

细晶粒 BaTiO_3 陶瓷的烧结和介电性能研究

栾伟玲 高 濂 郭景坤

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘要 采用放电等离子烧结新技术, 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下烧结得到平均晶粒 170 nm 的致密 BaTiO_3 陶瓷. 对样品介电性能的测量发现材料的介电常数随晶粒尺寸的减小而降低, 同时介电温度谱出现相变弥散现象. 从晶界面和晶粒相结构两方面分析了导致这一现象的原因.

关键词 钛酸钡(BaTiO_3) 烧结方法 介电性能

BaTiO_3 材料有广泛的用途, 利用它的介电性能, 可制成高能量密度的电容器、信息存储器等多种电子元件. 目前发展小尺寸高性能元件是材料研究的新方向. 很早以前, 就有研究者报道了 BaTiO_3 的介电性能受组成材料的晶粒尺寸的影响^[1,2]. 然而对于细晶粒材料, 特别是晶粒尺寸为纳米级的材料的介电性能变化情况的报道则较少, 这是因为制备细晶粒的致密陶瓷是非常困难的. 随着组成材料晶粒尺寸的减小, 比表面能增加, 使得晶粒随温度的升高和保温时间的延长极易长大. 因而降低烧结温度、缩短烧结时间是制备细晶粒陶瓷的关键.

无压烧结和热压烧结是通过温度、压力和时间 3 个参数控制烧结过程的. 烧结升温是依靠热量的传导、对流和辐射进行的, 这种方式的热效率比较低, 故其升温速率一般较慢. 用放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 方法可获得普通加热法所无法达到的极高升温速率. 并且由于其特殊的发热方式, 可以使材料在较低的温度下烧结致密^[3,4].

1 实验

1.1 放电等离子快速烧结的特点

放电等离子烧结系统是日本住友石炭矿业株式会社制造的. 该系统利用脉冲能、放电脉冲压力和焦耳热产生瞬间高温场, 通过放电等离子直接加热粉体来实现烧结过程, 可在相当短的时间内使被烧结体达到致密. 这是一项具有重要实用意义和广阔发展前景的烧结新技术. 目前, 采用这种方法已实现了多种氧化物陶瓷 (如 Al_2O_3 , Y-TZP, YAG 和莫来石等) 的超快速烧结, 得到了晶粒细、致密度高、性能好的样品^[5].

1.2 样品的制备

BaTiO_3 粉体是用溶胶-凝胶法制备的^[6]. 平均粒径约 13 nm . 根据保温时间的不同标记烧结样品. 不保温、保温 1 min 和保温 3 min 的样品分别记作 $0^\#$, $1^\#$, $3^\#$. 用 X 射线衍射分析仪

分析样品的成分和结构,用扫描电子显微镜观察材料的显微形貌,测量材料的晶粒尺寸.将样品涂电极后测量介电性能,测量频率是 1 kHz.

2 结果与讨论

2.1 烧结性能

用放电等离子超快速烧结 BaTiO₃ 样品,以 600 °C/min 的高速率升温到 900 °C,保温不同的时间后强制快速冷却.烧结得到的样品直径为 20 mm.表 1 给出保温时间与样品密度的关系.

表 1 放电等离子烧结样品的保温时间与样品密度的关系

样品	0 [#]	1 [#]	3 [#]
保温时间/min	不保温	1	3
相对密度/%	95.31	96.28	97.44

放电等离子烧结是通过瞬时产生的放电等离子使被烧结体内部的每个颗粒自身发热,颗粒表面同时得到活化,因而可以在较低的温度下和相当短的时间内使被烧结体达到致密.通常采用同种纳米粉进行无压和热压烧结的温度分别是 1 250 °C和 1 050 °C,需保温几个小时.而放电等离子方法在 900 °C不保温的情况下即可实现样品的烧结,这一实验结果对于先进陶瓷的制备具有重要的意义.

2.2 相结构

将上述 3 个样品作 X 射线衍射分析相成分,得到图 1.对照 JCPDS 卡发现,1[#],3[#] 样品的 XRD 峰对应的是 BaTiO₃ 材料的四方相,0[#] 样品的衍射峰稍有不同,峰的位置介于 BaTiO₃ 立方相和四方相之间,有些峰有微弱的分裂现象.因此认为 0[#] 样品的相结构不同于 1[#] 和 3[#],是赝立方结构.

