

摘 要

选取蒸馏水、乙醇和乙二醇作为不同的溶剂,用草酸盐共沉淀法制备 BaZrO₃ 超细粉,通过 X 射线分析、电镜微结构表征等手段,研究了它们在不同的热处理后其纯度及粒度的大小与均匀度,同时通过正电子寿命谱研究了其在不同工艺时所表现的缺陷。结果表明使用不同的溶剂时,热解过程不同。对于草酸盐共沉淀法制备 BaZrO₃,真空热处理有利于制备单相的 BaZrO₃ 及粒径的细化,并可减轻团聚。以乙二醇作为溶剂,结合真空热处理所得到的粉体团聚较轻,晶粒度较小。相比固相反应法等工艺而言,本文所述工艺可以在较低的热处理工艺及烧结温度下获得 50 纳米左右的 BaZrO₃ 微粉。通过选择合适的溶剂、配合真空热处理工艺可以容易获得纯相的、分散度较好、粒径在 50 纳米左右的 BaZrO₃ 纳米粉体。对比 TEM 等表征手段,实验结果表明正电子在粉体中湮没的平均寿命可以区别粉体内的缺陷及反映晶粒的大小。

关键词: 纳米粉体、草酸盐共沉淀、团聚控制、BaZrO₃、正电子寿命谱

Abstract

Using distilled water, ethanol and glycol as solvents in the process of oxalate coprecipitation for preparation of nano-powder BaZrO₃, we investigated the phase formation process and purity, the particle size and homogeneous distribution of them by differential thermal analysis (DTA), TG, powder X-ray diffraction (XRD) and transmission electronic microscope (TEM) respectively. The defects of the powders were also been investigated by positron lifetime spectra. The experimental results indicated that the pyrogenation was different while different solvent was selected. It was found that the glycol process, including sintering the precipitate in the vacuum and reheating the sintered powder in air was helpful in avoiding the formation of BaCO₃ phase, preventing from agglomeration, and refining the particles size. The nano-powder of BaZrO₃ can be obtained by the process of oxalate coprecipitation process in lower temperature as compared with those obtained by solid state reaction process. It is showed that the positron average lifetime results could distinguish the defects and particle size of the powder.

Keywords: nano-powder, oxalate coprecipitation, agglomeration control, BaZrO₃, positron lifetime spectra

第一章 综述

第1节 BaZrO₃ 的性质及相关研究

一、BaZrO₃ 的主要性质及应用

具有简单立方的钙钛矿结构的锆酸钡(BaZrO₃)(见图 1-1)与氧化锆(ZrO₂)具有相类似甚至有时更出色的性能, 如:

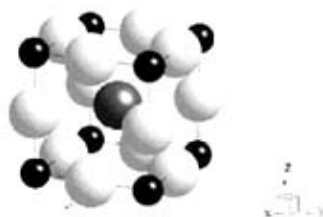


图 1-1 BaZrO₃ 的晶体结构图: 黑色、深灰、浅灰的球分别代表锆原子、钡原子和氧原子¹

非常高的熔点(2700℃)、小的膨胀系数(在 25-1080℃之间为 $0.87 \times 10^{-5} \text{C}^{-1}$)², 良好的绝热及在极端热偏移条件下的优良的机械性能与结构完整性^{3,4,5}, 使其在合成铁电陶瓷、制备惰性坩埚^{6,7}等方面有着广泛的应用。

BaZrO₃ 良好的结构兼容性与化学稳定性、高达 1375℃的相转变温度, 及与高温超导体(HTS)YBCO 相似的热膨胀系数及晶格常数^{8,9}, 使其成为研究生长单晶 YBCO¹⁰、及制备 YBCO 薄膜的衬底及异相颗粒在 YBCO 中的作用^{11,12}等不可多得的材料之一^{13,14,15,16,17,18}。BaZrO₃ 同时也可以作为一种用于改善高温超导体母体材料性能的添加剂^{19,20,21,22,23}。

BaZrO₃ 出色的热机械性能²⁴可以满足热屏蔽被覆的需要^{25,26}, 当其散射氢、氧粒子时显示出比 AlN 更好的行为²⁷, 这些特殊的性能已被应用于太空站上。

BaZrO₃ 用 Y 替代 Zr 后是一种新型的质子型导体材料²⁸, 可当成固体电解质^{29,30}用

于固体氧化物燃料电池及传感器。BaSnO₃ 与 BaZrO₃ 的固体溶液已被研究用作监测周围环境中 H₂S 含量的传感器材料³¹。

BaZrO₃ 作为具有改良及受控性质的新型复合结构与电子材料, 还被应用于 ZrO₂ 中的断层监视器³², 在 BaTiO₃-BaZrO₃-MLiF₃(M=Ba, Ca)中作为铁电缓冲剂³³, 在 BaZn_{1/3}Ta_{2/3}O₃(BZT)或 Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(BMN)系统中作为畴界的稳定剂以减少它们对失去性能(允许的高电介质 Q 品质因子值)的贡献³⁴。

二、BaZrO₃ 的相关研究

由于 BaZrO₃ 所具有的结构与性质特点, 其在相关的领域里有着巨大的应用潜力。随着研究的不断深入, 一些新兴的科学领域与工业需求也使其潜在的价值得到越来越多的重视。

很多的研究小组在各种应用领域及新型复合型材料的制备等方面都在做深入研究, 如在航空工业的超音速喷气飞机所使用的保温材料及太空站所用的保护层等^{23,24,25,26}, 作为加强质子型导体的物理强度的化合物等^{28,29,35}。

在高温超导应用方面, 用 BaZrO₃ 坩埚生长的 HTS 单晶、基于 BaZrO₃ 作为衬底或缓冲层长成的 HTS 薄膜或厚膜已应用于移动电话基站的微波滤波器, 带有金属保护层的 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 低耗多芯超导带已用于电子和电力行业^{36,37,38}。

为了满足不同应用领域的需要, 研究者在尝试寻找便宜、可重复生产出高纯度、粒度小且分布均匀的 BaZrO₃ 合成工艺。传统的固相法虽然合成陶瓷粉末工艺简单, 但其烧结温度高³⁹(1200-1700℃), 不易获得分布均匀且纯度高的生成物⁴⁰。事实上, 在机械混合阶段由于初始成份的不均匀而易导致在煅烧的结果产物中有其它相的生成, 因此固相反应法通常需要多次的反复研磨以获得高纯度的最终反应物。

A.M.Aza 等尝试了基于硝酸盐的固相反应法(SSR)⁴¹通过单步燃烧在 800℃ 下成功获得了纯相的 BaZrO₃ 粉体, 并仔细研究了在此工艺下的热分解过程、不同煅烧温度下所得到的生成物中 BaZrO₃ 的纯度及在不同温度下 BaZrO₃ 的微结构等; 在 800℃ 煅烧 8 小时后其粉体的粒径分布在几百 nm 至几 μm 之间, 随着处理温度的升高及时间的延长, 粉体的平均粒径增大; 在高达 1700℃ 的温度煅烧几小时后仍可保持其稳定的单相成份。同时文献[38]等也发现加入适量的 Y₂O₃ 对 BaZrO₃ 的细化有一定的作用, D.N.

Philips 等的研究表明其对缩小生成物的粒径的分布有改善⁴²。

目前已有多种利用湿法工艺(共沉淀法和溶胶—凝胶法等)制备BaZrO₃微细粉体, 使得其材料的性能得到有效的提高。如基于氢氧化锆与含Ba²⁺溶液反应的热分解合成法及醇盐水解的溶胶—凝胶法⁴³; 利用过氧化物的方法可以在900℃的温度下获得高纯的具有几十nm的BaZrO₃粉体, 但在此温度之下, 会有不同的混合相存在, 这对获得高纯度的BaZrO₃纳米粉体不利⁴⁴; 利用水热法将具有单斜的ZrO₂与Ba(OH)₂溶液在190-480℃的条件下可以得到0.1-3μm的BaZrO₃粉体⁴⁵, 而通过同样的方法利用含有结晶水的ZrO₂·nH₂O (n=3-8)与Ba(OH)₂溶液可以在130℃的条件下得到同样的结果⁴⁶; 基于金属的柠檬酸离子与氨水反应的溶胶—凝胶法⁴⁷; 基于硝酸盐的草酸盐共沉淀法可以得到平均粒径为200nm的BaZrO₃³²; 基于钡及氧化锆的草酸盐沉淀法^{48,49}; G. Taglieri 等通过柠檬酸共沉淀法制备的BaZrO₃先驱物在700℃煅烧后获得了纯相的BaZrO₃粉体, 其粒度分布在几μm至几十μm⁵⁰。有文献报道通过共水热共沉淀法在100℃的温度下可以得到具有纳米尺度的微晶BaZrO₃, 但是随着反应的时间增加, 这些纳米级的微晶会团聚成1-3μm的类球状颗粒⁵¹。J. Brzezinska-Miecznik 等在研究BaO及ZrO₂的浓度比例对生成纯相的BaZrO₃影响时发现, 在烧结前用乙二醇、酒精及蒸馏水洗过的先驱物, 其生成物的团聚结果也不一样, 前者依次比后者对控制团聚的效果明显⁵²。

在共沉淀法过程中, 由于金属离子的替代、沉淀制剂及由此而引入的杂质、沉淀不完全、对沉淀物的多次洗涤等因素会直接影响生成物的纯度; 由于非同质沉淀物的蒸发温度不同、分解相的生成等, 在蒸发或分解过程中易使生成物的均匀性受到影响, 在制备过程中的烧结温度同样对生成物的粒径大小及粒径的分布等都产生直接的影响, 因此对于其制备工艺尤其显得重要。

第2节 正电子物理与正电子寿命测量技术^{53,54}

一、正电子和正电子湮没

人们在 20 世纪 30 年代发现了正电子(以下简称为 e^+)，40 年代起把它应用于固体物理研究，60 年代末又在材料科学中使它得到了广泛应用，80 年代又把它应用于表面和表层研究。

e^+ 湮没在物理学中常称为 e^+ 湮没谱学，在材料科学中常称为 e^+ 湮没技术，简称为 PAT(positron annihilation technique)，是一门把核物理和核技术应用于固体物理和材料科学研究的新技术，还可以应用于化学和生物等学科。

PAT 包括多种实验技术，其中早期最常用的有三种，即 e^+ 湮没寿命谱、 2γ 湮没角关联和 e^+ 湮没 γ 射线多普勒能谱(其装置分别简称为寿命谱仪，角关联和多普勒展宽谱仪)。80 年代起又发展了应用于表面研究的慢 e^+ 束技术。此外又有许多新的方法如 e^+ 寿命-动量关联谱仪、低能 e^+ 衍射谱仪、 e^+ 显微镜、 e^+ 诱发俄歇电子谱仪、医用 e^+ 层析照相(PET)等也在日益发展。

e^+ 是 e^- 的反粒子，它和 e^- 的质量相等，所带电荷电量也和 e^- 电荷相等，只是它带正电荷。 e^+ 和物质中 e^- 相遇时合发生湮没现象，这时 e^+ 、 e^- 的质量转变为 γ 光子的能量，湮没时主要发出两个 γ 光子，称为 2γ 湮没或双光子湮没。

