

文章编号: 0490-6756(2005)0z2-0004-07

(Ba, Sr)TiO₃/Mg_xZn_{1-x}O 核-壳复合 陶瓷的制备及表征

田虎永, 齐建全, 陈王丽华*, 蔡忠龙
(香港理工大学应用物理系材料研究中心, 九龙, 香港)

摘要: 纳米粒子由于具有大量的潜在应用, 近年来已引起人们极大的关注. 通过纳米复合技术(如制备核壳结构的纳米粒子)可以使其获得更多的特殊性质. 以氢氧化钡、氢氧化锶、钛酸丁酯为主要原料, 采用化学溶液法, 在 80℃左右的温度下制备了钛酸锶钡纳米晶. 硝酸镁和硝酸锌的混合溶液同钛酸锶钡混合并超声搅拌, 在室温下制备了具有核壳结构的 (Ba, Sr)TiO₃/Mg_xZn_{1-x}O (BST/MZO) 纳米晶. *x* 射线衍射(*x*RD)和场发射扫描电子显微镜(FESEM)确定所制备样品为纯钙钛矿结构, 透射电镜(TEM)表明产品的形貌是核壳结构小球, 电子衍射图案进一步证实核和壳均是由十几个到几十个纳米的 (Ba, Sr)TiO₃/Mg_xZn_{1-x}O 纳米晶组成的聚集体. 采用常规的陶瓷制备技术获得具有核壳结构复合陶瓷, 其介电性能明显改善. 研究表明具有核壳结构的 (Ba, Sr)TiO₃/Mg_xZn_{1-x}O 适合作为微波介电材料.

关键词: 核壳结构; 化学溶液法; 介电调谐率

中图分类号: TQ174.1 **文献标识码:** A

1 引言

由于铁电材料在电子通信领域有着广泛的应用, 因此已对含有铁电材料的复合材料进行了大量的研究. 在这些材料中, 尤以钛酸锶钡系统优点最明显, 如在高频下(大于 10 GHz)具有良好的化学、热稳定性及绝缘特性, 其钡锶比可以根据实际需要来选择, 使得其居里温度可以达到我们的要求. 为了获得在高频下性能稳定的铁电材料, 在钛酸锶钡系复合材料的研究中, 采用低损耗的氧化物如氧化镁、氧化铝等等^[1~5]进行复合, 以期降低材料的介电损耗. 最近, 一种新的材料设计思想引起了极大的关注^[6], 采用核壳结构——用铁电纳米晶粒作为复合材料的核芯与低损耗的氧化物作为壳层形成复合物^[7~13]. 在这些复合体系中, 它们的物理、化学性质主要取决于其中具有微米尺寸晶粒的竞争. 我们采用纳米尺寸的钛酸锶钡粉, 通过化学溶液法使得这些纳米晶粒被低损耗的氧化物如氧化镁或者锌掺杂的氧化镁包裹, 从而形成具有核壳结构的复合物. 这一材料复合方法可以通过设计或选择材料化学组分, 甚至可以改变壳层的厚度等, 使得材料的物理、化学特性根据实际要求改变.

采用化学溶液法, 合成钛酸锶钡纳米粉. 这种方法具有制备温度低、设备成本低、颗粒尺寸及形貌容易控制. 齐建全等在实验中探索出一种有效合成方法, 称之为直接溶液合成法(DSS)^[14, 15]. B-位金属醇盐溶于乙醇, A-位金属氢氧化物溶于去离子水. 由于前驱物的酸碱性不同, 混合时发生中和反应, 最后沉积出纳

收稿日期: 2005-09-02

基金项目: 香港理工大学博士后基金(G-YX03, G-YX12)

* 通讯作者. E-mail: apahlcha@polyu.edu.hk

米钛酸锶钡颗粒. 将钛酸锶钡纳米粉溶于无水乙醇并超声分散, 将已经充分溶于去离子水的硝酸镁, 或者硝酸镁和硝酸锌滴入钛酸锶钡溶液中并搅拌, 最后沉积出核壳结构的复合物.

