

# 一种研究综合性的大学物理实验\*

—— $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Co}_{0.01})\text{O}_{3-\delta}$  无铅铁电陶瓷的制备和表征

连汉丽

(西安邮电大学理学院 陕西 西安 710121)

(收稿日期:2015-04-13)

**摘要:**本文基于笔者近年来关于钛酸钡基无铅铁电陶瓷的研究结果,阐述了 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Co}_{0.01})\text{O}_{3-\delta}$ 无铅铁电陶瓷的综合型实验教学设计与实施.该实验条件简单,结果可靠,涉及材料物理及相关技术等多方面内容,是一类培养大学生实验能力与创新能力的研究综合性实验.

**关键词:**陶瓷 固相法 钛酸钡 实验教学

## 1 引言

铁电陶瓷材料被广泛应用于电容器、存储器、制动器、换能器等电子设备,在信息处理、显示、存储等领域发挥着非常重要的作用<sup>[1]</sup>.其中钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )基陶瓷材料是一种强介电材料<sup>[2]</sup>,是电子陶瓷中使用最广泛的材料之一,被誉为电子陶瓷工业的支柱.钛酸钡属于无铅基陶瓷材料,不含有对生态环境造成损害的物质,且在使用及废弃后处理过程中不产生对环境有害的物质,同时材料的制备具有耗能少等环境协调性特征<sup>[3]</sup>.钛酸钡是一种 $\text{ABO}_3$ 型钙钛矿结构材料,在室温至居里温度的温度区间内,属于四方晶体结构,具有显著的铁电性能.对于钛酸钡基陶瓷的掺杂改性,国内外学者开展了大量的研究工作,也获得了大量的新材料,其应用前景极其广阔.

然而,目前国内材料物理类实验教材中,很少有关于钛酸钡铁电陶瓷的教学内容,部分高校在材料物理类选修课程有所涉及,但有关无铅铁电陶瓷的综合型实验基本空白.随着对本科生创新能力和实践能力培养的重视,国内高等院校都在不断地深化大学生的实验教学改革,在实验教学中增加带有探索性质的综合型实验项目<sup>[4]</sup>.基于上述因素考虑,结合笔者有关钛酸钡基铁电陶瓷的研究结果,介绍一种关于铁电陶瓷材料领域前沿的大学生综合型实验

—— $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Co}_{0.01})\text{O}_{3-\delta}$  无铅铁电陶瓷的制备与表征.本实验内容从材料组份设计、制备出发,包含固相反应法、扫描电子显微镜分析、X-射线粉末衍射分析、介电性能分析、铁电性能分析等内容,将铁电陶瓷材料的制备、结构分析、电学性能表征和大型仪器的应用相结合在一起.本综合型实验具有综合性、新颖性、易操作性等特点,通过具体的实验操作,使大学生既能巩固基础知识,又能了解功能陶瓷材料设计、制备、结构与性能分析的基本研究思路.

## 2 实验内容

本实验通过含 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 和 $\text{Ti}^{4+}$ 的碳酸化合物或氧化物在预烧过程中通过固相反应生成 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Co}_{0.01})\text{O}_{3-\delta}$ ,在烧结过程中将含主晶相的生坯烧结成陶瓷.所用的试剂为 $\text{BaCO}_3$ 粉体(纯度99.0%)、 $\text{TiO}_2$ 粉体(纯度98.0%)、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 粉体(纯度99.0%)、无水乙醇(分析纯)、PVA胶、银浆.所用实验仪器包括玻璃器皿、烘箱、高精度电子天平、氧化铝坩埚、120目筛、压片机、不锈钢模具、球磨机、烧结炉、扫描电子显微镜、X射线衍射仪、阻抗分析仪、铁电电测试仪.该研究综合性实验使学生了解铁电陶瓷的概念、结构特点和应用;熟悉固相反应法制备铁电陶瓷的机理;掌握制备陶瓷的实验过程;了解扫描电子显微镜、X射线衍射仪、阻抗分析仪、铁电分析仪等大型仪器的使用;掌握晶体结构、显微结构

\* 西安邮电大学教学改革研究项目,项目编号:JGB201335

作者简介:连汉丽(1979-),女,博士,副教授,从事与材料物理相关的研究和教学.

