

原位制备钛酸锶钡/铌酸锶钡复相陶瓷的研究

周宗辉^{*,1} 程新¹ 杜丕一²

(¹ 济南大学材料学院, 济南 250022)

(² 浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

关键词: BSTN 复相陶瓷; 钛酸锶钡; 铌酸锶钡

中图分类号: O614.41¹; O614.51²; O614.23²; O614.23³

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)06-0873-06

In situ Preparation of BST(Nb)/SBN(Ti) Composites

ZHOU Zong-Hui^{*,1} CHENG Xin¹ DU Pi-Yi²

(¹ School of Materials Science and Engineering, Jinan University, Jinan 250022)

(² State Key Lab of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: Composite ceramics of $0.7\text{BaO} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot (1-y)\text{TiO}_2 \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$ (BSTN) with coexistence of barium strontium titanate, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST), and strontium barium niobate, $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) phases were successfully prepared *in situ* by controlling excess components according to a specially designed formula of $0.7\text{BaO} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot (1-y)\text{TiO}_2 \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$ and by using a traditional ceramic process. X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersion spectrometer (EDS) were used to characterize the phase composition, morphology and the micro-area chemical composition of the composite ceramics. The results showed that the SBN tungsten bronze phase appeared and coexisted stably with the BST perovskite phase when the excess content of Nb_2O_5 was $>6\text{mol}\%$, whereas the BST perovskite phase formed and coexisted stably with the SBN tungsten bronze phase when the excess content of TiO_2 was $>5.3\text{mol}\%$. In the case of the two phases being equivalent to each other in BSTN composite ceramics, Nb_2O_5 was hard to be resolved into the perovskite phase, however, a few of TiO_2 was easy to be resolved in the tungsten bronze phase. The microstructure of the composite ceramics were consisted of two kinds of grains. The smaller polygonal grains were belonged to the BST phase, and the larger ones to the SBN phase. The coexistence of the two phases inhibited the growth of the BST crystal. The density of microstructure of the composite ceramic was higher than that of both the pure BST and SBN calcined at the same temperature for the same time.

Key words: BSTN composite ceramics; barium strontium titanate; strontium barium niobate

0 引言

弛豫型铁电陶瓷是近年来广泛研究和迅速发展的一种新型功能陶瓷^[1]。通过把具有不同相变

温度的弛豫型铁电体层层叠加, 可以获得具有稳定的介电常数-温度关系的复合材料^[2]。钛酸锶钡 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 和铌酸锶钡 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 都是重要的弛豫型铁电体, 并且其居里温度均随 Ba/Sr 比值可在

收稿日期: 2004-09-20。收修改稿日期: 2004-12-17。

教育部高等学校博士学科点专项科研基金(No.20020335017); 国家重大基础研究计划(973)项目(No.2002CB613302)资助。

*通讯联系人。E-mail: cc9236@sohu.com

第一作者: 周宗辉, 男, 43岁, 博士, 教授; 主要研究方向: 功能陶瓷。

一定范围内连续变化,如果通过两者原位同时形成制得两相共存的复相陶瓷,在复相陶瓷中两相呈高度弥散分布,由于两相各自具有的弛豫特性及其相互作用,可使复相陶瓷具有更稳定的介电常数-温度关系。然而,复相材料的制备、晶相的形成、晶界的状态等对材料的各种性能将产生很大的影响^[3-5],特别是对铁电、介电等复相陶瓷材料,其复合相的晶粒^[4]、晶界^[5]等将直接对材料的功能特性产生重要的影响。通过改变制备方法,控制两相的形成、两相的均匀性和分散性^[6]以及控制两相间的失配度,在很大程度上可以直接调节材料的性能。复相陶瓷有多种制备方法,其中原位复合具有:制备工艺简单;相界面无杂质污染、结合较好^[7];烧结过程中各相间存在相互钉扎作用^[7,8],可获得均匀细晶的显微结构^[9];各相分布均匀等优点。