2 实验

2.1 样品的制备及分析

采用化学纯的氢氧化钡(Ba(H₂O)₂(8H₂O)、氢氧化锶(Sr(H₂O)₂(8H₂O)和钛酸丁酯(Ti(OC₄H₉)₄)作为前驱物. 去离子水和无水乙醇作为溶剂, 氨水用来调节溶液的酸碱度. 按照需要的钡锶比(Ba/Sr 为 50/50 和 75/25)称量, 将其溶于去离子水中, 将烧杯放入热水槽(约为 80 °C). 然后用滴管缓慢滴入溶于无水乙醇的钛酸丁酯并充分搅拌, 密封静止数小时后烘干备用.

钛酸锶钡纳米粉球磨 2h 后装入烧杯中, 将已经溶于去离子水的硝酸镁、或者硝酸镁和硝酸锌(Mg/Zn 为 0.9/0.1)滴入钛酸锶钡溶液中并超声及搅拌, 滴入少量的氨水调节其酸碱度(pH 约为 11), 最后过滤并用去离子水反复冲洗, 烘干备用.

将核壳结构的纳米粉在 1150 °C 预烧 2 h, 然后将其放入研钵中研磨 1 ~ 2h 后, 放入模具中压片成型. 采用多步完成烧结, 其升温速率不同从 2.5 °C/min 到 4 °C/min. 在 600 °C 时, 保温 2h 使得粉料中的粘结剂充分挥发. 在 1350 °C 保温 4h 可以得到致密的核壳结构陶瓷. 为了比较和了解晶相的衍变, 在其他的温度也烧结了一些样品. 所有样品, 保温一定时间后, 以 5 °C/min 降到室温. 在陶瓷样品的两面镀上电极后, 用作电学测试, 没有电极的样品用作结构分析.

热分析仪(NETZSCH STA 449)用来分析前驱物的热失重(DTA)和差热(DSC), 以表征热解反应及结晶反应; 晶相的形成及热处理后的物相衍变, 由 *x*-衍射谱分析获得; 扫描电子显微镜(FESEM)、透射电子显微镜(TEM)及其电子能谱(EDX)可以分析晶体的微结构及核壳结构的确定. 陶瓷的介电性能用低频阻抗分析仪(HP 4291 B, 1 MHz-1.86GHz)和介电调谐特性分析系统包括(SR 720 LCR 表)、高阻计(Keithley 6517 A)和低温控制系统(Oxford Cryostat, 77 K ~ 400 K).

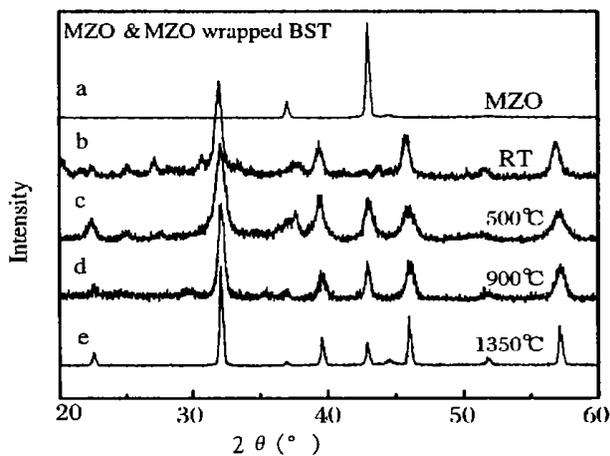


图 1 XRD 图谱: MZO 及 MZO 包裹的 BST50 粉及陶瓷. (a) MZO 粉在 1150 °C 煅烧 2h; 室温下制备的 MZO 包裹的 BST50 粉 (b) 直接烘干后; (c) 500 °C 煅烧 2h; (d) 900 °C 预烧 2h; (e) 1350 °C 烧结 4h

Fig. 1 XRD patterns of MZO powder and MZO wrapped BST50 powders and ceramics.

