

# Effect of Oxygen Vacancies on Ferroelectric Properties of Nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> Ceramics Fabricated by Ultra-High Pressure Sintering

Chang-jiang Xiao\*, Zheng-xin Li, Xiang-rong Deng, Xue-feng Yang, Dong-dong Song

School of Material Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou, China, 450007

\*cjxiao@haut.edu.cn

**Abstract:** 10 nm raw BaTiO<sub>3</sub> powder was fabricated by ultra-high pressure sintering at 6GPa. The grain size of BaTiO<sub>3</sub> ceramics was calculated to be about 30 nm. During ultra-high pressure sintering, oxygen vacancies were produced owing to strongly reducing atmosphere. The paper investigated the effect of oxygen vacancies of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics on its ferroelectric properties. The results showed that, for as-prepared 30 nm BaTiO<sub>3</sub> ceramics, the dielectric constant was 3175 at Curie temperature and the dielectric losses were more than 1.1 at temperatures ranging from 80 to 150 °C; moreover there exist no full hysteresis loop; After annealing in O<sub>2</sub> atmosphere at 600 °C for 8 h, dielectric constant decreased to 1920 at Curie temperature whereas the dielectric losses were less than 0.15; full hysteresis loop could be shaped at different electric field. Furthermore, F<sup>+</sup> centers were formed because oxygen vacancies caught electrons, therefore the color of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics became black; on the contrary, the post-annealed 30 nm BaTiO<sub>3</sub> ceramics was white.

**Keywords:** nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics; ultra-high pressure sintering; oxygen vacancies; dielectric constant; hysteresis loop

## 超高压烧结纳米钛酸钡陶瓷的氧空位对铁电性能的影响

肖长江\*, 栗正新, 邓相荣, 杨雪峰, 宋冬冬

河南工业大学材料科学与工程学院, 河南, 郑州, 450007, 中国

\*cjxiao@haut.edu.cn

**摘要:** 10 nm 钛酸钡粉在 6GPa 超高压下烧结得到了 30 nm 钛酸钡陶瓷。由于超高压烧结过程中还原性气氛使烧结过程出现了氧空位。本文研究了氧空位对钛酸钡铁电性能的影响。结果表明, 超高压烧结得到的样品在居里温度处的介电常数为 3175, 在 80-150°C 范围内, 介电损耗都大于 1.1; 且不能形成完整的电滞回线。在氧气气氛中退火后, 介电常数变为 1920, 介电损耗都小于 0.15; 且在不同的出现电场下都有完整的电滞回线。此外, 由于产生氧空位形成带有电子的 F<sup>+</sup> 色心, 使纳米钛酸钡陶瓷颜色变黑; 在氧气气氛中退火后, 样品颜色为白色。

**关键词:** 纳米钛酸钡陶瓷; 超高压烧结; 氧空位; 介电常数; 电滞回线

### 1 引言

钛酸钡陶瓷材料由于具有较高的介电常数、良好的铁电、压电、耐压及绝缘性能, 在电学、热学、声学、光学等学科领域得到了广泛应用。近年来, 随着科学技术的飞速发展, 对陶瓷元器件提出了更高的要求, 尤其是近些年来, 功能陶瓷的一个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的主流。特别是进入二十一世纪以来, 以半导体为基础

的微电子技术的发展, 特征尺寸将下降到 100 nm 以下, 功能陶瓷必须面对纳米技术的挑战, 而这又是实现小型化/微型化的技术基础。因此, 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一个新的热点。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, 需要特殊的烧结工艺, 原因是纳米粉的低的表观密度、低的流动率、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<sup>[1]</sup>。因此在纳米陶瓷的烧结中, 必须采取一切措施控制晶粒的长大, 对纳米陶瓷致密化过程中控制晶粒长

基金项目: 河南工业大学博士基金项目 (2007BS012)

大而言, 温度是决定因素, 要降低烧结温度, 又要使样品致密, 增加烧结时施加的压力或采用新的烧结方法无疑是最有效的, 目前纳米陶瓷的应用较广且比较成功的烧结方法主要是放电等离子烧结 (SPS 烧结)<sup>[2,3]</sup>、两步法烧结<sup>[4,5]</sup>、超高压烧结<sup>[1,6]</sup>等手段。

超高压烧结被认为是一种比较理想的得到致密的细晶陶瓷的方法。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<sup>[1,6]</sup>。但由于超高压烧结过程中, 样品处于还原性气氛条件下, 会产生氧空位, 对材料的性能产生很大的影响。本工作以 10nm 钛酸钡粉为研究对象, 用超高压烧结手段来获得致密的 30nm 钛酸钡陶瓷, 并对烧结过程中氧空位的产生以及对钛酸钡陶瓷铁电性能的影响进行研究。

