文章编号：1000-5773(2007)03-0249-04

高压烧结法合成致密纳米 $BaTiO_3$ 陶瓷结构和铁电性能研究*

李鹏飞[1,2]，靳常青[2]，肖长江[2]，潘礼庆[1]，王晓慧[3]

（1. 北京科技大学物理系，北京 100083；
2. 中国科学院物理研究所，北京 100080；
3. 清华大学材料科学与工程系，北京 100084）

摘要：在 6 GPa 压力、1 000 ℃温度条件下制备了致密的纳米 $BaTiO_3$ 陶瓷，合成样品的平均晶粒尺寸为 50 nm，理论密度在 97% 以上。通过介电测量，观察到了样品宽化的相变峰，它与粗晶陶瓷的相变峰大不相同。由于 90°电畴的减少和退极化场的存在，观察到了细长的电滞回线，它是样品铁电性存在的有力证据，表明钛酸钡陶瓷的临界尺寸在 50 nm 以下。

关键词：高压烧结；铁电；纳米晶 $BaTiO_3$ 陶瓷；电畴
中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

$BaTiO_3$ 是最早发现的一种钙钛矿铁电体，它是一种非常重要的电子材料，是多层陶瓷电容器(MLCC)的主要介质材料。除此以外，纯的 $BaTiO_3$ 通过掺杂可以制造各种压电换能器、正温度系数热敏电阻、铁电存储器等电子元件，从而广泛应用于电子工业中[1-2]。大量研究表明，$BaTiO_3$ 的铁电性能和介电性能是随着结构的变化而改变的，随着温度的降低，$BaTiO_3$ 陶瓷将发生连续相变，在 130 ℃以上，$BaTiO_3$ 处于立方顺电相，没有铁电性；在 130 ℃时发生第一个铁电相变，由立方相变为四方相，然后依次发生从四方到正交、从正交到三方的转变，相变温度分别为 25 ℃和－90 ℃[3-4]。随着科学技术的飞速发展，多层陶瓷电容器日益向小型化、低成本、大容量的方向发展，相应地要求 $BaTiO_3$ 基陶瓷具有较小的晶粒尺寸和较高的介电常数。但是，随着 $BaTiO_3$ 陶瓷晶粒尺寸的减小，其介电常数的变化并不是单一的，有研究表明，当 $BaTiO_3$ 陶瓷的晶粒尺寸减小到 1.1 μm 左右时，它的介电常数达到最大值，但晶粒尺寸的进一步减小将使其介电常数大幅度降低，直至铁电性消失，一些报导把这种现象称之为“尺寸效应”[5-8]。找出 $BaTiO_3$ 陶瓷材料的临界尺寸，即其铁电性消失的最小尺寸，对电子工业的发展尤为重要，然而由于制备工艺的限制，想要获得致密的纳米晶陶瓷材料是比较困难的。本工作利用高压烧结方法合成了高致密的 $BaTiO_3$ 纳米晶陶瓷材料。

2 实 验

研究中所使用的原料为 30 nm $BaTiO_3$ 高纯粉末(由清华大学提供)，把粉末压制成小薄片，在 6 GPa 压力、1 000 ℃温度条件下烧结 5 min，这样就获得了 $BaTiO_3$ 陶瓷样品。和常规的烧结方法相比，在高压下烧结可以在很大程度上提高陶瓷材料的致密性，高致密度是获得高质量陶瓷的必要条件。其

* **收稿日期**：2006-09-26；**修回日期**：2007-01-04
基金项目：973 课题资助项目(2002CB613301)
作者简介：李鹏飞(1982—)，男，主要从事纳米钛酸钡陶瓷研究. E-mail:lpf_68@163.com
通讯作者：靳常青，博士，研究员，主要研究方向为高压物理. E-mail:cqjin@aphy.iphy.ac.cn

次,高压烧结可以抑制晶粒的生长速度,便于获得纳米晶的陶瓷材料。高压烧结还可以节省大量的时间,用常规方法烧结需要数十小时,而高压烧结法只需要几分钟。

得到纳米晶陶瓷材料后,把所有的样品在 600 ℃的氧气氛围中进行退火处理,以消除材料中的氧空位和释放样品中可能存在的残余应力。之后,对陶瓷样品进行一系列测量。

3 结果与讨论

3.1 样品的 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)分析

如图 1 所示,图 1(a)和图 1(b)分别表示粉末和陶瓷样品的 X 射线衍射图,可以看出,30 nm 的陶瓷粉末属于典型的立方对称,点群为 $Pm3m$,而由它所制备的陶瓷样品乍看上去也属于立方点群,和粉末并无太大的区别,并不像粗晶陶瓷一样表现出明显的四方特征峰,但是,(200)峰的畸变暗示了其对称性的降低,这表明陶瓷样品中的晶格存在着自发的形变,已不再是标准的立方结构,我们称其为赝立方结构[9]。