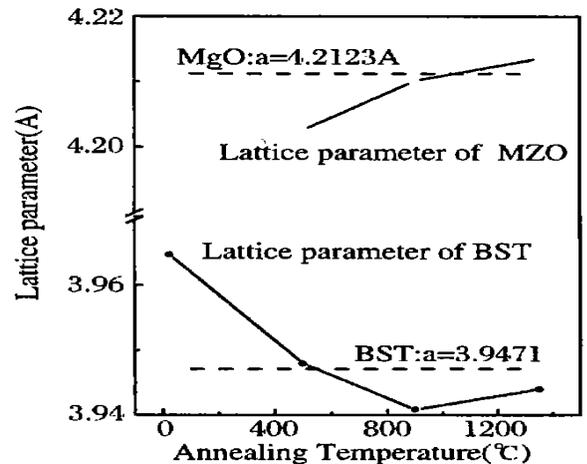


图 2 BST50 核芯和 MZO 壳层的晶格常数是热处理温度的函数
Fig. 2 Lattice parameters of BST50 core and MZO shell as a function of annealing temperature.

3 实验结果及讨论

对于 BST 纳米粉的结构分析见文 [9], 研究表明: 纯钙钛矿结构 BST50 纳米粉可以在 80 °C 左右的温度下直接由化学溶液法制得. 其晶粒尺寸大约是 17 ~ 20 nm. XRD 分析中可以发现微弱的碳酸钡峰 (2θ 约为 25.02°), 这个峰的强度随着热处理温度的提高而减弱, 在 900 °C 处理的式样中, 几乎不能发现这个峰 (见图 1(a~d)), 在高温烧结的陶瓷中这个峰不再出现, 表明碳酸盐最终完全分解. 图 1(b, c) 中, 还可以发现硝酸铵的峰 (2θ 为 29.02°, 33.06° 和 40.06°), 尽管我们在热处理前用去离子水清洗多次, 说明还残留一些硝酸盐在混合物中, 不过随着热处理温度的提高, 它们很容易分解. 在 500 °C 煅烧过的试样中, 几乎完全消失. 在对 MgO 包裹的 BST50 粉的红外光谱分析 (FTIR) 也发现了硝酸根基团的振动峰 [15]

MZO 的晶格常数随着退火温度的升高而增加. 在 MZO 晶胞中, 一些氢氧基团由离子空位补偿, 粒子半径较大的锌 (离子半径约为 0.74 Å) 的引入 (镁的离子半径约为 0.72 Å) 使得它不能完全融入 MgO 晶格, 所以在 500 °C 时其晶格常数仍然很小. 随着退火温度提高, 氢氧基团从晶格中释放出来导致原来的离子空位消除, 更多的锌离子引入晶格中, 因此 MZO 晶格膨胀. 与此同时, 我们发现高温下 BST50 的晶格常数比标准图谱的要小, 这应该是因为 BST50 核芯受到了内应力的作用, 这一应力主要是因为 MZO 从无定型结构到岩盐结构衍变产生的.

在 MZO 包裹的 BST50 核壳结构中, 它们属于立方晶系. 晶面间距和晶格常数的扰动可由如下的公式计算 [16]:

$$\tilde{a} = \tilde{a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1)$$

上式中, \tilde{a} 和 \tilde{d} 分别指晶格常数、晶面间距的扰动值. 结合布拉格方程, 晶胞变化引起的宽化可由下面的公式计算获得:

$$\tilde{\delta} = - \frac{2 \sin \theta \cdot \text{tg } \theta}{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

上式中, $\tilde{\delta}$ 是 X-射线衍射峰扣除设备宽化及纳米宽化因子的半高线宽. 在以 BST50 为核芯 MZO 为壳层的核壳结构中, 即 MZO 壳层包裹在 BST50 上, 也就提供了惰性阻挡层. 它可以有效地在烧结开始之前 (例如 < 1000 °C), 阻止 BST50 纳米颗粒的生长. 因此在低温处理条件下, 晶粒生长引起衍射峰的宽化可以忽略.

