文章编号：1000-5773(2011)01-0055-06

纳米 $BaTiO_3$ 陶瓷的超高压烧结*

肖长江[1,2]，靳常青[2]，栗正新[1]，邓相荣[1]

(1. 河南工业大学材料科学与工程学院，河南郑州 450007；
2. 中国科学院物理研究所，北京 100080)

摘要：将 10 nm 钛酸钡粉在 6 GPa 超高压条件下进行烧结，得到了晶粒大小约为 30 nm 的钛酸钡陶瓷。用扫描电子显微镜和原子力显微镜观测了样品的微观结构。研究表明，由于超高压能够压碎纳米粉体中的团聚体，而且能增加烧结的驱动力，降低成核的势垒，从而使成核速率增加；同时由于扩散能力的降低而使生长速率减小，所以超高压烧结能在较低的温度和较短的时间内得到致密的纳米陶瓷。用压电力显微镜对样品的压电性能进行了检测。在 30 nm 钛酸钡陶瓷的不同区域内，都存在完整的压电响应回线，说明在 30 nm 钛酸钡陶瓷中存在压电性。此外，由于超高压的还原性气氛，使钛酸钡陶瓷在烧结过程中产生了氧空位，氧空位俘获电子而形成 F^+ 色心，使钛酸钡陶瓷颜色变黑。

关键词：钛酸钡；超高压烧结；纳米陶瓷；压电性；色心
中图分类号：O521.9 **文献标识码**：A

1 引 言

随着移动通讯和卫星通讯的发展，尤其是近些年来，功能陶瓷重要的发展趋势就是器件重量不断减轻、尺寸不断缩小。小型化、集成化、片式化、多层化、多功能化渐渐成为发展微型化的技术基础。功能陶瓷纳米化、纳米陶瓷、纳米器件是信息陶瓷进一步发展的必然趋势，也正成为国际研究的新热点。但是在纳米陶瓷的致密化过程中，既要使陶瓷致密化，又要保持原来的纳米尺寸，工艺很困难，原因是纳米粉具有表观密度和流动率低、有很强的气体和混合物化学吸附、高的比表面积和颗粒间强烈的摩擦作用等特点[1]。因此在纳米陶瓷的烧结中，必须采取一切措施控制其晶粒长大。对纳米陶瓷致密化过程中控制晶粒长大而言，温度是决定因素，要降低烧结温度，又要使样品致密，增加烧结时所施加的压力或采用新的烧结方法无疑是最有效的手段，所以目前应用较广且比较成功的纳米陶瓷的烧结方法主要是放电等离子烧结(SPS 烧结)[2-3]、两步法烧结[4-5]等手段。高压方法也被认为是一种比较成功的可得到致密纳米陶瓷的方法。因为高压能够显著增加致密的驱动力；而且在压力辅助烧结中，由于降低成核的势垒而使成核速率增加和由于扩散能力的降低而使生长速率减小[1,6-7]，所以超高压烧结能在较低的温度和较短的时间内得到致密的纳米陶瓷。例如，袁望治等人[7]在 1 000～1 200 ℃、4 GPa 超高压力条件下烧结，得到了晶粒大小仅为 40～70 nm 的 ZrO_2(4Y)陶瓷，而常规烧结法的烧结温度为 1 200～1 300 ℃，且得到的晶粒大小为 160～240 nm。实验证明：在超高压条件下烧结，降低了烧结温度，抑制了晶粒长大，得到了纳米陶瓷。

由于钛酸钡陶瓷材料具有较高的介电常数、良好的铁电、压电、耐压及绝缘性能，因而在电学、热学、

* **收稿日期**：2010-05-24；**修回日期**：2010-09-05
基金项目：河南工业大学博士启动基金(2007BS012)
作者简介：肖长江(1969—)，男，博士，副教授，主要从事高压下材料的合成；纳米材料、功能材料的制备和性能研究. E-mail：cjxiao@haut.edu.cn

