电泳沉积技术制备铁电陶瓷薄膜的研究进展*

唐　波　陈秀丽　刘来君　樊慧庆

(西北工业大学材料学院,西安 710072)

摘要　综述了电泳沉积技术在制备铁电陶瓷薄膜方面的最新研究进展,讨论了陶瓷特性、电压、分散剂、热处理时间等因素对电泳沉积铁电薄膜性能的影响。最后展望了电泳沉积技术制备铁电陶瓷薄膜的进一步发展。

关键词　电泳沉积　铁电陶瓷　悬乳液

Progress of Preparing Ferroelectric Ceramic Films by EPD Technique

TANG Bo　CHEN Xiuli　LIU Laijun　FAN Huiqing

(School of Materials Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract　The recent progress of ferroelectric ceramic films prepared by electrophoretic deposition technique (EPD) is reviewed. Furthermore, the influence of some key experimental factors, including characteristics of ferroelectric ceramics, voltage, dispersant, heat treatment time, etc in the electrophoretic deposition process on properties of ferroelectric ceramic films are discussed. Finally, the promising applications of the electrophoretic deposition on ferroelectric ceramic films are predicted.

Key words　electrophoretic deposition, ferroelectric ceramic, suspension

0　引言

电泳沉积(EPD)是带电的悬乳液粒子在直流电场力驱动下直接成型于基体之上的一种陶瓷制备技术[1,2],图1所示为电泳沉积装置示意图。该技术起源于超导材料领域[3]。由于该技术是一种温和的表面涂覆方法,可以在形状复杂和表面多孔的金属材料表面制备均匀的功能陶瓷沉积层,并且所需设备简单、操作方便和沉积工艺易控制,广泛应用于电子、涂装、金属、生物材料[4]、耐磨耐高温材料及铁电材料等领域[5]。

本文结合电泳沉积技术在制备铁电陶瓷薄膜领域的最新研究进展,讨论了主要实验因素对电泳沉积质量的影响,并提出了一些自己的见解。低温成型是电泳沉积技术制备铁电陶瓷薄膜最显著的优点之一。随着纳米技术的进一步发展,悬乳液颗粒的进一步细化,电泳沉积技术制备铁电陶瓷薄膜必然会得到更大发展。

1　电泳沉积铁电薄膜的研究进展

1.1　PZT铁电薄膜的制备

将电泳沉积技术应用于传统铁电系陶瓷的沉积上,得到了性能较好的铁电陶瓷薄膜。Tassel J V 等将EPD技术应用于PZT薄膜的制备上[6]。将高能球磨制得的PZT粉料添加到乙酸溶剂中,经超声搅拌后,分别在 Pt/Al_2O_3、Pt基体上进行电泳沉积。沉积得到的铁电薄膜在900℃进行热处理,最后得到致密且组织均匀的PZT铁电薄膜。实验测得:厚为10μm的PZT铁电薄膜的残余极化率为33μC/cm²,与同组分的块体材料相当。

