

钛酸锶的掺杂研究

陈贞亮, 贾永忠, 申承民, 杨金贤, 王政存

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 采用溶胶-凝胶方法, 以 $\text{Co}(\text{AC})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{AC})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{AC})_2$ 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 为掺杂物, 对 SrTiO_3 进行了掺杂研究, 研究结果表明, 以醋酸盐为掺杂物所制得的样品, 分散开的颗粒近似呈球形, 粒径约为 50nm , 主相是 SrTiO_3 ; 以氧化钪为掺杂物所制得的样品, 颗粒明显呈六边形, 粒径约为 250nm 。各样品的阻温曲线显示, 室温电阻率可达 10^6 欧姆·厘米。各样品的表征都是基于 XRD 分析、TEM 分析。

关键词: 溶胶-凝胶法; 钛酸锶; 掺杂

中图分类号: O648

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2001)03-0032-06

0 前言

ABO_3 型钙钛矿复合氧化物是一类重要的无机化合物, 它们可以作为许多功能材料。在这类化合物中, 钛酸锶材料具有高介电常数, 低电损耗等优点, 并且与钛酸钡材料相比, 还具有更好的温度稳定性, 高耐电压强度, 因而对钛酸锶的研究一直是个很活跃的领域。比如: Yu C. 等在研究 Mg 掺杂的 SrTiO_3 高温电学性质时, 发现其阻抗值随测定气氛中氧浓度的变化而变化, 部分 Ti^{4+} 被 Mg^{2+} 取代后, 电导率明显提高, 对氧的敏感性增强^[1]; F. NOLL^[2] 等人设计了一种现场光学技术来研究受主掺杂的 SrTiO_3 的混合导电率、氧扩散形貌及边界效应; 陈铜等人^[3] 在 $700\text{ }^\circ\text{C} \sim 850\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内研究了掺杂 CaTiO_3 、 SrTiO_3 催化剂用于乙烷氧化脱氢 (ODHE) 的催化行为, 发现这类催化剂对 ODHE 均有一定的催化活性; 哨鸣山^[4] 等人研究 SrTiO_3 基陶瓷的介电谱时, 发现铁电四方相到顺电立方相的相变可确定其居里温度为 T_c 。大约为 $-40\text{ }^\circ\text{C}$, 并且还发现 SrTiO_3 基陶瓷有离子驰豫现象; Takanori Inoue 等人对掺杂 SrTiO_3 导电机制进行了研究, 指出当迁移速率不受影响时, 载流子浓度随氧分压而变化; H. D. Park 等人的研究表明, 改性后的 SrTiO_3 具有高介电常数, 对温度和电压都有很好的稳定性, 因而可以用于

制备 IBL 电容器^[1]……。在掺杂研究中, 人们一般采用高温固相法制备工艺, 即把按化学计量比称好的反应物混合均匀后, 在高温 (大于 $1000\text{ }^\circ\text{C}$, 有的烧结温度高达 $2000\text{ }^\circ\text{C}$) 下煅烧。该工艺的缺点是需要高温处理, 对设备要求高, 反应不易进行完全。在湿法制备工艺中, 化学共沉淀法已用于掺杂研究^[5], 而对于采用溶胶-凝胶法进行掺杂研究还很少见报道。为此, 我们采用溶胶-凝胶法, 对钛酸锶进行了掺杂研究。

1 实验

1.1 以醋酸盐为掺杂物的样品的制备

首先, 把醋酸锶溶于适量的蒸馏水中 (其中包含适量的其他醋酸盐, 醋酸盐的总的物质的量为 0.01mol), 搅拌, 得到透明溶液 (A 液); 再取钛酸四丁酯 0.01mol , 溶于适量的异丙醇-乙醇 (体积比为 $4:1$) 溶液中 (B 液); 在剧烈搅拌下, 将 A 液连续加入到 B 液中, 继续搅 $1\sim5$ 分钟, 空气中静置一段时间后, 便可形成乳白色的凝胶。待所制的凝胶老化析出异丙醇和水后, 再置于红外灯下烘干, 最后在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下各烧 2 小时, 最后在 $900\text{ }^\circ\text{C}$