本文采用原位复合方法和传统陶瓷制备工艺,对在 $\text{BaO-SrO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 系统中制备钛酸锶钡和铌酸锶钡两相共存的复相陶瓷进行了研究,对晶相形成和微观形貌进行了分析。

1 实验部分

采用分析纯化学粉末试剂 BaCO_3 、 SrCO_3 、 TiO_2 和 Nb_2O_5 ,按组成 $0.7\text{BaO} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot (1-y)\text{TiO}_2 \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$ (简记为 BSTN) 配料,其中 $y=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ 和 1.0 。按配合料体积的 60% 加入无水乙醇,在聚四氟乙烯塑料球罐中混料球磨 12 h,干燥后在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧 2 h,然后,再加入 60% 的无水乙醇,在玛瑙球罐中球磨 6 h,干燥后,按粉料体积的 5% 加入浓度为 5% 的聚乙烯醇(PVA)水溶液研磨造粒,在 350 MPa 的压力下,压成直径 15 mm ,厚度 1.5 mm 的坯片,在空气气氛的高温炉中,于 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 4 h 制成 BSTN 陶瓷样品。采用 Rigaku D/Max-2400 型 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 靶,波长 0.15405 nm ,步宽 0.02° ,扫描速度 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$)对所得样品的相组成进行测试;用日本电子公司 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜对陶瓷块状样品的断面进行分析,观察其微观形貌;用 OXFORD 仪器公司 INCA 能谱仪对样品微区成分进行分析。

2 实验结果

2.1 XRD 分析

图 1 描述了 $0.7\text{BaO} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot (1-y)\text{TiO}_2 \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系统中不同组成经 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 4 h 样品的 XRD

图。其中, $y=0$ 的衍射线即是纯钛酸锶钡 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ (简记为 BST) 的 XRD 图,而 $y=1$ 的衍射线为纯铌酸锶钡 $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (简记为 SBN) 的 XRD 谱。图 2 为图 1 中 2θ 角在 $38.5^\circ \sim 44.5^\circ$ 范围的放大图。由图 1 并结合图 2 可见, $y=0$ 和 $y=0.05$ 的衍射线只有 BST 的衍射峰;从 $y=0.1$ 开始,图中除了 BST 的峰外,还出现了 SBN 的峰,并且 SBN 峰的强度随 y 值增大逐渐增强,而 BST 所特有的(111)峰则逐渐减弱,至 $y=0.9$ 几乎完全消失;当 y 值为 $0.1 \sim 0.7$ 时,衍射线中出现了 BST 和 SBN 两相峰的共存。从图 2 还可以看出,两相的衍射峰出现了有规律的偏移。当 y 值从 0 变化到 0.1 时,BST 相的(111)峰向低角度偏移,从 0.1 到 0.5 时又向高角度偏移,而当 y 值为 0.7 时,又回到纯 BST(111)峰对应的 2θ 位置;同时,随着 y 值从 1 减小到 0.7,SBN 相的(530)峰向高角度偏移,然后,当 y 值进一步减小时,基本保持位移不再变化。

