

BaBiO₃ 陶瓷靶材的烧制工艺优化及其晶粒生长机制

屈婧婧^{1,3}, 苏 琪², 刘 飞², 沈乃瑞², 袁昌来⁴, 刘 笑⁴, 蒙柳方⁴

(1. 桂林电子科技大学电子工程与自动化学院, 广西 桂林 541004; 2. 桂林电子科技大学机电工程学院, 广西 桂林 541004; 3. 桂林航天工业学院科技处, 广西 桂林 541004; 4. 桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

摘 要: 高质量的陶瓷靶材对于射频磁控溅射法可镀制出综合性能优异的 BaBiO₃ 基负温度系数热敏薄膜至关重要。基于此, 本工作以纯 BaBiO₃ 靶材样品的收缩率、平整度和体积密度为主要质量特性衡量指标, 通过改变保压时间、烧结温度、保温时间和升温速率等 4 个因素, 设计了正交实验并加以分析各因素与靶材质量指标的构效关系。同时, 基于烧结行为对 BaBiO₃ 靶材晶粒生长的影响关系, 包括调控烧结温度、保温时间和升温速率等关键烧结工艺参数, 结合唯象方程和截距法, 探讨了晶粒生长机制、生长指数 n 与关键影响因素间的内在关联性。基于此, 进一步联合 X 射线衍射、Raman 光谱、扫描电子显微镜和能谱等表征方法分析了不同工艺参数条件下靶材样品的相结构和元素构成, 从而验证了正交化实验的有效性。结果表明, 获得综合质量较优(变形程度小、致密度高和表观质量良好)的 BaBiO₃ 陶瓷靶材的烧制工艺为: 保压时间 12 min、烧结温度 750 °C、保温时间 120 min 和升温速率 2 °C/min。

关键词: 铋酸钡; 烧制工艺; 正交实验; 晶粒生长机制; 靶材; 质量衡量指标

中图分类号: TQ171 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)12-3222-08

网络出版时间: 2022-11-14



Sintering Process Optimization and Grain Growth Mechanism of BaBiO₃ Ceramic Targets

QU Jingjing^{1,3}, SU Qi², LIU Fei², SHEN Nairui², YUAN Changlai⁴, LIU Xiao⁴, MENG Liufang⁴

(1. School of Electronic Engineering and Automation, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, Guangxi, China; 2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, Guangxi, China; 3. Technology Department, Guilin University of Aerospace Technology, Guilin 541004, Guangxi, China; 4. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

Abstract: High quality ceramic targets is crucial to produce BaBiO₃-based negative temperature coefficient (NTC) thermosensitive films via RF magnetron sputtering. In this paper, the shrinkage, flatness and volume density of pure BaBiO₃ target were measured, and the orthogonal experiment was designed via changing the major factors (*i.e.*, compressive time, sintering temperature, holding time and heating rate), and the structure-activity relationship between each factor and the target material quality index was analyzed. Also, based on the influence of sintering behaviors on the grain growth of BaBiO₃ ceramic targets, the key sintering process factors such as sintering temperature, holding time and heating rate were regulated by the phenomenological equation and intercept method to discuss the intrinsic relationship among the grain growth mechanism, growth index n and key influencing factors. According to the results by X-ray diffraction, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy, the phase structure and elemental composition of the target samples obtained at the given process factors were analyzed. The results show that BaBiO₃ ceramic targets with slight deformation, high density and good apparent quality can be obtained under the optimum conditions (*i.e.*, compressive time of 12 min, sintering temperature of 750 °C, holding time of 120 min and heating rate of 2 °C/min).

Keywords: barium bismuth oxide; sintering process; orthogonal experiment; grain growth mechanism; target; quality measurement index

收稿日期: 2022-05-13。 修订日期: 2022-05-26。

基金项目: 广西制造系统与先进制造技术重点实验室主任课题(20-065-40-001Z); 国家自然科学基金青年科学基金(61801135)。

第一作者: 屈婧婧(1988—), 女, 博士, 副教授。

通信作者: 刘 飞(1985—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2022-05-13. Revised date: 2022-05-26.

First author: QU Jingjing (1988—), female, Ph.D., associate Professor.

E-mail: qujingjing@guat.edu.cn

Correspondent author: LIU Fei (1985—), male, Ph.D., associate Professor.

E-mail: liufeiguat@163.com

近年来, 负温度系数(NTC)热敏电阻的研制已经由多晶陶瓷块体逐渐向更易于微型化、集成化的膜状(厚膜和薄膜)电子元器件方向发展, 特别是在高度集成化的微电子电路中, 需要用到大量的薄膜化热敏电阻元件。目前, NTC 薄膜热敏电阻的研究主要集中于具有 AB₂O₄ 型尖晶石结构的 Mn—Ni 基氧化物体系^[1-3], 而对具有 ABO₃ 型钙钛矿结构薄膜体系的关注则相对较少^[4-5]。实际上, 钙钛矿结构的 BaBiO₃ 陶瓷氧化物也是典型的 NTC 热敏电阻材料^[6-8], 其导电机制与 Mn—Ni—O 基尖晶石材料类似, 且结构更为简单, 体系容忍特性也更强, 如将 BaBiO₃ 成功镀制成薄膜材料, 可为 NTC 热敏电阻器件的微型化和集成化, 提供另一类重要备选材料。但若要通过射频磁控溅射法获得综合表现质量较优和性能重复稳定性良好的薄膜样品。首先需要制备出高质量的陶瓷靶材^[9], 当前国内外学者对用于溅射用陶瓷靶材的研究还较少, 但高质量靶材却是制备出高敏感特性和低室温电阻率 BaBiO₃ 等钙钛矿型薄膜样品的先决条件和基本要素, 故对其靶材的烧制工艺及其影响因素等的内在联系进行系统分析具有实际意义。

