

$\text{Ba}_{1-1.5y}\text{La}_y\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 固溶体的合成、结构与介电特性

丁士文* 马广成 郭香会 王志强 李金龙 陈静 李颖

(河北大学化学系, 保定 071002)

TM223

0614.233

用软化学合成方法在 100℃ 以下制备了一系列 $\text{Ba}_{1-1.5y}\text{La}_y\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 < x < 0.3$, $0 \leq y \leq 0.08$) 固溶体纳米粉末。XRD 物相分析及晶间距-组成图表明, 产品为完全互溶取代固溶体。用 TEM 观察可知其粒子为均匀球形, 平均粒径为 60 纳米。通过制陶实验, 对该系列固溶体的介电特性分别进行了测试。结果表明: 采用化学掺杂方法在 BaTiO_3 中掺入适量铪、镧后, 样品的室温介电常数可提高到 30,000 以上, 并呈现出规律性。

关键词: 钛酸钡固溶体 合成 介电特性

居里点

BaTiO_3 纯相是一种强介电材料, 广泛用于电容器、PTC 元件、电子滤波器等电子元器件的制造, 被誉为“电子工业的支柱”, 但由于晶体结构的原因, 使得居里点偏高(即在 120℃ 才有最大介电常数值, 约为 10^4)。据理论推测, 如果在 BaTiO_3 中掺入适量半径较小的铪以取代半径较大的钡或用半径较大的铪取代半径较小的钛均可使 BaTiO_3 的居里点前移并展宽^[1]。目前工业上解决的办法是在电子元器件的生产过程中, 采用固相掺杂方法, 于 BaTiO_3 粉体中掺入适量铪、铪、锡及稀土氧化物以改善其应用性能。但这种掺杂方法是不均匀的, 对元器件的各项参数改善并不显著。为此, 本文报道首次采用软化学掺杂手段, 合成了一系列 BaTiO_3 基固溶体纳米粉末, 并对它们的介电特性进行了详细研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

TiCl_4 、 ZrOCl_2 、 La_2O_3 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、盐酸、氨水等均为国产分析纯试剂, 全部实验用水为二次蒸馏水。主要仪器有: Y-4Q 型 X-射线衍射仪, JEM-100SX 透射电子显微镜。769YP-242 小型台式油压机, RJXG-5-13 箱式电阻炉, LCR 自动测量仪。

1.2 $\text{Ba}_{1-1.5y}\text{La}_y\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 的合成

合成采用常压水相法。首先合成 BaTiO_3 纯相。 TiCl_4 水解生成 H_2TiO_3 (用氨水调 pH 为 7.5), 抽滤, 洗净 Cl^- , 然后在四口瓶内与 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液于 95℃ 反应 3 小时, 经过滤洗涤, 100℃ 干燥后得立方晶系 BaTiO_3 纯相。按同样的方法, 以部分铪取代部分钛, 使 TiCl_4 和 ZrOCl_2 共同水解, 可制得 $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 固溶体, x 值分别为 0.01, 0.02, ..., 0.1, 0.2, 0.3。取 $x=0.1$ 的固溶体(室温介电常数最大), 以 TiO_4 、 ZrOCl_2 和 LaCl_3 分别作为钛、铪和镧源, 三者制成溶液后混

收稿日期: 1998-01-10。 收修改稿日期: 1998-03-16。

河北省自然科学基金重点资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 丁士文, 男, 43 岁, 副教授, 研究方向: 无机合成及无机非金属功能材料。

合,加氨水使之共同水解,洗净 Cl^- 后,再与 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液反应,可合成 $\text{Ba}_{1-1.5y}\text{La}_y\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 系列固溶体。 y 的取值分别为 0.002, 0.004, 0.008, ..., 0.02, 0.04, 0.08。

1.3 制陶实验

把上述制成的一系列固溶体粉末分别进行制陶实验,测试其性能,具体步骤为:样品加入适量粘合剂(8%PVA 水溶液),研磨均匀,过 40 目筛,干压成型(6-8MPa)。在 400℃ 排胶,1200℃ 烧结,被银、烧银后,用 LCR 自动测量仪分别测电容,并计算介电常数。

2 结果与讨论

2.1 对所合成的 BaTiO_3 粉末进行 XRD 物相分析,结果与 JCPDS 卡片对照,为立方晶系。见图 1a,化学分析纯度为 99.8%, $\text{Ba}:\text{Ti}=1.004$ (摩尔比)^[2]。TEM 形貌分析,粒子为均匀球形,粒度 50-80 纳米,见图 2。

