

纳米晶钛酸钡陶瓷的制备

邓湘云^{①②*}, 李德军^①, 李建保^②, 王晓慧^③, 李龙土^③

① 天津师范大学物理与电子信息学院, 天津 300387;

② 海南大学材料与化工学院, 海南优势资源化工材料应用技术教育部重点实验室, 硅锆钛资源综合开发与利用海南省重点实验室, 海口 570228;

③ 清华大学材料科学与工程系, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084

* E-mail: xiangyundtj@126.com

收稿日期: 2007-11-09; 接受日期: 2008-09-04

国家重点基础研究发展计划(“973”计划)(批准号: 2002CB613301)和国家自然科学基金(批准号: 50872094)资助项目

摘要 利用两段式无压烧结和放电等离子体烧结工艺(SPS)分别制备出一系列晶粒尺寸小于 100 nm 的高密度纳米晶钛酸钡陶瓷. 通过原位变温拉曼光谱对纳米晶钛酸钡陶瓷进行相结构的分析, 结果表明: 纳米晶钛酸钡陶瓷和大晶粒钛酸钡陶瓷一样随温度的降低经历从立方→四方→正交→三方的相转变; 8 nm 钛酸钡陶瓷呈现多相共存和相变区间弥散的结构特性.

关键词

纳米晶钛酸钡陶瓷
微结构
尺寸效应

钛酸钡是一类具有 ABO_3 型钙钛矿晶体结构的铁电陶瓷, 由于在室温附近的铁电特性使其具有非常高的介电常数, 而成为陶瓷电容器的首选介电材料^[1-3]. 近几年来, 随着电子及微电子工业的飞速发展, 多层陶瓷电容器的微型化和集成化要求降低陶瓷介质层的厚度, 这就要求介质层中的陶瓷晶粒降到亚微米级甚至纳米级^[4]. 因此制备小粒径的钛酸钡陶瓷引起了人们广泛的兴趣. 然而当粒径减小到一定的尺寸时, 钛酸钡陶瓷的结构和性能将会发生一系列的变化^[5-7], 这种钛酸钡陶瓷的显微结构和性能通常会随着晶粒尺寸变化而变化的现象称为尺寸效应, 晶粒尺寸决定着纳米尺度下钛酸钡陶瓷的相变特征和物理性能, 因此尺寸效应的研究对探讨铁电性的起源, 进一步开发新的铁电材料具有重要的理论和应用价值.

近年来钛酸钡陶瓷铁电性临界尺寸的研究尤其受到关注^[4-7]. 所谓临界尺寸就是随着晶粒尺寸的减小, 钛酸钡陶瓷的铁电性能降低, 当晶粒尺寸减小到

一定值时, 铁电性将消失. 本文通过制备纳米晶钛酸钡陶瓷, 研究晶粒尺寸对其微观结构的影响. 钛酸钡陶瓷尺寸效应研究始于 1950 年^[8]; 1954 年首次报导了铁电性消失的现象^[9]; 1985 年 Arit 等人^[2]证实钛酸钡陶瓷铁电性的临界尺寸为 280 nm; Frey 等人^[10]用热压的方法制备出 70 nm 的钛酸钡陶瓷, 并报导临界尺寸为 70 nm; Zhao 等人^[11-13]、Buscaglia 等人^[14]分别于 2004 年和 2006 年采用 SPS 方法制备出 50 和 30 nm 的钛酸钡陶瓷, Buscaglia 等人^[14]证实钛酸钡陶瓷铁电性的临界尺寸小于 30 nm. 由于制备技术的限制, 难以获得高密度的钛酸钡陶瓷, 所以钛酸钡陶瓷铁电性的临界尺寸至今未得到实验验证.

1 实验过程

制备钛酸钡陶瓷使用的高纯粉体是采用草酸盐共沉淀法合成的^[15,16], 晶粒尺寸为 6~8 nm 和 10~30 nm 的粉体分别用于制备 8 nm 和 15~100 nm 的钛酸钡陶瓷.

纳米团聚影响着粉体成坯后气孔的尺寸及烧结过程中气孔的排除, 并直接影响到烧结温度和烧结

时间. 在烧结过程中首先是团聚之间的细小气孔消失, 剩下的团聚之间的大气孔钉扎晶界控制烧结的致密化过程.