声学、光学等学科领域得到了广泛的应用，是一种研究很广的功能陶瓷。在钛酸钡陶瓷的烧结方法中，常规烧结法的烧结温度在 1 200～1 300 ℃之间，保温时间一般要几个小时；放电等离子烧结法的烧结温度在 800～1 000 ℃之间，保温时间只需几分钟；两步法烧结先是升温到比较高的温度不保温，然后在较低的温度下保温很长一段时间，比如说，先升温到 1 100 ℃，然后迅速降温到 900 ℃保温 10 h。采用超高压法烧结纳米钛酸钡陶瓷在文献中还未见报道。

本工作以纳米钛酸钡粉为研究对象，用超高压烧结手段获得致密的钛酸钡陶瓷，以此探索超高压烧结纳米陶瓷的机理，并研究通过超高压法烧结得到的纳米钛酸钡陶瓷的压电性。

2 实 验

用化学方法合成出高纯的、等化学当量、分布均匀的 10 nm 大小的钛酸钡粉[8]。为了得到致密的纳米钛酸钡陶瓷，采用超高压方法进行烧结：在室温下，将 10 nm 钛酸钡粉在 200 MPa 压力下预压成直径为10 mm、厚度为 1 mm 的坯体，将压好的坯体用银箔包好，以防止受污染；用 BN 作传压介质，石墨炉作传热介质，用焙烧过的立方体叶蜡石作传压介质样品架，把预压好的素坯用银片包好，装入传压介质样品架中，然后置入高压腔中，用 XJ-3 000 t 紧装式六面顶压力机对样品再次加压，压缩时立方体的 6 个面向内缩小，样品的受力状态接近于等静压，压力为 6 GPa。烧结时，样品先加压到 6 GPa，然后在此压力下加热到设定的温度(800、900、1 000、1 100 ℃)进行烧结，保温时间为 5 min。到达保温时间后淬火降温，再缓慢将压力降低到大气压力下取出样品。为了消除氧空位和残余应力，将烧结好的样品在氧气氛中600 ℃温度下保温 8 h。

用阿基米德原理对样品密度进行测定，用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope，SEM，XL30-FEG) 和原子力显微镜(Atomic Force Microscopy，AFM；Seiko，SPI3800N/SPA400)观察样品的显微结构和确定样品的晶粒尺寸，用 X 射线衍射法(X-Ray Diffraction，XRD，Rigaku D/max-2500，Cu K_α)进行晶粒大小和物相分析，用压电力显微镜(Piezoelectric Force Microscopy，PFM)对合成样品的压电性能进行检测。

3 结果与讨论

3.1 烧结体的结构

10 nm 钛酸钡纳米粉预压后的相对密度为 40%，经超高压烧结(烧结温度为 800、900、1 000 和 1 100 ℃，压力为 6 GPa，保温时间为 5 min)后，其烧结体的相对密度如图 1 所示：烧结体的相对密度都在 90%以上，而且随着烧结温度的增加，烧结体的密度提高。当烧结温度在 1 000 ℃时，相对密度达到 96.5%左右。当烧结温度继续升高到 1 100 ℃时，密度为 96.6%，与 1 000 ℃时的密度变化不大。