收稿日期: 2000-03-19

作者简介: 陈贞亮 (1972-), 男, 硕士研究生。

烧 1 小时。

1.2 以氧化物为掺杂物的样品的制备

首先,把醋酸锶溶于适量的蒸馏水中(醋酸锶的物质的量为 0.01mol),搅拌,得到透明溶液(A 液);再取钛酸四丁酯 0.01mol,溶于适量的异丙醇-乙醇(体积比为 4:1)溶液中,搅拌,加入适量的 Y₂O₃(或 La₂O₃)粉末,继续搅拌,得到乳状液(没有固体物和沉淀出现,B 液);在剧烈搅拌下,将 A 液连续加入到 B 液中,继续搅 1~5 分钟,空气中静置一段时间后,便可形成乳白色的凝胶。待所制的凝胶老化析出异丙醇和水后,再置于红外灯下烘干,最后在 200℃、600℃、800℃ 下各烧 2 小时,最后在 1200℃ 烧 1 小时。

1.3 样品的仪器测试

表 1 Sr_xA_yTiO₃ 的 XRD 数据

Table 1 XRD data of Sr_xA_yTiO₃

Sr _{0.8} Mg _{0.2} TiO ₃			Sr _{0.8} Mn _{0.2} TiO ₃			Sr _{0.8} Co _{0.2} TiO ₃			Sr _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃		
angle	intense	d	angle	intense	d	angle	intense	d	angle	intense	d
13.96	228	6.335	15.33	215	5.774	19.795	200	4.481	16.640	218	6.045
16.23	255	5.456	19.60	213	4.524	22.739	645	3.906	22.756	448	3.902
18.154	260	4.884	22.754	548	3.904	23.913	355	3.717	25.294	478	3.518
21.96	183	4.044	26.058	435	3.416	26.286	263	3.387	25.880	335	3.439
22.723	830	3.908	27.408	1025	3.25	31.160	343	2.868	27.918	323	3.193
25.436	403	3.499	29.141	358	3.061	32.407	15820	2.760	30.736	223	2.905
27.427	615	3.249	30.861	435	2.895	35.380	770	2.534	32494	15863	2.75
29.328	253	3.042	31.30	403	2.848	36.290	253	2.473	34.671	243	2.584
32.385	14978	2.762	32.43	10690	2.758	36.950	173	2.430	37.800	200	2.377
36.116	253	2.484	33.965	283	2.637	39.985	3268	2.252	140.090	3233	2.247
39.957	3253	2.254	36.104	570	2.485	46.508	5623	1.951	46.632	5288	1.946
41.225	255	2.187	40.005	2245	2.251	49.087	353	1.854	48.064	213	1.891
42.700	245	2.115	41.263	300	2.186	50.888	218	1.792	52.516	270	1.740
46.477	5595	1.952	42.123	298	2.143	52.401	338	1.744	53.964	185	1.697
52.336	435	1.746	46.532	3835	1.950	53.564	310	1.709	58.006	4173	1.588
54.344	308	1.686	49.22	178	1.849	57.844	3893	1.592	68.084	2103	1.375
55.072	150	1.666	50.573	235	1.803	61.948	335	1.496	70.420	133	1.335
57.801	4248	1.593	52.412	275	1.744	63.611	263	1.461	72.897	210	1.296
67.835	2428	1.380	53.452	188	1.712	66.230	165	1.409	77.484	1123	1.230
72.592	205	1.301	54.354	438	1.686	67.892	2095	1.397			
77.201	1488	1.234	56.693	175	1.622	72.640	240	1.300			
			57.868	2743	1.592	74.920	155	1.266			
			61.367	158	1.509	77.255	1523	1.233			
			62.790	153	1.478						
			67.921	1430	1.378						
			69.048	278	1.359						
			72.652	173	1.300						
			77.281	998	1.233						

我们采用日本理学公司 D/M_{ax}- γ A 型衍射仪(辐射源为 Cu 靶 K α 工作条件为 45kV/80mA)测定样品的粉末衍射图,在日本日立 H₆₀₀ 型透射电镜上(乙醇作分散剂,放大 30000 倍)观察样品形貌;以钼片为电极,采用交流电桥法测定样品的电导。

2 结果与讨论

2.1 不同掺杂物对 SrTiO₃ 晶相的影响

以金属离子为掺杂物(设计分子式为: Sr_xA_yTiO₃, 其中 A=Mg, Mn, Co, Ca, Zn, Pb), 所制得的样品的 XRD 衍射谱数据如表 1 所示, 分析结果如表 2 所示。

表 1 $\text{Sr}_x\text{A}_y\text{TiO}_3$ 的 XRD 数据
Table 1 XRD data of $\text{Sr}_x\text{A}_y\text{TiO}_3$ (contiaued)

(续)

