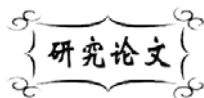


中图分类号: TB34
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2016) 02-0126-05
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.02.009



热处理对 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 厚膜介电性能的影响

王维维, 黄端平, 徐庆

武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070

摘要: 采用柠檬酸盐法制备了 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 粉体, 通过丝网印刷法制备了 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 厚膜, 研究了在空气气氛中进行热处理前后厚膜样品的介电性能。研究结果表明, 在空气气氛中进行热处理可以有效地提高厚膜样品的介电性能。经过 1000°C 热处理, 厚膜样品在 10 kHz 下的介电损耗由 1.7% 降为 1.1%, 其优质系数由 33 提高到 55。

关键词: $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$; 厚膜; 介电性能; 热处理

钛酸锶钡 ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, 简称 BST) 具有强的介电非线性, 其介电常数随外加偏置电场的增加而明显降低, 因此可以通过改变施加在 BST 材料上的偏置电场强度来调控其介电常数。基于这种介电非线性效应, BST 在可电调微波电介质器件方面具有重要的应用前景^[1-3]。

近年来, 为适应电子信息技术的发展趋势, 包括可调微波器件在内的电子陶瓷器件日益向小型化、集成化和多功能化方向发展。在介电性能上, 厚膜材料兼有陶瓷块体材料和薄膜材料的优点, 是目前很有希望在可调微波器件方面得到应用的材料形式。

丝网印刷法具有制备工艺简单、制备成本低、使用灵活方便等优点, 是目前制备 BST 厚膜的常用技术。与 BST 陶瓷块体样品相比, 丝网印刷法制备的 BST 厚膜样品存在介电损耗较高的问题^[4-7]。有研究表明^[8], 在烧结过程中, BST 厚膜容易产生晶格氧逸失, 在 BST 厚膜的钙钛矿结构中形成大量的氧空位; 厚膜样品中氧离子运动及由此引起的空间电荷极化对其介电行为具有重要的贡献, 是导致 BST 厚膜具有高介电损耗的重要原因。

在氧化性气氛下进行热处理是一种有效的降低样品中氧空位浓度、优化其介电性能的方式^[9]。本文采用丝网印刷法制备了 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 厚膜, 在空气气氛下对厚膜样品进行热处理, 研究了热处理对厚膜样品介电性能的影响。

收稿日期: 2016-01-28

收到修改稿日期: 2016-02-22

基金项目: 湖北省自然科学基金重点项目 (2011CDA057)。

第一作者: 王维维 (1989-), 男, 湖北荆州人, 硕士研究生。E-mail: 13006375161@163.com。

通讯作者: 黄端平 (1976-), 男, 湖北荆州人, 副教授。E-mail: duanpinghuang@sina.cn。

1 实 验

采用文献^[10]中描述的柠檬酸盐法合成工艺制备 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 粉体, 粉体的合成温度为 600°C 。

按照 5.0 wt% 的乙基纤维素、92.0 wt% 的松油醇、0.5 wt% 的聚乙二醇 400、0.5 wt% 的邻苯二甲酸二丁酯和 2 wt% 的二乙二醇丁醚醋酸酯的比例, 配制有机载体; 将 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 粉体和有机载体进行均匀混合得到用于丝网印刷的浆料, 浆料中的固相含量为 65 wt%。

采用丝网印刷技术在涂覆 Pt 底电极的 Al_2O_3 陶瓷基板上印刷厚膜, 在空气气氛中和 1200°C 下烧结 2 h 获得 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 厚膜样品。

对部分 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 厚膜样品在空气气氛中 1000°C 进行热处理, 热处理时间为 2 h。

采用荷兰 PANalytical 公司的 X'pert PRO 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析合成粉体的物相纯度和厚膜样品的晶体结构。采用日本电子株式会社的 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察合成粉体的显微形貌和厚膜样品的显微结构。采用图像分析软件分析合成粉体和厚膜样品的显微形貌参数。

