

文章编号:1007-2853(2012)11-0141-04

(Ba, Eu)TiO₃ 细晶粒陶瓷制备中的影响因素

董耀龙^{1,2}, 路大勇^{2*}

(1. 吉林大学 物理学院, 吉林 长春 130021; 2. 吉林化工学院 材料科学与工程研究中心, 吉林 吉林 132022)

摘要: 采用冷压陶瓷技术, 分别在 1 400 °C 和 1 300 °C 制备了具有四方结构的 (Ba_{1-x}Eu_x)TiO₃ 和 (Ba_{1-x}Eu_x)Ti_{1-x/8}O₃ 陶瓷. 应用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 研究 Eu 含量、Ti 空位缺陷和陶瓷化烧结温度的变化对制备 (Ba, Eu)TiO₃ 细晶粒陶瓷的影响因素. 结果表明: 当 $x = 0.05$ 时, 1 300 °C 制备的 (Ba_{1-x}Eu_x)Ti_{1-x/8}O₃ 陶瓷细化到平均晶粒尺寸小于 1 μm, 1 400 °C 制备的 (Ba_{1-x}Eu_x)TiO₃ 陶瓷却畸变生长到 5 μm. 而 $x = 0.03$ 时, (Ba_{1-x}Eu_x)TiO₃ 陶瓷仍能细化到 1 μm. 说明较高的陶瓷化烧结温度并不是晶粒生长的主要原因, Ti 空位的存在起到抑制晶粒生长的作用. $x \geq 0.07$ 时, (Ba_{1-x}Eu_x)TiO₃ 陶瓷为大于 5 μm 的粗晶粒陶瓷, 说明 Eu 含量的继续增加不能抑制晶粒生长.

关键词: 钛酸钡; 细陶瓷; 微结构

中图分类号: O 614.23

文献标志码: A

最近, 稀土元素 Eu 掺杂 BaTiO₃ 的新型陶瓷被发现容易形成细晶粒 ($g = 0.7 \sim 1.0 \mu\text{m}$) 和高绝缘性 ($\rho > 10^8 \Omega\text{cm}$) 的介电陶瓷, 并随 Eu 含量的增加, 陶瓷呈现低孔隙率和高致密度 ($x \geq 5.8 \text{ g/cm}^3$)^[1]. 对于电子陶瓷的介电应用, 一个连续最小化、高性能、低电能损耗的趋势需要越来越高的材料体效率, 即所开发的陶瓷具有细晶粒的微结构特征, 是介电陶瓷的重要指标之一.

在 Eu 掺杂的 BaTiO₃ 陶瓷中, 无论低 Eu 含量 ($x \leq 0.1$)^[1,2] 还是高 Eu 含量 ($x \geq 0.1$)^[3,4], (Ba, Eu)TiO₃ 都显示 ABO₃ 型钙铁矿结构, Eu 离子以 Eu³⁺ 或 Eu³⁺/Eu²⁺ 混合价形式存在^[1,6]. Eu²⁺ 的出现似乎是获得高致密度陶瓷和细晶粒的原因^[5,6].

然而, 在 Eu 掺杂 BaTiO₃ 的合成中发现: 细晶粒陶瓷的烧结温度往往被选择为 1 300 °C, 实际上烧结温度的提高对材料的晶粒生长具有促进作用, 低于 1 300 °C 的烧结温度无法保证 Eu 离子在 BaTiO₃ 晶格中的并入. Ti 含量的改变, 对陶瓷的晶粒尺寸也是一个不可忽略的因素. 在我们的实验中令人吃惊地发现: Eu 含量的微小变化, 带来

陶瓷晶粒的巨大生长. 目前研究从未涉及 (Ba, Eu)TiO₃ 细晶粒陶瓷的影响因素.

在本项工作中, 以 Eu 含量、Ti 空位缺陷以及陶瓷化烧结温度作为细晶粒陶瓷的影响因素变量, 采用冷压陶瓷技术制备了 (Ba_{1-x}Eu_x)Ti_{1-x/8}O₃ 和 (Ba_{1-x}Eu_x)TiO₃ 陶瓷, 重点研究这三个影响因素对 Eu 掺杂 BaTiO₃ 陶瓷的晶粒细化的作用.