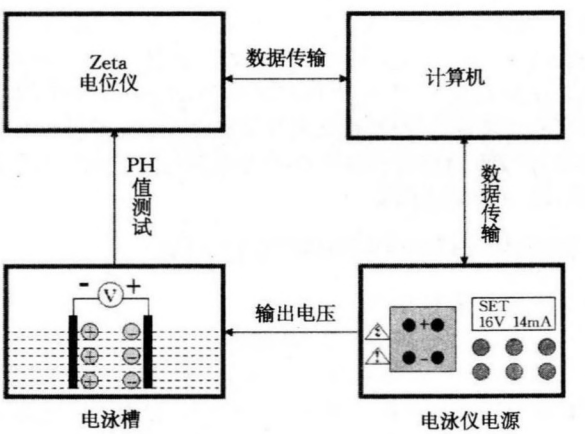

图1　电泳沉积装置示意图

Fig. 1　Schematic diagram of the electrophoretic deposition

1.2　钽酸锶铋铁电薄膜的制备

Zanetti S M 等对 $SrBiTa_2O_9$(SBT)铁电陶瓷薄膜的电泳沉积技术进行了研究[7],制备了厚度大于5μm的SBT铁电薄膜。首先,通过聚合物前驱体法合成了 $SrBiTa_2O_9$ 粉料,粉体颗粒平均尺寸约183nm。然后,将粉料分散于去离子水溶剂中,并分别使用多磷酸酯(C213)和聚丙烯酰胺(Darvan821-A)作分散剂,形成体积浓度为0.03vol%的悬乳液。在悬乳液上加4mA的恒定直流电流,分别在 Pt/Al_2O_3 和 $Pt/Ti/SiO_2/Si$ 基体上电泳沉积10min。经多次反复沉积和干燥,直至达到预期的膜厚为止。实验结果显示,沉积于 $Pt/Ti/SiO_2/Si$ 基体上SBT铁电陶瓷薄膜在800℃热处理2h后,测得其在250V电压作用下的残余极

*教育部优秀青年教师资助计划项目:陕西省自然科学基金(2003E103);西北工业大学研究生种子基金(Z20040013)

唐　波:男,硕士研究生,研究方向为信息功能材料　Tel:029-82375467　E-mail:tangbo4191@tom.com

化率约为 4.3μC/cm²，远低于同组分块体材料的残余极化率值。此外，通过比较不同分散剂制得的 SBT 铁电陶瓷薄膜的 SEM 照片表明，使用多磷酸酯作分散剂制得的 SBT 铁电陶瓷薄膜更为致密。

1.3 钛酸钡铁电薄膜的制备

Louh R F 等应用电泳沉积技术制备了较高介电常数的 $BaTiO_3$ 铁电薄膜[8]。首先，将纯的钛酸钡粉体加入到乙酰丙酮与乙醇以一定体积比混合的溶液当中，形成悬乳液。然后，对悬乳液进行一定时间的超声分散，加入 YSZ 球(直径为 2.85mm)进行机械球磨，并通过硝化纤维、聚乙烯醇等添加剂的作用改善悬乳液的稳定性。得到稳定的悬乳液之后，分别在铂、不锈钢、铜网、碳纤维编制体等基体上进行电泳沉积，得到的铁电陶瓷薄膜经缓慢晾干后在 1400℃ 热处理。实验测得，沉积于 Pt 基体上的 $BaTiO_3$ 铁电薄膜，尺寸为 1.77cm²，但厚度不等，室温时的介电常数为 2800～4800，介电损耗为 0.012～0.025(1kHz)，居里温度时介电常数为 3200～6800，介电损耗为 0.008～0.015(100kHz)。

1.4 钛酸锶钡铁电薄膜的制备

Guo H 等对电泳沉积制备 $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$(BST)铁电薄膜进行了深入研究[9]。首先，按化学计量比将 $BaCO_3$、$SrCO_3$、TiO_2 粉料混合均匀，并用 YSZ 球对粉料充分球磨 24h。经干燥挥发掉乙醇之后，于 1000℃ 热处理 10h，得到了纯钙钛矿相的粉料。然后，将这些粉料再次球磨 24h，干燥后，添加到分析纯级的乙醇溶剂中，得到浓度为 1.5g/80ml 的悬乳液。对悬乳液加 200V/cm 的电场，在 Pt 基体上沉积 30s。沉积得到的薄膜在 1350℃ 的管式炉中热处理 2～10h，制得厚度约为 20μm 的 BST 铁电薄膜。实验结果显示，BST 铁电薄膜的密度随热处理时间的变化而增加，在 10h 时密度达到最大，热处理时间大于 10h 薄膜表面孔洞增加，密度迅速降低。

