

钛酸锶陶瓷材料制备方法的进展

金山¹, 景燕¹, 祁太元^{1,2}, 韩金铎¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁, 810008; 2. 青海电力实验研究所, 青海 西宁, 810008)

摘要: 钛酸锶作为重要的、新兴的电子陶瓷材料, 具有高的介电常数和高的折射常数, 有显著的压电性能, 是重要的铁电体, 可作为介电材料和光电材料。随着钛酸锶电子陶瓷应用的日益广泛和对其性能要求的不断提高, 其制备工艺已经越来越受到重视。为了制得质量更高的功能材料与器件, 必须通过各种方法合成超细、高纯、无严重团聚、有特定形态的粉体及致密性强、耐高温的薄膜。综合叙述了钛酸锶电子陶瓷粉体及薄膜的制备方法, 介绍了它们的优缺点, 对各种方法进行了比较。

关键词: 钛酸锶; 电子陶瓷; 粉体; 薄膜; 制备方法

中图分类号: TQ174.58 文献标识码: A 文章编号: 1008—858X(2004)03—0055—07

钛酸锶(SrTiO_3)是一种立方钙钛矿型复合氧化物, 在室温下, 满足化学计量比的钛酸锶晶体是绝缘体, 但在强制还原或掺杂施主金属离子的情况下可以实现半导化^[1]。钛酸锶是重要的、新兴的电子陶瓷材料, 具有高的介电常数和高的折射常数, 有显著的压电性能, 是重要的铁电体(铁电材料以其非易失性、开关速度快、存储密度高、抗辐射等优点, 铁电薄膜可以制造铁电存取存储器和铁电场效应管, 用它们制成的计算机用存储器与现在通用的传统磁性材料存储器相比, 具有存储密度大、存取速度快、运行电压低、抗辐射能力强、工作温度范围广、化学稳定性好和非易失性等特点, 还可以制备新一代高灵敏度、高稳定性的压电传感器), 有稳定的电滞性质。在高温超导薄膜、催化、高温固体氧化物燃料电池、电极材料、电化学传感器、氧化物薄膜衬底材料、特殊光学窗口及高质量的溅射靶材等方面应用广泛, 可作为介电材料和光电材料, 用来制造高压陶瓷电容器、PTC热敏电阻、晶界层电容器(Grain Boundary Layer Capacitor, 简称GBLC)^[2]、电子元件、光催化电极材

料, 制造既有电容器功能又有吸收浪涌的压敏电阻器^[3]等, 它们都具有高性能、高可靠性、体积小等优点。并且与钛酸钡材料相比, 还具有介电损耗低、温度稳定性好, 高耐电压强度等优点。

根据中国材料网统计钛酸锶系列纳米电子陶瓷材料, 仅就陶瓷电容器一项, 钛酸锶粉体就占据市场的20%, 目前全国需求量达2000t。我国的钛矿和锶矿资源十分丰富, 普遍使用高温固相反应法生产钛酸锶, 用这种方法得到的产品粒径大且分布范围宽, 杂质含量高且波动性大, 高质量的钛酸锶急需进口。因此开展高品质钛酸锶产品的制备研究意义重大。

1 制备方法

钛酸锶粉体及薄膜的制备有多种方法, 主要有: 固相反应法, 化学共沉淀法, 分步沉淀法, 水热法, 溶胶—凝胶法, 化学气相沉积法(CVD), 溅射法, 水电化学法和喷涂热分解法等。

收稿日期: 2004—01—16

基金项目: 中国科学院2003年度“西部之光”资助项目

作者简介: 金山(1979—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 无机化学。

1.1 固相反应法

固相反应法是一种传统制备钛酸锶粉体的方法,具有成本低,制备工艺简单的优点。根据加热方法的不同又可以分为常规固相合成法和微波合成法。

1.1.1 常规固相合成法

常规固相合成法是将原料按所需的化学计量比配好,然后经混合分散,高温煅烧,最后得到粉体。经常用到的是 TiO_2 和 SrCO_3 (或 SrO) 的粉未经“混合→球磨→煅烧”的过程,加入 Li_2O 和 SiO_2 ^[5] 作为烧结助剂来降低反应温度,最后要去掉这些碳酸盐得到钛酸锶粉体。

1.1.2 微波合成法^[6~8]