1 实验部分

在介电陶瓷制备过程中, 掺杂的 Eu 离子含量一般控制在 0.1 以内. 采用固相反应法的冷压陶瓷技术, 以 BaCO₃ (99.9%, 上海之臻化工)、TiO₂ (99.9%, 上海跃江) 和 Eu₂O₃ (99.9%, 上海帝阳) 粉末为原料, 按照分子式 (Ba_{1-x}Eu_x)Ti_{1-x/8}O₃ ($x = 0.03, 0.05, 0.10$, 分别对应 E3BT, E5BT, E10BT) 和 (Ba_{1-x}Eu_x)TiO₃ ($x = 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.11$, 分别对应 E3, E5, E7, E9, E11) 分别在 1 300 °C/5 h 和 1 400 °C/12 h 条件下制备了上述两种陶瓷. 更详细的制备方法请参考如下文献 [1] 所述.

在室温下, 采用丹东皓元仪器有限公司的

收稿日期: 2012-09-14

基金项目: 吉林省科技发展计划项目 (20100532) 和吉林省中青年科技领军人才及优秀创新团队项目 (20121825)

作者简介: 董耀龙 (1986-), 男, 山东临沂人, 吉林化工学院与吉林大学联合培养的硕士研究生, 主要从事无机高介电陶瓷材料的研究.

* 通信作者: 路大勇, E-mail: maninjourney@tom.com.

DX-2700型X射线衍射仪对样品进行粉末XRD测量,以Cu K α 为辐射源($\lambda = 1.540562\text{\AA}$), 2θ 测量范围在 $20^\circ \sim 100^\circ$,步长 0.02° .采用美国Accelry公司开发的MS Modeling软件的Reflex Package模块对XRD谱进行处理,除去Cu K α 2散射和衍射背底的贡献.

陶瓷片表面经抛光并镀金后,分别由中国本原纳米仪器有限公司CSPM5000原子力显微镜(AFM)和日本电子光学仪器公司JSM-6330F型扫描电子显微镜(SEM)观察其晶粒形貌.

2 结 果

图1显示在 1300°C 条件下制备的 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Ti}_{1-x/8}\text{O}_3$ 陶瓷的粉末XRD谱图.所有样品均为四方钙钛矿结构.当Eu含量 $x=0.03$ 时,E3BT陶瓷为四方单相结构. $x \geq 0.05$ 时有少量的 $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相^[7]析出,以 $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相的三个主峰(222)、(400)、(622)为标志,但主相仍以四方相为主.

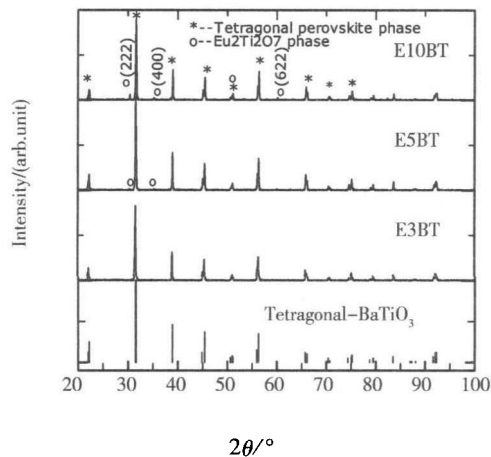


图1 在 1300°C 制备的 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Ti}_{1-x/8}\text{O}_3$ 陶瓷($x = 0.03, 0.05, 0.10$)的室温粉末XRD谱图

在 1400°C 制备的 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{TiO}_3$ 陶瓷的室温粉末XRD谱如图2所示.所有样品均显示为纯四方钙钛矿结构,没有任何 $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相的析出,说明陶瓷化烧结温度从 1300°C 到 1400°C 的提高促使Eu完全并入 BaTiO_3 晶格中.

另一方面,与具有Ti空位的 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Ti}_{1-x/8}\text{O}_3$ 陶瓷相比, $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{TiO}_3$ 陶瓷没有Ti空位缺陷,说明在较高烧结温度下,更多的Eu掺杂离子能够还原为 Eu^{2+} .