热化的 e^+ 在晶格中自由扩散，直至与 e^- 发生湮没。晶格中空位、位错等缺陷往往带有等效负电荷，由于库仑引力 e^+ 容易被这些缺陷捕获而停止扩散。 e^+ 会在缺陷中停留一些时间然后湮没，由于缺陷处 e^- 密度一般较低，所以和无缺陷处 e^+ 湮没寿命相比，缺陷中的 e^+ 寿命较长。在一定的条件下固体中的 e^+ 可能和 e^- 形成电子偶素(一种 e^+e^- 束缚态)，简称为 Ps，Ps 的寿命一般更长。研究 e^+ 和 Ps 寿命的长短是 PAT 的手段之一。

正电子湮没技术测量方法有四种：正电子湮没寿命测量、 2γ 湮没角关联测量、正电子湮没 γ 射线多普勒增宽能谱测量、慢正电子谱测量。其中前三种是基本的测量方法。

在正电子湮没测量中,使用的放射源都是具有 β^+ 衰变的放射性核素。具有 β^+ 衰变的放射性核素的种类很多。但具体选择何种核素,则要视该实验的要求和核素的有关参数综合评选,才能最终确定。

在 β^+ 放射性核素中, ^{22}Na 是最常用的正电子源,因为它有合适的半衰期和能量。特别是在正电子湮没寿命谱测量时,需要正电子源能提供一个标志 e^+ 产生的起始信号,而该标志 e^+ 产生的 γ 射线在能量上与湮没 γ 射线的能量可以清楚地分开,以便鉴别它们, ^{22}Na 很好地满足了上述要求。在角关联测量中要用强源,除选用 ^{22}Na 外,还常选用 ^{64}Cu 。它的成本较低,在反应堆上用热中子照射即可生产,特别是测量铜或含铜样品时,可直接将样品辐照成“内含”源。它的缺点是半衰期太短,共有 12.8h,当需要获得样品体内的正电子湮没的信息时,应选用具有较高正电子最大能量的正电子源。 ^{68}Ge 较适用于多普勒展宽谱测量和角关联测量,但不能用于寿命谱的测量。在正电子断层扫描医用仪器中,常选用 ^{11}C 作为正电子源,因为它是人体组成元素之一,无毒且寿命短。医用放射性同位素都选用短寿命核素,以免人体长时间受内照射损伤。

从正电子的湮没特性可知有自由态湮没和捕获态湮没两种;正电子还可能形成正电子素。正电子素存在猝灭现象。正电子在完整晶格中的湮没往往是自由湮没,一旦介质中出现缺陷,那么就会出现捕获态湮没过程。一般常见金属及合金中,以自由态湮没方式湮没的正电子寿命,简称自由态正电子寿命 τ_f , 在 100~250ps,少数几种碱金属的 τ_f 值超过 300ps;捕获态正电子寿命 τ_d 比相同介质的自由态正电子寿命长,且随缺陷的线度增大而增长;不同种类的缺陷有不同的 τ_d 值。当缺陷浓度在介质中增大时,则正电子以捕获态湮没方式湮没的概率增大,那么在寿命谱中相应于 τ_d 寿命的成分,即所占的强度也越大。

正电子湮没寿命谱的测量能提供许多有关材料的缺陷种类、尺寸及浓度等,在正电子湮没测量技术中占有更要的位置。

二、正电子湮没寿命测量原理

介质中正电子从热化结束到湮没这一时间间隔的长短与介质的微观结构密切相关,但正电子进入介质后的热化时间只需要几个 Ps。它与热化结束到湮没这段时间相比,可以忽略不计。因此,我们可以用正电子湮没寿命,即正电子从放射源中产生到

进入介质中湮没这段时间，研究介质的微观结构。

利用 ²²Na 正电子源作为正电子源，因为它有能量为 1.28Mev 的 γ 射线可以作为正电子产生的标志信号，正电子湮没后放出的 0.511Mev γ 射线可以作为正电子“湮没”的标志信号，测量这两个 γ 射线发射的时间差，就可得到正电子的寿命。同时这两个 γ 射线在能量上差别较大，实验上很容易鉴别它们，因此 ²²Na 作为寿命谱测量用正电子源，相比其它核素具有独特的地位。对每个湮没事件的湮没过程所需的时间测量，当湮没事件数积累到足够量的，就可以得到一个符合一定统计误差要求的正电子湮没寿命谱。通常选用 10⁶ 事件数。

图 1-2 显示了一个典型的正电子湮没寿命谱。它由两种寿命成分组成： τ_1 和 τ_2 。 τ_1 寿命较短，主要是正电子的自由湮没和单态正电子素(P-Ps)湮没的贡献； τ_2 寿命较长，是三态正电子素(O-Ps)湮没的贡献，在寿命谱中的相对强度为 3.0%，贡献很小。图 1-2 是半对数图，因此寿命谱由两条直线叠加而成。

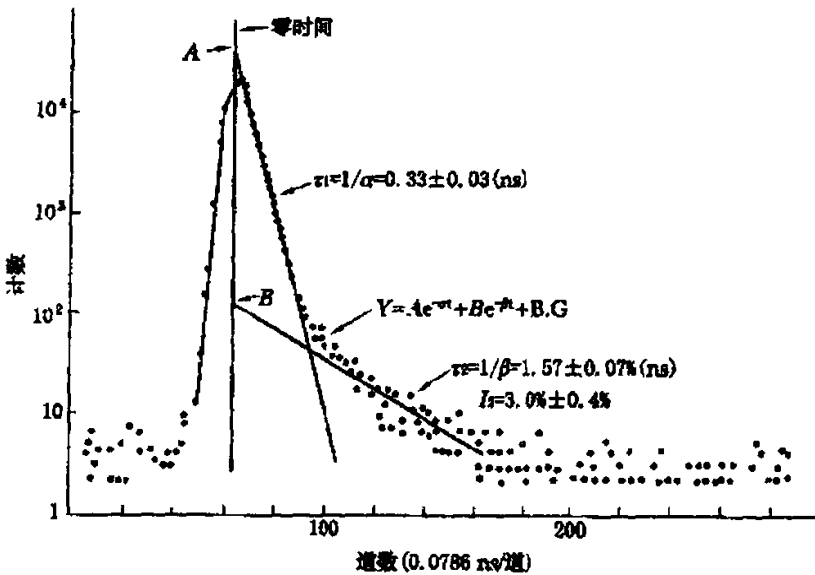


图 1-2 正电子湮没寿命谱

e⁺ 寿命谱是由几个指数成分、常数本底和仪器分辨函数卷积而组成。另外，在实验谱中同时包含了 e⁺ 在样品、e⁺ 源材料中的湮没事件，通过对指数成分卷积之和的拟合和减去源和本底对谱的贡献，可以得到所研究样品中 e⁺ 湮没的强度 I_i 和寿命值 τ_i 。

通过使用合适的算法，例如现在使用的主要分解程序之一的由清华大学高乃飞

引入的正电子扩展程序⁵⁵、国际上比较通用的 POSITRONFIT 程序^{56,57,58}、武汉大学与中科院高能所等使用的 CONTIN 拟合程序、MELT 程序等对正电子湮没寿命谱进行解谱，最后得到不同成分的寿命及其对应的强度。

三、正电子湮没在纳米晶体中的应用

许多小组已经针对不同的材料体系，利用正电子湮没技术研究晶体及非晶中的缺陷^{59,60}、界面⁶¹以及非晶态材料的晶化^{62,63}过程等做了大量的研究。纳米技术在 20 世纪 80 年代末的崛起后，由于其在尺度范围内的特殊物性，吸引了众多研究者对纳米材料的高度关注。

Schaefer 等^{64,65,66}首先对纳米材料进行了 e⁺ 湮没的研究，他们用气体蒸发和原位加压制得的纳米微晶铁和铜、硅样品，再把微晶细化得到纳米材料，晶粒大小为 5~10nm，由于晶向是随机的，晶粒之间包含着大量的界面，也许达 600m² / cm³ 之多，大约有 20%~50%的原子位于界面附近，其结构可用图 1.3 表示，晶粒内是长程有序的，界面中原子之间有很大的距离。他们测量了压缩后的纳米材料的 e⁺ 寿命谱，并和未压缩的纳米材料以及非晶态材料和晶态材料的寿命谱进行对比，其寿命谱见图 1.4，从中看到压缩的纳米材料(b)比未压缩的(a)寿命短，但(b)仍长于非晶态(c)和晶态(d)的寿命，这是由于纳米材料大量的界面中 e⁻ 密度低，有长寿命成分，寿命值和压缩程度有关。纳米材料中 e⁺ 寿命谱可分解为三种寿命成分，图 1.3 右图中给出了三种寿命成分所对应的位置。结果表明：(1)纳米材料大量的界面中 e⁻ 密度低，有长寿命的成分，寿命值与材料的压缩程度有关。(2)纳米材料中的 e⁺ 湮没寿命有三种寿命成分，其中 τ_1 对应于大小和晶体中空位大小相当的界面自由体积； τ_2 对应于含 10~15 个空位的空洞，空洞处在几个界面的交界处，用其它方法很难测到；长寿命成分 τ_3 是更大的空洞中 O-Ps 的形成证据。

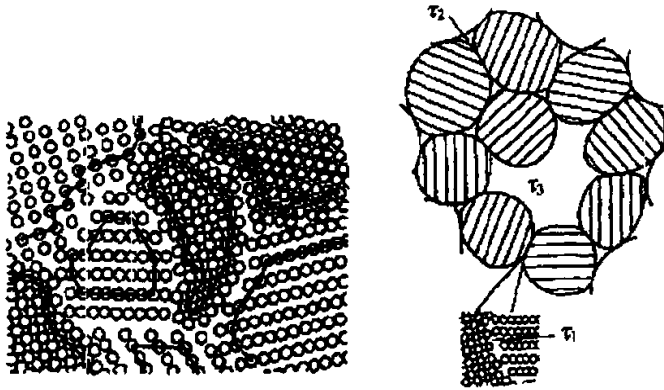


图 1-3 纳米材料的二维结构示意图(左)及三个寿命所对应的位置(右)

