

放电等离子烧结与传统烧结法制备(Ba, Sr)TiO₃陶瓷的性能比较

Comparison Between Spark Plasma Sintering and Conventional Sintering of (Ba, Sr)TiO₃ Ceramics

朱 侃, 陈万平

(武汉大学 物理科学与技术学院, 武汉 430072)

ZHU Kan, CHEN Wan-ping

(Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

摘要: 研究分别采用了放电等离子烧结方法(Spark Plasma Sintering, SPS)和普通烧结方法,对(Ba, Sr)TiO₃陶瓷进行不同温度下的烧结(1200~1300℃),进而研究了放电等离子烧结对(Ba, Sr)TiO₃陶瓷性质的改良能力。实验表明,同温度下SPS法烧结的(Ba, Sr)TiO₃陶瓷具有更大的相对介电常数,更低的电流损耗。同时,从SEM照片中观测到SPS烧结法可以较好的改进陶瓷的表面致密度。另外,1240℃下用SPS方法烧结的(Ba, Sr)TiO₃陶瓷有着最优良的性质。

关键词: 放电等离子烧结(SPS); (Ba, Sr)TiO₃陶瓷; 致密度

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2008)10-0265-03

Abstract: (Ba, Sr)TiO₃ powders were synthetic in both Spark Plasma Sintering (SPS) method and conventional method at the temperature 1200-1300℃, respectively. The result revealed that the sample which prepared in SPS method was always has a higher dielectric constant with a relatively low dielectric loss at a specific temperature. Also the SEM photos showed the densification of ceramic surface could be improved through the rapid sintering of SPS. Moreover, we observed that 1240℃ is the best temperature for sintering after we tried several others.

Key words: spark plasma sintering; (Ba, Sr)TiO₃ ceramic; densification

BaTiO₃ (BTO), SrTiO₃ (STO), (Ba, Sr)TiO₃ (BST)是一系列优秀的铁电材料,在常温下具有较高的介电常数(>1000),广泛运用于电热调节器、多层电容器以及新型电光器件^[1-3]。对于上述广泛的运用,要求BaTiO₃陶瓷具有高介电常数,高阻抗和较高的致密度^[2]。然而,各种研究表明,用传统的烧结方法很难烧结出具有高致密度,低粒度(<1μm)的优质块状陶瓷。主要原因是传统烧结方法烧结时间过长,烧结过程中颗粒长大现象严重^[3]。

随着新烧结技术的出现,热等静压法烧结(HIP)、放电等离子烧结(SPS)广泛运用于现代功能陶瓷的烧结研究中,逐渐取代了传统的烧结工艺^[2-5]。放电等离子烧结技术是一种全新的烧结技术,它具有升温速度快,烧结时间短,组织结构可控,节能环保等鲜明特点^[6]。一般认为,在SPS烧结过程中,电极通入直流脉冲电流时瞬间产生的放电等离子体,使烧结体内部各个颗粒均匀地自身产生焦耳热并使颗粒表面活化。SPS

是有效利用粉末内部的自身发热作用而进行烧结的^[7]。烧结过程中通过样品的电流可激活晶粒表面,使得样品得到外部和内部全方位的加热^[8]。放电等离子烧结可以用来制备金属材料,陶瓷材料,复合材料,也可以用来制备纳米块体材料,非晶块材料,梯度材料等^[9]。

通过对比烧结(Ba, Sr)TiO₃陶瓷,本工作研究SPS法对烧结材料性能的改善。张庆军,莫文玲等人做了普通烧结方法的烧成制度对BaTiO₃介电性能的影响的实验,得出了不同的升温、降温、保温温度对材料性质的影响^[6]。鉴于(Ba, Sr)TiO₃与BaTiO₃结构性能相似,本实验在烧结温度的选取中参考了BaTiO₃的烧结曲线,选取了三个较为典型的温度(1200, 1240, 1300℃)值进行烧结。比较了SPS与一般方法在此温度段三种不同温度下烧结出来的(Ba, Sr)TiO₃陶瓷的性能,结果表明:在每种温度下,放电等离子烧结出来的样品都表现出了更加良好的性质,并且1240℃是理想的烧结温度。

