

SnO₂ 掺杂 SBNS 陶瓷的微结构与介电性能

夏 阳, 陈国华, 肖 珍, 戚 冰, 陈丽洁

(桂林电子科技大学 信息材料科学与工程系, 桂林 541004)

摘 要: 采用传统固相烧结法, 以化学纯 BaCO₃, SrCO₃, Nb₂O₅ 和 SnO₂ 粉末为原料, 制备 0.7BaO·0.3SrO·ySnO₂·(1-y/2)Nb₂O₅ (y=0.01~0.07, 缩写为 SBNS) 陶瓷。利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和阻抗分析仪研究掺杂 SnO₂ 对 SBNS 陶瓷的显微结构和介电性能的影响。结果表明: 在 1 320 °C 烧结可获得致密 SBNS 陶瓷; SnO₂ 掺杂对 SBNS 陶瓷相结构无影响, 晶相仍为单方的四方钨青铜固熔体结构; 随着 SnO₂ 掺杂量的增加, SBNS 陶瓷的介电常数减小, 居里温度向低温区移动; SBNS 陶瓷具有弥散相变的特性, 是典型的介电弛豫体。

关键词: 铌酸锶钡陶瓷; 介电性能; 弥散相变; 微结构

中图分类号: TQ 171; O 611 文献标识码: A

Microstructure and dielectric properties of SBNS ceramics doped with SnO₂

XIA Yang, CHEN Guo-hua, XIAO Zhen, QI Bing, CHEN Li-jie

(Department of Information Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: 0.7BaO·0.3SrO·ySnO₂·(1-y/2)Nb₂O₅ (abbreviated as SBNS) ceramics were prepared from BaCO₃, SrCO₃, SnO₂ and Nb₂O₅ powders by traditional solid-state sintering method. The effects of tin concentration on the microstructure and dielectric properties of SBNS ceramics were investigated by X-ray diffractometry, scanning electric microscopy and dielectric property measurements. The results show that the dense and single phase tetragonal tungsten bronze (TTB) SBNS ceramics can be obtained when sintered at 1 320 °C. The dielectric constant of SBNS ceramics decrease and the Curie temperature shifts to lower temperature with increasing tin dioxide content. A typical relaxation behavior is observed, and all samples exhibit broad diffuse phase transition.

Key words: strontium barium niobate ceramics; dielectric properties; diffuse phase transition; microstructure

铌酸锶钡晶体具有良好的光电性能、非线性光学性能和优良的热辐射吸收性等独特性质, 因而被广泛应用于滤波器和谐振器、光波导、光调制器、红外探测器等领域^[1-4]。铌酸锶钡 Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆ (SBN) 是铌酸锶 SrNb₂O₆ 和铌酸钡 BaNb₂O₆ 的固溶体, 在 0.25 < x < 0.75 组成范围内是四方钨青铜结构, 结构填充式为 (A₁)₄(A₂)₄(C)₄(B₁)₂(B₂)₈O₃₀。结构中的 A 位、B 位离子均可被不同电价或半径不同的阳离子在较宽的范围内

取代, 这为 SBN 掺杂改性提供了极为有利的条件^[5-6]。

近年来, 国内外学者对铌酸盐及其掺杂改性的研究十分活跃。张志力等^[7]采用化学共沉淀法合成正铌酸钽陶瓷粉体, 研究不同 pH 值对产物相组成的影响。PEREZ 等^[8]开展了对 SBN 掺杂 TiO₂ 的研究工作, 发现 SBNT 具有典型的铁电体扩散相变特性, 随 Ti 含量的增加, 陶瓷材料的相变温度和介电常数值变小。赵雷康等^[9]研究了 SnO₂ 掺杂对 A₅NdTi₃Nb₇O₃₀ (A=Ba, Sr)

基金项目: 广西研究生教育创新计划资助项目(2007105950805M23); 桂林电子科技大学大学生创新实验资助项目(ZCC0033)

收稿日期: 2007-12-05; 修订日期: 2008-09-12

通讯作者: 陈国华, 教授, 博士; 电话: 0773-5601434; E-mail: chengh@guet.edu.cn; cgh1682002@163.com

