

摘 要

本文系统研究了 BaO-TiO₂-SiO₂ 体系中 BaTiSi₂O₇ 相, 分别制备了 BaTiSi₂O₇ 陶瓷和 Ba₂TiSi₂O₈ 极性玻璃陶瓷, 并分析了 BaTiSi₂O₇ 的结构与性能以及掺杂不同氧化物对 Ba₂TiSi₂O₈ 极性玻璃陶瓷性能的影响。

采用传统氧化物混合法制备了 BaTiSi₂O₇ 陶瓷, 通过调节烧结温度, 组成, 利用 DSC、IR、XRD、Raman、SEM 等测试手段, 确定了 BaTiSi₂O₇ 陶瓷的烧结工艺制度。实验结果表明, 制备 BaTiSi₂O₇ 陶瓷需要在 900℃ 和 1000℃ 两次预烧, 首先生成中间相—Ba₂TiSi₂O₈ 相, 然后在 1145℃ 烧结生产高纯 BaTiSi₂O₇ 相。此外, BaTiSi₂O₇ 陶瓷对组成变化极为敏感, BaTiO₃ 和 SiO₂ 比值低于 1:2 时, 主晶相为 Ba₂TiSi₂O₈ 相, 还含有 BaTiSi₂O₇ 相; 高于 1:2 时, 则主晶相转变为 BaTiSi₂O₇ 相。因此, BaTiO₃ 和 SiO₂ 的比例应当严格控制在 1:2。通过对 DSC 曲线积分处理, 计算出 BaTiO₃ 和 SiO₂ 生成 BaTiSi₂O₇ 相的活化能约为 366KJ/mol。

通过 IR、XRD、Raman 等测试手段分析了 BaTiSi₂O₇ 陶瓷结构, 实验表明样品中含有 TiO₅ 四方单锥结构和独立的硅氧环状结构。BaTiSi₂O₇ 陶瓷的介电常数在 0.1K~1GHz 频率范围内为 10~8, 介电损耗在 10⁻⁴ 左右。

通过 XRD、SEM、压电常数 d₃₃ 等分析了掺杂氧化物 CaO 和 ZrO₂ 对 Ba₂TiSi₂O₈ 极性玻璃陶瓷性能的影响, 并得出以下结论: 加入氧化钙和氧化锆不会改变主晶相, 但加入氧化锆将使玻璃陶瓷中出现 BaZrSi₃O₉ 第二相; 此外, 加入氧化钙有利于 BTS 晶体的定向析出, 使 d₃₃ 增加, 相反, 加入氧化锆则不利于 BTS 晶体的定向析出, 使 d₃₃ 减小。

关键词: BaTiSi₂O₇; Ba₂TiSi₂O₈; 玻璃陶瓷; 介电性能; 微观结构

Abstract

The paper studies the phase of $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ in the system of $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, and prepares $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ ceramic and polar $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ glass ceramic, analyses the structure and properties of $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$, investigates the crystalline of the polar $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ glass ceramic with additive oxide.

The paper prepares ceramic of $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ by the method of traditional oxide mixture, gives the sintering technology of $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ ceramic with the method of DSC, IR, XRD, Raman, SEM by controlling temperature and composition. It is concluded that it is necessary calcining at 900°C and 1000°C to prepare $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ ceramic. $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ ceramic is sensitive to variety of composition, when the proportion of BaTiO_3 and SiO_2 is under 1:2, the main phase is $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, and there is $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ also; When it is above 1:2, the main phase is $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$; so the proportion of BaTiO_3 and SiO_2 must be strictly controlled at 1:2. Additionally, we calculate the activation energy of $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ phase synthesized by BaTiO_3 and SiO_2 by integrating the curve of DSC, and the activation energy is about 366KJ/mol . We analyze the structure of $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ ceramic by methods of IR, XRD, Raman etc, the results indicate that there is structure of TiO_5 pyramids and independent ring of silica oxide. The dielectric constant of $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ is $10\sim 8$ in the frequency of $0.1\text{K}\sim 1\text{GHz}$, and the dielectric loss is about 10^{-4} .

We analyze the properties of polar $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ glass ceramic with additive CaO and ZrO_2 by XRD, SEM, d_{33} etc. And we conclude that: Additive CaO and ZrO_2 can not influence the main phase, but the phase of $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$ occur; moreover, it is advantage to orientally crystallize BTS with CaO and disadvantage to crystallize BST

with ZrO₂

Keyword: BaTiSi₂O₇; Ba₂TiSi₂O₇; glass ceramic; dielectric properties; microstructure

第1章 绪论

1.1 电子陶瓷材料的发展概况

电子陶瓷材料主要是指具有电功能的一类功能材料,是20世纪70年代后期才逐渐兴起的。我国也是从改革开放的二十年来,伴随着整个陶瓷行业的发展,才逐步对电子陶瓷技术展开了研究与开发。电子陶瓷主要应用于传感器、发光材料、光导材料、激光材料、电子元器件、磁记录材料等。目前,电子陶瓷以其广泛的应用性及巨大的发展前景,越来越成为陶瓷中的新宠,其应用范围正从电容器、滤波器、点火器、磁头和通讯器元件等方面,迅速向航天、航空、卫星以及半导体芯片等高新技术领域进军。

电子陶瓷一般具有较大的禁带宽度,而且其中一些材料由于其结构不对称性,具有压电、热释电及非线性光学性能。从导电性能看,可分为绝缘体、半导体、导体、超导体。由此一般将电子陶瓷大致分类如表1-1^[1]所示。

1.1.1 绝缘陶瓷

绝缘陶瓷历史较早,种类繁多,主要可分为常用绝缘陶瓷、封装和基片用绝缘陶瓷。常用绝缘陶瓷,具有代表性的材料有长石质瓷、高铝质瓷、滑石质瓷、镁橄榄石质瓷和堇青石质瓷等^[1]。用作集成电路基片,要求材料具有高电阻率、绝缘性好、不具有化学活性、导热性好、热膨胀系数小,可耐热处理等^[2,3]。 Al_2O_3 陶瓷是广泛使用的主要基片材料,目前占世界销售市场的90~95%,在卫星通讯和移动通讯方面发挥着重要作用^[4]。

大规模集成电路集成度高、体积小,要求制成多层的配线基片。氧化铝多层配线基片的制备工艺如下:先用流延法工艺制出生坯片,经打孔、印刷导体、印刷氧化铝浆糊,多层放在一起热压后,再经外形修整、烧结、电镀,最后连

接接头引线^[5]。加工制造单位也能制备用于传统及微波集成电路的带激光钻通孔或印刷金属导线的 Al_2O_3 基片材料。带通道的激光钻孔基片业已问世^[4]，这些通道由钨铜复合材料填充密封。由于采用先将氧化铝烧结的制备工艺，后续工艺中因单层陶瓷片没有收缩而能获得相当高密度的引线数。

表 1-1 电子陶瓷分类
Table 1-1 class of electric ceramic

电子陶瓷	电阻率($\Omega \cdot \text{m}$)		
绝缘体	10^{12} 10^9	绝缘陶瓷	
		介电陶瓷	
		铁电陶瓷	
		压电陶瓷	
		热释电陶瓷	
半导体	10^6 10^3 10^0 10^{-3}	半 导 体 陶 瓷	热敏陶瓷
			压敏陶瓷
			湿敏陶瓷
			气敏陶瓷
			光敏陶瓷
			发热体陶瓷
			电容器陶瓷
导体	10^{-6} 10^{-12}	离子导体陶瓷	
		超导陶瓷	

由于 Al_2O_3 与 GaAs 的热膨胀系数相近，这种陶瓷也可以用作 GaAs 大规模集成电路的基片。例如，日本的 Sumitomo 电子公司已利用 Au-Sn 共晶合金成功地将 GaAs 集成电路芯片粘合到 Al_2O_3 陶瓷基片上^[4]，这些芯片被磨成 $450\mu\text{m}$ 厚的薄片，在 $-65^\circ \sim +150^\circ\text{C}$ 温度区抗热震循环 1000 次而不破裂。

BeO 也是一种绝缘材料，虽然其使用没有 Al_2O_3 陶瓷普遍，但美国和欧洲

市场上 BeO 陶瓷基片的销售增长速度比 Al₂O₃ 陶瓷高^[4]。为了改善 BeO 陶瓷的强度，可掺杂少量 MgO 和 ZrO₂，获得材料的断裂强度约提高 100MPa。这种材料被用作薄膜(< 1μm)和厚膜(> 1μm)基片。

表 1-2 电子陶瓷基片材料及性能

Table 1-2 Materials and properties of the electron's ceramics for substrates

材料	介电常数 1MHz	强度 MPa	热膨胀系数(20~200℃) 10 ⁻⁷ /℃	热传导率 W/m·k	烧结温度 ℃
Al ₂ O ₃	9.4	280	65	25	1500
SiC (2%BeO)	42.0	420	37	270	2000
Si ₃ N ₄	7.0	350	23	33	1600
AlN	8.8	350	42	230	1900
BeO	6.8	250	68	290	2000
富铝红柱石	6.5	200	40	7	1400
硼硅酸盐玻璃	4.0	70	30	2	800
玻璃陶瓷	5.0	210	30	5	950
石英+硼硅酸盐玻璃+气孔	3.4	83	32	—	—
堇青石+硼硅酸盐	5.0	147	79	—	—

其他正在开发的绝缘基片材料有氮化物、碳化物、富铝红柱石、堇青石、玻璃及玻璃陶瓷等。研究的材料及性能见表 1-2^[4]。表列性能中，介电常数在减少讯号传播延迟时间方面起着重要作用，介电常数愈小，延迟时间愈短，讯号传播愈快。当介电常数为 3.4 时，讯号传播速度可达 1m/6.5ns^[6]。玻璃及玻璃陶瓷类物质因具有低的介电常数，可望用于高性能计算机上。但材料的机械强度、热传导性有待改善。

使用复合材料作为基片的途径也在开发，如胶体硅-玻璃纤维-水系统材料，其介电常数为 2.5。类似的有含准二维多层结构的陶瓷基纳米复合材料，这种结构是在低温下(< 350℃)，将分子类物质插入到基材晶格的空隙中获得的。

金刚石因具有高热导率而成为很有吸引的具有基片材料。但这种材料难于加工，成本也高。现已开发出制备低成本金刚石薄膜的工艺^[4]，该技术是先将传统金刚石磨料与粘结料混合，制成泥浆并注入模具，然后放到化学气相沉积(CVD)反应器内，加热到700℃以上。在加热过程中，粘结料被燃烧掉，金刚石薄膜从沉积气相(如甲烷气)中形成。虽然获得的产品是廉价的，但其密度只有理论的90%，因此热传导率仅为6w/cm·℃，这两项性能都有待改善，期望热传导率达到10~126w/cm·℃。

1.1.2 介电陶瓷

介电陶瓷材料主要用作电容器的电介质，要求电阻率高、介电常数大、介电损耗小。介电材料的发展是与电容器的发展密切相关的。陶瓷电容器是目前飞速发展的电子技术的基础之一，随着集成电路、大规模集成电路的发展，需要电容器具有轻薄短小的特点，因而多层陶瓷电容器的研制受到了广泛重视^[4]。这种电容器由多层厚度为10~30μm的陶瓷电介质和薄膜内电极组成，介电层间由薄膜电极分隔，可在小体积内获得较大的电容量。

以钛酸钡为基础的高介电常数材料常被选作多层陶瓷电容器的介电层。在BaTiO₃中掺杂一定量的MgTiO₃、CaTiO₃、CaZrO₃等物质，可使居里温度移到室温附近^[7]，介电常数可提高到5000~20000，但介电常数随温度和压力的变化也较大。具有Pb(B₁B₂)O₃化学式的复合钙钛矿型材料(如Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃、Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃等)，因其介电常数高(>20000)、电场依赖性小和烧结温度低而受到重视，其缺点^[4]是介电性能与频率有强的依赖关系，此外在低于居里温度范围内有高的介电损耗及介电温度稳定性差，不适合于作为X7R型电容器。SrTiO₃基材料需要高的烧结温度，因需匹配价格昂贵的高钽含量内电极浆料而不适合于使用在多层陶瓷电容器上。加掺杂剂可能是降低烧结温度的途径之一，如在Sr_{0.1}Ba_{0.3}TiO₃中加入少量的Nb₂O₅、3Li₂O·2SiO₂和Bi₂O₃后，可使烧结温

度降到 1100℃，介电常数达 25000，介电损耗为 2%，绝缘电阻率为 $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ ，介电性能随温度的变化也小^[8]。降低烧结温度还可采用化学方法制粉，如溶胶-凝胶法，熔盐法，水热法，喷雾干燥法等。化学方法制备的粉体粒度细，比表面积高，烧结活性大。日本已开发出 BaTiO_3 、 SrTiO_3 及两者固溶体的球形粉末，平均粒径为 $0.12\sim 0.3\mu\text{m}$ ^[9]。Pennsylvania 州立大学用溶胶-凝胶法法制备出一种 PMN-PT 基介电材料，组成为： $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$ ，介电常数高达 25035^[10]。

除了开发低烧结温度的介电材料以外，对宽温度范围使用的电介质的研究也在进行，目的是希望开发出介电性能温度变化率低的高介电常数材料。如 Boufrou B 等在 $\text{K}_{0.2}\text{Sr}_{0.4}\text{NbO}_3$ 中掺杂 PMN 作为稳定温度系数的辅助组份， Li^+ 盐作为烧结助剂获得具有优良介电性能的材料^[11]。Ogama T 等也已开发出两相混合烧结工艺的介电材料^[12]，这些材料能满足电容器的高介电性及介电温度变化率小的要求。具体制备方法是将微米级 $(\text{Pb}, \text{Sr})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{TiO}_3$ 和 $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 粉末混合，在 $1100^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$ 下烧结而获得，其介电常数为 5000、4000 和 3200。

1.1.3 微波介质陶瓷

微波介质陶瓷材料具有损耗低，频率温度系数小，介电常数高等特点：用微波介质陶瓷材料做成的各类高性能器件，已被广泛应用于卫星电视、雷达、移动通讯、电子计算机及现代医学等众多领域^[13]。

所谓微波是指波长在 $1\text{m}\sim 1\text{mm}$ ，即 $300\text{MHz}\sim 300\text{GHz}$ 范围内的电磁波，可分为 VHF 带 ($300\text{MHz}\sim 3\text{GHz}$)，SHF 带 ($3\text{GHz}\sim 30\text{GHz}$)，EHF 带 ($30\text{GHz}\sim 300\text{GHz}$)。微波器件包括微波谐振腔、滤波器、振荡器、微波集成电路基片、元件、介质天线、输出窗、衰减器、匹配终端、行波管夹持棒等。器件的高性能化、小型化与其所采用的介电材料直接相关。微波陶瓷需要具有优良的电性能，室温时在应力作用下无蠕变或形变，有较大抵抗环境变化的能力和能够与金属

气密封接的特点。

1939年, B.Q Richtmeyer 从理论上提出了介电陶瓷可用谐振腔的设想后, 美国率先开始了微波介电陶瓷材料的研制。70年代美国最先研制出实用化的K38材料, 接着, 日本在80年代提出了R-04C、R-09C等不同类型的微波材料^[14], 法国、德国等欧洲国家也相继开始了这方面的研究。目前, 日本在该领域的研究已经后来居上, 村田、松下、NGK等许多公司都有其各自的微波介电材料体系, 例如: 日本Murata公司已将研究成果转化成产品, 其中TE01 δ 型系列微波介电谐振腔性能达到了 $\epsilon = 24 \sim 92$, $Q = 30000 \sim 1500$, τ_f 为 $0 \sim 4 \text{ppm}/^\circ\text{C}$ (测量范围为 $10\text{GHz} \sim 3\text{GHz}$)^[14], 基本代替了以往的铜质空腔谐振器, 而广泛的应用于各种微波通讯设备中。美国、欧洲也未停止研究工作, 不断有微波介电陶瓷的研究报告发表。

重要的微波介质陶瓷体系有以下几种(表1-3)^[15]: 1. 钙钛矿体系(如 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 等)具有高的Q值。2. 类钙钛矿体系($\text{Ba}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$), 该体系 ϵ 可以在 $20 \sim 90$ (或更高)相当大的范围内变化, Ln^{3+} 可以是镧系元素中任一元素或他们之间的复合, Ba可以部分用Sr、Pb、 Bi_2O_3 置换, 或全部用CaO、 Li_2O 取代或CaO- Li_2O 复合取代。3. 钛铁矿及其与 TiO_2 的固溶体, 如 $\text{MgTiO}_3-\text{TiO}_2$, $\text{ZnTiO}_3-\text{TiO}_2$ 等。4. 稀土铝酸盐体系, 如 LnAlO_3 ; 稀土钛酸盐体系, 如 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 及它们之间的相互复合等; 铌酸盐体系, 如 $\text{M}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$, 其中Nb可以部分为Ta所取代; 多相混合体系, 如 $\text{BaTi}_4\text{O}_9-\text{BaPrTi}_4\text{O}_{12}$ 等^[16]。

在研究与应用过程中, 通过不断改进器件的特点, 根据理论分析和实际应用中的认识, 逐渐了解到微波介电材料需要具备以下几个性能要求:

1. 介电损耗 $\text{tg}\delta$

陶瓷介质在电导和极化过程中有能量消耗, 一部分电场能转化成热能, 单位时间内消耗的电能称为介电损耗, 记为 $\text{tg}\delta$ 。 $Q = 1/\text{tg}\delta$ 称为品质因子, 它是评

介电性能的一个重要参数。介电损耗随材料、结构、使用环境、频率、电压变化而变化，一般的倾向为材料的介电常数越高其 $\text{tg}\delta$ 越大。微波介电材料要求介电损耗越小越好，用于稳定振荡器， Q 至少大于 3000，用于滤波器 Q 至少大于 6000。

2. 介电常数 ϵ

指在介质材料和在真空中建立起的两个电场电能的比率，是衡量电介质存储电荷能力的参数。电子陶瓷介电常数的数值变化范围很大，因不同材料而异。各种材料的介电常数的差异是由于其内部存在不同的极化形式造成的。

表 1-3 几种微波介电陶瓷材料性能

Table 1-3 properties of the microwave of electron's ceramics for substrates

组成	品质因子 ($\times 10^3$)	介电常数	频率温度系数 (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	频率 (GHz)
$\text{BaTi}_9\text{O}_{20}$	8~10	40	+2	4
BaTi_4O_9	7~10	38	+3	9
$(\text{Zr}, \text{Sn})\text{TiO}_4$	8~10	34~37	+20	4
$0.5\text{BaO}0.25\text{MgO}0.25\text{WO}_3$	13	20	-30	10
$\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	10.9	38	+30	5
$\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$	16.8	25	+4.4	10.5
$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 玻璃陶瓷	1.43	12.96	—	8.2

3. 频率的温度系数 τ_f

它是介电常数的温度系数 τ_ϵ 和热膨胀系数 α 的函数：

$$\tau_f = -1/2\tau_\epsilon - \alpha$$

τ_f 反映了随温度变化，频率漂移的程度，最好在 0ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 附近，通常要求在 -10~+15 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 。

