

BaTiO₃陶瓷的晶粒壳-芯结构与畴

宋祥云 陈大任 马利泰 温树林 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

李小江

朱源泰

(南京大学信息物理系) (华东化工学院无机材料系)

摘要 用分析电镜和高分辨电镜观测了BaTiO₃电容器陶瓷的晶粒壳-芯结构与铁电畴。首次发现本实验的BaTiO₃陶瓷的晶粒壳-芯结构由Nb原子的不均匀分布而形成。晶粒芯为贫Nb的铁电相区,而晶粒壳处由富Nb的顺电相组成。并且,壳-芯晶粒含量和壳-芯区域的大小与BaTiO₃陶瓷的性能可能存在一定关系。研究结果表明,壳-芯边界不同于通常晶粒边界结构,而在铁电畴的畴界处,存在一维方向几埃到数十埃的原子紊乱过渡区。

关键词 壳-芯结构, 铁电畴, 畴界, 晶格象

1 引言

早在60年代就有人提出铁电陶瓷中晶粒壳-芯(grain shell-grain core)结构的设想^[1]。80年代初由Rawal等^[2]首先在透射电镜(TEM)上观察到,掺Bi的PTC型BaTiO₃陶瓷的晶粒壳-芯结构现象。后来为作者和Hennings等^[3,4]先后得到证实。最近,作者又在SrTiO₃电容器陶瓷中发现了晶粒壳-芯结构^[5]。

铁电陶瓷晶粒的壳-芯结构实际也是一种新型的铁电复合材料,它不仅为材料科学中探索新工艺,研制更优性能的铁电陶瓷材料提供了一条途径,而且还为材料工艺-结构-性能的研究提出了一个新的内容。然而,在发现铁电陶瓷的晶粒壳-芯结构之际,许多基本问题尚待进一步研究,例如壳-芯结构的形成机制,壳-芯的微观结构特征与化学组成,壳-芯与工艺过程关系以及对陶瓷性能的影响等等。本工作用分析电镜(AEM)、高分辨电镜(HREM)研究了电容器BaTiO₃陶瓷的晶粒壳-芯结构特征,并在晶格、原子尺度研究了壳-芯边界与芯处铁电畴界,同时对壳-芯结构与电容器陶瓷性能的影响进行了讨论。

2 实验

所用原料为草钛酸钡液相法生产的高纯、细颗粒BaTiO₃,其颗粒度小于0.5μm。添加一定量的Nb₂O₅、CoO以及助熔剂,由通常的电子陶瓷工艺制备成BaTiO₃多层电容器陶瓷^[6]。添加的Nb,Co分别起施主和受主杂质以及电价平衡作用,对于提高绝缘电阻,降低

1991年1月10日收到。

tgδ有利。

根据 TEM 的制样要求,把 BaTiO₃ 陶瓷片磨成直径为 3mm 和 2.3mm,厚约 25μm 的圆片,然后在离子减薄仪中用氩离子束以 10~15° 角,上下轰击圆片的中心,直至穿孔,孔洞边缘的几百埃厚的区域供电镜观察。观察使用 JEM-200CX 分析电镜和高分辨电镜。

3 结果和讨论

大量的电镜观察发现, BaTiO₃ 陶瓷样品的晶粒尺寸在 1μm 左右,并且晶粒中存在较多的壳-芯结构现象。图 1 是典型的晶粒壳-芯的 TEM 明(a)、暗(b)场照片。晶粒芯用 C 表示, S 表示壳层。

