

Y 掺杂 $\text{Ba}_{0.90}\text{Sr}_{0.08}\text{Ca}_{0.02}\text{TiO}_3$ 固溶体纳米晶粒尺寸 对其晶体结构的影响

李东升* 吴淑荣^a 熊为森^a 王文亮 杨文选

(延安大学化学系, 化学反应工程省级重点实验室, 延安 716000)

(^a 西北大学化学系, 西安 710069)

关键词: $\text{Ba}_{0.90}\text{Sr}_{0.08}\text{Ca}_{0.02}\text{TiO}_3$ 固溶体 纳米晶粒尺寸 钇掺杂 晶体结构
分类号: O614

随着电子陶瓷材料向精细、微型、多功能化的方向发展, 陶瓷用的粉体晶粒尺寸对物性影响的研究显得越来越重要。钡系钙钛矿结构铁电材料是应用极为广泛的电子陶瓷材料, 其铁电性与晶粒尺寸密切相关, 尤其是达到纳米级时, 可使材料性质发生奇异变化。迄今人们仅对纯 BaTiO_3 超微细粒子的晶粒尺寸对铁电相变的影响进行了研究^[1~3], 对稀土钇掺杂 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{TiO}_3$ 固溶体纳米晶的相关研究报道尚少, 而铁电尺寸效应对这类电子功能材料的研究、开发起着关键作用。因此, 开展这方面的研究具有重要的学术价值和实际意义。我们的已有研究表明^[4, 5], 随 Y 掺杂量的增加, BaTiO_3 及 $\text{Ba}_{0.90}\text{Sr}_{0.08}\text{Ca}_{0.02}\text{TiO}_3$ 固溶体纳米晶的平均晶粒尺寸呈先减小后增加趋势; Y 掺杂量为 0.4% mol at 时, 纳米晶的平均晶粒尺寸最小, 半导化效果最佳。本文继此工作, 着重研究了 Y 掺杂(掺杂量为 0.4% mol at) $\text{Ba}_{0.90}\text{Sr}_{0.08}\text{Ca}_{0.02}\text{TiO}_3$ 固溶体纳米晶晶体结构随晶粒径的变化规律。并在实验上确定了其铁电性消失的临界尺寸。

1 实验部分

1.1 粉体的制备

按标题粉体的配比, 参照文献^[4]采用 Sol-gel 法制得干凝胶粉, 并依据干凝胶热分析数据^[4, 5], 选择 $\geq 700^\circ\text{C}$ 条件下将干凝胶粉热处理 1h 得编号为 BY₁ ~ BY₆ 的纳米晶粉体。

1.2 粉体的表征

纳米晶粉体的相结构及平均晶粒尺寸均采用日本理学 D/max-3c 型 X-ray 衍射仪分析, $\text{CuK}\alpha 0.15418\text{nm}$, 步宽 0.02° , 时间常数为 15s, 收集 2θ 在 $20^\circ \sim 80^\circ$ 之间的衍射数据; 居里温度及相变热采用美国 TA 公司生产的差示扫描量热仪(调制式 DSC 2910)检测, Al_2O_3 为参比, 升温速度为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 静态空气。

2 结果与讨论

收稿日期: 1999-08-09。收修改稿日期: 1999-10-12。

陕西省教委重点及专项科研基金资助项目(No. 97JZK14, No. 99JK106)。

* 通讯联系人。

第一作者: 李东升, 男, 30 岁, 讲师(硕士); 研究方向: 超微粒子的制备、表征及应用。

2.1 纳米晶粉体的 X-射线分析

小于 200nm 晶粒的 X-射线衍射束会发生宽化,测量此额外宽化量即可由 Scherrer 公式求得各试样平均晶粒尺寸(见表 1)。

表 1 不同热处理条件下所得样品的一些分析结果

Table 1 Analytical Results of Samples Obtained from Different Heat-Treatment Condition

sample	BY ₁	BY ₂	BY ₃	BY ₄	BY ₅	BY ₆
heat-treatment condition/℃	700	800	900	950	1000	1100
heat-treatment time/h	1	1	1	1	1	1
average grain size/nm	19.4	23.7	34.7	41.1	93.0	173.2
$d^*_{(002)}/\text{pm}$					200.8	200.9
$d_{(200)}/\text{pm}$	199.9	199.8	199.7	199.5	199.3	199.4
$d_{(202)}/\text{pm}$	141.5	141.4	141.3	141.2	141.3	141.6
$d_{(220)}/\text{pm}$						141.0
curie temperature/K				336	356	362
tetragonal phase constant/%	0	0	0	9.2	34.0	67.5