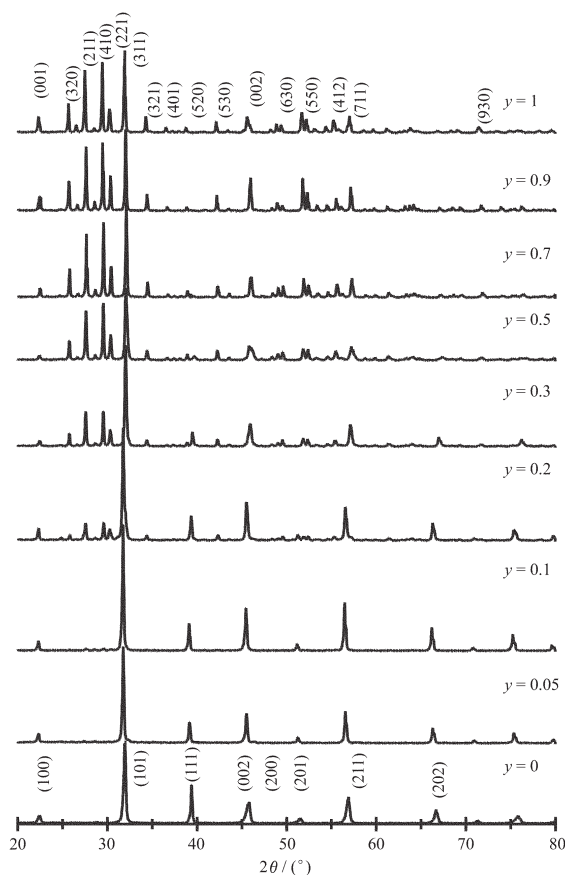


图 1 $0.7\text{BaO} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot (1-y)\text{TiO}_2 \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系列陶瓷的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $0.7\text{BaO} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot (1-y)\text{TiO}_2 \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$ ceramics, with $y = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1$, calcined at $1250\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h

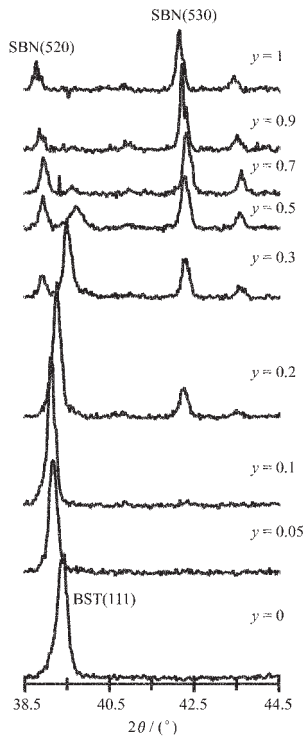


图 2 $0.7\text{BaO} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot (1-y)\text{TiO}_2 \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系列陶瓷 XRD 衍射线中 2θ 在 $35^\circ \sim 45^\circ$ 范围的放大图

Fig.2 Detailed XRD patterns of $0.7\text{BaO} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot (1-y)\text{TiO}_2 \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$ ceramics between 35° and 45° in 2θ

