

激光快速凝固法制备织构化二钛酸钡及其介电性能研究

张俊吉 晁明举 梁二军 李明玉 李德川

(郑州大学物理工程学院材料物理教育部重点实验室, 河南 郑州 450052)

摘要 采用激光快速凝固法制备织构化(*b*轴择优取向)的二钛酸钡(BaTi_2O_5)铁电陶瓷,使用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)分析晶相构成及显微组织,利用精密阻抗分析仪测试介电性能。结果表明,激光快速凝固制备 BaTi_2O_5 为高纯单斜相,具有较高致密度(相对密度大于 95.1%)和择优取向度(0.34~0.48),其居里相变温度(T_c)约为 443 °C,居里温度点的最大介电常数(ϵ_{\max})约为 6000 (100 kHz),居里外斯温度(T_0)为 410 °C,居里外斯常数(C)为 2.08×10^5 K。

关键词 激光技术;激光快速凝固;织构;介电性能

中图分类号 TB321 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201138.0603016

Textured Barium Dtitanate Obtained by Laser Rapid Solidification Method and Its Dielectric Properties

Zhang Junji Chao Mingju Liang Erjun Li Mingyu Li Dechuan

(Key Laboratory of Material Physics of Ministry of Education, Department of Physics, Zhengzhou University, Zhengzhou, Henan 450052, China)

Abstract Textured poly-crystalline barium dititanate (BaTi_2O_5 , denote as BT2) ferroelectric ceramics with a preferred *b*-axis orientation are synthesized by a novelty method named laser rapid solidification. So-synthesized BT2 is with a higher density (relative density is larger than 95.1%). The analysis of X-Ray diffraction (XRD) reveals that the samples are of high pure monoclinic phase and the grains grow along the *b*-axis direction with a reliability high Lotgering factor (0.34~0.48). The observation of scanning electron microscopy (SEM) shows that the so-synthesized ceramics are composed of plate-like microstructure parallel to the laser incident direction. The Curie temperature (T_c) is about 443 °C. The maximum dielectric constant (ϵ_{\max} , at T_c) is about 6000 at the frequency of 100 kHz. The Curie-Weiss temperature T_0 and Curie-Weiss constant are 410 °C and 2.08×10^5 K, respectively.

Key words laser technique; laser rapid solidification; texture; dielectric property

OCIS codes 350.0350; 350.3390; 350.3850

1 引言

铁电陶瓷具有奇特的压电、热释电、介电以及铁电等特性,广泛应用于微电子、光电子等领域,但是,目前广泛应用的铁电陶瓷大多含铅,在制备和应用中,易对人体和环境带来危害^[1]。钛酸钡(BaTiO_3 , BT)是一种常见的无铅铁电陶瓷,但由于较低的居里温度(130 °C),限制了其在较高温度下的应用。

二钛酸钡(BaTi_2O_5 , BT2)是一种近年来发现并得到重视的无铅类环境友好的铁电陶瓷,居里温度点约为 450 °C,具有高温应用前景。

BT2 的空间点群为低对称性的 C_2 ,其铁电性和高介电常数只表现在 *b* 轴方向,该现象已经得到实验^[2~4]和理论计算^[5]的验证。晶胞参数: $a = 1.691$ nm, $b = 0.394$ nm, $c = 0.941$ nm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$,

收稿日期:2011-02-23; 收到修改稿日期:2011-04-08

基金项目:国家自然科学基金(51072238)和河南省教育厅自然科学研究计划(2011B140022)资助课题。

作者简介:张俊吉(1983—),男,博士研究生,主要从事激光制备新型功能材料方面的研究。E-mail:zhang-junji@126.com

导师简介:晁明举(1964—),男,博士,教授,主要从事激光加工与先进制造等方面的研究。

E-mail:chaomingju@zzu.edu.cn(通信联系人)