本工作以固相法制备纯 BaBiO₃ 陶瓷靶材为研究对象, 在结合前期对不同压制模具和烧结方式对比分析的基础上, 采用正交试验和极差法, 分析不同因素对质量特性指标的影响程度关系。同时, 基于烧结行为对 BaBiO₃ 靶材晶粒生长的影响关系, 结合唯象方程和截距法, 探讨各关键影响因素对 BaBiO₃ 靶材晶粒生长速率限制规律及其作用机制, 旨在验证正交试验所得较优烧制工艺参数的有效性。

1 实验

1.1 靶材样品制备

选用高纯微米级 BaCO₃[纯度(质量分数)≥99.0%, 西陇化工股份有限公司]和 Bi₂O₃(纯度≥99.0%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)粉末为球磨原料, 在 100 °C 烘箱内放置 48 h 后, 按照 BaBiO₃ 化学式计量比进行称量, 并将称量所得混合粉末放入尼龙瓶中, 加入 ZrO₂ 球, 以无水乙醇为球磨介质, 在球磨机上湿磨 24 h; 将浆料放入 80 °C 烘箱干燥, 经过筛、研磨、预烧(550 °C 保温 2 h)后, 将具有微收缩(相较于坩埚内表面)呈圆台状的块体粉末捣碎、研磨; 再将其放入铝罐中与 ZrO₂ 球和无水乙醇再次混合, 并在行星球磨机上进行二次球磨

8 h, 把球磨后的浆料在 80 °C 烘箱进行干燥后研磨、过筛; 将粉料加入 7%(质量分数)的 PVA 水溶液造粒制成所需瓷料。将瓷料倒入模具型腔, 并将装配好的模具放置于压力机(DY-30, 天津市科器高新技术公司)上进行制样, 并确保每片靶材坯体质量基本一致(厚度大致相同)前提下, 在压力约为 70 MPa 下通过不同保压时间(保压时间 4~16 min)压制成直径为 57 mm 圆柱状试样, 随后, 在不同烧结制度(烧结温度 720~800 °C、保温时间 60~240 min 和升温速率 1~4 °C/min)条件下进行烧制。

1.2 样品表征

使用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪测试陶瓷靶材的相组成与结构, 其中, 2 θ 角度扫描范围为 20°~90°[管压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速率 10(°)/min, 步长 0.02°]。采用 S-570\EMAX350 型场发射扫描电子显微镜及自带能谱仪(FE-SEM、EDS)观察与测试陶瓷靶材样品的表面微观形貌、晶粒尺寸、表面致密程度(孔隙率)以及元素含量组成及分布等。使用 HORIBA LabRAM HR Evolution 型 Raman 光谱仪在波数范围 200~800 cm⁻¹ 下对陶瓷靶材进行测试。采用 Archimedes 排水法测算样品体积密度 ρ_A , 计算公式如下:

$$\rho_A = \frac{m_0 \rho_w}{m_0 - m_1} \quad (1)$$

式中: m_0 为样品在空气中的质量; m_1 为样品浸泡一定时间后其在去离子水中的质量; ρ_w 为去离子水的密度(约为 1.0 g/cm³)。

2 结果与讨论

2.1 正交实验设计与分析

在前期研究^[10]对 BaBiO₃ 靶材压制模具和烧结方式对比分析的基础上, 为进一步降低靶材样品变形程度和提高其整体质量, 对压制和烧结工艺设计了正交化实验, 选择实验参数包括烧结温度、保温时间、升温速率和保压时间等 4 个关键因素, 设定的工艺参数调控范围为: 烧结成瓷温度 720~800 °C, 保温时间 60~240 min, 升温速率 1~4 °C/min 和保压时间 4~16 min; 同时选择靶材样品收缩率、平整度和体积密度作为主要质量特性衡量指标, 用于射频溅射沉积薄膜, 需要样品在符合装配规格的前提下, 具有高致密度和平整性, 故选择上述 3 个指标对靶材综合质量进行衡量, 收缩率在功能陶瓷材料中可对应样品的致密程度, 平整度则可反应靶材体系的变形程度, 而体积密度可在一定程度上体现出样品

的显现孔隙率,即密度值越大,样品表面孔隙率越低。考虑这些因素并结合表观质量(开裂、熔融和颜色等)可判定靶材样品综合质量的优劣。其中,正交实验设计和实验结果如表 1 所示。其中,收缩率的计算公式为:

$$d\% = \frac{(d_{\text{Before sintering}} - d_{\text{After sintering}})}{d_{\text{Before sintering}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: d 为靶材样品直径;平整度由游标卡尺测量得出,取 3.5 mm 为标准厚度,在靶材上均匀的取 8 点进行厚度测量,计算其平均值,将结果与标准厚

度进行对比,大于为正值、小于为负值;体积密度采用式(1)计算,其中经去离子水完全浸泡后的样品,再采用 Archimedes 排水法计算密度。

基于表 1,采用极差分析法^[11],判断 4 个因素对 3 个质量指标的影响程度,极差计算公示如下:

$$D_j = \text{Max}(I_i/K_j, 2_i/K_j, 3_i/K_j, 4_i/K_j) - \text{Min}(I_i/K_j, 2_i/K_j, 3_i/K_j, 4_i/K_j) \quad (3)$$

式中: D_j 为第 j 列的极差; I_i ($i=1, 2, 3, 4$) 为对应评价指标的结果之和; K_j 为第 j 列影响因素的水平数 ($K_j=4$); I_i/K_j 为第 j 列同一水平的结果平均值。