在厚膜样品表面涂覆 Ag 顶电极, 采用常州同惠电子有限公司的 TH2818 型自动元件阻抗分析仪测量厚膜样品在常温和 10 kHz 下的电容值和介电损耗。采用上述 TH2818 自动元件阻抗分析仪和 EST801 静电发生器在常温下测量厚膜样品在 10 kHz 和不同直流偏置电场下的介电常数。

2 结果与讨论

2.1 厚膜样品的结构表征

图 1 为合成粉体的 XRD 图谱, 可以看出合成粉体具有单一的钙钛矿相。图 2 中为合成粉体的 SEM 照片, 可以看出合成粉体具有细小均匀的颗粒形态。图像分析结果显示, 合成粉体的平均颗粒粒度为 $\sim 50\text{ nm}$ 。

图 3 为未经过热处理的厚膜样品的 SEM 照片。可以看出, 厚膜样品的表面平整, 膜层的厚度均匀, 厚膜、Pt 底电极、 Al_2O_3 基板等各部分的界面清晰。膜层表面存在少量的微裂纹, 但无贯穿膜层表面或断面的大裂纹。厚膜样品均呈现出多孔的显微结构, 这与丝网印刷的工艺有关。一方面, 浆料通过丝网印刷后在基板表面形成的膜层较为松散, 且含有大量有机物; 另一方面, 在烧结过程中基板对厚膜样品的收缩产生约束作用, 在厚膜内部产生较大的应力。这两方面的因素都导致厚膜形成多孔的显微结构^[11]。

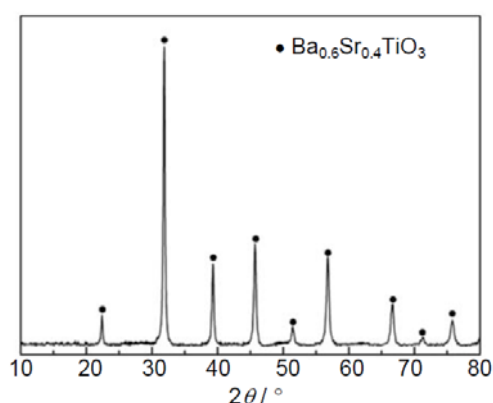


图 1 合成粉体的 XRD 图谱

Figure 1 XRD pattern of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ powder

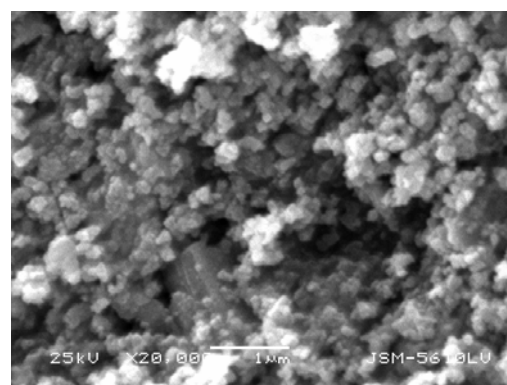


图 2 合成粉体的 SEM 图谱

Figure 2 SEM image of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ powder