1.1.3 压电陶瓷

某些电介质晶体材料可以通过纯粹的机械作用而发生极化，并导致介质两端表面出现符号相反的束缚电荷，这种效应称压电效应，具有压电效应的陶瓷称为压电陶瓷。

自 1974 年发现 BaTiO_3 具有压电性以来的 40 多年时间里，压电陶瓷材料及用压电陶瓷材料制作的压电陶瓷器件有了很大的发展。压电陶瓷材料主要有钛酸钡、钛酸铅、锆钛酸铅(PZT)、改性 PZT 和其他三元体系。目前应用最多的是 PZT 和改性 PZT。压电陶瓷的优点是价格便宜，易于批量生产，能控制极化方向，通过掺杂不同组分控制压电特性。压电陶瓷的应用非常广泛，例如，利用电压效应产生的高电压可以爆发火花，制成各种点火栓；利用压电体在交流电压作用下伸缩的原理，可制成压电振子，用于超声波洗衣机、声呐、超声检测等。

随着电子元器件朝着小型化、高性能化、高可靠性等方向的发展，对压电陶瓷材料提出了更高的要求^[17]：(1) 电功率和机械强度要高；(2) 机电转换效率要高；(3) 各种特性的温度系数要小，居里点要高；(4) 稳定性要好。

1.2 极性定向玻璃陶瓷

玻璃陶瓷，是通过玻璃的控制晶化而获得的一类多晶材料。玻璃陶瓷产生于五十年代末期^[18,19]，在其四十几年的发展中，人们制备出一种性能优越、应用前景广泛的玻璃陶瓷，即晶粒定向玻璃陶瓷。所谓的晶粒定向玻璃陶瓷就是玻璃样品中析出的晶粒沿某一特定的方向生长，属于极性非铁电材料，也就是说玻璃定向生长的晶体是有极性的，具有压电和热释电性能^[20-22]。由于定向玻璃陶瓷是在特定方向上进行了析晶，故具有各向异性的特点，如在 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 玻璃陶瓷中，没有晶化时抗折强度仅为 50MPa，而定向晶化后强度可达 640MPa，

可见材料在定向晶化后抗折强度大幅度提高^[18]。极性定向玻璃陶瓷是一种良好的压电材料。其研究的主要系统有 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 、 $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 、 $\text{SrO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 、 $\text{BaO}-\text{SrO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 以及 $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 等^[23-25]。它们对应的非铁电相分别为 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 Li_2SiO_3 、 $\text{LiAl}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (BTS)、STS、BST 以及 $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 。这些晶体的定向层厚度约为 200-500 μm ^[18]。其中 BTS(STS、BSTS)在工艺和应用方面是比较成熟的一种玻璃陶瓷。另外还有铁电相的 LaBGeO_5 系统^[26]。 $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 系统中析出 BTS 的最优组成为 $2\text{BaO}-\text{TiO}_2-3\text{SiO}_2$ ，X-ray 粉末衍射鉴定出^[27,28]唯一晶相为 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (钡钛硅石)，简称 BTS。BTS 的空间群为 $P4bm$ ，四方晶系，C 轴为极轴。由红外光谱(IR)分析知^[27-30]：BTS 晶体的结构单元为 Si_2O_7 四面体和 TiO_5 四方单锥。他们连接成平行于 $\{001\}$ 面的平面层，层与层之间由 Ba^{2+} 连接。该结构中 Ti^{4+} 的配位数为 5，位于四方锥的中心； Ba^{2+} 的配位数为 10。STS ($\text{SrO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$) 是非铁电晶体，与 $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 系统结构相似(类质同晶)，它的主晶相 $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 。

在极性玻璃陶瓷中，除了非铁电玻璃外，还有铁电玻璃陶瓷。所谓铁电玻璃陶瓷就是玻璃中析出的玻璃晶相是铁电晶体，如 BaTiO_3 、 NdNbO_3 、 $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ 、 PbTiO_3 等，它们存在自发极化，在无外电场作用时，取向是随机杂乱的，不能表现出宏观的压电性。施加外电场，能重新取向，具有了压电性。对于大部分系统的铁电玻璃陶瓷而言，在熔制中，为了使玻璃易于形成，组成中都有一定量的 SiO_2 或 B_2O_3 等玻璃形成体，玻璃晶化后，在铁电相的周围存在着低介电常数的残余玻璃相，而这些玻璃相是非铁电的。它们的存在给玻璃陶瓷的有效极化增加了困难，不易在外电场作用下极化取向，显示不出或只显示出很弱的宏观压电性，使其应用受到限制。而非铁电玻璃陶瓷存在自发极化，晶粒定向排列，不需外电场作用，而且极化稳定，适宜制作高温高压环境作业的器件，极具发展前途。

总之，定向玻璃陶瓷的特点可以归纳为如下^[20,21,23,28-30]：

1. 制备方法简单。这是由于定向玻璃陶瓷是非铁电的，晶粒在适宜的热处理中择优生长。

2. 不存在易老化和退极化，其性能可以长期保持稳定，适合制作高温、高压环境作业的器件。

3. 介电常数和介电损耗小， $d_h \times g_h$ 和 FM_V 比一般材料高，具有较高的机械强度和优良的化学稳定性，能与水、金属铝等介质形成较好的声学抗阻匹配。

4. 采用通常的玻璃制备工艺和高梯温热处理工艺等，可制作出面积大，异型的定向极性玻璃陶瓷材料，器件成本低。适宜制作压电和热释电器件。

1.3 BaO-TiO₂-SiO₂体系的研究概况

由于BaO-TiO₂-SiO₂体系中有压电相钡钛硅石(Ba₂TiSi₂O₈)，而受到广泛研究^[18]。在该相中有TiO₅四方单锥，Roberts等在自然杂志上，用Ba₂TiSi₂O₈为例，指出具有层状硅钛酸盐结构和TiO₅四方单锥的矿物可能具有热释电性能^[31]。此外，据报道，BaVSi₂O₇含有VO₅单锥，具有铁磁性能^[32]。BaTiSi₂O₇中可能存在钛氧四方单锥。

关于BaTiSi₂O₇的结构方面的信息很少，仅有Köppen和Dietzel^[33]报道过关于BaTiSi₂O₇化合物的光学和热力学性能，同时给出了BaTiSi₂O₇的X衍射图谱。Cleek和Hamilton^[34]在研究BaO-SiO₂-TiO₂系统玻璃化组成范围时发现这种组成很容易形成稳定的玻璃相。这种组成不均匀熔融容易形成孪晶，单晶结构还没有确定，因此钛的配位多面体(如：BaTiO₃中为八面体，Ba₂TiSi₂O₈中为四方单锥，Ba₂TiO₄中为正四面体)和硅氧网络体的种类并不知道。Stassen等^[32]发现BaTiSi₂O₇中可能存在钛氧四方单锥，硅氧骨架有很大可能是Si₄O₁₂链。同时他们还指出BaTiSi₂O₇结构和BaVSi₂O₇结构相似。Köppen和Dietzel^[33]还发现在650~660℃发生相变反应，可能是单斜结构(β相)向四角HT相(α相)转变的可逆

反。 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料介电常数在10左右，介电损耗较小^[35]。

1.4 研究目的及内容

由于 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 陶瓷介电常数、介电损耗较小，有望用于基板材料、微波介电材料。此外， $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 含有 TiO_5 四方单锥，如能使其定向排列，应具有压电性能而可用作压电材料。目前，关于 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 的研究资料不多，因此本试验制备并研究了 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 陶瓷以望得到较优的性能。

本文具体研究内容如下：

(1) 通过调节组成、烧结温度，利用 XRD、DSC 确定了传统氧化物混合法制备 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 陶瓷的工艺制度；

(2) 利用 XRD、IR、Raman、SEM 测试手段研究了 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 陶瓷的相结构及显微组织；

(3) 在 0.1K~1GHz 频率范围内测量了 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 陶瓷的介电常数和介电损耗，分析了其随频率的变化规律；

(4) 测量了 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 陶瓷的体电阻率；

(5) 制备了 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 极性玻璃陶瓷，研究了掺杂 ZrO_2 , CaO 对极性玻璃陶瓷性能的影响。

第 2 章 实验过程及研究方法

2.1 陶瓷的制备

本文选取分析纯的钛酸钡和二氧化硅为起始原料（配料前预先进行定量标定），采用传统氧化物工艺制备钡钛硅体系陶瓷。具体方法如下：首先，按摩尔比 2:3、1:2、1.05:2、1:2.05 分别用电子天平称量配料，用行星磨进行球磨混料（去离子水及少量乙醇作为助磨剂， ZrO_2 磨介），球磨混料 10h 后将浆料于 120°C 下烘干 24h，然后在 900°C 、 1000°C 预烧 12h。

将预烧粉料二次湿磨 12h，于 120°C 干燥 24h，然后加入粘结剂进行造粒，压片（圆片直径 $\Phi 11.5\text{mm}$ ，高度 1~2mm，成型压强为 100MPa）。试样在 636°C 排胶后，分别在 1130°C ~ 1160°C 进行烧结，烧结时间分别为 6、8、10、12、24、48h。图 2-1 给出了传统氧化物法制备钡钛硅体系陶瓷的工艺流程图。

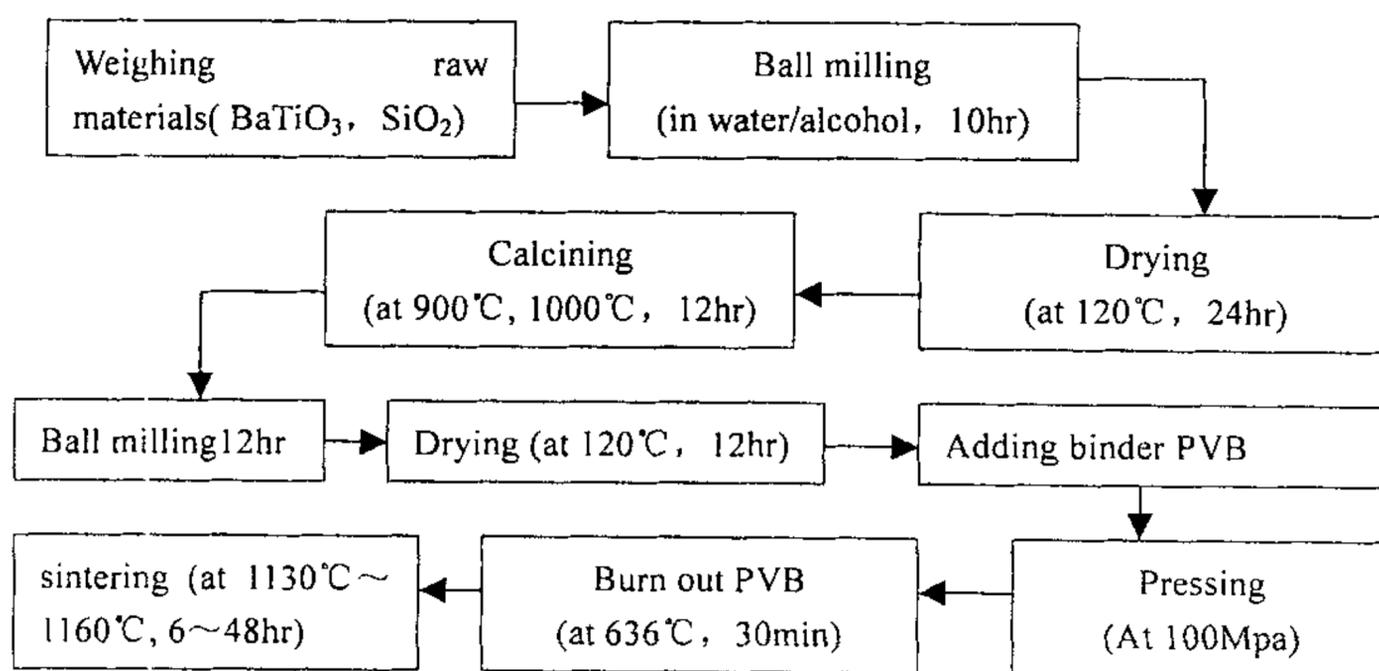


图 2-1 传统氧化物法制备钡钛硅陶瓷的工艺流程
Fig 2-1 Experimental procedure of BTS ceramics prepared by Conventional mixed-oxide method

2.2 成型剂的选择

SiO_2 为瘠性料，为了使常温下能将粉料颗粒粘结在一起，使坯料具有成型性能并具有一定的强度，需要加入粘结剂。常用的粘结剂有糊精、聚乙烯醇(PVA)、羧甲基纤维素、聚醋酸乙烯酯、聚苯乙烯、桐油、聚乙烯酸羧丁酯(PVB)。粘结剂的选择应遵循下列要求^[36]：(1) 能较好的湿润和吸附在坯料颗粒表面；(2) 粘合性强，表面张力大，有利于成型并能保证坯体强度；(3) 与粉料颗粒不会发生化学反应；(4) 具有宽的挥发温度范围，尽量少的残留灰分。PVA 为最常用的粘结剂，但是如果坯料中含有某些氧化物(如 CaO 、 BaO 、 ZnO 、 B_2O_3)和某些盐类(如硼酸盐、磷酸盐)，则他们和 PVA 会生成一种有弹性的络合物，不利于成型^[36]。因此本实验选用了 PVB。

通过实验，我们最终将 PVB 的加入量定在 4% 的比例。为了确定排胶的具体温度范围，我们用压好的素坯做热重实验。通过对热重数据的分析，发现 650~700℃ 左右，排胶过程已基本完成。另外，根据重量损失计算，在 636℃ 时，压坯的失重率最大，约为 3.8%，这与当初压坯中掺入成型剂的比例非常接近，上述实验说明 636℃ 排胶过程结束，PVB 已经基本上被完全排出。

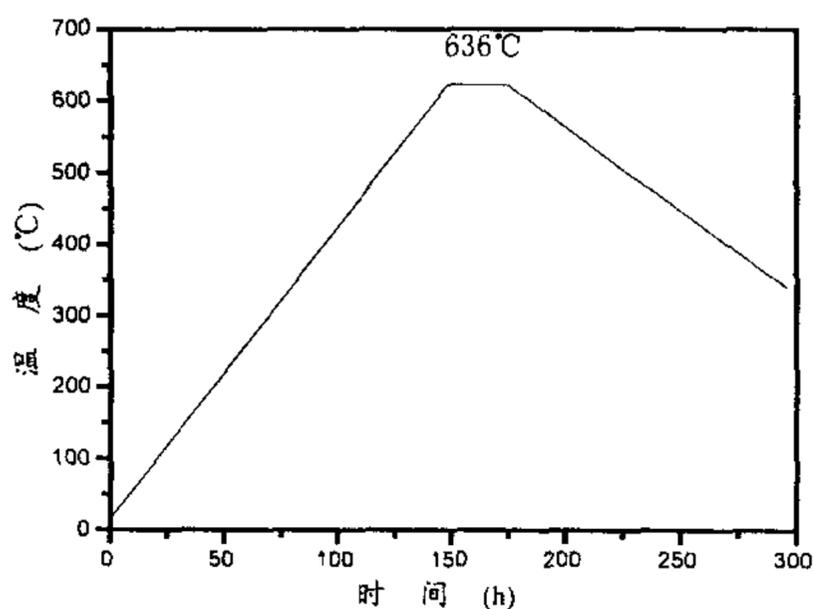


图 2-2 排胶曲线

Fig 2-2 Curve of burning out PVB

鉴于上述结论，为了使成型剂更彻底地被排出，我们将排胶工艺设计如图 2-2 所示，为了防止压坯开裂，缓慢升温到 636℃，保温 30min 后，随炉自然冷却至室温备用。

2.3 被银

被银就是在瓷件表面上涂覆一层高电导率、结合牢固的银薄膜作为电极。被银的方法很多，本文采用简单易行的烧渗银法被银。为了保证电极的电导性能良好，同时避免电导材料扩散到基体内部而对介电损耗产生影响，电极层要求涂布均匀且厚度适当，一般为 0.01~0.02mm^[37]。

为防止银浆开裂，涂布好银浆的陶瓷片首先在室温下静置 24h 干燥，然后至于马弗炉中，加热至 550℃，保温 30min，自然冷却后备用，被银曲线如图 2-3 所示。

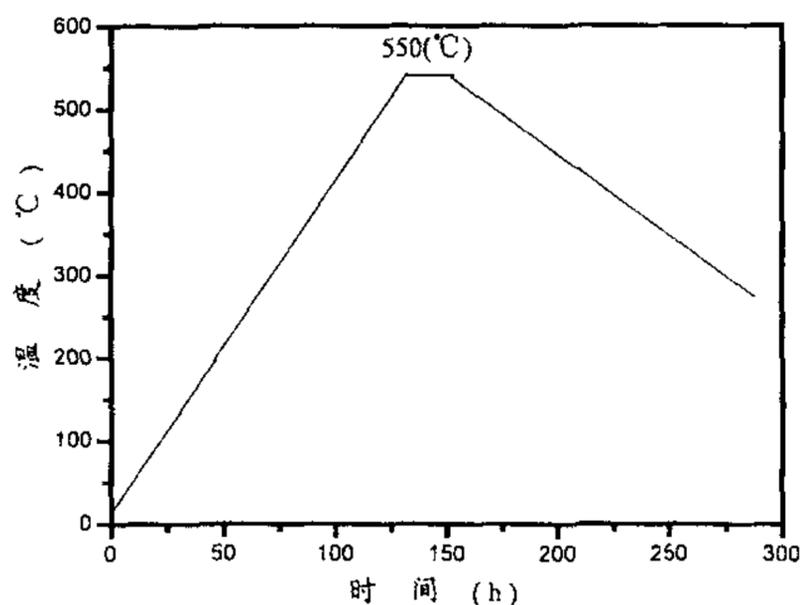


图 2-3 被银曲线

Fig 2-3 curve of electroding silver paste

2.4 极性玻璃陶瓷的制备

2.4.1 玻璃制备

基础玻璃的化学式为 $1.2\text{BaO}-1.0\text{TiO}_2-2.6\text{SiO}_2$ ，采用化学纯等级的 BaCO_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 CaCO_3 、 ZrO_2 试剂配料，将配合料放入铂金坩锅内，置于硅钼棒电炉中熔化 6~8 小时，熔化温度为 $1450\sim 1550^\circ\text{C}$ 。将熔化好的玻璃液体倒入石墨模具中，制成长方形试样，在马弗炉中退火，温度为 $600\sim 700^\circ\text{C}$ ，保温 4~6 小时。

2.4.2 玻璃陶瓷制备

将玻璃试样置于恒温晶化炉中，按恒温场晶粒定向晶化工艺的温度制度分别升温至 940°C 、 960°C 、 980°C ，并保温 5~10 小时使玻璃定向析晶。

2.5 组成结构及性能分析测试

2.5.1 差热扫描量热法 (DSC)

差热扫描量热法是在程序控温下，测量物质和参比物的功率差和温度关系的一种技术。当试样发生任何物理或化学变化时，所释放或吸收的热量使试样温度高于或低于参比物的温度，从而相应的在 DSC 曲线上可以得到放热或吸收峰。

试样研磨成 100 目的粉末，重量为 30mg。采用 NETZSCH STA 449C 高温差热分析仪。测试条件：试样容器为铂，保护气体为 Ar，升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ，测量范围为室温至 1200°C 。

2.5.2 X 衍射粉末衍射物相分析 (XRD)

陶瓷研磨成 100 目的粉末，在 X 射线衍射仪上测定 X 射线衍射图谱，结果与 JCPDS 标准卡片对比，确定玻璃陶瓷中的晶相。所用的衍射仪为日本理学

D/max-III C 型, X-射线管功率: 3kw; 电压: 50kv; 靶材为 Cu 靶, 扫描速度为 4 deg/min, 步宽为 0.02deg。

2.5.3 红外吸收光谱分析 (IR)