表 1 BaBiO₃ 陶瓷靶材制样正交试验设计及结果

Table 1 BaBiO₃ ceramic targets preparation of the orthogonal experimental design and test results

Experiment number	Sintering temperature/°C	Holding time/min	Heating rate/(°C·min ⁻¹)	Compress time/min	Shrinkage/%	Flatness/mm	ρ_A /(g·cm ⁻³)
1	720	60	1	4	13.305	+0.023	5.961
2	720	120	2	8	15.658	+0.595	6.223
3	720	180	3	12	15.734	+0.001	6.404
4	720	240	4	16	15.817	+0.045	6.335
5	750	60	2	12	14.942	-0.185	6.636
6	750	120	1	16	15.137	-0.043	6.392
7	750	180	4	4	15.670	+0.143	6.144
8	750	240	3	8	15.825	+0.010	6.399
9	780	60	3	16	15.342	+0.088	6.190
10	780	120	4	12	13.970	+0.135	5.916
11	780	180	1	8	13.758	+0.238	5.725
12	780	240	2	4	15.530	+0.283	5.865
13	800	60	4	8	15.867	+0.083	6.276
14	800	120	3	4	14.900	+0.075	6.148
15	800	180	2	16	14.012	-0.125	6.378
16	800	240	1	12	15.892	-0.268	6.960

图 1 为收缩率、平整度和密度实验结果的极差分析结果。由图 1 并结合表 1 可知,对于收缩率的影响程度由大到小的顺序为:保温时间、升温速率、烧结温度、保压时间,保温时间和升温速率为影响 BaBiO₃ 陶瓷靶材烧结收缩率的主要因素,其中,保温时间为 180 min 和 240 min 以及升温速率为 3 °C/min 和 4 °C/min 时的收缩率较高。对于平整度的影响程度由大到小的顺序为:保压时间、烧结温度、保温时间、升温速率,保压时间和烧结温度是影响 BaBiO₃ 陶瓷靶样品平整度的主要因素,其中,保压时间为 16 min 和 12 min 以及烧结温度为 750 °C 和 800 °C 时获得的样品平整度较佳。对于体积密度(ρ_A)的影响程度由大到小的顺序为:烧结温度、保压时间、保温时间、升温速

率,烧结温度和保压时间为影响 BaBiO₃ 陶瓷靶材体积密度的主要因素,其中,烧结温度为 800 °C 和 750 °C 以及保压时间为 12 min 和 16 min 时获得样品的致密程度较高。

图 2 为 BaBiO₃ 陶瓷靶材样品优化后的制备烧结制度及实物图。由图 2 并结合靶材烧结样品的实际表观质量可知,过高的烧结温度、较长的保温时间和较快的升温速率均会致使样品出现与铅板互溶、开裂和弯曲变形等现象,结合实验结果和实际样品表观质量等综合因素分析可知,当烧结温度为 750 °C、保压时间为 12 min、保温时间为 120 min 和升温速率为 2 °C/min 时,可获得变形程度较低和综合质量较高的 BaBiO₃ 陶瓷靶材样品。

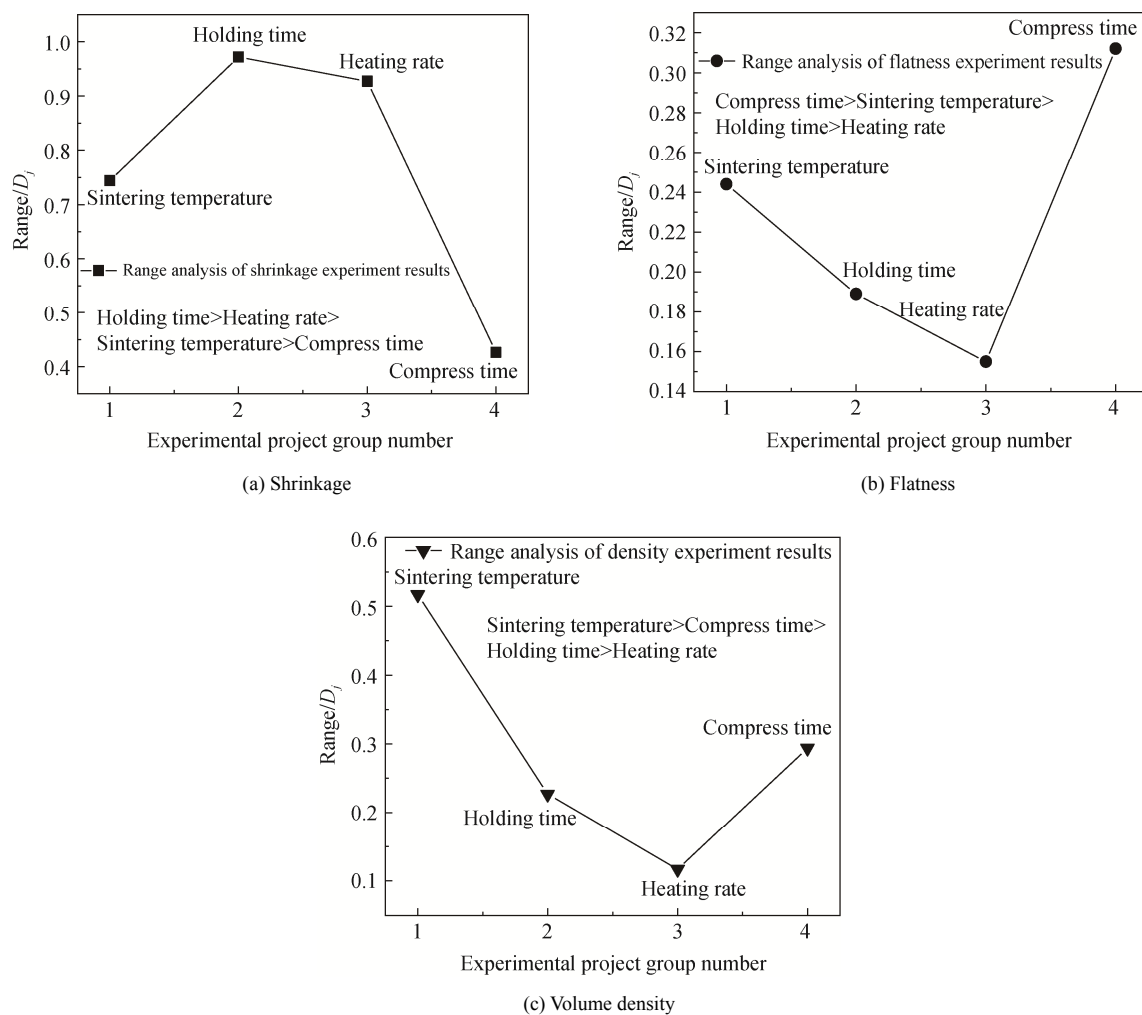
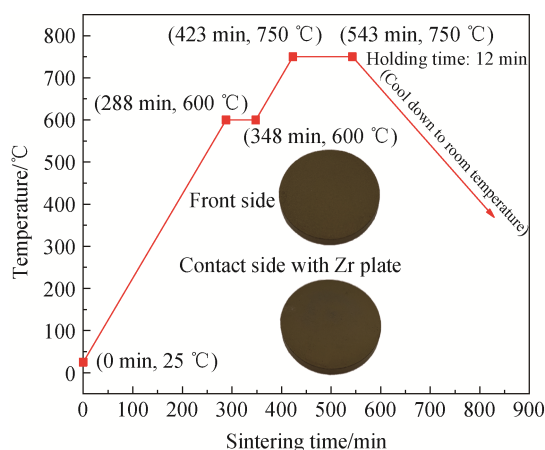