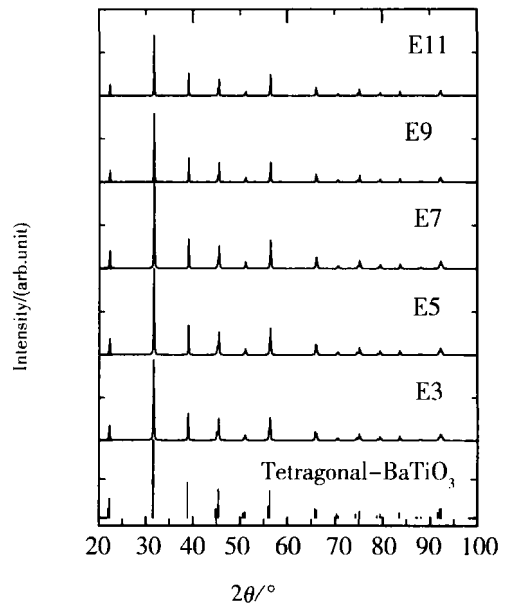
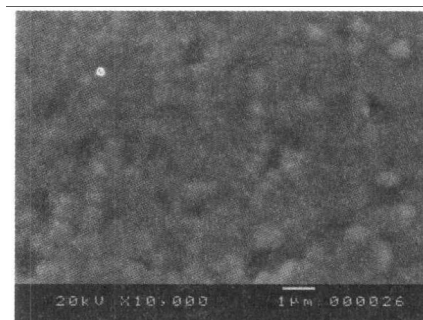
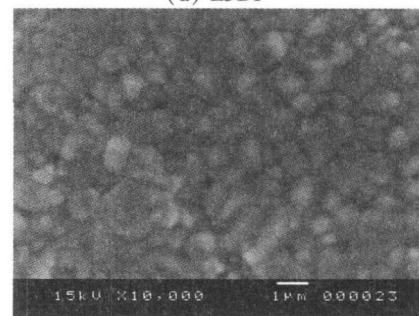


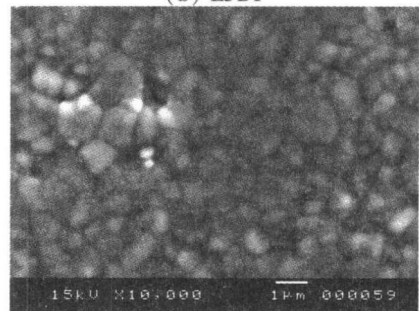
图2 不同Eu含量制备的 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{TiO}_3$ 陶瓷XRD谱图



(a) E3BT



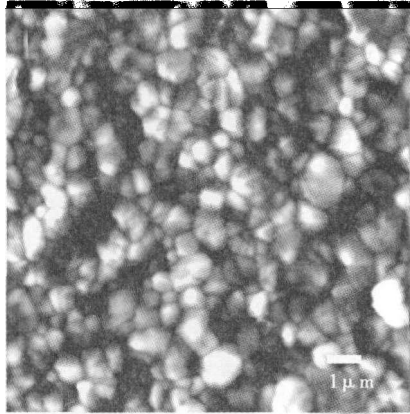
(b) E5BT



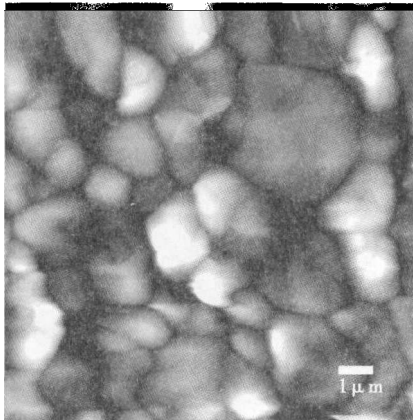
(c) E10BT

图3 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Ti}_{1-x/8}\text{O}_3$ 陶瓷的SEM图片

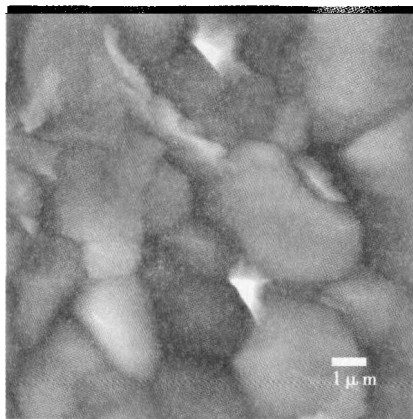
图 3 为分别对应不同 Eu 含量制备的 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Ti}_{1-x/8}\text{O}_3$ 陶瓷表面的 SEM 图片. E3BT、E5BT、E10BT 陶瓷的平均晶粒尺寸均小于 $1\ \mu\text{m}$, 当 $x=0.03$ 时, EBT 陶瓷呈现出细结晶粒 ($g=0.7\sim 1.0\ \mu\text{m}$)、低孔隙率等特性. 随 Eu 含量的增加, 当 $x\geq 0.05$ 时, 陶瓷仍保持晶粒的细化.



