

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.03.015

# 单相 Sm掺杂 BaTiO<sub>3</sub>陶瓷的结构研究

刘巧丽, 刘军伟, 王辰, 路大勇

(吉林化工学院 材料科学与工程学院, 吉林省特种功能材料重点实验室, 吉林 吉林 132022)

**摘要:**采用高温固相反应法,在1 400 ℃/12 h烧结条件下制备了具有Ti空位补偿的Ba<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>Ti<sub>1-x/4</sub>O<sub>3</sub>(BST;  $x=0.02\sim0.07$ )陶瓷。利用XRD对BST陶瓷的晶体结构进行表征,并在532和638 nm两种激发波长下对其进行拉曼光谱测试。结果表明:当 $x\leqslant0.07$ 时,所有的BST陶瓷均表现为单相钙钛矿结构,并且随着Sm含量的增加,其晶体结构由四方相( $x\leqslant0.06$ )转变为立方相( $x=0.07$ );不同激发波长下的拉曼测试证实高频谱来自稀土Sm<sup>3+</sup>的荧光效应。

**关键词:**钛酸钡;钐掺杂;单相;荧光效应

中图分类号:TB34

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2020)03-0075-04

## Structure of Single-phase Sm-doped BaTiO<sub>3</sub> Ceramics

LIU Qiao-li, LIU Jun-wei, WANG Chen, LU Da-yong

(School of Material Science and Technology, Key Laboratory for Special Functional Materials in Jilin Provincial Universities, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, Jilin, China)

**Abstract:** Ba<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>Ti<sub>1-x/4</sub>O<sub>3</sub> (BST) ( $x=0.02\sim0.07$ ) ceramics with Ti vacancy compensation were prepared using high temperature solid state reaction at 1 400 ℃/12 h. Crystal structure of BST ceramics was characterized by XRD, and Raman spectra were measured at 532 and 638 nm excitation wavelengths. The results show that all samples are single-phase perovskite structure when  $x\leqslant0.07$ , and crystal structure changes from tetragonal ( $x\leqslant0.06$ ) to cubic ( $x=0.07$ ). Raman spectra excited by different lasers confirm that high-frequency spectra are related to fluorescent effect of Sm<sup>3+</sup>.

**Key words:** BaTiO<sub>3</sub>; Sm-doped; single phase; fluorescent effect

BaTiO<sub>3</sub>广泛应用于正温度系数热敏电阻、陶瓷电容器、压电器件、光电元器件和半导体等领域<sup>[1-4]</sup>。研究发现,掺杂是介电陶瓷开发中实现优越综合性能的有效途径,通过掺杂改性能够得到大量的新型功能材料。

稀土元素特别是除去放射性元素Pm的其余镧系元素是BaTiO<sub>3</sub>常用掺杂剂之一,其掺入能够显著影响BaTiO<sub>3</sub>的结构和介电性质。MORRISON等<sup>[5]</sup>指出,随La掺杂量的增加,Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>1-x/4</sub>O<sub>3</sub>

陶瓷的晶体结构由四方相向立方相转变,与此同时居里温度快速向低温移动,且具有立方结构的 $x=0.06$ 样品的介电常数高达 $\sim25\ 000$ 。SHAIKH等<sup>[6]</sup>设计了多种电荷补偿机制的Nd掺杂BaTiO<sub>3</sub>陶瓷,XRD测试表明,只有在Ti空位补偿机制下才能够合成出单相陶瓷,且居里温度随Nd含量的增加而呈现线性降低。郭炜等<sup>[7]</sup>和郝素娥等<sup>[8]</sup>分别采用共沉淀法和溶胶—凝胶法制备了低含量稀土Sm掺杂BaTiO<sub>3</sub>陶瓷,Sm的最大掺杂量不足2%(摩尔百

收稿日期:2019-10-14

基金项目:吉林省发改委项目(2019C044-1)

作者简介:刘巧丽(1986-),女,山西怀仁人,博士,讲师;通信作者:路大勇(1967-),男,辽宁抚顺人,博士,教授

分数,下同)。本文以  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  为添加剂,利用高温固相反应法制备了具有 Ti 空位缺陷的  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$  陶瓷,Sm 掺杂量为 2%~7%,借助 XRD 和拉曼测试技术对其结构进行详细研究。