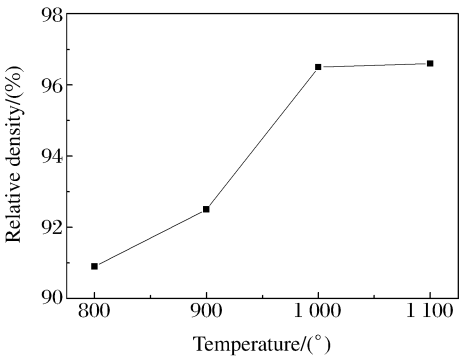


图 1 在不同的烧结温度下超高压烧结得到的 $BaTiO_3$ 陶瓷的密度

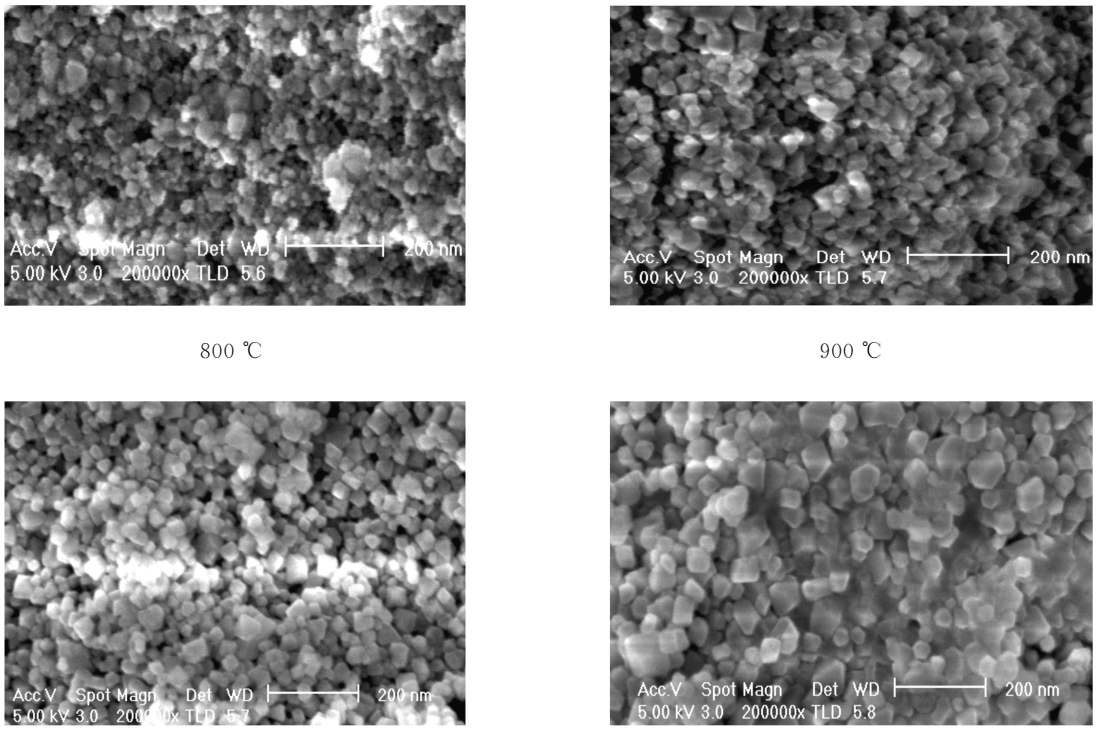
Fig. 1 The relative density of $BaTiO_3$ ceramics by ultra-high pressure sintering at different temperatures

10 nm 钛酸钡粉在压力为 6 GPa、保温时间为 5 min、烧结温度为 800、900、1 000 和 1 100 ℃下烧结体新鲜断面的 SEM 照片如图 2 所示。从图 2 中可以看出，所有样品的晶粒大小都比较均匀且都处于纳米范围内，晶粒形状基本为球形。通过线截距法计算所得样品的晶粒大小，当温度为 800、900、1 000 和 1 100 ℃时，晶粒大小分别为 10～40 nm、15～40 nm、20～50 nm 和 20～60 nm；此外，温度低时，气孔较多；随着温度的升高，气孔越来越少。

10 nm 钛酸钡粉在压力为 6 GPa、保温时间为 5 min、烧结温度为 800、900、1 000 和 1 100 ℃下烧结体的 XRD 谱如图 3 所示：4 条 XRD 谱基本上没有区别，看上去和立方相结构相符，但用拉曼光谱和

XRD 结构精修得到在 1 000 ℃条件下的烧结体结构为四方相和正交相共存[9]。

根据不同烧结温度下超高压烧结得到的钛酸钡陶瓷晶粒的(111)面 X 射线衍射(XRD)峰,利用 Scherrer 公式分别验证由线截距法计算得到的晶粒大小。在 1 000 ℃下,钛酸钡陶瓷的步进 XRD(步长 0.02°,停留 5 s)的(111)面衍射峰如图 4 所示:其半高宽为 0.287 4°,用 Scherrer 公式计算得到的晶粒尺寸为28 nm。



