

实验 A1 BaTiO₃ 铁电陶瓷制备其性质表征

钛酸钡 (BaTiO₃) 陶瓷材料是常见的铁电压电陶瓷, 自 1942 年发现其具有良好铁电性能以来, 钛酸钡的研究历史已经超过了半个世纪。钛酸钡是钡和钛的混合氧化物, 是一类具有 ABO₃ 型钙钛矿晶体结构的铁电陶瓷。作为一种典型的铁电材料, 它具有优良的铁电、压电、耐高压性能和绝缘性能。钛酸钡因其附加值高, 发展前景广阔, 可制作铁电随机存储器、多层陶瓷电容器、介质移相器、热释电探测器、光波导、倍频器等众多的功能元器件广泛地应用于电子学、光学、声学、热学等科学领域。

钛酸钡的晶体结构包括六方相、立方相、四方相、斜方相和三方相 (图 1), 且晶体结构随温度变化而发生转变。立方相钛酸钡无自发极化, 因此饱和极化强度 P_s 为 0。立方相钛酸钡晶胞沿着 c 轴自发极化可转换为四方相钛酸钡晶胞, 其自发极化方向为 $P_s//[100]$, 此时晶格产生了一定程度的畸变, 晶体体积发生了膨胀。立方相钛酸钡晶胞逐渐畸变可形成的斜方相和三方相, 其中, 斜方相的自发极化方向为 $P_s//[110]$, 三方相的自发极化方向为 $P_s//[111]$ 。

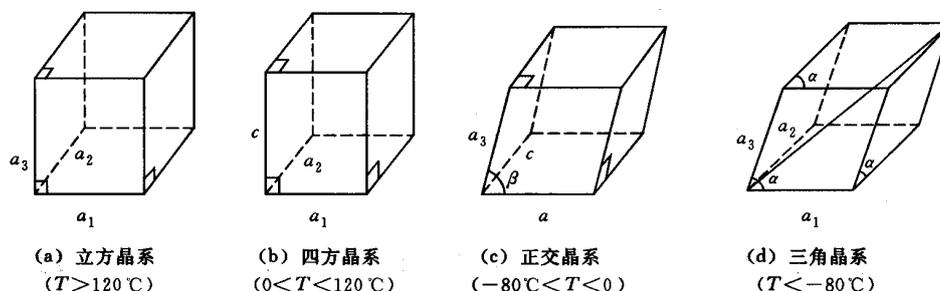
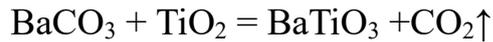


图 1. 不同温度下钛酸钡的晶相

钛酸钡 (BaTiO₃) 陶瓷的制备方法主要有: 高温固相法、溶胶凝

胶法、水热法等：

a. 高温固相法：是指将固体反应原料按照配比混合，采用研磨的方式使之粉碎并均匀混合，然后在高温下使之反应的一种制备粉体的方法。高温固相法制备钛酸钡粉体的方程式为：



b. 溶胶凝胶法：一种以液相反应为基础，将金属醇盐或者无机盐水解并使之溶胶凝胶化，然后将其干燥并焙烧后得到粉体的一种方法。溶胶凝胶法的过程如图所示：

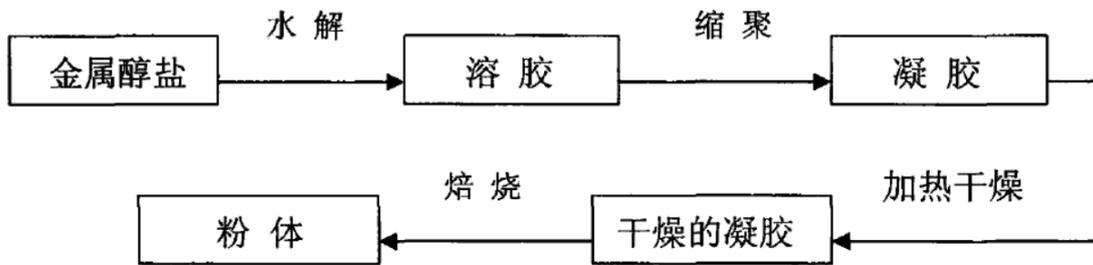


图 2. 溶胶凝胶法制备钛酸钡陶瓷工艺图

c. 水热法：在密封的压力容器中，以水为溶剂，在高温高压的条件下进行的化学反应，水热反应主要在反应釜内进行。在水热条件下，离子反应和水解反应能够得到加速，水热反应能够使一些在常温下难以进行的反应顺利进行。在水热反应过程中，粉体主要发生了先溶解，然后再结晶的过程。