## 1 试验

### 1.1 样品制备

采用高温固相反应法制备稀土 Sm 掺杂  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷,并引入 Ti 空位进行电荷补偿,确定其化学式为  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ (简称 BST),其中, $x=0.02\sim0.07$ 。原料选用分析纯  $\text{BaCO}_3$ (≥99.0%)、锐钛矿  $\text{TiO}_2$ (≥99.5%)和  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ (≥99.9%)。各原料经精确称量在玛瑙研钵中充分研磨后,置于高温电炉中进行 1 100 ℃/5 h 预烧;预烧后的粉体经二次研磨,掺入适量聚乙烯醇(PVA)粘合剂,采用单轴冷压方式压制成直径 12 mm 的圆片,在 1 400 ℃烧结 12 h,得到致密化的陶瓷样品。陶瓷具体制备过程参照文献[9]进行。

### 1.2 测试方法

利用 DX-2700 型 X 射线衍射仪对 BST 陶瓷粉末进行室温 XRD 测试,并利用 MS Modeling 软件

对数据进行计算,以得到相关晶体结构信息。陶瓷片的室温拉曼光谱采用 XploRA 型激光拉曼光谱仪进行测试,激发波长分别选用 532 和 638 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1a 给出了 BST 陶瓷粉末的室温 XRD 谱。通过与  $\text{BaTiO}_3$  标准 JCPDS 卡片比对发现,除钙钛矿相外,无杂相生成,这表明  $\text{Sm}^{3+}$  完全并入到  $\text{BaTiO}_3$  晶格中,且样品结晶性逐渐增强。为进一步研究 BST 陶瓷的结构演变,对各衍射峰进行高斯拟合,图 1b 给出了  $2\theta$  为 39° 和 45° 两个代表位置附近 XRD 峰的高斯拟合图。该图清晰显示,当  $x\leqslant0.06$  时,~45° 处的衍射峰呈现明显的(002)和(200)双峰结构,并且各衍射峰均能与四方  $\text{BaTiO}_3$  匹配得很好,这表明样品为四方结构;随着  $x$  的增加,双峰逐渐靠拢,当  $x=0.07$  时,(002)/(200)双峰合并为对称的(200)单峰,即此时样品为立方结构;此外,随 Sm 含量的增加,位于~39° 的(111)衍射峰逐渐向高角度移动,结合布拉格方程可推知,晶格逐渐收缩。

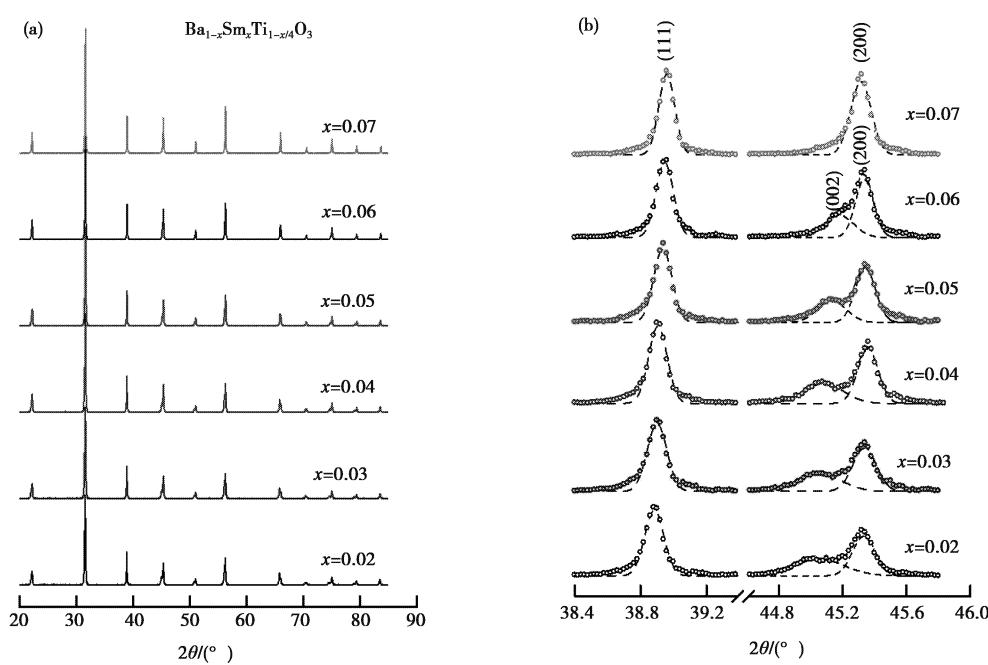


图 1 BST 陶瓷粉末的室温 XRD 谱(a)及  $2\theta$  为 39° 和 45° 附近 XRD 峰的高斯拟合情况(b)