800 ℃　　900 ℃

1 000 ℃　　1 100 ℃

图 2　在不同的烧结温度下超高压烧结得到的 $BaTiO_3$ 陶瓷的 SEM 像

Fig. 2　SEM images of $BaTiO_3$ ceramics by ultra-high pressure sintering at different temperatures

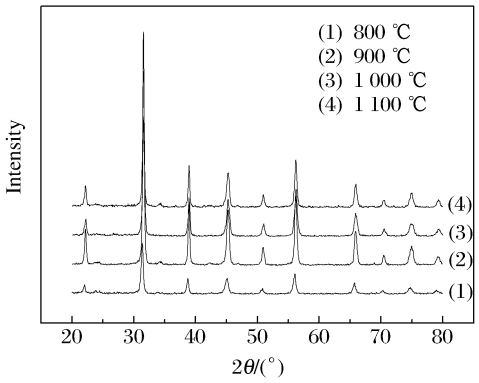


图 3　在不同烧结温度下超高压烧结得到的 $BaTiO_3$ 陶瓷的 XRD 谱

Fig. 3　XRD patterns of $BaTiO_3$ ceramics by ultra-high pressure sintering at different temperatures

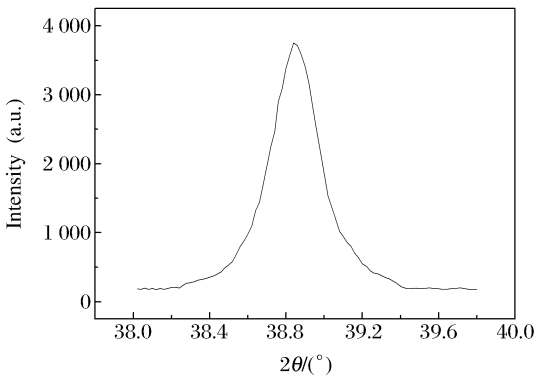


图 4　在 1 000 ℃温度下超高压烧结得到的 $BaTiO_3$ 陶瓷的(111)峰的 XRD 谱

Fig. 4　XRD pattern at (111) peak of $BaTiO_3$ ceramics by ultra-high pressure sintering at 1 000 ℃

3.2 烧结体的压电性

目前已对用不同烧结方法得到的纳米钛酸钡陶瓷的铁电性进行了广泛的研究[10-11]。我们也研究了采用超高压烧结法得到的纳米钛酸钡的铁电性[12]。近年来,带有压电响应的原子力显微镜(也称为压电力显微镜),在纳米尺寸范围内成功地使铁电体的铁电畴成像并对铁电性的能力进行了表征[13]。在本工作中,我们利用压电力显微镜研究纳米钛酸钡陶瓷的晶粒大小和压电性能。图 5 为在烧结温度为 1 000 ℃时样品的 AFM 像。从图 5 中可以看出:晶粒形状基本为球形;同样可以计算得到晶粒大小为 30 nm 左右,与前面 SEM 和 XRD 的结果相符。图 6所示为不同区域的压电响应回线,图中的(+)和(++)分别为 AFM 中的相应区域。从图 6 中可以看出,在不同的电场下,在 30 nm 钛酸钡陶瓷的不同区域都会出现完整的压电响应回线,不同的是在不同区域其压电响应回线不同,说明在不同的区域有不同的变形量。