自从 1988 年 Baghurst 把微波合成法应用于陶瓷的制备后,就有许多科学工作者把此法用到了钛酸锶合成之中。与常规固相合成法相比,此法使用不同的加热方式,只需要很短的合成时间,而且产物的颗粒细小且彼此之间界线明显,没有明显的硬团聚现象,结晶度好。

高温固相反应法虽然在不断得到改善,但其中还是存在许多不可避免的缺点:(1)原料中各组分难以混合到理想的均匀状态即化学均匀性差;(2)虽然微波合成法得到改善但由于反应温度高还是容易造成晶粒尺寸偏大,仍然停留在微米级;(3)可能生成不希望出现的相,易混杂,得不到纯度高的粉体;(4)表面活性差,易形成团聚体;(5)反应进行不完全。

1.2 化学共沉淀法

在含有多种金属阳离子的溶液中加入沉淀剂后,所有阳离子完全沉淀的方法叫做共沉淀法。此方法还可以分为草酸(盐)共沉淀法、碳酸盐共沉淀法、过氧化氢共沉淀法和氢氧化物共沉淀法。

1.2.1 草酸(盐)共沉淀法^[9]

以草酸或草酸盐^[10]作为沉淀剂,在一定的条件下使锶和钛共同沉淀,生成锶钛的前驱体。如将硝酸锶的溶液和钛酸四丁酯按照一定的比例混合,用草酸把它们的 pH 值调节到 1.5~3.5,在一定的温度下反应一定的时间即得到 $\text{SrTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 沉淀,经过分离、洗涤、烘

干、煅烧就得到了钛酸锶粉体。

1990 年 Rajiv Dayal^[11]用喷雾反应法(Spray Reaction, SR)合成了钛酸锶系粉体,此法将传统的草酸(盐)共沉淀法和喷雾热分解法合二为一。为了防止四氯化钛的剧烈水解,把它先加入到乙醇中,然后加入水配成溶液再与氯化锶溶液混合均匀,最后一同喷入草酸水溶液中,此时也要控制好 pH 值,沉淀的处理方法基本与上面的方法一样。

若用制备钛白粉的中间产物偏钛酸和可溶性锶盐氯化锶为原料,草酸铵为沉淀剂,不仅可降低反应成本,沉淀剂的用量也可减少,反应条件也没有以草酸做沉淀剂时苛刻,所以相对来说此法更具有工业化生产的可行性,有很好的应用价值和前景。

1.2.2 碳酸盐共沉淀法^[12]

方惠会^[13]等按一定的摩尔比配制四氯化钛和氯化锶溶液,混合于碳酸铵溶液中并且用氨水调节 pH 值。反应数个小时以后,把沉淀过滤,洗涤,干燥后研细,最后煅烧,即得钛酸锶粉体。

此共沉淀法制得的粉体材料有良好的化学均匀性和烧结性能,所得到的产品纯度较高,粒径小,生产成本比草酸(盐)共沉淀法低,工艺简单易于实现工业化,但是煅烧温度仍较高。

1.2.3 过氧化氢共沉淀法^[14]

将氯化锶和四氯化钛溶液混合,再配制一定量的稀氨水溶液,然后将两种溶液同时滴加到含有过氧化氢、氨水和氯化铵配成的反应母液中,在氮气的保护下反应一定时间,最后得到黄色的过氧化物前体沉淀,经洗涤、烘干后再进行煅烧,最后得白色的钛酸锶粉体。

1.2.4 氢氧化物共沉淀法^[14]

将四氯化钛和氯化锶按化学计量比配制成水溶液,在搅拌的情况下滴入浓度为 4mol 的氢氧化钠,在 90℃下连续反应几个小时,得的产品在 100℃干燥 10 个小时左右即可得到产品,此方法不涉及高温反应,而且产物的粒度均匀,粒径 0.1~0.2 μm 。

1.3 分步沉淀法

徐明霞^[15]发现以氢氧化物做共沉淀剂直

接制备钛酸锶粉体的方法虽然简单, 但是此法得到粒子的单分散性及粉体的纯度受到一定的影响, 因为 Ti^{4+} 离子沉淀的 pH 值与 Sr^{2+} 离子沉淀的 pH 值相差悬殊, 而且首先生成的沉淀粒子的形态与沉淀剂的种类、浓度等有关, 并且对整个过程中也有影响。所以把沉淀的过程分成两步来制备钛酸锶粉体, 并将此法命名为分步沉淀法。