Fig. 1 XRD patterns of BST ceramic powders(a) and Gaussian fitting of XRD peaks of  $2\theta$  of about 39° and 45°(b)

利用 MS Modeling 软件计算得到各样品的晶格常数( $a, c$ )和晶胞体积( $V_0$ )如图 2 所示。图 2 显示,随  $x$  的增加,  $a$  变化不大、 $c$  显著减小,当  $x=0.07$  时,  $a=c$ ,即 BST 陶瓷发生四方相到立方相转

变,这与卡片分析结果相符;伴随着结构演变,BST 陶瓷的  $V_0$  持续降低,这与图 1b 观察到的(111)衍射峰移动规律一致。 $\text{Sm}^{3+}$  的 12 配位和 6 配位半径分别为 0.124 和 0.096 nm,  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  半径分别为

0.161 和 0.061 nm, 通过离子半径比较可推知, Sm<sup>3+</sup> 在 Ba 位的并入将导致晶格收缩, 而其在 Ti 位的并入又将引起晶格膨胀, 因此,  $V_0$  的持续降低证实 Sm<sup>3+</sup> 优先进入 Ba 位, 而非 Ti 位。SUN 等<sup>[10]</sup>指出, 与具有排他性占据特性的 La<sup>3+</sup> 相比, Sm<sup>3+</sup> 具有更小的半径, 其能够占据 Ba 位和 Ti 位, 具体与掺杂浓度、烧结温度、Ba/Ti 比等密切相关, 当 Ba/Ti < 1 时, Sm<sup>3+</sup> 优先占据 Ba 位; TSUR 等<sup>[11]</sup>对稀土掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 进行了详细研究, 同样发现 Sm<sup>3+</sup> 主要并入 Ba 位。

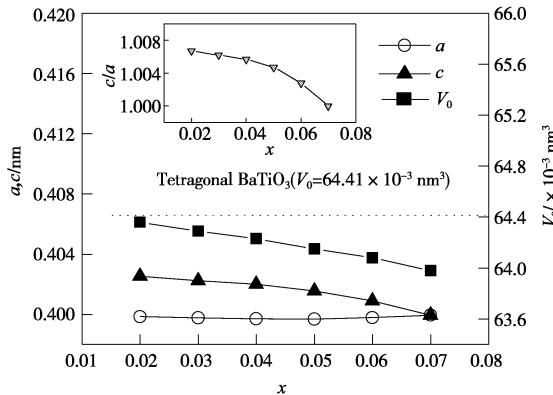


图 2 BST 陶瓷的晶格常数( $a$ 、 $c$ )和晶胞体积( $V_0$ )随  $x$  变化关系

Fig. 2 Variations of lattice parameters ( $a$ ,  $c$ ) and unit cell volume ( $V_0$ ) as a function of  $x$  for BST ceramics

## 2.2 拉曼分析

为进一步研究 BST 陶瓷的结构, 在室温下对其进行拉曼光谱测试。图 3 为 100~900 cm<sup>-1</sup> 范围内 BST 陶瓷的拉曼光谱, 激发波长为 532 nm。当  $x \leq 0.06$  时, 该图显示出 250、305、515 和 720 cm<sup>-1</sup> 四个拉曼谱带, 这些谱带与四方 BaTiO<sub>3</sub> 的拉曼谱带相对应<sup>[12-13]</sup>, 且 305 cm<sup>-1</sup> 拉曼谱带被公认为是辨认四方 BaTiO<sub>3</sub> 的特征谱带<sup>[14]</sup>。305 cm<sup>-1</sup> 谱带随 Sm 含量的增加而逐渐减弱, 当  $x = 0.07$  时, 该谱带消失, 表明样品发生了四方到立方相转变, 这与 XRD 分析结果相吻合。

除以上四个拉曼谱带外, 在所有样品中均能观察到 840 cm<sup>-1</sup> 谱带, 其强度随 Sm 含量的增加而增强。840 cm<sup>-1</sup> 谱带首次在 La 掺杂的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷中被发现, 并且其强度与 La 掺杂量成线性关系<sup>[15]</sup>, 在 Nd 掺杂的 Ba<sub>0.77</sub>Ca<sub>0.23</sub>TiO<sub>3</sub> 陶瓷中同样能够观察到该谱带<sup>[16]</sup>, 可见, 该谱带的出现与不等价离子在钙钛矿晶格中的并入有关。可以做如下解释: 由于不等价离子, 如三价稀土离子 (La<sup>3+</sup>、Nd<sup>3+</sup>、Sm<sup>3+</sup> 等) 进入 BaTiO<sub>3</sub> 晶格取代 Ba<sup>2+</sup>, 导致 TiO<sub>6</sub> 八面体