及电学性能的分析方法;熟悉陶瓷材料设计和制备的研究过程。

### 2.1 计算配方 称量 球磨 预烧

在称取原料前,需计算配方所需原料的质量.计算配方步骤如下:

- (1) 在原料标签中读取原料纯度及分子式对应的摩尔质量;
- (2) 根据分子式  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Co}_{0.01})\text{O}_{3-\delta}$ ,以金属阳离子为准求解 1 mol 物质需要的各种原料的物质的量,得到各原料的质量;
- (3) 计算各原料的质量分数;
- (4) 计算称取总量为 20 g 的原料,得到各原料的质量;
- (5) 计入原料纯度,计算实际需称取的原料质量。

称量原料之前,须将原料在烘箱中烘干水分.采用高精度电子天平称取各原料质量,置入玛瑙球磨罐,装入无水乙醇及玛瑙磨球,无水乙醇的体积以淹没球磨罐中的粉体为宜.采用行星式球磨机进行球磨.球磨是为了将各原料粉进行均匀混合,并进一步细化原料粉体的粒度.球磨后,将球磨后的粉料及无水乙醇出料至玻璃器皿中,并在烘箱中烘干无水乙醇.将烘干的球磨粉体装入氧化铝坩埚,在马弗炉中预烧。

### 2.2 二次球磨 造粒 压片

将已经预烧的粉体装入玛瑙球磨罐,并装入无水乙醇及玛瑙磨球.采用行星式球磨机进行第二次球磨.二次球磨的目的是为细化预烧的粉体,降低其粒度.预烧粉体经二次球磨后出料至玻璃器皿中,并在烘箱中烘干。

造粒过程为将二次球磨的预烧粉体中加入 PVA 胶,通过研磨使预烧粉与 PVA 胶混合均匀.将混合后的粉体过筛,获得粒径均一的球形颗粒。

对造粒获得的粉体进行压片.选取内径为 11.5 mm 的模具,每次压片装入约 0.4 g 造粒获得的粉体,通过压片机施加压强约为 200 MPa,保压时间为 2 min.压片得到陶瓷的生坯。

### 2.3 排 PVA 胶 烧结

排胶是指将生坯置入烧结炉中,在 500 °C 保温 2 h,将其中的 PVA 排出,以便烧结过程中陶瓷致密化.排胶可单独进行,也可在烧结升温过程中进行。

烧结是指将已排胶的生坯在高温(不高于熔点)下保温一定时间,使气孔和晶界减少、总体积收缩、密度增加,最后变为致密的多晶陶瓷的过程.烧结温度、烧结时间、升降温速率、烧结气氛等工艺参量与陶瓷的晶体结构、显微结构及电学性能密切相关<sup>[5]</sup>.在本实验中,我们选取的烧结温度为 1 000 °C,保温时间为 2 h,升降温速率均为 3 °C/min,烧结气氛为空气环境。

上述步骤为试样的制备过程.教学过程中,学生首先需自主阅读实验仪器说明书和相关背景资料,熟悉自己所操作的实验仪器的使用方法和原理,学会使用压片机、球磨机、烘箱、烧结炉等设备.在实验过程中,不再是传统“老师讲学生做”的教学模式,学生成为实验的主体,从接受知识变为探索知识,由被动变为主动.这不仅可以增强学生的动手能力,还可以调动学生的学习积极性。

### 2.4 陶瓷试样的显微结构表征

陶瓷试样的显微结构用扫描电子显微镜进行观察,本实验中采用的扫描电子显微镜型号为 Quanta200 型(SEM, FEI Co., Eindhoven, Netherlands).将制备所得陶瓷试样的表面清洗干净后进行扫描电镜观察,结果如图 1 所示.扫描电镜观察结果表明,陶瓷试样具有清晰的晶粒,平均晶粒尺寸约为 1.5 μm 左右.在陶瓷试样表面没有观察到明显的开气孔,表明所获得的陶瓷试样较为致密。

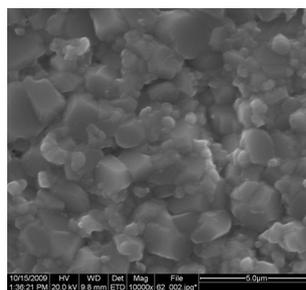


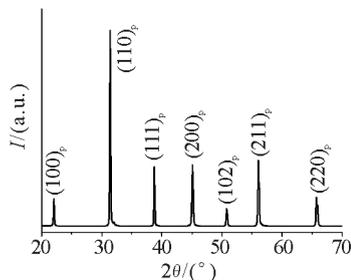
图 1 陶瓷试样的扫描电子显微照片

### 2.5 陶瓷试样的晶体结构表征

陶瓷试样的晶体结构采用 X 射线衍射仪进行检测,本实验中采用的 X 射线衍射仪型号为 Rigaku D/Max 2550 型.光源为  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  射线,波长 1.540 6 Å,工作电压和电流分别为 40 kV,100 mA.扫描模式为常规连续扫描,扫描角度范围  $2\theta$  为 20 ~ 70°,扫描速度为 8°/min.X 射线衍射仪测试结果如图 2 所示。