的影响,结果显示, SnO_2 掺杂的陶瓷材料具有较高的介电常数和较小的介电损耗,室温下仍为四方钨青铜结构。鉴于 Sn 离子半径与 Ti 离子半径相近、价态相当,预计在 SBN 中掺杂 SnO_2 将会对 SBN 陶瓷的结构和性能产生影响。迄今为止,有关这方面的研究尚未见文献报道。本文作者采用传统固相法制备 SBNS 陶瓷,研究 SnO_2 掺杂对 SBN 陶瓷相结构、微观组织和介电性能的影响。

1 实验

实验所用原料为化学纯的 BaCO_3 (纯度 99%), SrCO_3 (纯度 99%), SnO_2 (纯度 99.5%)和 Nb_2O_5 (纯度 99.5%)。根据 $0.7\text{BaO} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot y\text{SnO}_2 \cdot (1-y/2)\text{Nb}_2\text{O}_5$ (简写为 SBNS, 其中 $y=0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.07$)配方配料,将称量好的原料采用湿法球磨 18 h,溶剂为无水乙醇,球磨介质为氧化锆球。球磨后混合料烘干置于氧化铝坩埚中,在 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 预焙烧 3 h,然后再湿法球磨 12 h,干燥后加入聚乙烯醇水溶液(质量分数 5%)研磨造粒,在 100 MPa 的压力下,将粉末压成直径为 18 mm ,厚度为 $1.0\sim 1.5\text{ mm}$ 的生坯。将生坯置于马弗炉中以 $2\sim 3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度加热到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 排胶 2 h,然后以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温,分别在 $1\,250, 1\,280$ 和 $1\,320\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 5 h,保温结束后随炉冷却至室温。

采用德国 Bruker 公司生产的 D8-Advance 型 X-射线衍射仪(Cu K_α)分析样品的相组成;用 JEOL JSM-5610LV 型扫描电镜观测样品表面形貌和烧结情况;将样品两表面用砂纸磨平清洗后涂覆银浆,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 30 min 制备银电极,用 Agilent 公司生产的 HP-4294A 阻抗分析仪测定样品的介电性能,测试频率分别为 1, 10 和 100 kHz ,测温范围为 $20\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷的相组成

图 1 所示为 $1\,320\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结制备的 $0.7\text{BaO} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot y\text{SnO}_2 \cdot (1-y/2)\text{Nb}_2\text{O}_5$ 陶瓷的 XRD 谱。从图 1(a)可见,所有试样均呈单一四方钨青铜结构,这表明 $y \leq 0.07$ 时 SBNS 陶瓷能够形成单一的固溶体。由图 1(b)发现,随 Sn 含量的增加,衍射峰向低衍射角移动,即晶面间距(d)增大,晶胞体积发生膨胀。原因如下: 1) Sn^{4+} 离子半径为 $0.83\text{ nm}^{[10]}$, Nb^{5+} 离子半径为 $0.69\text{ nm}^{[11]}$,

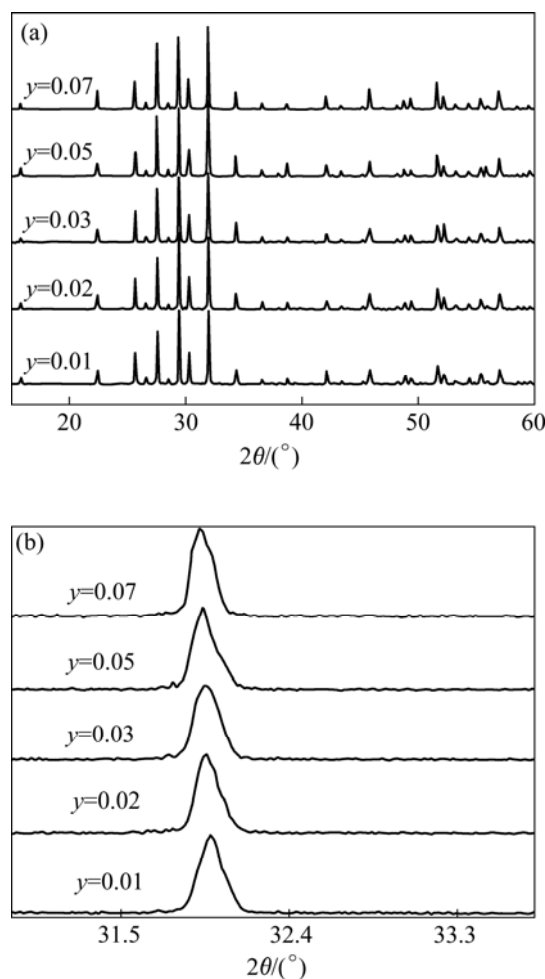


图 1 SBNS 陶瓷的 XRD 谱(a)和局部放大 XRD 谱(b)