* d is interplanar distance

表 1 说明:随热处理温度的升高,粉体的晶粒长大,结晶度更好;另外还表明,随晶粒长大,晶面间距呈先减小后增大趋势。图 1、图 2 分别示出了各样品 (200) 晶面及 (202) 晶面的 XRD 精细扫描图谱。由两图可看出:晶粒径小于 34.7nm 时,样品 (BY₁、BY₂) 的晶面族衍射峰峰形对称,未见分裂,且随晶粒径增大,衍射峰向高角度移动;晶粒径等于 34.7nm (BY₃ 样) 时,峰形变窄,随晶粒径进一步增大, BY₄、BY₅ 两试样的晶面族衍射峰峰形不再对称,叠加迹象明显,峰顶偏移较大,其中 (200) 晶面衍射峰顶向高角度偏移,低角度侧拖尾明显, (202) 晶面峰顶则向低角度偏移,高角度侧有拖尾现象;当晶粒径增至 173.2nm (BY₆ 样) 时,衍射峰分裂明显。样品的 XRD 图谱呈现出上述规律性变化正是反映了粉晶晶体结构随着晶粒径的增大,由立方钙钛矿结构向四方钙钛矿结构的转变。

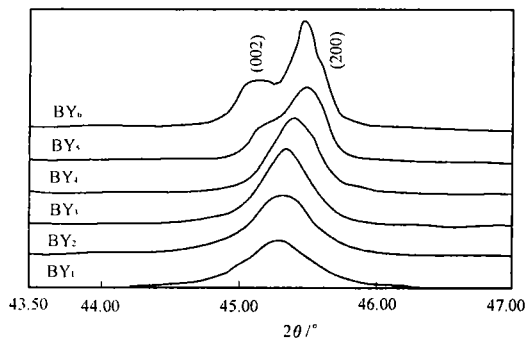


图 1 (200)晶面 XRD 精细扫描图谱

Fig. 1 XRD fine-scanning patterns of (200) crystal faces of samples

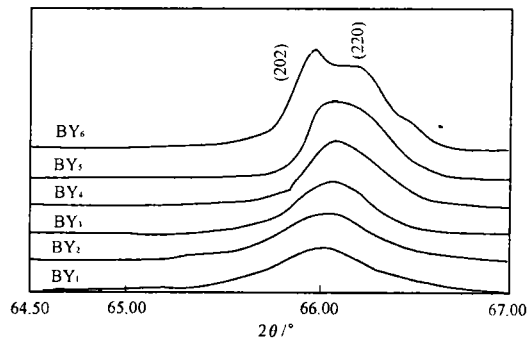


图 2 (202)晶面 XRD 精细扫描图谱

Fig. 2 XRD fine-scanning patterns of (202) crystal faces of samples

粉体中 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 取代部分 Ba^{2+} 占钙钛矿结构的 A 位, Y^{3+} 既可占据 A 位, 又可占据 B 位。由于 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Y^{3+} 半径小于 Ba^{2+} 半径, 这种取代虽然会使单元晶胞收缩, 但固溶体的晶相仍为钙钛矿结构 (即简单的立方单位晶胞)。粉晶在临界尺寸 34.7nm 以下时呈立方钙钛矿结构, 因而衍射峰峰形对称, 不发生分裂。随晶粒长大, d 值减小, 衍射峰向高角度偏移; 当晶粒径

达到临界尺寸 34.7nm 时,有四方相出现。由晶体学知,简单立方结构转变为四方结构后劈裂为双峰的有四对峰,反映四方结构晶面族等效数目的多重性因子 j 的差别将这四对峰分为两组^[6], (101/011) (110) 和 (202/022) (220) 对为一组,每对前者的衍射强度是后者的两倍,而 (002) (200/020) 和 (112) (211/121) 组中每对后者的衍射强度却是前者的两倍。按 d 值公式和布拉格方程,第一组中强度大的 (101/011) (202/022) 峰主要反映了 c 值增加的情况,导致叠加峰顶向低角度偏移。第二组中强度大的 (200/020) (211/121) 峰,主要反映 a 值缩小的情况,导致叠加峰顶向高角度偏移。 α 衍射的整体峰实际上是各种结构晶粒在扫描过程中符合布拉格公式时分别参与衍射叠加的结果,因而从统计意义上讲峰顶移动的规律正是反映了四方结构晶粒的出现,且随晶粒径的增大,四方结构晶粒逐渐增多,当晶粒径增到某一尺寸时 (~170nm),晶面族衍射峰分裂明显,四方相特征显著。

