

$\delta^{34}\text{S}$ 值过低。因此,推荐采用 PUS-1 (禾青黄铁矿)为我国次级标准之一,其 $\delta^{34}\text{S}$ (SO_2 法)若换算为 $\delta^{34}\text{S}$ (SF₆ 法),应乘以 1.0157^[9],得:

$$\delta^{34}\text{S} = -28.4 \pm 0.2\text{‰}$$

正好与 LTB-2 或 SIS-1 (接近 0‰) 和 SIS-2 (+22‰) 联合使用,成一套完整的次级硫同位素标样。并建议作纯同位素校准质谱测量 (SF₆ 进样法^[10]) 以确定 SIS-1 的绝对同位素丰度。

参 考 文 献

[1] M.L.Jensen & N. Nakai. "NSF(U.S.A.) Symposium Volume on Biogeochemistry of Sulfur isotopes." 31(1962).

- [2] 陈民扬(执笔),地球化学 1: 65(1980).
- [3] G.Hut. "IAEA Report of the Consultants' Group Meeting on Stable Isotope Reference Samples for Geochemical and Hydrological Investigations". Vienna, April, 19(1987).
- [4] 丁梯平,硫化银硫同位素标样研制报告,矿床地质研究所印,北京,15(1988).
- [5] 于津生,张国新,第二届全国同位素地球化学学术讨论会论文(摘要)汇编,中国矿物岩石地球化学学会出版,北京,269(1982).
- [6] B.W.Robinson & M.Kusakabe. *Anal. Chem.*, 47, 1179(1975).
- [7] H.Nielsen, IAEA Report 同[3], Annex III, Vienna, Sept., 73(1983).
- [8] 文献[3],p.16.
- [9] C.E.Rees, W. J.Jenkins & J.Monster, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 377(1978).
- [10] 丁梯平等,矿床地质, 6, 4:81(1987).

Zr/Ti 比对 PLZT 陶瓷显微结构的影响及机制*

宋祥云 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所,200050)

在锆钛铅钨(简称 PLZT)透明铁电陶瓷的研究中,往往通过改变 Zr/Ti 比来调节材料的相变温度和有关特性,从而改善陶瓷的物性。为此,经常使用电子显微术和选区电子衍射,对 PLZT 中 Zr/Ti 比的变化所引起的显微结构差异进行观测和研究。大量的观察结果表明,组份为 7.9/70/30 (La/Zr/Ti) 的 PLZT 比 8/65/35 PLZT 明显地呈现更多的结构变化特征,主要反映在:①缺陷较多^[1];②在立方 α 相结构的某些区域观察到“微畴”^[2-3];③在立方 α 相的 $\langle 111 \rangle$ 方向出现 $2 \times d_{111}$ 的超结构^[4]。对比以上两种 PLZT 的组成,其主要差别在于锆钛比,所以弄清楚锆钛比对 PLZT 显微结构的影响及机制是很有意义的。其结果还可能对类似材料的研究工作提供参考。本工作根据晶体化学原理,从以下四个方面对上述现象进行讨论。

1. Zr、Ti 离子半径与氧八面体框架

PLZT 属于 ABO₃ 型钙钛矿结构, Zr 与 Ti 为 B 类原子位于氧八面体的中心,而 Pb 和

La 为 A 类原子处于各氧八面体之间。因此, B 离子的尺寸将影响氧八面体结构的完整性乃至铁电性能。在室温下 PLZT 多为立方系, $a = 4.078 \text{ \AA}$ 。由 O²⁻ 离子半径可知它的八面体空隙直径为 $4.078 \text{ \AA} - 2 \times 1.32 \text{ \AA} = 1.44 \text{ \AA}$ 。本文涉及的 B 原子离子直径分别是: $\text{Zr}^{4+} = 0.87 \text{ \AA} \times 2 = 1.74 \text{ \AA}$; $\text{Ti}^{4+} = 0.64 \text{ \AA} \times 2 =$

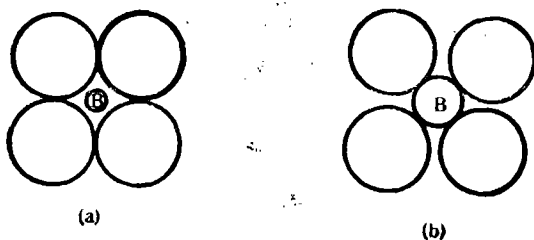


图 1 Zr、Ti (从 B 示意)-O 平面以及它们的空隙

a. 中 B 示意 Ti⁴⁺ 离子 b. 中 B 示意 Zr⁴⁺ 离子

* 1989 年 10 月 4 日收到。1990 年 4 月 26 日收到修改稿。

1.28 Å。因此,氧八面体的空腔内足以存放一个 Ti^{4+} ,但是存放 Zr^{4+} 尚缺 0.3 Å 的空间(如图 1 所示)。显然,由于 Zr^{4+} 与 Ti^{4+} 离子半径不同,使它们的氧八面体框架也出现差异。另一方面,这两种 PLZT 组成中的 La 置换量是相近的,约为 8% 摩尔比,若所有 La 均置换 Pb,则在 PLZT 晶格中将出现 4% 的 A 离子缺位^[2],这些缺位在氧八面体框架匹配中将起着调节作用。