红外光谱是当一束红外光照射物质时, 被照射物质分子吸收其中部分能量, 转变为分子的振动和转动能量, 使分子固有的振动和转动从低能级跃迁到较高能级, 这种跃迁在光谱上产生吸收光谱。物质受到红外照射产生吸收的条件: 红外辐射的频率必须与分子的振动频率相同; 振动务必伴随偶极矩的变化。红外吸收带的波长位置及吸收带的强度反映物质分子结构的特点: 吸收带的位置可以用来鉴定未知物的分子结构; 吸收带的强度可以用来对分子的组成或其化学基团的含量进行定量分析。

本实验样品先磨至 200 目, 选用 KBr 作为参比物, 样品与溴化钾以 3:160 的比例充分混合后, 缓慢加压约至 15MPa, 维持一分钟即可获得透明薄片, 进行测试。测得的红外吸收光谱图对照标准图谱, 用来分析粉料网络基团的类型、结构单元的排列、离子配位状态的结构信息。

测试采用 FTIR 吸收光谱仪。测量范围 $4000\text{cm}^{-1}\sim 300\text{cm}^{-1}$; 最小分辨率为 2cm^{-1} 。

2.5.4 喇曼光谱分析 (Raman)

光子与物质分子相互碰撞, 可以产生弹性碰撞和非弹性碰撞。在弹性碰撞过程中, 没有能量的交换, 光子仅仅改变了传播方向, 这种散射现象称为瑞利散射。在非弹性碰撞过程中, 散射光不仅改变了传播方向, 而且光子的频率也发生了变化, 这种散射现象称为喇曼散射。喇曼光谱与红外光谱从不同的侧面研究了分子的振动。只有分子中的极性基团和不对称分子的振动产生的偶极矩

变化,才显示红外活性。对喇曼光谱来说,则截然不同,它是由分子振动存在极化率变化而引起的。一般用下述规则^[38]来判断分子的红外活性和喇曼活性:

(1) 对于具有对称中心的分子,如 CS_2 、 CO_2 等线性分子,红外活性和喇曼活性是互相排斥的;(2) 不具有对称中心的分子,如 H_2O 、 SO_2 等,其红外和喇曼活性是并存的;(3) 有少数分子的振动对红外和喇曼都是非活性的。

测试采用变温宽谱或光学性能测试系统。测量范围为 200~2400nm;分辨率为 0.05nm;精度为 0.2nm;温度范围为 40~800K。

2.5.5 扫描电镜形貌分析 (SEM)

陶瓷片经真空镀碳膜后,在扫描电镜下观察其断面形貌。测试采用日本日立公司 S-450 型扫描电镜,加速电压 2~30kv;放大倍数 20~20000 倍;分辨率 60Å。

2.5.6 相对密度的测定

采用排水法(阿基米德法)对试样密度进行测定,经洗净的试样置于烘箱中,在 105~110°C 下烘干 6h,冷却至室温后称量试样的质量,然后再放入烘箱中 1h,冷却称重,试样干燥至两次称重之差不大于前一次的 0.5% 为恒重,记为 m_1 。将试样置于沸水中煮沸 2h,自然冷却后取出,用湿布拭去其表面水分,称其质量为 m_2 ,将试样浸入水中测量其排开液体的质量为 m_3 ,则试样的

$$\text{体积密度 } \rho_{\text{体积}} = \rho_{\text{水}} \times m_1 / (m_2 - m_3) \quad (2-1)$$

$$\text{相对密度 } \rho = \rho_{\text{体积}} / \rho_{\text{理论}} \quad (2-2)$$

2.5.7 介电性能测试

介电常数:指在介质材料和在真空中建立起的两个电场电能的比率,是衡

量电介质存储电荷能力大小的参数。

可以用平行板电容器的电容计算公式推导出陶瓷圆片试样的介电常数计算公式。具体如下：

对于电极面积为 A ，间距为 t 的平行板电容器，若不考虑边缘的电场畸变，则极板间的真空电容为：

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 A}{t} = 0.08854 \frac{A}{t} \quad (\text{pF}) \quad (2-3)$$

对于直径为 D 的圆片结构，上式变为：

$$C_0 = \frac{D^2}{14.4t} = 0.06954 \frac{D^2}{t} \quad (\text{pF}) \quad (2-4)$$

$$\text{则：} \quad \varepsilon = \frac{C_m}{C_0} \quad (2-5)$$

式中 C_m ——实测电容

根据不同的测量频率范围，介电常数和介电损耗采用不同的数字电桥测试。0.1KHz~200kHz 范围内采用 TH2816 型数字电桥测试；1M~1GHz 范围内采用 HP Agilent 4396A 精密网络/阻抗分析仪测试。

2.5.8 压电常数 d_{33} 测量

压电常数是反映力学量(应力或应变)与电学量(电位移或电场)间相互耦合的线性响应系数。

当沿压电陶瓷的极化方向(z 轴)施加压应力 T_3 时，在电极面上产生电荷，则有以下关系式：

$$D_3 = d_{33} T_3 \quad (2-6)$$

式中 d_{33} ——压电常数，脚标中第一个数字指电场方向或电极面的垂直方

向，第二个数字指应力或应变方向；

T_3 ——压应力；

D_3 ——电位移

本实验采用中科院 ZJ-2 型准静态 d_{33} 测量仪测试试样的 d_{33} 值，单位为 PC/N^{-1} 。样品厚度约为 1mm，测量频率为 100Hz。

2.5.9 电阻率的测量

本实验采用高阻仪(I-V&C-V Meter)测量样品的电阻，利用公式：

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (2-7)$$

式中 R ——电阻；

ρ ——电阻率；

L ——样品厚度；

S ——横截面积

来计算样品的电阻率。

第 3 章 烧结工艺

3.1 相图分析

相图和材料科学之间，有着广泛而又密切的联系。在发展新材料，改善材料性能和设计制备流程时，系统的相关性和平衡作用，往往是考虑的主要因素之一，决定着材料的显微结构和性能。

关于陶瓷系统相图的工作可追溯至本世纪初叶。早期研究的组元主要是氧化硅、氧化铝、碱和碱土金属的氧化物。目前，组元除氧化物外，已扩展至硫化物、氮化物、氧氮化物和碳化物等，广泛涉及各种结构材料 and 功能材料。

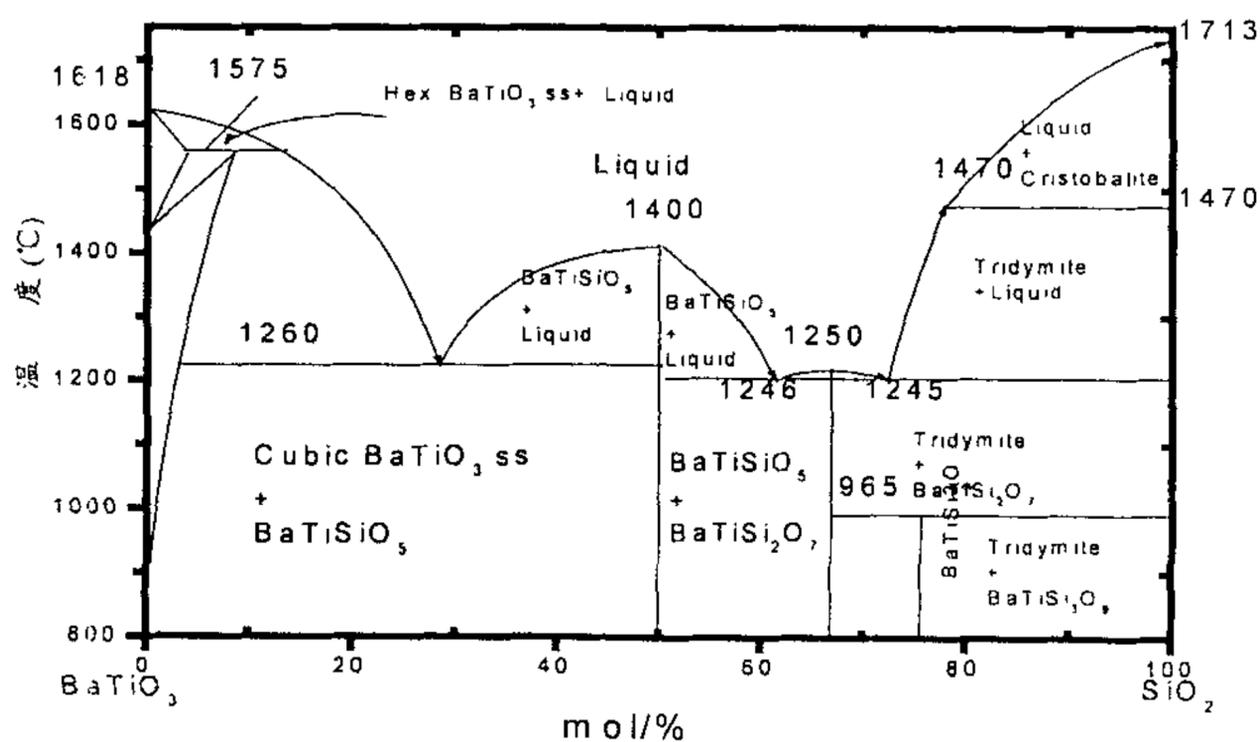


图 3-1 BaTiO₃-SiO₂ 相图

Fig.3-1 phase of BaTiO₃-SiO₂

1955年 D.E. Rase 和 Rustum Roy 给出了 BaTiO₃-SiO₂ 体系的二元相图^[39]，如图 3-1 所示。从相图中我们可以看出，该相图可在 BaTiO₃:SiO₂=1:1 处分成

两个简单二元系统，在该处形成一致熔融化合物 BaTiSiO_5 ，其熔点为 1400°C 。化合物 BaTiSiO_5 与 BaTiO_3 形成共晶体系，低共熔点位于 BaTiO_3 为 66.6% 处，相应的共晶线位于 1260°C 。化合物 BaTiSiO_5 右侧的系统较复杂，但是我们研究的 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 就出现在该相图中。从图中可以看出， $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 的熔点为 1250°C ，与其左右两个低共熔点 ($\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 和 BaTiSiO_5 1246°C ， $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 和 SiO_2 1245°C) 仅分别相差 4°C 和 5°C ，同时，两个低共熔点的组成变化较小，分别在 BaTiO_3 约为 30% 和 35% 处。

此外， $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 是一致熔融化合物，纯 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 在 $\text{BaTiO}_3:\text{SiO}_2=1:2$ 处生成。当 SiO_2 含量大于 66.6% 时，在 1245°C 低共熔点，有液相转变为鳞石英和 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ ，但是该处 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 为高温稳定低温不稳定相，在 965°C 和 SiO_2 发生反应，反应方程式为：



当 SiO_2 含量在 50%~66.6% 时，在 1246°C 低共熔点同时析出 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 和 BaTiSiO_5 。

综上所述， $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 相具有如下特点：(1) 熔点和低共熔点温度相差较小；(2) 两个低共熔点的组成变化较小；(3) 随 SiO_2 含量的上升，由稳定相变为不稳定相。

因而， $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 的制备能够采用 BaTiO_3 和 SiO_2 混合，发生固相反应而获得。反应方程式： $\text{BaTiO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ ，属于加成反应。

固相反应与一般气、液反应相比在反应机构、反应速度等方面有自己的特点：(1) 与大多数气、液反应不同，固相反应属于非均相反应。因此参与反应的固相相互接触是反应物间发生化学作用和物质输送的先决条件。(2) 固相反应开始温度远低于反应物的熔融或系统的低共熔温度，通常相当于一种反应物开始呈现显著扩散的温度，常称为泰曼温度或烧结开始温度。对于不同物质的泰曼温度与熔点 T_m 之间存在着一定的关系。例如对于金属为 $0.3\sim 0.4T_m$ ；盐类

和硅酸盐则分别为 $0.57T_m$ 和 $0.8\sim 0.9T_m$ 。 $BaTiSi_2O_7$ 的熔点是 1250°C ，根据泰曼等人的观点^[40]，其固相反应的温度在 $1000^\circ\text{C}\sim 1125^\circ\text{C}$ 之间。

3.2 差热分析

图 3-2 给出了组成为 $BaTiO_3:SiO_2=1:2$ ，升温速率分别为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的 DSC 曲线。在 1160°C 附近均发现有放热峰，但速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的峰形比速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的峰形陡，说明在 1160°C 附近有热效应产生。Speil 等在各种升温速率下研究了升温速率对高岭土的影响，研究结果表明，程序升温速率越大，峰的形状越陡，因此采用高的升温速率有利于小的相变的检测，即提高了检测的灵敏度^[41]。本实验在 1160°C 附近有放热峰，根据相图 3-1，我们认为应是发生了固相反应 $BaTiO_3 + SiO_2 \rightarrow BaTiSi_2O_7$ 。

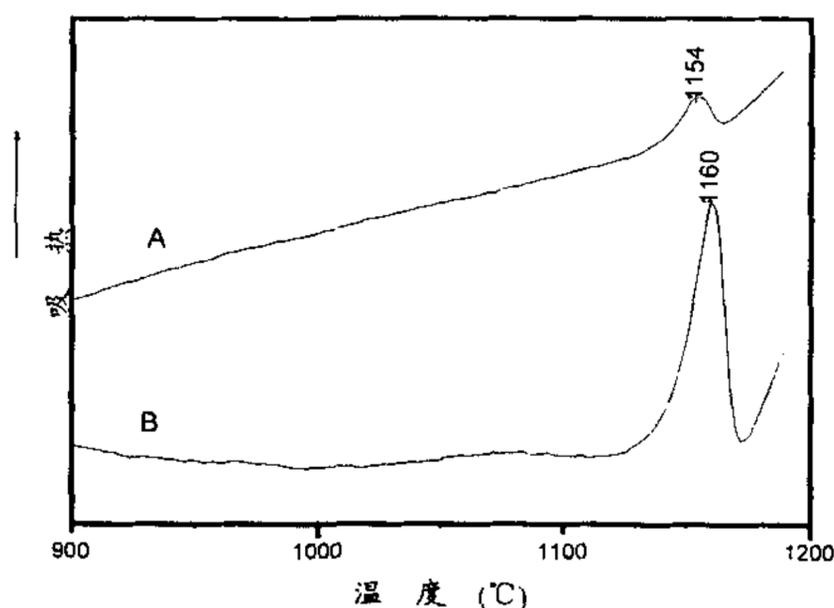


图 3-2 DSC 曲线

A 组成 $BaTiO_3:SiO_2=1:2$ ，升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$

B 组成 $BaTiO_3:SiO_2=1:2$ ，升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$

Fig.3-2 DSC curves

A $BaTiO_3:SiO_2=1:2$ at heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$

B $BaTiO_3:SiO_2=1:2$ at heating rate of $20^\circ\text{C}/\text{min}$

DSC 研究反应动力学的主要前提是反应进行的程度与反应放出或吸收的热效应成正比, 即与 DSC 曲线下的面积成正比, 则反应的变化率 α 可表示为:

$$\alpha = \frac{H}{H_T} = \frac{S'}{S} \quad (3-1)$$

$$1 - \alpha = \frac{H - H_T}{H_T} = \frac{S - S'}{S} = \frac{S''}{S} \quad (3-2)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{H_T} \frac{dH}{dt} \quad (3-3)$$

式中 H —— 温度 T 时的反应热;

H_T —— 反应的总热量;

S' —— 从 T_0 到 T DSC 曲线下的面积;

$$S'' = S - S'。$$

因此, 反应动力学方程式:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E/RT} (1 - \alpha)^n \quad (3-4)$$

两边积分得:

$$\frac{[(1 - \alpha)^{1-n} - 1]}{(1 - n)} = \frac{AE}{\beta R} P(x) \quad (3-5)$$

$P(x)$ 近似为:

$$\log P(x) = -2.315 - 0.4567E/RT \quad (3-6)$$

方程(3-5)两边取对数后与方程(3-6)联立得:

$$\log \beta = \log \frac{AE}{RF(\alpha)} - 2.135 - 0.4567E/RT \quad (3-7)$$

$$\text{式中 } F(\alpha) = \frac{[(1 - \alpha)^{1-n} - 1]}{1 - n} \quad (3-8)$$

β ——升温速率。

通过对图 3-2 积分计算, 得到升温速率为 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的 DSC 曲线的积分面积为 24.203, α 为 0.5 时的温度为 1157°C ; 升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的 DSC 曲线的积分面积 6.6780, α 为 0.5 时的温度为 1155°C 。分别代入式(3-7), 将两式相减得:

$$\log 20 - \log 10 = 0.4567E \left(\frac{1}{1155R} - \frac{1}{1157R} \right) \quad (3-9)$$

计算得到活化能 E 为 $366\text{KJ}/\text{mol}$ 。

活化能反映了物质的晶格能和结构状态的稳定性, 对于 BaTiO_3 和 SiO_2 生成 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 来说, 其活化能 E 为 $366\text{KJ}/\text{mol}$, 相对来说较高, 质点迁移需要较高的能量, 即活性较低。

3.3 晶相鉴定

图 3-4 给出了 BaTiO_3 和 SiO_2 组成为 1:2 的预烧粉体的 XRD 粉末衍射谱。

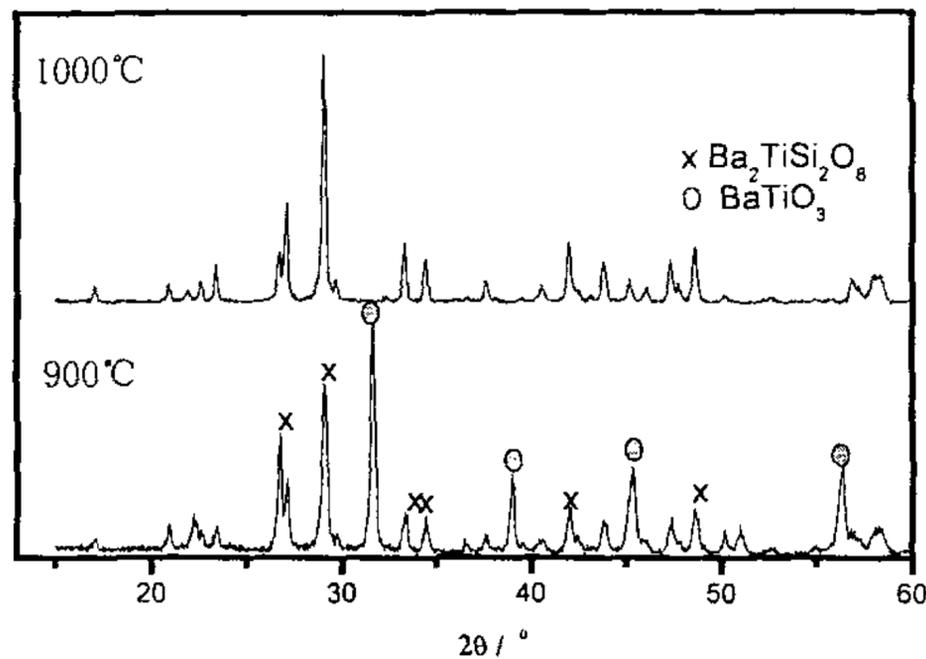


图 3-4 组成为 1:2 陶瓷 900°C 、 1000°C 预烧后 XRD 粉末衍射谱

Fig 3-4 XRD pattern of powders calcined at 900°C 、 1000°C for the composition of 1:2