用氢氧化钠^[16]溶液做为沉淀剂, 在圆底烧瓶中放入四氯化钛和盐酸溶液, 搅拌的同时滴加氢氧化钠溶液, 调节 pH 值至中性, 得到 $\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 白色沉淀, 再加入适量乙醇将溶液分散并快速搅拌溶液, 然后再加入氯化锶溶液, 这时要补充一定量的氢氧化钠溶液, 搅拌均匀然后在一定温度下反应几个小时, 由于碱量的增加使 $\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解生成了 $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ 配离子, 此配离子立即与 Sr^{2+} 反应生成钛酸锶白色沉淀, 将沉淀洗涤, 过滤, 烘干即可得到钛酸锶粉体。

本方法可以控制最佳工艺条件, 从而得到高纯度, 高收率的超细粉体。加入乙醇后可以更好的分散粉料, 得到粒径小, 粒度分布窄, 平均粒径为 36.8nm, 而且工艺简单, 易于工业生产。以尿素和氢氧化钠^[15]为沉淀剂, 在低温下即可合成高纯、超细, 单分散性好的晶态钛酸锶粒子。

实验表明沉淀初期尿素作沉淀剂, 有利于粒子球形化和单分散性, 氢氧化钠为沉淀剂与钛酸锶粒子晶化和提高收率关系密切。所得样品的粉末纯度达到 99.9% 以上, 且粉末活性高, 平均粒径为 25nm, Sr/Ti 比也可以控制。与上面的方法相比所得到的粒子分散性好, 粒度分布窄, 但仍有氢氧化锶和碳酸锶杂质。

1.4 水热法

水热法是制备优质陶瓷粉体的湿化学方法之一, 近年来被广泛应用于钛酸锶纳米颗粒的制备中。根据水热反应时所用的压力条件不同, 可以分为常压水热法和高压水热法。

1.4.1 常压水热法

通过四氯化钛水解制得凝胶状的钛酸, 然后通入氮气, 放置一段时间。取氢氧化锶固体,

溶解到水中煮沸, 过滤除去生成的碳酸锶杂质。滤液在不接触空气的条件下, 用氮气保护加入盛有钛酸的反应器中, 反应过程在氮气保护下, 搅拌, 加热反应一定时间, 把得到的产品过滤洗涤几次, 干燥后即得白色粉末产品。

此法的烧结温度低于 100°C , 粒径在 50 ~ 500nm 之间, 粒子为球形, 产物质量很有应用价值。

1.4.2 高压水热法^[17~19]

高压水热法是指在特制的密闭反应器(通常是不锈钢或内衬聚四氟乙烯的高压反应釜)中, 采用水溶液作为反应体系, 通过将反应体系加热至临界温度(或接近临界温度), 在反应体系中产生高压环境而进行无机合成与材料制备的一种有效方法。

胡嗣强^[20]等把硝酸锶和蒸馏水加入有电磁搅拌的高压反应釜中, 按照化学计量比加入氢氧化钾, 生成氢氧化锶。然后将四氯化钛在氢氧化钾水溶液中水解, 加热近沸, 产品抽滤, 洗涤后加入釜中, 在一定的温度下加热一段时间得到沉淀, 烘干便可以得到产物钛酸锶粉末。在水热介质中, 前驱物氢氧化锶和水合二氧化钛溶解转化成 Sr^{2+} 和 TiO_3^{2-} , 进行化学反应生成难溶的产物钛酸锶。

也可用钛醇盐溶液加入到高压反应釜中的氢氧化锶溶液, 一定的温度下反应数小时, 离心分离样品, 用醋酸洗涤, 干燥, 即得到较纯的钛酸锶粉末, 其矿化剂用的是氢氧化钾。该组原料制得的产物含有碳酸锶杂质较多。

水热法中晶体的生成和生长是在水介质中反复溶析作用完成的, 反应过程中不需要煅烧; 粉体直接从液相中得到, 结晶完好, 晶粒发育完整; 由于温度低减少了粒子的粗化和团聚(徐存英等^[21]通过加入表面活性剂来减小粒子间的相互作用力, 阻止团聚, 效果还是很明显的); 粉体的活性高粒径达到纳米级, 从而提高了钛酸锶的物理和电化学性能。但缺点是反应合成时间长且不完全, 过程不容易控制, 设备成本高且存在一定的危险性。