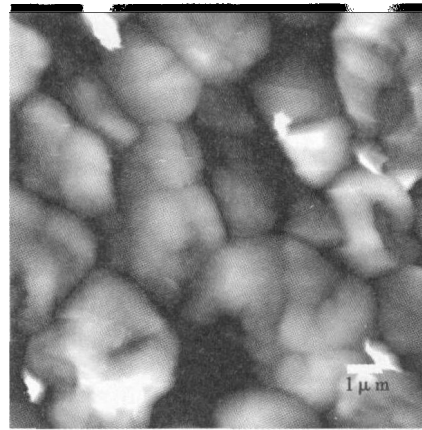
(a) $x=0.03$



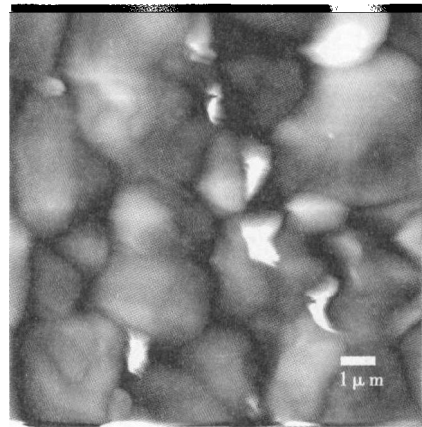
(b) $x=0.05$



(c) $x=0.07$



(d) $x=0.09$



(e) $x=0.11$

图 4 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{TiO}_3$ 陶瓷的 AFM 图像

图 4 为 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{TiO}_3$ 陶瓷的 AFM 图像. 当 $x=0.03$ 时, E3 陶瓷的晶粒平均尺寸大约为 $1\ \mu\text{m}$, 具有细结晶粒和低孔隙率特性. 当 $x\geq 0.05$ 时, 陶瓷出现畸变生长的现象, 平均晶粒尺寸生长为原来的几倍. 并随 Eu 含量的增加, 陶瓷的晶粒尺寸逐渐变大, 有从细晶粒 ($1\ \mu\text{m}$) 向粗晶粒 ($6.7\ \mu\text{m}$) 生长的趋势, 如图 5 所示.

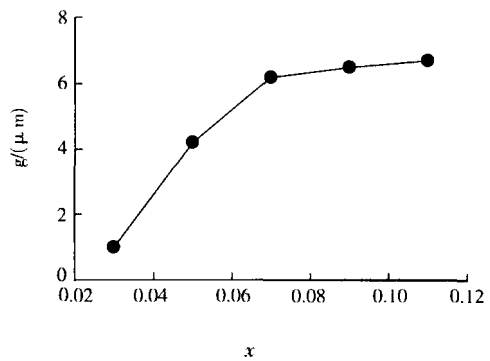


图 5 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{TiO}_3$ 陶瓷的平均晶粒尺寸随 Eu 含量 (x) 的变化

3 讨 论

陶瓷化烧结温度对陶瓷晶粒的影响从几个样品的对比清晰可见:即在 1 300 °C 能够制备细晶粒的 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Ti}_{1-x/8}\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10$) 陶瓷 ($\leq 1 \mu\text{m}$),而在 1 400 °C 制备的 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{TiO}_3$ ($x = 0.05, 0.09, 0.11$) 陶瓷却畸变生长到 4.2、6.5 和 6.7 μm . 这个事实似乎说明较高的陶瓷化烧结温度显著促进晶粒生长.

然而,在 1 400 °C 制备的 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{TiO}_3$ ($x = 0.03$) 陶瓷仍能细化到 1 μm ,说明较高的陶瓷化烧结温度并不是晶粒生长的主要原因,两系列陶瓷分子式差别导致缺陷平衡补偿机制的不同对陶瓷细化的影响是一个必须考虑的重要因素.在 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Ti}_{1-x/8}\text{O}_3$ 陶瓷中,由于 Ti 空位的存在,使得陶瓷的平均晶粒尺寸均小于 1 μm ,因此, Ti 空位的存在能够起到抑制晶粒生长的作用.

在绝大多数情况下,掺杂的稀土离子一般起到抑制 BaTiO_3 晶粒生长和陶瓷细化的作用.但对于 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{TiO}_3$ 陶瓷, $x \leq 0.07$ 时,晶粒急剧生长,而当 $x \geq 0.07$ 时,晶粒却生长缓慢,说明 Eu 含量的继续增加不能抑制晶粒生长,也不能起到细化陶瓷的作用.