陶瓷的透射电子显微照片显示, 晶粒生长明显. MZO 包裹的 BST50 的粉, 颗粒尺寸只有 40 ~ 120 nm, 500 °C 处理后出现团聚现象达到 300 nm, 但是更高温度热处理时, 团聚的颗粒尺寸反而减少 [15, 16]. 我们选择个别分散的颗粒进行进一步的分析, 如图 3(b) 所示, 为了了解颗粒内外组分的改变, 采用电子能谱对不同的区域进行扫描. 图中的 “I”, “II” 和 “III” 分别表示核壳结构的外部、边界和内部. 电子能谱结构显示从外部到内部组分的变化, 外部几乎不能检测到 BST50 的元素, 同时也显示 MgO 逐渐地减少. 如果用镁/钛的摩尔比来表示, “I” 区, 几乎只有镁 (没有钛); 在 “II” 区, 也就是边界区, 镁/钛的比是 1.34; 在 “III” 区, 镁/钛的比是 0.42. 图 3(c, d) 显示在核芯和壳层分界处的高分辨率透射电子图像. 如前面分析, 颗粒外层几乎就只有 MgO, 其 (110) 和 (011) 面可以从插图中看出 (图 3(c)), 晶格常数大约是 0.4 nm. 同样地, 核壳结构的内部区域, 其 (100) 和 (011) 面显示在图 3(d) 的插图中, 面间距约为 0.39 nm, 它对应于 (100) 平面; 另外一个面间距是 0.28 nm, 它对应于 (011) 平面.

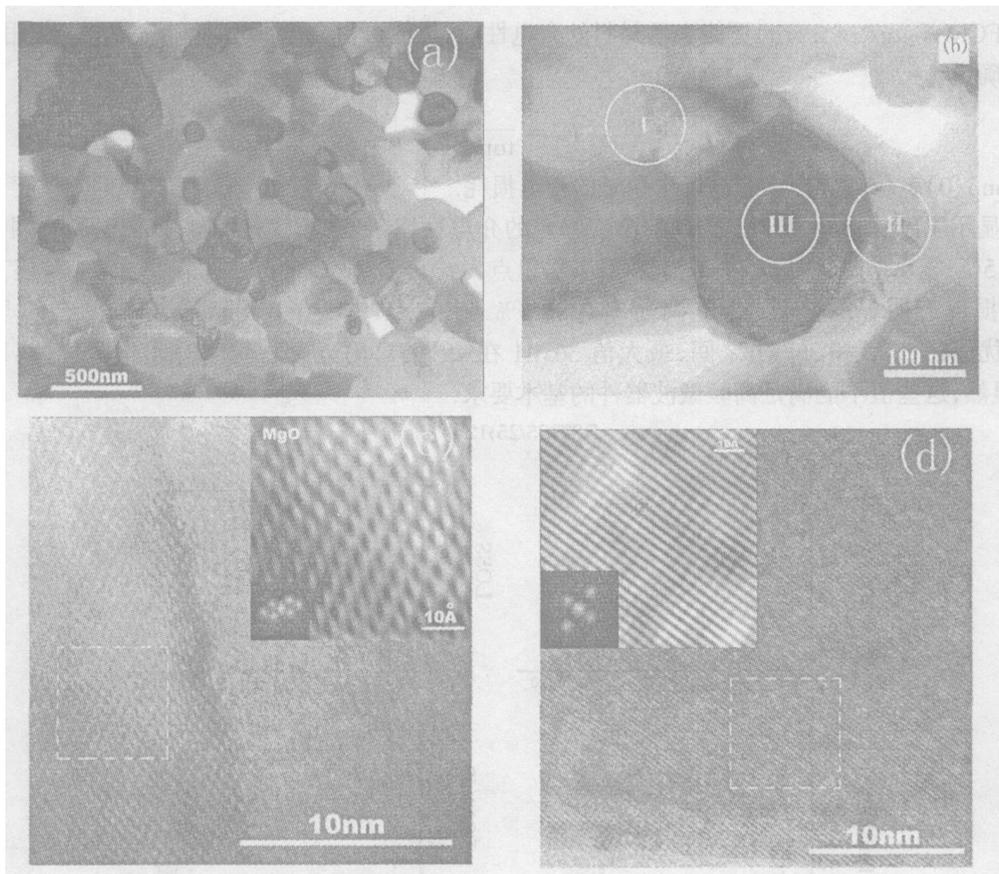


图3 TEM照片:(a)MZO包裹的BST50陶瓷;(b)分散的单个核壳结构颗粒;(c)核壳结构的外部区域高分辨图像;(d)核壳结构的内部区域高分辨图像。

Fig. 3 TEM images; (a) ceramic of MZO wrapped BST50 calcined at 1100°C; (b) A particle of MZO wrapped BST50; (c) HRTEM of the outer region of MZO wrapped BST50; (d) HRTEM of the inner region of MZO wrapped BST50

从图4中场发射扫描电子显微镜图像可以看到沿着晶粒间界和穿过晶粒的断面情况. 在穿晶断裂的图像中, 某些BST50纳米晶粒仍然保持了原来的尺寸, 如图4中的插图所示. 但是在晶粒间界这种情况并未发现, 这一结果更进一步说明MZO壳层可以起到包裹BST50纳米晶粒并且阻止其晶粒生长的作用.