1.5 溶胶—凝胶法^[22~23]

溶胶—凝胶法是 20 世纪 60 年代发展起来的一种制备玻璃、陶瓷等无机材料的工艺, 该法

已经被成功的用来制备纳米钛酸锶颗粒。以钛醇盐与锶盐为原料,水解得到均相溶胶后,加入溶剂,催化剂,螯合剂等形式形成无流动性水溶胶,在一定条件下转化为均匀凝胶,除去有机物、水、酸根后进行干燥、热处理,最后得到纳米的钛酸锶颗粒。

制取一定量的醋酸锶的水溶液,再取与醋酸锶等摩尔的钛酸四丁酯溶于一定量的异丙醇中,在剧烈搅拌情况下把醋酸锶的水溶液滴加到钛酸四丁酯溶液中,继续搅拌几分钟后在空气中静置一段时间,便得到乳白色结实的凝胶。凝胶老化析出异丙醇和水后,再置于红外灯下烘干,最后煅烧便可以制得纳米级的钛酸锶粉末。要获得晶粒小,粒径分布均匀的钛酸锶粉末,关键在于制备均质的溶胶,凝胶。在制备凝胶时,至少考虑以下三个因素的影响:溶剂,水量和 pH 值,具体的影响可以参考文献^[24]。

颜秀茹^[25]等将醋酸锶溶解于冰醋酸和水按一定比例混合的溶液中,冰醋酸为溶剂及螯合剂,搅拌滴加钛酸四丁酯的乙醇溶液,并加入化学添加剂丙三醇,制得溶胶,陈化一段时间后得到凝胶,烘干后煅烧即得钙钛矿型钛酸锶粉末。丙三醇的加入可以使透明凝胶长时间放置而不开裂,结构均匀,主要是因为丙三醇改变了胶粒表面的润湿性能,避免了干燥过程中超细粉产生团聚的现象,提高了凝胶的质量也使得产物有良好的品质。杨文^[26]报道了在得到凝胶后,煅烧过程采用微波加热烧结工艺不仅降低了反应温度而且得到的颗粒呈现球形,粒径也达到纳米级。

牛新书^[27]以硬脂酸为溶剂的溶胶-凝胶法^[28],将新制的醋酸锶溶于熔融的硬脂酸中,在 100℃下加热使醋酸锶全部溶解并放出醋酸气体,形成澄清溶液,停止加热,待溶液温度降低后加入与锶等摩尔的钛酸四丁酯,回流一段时间,在空气中冷却后,陈化转变为透明的干凝胶,最后再煅烧即可得到颗粒均匀呈球形,平均粒径为 60nm,纯度高的钛酸锶晶体。

溶胶-凝胶法不仅应用于粉体的制备,M. Jain, Hu-Yong Tian 等^[29~31]还把它应用到了薄膜的制备中。它的基本原料和粉体的制备相同,将钛醇盐与锶盐合成的溶胶吸附在衬底上,转

化为凝胶,然后干燥、预烧热分解,除去里面的有机物和水分,最后得到纳米晶薄膜。

与其它的制备方法相比,溶胶-凝胶法有以下优点:(1)反应物之间在分子水平上混合;(2)很容易均匀定量地掺入一些微量元素,实现分子水平上的均匀掺杂,在薄膜的制备中,这一优点显得尤为重要;(3)与固相反应相比,化学反应容易进行,合成温度低;(4)产品纯度高,粒径小且分布窄,化学活性高。但同时它也存在一些缺点:(1)一般采用金属醇盐为原料,成本偏高,而且有些原料为有机物,对健康有害;(2)凝胶化过程缓慢,延长了合成周期;(3)易产生团聚问题;(4)制备的薄膜致密性差,温度变高后会出现龟裂现象。

1.6 化学气相沉积法(CVD)