产生畸变, 该现象也称为拉曼电荷效应<sup>[17]</sup>。在 BST 陶瓷中, 840 cm<sup>-1</sup> 谱带的出现, 从另一方面证实了 Sm<sup>3+</sup> 优先占据 Ba 位。

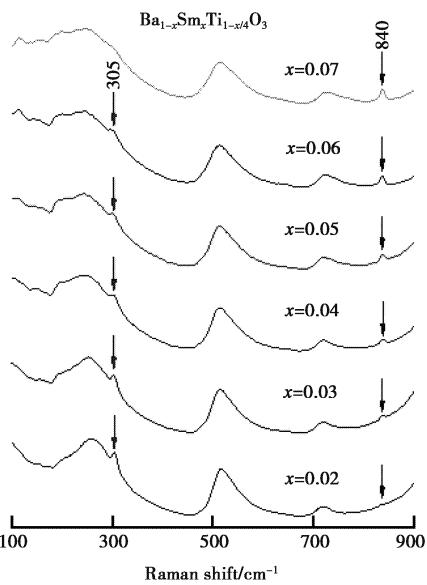


图 3 532 nm 激发波长下,BST 陶瓷的室温拉曼光谱

Fig. 3 Room-temperature Raman spectra of BST ceramics excited by 532 nm wavelength

图 4 给出了 532 和 638 nm 两种激发波长下, 具有四方结构的  $x = 0.05$  和具有立方结构的  $x = 0.07$  两代表样品在 100~5 000 cm<sup>-1</sup> 范围内的拉曼光谱。图 4 清晰显示, 在 532 nm 激发波长下, 两样品在高频区域 ( $> 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) 出现了非常强的反常拉曼谱, 这些强谱带在纯 BaTiO<sub>3</sub> 中是不存在的; 更有趣的是, 这些高频谱带在 638 nm 激发波长下消失。

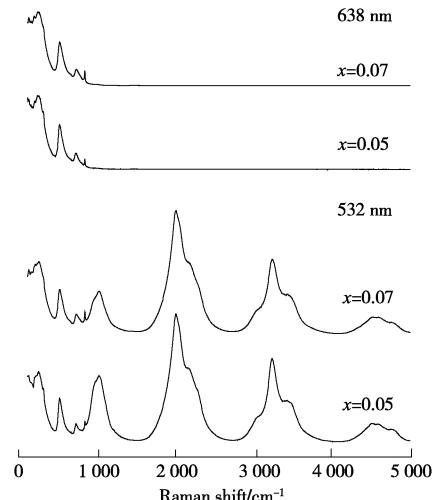


图 4 532 和 638 nm 激发波长下, $x = 0.05$  和  $0.07$  样品的室温拉曼谱

Fig. 4 Room-temperature Raman spectra of samples with  $x = 0.05$  and  $0.07$  excited by 532 and 638 nm wavelengths

LU 等<sup>[18]</sup>在 Er 掺杂的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷中也曾观察到反常拉曼谱,通过采用 532 和 514.5 nm 两种不同的激发波长进行拉曼测试,证实了这些谱带与稀土 Er<sup>3+</sup> 的荧光效应有关。此外,ZHANG 等<sup>[19]</sup>在掺有 Sm 的荧光粉中观察到的来自 Sm<sup>3+</sup> 特征 f-f 跃迁的荧光谱带与图 4 所显示的反常高频谱非常相似,因此,我们认为在 BST 陶瓷中观察到的高频谱带来自稀土 Sm<sup>3+</sup> 的荧光效应。

### 3 结论

1) 经 1 400 °C/12 h 烧结的 Ba<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>Ti<sub>1-x/4</sub>O<sub>3</sub> (BST) ( $x \leq 0.07$ ) 陶瓷均表现为单相钙钛矿结构,且随 Sm 含量的增加,BST 陶瓷的晶体结构发生了四方相 ( $x \leq 0.06$ ) 到立方相 ( $x = 0.07$ ) 的转变。

2) 晶胞体积的持续减小表明 Sm<sup>3+</sup> 优先并入 Ba 位,源于拉曼电荷效应的 840 cm<sup>-1</sup> 振动模式的演变,亦证实了这一点。