2 影响铁电薄膜沉积质量的因素

2.1 铁电陶瓷的性质

一般来说，铁电陶瓷本身的性质会对电泳沉积薄膜的性能产生直接影响。一方面，在使用相同分散剂及添加剂的条件下，不同的铁电陶瓷形成悬浮液的 ζ 电位不同，进而影响电泳沉积过程；另一方面，由于铁电陶瓷本身的电阻特性不同，也会对电泳沉积的整个过程产生影响。

2.2 工作电压

电泳沉积设备一般的工作模式为恒压模式，故在此仅讨论电压对电泳沉积过程的影响。电压是带电微粒定向移动的驱动力，在端电压大于临界电压时，一般来讲，端电压越大，沉积层的密度越大，性能越好[6]。但是当端电压太大时，电极上可能会发生其他电化学反应，使气体或其他物质滞留在沉积层中，造成沉积层性能较差[10]。

2.3 分散剂

(1)分散剂种类对电泳沉积质量的影响　水的分解电压较低，在端电压较大的条件下，得到的陶瓷沉积层往往会含有气泡[10]，但使用有机介质作为分散剂得到的沉积层相对致密。另外，选取不同的有机物作分散剂，会通过影响体系的 ζ 电位和悬乳液的 pH 值对沉积效果产生影响[11]。

(2)分散剂用量对电泳沉积质量的影响　添加适量的分散剂，可使粉体达到最佳的分散效果，从而改善粒子尺寸分布[12]，进而得到较好的沉积效果。

(3)分散剂介电常数对电泳沉积质量的影响　β-Al_2O_3 只有在介电常数为 12～25 的分散介质形成的悬浮液中才发生电泳沉积[10]；$BaTiO_3$ 用纯乙醇或纯乙基丙酮作分散介质，基底表面得不到陶瓷沉积物，而使用二者混合液作分散介质，则能得到高效、稳定的沉积速度[8]。

(4)分散剂尺寸对沉积质量的影响　对于纳米尺寸的悬乳液粒子，只有加入小尺寸的有机物分散剂时才能减少纳米粒子的凝聚，获得稳定的悬乳液，最终获得优良的沉积效果[13,14]。

2.4 热处理时间

一般来说，在热处理温度一定的条件下，热处理时间就成为影响铁电薄膜性能优劣的重要因素[9]。热处理初始阶段，由于电泳沉积工艺本身造成的气泡、孔洞等缺陷会随热处理时间的变化而减少，铁电陶瓷薄膜的致密度随之增大。当达到一定的热处理时间，铁电薄膜的致密性反而呈下降趋势。这是由于长时间的热处理使得基体与铁电陶瓷薄膜之间的热应力不匹配，形成了许多贯穿薄膜的孔洞，进而破坏了薄膜的完整性。

3 电泳沉积制备铁电薄膜的展望

传统的陶瓷制粉技术获得的陶瓷颗粒较大，在此基础上制备出来的薄膜，按严格意义上来讲，应称之为“厚膜”。随着电泳沉积技术制备铁电薄膜与化学制粉技术的结合，我们可以通过化学手段来获得纳米级的微粉[15～19]，从而为制备出厚度小于微米级的铁电薄膜奠定基础。

功能陶瓷材料性能的优劣受材料致密度和成分均匀性的影响很大。正是这一因素制约着电泳沉积技术制备铁电功能材料的工业化进程。要加速该技术在铁电功能材料领域的应用还有赖于科技工作者的共同努力。

随着纳米技术的发展，在电泳沉积技术制备铁电薄膜领域中也必将产生巨大影响[20]。纳米粒子在电泳沉积过程中形成了二维有序结构[21,22]，我们在制备出纳米尺寸粒子悬乳液的基础上，可以将二维有序化机理应用在铁电薄膜的沉积上，使铁电陶瓷颗粒在基体的二维表面有取向地沉积，再经低温热处理得到致密且组分均匀的铁电陶瓷薄膜。