1 实验

首先将 BaTiO₃ 粉末和 SrTiO₃ 粉末按照摩尔比 Ba/Sr 为 6 5/ 3 5 的比例加入球磨机中, 500r/min 球磨 24h。目的是用磨球与粉料间高能碰撞产生固态相

变。球磨完成后烘干粉料间水分, 600℃预烧结 2h, 之后将样品人工研磨 1h 后分为试样 A1, A2, A3, B1, B2, B3 六份。试样 A 系列加粘合剂压片后等待普通烧结(CH), 试样 B 系列等待放电等离子烧结(SPS)。表 1 所示为 A, B 两种样品的烧结工艺。

表 1 A, B 试样烧结工艺的比较
Table 1 Comparison of the sintering method of A and B samples

Sample	Heating process 1		Heating process 2		Holding time/ min
	T ime/ min	Temperature/ ℃	T ime/ min	Temperature/ ℃	
A1(CH)	330	1100	100	1200	180
A2(CH)	340	1140	100	1240	180
A3(CH)	360	1200	100	1300	180
B1(SPS)	10	1100	2	1200	1
B2(SPS)	10	1200	2	1240	1
B3(SPS)	10	1200	2	1300	1

实验中采用 X 射线衍射分析仪(CuKα, D8 ADVANCE) 观测材料组成与结构, 场发射扫描电镜(SEM, SIRION) 观测样品表面组织形貌, 阻抗分析仪对室温下陶瓷样品的介电性质做了分析。

2 结果与讨论

2.1 产物的场发射扫描电镜照片分析

由图 1 照片对比分析可以看出, 同种温度下, SPS

烧结的样品表面孔洞更少, 致密度明显提高。烧结温度在 1200℃时, 样品表面孔洞密集, 致密度较低; 烧结温度升高到 1240℃时, 样品表面孔洞变少, 致密度上升。但烧结温度上升至 1300℃时, 致密度再次下降。分析最适温度应该在 1240℃左右。烧结温度的选取对样品性能的影响极大, 若温度过低, 则物质反应不充分, 主晶相结晶不好, 若温度过高, 则晶体生长速度过快, 形成大晶粒增多, 不利于晶粒细化, 影响材料的性质。