$\text{Sr}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{TiO}_3$			$\text{Sr}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{TiO}_3$			$\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.25}\text{Pb}_{0.25}\text{TiO}_3$			$\text{Sr}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{TiO}_3$		
angle	intense	d	angle	intense	d	angle	intense	d	angle	intense	d
12.260	318	7.213	59.210	443	1.558	22.693	1883	3.914	17.717	368	5.002
22.721	740	3.910	62.070	270	1.494	25.230	258	3.526	18.227	540	4.864
25.460	228	3.495	67.865	2280	1.397	27.393	560	3.253	19.114	290	4.640
26.152	245	3.403	71.450	150	1.319	28.907	490	3.086	21.217	215	4.183
28.066	353	3.177	72.592	250	1.301	29.675	333	3.008	22.763	513	3.902
29.148	340	3.061	77.224	1445	1.234	30.371	250	2.941	24.022	333	3.701
29.862	550	2.989	(以下为： $\text{Sr}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{TiO}_3$ 的数据)			32.384	11470	2.762	25.466	1265	3.495
30.930	1015	2.888				33.780	328	2.651	27.469	568	3.244
32.392	16675	2.761				34.702	310	2.582	31.180	245	2.866
33.553	570	2.668				36.242	220	2.476	32.431	11233	2.758
35.160	823	2.550	57.847	3148	1.592	39.926	2325	2.256	35.527	343	2.525
35.873	273	2.501	59.777	358	1.545	42.925	183	2.105	36.115	290	2.484
36.9004	258	2.432	60.407	293	1.531	46.497	3848	1.951	36.692	230	2.447
39.962	3668	2.254	62.212	238	1.490	47.834	290	1.899	37.372	218	2.403
40.960	385	2.201	63.822	243	1.457	49.148	215	1.852	39.990	2425	2.252
42.148	198	2.142	65.710	163	1.419	52.312	663	1.747	40.658	440	2.216
42.790	268	2.111	66.376	123	1.407	53.366	235	1.715	41.269	398	2.185
43.776	180	2.865	67.874	1845	1.379	54.311	263	1.687	42.938	243	2.104
44.538	463	2.032	70.455	108	1.335	57.800	2670	1.593	46.512	4238	1.950
46.486	6260	1.951	72.533	205	1.302	59.850	173	1.544	48.680	488	1.868
48.084	210	1.890	75.293	155	1.260	67.914	1320	1.379	49.248	400	1.848
49.185	200	1.850	77.266	1190	1.234	77.245	910	1.234	52.346	425	1.746
52.365	455	1.745				81.676	333	1.177	53.700	313	1.705
55.177	210	1.664				86.384	365	1.125	54.401	270	1.685
56.566	290	1.625							55.134	290	1.664
57.816	4833	1.593							56.360	245	1.631

表 2 $\text{Sr}_x\text{A}_y\text{TiO}_3$ XRD 衍射分析结果
Table 2 Analytical result of $\text{Sr}_x\text{A}_y\text{TiO}_3$ XRD diffraction

分 子 式	主要的晶相	主要杂相(少)
$\text{Sr}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{TiO}_3$	SrTiO_3	$\text{MgTiO}_2\text{O}_5 + \text{Rutile}$
$\text{Sr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{TiO}_3$	SrTiO_3	$\text{MnCO}_3 + \text{Rutile}$
$\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{TiO}_3$	SrTiO_3	CoTiO_3
$\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$	SrTiO_3	CaTiO_5
$\text{Sr}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{TiO}_3$	SrTiO_3	$\text{Zn}_2\text{TiO}_4 + \text{Rutile}$
$\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.25}\text{Pb}_{0.25}\text{TiO}_3$	SrTiO_3	PbTiO_7
$\text{Sr}_{0.8}\text{Mg}_{0.5}\text{TiO}_3$	SrTiO_3	MgTiO_5

由表 2 可以看出,采用溶胶-凝胶工艺进行掺杂,设想的分子式为: $\text{Sr}_x\text{A}_y\text{TiO}_3$ (其中 A 为金属原子),实际得到的是以 SrTiO_3 为主相的固溶体,并且有 $\text{MTiO}_3 \cdot n\text{TiO}_2$ 型化合物出现。至于 $\text{MTiO}_3 \cdot n\text{TiO}_2$ 型化合物出现的原因可能是部分掺杂离子进入了 SrTiO_3 的晶格(可能成为间隙离子;也可能取代锶位,使锶离子成为间隙离子),导致 TiO_2 相对过量,因而生成了 $\text{MTiO}_3 \cdot n\text{TiO}_3$ 型的化合物。