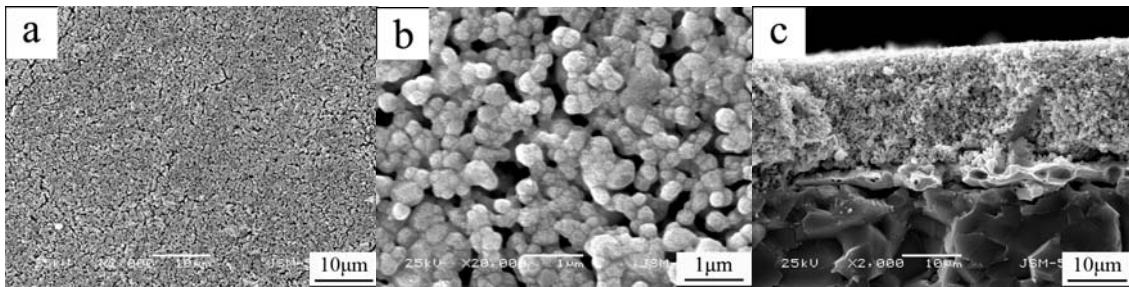


图 3 未经过热处理的厚膜样品的 SEM 照片: (a, b) 表面; (c) 截面

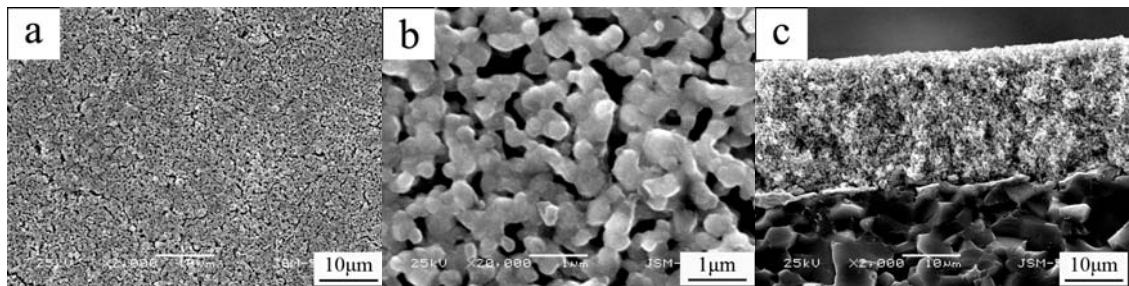
Figure 3 SEM images of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thick films before annealing: (a, b) surface; (c) cross-section

图 4 经过热处理后厚膜样品的 SEM 照片: (a, b) 表面; (c) 截面

Figure 4 SEM images of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thick films after being annealed: (a, b) surface; (c) cross-section

表 1 热处理前后厚膜样品的显微结构参数

Table 1 Microstructure parameters of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thick films before and after being annealed

	Porosity / %	Average grain size / nm	Thickness / μm
Before being annealed	14.0 ± 1.6	300 ± 4.2	18.0 ± 1.0
After being annealed	13.7 ± 0.1	326 ± 4.0	20.1 ± 0.5

图 4 为经过在 1000°C 下热处理 2 h 后厚膜样品的 SEM 照片。对比图 3 和图 4 中可知, 热处理前后膜厚样品的显微结构基本一致。表 1 为厚膜样品显微结构的特征参数。表中数据进一步显示, 热处理对厚膜样品的显微结构无明显影响。

2.2 厚膜的介电性能

图 5 为未经热处理和经过热处理的厚膜样品的介电频谱。两种情况下厚膜样品的介电常数呈现出相同的变化趋势: 在测试频率范围内, 厚膜样品的介电常数随测试频率增加略有减小。热处理后厚膜样品的介电常数明显低于热处理前, 这可能是由于热处理后样品中氧空位浓度的降低导致了 $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}-2\text{Ti}_{\text{Ti}}'$ 偶极子数目的减少。在 1 kHz 以下的低频区域, 未经热处理的厚膜样品的介电损耗随频率降低而显著增加, 对应于 Maxwell-Wagner 极化效应; 而热处理后这种低频率范围的 Maxwell-Wagner 极化现象明显变弱。这可能是由于热处理后厚膜样品中氧空位减少, 氧离子的跃迁运动变得更为困难, 聚集在导电行为不同的区间的界面上的氧离子数目减少, 从而削弱了空间电荷极化现象。此外, 在整个测试频率范围内, 经过热处理的厚膜样品的介电损耗都要小于未经热处理的厚膜样品。