$\beta = 103.1^\circ$, 单斜晶。由于 BT2 是一种介稳相, 在其合成温度的缓慢冷却过程中容易分解成 BaTiO_3 (BT) 和 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ (B6T17), 常规的固相反应烧结法难以制得高纯度的 BT2。目前能够制备出具有 b 轴择优取向的 BT2 陶瓷的方法主要有电弧熔炼法^[6]、急冷法^[4]以及区熔法^[7], 这些方法虽能够制得具有 b 轴择优取向的介电性能突出的 BT2 陶瓷, 但其截面较小(一般在微米级), 并且耗时长、成本高, 限制了其进一步应用。获取大尺寸、具有 b 轴择优取向、纯度高的多晶 BT2 陶瓷, 对于 BT2 铁电陶瓷的应用具有重要意义。

激光快速凝固技术在制备新型材料方面显露独特优势, 文献[8, 9]利用激光快速凝固技术(LRS)成功制备出负膨胀材料 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ 和 ZrW_2O_8 ; 文献[10]成功合成固体氧化物燃料电池电极材料 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, 具备优异的电学性能; 文献[11~14]表明激光烧结技术在制备无机非金属材料或改性有机材料等领域具有应用潜力。本文利用激光快速凝固技术制备出 b 轴择优取向的 BT2 铁电陶瓷, 并对其晶相和介电性能等进行分析。

2 实 验

实验原料为 BaCO_3 (质量分数为 99.0%) 和 TiO_2 (锐钛矿, 质量分数为 99.5%) 粉末。150 °C 干燥 2 h, 按照化学计量比(物质的量比) $n(\text{BaCO}_3) : n(\text{TiO}_2) = 1 : 2$ 配比, 置于玛瑙研钵中研磨 2 h, 20 MPa 下压成 $\phi 13 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 圆柱坯体(8 g 重)。

激光制备 BT2 在 TJ-HL-T5000 连续 CO_2 激光加工系统上进行。将坯体置于水平放置的不锈钢制的试验台上, 激光束垂直辐照坯体表面, 离焦量固定为 120 mm, 此时到达坯体表面的光斑直径约为 13 mm。设置激光功率为 800 W, 打开光束, 照射上

表面 60 s, 之后关闭激光束, 翻转坯体, 重复上述步骤烧结第二面 120 s, 之后关闭激光, 坯体自然冷却成块体样品, 其直径约为 10 mm, 厚度约为 5 mm。用砂纸沿样品与试验台的接触面平行打磨, 打磨成厚度约 1 mm, 面积在 30~60 mm^2 的薄片。将其置于电炉中, 于 1000 °C 空气氛围下退火处理 24 h。

采用排水法(阿基米德原理)测量样品密度。使用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射(XRD)分析仪测量其粉末和薄片 XRD 谱进行物相分析, 采用 Lotgering 法计算其薄片的择优取向度(f)。使用 JSM-6700F 电子扫描显微镜(SEM)观察断面形貌。使用 HP 4294A 精密阻抗分析仪结合精密温控仪测试介电性能, 样品镀铂金电极, 测试温度范围为室温至 530 °C, 频率范围 1~500 kHz。

3 结果与讨论

坯体经激光烧结后, 熔融凝固成灰黑色块体样品, 退火后呈乳白色。这是因为在激光烧结过程中, 升温速度很快, 化学反应剧烈, 部分 Ti^{4+} 转变为 Ti^{3+} , 烧结样品为灰黑色, 而经过退火处理后, Ti^{3+} 充分氧化而变成 Ti^{4+} , 样品呈乳白色。将退火后的样品进行密度测量, 各样品密度为 4.86~5.08 g/cm^3 , 对应于理论密度(5.11 g/cm^3), 其相对密度在 95.1%~99.4%。

图 1(a)和(b)分别为 BT2 样品断面中央和边缘部分的 SEM 像, 其组织呈现规则的层片排列, 层片厚度约 20 μm , 尺寸约 0.6 mm。由图 1(b)可知, 层片法向大致与样品表面平行, 即层片取向沿光束入射方向。晶粒定向生长的原因是由于坯体置于不锈钢试验台上, 熔体沿光束方向存在极大温度梯度, 因而在熔体快速凝固时晶粒定向生长。