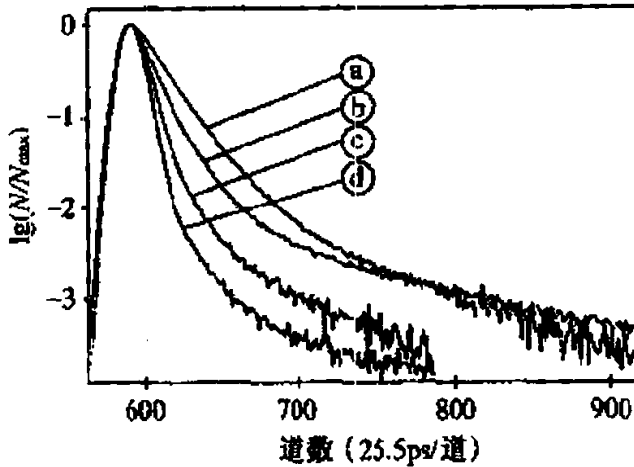


图 1-4 压缩前后纳米材料的寿命谱以及非晶态和晶态材料的寿命谱的对比
 (a)未压实的超细晶粒(纳米晶)Fe 粉末(晶粒约为 7nm); (b)压实后的纳米晶;
 (c)非晶 Fe_{85.2}B_{14.8}; (d)退火晶态 Fe

Qin 等在研究具有纳米大小晶粒的多晶 Ag 时证实⁶⁷, 所有的样品的一定的压力下得到的样品具有通常的特性, 即三寿命成分对应于三种类型的缺陷: 空位缺陷、空位团和大的空洞。I₁ 对应的变化意味着界面结构的变化, 其大小取决于空位缺陷的数量与体积。压力和退火对 e⁺湮没的影响是大的, I₁ 和 I₂ 随压力和退火温度的增加而不可逆转地减小, 说明空位和空位团在力学上和热力学上是不稳定的, 所以把它们作为纳米 Ag 的结构单元是不合适的。纳米 Ag 中的界面可以考虑为空位缺陷和正常的界面的重迭, 由于空位的数量和体积随外界条件的变化, 纳米 Ag 的界面可以以各种亚稳

态而存在。这意味着界面结构由总的随机态到完全有序态之间的分布，取决于空位缺陷的数量和体积。寿命谱揭示纳米 Ag 的形成过程可以粗略地分为三个阶段：①界面的形成阶段(压实压强 $p \leq 0.6\text{GPa}$)，②三种缺陷的快速消除阶段($0.6\text{GPa} < p < 1.1\text{GPa}$)，③总缺陷的逐步消除($p > 1.1\text{GPa}$)，基于这种结果得到的纳米 Ag 密度临界近似为 96%，认为多晶形态仍是体纳米材料的结构模型。不同压力下压实的纳米 Ag 的寿命谱，数据显示在压强 $p=0.6\text{GPa}$ 时完全形成了界面。

苏爱国等⁶⁸用 e^+ 寿命谱方法研究纳米 SnO₂ 和 SnO₂/SiO₂ 材料。他们认为在 SnO₂ 中有两类缺陷，一类是单空位大小的自由体积缺陷，对应短寿命 τ_1 ，另一类是由几个晶粒围成的十几个空位大小的微孔洞，对应于中等寿命 τ_2 。该材料中未发现大到能产生 Ps 的孔洞。纯纳米 SnO₂ 的退火可分为两个阶段：(1)从室温到 500℃， e^+ 几乎全部在界面缺陷中湮没，这一过程为界面原子结构的弛豫阶段，弛豫的结果是造成界面上空位大小缺陷的自由体积和微孔洞的尺寸都稍微增大。在这样较低的热处理温度下，晶粒长大较缓慢，经 500℃ 处理 2h 后，其平均晶粒仍不超过 15nm。(2)500~1000℃，特别是超过 700℃，晶粒长大明显，其平均晶粒直径逐渐接近 e^+ 的扩散长度，到 1000℃ 已超过 200nm。但此时仍存在较多的微空洞，证明用溶胶-凝胶法制备的纳米 SnO₂ 材料在短时间高温处理后还不能晶化成为完整的大晶粒 SnO₂ 材料。掺入 5wt.% 的 SiO₂ 后的 SnO₂ 材料的退火没有上面所说的两个阶段， e^+ 参数变化较平坦，这是由于材料中几乎没有晶态的 SiO₂ 存在，大量的 SiO₂ 以非晶态分散在纳米 SnO₂ 的表面，减少了烧结过程中纳米 SnO₂ 之间的扩散速率及数量。在 1000℃ 退火时晶粒约 60nm，这说明掺入 SiO₂ 抑制了纳米 SnO₂ 晶粒的长大。

在正电子寿命谱中，短寿命 τ_1 及中等寿命 τ_2 所对应的强度 I_1 及 I_2 还可以区别非晶及微晶样品的缺陷。在非晶态合金中 I_1 大约占 90% 以上，表示 e^+ 主要在小于一个空位的非晶缺陷中湮没；而在微晶样品中， I_2 大约占 90% 以上，表示在微晶中 e^+ 大部分在晶界区域中湮没，Ps 在微晶中所占的比例不大，在微晶中晶粒的完整性应该好于超细微晶。因此在超细微晶中我们可以看到同时存在着三种不同的微结构组元：长程有序、短程有序和“气体状”结构。

第3节 研究动机

由于 BaZrO₃ 的特性, 尤其是其介电性能的研究已有近 40 年的历史^{69,70}, 众多的研究小组对其制备及工艺都进行了广泛的研究^{42-52,71,72,73,74}。要得到具有高强度及完善的结构特性的高密度陶瓷, 制备具有高纯度且超细的粉体是至关重要的⁷⁵。通过不同的制备工艺如湿法、固相反应法等工艺化学合成 BaZrO₃ 的先驱物, 再经不同的热处理工艺进行处理, 可以获得高纯度的单相 BaZrO₃。

如前第一节所述, 现有多数方法制备的 BaZrO₃ 的粒径集中分布仍在微米量级以上, 烧结工艺的温度仍在 1000℃ 以上, 文献[50]虽然在 700℃ 的温度下便可以获得了纯相的 BaZrO₃ 粉体, 但是其粒径分布仍在 μm 以上; 文献[51]在 100℃ 的水热法获得具有纳米级的粉体, 但是随着热处理的时间延长, 团聚效应明显而使得最终的粉体的粒径增大到 μm 量级。因此粉体的粒径细化及对具有纳米尺度的粉体的团聚控制仍有大量的研究需要做。另外, 不管是固相反应法还是湿法, 工艺步骤较多, 这对于制备纯度高、分布均匀及粒度在纳米量级的 BaZrO₃ 不利。

文献[52]的研究结果提示我们, 在制备 BaZrO₃ 先驱物的过程中, 采用不同的洗剂或许对生成物的粒度及团聚控制会有不同的影响, 通过选择合适的洗剂或许可以找到一个适合于制备具有纳米量级 BaZrO₃ 粉体的工艺。

因此本研究以寻找制备纳米量级的 BaZrO₃ 粉体的工艺为目的, 尝试通过湿法, 如采用草酸盐共沉淀法等, 化学合成 BaZrO₃ 的先驱物, 以降低热处理温度, 抑制 BaZrO₃ 相粒度的长大; 通过选择不同的洗剂, 以达到控制团聚有效的作用; 探索对于 BaZrO₃ 先驱物合适的热处理工艺, 控制粉体在烧结过程中的团聚, 以获得纳米量级、纯相、分散均匀、粒径分布集中的 BaZrO₃ 粉体。

本研究将利用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)及正电子湮没寿命测量等技术研究先驱的粒径与制备工艺的关系, 借以热分析技术的热重分析(TG)及差热分析(TDA)等手段研究其在不同条件下的合适的热处理工艺, 通过 SEM、TEM、XRD 等实验技术研究其成份及微结构。

第二章 实验

第1节 BaZrO₃ 粉体的制备

一、草酸盐共沉淀法制备含 Ba²⁺ 及 Zr⁴⁺ 的胶体

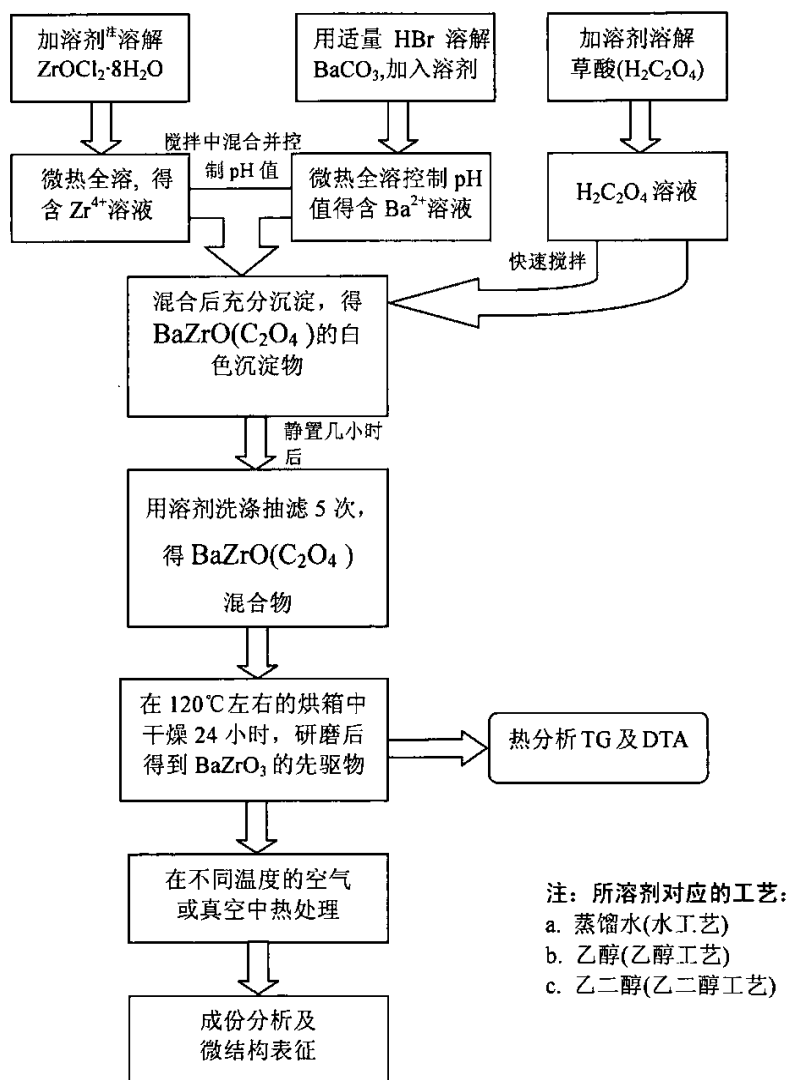
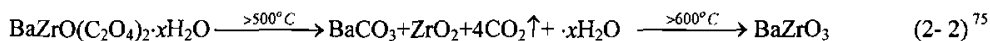
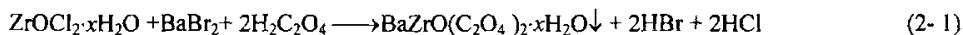


