

锶掺杂二钛酸钡的熔盐法制备及其介电性能

徐 军,唐 甲,杨 薇

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:为了获得织构化的二钛酸钡陶瓷,并利用元素替代调控和改善陶瓷介电性能的特点,采用熔盐法,以碳酸钡,二氧化钛和碳酸锶为原料,以氯化钠和氯化钾为熔盐,在 840 ℃反应 5 h, X 射线衍射结果显示,得到的粉体为单相,说明锶离子完全进入了二钛酸钡晶格,成功制备出了摩尔比为 1% 锶掺杂的二钛酸钡粉体. 通过扫描电子显微镜形貌分析显示,制备的二钛酸钡锶单晶颗粒呈棒状,长约 2.0 μm,矩形截面宽约为 100~200 nm. 棒状颗粒所组成的粉体经单轴压力压片、烧结后得到的二钛酸钡锶陶瓷,居里温度约为 415 ℃,说明当锶掺杂量为 1% (摩尔比) 时,相比未掺杂的单晶二钛酸钡的居里温度略有降低. 在测量频率为 10 kHz~10 MHz 的范围内,陶瓷片在成型时压力轴垂直方向上的介电常数峰值约是平行方向上介电常数峰值的 3 倍,说明陶瓷的介电性能具有明显的各向异性,成功获得了织构化的二钛酸钡锶陶瓷.

关键词:二钛酸钡;熔盐法;锶替代;织构化陶瓷;介电性能

中图分类号: TM282

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2013.09.008

0 引 言

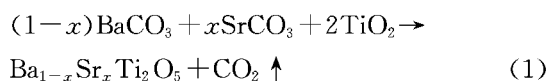
二钛酸钡 (BaTi_2O_5) 是 BaO-TiO_2 体系中一种亚稳态的新型无铅铁电材料,其单晶的居里温度 T_C 约在 430~475 ℃, b 轴方向介电常数能达到 30 000,比传统的立方 BaTiO_3 高出 2~3 倍,表现出良好的介电和铁电性能,在电子、通讯等高科技领域具有广泛的应用前景^[1-4]. 但 BaTi_2O_5 晶体的介电性能具有很强的各向异性,在垂直于 b 轴的方向介电常数很小,约在 100 附近,因此获得织构化的 BaTi_2O_5 陶瓷是其应用的前提. 而掺杂改性又是改善陶瓷材料性能的一个非常重要的方法,它在改善陶瓷的介电性能、居里点的转变、陶瓷的致密度等方面发挥着重要作用,在获得织构化 BaTi_2O_5 陶瓷基础上进行掺杂改性是二钛酸钡研究的方向之一. 目前在改善 BaTiO_3 陶瓷的性能方面,掺杂改性研究已取得了不小的进展^[5-6],但由于 BaTi_2O_5 热力学稳定温度范围很窄(1 220~1 230 ℃),制备比较困难,因此目前有关它的掺杂改性的报道很少. 岳新艳等^[7]对 BaTi_2O_5 进行镁元素掺杂,提高二钛酸钡的介电性能, $x=0.005$ 时,电弧熔炼法制得的多晶体 $\text{Ba}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_5$ 的介电常数最大值可达 3 250. 本文作者前期制备了 KF 掺杂的 BaTi_2O_5 陶瓷,研究了其介电性能随

KF 掺杂量的变化^[8-9],最近又采用熔盐法制备了 BaTi_2O_5 纳米颗粒及其陶瓷^[10],本文在此基础上,利用熔盐法制备了 1% Sr 替代的 $\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_5$ 纳米棒粉体,研究了以此粉体制备的 BaTi_2O_5 陶瓷的介电性能.

1 实 验

1.1 $\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_5$ 粉体的制备

以 BaCO_3 (国药,分析纯)、 SrCO_3 (国药,分析纯) 和 TiO_2 (国药,分析纯) 为原料,反应的基本过程如公式(1).



当 $x=0.01$ 时,根据称取的原料质量,与适当大小和重量的玛瑙球混合,以无水乙醇为介质,放入行星式球磨机中球磨 6 h 后取出,在 50 ℃ 下干燥 12 h.