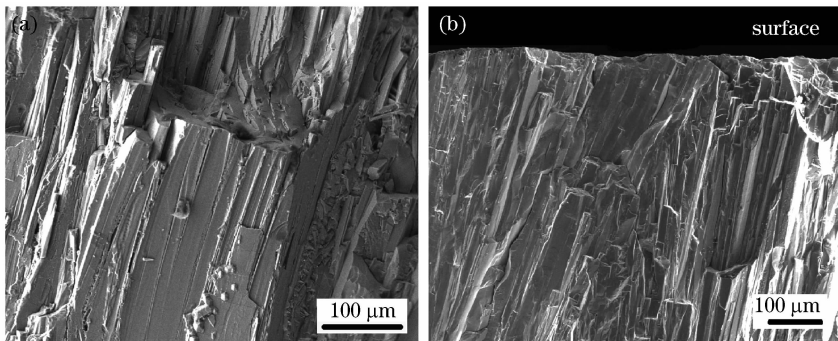


图 1 BT2 的断面 SEM 形貌图。(a) 断面中央部分, (b) 断面边缘部分

Fig. 1 SEM micrographs of (a) central section and (b) marginal section of the cross-sectional view of BT2

图 2 中曲线 a 为激光快速凝固制备 BT2 的粉末 XRD 图谱, 其衍射峰与标准卡片(JCPDS 34-

0133,图2曲线b)——对应,表明激光烧结BT2样品具有很高的纯度。虽然激光烧结的过程很短(3 min),但由于坯体在激光辐照下迅速熔融并形成熔池,熔体中发生强烈的对流和传质,使得BaCO₃和TiO₂充分反应,且凝固时间很短,有效抑制了BT2分解为BT和B6T17等杂相,进而获得高纯度的BT2。

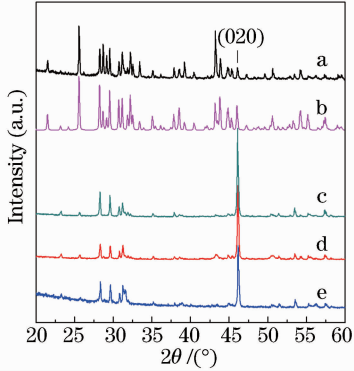


图2 XRD图谱。a: BT2粉末, b: JCPDS 34-0133, c~e: BT2s块体

Fig. 2 XRD patterns. a: powder of so-synthesized BT2, b: JCPDS card of 34-0133 and c~e: disks of so-synthesized BT2s

为了验证本方法的可靠性,将该试验重复进行多次。图2中曲线c~e为其中3个BT2块体样品的XRD图谱,三者峰形极其相似,与粉末XRD图谱相比,三者的衍射峰(020)均为最强衍射峰,而其余各衍射峰,例如衍射角为21.5°和43.3°的两个最强峰,变得极其微弱。这表明激光快速凝固制备BT2具有明显的织构现象,其织构方向为*b*轴,与文献[2,3,6]报道的BT2凝固时其晶粒优先沿*b*轴生长的特性相符。这种特性缘于晶体生长时所遵循的布拉维法则,由于BT2晶体在(010)面上的面网密度最小,因此BT2在凝固时其晶粒优先沿*b*轴方向生长。良好的重复性表明该方法具有很高的可靠性。采用Lotgering法计算图2曲线c~e样品的择优取向度(2θ 范围为20°~60°)分别为0.34, 0.48和0.42。下面以 $f=0.42$ 的BT2陶瓷片进行介电性能研究。

图3,4分别为BT2的介电常数 ϵ ,介电损耗($\tan \delta$)在不同测试频率下(1, 10, 100, 500 kHz)随温度*T*变化的曲线。从图3可以看出,在所有的测试频率下,其介电常数峰值(ϵ_{\max})均出现在443 °C,说明在此温度出现了铁电-顺电相变; ϵ_{\max} 随着测试频率的上升而逐渐下降,从11000 (1 kHz)降为4500 (500 kHz)。从图4可以看出,该方法制得的