对于高频介电应用, 高介电常数不是最重要的指标, 相反由于考虑阻抗匹配因素, 介电常数太大, 会导致较低的传输能量, 降低了设备的性能. 所以, 电场依赖的介电调谐率及其优值才能更好地表示介电材料的性能.

介电调谐率可由下面的公式计算:

$$T = \frac{\epsilon(0) - \epsilon(V)}{\epsilon(0)} \times 100\% \quad (3)$$

上式中, $\epsilon(0)$ 和 $\epsilon(V)$ 分别表示没有电场和有电场(样品两极间电压为 V)时的介电常数. 考虑到介电损

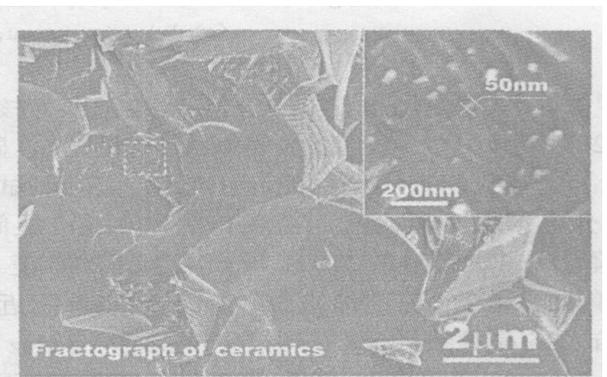


图4 场发射扫描电子显微镜图像: 在1350°C烧结的核壳结构陶瓷断面图

Fig. 4 FESEM fractograph of the MZO wrapped BST50 core-shell structured ceramic sintered at 1350°C

耗, 优值(FOM: figure of merit)更能表示材料的介电性能. 优值可由介电调谐率和没有电场作用时的介电损耗共同确定, 有

$$K = \frac{T}{\tan \delta(0)} \quad (4)$$

上式中, $\tan \delta(0)$ 表示试样在没有电场作用时的介电损耗.

图 5 显示了钽铌比是 75/25 的钛酸铌钽陶瓷的介电性能, 测试频率是 100 kHz, 温度范围是 20 °C 到 120 °C. 图 5(a)显示明显的铁电-顺电相变峰, 其居里点大约 55 °C, 此时的介电损耗是 0.03. 偏压下, 介电常数和介电损耗有明显的降低. 介电调谐率在 3.4% 到 37.47% 之间, 最大值出现在居里点附近, 即 47.36 °C. 优值在 1.75 和 36.41 之间, 最大值 36.41 在 72.95 °C 附近. 但是, 室温附近的优值只有约 7.5 (30 °C). 显然, 这些值不能满足高频微波器件的基本要求.

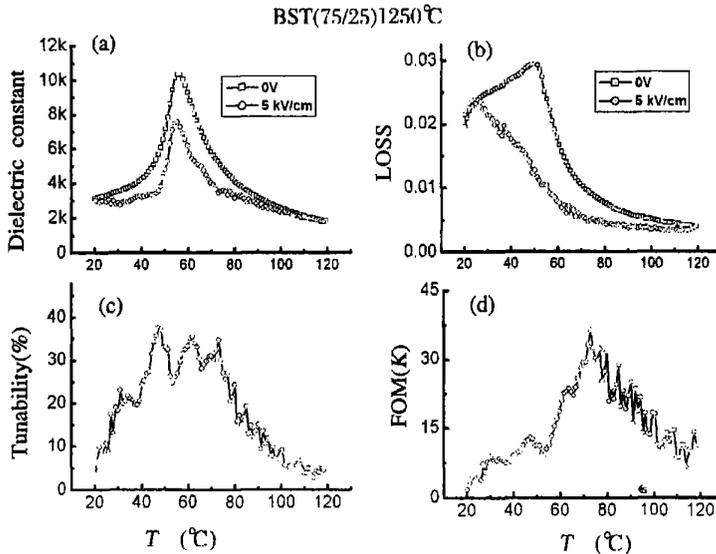


图 5 BST75 陶瓷的介电特性随温度的变化曲线

(a) 介电常数; (b) 介电损耗; (c) 介电调谐率; 和 (d) 优值.

