

Study on Microstructures and Dielectric Properties of Barium Strontium Titanate Ceramics Co-Doped Al₂O₃-MgO

Guo-xin Hu, Feng Gao, Xiao Cao, Liang-liang Liu, Chang-sheng Tian

College of Material Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, China Email:hgxsghs@163.com

Abstract: The Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (BSTO) ceramics were prepared by traditional electrical ceramic methods. Effects of co-doping low dielectric constant oxides Al₂O₃ and MgO on microstructures and dielectric properties of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ ceramics were investigated. The results show that BSTO/MgO/Al₂O₃(BMA) ceramics can be sintered at 1350~1450°C. The main crystal phases are Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ and MgAl₂O₄. Al³⁺ is easier to enter Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ lattice in the replacement of Ti⁴⁺ than Mg²⁺. When Al₂O₃ content exceeds 25wt%, Al₂O₃ will react with BaAl₂O₄ to generate a new phase BaAl₁₂O₁₉. Proper amount of Al₂O₃-MgO can reduce the dielectric constant of BSTO ceramics with the increase of Al₂O₃. When Al₂O₃ content exceeds 25wt%, two dielectric peaks are observed in the temperature spectrums of ceramics, which decrease and broaden. When Al₂O₃ content is 20wt%, the tunability amounts to 33.9% under a bias field of 1.0kV/mm dc.

Keywords: Barium strontium titanate; Microstructure; Co-doping; Dielectric properties; Tunability

Al₂O₃-MgO 复合掺杂钛酸锶钡陶瓷的 显微结构和介电性能研究

胡国辛, 高峰, 曹宵, 刘亮亮, 田长生

西北工业大学材料学院,西安,中国,710072

Email:hgxsghs@163.com

摘 要: 本文以 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 为基体材料,采用传统电子陶瓷制备工艺,研究复合掺杂低介电常数氧 化物 Al₂O₃ 和 MgO 对 BSTO 材料显微组织结构和介电性能的影响规律。结果表明, BSTO/MgO/Al₂O₃(BMA)陶瓷可在 1350~1450℃烧结成瓷,主晶相为 BSTO 和 MgAl₂O₄; Al³⁺比 Mg²⁺ 更易于进入 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 的晶格中置换 Ti⁴⁺,当 Al₂O₃含量超过 25.0wt%, Al₂O₃会与 BaAl₂O₄反应生 成新相 BaAl₁₂O₁₉; 适量的 Al₂O₃-MgO 复合掺杂可降低 BSTO 陶瓷的介电常数,同时保持较高的介电 可调性;随 Al₂O₃添加量的增加,BMA 陶瓷材料的介温谱线出现了明显的频率色散现象,当 Al₂O₃添 加量大于 25wt%时,陶瓷材料的介温谱线出现了双峰,介电峰被压低、宽化;当 Al₂O₃添加量为 20wt% 时,材料在 1kV/mm 下的可调性达到 33.9%。

关键词: 钛酸锶钡; 显微结构; 复合掺杂; 介电性能; 可调性

1 引 言

钛酸锶钡(Ba_{1-x}Sr_xTiO₃,简称 BSTO)是钛酸钡 (BaTiO₃)与钛酸锶(SrTiO₃)形成的仍为钙钛矿型结构 的连续固溶体。由于钛酸锶钡具有优异的介电性能 [1-3]:介电常数调节方便、高的绝缘电阻、低的介电损 耗和较高的电容温度稳定性等,因此使得该材料体系 在高性能敏感元件、多功能半导体元件、铁电记忆材 料、相控阵天线、传输线和无线通讯等^[4-6]领域中的应

基金项目:航空科学基金资助项目(2009ZF53061),西安应用材料 创新基金资助项目(XA-AM-200808),西北工业大学博士论文创新 基金资助项目(cx201010)



