

文章编号: 0258-7025(2009)Supplement 1-0139-04

激光烧结制备钛酸铋陶瓷的研究

高毅 季凌飞 蒋毅坚

(北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124)

摘要 对激光烧结制备钛酸铋 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷进行了研究。采用 CO_2 激光直接辐照 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷素坯表面, 激光功率密度为 $20\sim 30\text{ W/cm}^2$, 烧结温度为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。与传统固相反应烧结技术制备的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷相比, 激光烧结制备的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷致密度较高, 相对密度能达到 95% , 压电性能提高了约 60% , 铁电性能的增强表现在矫顽场的明显减小和易于极化。通过 X 射线衍射、扫描电镜分析了激光烧结 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷的物相、显微结构和电性能改变的机理。实验现象和结果表明, 激光烧结可以作为功能陶瓷烧结的方法之一。

关键词 激光技术; 铁电陶瓷; 激光烧结; 钛酸铋

中图分类号 TN249 TB324 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL200936s1.0139

Investigation on Laser Sintering of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ceramics

Gao Yi Ji Lingfei Jiang Yijian

(Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract The investigation on laser sintering of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics is reported. The green patch of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramic was sintered by a CO_2 laser, with power density $20\sim 30\text{ W/cm}^2$ and sintering temperature around $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Compared with that sintered by conventional solid-state reaction technique, the density of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramic sintered by laser is higher, reaches 95% of the theoretical one, the piezoelectric constant was increased by 60% , the decrease of coercive field and easier polarization indicated that the enhancement of the ferroelectric properties. By using the X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), the phase, microstructure, and the mechanism of property modification in laser sintered $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics were analyzed. It's indicated that the measure of laser sintering could be regarded as one of the ways to sinter the functional ceramics.

Key words laser technique; ferroelectric ceramics; laser sintering; $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

1 引言

近年来,随着铁电存储器材料研究的深入,铋层状结构无铅铁电材料因为其优良的电性能引起了人们极大的兴趣。其中,结构最为简单的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电材料,具有良好的热稳定性和大的自发极化,被认为是制作新型存储器和压电器件等电子器件的候选材料之一,得到了广泛的关注和研究^[1~3]。但是,采用普通烧结工艺难以制备性能优越的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷,目前主要用热处理技术或者模板晶粒定向生长法以获得性能改善的样品,其工艺流程相当复杂,较难

控制,而且制备成本高。因此,较为苛刻的制备条件制约了 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电陶瓷性能有效的突破和改善。

激光烧结陶瓷技术,具有工艺简化,可控性强,无污染,合成时间短等优点,能够实现晶粒的定向生长,而且激光烧结具有高温急冷的快速热处理工艺特征,因此容易获得常规热处理方法所难以得到的非平衡相^[4],使陶瓷材料具备新的物理性能,从而具有传统方法所不具有的优势。根据这些优点,采用 CO_2 激光烧结方法成功制备了较高致密度的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷,分析了激光烧结 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷的电性能、物相结