Fig.1 XRD patterns of SBNS ceramics (a) and detailed XRD patterns of SBNS ceramics: between 30° and 33° (b)

当 Sn^{4+} 离子取代 Nb^{5+} 离子后,由于 Sn^{4+} 离子半径比 Nb^{5+} 离子半径大,会使晶体发生膨胀; 2) Sn^{4+} 低价离子取代 Nb^{5+} 高价离子将产生额外的氧空位来保持电中性,从而导致晶胞发生膨胀,这与 PEREZ 等^[8]和张国光等^[12]的研究结果相符。上述两方面的协同作用导致 SBNS 陶瓷的 XRD 衍射峰向低衍射角移动。预计 Sn^{4+} 在 B 位取代 Nb^{5+} 形成 SBNS 固溶体将会对陶瓷材料的铁电和介电性能产生影响。

2.2 陶瓷的微观组织

图 2 所示为典型 SBNS 陶瓷样品的 SEM 像。由图 2 可见, $1\,250\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的样品存在较多的气孔,晶粒呈多边形,尺寸大约在 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ (见图 2(a))。烧结温度增加到 $1\,320\text{ }^\circ\text{C}$,此时样品的气孔很少,样品已烧结致密。与 $1\,250\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结样品相比, $1\,320\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的陶

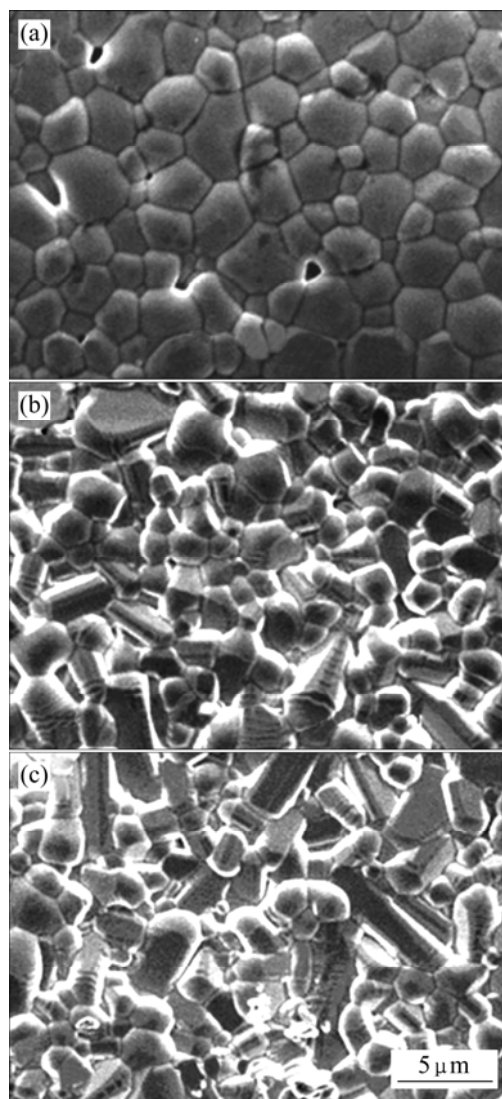


图 2 不同烧结温度下 SBNS 陶瓷的 SEM 像

Fig.2 SEM images of SBNS ceramics sintered at different temperatures: (a) $y=0.03$, 1 250 °C; (b) $y=0.03$, 1 320 °C; (c) $y=0.05$, 1 320 °C