将干燥后的混合粉末与相等重量的共晶成分 NaCl-KCl 熔盐混合,其中 $n(\text{NaCl}):n(\text{KCl})=1:1$,在玛瑙研钵中研磨 1 h,待原料与熔盐均匀充分混合后放入高温炉中经 170 min 上升到 840 ℃,保温 5 h. 反应产物用去离子水在高速离心机中,以 10 000 r/min 离心清洗 5 次后,在 50 ℃ 干燥 12 h.

收稿日期:2013-04-20

基金项目:教育部留学回国人员科研启动基金,湖北省教育厅科学研究重点项目(D20101504)

作者简介:徐 军(1970-),男,湖北武汉人,博士,教授,研究方向:电子功能材料.

1.2 $\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_5$ 陶瓷的制备

首先将一定质量的 $\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_5$ 粉体放入研钵中,用质量分数为 5% 的聚乙烯醇(PVA),加入适量无水乙醇研磨约 2 h 后在 50 °C 干燥 12 h. 之后将粉末采用单轴加压的方式,在 4.8 t 的压力下,保持 10 min,得到陶瓷初坯圆片直径为 12 mm、厚度约为 2 mm. 将圆片在马弗炉中烧结,升温过程为:2 h 升温到 530 °C,保温 5 h;再升温 175 min 至 1 230 °C,保温 20 h.

最后,把烧结完成的陶瓷片用金刚石切割机进行切片,得到不同取向的介电测量样品,使介电测量方向分别沿陶瓷片与成型时压力轴垂直方向(\perp)和平行方向(\parallel). 在其表面涂覆高温银浆后,160 °C 干燥 20 min,然后在 830 °C 保温 20 min.

1.3 结构与性能表征

利用 X 射线粉晶衍射仪(德国 Brucker, D8)进行物相分析,工作电压:40 kV;工作电流:40 mA;扫描速度 $8(^{\circ})/\text{min}$,测试范围 $10\sim 70^{\circ}$;利用扫描电子显微镜(日本 JSM-5510LV)观察其形貌特征,分辨率 4.5 nm,128 keV;用精密阻抗分析仪(Wayne Kerr 6500B)测试其介电温谱,测试频率分别为:10 kHz、100 kHz、1 MHz、5 MHz、10 MHz;温度为室温至 550 °C.

2 结果与讨论

图 1 为熔盐法制备的 $\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_5$ 颗粒所组成的粉末样品的 X 射线衍射(XRD)图谱. 由图可见,粉末衍射峰与 BaTi_2O_5 的标准卡片(JCPDS NO. 034-0133)是一致的,没有杂相出现,说明 Sr 离子进入了 BaTi_2O_5 晶格,所生成的 $\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_5$ 热力学成相温度与未掺杂情形一致^[10]. 熔盐在反应中起到反应介质的作用,大大提高了整个反应体系的流动性,提高反应前驱体之间的相互接触的几率,达到降低反应温度和提高反应速率的目的,因此相比常规的固相反应法,较低的 840 °C 温度下便可以很好的结晶.

图 2 为 $\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_5$ 颗粒的扫描电镜(SEM)图片. 从图中可以看到,Sr 替代后的晶体形貌呈棒状,长约 2.0 μm ,其截面为矩形,宽度约为 100~200 nm 左右,生成的细棒表面光滑,形状清晰,除棒状晶体外没有出现其他形貌,说明生成的细棒为良好的单晶,其形貌也与未掺杂的情形一致.

将合成的 $\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_5$ 粉末通过常规固相反应法烧结成陶瓷,其介电常数 ϵ' 随温度的变化关系如图 3 所示,不同曲线对应不同的测试频

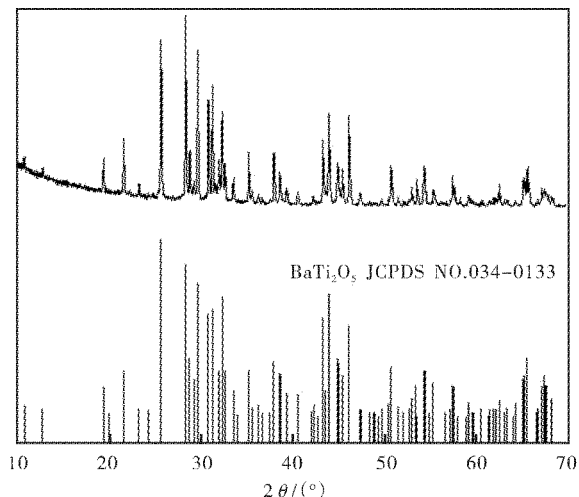


图 1 $\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_5$ 粉末 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_5$ powders