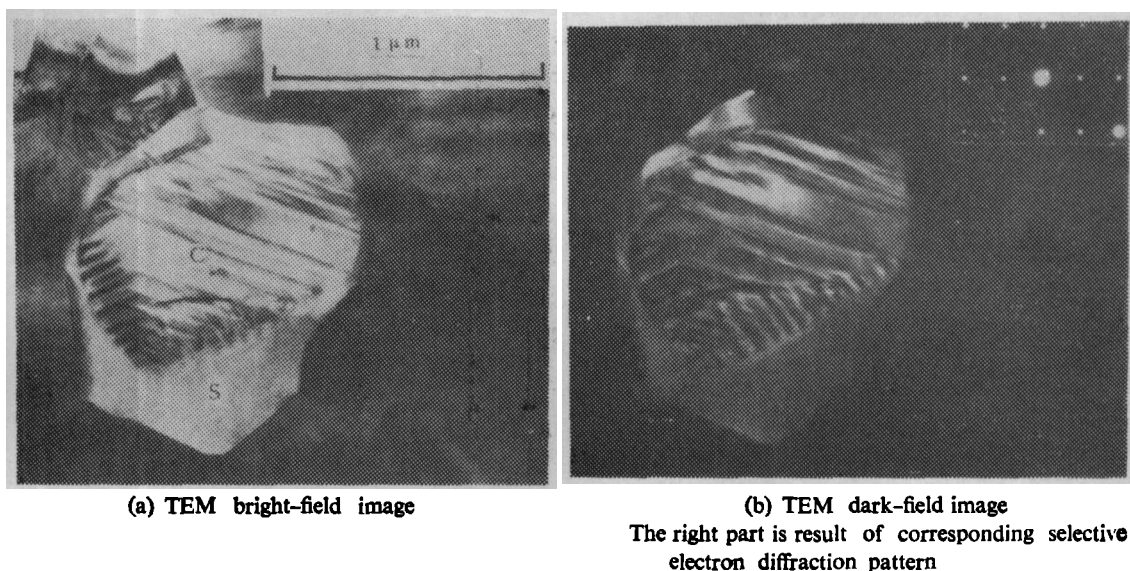


图 1 BaTiO₃ 陶瓷晶粒壳-芯结构的 TEM 照片
Fig. 1 TEM photomicrographs showing grain core-grain shell structure of BaTiO₃ ceramics

3.1 壳-芯结构特征与组成

样品中 BaTiO₃ 晶粒的壳-芯结构,实际上是由铁电畴和无铁电畴两种形态组成的。研究表明, BaTiO₃ 晶粒的壳-芯均属同一结构,即含铁电畴的晶粒芯和无铁电畴的壳层均具 ABO₃ 型钙钛矿结构。而根据电介质材料的成畴机制可知^[7],铁电畴表征晶粒芯为 BaTiO₃ 的四方铁电相,而晶粒壳层则是顺电相。TEM 上的 X 射线能量色散谱(EDAX)的结果证实,该 BaTiO₃ 的晶粒壳-芯特征是由于添加 Nb 的不均匀分布所形成,如图 2 所示。可以看出,在图 2a 的晶粒芯的谱线中,除 Ti 峰外无任何其它元素出现(Ba 与 Ti 峰的谱线位置重合, Cu 峰由样品架产生),表明晶粒芯是一纯 BaTiO₃ 相。而图 2b 的晶粒壳处,却明显的多出 Nb 的两个谱线,表明晶粒壳处为一富 Nb 的 Ba(Ti_xNb_{1-x})O₃ 相。在陶瓷烧结中,掺杂原子通常由晶界向晶粒体内扩散。杂质原子的扩散除了受烧结温度影响外,还受到杂质原子本身扩散速率限制。显然, Nb⁵⁺ 离子在 BaTiO₃ 晶粒内体扩散速率极低^[8],很可能是形成晶粒壳-芯的主要原因。纯 BaTiO₃ 因 Curie 点约 120℃,通常在室温条件时呈铁电畴的四方

铁电相，而系统 $Ba(Ti_xNb_{1-x})O_3$ 的 Curie 点约 $-80^\circ C^{[4]}$ ，因此在室温时不呈现铁电行为；从而出现图 1 的晶粒壳-芯结构特征。