由以上结果可知, 热处理对厚膜样品的介电性能有明显的影响。从物理化学角度上讲, 在空气气氛中和低于烧结温度的温度下进行热处理, 有利于厚膜样品中氧空位浓度的调整, 降低了厚膜样品中氧空位浓度, 从而削弱氧空位的运动对介电常数和介电损耗的影响^[10]。需要进一步说明的是, 经过热处理后厚膜样品的介电常数和介电损耗都明显降低, 这有利于该材料在厚膜可调器件中的应

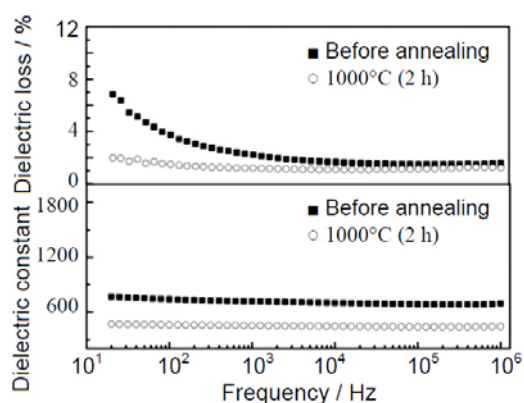


图 5 热处理前后厚膜样品在室温下的介电频谱

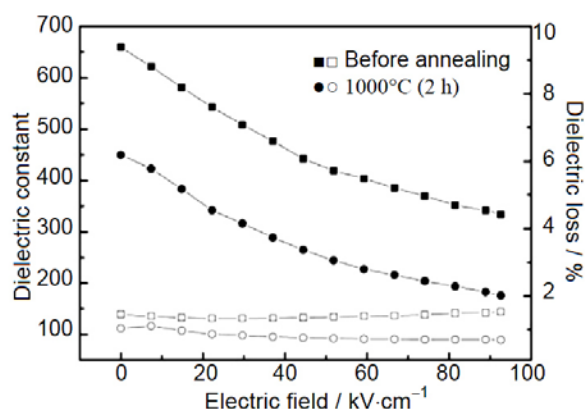
Figure 5 Frequency dependence of dielectric properties at room temperature for $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thick films before and after being annealed

图 6 厚膜样品的介电常数 (实心符号) 和介电损耗 (空心符号) 随偏置电场的变化

Figure 6 Bias electric field dependence of dielectric constant (solid symbols) and the dielectric loss (open symbols) for $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thick films before and after being annealed

表 2 热处理前后厚膜样品的介电非线性的特征参数

Table 2 Nonlinear dielectric properties of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thick films before and after being annealed

	Tan δ / %	Tunability / %	FOM
Before being annealed	1.7	54	33
After being annealed	1.1	59	55

用。厚膜样品的介电常数减小有利于实现厚膜器件的阻抗匹配, 厚膜样品的介电损耗减小则有利于降低厚膜器件的插入损耗。因此, 热处理过程起到了优化厚膜样品介电性能的作用。

图 6 为未经热处理和经过热处理的厚膜样品的介电常数和介电损耗随偏置电场的变化。图中介电常数和介电损耗的测试频率为 10 kHz。可以看出, 两种厚膜样品都表现出明显的介电非线性特征, 随着偏置电场强度的增加, 厚膜样品的介电常数持续降低。

根据厚膜样品在不同偏置电场下的介电性能, 计算得到表征厚膜样品介电非线性特性的特征参数, 计算结果见表 2。表 2 中的介电常数和介电损耗为零偏压下测得的数据, 可调性为介电常数随偏置电场的变化率, 优质系数为可调性与零偏压下介电损耗的比值。由表 2 中数据可知, 在 92 kV/cm 的偏置电场下, 未经热处理的厚膜样品的可调性为 54%, 经过热处理后厚膜样品的可调性增加到 59%。可调性的增加可能同 $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ 和 Ti_{Ti}' 形成的内部电场有关。热处理后, 样品中氧空位浓度的降低导致了内部电场的减弱, 这使得样品的可调性呈现出增加的趋势。另一方面, 热处理使厚膜样品的优质系数得到显著改善: 优质系数在热处理前为 33, 热处理后提高到 55。对于介电非线性材料, 优质系数是评价其综合介电性能的主要指标^[12]。厚膜样品优质系数的变化说明, 热处理过程显著改善了厚膜样品的综合介电性能。