从图可见 900℃ 预烧粉体含有 BaTiO_3 和 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 两相。然而 1000℃ 预烧粉体的 XRD 图谱有明显峰位变化, 说明有固相反应发生, 最强峰和次将峰对应 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, 故其主晶相为 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 相, 但未获得 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 相。

图 3-5 为上述 1:2 组成粉体, 在 1115℃、1130℃、1145℃ 烧结的 XRD 图谱。对照 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 标准 XRD 图谱(图 3-6), 可见 1115℃~1145℃ 烧结陶瓷的主晶相均为 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 。同时, 随着烧结温度的升高, 杂相的含量越来越少。

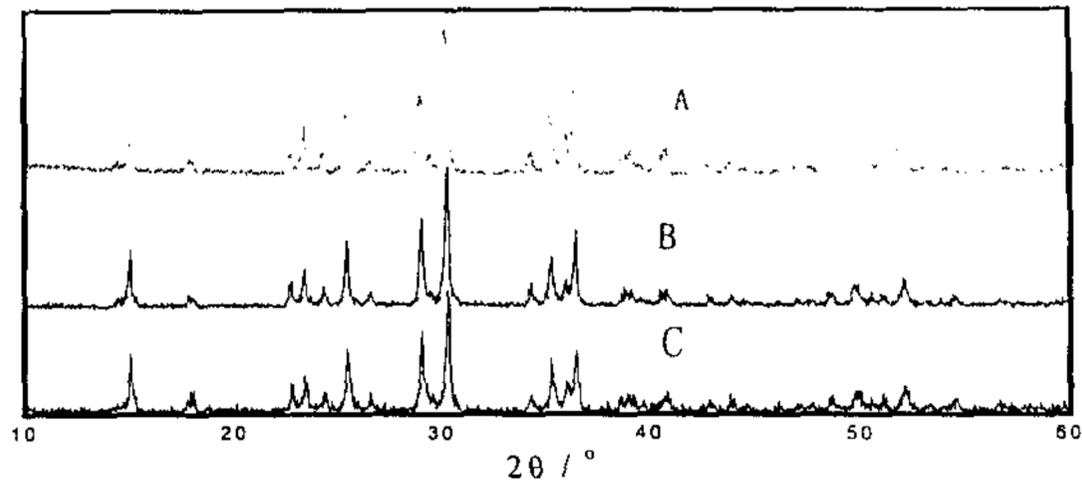


图 3-5 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 陶瓷烧结 XRD 图谱

A 1115℃, B 1145℃, C 1130℃

Fig 3-5 XRD patterns of $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ ceramic

A 1115℃, B 1145℃, C 1130℃

3.4 组成的影响

图 3-7、3-8 分别给出了 $\text{BaTiO}_3:\text{SiO}_2=1:2.05$ 、 $1.05:2$ 的陶瓷在 1145℃ 烧结的 XRD 图谱。图 3-6 给出了 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 标准 XRD 图谱, 发现: 由于 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 相的次强峰位和 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 相的最强峰位很近, 容易被 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 相的最强峰所掩蔽; 反之, $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 相的最强峰易被 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 相的次强峰所掩蔽。参照图 3-6, 发现: 组成为 $1.05:2$ 的陶瓷主晶相为 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, 同时含有 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 相; 组成为 $1:2.05$ 的陶瓷主晶相为 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$, 同时含有 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 相。另外在 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 相和 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 相中间还有很多杂相, 很难分清。

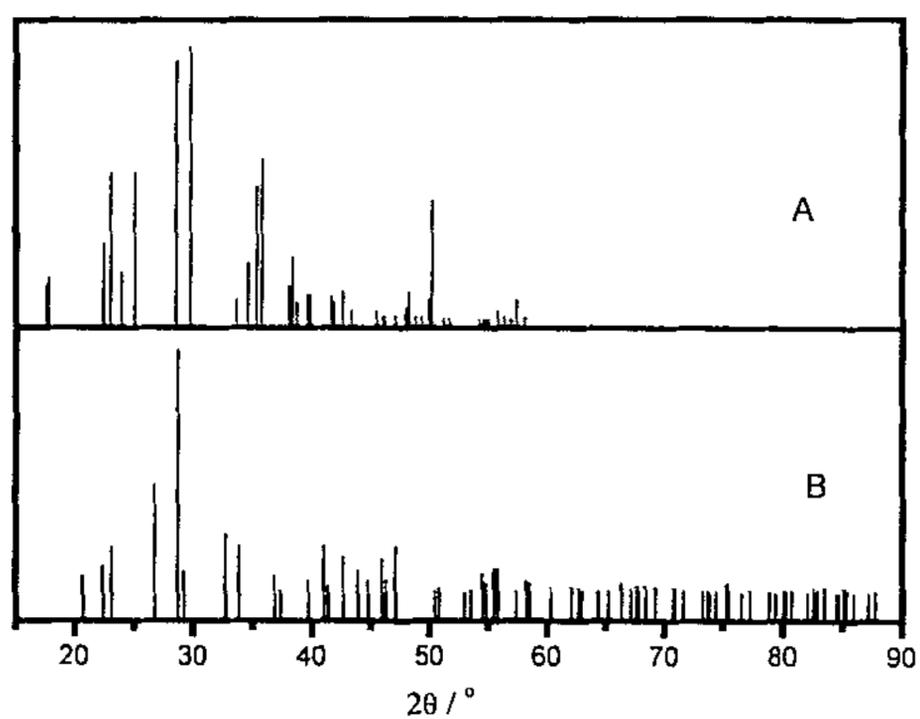


图 3-6 标准 XRD 图谱 A $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ B $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$
Fig 3-6 Standard XRD pattern for A $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ B $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$

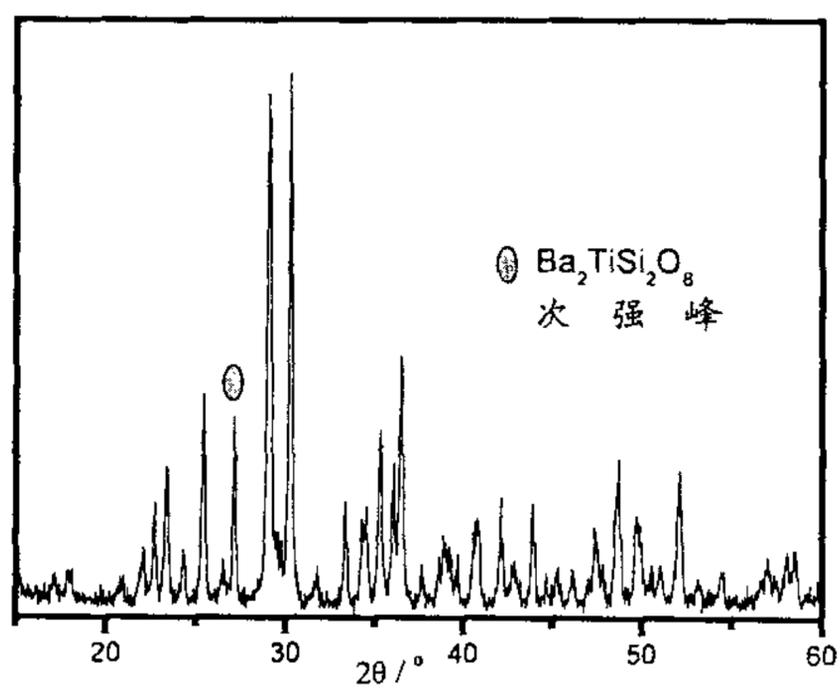
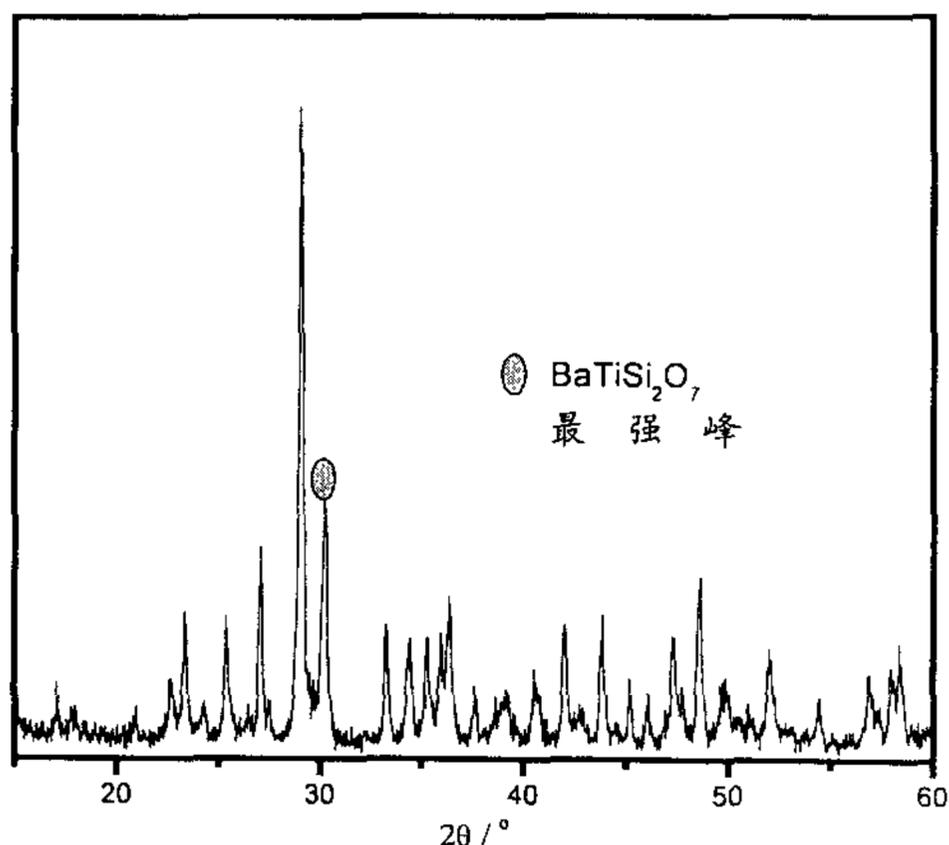


图 3-7 组成为 $\text{BaTiO}_3\text{-SiO}_2=1\text{-}2.05$ 陶瓷, 1145°C 烧结 XRD 图谱
Fig 3-7 XRD pattern of ceramic sintering at 1145°C
for the composition of 1:2.05

图 3-8 组成为 $\text{BaTiO}_3:\text{SiO}_2=1.05:2$ 陶瓷在 1145°C 烧结 XRD 图谱Fig 3-8 XRD pattern of ceramic sintering at 1145°C
for the composition of 1.05:2

综上所述，可以看出 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 相对组成变化相当敏感，少量加入 BaTiO_3 或 SiO_2 就会引起相含量的很大变化，造成 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 相纯度明显下降。因此制备纯 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 陶瓷要严格控制 BaTiO_3 和 SiO_2 比为 1:2。

3.5 本章小结

$\text{BaTiO}_3\text{-SiO}_2$ 相图表明 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 是 BaTiO_3 和 SiO_2 的一致熔融化合物，纯 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 在 $\text{BaTiO}_3:\text{SiO}_2=1:2$ 处获得。 BaTiO_3 与 SiO_2 加合生成固相反应方程式为： $\text{BaTiO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 。根据泰曼等人提出的熔点与固相合成反应温度的关系式^[40]，由 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 熔点 1250°C 可知其固相反应的温度一般应在 $1000^\circ\text{C} \sim 1125^\circ\text{C}$ 之间。

差热分析结果表明，组成为 $\text{BaTiO}_3:\text{SiO}_2=1:2$ 的粉末，在 1160°C 左右有放

热峰，说明在该温度下发生固相反应 $\text{BaTiO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 。

通过分析 1115℃、1130℃、1145℃ 烧结陶瓷的 XRD 图谱，对照 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 标准 XRD 图谱，发现 $\text{BaTiO}_3:\text{SiO}_2=1:2$ 组成体系的主晶相均为 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 。同时随着烧结温度的升高，杂相含量越来越少。因此最佳烧结温度可确定为 1145℃。此外，组成稍加改变，对陶瓷的主晶相有明显的影响，同时生成大量杂相。

通过以上分析可以得出：生成 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 陶瓷的最佳烧结温度为 1145℃； $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 陶瓷制备需要精确配比($\text{BaTiO}_3:\text{SiO}_2=1:2$)以确保高纯 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 相的生成。

第 4 章 结构分析

4.1 X-ray 粉末衍射物相分析

图 4-1 给出了 1115°C 下，组成分别为 $\text{BaTiO}_3:\text{SiO}_2=2:3$ 、1:2 陶瓷的 XRD

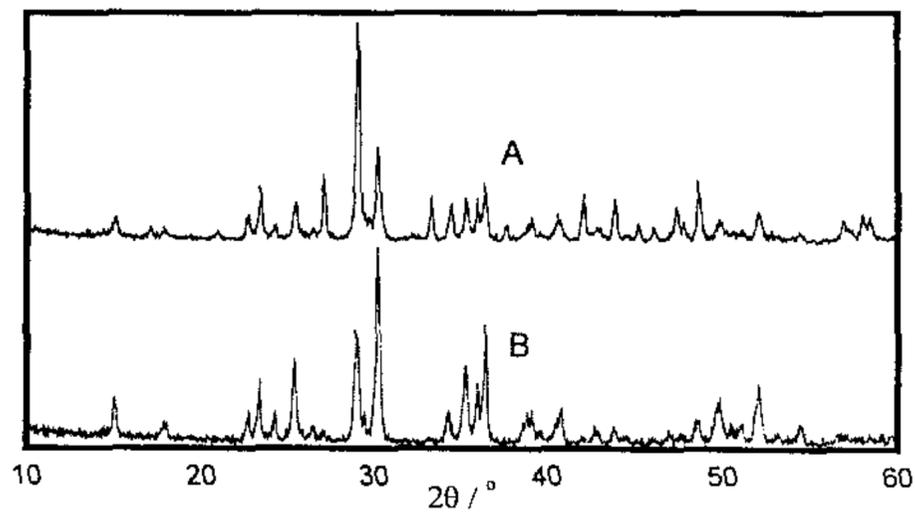


图 4-1. 1115°C 下不同组成的 XRD 图谱

A 组成为 2:3, B 组成为 1:2

Fig 4-1 XRD pattern of ceramic sintering at 1115°C
for the composition A 2:3 B 1:2

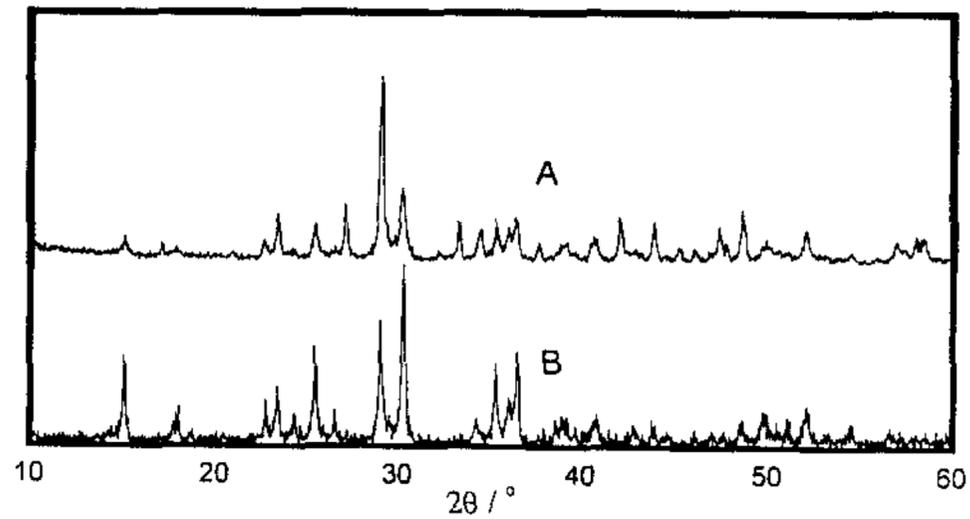


图 4-2. 1130°C 下不同组成的 XRD 图谱 A 组成为 2:3, B 组成为 1:2

Fig 4-2 XRD pattern of ceramic sintering at 1130°C for the composition A 2:3 B 1:2

图谱。从图中可见，组成为 1:2 陶瓷的主晶相为 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ ；组成为 2:3 陶瓷的相为 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 和 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 混合相，其中主晶相为 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 相

图 4-2 和图 4-3 分别是 1130°C 和 1145°C 烧结的 2:3 和 1:2 陶瓷的 XRD 图谱，与图 4-1 有相同的规律。

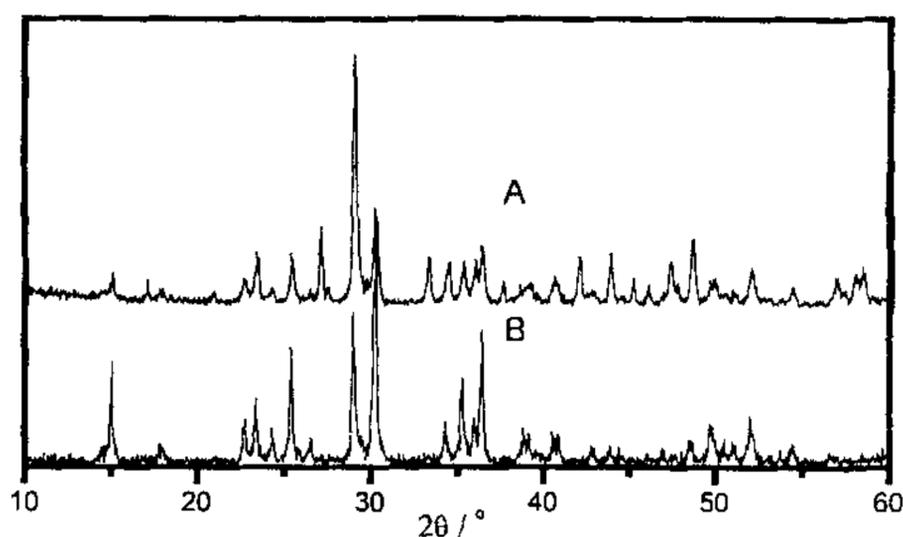


图 4-3. 1145°C 下不同组成的 XRD 图谱 A 组成为 2:3, B 组成为 1:2

Fig 4-3 XRD pattern of ceramic sintering at 1145°C for the composition A 2:3 B 1:2

4.2 红外和喇曼光谱分析

图 4-4、4-5、4-6 分别给出了组成为 2:3 和 1:2，在 1115°C 、 1130°C 、 1145°C 烧结试样的红外光谱。从图中可以看出，组成为 2:3 和 1:2 的烧结试样的红外光谱没有明显的区别；在 $600\sim 1150\text{cm}^{-1}$ 波数范围内，几乎所有的峰都为 Si-O 峰，没有明显的 Ti-O 峰；可能是强 Si-O 峰掩盖了 Ti-O 峰，破坏了局部的联接方式。在 490cm^{-1} 发现小的转变，但不能说明存在明显的变形 TiO_5 四方锥。因此，依据红外谱图不能说明 Ti 的配位关系。

图 4-7、4-8、4-9 分别给出了组成为 2:3 和 1:2，在 1115°C 、 1130°C 、 1145°C 的喇曼光谱。从图中可以看出，在 912cm^{-1} 处出现强峰，为 Si-O 峰；而依据文献[43]由 Ti-O 短键伸缩振动产生的 Ti-O 峰应出现在 919cm^{-1} 处，但被强的