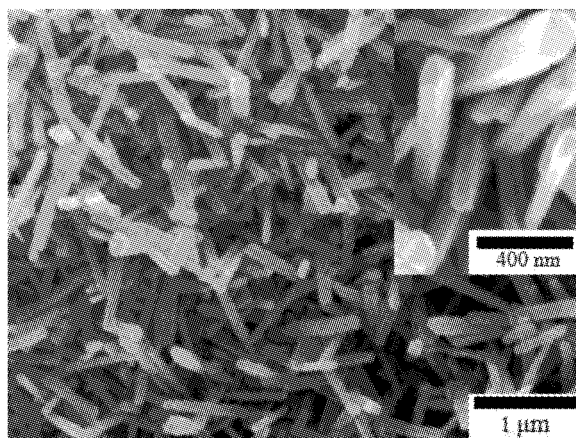


图 2 $\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_5$ 颗粒的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of the prepared $\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_5$ particles

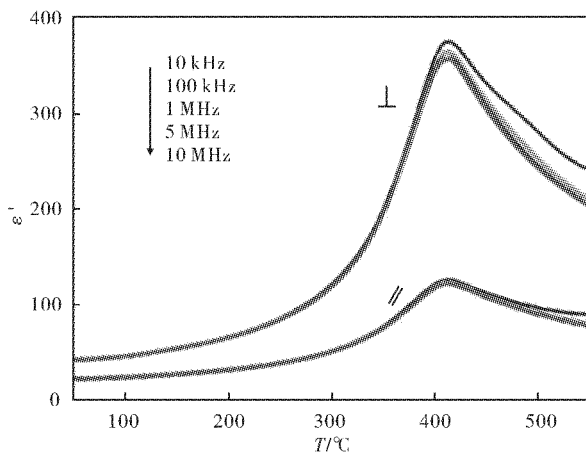


图 3 $\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_5$ 陶瓷的介电常数随温度的变化关系

Fig. 3 Temperature dependence of the dielectric constant of $\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_5$ ceramics

率,从上至下依次为:10 kHz、100 kHz、1 MHz、5 MHz、10 MHz;“ \perp ”与“ \parallel ”分别表示的是介电性能测量沿陶瓷片与成型时压力轴垂直和平行方向. 从图中可以看到垂直和平行方向均出现了铁

电转变,居里温度 $T_C \approx 415^\circ\text{C}$,比文献报道的单晶未掺杂的 BaTi_2O_5 居里温度 ($T_C \approx 430 \sim 475^\circ\text{C}$) 稍低.

从图 3 中可以看到,在温度为 415°C 时,不同频率和方向上的介电常数均达到最大值,在频率为 10 kHz 下,垂直方向(\perp)上的介电常数为 379.96 ,平行方向(\parallel)上的介电常数为 127.18 ,前者约是后者的 3 倍,其他频率下,两者的介电常数仍具有相同的关系:即垂直方向(\perp)比平行方向(\parallel)上的介电常数大,前者介电峰值约是后者的 3 倍,表明由熔盐法制备的 $\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_5$ 纳米棒所组成的粉体,经压片形成初坯,再烧结后得到的陶瓷具有了一定的介电常数各向异性.这是由于压片前粉体中加入的 PVA 在压片过程中作为粘结剂,具有润滑作用,使纳米棒在单轴压力下更容易产生偏转,在内部切应力的作用下,倾向于向垂直于压力的方向转动,即成型后初坯中棒状晶体沿着与压力垂直的方向排布,烧结后形成织构化 $\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_5$ 陶瓷,其介电常数就具有了一定的各向异性.

3 结 语

本文以共晶成分的 NaCl 和 KCl 为熔盐,在 840°C 反应 5 h ,合成了 $\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_5$ 粉体,其微观形貌为细棒状,大小、分布较均匀.粉体压片烧结后得到的陶瓷,相变温度约为 415°C ,织构化明显,具有各向异性的介电性能,陶瓷片不同取向上的介电常数具有显著差异.

