

文章编号:1673-9469(2009)02-0078-04

## 水热法制备 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 陶瓷及其介电性能研究

谢艳<sup>1</sup>,赵宝群<sup>1</sup>,王玉国<sup>1</sup>,顾豪爽<sup>2</sup>

(1.河北工程大学 理学院,河北 邯郸 056038;2.湖北大学 湖北省铁电压电材料与器件省重点实验室,湖北 武汉 430062)

**摘要:**采用水热法合成  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT) 纳米粉体,成型后采用常规烧结法制备 SBT 陶瓷。利用 XRD 和 SEM 研究陶瓷的物相和微观形貌;利用介电温谱研究陶瓷的介电性能。结果表明:采用水热法能够制备出颗粒细小均匀、结构致密且物相纯净的 SBT 陶瓷;其居里温度为  $375^\circ\text{C}$ ,对应的介电常数为 114.54。

**关键词:**钙钛矿; $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  陶瓷;水热法;介电性能

**中图分类号:** TM282

**文献标识码:** A

### Dielectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics prepared by hydrothermal method

XIE Yan<sup>1</sup>, ZHAO Bao-qun<sup>1</sup>, WANG Yu-guo<sup>1</sup>, GU Hao-shuang<sup>2</sup>

(1. College of Science, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. Key Lab of Ferro & Piezoelectric Materials and Devices of Hubei Province, Wuhan 430062, China)

**Abstract:** SBT ceramics were prepared from nano-sized powders obtained by hydrothermal method. The phase, particle size, morphology and dielectric properties were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron spectroscopy (SEM) and dielectric spectra, respectively. The results showed that the pure phase SBT ceramics with uniformly small grain and dense structure were successfully prepared by this method. The Curie temperature is  $375^\circ\text{C}$  where the maximum dielectric constant is 114.54.

**Key words:** perovskite;  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  ceramics; hydrothermal; dielectric

钽酸铋( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , 简称 SBT)是 Bi 系层状钙钛矿结构的铁电材料。它具有良好的抗疲劳特性、良好的存储特性和较低的漏电流<sup>[1]</sup>,在非挥发铁电存储领域具有广阔的应用前景,成为集成器件领域广泛研究的材料之一。长期以来,SBT 陶瓷的制备方法局限于传统固相法。这种方法工艺简单,但是高温煅烧会使粉体颗粒长大、团聚。近年,国内外也出现了溶胶-凝胶法、共沉淀法、微波-水热法等<sup>[2-5]</sup>软化学方法的研究。其中水热法制备的陶瓷粉体粒度小且分布均匀,因此粉体的烧结活性大,避免了高温烧结造成的颗粒长大,从而制备出高性能的陶瓷。本文采用水热法制备 SBT 陶瓷,并研究了其介电性能。

### 1 实验

#### 1.1 配方及选用原材料

以分析纯的  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  为原料,以无水乙醇、蒸馏水为溶剂,以 NaOH 溶液为矿化剂,按照  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  的化学计量比配方,并添加质量分数为 3.0% (wt) 的  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  以弥补铋在热处理过程中的损失。

#### 1.2 粉体的制备方法

按化学计量比称取  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  放入反应釜中,加入少量无水乙醇,搅拌 30min, 标号 I; 称取一定量的  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解于蒸馏水中,搅拌得到透明溶液,标号 II; 将 (II) 倒入 (I) 中,边倒边搅拌,持续搅拌 30min; 在反应釜中加入一定

收稿日期:2008-12-02

基金项目:湖北省自然科学基金创新团队项目(No.2005ABC008) 特约专稿

作者简介:谢艳(1980-),女,河北邯郸人,硕士,从事铁电纳米材料的研究工作。

量的 NaOH 溶液,定容到反应釜 75% ~ 85% 的容积;将反应釜置于真空干燥箱中 200℃,反应 24h 后自然冷却到室温;开釜取出淡黄色纳米粉浆体,进行过滤、洗涤;在 80℃ 干燥 12h 后得到 SBT 纳米粉体。