瓷样品的晶体形状为典型的细长四方柱状钙青铜结构(见图 2(b)、2(c)), 这与 KIM 等^[13]的研究结果相似。随烧结温度增加, 四方柱状晶粒尺寸有所长大, 并且在晶体表面可看到台阶纹的存在, 这是由晶体生长中螺旋位错引起的^[14]。由烧结理论可知^[15], 随着烧结温度的升高, 粉粒生长速度加快, 相邻晶粒接触呈颈部, 随颈部长大形成晶界, 此时陶瓷坯体中的大量气体通过彼此连通的沟管排出, 坯体快速收缩并逐渐致密化。气孔将从烧结中期管状沟通状态转变为烧结后期孤立地存在于界面或多粒汇合结之间, 气孔较少且为闭气孔, 样品已基本上烧结致密(见图 2(a))。继续提高烧结

温度, 气孔继续缩小并通过粒界扩散而消失, 最终陶瓷烧结致密(见图 2(b)和(c))。由于晶粒生长速率随温度成指数规律增加, 因此, 提高温度有利于晶粒的生长。但过高的烧结温度将导致粒界移动速度过快, 二次粒长(晶粒异常长大)容易发生, 造成大量气孔陷入并残留于晶粒体内部, 从而阻止陶瓷的进一步致密化, 也会降低材料的介电绝缘性能。本文作者在研究中发现, 当烧结温度超过 1 320 °C 时, 将出现晶粒异常长大现象, 样品的相对密度也有所降低。

2.3 样品的介电性能

图 3 所示为 SBNS 陶瓷样品的介电常数和介电损耗随温度的变化。由图 3(a)可知, SBNS 陶瓷的介电损耗在超过居里温度后呈增大趋势, 这主要归因于空

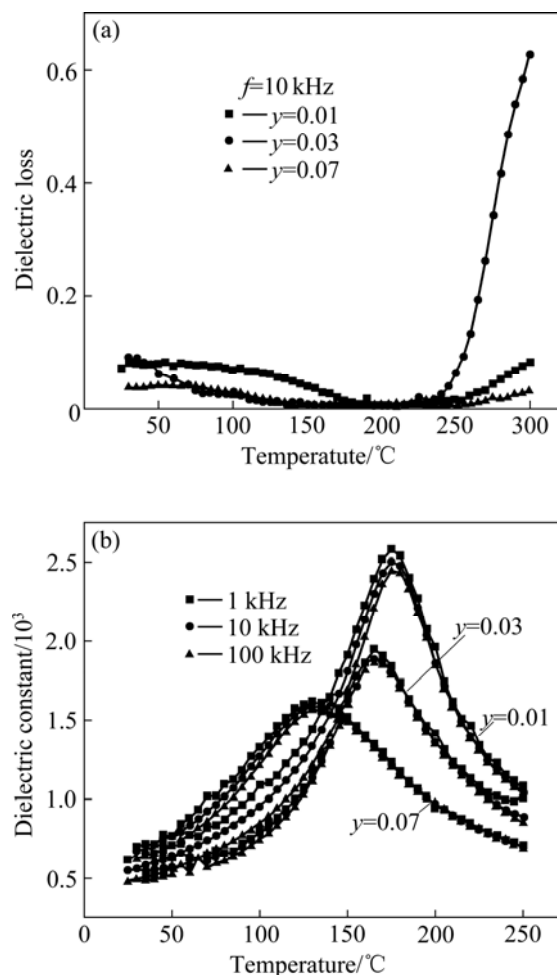


图 3 SBNS 陶瓷样品的介电损耗(a)和介电常数(b)随温度的变化

Fig.3 Temperature dependence of dielectric loss (a) and dielectric constant (b) of SBNS ceramics sintered at 1 320 °C for 5 h: (1) $y=0.01$; (2) $y=0.03$; (3) $y=0.07$

间电荷极化和表面电荷极化^[16]。从图 3(b)可以看到, SBNS 陶瓷和所有的铁电陶瓷一样, 都存在居里温度 T_C 。介电常数随温度的增加在居里温度 T_C 处都达到最大值, 然后随温度的增加而下降。由此可知, SBNS 陶瓷在居里温度 T_C 处经历由铁电相向顺电相的转变^[11]。随着 Sn 含量的增加, 居里温度 T_C 逐渐向低温区方向移动。这说明 Sn^{4+} 离子在 B 位上部分取代 Nb^{5+} 离子, 可使 SBNS 陶瓷的极化变得不规则, 整体畴结构发生破坏, 从而导致居里温度 T_C 向低温方向移动, 这与文献[17]的研究结果相似。从图 3(b)中还发现, 当 Sn 取代量增加时, SBNS 的最大介电常数 $\epsilon_{\max}$ 相应减小, 室温介电常数有所增加。已有研究表明^[10]: B 位上的阳离子取代对 $\epsilon_{\max}$ 起重要作用, 本研究结果也验证了这一规律。