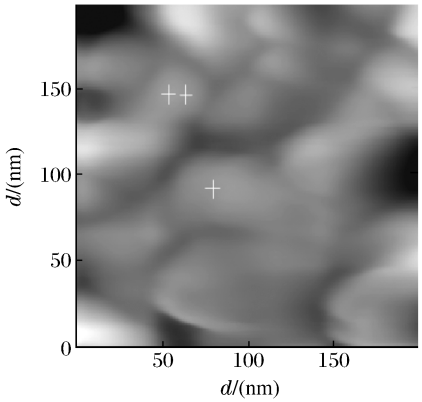


图 5 在 1 000 ℃条件下超高压烧结得到的 $BaTiO_3$ 陶瓷的 AFM 图像

Fig. 5 AFM topography at the surface of $BaTiO_3$ ceramics by ultra-high pressure sintering at 1 000 ℃

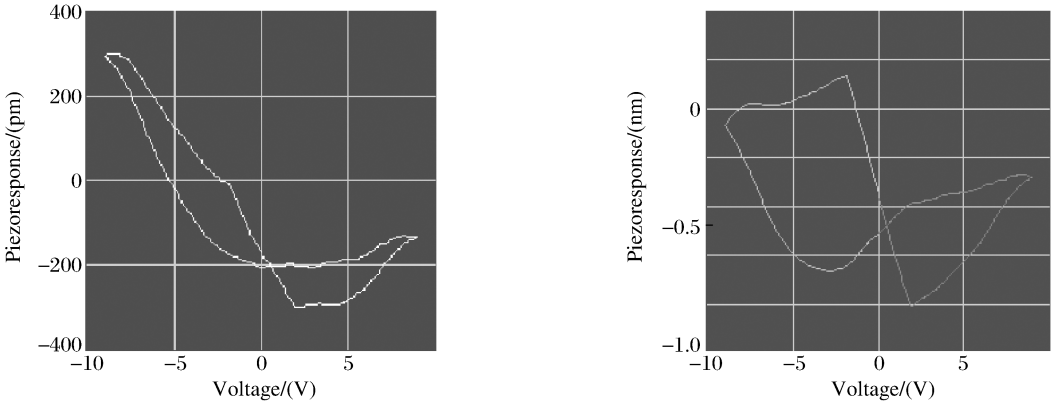


图 6 30 nm $BaTiO_3$ 陶瓷的局部的压电响应回线

Fig. 6 Local piezoresponse hysteresis loops of 30 nm $BaTiO_3$ ceramics

3.3 烧结体颜色的变化

常压煅烧的钛酸钡陶瓷烧结体为白色,但在高压下烧结体发生了颜色变化。当烧结体温度在 800 ℃时,烧结体为灰色;900 ℃时为深灰色;1 000 和 1 100 ℃时,烧结体为黑色,并且内部与表面颜色一致。用 XRD 和 SEM 电镜所附 EDX (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy)测试,未发现有其它物相元素[14]。很可能是在晶粒表面形成 F^+ 色心所产生的颜色[7]。在氧气氛中 600 ℃保温 8 h 退火后,烧结体的颜色变成了白色。颜色变化的原因是,在超高压烧结时,超高压的还原性气氛使 Ti^{4+} 离子变成了 Ti^{3+} 或 Ti^{2+},从而产生氧空位。其化学反应可用(1)式表示。空位捕获电子,产生带有一个电子氧缺位的 F^+ 色心。烧结温度越高,产生的色心浓度越高,烧结体颜色越深。

$$Ba^{2+}Ti^{4+}O_3^{2-} \xrightarrow{\text{还原气氛}} Ba^{2+}[Ti_{1-2x}^{4+}(Ti^{4+}\cdot e)_{2x}]O_{3-x}^{2-}V_{\ddot{o}} + \frac{1}{2}xO_2\uparrow \quad (1)$$

3.4 讨论

从烧结体的密度可以看出,在压力的作用下,烧结体的烧结温度显著降低。研究表明,颗粒间的塑

性滑移和扩散等是热压烧结致密的一些途径。在外力的作用下使颗粒间产生滑移,压碎气孔。而对于纳米材料,塑性滑移所需克服的屈服力比较大。一般的热压烧结在略低的温度下,外力不足以产生塑性滑移,致使纳米钛酸钡密度无法提高。本工作中,烧结压力达 6 GPa,在如此高的压力作用下,不但破坏了粉体中的团聚体,使样品均匀致密;同时粉体颗粒迅速靠拢,塑性滑移加快,晶粒间小气孔消除,表面活化能和扩散加强,促进了致密化进程。因此高压烧结降低了烧结致密温度,加快了致密速率。