图 2-1 草酸盐工艺制备 BaZrO₃ 及分析流程示意图

草酸盐共沉淀法 BaZrO₃ 的制备主要基于以下反应:



如图 2-1 的流程图所示, 根据式(2-1)及(2-2), 按化学配比称量各反应物, 选取并量取适量的三种不同的溶剂(水、乙醇、乙二醇)。三种不同的溶剂所对应的三种工艺分别如下所述:

1. 水工艺(W):

(1) 用 100ml 的蒸馏水作溶剂溶解按化学配比称量的 13.984g 分析纯的 ZrOCl₂·8H₂O, 微热, 得澄清的含 Zr⁴⁺溶液。

(2) 用 300ml 的蒸馏水溶解 16.412g 分析纯的 H₂C₂O₄, 得草酸溶液。

(3) 用约 13ml 分析纯的 HBr 溶解 8.564g 分析纯的 BaCO₃, 微热, 加适量蒸馏水, 得澄清的含 Ba²⁺溶液。

(4) 参照图 2-1 的步骤, 将(1)中含 Zr⁴⁺及(3)中 Ba²⁺的两种溶液搅拌、混和, 然后将此混和液倒入快速搅拌的草酸溶液(2), pH~2-3, 滴进氨水, 控制 pH 值在 5 左右, 使反应物完全沉淀, 约 15min 后得到白色的沉淀物。将胶体静置约干小时后, 将沉淀物用蒸馏水清洗并在负压的情况下过滤(如图 2-2 所示), 重复操作 5 次以上, 直至滤液澄清为止。

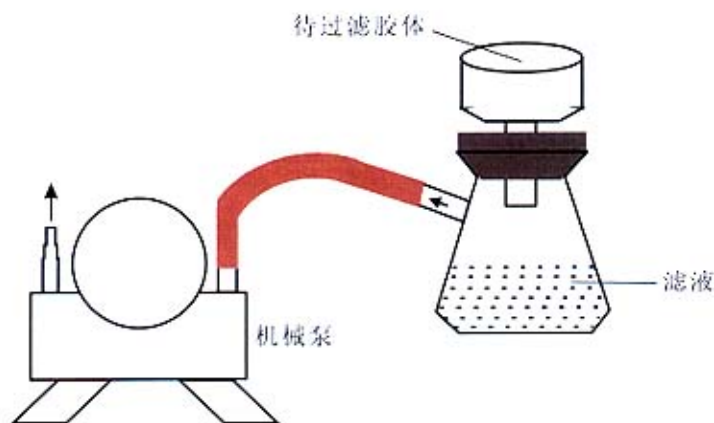


图 2-2 过滤沉淀物的装置示意图

2. 乙醇工艺(E):

(1) 用 80ml 的乙醇作溶剂溶解按化学配比称量的 13.984g 分析纯的 ZrOCl₂·8H₂O, 微热, 得澄清的含 Zr⁴⁺溶液, pH~2。

(2) 用 300ml 的乙醇溶解 16.412g 分析纯的 H₂C₂O₄, 得草酸溶液。

(3) 用约 13ml 分析纯的 HBr 溶解 8.564g 分析纯的 BaCO₃, 微热, 加适量乙醇, 得澄清的含 Ba²⁺溶液, pH~3。

(4) 参照图 2-1 的步骤, 将(1)中含 Zr⁴⁺及(3)中 Ba²⁺的两种溶液搅拌、混和, 然后将此混和液倒入快速搅拌的草酸溶液(2), 控制 pH 值在 3 左右, 使反应物完全沉淀, 约 15min 后得到白色的沉淀物。将胶体静置约干小时后, 将沉淀物用乙醇清洗并在负压的情况下过滤(如图 2-2 所示), 重复操作 5 次以上, 直至滤液澄清为止。

3. 乙二醇工艺(G):

(1) 用 80ml 的乙二醇作溶剂溶解按化学配比称量的 13.984g 分析纯的 ZrOCl₂·8H₂O, 微热, 得澄清的含 Zr⁴⁺溶液, pH~3。

(2) 用 300ml 的乙二醇溶解 16.412g 分析纯的 H₂C₂O₄, 得草酸溶液。

(3) 用约 13ml 分析纯的 HBr 溶解 8.564g 分析纯的 BaCO₃, 微热, 加适量乙二醇, 得澄清的含 Ba²⁺溶液, pH~2。

(4) 参照图 2-1 的步骤, 将(1)中含 Zr⁴⁺及(3)中 Ba²⁺的两种溶液搅拌、混和, 然后将此混和液倒入快速搅拌的草酸溶液(2), 控制 pH 值保持在 2~3, 使反应物完全沉淀, 约 15min 后得到白色的沉淀物。将胶体静置约几小时后, 将沉淀物用乙醇清洗并在负压的情况下过滤(如图 2-2 所示), 重复操作 5 次以上, 直至滤液澄清为止。

二、热处理

将过滤后得到的固状反应物在 120℃左右的烘箱中加热 24 小时, 除去生成物中低沸点的水份并使有机物预分解, 然后把得到的生成物用研钵研磨 30 分钟左右, 得到 BaZrO₃ 的粉体先驱物。

为了研究真空热处理工艺对团聚控制的影响、以及在该工艺条件下对 BaZrO₃ 相

形成及其对 BaZrO₃ 粉体粒度与分布、分散度等的影响，在热处理工艺时增加了真空热处理工艺。真空热处理在真空的石英管中进行，用机械泵抽真空并使其真空度保持在 10⁻²bar 左右。

将 BaZrO₃ 的先驱物分别置于敞开式的反应皿并在不同的温度(500-1000℃)、不同气氛(真空(记为 V)和空气中(记为 A))、或在两种不同的气氛中先后处理不同的时间，得到如表 2-1 所示的各种标记的样品，如水工艺的先驱物在真空中 700℃处理 2 小时记为 W700V2；G 工艺的先驱物在真空中 700℃处理 2 小时再在 700℃空气中处理 2 小时记为 G700V2+700A2，类推。

表 2-1 利用共沉淀法在不同工艺下所制备的样品标记号

气氛	温度(℃)	处理时间 5 小时		
		水工艺(W)	乙醇工艺(E)	乙二醇工艺(G)
空气 (A)	500	W500A5	E500A5	G500A5
	600	W600A5	E600A5	G600A5
	700	W700A5	E700A5	G700A5
	800	W800A5	E800A5	G800A5
	900	W900A5	E900A5	G900A5
真空 (V)	处理时间 2 小时			
	600	W600V2	E600V2	G600V2
	700	W700V2	E700V2	G700V2
	800	W800V2	E800V2	G800V2
	900	W800V2	E800V2	G800V2
真空 (V) + 空气 (A)	t℃(t=600、700、800、900)真空中热处理 2 小时后， 再在空气中处理 2 小时			
	600	-	EtV2+600A2	GtV2+600A2
	700	-	EtV2+700A2	GtV2+700A2
	800	-	EtV2+800A2	GtV2+800A2
	900	-	EtV2+900A2	GtV2+900A2

第2节 BaZrO₃ 的成相分析与微结构表征

为了清楚了解三种不同工艺制备的 BaZrO₃ 先驱物的分解过程及 BaZrO₃ 的成相温度等影响工艺的关键因素, 本文使用美国 P-E 公司的 DTA 1700 差热分析仪进行了 TG 及 DTA 测量实验, 实验在空气中进行, 升温速率为 10°C/min., 气流速率为 45cc/min.。

将经不同工艺热处理后各种生成物的粉末分别在国产的 BD90-X 射线衍射仪或日本的 D/MAX2200 XRD(Cu K α 射线)进行了 XRD 分析。

将样品的粉末通过 JEOL JEM-200CX 透射电子显微镜(TEM)对生成物进行了形貌观察。

为了分析不同工艺所得到的样品颜色的区别是否由于碳元素引起的, 在 P-E 元素分析仪分别对 W、E 和 G 工艺在同一热处理条件下得到的样品进行了 C、H、N 的含量分析。