## 2 实验过程

为了得到致密的纳米钛酸钡陶瓷, 高纯的、等化学当量的分布均匀的 10 nm 钛酸钡粉用化学方法合成<sup>[7]</sup>。原始钛酸钡粉的形状和尺寸用透射电子显微镜观测 (Transmission electron microscopy, TEM)。图 1 为它的 TEM 照片。从照片中可以看出: 原始钛酸钡粉整体的形状基本上为球形, 通过计算可以得到它的晶粒尺寸约为 10 nm。为了得到致密的纳米钛酸钡陶瓷, 我们采用超高压烧结的方法, 即在室温下, 10 nm 钛酸钡粉在 200 MPa 压力下压成  $\phi 10 \text{ mm} \times (1 \sim 2) \text{ mm}$  的坯体, 然后将压好的坯体用铝箔包好以防止受污染。用 BN 作传压介质, 用石墨炉做传热介质, 用焙烧过立方体叶蜡石作传压介质样品架, 把样品装入传压介质样品架中, 然后置入高压腔中。用 XJ-3000 吨紧装式六面顶压力机对样品再此加压, 压缩时立方体六个面向内缩小, 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 1000 °C, 保温时间为 5 min。到达保温时间后淬火降温再慢慢将压力降到大气压力下取出样品。为了消除氧空位和残余应力, 烧结的样品在氧气气氛中 600 °C 保温 8 h。备用铁电性能测试用样品的 2 个表面涂上银浆, 加热到 500~600 °C, 保温 8~10 min, 去除有机溶剂即完成被银。

样品显微结构的观察和晶粒尺寸的确定采用扫描电镜 (Scanning electron microscope, SEM); 密度的测

定根据阿基米德原理来进行; 介电性能的测试采用 HP4192A 阻抗分析仪; 电滞回线 (P-E 曲线) 的测试采用 TF2000 axiACCT Analyzer FE 仪器; 测量电阻样品的制备与测介电常数时样品的制备一样, 测试采用 HP 4140B 仪器。

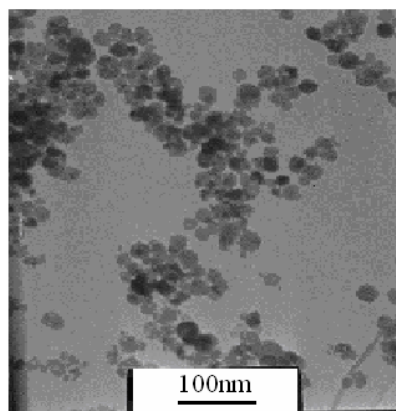


Figure 1 TEM image of BaTiO<sub>3</sub> powder  
图1 钛酸钡纳米粉的TEM

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品的微观结构

10nm 钛酸钡粉在压力为 6GPa、烧结温度为 1000 °C、保温时间为 5min 下烧结得到的烧结体在氧气气氛中退火后的新鲜断面的 SEM 如图 2 所示, 晶粒间基本上没有空隙, 比较致密, 用线截距法计算得到晶粒大小为 30 nm 左右 (在氧气气氛中 600 °C 退火晶粒尺寸没有明显的变化)。经测试, 样品的密度大于 96%。样品的晶体结构用拉曼光谱和 XRD 结构精修得到为四方相和正交相的共存<sup>[8]</sup>。

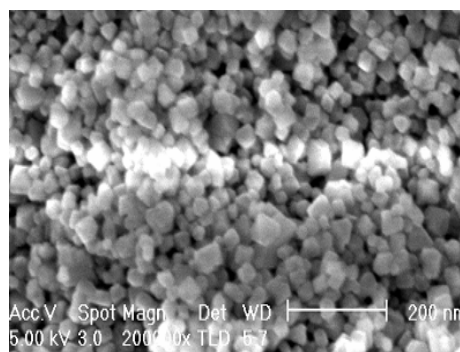


Figure 2 SEM image of BaTiO<sub>3</sub> ceramics fabricated by ultra-high pressure sintering

图2 超高压辅助烧结得到的BaTiO<sub>3</sub>陶瓷的SEM

### 3.2 样品的铁电性能

在氧气气氛中退火前和退火后 30nm 钛酸钡陶瓷在居里温度附近的介电常数和介电损耗分别如图 3(a)和(b)所示。当频率为 1kHz 时, 在图 3(a)中, 在温度为 120℃ 附近有一个宽的介电峰, 介电常数为 3175; 在所测的温度范围内, 介电损耗都大于 1.1。退火后, 在温度为 120℃ 附近也有一个宽的介电峰, 介电常数为 1920; 而且在所测的温度范围内, 介电损耗小于 0.15, 具体结果如图 3(b)所示。以上数据说明, 退火后样品的介电常数和损耗都降低。