用具有很大的优势和潜力。研究发现 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃具 有较好的综合介电性能,是国内外科研工作者较常选 取的基体材料。但是,纯 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃陶瓷的介电常 数较高,这就导致材料在微波元器件中的插入损耗很 高,限制了其在微波领域中的应用。因此,降低钛酸 锶钡基陶瓷的介电常数和介电损耗,同时保证材料具 有较高的可调性,对该材料体系在微波领域中的实用 化具有重要的意义。

MgO和Al₂O₃均具有低介电常数和低介电损耗, 具有优异的高频介电性能,是重要的高频装置介质瓷。 由陶瓷相图可知,纯相的 MgO和Al₂O₃均需要较高的 温度(>1500℃)才能生成液相,但是当两相共存时, MgO和Al₂O₃在1200℃具有低共熔点,即在1200℃ 时就有液相生成。因此,若在BSTO体系中复合添加 MgO和Al₂O₃,不但能够降低材料体系的介电常数和 介电损耗,而且可以降低材料体系的烧结温度,而目 前关于 MgO和Al₂O₃复合掺杂对BSTO陶瓷性能的影 响规律报道尚少。因此,本研究以 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃作为 基体成分,研究复合掺杂 MgO和Al₂O₃对陶瓷材料显 微组织结构和介电性能的影响规律,着重探索 Al₂O₃-MgO掺杂改性的机理,以求制得具有良好微波 介电性能和高可调性的BSTO陶瓷材料。

2 实验方法

本实验以分析纯的 BaCO₃、SrCO₃、TiO₂、MgO、 Al₂O₃为原料,采用传统的固相反应合成法制备 BSTO 陶瓷。其中,以 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 作为基体成分,在添加 适量 10wt%MgO 的基础上,再分别加入 15wt%、 20wt%、25wt%、30wt%的 Al₂O₃,依次编号为 BMA-1#、 BMA-2#、BMA-3#和 BMA-4#。首先用 BaCO₃、SrCO₃、 TiO₂按 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 化学计量比配料,在乙醇介质中 球磨 12h,出料、烘干,粉料在 1100℃下预烧 3h,得 到 BSTO 粉体;然后根据组成设计,在 BSTO 粉体中 加入 Al₂O₃,在乙醇介质中球磨 12h,出料、烘干后加 入质量分数为 5%的 PVA 造粒,再在 100MPa 的压力 下将粉体压制成 Φ12mm×1mm 的圆片和长条状坯体, 排胶后分别于 1350~1450℃烧结 2h 时,烧成后的样品 经打磨抛光后被银电极,用于介电性能测试。

样品经打磨抛光后采用 Archimedes 排水法测得 密度。采用荷兰 X'Pert MPB PRO 型 X 射线衍射仪分 析烧结样品相结构。采用 Supra 55 型场发射扫描电子 显微镜观察微观组织形貌。由 TH2816 型宽频 LCR 数 字电桥测试样品在低频下的介电常数、介电损耗以及 可调性。

3 结果分析与讨论

3.1 BMA材料的显微组织结构





图1为BMA1-4#陶瓷试样的密度随烧结温度的变化曲线。由图可见,BMA-1#试样的密度随烧结温度的升高不断增大,而BMA2-4#试样的密度随烧结温度的升高不断减小,经计算1450℃烧结的BMA-1#试样和1350℃烧结的BMA2-4#试样实际密度均已达到理论密度的90%以上,由此选定1450℃和1350℃分别为BMA-1#试样和BMA2-4#试样的最终烧结温度,说明适量掺杂Al₂O₃与MgO在低共溶点处形成液相,促进陶瓷的烧结,从而降低烧结温度。此外陶瓷试样烧成后的密度随着Al₂O₃含量的增大而减小,这是由于Al₂O₃本身的密度较小(3.9g/cm³),随着Al₂O₃含量的不断增加,整个BSTO陶瓷体系的密度随之降低。