通过 Canberra 公司产的正电子寿命谱仪对不同工艺的生成物进行了正电子寿命谱研究。

第三章 实验结果与讨论

第1节 实验结果

一、 TG 与 TDA 测量结果

W、E、G 三种溶剂工艺得到的粉体先驱物的 TG 及 DTA 结果分别如图 3-1、3-2 和 3-3 所示。

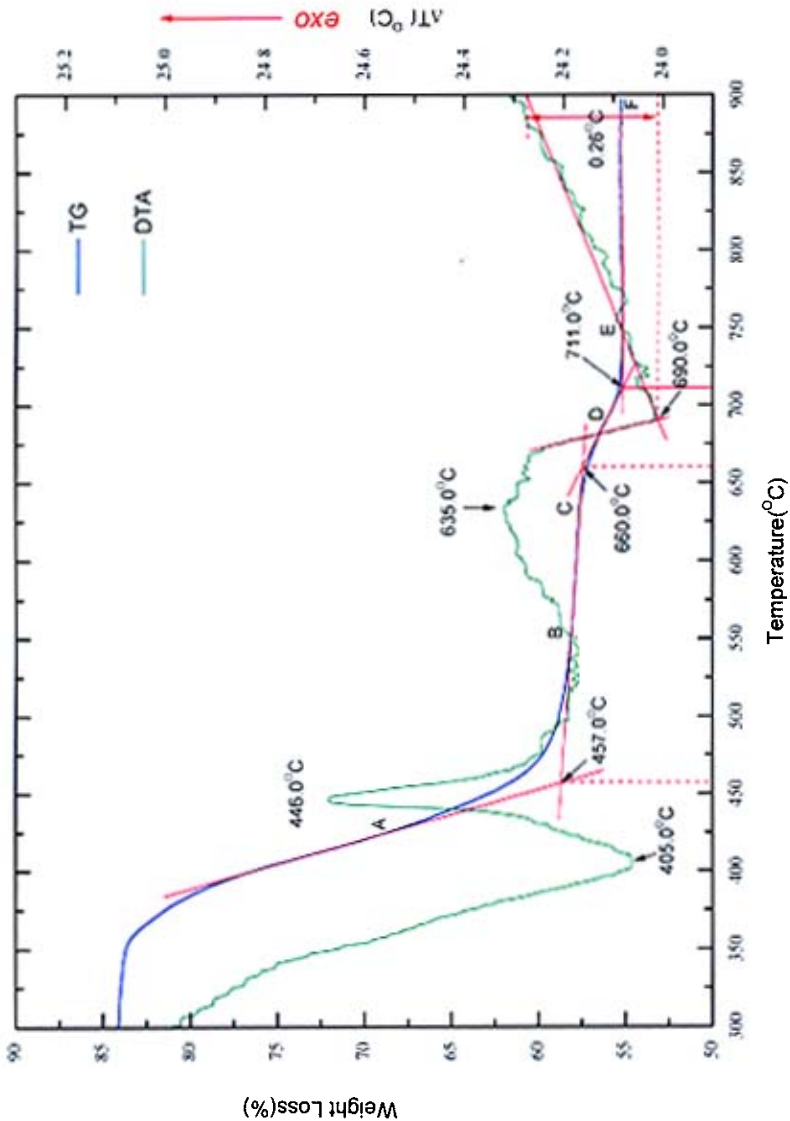


图 3-1 W 工艺制备的先驱物的 TG 及 DTA 图

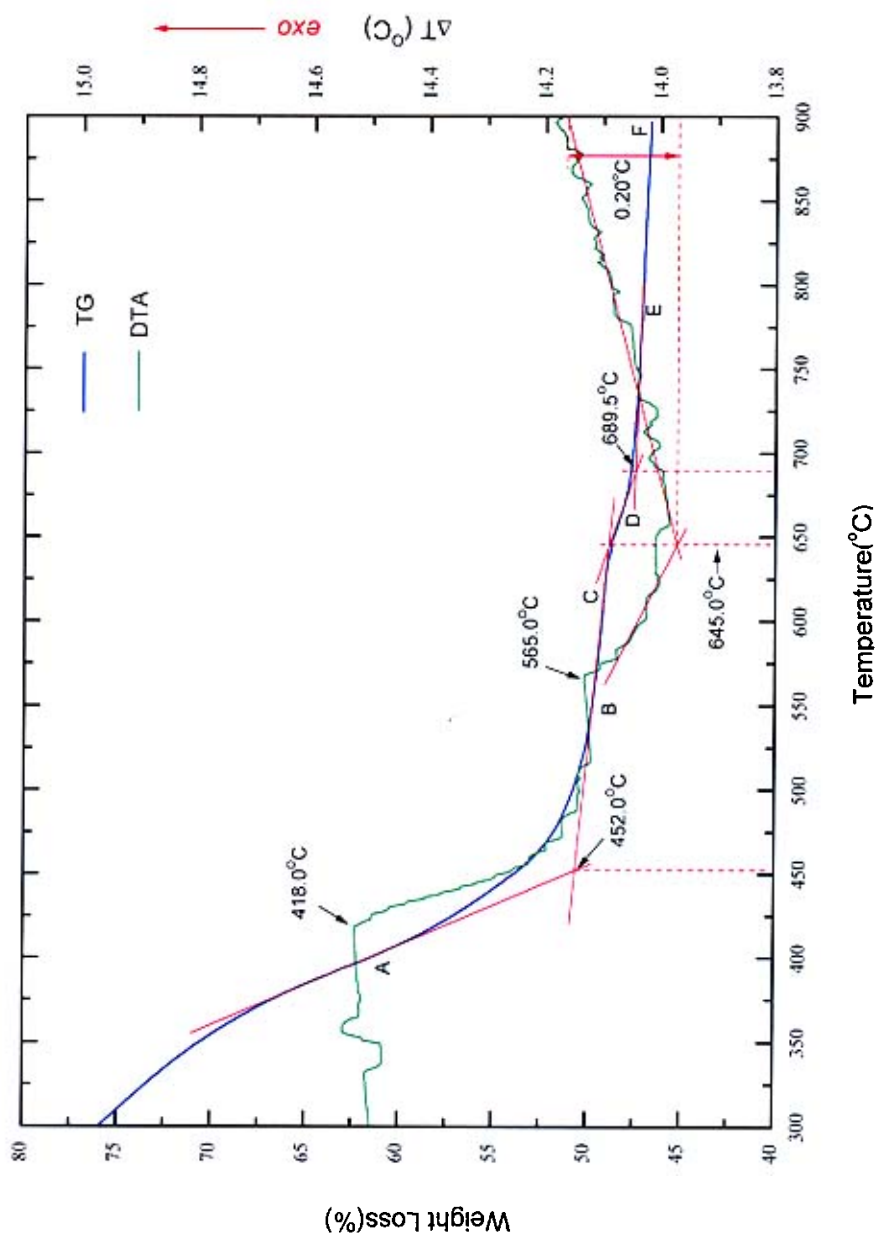


图 3-2 E 工艺制备的先驱物的 TG 及 DTA 图

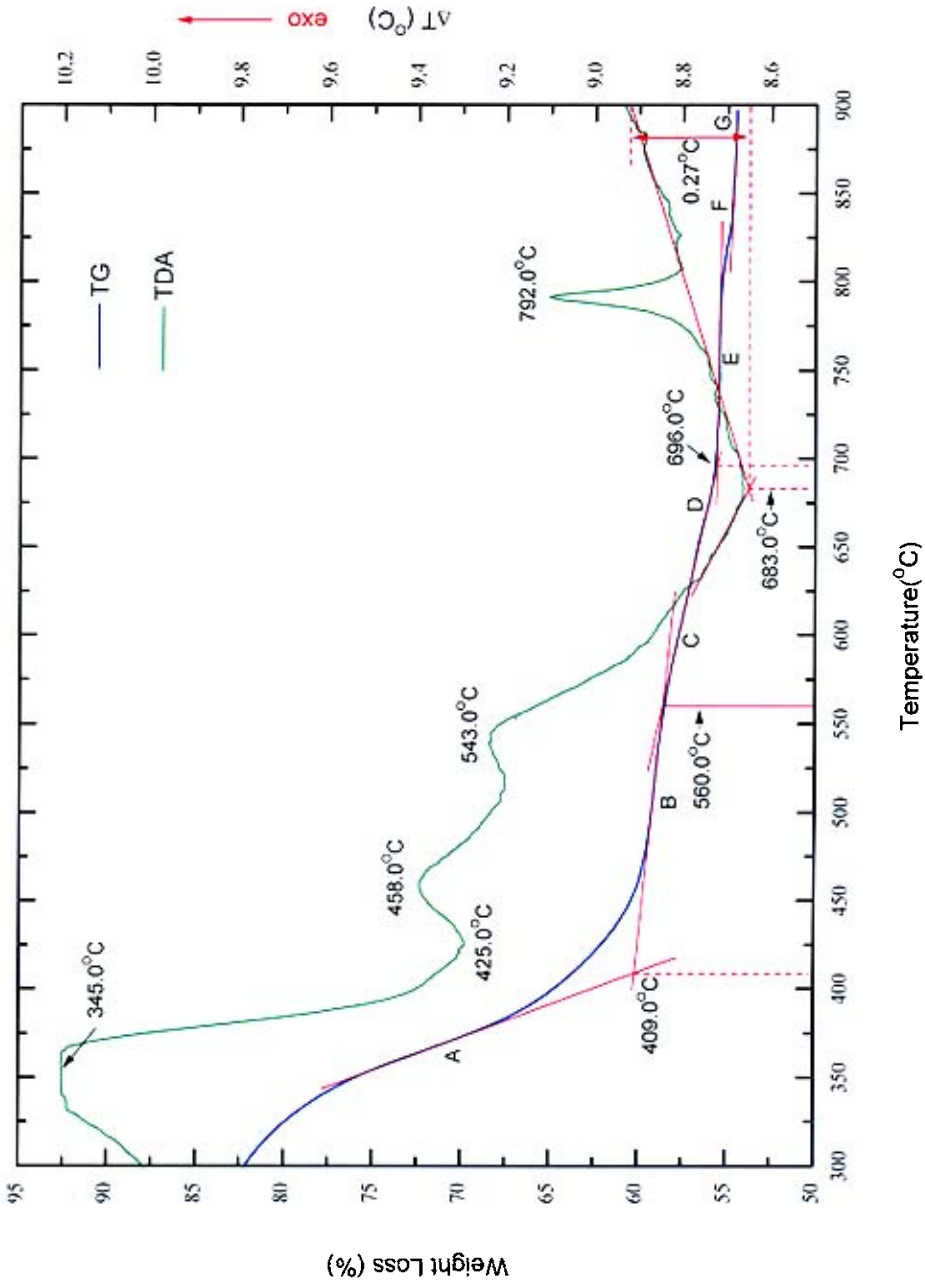


图 3-3 G 工艺制备的先驱物的 TG 及 DTA 图

二、 XRD 的结果

将 W、E 及 G 三种工艺制得的粉体在空气中从 500℃ 到 900℃ 每隔 100℃ 分别加热 5 小时，得到的生成物所对应的 X 射线衍射结果见图 3-4。

图 3-5 和图 3-6 分别是在 600℃ 的空气及真空的气氛中热处理后 5 小时、900℃ 的空气及真空的气氛中热处理后 2 小时后的 X 射线衍射结果。

从 XRD 的结果可以算得不同衍射峰的半高宽，表 3-1 是根据图 3-4、3-5、3-6 算得的 BaZrO₃ 粉体在(110)的衍射峰($2\theta=30.16^\circ$)，经洛仑兹拟合后的半高宽(FWHM) B_M 。

表 3-1 不同工艺处理后的 BaZrO₃ 粉体在(110)衍射峰经洛仑兹拟合后的(FWHM)

气氛	温度(°C)	W 工艺 (°)	E 工艺 (°)	G 工艺 (°)
空气	900	0.21±0.01	0.24±0.01	0.32±0.02
	800	0.24±0.02	0.27±0.01	0.41±0.03
	700	0.20±0.02	0.27±0.02	0.44±0.04
	600	0.23±0.01	0.22±0.02	-
真空	900	0.47±0.04	0.25±0.02	0.42±0.02
	600	0.29±0.03	0.25±0.02	-