### 1.3 陶瓷的制备方法

在水热合成的粉料中加入蒸馏水做粘合剂,用 YA30-6.3 型单柱万能液压机压成直径为 12 mm ~ 13mm,厚度为 1.5mm 的圆形陶瓷坯体;在封闭的坩锅中 1000℃ 保温 2h 后得到 SBT 陶瓷。

### 1.4 性能测试

用日本理学 D/MAX-III C 型 X 射线衍射仪测试粉体和陶瓷的物相结构,用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜观测陶瓷的显微结构,用 HP4192A 低频阻抗分析仪测试陶瓷的介电性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SBT 粉体的水热合成

在水热反应中,矿化剂的选择及矿化剂浓度的确定对产物的合成至关重要。本实验选取 NaOH 为矿化剂,考察了 NaOH 浓度对产物合成的影响。

图 1 是 NaOH 浓度分别为 7.5mol/L、8.75mol/L、10mol/L、12.5mol/L(反应温度:200℃,反应时间:24h),水热合成粉体的 XRD 图谱。可以看到,

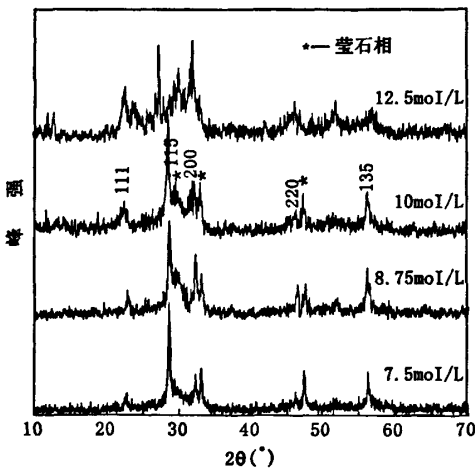


图1 SBT粉体的XRD图谱  
Fig.1 XRD patterns of SBT powders

NaOH 浓度为 7.5mol/L 时, SBT 相已基本形成,但有少量的其它物质与钙钛矿相的 SBT 共存。Jeong S L<sup>[6]</sup>等在低温制备 SBT 薄膜时也出现了这种物质,通过 TEM 测试和计算,发现这种物质的结构类似于萤石结构,因此提出了萤石相的 SBT。SBT 的阳离子多价态易造成阳离子缺陷,从而导致萤石相的产生。这里采用公式

$$\% \text{ perovskite} = \frac{\sum I_{\text{SBT}}}{\sum I_{\text{SBT}} + \sum I_{\text{flu}}}} \times 100\% \text{ [7]}$$

估算了钙钛矿相的相对含量。

图 2 给出了不同浓度 NaOH 合成的 SBT 粉体中钙钛矿相估算含量。可知,NaOH 浓度为 7.5mol/L 时,产物中钙钛矿相的含量为 63.86%;NaOH 浓度为 8.75mol/L 时,产物中钙钛矿相的含量增至 64.06%;NaOH 浓度为 10mol/L 时,产物中钙钛矿相的含量为 64.78%,变化不太明显;当浓度增至 12.5mol/L 时,钙钛矿相含量急剧下降,可能是因为过高的碱度环境下,前驱物在溶液中的溶解度不匹配,不利于产物的形成。因此,确定最佳 NaOH 浓度为 10mol/L。

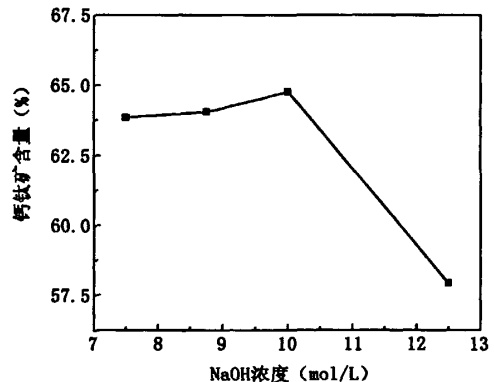


图2 SBT粉体中钙钛矿相含量  
Fig.2 Percentage content of perovskite

### 2.2 SBT 陶瓷的物相及形貌

将水热合成的 SBT 粉体成型后,采用常规烧结法,1000℃ 保温 2h 制得 SBT 陶瓷。图 3 是 SBT 陶瓷的 XRD 图谱。与 JCPDS (NO. 89-6490) 标准数据图比较,发现只有钙钛矿相的 SBT 峰,没有其它杂峰。最强峰是(115)晶面的衍射峰,与文献报道的层状结构物质的最强峰为(112m+1)面衍射峰相吻合。说明采用该方法能够制备出纯钙钛矿相的 SBT 陶瓷。

