

Available online at www.sciencedirect.com**SciVerse ScienceDirect**

Procedia Engineering 27 (2012) 598 – 603

**Procedia
Engineering**www.elsevier.com/locate/procedia

2011 Chinese Materials Conference

BiFeO₃-based nanoceramics prepared by spark plasma sintering

Qinghui Jiang^{*}, Dongzhi Wang, Futian Liu*School of materials science and engineering, University of Jinan, Jinan Shandong 250022, China*

Abstract

BiFeO₃-based nanopowders were prepared via a sol-gel method, in which the gel (with metal-nitrate, maleic acid and water used as raw materials) was sintered at 650°C for 2 hours. The aggregation of nanopowders was destroyed by high energy ball milling for 12 hours. BiFeO₃-based nanoceramics were prepared by spark plasma sintering method. XRD results indicate that there are two phases, ZrO₂ and BiFeO₃, in the ceramics. The results of SEM observation show that the ceramic grain size is about 50 nm in diameter. These phenomena and the changes of sintering parameters indicate that ZrO₂ phase exists in the grain boundaries and inhibits the growth of BiFeO₃ grains. The dielectric constant of nanoceramics, about 70, is stable between 10² Hz and 10⁶ Hz.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Keywords: Spark plasma sintering; BiFeO₃; nanoceramics; high-energy ball milling

放电等离子烧结制备纳米铁酸铋基陶瓷

姜庆辉, 王冬至, 刘福田

济南大学材料科学与工程学院, 山东济南 250022^a

摘要

本文使用溶胶凝胶方法, 以金属硝酸盐、马来酸和去离子水为原料按一定比例制备凝胶, 经过 650°C 和 2 小时的后期热处理可以得到纳米级的 BiFeO₃ 基粉体。将粉体置于高能球磨机中, 以

^{*} Corresponding author. Tel.: +86-531-82765895; fax: +86-531-87974453.
E-mail address: qhjiang@hotmail.com

氧化锆球和水为介质高速球磨 12 小时,可以有效破坏纳米粉体的团聚,结合保护性包埋的 SPS 烧结,优化烧结温度,可以得到纳米 BiFeO_3 基陶瓷。X 衍射曲线证实陶瓷中存在 ZrO_2 和 BiFeO_3 两相;扫描电镜图表明陶瓷晶粒尺寸分布均匀,基本在 50nm 左右,结合烧结参数和工艺的变化暗示 ZrO_2 分布在 BiFeO_3 晶界上并抑制 BiFeO_3 晶粒的长大。在 10^2Hz 到 10^6Hz 间, BiFeO_3 基陶瓷相对介电性能随频率变化不明显,数值稳定在 70 左右。

关键词: 放电等离子烧结; 铁酸铋; 纳米陶瓷; 高能球磨

1. 前言

随着电子信息技术,特别是混和集成电路和表面封装技术的不断发展,新型功能陶瓷元器件越来越多地受到关注,其发展趋势主要体现在器件的微型化、多功能化、集成化、高可靠性。铁电-铁磁等多功能材料在这种发展要求下具有很强的竞争力。多铁性材料具有铁电性和铁磁性两种有序结构,它在继承两者优点的同时提高了这类材料器件设计的自由度;同时多铁性材料由于铁磁、铁电的自旋-晶格耦合而具有丰富的物理内涵,是凝聚态研究的热点之一^[1-2]。

其中, BiFeO_3 基陶瓷在室温下即同时具有铁电和铁磁有序,为发展基于铁电-磁性集成效应的新型信息存储处理以及磁电器件等提供了巨大应用可能性。 BiFeO_3 具有简单的钙钛矿结构,是研究晶格、铁电和铁磁之间耦合性能的理想体系;同时, BiFeO_3 具有高居里温度和大晶格扭曲,理论上应该具有很大的铁电和压电性能。但是, BiFeO_3 陶瓷在传统烧结过程中极易出现 Fe^{3+} 的还原和 Bi 元素的挥发,从而导致漏电流增加,铁电性减弱,同时也会对铁磁性产生很大影响^[3]。

