

Gd₂O₃ 的掺入对 BaTiO₃ 陶瓷的形貌及相变等性能的影响^{*}

何琴玉¹, 张进修², 厉志明¹

(1. 华南师范大学物理系, 广东 广州 510631;

2. 中山大学物理学系, 广东 广州 510275)

摘 要: 通过先制备钛酸钡(BaTiO₃)的纳米粉, 然后按一定质量比与 Gd₂O₃ 混合, 烧结成陶瓷。利用 XRD、RAMAN 技术研究了 Gd₂O₃ 的掺入对 BT 陶瓷结构的影响。通过 SEM、DSC 技术分别观察了 Gd₂O₃ 对 BT 陶瓷颗粒形貌、一级相变的影响。研究表明: Gd₂O₃ 主要存在于晶界; 由于 Gd₂O₃ 引起的应力的作用, Gd₂O₃ 的对 BT 的振动模式和一级相变产生了一定的影响, 影响最显著的是对 BaTiO₃ 陶瓷微观颗粒的形状和大小。

关键词: Gd₂O₃; BaTiO₃; 掺杂; 微结构; 相变

中图分类号: O482.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2002) 03-0019-04

陶瓷材料的新性能的获得常常通过掺杂金属氧化物或固溶体使其物理性能发生改变, 从而达到改性的目的^[1, 2]。本文是研究在典型的 BaTiO₃ (BT) 中掺入 Gd₂O₃ 制备成陶瓷。由于纳米材料具有比表面积大、活性大、烧结温度低等优点。故此本工作先采用 Sol-Gel 法制备 BT 粉体, 然后再把 Gd₂O₃ 与 BT 的纳米粉体按一定比例混合压样烧结成陶瓷。研究此方法制备的陶瓷的物理特性及 Gd₂O₃ 对这些物理特性的影响。

1 实验过程

先按文献 [3] 的 Sol-Gel 法制备 BT 的纳米粉, 然后按一定的质量比称取 BT 纳米粉和 Gd₂O₃, 混合, 球磨 8 h, 干燥后加胶, 压样, 排胶, 烧结; 烧结温度为 1 260 °C, 得到掺 Gd₂O₃ 的 BT 陶瓷样品, Gd₂O₃ 的质量分数分别为 0.1%, 0.2%, 0.75%, 1%, 2%, 4%, 6% 和 8%, 相应称为 btgd0.1, btgd0.2, btgd0.75, btgd1, btgd2, btgd4, btgd6 和 btgd8。所得样品的一部分进行 XRD (BD90, 中国北京大学, 2θ 范围 20 ~ 60°, 步长 1°)、Raman (Spex 1403, 美国, 散射光源是 514 nm 的激光, 步长为 1 cm⁻¹) 和 DSC (Perkin Elmer, 美国, 升温速度 10 °C/min, 空气流量 45 mL/min) 测试, 另一部分的断面在抛光后进行热腐蚀 (1 100 °C, 40 min) 后在扫描电镜下 (Hitach, Japan) 进行微结构的观测; 所得结

果分别示于图 1 (XRD 结果)、图 2 (Raman 散射结果)、图 3 (扫描电镜照片)、图 4 (电镜观测到的颗粒大小与掺 Gd₂O₃ 量的关系) 和图 5 (DSC 结果) 中。

2 结果和分析讨论

2.1 Gd₂O₃ 的掺入对 BT 陶瓷微结构的影响

如图 1 和图 2 所示 Gd₂O₃ 的掺入对 X 光衍射和 Raman 散射结果影响并不很大, 说明 Gd₂O₃ 对 BT 的晶格的影响并不大。直到 btgd8, XRD 中的 2 个分裂峰 (002)/(200) 和 (112)/(211) 才变得模糊, 而 (102)/(201)/(210) 峰则始终变化不大, 其实仍是 2 个峰的叠加; 即掺入的 Gd₂O₃ 浓度较高时, 才出现 XRD 中四方峰的模糊—四方率的减小。同时在 Gd₂O₃ 含量较高的 3 个样品中 (btgd4, btgd6, btgd8), Raman 谱中有一条新增的谱线, 分别为 831, 833 和 832 cm⁻¹。可以看出, 这 3 条谱线不是纯 Gd₂O₃ 的谱线; Gd₂O₃ 的谱线见图 2 中最下面第 1 条谱线, 在 100 ~ 1 300 cm⁻¹ 的范围内, 只有 364 cm⁻¹ 一个峰, Gd₂O₃ 的谱线在 btgd 系统中并不能观察得到; 这说明在 btgd 中不存在较大的纯 Gd₂O₃ 的团聚, Gd₂O₃ 以较小的团聚 (Raman 散射方法不能检测出来) 分散在 btgd 中。由于样品制备是用纳米级的 BT 粉和 Gd₂O₃ 混合后, 再烧结; 所以, btgd 系统的烧结过程中 BT 纳米颗粒的长大