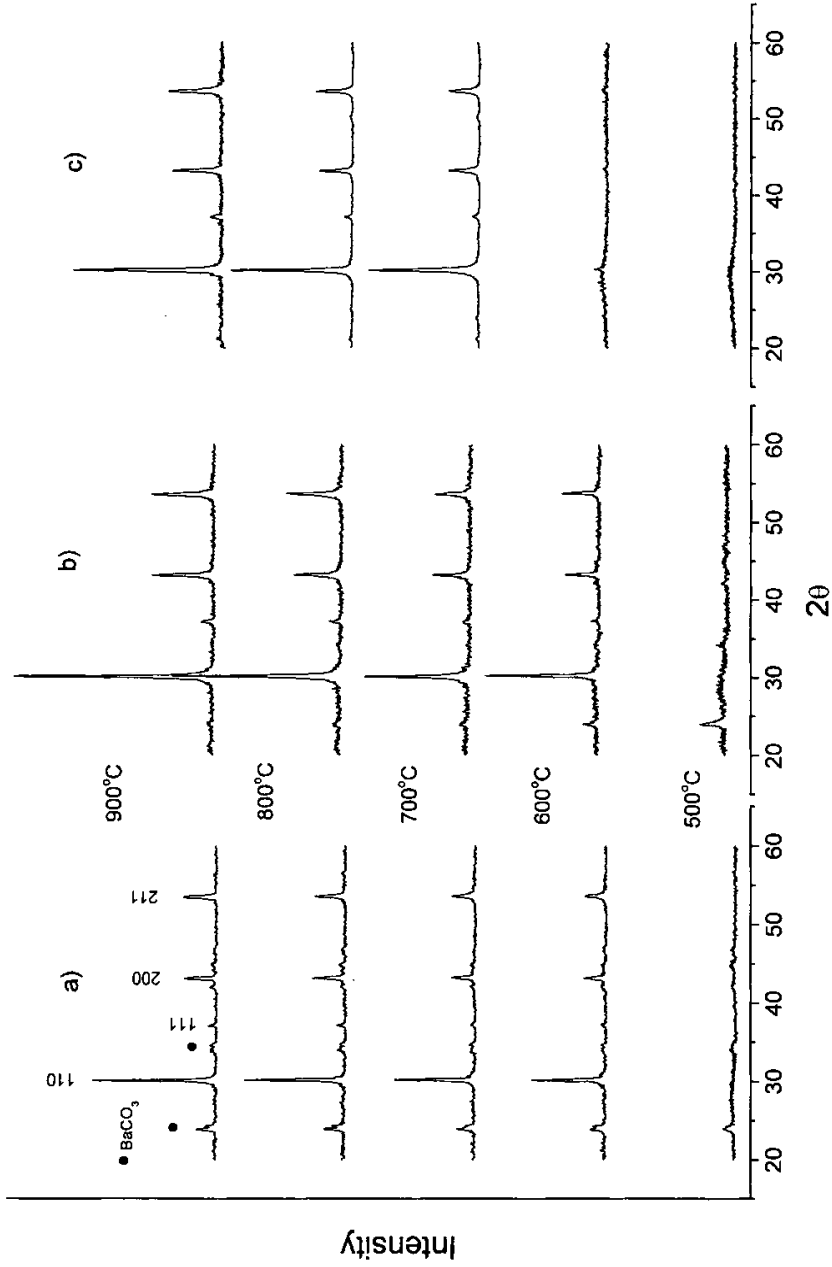


图 3-4 a)W 工艺、b)E 工艺、c)G 工艺的先驱物样品分别在 500、600、700、800 及 900°C 的空气中热处理 5 小时后的 XRD 图

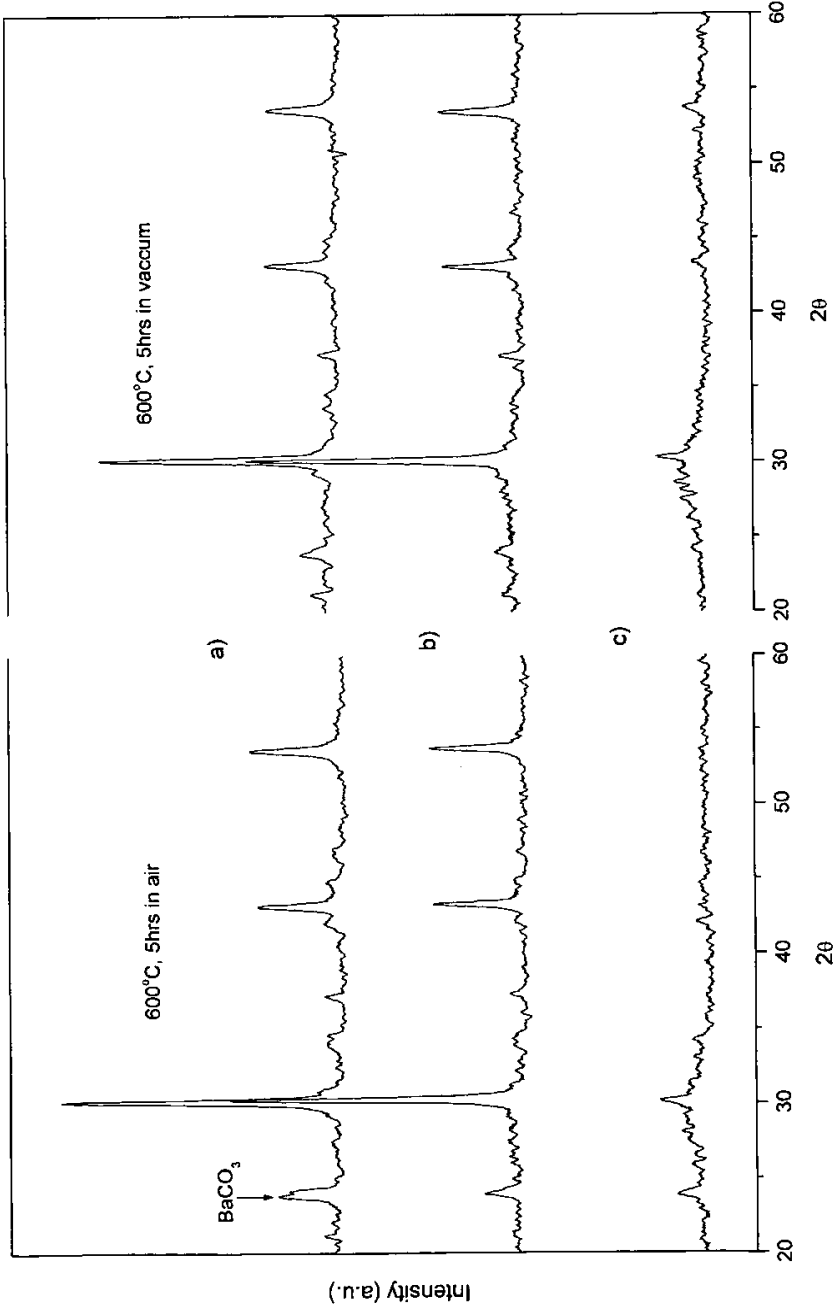


图 3-5 a)W 工艺、b)E 工艺、c)G 工艺的先驱物样品分别在 600°C 的空气及真空中热处理 5 小时后的 XRD 图

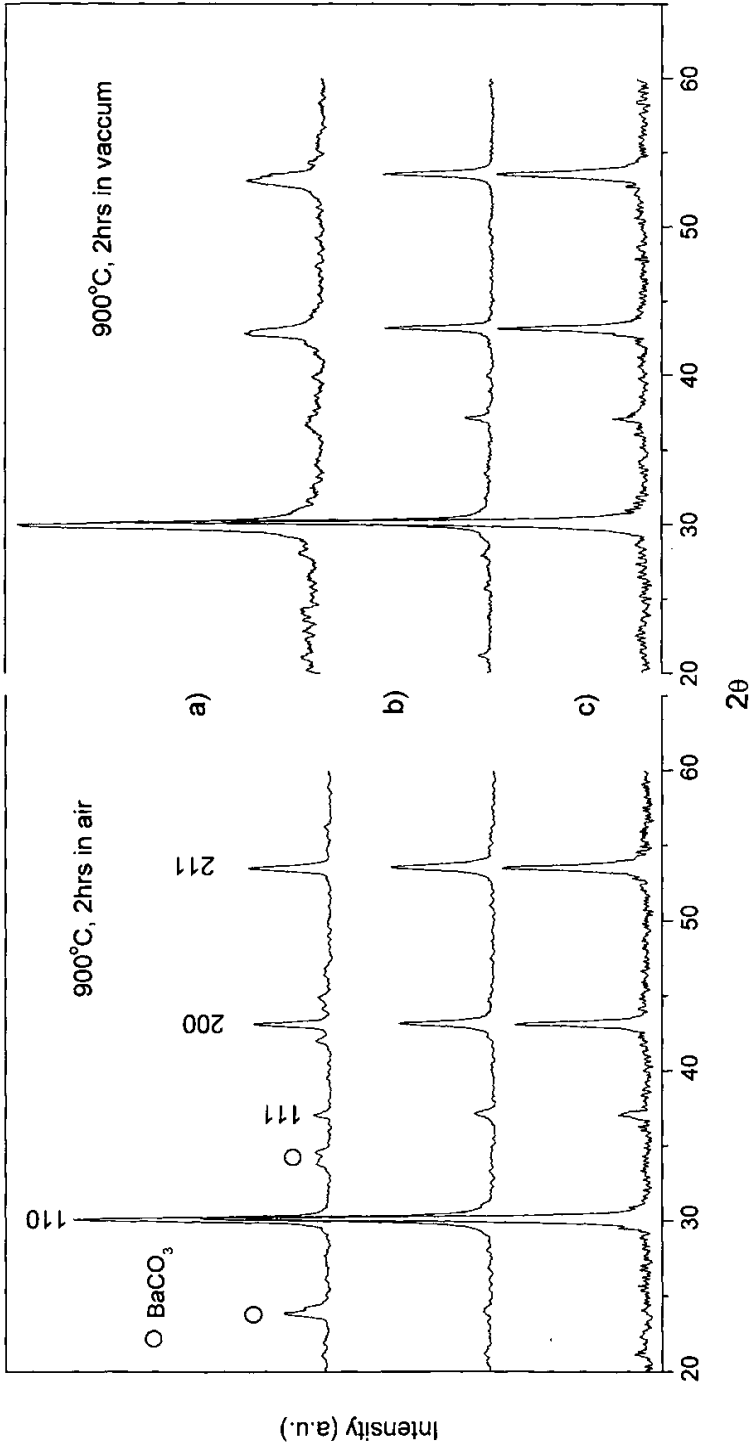


图 3-6 a)W 工艺、b)E 工艺、c)G 工艺的先驱物样品分别在 900°C 的空气及真空中热处理 2 小时后的 XRD 图

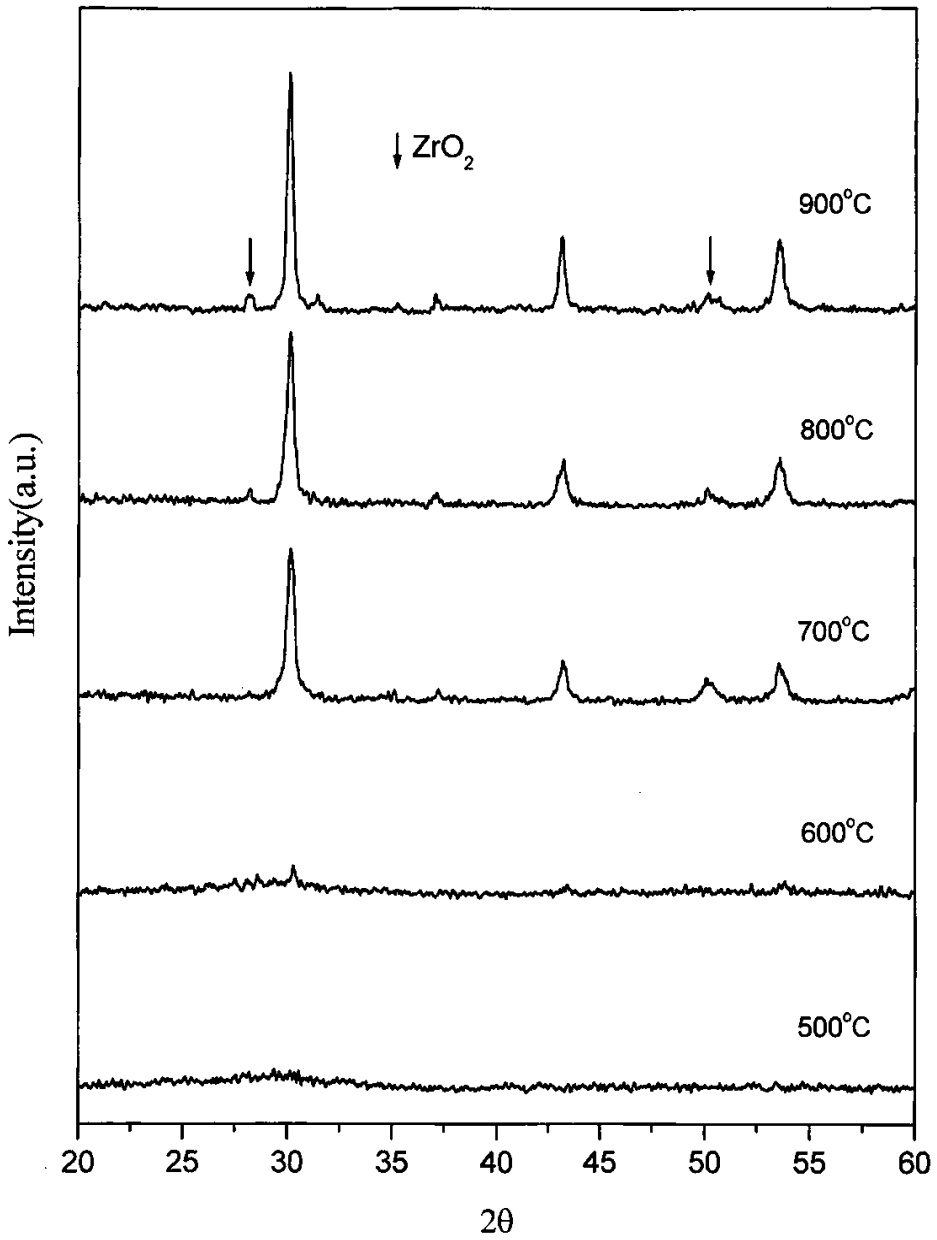


图 3-7 G 工艺先驱物样品在 500、600、700、800 及 900°C 的空气中热处理 2 小时后的 XRD 图

根据表 3-1 的结果，由谢乐公式

$$D_{hkl} = k \lambda / B \cos \theta = k \lambda / (B_M - B_S) \cos \theta \quad 3-1$$

可以计算出粉体的平均晶粒度，相应的计算结果如表 3-2。上式中，B_M 为实测半高宽(FWHM)，B_S 为仪器在所对应的衍射峰处造成的宽化值，本实验结果取 0.12°；k 为形状因素，对于立方晶系，k 取 0.94；λ_{Cu, Kα} = 1.5418 Å；角度单位在计算时转为弧度。

表 3-2 由表 3-1 半高宽计算出相应的平均晶粒度(nm)：

气氛	温度(°C)	水工艺(W)	乙醇工艺(E)	乙二醇工艺(G)