为了使纳米钛酸钡粉体分散均匀并得到粒径更小的纳米粉体, 首先将钛酸钡纳米粉体与异丙醇配制成混和液, 并在其中加入氧化锆球磨 24 h 后放置 6 h, 然后将悬在上面的质量更轻晶粒尺寸更小的悬浮液倒在托盘中放入烘箱里烘干得到钛酸钡纳米粉体; 反复多次上面的工艺过程分批得到晶粒尺寸不同的钛酸钡纳米粉体. 将用上述方法分离好的钛酸钡粉体按尺寸大小不同分装, 其中最小尺寸的粉体用于制备小尺寸的纳米钛酸钡陶瓷.

8 nm 钛酸钡陶瓷采用两段式无压烧结法制备^[17], 工艺如下: 首先将钛酸钡纳米粉碾磨后放入直径为 10 mm 的模具中; 40 MPa 等静压预成型, 得到相对密度为 46% 的圆片坯体; 将预成型圆片坯体在 2000 MPa 等静压下成型, 得到更高相对密度为 61% 的成型坯体. 第一段烧结温度 T_1 为 930℃、升温速率为 10℃/min; 然后快速降温到较低的第二段温度 T_2 为 800℃, 第一段至第二段之间的降温速率为 30℃/min; 只在第二段烧结温度保温, 保温时间为 20 h.

15~100 nm 钛酸钡陶瓷采用放电等离子烧结法制备^[16], 工艺如下: 将钛酸钡纳米粉体放入直径为 20 mm 的石墨模具中, 然后放入等离子体烧结体系中, 以不同烧结压力和不同的升温速率迅速升到所需的不

同温度, 在不同保温时间下烧结. 烧结温度在 1000℃ 以下时采用热电偶测温, 高于 1000℃ 时采用红外测温仪测温. 烧结结束后样品冷却到室温后, 去除石墨纸后再在 600℃ 下退火 10 h 除碳, 获得研究样品.

结构分析采用理学 D/max-3B 型 X 射线衍射分析仪(D/max-RB, Rigaku Co, Tokyo, Japan); 拉曼光谱分析采用显微共焦拉曼光谱仪(RM2000, Renishaw Co, Wotton-under-Edge, UK); 显微形貌观察采用扫描电子显微镜(SEM, Carl Zeiss Co, Oberkochen, Germany); 透射电子显微形貌观察采用透射电镜(TEM-200CX, JEOL, Tokyo, Japan); 高分辨透射电子显微结构观察利用场发射透射电镜 (HRTEM-2010F JEOL, Tokyo, Japan); AFM 形貌分析采用环境可控扫描探针显微镜 (SPM, SEIKO SPI3800N/SPA400, Tokyo, Japan); 晶粒尺寸通过 XRD, AFM, SEM 和 TEM 共同确定.

2 结果和讨论

表 1 为 8 nm 钛酸钡陶瓷晶粒的生长情况和密度变化, 为了尽量准确地确定晶粒尺寸的大小, 本研究采用了不同的方法对晶粒尺寸进行表征. 图 1 是分别采用 TEM, HRTEM, AFM 表征的 8 nm 钛酸钡陶瓷的显微照片. 表1和图1的结果表明平均晶粒尺寸为 8 nm, 相对密度高达 99.6%.

表 2 列出了 15~100 nm 钛酸钡陶瓷 SPS 的制备工艺和相关性能, 其中烧结温度、升温速率和保温时间

表 1 8 nm 钛酸钡陶瓷晶粒的生长情况和密度变化

坯体密度/%	烧结的第 1 段				烧结的第 2 段			
	温度/℃	保温时间/h	相对密度/%	晶粒大小/nm	温度/℃	保温时间/h	相对密度/%	晶粒大小/nm
61	930	0	88	8	800	20	99.6	8