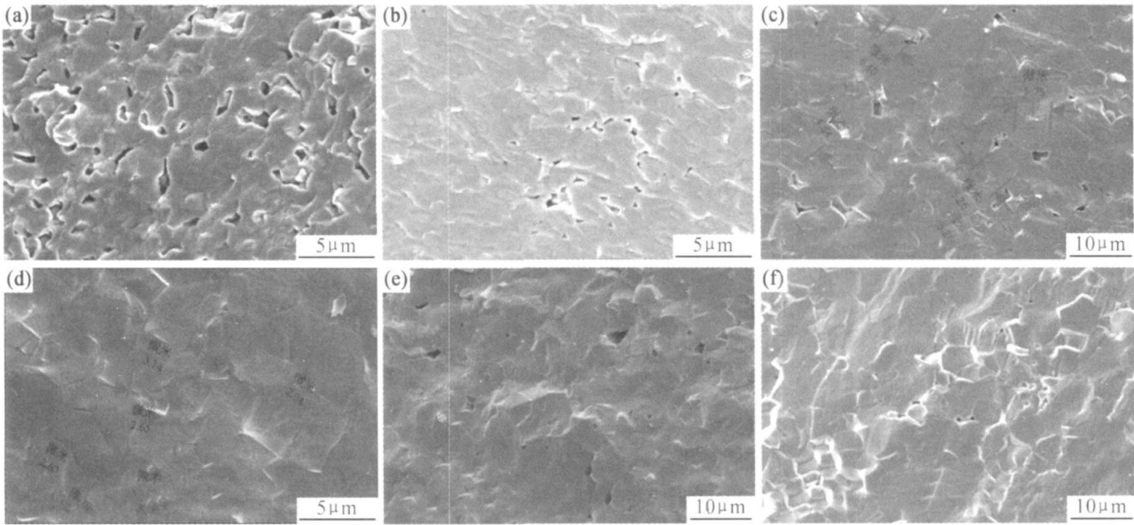


图1 扫描电子显微镜照片 (a), (c), (e) 普通烧结法下 1200℃(A1), 1240℃(A2), 1300℃(A3); (b), (d), (f) 放电等离子烧结法下 1200℃(B1), 1240℃(B2), 1300℃(B3)
Fig 1 SEM micrographs of surfaces (a) CH 1200 A1; (b) SPS 1200 B1; (c) CH 1240 A2; (d) SPS 1240 B2; (e) CH 1300 A3; (f) SPS 1300 B3

比较 A2 与 B2 样品晶粒度, 可以看出, B2 样品晶粒度明显低于 A2 样品。随机选取 A2 中四个较为清

楚的晶粒进行测量,发现其粒度均在 4~5 μm 之间。随机选取 B2 中五个较为清楚的晶粒测量,其粒度均在 2~3 μm 之间。这直接说明了 SPS 法制得的陶瓷具有较低的晶粒度并有较高的致密度。

2.2 X 射线衍射图像对样品的物质结构分析

图 2 中的 a, b 两条曲线分别展示了 1240 °C 烧结温度下两种方法烧出样品的 X 射线衍射峰位。图中对比可以看出两种烧结方法在 1240 °C 时烧结均能够得到结晶较好的 BST 陶瓷样品。图 2a 中各衍射峰强度较强,是由于反应时间长,且预烧后粉末混合趋于均匀,所以样品的结晶也更加充分。但图 2a 中明显杂峰较多(),这说明除 BST 固有的立方、四方晶格外产生了其他的杂相。

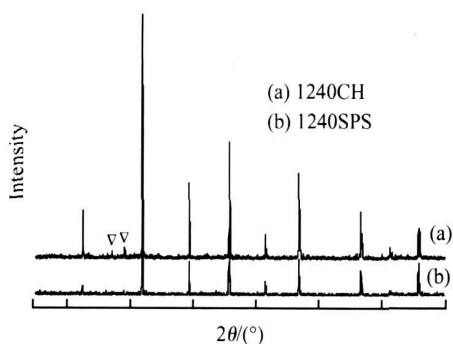


图 2 X 射线衍射峰 (a) 普通烧结法 1240 °C 烧结的样品 A2; (b) 放电等离子烧结 1240 °C 烧结的样品 B2

Fig. 2 X-ray diffraction patterns for sample A2 (a), conventional sintering in 1240 °C, and sample B2 (b), SPS sintering in 1240 °C

2.3 介电常数与损耗的分析

图 3 为普通烧结法在不同温度下烧结样品的介电常数及损耗曲线。在三条损耗曲线中,发现 1200 °C 下烧结的样品损耗非常大(介电常数也相对最小),说明普通烧结方法 1200 °C 陶瓷烧结没有得到结晶较完整的 BST,有很大一部分材料并未结晶(介电常数也相对最小)。图 4 为放电等离子烧结方法在不同温度下烧结样品的介电常数及损耗曲线。由图中可以看出,在 1200 °C 时,烧结出样品介电常数相对较低,1240 °C 时样品有着比较高的介电常数,但过高的温度(1300 °C)反而导致介电常数的下降。这一点和样品烧结温度对样品致密度的影响是一致的。对损耗曲线的分析发现,不同烧结温度下的损耗差别并不大,1200 °C 时的损耗略微更小一些。由此看出,在 1240 °C 左右的烧结温度下,烧出来的(Ba,Sr)TiO₃ 陶瓷有最大的致密度和介电常数。对比图 3,图 4 中曲线可看出,在相同温度下烧结,SPS 法烧结的陶瓷相对介电常数更大,损耗更小,陶瓷的介电性质更加好。