^{*} 收稿日期: 2002-01-07

基金项目: 广东省重点攻关资助项目 (C31508); 广州市科委重点资助项目 (97-J-01-01); 华南师范大学校内博士启动基金资助项目 (650046)

作者简介: 何琴玉 (1968—), 女, 博士, 讲师; E-mail: hhqy@cnu.edu.cn

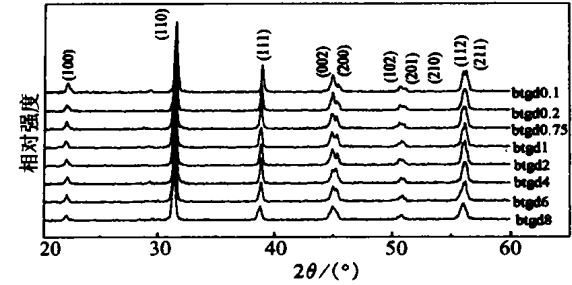


图 1 掺不同浓度 Gd_2O_3 的 $BaTiO_3$ 陶瓷的 XRD

Fig. 1 XRD patterns of btgd system with various Gd_2O_3 concentrations

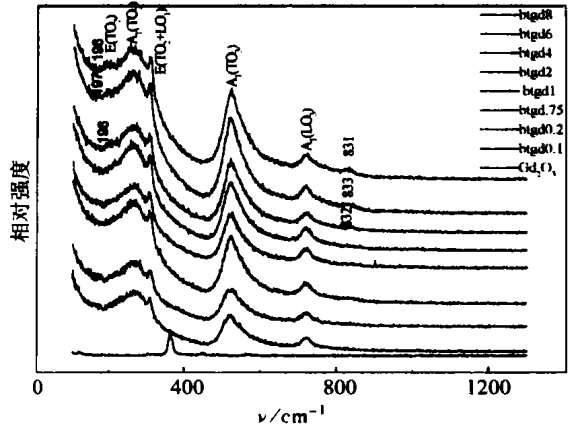


图 2 btgd 系统的 Raman 谱

Fig. 2 Raman scattering lines of btgd system



图 3 btgd 系统的部分扫描照片

Fig. 3 Part of scanning electronic micrographs

$$y = 0.29952 + 1.5713 \exp \left(- \frac{x}{1.49362} \right) \quad (1)$$

式中, y 表示在 btgd 陶瓷的热处理条件下的颗粒尺寸, x 表示 Gd_2O_3 的质量分数, 如对于 btgd6, 其质量分数为 6%。图中实心点为实验数据, 虚线为指数形式的拟合曲线。这一点很容易理解: Gd_2O_3 进入晶界后, BT 烧结形成过程中会在晶界处阻碍 BT 纳米粉长大以及进一步兼并成大的颗

实际上是 BT 纳米颗粒的兼并过程。根据 XRD 结果和 Raman 结果可知, Gd_2O_3 基本上是进入 BT 的晶界之间。烧结完成以后, 由于 Gd_2O_3 的晶格和 BT 的晶格不匹配, 因此在 btgd 中必然存在冷却过程中留下的内应力^[4], 这些内应力随 Gd_2O_3 掺入量的增加而增加, 压制四方相的形成; 因此, 随着 Gd_2O_3 掺入量的增加, 代表四方相的 XRD 峰变得越来越模糊; Burns 曾对位移型铁电体的晶格振动进行过理论计算^[5], 发现由于由掺杂引起的内应力与晶格振动的光学模的耦合将出现新的振动模式, 因此以上所述的 btgd 的 Raman 谱中新增的 3 条谱线可能是内应力与 BT 光学模的耦合的结果。而以上所说的内应力主要是集中在晶界; 因此晶粒越小, 应力的影响越大。

2. 2 Gd_2O_3 的掺入对 btgd 陶瓷样品烧结过程颗粒的动力学行为的影响

图 3 是 btgd 系统的部分扫描电镜照片, 从图中可以看出, 随着 $w(Gd_2O_3)$ 增加, btgd 陶瓷的颗粒形状发生改变, 由颗粒大小较均匀、较规则的多方向向不那么规则且颗粒大小差别较大的多方向转变; 随着 $w(Gd_2O_3)$ 的增加, 颗粒尺寸由大到小。