空气	900	97±10	72±6	43±4
	800	72±12	57±4	30±3
	700	108±27	57±8	27±3
	600	78±7	86±17	-
真空	900	25±3	66±10	29±2
	600	51±9	66±10	-

对于乙二醇工艺，在 pH 值控制不适当时易会有 ZrO₂ 相的生成，即使在 900°C 高温的空气中烧结 5 小时后，ZrO₂ 相依然存在，见图 3-7，甚至在经过 900V2+1000A2 的处理后，所含的 ZrO₂ 杂相也无法消除，见图 3-8。适当控制 pH 值使溶液中的 Ba²⁺ 和 Zr⁴⁺ 充分沉淀，可以消除这一现象，见图 3-4c 的结果。

为了获得纯相的 BaZrO₃ 纳米粉体，研究真空处理工艺对 BaZrO₃ 粒径的影响，以及真空中处理后得到的黑色粉体中对 BaZrO₃ 生长的作用，弄清图 3-1、3-2 和 3-3 中的热分析结果与 C 的氧化过程的关系，对 E 及 G 两种工艺制备的先驱物做了以下的热处理：将真空中处理后的样品分别在不同的温度下再处理 2 小时，对应的样品标记见表 2-1，然后再将在真空中处理 2 小时后的样品再在空气中处理 2 小时，相应的颜色变化见表 3-3。

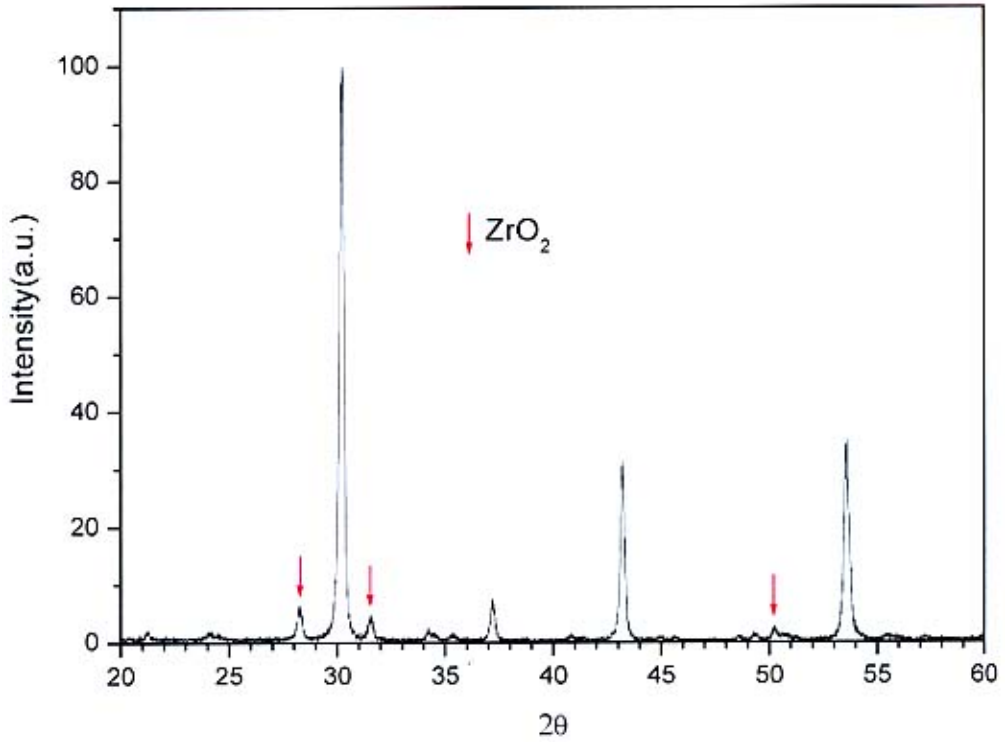


图 3-8 G900V2+1000A2 的 XRD 图

图 3-9 是 G 工艺在 700℃真空中热处理 2 小时后，再分别在 600、700、800 及 1000℃的真空中热处理 2 小时的 XRD 图。图 3-10 至 3-12 是 E 工艺分别在 700、800 及 900℃的真空中热处理 2 小时后再在 700、800 及 1000℃的空气中处理 2 小时的 XRD 结果。