Figure 2. The XRD patterns of BMA1-4# ceramics 图 2. BMA1-4#陶瓷的 XRD 图谱

图 2 为 BMA1-4#烧结试样的 XRD 衍射图谱。由 图可见,各陶瓷试样的主晶相均为立方钙钛矿结构的



Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃,同时还有尖晶石结构的 MgAl₂O₄和六 方铝酸盐 BaAl₁₂O₁₉。其中 MgAl₂O₄ 是由 Al₂O₃和 MgO 反应生成的,具有尖晶石结构,而且其衍射峰的相对 强度随 Al₂O₃的增加略有升高;当 Al₂O₃的添加量达 到 25.0wt%时,图谱中出现了 BaAl₁₂O₁₉的衍射峰, BaAl₁₂O₁₉ 是由于过量的 Al₂O₃ 与基体材料发生了反 应,化学反应方程式如式(1),式(2)所示;

$$BaCO_3 + Al_2O_3 \xrightarrow{-900^{\circ}C} BaAl_2O_4 + CO_2 \uparrow (1)$$

$$BaAl_2O_4 + 5Al_2O_3 \xrightarrow{1200^{\circ}C} BaAl_{12}O_{19}$$
 (2)

姜晓谦等人的实验研究^[7]表明 BaCO₃ 与 Al₂O₃ 在 900℃烧结时发生固相反应生成新相 BaAl₂O₄,随着 Al₂O₃含量的不断增加,Al₂O₃除了固溶于 BSTO 晶格 结构外还会与 MgO 反应生成 MgAl₂O₄尖晶石相,当 Al₂O₃含量超过在 BSTO 晶格结构中的极限固溶度后 就会与 BaAl₂O₄反应生成 BaAl₁₂O₁₉,这将消耗一部分 的 BSTO,对体系保持原有的钙钛矿结构不利,同时 冲淡了 BSTO 的铁电性,势必会对材料的介电性造成 一定影响。

钙钛矿结构的通式为 ABO₃,其中 A 离子占有面 心立方的顶角位置,B 离子占有面心位置。对于稳定 的 ABO₃型钙钛矿结构,容差因子 t 由式(3)计算^[8]:

$$t = \frac{r_{\rm A} + r_{\rm O}}{\sqrt{2}(r_{\rm B} + r_{\rm O})}$$
(3)

其中, r_A 代表 ABO₃型结构中 A 位离子半径, r_B 代表 B 位离子半径, r_0 代表氧离子半径,当t 值为 0.77~1.10 时,能形成钙钛矿结构,当t<0.77,以钛铁矿结构存 在;而t>1.10时以方解石结构存在。t 值越接近于 1, 钙钛矿结构就越稳定。在 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃体系中, r_A 取 Ba²⁺和 Sr²⁺的离子半径加权平均值,其计算公式为:

 $r_{A} = 0.6 \cdot r(Ba^{2+}) + 0.4 \cdot r(Sr^{2+})$ (4)

对于纯 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃体系, r_A由式(4)计算为 0.1262nm。掺杂的各离子的容差因子在此基础上计算, 结果示于表 1。由表可见, Mg²⁺虽然与 Ba²⁺和 Sr²⁺电 价相同,但其占据 A 位的容差因子小于 0.77,钙钛矿 结构不能稳定存在,而占据 B 位时的容差因子接近于 1,表明其更易于进入 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃的晶格中置换 Ti⁴⁺, 并形成有限固溶体。而 Al³⁺占据钙钛矿结构的 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃中 B 位的容差因子为 0.99,表明 Al³⁺比 Mg²⁺更易于置换 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃中 Ti⁴⁺进入晶格结构并 稳定存在。Mg²⁺、Al³⁺置换 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 晶格中相应 离子后,所形成缺陷的反应方程式分别由式(5),式(6) 表示[9]:

$$MgO \xrightarrow{BSTO} Mg''_{Ti} + V_0^{\bullet \bullet} + O_0$$
 (5)

$$Al_2O_3 \xrightarrow{BSTO} 2Al'_{Ti} + V_0^{\bullet \bullet} + 3O_0$$
 (6)