一般而言, 所有的弛豫铁电体都具有弥散相变的特点, 但具有弥散相变的铁电体并不都是弛豫铁电体。由图 3(b)还可以发现, 在居里温度 T_C 以下, 介电常数随测试频率的增大而减小; 在居里温度以上时, 介电常数就不再随测试频率变化而变化, 基本趋于同一数

值, 这表明 SBNS 是典型的弛豫铁电体^[12]。随 Sn 含量的增加, 居里温度 T_C 附近的介电常数峰有逐渐变宽的趋势, 且掺杂 Sn 量越多时, 这种变宽现象越明显。因此, SBNS 陶瓷具有弥散相变(DPT)的特征^[17], 是具有弥散相变的弛豫铁电体。

铁电陶瓷的弥散程度可由以下弥散程度经验公式来估算^[8, 17]:

$$1/\epsilon - 1/\epsilon_m = A(T - T_m)^\gamma \quad (1)$$

式中 γ 是弥散程度系数, 介于 1 到 2 之间, 当 γ 为 1 时是典型的铁电体, 为 2 时是完全无序的化合物; ϵ 是温度为 T 时的介电常数; ϵ_m 是对应在相变温度 T_m 时的最大介电常数; A 为常数。对上式两边取对数后, γ 可从曲线斜率中得到。

图 4 所示为 SBNS 陶瓷在 1 kHz 频率下 $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ 与 $\ln(T - T_m)$ 的关系曲线。由图 4 拟合得出的 γ 值在 1~2 之间, 这说明 SBNS 陶瓷是无序化合物。随 Sn 含量的增加, γ 也在增加, 这表明 Sn^{4+} 离子在 B 位对 Nb^{5+} 离子进行取代后, 会使 SBNS 陶瓷的弥散程度增大, 同时也证实了 Sn 含量增加会导致介电峰变宽的事实。