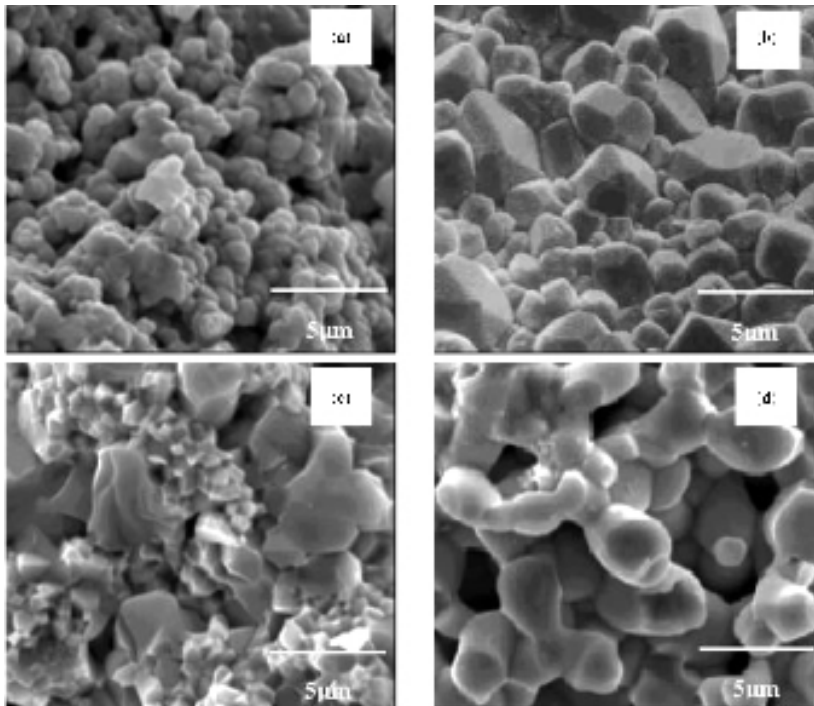


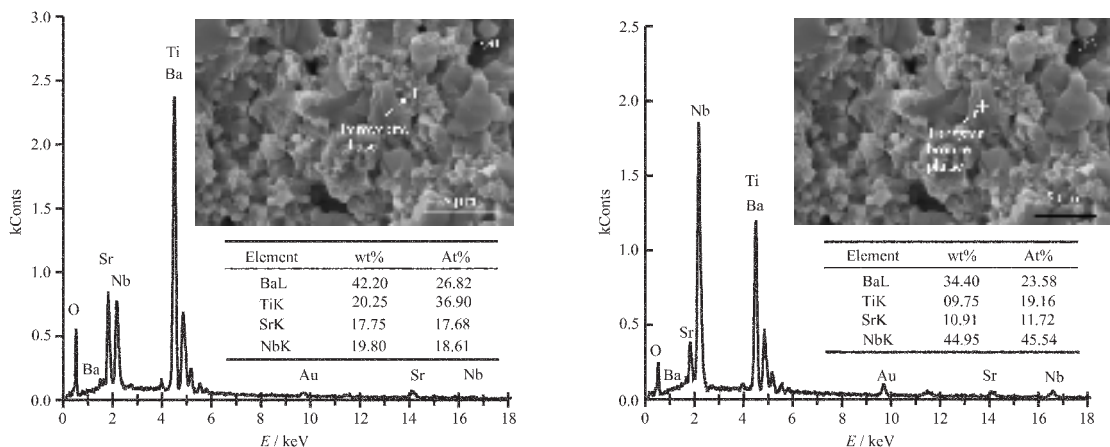
图 3 $0.7\text{BaO} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot (1-y)\text{TiO}_2 \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$ 陶瓷样品的 SEM 图

Fig.3 Microstructures of $0.7\text{BaO} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot (1-y)\text{TiO}_2 \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$ composite ceramics with $y=0$ ((a) and (b)), 0.3 ((c)) and 1 ((d)); (a) (c) (d) calcined at 1250°C for 4 h, (b) calcined at 1350°C for 2 h

2.2 微观形貌分析

图 3 为 $0.7\text{BaO} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot (1-y)\text{TiO}_2 \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系统中 $y=0, 0.3$ 和 1 样品的 SEM 图。其中,图 3(a)和(b)分别为 1250°C 煅烧 4 h 和 1350°C 煅烧 2 h 的 $y=0$ 即纯 BST 样品的 SEM 图,而图 3(d)为 1250°C 煅烧 4 h 的 $y=1$ 即纯 SBN 样品的 SEM 图,图 3(c)则为 1250°C 煅烧 4 h 的 $y=0.3$ 的 BSTN 样品的 SEM 图。由图 3 可见,纯 BST 的微观形貌为三维尺寸相近的多边形小晶粒,经 1250°C 煅烧的 BST,晶粒发育较差,结构较疏松,而经 1350°C 煅烧的样品,晶粒发育良好,结构致密;纯 SBN 的形貌为棒状晶粒,发育较好,但结构中空洞较多;复相陶瓷样品的微观形貌由两种不同形貌晶粒复合构成:一种为多边形小晶粒,另一种为边角不规则的大晶粒。相同煅烧制度下,BSTN 的致密程度高于纯 BST 和 SBN,晶粒尺寸也较纯相时不同,其中 BST 相的晶粒尺寸比纯 BST 明显减小。

图 4 给出了 $y=0.3$ 的 BSTN 样品中两种不同形貌晶粒的 EDS 分析结果。由图可见,两种不同形貌晶粒的化学成分中 Ba 和 Sr 元素的含量比较相近,而 Ti 和 Nb 元素的含量相差较大,多边形小晶粒中 Ti 的含量明显高于边角不规则的大晶粒中 Ti 的含量,而对于 Nb 元素含量,则结果相反。

图 4 γ 为 0.3 的 $0.7\text{BaO} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot (1-\gamma)\text{TiO}_2 \cdot \gamma\text{Nb}_2\text{O}_5$ 复相陶瓷样品的 EDS 图谱Fig.4 Energy dispersion spectrum of $0.7\text{BaO} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot (1-\gamma)\text{TiO}_2 \cdot \gamma\text{Nb}_2\text{O}_5$ ceramic with $\gamma=0.3$,