为降低 BiFeO_3 的漏电流,常用的方法是采用其它具有钙钛矿结构的材料与 BiFeO_3 复合成固溶体,可以抑制第二相的产生,提高陶瓷的电阻,降低漏电流。例如与 PbTiO_3 、 PbZrTiO_3 、 BaTiO_3 等的固溶^[4-5]都能够明显改善其铁电、介电性能,但是会伴随着铁磁性能的恶化。最近研究发现,使用放电等离子烧结等快速方法其快速的升温速度、极短的烧结时间和氧化性的烧结环境可以有效抑制 Fe^{3+} 到 Fe^{2+} 的转变,制备出高致密、低介电损耗的 BiFeO_3 基单相陶瓷,并可以观测到 BiFeO_3 基陶瓷的直接磁电效应^[6]。

对于多铁性材料,由于其本身所具有的多功能化已经引起了人们的极大关注,但为了进一步的广泛应用,高性能,低维尺度的多铁性材料成为人们感兴趣的一个方向^[7]。 BiFeO_3 磁电薄膜作为多铁性体系的低维扩展,由于薄膜制备方法的特殊性,可以避免陶瓷体系中所存在的变价等问题,可以其具有良好的铁电及铁磁性能;不过,由于基片的干扰作用, BiFeO_3 低维材料的本征性能并未被很好的研究。至今,纳米块体的 BiFeO_3 陶瓷的制备尚未见报道。本论文结合高能球磨法和放电等离子烧结法,在 BiFeO_3 外包覆一层 ZrO_2 钉扎晶界移动,快速低温烧结抑制晶粒生长和两相反应,成功制备了纳米 BiFeO_3 基块体陶瓷。

2. 实验部分

2.1. 样品制备

BiFeO_3 纳米粉体的制备使用溶胶凝胶法。采用分析纯的硝酸铁、硝酸铋和柠檬酸为原料。按 1: 3 的摩尔比称取适量的硝酸铁和马来酸,溶解在去离子水中,形成透明溶液。在 80°C 下搅拌 1 小时形成均匀稳定的粘稠溶胶。随后按照摩尔比 0.05、0.06 和 0.89 添加硝酸镧、硝酸铈和硝酸铋。镧和铈元素的掺杂是为了稳定 BiFeO_3 的结构和改善其磁性能。以上原料混合均匀后磁力搅拌 30 分钟,随后置于烘箱中 90°C 保温 12 小时,凝胶形成。最终 500°C 热处理 2 小时得到 BiFeO_3 基 (BFO) 纳米粉体。为破坏粉体硬团聚,并进行 ZrO_2 的包覆,将粉体置于德国福里茨微型行星式高能球磨机 P7 的 ZrO_2 球磨罐中,以水为介质,选取 ZrO_2 磨球进行高能球磨 1000rpm12 小时。工艺过程见图 1 所示。

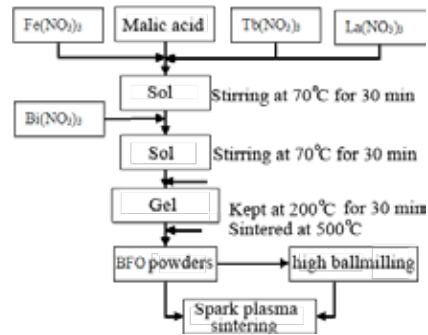


图 1 纳米 (BFO) 陶瓷的制备流程图

Fig. 1. The flow-chart of BFO nanoceramics preparation

BFO 纳米块体的烧结使用保护性包埋的放电等离子烧结方法。首先将称取适量 BFO 粉体, 20 MPa 预压成 $\Phi 12 \times 2$ mm 的圆片; 将少量 CeO_2 粉放入石墨模具 ($\Phi 15$ mm) 内, 20 MPa 压实; 把压片移入模具内的 CeO_2 层上, 调整到中心位置; 继续往模具内添加 CeO_2 粉将 BFO 圆片包埋, 使用 20 MPa 压实; 然后将模具移入 SPS 烧结炉 (HPD-25/1 FCT system GmbH, Rauenstein, Germany) 中, 在 3 分钟以内升至 600 °C, 然后以 50 °C/min 的速度升至烧结温度, 保温 3 分钟烧结样品 (真空度 < 6 Pa)。烧结压力为 50 MPa。烧结完成后取出样品, 将外边的 CeO_2 粉体去掉, 即得到 BFO 陶瓷。