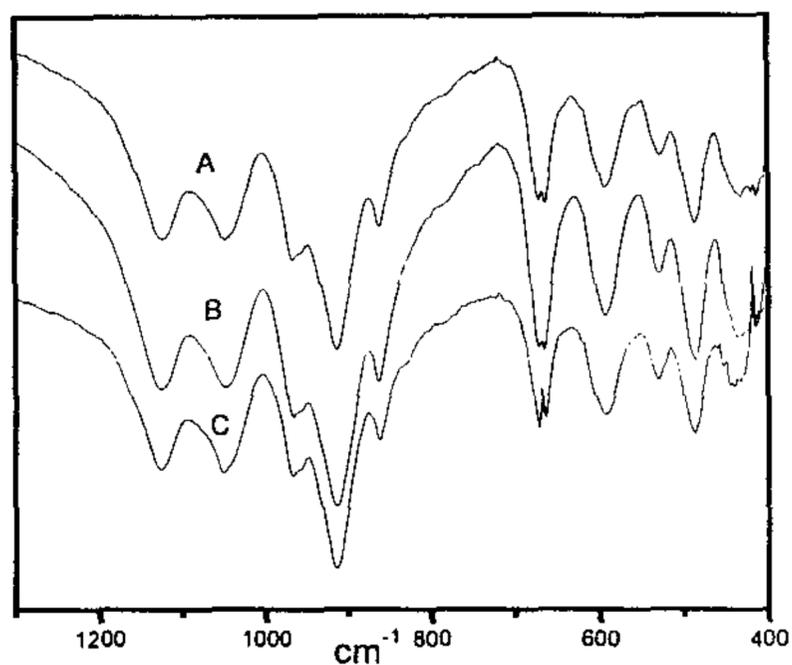


图 4-4 组成为 2:3 试样的红外光谱
A 为 1115°C, B 为 1130°C, C 为 1145°C
Fig 4-4 Infrared spectrum of the composition 2:3
for A 1115°C B 1130°C C 1145°C

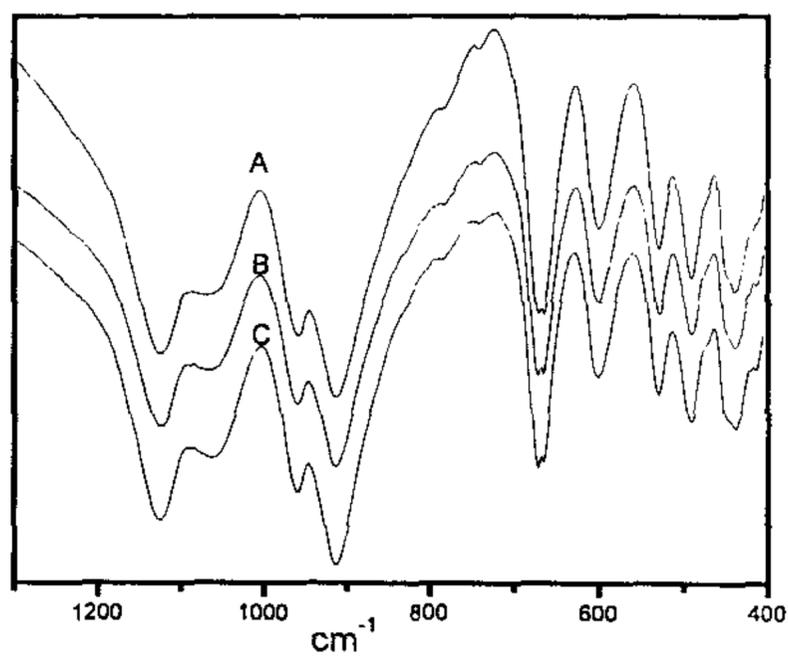


图 4-5 组成为 1:2 试样的红外光谱
A 为 1115°C, B 为 1130°C, C 为 1145°C
Fig 4-5 Infrared spectrum of the composition 1:2
for A 1115°C B 1130°C C 1145°C

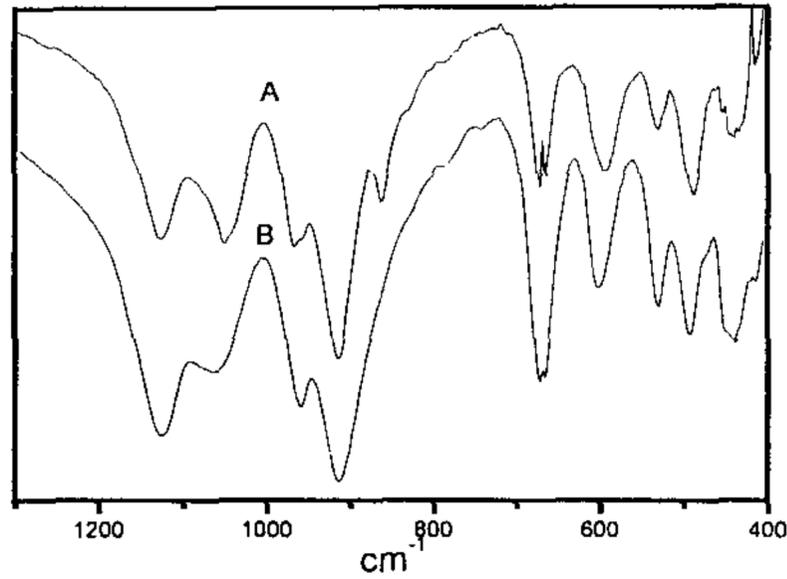


图 4-6 1145°C 烧结陶瓷的红外光谱
A 为 2:3, B 为 1:2

Fig 4-6 Infrared spectrum of ceramic sintered at 1145°C
for B 1:2 A 2:3

Si-O 峰所掩盖。在 377cm^{-1} ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) 和 365cm^{-1} ($\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$) 出现小峰, 最大的可能是 TiO_5 四方锥弯曲振动产生的。另外, 在喇曼光谱中, 700cm^{-1} 附近未出现焦硅酸盐硅氧基团的特征峰, 说明体系不含该基团。

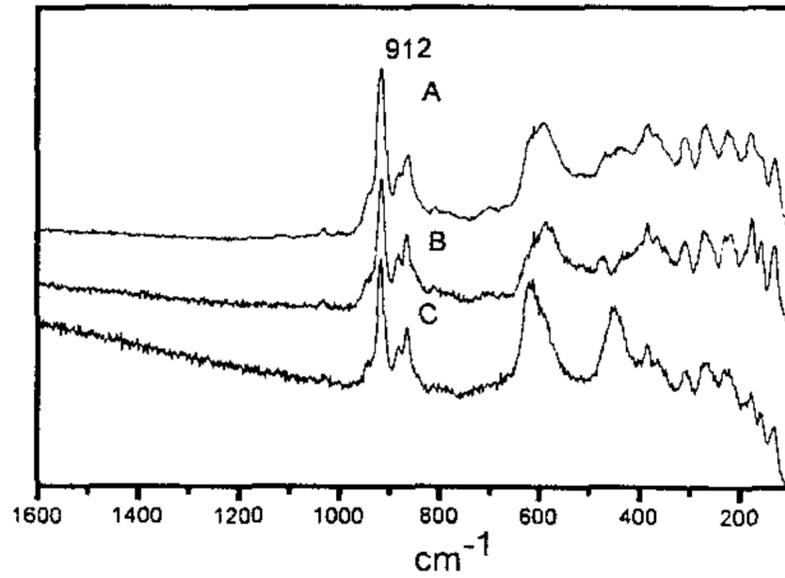


图 4-7 组成为 2:3 的喇曼光谱

A 为 1115°C, B 为 1130°C, C 为 1145°C

Fig 4-7 Raman spectrum of the composition 2:3
for A 1115°C B 1130°C C 1145°C

另外，通过对各图的比较可以发现，组成 2:3 的陶瓷比组成 1:2 的陶瓷喇曼光谱更为复杂，出现了更多的峰。这是因为前者为 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 两者的复相陶瓷。

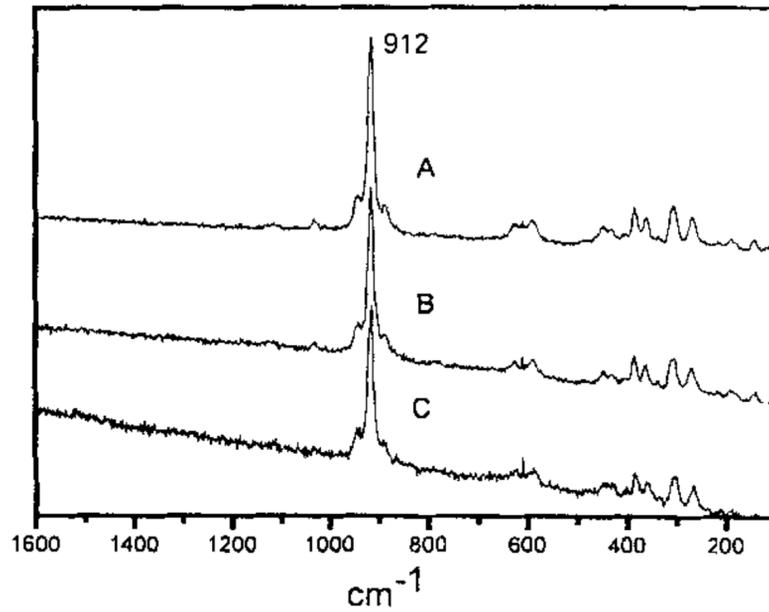


图 4-8 组成为 1:2 的喇曼光谱
A 为 1115°C, B 为 1130°C, C 为 1145°C
Fig 4-8 Raman spectrum of the composition 1:2
for A 1115°C B 1130°C C 1145°C

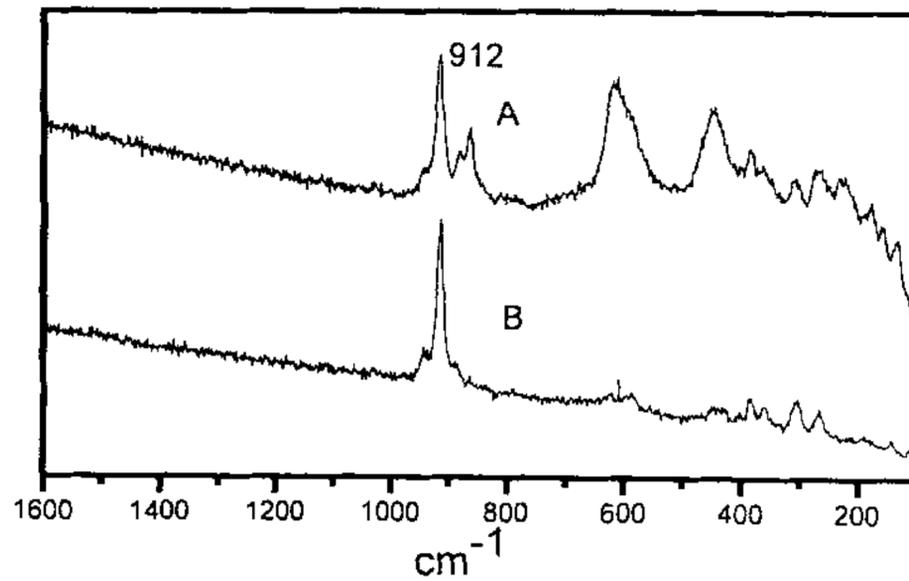


图 4-9 1145°C 烧结陶瓷的喇曼光谱
A 为 2:3, B 为 1:2
Fig 4-9 Raman spectrum of ceramic sintered at 1145°C
for B 1:2 A 2:3

4.2.1 Ti 在结构中的作用

从喇曼光谱中,利用同位素取代的方法,确定 T-O 键在 912cm^{-1} 有伸缩振动^[42]。这个频率高于 Ti-O 四面体配位($d_{\text{TiO}}\approx 1.8\text{\AA}$; $\nu\approx 700\text{cm}^{-1}$)或八面体配位($d_{\text{TiO}}\approx 2\text{\AA}$; $\nu\approx 550\sim 650\text{cm}^{-1}$)的振动频率,该频率对应于 Ti-O₅ 四方锥中的 Ti-O 短键($d_{\text{TiO}}\approx 1.65\text{\AA}$; $\nu\approx 775\sim 900\text{cm}^{-1}$)^[43]。在该配位中,顶点氧和钛结合紧密,形成双键联接(Ti=O),因此在该结构中,顶点氧不能再和其它阳离子结合。考虑到化合物的结构式为 Ba(TiO)Si₂O₆,因而该化合物是一个钛氧基硅酸盐而不是焦硅酸盐 BaTiSi₂O₇ 结构。

在红外光谱中未见 Ti=O 双键的伸缩振动波段,但是必须指出, Ba₂(TiO)Si₂O₇ (钡钛硅石)中含有 TiO₅ 四方锥结构,肯定存在 Ti=O 双键^[43],而未观察到该波段可能是由于在红外光谱中 Ti=O 双键的伸缩振动相当弱,被反对称结构的 Si-O 键掩蔽了。

此外,红外波段 Ti=O 双键的伸缩振动相当弱,可能是相对于正常配位存在一个小的偶极矩变化:首先,如果 Ti=O 双键是存在的,那么顶点氧的电荷数几为零,不可能和其它阳离子结合形成网络;第二,在如此高的频率下氧原子的振幅比重的钛原子大。这些因素可能导致 Ti=O 双键的伸缩振动具有相当低的红外活性。另一方面,由于在双键周围有高的电子密度,喇曼活性较强,当伸缩的正常模式受到激发,特别有利于提高极化率的转变。而且短 Ti-O 键能够引起两个不同的配位结构:1. 钛原子被五个氧原子包围,形成以正方形为底面的四方锥五配位结构,有一个 Ti=O 双键和四个正常 Ti-O 键。钛原子在四方锥的中靠近顶点氧的一侧。这些四方锥之间相互独立, Ti=O 双键中氧原子不受其它阳离子层的限制,因此 Ti=O 双键伸缩振动有很强的局部化特征。如上所述,这种配位结构在高频下振动。2. 钛原子在一个变形的八面体配位中,靠近顶点氧。这些八面体通过相对的顶点线性联接。具有榴石结构的 CaTiSiO₅ 具有这种配位;因是链状结构, Ti-O 的振动不再是局部,更象是沿链传播的共同

振动。在红外光谱的 700cm^{-1} 附近能够观察到该振动，如果钛被锡取代则该振动消失(图 4-10)^[42]。

据报道，新硅钛酸盐沸石在 764cm^{-1} 出现喇曼峰^[42]，具有同样的链状结构(结构类型：硅钛铌钠矿)。连接在一起的，变形的 Ti-O 八面体的频率低于独立的 Ti-O 四方锥，可用来区分这两种结构。

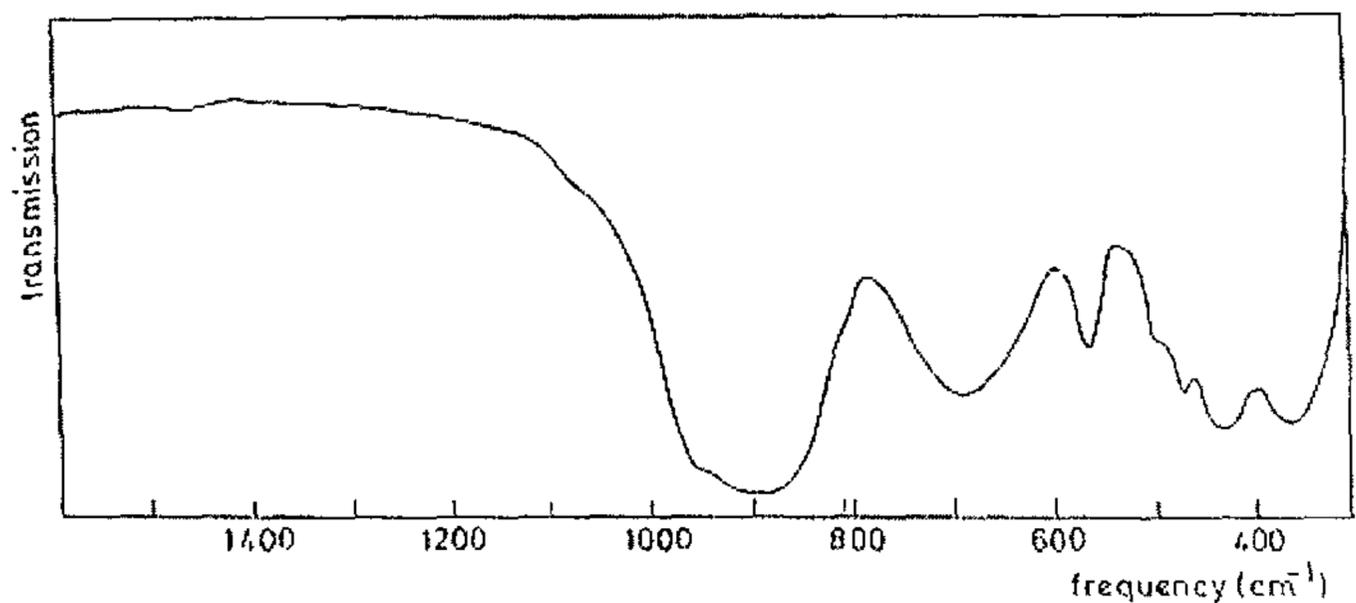


图 4-10 CaTiSiO_5 的红外光谱

Fig 4-10 Infrared spectrum of CaTiSiO_5

4.2.2 硅氧骨架结构

对于硅氧骨架的结构来说，可以通过文献的红外光谱和实验的红外光谱数据比较来获得，范围在 $1200\sim 600\text{cm}^{-1}$ 。可能的硅酸盐组成的配位结构有很多^[40]。首先可分为环状和链状结构。对于环状结构，主要考虑环的大小(Si_3O_9 、 Si_4O_{12} 、 Si_6O_{18} …… $\text{Si}_{12}\text{O}_{36}$)和对称性。对于链状结构来说，有许多重要的构型参数，如周期(链状最明显的性质，从 2 到 24)、拉伸程度、链平面、变形的硅氧四面体。周期参数和每个分子中组成分子的数目 Z 有密切的关系。

Si_3O_9 环的红外光谱在不同的化合物中的主要特点是：在 $760\sim 690\text{cm}^{-1}$ 范围内有强峰存在(如 $\text{M}^{+2}\text{SiO}_3$ ， M^{+2} 为 Ca、Sr、Ba； $\text{BaM}^{+4}\text{Si}_3\text{O}_9$ ， M^{+4} 为 Ti、Zr、

Hf、Sn; $K_2M^{+4}Si_3O_9$, M^{+4} 为 Ti 或 Sn)^[42], 这主要是由于 Si_3O_9 环具有混合型弯曲振动, 是一种典型的振动方式。用同位素 $^{28}Si-^{30}Si$ 替换 Si 原子有明显的变化($14cm^{-1}$), 若用四价阳离子替换只有很小的变化。 $BaTiSi_2O_7$ 的红外光谱在 $670cm^{-1}$ 附近强度很大, 但是该频率略低于前述 Si_3O_9 的范围。此外, 在高频下, $BaTiSi_2O_7$ 的红外光谱和参考化合物也有相当大的区别, 因此 $BaTiSi_2O_7$ 不具有环状结构。