(a) for smaller particles and (b) for larger particles

3 讨论

图 1 中 $\gamma=0$ 和 1 两个样品为 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ (BST) 和 $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN), 它们的 XRD 衍射线分别与已报道的标准图一致, 可见分别形成了纯 BST 和 SBN。由图 1 结合图 2 中放大的 BST(111)峰和 SBN(520)、(530)峰分析, γ 在 0.1~0.7 之间变化时, 出现了两相峰共存, 说明在此组成范围内的 BSTN 为 BST 和 SBN 两相共存; 而当 γ 在该范围以外时, BSTN 为单一相的 BST 或 SBN 固溶体。SEM 分析结果(图 3)也显示, $\gamma=0.3$ 的 BSTN 样品由两种不同形貌的晶粒复合构成, 根据 $\gamma=0.3$ 样品的 EDS 分析结果(图 4), 多边形小晶粒(图 4(a))中 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 物质的量比值为 0.25, 边角不规则的大晶粒(图 4(b))中 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 物质的量比值高达 1.61, 而该组成配方的 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 物质的量比值为 0.43, 可见, 多边形小晶粒中 TiO_2 的含量显著高于 Nb_2O_5 的含量, 而边角不规则的大晶粒中 Nb_2O_5 的含量又显著高于 TiO_2 的含量, 考虑到能谱分析时所用电子束存在一定的衍射范围和透射深度, 以及两相原位形成时的相互固溶, 同时参考图 3 中纯 BST 和 SBN 的微观形貌, 综合分析, 可以认为多边形小晶粒为 BST 相, 而边角不规则的大晶粒为 SBN 相。可见, 微观形貌分析也显示了钛酸锶钡和铌酸锶钡在 BSTN 系统中两相共存。

实际上, 钛酸锶钡和铌酸锶钡在 $0.7\text{BaO} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot (1-\gamma)\text{TiO}_2 \cdot \gamma\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系统中共存, 与它们的不同结构以及系统中的组分过量密切相关。尽管 Nb^{5+} 与 BST 可按标准配方 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ti}_{(1-5/4)}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$ ^[10]、 Ti^{4+} 与 SBN 可按标准配方 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ ^[11] 形成固溶体, 但

是, Nb^{5+} 与 Ti^{4+} 的电价和半径都存在差异, 所以, Nb^{5+} 在 BST 中以及 Ti^{4+} 在 SBN 中的固溶都有一定的限度, 同时, 由于钛酸锶钡与铌酸锶钡具有不同的结构, 两者之间的互溶也是有限的。因此, 在本文设计的配方 $0.7\text{BaO} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot (1-\gamma)\text{TiO}_2 \cdot \gamma\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系统中, 只要控制 γ 值在一定的范围, 即在形成掺杂 Nb_2O_5 的钛酸锶钡固溶体 BST(Nb_2O_5)时控制 Nb_2O_5 有一定的过量, 在形成掺杂 TiO_2 的铌酸锶钡固溶体 SBN(TiO_2)时控制 TiO_2 有一定的过量, 就可获得钛酸锶钡和铌酸锶钡两相共存的复相材料。表 1 和表 2 分别给出了实际配方与标准配方 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ti}_{(1-5/4)}\text{Nb}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ 相比较, 各组分随 Nb_2O_5 或 TiO_2 量的变化情况。XRD 的分析结果已经证实, γ 值处于 0.1~0.7 范围, 就将促使 BSTN 系统形成稳定的 BST 和 SBN 两相, 具体分析表 1、表 2 可以看出, 在形成以 BST 为主相的 BSTN 系统中, 当 Nb_2O_5 过量 6 mol% 以上时即开始形成第二相 SBN 相; 而在形成以 SBN 为主相的 BSTN 系统中, 则当 TiO_2 过量约 5.3 mol% 以上时就开始形成第二相 BST。