对纳米材料来讲,高压烧结过程中的烧结动力主要有两个方面

$$\delta = \delta_{\text{sinter}} + \frac{\delta_{\text{appl}}}{3} \tag{2}$$

式中:δ_{sinter} 为没有施加外力时的烧结动力,由晶粒曲率的变化而引起;δ_{appl} 为外力作用下的烧结动力。Skandan[1] 报道了总的烧结动力与晶粒大小、外加压力的关系。在文献[1]中,Skandan 具体分析了外加压力、晶粒曲率的变化和晶粒大小与总的致密驱动力之间的关系,认为总的致密驱动力来源于晶粒曲率的变化和外界所加的压力,而且外加压力的影响对所有的晶粒都是一定的,而晶粒曲率的变化则不同。随晶粒尺寸的变小,曲率变化的影响增大。综上所述,施加的压力越大,总的烧结动力越大,所以超高压能显著增加致密动力。

在高压烧结时,施加压力可促进烧结致密化,并降低烧结温度,这可根据默瑞的热压致密化方程(塑性流动理论)来解释

$$\ln \frac{1}{1-\rho_\pi} = \frac{\sqrt{2}\gamma n^{1/3}}{\tau_c}\left(\frac{\rho_\pi}{1-\rho_\pi}\right)^{1/3}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} + \frac{p}{\sqrt{2}\tau_c} \tag{3}$$

式中:ρ_π 为终极相对密度;γ 为材料的表面张力;n 为致密材料球壳单位体积内的孔隙数;τ_c 为材料的屈服极限;p 为烧结时施加的压力。由(3)式可知:当烧结温度不变(即 τ_c 一定)时,增加压力 p 可提高密度;当压力 p 不变时,温度升高(即 τ_c 减小),密度也提高;在密度 ρ_π 保持不变时,增大压力 p 将使 τ_c 增加,即烧结温度降低。压力烧结可以较好地缓解材料致密度与晶粒控制之间的矛盾。

4　结　论

在超高压的条件下,由于压力的作用,增加了烧结的驱动力,降低了成核的势垒,而使成核速率增加和由于扩散能力的降低而使生长速率减小,使纳米钛酸钡粉的烧结温度显著降低,烧结速度加快,既使样品致密,又保证样品颗粒尺寸在纳米范围内。在 30 nm 钛酸钡陶瓷不同的区域内,存在不同的压电响应回线,说明在 30 nm 钛酸钡陶瓷中存在压电性。超高压还原性气氛使 Ti^{4+} 离子变成 Ti^{3+} 或 Ti^{2+},从而产生氧缺位而形成带有一个电子氧空位的 F^+ 色心,使烧结体的颜色加深。

References:

[1] Skandan G. Processing of Nanostructured Zirconia Ceramics [J]. Nanostruct Mater,1995,5(2):111-126.

[2] Chaim R,Margulis M. Densification Maps for Spark Plasma Sintering of Nanocrystalline MgO Ceramics [J]. Mater Sci Eng A,2005,407:180-187.

[3] Zhao Z,Buscagila V,Viviani M,et al. Grain-Size Effects on the Ferroelectric Behavior of Dense Nanocrystalline $BaTiO_3$ Ceramics [J]. Phys Rev B,2004,70:024107(1)-024107(10).

[4] Chen I W,Wang X H. Sintering Dense Nanocrystalline Oxide without Final Stage Grain Growth [J]. Nature,2000,404:168-171.

[5] Wang X H,Deng X Y,Bai H L,et al. Two-Step Sintering of Ceramics with Constant Grain-Size,Ⅱ:$BaTiO_3$ and Ni-Cu-Zn Ferrite [J]. J Am Ceram Soc,2006,89(2):438-443.