Fig. 5 The dielectric properties of BST75 as functions of measuring temperatures;

(a) dielectric constant; (b) loss ($\tan \delta$); (c) tunability; (d) FOM.

图 6 显示了钽铌比是 75/25 钛酸铌钽为核芯的复合陶瓷的介电性能, 测试频率是 100 kHz, 温度范围是 20 °C 到 120 °C. 与纯钛酸铌钽比较, 图 6(a)显示铁电-顺电相变峰向低温漂移, 其居里点大约为 11.5 °C (为了比较我们采用相同的起止温度, 实际测试温度从液氮开始, 结果没有显示在此图). 不管是否存在偏压, 介电损耗明显地降低至 0.002 和 0.005 之间, 即低了一个数量级. 介电调谐率从 20 °C 时的 23.49% 单调降低到 120 °C 时的 12.12%. 温度在 20 °C 至 80 °C 之间的优值, 稳定在 60 和 70 范围内, 随着温度升高其值单调下降至 120 °C 时的 38.66. 显然室温附近的优值和介电调谐率能满足高频器件的基本要求. 为了反应样品的高频特性, 我们测试了样品在 1 MHz 至 1.86 GHz 的室温介电特性(HP 4291 B). 结果见附表, 在 100 MHz 测试频率时, 钛酸铌钽(50/50)的室温介电常数和损耗分别为 1994.6 和 0.02, 随着增加 MZO 的含量, 即壳层的厚度介电常数明显降低, 与此同时介电损耗也减少. 钛酸铌钽(75/25)的室温介电常数和损耗分别为 4654.9 和 0.08, 而含有 40% 的 MZO 壳层的核壳结构陶瓷的室温介电常数和损耗分别为 850 和 0.003, 介电常数下降明显, 尤其是介电损耗降低了一个数量级. 其结果表明, 采用核壳结构制备的复合陶瓷可以降低材料的介电常数和介电损耗, 这一作用有利于具有高介电常数的钛酸铌钽基的陶瓷广泛地用于高频介电调谐器件中.

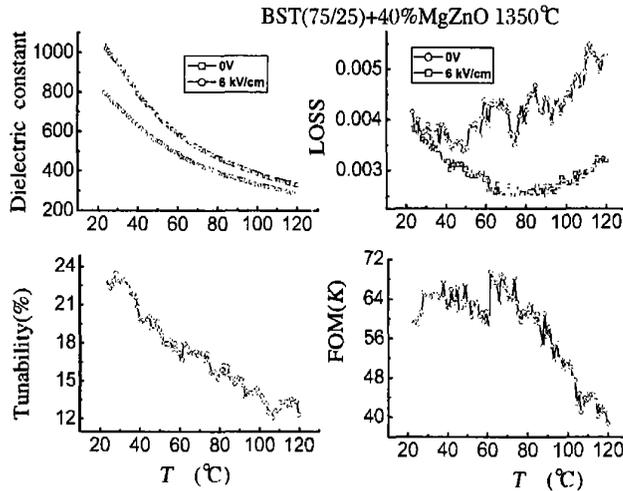


图 6 BST75 核壳结构陶瓷的介电特性随温度的变化曲线:
(a) 介电常数; (b) 介电损耗; (c) 介电调谐率; 和(d) 优值.

Fig. 6 The dielectric properties of core-shell structured MZO wrapped BST75 ceramic as functions of measuring temperatures;

(a) dielectric constant; (b) loss ($\tan\delta$); (c) tunability; (d) FOM.

附表 100 MHz 和 10 kHz 测试频率下室温介电常数和介电损耗比较.

Add. table Room-temperature dielectric constant and loss at 100 MHz and 10kHz.