2.2. 样品表征

复相陶瓷的相结构使用 Rigaku D/max2500 型 X 射线衍射仪进行表征, 显微形貌使用 FEI Quanta 3D ESEM 扫描电镜进行表征。圆片样品两面涂覆银浆, 150 °C 下 30 分钟干燥后形成电极。介电性能使用 4294 阻抗分析仪进行测量。

3. 结果与讨论

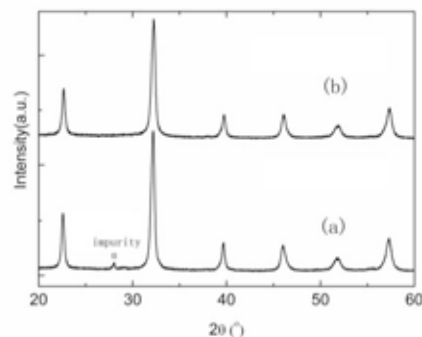


图 2 凝胶 200 °C 时不同升温速度下得到粉体 500 °C 保温处理后的 BFO 纳米粉体 XRD 曲线 (a) 10 °C/min; (b) 1 °C/min

Fig. 2. The XRD patterns of gel powders (pre-sintered at 200 °C) sintered at 500 °C with different sintering temperatures. (a) 10 °C/min; (b) 1 °C/min

图 2 是凝胶 200℃分解过程中不同升温速度下得到粉体经 500℃保温处理后的 BFO 纳米粉体 XRD 曲线。由图可以发现，凝胶分解过程中快速升温导致最终 BFO 粉体中存在杂相，对应于 28° 左右的衍射峰；而凝胶分解升温速度缓慢（1℃/分钟）则可以得到纯相的 BFO 粉体，所有的衍射峰均可以标定为 R3c 结构的衍射峰。这是由于 Bi-Fe-O 体系为多固溶体体系^[3]，在凝胶分解过程中升温速度过快会导致自蔓延现象的发生，最终分解反应过程温度不均匀，产生杂相。

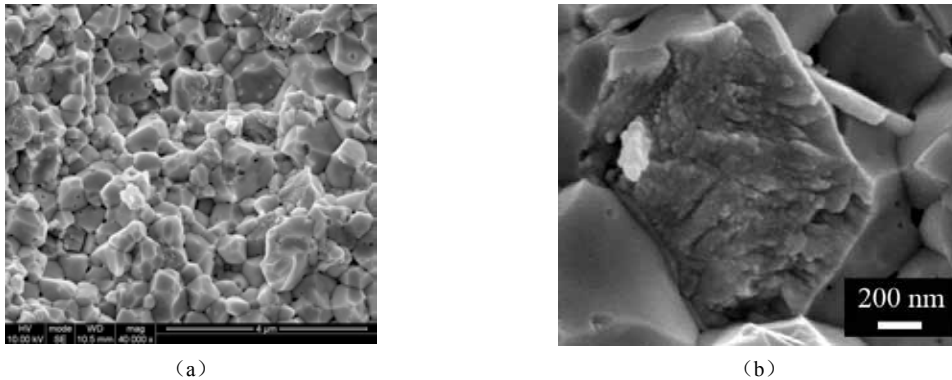


图 3 纯 BFO 纳米粉体使用放电等离子烧结 725 °C 烧结 3 分钟陶瓷样品的 SEM 图

Fig. 3. SEM images of BFO ceramics after spark plasma sintered at 735 °C for 3 min

图 3 是纯 BFO 纳米粉体使用放电等离子烧结 725 °C 烧结 3 分钟得到的陶瓷样品的 SEM 图。图 3 (a) 中晶粒大小较均匀，尺寸分布在 0.5~1μm 左右，致密度较大，在晶粒内部和晶界上分布有极少量的气孔，导致块体密度较低（92%），这是由 Bi 的挥发造成的。图 3b 为单个晶粒的放大图，由图发现，单个晶粒实为多晶体，是由 20~40nm 左右的纳米晶粒构成，该尺寸与根据图 2 的 XRD 数据结合谢乐公式计算得到的晶粒尺寸相近。该结果暗示烧结过程中晶粒尺寸并未有明显长大，但是由于粉体过程中存在团聚导致最终构成多晶颗粒。经过以上描述，为得到单分散颗粒的 BFO 纳米陶瓷，有两个解决途径：（1）降低烧结温度；（2）破坏粉体的团聚。但是，700℃放电等离子烧结得到的陶瓷样品致密度较低，仅达到 80%左右，所以降低烧结温度并不可行，只能通过破坏团聚来实现纳米陶瓷。因此，随后引入高能球磨法，破坏粉体团聚得到 BFO 纳米陶瓷。