致谢

感谢教育部以及湖北省教育厅对本研究的经费支持.

参考文献:

- [1] Akishige Y, Fukano K, Shigematsu H. New ferroelectric BaTi_2O_5 [J]. Jpn J Appl Phys, 2003, 42(8): 946-948.
- [2] Na Zhu, Anthony R West. Formation and Stability of Ferroelectric BaTi_2O_5 [J]. Am Ceram Soc, 2010, 93(1): 295-300.
- [3] Lee S, Randall C A, Liu Z K. Modified phase diagram for the barium oxide-titanium dioxide system for the ferroelectric barium titanate [J]. Am Ceram Soc, 2007, 90(8): 2589-2594.
- [4] Héctor Beltrán, Beatriz Gómez, Nahum Masó, et al. Electrical properties of ferroelectric BaTi_2O_5 and dielectric $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ ceramics [J]. Appl Phys, 2005, 97(8): 084104(1-6).
- [5] Yao Zhonghua, Liu Hanxing, Liu Yan, et al. Structure and Dielectric Behavior of Nd-Doped BaTiO_3 Perovskites Materials [J]. Chem and Phy, 2008, 109(2): 475-481.
- [6] Ray S, Mahadevan P, Mandal S, et al. High temperature ferromagnetism in single crystalline dilute Fe-doped BaTiO_3 [J]. Phys Rev B, 2008, 77(10): 1103-1109.
- [7] 岳新艳,茹红强,涂溶,等. Mg 掺杂对二钛酸钡 (BaTi_2O_5) 的介电性能的影响 [J]. 材料与冶金学报, 2009, 8(3): 202-204.
Yue Xinyan, Ru Hongqiang, Tu Rong, et al. Effect of MgO on dielectric properties of polycrystalline BaTi_2O_5 prepared by arc melting [J]. Journal Materials and Metallurg, 2009, 8(3): 202-204. (in Chinese)
- [8] Jun Xu, Yukikuni Akishige. Relaxor in KF-doped BaTi_2O_5 ceramics by spark plasma sintering [J]. Appl Phys Lett, 2008, 92(5): 052902(1-3).
- [9] Jun Xu, Yukikuni Akishige. KF-doped BaTi_2O_5 ferroelectric ceramics by solid-state reaction of KF and sol-gel-derived BaTi_2O_5 powders [J]. Materials Science & Processing. Appl Phys A, 2008, 90(6): 153-157.
- [10] 徐军,冷浩博,伍建华. 二维片状二钛酸钡颗粒的熔盐法合成 [J]. 武汉工程大学学报, 2012, 34(7): 37-40.
Xu Jun, Leng Haobo, Wu Jianhua. Synthesis of 2D plate-like barium dititanate particle by molten salt method [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2012, 34(7): 37-40. (in Chinese)

Synthesis of strontium-doped barium dititanate and its dielectric properties by molten salt method

XU Jun, TANG Jia, YANG Wei

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: To obtain textured barium dititanate ceramics and tailor the dielectric properties, 1% (mole ratio) strontium-doped barium dititanate powders were successfully synthesized at 840 °C for 5 hours by molten salt method, with barium carbonate, strontium carbonate and titanium dioxide as precursors, sodium chloride and potassium chloride as mixed salts. The X-ray diffraction shows that the products are in single phase, indicating that the strontium ions entered the lattice of barium dititanate. Morphology analysis by scanning electron microscopy shows that the obtained single crystal particles are rod-shaped with a rectangular cross section, up to 2.0 μm in length and about 100–200 nm in width. After the particles being pressed with an uniaxial pressure into pellets and sintered subsequently, textured ceramics were successfully fabricated, they show significant anisotropic dielectric properties with the ferroelectric Curie temperature about 415 °C, which is a little lower than that of non-doped barium dititanate. At different frequencies ranging from 10 kHz to 10 MHz, the maximum dielectric constant measured in the direction perpendicular to the forming pressure is three times larger than in the parallel direction.

Key words: barium dititanate; molten salt synthesis; strontium substitution; textured ceramic; dielectric properties

本文编辑: 龚晓宁