根据沉积过程划分为物理气相沉积法(PVD)和化学气相沉积法(CVD)两大类。例如把真空蒸发、溅射、离子镀等通常归属于 PVD;而把直接依靠气体反应或依靠等离子体放电增强气体反应的称为 CVD 或等离子体增强化学气相沉积(PECVD)。所谓等离子体,是物质存在的第四种状态,由电离的导电气体组成,能表现出集体行为的一种准中性气体。处于等离子状态下的物质微粒可以通过相互作用获得高温,高焓,高活性。此时的这些微粒有高的化学活性和反应性,在一定的条件下可获得比较完全的反应产物。在 PECVD 中,使原料气体成为等离子体状态,变成了化学上非常活泼的激发分子,原子,离子和原子团等,促进化学反应。

在钛酸锶粉体的制备方法中,多采用了等离子体增强的化学气相沉积(PECVD)法。在低真空的条件下 So Baba 于 2001 年采用电子回旋共振(ECR)^[32~33]方法实现气体辉光放电在沉积反应器中产生等离子体。季惠明^[34]利用微波等离子体化学气相沉积法在三氧化二铝基片上制备了结晶性较好,晶粒度呈球形且均匀分布的钛酸锶基陶瓷薄膜。

等离子体化学气相沉积法的特点是利用低压非平衡等离子体电子温度高,等离子气体温度低的特性,实现低温制膜,热损失少,并且可以在非耐热性基片上成膜;生成的粒子分散性

好, 并且可以获得分布狭窄的纳米粒子; 有利于合成高熔点无机化合物超细粉末。但是它要求原料有挥发性和容易精制的特点。

Takeshima Y^[35] 在 2000 年利用金属有机化学气相沉积法(Metalorganic Chemical Vapor Deposition)合成了与钛酸锶属于同一结构的钛酸锶钡薄膜。以高纯金属有机化合物为原料, 氮气和氧气分别作为载气和氧化剂, 经过原子、分子间化学反应在加热的衬底上面形成薄膜。这种方法的生长速率快, 易于制备大面积薄膜, 能够精确控制薄膜的组分和厚度, 薄膜纯度高等优点。但是源材料和设备的价格很昂贵。

1.7 溅射法

溅射法(Sputtering)是利用直流或高频电场使惰性气体发生电离, 产生辉光放电等离子体, 电离产生的正离子和电子高速轰击靶材, 使靶材上的原子或分子溅射出来, 然后沉积到基板上形成薄膜。

1998 年 P. Pasierb^[36] 利用射频溅射(RF sputtering)方法, V E Loginov^[37] 利用射频磁控溅射(RF magnetron sputtering)合成了钛酸锶薄膜。Yan 用氧化锶和钛白粉为原料, 通过配料→湿法球磨→烘干→预烧工艺得到陶瓷粉体。然后加入黏合剂制成靶材膜坯, 再烧结成靶体, 最后进行溅射得到薄膜。

此法的优点是衬底温度较低, 可获得较大面积的外延膜, 而且薄膜的膜层致密, 结晶性好, 与基板附着力强。缺点是沉积速度慢, 结构的均匀性不易控制。

1.8 其它方法

除了上述方法外还有许多其它的制备方法, 像将水热和电化学相结合的水热电化学法^[38~39], 它是在水热釜里加入直流电场, 在水热条件和电场作用下制备粉体, 制得的产品特别适合于应用到仪器部件上, 此法的反应速率和效率都较高, 通常常温常压下可进行, 但反应要求同时控制好水热条件和电流, 难度较大; 喷涂热分解法^[40~41], 由于此法的出发原料以水或乙醇配成溶液混合均匀, 所以可以精确地控制所合成物质的组成, 而且通过工艺条件的不同可以制得不

同形态和性能的超微粉末; 还有醇盐法^[23](此法与溶胶-凝胶法和沉淀法有交叉现象), 可以得到高纯度, 组成精确, 均匀粒度细而且分布窄的超细粉体, 粒径在纳米级; 乳液法是利用两种互不相溶的溶剂在表面活性剂的作用下形成一个均匀的乳液, 从溶液中析出固相, John Wang 等^[42]以硝酸钡和四氯化钛的水溶液为水相, 环己烷为油相, 并加入表面活性剂和沉淀剂, 制得粒径小且纯度高的钛酸钡。由于锶和钡属于同一主族, 性质极为相似, 钛酸钡和钛酸锶结构和性质很相象, 所以此法也能够用于钛酸锶的合成, 乳液法得到的产物粒度分布较窄不易团聚并且容易控制, 但是有机溶剂用量大, 产率低成本高; 脉冲激光沉积法(Pulsed Laser Deposition, PLD)是一种新型的薄膜制备技术, 它采用高能量密度的激光束将靶材上的物质蒸发, 然后沉积在基片上。Lipmaa 等^[43~45]采用此法得到了介电调谐性能极佳的钛酸锶单晶薄膜, 此法成膜速度快, 但是难得到大面积均匀性好的薄膜。