由上式可以看出,不同价态离子之间的替代会产生离 子空位和带电缺陷。式中 $Mg_{Ti}^{"}$, $Al_{Ti}^{'}$ 分别表示具有-2 有效电荷的镁离子和-1 有效电荷的铝离子, V_{0}^{\bullet} 表示 具有+2 有效电荷的氧空位,而 O_{0} 表示晶体中的氧离 子。由于电荷电中性的限制, $Mg^{2+}(Al^{3+})$ 取代一个 Ti^{4+} 离子将会生成一个 $Mg_{Ti}^{"}(Al_{Ti})$ 和一个氧空位,增加了 BSTO 晶体内部的缺陷浓度,但体系仍保持原有的钙 钛矿结构。

 Table 1. The tolerance factor of the dopant

 表 1. 各掺杂离子的容差因子

Dopant	Ionic radius/pm	Position	t
Mg ²⁺	65	А	0.6970
		В	0.9182
Al ³⁺	50	А	0.6460
		В	0.9908



Figure 3. SEM images of BMA ceramics doped with various amounts of Al₂O₃ (a)15wt%, (b)20wt%, (c)25wt%, (d)30wt% 图 3. 不同 Al₂O₃掺杂量的 BMA 陶瓷的 SEM 照片 (a)15wt%, (b)20wt%, (c)25wt%, (d)30wt%

如图 3(a)、(b)、(c)、(d)分别为不同 Al₂O₃ 掺杂 量的 BMA 陶瓷烧结试样放大 4000 倍的 SEM 照片。 由图可见,当 Al₂O₃添加量不超过 20wt%时,BMA 陶瓷试样中的晶粒形貌基本相同,由两种颜色的等 轴晶粒组成,其中黑色晶粒的数量较少,均匀分布



在白色晶粒中。晶粒颜色的不同是由于组分不同而造成的。当 Al₂O₃添加量超过 25wt%后,晶粒尺寸有所减小,晶粒间气孔数量减少,黑色晶粒越来越多,白色晶粒逐渐凝聚成团状,同时还发现有少量黑色柱状晶粒存在。

Table 2. Element content of different grains in BMA-3# ceramic 表 2. BMA-3#陶瓷不同形貌晶粒的元素含量

Element/at.%	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3
0	64.66	56.22	55.45
Mg	1.85	12.36	6.03
Al	2.74	26.74	31.54
Ti	16.65	3.38	2.88
Ba	8.52	0.32	2.93
Sr	5.58	0.98	1.16
Total	100.00	100.00	100.00

为确定不同形貌和颜色晶粒的组成,对陶瓷试样 BMA-3#进行了 EDS 能谱分析。在 BMA-3#陶瓷中除 了有黑白两种颜色的等轴晶粒存在,还发现有少量的 柱状晶,如图 3(c)所示。由表 2 可以看出,点 1 处的 白色等轴晶粒主要含有 Ba、Sr、Ti、O 元素,且其元 素含量比与 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 中各元素原子比例非常接 近,因此判断该白色晶粒为 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 晶粒,此外 还有少量 Mg、Al 元素,说明 Mg²⁺、Al³⁺都能固溶到 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 结构中取代 Ti⁴⁺,这与前述分析结果相一 致。

点 2 处的黑色等轴晶粒含有较多的 Mg、Al、O 元素,且其元素含量比与 MgAl₂O₄ 各元素的原子比较 为接近,因此推断黑色晶粒为 MgAl₂O₄ 晶粒。点 3 处 的黑色柱状晶,其 Ba、Al、O 的元素含量比与 BaAl₁₂O₁₉ 各元素的原子比非常接近,因此推断黑色柱状晶为生 成的新相 BaAl₁₂O₁₉。