图 4 为电镜观察到的颗粒尺寸与 $w(Gd_2O_3)$ 的关系, 符合 Lorentz 分布形式:

粒, 从而影响颗粒尺寸; 颗粒尺寸由 $w(Gd_2O_3)$ 决定; 而颗粒形状除了由 $w(Gd_2O_3)$ 决定之外, 同时也由 Gd_2O_3 的分布决定。在 BT 纳米颗粒的长大和兼并过程中, 若 Gd_2O_3 分布不均匀, 会出现这样一种情况: 在一个方向遇到的阻力比在另一个方向遇到的阻力小, 这些分布的 Gd_2O_3 在一定程度上象一些特别的模具, 影响甚至决定颗粒的形状 (特

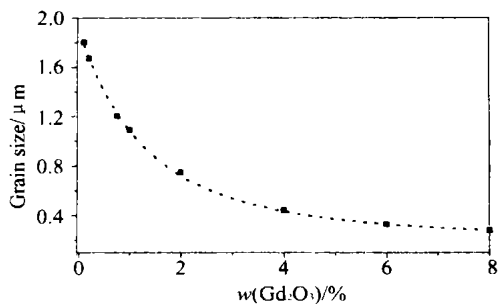


图 4 btgd 的晶粒尺寸与掺杂浓度的关系
Fig. 4 Dopants concentration dependence
of grain size of btgd system
虚线为指数形式的拟合曲线

别是当烧结温度较低时)；尽管纳米 BT 粉的高比表面积使晶粒长大的速率加快，同时克服阻力的能力很强，但无论如何 Gd_2O_3 的存在在一定程度上会影响颗粒的形状。当 btgd 的 $w(Gd_2O_3)$ 较小时，如 btgd0.2，长大以后的 btgd 颗粒由于受影响较小而较为均匀；当 $w(Gd_2O_3)$ 增加时，颗粒形状受 Gd_2O_3 的影响增加， Gd_2O_3 微观上的不均匀导致颗粒大小不同，颗粒形状不同； Gd_2O_3 越不均匀的地方，颗粒的形状越不规则， Gd_2O_3 越多的地方，颗粒尺寸越小；当 $w(Gd_2O_3)$ 继续增加时， $w(Gd_2O_3)$ 的分布不均匀性将减小，因而不同微观区域颗粒形状和大小的差别将减小，但颗粒的尺寸和 $w(Gd_2O_3)$ 较少的样品相比仍将进一步减小，直到颗粒的尺寸接近纳米 BT 粉的初始尺寸时，颗粒的尺寸不再受 Gd_2O_3 掺入量的影响；所以颗粒尺寸随 $w(Gd_2O_3)$ 的变化如图 4 所示， $w(Gd_2O_3)$ 从小到大变化时，尺寸的变化先是快然后又慢下来。这一点具有应用上的意义：可以通过掺入恰当的金属氧化物而使陶瓷晶粒细化。

2.3 Gd_2O_3 的掺入对相变的影响

Gd_2O_3 的掺入引起的内应力对 BT 的相变也产生影响。内应力是一种短程力，它与晶格的耦合使相变变得弥散；另一方面，更由于 Gd_2O_3 的掺入影响晶粒大小，从而影响相变潜热。这些分析可以从 DSC 测试结果中得到证实。图 5 给出了 DSC 的结果：四方到立方、斜方到四方的相变潜热和相变温度与 $w(Gd_2O_3)$ 的关系。有趣的是，立方到四方的相变潜热与 $w(Gd_2O_3)$ 的关系为指数关系，其拟合曲线的公式为：

$$y(\text{Latent heat}) = 1.166\exp\left[-\frac{x}{2.73}\right] \quad (2)$$

其中， x 表示 btgd 系统中 $w(Gd_2O_3)$ ，例如对于

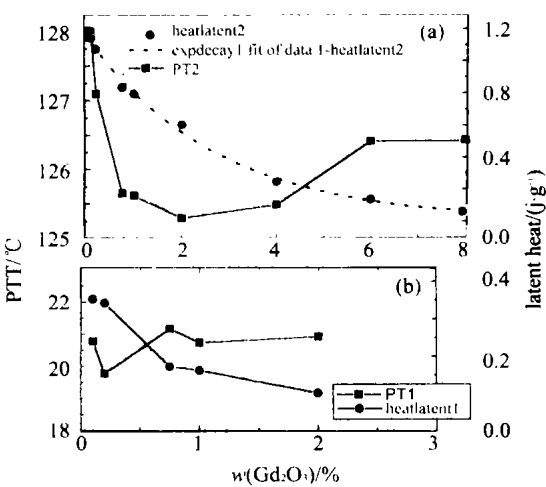


图 5 btgd 系统的相变温度与相变潜热与 Gd_2O_3 掺杂浓度的关系

Fig. 5 The Gd_2O_3 concentration dependence of phase transition temperature and latent heat of btgd system
虚线为拟合曲线