基金项目: 国家自然科学基金(10674041)和北京市科委科技新星项目(2006B11)资助课题。

作者简介: 高毅(1983—),男,硕士研究生,主要从事激光材料加工与改性等方面的研究。

E-mail: gaoyi618@emails.bjut.edu.cn

导师简介: 蒋毅坚(1962—),男,教授,博士生导师,主要从事激光材料加工与改性、激光拉曼光谱等方面的研究。

E-mail: yijiang@bjut.edu.cn

构以及对其改性的微观机理进行了分析。

2 实验方法

按化学计量比称取 TiO_2 (分析纯 99.99%) 和 Bi_2O_3 (分析纯 99.99%) 粉末, 经球磨、烘干、过筛、掺胶等工艺处理后, 用干压法制成直径为 10 mm、厚度为 1~2 mm 的片式 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 素坯, 由于 Bi 具有挥发性, 配料时 Bi 过量 4% (质量分数)。激光烧结系统主要包括德国 Rofin Sinar 公司 Slab3500 瓦 CO_2 激光器和 x - y - z 数控工作台, 烧结采用原位烧结方式。通过调整聚焦系统的离焦量来获得所需的光斑大小, 光斑直径约为 20 mm。实验在室温、空气环境下进行。先以较低功率密度预热陶瓷素坯, 然后调节激光功率, 使其缓慢增加到 60~80 W, 在此功率下, 烧结时间不少于 120 s。激光烧结过程中陶瓷表面的温度用红外测温仪进行实时监控, 将素坯表面温度控制在 1000 °C 左右。同时, 采用传统固相烧结法将上述素坯在 1000 °C 条件下烧结 4 h, 制得 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷, 作为对比实验。

为了测量 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷的电性能, 在陶瓷片两面镀上一层 Ag 浆, 并烘干。采用 Agilent 4284A LCR 计测量陶瓷的介电性能, 测试温度范围为 20~750 °C, 测试频率为 1 MHz。使用中科院声学研究所 ZJ-4A 型准静态 d_{33} 测量仪测量陶瓷的压电常数 d_{33} 。陶瓷样品的铁电性能通过德国 Aixact 公司生产的 TF2000 铁电仪测得。通过 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 分析微观结构和显微特性。

3 实验结果与分析

使用同一批粉料, 采用激光烧结和传统固相反应法分别制备出了 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷, 前者的相对密度达到 95%, 后者的相对密度为 90~93%, 激光烧结的陶瓷样品表面完好, 并无破损和裂缝。

图 1 所示分别为采用激光烧结和传统固相反应法烧结的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷的相对介电常数和介电损耗随温度的变化关系, 测试频率为 1 MHz, 温度变化范围为 20~750 °C。

从图 1 可知, 与采用传统固相反应法烧结的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷相比, 激光烧结的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷的相对介电常数降低了 15% 左右, 而介电损耗也有所下降。同时, 激光烧结 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷的相变点向低温方向迁移, 说明激光烧结的骤热和骤冷过程使铋层状结构中的 Ti-O 八面体发生了畸变, 这种畸变使陶瓷晶体内部晶格结构的对称性得到了提高, 因此

在相对较低的温度下, 容易实现从铁电相到顺电相的转变。

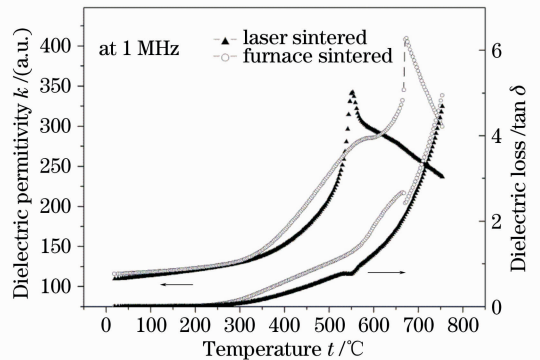


图 1 采用激光烧结和传统固相法烧结的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电性质随温度变化的关系
Fig. 1 Temperature dependence of the dielectric properties of the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics prepared by laser sintering and furnace sintering, respectively

为了测量压电性能, 分别对上述样品进行极化处理。由于 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷的矫顽场比较高, 难以在常温下极化, 所以一般采用高温极化的方式^[5]。本实验对传统固相法制备的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷, 在外加电场强度为 15 kV/cm、极化温度为 150 °C 的油浴中极化 30 min 后, 室温下测得压电常数 d_{33} 为 4.2, 数值与其它报道一致^[5,6]; 然而对激光烧结的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷, 在电场强度仅为 10 kV/cm、极化温度为 150 °C 油浴中极化 30 min 后, 室温下测得压电常数 d_{33} 却达到 6.8, 排除仪器可能的误差, 压电性能增加了近 60%。说明激光烧结的样品较易极化。造成易于极化的原因是激光光子与晶格相互作用, 使铋层状结构陶瓷 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 内部的类钙钛矿结构发生了拉伸和扭曲, 抑制了晶粒沿 c 轴方向的长大, 从而偏向 a - b 面旋转, 沿 a 轴产生了一定的取向, 而 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷的极化方向主要为 a - b 面^[7-9], 沿极化方向的取向特征提高了材料的压电性能。