图 2 所示为样品的扫描电镜(SEM)像,由图可知,样品中晶粒存在一定的弥散,从 30 nm 到 60 nm 的晶粒都可以观察到。但是,样品的平均晶粒大约为 50 nm,由谢乐公式得到的晶粒尺寸为 54 nm,与 SEM 结果符合得很好。

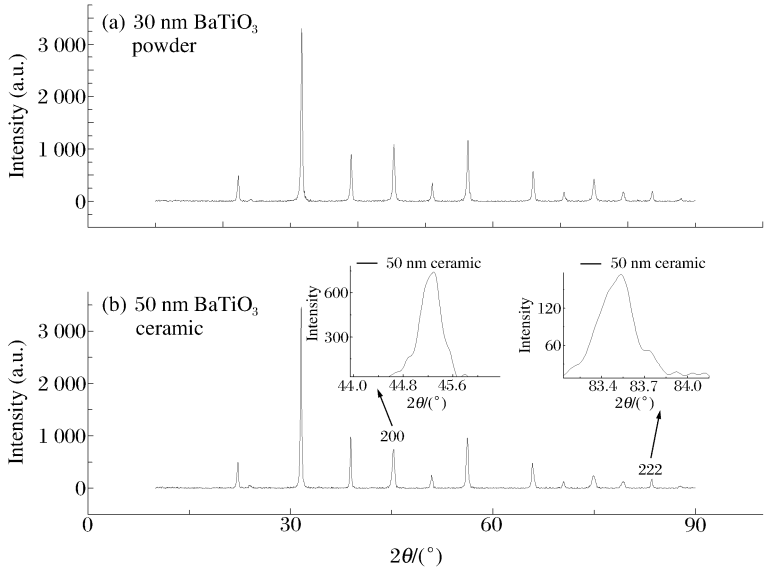


图 1 30 nm $BaTiO_3$ 粉末和 50 nm $BaTiO_3$ 陶瓷的 XRD(X 射线衍射)图谱对比

Fig. 1 Comparison of the X-ray diffraction patterns of a $BaTiO_3$ powder and a $BaTiO_3$ ceramic with grain size of ≈50 nm obtained by high pressure sintering method

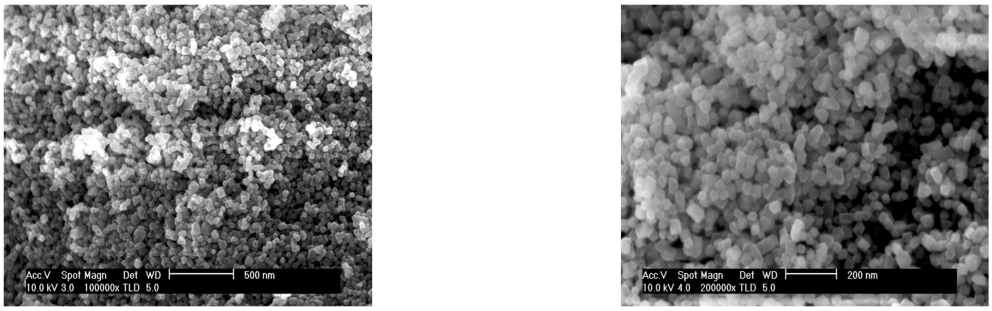


图 2 50 nm $BaTiO_3$ 陶瓷的扫描电子显微镜(SEM)图

Fig. 2 SEM picture(fracture surface) of a $BaTiO_3$ ceramic with average grain size of ≈50 nm obtained by high pressure sintering method