图 1 收缩率、平整度和密度实验结果的极差分析结果

Fig. 1 Range analysis of shrinkage, flatness and density experiment results

图 2 BaBiO₃ 陶瓷靶材样品优化后的制备烧制制度及实物图
Fig. 2 Preparation and sintering systems of optimized BaBiO₃ target sample and the object diagram

2.2 烧结行为对 BaBiO₃ 靶材晶粒生长的影响

收缩率和致密度与晶粒生长情况较为关联, 结合上述正交实验结果可知, 保温时间和升温速率对陶瓷靶材收缩变形程度的影响较大, 而烧结温度对

致密形式的影响程度较高。因此, 选择在保压时间相同时(12 min), 从烧结温度、烧结保温时间和升温速率对 BaBiO₃ 晶粒生长机制进行分析:

1) 烧结温度对 BaBiO₃ 陶瓷靶材晶粒生长过程的影响

图 3 为在其它烧工艺参数相同, 烧结温度分别为 720、750、780 °C 和 800 °C 的 BaBiO₃ 靶材样品的表面微观形貌 SEM 照片。由图 3 可见, 当 720 °C 烧结时, 样品表面孔隙率较高, 结合图 3a 的 EDS 分层图像可见, 此时样品晶界处更富含 Bi 元素, 这是由于 Bi 离子在一定烧结温度下易形成液相基质组织前驱体所致, 此外 Bi 离子含量在较长烧结时间下也会造成少量的挥发, 从而引起部分离子游离于界处^[12]。当在 750 °C 烧结时, 孔隙率减少并且部分尺寸较大的晶粒出现了钛矿型陶瓷特有的阶梯状形貌, 见 3b 图箭头所指区域, 此时大部分“台阶”状晶粒的生长方向基本一致; 随着烧结温度逐渐升高至 780 °C 和 800 °C 时, 一部分晶粒相融和吞并(图 3c 箭

头所示), 晶粒尺寸均匀性有所降低, 尤其从图 3d 插图中还可以看出, 样品出现了晶粒异常长大现象, 这是由于在较高温度下, 晶粒生长伴随有大晶粒吞并小晶粒的情况, 同时, 在吞并过程中, 大小晶粒

接触晶界的曲率半径有所差异, 导致超大晶粒中又生长出了小“籽晶”, 这也是在较高温度烧结下, 大尺寸靶材容易出现各种质量缺陷的原因所在, 与上述正交实验与实际靶材烧结所分析的结果一致。