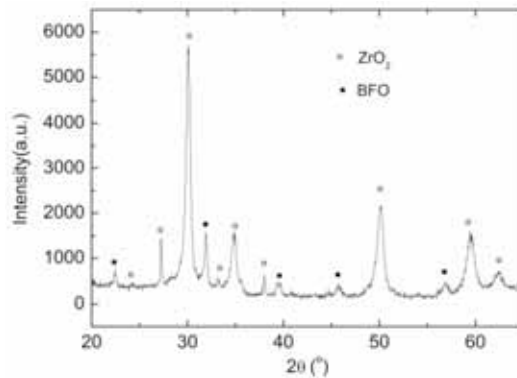


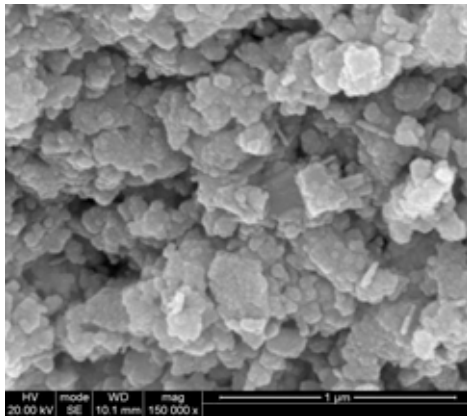
图 4 经过 1000rpm 球磨 12 小时得到 BFO 纳米粉体的 XRD 曲线

Fig. 4. XRD pattern of BFO nanoceramics after ball-milled at 1000rpm for 12 hours

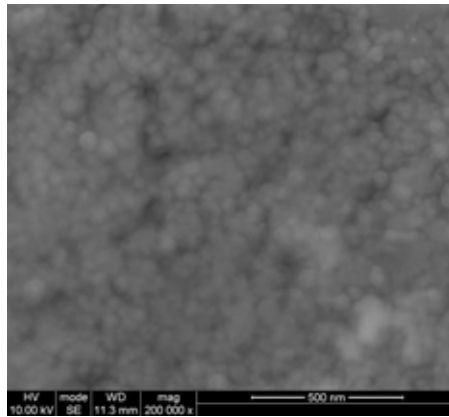
图 4 是经过 1000rpm 球磨 12 小时得到 BFO 纳米粉体的 XRD 曲线。该曲线和图 2 BFO 曲线存在很大不同：除了 BFO 的衍射峰外，还有很强的 ZrO_2 的衍射峰。鉴于高能球磨使用的是 ZrO_2 磨球，我们可以推断粉体的 ZrO_2 来自于磨球，但是尚不能推断 ZrO_2 在 BFO 粉体中的存在形式。

图 5 是粉体在不同温度下放电等离子烧结 3 分钟陶瓷的 SEM 图。陶瓷在 750℃ 烧结未实现致密化，尚处在烧结的早、中期阶段；在 800℃ 烧结时密度较高，无大的孔隙存在，属于烧结后期阶段，晶粒颗粒较小，平均粒径在 50nm 左右，与粉体相比晶粒略有长大；而在 825℃ 烧结时晶粒开始异常长大，析出部分粒径 1 μ m 左右的大晶粒。未球磨处理的样品 725℃ 时就出现晶粒长大，而球磨后粉体晶粒长大温度提高近 100℃，由此推断 ZrO_2 分布在 BFO 晶粒表面抑制晶粒生长，使烧结温度大大提高。