3.2 以氧化物为掺杂物所制得的样品的阻温特性

由于固体电解质中存在着晶格缺陷,故在外电场的作用下,能引起离子或缺陷导电^[6]。对于具有少量空位或间隙离子(稀释离子点缺陷)的离子晶体,根据热力学理想溶液特性,其电导率与温度的关系可表示为:

$$\sigma = \sigma^* \exp(-E_a/kT) / T$$
式中, E_a 为电导活化能, k 为 Boltzman 常数。以 $\text{Log}(\sigma)$ 对 $1/T$ 作图,由直线斜率可以得出 E_a 。

由于制备方法和组成的差异,总能在钛酸锶的晶格中形成氧空位或缺陷,因而可以使纳米钛酸锶的电阻率由常规钛酸锶电阻率 $10^{12} \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 降到 $10^8 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 。图 1 和图 2 分别给出了钛酸锶(粒径约 50nm)的电阻率和 $\text{Log}(\sigma)$ 随温度变化情况。图 3 和图 4 分别给出了钛酸锶掺杂后的电阻率随温度变化情况。

由图 1 可看出, $T < 573\text{K}$ 时,电阻率随温度变化很小,而 $T > 573\text{K}$ 时电阻率随温度变化很大; 303K 时,电阻阻率为 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, 873K 时,电阻率为 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 。在 $\text{Log}(\sigma) - 1/T$ 图上,在 573K 处有一拐点, $T < 573\text{K}$ 时, E_a 为 0.01eV, $T > 573\text{K}$ 时, E_a 为 0.22eV。

由图 3 可以看出, 1) 当 $Y\% < 2.66\%$, $30^\circ\text{C} < t < 300^\circ\text{C}$ 时,电阻率随温度升高先升后降;当 $t > 300^\circ\text{C}$ 时,电阻率随温度升高有增大的趋势。2) 当 $Y\%$ 为 3.54% 时,阻温曲线与未掺杂的 SrTiO_3 的阻温曲线相近,当 $t < 180^\circ\text{C}$ 时,电阻率几乎不随温度升高而变化;当 $180^\circ\text{C} < t < 320^\circ\text{C}$ 时,电阻率随温度升高而急剧降低;当 $t > 320^\circ\text{C}$ 时,电阻率随温度升高而缓慢降低。

由图 4 可以看出, 1) 当 $\text{La}\% < 3.06\%$, $t < 120^\circ\text{C}$ 时,电阻率随温度升高而增大;当 $120^\circ\text{C} < t < 310^\circ\text{C}$

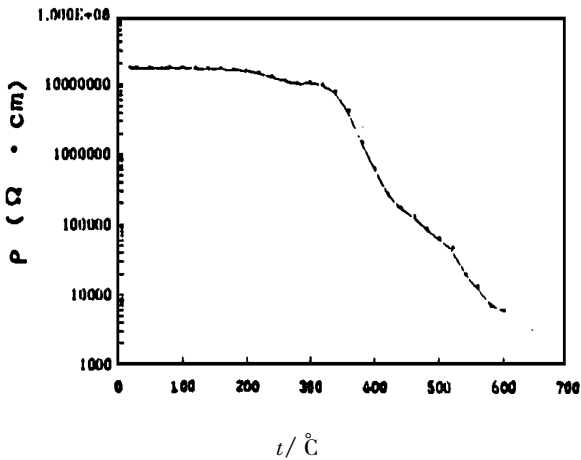


图 1 纳米钛酸锶的电阻率-温度曲线
Fig. 1 Resistivity-temperature curve of mano stronsirm titatate

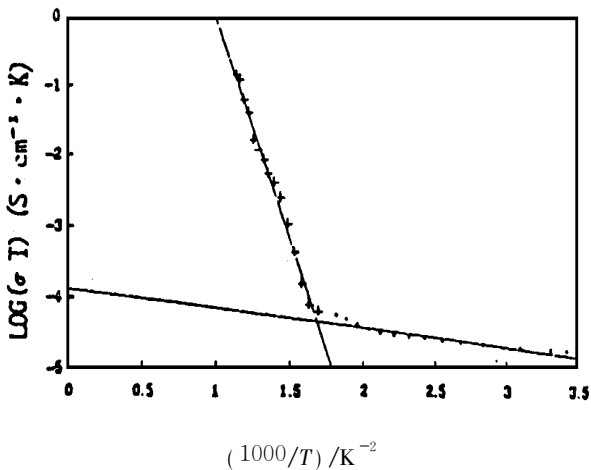


图 2 纳米钛酸锶的 $\text{Log}(\sigma) - 1/T$ 图
Fig. 2 $\text{Log}(\sigma) - 1/T$ diagram of nano stronsium titatate