3.2 BMA材料的介电性能



Figure 4. Dielectric constant and dielectric loss of BMA ceramics(10kHz) 图 4. BMA 陶瓷的介电常数和介电损耗(10kHz) 图 4 为 10kHz 下不同 Al₂O₃添加量的 BMA 陶瓷的介电常数和介电损耗。由图可见,材料的介电常数 随 Al₂O₃添加量的增加而明显降低,介电常数从掺杂 20.0wt%Al₂O₃的 1646 降到掺杂 30.0wt%Al₂O₃的 307。这说明添加 Al₂O₃可显著降低材料的介电常数,因为 Al₂O₃和 MgAl₂O₄的介电常数很低,而且从生成的新相 BaAl₁₂O₁₉可知烧结中消耗了部分的 BSTO,导致介 电常数大幅下降。同时 BMA 陶瓷的介电损耗随 Al₂O₃添加量的增多而增大。这是因为 Al³⁺取代 Ti⁴⁺进入 BSTO 晶格,使得 BSTO 体系中产生大量的氧空位缺陷,其在电场作用下发生极化,从而增大介电损耗,此外新相的产生也会提高材料的介电损耗。

图 5 为不同频率下 BMA 陶瓷的介电常数和介电 损耗随温度的变化曲线。由图可见, BMA1-4#陶瓷试 样的介电常数和介电损耗峰值均随着频率的升高而降 低, BMA1-2#试样为单一介电峰,随着 Al₂O₃ 含量的 增加,频率色散特征越来越明显, BMA3-4#呈现出明 显的介电弥散性,介电常数有双峰出现,且峰值降低 幅度很大,我们观察到随着 Al₂O₃ 含量的增加,高温 侧介电峰不断增强,当 Al₂O₃ 含量为 40wt%时,已经 超过基体材料 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 的介电峰。与此对应,在 介电温谱的高温顺电相部分出现了较明显的频率色 散,这一现象有别于传统的铁电陶瓷材料。此外, BMA1-2#试样的损耗峰出现在 0℃附近,位于 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 的介电峰一侧,而 BMA3-4#试样的损耗 峰出现在 50℃左右,在高温介电峰附近。



Figure 5. Temperature denpendence of dielectric constant and dielectric loss of BMA ceramics at different frequencies (a)BMA-1#, (b) BMA-2#, (c) BMA-3#, (d) BMA-4#
图 5. 不同频率下 BMA 陶瓷的介电常数和介电损耗随温度的变化 曲线

(a)BMA-1#, (b) BMA-2#, (c) BMA-3#, (d) BMA-4#

上述结果是由于 BaAl₁₂O₁₉ 新相与 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃

基体相共存导致的,由于 BaAl₁₂O₁₉的居里温度远远 高于 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃的居里温度,BaAl₁₂O₁₉对体系的温 度特性影响很大,两相叠加之后介温谱线会有双峰出 现,这种现象类似于 Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃基复相陶瓷^[10]。 此外 从图 5 可看出 BMA3-4#的损耗峰出现在 BaAl₁₂O₁₉的居里温度附近,说明 BaAl₁₂O₁₉的相变过 程会带来更大的损耗。

图 6 为 BMA1-4#陶瓷的介电常数随电场的变化曲 线。由图可见,各组分材料的介电常数均随外加直流 电场的增大而减小。其中,掺杂 20wt%Al₂O₃ 陶瓷试 样的介电常数随外加电场的变化最为显著,而当Al₂O₃ 掺杂量超过 30wt%时,陶瓷试样的介电常数随外加电 场基本无变化。这是由于随着 Al₂O₃ 不断加入,试样 烧结时生成了大量的非铁电相,大大降低了基体材料 的铁电性。因此大量添加 Al₂O₃ 抑制了 BSTO 材料的 可调性。