BT2拥有比较低的损耗,在较低温度下(小于250 °C),其损耗值在0.07左右。

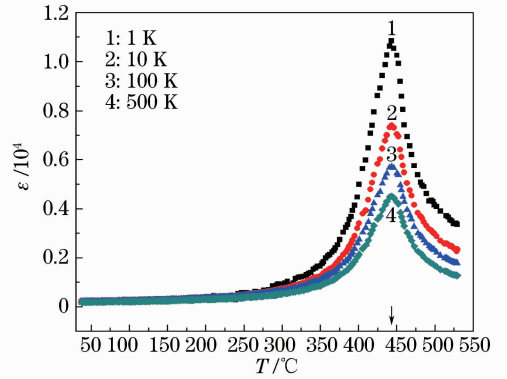


图3 介电常数 ϵ 随温度*T*(室温至530 °C)的变化
Fig. 3 Variation of dielectric constant ϵ as a function of temperature *T* at different frequencies

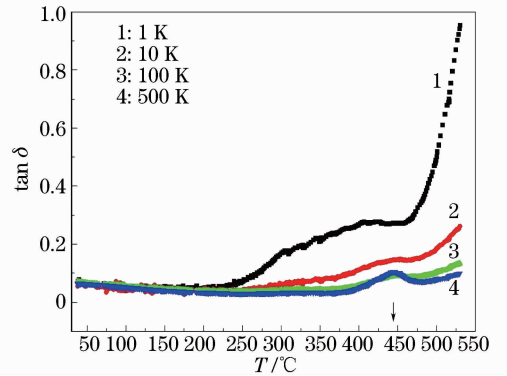


图4 介电损耗 $\tan \delta$ 随温度*T*(室温至530 °C)的变化
Fig. 4 Variation of dielectric loss $\tan \delta$ as a function of temperature *T* at different frequencies

表1列出了不同制备方法(本工作及文献[4,6,7])所得BT2的物理性质对比。由表1可知,对于居里相变温度 T_c ,各方法制备样品的 T_c 相差不大。对于 ϵ_{\max} ,LRS样品 ϵ_{\max} (100 kHz)是热压[6]样品的20倍,是电弧熔炼[6]样品的3倍,但却比急冷[4]或区熔[7]样品低1个数量级,这是因为LRS样品为多晶,后两种方法制备的样品为单晶,而单晶材料在*b*轴方向的 $f=1$,远高于多晶材料,且BT2的高介电常数特性仅表现在*b*轴方向[2~4,5],故单晶比多晶BT2具有更高的 ϵ_{\max} 。

图5是LRS样品在不同频率下介电常数倒数随温度变化的关系图。可以看出,当温度高于 T_c 时,BT2均遵循居里外斯定律[$\epsilon^{-1} = (T - T_0)/C$, C 为居里外斯常数, T_0 为居里外斯温度]。计算得到在1, 10, 100和500 kHz下,居里外斯温度 T_0 分别为405, 406, 410和418 °C, C 分别为 3.99×10^5 , 2.70×10^5 , 2.08×10^5 和 1.41×10^5 K。在100 kHz

表 1 各方法制得的 BT2 的物理性质

Table 1 Physical properties of BT2s fabricated by different methods

Route	Laser rapid solidification	Hot-pressing	Arc-melting	Rapid cooling	Floating zone melting
Crystalline phase	Poly	Poly	Poly	Single	Single
Orientation direction	<i>b</i> -axis	-	<i>b</i> -axis	<i>b</i> -axis	<i>b</i> -axis
<i>f</i>	0.38	0	-	1	1
$T_c/^\circ\text{C}$	443	447	447	430	457
ϵ_{\max} (at 100 kHz)	6000	300	2000	30000 (at 75 kHz)	70000

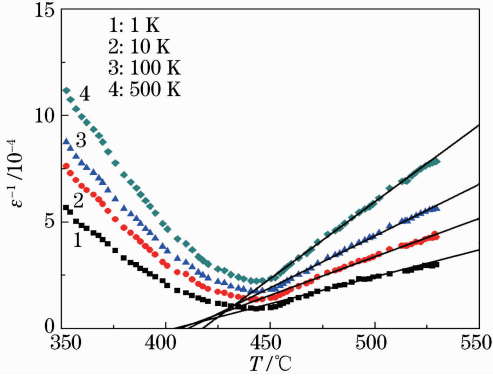


图 5 介电常数倒数 ϵ^{-1} 随温度 $T(350\sim 530\text{ }^\circ\text{C})$ 的变化趋势

Fig. 5 Variation of reciprocal dielectric constant ϵ^{-1} as a function of temperature T at different frequencies