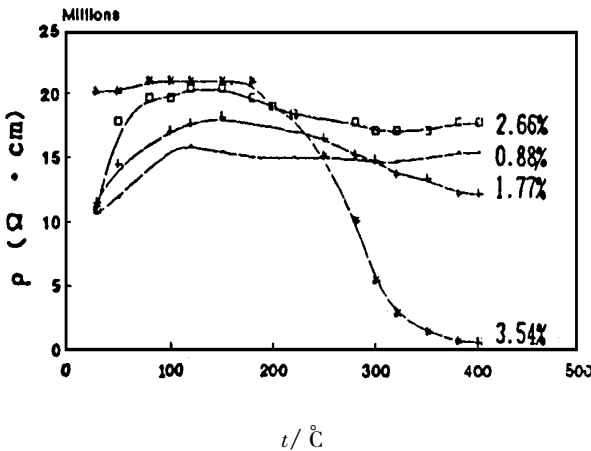


图 3 以 Y_2O_3 为掺杂物所制得的样品的阻温曲线
Fig. 3 Resistivity-temperature curve of sample doped with Y_2O_3

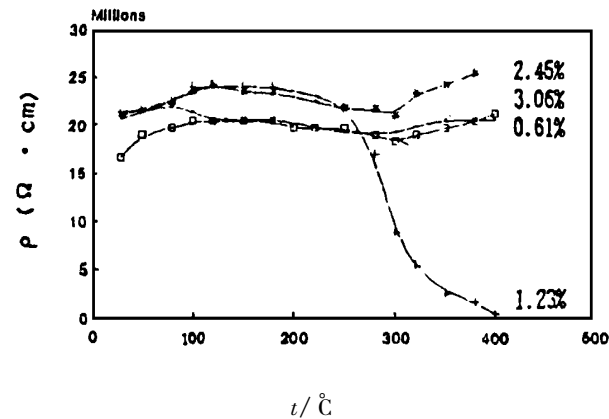


图 4 以 La_2O_3 为掺杂物所制得的样品的阻温曲线
Fig. 4 Resistivity-temperature curve of sample doped with La_2O_3

时,电阻率随温度升高而降低;当 $t > 310\text{ }^\circ\text{C}$ 时,电阻率随温度升高而增大。2) 当 $\text{La} \% = 1.23\%$,阻温曲线与未掺杂的 SrTiO_3 的阻温曲线相近,当 $t < 100\text{ }^\circ\text{C}$ 时,电阻率随温度升高略有增大; $t > 100\text{ }^\circ\text{C}$ 时,电阻率随温度升高而降低。

由图 3 和图 4 均可以看出,温度较低时,电阻率随温度升高而增大,这可能是因为样品在加热过程中失去吸附的水的缘故;而温度较高时,电阻率随温度升高而降低,这可能是因为高温下,离子(或电子)在体系中的运动加快,直接结果便是电阻率减小。

2.4 掺杂样品的形貌

2.4.1 $\text{Sr}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{TiO}_3$ 的形貌

$\text{Sr}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{TiO}_3$ 的 TEM 图如图 5 所示。



图 5 $\text{Sr}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{TiO}_3$ 的 TEM 图
Fig. 5 TEM of $\text{Sr}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{TiO}_3$

由图 5 可以看出, $\text{Sr}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{TiO}_3$ 样品颗粒近似呈球形,颗粒平均粒度约为 50 nm ,但是有团聚现象。产生团聚的原因可能是由于颗粒粒径小,使得粉体具有极大的比表面积和较高的活性,在较高温度处理过程中,紧密接触的颗粒之间发生烧结,形成烧结颈而产生硬团聚体。但如果温度过低,干凝胶体系中则会因残留有未分解的氢氧根和有机基团,而妨碍颗粒的紧密堆积,影响粉体的密度和致密化,并且还会影响反应进行的程度。可见,选择合适的烧结温度在控制团聚和使反应进行完全方面还是很重要的。