作为验证, 以在 BST 相中开始形成第二相 SBN 的组成 ($\gamma=0.1$) 和在 SBN 相中开始形成第二相 BST 的组成 ($\gamma=0.7$) 为研究对象, 再分别按标准配方 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ti}_{(1-5/4)}\text{Nb}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$, 在相同工艺条件下制备两个与研究对象分别具有相同 Nb_2O_5 含量和相同 TiO_2 含量的对比试样 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ti}_{0.75}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ 和 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Nb}_{1.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{5.85}$ 。图 5 和图 6 分别给出了以上两种情况对应试样的 XRD 对比图。由图 5 可见, $\gamma=0.1$ 时, 按本文实际配方制备的样品可清楚地观察到 SBN 的(211)(400)(410)(221)衍射

表 1 按 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ti}_{(1-5z/4)}\text{Nb}_2\text{O}_3$ 和实际配方计算的各组分的关系

Table 1 Relationship among the components in $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ti}_{(1-5z/4)}\text{Nb}_2\text{O}_3$ (1) and $0.7\text{BaO}\cdot0.3\text{SrO}\cdot(1-y)\text{TiO}_2\cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$ (2)

Content from (2) / mol		Calculated content from (1) / mol		Excess in TiO_2 or Nb_2O_5 / mol	
Nb_2O_5	TiO_2	TiO_2 based on Nb_2O_5 used	Nb_2O_5 based on TiO_2 used	Excess in TiO_2	Excess in Nb_2O_5
0.00	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00
0.05	0.95	0.88	0.02	0.07	0.03
0.10	0.90	0.75	0.04	0.15	0.06
0.20	0.80	0.50	0.08	0.30	0.12
0.30	0.70	0.25	0.12	0.45	0.18
0.40	0.60	0.00	0.16	0.60	0.24
0.50	0.50		0.20		0.30
0.70	0.30		0.28		0.42
0.80	0.20		0.32		0.48
0.90	0.10		0.36		0.54
1.00	0.00		0.40		0.60

表 2 按 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ 和实际配方计算的各组分的关系

Table 2 Relationship among the components in $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ (1) and $0.7\text{BaO}\cdot0.3\text{SrO}\cdot(1-y)\text{TiO}_2\cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$ (2)

Content from (2) / mol		Calculated content from (1) / mol		Excess in TiO_2 or $(\text{BaO}+\text{SrO})$ based on Nb_2O_5 / mol	
TiO_2	Nb_2O_5	Nb_2O_5 based on TiO_2 used	TiO_2 based on Nb_2O_5 used	Excess in TiO_2	Excess in $(\text{BaO}+\text{SrO})$
0.00	1.00	1.00	0.000	0.000	0.000
0.10	0.90	0.95	0.095	0.005	0.053
0.20	0.80	0.90	0.178	0.022	0.111
0.30	0.70	0.85	0.247	0.053	0.176
0.40	0.60	0.80	0.300	0.100	0.250
0.50	0.50	0.75	0.333	0.167	0.333
0.70	0.30	0.65	0.323	0.377	0.538
0.80	0.20	0.60	0.266	0.534	0.667
0.90	0.10	0.55	0.164	0.736	0.818
1.00	0.00	0.50	0.000	1.000	1.000

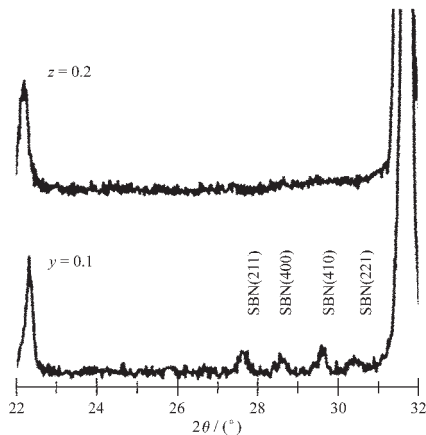


图 5 标准配方 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ti}_{(1-5z/4)}\text{Nb}_2\text{O}_3$ 和实际配方 $0.7\text{BaO}\cdot0.3\text{SrO}\cdot(1-y)\text{TiO}_2\cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$ 样品在 2θ 为 $22^\circ\sim32^\circ$ 的 XRD 局部放大图