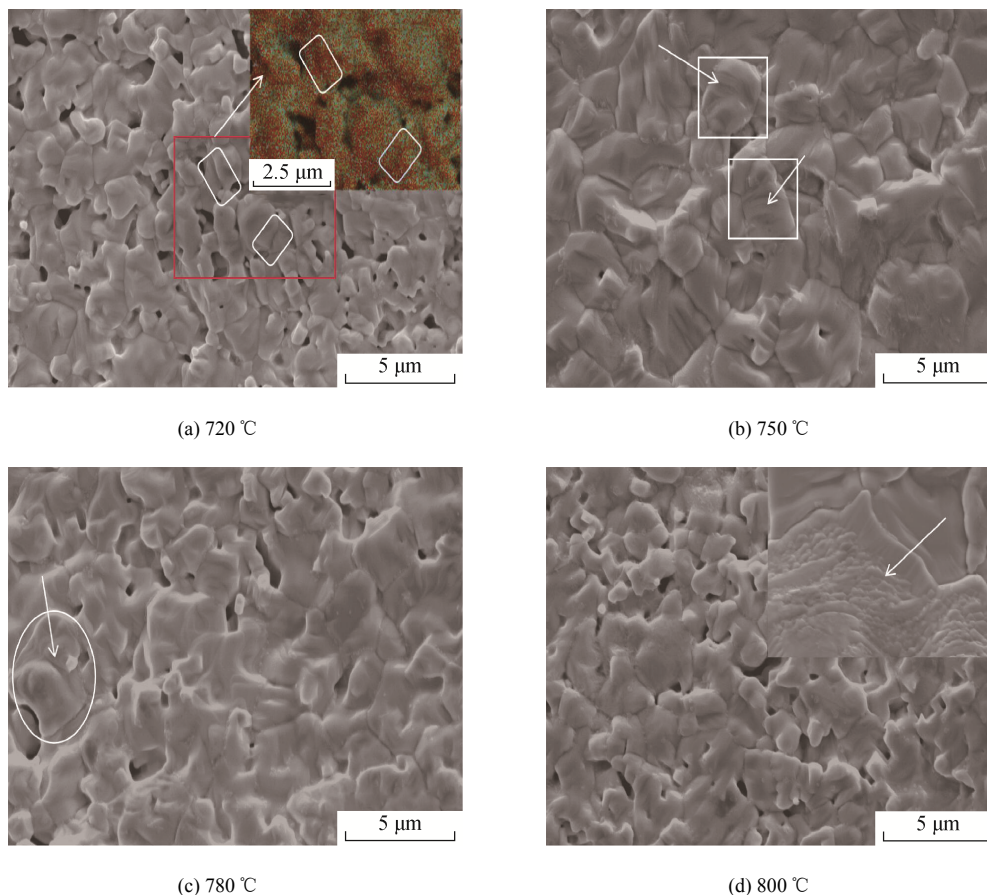


图 3 不同烧结温度 BaBiO_3 靶材的 SEM 照片(120 min, 2 °C/min)

Fig. 3 SEM images of BaBiO_3 targets sintered at different temperatures (120 min, 2 °C/min)

2) 保温时间对 BaBiO_3 陶瓷靶材晶粒生长过程的影响

图 4 为不同烧结保温时间(60~240 min)的靶材样品表面微观形貌图。由图 4 可以看出, 当保温时间较短时, BaBiO_3 靶材样品的显性孔隙率较高, 晶粒没有得到充分的长大, 平均晶粒尺寸较小。随着保温时间的延长至 180 min, 晶粒逐渐长大, 但部分晶粒表面和晶界处出现了尺寸较小的颗粒状晶粒, 这是由于在晶粒生长过程中, 大小晶粒扩张速率与其相接触的晶界曲率半径均有所差异所致, 生长方向的不同致使“籽晶”状小颗粒产生, 这与在较高烧结温度下, 出现大晶粒表面生长出微小晶粒的原理类似。当烧结时间进一步增加至 240 min 时, 样品的晶粒平均尺寸继续增加, 且小颗粒的数量逐渐减少。由图 4c 中箭头所指区域看出, 一部分晶粒的晶界交汇处存在有空洞, 而空

洞的产生与 Bi 离子含量在较高温度和较长烧结时间下造成一定的挥发有关, 此外空洞的存在还说明了在晶粒生长过程中, 当晶界和空洞的移动速率大致相同时, 会引起晶粒生长速率加快^[13]。此外, 仍然存在的部分小晶粒是由于, 当有些小颗粒随迁移路径进入到空洞时, 会形成新的晶界, 此时的晶界将汇集成较为稳定的近似 120°的稳态晶界, 这时的空洞则起到钉扎作用, 导致空洞内的小晶粒生长速率相对较慢。

3) 升温速率对 BaBiO_3 陶瓷靶材晶粒生长过程的影响

图 5 为在不同升温速率(1~4 °C/min)的 BaBiO_3 样品表面微观形貌 SEM 照片。由图 5 可以看出, 在相同烧结温度和保温时间下, 当升温速率较低时, 晶粒得到充分生长, 孔隙率低, 但出现台阶状形貌的晶粒数量较少, 部分晶界区域不明显, 这些现象

与体系晶粒得以在充分的环境时间下进行生长时, Bi 离子易形成熔融态晶粒或液相组织前驱体相关, 这也是上述 Bi 离子较易游离并聚集在晶界处的原因之一。随升温速率增至 3 °C/min 时, 小颗粒“籽晶”

数量有所增加; 当速率进一步增加至 4 °C/min 时, 尺寸较小的晶粒数量明显增多, 孔隙率增幅加大, 这是因为在较高升温速率下, 晶粒长大的驱动力没有得到完全激发所致。

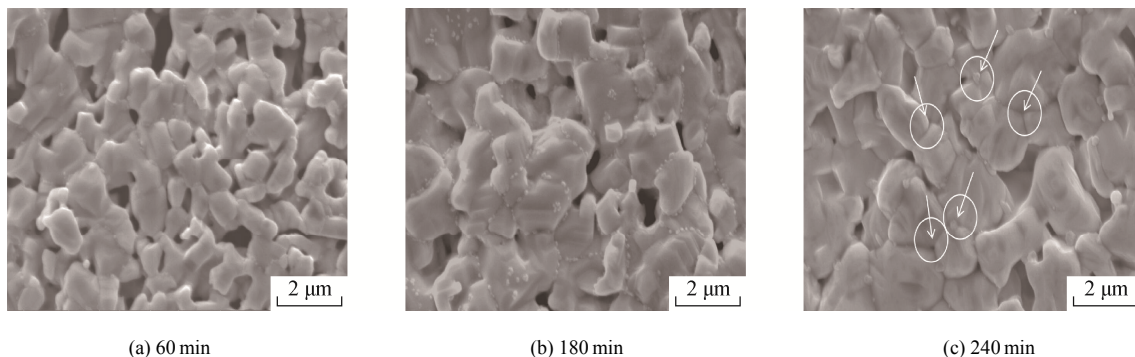


图 4 不同烧结保温时间 BaBiO₃ 靶材的 SEM 照片(750 °C, 2 °C/min)