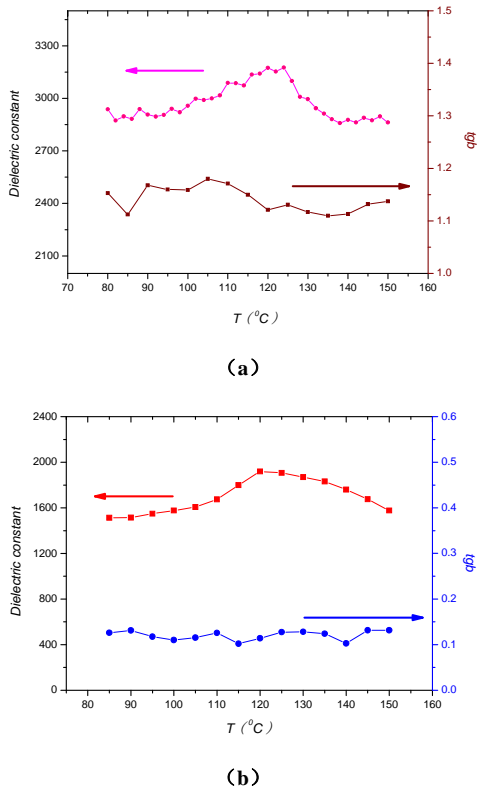


Figure 3 Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss of 30 nm BaTiO<sub>3</sub> ceramics at 1kHz  
(a) As-prepared ceramics, (b) post-annealed ceramics  
图 3 30 nm 钛酸钡陶瓷在 1kHz 时的介电常数和损耗  
(a) 烧结得到的钛酸钡陶瓷 (b) 退火后的钛酸钡陶瓷

当频率为 1kHz 时, 在氧气气氛中退火前和退火后 30nm 钛酸钡陶瓷在不同电场下的电滞回线如图 4(a)和(b)所示。在图 4(a)中, 在所加的电场的作用下, 30nm 钛酸钡陶瓷形成不了完整的电滞回线。在图 4(b)中, 在不同的电场下, 可以得到完整的电滞回线, 且随电场的增大, 自发极化强度  $P_s$  和剩余极化强度  $P_r$  均增强。在我们所加的最大电场 250V/mm 的条件下的极化值远小于钛酸钡单晶的值 ( $0.26C \cdot cm^{-2}$ )。其原因是

晶粒尺寸减小引起的铁电性的降低和所加电场没有达到击穿电场。以上结果表明: 退火后, 30nm 钛酸钡陶瓷保持有铁电性, 从而在实验上证明了钛酸钡陶瓷由铁电相转变为顺电相的铁电临界尺寸小于 30nm。同时超高压烧结得到的纳米钛酸钡陶瓷的氧空位对钛酸钡陶瓷的铁电性能有很大的影响。

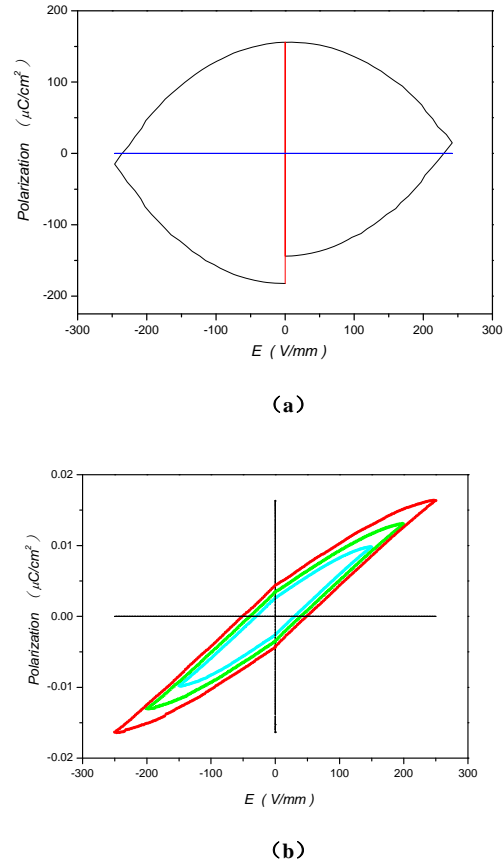
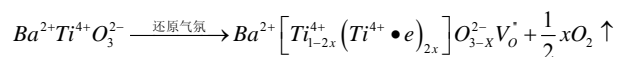