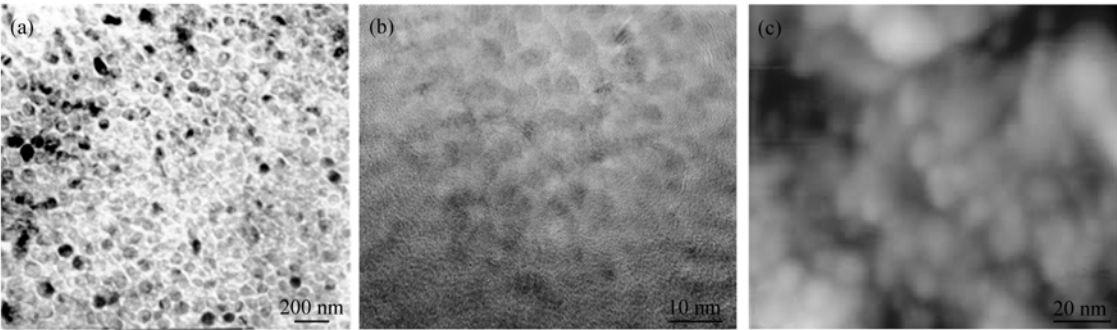


图 1 8 nm 钛酸钡陶瓷照片
(a) TEM; (b) HRTEM; (c) AFM

等工艺参数的合理配合是制备出高密度小晶粒钛酸钡陶瓷的关键. 图 2 为 SPS 制备的钛酸钡陶瓷的扫描电镜照片, 结合表 2 列出的晶粒尺寸大小及密度可以看出, 我们采用 SPS 制备出了晶粒尺寸为 15~100 nm 致密的钛酸钡陶瓷样品.

图 3 为不同晶粒尺寸钛酸钡陶瓷随温度变化的拉曼光谱, 图 4 为不同晶粒尺寸钛酸钡陶瓷各拉曼峰随温度的变化, 表 3 为不同晶粒尺寸钛酸钡陶瓷相结构随温度的变化. 可以看出 100 nm 以下的钛酸钡陶瓷均在 200℃ 仍然保有少量的四方相结构, 纳米晶钛酸钡陶瓷呈现多相共存, 相变区间弥散的结构特性; 8 nm 的钛酸钡陶瓷仍然存在与大晶粒钛酸钡陶瓷类

似的行为, 即随温度的升高经历从三方→正交→四方→立方的相转变; 8 nm 钛酸钡陶瓷四方相特征峰直到 400℃ 才完全消失.

3 结论

利用两段式无压烧结和放电等离子体烧结工艺分别制备出致密的 100 nm 以下的系列纳米晶钛酸钡陶瓷, 其中包括首次通过两段式无压烧结制备出的目前国际上晶粒尺寸最小的高致密 8 nm 钛酸钡纳米晶陶瓷, 其相对密度高达 99.6%. 原位变温拉曼光谱对纳米晶钛酸钡陶瓷相结构的分析结果表明, 100 nm 以下的钛酸钡陶瓷均在 200℃ 仍然保有少量的四方相结构, 纳米晶钛酸钡陶瓷呈现多相共存, 相变区间弥

表 2 15~100 nm 钛酸钡陶瓷 SPS 的制备工艺和相关性能

样品	烧结温度/℃	升温速率/℃·min ⁻¹	相对密度/%	保温时间/min	晶粒尺寸/nm	
					SEM	XRD
1	820	410	99	7	15	16.7
2	840	420	97	3	20	22.4
3	850	425	97	3	50	53.7
4	840	280	95	3	70	67.7
5	830	415	98	3	80	77.2
6	820	273	95	7	90	93.2
7	850	283	99	3	100	98.6

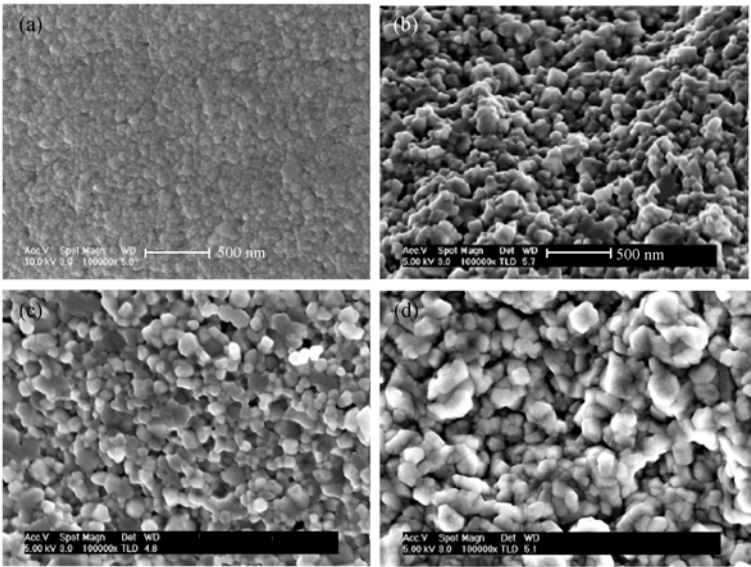


图 2 SPS 制备的钛酸钡陶瓷的扫描电镜照片
(a) 20 nm; (b) 50 nm; (c) 80 nm; (d) 100 nm;