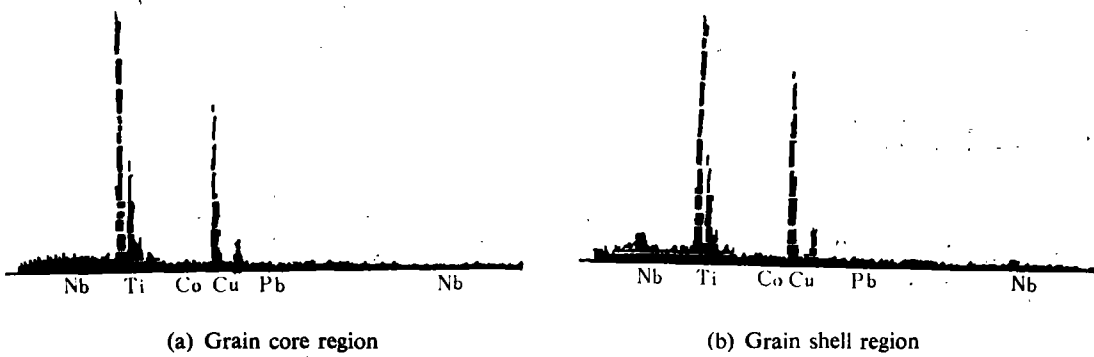


图 2 $BaTiO_3$ 陶瓷晶粒的 EDAX 结果
 Fig. 2 EDAX results of the grain for $BaTiO_3$ ceramics
 The Cu peak is due to Cu specimen grid

过去报道的有关 $BaTiO_3$ 晶粒壳-芯结构，主要是由于 Bi 或 Si 的不均匀分布所引起的。本实验表明，添加 Nb 时，也能形成以 Nb 为主的顺电壳和铁电芯结构。这种壳芯结构表明，在 $BaTiO_3$ 陶瓷中出现了 $[Ba(Ti_xNb_{1-x})O_3]_1-BaTiO_3$ 的二相复合系统，其中 x 表示不同 Nb 含量，即不同 T_c 的新相。也可以说这是一种新型的复合铁电陶瓷材料。另外，由于 Nb^{5+} 进入 $BaTiO_3$ 晶格，在整个结构中会有少量多余的 TiO_2 ，它们主要分布在三晶粒晶界处。这些少量 TiO_2 有利于陶瓷的烧结。

3.2 壳-芯及畴的晶格结构特征

电镜观察发现， $BaTiO_3$ 电容器陶瓷的晶粒壳-芯结构，主要是以铁电畴和无铁电畴为特征的。因此，观察研究畴和非畴区即晶粒壳和芯层之间的边界结构以及铁电畴和它们的畴界结构，尤为必要。图 3a 为 $BaTiO_3$ 晶粒 $[110]$ 方向的 HREM 照片，它显示了晶粒芯处铁电畴以及与壳层的晶格结构特点。为此从下述两个方面进行讨论。

3.2.1 壳-芯边界的晶格结构

在图 3a 中，C 示意 $BaTiO_3$ 晶粒芯的含铁电畴区域，DB 以右为晶粒壳层区，从而形成了晶粒壳-芯的边界，这与图 1 的低倍象相一致。另外从图 3a 还可以看出，从照片左边到右端，即从 C 区到 S 区域，随着铁电畴的消失，它们的晶格排列也越清晰、整齐，并且在晶粒芯-壳的过渡处看不到任何界面。图 3b 示意晶粒壳-芯及过渡处的原子结构和组成分布的特征，表明 Nb^{5+} 部分替代 Ti^{4+} 的不均匀分布情况。壳-芯界面的 HREM 结果表明， $BaTiO_3$ 晶粒壳和芯间的界面不同于通常陶瓷的晶界，也不同于铁电畴中的畴界，

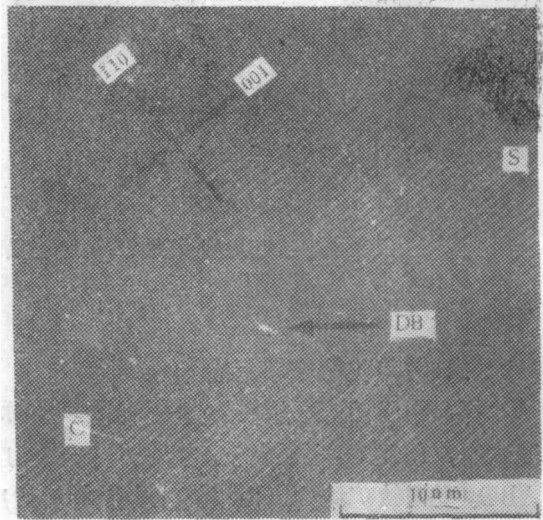


图 3a $BaTiO_3$ 陶瓷晶粒壳-芯及边界和畴界的 HREM 象
 Fig. 3a HREM image showing the grain core-grain shell and their interface and the ferroelectric domain boundary (DB) for $BaTiO_3$ ceramics