2.4.2 以 Y_2O_3 为掺杂物所制得的样品的形貌

以 Y_2O_3 为掺杂物所制得的样品的形貌如图 6 所示。

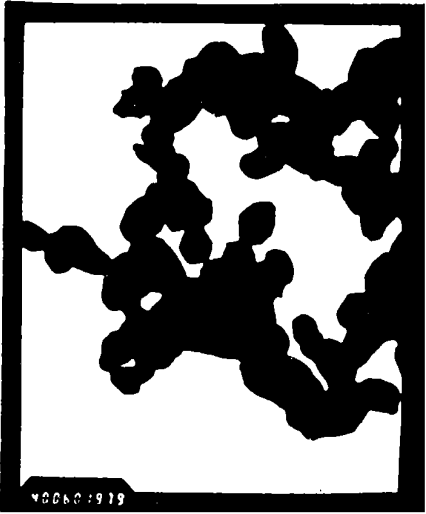


图 6 以 Y_2O_3 为掺杂物所制得的样品的 TEM 图
Fig. 6 TEM of sample doped with Y_2O_3

由图 6 可以看出,掺杂 Y_2O_3 后,样品颗粒分布均一,颗粒平均粒径约为 250 nm ,并且颗粒呈六边形(我们采用溶胶-凝胶法制得的纯钛酸锶,颗粒近似呈球形,粒径约 50 nm ,TEM 图如图 7 所示);同时,掺杂 Y_2O_3 后,样品颜色也由纯钛酸锶的白色转变为粉红色。造成这种现象的原因可能是,在高温(温度高于 $1000\text{ }^\circ\text{C}$)处理过程中, Y_2O_3 逐渐进入 SrTiO_3 立方晶格,使得晶胞参数增大,颗粒粒径大幅度增大。(至于样品形貌和颜色为什么会发生变化,这还需要进一步研究)



图 7 纳米钛酸锶的的 TEM 图

Fig. 7 TEM of nano strontium titanate

4 结论

1) 采用溶胶-凝胶法进行掺杂,设计分子式为 $Sr_xA_yTiO_3$ ($A = Co, Mn, Pb, Ca, Mg, Zn$), 实际得到的是以 $SrTiO_3$ 为主相的固溶体;分散开的样品颗粒近似呈球形,颗粒粒径约 $50nm$,有团聚现象。

- 2) 以 Y_2O_3 为掺杂物所制得的样品,颗粒分布均一,粒径约为 $250nm$,颗粒呈六边形。
- 3) 以 $SrTiO_3$ 为基体,以 Y_2O_3 为掺杂物,当掺杂量为 $3.54\%(Y\%)$ 时,样品的阻温特性曲线与纯 $SrTiO_3$ 的阻温特性曲线相近。
- 4) 以 $SrTiO_3$ 为基体,以 La_2O_3 为掺杂物,当掺杂量为 $1.23\%(La\%)$ 时,样品的阻温特性曲线与纯 $SrTiO_3$ 的阻温特性曲线接近。

参考文献:

[1] 朱连杰,徐跃华,冯守华.[J]. 高等学校化学学报,1996,17(12):1824-1827

[2] F.Noll,W.Munch,I.Denk,J.Maiter.[J]. Solid State Ionics, 86-88,1996:711-717.

[3] 陈铜,李文钊,于春英,季亚英,于作龙.[J]. 高等学校化学学报,1996,17(10):1617-1621.

[4] 哨鸣山,张承璐,王成建,兰建胜.[J]. 功能材料,1996,27(5):441-442.

[5] 王德君,桂治轮,李龙土.[J]. 功能材料,1996,27(6):543-546.

[6] 林祖饒,郭祝.快离子导体[M]. 一版.上海:上海科学技术出版社,1983.40-41.

The Study of Dopant of Strontium Titanate

CHEN Zhen-liang, JIA Yong-zhong, SHEN Chen-min, YANG Jin-xian, WAN Zheng-cun

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chines Academy
of Science, Xining Qinghai 810008,China)

Abstract: The dopants of strontium titanate were prepared by the sol-gel method. The samples of strontium titanate doped with acetates ($Co(AC)_2$, $Zn(AC)_2$, $Mg(AC)_2$, $Ca(AC)_2$) and metal oxide (Y_2O_3 , La_2O_3) were studied. The particles of the sample doped with actate were similar to ball and particle sizes were $50nm$ or so. The main phase of samples doped with actate was strontium titanate. The particles of the sample doped with Y_2O_3 were hexagon and the sizes were about $250nm$. The resistivities of samples were measured and the results showed that the room temperature resistivity was $10^6 \Omega \cdot cm$. The dopants of strontium titanate were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM).

Key words: Sol-gel method; Strontium titanate; Dope