Fig. 4 SEM images of BaBiO₃ targets sintered at different time (750 °C, 2 °C/min)

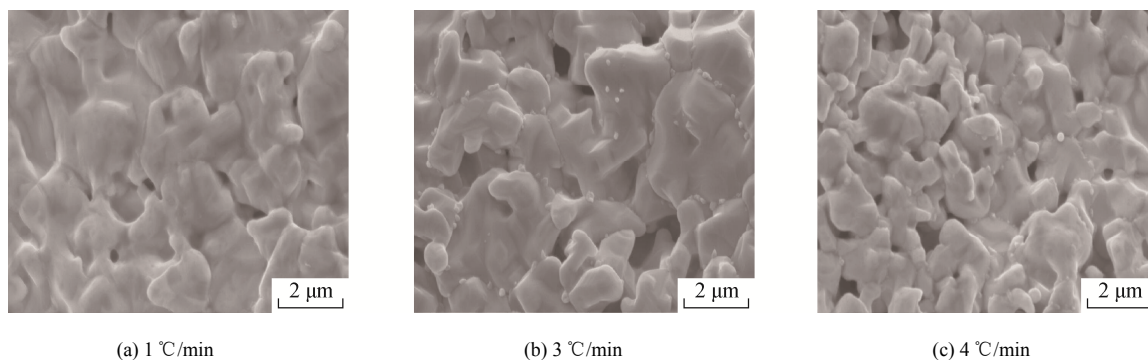


图 5 不同升温速率 BaBiO₃ 靶材的 SEM 照片(750 °C, 120 min)

Fig. 5 SEM images of BaBiO₃ targets sintered at different heating rates (750 °C, 120 min)

根据晶粒生长速率限制规律及其机制可知^[14], 生长指数 n 值与晶粒平均尺寸、烧结时间以及烧结温度相关。在较高温度下烧结 BaBiO₃ 容易出现熔融态晶粒, 从而降低平均晶粒尺寸的计算精度, 因此以 750 °C 烧结 60、120、180 min 和 240 min 的 BaBiO₃ 陶瓷靶材样品为研究对象分析 BaBiO₃ 靶材的生长机制, 同时可由唯象方程式(4)^[15]和平均截距法推算而来的三维空间平均晶粒尺寸(G)[见式(5)]计算其晶粒生长指数:

$$\ln G = \frac{1}{n} \ln t + \frac{1}{n} (\ln K_0 - \frac{Q}{RT}) \quad (4)$$

式中: t 为烧结时间; T 为绝对温度; K_0 为常数; n 为晶粒的生长动力学指数; Q 则为激活能; R 为气体常数。为获得烧结温度下的二维平面的晶粒平均尺寸, 可采用截距法^[16], 求出三维空间的近似 G 值:

$$G \approx 1.56L \quad (5)$$

其中: 随机选取 30 个晶界明显的晶粒通过截距法测算二维平均尺寸 L 。

图 6 为 750 °C 烧结 BaBiO₃ 样品的 $\ln G - \ln t$ 关系曲线。经线性拟合可求得 BaBiO₃ 的晶粒生长动力学指数为 $n=2.4$ 。理想状态下, 单一多晶陶瓷的晶粒生长指数为 $n=2$, 而 BaBiO₃ 的晶粒生长指数略大于理

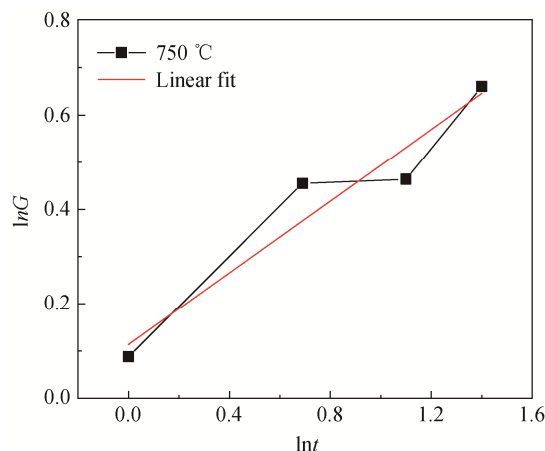


图 6 750 °C 烧结不同时间 BaBiO₃ 靶材的 $\ln G - \ln t$ 曲线
Fig. 6 $\ln G - \ln t$ curves of BaBiO₃ targets sintered at 750 °C for different time

论值, 这与 BaBiO_3 中 Bi 离子的本征特性相关, 烧结时间的增加并不一定使得体系平均晶粒尺寸及其均匀性完全符合线性增加, 即 120 min 烧结时就可获得晶粒大小适中、平均尺寸均匀且致密程度较高的靶材样品。虽然 n 偏离理论值, 但仍处于正常的晶粒生长动力学唯象理论范围, 属于晶粒正常长大范畴。通过对 BaBiO_3 靶材晶粒生长机制的讨论和分析, 也验证了正交实验结果的正确性和有效性。在设定的保压时间条件下, 较优异的 BaBiO_3 靶材的制备烧结工艺仍包括: 烧结温度 750 $^{\circ}\text{C}$ 、保温时间 120 min 和升温速率 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