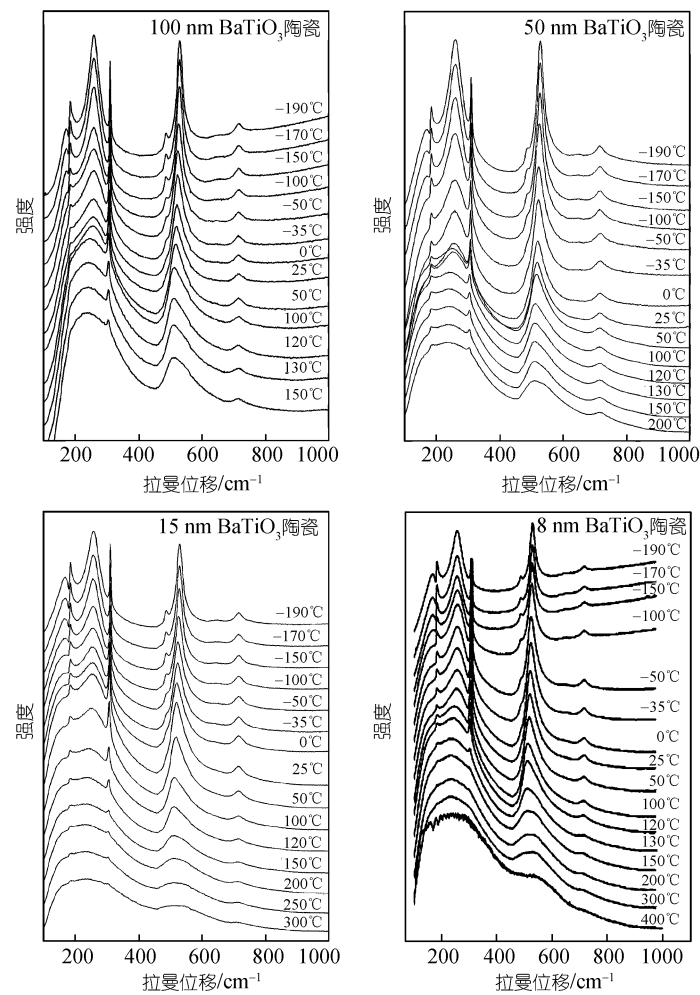


图 3 不同晶粒尺寸钛酸钡陶瓷的拉曼光谱

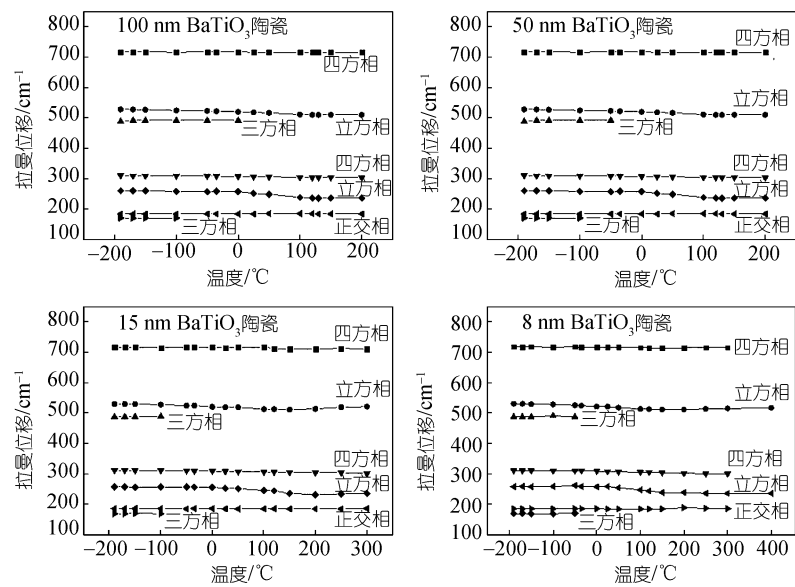


图 4 不同晶粒尺寸钛酸钡陶瓷的拉曼峰随温度的变化

表 3 不同晶粒尺寸钛酸钡陶瓷相结构随温度的变化

100 nm		50 nm		15 nm		8 nm	
温度/℃	相结构	温度/℃	相结构	温度/℃	相结构	温度/℃	相结构
<-100	三方	<-100	三方	<-100	三方	<-100	三方
[-100, -50]	三方、正交共存	[-100, -50]	三方、正交共存	[-100, 0]	三方、正交共存	[-100, 0]	三方、正交共存
[-50, 0]	正交	[-50, 25]	正交	[0, 120]	正交、四方共存	[0, 120]	正交、四方共存
[0, 130]	正交、四方共存	[25,130]	正交、四方共存	[120, 300]	正交、四方、 立方共存	[120, 300]	正交、四方、 立方共存
[>130]	正交、四方、 立方共存	[>130]	正交、四方、 立方共存	正交、四方、 立方共存	立方	>400	立方

散的结构特性; 8 nm 的钛酸钡陶瓷仍然存在与大晶粒钛酸钡陶瓷类似的行为, 即随温度的升高经历从三方→正交→四方→立方的相转变; 8 nm 钛酸钡陶瓷四方相特征峰直到 400℃才完全消失.

参考文献

1 Shaw M T, Mckinstry S T. The properties of ferroelectric films at small dimensions. *Annu Rev Mater Sci*, 2000, 30: 263—298[DOI]

2 Alrt G, Hennings D, With G De. Dielectric properties of fine-grained Barium Titanate ceramics. *J Appl Phys*, 1985, 58(4): 1619—1625[DOI]

3 Frey M H, Payne D A. Grain size effect on structure and phase transformations for barium titanate. *Phys Rev B*, 1996, 54(5): 3158—3168[DOI]

4 Kishi H, Mizuno Y, Chazono H. Base-metal electrode-multilayer ceramic capacitors: Past, present and future perspectives. *Jpn J Appl Phys*, 2003, 42(1): 1—15[DOI]

5 Buessem W R, Cross L E, Goswami A K. Phenomenological theory of high permittivity in fine-grained barium titanate. *J Am Ceram Soc*, 1966, 49(1): 33—36

6 Saad M M, Baxter P, Bowman R M, et al. Intrinsic dielectric response in ferroelectric nano-capacitors. *J Phys: Condens Mater*, 2004, 16(4): L451—L456[DOI]

7 Uchino K, Sadanaga E, Hirose T. Dependence of the crystal structure on particle size in barium titanate. *J Am Ceram Soc*, 1989, 72(8): 1555—1558[DOI]