Fig.5 XRD patterns of $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ti}_{(1-5z/4)}\text{Nb}_2\text{O}_3$ and $0.7\text{BaO}\cdot0.3\text{SrO}\cdot(1-y)\text{TiO}_2\cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$ between 22° and 32° in 2θ

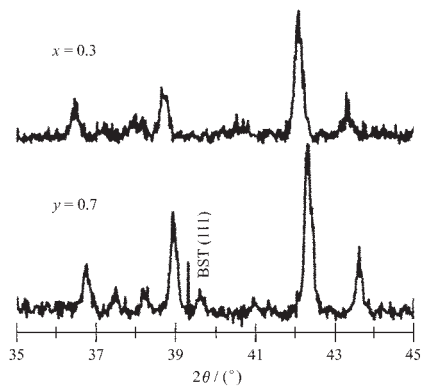


图 6 标准配方 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ 和实际配方 $0.7\text{BaO}\cdot0.3\text{SrO}\cdot(1-y)\text{TiO}_2\cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$ 样品在 2θ 为 $35^\circ\sim45^\circ$ 的 XRD 局部放大图

Fig.6 XRD patterns of $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ and $0.3\text{SrO}\cdot(1-y)\text{TiO}_2\cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$ between 35° and 45° in 2θ

峰,而虽然选择了相同量的 Nb_2O_5 ,但按标准配方制备的样品却未检测到任何 SBN 相的峰;同样,如图 6 所示, $y=0.7$ 时,按本文实际配方制备的样品已经出现了明显的 BST 相的(111)峰,而虽然具有相同量的 TiO_2 ,但按标准配方制备的样品中 BST 所特有的(111)峰却没有出现。这直接证明了,同样条件下,组分过量是控制第二相形成和促进两相共存的基础。

由上面的分析已知,在 $0.7\text{BaO} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot (1-y)\text{TiO}_2 \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系统中,当 y 在 0.1~0.7 之间变化时,形成 BST 和 SBN 两相共存的复相陶瓷,而当 y 在该范围以外变化时,形成的则为单一相的掺杂 Nb_2O_5 的钛酸锶钡固溶体 BST(Nb_2O_5)或掺杂 TiO_2 的铌酸锶钡固溶体 SBN(TiO_2)。图 2 显示对应两相的 XRD 峰的偏移,在一定程度上反映了 BSTN 中 BST 相和 SBN 相分别固溶 Nb_2O_5 和 TiO_2 的情况。在低 Nb_2O_5 掺量时,系统主要以 BST 与 Nb 的固溶体存在,随着 Nb_2O_5 掺量增加,由于半径较大的 Nb^{5+} 取代半径较小的 Ti^{4+} ,使晶格常数增大,从而出现对应 BST 相的(111)峰向小角度偏移,也即在 BST 中固溶了一定量的 Nb_2O_5 ,然而,形成第二相后,BST 相的(111)峰又逐渐向大角度偏移,最终其峰位恢复至与未掺 Nb_2O_5 的 BST 的峰位几乎相当,这说明伴随第二相 SBN 的形成,BST 相中 Nb_2O_5 的固溶量减少,最终只固溶极少量的 Nb_2O_5 ;反之,在高 Nb_2O_5 含量时,系统主要以 SBN 与 Ti 的固溶体存在,随着 TiO_2 掺量增加,由于 SBN 中半径较大的 Nb^{5+} 被较小的 Ti^{4+} 取代,使晶格常数减小,峰位向大角度偏移,但是 SBN 相中固溶 Ti^{4+} 有一定的固溶度限制,所以,当 y 降低到 0.7 以后,峰的位移不再增加,即这时形成的是有确定固溶度的 SBN 相。