对于较大的环(4、6……12), 可利用 $BaVSi_2O_7$ 相中所含有的 Si_4O_{12} 独立环状结构来进行比较。从 $BaVSi_2O_7$ 红外光谱^[42] (如图 4-11) 可以看出, 在 $660cm^{-1}$ 附近有强烈的吸收峰, 该峰表明存在独立环状结构, 当环变小时峰强减弱。

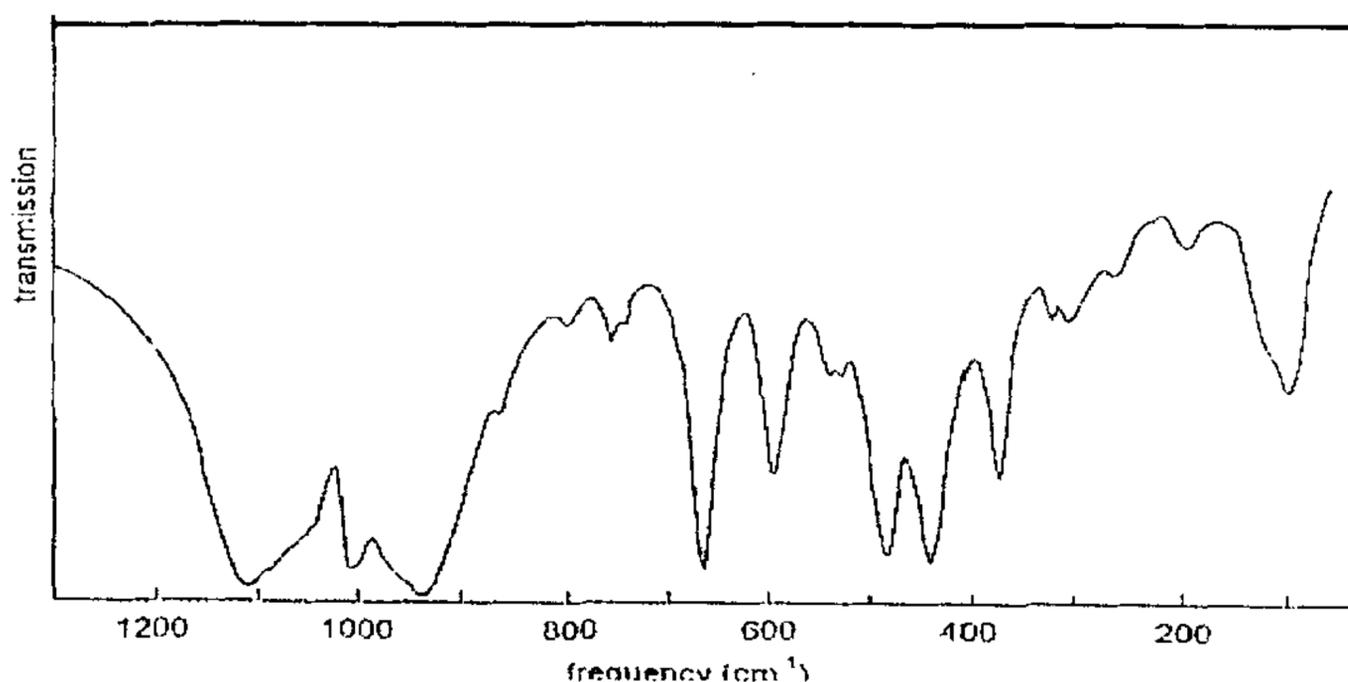


图 4-11 $BaVSi_2O_7$ 的红外光谱
Fig 4-11 Infrared spectrum of $BaVSi_2O_7$

在 $BaTiSi_2O_7$ 中很有可能存在独立环状结构: $BaVSi_2O_7$ 的 β 相中具有独立环状结构, 而 $BaTiSi_2O_7$ 的低温相 ($\beta-BaTiSi_2O_7$) 和 $\beta-BaVSi_2O_7$ 的红外光谱都具有独立环状结构特征。

4.3 扫描电镜形貌结构分析

图 4-12 为组成 1:2 的粉末在 1115℃、1130℃ 和 1145℃ 烧结成瓷后的 SEM 图像。从图中可以看出， $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 的微观结构随烧结温度的变化而变化。在 1115℃ 时，晶粒较细小，晶粒间残存有形状不规则且相互连接的气孔。随着温度的

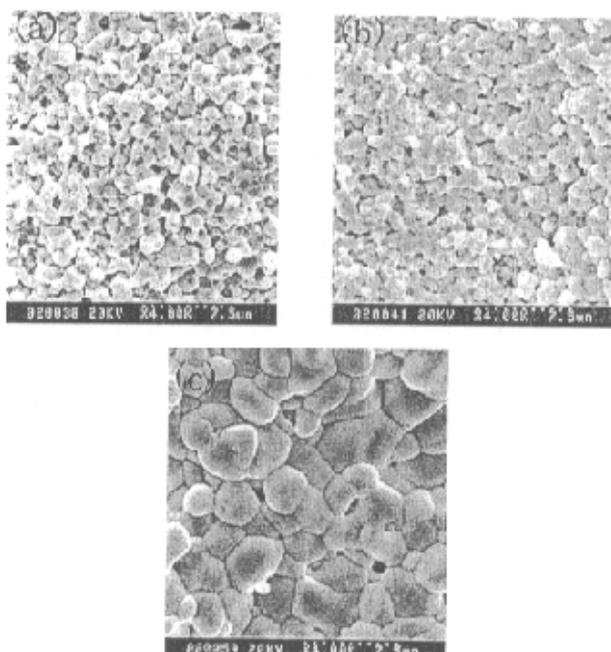


图 4-12 组成为 1:2，不同温度烧结的陶瓷显微结构
(a) 1115℃ (b) 1130℃ (c) 1145℃

Fig 4-12 microstructure of ceramic for the composition 2:3
for (a) 1115℃ (b) 1130℃ (c) 1145℃

升高晶粒长大，陶瓷中气孔逐渐缩小和变形，最终转变为孤立的闭气孔。1145℃ 时，晶粒平均直径为 2.5μm 左右，晶界明显，交角近 120 度。因此，1145℃ 时， $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 陶瓷致密性最好，相对密度最大（表 4-1）。

表 4-1 组成为 1:2 不同、烧结温度和时间的陶瓷的结构参数
 Table 4-1 structure coefficient of ceramic for the composition 1:2
 Sintered at different temperature and time

烧结温度 (°C)	烧结时间 (h)	平均粒度 (μm)	相对密度 (%)
1115	48	1	86
1130	48	1.5	90
1145	48	2.5	95

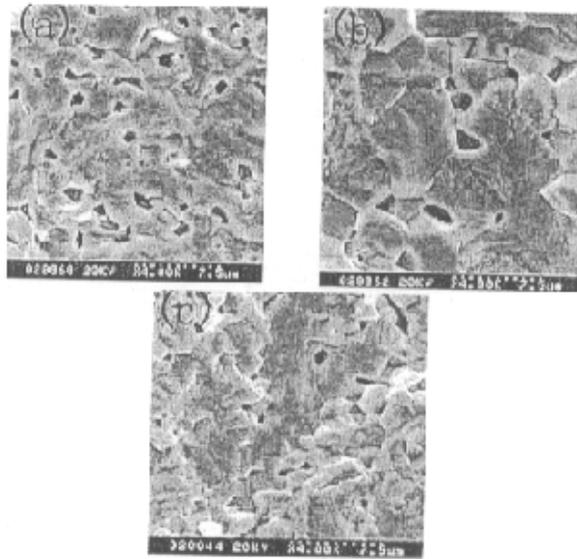


图 4-13 组成为 2:3 烧结陶瓷显微结构
 (a) 1115°C (b) 1130°C (c) 1145°C

Fig 4-13 microstructure of ceramic for the composition 2:3
 for (a) 1115°C (b) 1130°C (c) 1145°C

图 4-12 为组成 1:2 的粉末在 1115°C、1130°C 和 1145°C 烧结成瓷后的 SEM 图像。从图中可以看出，随着温度的提高，气孔逐渐变少，但是形成大孔径的孔隙。由 XRD (图 4-1、4-2、4-3 中 A) 知 2:3 组分为 Ba_2TiSiO_8 和 $BaTiSi_2O_7$ 两

相复合而成，这两相共同生长，同时又相互抑止，使晶粒变得较小、致密。在原料颗粒堆积不均匀的地方，有异常大的晶粒生成（图 4-13c）。

4.4 本章小结

XRD 研究表明组成为 2:3 的粉料在 1115、1130、1145℃ 下煅烧后，由 $\text{Ba}_2\text{TiSiO}_8$ 和 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 两相复合而成，主晶相为 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ，这两相共同生长，同时又相互抑止，使晶粒较小、密实。通过红外和喇曼衍射分析得出： $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 的结构式为 $\text{Ba}(\text{TiO})\text{Si}_2\text{O}_6$ ，不是焦硅酸盐，而是钛氧基硅酸盐结构。在 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 结构中有 TiO_5 ，有一个 $\text{Ti}=\text{O}$ 双键和四个正常 $\text{Ti}-\text{O}$ 键。另外，红外光谱表明在 $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ 结构有极大可能含有独立环状骨架。

第 5 章 电学性能分析

固体的电学性能主要包括两个方面，一是与传导电荷有关的电导性问题；二是与束缚电荷有关的介电性问题。对于电介质来说，介电性能是其最基本的性能。电介质材料在电场的作用下存在着极化现象。通常电介质的总极化率可以表示如下：

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_s + \alpha_o \quad (5-1)$$

式中 α_e ——电子极化率；

α_i ——离子极化率；

α_s ——空间电荷的极化率；

α_o ——取向极化率

几种极化率与频率的关系如图 5-1。

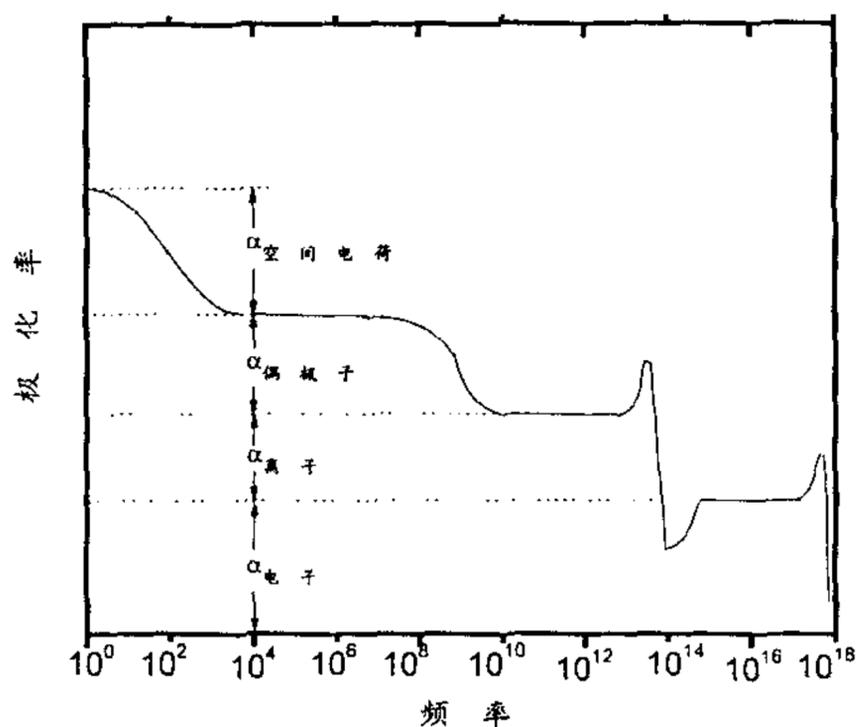


图 5-1 几种极化率与频率的关系

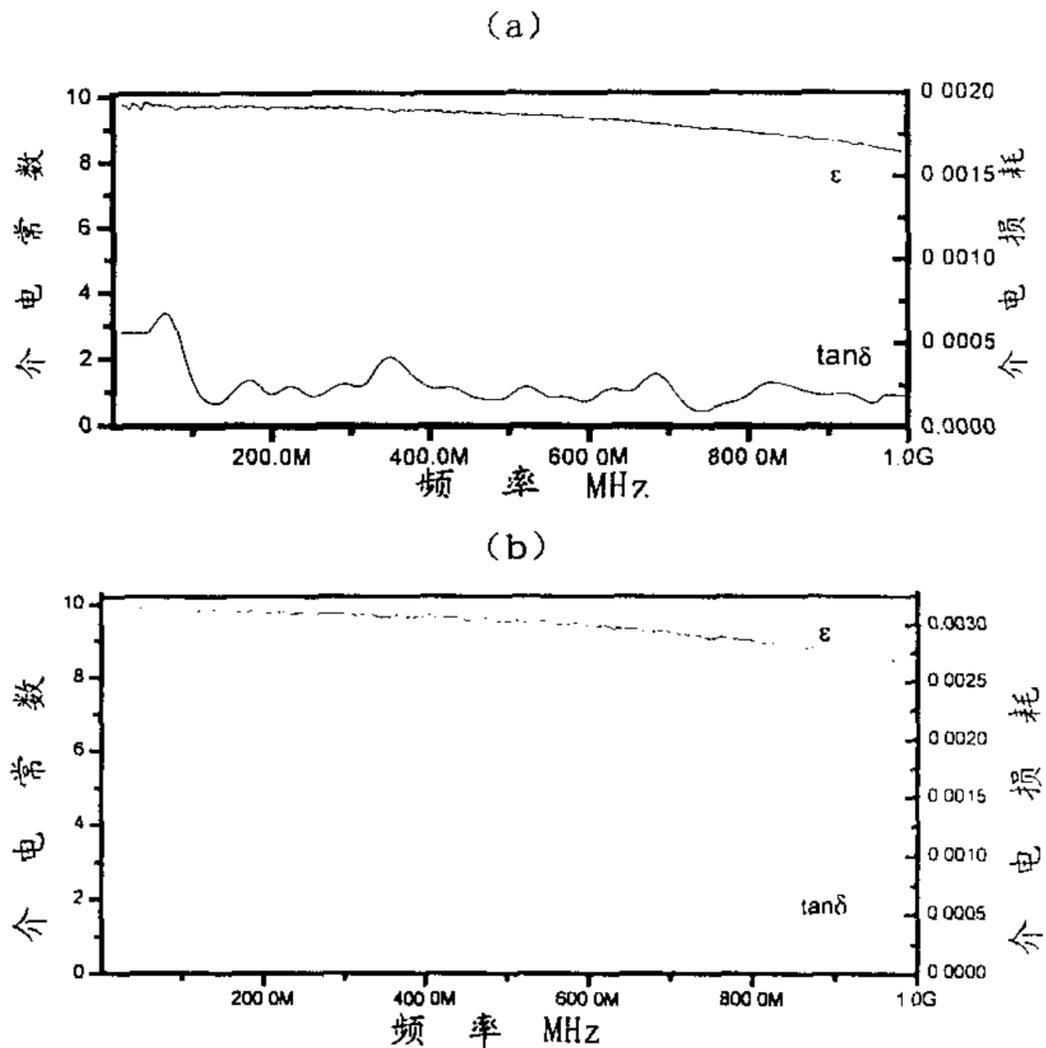
Fig 5-1 relation of polarizability and frequency

固有电矩取向极化和空间电荷极化是典型的弛豫型极化，对频率小于

10^{12}Hz 的区域，外加电场产生的极化主要是由离子位移极化和电子云畸变极化共同贡献的；在更高的频率（约为 10^{14}Hz ）范围，离子跟不上电场的变化而电子仍然能够跟上电场的变化，相应的极化强度减小（只有电子对极化有贡献），若频率再升高（约为 10^{16}Hz ），外层电子也将跟不上电场的变化，极化将来自于内层电子的贡献。频率继续升高，超过 10^{19}Hz ，没有电子能够跟上电场的变化，故材料不出现极化效应，此时，介质的极化强度为零。在频率低于 10^{12}Hz 的区域可能还存在弛豫型的固有电矩转向极化和空间电荷极化，它们都将在高于自身的固有频率下失去对极化的贡献。

5.1 频率对介电性能的影响

图 5-2 给出了不同温度下烧结样品高频（1M-1GHz）的介电性能。



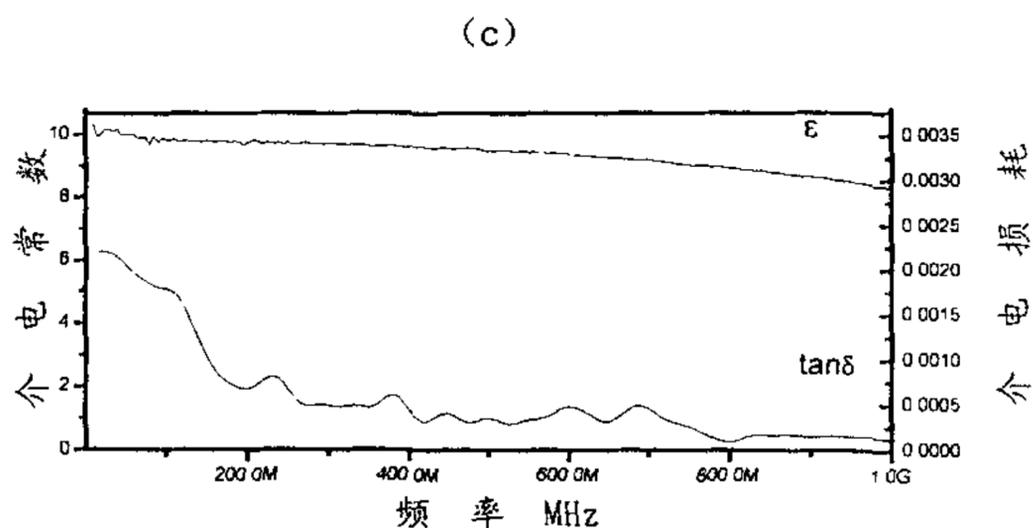


图 5-2 组成为 1:2, 不同温度烧结陶瓷的介电性能

(a) 1115°C (b) 1130°C (c) 1145°C

Fig 5-2 dielectric properties of ceramic for 1:2 sintered at different temperature

(a) 1115°C (b) 1130 (c) 1145°C

从图 5-2 中可以发现以下规律：随着频率的增大，介电常数和介电损耗均减小。介电常数从 10 左右减小到 8.3 左右。介电损耗变化比较复杂，但是总的趋势是减小的。

表 5-1 给出了组成为 1:2, 不同烧结温度陶瓷 1M~1GHz 介电性能数据。

表 5-1 组成为 1:2, 不同温度烧结陶瓷的 1M~1GHz 介电性能

(a) 1115°C (b) 1130°C (c) 1145°C

Table 5-1 dielectric properties of ceramic for 1:2 sintered at different temperature

From 1M to 1GHz for (a) 1115°C (b) 1130°C (c) 1145°C

(a)

频率 (MHz)	1	2	5	8	10	20	50	70	90	100
介电常数	9.719	9.591	9.722	9.592	9.676	9.697	9.428	9.139	8.638	8.265
介电损耗 ($\times 10^{-2}$)	0.022	0.025	0.001	0.007	0.013	0.004	0.001	0.011	0.012	0.006

(b)