室温下, 用 TF2000 铁电测量系统在外加电场为 110 kV/cm, 频率为 1 HZ 的情况下, 测量了传统固相法和激光烧结的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷的铁电性能 (如图 2)。

实验发现, 同等条件下, 激光烧结的样品 2 倍剩余极化强度 $2P_r$ 达到了 $6.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 与传统固相法陶瓷的铁电性能相当, 但其矫顽场却比固相烧结的减少了 26%, 大小为 27.5 kV/cm。此现象的产生有两种原因: 一是激光是一种快速烧结过程, 减少了烧结过程中 Bi 元素的挥发, 与传统烧结相比, 产生的氧空位缺陷较少, 降低了铁电畴的钉扎效应; 二是

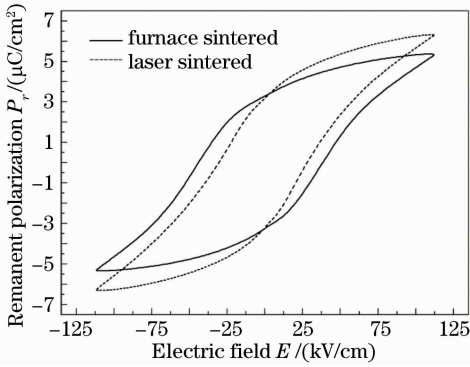


图2 采用激光烧结和传统固相法烧结的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷的铁电性质

Fig.2 Ferroelectric properties of the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics prepared by laser sintering and furnace sintering, respectively

激光烧结使铋层状结构发生了改变,产生了一定的方向取向,有利于铁电极化的效果。

图3所示为采用激光烧结和传统固相反应法烧结的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷片的 XRD 谱。采用两种方法烧结的陶瓷, XRD 的峰位在实验误差范围内是相同的,都与 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的 XRD 标准谱相符。说明两种方法制备的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷都形成了纯相,无焦绿石等杂相生成^[10]。由图3还可看出,对比传统炉烧陶瓷的 XRD 图谱,激光烧结样品的 XRD 谱线在(006)、(008)、(0014)等方向的相对峰强一致减弱,同时(200)方向的相对峰强得到了明显增强,说明激光烧结 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷的内部晶粒不同于传统固相烧结所呈现的任意取向,而是呈现了一定的取向性,沿 c 轴方向的取向被抑制,沿着 a 轴方向的取向得到了加强。因为 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 样品在 a/b 方向上的铁

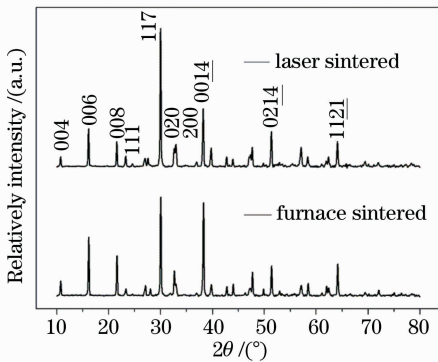
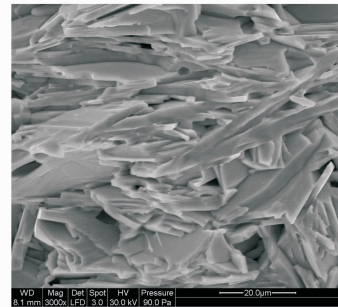


图3 采用激光烧结和传统固相法烧结的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷的 XRD 图谱

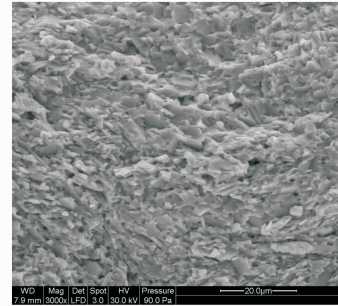
Fig.3 XRD patterns of the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramic disks prepared by laser sintering and furnace sintering, respectively