3.2　样品的介温特性和损耗

陶瓷样品的介电常数和损耗随温度的变化关系如图 3 所示,粗晶陶瓷的数据用来做对比。从图 3 中观察到了明显的铁电相变,标志着由立方相到四方相的转变,在整个测量温区内,我们所制备的陶瓷样品的介电常数非常高,但是,与粗晶陶瓷相比,纳米晶陶瓷的介电常数还是大幅度减小,而且其相变峰也有明显的展宽,相变温度有向低温移动的趋势,这与一些文献报导的结果一致[8-10]。我们认为,介电常数的减小主要是由于在纳米晶陶瓷中存在大量的晶界造成的,这些晶界的铁电性比较差,介电常数比较小,它们的出现是纳米晶陶瓷材料介电常数减小的主要原因。而纳米晶陶瓷存在一定的晶粒弥散,不同尺寸的晶粒有着不同的居里温度,晶粒的弥散造成了样品相变峰的展宽。我们制备的纳米晶 $BaTiO_3$ 陶瓷材料的最大介电常数为 2 674,位于 116 ℃,即 T_C(居里温度),而粗晶陶瓷的 T_C 一般为 125～130 ℃,在高压过程和陶瓷生长过程中产生的剪切应力是样品相变温度降低的主要原因。观察样品的介电常数随频率的变化,并没有发现弛豫现象的出现。样品的损耗在整个温区范围内都比较小,低于 5%,这说明我们用高压烧结法所制备的陶瓷样品的质量是非常好的。

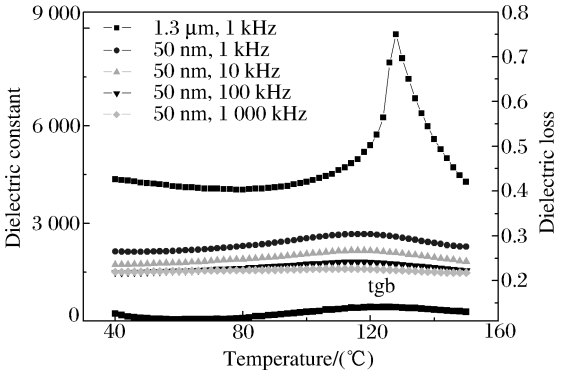


图 3　介电常数和损耗随温度的变化关系

Fig. 3　Relative dielectric constant and dielectric loss of $BaTiO_3$ ceramics as a function of temperature

3.3　样品的电滞回线

把高压合成的陶瓷样品退火处理后,观察到了电滞回线,如图 4 所示。大量研究表明[9-11],当 $BaTiO_3$ 陶瓷样品的尺寸减小到 100 nm 以下时,样品几乎变为单畴晶体,即电畴的尺寸大于样品晶粒的尺寸,这意味着 90°畴的大量减少,使样品中的剪切应力不能得到有效释放,最终导致样品的自发极化受到压制;此外,由于纳米晶陶瓷中存在大量铁电性较差的晶界,致使一些缺陷和电荷存在于晶界之上,产生退极化场,退极化场的存在也会对样品的极化状态产生一定的影响[11]。因此,观察到了细长的电滞回线,样品的自发极化和饱和极化强度都比较小。但是,电滞回线的测量仍然为样品铁电性的存在提供了有力证据。

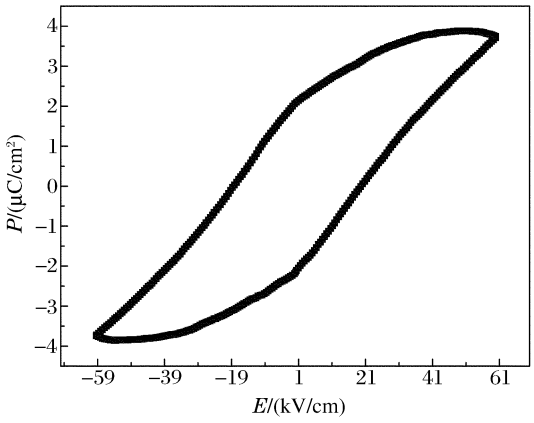


图 4　50 nm $BaTiO_3$ 陶瓷样品的电滞回线

Fig. 4　Polarization-electric field loop of a dense nanocrystalline $BaTiO_3$ ceramic with a grain size of ≈50 nm

4　结　论

在 6 GPa 压力、1 000 ℃温度条件下制备了致密的纳米 $BaTiO_3$ 陶瓷,合成样品的平均晶粒尺寸为 50 nm,理论密度在 97%以上。样品在室温下的结构几乎为立方结构,但是某些峰产生畸变,说明对称性降低。通过介电测量,观察到了明显的相变峰,但是它与粗晶陶瓷大不相同。而电滞回线的测量为样品铁电性的存在提供了有力证据,说明 $BaTiO_3$ 陶瓷的临界尺寸在 50 nm 以下。

References:

[1]　Wang H, Yu P F, Tian L, et al. Studies on the Preparation and Dielectric Properties of Barium Titanate Nanometer-Sized Powders and Ceramics [J]. Journal of Baoji College of Arts and Science (Natural Science Edition), 2005, 25

(1):29-33. (in Chinese)
王 辉,俞鹏飞,田 靓,等. $BaTiO_3$ 纳米粉体及其陶瓷的制备和介电性能 [J]. 宝鸡文理学院学报,2005,25(1):29-33.