频率 (MHz)	1	2	5	8	10	20	50	70	90	100
介电常数	9.741	9.946	9.926	9.822	9.863	9.772	9.526	9.212	8.710	8.306
介电损耗 ($\times 10^{-2}$)	0.301	0.049	0.009	0.027	0.055	0.001	0.034	0.000	0.002	0.013

(c)

频率 (MHz)	1	2	5	8	10	20	50	70	90	100
介电常数	10.34	9.979	9.976	9.667	9.789	9.707	9.449	9.180	8.642	8.240
介电损耗 ($\times 10^{-2}$)	0.237	0.286	0.274	0.121	0.157	0.016	0.042	0.042	0.010	0.008

从表 5-1 可以看出, 随着温度的提高, $BaTiSi_2O_7$ 的介电常数有所增加, 同时介电损耗亦增加。综合表 5-1 与图 5-2, 发现 $BaTiSi_2O_7$ 在频率为 1~10M 范围内介电损耗相对较大。

图 5-3、5-4 和 5-5 给出了低频范围 (0.1K-1000KHz) 陶瓷的介电性能。

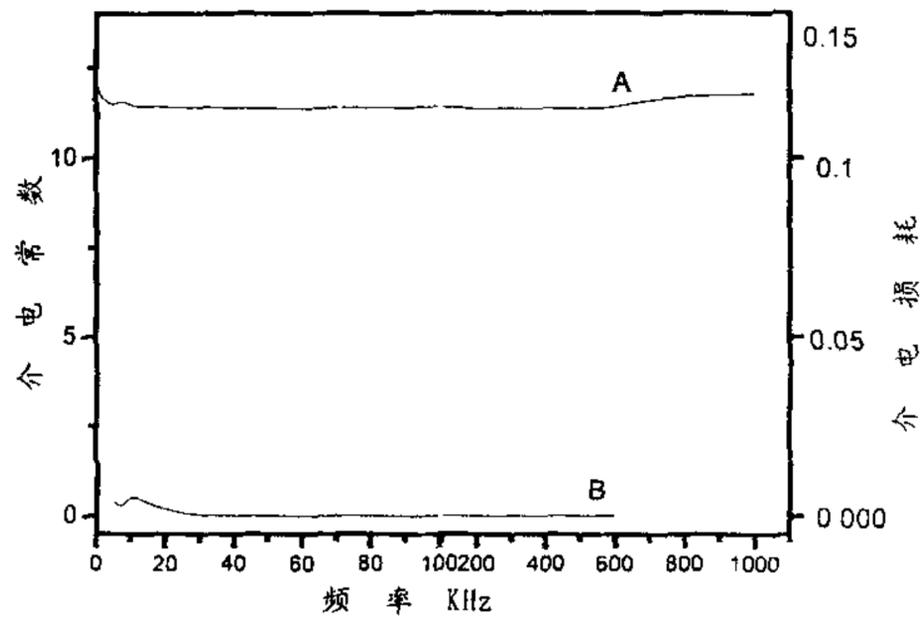


图 5-3 组成为 1:2, 1115°C 烧结陶瓷的 0.1~1000KHz 介电性能
A 介电常数 B 介电损耗

Table 5-3 dielectric properties of ceramic for 1:2 sintered at 1115°C
in frequency of 0.1~1000KHz for A dielectric constant B dielectric loss

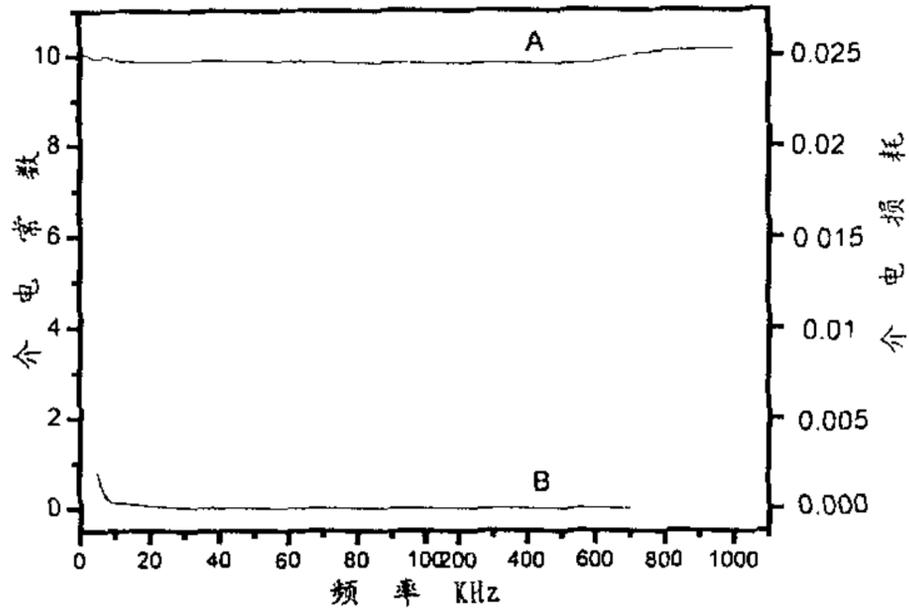


图 5-4 组成为 1:2, 1130°C 烧结陶瓷的 0.1~1000KHz 介电性能
A 介电常数 B 介电损耗

Table 5-4 dielectric properties of ceramic for 1:2 sintered at 1130°C
in frequency of 0.1~1000KHz for A dielectric constant B dielectric loss

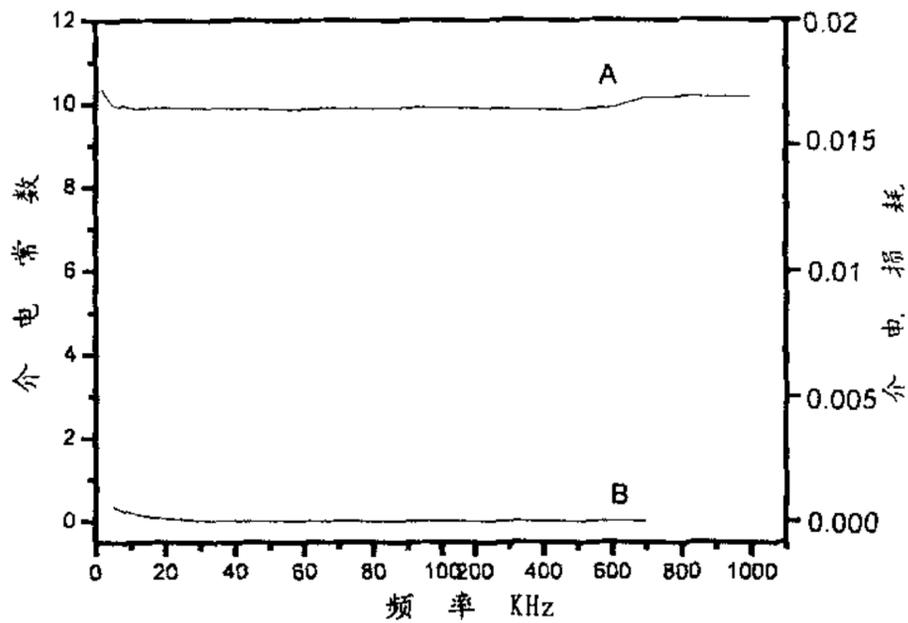


图 5-5 组成为 1:2, 1145°C 烧结陶瓷的 0.1~1000KHz 介电性能
A 介电常数 B 介电损耗

Table 5-5 dielectric properties of ceramic for 1:2 sintered at 1115°C
in frequency of 0.1~1000KHz for A dielectric constant B dielectric loss

从图 5-3、5-4 和 5-5 可以看出, 在 0.1K~1000KHz 范围内, $BaTiSi_2O_7$ 介电常数随着频率的增加, 先减小后增加, 介电损耗逐渐减小。总的来看, 在

0.1K~1GHz 范围内, BaTiSi₂O₇ 的介电常数随着频率的增加, 介电损耗亦是如此。

BaTiSi₂O₇ 陶瓷中以离子为主, 自由电子非常少, 频率小于 10¹²Hz 时, 其介电常数主要由离子极化产生, 随着频率增加, 离子跟不上电场的变化, 极化强度减小, 介电常数减小。

5.2 组成对介电性能的影响

图 5-9 给出了组成为 2:3 1145℃ 烧结陶瓷的介电性能。从图 5-9 可以看出 2:3 烧结陶瓷的介电常数比纯 BaTiSi₂O₇ 相略有提高, 介电损耗很大。介电常数随频率的增加而减小; 介电损耗随频率的增加先减小后增加, 接着再减小。

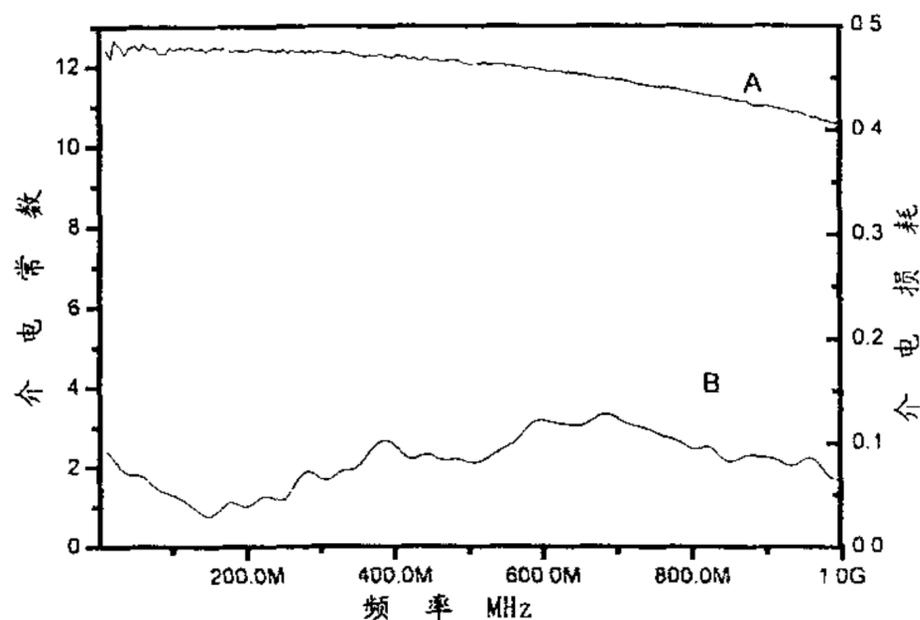


图 5-6 组成为 2:3 1145℃ 烧结陶瓷的介电性能
A 介电常数 B 介电损耗

Table 5-6 dielectric properties of ceramic for 2:3 sintered at 1145°C
in frequency of 0.1~1000KHz for A dielectric constant B dielectric loss

5.3 电阻率

图 5-7、5-8 分别给出了组成位 1:2、2:3 在不温度烧结后的体积电阻率。从图中可见, 组成 1:2 的陶瓷随着温度的增加电阻率增加, 说明其致密性增加了。组成为 2:3 的陶瓷在 1145℃ 下烧结成瓷后, 电阻率最大, 说明其致密性比 1115

℃和 1130℃烧结的陶瓷致密性好。

表 5-2 不同组成、不同温度烧结陶瓷电阻率
Table 5-2 volume resistivity of ceramic
for sintered at different tempt rue and different composition

组成	温度(℃)		
	1115	1130	1145
1:2	5.25778	6.14337	6.84692
2:3	5.27891	5.46996	5.9282

5.4 本章小结

BaTiSi₂O₇ 以离子极化为主，在 0.1K~1GHz 范围内，BaTiSi₂O₇ 陶瓷随着频率的增加介电常数先减小后增加，接着再减小，范围在 13~8 之间。介电损耗亦有相似的规律。介电损耗在 100K~1MHz 范围内非常小，在 10⁻⁴ 左右。因此，BaTiSi₂O₇ 有望用于基片用材料和微波介电材料。

组成由 2:3 变为 1:2，介电常数减小，介电损耗亦减小。

第6章 极性玻璃陶瓷研究

6.1 CaO 掺杂剂对极性玻璃陶瓷的影响

图 6-1 和图 6-2 分别给出了 940°C 和 960°C 晶化处理的未掺杂和掺杂 0.2mol%CaO 的极性玻璃陶瓷 XRD 粉末衍射图谱。由图可见, 不同处理温度下掺杂与未掺杂的两种玻璃陶瓷的主晶相均为 $Ba_2TiSi_2O_8$ (BTS)。

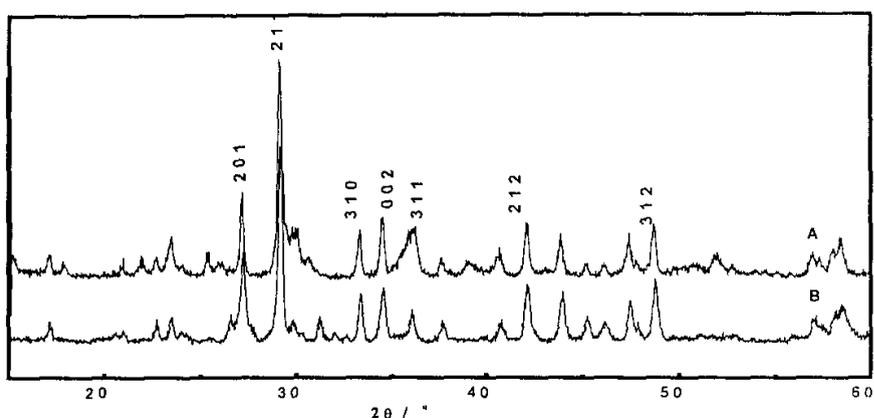


图 6-1 940°C 处理的玻璃陶瓷 XRD 谱图, A 基础玻璃组成, B 加入 0.2mol%CaO
Fig.6-1 XRD pattern of glass ceramic annealed at 940°C,
for (A) without additive oxide and (B) with 0.2 mol%CaO

此外, 未掺杂 CaO 的基础玻璃中, 由于晶核剂相对较少, 成核密度相对较低, 晶粒间的空间大, 为侧面生长提供了条件。在温度梯度、浓度梯度、晶体场复合作用下, 侧面生长较快。相对地, Ca^{2+} 属于网络外体, 少量的 Ca^{2+} 掺杂有极化与减弱桥氧的作用, 可以降低高温粘度^[44]。本系统中, 虽然 Ca^{2+} 与 Ba^{2+} 都为二价离子, 但是离子半径相差较大, 场强差也较大, 因此, 钙的极化作用会增加玻璃的析晶倾向, 使玻璃成核密度增大, 限制了晶粒侧向生长, 使晶粒

定向程度有所增加。图 6-3 和 6-4 是基础组成和加入 0.2mol%CaO 的玻璃陶瓷的 SEM 显微照片。如图所示, 掺杂 CaO 的玻璃陶瓷比基础玻璃定向程度更高。压电常数 d_{33} 的测量表明, 掺杂 CaO 对 d_{33} 存在影响(表 6-1)。940°C 晶化处理的基础玻璃 d_{33} 值为 $5.6 \times 10^{-12} \text{C/N}$, 掺杂 CaO 的 d_{33} 值为 $6.4 \times 10^{-12} \text{C/N}$ 。960°C 晶化处理的两种极性玻璃陶瓷也出现相同的规律。因此, 掺杂 CaO 可以改善极性玻璃陶瓷中晶粒定向程度, 提高其压电性能。

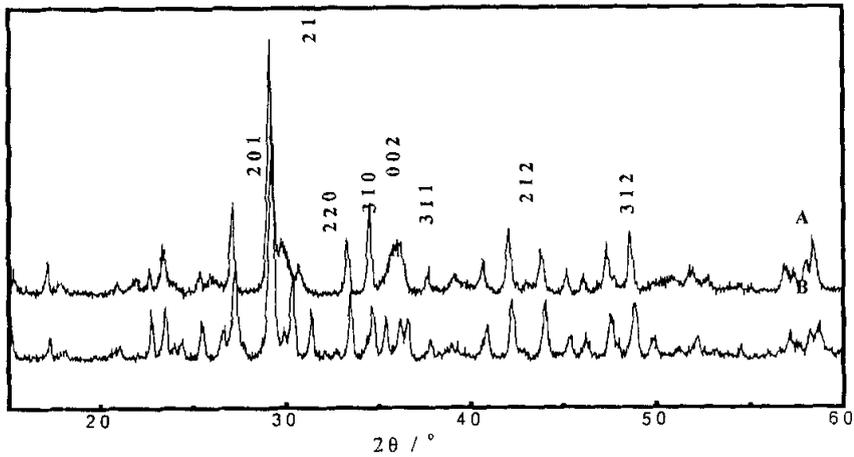


图 6-2 960°C 处理的玻璃陶瓷 XRD 谱图, A 基础玻璃组成, B 加入 0.2 mol%CaO
Fig6-2 XRD pattern of glass ceramic annealed at 960°C
for (A) without additive oxide and (B) with 0.2 mol% CaO

表 6-1 不同温度处理的极性玻璃陶瓷的 d_{33} 值($\times 10^{-12} \text{C/N}$)

Table 6-1 Piezoelectric constants for glass-ceramics annealed at different temperatures

Temp. /°C	Additive oxide		
	0	0.2 mol%CaO	0.1 mol%ZrO ₂
940	5.6	6.4	5.3
960	6.0	7.2	5.0
980	6.2	7.5	5.0

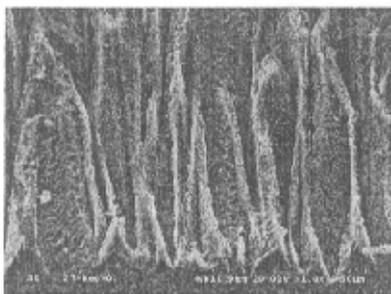


图 6-3 基础组成的玻璃陶瓷截面 SEM 形貌

Fig 6-3 SEM micrograph of glass ceramic without additive oxide



图 6-4 加入 0.2 mol%CaO 的玻璃陶瓷截面 SEM 形貌

Fig 6-4 SEM micrograph of glass ceramic with 0.2 mol%CaO

6.2 ZrO₂ 掺杂剂对极性玻璃陶瓷的影响

Zr⁴⁺ 是一个高场强的过渡金属离子, 根据 Vogel 的观点^[44], 少量的过渡金属掺杂剂在分相玻璃中一般富集在配位能力较大的一相中。图 6-5 和 6-6 分别给出了未掺杂和掺杂 ZrO₂ 的极性玻璃陶瓷在 940°C 和 960°C 晶化处理后析晶的

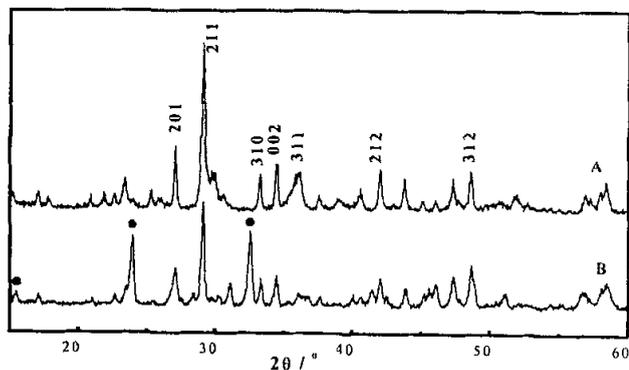


图 6-5 940°C 处理的玻璃陶瓷 XRD 谱图, A 基础组成, B 加入 0.1mol%ZrO₂

Fig 6-5 XRD pattern of glass ceramics annealed at 940°C for (A) without additive oxide and (B) with 0.1mol%ZrO₂