并且在晶粒芯-壳的过渡处看不到任何界面。图 3b 示意晶粒壳-芯及过渡处的原子结构和组成分布的特征，表明 Nb^{5+} 部分替代 Ti^{4+} 的不均匀分布情况。壳-芯界面的 HREM 结果表明， $BaTiO_3$ 晶粒壳和芯间的界面不同于通常陶瓷的晶界，也不同于铁电畴中的畴界，

在结构上它们未表现出差别。自从发现陶瓷晶粒的壳-芯结构以来,从晶格、原子尺度来观察研究壳-芯结构及界面尚属首次。

3.2.2 晶粒芯处铁电畴及畴界

图 3a 还显示 BaTiO₃ 晶粒芯处,铁电畴和畴界处的晶格结构特征。照片中 C 示意的左边为晶粒芯的铁电畴区, DB 与箭头方向示意出它们的畴界,可以看出畴界宽度不很一致,约在几个埃到数十埃之间。由于畴和畴界处的结构差异以及应力等作用,在畴界两边的铁电畴区往往呈现不同的衬度。图中两个互相垂直的黑线分别示意了 {001} 晶格 (3.9 Å) 和 {110} 晶格 (2.8 Å) 的排列特征。然而沿着 {001} 晶格条纹观察可以发现,在箭头示意的畴界区往往出现 {001} 晶格的无序紊乱而又不连续的现象,也即 {001} 晶格排列在畴界处呈现出断断续续的界面。而 {110} 的晶格条纹在畴界处却保持较好的排列和连续。两维晶格在畴界处的结构行为表明, {001} 晶格上的某些离子在平行于 {110} 的晶格方向上,已发生某些位移。另外,从两维晶格与畴界的位向关系可知,该畴界平行于 (1 $\bar{1}$ 2) 晶面。

根据图 3a 晶格象的结晶学关系和 BaTiC₃ 的成畴机制,构筑了对应于图 3a 中 C 区域和畴界的原子结构模型,如图 3c 所示。在图 3c 中用一个矩形方框示意 BaTiO₃ 单胞和 Ti—O 八面体特征, DB 和箭头方向示意畴界区域,图中各小箭头分别示意 DB 两边八面体中, Ti⁴⁺ 离子沿 [001] 方向发生位移(其实 O²⁻ 也作反方向的 δ 位移)的情况。模型还进一步揭示, BaTiO₃ 晶粒芯的铁电畴为 180° 畴,由于畴两边的氧八面体内离子沿 [001] 和 [00 $\bar{1}$] 方向各自作相反方向的位移,因此使 {001} 晶格条纹在它们的畴界处容易出现无序的过渡层(用小黑点沿 DB 示意),从而出现了图 3a 中 {001} 晶格在畴界处呈不连续的紊乱现象。而离子位移是平行于 {110} 晶面,所以使 {110} 晶格在畴界处仍具整齐连续的排列。由于存在畴界几个埃到数十埃的过渡层,使晶粒芯畴区的自由能处于尽可能低的状态,所以在 BaTiO₃ 晶粒芯处未发现缺陷情况,这与 SrTiO₃ 陶瓷的壳-芯有着显著的不同。

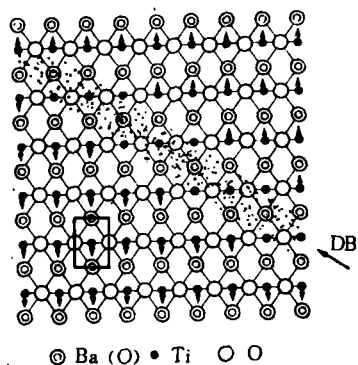


图3c 对应于图 3a 的畴与畴界的原子结构模型

Fig. 3c Atomic structure model of the ferroelectric domain and the domain boundary (DB) corresponding to the DB region in fig. 3a

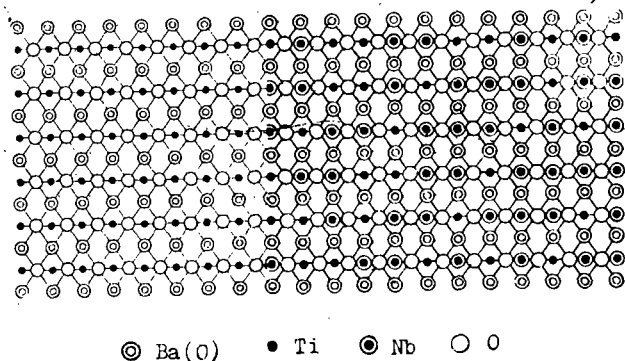


图3b BaTiO₃ 陶瓷晶粒壳-芯及过渡处的原子结构和组成分布的示意图

Fig. 3b Schematic illustration of the interface in grain core-grain shell for BaTiO₃ ceramics