下,其 T_0 和 C 与 R. Tu 等^[6]合成的单晶 BT2 相接近($T_0 = 445\text{ }^\circ\text{C}$, $C = 1.53 \times 10^5\text{ K}$, 100 kHz)。

4 结 论

1) 采用激光快速凝固技术成功制备出高纯、*b*轴择优取向的多晶 BaTi_2O_5 铁电陶瓷,其相对密度达 95.1% 以上。 BaTi_2O_5 组织呈晶粒定向排列特征;

2) 激光快速凝固所得 BaTi_2O_5 样品的居里相变温度 T_c 约为 $443\text{ }^\circ\text{C}$ 。100 kHz 下,居里温度点的最大介电常数 ϵ_{\max} 约为 6000,居里外斯温度 T_0 约为 $410\text{ }^\circ\text{C}$,居里外斯常数 C 约为 $2.08 \times 10^5\text{ K}$ 。

参 考 文 献

1 P. K. Panda. Review; environmental friendly lead-free piezoelectric materials [J]. *J. Mater. Sci.*, 2009, **44**(19): 5049~5062
 2 T. Akashi, H. Iwata, T. Goto. Preparation of BaTi_2O_5 single crystal by a floating zone method [J]. *Mater. Trans.*, 2003, **44**(4):802~804

3 T. Akashi, H. Iwata, T. Goto. Dielectric property of single crystalline BaTi_2O_5 prepared by a floating zone method [J]. *Mater. Trans.*, 2003, **44**(8):1644~1646
 4 Y. Akishige, K. Fukano, H. Shigematsu. New ferroelectric BaTi_2O_5 [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, **42**(8A):L946~L948
 5 U. Waghmare, M. H. F. Sluiter, T. Kimura *et al.*. A lead-free high- T_c ferroelectric BaTi_2O_5 : A first-principles study [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(24):4917~4919
 6 R. Tu, T. Goto. Dielectric properties of poly- and single-crystalline BaTi_2O_5 [J]. *Mater. Trans.*, 2006, **47**(12):2898~2903
 7 Y. Akishige. Synthesis and physical properties of single crystals and ceramics of new ferroelectric BaTi_2O_5 [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, **44**(9B):7144~7147
 8 E. J. Liang, H. L. Huo, J. P. Wang *et al.*. Effect of water species on the phonon modes in orthorhombic $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ revealed by Raman spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(16):6577~6581
 9 E. J. Liang, S. H. Wang, T. A. Wu *et al.*. Raman spectroscopic study on the structure, phase transition and restoration of zirconium tungstate blocks synthesized with a CO_2 laser [J]. *J. Raman. Spectrosc.*, 2007, **38**(9):1186~1192
 10 J. Zhang, E. J. Liang, X. H. Zhang. Rapid synthesis of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte by a CO_2 laser and its electric properties for intermediate temperature solid state oxide full cells [J]. *J. Power. Sources*, 2010, **195**(19):6758~6763
 11 Liu Ying, Jiang Yijian. Preparation of high-grade electrical conductivity on polyvinylidene fluoride films by KrF excimer laser irradiation [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(4):1122~1126
 刘莹,蒋毅坚. 激光辐照制备高导电聚偏氟乙烯聚合物的研究 [J]. *中国激光*, 2010, **37**(4):1122~1126
 12 Wang Baojun, Ji Lingfei, Jiang Yijian. Study of dielectric temperature coefficient of $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ based ceramics modified by laser thermal compensation [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(9):2413~2416
 王宝军,季凌飞,蒋毅坚. $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ 基陶瓷介电温度系数激光热补偿改性研究 [J]. *中国激光*, 2009, **36**(9):2413~2416
 13 L. F. Ji, Y. J. Jiang, W. Wang *et al.*. Enhancement of the dielectric permittivity of Ta_2O_5 ceramics by CO_2 laser irradiation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(9):1577~1579
 14 L. F. Ji, Y. J. Jiang. Increasing the electrical conductivity of poly(vinylidene fluoride) by KrF excimer laser irradiation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(22):221103