另外，随着“环境材料”的概念[23,25]被日益提上日程，将对电泳沉积技术制备铁电薄膜的发展产生重大影响。在目前比较成熟的铁电材料体系中，有很多材料都是具有较强污染性的重金属元素，如“铅”。这就要求我们在现有铁电材料改性的基础上，积极探索新的高性能的铁电材料体系[26～29]，以作为我们电泳沉积技术的研究对象。

参考文献

1 Sarkar P, Nicholson P S. Electrophoretic deposition (EPD): mechanisms, kinetics, and application to ceramics. J Am Ceram Soc, 1996, 79(8): 1987

2 黎布休. 电泳沉积成型. 佛山陶瓷, 2004, 12(2): 39

3 Chu C T, Dunn B. Fabrication of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ superconducting coatings by electrophoretic deposition. Appl Phys Lett, 1989, 55(5): 492

4 韩庆荣, 等. 电沉积生物活性陶瓷涂层技术. 材料工程, 2001, 12(3): 45

5 张道礼, 等. 电泳沉积原理及其在陶瓷制备中的应用. 现代技术陶瓷, 1993, (4): 22

6 Tassel J V, Randall C A. Electrophoretic deposition and

sintering of thin/thick PZT films. J Eur Ceram Soc, 1999, 19(6-7): 955
7 Zanetti S M, Varela J A, Leite E R, et al. $SrBiTa_2O_9$ ferroelectric thick films prepared by electrophoretic deposition using aqueous suspension. J Eur Ceram Soc, 2004, 24(8): 2445
8 Louh R, Hsu Y. Fabrication of barium titanate ferroelectric layers by electrophoretic deposition technique. Mater Chem and Phys, 2003, 79(2-3): 226
9 Guo H, Gao W, Yoo J. The effect of sintering on the properties of $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO3$ ferroelectric films produced by electrophoretic deposition. Mater Lett, 2004, 58(7-8): 1387
10 张建民, 等. 电泳沉积功能陶瓷涂层技术. 中国陶瓷, 2000, 36(6): 36
11 范晓丹, 等. 微孔 Al_2O_3 膜电泳沉积的研究. 天津大学学报, 2000, 33(5): 663
12 孙静, 等. 分散剂用量对几种纳米氧化锆粉体尺寸表征的影响. 无机材料学报, 1999, 14(3): 465
13 李群, 等. 低聚丙烯酸钠用于纳米氧化锌表面改性的研究. 青岛大学学报, 2003, 16(1): 12
14 芬德勒 J H, 等著, 项金钟, 吴兴惠译. 纳米粒子与纳米结构薄膜. 北京: 化学工业出版社, 2003: 28
15 毛高俊, 等. 改进的共沉淀法制备铁电 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 纳米超微粒. 扬州大学学报(自然科学版), 1998, 1(3): 20
16 田春霞, 等. 纳米粉末制备方法综述. 粉末冶金工业, 2001, 11(5): 19
17 邓祥义, 等. 液相化学法制备纳米粉体材料的研究进展. 现代化工, 2002, 22(1): 19
18 连芳, 等. 一种新型湿化学方法合成 $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 纳米粉末的研究. 无机材料学报, 2002, 17(2): 247
19 熊学斌, 等. Pechini 方法制备纳米级 $Pb_{1-x}Ca_xZrO_3$ 陶瓷. 电子元件与材料, 2004, 23(1): 3
20 张崇才, 等. 纳米技术及其应用前景. 材料导报, 2004, 18(2): 19
21 雷圣宾. 电泳沉积技术组胶体粒子二维有序结构. 山东: 山东大学, 1999
22 王姗, 等. 纳米颗粒材料的制备及其组装. 胶体与聚合物, 2003, 21(2): 33
23 于涛, 等. 一个新的研究领域——生态环境材料. 金属功能材料, 1999, 6(1): 8
24 李爱民, 等. 生态环境材料的发展及其对社会的影响. 硅酸盐通报, 2003, 22(5): 78
25 张月娥, 等. 电子元件的无铅焊接. 电子元器件应用, 2003, 5(5): 61
26 赁敦敏, 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
27 赁敦敏, 等. 无铅压电陶瓷研究开发进展. 压电与声光, 2003, 25(2): 127
28 肖定全. 当前铁电学与铁电材料研究的几个问题. 压电与声光, 1996, 18(1): 45
29 肖定全. 铁电薄膜材料研究中的几个重要问题, 功能材料, 2003, 34(5): 479