根据图 3a 晶格象的结晶学关系和 BaTiC₃ 的成畴机制,构筑了对应于图 3a 中 C 区域和畴界的原子结构模型,如图 3c 所示。在图 3c 中用一个矩形方框示意 BaTiO₃ 单胞和 Ti—O 八面体特征, DB 和箭头方向示意畴界区域,图中各小箭头分别示意 DB 两边八面体中, Ti⁴⁺ 离子沿 [001] 方向发生位移(其实 O²⁻ 也作反方向的 δ 位移)的情况。模型还进一步揭示, BaTiO₃ 晶粒芯的铁电畴为 180° 畴,由于畴两边的氧八面体内离子沿 [001] 和 [00 $\bar{1}$] 方向各自作相反方向的位移,因此使 {001} 晶格条纹在它们的畴界处容易出现无序的过渡层(用小黑点沿 DB 示意),从而出现了图 3a 中 {001} 晶格在畴界处呈不连续的紊乱现象。而离子位移是平行于 {110} 晶面,所以使 {110} 晶格在畴界处仍具整齐连续的排列。由于存在畴界几个埃到数十埃的过渡层,使晶粒芯畴区的自由能处于尽可能低的状态,所以在 BaTiO₃ 晶粒芯处未发现缺陷情况,这与 SrTiO₃ 陶瓷的壳-芯有着显著的不同。

3.3 壳-芯结构对性能的影响

有关 BaTiO₃ 介电陶瓷材料工艺过程与性能的详细报道见文献[6]。图 4 是 2 个 BaTiO₃ 陶瓷样品的电容量与温度关系的结果。SX-2 样品添加的 Nb₂O₅ 约 0.5mol%, 而 SX-3 样品的添加量要比前者多

一倍以上。可以看出, Nb^{5+} 多的 SX-3 样品的温度与电容特性明显优于 SX-2。电镜观察表明, SX-3 样品的含壳-芯晶粒的数量也较 SX-2 多。同时, 随着 C-T 曲线的平坦化, 壳-芯晶粒中的壳层相对厚度也发生一定的变化。根据 Lichtenecher 的经验公式^[9], 材料的介电常数应是晶粒壳和芯的对数加和,

$$\lg k = V_1 \cdot \lg k_1 + V_2 \cdot \lg k_2$$

式中: V_1 、 V_2 和 k_1 、 k_2 是分别为晶粒壳和芯的体积分数和介电常数。可以认为, 该结果实际是晶粒壳、芯的复合作用, 我们将继续深入探讨晶粒壳-芯对陶瓷性能优劣的影响。

晶粒壳-芯结构实际上是铁电相与顺电相共存的晶粒, $BaTiO_3$ 陶瓷中壳-芯晶粒越多, 即顺电相的区域和含量也较高。由于整个晶粒中非铁电相的增加, 使陶瓷的总自发极化电矩减少, 故介电常数 ϵ 值下降, 这就是 SX-3 的 ϵ 值相对较低的原因。另外, Nb^{5+} 在 $BaTiO_3$ 中起着较强的

负温移峰作用, 它部分取代 Ti^{4+} 而生成固溶体。这种取代虽然不改变原来 $BaTiO_3$ 的结构形式, 但是多少会使晶格发生畸变, 使形成的固溶体的 Curie 温度和电学性能也随着发生变化。并且, 由于各 $BaTiO_3$ 晶粒内所含壳-芯的比例不同, 从而使 Curie 点分散、展开成为一个温度区域, 进而导致介电常数峰值的平坦化。