Figure 4 Polarization vs. applied electric field hysteresis loop of 30nm BaTiO<sub>3</sub> ceramics at 1 kHz at room temperature  
(a) As-prepared ceramics, (b) post-annealed ceramics  
图 4 30 nm 钛酸钡陶瓷在 1kHz 时的 P-E 回线  
(a) 烧结得到的钛酸钡陶瓷 (b) 退火后的钛酸钡陶瓷

### 3.3 烧结体颜色的变化

常压煅烧的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷烧结体为白色, 但在高压下样品的颜色为黑色, 并且内部与表面颜色一致。与其它材料超高压烧结的情况比较分析, 其原因是晶粒表面形成 F<sup>+</sup>色心所引起的颜色变化<sup>[9]</sup>。在氧气气氛中 600℃ 保温 8 h 中退火后, 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, 超高压还原性气氛使 Ti<sup>4+</sup>离子变成 Ti<sup>3+</sup>或 Ti<sup>2+</sup>, 从而产生氧空位。产生氧空位的化学反应可用下式表示<sup>[10]</sup>。氧空位捕获

电子，产生带有一个电子氧空位的  $F^+$  色心。烧结温度越高，产生色心浓度越高，烧结体颜色越深。



式中  $V_o^{\bullet}$  表示氧空位

### 3.4 讨论

在超高压高温烧结过程中，烧结是在一个密封的环境中进行的，所以产生了氧空位。这可以从钛酸钡陶瓷颜色的变化中看出，直接得到的超高压高温烧结的样品在没有氧气氛中退火之前，样品的表面和内部都是黑色的，在氧气氛中退火以后，样品则变为白色。在其它材料的超高压烧结中也出现了相同的现象<sup>[9]</sup>。同时，我们对退火前后的 30 nm 钛酸钡陶瓷的室温电阻率进行了测试。退火前的 30 nm 钛酸钡陶瓷的电阻率为  $4.67 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ，而退火后的电阻率显著提高，增加到  $7.76 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ，但与常规的钛酸钡陶瓷的电阻率  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  相比，它们还是有差距。当然，这也与晶粒尺寸变小有关。纳米陶瓷电阻率降低的原因可能是晶界和氧空位的作用。一方面，随着晶粒尺寸的减小，晶界所占的比例增加，特别是到达纳米尺寸时，晶界的作用必须考虑。同时，如果高温高压烧结的样品在随后的退火中，氧空位没有完全消除，则电阻也会降低。在退火前后超高压高温烧结样品的介电特性中，虽然退火后的样品损耗有所降低，但它们也远大于常规烧结得到的钛酸钡陶瓷，这也是氧空位造成的。

### 4 结论

10 nm 钛酸钡粉在 6GPa 的超高压压力下烧结得到了 30 nm 钛酸钡陶瓷。由于超高压还原性气氛使烧

结过程中出现了氧空位。氧空位的出现使 30 nm 钛酸钡陶瓷的介电常数和介电损耗增加，同时使纳米钛酸钡陶瓷没有完整的电滞回线，还使纳米钛酸钡陶瓷变为黑色。在氧气氛中退火后，纳米钛酸钡陶瓷的介电常数和介电损耗都降低，在不同的电场下都有完整的电滞回线，电阻率也提高了，同时样品颜色变为白色。

### References (参考文献)

- [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<sub>3</sub> ceramics [J]. *Phys Rev B*, 2004, 70: 024107-1-8.
- [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, Wen H, et al., Phase transition and high dielectric constant of bulk dense nanograin barium titanate ceramics [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 162902
- [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] Li B R, Wang X H, Li L T Synthesis and sintering behavior of BaTiO<sub>3</sub> prepared by different chemical methods [J]. *Mater Chem Phys*, 2002, 78: 292-296.
- [8] Xiao C J, Jin C Q, Wang X H, Crystal structure of dense nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics [J]. *Mater Chem Phys*, 2008, 111: 209-212.
- [9] Wang zhi Yuan, Linger Lao, Wei Tian, Rapid sintering of nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>(4Y) powder under high pressure [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*. 2001, 15(4):259-264. (in Chinese)  
袁望治, 劳令耳, 田卫, 纳米ZrO<sub>2</sub>(4Y)的快速高压烧结研究 [J] *高压物理学报*, 2001, 15(4): 259-264.
- [10] Yuanfang Qu, Physical property of functional ceramics [M], Chemical industry press, 2007, 150.  
曲远方, 功能陶瓷的物理性能 [M], 化学工业出版社, 2007, 150.