2. Zr/Ti 比在配位多面体上的差异

在结构中正离子要与周围最大限度的负离子相接触。与正离子接触的负离子数受它们半径比 R^+/R^- 所制约。结果表明, $\text{Zr}^{4+}/\text{O}^{2-} = 0.659$; 与 $\text{Ti}^{4+}/\text{O}^{2-} = 0.485$ 尽管都在正八面体范围内,但 $\text{Zr}^{4+}/\text{O}^{2-}$ 值趋近配位数为 8 的立方负离子多面体,而 $\text{Ti}^{4+}/\text{O}^{2-}$ 趋近配位数为 4 的四面体结构。同时,由于离子的配位情况也决定了 PLZT 的极化程度,配位数越低它们的极化程度越强。另外从微观结构讲,PLZT 实际上是由小的 PLZ 和 PLT 的群体所构成,并且主要为 PbTiO_3 和 PbZrO_3 构成。然而,室温时 PbTiO_3 呈四方结构, $a = 3.905 \text{ \AA}$, $c/a = 1.063$; 而 PbZrO_3 为正交结构, $a = 4.159 \text{ \AA}$, $c/a = 0.988$ 。因此, Zr, Ti 离子在配位多面体上的差异,往往会引起能量,晶格和应力上的某些变化,从而影响 PLZT 的显微结构。

3. ABO₃ 型化合物的容忍因子

在 ABO₃ 型化合物中,主要以钙钛矿、钛铁矿和方解石或文石的结构形式存在。它们究竟属何种结构,通常用容忍因子来划分,一般钙钛矿结构的化合物,其容忍因子在 $1 > t > 0.8$ 范围, $t > 1$ 呈方解石或文石结构, $t < 0.8$

呈钛铁矿结构。对两种 PLZT 计算表明, $t_{\text{Zr}} = 0.85$; $t_{\text{Ti}} = 0.95$ 都在钙钛矿结构的范围内。然而从中却可看出, t_{Zr} 明显大于 t_{Ti} ,意味着含 Zr 高的 PLZT 倾向于朝着钛铁矿结构变化,而含 Ti 高的 PLZT 倾向于朝着方解石或文石结构发展。结果表明,两个半径不同的离子进入 PLZT 晶胞,使钙钛矿中氧八面体的框架呈两种不同结构的变化趋势,从而在结构上为 PLZT 发生显微结构变化提供了条件。

4. 化学键强度

PLZT 中离子键的强度反映材料的结构稳定性,并可用它们的点阵能来衡量。点阵能是离子晶体中离子间键强的量度,点阵能越大键强越大,结构越稳定。通常使用费尔曼多元化合物的点阵能公式来进行计算。结果表明, Zr^{4+} 的能量常数 $\text{EK} = 7.85$, Ti^{4+} 的 $\text{EK} = 8.40$, Pb^{2+} 的 $\text{EK} = 1.65$, 而 O^{2-} 的 $\text{EK} = 1.55$ 。因为两个 PLZT 组成中 La^{3+} 的含量相差甚少,故全部作为 Pb^{2+} 来计算。可以看出, PLZT 的点阵能随 Zr/Ti 比的增高而降低,也即随着点阵能下降 PLZT 的结构稳定性越来越差,从而在能量上为 PLZT 的显微结构变化提供了必要条件。

参 考 文 献

- [1] 宋祥云、温树林,化学学报,43,282(1985)。
- [2] Wen Shulin and Song Xiangyun, "A HREM Study of Microdomain in PLZT", Proceeding of 3rd Asiapacific Conference on EM, 29th Aug-Sept Singapore, 1984.
- [3] P.C.Wang et al., *Ferroelectrics Letters*, 4,47 (1985)。
- [4] 宋祥云等,中国科学 A 辑,(12),1310(1988)。
- [5] Z.W.Yin, *Proc. ISAF*, 86,8-11 June, 159(1986)。

(上接第 51 页)

参 考 文 献

- [1] J. Ruzicka and E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, 78, 145(1975)。
- [2] Tecator, FIAStar5020Analyzer, Tecator AB, Box 70, S-263 01 Hoganas, Schweden
- [3] K. K. Stewart, J. F. Brown and B. M. Golden, *Anal. Chim. Acta*, 114, 119(1980)。
- [4] J. Kawase, A. Nakae and M. Yamaoka, *Anal. Chem.*, 51, 1640(1979)。
- [5] S. Olsen, J. Ruzicka and E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, 136 101(1982)。
- [6] J. F. Tyson, J. M. H. Appleton and A. B. Idris, *Anal. Chim. Acta*, 145, 159(1983)。
- [7] 李永生、承献才,《流动注射分析》,北京大学出版社,14 (1986)。
- [8] 杨建男,微电子学与计算机,12,12(1986)。