2.3 显微形貌

样品的扫描电子显微镜照片示于图 2,3 个样品的晶粒都很细小、颗粒分布均匀,其中不保温的 0[#] 样品的平均晶粒尺寸最小,为 170 nm.随着保温时间的增加,晶粒长大.保温 1 min 和 3 min 的 1[#] 和 3[#] 的平均晶粒分别为 410 nm 和 500 nm.与无压和热压烧结方法相比,采用放电等离子烧结方法的保温时间极短,但由于这种方法极高的热效率,因而稍微延长保温时间,晶粒即迅速长大.

2.4 介电性能

测量不同保温时间烧结得到样品的介电性能.给出介电常数与温度的关系曲线如图 3 所示.3 个样品的介电常数随测量温度的升高,在 120 °C都出现了介电峰.其中晶粒最小的 0[#] 样品的曲线比较平缓,显示出相变弥散现象.晶粒较大的 1[#] 和 3[#] 的曲线接近,介电峰相对尖锐,但与平均粒径为 5 μm 的微米陶瓷(M)相比,峰的陡度仍然不高,是相对弥散的.

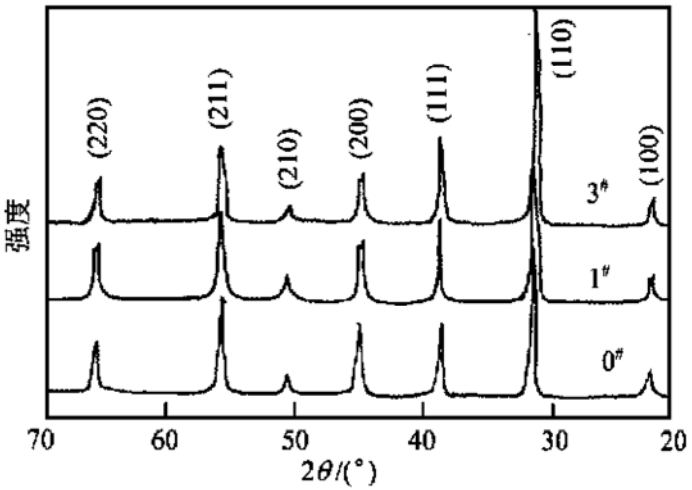


图 1 放电等离子烧结样品的 X 射线衍射图
图中标号对应不同保温时间的样品: 0[#] ——0 min,
1[#] ——1 min, 3[#] ——3 min

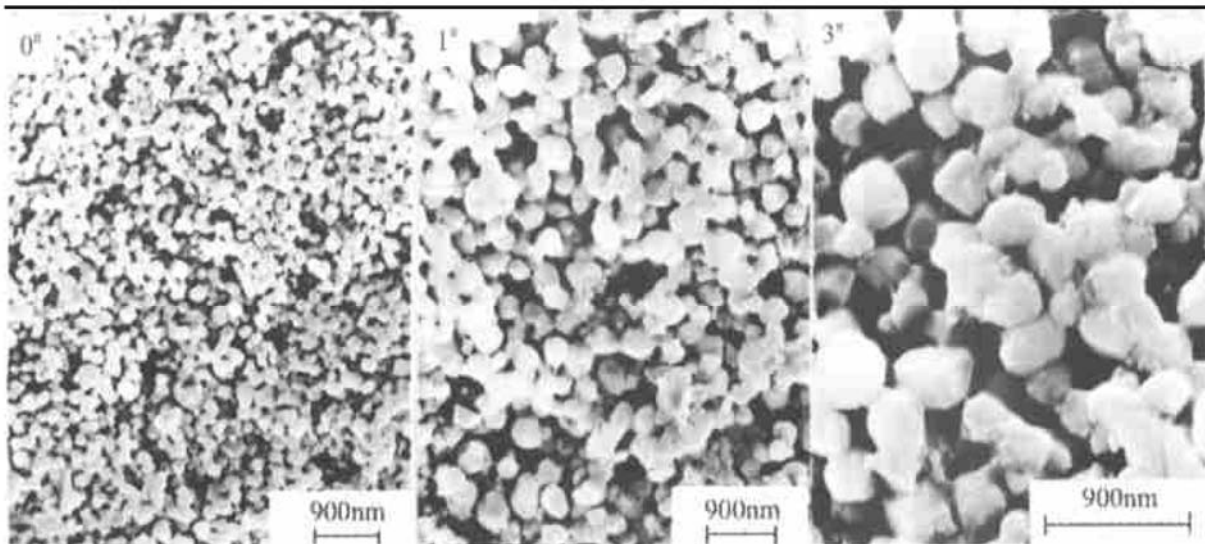


图 2 放电快速等离子烧结样品的显微形貌

图中标号对应不同保温时间的样品: 0# —— 0 min, 1# —— 1 min, 3# —— 3 min

目前的研究结果表明^[7], 随组成 BaTiO_3 陶瓷的晶粒尺寸的减小, 材料的介电常数升高, 在粒径为 $0.8 \mu\text{m}$ 附近出现一个极大值, 随着粒径的进一步减小, 介电常数迅速降低. 对于细晶