一. 实验目的

1. 了解和掌握钛酸钡铁电陶瓷的制备方法；
2. 掌握钛酸钡铁电陶瓷铁电性能及电滞回线原理。

二. 实验原理

1. 铁电电滞回线：铁电体的极化强度 P 随外加电场强度 E 的变化轨迹。当外电场施加于铁电体晶体时，极化强度沿电场方向分量的电畴变大，而与之反平行方向的电畴则变小。

具体过程如图 3：随着电场强度增加，极化强度开始慢慢增大，其后迅速增大，当 E 增大到使晶体内只存在与 E 同向的单个电畴时， P 饱和。此时再增大 E ， P 随 E 线性变化（与一般线性电介质同）。 E 开始降低， P 降低， $E=0$ 时， $P \neq 0 (P_r)$ 。 E 反向， P 迅速降，至 $-E_c$ 时， $P=0$ ； E 增大， P 反向增大，一直到饱和。此后 E 由负饱和电场值变化到正饱和值， P 沿回线另一部分回到初始下降值成了电滞回线。

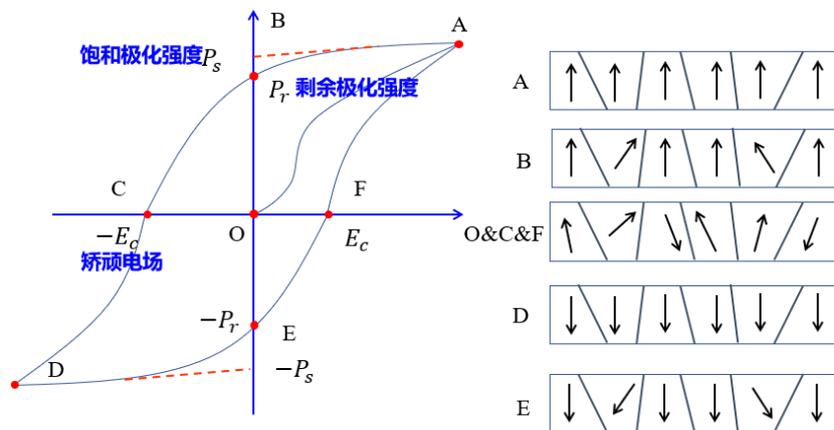
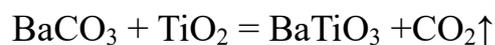


图 3. 铁电体电滞回线

2. 高温固相法制备钛酸钡陶瓷：将固体反应原料按照配比混合，采用研磨的方式使之粉碎并均匀混合，然后在高温下使之反应的一种制备粉体的方法高温固相法制备钛酸钡粉体的方程式为：



优点：成本低、产量高并且方法简单；

缺点：制备的陶瓷粉体的纯度不够高、原料难以均匀混合、粉体颗粒较大、并且容易引入杂质、烧结温度高，能耗大。

三、实验步骤

1. 按照化学计量比 1:1 称量纯度为 99% 的 BaCO_3 (分子量: 197.34) 和 TiO_2 (分子量: 79.9) 粉末，总量大于 10 g；

2. 高能球磨 8h，注意球磨的量；（注意事项：球磨机运行时，不允许打开机器盖子）

3. 把球磨好的样品与粘结剂（适量的浓度为 5% 的聚乙烯醇）研磨均匀，在压片机下冷压成型；

4. 将冷压样品放入箱式高温炉中，在 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下烧结 2h；（注意事项：炉子运行过程不允许打开炉门，等炉温降下来，打开炉门，取样品）

5. 用细砂纸对烧结后的样品进行表面抛光处理。

6. 在陶瓷片的两面均匀涂抹导电银浆作为测试用电极，接着在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘烤 10 分钟，最后进行铁电性能测试。

四、实验结果

1. 利用粉末 XRD 相分析实验样品；

2. 钛酸钡陶瓷的铁电性能表征：确定饱和极化强度、饱和极化强度和矫顽电场。

五、实验及操作注意事项

1. 高温固相反应中，纯相样品的制备对起始反应物的比例要求较高，起始反应物称量要严格按照化学计量比，另外，球磨前要上下摇动反复混合以保证起始反应物混合均匀；

2. 球磨后反应物要加入适量的聚乙烯醇，过量或少量的聚乙烯醇都不利于冷压成型。

六、实验思考与讨论

1. 铁电体自极化原理；
2. 铁电陶瓷的电滞回线；
3. 钛酸钡铁电陶瓷的合成方法及其合成原理。