Figure 6. Electric field dependence of dielectric constant of BMA1-4# ceramics

图 6. BMA1-4#陶瓷的介电常数随电场的变化曲线

4 结 论

(1)当Al₂O₃添加量为15wt%~30wt%时,BMA 陶瓷 可在 1350~1450℃烧结成瓷,主晶相为 BSTO 和 MgAl₂O₄。

(2)Al³⁺比 Mg²⁺更易于进入 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃的晶格中置 换 Ti⁴⁺形成有限固溶体,同时引起氧空位的出现。当 Al₂O₃含量超过 25wt%时,Al₂O₃会与 BaAl₂O₄反应生 成新相 BaAl₁₂O₁₉。

(3)随 Al₂O₃添加量的增加,BMA 陶瓷材料的介温 谱线出现了明显的频率色散现象,当 Al₂O₃添加量大 于 25wt%时,陶瓷材料的介温谱线出现了双峰,介电峰被压低、宽化。

(4) 适量的 Al₂O₃-MgO 复合掺杂可降低 BSTO 陶瓷 的介电常数,同时保持较高的介电可调性,当 Al₂O₃ 添加量为 20wt%时,材料在 1kV/mm 下的可调性达到 33.9%。

5 致 谢

衷 心 感 谢 国 家 航 空 科 学 基 金 项 目 (2009ZF53061),西安应用材料创新基金项目 (XA-AM-200808)和西北工业大学博士论文创新基 金项目(cx201010)的资助。

References (参考文献)

- E. Ngo, P. C. Joshi, M. W. Cole, et al. Electrophoretic deposition of pure and MgO-modified Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thick films for tunable microwave devices[J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(2): 248-250.
- [2] Chunlin Fu, Chuanren Yang, Hongwei Chen, et al. Microstructure and dielectric properties of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ ceramics[J]. Materials Science and Engineering B, 2005, 119(2): 185-188.
- [3] Chunlai Xu, Heping Zhou. Effect of Y₂O₃ doping on microstructure and dielectric properties of barium strontium titanate ferroelectric ceramic materials[J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38(12): 2090-2092. 许春来,周和平. 掺杂 Y₂O₃ 对钛酸锶钡铁电陶瓷材料显微结构

和介电性能的影响[J]. 功能材料, 2007, 38(12): 2090-2092.

- [4] L. C. Sengupta, S. Sengupta. Novel ferroelectric materials for phased array antennas[J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, 1997, 44(4): 792-797.
- [5] W. Wersing. Microwave ceramics for resonators and filters[J]. Current Opinion in Solid State Materials Science, 1996, 1(5): 715-731.
- [6] A. K. Tagantsev, V. O. Sherman, K. F. Astafiev, et al. Ferroelectric materials for microwave tunable applications[J]. Journal of Electroceramics, 2003, 11(1-2): 5-66.
- [7] Xiaoqian Jiang, Jinhong Li, Pengfei Li, et al. Experimental studies of the BaAl₂O₄-CaAl₂O₄ system in calcium aluminate cement clinker[J]. Acta Petrologica Et Mineralogica, 2009, 28(6): 675-679.
 姜晓谦,李金洪,李鹏飞,等. 铝酸钡-钙矿相体系的实验研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 2009, 28(6): 675-679.
- [8] Chengliang Huang, Minghung Weng. Liquid phase sintering of (Zr,Sn)TiO₄ microwave dielectric ceramics[J]. Materials Research Bulletin, 2000, 35(11): 1881-1888.
- [9] Zhen Li, Guoxin Hu, Changying Wu, et al. Effect of CuO doping on microstructure and dielectric properties of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ ceramics[J]. Piezoelectronics Acoustooptics, 2009, 31(6): 888-891. 李真, 胡国辛, 吴昌英, 等. CuO 掺杂对 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃基陶瓷结 构与性能的影响[J]. 压电与声光, 2009, 31(6): 888-891.
- [10] Zhenrong Li, Liangying Zhang, Xi Yao. Preparation and dielectric properties for temperature-stable Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-based composite ceramics[J]. Journal of Materials Science Letters, 1998, 17(22): 1921-1923.