3 结 论

采用柠檬酸盐法合成 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 粉体, 采用丝网印刷法制备 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 厚膜, 研究了在空气中进行热处理前后厚膜样品的介电性能。研究结果证明, 通过热处理可以显著改善厚膜样品的综合介电性能。经过在 1000 °C 下进行热处理, 厚膜样品在 10 kHz 和零偏压下的介电损耗由 1.7% 降为

1.1%。与之相应, 厚膜样品的优质系数由 33 显著提高到 55。

参考文献

- [1] ZIMMERMANN F, VOIGTS M, WEIL C, et al. Investigation of barium strontium titanate thick films for tunable phase shifters [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21 (10): 2019-2023.
- [2] KONG LB, LI S, ZHANG TS, et al. Electrically tunable dielectric materials and strategies to improve their performances [J]. *Progress in Materials Science*, 2010, 55 (8): 840-893.
- [3] TAGANTSEV AK, SHERMAN VO, ASTAFIEV KF, et al. Ferroelectric materials for microwave tunable applications [J]. *Journal of Electroceramics*, 2005, 14 (3): 199-203.
- [4] TICK T, PERANTIE J, RENTSCH S, et al. Co-sintering of barium strontium titanate (BST) thick films inside a LTCC substrate with pressure-assisted sintering [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28 (14): 2765-2769.
- [5] SU B, HOLMES JE, MEGGS C, et al. Interactions between barium strontium titanate (BST) thick films and alumina substrates [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21 (15): 2777-2781.
- [6] ZHOU X, SAZEGAR M, STEMME F, et al. Correlation of the microstructure and microwave properties of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thick-films [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32: 4311-4318.
- [7] KOHLER C, FRIEDERICH A, SAZEGAR M, et al. Effects of $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ addition on the microstructure and microwave properties of low-temperature sintered barium strontium titanate (BST) thick films [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2013, 10: 200-209.
- [8] XU Q, ZHAN D, HUANG DP, et al. Effect of oxygen-ion motion on dielectric properties of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thick films [J]. *Materials Research Bulletin*, 2015, 70: 99-105.
- [9] ZENG ZQ, PODPIRKA A, KIRCHOEFER SW, et al. Direct correlation and strong reduction of native point defects and microwave dielectric loss in air-annealed $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 18: 182903.
- [10] ZHANG XF, XU Q, HUANG YH, et al. Low-temperature synthesis of superfine barium strontium titanate powder by the citrate method [J]. *Ceramics International*, 2010, 36 (4): 1405-1409.
- [11] ZHANG XF, XU Q, ZHAN D, et al. Dielectric evaluation of electrically tunable $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thick films prepared by screen printing [J]. *Ceramics International*, 2012, 38 (4): 3465-3472.
- [12] FETEIRA A, SINCLAIR DC, REANEY IM, et al. BaTiO_3 -based ceramics for tunable microwave applications [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 87 (6): 1082-1087.

※ ※

Influence of Annealing Process on Dielectric Properties of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ Thick Films

WANG Wei-Wei, HUANG Duan-Ping, XU Qing

School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China

Abstract: $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thick films were fabricated by a screen-printing technique using superfine $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ powder synthesized by a citrate method. The dielectric properties of the thick films before and after an annealing process in air were investigated. The results indicate that the annealing process is effective in modifying the dielectric properties of the thick films. For the thick films, an annealing at 1000 °C led to a decrease of the dielectric losses at 10 kHz from 1.7% to 1.1% together with a remarkable enhancement of the figures of merit from 33 to 55.

Key words: $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$; Thick film; Dielectric properties; Annealing