4 结 论

采用冷压陶瓷技术,分别在 1 400 °C 和 1 300 °C 制备了 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{TiO}_3$ 和 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Ti}_{1-x/8}\text{O}_3$ 陶瓷. Eu 含量、Ti 空位以及陶瓷化烧结温度对 BaTiO_3 陶瓷的晶粒细化影响被研究.结果表明:

(1) $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Ti}_{1-x/8}\text{O}_3$ 陶瓷能够维持低孔隙度和细结晶粒度 ($g = 0.7 \sim 1.0 \mu\text{m}$).

(2) 当 $x = 0.05$ 时, $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{TiO}_3$ 陶瓷畸变生长到 5 μm . 而 $x = 0.03$ 时, $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{TiO}_3$ 陶瓷仍能细化到 1 μm . 说明较高的陶瓷化烧结温度并不是晶粒生长的主要原因,在 $x = 0.10$ 附近的晶粒尺寸对比更明确了 Ti 空位的存在起到抑制晶粒生长的作用.

(3) 当 $x \geq 0.07$ 时, $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{TiO}_3$ 粗晶粒陶瓷随 x 的缓慢生长说明 Eu 含量的继续增加不能抑制晶粒生长.

参考文献:

- [1] Lu D.-Y., Koda T., Suzuki H., et al. Structure and dielectric properties of Eu-doped barium titanate ceramics [J]. *Ceram. Soc. Jpn.*, 2005, 113 (11): 721-727.
- [2] Zhang Y.-M., Sun X.-Y., Lu D.-Y. Effect of cerium doping at ti sites and europium doping at Ba sites on dielectric properties of BaTiO_3 Ceramics [J]. *Chem. Res. Chin. Uni. (English edition)*, 2006, 22 (4): 515-519.
- [3] Lu D.-Y., Sugano M., Sun X.-Y., et al. X-ray photoelectron spectroscopy studies on $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_3$ [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, 242 (3-4): 318-325.
- [4] Lu D.-Y., Sugano M., Su W.-H., et al. X-ray powder diffraction structural characterization of $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_3$ ternary oxide [J]. *Crys. Res. Tech.*, 2005, 40 (7): 703-708.
- [5] Lu D.-Y., Sun X.-Y., Toda M. Electron spin resonance investigations and compensation mechanism of europium-doped barium titanate ceramics [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, 45 (11): 8782-8788.
- [6] Lu D.-Y., Ogata T., Unuma H., et al. Self-compensation characteristics of Eu ions in BaTiO_3 [J]. *Solid State Ionics*, 2011, 201 (1): 6-10.
- [7] W. F. McClune, T. M. Maguire, M. A. Holomany et al. Powder Diffraction File-inorganic, Card No. 23-1072 [Z]. JCPDS International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, Pennsylvania, 1986.

Influence factors of preparing (Ba, Eu) TiO_3 fine grain ceramics

DONG Yao-long^{1,2}, LU Da-yong^{2*}

(1. College of Physics, Jilin University, Changchun City 130012, China; 2. Research Center for Materials Science and Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin City 132022, China)

Abstract: $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{TiO}_3$ and $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Ti}_{1-x/8}\text{O}_3$ ceramics with tetragonal structure were prepared by a cold-pressing ceramic technique under the temperatures of 1 400 °C and 1 300 °C, respectively. The influence of Eu content, Ti-vacancy defects and sintering temperature on preparing (Ba, Eu) TiO_3 fine grain ceramics were studied using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscope (AFM). The results indicate that the average grain size of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Ti}_{1-x/8}\text{O}_3$ ($x = 0.05$) ceramics prepared under 1 300 °C were less than 1 μm , but the average grain size of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{TiO}_3$ ceramics prepared under 1 400 °C grows to 5 μm . Whereas, at $x = 0.03$, the $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{TiO}_3$ ceramics still can refine to 1 μm . This means that the higher sintering temperature is not the main reason for grain growth, the existence of Ti-vacancy plays a role in suppressing grain growth. As $x \geq 0.07$, the average grain size of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{TiO}_3$ ceramics were still greater than 5 μm , illustrating that the continuous increase of Eu content can not inhibit grain growth.

Key words: barium europium titanate; fine ceramics; microstructure