[6] Liao S C,Chen Y J,Kear B H,et al. High Pressure/Low Temperature Sintering of Nanocrystalline Alumina [J]. Nanostruct Mater,1998,10(6):1063-1079.

[7] Yuan W Z,Tian W,Guo J. Rapid Sintering of Nanocrystalline ZrO_2(4Y) Powder under High Pressure [J]. Chinese

Journal of High Pressure Physics,2001,15(4):259-264. (in Chinese)
袁望治,田 卫,郭 捷,等. 纳米 ZrO_2(4Y) 的快速高压烧结研究 [J]. 高压物理学报,2001,15(4):259-264.
[8] Li B R, Wang X H, Li L T. Synthesis and Sintering Behavior of $BaTiO_3$ Prepared by Different Chemical Methods [J]. Mater Chem Phys,2002,78:292-296.
[9] Xiao C J, Jin C Q, Wang X H. Crystal Structure of Dense Nanocrystalline $BaTiO_3$ Ceramics [J]. Mater Chem Phys, 2008,111:209-212.
[10] Buscaglia M T, Viviani M, Buscaglia V, et al. High Dielectric Constant and Frozen Macroscopic Polarization in Dense Nanocrystalline $BaTiO_3$ Ceramics [J]. Phys Rev B,2006,73:064114(1)-064114(10).
[11] Wang X H, Deng X Y, Wen H, et al. Bulk Dense Nanocrystalline $BaTiO_3$ Ceramics Prepared by Novel Pressureless Two-Step Sintering Method [J]. Appl Phys Lett,2006,89:162902(1)-162902(3).
[12] Xiao C J, Chi Z H, Zhang W W, et al. The Phase Transitions and Ferroelectric Behavior of Dense Nanocrystalline $BaTiO_3$ Ceramics Fabricated by Pressure Assisted Sintering [J]. J Phys Chem Sol,2007,68:311-314.
[13] Kim I D, Avrahami Y, Harry L T. Study of Orientation Effect on Nanoscale Polarization in $BaTiO_3$ Thin Films Using Piezoresponse Force Microscopy [J]. Appl Phys Lett,2005,86:192907(1)-192907(3).
[14] Xiao C J, Jin C Q, Wang X H. The Fabrication of Nanocrystalline $BaTiO_3$ Ceramics under High Temperature and High Pressure [J]. Mater Process Technol,2009,209(4):2033-2037.

Fabrication of Nanocrystalline $BaTiO_3$ Ceramics by Ultra-High Pressure Sintering

XIAO Chang-Jiang[1,2], JIN Chang-Qing[2], LI Zheng-Xin[1], DENG Xiang-Rong[1]

(1. *Department of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou* 450007, *China*;
2. *Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing* 100080, *China*)

Abstract: 10 nm raw $BaTiO_3$ powder was sintered by ultra-high pressure assisted method at 6 GPa. The grain size of sintering samples is about 30 nm. The microstructures of sintering samples were studied by scanning electron microscope and atomic force microscopy. The results indicated that owing to the ultra-high pressure, the agglomerates in nano powders were broken down, and the densification was significantly increased. Additionally, the nucleation rate was increased due to reducing the energy barrier for nucleation and the growth rate was reduced due to the decrease of diffusivity. Thus, ultra-high pressure enables the specimen to be fabricated under relatively lower temperature and shorter period that assures to obtain dense nanocrystalline ceramics. The piezoelectricity was investigated by piezoelectric force microscopy. There existed some full piezoresponse hysteresis loops at different areas in 30 nm $BaTiO_3$ ceramics, indicating the presence of piezoelectricity. In addition, oxygen vacancies were produced in strongly reducing atmosphere during ultra-high pressure sintering. F^+ centers were formed because oxygen vacancies caught electrons, and therefore, the color of $BaTiO_3$ ceramics became block.
Key words: $BaTiO_3$; ultra-high pressure sintering; nanocrystalline ceramics; piezoeletricity; color center