电和压电性能都明显优于 c 方向^[11],所以取向性的产生也是激光烧结 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷压电和铁电性能提高的一个原因。

对激光烧结和传统固相烧结的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷样品做了一个断口的扫描电镜,如图4所示,可以看出激光烧结的陶瓷晶粒也是典型的片状结构,晶粒排列比较均匀致密,晶粒尺寸也非常细小,呈现了一定的织构,这种现象是激光的快速烧结和激光在样品中产生的温度梯度造成的,激光的高能量密度加快了晶粒的融凝,抑制了其进一步长大,从而降低了陶瓷内部存在的缺陷。



(a)



(b)

图4 激光烧结(b)和传统固相(a)烧结 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷断口的 SEM 图

Fig.4 SEM photographs of fractured surface of the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics prepared by laser sintering (b) and furnace sintering(a), respectively

4 结 论

采用 CO_2 激光烧结技术成功制备出 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷并且研究分析了其电性能。实验结果证明了这种新方法可以成功的获得电性能优越的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电陶瓷。激光烧结后的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷具有独特的相结构和显微特征。另外,激光光束质量与光斑功率密度的均匀性会影响陶瓷烧结时的温度梯度,因此需要使用光束质量更优良,设计更加有效的烧结系统,来解决激光光斑温度场稳定的问题。

参 考 文 献

- 1 B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh *et al.*. Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories[J]. *Nature*, 1999, **401**(1038): 682~684
- 2 Y. Noguchi, M. Miyayama. Large remanent polarization of vanadium-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78** (13): 1903~1905
- 3 X. L. Zhong, J. B. Wang, L. Z. Sun *et al.*. Improved ferroelectric properties of bismuth titanate films by Nd and Mn cosubstitution[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(1): 012906-1~012906-3
- 4 LiJiarong, Zheng Qiguang, Tao Xinzhi *et al.*. Investigation of oxide ceramics synthesis using high power CO_2 laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 1991, **18**(10): 770~774
李家熔, 郑启光, 陶星芝等. CO_2 激光合成陶瓷的研究[J]. *中国激光*. 1991, **18**(10): 770~774
- 5 Haixue Yan, Micheal J. Reece, Jing Liu *et al.*. Effect of texture on dielectric properties and thermal depoling of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric ceramics [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, **100** (7): 076103-1~076103-3
- 6 H. S. Shulman, M. testorf, D. Damjanovic *et al.*. Microstructure, electrical conductivity and piezoelectric properties of bismuth titanate[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79** (12): 3124~3128
- 7 Wang Xin, Zhuang Zhiqiang, Zhou Hainiu. Sol-Gel method for preparation of perovskite-type ferroelectric thin films [J]. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2002, **24**(1): 57~60
王 歆, 庄志强, 周海牛. 钙钛矿型铁电薄膜的溶胶-凝胶法制备 [J]. *压电与声光*, 2002, **24**(1): 57~60
- 8 Kyoung-Tae Kim, Chang-II Kim. Characterization of ferroelectric $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films prepared by metal organic decomposition method [J]. *Thin Solid Film*, 2005, **478** (1): 6~12
- 9 A. Z. Simoes, M. A. Ramirez, C. S. Riccardi *et al.*. Influence of temperature on the dielectric and ferroelectric properties of bismuth titanate thin films obtained by the polymeric precursor method[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, **92** (2): 373~378
- 10 Akahashi T. J., Kawano S., Shimada S *et al.*. Fabrication and electrical properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics by spark plasma sintering[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**: 5493~5496
- 11 Mao Xiangyu, Wang Wei, Chen Xiaobing *et al.*. Ferroelectric and piezoelectric properties of bismuth titanate ceramic with different orientation degrees of grain [J]. *J. Chin. Ceramic Society*, 2007, **35**(3): 312~316
毛翔宇, 王 伟, 陈小兵 等. 不同晶粒取向钛酸铋陶瓷的铁电和压电性能[J]. *硅酸盐学报*, 2007, **35**(3): 312~316