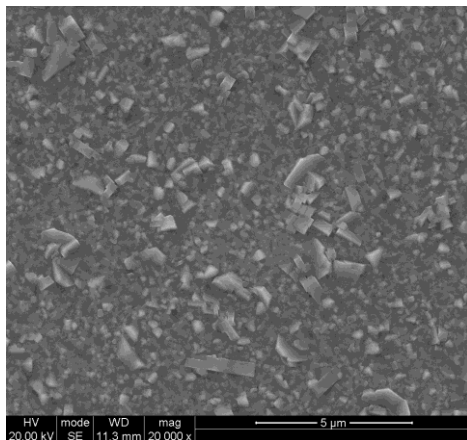
由图 6 可见，纳米粉体未球磨处理时，虽然烧结后陶瓷存在团聚而产生的颗粒，相对介电常数却较低，处于 35~40 之间，这是由于介电常数的纳米尺寸效应引起的；粉体球磨后进行烧结，颗粒包覆在 BFO 表面抑制晶粒长大，晶粒尺寸分布在 40~50nm 左右，导致相对介电常数增加到 60~80 之间，宏观上低介电常数的 ZrO_2 并未导致相对介电常数降低。



(a)



(b)



(c)

图 5 高能球磨后的 BFO 粉体不同温度下放电等离子烧结 3 分钟陶瓷 SEM 图

(a) 750℃, (b) 800℃, (c) 825℃

Fig.5. SEM photos of BFO ceramics with spark plasma sintered at different temperatures for 3 min after high-energy ball-milling

(a) 750℃, (b) 800℃, (c) 825℃

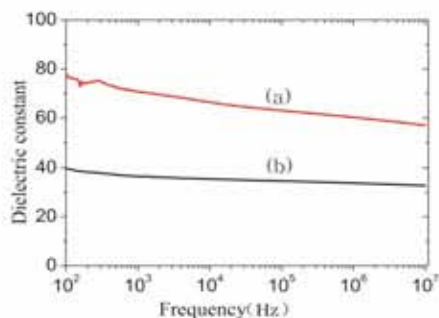


图 6 球磨粉体(a) 和未球磨粉体(b)在各自优化条件下放电等离子烧结 BFO 陶瓷的介电频谱

Fig.6 Frequency dependence of dielectric constant of BFO ceramics in ball-milled powders (a) and non-ball-milled powders(b)

4. 结论

1. 使用溶胶凝胶方法，以金属硝酸盐、马来酸和去离子水为原料按一定比例制备凝胶，经过 500℃ 和 2 小时的后期热处理可以得到纳米 BFO 粉体。将粉体置于高能球磨机中，以氧化锆球和水为介质高速球磨 12 小时，可以有效破坏纳米粉体的团聚。
2. X 衍射曲线证实陶瓷中存在 ZrO₂ 和 BFO 两相；扫描电镜图表明陶瓷晶粒尺寸分布均匀，基本在 50nm 左右，结合烧结参数和工艺的变化暗示 ZrO₂ 分布在 BFO 晶界上并抑制 BFO 晶粒的长大。在 10²Hz 到 10⁶Hz 间，BFO 陶瓷相对介电性能随频率变化不明显，数值稳定在 70 左右。

致谢

本文受国家自然科学基金（50902059）、山东省优秀中青年科学家基金（BS2009CL042）和济南大学博士基金（XBS0814）资助，特此感谢。

References

- [1] Chi ZH, Jin CQ. Recent advances in single-phase magnetoelectric multiferroics. *Prog Phys* 2007;**27**:225-38.
- [2] Eerenstein W, Mathur ND, Scott JF. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature* 2006;**442**:759-65.
- [3] Lin YH, Jiang QH, He HC, Wang Y, and Nan CW. The preparation and its characterization of multiferroic oxide-based magnetoelectrics. *J Chin Ceram Soc* 2007;**35**:10-21.
- [4] Wang NG, Cheng J, Pyatakov A, Zvezdin AK, Li JF, Cross LE, Viehland D. Multiferroic properties of modified BiFeO₃-PbTiO₃-based ceramics: Random-field induced release of latent magnetization and polarization. *Phys Rev B* 2005;**72**:104434-1-4.
- [5] Cheng JR, Li N, Cross LE. Structural and dielectric properties of Ga-modified BiFeO₃-PbTiO₃ crystalline solutions. *J Appl Phys* 2003;**94**:5153-7.
- [6] Jiang QH, Ma J, Lin YH, Nan CW, Shi Z, Shen ZJ. Multiferroic properties of Bi_{0.87}La_{0.05}Tb_{0.08}FeO₃ ceramics prepared by spark plasma sintering. *Appl Phys Lett* 2007;**91**:022914-1-3.
- [7] He HC, Lin YH, Nan CW. Multiferroic magneto-electric composite films. *Chin Sci Bullet* 2008;**53**:1136-48.