S-92 的 EDS 元素分析结果

	位置 1 (大颗粒)	位置 2 (小颗粒)	位置 3 (小颗粒)
$x(\text{O})/\%$	72.23	71.37	69.97
$x(\text{Ti})/\%$	20.66	20.83	21.72
$x(\text{Sr})/\%$	0	0.39	0.26
$x(\text{Ba})/\%$	7.11	7.41	8.05
总量/ $\%$	100.00	100.00	100.00

经不同温度烧结的 BST- $\text{BT}_{4/13}$ 复合陶瓷在 1 MHz 下的介电温谱如图 4 所示。由图可知,复合

陶瓷的 ϵ_r 随着烧结温度的升高而增加,其主要原因是试样致密度的增加(见图 3);另外,随着低介电常数相 $\text{BT}_{4/13}$ 含量的增加, BST- $\text{BT}_{4/13}$ 复合陶瓷的 ϵ_r 明显下降。对比图 4 中的插图归一化曲线后可知,当烧结温度从 1 260 ℃ 增加到 1 300 ℃ 时,样品 S-84 的温度稳定性明显提高(见图 4(a)中的插图);另外,样品 S-92 的温度稳定性受烧结温度的影响很小,即使在温度低至 1 200 ℃ 下烧结所得的 S-92 试样也具有优异的介电温度稳定性,且其介电常数在 $20\sim65\text{ }^\circ\text{C}$ 之间几乎不变(见图 4(b)中的插图)。这说明, BST- $\text{BT}_{4/13}$ 复合陶瓷的介电温度稳定性随着 $\text{BT}_{4/13}$ 含量和烧结温度的增加而增强。BST- $\text{BT}_{4/13}$ 复合陶瓷良好的温度稳定性可能是由其组成的不均匀性和 BST 晶粒的尺寸效应造成的。在烧结过程中,由于 Ba^{2+} 与 Sr^{2+} 不同的扩散率导致组成不均匀,可能是 BST- $\text{BT}_{4/13}$ 复合陶瓷温度稳定性良好的主要原因,类似现象也可见 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 混相烧结的非均质 BST 陶瓷体系的报道^[10-11]。此外, BST 晶粒的小晶粒尺寸效应也可能是 BST- $\text{BT}_{4/13}$ 复合陶瓷温度稳定性良好的原因之一。Zhao Z 和 Hornebecq V 等^[12-13] 报道,当 BST 的晶粒尺寸在 500 nm 以下时,可明显抑制和扩大铁电-顺电相变中的介电峰。由图 3 可知,本文 BST- $\text{BT}_{4/13}$ 复合陶瓷中 BST 的晶粒尺寸为 $0.3\sim0.4\text{ }\mu\text{m}$ 。

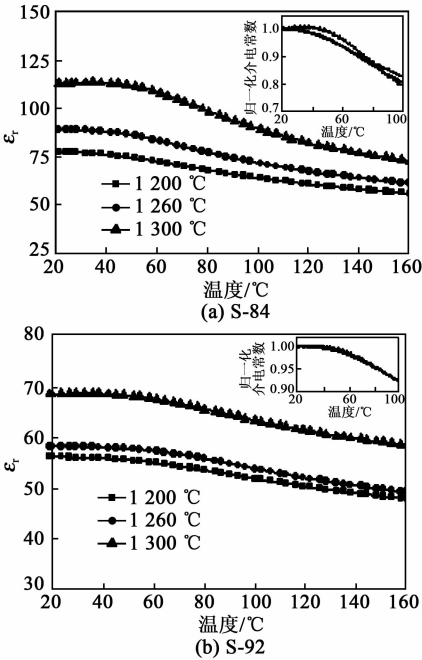


图 4 不同温度烧结的 BST- $\text{BT}_{4/13}$ 复合陶瓷在 1 MHz 下的 ϵ_r 随测试温度的变化曲线

图 5 为不同频率下 BST-BT_{4/13} 复合陶瓷的介电温谱。由图可知,各烧结温度所制的样品 S-84 和 1 300 °C 烧结的样品 S-92 的 ϵ_r 不随频率变化,这表明这些 BST-BT_{4/13} 复合陶瓷无频率色散特征。此外,1 200 °C 和 1 260 °C 烧结的样品 S-92 在低频下出现频率色散,而在 100 kHz 和 1 MHz 频率下无色散。