Samples	100MHz		10kHz	
	ϵ	$\tan\delta(\%)$	ϵ	$\tan\delta(\%)$
BST50-20%MZO	458.2	1.3	407.5	3.5
BST50-40%MZO	202.6	0.5	180.8	4.2
BST75	4654.9	8.0	4089.9	4.0
BST75-5%MZO	3219.6	1.2	2936.6	0.2
BST75-40%MZO	850	0.3	1001.4	0.4

5 结论

纳米 BST 粉可以通过化学溶液法在 80 °C 常压下制备, 其晶粒尺寸为 20~50 nm; 具有核-壳结构的复合纳米粉, 可以在室温下通过化学溶液法获得; 由此粉制备的陶瓷仍能保持核-壳结构, MZO 壳层可以起到包裹 BST 纳米晶粒并且阻止其晶粒生长的作用; 具有核-壳结构的陶瓷介电性能有明显的改善, 其居里点向低温移动, 介电常数有较大的降低, 介电损耗减低了一个数量级. 介电调谐率单调降低从 20 °C 时的 23.49% 到 120 °C 时的 12.12%. 温度在 20 °C 至 80 °C 之间的优值稳定在 60 和 70 范围内, 随着温度升高其值单调下降至 120 °C 时的 38.66. 显然室温附近的优值和介电调谐率能满足高频器件的基本要求.

参考文献:

[1] Liang X F, Wu W B, Meng Z Y. Mater. Sci. and Eng. B, 2003, 99: 366-369.

[2] Chang W, Sengupta L.J. Appl. Phys. 2002: 3941-3496.

[3] Huber C, Treguer-Delapierre M, Elissalde C, et al. Ferroelectrics, 2003, 294: 13-24.

- [4] Huber C , Treguer-Delapierre M, Elissalde C, *et al.* J. Mater. Chem. 2003 13 : 650.
- [5] Chong K B , Kong L B , Chen L F , *et al.* Appl. Phys 2004 95: 1416-1419.
- [6] Hench L H, West J K .Chem. Rev., 1990 90 : 33.
- [7] Li J, Zeng H , Sun S H , J P Liu, *et al.*J. Phys. Chem. B 2004, 108:14005. .
- [8] Danek M , Jensen K F , Murray C B , *et al.* Chem. Mater, 19968 : 173.
- [9] Peng X, Schlamp M C, Kadavanich A V , *et al.*J. Am. Chem. Soc, 1997, 119 : 7019.
- [10] Malik M A, O' Brien P, Revaprasadu N . Chem. Mater, 2002 14 : 2004.
- [11] Reiss P , Bleuse J , Pron . Nano Lett, 2002 2 : 781.
- [12] Skumryev V, Stoyanov S , Zhang Y , , *et al.* J. Nogues, Nature, 2003 423 : 850.
- [13] Zeng H , Li J , Wang Z L , *et al.* Nano Lett, 2004 4 : 187.
- [14] Qi J Q , Li L T , Wang Y L , *et al.* J. Cryst. Growth 2004, 260: 551.
- [15] Tian H Y , Qi J Q , Wang Y , *et al.* Nanotechnology, 2005, 16 .
- [16] Qi J Q , Tian H Y , Wang Y , *et al.*J. Phys. Chem. B 2005, 109 : 14006-14010.

Characterizations of the core-shell structured BST composites nanopowders and ceramics

H. Y. Tian, J. Q. Qi, H. L. W. Chan, C. L. Choy

(Department of Applied Physics and Materials Research Center, The Hong Kong
Polytechnic University, Hung Hom, Kowloon, Hong Kong, China)

Abstract: BST nanoparticles were directly synthesized from solution at 80 °C and then wrapped with zinc doped MgO in solution under ultrasonic dispersion at room temperature. This core-shell structure was analyzed by a conjunction of XRD, HRTEM and FE-SEM. The lattice cell parameter of BST core was found to have shrinkage. The lattice cell mismatch between core and shell make a fluctuation of lattice cell parameter of BST core. The nanoparticles can also be observed by FESEM in fractured grains of the ceramics. The dielectric properties were evaluated at different temperatures and frequencies. It is obvious that the core-shell structured BST composites are promising candidates to be used in high frequency devices.