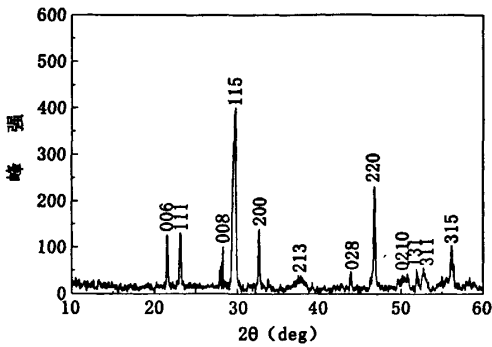


图3 SBT陶瓷的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of SBT ceramics

图4为SBT陶瓷断面的SEM图,其放大倍数为5000倍。由图可以看出,陶瓷结构致密、颗粒呈片状。平均厚度约 $0.1\mu\text{m}$ ,面尺寸约 $1\mu\text{m}$ 。而固相法制备的SBT陶瓷颗粒厚度约 $0.5\mu\text{m}$ ,面尺寸为 $4\sim 10\mu\text{m}$ 。这就表明,采用水热法制备的陶瓷颗粒尺寸细小、均匀。因为水热法制备的粉体颗粒是纳米级的,而且非常均匀,粉体的烧结活性大,所以水热法制备的SBT粉体可以在较低的温度下烧结,从而抑制了晶粒的长大<sup>[8,9]</sup>。

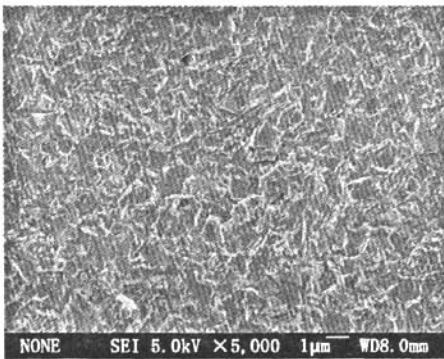


图4 SBT陶瓷的SEM照片

Fig.4 SEM images of SBT ceramics

### 2.3 SBT陶瓷的介电性能

对水热制备的SBT陶瓷进行了介电性能分析<sup>[9,10]</sup>。图5显示了外加电场频率为100kHz时,SBT陶瓷的介电常数和介电损耗(实心为升温、空心为降温)。采用水热法制备的SBT陶瓷的居里峰很窄,这在文献报道<sup>[5]</sup>中可以看到,给我们测试和观察都造成了困难,因此在插图中给出了居里温度附近的介电常数。由图可知,室温到 $310^\circ\text{C}$ 范

围内,介电常数随温度的升高而下降。这与固相法、溶胶-凝胶法、共沉淀法制备的陶瓷在低于居里温度时,介电常数随温度升高而升高不同<sup>[3,4]</sup>。因为在这个温度范围内,由缺陷引起的界面极化是导致介电性能的主要因素。在水热制备的陶瓷庞大界面中存在大量悬空键、空位、空位团以及空洞等缺陷,这就引起电荷在界面中分布的变化,正负电荷的变化。在电场作用下,正负间隙电荷分别向负正极移动,电荷移动的结果是积聚在界面的缺陷处,形成了电偶极矩即界面电荷极化。同时粒子内部也存在晶格畸变及空位等缺陷,这也可能产生界面极化。这种极化的主要特征是介电常数随温度的上升单调下降。