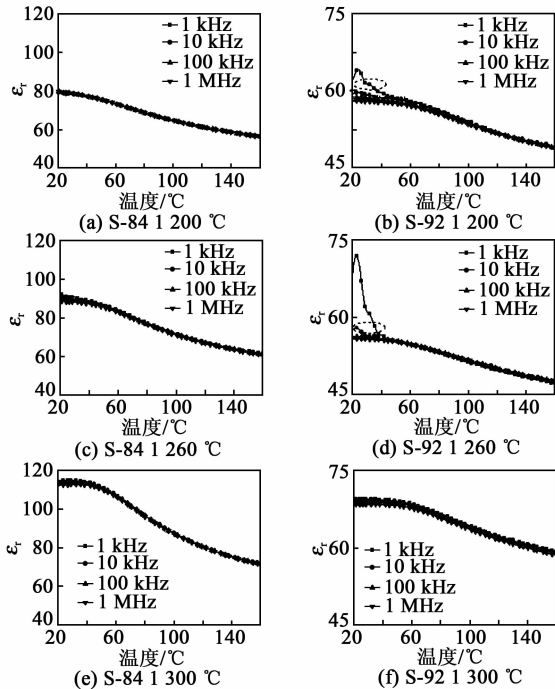


图 5 不同频率下 BST-BT_{4/13} 复合陶瓷的介电温谱

在室温和 10 kHz 下, BST-BT_{4/13} 复合陶瓷的 ϵ_r 与外加偏置电场 E 的关系如图 6 所示。调谐率 T 是衡量微波调谐材料的一个重要指标,它反映了材料的介电常数随 E 的变化而变化的能力,且

$$T = [\epsilon(E_0) - \epsilon(E_{\max})] / \epsilon(E_0) \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\epsilon(E_0)$ 是外加偏置电场为 0 时复合陶瓷的介电常数; $\epsilon(E_{\max})$ 为最大偏置电场时复合陶瓷的介电常数。由图 6 可知,随着烧结温度的升高,样品 S-84 和 S-92 的 T 分别为 3.5% ~ 4.6% 和 1% ~ 0.5%。当 BT_{4/13} 的体积分数增加到 92% 时,由于样品 S-92 中铁电相 BST 的减少, T 明显降低。结合图 3 所示复合陶瓷的致密度随烧结温度的升高而明显增加,但在 1 200 ~ 1 300 °C 时调谐率却无明显变化,这表明气孔本身并不影响调谐率,决定调谐率的关键是 BST 颗粒间的相联性;这也从另一角度推断,在保持介电调谐性的前提下复合陶瓷中介电相的含量还有进一步提高的空间。

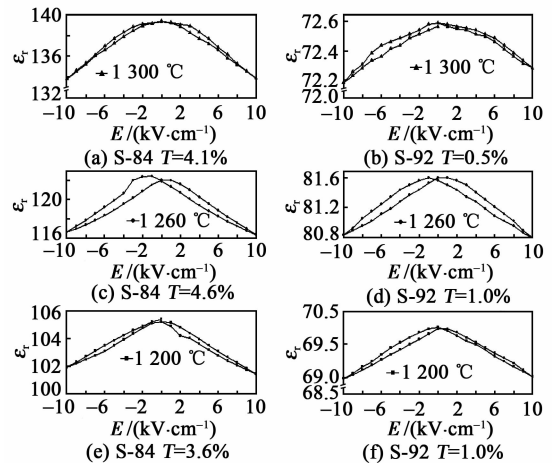


图 6 BST-BT_{4/13} 复合陶瓷的 ϵ_r 与 E 的关系

由于受实验条件的限制,本文中调谐率均在 10 kV/cm 下测得。外加偏置电场下,介电常数的变化与 Ti^{4+} 的非谐振动有关,且 Ti^{4+} 的非谐振动会随着场强的增加而增强^[6,14]。因此,若提高测试场强,则样品 S-84 的调谐率会进一步增大。与其他高介电相含量的 BST 基复合材料相比^[6], 1 260 °C 烧结的样品 S-84 具有相对较高的 T ($T=4.6\%$)。此外,在目前已知的 BST 基可调复合陶瓷中,样品 S-92 中介电相的体积分数最高且调谐率依然存在。样品 S-92 仍具有明显的调谐率,可能是 BST 晶粒在 BT_{4/13} 基体中的均匀分布、BST 晶粒的小尺寸效应及 BT_{4/13} 晶体结构中氧八面体的存在。

3 结论

本文采用传统固相反应法制备了高含量介电相的介电可调 Ba_{0.6} Sr_{0.4} TiO₃-Ba₄ Ti₁₃ O₃₀ (BST-BT_{4/13}) 复合陶瓷,研究了介电相 BT_{4/13} 含量及烧结温度对复合陶瓷微结构与介电性能的影响。结果表明:

1) 经高温烧结后的复合陶瓷中铁电相 BST 与介电相 BT_{4/13} 之间具有良好的化学相容性,并均匀分布于其晶粒周围,而 Sr^{2+} 并未进入到介电相 BT_{4/13} 晶格中。

2) 介电相 BT_{4/13} 含量的增加和烧结温度的提高均有利于 BST-BT_{4/13} 复合陶瓷介电常数温度稳定性的增强,这与其组成 $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ 摩尔比分布的不均匀性和 BST 细小晶粒的晶粒尺寸效应有关。

3) 在相同介电相含量时,该体系具有较高的调谐率;该体系介电/铁电两相结构上的相容、铁电相 BST 晶粒在介电相 BT_{4/13} 基体中的均匀分布,比基体晶粒小得多的铁电相 BST 晶粒尺寸以及基体

BT_{4/13}晶体结构中氧八面体的存在是造成该体系调谐率高的主要因素。

参考文献:

- [1] TAGANTSEV A K, SHERMAN V O, ASTAFIEV K F, et al. Ferroelectric materials for microwave tunable applications[J]. Journal of Electroceramics, 2003, 11 (1/2): 5-66.
 - [2] NENASHEVA E A, KANAREYKIN A D, KARTENKO N F, et al. Ceramics materials based on (Ba, Sr) TiO₃, solid solutions for tunable microwave devices [J]. Journal of Electroceramics, 2004, 13 (1/3): 235-238.
 - [3] ZHANG Jingji, JI Ludong, JIA Xuanrui, et al. Crystal structure and effective dielectric response of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃-MgO composites synthesized in situ process[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(1): 97-103.
 - [4] CHOU Xiujian, ZHAI Jiwei, YAO Xi. Dielectric tunable properties of low dielectric constant Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃-Mg₂TiO₄ microwave composite ceramics [J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(12): 5.
 - [5] CHEN Ying, DONG Xianlin, LIANG Ruihong, et al. Dielectric properties of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃/Mg₂SiO₄/MgO composite ceramics [J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98(6): 909.
 - [6] ZHANG Qiwei, ZHAI Jiwei, YAO Xi. Dielectric and percolative properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃-Mg₃B₂O₆ composite ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(4): 1138-1142.
 - [7] ZHOU K, BOGGS S A, RAMPRASAD R, et al. Dielectric response and tunability of a dielectric-paraelectric composite[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(10): 102908-102908-3.
 - [8] WU Shunhua, WANG Guoqing, ZHAO Yushuang, et al. BaO-TiO₂, microwave ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(14): 2565-2568.
 - [9] PALATHINKAL T J, CHENG H F, LEE Y C, et al. Low loss tunable thick films Based on (Ba, Sr) TiO₃ and Ba₄Ti₁₃O₃₀ materials [J]. Integrated Ferroelectrics, 2004, 66(1): 213-221.
 - [10] LUBOMIRSKY I, WANG T Y, DEFLAVIIS F, et al. Dielectric relaxation in ceramics with an intragrain concentration gradient [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(8): 1263-1267.
 - [11] DONG Hangting, JIN Dengren, XIE Chaojun, et al. Compositionally inhomogeneous Ti-excess barium strontium titanate ceramics with a robust dielectric temperature stability [J]. Materials Letters, 2014, 135 (10): 83-86.
 - [12] ZHAO Zhe, BUSCAGLIA V, VIVIANI M, et al. Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO₃ [J]. Physical Review B Condensed Matter, 2004, 70(2): 2199-2208.
 - [13] HORNEBECQ V, HUBER C, MAGLIONE M, et al. Dielectric properties of pure (Ba, Sr) TiO₃ and composites with different grain sizes ranging from the nanometer to the micrometer [J]. Advanced Functional Materials, 2004, 14(9): 899-904.
 - [14] TANG Linjiang, ZHAI Jiwei, ZHANG Haijun, et al. Microwave dielectric properties of tunable Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ and scheelite AMoO₄ (A=Ba, Sr) composite ceramics [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2013, 551 (3): 556-561.
-
- (上接第 11 页)
- [3] 陈高丁, 李红浪, 柯亚兵, 等. 高灵敏度硅酸镓钨声表面波压力传感器研究 [J]. 压电与声光, 2016, 38(4): 519-522.
CHEN Gaoding, LI Honglang, KE Yabing, et al. Research on high sensitivity surface acoustic wave pressure sensor based on langasite [J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2016, 38(4): 519-522.
 - [4] 王睿, 张万里, 彭斌, 等. 谐振型 SAW 无线无源传感器的测试系统研究, 2016, 38(4): 566-569.
 - [5] 李志鹏, 马龙祥, 孟旭, 等. 基于 Matlab 的 SAW 模态耦合模型的仿真研究 [J]. 重庆理工大学学报(自然科学), 2018(4): 10-15.
LI Zhipeng, MA Longxiang, MENG Xu, et al. Simulation study of SA modal coupling model based on matlab [J]. Journal of Chongqing University of Technology (Natural Science), 2018(4): 10-15.
 - [6] LIN S H, LIN K H, CHIU S C, et al. Full wave simulation of SAW filter package and SAW pattern inside package [C]//S. l.: 2003 IEEE Symposium on Ultrasonics, 2003: 2089-2092.
 - [7] 耿胜董, 万明, 黄昆. 低损耗射频 SAW 滤波器的设计 [J]. 压电与声光, 2014, 36(5): 685-687.
GEN Shengdong, WAN Ming, HUANG Kun. Design of LOW loss RFSAW filter [J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2014, 36(5): 685-687.
 - [8] HSAHIMOTO K Y. 声表面波器件模拟与仿真 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2002: 218-242.
 - [9] FINCH C, YANG X, WU T, et al. Full-wave analysis of RF SAW filter packaging [C]//S. l.: IEEE Ultrasonics Symposium, 2001: 81-84.
 - [10] UBEROI V. Analysis and design of miniaturized RF SAW duplexer package [J]. IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control, 2003, 51(7): 807-810.