(责任编辑 张 敏)

(上接第 29 页)

3 曹小明, 张维嘉. 宫内节育器的回顾与展望. 国外医学计划生育分册, 2001, 20(3): 164
4 吴尚纯. 宫内节育器的临床研究和应用进展. 中国实用妇科与产科杂志, 2001, 17(9): 521
5 Michel Thiery. Intrauterine contraception: from siliver ring to intrauterine contraceptive implant. European J Obstetrecs & Gynecology and Reproduction Biology, 2000, 90: 145
6 Vanos W A A, et al. The intrauterine device and its dynamics. Advances in Contraception, 1999, 15(2): 119
7 梁成浩, 陈邦义. 宫内节育器及其耐蚀性研究进展. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(2): 94
8 庄留琪. 宫内节育器极其使用的研究进展. 中国妇产科杂志, 1995, 30(9): 516
9 Vanos W A A, Edelman D A. New directions in IUCD development. Advances in Contraception, 1998, 14(1): 41
10 Chi I-cheng. Intrauterine contraceptive device-status report. Advanced Drug Delivery Review, 1995, 17: 165
11 Sanadis G T, Kalantaridou S N. Bacteriological cultures of removed intrauterine devices and pelvic inflammatory disease. Contraception, 2002, 65: 339
12 David A Grimes. Intrauterine device and upper-genital-tract infection. Lancet, 2000, 356: 1013
13 Khomassuridze A G, Tsertsvadze G L, Tsereteli T G. Interauterine device and pelvic inflammatory disease. Advances in Contraception, 1997, 13: 71
14 Joesoef M R, et al. High rate of bacterial vaginosis among women with intrauterine devices in Manado. Indonesia Contraception, 2001, 64(3): 169
15 Guerreiro U D, Gigante M A M, Teles L C. Sexually transmitted diseases and reproductive tract infections among contraceptive users. Intern J Gynecology & Obstetrics 63 Suppl, 1998, 1: S163
16 James D Shelton. Risk of clinical pelvic inflammatory disease attributable to an intrauterine device. Lancet, 2001, 357: 443
17 陈飒英, 张梅芳, 许天丽. 宫内节育器的发展及临床应用. 中国实用妇科与产科杂志, 1999, 15(5): 309
18 周琦, 陈冬梅, 张春. 细菌性阴道病与宫内节育器使用的关系. 贵阳医学院学报, 2003, 28(4): 360
19 王临虹, 赵更力. 城市已婚妇女细菌性阴道病患病率及影响因素. 中国生育健康杂志, 2003, 14(3): 144
20 李景风, 靳粉花, 郭梅红. 职业妇女 1751 例生殖健康普查结果分析. 职业与健康, 2003, 19(12): 77
21 Zhao Kai, Feng Qingling, Chen Guoqing. Antibacterial effects of silver loaded hydroxyapatite. Tsinghua Sci Techn, 1999, 4(3): 1570
22 Seiichi Miyanaga, Akio Hiwara, Hajime Yasuda. Preparation and high bacteriostatic ction of the activated carbons possessing ultrafine silver particles. Sci Techn Adv Mater, 2002, 3: 103
23 Vincent K M Poon, Andrew Burd. In vitro cytotoxity of silver: implication for clinical wound care. Burns, 2004, 30: 140
24 Klase H J. A historical review of the use of silver in the treatment of burns. Ⅱ. Reviewed interest for silver. Burns, 2000, 26: 131
25 周宜, 张祖欣. 宫内节育器引起子宫出血的机理与中西医治疗. 重庆教育学院学报, 2002, 15(3): 67

(责任编辑 周真真)