2.2 对所合成的一系列 $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 固溶体纳米粉末分别进行 XRD 物相分析,结果与 BaTiO_3 纯相的图谱一致,属立方晶系,见图 1b,只是随 x 的增加晶面间距逐渐变大,这与 Zr^{4+} 的离子半径(0.080 nm)比 Ti^{4+} 的离子半径(0.0605 nm)大是一致的。为了验证固溶体的性质,做了晶面(101)间距-组成图,近似得一直线,见图 3。结果符合 Vegard 定律,即晶胞参数随组成呈线性变化^[3]。证明该固溶体为完全互溶取代固溶体,同样对 $\text{Ba}_{1-1.5y}\text{La}_y\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 系列固溶体纳米粉末分别进行 XRD 物相分析,图谱与 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ 一致,见图 1c,且随着 y 值的变化,晶面间距稍有减小,见图 4(101 面)。为了确定固溶体中钛的价态,做了 XPS 分析,结果只发现有 Ti^{4+} 存在,见图 5。说明取代反应按下式进行:

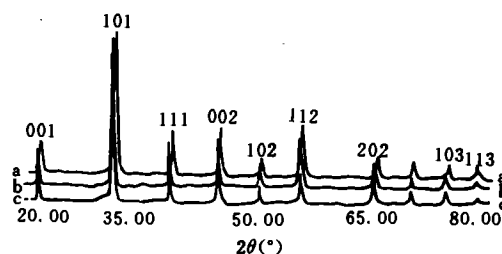
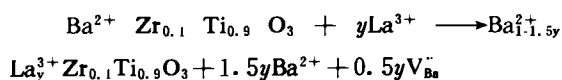


图 1 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of $\text{Ba}_{1-1.5y}\text{La}_y\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$

a: BaTiO_3 b: $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$

c: $\text{Ba}_{0.991}\text{La}_{0.001}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$

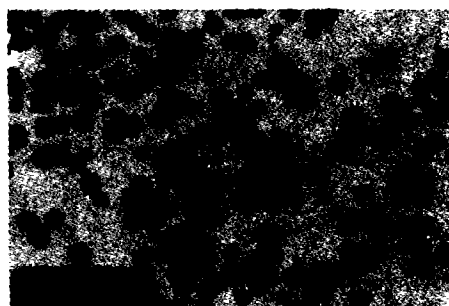


图 2 TEM 照片

Fig. 2 TEM photograph of BaTiO_3

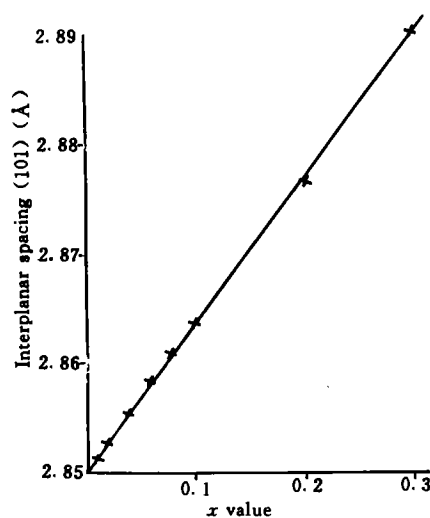


图 3 晶面间距-组成图

Fig. 3 Interplanar spacing-component curve of the $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ solid solutions

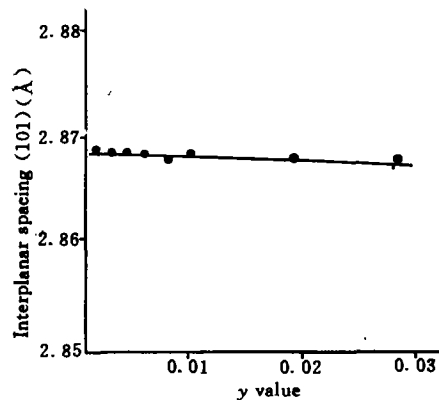


图 4 固溶体的晶面间距(101)-组成图

Fig. 4 Interplanar spacing-component curve of the Ba_{1-1.5y}La_yZr_xTi_{1-x}O₃ solid solutions

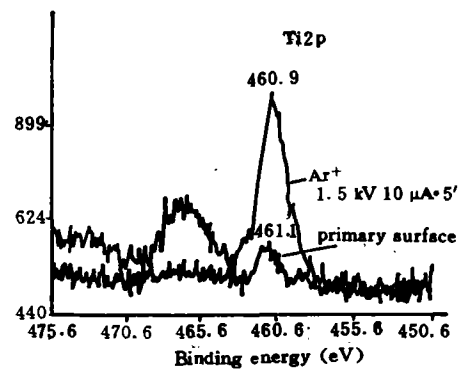


图 5 XPS 图

Fig. 5 XPS picture of Ba_{0.996}La_{0.004}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃

为了满足电价平衡,每有一个 La³⁺ 进入晶格,就有 0.5 个 V_{Ba}²⁺ 生成,这与 Shirasoki 等人用固相法掺杂所得结果是一致的^[4]。

2.3 BaZr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ 和 Ba_{0.996}La_{0.004}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ 的 TEM 形貌分析如图 6,图 7 所示。