(a) 四方—立方相变；(b) 正交—四方相变

btgd6, $x=6$ ，即 $w(Gd_2O_3)$ 为 6%。外推至 $x=0$ ，得到纯 BT 四方到立方的相变潜热为 1.166 J/g。

对四方—斜方相变的潜热与成分曲线进行指数形式的拟合。得到拟合曲线的公式为：

$$y = 0.0860 + 0.324\exp\left[-\frac{x}{0.629}\right] \quad (3)$$

其中各参数的物理意义与上相同。比较式(2)和式(3)，式(3)比式(2)多了一个常数。这可能是因为式(2)反映的是顺电—铁电相的转变，涉及一个铁电相。序参量由零变非零(如图 6)；而式(3)反应的是铁电—铁电相转变，序参量由一个非零值变为另外一个非零值(如图 6)，序参量的转变比顺电—铁电转变的序参量的改变要小。

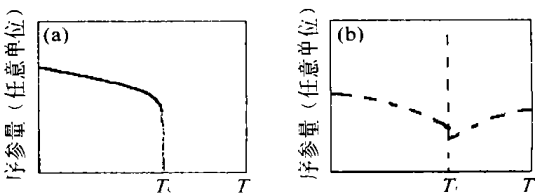


图 6 BT 发生在相变时序参量的变化

Fig. 6 The variation of order parameter when phase transition
(a) 四方—立方；(b) 正交—四方

比较图 5a, b 也可以看出，掺杂对斜方—四方相变的影响比对四方—立方相变的影响更大一些。主要原因也是由于斜方—四方相变涉及的两个相均具有序参量，而四方—立方相变涉及的两个相中只有一个相有序参量。内应力和尺寸效应的影响主要涉

及的是与序参量相联系的畴的有关行为。因此掺杂对斜方—四方相变的影响比对四方—立方相变的影响更大一些

3 主要结论

Gd₂O₃ 主要存在于晶界, 它的掺入引起内应力, 进而影响相变, 如弥散性和潜热; 同时在 btgd 的烧结过程中, Gd₂O₃ 在一定程度上就象一个模具, 影响着颗粒的尺寸和形状。由于正交—四方相变涉及的两个相均具有序参量, 而四方—立方相变设计的两个相中只有一个相有序参量, 内应力和尺寸效应的影响主要涉及的是与序参量相联系的畴的有关行为。因此掺杂对正交—四方相变的影响比对四方—立方相变的影响更大一些。

参考文献:

[1] CABALLERO A C, FERNANDEZ J F, MOURE C, et al. Phase formation in phosphorus doped BaTiO₃ [J]. Materials Research Bulletin, 1997, 32(2): 221—229.

[2] WILSON J M. BaTiO₃[J]. American Ceramic Society Bulletin, 1995, 74(6): 106—109.

[3] HE Q Y, TANG X G, ZHANG J X, et al. Raman study of BaTiO₃ system doped with different concentration and treated at different temperaturd [J]. Nanostructured Material, 1999, 11(2): 287—293.

[4] GERALD B. Dirty displacive ferroelectrics[J]. Phy Rev (B), 1998, 13(1): 215—226.

[5] 唐新桂. 掺杂钛酸铅纳米晶粉和薄膜的制备及其特性的研究[D]. 广州: 中山大学, 1999.

Effects of Doped Gd₂O₃ on Microstructure and Phase Transition of BaTiO₃

HE Qin yu¹, ZHANG Jin xiu², LI Zhi ming¹

(1. Department of Physics, South China Normal University, Guangzhou 510631, China;

2. Department of Physics, Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: BaTiO₃ (BT) nanocrystalline powders were prepared, and then Gd₂O₃ of various mass concentration (0.1%, 0.2%, 0.75%, 1%, 2%, 4%, 6%, and 8%) was added into the powders. XRD, Raman scattering techniques were used to study the effect of doped Gd₂O₃ on the structure of BT. SEM, DSC were used to investigate its effect on the micrograph of particle and phase transition of BT ceramic. The result showed that the stress induced by doped Gd₂O₃ has affected on the vibration mode and first order phase transition, particularly on the shape and size of BT particle.

Key words: Gd₂O₃; Ba(Ti_{1-x}Gd_x)O_{3-x/2}; dope; microstructure; phase transition