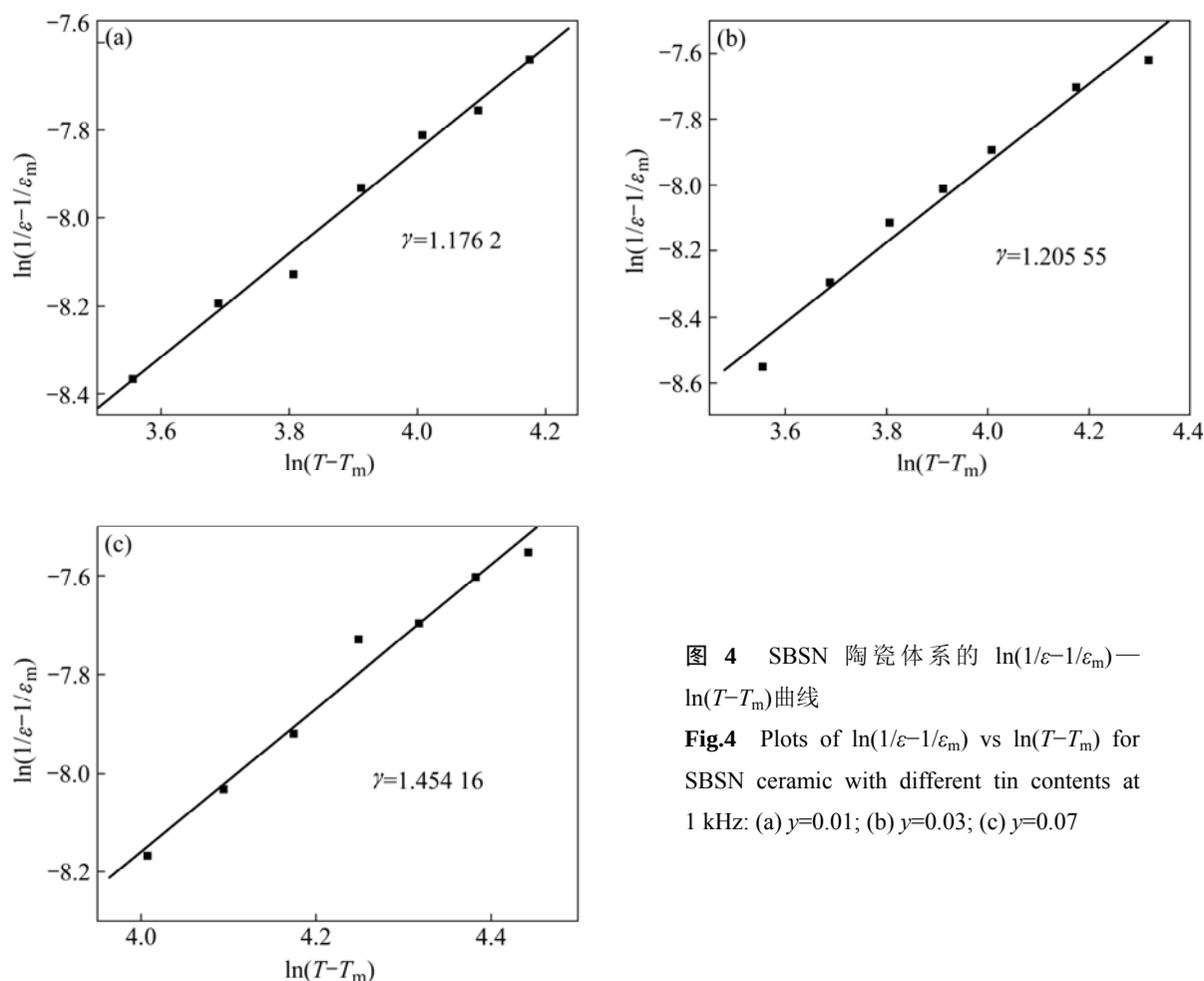


图 4 SBSN 陶瓷体系的 $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ — $\ln(T - T_m)$ 曲线

Fig.4 Plots of $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ for SBSN ceramic with different tin contents at 1 kHz: (a) $y=0.01$; (b) $y=0.03$; (c) $y=0.07$

3 结论

1) 在 1320°C 烧结可获得致密的 SBNS 陶瓷, 掺杂 SnO_2 的陶瓷仍为单一的四方钨青铜相结构。随 Sn 含量的增加, 陶瓷样品的居里温度 T_C 移向低温, 室温介电常数有所增加。