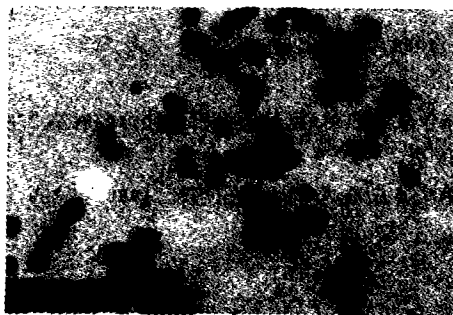


图 6 TEM 照片

Fig. 6 TEM photograph of BaZr_{0.1}Ti_{0.9}O₃

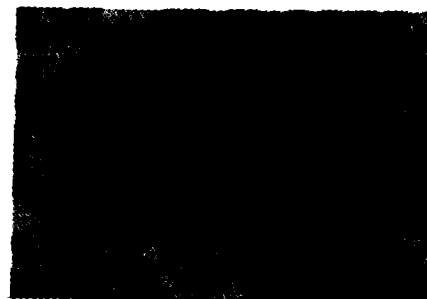


图 7 TEM 照片

Fig. 7 TEM photograph of Ba_{0.996}La_{0.004}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃

从图中可以看出,用此方法合成的固溶体与 BaTiO₃ 纯相一样,粒子呈均匀球形,平均粒径 60 纳米。

2.4 BaZr_xTi_{1-x}O₃ 和 Ba_{1-1.5y}La_yZr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ 系列固溶体的室温介电常数与组成之间的关系如图 8、图 9 所示。

从图 8 可以看出,在 BaTiO₃ 中掺入适量锆后,导致室温介电常数增加。这主要因为当部分半径较小的 Ti⁴⁺ 被半径较大的 Zr⁴⁺ 取代后,部分晶胞在室温可呈现出中心对称性,使极化变得不规则,整体畴结构发生破坏,从而导致居里点前移,室温介电常数增加^[5]。当在 BaZr_xTi_{1-x}O₃ 中掺入适量稀土元素镧后;由于半径较小的 La³⁺ 取代部分较大的 Ba²⁺。使得晶胞参数变小,活泼 Ti⁴⁺ 的活动范围变小,也可导致居里点前移,使整个陶瓷表现出很高的介电常数,当 $x = 0.1$, $y = 0.004$ 时,室温介电常数可达 30,000 以上。

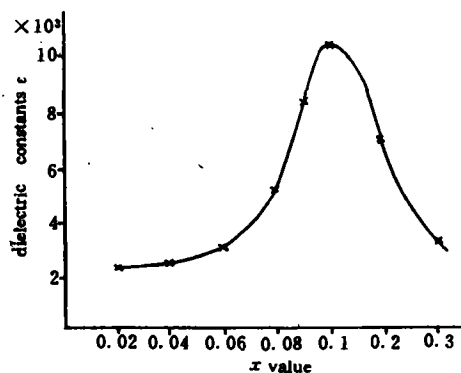


图 8 固溶体的室温介电常数与组成的关系

Fig. 8 Relations between dielectric constant and component of $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ solid solutions

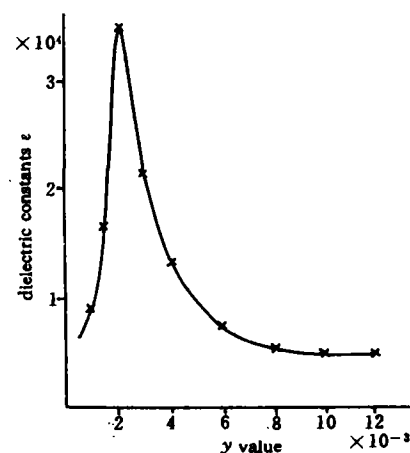


图 9 固溶体的室温介电常数与组成的关系

Fig. 9 Relations between dielectric constant and component of $\text{Ba}_{1-1.5y}\text{La}_y\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ solid solutions

参 考 文 献

- [1] 足立岭也编,王福元译,无机材料科学,化学工业出版社,1988,第 38-42 页.
- [2] 丁士文等,河北大学学报,1993,13(3),77.
- [3] Anthony, R. W. 著,苏勉曾、谢高阳、申泮文等译,固体化学及其应用,复旦大学出版社,1989,第 278 页.
- [4] 徐廷献等编,电子陶瓷材料,天津大学出版社,第 183-188 页.
- [5] Anthony, R. W. 著,苏勉曾、谢高阳、申泮文译,固体化学及其应用,复旦大学出版社,1989,第 399-410 页.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND DIELECTRIC CHARACTER OF $\text{Ba}_{1-1.5y}\text{La}_y\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ SOLID SOLUTIONS

Ding Shiwen Ma Guangcheng Guo Xianghui Wang Zhiqiang
Li Jinlong Chen Jing Li Ying

(Department of Chemistry, Hebei University, Baoding 071002)

$\text{Ba}_{1-1.5y}\text{La}_y\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ were synthesized by soft-chemistry method at 95 °C. X-ray powder diffraction study shows that $\text{Ba}_{1-1.5y}\text{La}_y\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ forms a solid solution in the range of $x < 0.3$ and $y < 0.08$. The particles size of the products is about 60 nm with spherical shape and uniform distribution. The dielectric constants of the products are significantly higher than that of BaTiO_3 at room temperature.

Keywords: barium titanate solid solution synthesis dielectric character