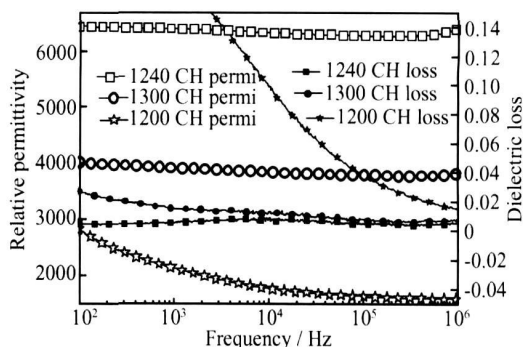


图 3 室温下 A 系列样品的相对介电常数和电流损耗与频率的关系

FIG. 3 Frequency dependence of relative permittivity and dielectric loss for A serial samples at room temperature

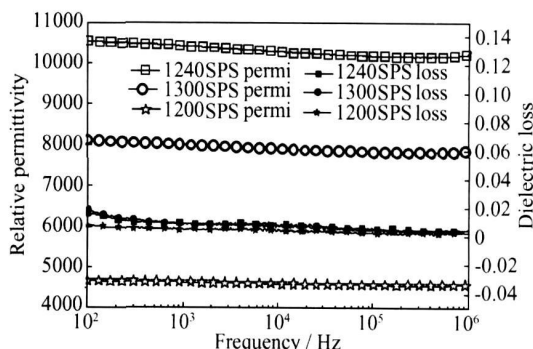


图 4 室温下 B 系列样品的相对介电常数和电流损耗与频率的关系

Fig. 4 Frequency dependence of relative permittivity and dielectric loss for B serial samples at room temperature

从以上分析可知,SPS 烧结在样品的致密度,电学性质等方面均有较为明显的提高。一般认为,升温速度慢,有利于材料将体内气体溢出,得到致密度高的样品。升温速度快则使样品表面受热先结晶,形成一个致密的壳,导致内部气体无法排出,影响性质。然而较慢的烧结必将导致晶粒的不断长大,势必也难形成高致密度的陶瓷产品,这使得传统烧结所遇到了一个两难境地。但 SPS 烧结则改善了普通烧结中从样品外部升温这个环节,而是内外部同时加热,这样既保障了升温速率,阻止晶粒长大,又不影响气体的顺利溢出,得到致密度与电学性质良好的陶瓷材料。

3 结论

(1) SPS 烧结法对 BST 陶瓷的致密度、结晶性质、介电性质等方面都有较大改进。

(下转第 271 页)

于是随气压升高,逐渐出现了多孔结构甚至类似网状结构(见图 4c, d, e)。

3 结论

(1) 采用脉冲激光沉积方法,在不同 Ar 气环境压强条件下,成功地在 Si 室温衬底上制备出了一系列 Ge 纳米晶体薄膜。

(2) 环境压强对薄膜的晶粒尺寸、表面形貌以及膜厚均有显著的影响。随着环境压强的增大,Ge 纳米薄膜的晶粒尺寸逐渐减小;薄膜表面由常规的量子点镶嵌结构演变为类网状结构;膜厚则随着环境压强的增大而减小。

参考文献

- [1] ASHFOLD M N R, CLAEYSSENS F, FUGE G M, et al. Pulsed laser ablation and deposition of thin films [J]. Chem Soc Rev, 2004, 33: 23–31.
- [2] WANG W T, GUAN D Y, ZHOU Y L, et al. Optical nonlinearities of iron films prepared by pulsed laser deposition [J]. Acta Physica Sinica, 2005, 54(7): 3429–3433.
- [3] ZHANG B L, TAN D J, XU L, et al. Pulsed laser deposition of SnO₂ thin films [J]. J Optoelectronics Laser, 1995, 6(1): 39–42.
- [4] WANG J J, LI Q S, CHEN D, et al. Study of structure and photoluminescence properties of the ZnO thin film deposited by pulsed laser deposition [J]. J Optoelectronics • Laser, 2006, 17(9): 1065–1068.