8 Harwood M G, Klasens H A. Influence of firing temperature on the preparation of Barium Titanate. *Nature*, 1950, 165: 73

9 Kniepkamp H, Heywang W. Depolarization effects in polycrystalline BaTiO₃. *Z Angew Phys*, 1954, 6(9): 385—390

10 Frey M H, Xu Z, Han P, et al. The role of interfaces on an apparent grain size effect on the dielectric properties for ferroelectric Barium Titanate ceramics. *Ferroelectr*, 1998, 206(1-4): 337—353[DOI]

11 Zhao Z, Buscaglia V, Viviani M, et al. Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics. *Phys Rev B*, 2004, 70(2): 024107[DOI]

12 Buscaglia M T, Buscaglia V, Viviani M, et al. Ferroelectric properties of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics. *Nanotechnol*, 2004, 15(9): 1113—1117[DOI]

13 Mitoseriu L, Harnagea C, Nanni P, et al. Local switching properties of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(13): 2418—2120[DOI]

14 Buscaglia M T, Viviani M, Buscaglia V, et al. High dielectric constant and frozen macroscopic polarization in dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics. *Phys Rev B*, 2006, 73(6): 064114[DOI]

15 Wang X H, Chen R Z, Li L T, et al. Synthesis and properties of Barium Titanate based X7R ceramics by chemical method. *Ferroelectr*, 2001, 262(1): 1225—1230

16 Deng X Y, Wang X H, Wen H, et al. Phase transition of nanograin Barium Titanate ceramics by spark plasma sintering. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(3): 1059—1064[DOI]

17 Chen I W, Wang X H. Sintering dense nano-crystalline ceramics without final stage grain growth. *Nature*, 2000, 404(6774): 168—171[DOI]