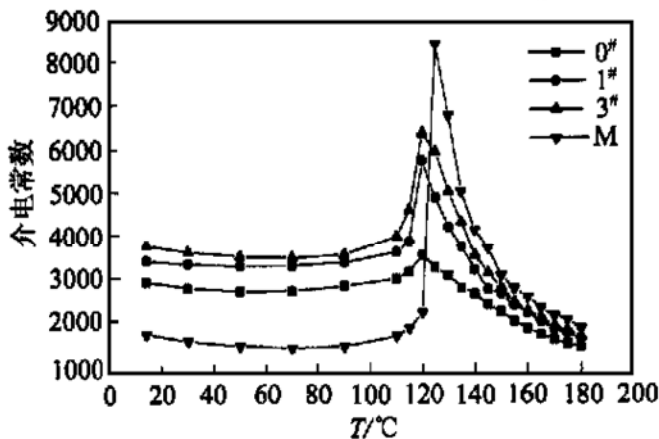


图 3 SPS 烧结样品的介电常数温度谱

图中标号分别对应不同保温时间的样品: 0# —— 0 min,

1# —— 1 min, 3# —— 3 min, M —— 微米陶瓷

粒陶瓷, 其介电常数的变化是由其电畴、晶界和晶粒相结构三部分共同决定的. 本实验得到的随晶粒尺寸减小介电常数降低的现象一方面是由于陶瓷的密度存在着差别, 保温时间长的样品晶粒长大, 同时密度提高, 因而减小了气孔对介电常数的削弱作用; 另一方面, 随晶粒尺寸的减小, 界面的数量增加, 退极化场的作用增强, 因此导致了介电常数的降低. 由于随晶粒尺寸的减小, 部分晶粒转变为赝立方相, 且随晶粒的减小, 材料中相结构的转化率提高, 因而出现了相变弥散现象.

值得一提的是在图 3 中, 平均晶粒尺寸为 170 nm 的样品在 70°C 时的介电常数为 2900 , 通常相同晶粒尺寸的薄膜材料, 测得其介电常数约为 500 左右. 说明影响薄膜材料介电常数的不仅是晶粒尺寸, 还有其他因素的作用.

由于细晶粒陶瓷制备方面的困难, 目前对由晶粒尺寸的减小引起材料物理性能变化的研究报道较少, 采用放电等离子烧结的方法可以得到最小晶粒为 170 nm 的陶瓷, 并且通过改变保温时间可控制材料的显微结构, 这一工作对于先进陶瓷的制备和性能研究具有重要的意义.

3 结论

采用放电等离子烧结新技术, 在 900°C 的温度下烧结得到超细晶粒的均匀 BaTiO_3 陶瓷, 比普通烧结方法降低了几百度. 测量样品的介电性能发现随晶粒尺寸的减小, 材料的介电常数降低, 同时介电温度谱出现相变弥散现象, 并认为晶界面的增加和晶粒相结构的变化是导致这一现象的原因.

参 考 文 献

- 1 Arlt G, Hennings D, With G De. Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics. *J Appl Phys*, 1985, 58(4): 1 619
- 2 Lobo R P S M, Mohallem N D S, Moreira R L. Grain size effect on diffuse phase transitions of sol-gel prepared barium titanate ceramics. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(5): 1 343
- 3 Tokita M. Trends on advanced SPS spark plasma sintering systems and technology. *J Soc Powder Tech Jpn*, 1993, 30: 790
- 4 高 濂, 宫本大树. 放电等离子烧结技术. *无机材料学报*, 1997, 12(2): 129
- 5 高 濂, 洪金生, 宫本大树, 等. 放电等离子超快速烧结氧化物陶瓷. *无机材料学报*, 1998, 13(1), 18
- 6 栾伟玲, 高 濂, 郭景坤. BaTiO₃ 纳米粉体的制备和性能研究. *无机材料学报*, 1998, 13(4): 457
- 7 Sakabe Y, Wada N, Hamaji Y. Grain size effects on dielectric properties and crystal structure of fine-grained BaTiO₃ ceramics. *J Kore Phys Soc*, 1998, 32: S260