- [5] OKAMOTO K, INOUE S, MATSUKI N, et al. Characteristics of single-crystal AlN films grown on ferromagnetic metal substrates [J]. Phys Stat Sol (A), 2005, 202(14): 149–151.
- [6] INOUE S, OKAMOTO K, MATSUKI N, et al. Epitaxial growth of AlN on Cu(111) substrates using pulsed laser deposition [J]. J Crystal Growth, 2006, 289: 574–577.
- [7] 丛秋滋. 多晶二维 X 射线衍射 [M]. 北京: 科学出版社, 1997. 89–91.
- [8] DARIA R, MOHAMED C, FEDERICO R. Correlation between plasma dynamics and porosity of Ge films synthesized by pulsed laser deposition [J]. Appl Phys Lett, 2006, 89(13): 1501–1507.
- [9] BOGAERTS A, CHEN Z Y, GIJIBELS R, et al. Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2003, 58: 1867–1893.
- [10] CHEN Z Y, BOGAERTS A. Laser ablation of Cu and plume expansion into 1 atm ambient gas [J]. J Appl Phys, 2005, 97(06): 3305–3310.
- [11] 孙承伟, 陆启生, 范正修, 等. 激光辐照效应 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.
- [12] 陆建, 倪晓武, 贺安之. 激光与材料相互作用物理学 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1996. 10.

基金项目: 国家自然科学基金(60777023); 浙江省自然科学基金重点基金(Z407371)资助课题

收稿日期: 2008-06-28; 修订日期: 2008-08-17

通讯作者: 薛催岭(1982—), 女, 硕士研究生, 主要从事脉冲激光沉积制备半导体纳米薄膜材料的研究, 联系地址: 浙江工业大学屏峰校区理学院理 C201 室(310023)。E-mail: xcl3721@163.com

(上接第 267 页)

(2) 1240℃是一个较适宜的烧结温度, 烧结出的 BST 陶瓷有着最优良的性质。

参考文献

- [1] NOWOTNY J, REKAS M. Dielectric ceramic materials based on alkaline earth metal titanates [J]. Key Eng Mater, 1992, 66/67: 145–148.
- [2] TOMONARI TAKEUCHI, MITSU HARU TABUCHI, HIROYUKI KAGEYAMA. Preparation of dense BaTiO₃ ceramic with submicrometer grains by spark plasma sintering [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(4): 939–943.
- [3] JING L. Spark plasma sintering behavior of nano-sized (Ba, Sr) TiO₃ powders: determination of sintering parameters yielding nanostructured ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(9): 2689–2694.
- [4] XUE L A, CHEN Y, GILBART E, et al. The kinetics of hot pressing for undoped and donor-doped BaTiO₃ ceramics [J]. J Mater Sci, 1990, 25: 1423–1428.

- [5] HIRATA Y, NITTA A, SAMESHIMA S, et al. Dielectric properties of barium titanate prepared by hot isostatic pressing [J]. Mater Lett, 1996, 29: 229–234.
- [6] 雷燕, 熊惟皓, 梁在国. 放电等离子烧结在金属-陶瓷复合材料制备中的应用 [J]. 机械工程材料, 2004, 28(6): 17–19.
- [7] 王秀芬, 周曦亚. 放电等离子烧结技术 [J]. 中国陶瓷, 2006, 42(7): 14–16.
- [8] 逢婷婷, 傅正义, 张东明. 放电等离子烧结 (SPS) 技术 [J]. 材料导报, 2002, 16: 31–33.
- [9] 张久兴, 刘科高, 周美玲. 放电等离子烧结技术的发展和应 [J]. 粉末冶金技术, 2002, 20: 129–134.
- [10] 张庆军, 莫文玲, 沈毅, 等. 烧成制度对 BaTiO₃ 介电性能的影响 [J]. 中国陶瓷, 2006, 42(7): 46–48.

基金项目: 国家自然科学基金(50772077)

收稿日期: 2008-06-28; 修订日期: 2008-08-20

作者简介: 朱侃(1986—) 男, 硕士研究生, 研究方向为纳米材料, 功能陶瓷材料, 联系地址: 武汉市八一一路武汉大学物理科学与技术学院(430072)。E-mail: xiaozhuzi_414@yahoo.com.cn