由 SEM 分析结果已知,BSTN 复相陶瓷的微观形貌由 BST 和 SBN 两种晶粒复合。由于 BST 和 SBN 两相在同一系统中原位形成时,相互间存在着制约和固溶的作用,使微观形貌和结构也产生相应的变化。比较图 3(a)(b)和(c)可以看出,复相陶瓷中 BST 相的晶粒尺寸比纯 BST 明显减小,这说明 Nb^{5+} 的固溶或两相的共存,对 BST 相的生长有抑制作用^[10,12]。在相同煅烧制度下,BSTN 复相陶瓷的致密度高于纯 BST 和 SBN,这一方面是由于 BSTN 复相陶瓷的烧成温度比纯 BST 和 SBN 有所降低,另一方面,在无压烧结的条件下,钨青铜 SBN 极易产生晶粒异常长大^[13]导致陶瓷致密度降低,而在两相共存时,由于受到 BST 相的束缚作用,SBN 晶粒的异常

生长受到一定程度的抑制;另外,两相共存时 BST 相小晶粒与 SBN 相大晶粒间的相互填充也使致密度提高。

从 SEM 图(图 3)还可以看出,SBN 相的晶粒在制备断面样品时多为穿晶断裂,而 BST 相的晶粒多是沿着晶粒的界面断裂,可见,SBN 相晶粒的微观力学性能相对较差,质地较脆,而 BST 相晶粒的微观力学性能较好。

4 结 论

通过配方设计,对组成进行一定的过量控制,利用传统陶瓷工艺,成功地原位制备了具有钛酸锶钡相和铌酸锶钡相两相共存的复相陶瓷 BSTN。在形成以 BST 为主相的 $0.7\text{BaO} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot (1-y)\text{TiO}_2 \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系统中,当 Nb_2O_5 过量 6 mol% 以上时开始形成第二相钨青铜相;在形成以 SBN 为主相的 $0.7\text{BaO} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot (1-y)\text{TiO}_2 \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系统中,当 TiO_2 过量达 5.3mol% 以上时开始形成第二相 BST 相。两相含量相当的 BSTN 系统中,BST 中固溶的 Nb_2O_5 量极少,而 SBN 中固溶有确定量的 TiO_2 。在 BSTN 复相陶瓷中,BST 和 SBN 两相共存对 BST 相晶粒的生长有抑制作用,两相晶粒的相互填充以及 BST 相对 SBN 相晶粒异常长大的抑制,使复相陶瓷的致密度明显高于纯 SBN 陶瓷。

参考文献:

- [1] Cross L E. *Ferroelectrics*, **1987**,**76**:241~267
- [2] Oh J H, Lee J H, Cho S H. *Ferroelectrics*, **1994**,**158**:241~245
- [3] Banno H, Sugimoto N, Hayashi T. *IEEE*, **1996**,**1**:523~526
- [4] Wang Yening, Ren Xiaobing, Liu Jianshe, et al. *Ferroelectrics*, **1999**,**231**:589~598
- [5] Zhang NingXin, Li LongTu, Li BaoRang, et al. *Materials Science and Engineering*, **2002**,**B90**:185~190
- [6] Sohn Jeong-Ho, Cho Jin-Woo, Lee Joon-Hyung, et al. *Solid State Ionics*, **1998**,**108**:141~149
- [7] ZHANG Zhi-Jie(张志杰). *Zhongguo Taoci(Chinese Ceramics)*, **2003**,**39**:12~14
- [8] JIN Xi-Hai(靳喜海). *Huagong Jinzhan(Chemical Industry and Engineering Progress)*, **2003**,**22**:553~558
- [9] Bhaduri S, Bhaduri S B. *Nanostruct. Mater.*, **1997**,**8**:755~760
- [10] Garcia S, Font R, Portelles J, et al. *Journal of Electroceramics*, **2001**,**6**:101~108
- [11] Amarin H, Portelles J, Guerrero F, et al. *Journal of Electroceramics*, **1999**,**3**:371~375
- [12] Varatharajan R, Madeswaran S, Jayavel R. *Journal of Crystal Growth*, **2001**,**225**:484~488
- [13] Van Damme N S, Sutherland A E, Jones L, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1991**,**74**:1785~1792