2.2 纳米晶粉体的热分析

钡系钙钛矿结构铁电材料的四方到立方的结构相变伴有吸热效应,其值可通过 DSC 法测量,并与标准样品相变热值相比较,就可求得四方相含量。夏长泰等人^[7]认为此法用来确定四方相存在较其它方法更为方便可靠。我们采用 DSC 法确定粉体中四方相含量时,将 Sol-gel 法合成的 (Y 掺杂 Ba_{0.90}Sr_{0.08}Ca_{0.02}TiO₃ 固溶体纳米晶) 干凝胶粉经 1250℃ 处理 2h 得到的样品作为标样(应全为四方相),其相变热测定值 $0.86\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$,与文献^[7]报道的四方相 BaTiO₃ 相变热值相近。图 3 为 BY₃ ~ BY₆ 样的 DSC 曲线,可见,随纳米晶平均晶粒尺寸的增加 (34.7nm ~ 173.2nm),相变点向高温移动,相变热效应越来越显著,粉晶中四方相含量逐渐变大到高达 67.5%,表现出了明显的铁电尺寸效应(表 1)。BY₄ 样 (~41.1nm) 的 DSC 曲线上吸热峰为一宽化弥散峰,为此我们又通过 MDSC 法测量了 BY₃、BY₄ 两样的可逆相变热。结果表明 BY₄ 样的相变热仅为 $0.08\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$, BY₃ 样 (~34.7nm) 的相变热效应小到无法观测(可逆热流曲线呈一条直线),故认为粉体铁电性消失的临界尺寸约为 34.7nm。晶粒低于此尺寸时,粉体呈立方钙钛矿结构,晶粒径增加则粉体中四方相含量增加,这与 XRD 分析结果相符。

总之, XRD 及 DSC 分析结果表明,在本实验范围内, Y 掺杂 Ba_{0.90}Sr_{0.08}Ca_{0.02}TiO₃ 固溶体纳米晶粉体存在尺寸驱动的结构相变。随晶粒尺寸减小,粉晶在室温下由大颗粒体材料的四方铁电相向立方顺电相转变,同时居里温度向低温移动;当晶粒尺寸小于 34.7nm 时,晶粒全部转变为立方顺电相,铁电 - 顺电相变从此消失。

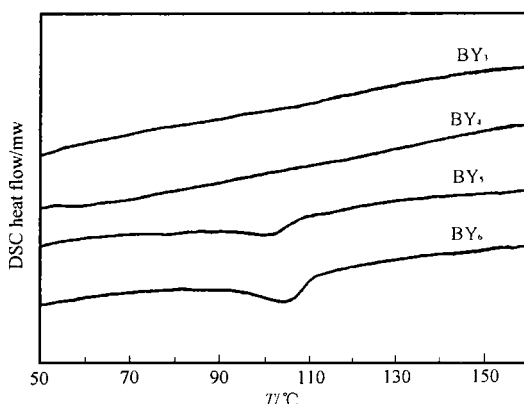


图3 样品的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves for the samples

致谢:本文的结构测试工作得到了西北大学分析测试中心郭振琪教授的帮助,在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Uchino K., Sadanaga E., Hirose T. *J Am Ceram Soc.*, **1989**, *72*(2), 1555.
- [2] Viswanath R. N., Ramasamy S., Shanmugam K. et al *J. Mater sci Let*, **1995**, *14*, 841.

- [3] Hsiang H. I., Yen F. S., Chang Y. H. *J Mater Sci.*, **1996**, **31**, 2417.
- [4] WU Shu-Rong(吴淑荣), XU Li-Li(许丽丽), CHANG Zhu-Guo(畅柱国) et al *Dianzi Yuanjian Yu Cailiao* (*Electron Compon. Mater*), **1997**, **16**(2), 17.
- [5] WU Shu-Rong(吴淑荣), LI Hua-Ping(李华平), CHANG Zhu-Guo(畅柱国) et al *Gongneng Cailiao* (*Journal of Functional Materials*), **1995**, **26**(5), 427.
- [6] GUO Zhen-Qi(郭振琪), ZHANG Ming-Xing(张明星), TANG Me-Kuang(唐沫狂) *Lihua Jianyan Wuli Fence* (*Physical Testing and Chemical Analysis, Part A: Physical Testing*), **1992**, **28**(4), 34.
- [7] XIA Chang-Tai(夏长泰), SHI Er-Wei(施尔畏), ZHONG Wei-Zhuo(仲维卓) et al *Kexue Tongbao* (*Chinese Science Bulletin*), **1996**, **41**(21), 1996.

Influence of Nanocrystalline Size of $\text{Ba}_{0.90}\text{Sr}_{0.08}\text{Ca}_{0.02}\text{TiO}_3$ Solid Solution Doped with Yttrium on Its Crystal Structure

LI Dong-Sheng WU Shu-Rong* XIONG Wei-Miao* WANG Wen-Liang YANG Wen-Xuan

(*Department of Chemistry, Provincial key Laboratory of Chemical Reaction Engineering,*

Yanan University, Yan'an 716000)

(* *Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069*)

The title nanocrystalline powders were prepared by sol-gel method, the influences of grain size on crystal structure were investigated by XRD and DSC techniques. The experiment results show that the tetragonal ferroelectric phase content of the powders and the Curie temperature T_c are increased with the increase of grain size. When the grain size is less than 34.7 nm, crystal structure of the particle changes into cubic paraelectric phase and the transition of ferro-paraelectric phase disappears as well.

Keywords: $\text{Ba}_{0.90}\text{Sr}_{0.08}\text{Ca}_{0.02}\text{TiO}_3$ solid solution nanocrystalline size
doped with yttrium crystal structure