2.3 较优工艺下靶材样品的表征分析

图7为室温条件下纯 BaBiO_3 陶瓷靶材在较优制备工艺下的 XRD 谱($2\theta=20^{\circ}\sim 90^{\circ}$)、Raman 光谱($200\sim 800\text{ cm}^{-1}$)和 EDS 面扫描分析结果。由图7a可以看出, 对于纯 BaBiO_3 陶瓷靶材, 晶相主要衍射峰基本可匹配于标准 JCPDS 35-1020 的 BaBiO_3 衍射

峰, 属于钙钛矿结构的单斜晶系, 空间群为 $I2/m^{[17]}$, 形成了固溶体, 且主峰(112)峰型尖锐、峰强较高, 说明该工艺获得靶材样品的结晶度较高。由 Raman 谱可知, 出现 2 个明显的特征峰, 分别位于 306 cm^{-1} 和 562 cm^{-1} 波数附近处, 这与文献[18]报道的 BaBiO_3 半导体材料的 Raman 特征模式基本一致, 说明通过较优工艺下获得的 BaBiO_3 单斜结构特征明显, 其中, 562 cm^{-1} 左右的 Raman 特征峰归属于 A_{1g} 振动模式, 对应于 BiO_6 氧八面体对称型“呼吸”模式, 而 307 cm^{-1} 附近的振动模式则对应于 BiO_6 氧八面体的扭曲程度的 F_{2g} 模式, 即非对称模式下的晶格振动效应。同时, 从 EDS 面扫描结果可以看出, Ba、Bi、O 3 种元素的原子摩尔分数接近于 1:1:3, 基本符合 BaBiO_3 化学式的计量配比。因此, 综合 XRD 衍射峰、Raman 特征峰和 EDS 分析结果, 均说明和验证了 BaBiO_3 靶材在较优工艺下可形成结晶度较高且单斜结构钙钛矿型特征明显的固溶体陶瓷。

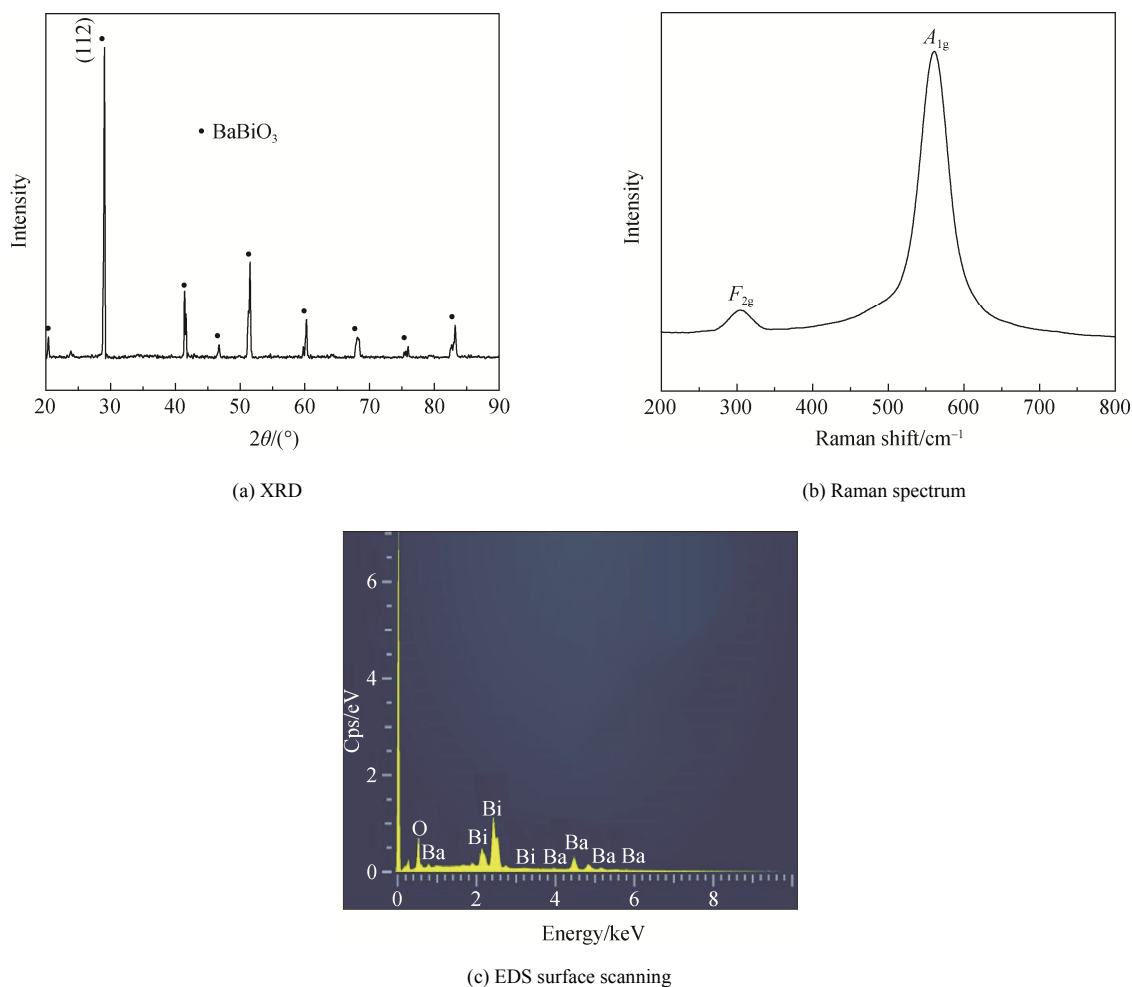


图7 BaBiO_3 靶材的 XRD 谱、Raman 光谱和 EDS 面扫描结果

Fig. 7 XRD, Raman spectrum and EDS surface scanning results of BaBiO_3 target

3 结论

1) 收缩率影响程度由大到小的顺序为: 保温时间、升温速率、烧结温度、保压时间; 平整度影响程度由大到小的顺序为: 保压时间、烧结温度、保温时间、升温速率; 体积密度影响程度由大到小的顺序为: 烧结温度、保压时间、保温时间、升温速率。结合实际样品表现质量等综合因素分析分析获得变形程度较低和综合质量较高的 BaBiO₃ 陶瓷靶材样品的烧制工艺为: 烧结温度 750 °C、保压时间 12 min、保温时间 120 min 和升温速率 2 °C/min。