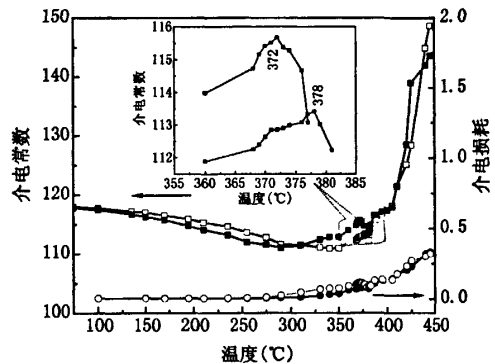


图5 SBT陶瓷的介电温谱

Fig.5 Temperature dependence of dielectric permittivity and losses

当温度高于 $310^\circ\text{C}$ 时,电子松弛极化对介电常数的影响变得较为显著。通常在以钽、铋氧化物为基础的陶瓷中存在着电子松弛极化。松弛极化也是由于电场作用造成的,但它还与粒子的热运动有关。晶格的热振动、晶格缺陷、杂质、化学成分的局部改变等因素,都能使电子能态发生变化,出现禁带中的局部能级,形成弱束缚电子。晶格热振动时,电子吸收一定的能量由较低的能级跃迁到较高的能级而处于激发态,连续地由一个阴离子结点转移到另一个阴离子结点。外加电场力图使这种弱束缚电子运动具有方向性,就形成了极化状态。因为松弛极化的建立需要吸收能量,所以只有在达到一定的温度时才较为显著。松弛极化的特征之一是极化强度随温度上升出现极大值,因而介电常数随温度的升高而升高直至 $370^\circ\text{C}$ 出现极大值。

为准确起见我们分别在升温 and 降温过程中进行了测试,然后取其平均值。由图5中的插图可

知,升温过程中测得的居里温度为  $T_{c1} = 378^\circ\text{C}$ , 对应的介电常数  $\epsilon_{m1} = 113.41$ ; 降温过程中测得的居里温度为  $T_{c2} = 372^\circ\text{C}$ , 对应的介电常数为  $\epsilon_{m2} = 115.67$ 。因此,取其平均值可得居里温度为  $T_c = (T_{c1} + T_{c2})/2 = 375^\circ\text{C}$ , 对应介电常数为  $\epsilon_m = (\epsilon_{m1} + \epsilon_{m2})/2 = 114.54$ 。

### 3 结论

1) NaOH 矿化剂浓度是合成具有钙钛矿结构 SBT 粉体的主要因素。选择 10mol/L 的 NaOH, 以  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  为原料, 采用  $200^\circ\text{C}$ , 24h 的反应条件, 水热合成了 SBT 纳米粉体。

2) 采用常规烧结法, 在  $1000^\circ\text{C}$  保温 2h 就可制备出具有面尺寸约  $1\mu\text{m}$  的均匀细晶、结构致密且物相纯净的 SBT 陶瓷。

3) 介电温谱研究表明, 本文研制的 SBT 陶瓷居里温度为  $375^\circ\text{C}$ , 对应介电常数为 114.54。

#### 参考文献:

[1] PARK B H, KANG B S, BU S D, *et al.* Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories [J]. *Nature*, 1999, 401:682-684.  
[2] DHAGE S R, KHOLLAM Y B. Co-precipitation technique

for the preparation of nanocrystalline ferroelectric SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> [J]. *Materials Research Bulletin*, 2003, 38:1601-1605.

- [3] PANDA A B, TARAFDAR A. Synthesis characterization and properties of nano-sized SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ceramics prepared by chemical routes[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24:3043-3048.  
[4] BABOORAM K, YE Z G. New Soft Chemical to Ferroelectric SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>[J]. *Chem. Mater*, 2006, 18:532-540.  
[5] ANDERSON D, ROBERTO L M. Production of Sr-deficient bismuth tantalates from microwave-hydrothermal derived precursors: Structural and properties[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, 68: 645-649.  
[6] JEONG S L, HYUN J K, YOUNG W J, *et al.* Structural characterization of the low-temperature phase in Sr-Bi-Ta-O films[J]. *Appl. Phys. Lett*, 1999, 74(18): 2690-2692.  
[7] WANG HAO, LIU JINGBING, ZHU MANKANG, *et al.* Hydrothermal synthesis of strontium tantalate powder [J]. *Materials Letters*, 2003, 57:2371-2374.  
[8] 高濂, 李蔚. 纳米陶瓷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.  
[9] 高濂, 靳喜海, 郑珊. 复合纳米陶瓷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.  
[10] 曲远方. 功能陶瓷的物理性能[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

(责任编辑 闫纯有)