4 结论

- (1) $BaTiO_3$ 陶瓷电容器中, 一定量的 Nb 掺杂会形成晶粒壳-芯结构, 其中晶粒芯为贫 Nb 的 $BaTiO_3$ 铁电相, 晶粒壳由富 Nb 的顺电相组成。
- (2) 晶粒中壳-芯界面的晶格排列整齐, 不同于畴界和通常的陶瓷晶界。
- (3) 晶粒芯的铁电区, 其铁电畴主要由离子沿 $\langle 001 \rangle$ 方向位移的 180° 畴组成, 它们的畴界宽约在几个埃到数十埃之间不等, 并且在畴界处存在原子一维的紊乱过渡层。
- (4) 晶粒壳-芯的大小, 数量会影响陶瓷电容器的 ϵ 和 C-T 特性。

参 考 文 献

- [1] Okazaki K, Kashiwabara S. J Jpn Ceram Soc, 1965; 73(834): 60
- [2] Rawal BS, Kahn M. Advances in Ceramics, Vol 1. Columbus; Ohio: American Ceramic Society, Inc, 1981: 172
- [3] 宋祥云, 姚尧, 温树林. 硅酸盐学报, 1989; 17(1): 59
- [4] Hennings D. J Am Ceram Soc, 1984; 67(4): 249
- [5] Song Xiangyun, Wen Shulin. In: Proc 3rd Beijing Conf & Exhib on Instrum Analysis, Beijing: [s.n.], 1989: A111
- [6] 陈大任, 朱梅根, 宋祥云. 电子原件与材料, 1991; 10(1): 38
- [7] 许煜襄. 铁电与压电材料, 北京: 科学出版社, 1978
- [8] Buessem WR. J Am Ceram Soc, 1971; 54(9): 458
- [9] Lichtenecher DK. Physikal, Z, 1926; 27: 115

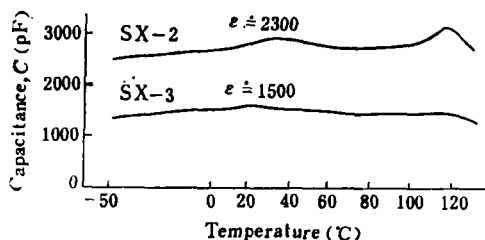


图4 两个 $BaTiO_3$ 陶瓷试样的电容量与温度的关系

Fig. 4 Relationships between capacitances and temperatures in two $BaTiO_3$ samples

GRAIN CORE-GRAIN SHELL STRUCTURE AND DOMAIN BASED ON BaTiO₃

Song Xiangyun Chen Daren Ma Litai Wen Shulin Yin Zhiwen
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academia of Sciences)

Li Xiaojiang
(Department of Information Physics, Nanjing University)

Zhu Yuantai
(Department of Inorganic Materials, East China Chemical Engineering College)

Abstract The grain core-grain shell structure and ferroelectric domains of BaTiO₃ capacitor ceramics were studied by using analysis electron microscopy and high resolution electron microscopy. The results have firstly revealed that the core-shell structure is formed due to the inhomogeneous distribution of Nb atoms. The grain core is a ferroelectric domain region with a few of Nb atoms and the grain shell is no-ferroelectric domain region with rich Nb atoms. The content of grains with core-shell and the thickness of the grain shell may influence the dielectric properties. The results also show that the disordered region located at the ferroelectric domain boundary is about several to tens angstrom along the {001} lattice and the interface of core-shell is different from the general grain boundary and the domain boundary.

Key words grain core-grain shell structure, ferroelectric domain, domain boundary, lattice image

(上接第 255 页)

中国第二届国际耐火材料会议 将于 1992 年 10 月末在北京举行

中国硅酸盐学会和中国金属学会定于 1992 年 10 月 30 日至 11 月 2 日在北京联合主办中国第二届国际耐火材料会议。会议的主要论题如下:

1. 耐火原料
2. 高性能耐火材料
 - 1) 钢铁、水泥、玻璃工业用耐火材料
 - 2) 其它工业用耐火材料
3. 陶瓷窑用高级窑具材料
4. 新型不定形耐火材料
 - 1) 新型胶结剂系统和骨料
 - 2) 施工技术
5. 与上述内容有关的基础研究
6. 在耐火材料的研究、开发和应用方面的发展趋势
7. 其它的有关论题

欲了解有关会议的详细情况请与刘根荣、李懋强同志联系, 地址: 北京市东郊管庄中国建材科学研究院耐火研究所, 邮政编码: 100024, 电挂: 1696。