2) 基于烧结行为对 BaBiO₃ 靶材晶粒生长的影响关系, 结合唯象方程和截距法, 分析了晶粒生长机制、生长指数 n 与晶粒平均尺寸、烧结温度、保温时间以及升温速率的内在关联性。其中, 在 800 °C 的烧结温度下, 样品出现了晶粒偏析和异常长大现象; 而保温时间过长时(240 min), 会加快晶粒的长大速率, 此时出现的空洞现象还起到钉扎作用; 当升温速率为 4 °C/min 时, 样品表面尺寸较小的晶粒数量增多, 孔隙率增幅也加大。根据 $\ln G - \ln t$ 关系曲线, 经线性拟合可求得 BaBiO₃ 的晶粒生长动力学指数为 $n=2.4$, 属于正常的晶粒生长动力学唯象理论范围。

3) 综合 XRD 衍射峰、Raman 特征峰和 EDS 分析结果, 说明 BaBiO₃ 靶材在较优工艺下可形成结晶度较高且结构特征明显的固溶体陶瓷, 验证了正交实验结果的有效性, 较优异的 BaBiO₃ 靶材的制备烧结工艺包括: 烧结温度 750 °C、保温时间 120 min 和升温速率 2 °C/min。

另外, 过渡金属元素掺杂、原料性能(如组分、粒径等)以及成型压力、表面处理方式等均会对 BaBiO₃ 陶瓷靶材的综合质量产生影响。

参考文献:

- [1] PARLAK M, HASHEMI T, HOGAN M J, et al. Electron beam evaporation of nickel manganite thin-film negative temperature coefficient thermistors[J]. J Mater Sci, 1998, 17: 1995–1997.
- [2] SCHMIDT R, BRINKMAN A W. Preparation and characterization of NiMn₂O₄ films[J]. Int J Inorg Mater, 2001, 3: 1215–1217.
- [3] HE L, LING Z Y. Electrical conduction of intrinsic grain and grain boundary in Mn—Co—Ni—O thin film thermistors: Grain size influence[J]. J Appl Phys, 2011, 110(9): 093708.
- [4] MA C, REN W, WANG L, et al. Structural, optical, and electrical properties of (Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O₄)_{1-x}(LaMnO₃)_x composite thin films[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(16): 4059–4064.
- [5] SHI Q, BAO S, REN W, et al. Structure, optical, and electrical properties of (Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O₄)_{1-x}(LaMn_{0.6}Al_{0.4}O₃)_x composite thin films[J]. Ceram Int, 2017, 43(7): 5702–5707.
- [6] QU J J, LI X Q, LIU F, et al. Microstructures and electrical properties of Mn/Co/Ni-doped BaBiO₃ perovskite-type NTC ceramic systems[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2019, 30: 4688–4695.
- [7] LUO Y, LIU X Y, LI X Q, et al. BaBiO₃-doped SrTiO₃-based NTC thermistors[J]. J Alloy Compd, 2007, 433: 221–224.
- [8] TALHA M, JEONG Y H, Lanthanum doping into A-sites of BaBiO₃ via thin film synthesis[J]. J Korean Phys Soc, 2020, 76(3): 215–220.
- [9] 王晨, 董磊, 尚福亮, 等. Nb₂O₅ 掺杂 ZnO 超高致密度陶瓷靶材的制备[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(9): 3150–3154.
- [10] MILLIKEN G A, JOHNSON D E. Analysis of Messy Data Volume 1: Designed Experiments[M]. CRC Press, Boca Raton (USA), 2009. 101.
- [11] 马辰卉, 武文革, 伏宁娜, 等. 基于正交试验的单晶硅靶材制备氮化硅薄膜沉积参数的优化[J]. 工具技术, 2018, 52(5): 31–35.
- [12] MA C H, WU W G, FU N N, et al. Tool Eng (in Chinese), 2018, 52(5): 31–35.
- [13] QU J J, LIU F, YUAN C L, et al. Effects of Bi³⁺ substitution for Nd³⁺ on microwave dielectric properties of Ca_{0.61}(Nd_{1-x}Bi_x)_{0.26}TiO₃ ceramics[J]. Mater Lett, 2015, 159: 436–438.
- [14] COBLE R L. Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models[J]. J Appl Phys, 1961, 32(5): 797–792.
- [15] POWERS J D, GLAESER A M. Grain boundary migration in ceramics[J]. Interface Sci, 1998, 6(1–2): 23–39.
- [16] BROOK R J. Controlled grain growth[J]. Treatise Mater Sci Technol, 1976, 9: 331–364.
- [17] MENDELSON M I. Average grain size in polycrystalline ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1969, 52(8): 443–446.
- [18] KOROTIN D, KUKOLEV V, KOZHEVNIKOV A, et al. Electronic correlations and crystal structure distortions in BaBiO₃[J]. J Phys-Condens Mat, 2012, 24: 415603.
- [19] SHTAREV D S, SHTAREVA A V, KEVORKYANTS R, et al. Revisiting the BaBiO₃ semiconductor photocatalyst: Synthesis, characterization, electronic structure, and photocatalytic activity[J]. Photochem Photobiol Sci, 2021, 20: 1147–1160.