3) 532 nm 激发波长下,来自稀土 Sm<sup>3+</sup> 的荧光效应导致了反常高频拉曼谱带的出现。

### 参考文献

- [1] SUN H J, DUAN S H, LIU X F. Lead-free Ba<sub>0.98</sub>Ca<sub>0.02</sub>-Zr<sub>0.02</sub>Ti<sub>0.98</sub>O<sub>3</sub> ceramics with enhanced electrical performance by modifying MnO<sub>2</sub> doping content and sintering temperature [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 670: 262-267.
- [2] TIAN Z B, WANG X H, SHU L, et al. Preparation of nano BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics for multilayer ceramic capacitor application by chemical coating method [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 92(4): 830-833.
- [3] SAUER H A, FISHER J R. Processing of positive temperature coefficient thermistors [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1960, 43(6): 297-301.
- [4] FASASI A Y, NGOM B D, KANA-KANA J B, et al. Synthesis and characterisation of Gd-doped BaTiO<sub>3</sub> thin films prepared by laser ablation for optoelectronic applications [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2009, 70(10): 1322-1329.
- [5] MORRISON F D, SINCLAIR D C, WEST A R. Doping mechanisms and electrical properties of La-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics [J]. International Journal of Inorganic Materials, 2001, 3(8): 1205-1210.
- [6] SHAIKH A S, VEST R W. Defect structure and dielectric properties of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modified BaTiO<sub>3</sub> [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1986, 69(9): 689-694.
- [7] 郭炜, 李岭霞, 吴霞宛, 等. 掺杂稀土元素对 BaTiO<sub>3</sub> 系统介电性能的影响 [J]. 功能材料与器件学报, 2004, 10(1): 103-106.
- [8] GUO W, LI L X, WU X W, et al. Effect of rare-earth elements doping on dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> system [J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2004, 10(1): 103-106.
- [9] 郝素娥, 韦永德. Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的结构与电性能研究 [J]. 无机材料学报, 2003, 18(5): 1069-1073.
- [10] HAO S E, WEI Y D. Effects of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping on structure and electric characteristics of BaTiO<sub>3</sub> ceramics [J]. Journal of Inorganic Materials, 2003, 18(5): 1069-1073.
- [11] 刘巧丽. 稀土及稀土/锰掺杂钛酸钡陶瓷的结构和介电性质 [D]. 吉林: 吉林大学, 2019.
- [12] LIU Q L. Structure and dielectric properties of rare earth and rare earth/Mn doped BaTiO<sub>3</sub> [D]. Jilin: Jilin University, 2019.
- [13] SUN H Q, WANG X S, YAO X. Structure and electric properties of Sm doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics [J]. Ferroelectrics, 2010, 404(1): 99-104.
- [14] TSUR Y, DUNBAR T D, RANDALL C A. Crystal and defect chemistry of rare earth cations in BaTiO<sub>3</sub> [J]. Journal of Electroceramics, 2001, 7(1): 25-34.
- [15] VENKATESWARAN U D, NAIK V M, NAIK R. High-pressure Raman studies of polycrystalline BaTiO<sub>3</sub> [J]. Physical Review B, 1998, 58(21): 14256-14260.
- [16] EROR N G, LOEHR T M, CORNILSEN B C. Low temperature hexagonal BaTiO<sub>3</sub> polymorph and carbonate adsorption [J]. Ferroelectrics, 1980, 28(1): 321-324.
- [17] BEGG B D, FINNIE K S, VANCE E R. Raman study of the relationship between room-temperature tetragonality and the curie point of barium titanate [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79(10): 2666-2672.
- [18] KCHIKECH M, MAGLIONE M. Electron and lattice excitations in BaTiO<sub>3</sub>:La [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1994, 6(46): 10159-10170.
- [19] MAZON T, HERNANDES A C, FILHO A G S, et al. Structural and dielectric properties of Nd<sup>3+</sup>-doped Ba<sub>0.77</sub>Ca<sub>0.23</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics [J]. Journal of Applied Physics, 2005, 97(10): 104113-104113-5.
- [20] HAN D D, LU D Y, SUN X Y. Structural evolution and dielectric properties of (Ba<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>)(Ti<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 576: 24-29.
- [21] LU D Y, CHENG W, SUN X Y, et al. Abnormal Raman spectra in Er-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2014, 45(10): 963-970.
- [22] ZHANG L, PAN H, LIU H, et al. Theoretical spectra identification and fluorescent properties of reddish orange Sm-doped BaTiO<sub>3</sub> phosphors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 643: 247-252.