2 结 语

随着钛酸锶电子陶瓷日益广泛的应用和发展, 对其性能要求的不断提高, 希望通过各种合成方法得到超细、高纯、无严重团聚、有特定形态的粉体或致密性强, 耐高温的薄膜。当纳米材料出现以后, 在钛酸锶粉体制备的领域中也出现了“纳米钛酸锶粉体”这样的字眼。无机薄膜材料在现代科学技术和国民经济中占有重要的地位, 而钛酸锶薄膜在电子工业等领域里发挥着越来越大的作用, 所以薄膜制备也已经受到重视。通过上面制备方法的介绍也不难发现人们在合成方法上的不断进取, 固相反应法虽然在加热方式上得到了改进, 但与其它方法相比反应温度高, 而且团聚现象明显, 产品的纯度差, 仍然不能满足高性能电子元件生产的要求; 而共沉淀法和分步沉淀法由于是在液相中反应, 反应物接触充分, 活性也高, 得到的产品纯度提高, 粒径也比较小, 成本介于固相法和用醇盐的溶胶-凝胶法之间, 但是沉淀后有个煅烧的过程, 而且温度依然很高; 水热法不需要煅烧, 而且温度的降低还降低了团聚现象, 产物的纯度高, 粒径小, 但高压水

热法存在一定的危险性;溶胶—凝胶法得到的产品纯度高,粒径小且分布窄,而且活性较高,但是它的成本是相当高的,不适合于工业化,不宜大批量的生产。相对来说,溶胶—凝胶法是最适合于实验室研究,至于工业化生产,国内大部分使用常规固相合成,少部分采用共沉淀法和水热法。就钛酸锶薄膜的制备来说,溶胶—凝胶法虽然优点多,但是所得到的薄膜致密性差而且容易龟裂;气相沉积法和溅射法制得的薄膜无疑是质量比较好的,但是它的设备比较昂贵而且不适用于工业化。我们正在研究一种采用低成本原料,把溶胶—凝胶法和水热法相结合来制备钛酸锶的新方法,综合两种方法的优点,来得到质量较高的钛酸锶。

为了满足我国在此材料上的需求,需要一种即可以大批量生产又能得到质量优良的制备方法。上述方法各有千秋,所以在制备方面仍然需要深入的研究。

参考文献:

- [1] Wein-Duo Yang, Kun-Ming Hunga, Chen-Feng Kao. Preparation and dielectric properties of semiconducting lanthanum-doped strontium titanate ceramics from titanyl citrate precursors [J]. *Ceramics International*, 2000, 26: 475—484.
- [2] Hui Shen, Yuanwei Song, Hui Gu, et al. A high-permittivity SrTiO_3 -based grain boundary barrier layer capacitor material single fired under low temperature [J]. *Materials Letters*, 2002, 56: 802—805.
- [3] Szu Hwee Ng, J.M. Xue, John Wang. High temperature piezoelectric strontium bismuth titanate from mechanical activation of mixed oxides [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 75: 131—135.
- [4] A V Lomarov, et al. Self-propagating high-temperature synthesis of SrTiO_3 and $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x+y=1$) [J]. *Journal of materials science*, 1996, 31: 5033—5037.
- [5] Xu Baomin, Wang Hong and Yin Zhiwen. Presented at the 92nd annual Meeting of the American Ceramic Society [J]. *Dallas*, 1990, (4): 22—26.
- [6] 刘韩星, 刘志强, 欧阳世翥. 微波合成 SrTiO_3 的工艺、结构与性能研究 [J]. *物理化学学报*, 1998, 14(7): 624—629.
- [7] 刘韩星, 李永伟, 张汉林, 等. BaTiO_3 微波合成的反应机理研究 [J]. *中国科学*, 1997, 27(4): 350—355.
- [8] 李永伟, 刘韩星, 张汉林, 等. 微波合成 BaTiO_3 的加热机制及反应产物的显微结构研究 [J]. *中国科学*, 1997, 27(2): 146—153.
- [9] K. Pama Mohana Rao, A. V. Prasad Rao, S. Komameni. Reactive PZT precursor powder by coprecipitation [J]. *Materials Letters*, 1996, 28: 463—467.
- [10] Wang F, Lauri N. Preparation of strontium titanate using strontium titanyl oxalate as precursor [J]. *Mater Res Bull*, 1994, 29(4): 451—458.
- [11] Rajiv Dayal. Preparation of strontium titanate thin films [J]. *Mat Res Bull*, 1990, 25(10): 1339—1342.
- [12] 朱启安, 石荣恺, 等. 钛酸锶粉体合成新方法研究 [J]. *无机盐工业*, 2002, 34(2): 5—7.
- [13] 方惠会, 王开毅, 薛松. 碳酸铵共沉淀法制备高纯超细钛酸锶粉体 [J]. *功能材料*, 2000, 31(4): 408—409.
- [14] 方晓明, 陈泽民. 高纯超细 SrTiO_3 粉料的液相合成方法 [J]. *中国陶瓷*, 1997, 33(1): 22—25.
- [15] 徐明霞, 余佩, 杨义敏, 等. 分步沉淀法合成单分散超细钛酸锶晶粒 [J]. *应用化学*, 1998, 15(1): 37—40.
- [16] 方晓明, 陈泽民. 一种合成 SrTiO_3 超细粉料的新技术 [J]. *电子元件与材料*, 1996, 15(6): 54—58.
- [17] Shicheng Zhang, Yuesin Han, Bingchen Chen, et al. The influence of $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gel on hydrothermal synthesis of SrTiO_3 powders [J]. *Materials Letters*, 2001, 51: 368—370.
- [18] Daiyong Chen, Xiuling Jiao, Maosen Zhang. Hydrothermal synthesis of strontium titanate powders with nanometer size derived from different precursors [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20: 1261—1265.
- [19] Song Wei Lu, Butrand I. Lee, Zhong Lin Wang, et al. Hydrothermal synthesis and structural characterization of BaTiO_3 nanocrystals [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 219: 269—276.
- [20] 胡嗣强, 黎少华. 水热合成技术的研究和应用——钛酸锶晶体粉末的制备 [J]. *化工冶金*, 1994, 15(4): 316—321.
- [21] 徐存英, 张鹏翔, 洪品杰. 水热法制备表面修饰的钛酸锶纳米微粉 [J]. *化学物理学报*, 2000, 13(2): 227—230.
- [22] Chen-Feng Kao, Wein-Duo Yang. Preparation and electrical properties of fine strontium titanate powder from titanium alkoxide in a strong alkaline solution [J]. *Materials Science and Engineering*, 1996, B 38: 127—137.
- [23] Qifang Lu, Daiyong Chen, Xiuling Jiao. Preparation and characterization of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.1, 0.2$) fibers by sol-gel process using catechol-complexed titanium isopropoxide [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 358: 76—81.
- [24] 陈贞亮, 王政存, 申承民, 等. 溶胶—凝胶法制备纳米钛酸锶 [J]. *功能材料*, 1999, 30(6): 633—635.
- [25] 颜秀茹, 霍明亮, 王建萍, 等. 醋酸和丙三醇对制备 SrTiO_3 的影响 [J]. *应用化学*, 1996, 13(2): 64—66.
- [26] 杨文, 常爱民, 杨邦朝. 纳米 (Ba, Sr) TiO_3 粉体材料的制备 [J]. *中国粉体技术*, 2002, 8(2): 22—24.
- [27] 牛新书, 苏慧兰, 蒋凯, 等. 硬脂酸溶胶—凝胶法合成