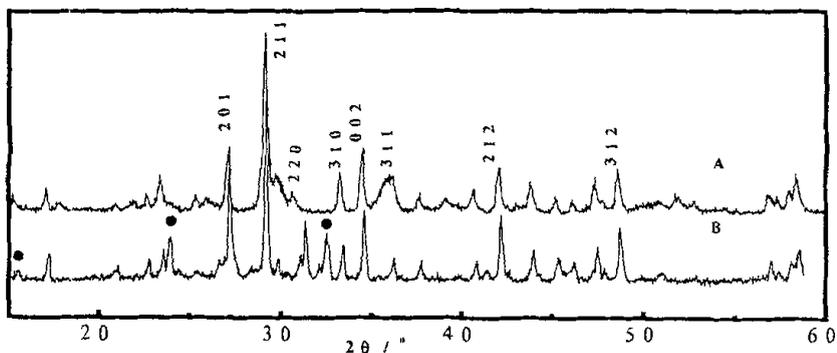


图 6-6 960°C 处理的玻璃陶瓷 XRD 谱图, A 基础组成, B 加入 0.1ZrO₂
 Fig 6-6 XRD pattern of glass ceramics annealed at 960°C
 for (A) without additive oxide and (B) with 0.1ZrO₂

XRD 粉末衍射图谱。从图可见, 加入 0.1mol%ZrO₂ 后, 玻璃陶瓷主晶相仍为 Ba₂TiSi₂O₈, 但有第二相-BaZrSi₃O₉ 出现。同时, 940°C 下处理的玻璃陶瓷的 XRD 图谱中第二相相对强度较大, 说明其第二相含量较高。

加入 ZrO₂ 的玻璃分相后, Zr⁴⁺ 富集在低粘度高配位的第二相中。分相达到一定程度, 引起 Zr⁴⁺ 的富集, 从而促进了 BaZrSi₃O₉ 晶体的生成。BaZrSi₃O₉ 晶体的优先析出提供了均相成核的成核位, 诱导了 Ba₂TiSi₂O₈ 极性晶体的析出。但是, 由于 ZrO₂ 是强成核剂, 能够引起强烈的析晶, 使得表面和体内都有较强的析晶, 而体内析晶易于形成球晶, 如图 6-7 所示, 不利于形成定向析晶。研究表明^[7], 基础玻璃和加入 CaO 的组份属于界面控制;

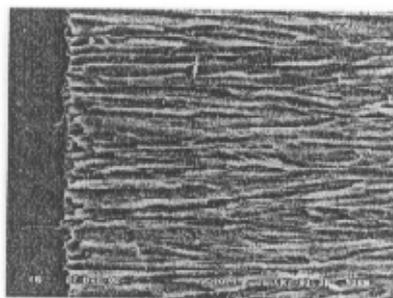


图 6-7 加 ZrO₂ 的玻璃陶瓷截面 SEM 形貌
 Fig.6-7 oriented glass-ceramic with ZrO₂

而加入 ZrO₂ 的组份一部分由界面控制, 还有一部分由扩散控制。从表 6-1 的 d_{33} 值来看, 含有 ZrO₂ 的组份 940°C 时为 $5.0 \times 10^{-12} \text{C/N}$, 960°C 为 $5.3 \times 10^{-12} \text{C/N}$,

比基础玻璃陶瓷和含 CaO 的组份低, 因此对压电性能产生不良影响, 不利于 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 极性晶体的定向析出。

6.3 晶粒大小分析

根据 X 衍射峰宽化原理及 Scherrer 方程:

$$\beta_L = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos\theta} \quad (6-1)$$

式中 β_L ——晶粒细化引起的峰形宽度(rad);

L ——与 (hkl) 晶面垂直方向的晶粒大小(\AA);

θ ——衍射峰角($^\circ$);

λ ——射线的波长(\AA);

K ——常数, 与 β 的定义有关

当 β_L 取半高宽 $\beta_{1/2}$ 时 $K=0.9$, 取积分宽度 β_i 时 $K=1$ 。由式(6-1)可知, 在 K 、 λ 、 θ 确定的情况下, 峰宽 β 与 L 成反比, 即峰形越宽, 平均晶粒尺寸越小。表 2 给出了各试样在(211)晶面的半高宽。由表可见, 基础组成和加入 CaO 的玻璃陶瓷, 随温度的升高, $\beta_{1/2}$ 增大, 晶粒平均尺寸减少。但是, 在 960°C 和 980°C 处理的玻璃陶瓷, 晶粒尺寸减小程度不明显, 趋于平缓。研究表明^[7], 在恒温场工艺中, BTS 玻璃晶化过程为晶核数目一定的界面控制的过程。当温度从 940°C 升高到 980°C 时, 晶核数目逐步增加, 晶粒尺寸随之减小, 同时, 晶粒定向程度有所上升, 使 d_{33} 的数值提高。

加入 ZrO_2 的玻璃陶瓷, 随晶化温度的升高, (211)晶面衍射峰的半高宽 $\beta_{1/2}$ 减少, 晶粒平均尺寸增大。其原因在于, 此时晶核生长较快, 晶粒平均尺寸增大。但是, 由于 ZrO_2 引起的第二相和非定向晶粒生长程度的上升, 导致 BTS 玻璃陶瓷的压电性能下降。

表 6-2 不同温度处理的玻璃陶瓷样品(211)晶面的半高宽

Table 6-2 FWHM of (211) plane for glass-ceramics annealed at different temperatures

Temp. (°C) \ Additive oxide	0	0.2mol%CaO	0.1mol%ZrO ₂
940	0.201°	0.253°	0.273°
960	0.252°	0.261°	0.229°
980	0.258°	0.265°	0.200°

6.4 本章小结

本章研究了掺杂氧化物 CaO 和 ZrO₂ 对 Ba₂TiSi₂O₈ 极性玻璃陶瓷性能的影响。通过 XRD、SEM、d₃₃ 等测试分析得出以下结论：

1) 组成为 1.2BaO-1.0TiO₂-2.6SiO₂ 的极性玻璃陶瓷，其主晶相为 Ba₂TiSi₂O₈ 极性晶体，从而呈现压电性。加入氧化钙和氧化锆不会改变主晶相；但加入氧化锆将使玻璃陶瓷中出现 BaZrSi₃O₉ 第二相。

2) 氧化钙和氧化锆的引入对极性玻璃陶瓷的压电性能产生影响。加入氧化钙有利于 BTS 晶体的定向析出，使 d₃₃ 增加；加入氧化锆不利于 BTS 晶体的定向析出，使 d₃₃ 减小。

结论与展望

本文利用相图、DSC、XRD、IR、Raman、介电性能等测试分析手段研究了 BaTiSi₂O₇ 陶瓷的制备、结构与电学性能以及参杂氧化物 CaO、ZrO₂ 对 BaTiSi₂O₇ 极性玻璃陶瓷的影响，得出以下结论：

1. BaTiSi₂O₇ 是 BaTiO₃ 和 SiO₂ 的一致熔融化合物，纯 BaTiSi₂O₇ 在 BaTiO₃:SiO₂=1:2 处，由 BaTiO₃ 与 SiO₂ 加合生成，固相反应方程式为： $BaTiO_3 + SiO_2 = BaTiSi_2O_7$ 。通过分析在 1115℃、1130℃、1145℃ 烧结陶瓷的 XRD 图谱，对照 BaTiSi₂O₇ 标准 XRD 图谱，发现主晶相均为 BaTiSi₂O₇。同时随着温度的升高，杂相的含量越来越少。因此最佳烧结温度为 1145℃。另外，组成稍加改变，对陶瓷的主晶相有明显的影响，同时生成大量的杂相。

2. XRD 表明 BaTiO₃ 和 SiO₂ 组成为 2:3 的粉料在 1115、1130、1145℃ 下烧结后，主晶相为 Ba₂TiSi₂O₈，副相为 BaTiSi₂O₇，两相共同生长，同时又相互抑止，使晶粒较小、密实。

3. 通过红外和喇曼衍射分析得出：BaTiSi₂O₇ 的结构式为 Ba(TiO)Si₂O₆，不是焦硅酸盐，而是一个钛氧基硅酸盐。在 BaTiSi₂O₇ 结构中有 TiO₅，含 Ti=O 双键和四个正常 Ti—O 键。另外，红外光谱表明在 BaTiSi₂O₇ 结构有极大可能含有独立环状骨架。

4. 在 0.1K~1GHz 范围内，BaTiSi₂O₇ 陶瓷随着频率的增加介电常数先减小后增加，再减小，范围在 13~8 之间。介电损耗在 100K~1MHz 范围内很小，在 10⁻⁴ 左右。组成由 2:3 变到 1:2，介电常数减小，介电损耗亦减小。

5. 组成为 1.2BaO-1.0TiO₂-2.6SiO₂ 的极性玻璃陶瓷，其主晶相为 Ba₂TiSi₂O₈ 极性晶体，从而呈现压电性。加入氧化钙和氧化锆不会改变主晶相；但加入氧化锆将使玻璃陶瓷中出现 BaZrSi₃O₉ 第二相。氧化钙和氧化锆的引入对极性玻璃

陶瓷的压电性能产生影响。加入氧化钙有利于 BTS 晶体的定向析出，使 d_{33} 增加；加入氧化锆不利于 BTS 晶体的定向析出，使 d_{33} 减小。

BaTiSi₂O₇ 陶瓷介电常数不高，在中、低频范围内介电损耗较小，有望用于基片材料、微波介电材料。

由于时间仓卒，实验条件所限，对 BaTiSi₂O₇ 陶瓷的研究有很多缺欠之处，许多性能来不及测试，如介电温谱、高频下的介电性能、热导率、机械性能等。实验方法应当改进，本文采用传统的氧化物混合法，只是对 BaTiSi₂O₇ 陶瓷的制备做了初步的探索。本人希望能对 BaTiSi₂O₇ 陶瓷做进一步的研究，使传统的氧化物混合法制备 BaTiSi₂O₇ 陶瓷完善起来，并探索其它的制备方法。

参考文献

- 1 钟代英. 电子陶瓷材料. 西安邮电学院学报. Mar.1996 NO.1
- 2 卢安贤, 卢仁伟, 严长舒. 电子陶瓷材料研究的一些新进展. 中国陶瓷. Vol.31 No.3 June 1995
- 3 小西良弘. 电子陶瓷基础和应用. 1983 年: 12~59
- 4 Sheppard L M. Recent. Development and the outlook for electronic ceramics. Silicates Industrials. 1993: 5~6, 83~98
- 5 殷声编著. 现代陶瓷及应用. 北京科学技术出版社. 1990: 88
- 6 Hank, Safari N A, Riman R. Colloidal processing for improved piezoelectric properties of flexible 0-3 ceramic polymer composites. J Am ceram soc. 1991: 74(7): 1699~1702.
- 7 (日)工业调查会编辑部编. 陈俊严译. 最新精细陶瓷技术. 北京: 中国建筑工业出版社. 1988: 54
- 8 Zhou L, Jiang Z, Zhang S. Electrical properties of $\text{Sr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{TiO}_3$ Ceramics doped with Nb_2O_5 , $3\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, and Bi_2O_3 . J Am ceram soc, 1991: 74 (11) 2825~2927
- 9 Li C, Chiu C, Desu S. Formation of lead in molten salt system J Am ceram soc. 1991: 74 (1) 42~47.
- 10 Ravindranathan P. Synthesis and dielectric properties of solution sol-gel-derived $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$ Ceramics. J am ceram soc. 1991: 74 (12) : 2996~2999.
- 11 Boufrou B. Degardin G. Raveau B. Tetragonal Tungsten Bronze Niodate, $\text{K}_{0.2}\text{Sr}_{0.4}\text{NbO}_3$ —a new material for capacitors with flat dielectric curves. J Am Ceram. 1991: 74(11) 2809~2814.
- 12 Ogama T. Highly functional and high—performance piezoelectric ceramics.

- Ceramic Bulletin. 1991: 70(6) 1042~1048.
- 13 范福康. 几种电子陶瓷材料的研究与思考. 江苏省硅酸盐学会特种陶瓷专业委员会第 17 届学术年会论文集. 2000: 65~67.
 - 14 宋英, 王福平, 周玉. 微波介质陶瓷材料的研究进展. 材料科学与工艺. 1998 年, 第六卷, 第二期. 60~61.
 - 15 高春华, 黄新友. 微波介质陶瓷及其展望. 陶瓷. 2002, 第 1 期: 42~43.
 - 16 何进, 杨传仁. 微波介质陶瓷材料综述. 电子元件与材料. 1995: Vol.14 No.2 10.
 - 17 苏建华, 徐永利, 陈汴琨. 高品质高稳定性压电陶瓷的发展与展望. 压电与声光. 1995: Vol. 17, No.3: 35~36.
 - 18 Christian Rüssel. Oriented crystallization of glass. A review Journal of Non-Crystalline Solids 219(1997) 212~28.
 - 19 乔冠军, 金志浩. 微晶玻璃的发展—组成、性能及应用. 硅酸盐通报. 1994 年第 4 期: 52~56.
 - 20 张剑平, 丁振亚; Ba₂O-SrO-TiO₂-SiO₂ 系统压电微晶玻璃的研究 硅酸盐学报, Vol.19, No.5, October 1991: 431~436.
 - 21 谢为民, 方承平. 极性微晶玻璃的恒温定向析晶. 硅酸盐学报. Vol.25, No.1, February 1997: 395~398.
 - 22 段非, 方承平, 丁振亚. Ba₂O-SrO-TiO₂-SiO₂ 透明极性微晶玻璃的研究. 硅酸盐学报. Vol.26.No.3, June 1998
 - 23 Halliyal et al, New Glass Ceramics for Piezoelectric Devices. Journal of the American Ceramic Society. Vol 67, No.5.
 - 24 朱满康, 王如志等. 极性微晶玻璃恒温场晶粒定向机理研究. 硅酸盐学报, 5(2002).
 - 25 G.Partridge. A review of surface crystallization in vitreous systems Glass Technology. Vol.28.No.1 February 1987.
 - 26 V. N. Sigaev, P. D. Sarkia et al. Ferroelectric-Pyroelectric Texture Based on

- Glass-Ceramic Stollwellite like Phase. Vol. 22, No. 2, 1996. p. 117-124.
- 27 朱满康, 邵明明, 孙诗兵等. BTS 极性微晶玻璃显微结构及 SAW 特性研究. 硅酸盐通报. No.2, 2002.
- 28 Halliyal et al; Grain-Oriented Glass-Ceramics for Piezoelectric Devices Journal of the American Ceramic Society. Vol. 67, No.5.
- 29 Chandra S.RAY, Delbert E.DAY. CRYSTALLIZATION OF BRARIA-TITANIA-SILICA GLASSES Journal of Non-crystalline Solids. 81 (1986) 173~183.
- 30 Francois Farges. Coordination of Ti in crystalline and glassy feroites: A high-resolution XANES spectroscopy study at the Ti K-edge. Journal of Non-Crystalline Solids 204 (1996) 53-64.
- 31 M.A. Roberts, G. Sankar, J.M. Thomas, et al. Nature 6581(1996) 381
- 32 S. Stassen, P. Tarte, A. Rulmont. The barium titanate-disilicate $BaTiSi_2O_7$: a structural investigation by vibrational spectroscopy and X-ray powder diffraction Spectrochim. Acta Part A 84 (1998) 1423.
- 33 N. Koöppen and A. Dietzel, Glastechn. Ber. 49 (1976)199 (JCPDS file 32-0089).
- 34 W. Cleek, E.H. Hamilton, J. Res. NBS 57 (1956) 317.
- 35 D.Q. Zhang, J.W. He, Residual Stress Analysis by X-ray Diffraction and its Functions, Press of Xi'an Jiaotong University, Xi'an, 1999 (in Chinese).
- 36 金志浩, 高积强, 乔冠军. 工程陶瓷材料. 西安交通大学出版社. 2000: 80.
- 37 田中哲朗. 压电陶瓷材料. 科学出版社, 1982: 50~60.
- 38 何金兰, 杨克让, 李小戈. 仪器分析原理. 科学出版社. 2002: 94~96.
- 39 D.E. Rase and Rustum Roy. J. Am. Ceram. Soc. 1955:38[11]:198.
- 40 浙江大学, 武汉工业大学, 上海化工大学, 华南理工学院. 硅酸盐物理化学. 中国建筑工业出版社. 323.

- 41 李余增. 热分析. 清华大学出版社. 1987: 139~139.
- 42 S. Stassen, P. Tarte, A. Rulmont. The barium titano-disilicate BaTiSi₂O₇: a structural investigation by vibrational spectroscopy and X-ray powder diffraction. *Spectrochimica Acta Part A* 54 (1998) 1423-1431.
- 43 A. M. Coats, N. Hirose, J. Marr, and A. R. West. Tetrahedral Ti⁺⁴ in the Solid Solution Ba₂Ti_{1+x}Si_{2-x}O₈(0 ≤ x ≤ 0.14). *Journal of Solid State Chemistry*. 1996: 126 (105-107).
- 44 Halliyal A., Bhalla A.S., Newham R.E. and Cross L.E. *J. Mater. Sci.* 1981, 16:1023.
- 45 Vogel W. *Chemistry of Glass*. Columbus Press, Ohio. 1985:215~280.

攻读硕士学位期间所发表的学术论文

1. 朱满康, 刘鹏, 王波, 严辉, 丁振亚. CaO 和 ZrO₂ 对 Ba₂TiSi₂O₈ 极性玻璃陶瓷晶化和压电特性的影响. 人工晶体学报. Vol. 32. June 2003. 263~266.
2. Mankang Zhu, Bo Wang, Peng Liu, Hui Yan, Zhenya Ding. Preparation and properties of BaTiSi₂O₇ glass-ceramics. Optical Materials. OPTMAT668 16 November 2002. 1 ~ 4.
3. Mankang Zhu, Bo Wang, Peng Liu, Hui Yan, Zhenya Ding. Preparation and Properties of BaTiSi₂O₇ Glass-Ceramics. IUMRS-ICEM 2002(Xi'an, June 10~14). K05, P403.
4. 朱满康, 黄安平, 刘鹏, 王波, 严辉. Ba₂TiSi₂O₈晶体及陶瓷的介电、压电和铁电特性的研究进展. 2002年中国材料研讨会(10月, 北京) N19.

致谢

本论文的实验和撰写工作是在导师朱满康副教授的悉心指导下完成的。从基础课学习，课题的选定，实验设备的配置，实验过程的摸索，到论文的撰写，每一步的前进都是与导师的关心分不开的。同时，朱老师严谨的治学态度，渊博的科学知识，对科学的不懈追求的精神，都对我产生了深远的影响。在此，特别感谢朱老师三年来对我的关心和指导。

在此特别感谢侯育冬老师对我悉心的指导与帮助，特别是在朱老师不在的情况下，给予了我最大的帮助，就是我的第二导师。特别感谢田英良老师、建材研究院王华博士、彭建中高级工程师对我实验的支持与指导。特别感谢杨华新、王衍行、王海波、余海龙同学在实验过程中对我的大力帮助。特别感谢毛倩瑾老师、声学所穆西平老师、刘晶冰同学、于春娜同学、代伍坤同学、陈健同学、杨晓东同学、许仕龙同学在测试过程中对我的大力帮助。

另外，在实验、测试过程中，还得到许多同学的大力帮助，在此一并表示感谢。

最后，衷心感谢所有帮助和鼓励过我的老师和同学！