X 射线衍射结果表明陶瓷形成了纯钙钛矿结

构,没有观测到第二相。



图中标出各衍射晶面,下标 p 表示钙钛矿结构

图 2 陶瓷试样的 X 射线衍射图谱

### 2.6 陶瓷试样的介电性能表征

采用 Agilent E4980A 型阻抗分析仪和高温电阻加热炉组成的测试系统测量陶瓷试样的介电常数在升温过程中随温度的变化,测量温度为从室温升至 200℃,升温速率为 3℃/min,测试频率为 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz 和 1 MHz. 实验测量值为电容 (C), 计算相对介电常数  $\epsilon_r$  的公式为

$$\epsilon_r = \frac{Ch}{\epsilon_0 A}$$

其中,  $A$  是样品的面积,  $h$  是试样的厚度, 真空介电常数  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ . 陶瓷试样的介电常数随温度的变化如图 3 所示. 结果表明, 随着温度的升高, 介电常数先增大后减小, 最大介电常数对应的温度为居里温度, 陶瓷试样在居里温度处发生了由铁电相到顺电相的相变. 各频率下的居里温度值相同, 均为 69℃.

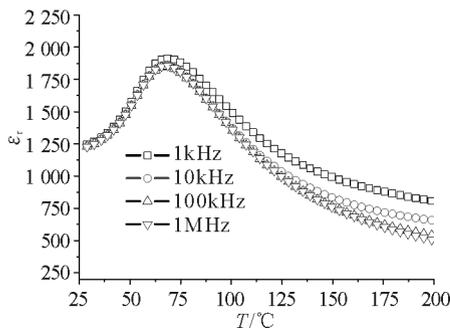


图 3 陶瓷试样的介电常数 (Dielectric constant,  $\epsilon_r$ ) 随温度的变化

通过居里-外斯定律进一步分析陶瓷试样的介电性质. 居里-外斯定律指出<sup>[6]</sup>

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{T - T_0}{C}$$

其中  $T$  是温度,  $T_0$  是居里-外斯温度,  $C$  是居里常数.

对  $\frac{1}{\epsilon_r} - T$  进行线性拟合 (在高于居里温度的顺电

态),  $C$  和  $T_0$  可通过拟合线的斜率  $\left(\frac{1}{C}\right)$  和截距  $\left(-\frac{T_0}{C}\right)$  来确定. 在频率为 100 kHz 下对顺电态的介电常数进行居里-外斯拟合, 结果如图 4 所示.

当温度在 102℃ 以下时数据明显偏离居里外斯定律, 结合居里温度处的介电峰出现宽化现象, 表明陶瓷试样的介电常数表现出一定的弥散特性.

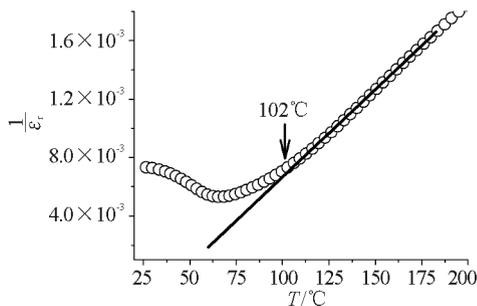


图 4 频率为 100 kHz 的陶瓷试样的  $\frac{1}{\epsilon_r} - T$  关系曲线

### 2.7 陶瓷试样的铁电性能表征

判定陶瓷材料是否为铁电体的重要依据之一是电滞回线, 即极化率随测试电压的变化曲线. 电滞回线反映的是材料内部的铁电畴随外电场作用下运动的宏观表现. 本实验所用的电滞回线测试系统是由美国 Radiant Technologies 公司生产的 Precision Premier II tester 型铁电材料分析仪, 测试环境为硅油浴. 测得的电滞回线说明铁电体的极化强度是和外电场呈非线性关系, 并且自发极化可以随外电场方向的反向而反向. 可从电滞回线中得到剩余极化强度及矫顽场. 剩余极化强度为晶体极化后, 外电场为零时所具有的极化强度. 矫顽场是使已极化晶体的极化强度重新回到零所需加的外电场值. 陶瓷试样在 50 Hz 下测试的电滞回线如图 5 所示.