- SrTiO₃ 纳米晶[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 1997, 25(4): 56—60.
- [28] 徐庆, 陈文, 赵雷康, 等. SrTiO₃ 复合功能陶瓷中烧结助剂的研究[J]. 功能材料与器件学报, 1999, 5(1).
- [29] M. Jain, S. B. Majumder, R. Guo, et al. Synthesis and characterization of lead strontium titanate thin films by sol—gel technique[J]. Materials Letters, 2002, 56: 692—697.
- [30] Hu-Yong Tian, Wei-Gen Luo, Xing-Hua Pu, et al. Synthesis and characteristics of strontium-barium titanate graded thin films at low temperature using a sol-gel technique[J]. Solid State Communications, 2001, 117: 315—319.
- [31] Zhiqiang Wei, Huping Xu, Minoru Noda et al. Preparation of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ thin films with seeding layer by a sol-gel method [J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 237—239: 443—447.
- [32] Shoji Miyake, So Baba, Atsutoshi Niino, Ken Numata. Preparation of high quality strontium titanate based thin films by ECR plasma sputtering [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 169—170: 27—31.
- [33] So Baba, Ken Numata, Hidenori Saito, Masao Kumagai, Toshiyuki Ueno, et al. Preparation of strontium titanate thin films by mirror-confinement-type electron cyclotron resonance plasma sputtering [J]. Thin Solid Films, 2001, 390: 70—75.
- [34] 季惠明, 徐廷献, 徐明霞. 溶液雾化微波等离子体 CVD 法制备 SrTiO₃ 薄膜[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(3): 398—401.
- [35] Takeshima Y, Tanaka K, Skabe Y. Thickness dependence of characteristics for (Ba, Sr) TiO₃ thin films prepared by metal-organic chemical vapor deposition [J]. Jpn J Appl Phys, 2000, 39(9B): 5389—5392.
- [36] P. Pasierb, S. Komornicki, M. Radecka. Structural and optical properties of Sr_{1-x}Ba_xTiO₃ thin films prepared by rf sputtering [J]. Thin Solid Films, 1998, 324: 134—140.
- [37] V E Loginov, E K Hollmann, A B Kozyrev, et al. Preparation of SrTiO₃ Films on sapphire substrate by RF magnetron sputtering[J]. Vacuum, 1998, 51 (2): 141—143.
- [38] Seema Agarwal, G. L. Shama. Humidity sensing properties of (Ba, Sr) TiO₃ thin films grown by hydrothermal-electrochemical method[J]. Sensors and Actuators, 2002, B 85: 205—211.
- [39] Masahiro Yoshimura, Wojciech L. Suchanek, Tomoaki Watanabe, et al. In Situ Fabrication of SrTiO₃-BaTiO₃ Layered Thin Films by Hydrothermal—electrochemical Technique[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19: 1353—1359.
- [40] Y. C. Kang, D. J. Seo, S. B. Park, et al. Direct synthesis of strontium titanate phosphor particles with high luminescence by flame spray pyrolysis [J]. Materials Research Bulletin, 2002, 37: 263—269.
- [41] Goran Brankovic', Zorica Brankovic', Jose' Arana Varela, et al. Strontium titanate. lms prepared by spray pyrolysis[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 1: 1—3.
- [42] Wang J, Fang J, Ng S C, et al. Ultrafine Barium Titanate Powders via Microemulsion Processing Routes[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82 (4): 873—881.
- [43] Lippmaa M, Nakagawa N, Ohashi S et al[J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 74(23): 3543—3545.
- [44] Dong-Yong Kim, et al. Effect of ambient gas pressure on the preferred orientation of barium titanate thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. Journal Applied Physics, 1995, (34): L 1564—L 1575.
- [45] Yanwei Liu, Wei Xiao, et al. Electrical and electro-optical properties of Ce-doped barium titanate thin film spreated by pulsed laser deposition [J]. Journal Applied Physics, 1997, (9) 81: 6328—6336.

Recent Development in the Preparation of Strontium Titanate Ceramic Materials

JIN Shan¹, JING Yan¹, QI Tai-yuan^{1,2}, HAN Jin-duo¹

(1 Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, Qinghai 810008, China;

2 Institute of Electric Test, Xining, Qinghai 810008, China)

Abstract: Because of its good dielectric, piezoelectric, electrooptic and ferroelectric properties, Strontium titanate(SrTiO₃) is widely used as an important electronceramics material. It can be used not only for the manufacture of multilayer ceramic capacitors, but also for thermistors and electrooptic components. Nowadays, with the extensive applications and the excellent properties of SrTiO₃, more and more researchers are paying their attention to its synthesis. In this article, the preparation methods of powders and thin films of strontium titanate are reviewed.

Key words: Strontium titanate; Electronceramics; Powders; Thin films; Preparation methods