2) SBNS 陶瓷具有铁电体弥散相变的特性, 其弥散指数 γ 介于 1 和 2 之间, 随 Sn 含量增加, 弥散程度增大。

REFERENCES

- [1] QU Yong-quan, LI Ai-dong, SHAO Qi-yue, TANG Yue-feng, WU Di, MAK C L, WONG K H, MIN Nai-ben. Structure and electrical properties of strontium barium niobate ceramics[J]. Mater Res Bull, 2002, 37(3): 503–513.
- [2] HUANG Qing-wei, WANG Pei-ling, CHENG Yi-bing, YAN Dong-sheng. XRD analysis of formation of strontium barium niobate phase [J]. Mater Lett, 2002, 56(6): 915–920.
- [3] 周宗辉, 杜丕一, 翁文剑, 韩高荣, 沈 鹤. 复相陶瓷 $(0.5\text{BaO}-0.5\text{SrO})[(1-y)\text{TiO}_2:y\text{Nb}_2\text{O}_5]$ 的介电性能研究[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(9): 1054–1059.
ZHOU Zong-hui, DU Pi-yi, WENG Wen-jian, HAN Gao-rong, SHEN Ge. Dielectric properties of $(0.5\text{BaO}-0.5\text{SrO})[(1-y)\text{TiO}_2:y\text{Nb}_2\text{O}_5]$ composite ceramics[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(9): 1054–1059.
- [4] VENET M, SANTOS I A, EIRAS J A, GARCIA D. Potentiality of SBN textured ceramics for pyroelectric applications[J]. Solid State Ionics, 2006, 177(5/6): 589–593.
- [5] 张高科, 欧阳世翥, 吴金东, 吴伯麟. 掺杂对一些钨青铜铌酸盐晶体结构及性能影响[J]. 武汉理工大学学报, 2002, 24(2): 9–15.
ZHANG Gao-ke, OUYANG Shi-xi, WU Jin-dong, WU Bo-lin. Effect of doping on the structure and properties of some tungsten bronze type niobate crystals[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2002, 24(2): 9–15.
- [6] 周宗辉. 原位复合钙钛矿钨青铜复相材料的形成及介电与热释电性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004: 20–21.
ZHOU Zong-hui. In situ prepared perovskite/tungsten bronze bi phase composites and their dielectric and pyroelectric properties[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004: 20–21.
- [7] 张志力, 李永绣, 刘 蓓, 黄惠珍, 周 浪. 化学共沉淀法制备正铌酸锆过程中杂相的形成与控制[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(4): 837–841.
ZHANG Zhi-li, LI Yong-xiu, LIU Pei, HUANG Hui-zhen, ZHOU Lang. Formation and control of byproduct produced during process of making LaNbO_4 by coprecipitation approach[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(4): 837–841.
- [8] PEREZ J, AMORIN H, PORTELLES J, GUERRERO F, M'PEKO J C, SIQUEIROS J M. Electrical properties of the titanium modified SBN ceramic system[J]. J Electroceramics, 2001, 6(2): 153–157.
- [9] 赵雷康, 胡长征. 新铌酸盐 $\text{A}_5\text{NdSn}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 的合成与介电特性[J]. 武汉理工大学学报, 2007, 29(7): 62–65.
ZHAO Lei-kang, HU Chang-zheng. Synthesis and dielectric properties of new niobates $\text{A}_5\text{NdSn}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}$)[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2007, 29(7): 62–65.
- [10] MARKOVIĆ S, MITRIĆ M, CVJETIĆANIN N, USKOKOVIĆ D. Preparation and properties of $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ multilayered ceramics[J]. J Euro Ceram Soc, 2007, 27(2/3): 505–509.
- [11] KARTHIK C, VARMA K B R. Influence of vanadium doping on the processing temperature and dielectric properties of barium bismuth niobate ceramics[J]. Mater Sci Eng B, 2006, 129(1/3): 245–250.
- [12] 张国光, 李 琴, 陈同彩, 方前锋. 氧离子导体 $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) 的介电弛豫研究[J]. 稀土, 2007, 28(3): 13–16.
ZHANG Guo-guang, LI Qin, CHEN Tong-cai, FANG Qian-feng. Dielectric relaxation study of $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) oxide-ion conductors[J]. Chinese Rare Earths, 2007, 28(3): 13–16.
- [13] KIM Dong-wan, HONG Kug-sun, YOON-CHONG S, Kim Chang Kyung. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of $\text{Ba}_3\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ - BaNb_2O_6 mixtures for LTCC applications[J]. J Euro Ceram Soc, 2003, 23(14): 2597–2601.
- [14] 杜丕一, 潘 颐. 材料科学基础[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2002: 77–78.
DU Pi-yi, PAN Yi. Fundamentals of materials science and technology[M]. Beijing: China Building Materials Industry Press, 2002: 77–78.
- [15] 殷庆瑞, 祝炳和. 功能陶瓷的显微结构、性能与制备技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 240–251.
YIN Qing-rui, ZHU Bing-he. Microstructure, property and processing of functional ceramics[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 240–251.
- [16] PEREZ J, AMORIN H, M'PEKO J C, PORTELLES J, PEREZ J A, GUERRERO F. Formation and electrical characterization of Ti-modified $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramic system[J]. Mater Sci Eng B, 2006, 126(1): 22–27.
- [17] 云斯宁, 王晓莉, 孙晓亮. $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.88}\text{Sn}_{0.12}\text{O}_3$ 陶瓷结构与介电性能的研究[J]. 材料工程, 2006, 9: 49–52.
YUN Si-ning, WANG Xiao-li, SUN Xiao-liang. Microstructure and dielectric properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.88}\text{Sn}_{0.12}\text{O}_3$ ferroelectric ceramics[J]. Journal of Materials Engineering, 2006, 9: 49–52.

(编辑 龙怀中)