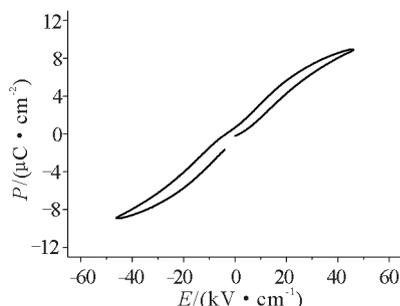


图 5 陶瓷试样的电滞回线, 测试频率为 50 Hz

陶瓷试样表现为电滞回线形状,表明其为铁电体材料;但电滞回线的形状呈现束腰状,表明陶瓷试样的铁电畴随外电场变化过程中受到一定的钉扎效应,这主要归因于  $\text{Co}^{3+}$  掺杂属于硬性掺杂而引入氧空位。

上述步骤涉及试样的表征过程.在这些过程中,学生需要应用和整合自己所学的知识去理解和解释实验现象,甚至部分实验现象还需要通过查阅文献资料给出合理或者创造性的解释.最后,学生通过对比不同的实验现象,归纳得到规律性的结果.陶瓷试样的显微结构、晶体结构、介电和铁电性能的表征和分析过程不仅让学生了解到现代物理中一些常用的研究方法和研究技术,更重要的是培养了学生分析问题和解决问题的能力,有利于创新能力的培养。

### 3 结语

本文所介绍的  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Co}_{0.01})\text{O}_{3-\delta}$  无铅铁电陶瓷的制备与表征是有关材料物理前沿的本科生综合型实验,该综合型实验的设计,实验条件简单,结果可靠,且涉及多方面内容,能将教学与科研有机结合,能大大提高学生的实践能力和创新能力.研究型综合性实验课程在教学内容及实验方法上均介于普通大学物理实验与科学研究实验之间,具有衔接普

(上接第83页)

物理教师,我们应该不断充实自己,不懈地努力和探索,找到更适合于教学需要、具有更好教学效果的方法,让演示实验在物理教学中发挥更大的作用,也为国家培养开拓型、创新型的人才贡献一份微薄的力量。

### 参考文献

- 1 邓柏昌,屈晔,刘伟峰,等.科学研究和大学物理演示实

通大学物理实验和科学研究实验的作用.通过研究型综合性实验课程的学习,本科生获得现代物理中一些常用的研究方法和研究技术,为以后工作中应用和发展新技术打好坚实的实验基础.另外,研究型综合性实验涉及多种学科的知识内容,这类实验的学习,不仅有利于拓宽学生的知识面,还有助于提高学生整合和运用知识的能力.因此,综合型研究性实验能更大程度地培养学生的实践能力、科学研究和科学创新能力。

### 参考文献

- 1 王春雷,李吉超,赵明磊.压电铁电物理.北京:科学出版社,2009
- 2 S. Yoon, J. Dornseiffer, T. Schneller, et al. J. Eur. Ceram. Soc., 2010, 30: 561
- 3 赁敦敏,肖定全,朱建国,等.从发明专利看无铅压电陶瓷的研究与发展——无铅压电陶瓷20年发明专利分析之一.功能材料,2003,34(3):250
- 4 王春潮,徐跃进,王平祥.强化实践推进大学生创新性实验计划.实验室研究与探索,2009,28(6):7
- 5 李标荣.电子陶瓷工艺原理.武汉:华中工学院出版社,1986
- 6 殷之文.电介质物理学.北京:科学出版社,2003

验融合的探讨.实验技术与管理,2012,29(7):167~169

- 2 林晓珑,姜永恒,白炳莲,等.大学物理演示实验网络教学管理平台构建与实施.大学物理实验,2012,25(4):120~122
- 3 李英姿,陈强,陈呈瑞,等.关于物理演示走廊的一些思考和实践.大学物理,2001,20(4):25~26

## The Instruction Experience on University Physical Demonstration Experiments

Liu Yujie

(School of Information Science and Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian, Liaoning 116034)

**Abstract:** The demonstration experiment teaching is an important part of college physics experiment teaching. In this paper, combining my own teaching experience, I give a simple analysis about the functions of demonstration experiment, and explore several methods of improving the demonstration experiment in physics teaching.

**Key words:** demonstration experiments; college physical; teaching