[2] Li Q L, Chen W, Chen Sh T, et al. Preparation for $BaTiO_3$ Nano-Crystalline Powder and Study on the Sintering Characteristics of Ceramic [J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2000, 22(1): 37-39. (in Chinese)
李青莲,陈 维,陈寿田,等. 纳米晶钛酸钡粉体制备及陶瓷烧结性能的研究. 压电与声光 [J]. 2000,22(1):37-39.

[3] Frey M H, Payne D A. Grain-Size Effect on Structure and Phase Transformations for Barium Titanate [J]. Phys Rev B, 1996, 54: 3158-3168.

[4] Natesan B, Anil G, Chetn B, et al. Phase Transformation Studies of Ceramic $BaTiO_3$ Using Thermo-Raman and Dielectric Constant Measurements [J]. J Appl Phys, 2002, 91: 10038-10043.

[5] Buscaglia V, Buscaglia M T, Viviani M, et al. Raman and AFM Piezoresponse Study of Dense $BaTiO_3$ Nanocrystalline Ceramics [J]. J Euro Ceram Soc, 2005, 25: 3059-3062.

[6] Zembilgotov A G, Pertsev N A, Waser R. Phase States of Nanocrystalline Ferroelectric Ceramics and Their Dielectric Properties [J]. J Appl Phys, 2005, 97: 114315(1)-114315(9).

[7] Maria T B, Vincenzo B, Massimo V, et al. Ferroelectric Properties of Dense Nanocrystalline $BaTiO_3$ Ceramics [J]. Nanotechnology, 2004, 15: 1113-1117.

[8] Zhao Z, Vincenzo B, Massimo V, et al. Grain-Size Effects on the Ferroelectric Behavior Of Dense Nanocryatalline $BaTiO_3$ Ceramics [J]. Phys Rev B, 2004, 70: 024107(1)-024107(8).

[9] Arlt G, Hennings D, De G. Dielectric Properties of Fine-Grained Barium Titanate Ceramics [J]. J Appl Phys, 1985, 58(4): 1619-1625.

[10] Kinoshita K, Yamaji A. Grain-Size Effects on Dielectric Properties in Barium Titanate Ceramics [J]. J Appl Phys, 1976, 47: 371-373.

[11] Maria T B, Massimo V, Vincenzo B. High Dielectric Constant and Frozen Macroscopic Polarization in Dense Nanocrystalline $BaTiO_3$ Ceramics [J]. Phys Rev B, 2006, 73: 064114(1)-064114(9).

Structure and Ferroelectric Properties of Dense Nanocrystalline $BaTiO_3$ Ceramics Prepared by High Pressure Sintering Method

LI Peng-Fei[1,2], JIN Chang-Qing[2], XIAO Chang-Jiang[2],
PAN Li-Qing[1], WANG Xiao-Hui[3]

(1. *University of Science and Technology, Beijing* 100083, *China*;
2. *Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing* 100080, *China*;
3. *Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing* 100084, *China*)

Abstract: Dense nanocrystalline $BaTiO_3$ ceramics with a grain size of 50 nm were prepared under 6 GPa at 1000 ℃ using a high pressure sintering method. The sintered bulk is uniform and the relative density is above 97%. We annealed the ceramic samples in oxygen to eliminate the oxygen vacancies caused by high pressure. After anneal, several broadened peaks were observed through dielectric measurements. However, these peaks are very different from those of coarser-grained ceramics. The observation of polarization hysteresis loop provides the solid evidence of ferroelectricity in these nano-sized $BaTiO_3$ ceramics. It is believed that the absence of 90° domains and the existence of depolarization field caused by nonferroelectric grain boundaries contribute to the slim loop.

Key words: high pressure sintering; ferroelectric; nanocrystalline $BaTiO_3$ ceramics; domains