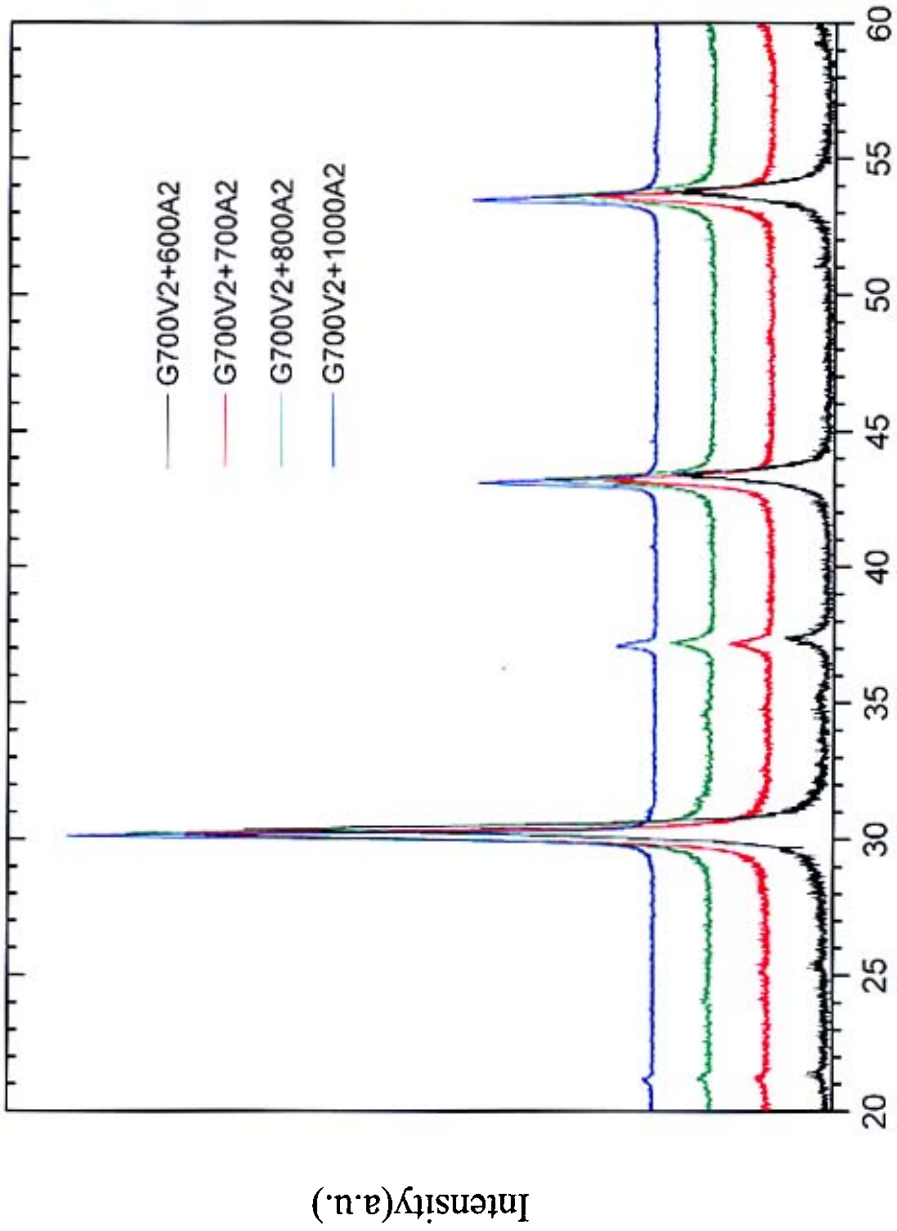


图 3-9 G 700V2 后, 再分别 600A2、700A2、800 A2 及 1000 A2 处理的 XRD 图

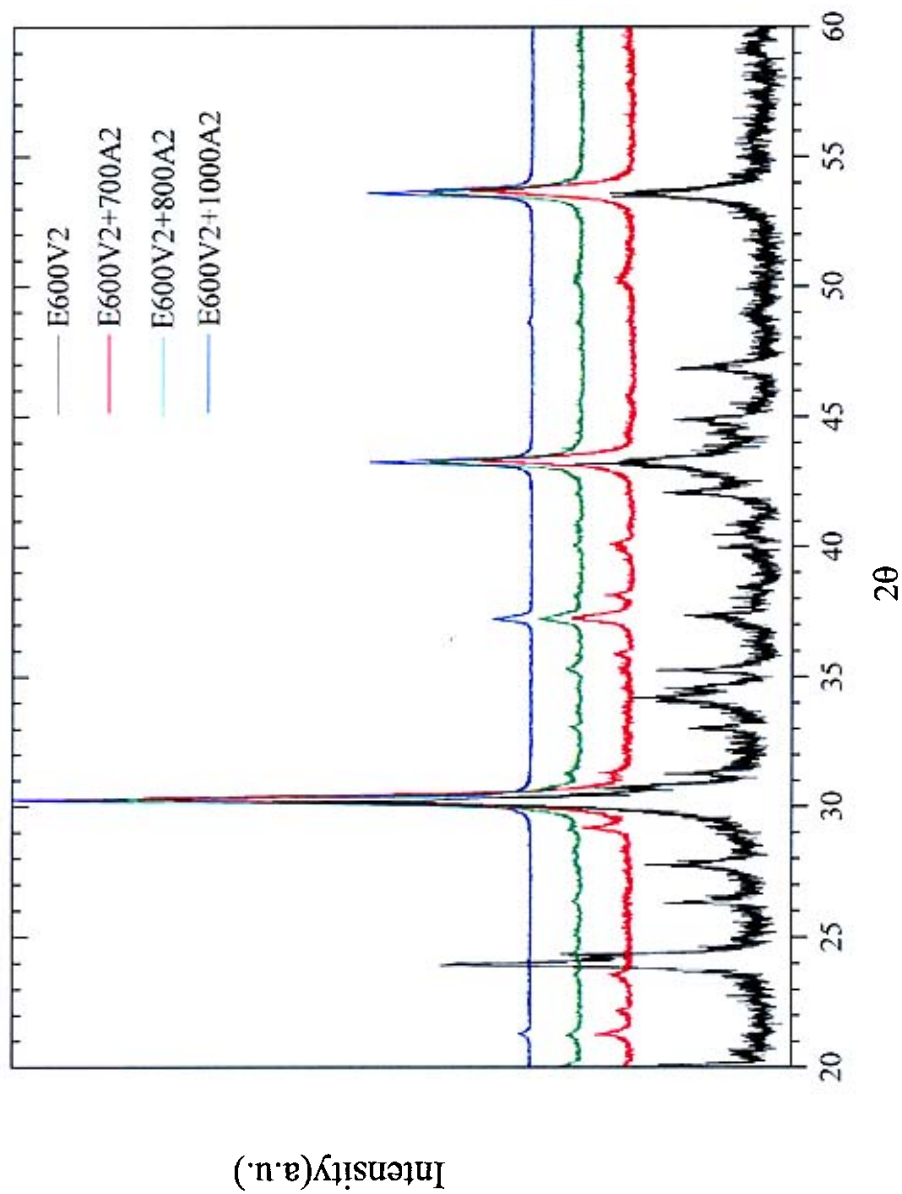


图 3-10 E 600V2 后, 再分别 700A2、800 A2 及 1000 A2 处理的 XRD 图

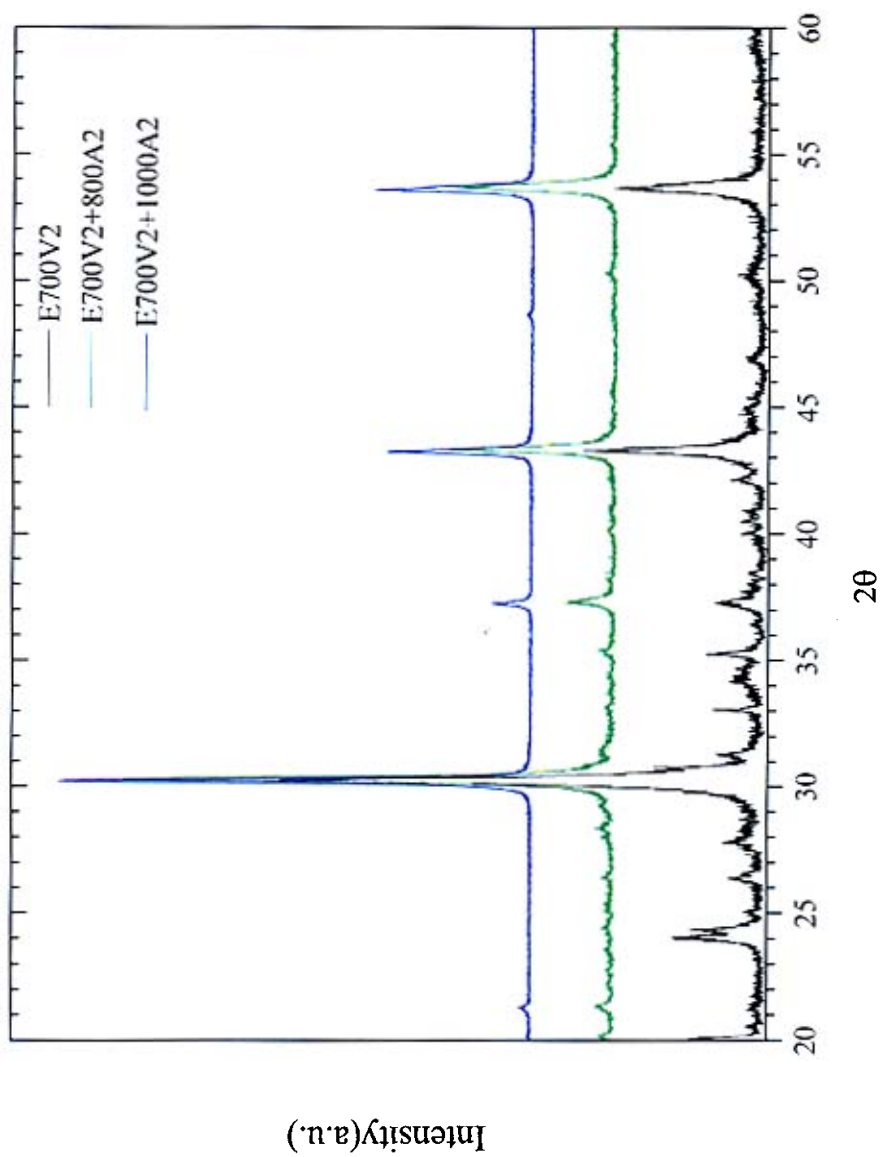


图 3-11 E 700V2 后, 再分别 800 A2 及 1000 A2 处理的 XRD 图

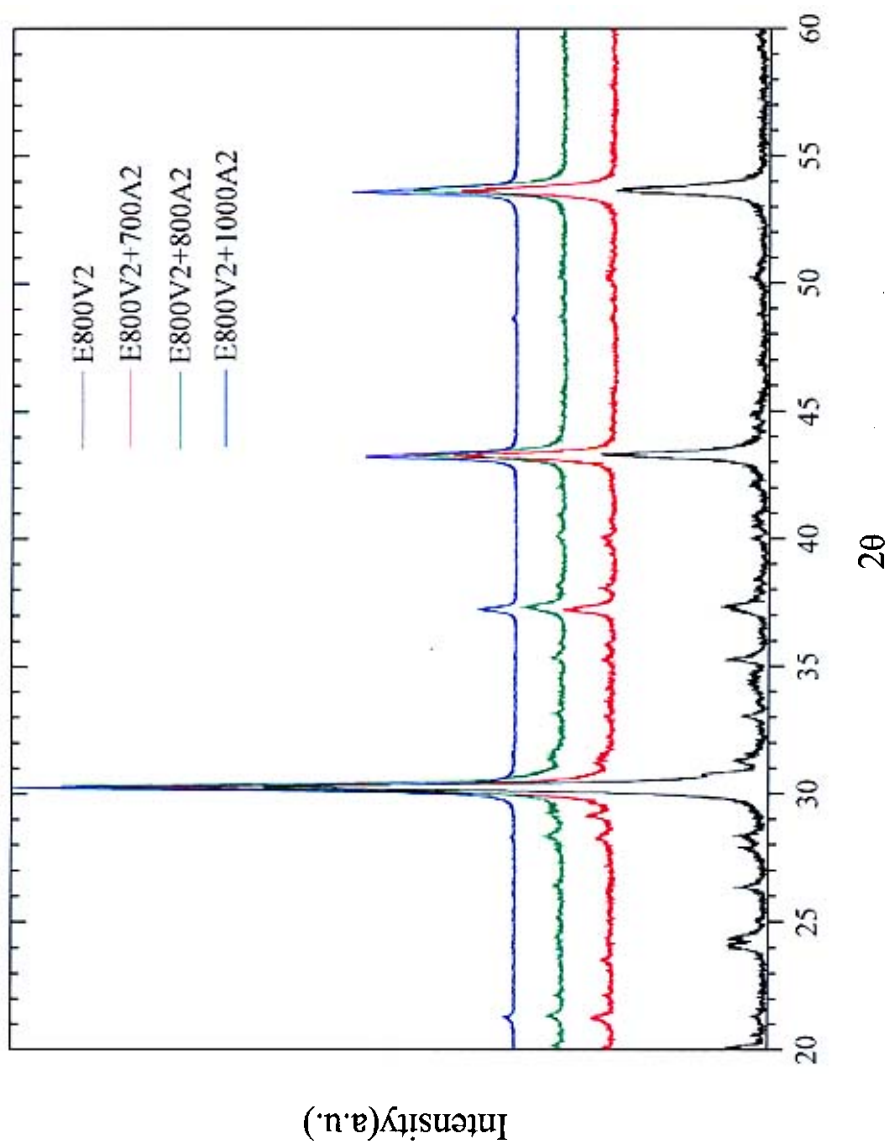


图 3-12 E 800V2 后, 再分别 700A2、800 A2 及 1000 A2 处理的 XRD 图

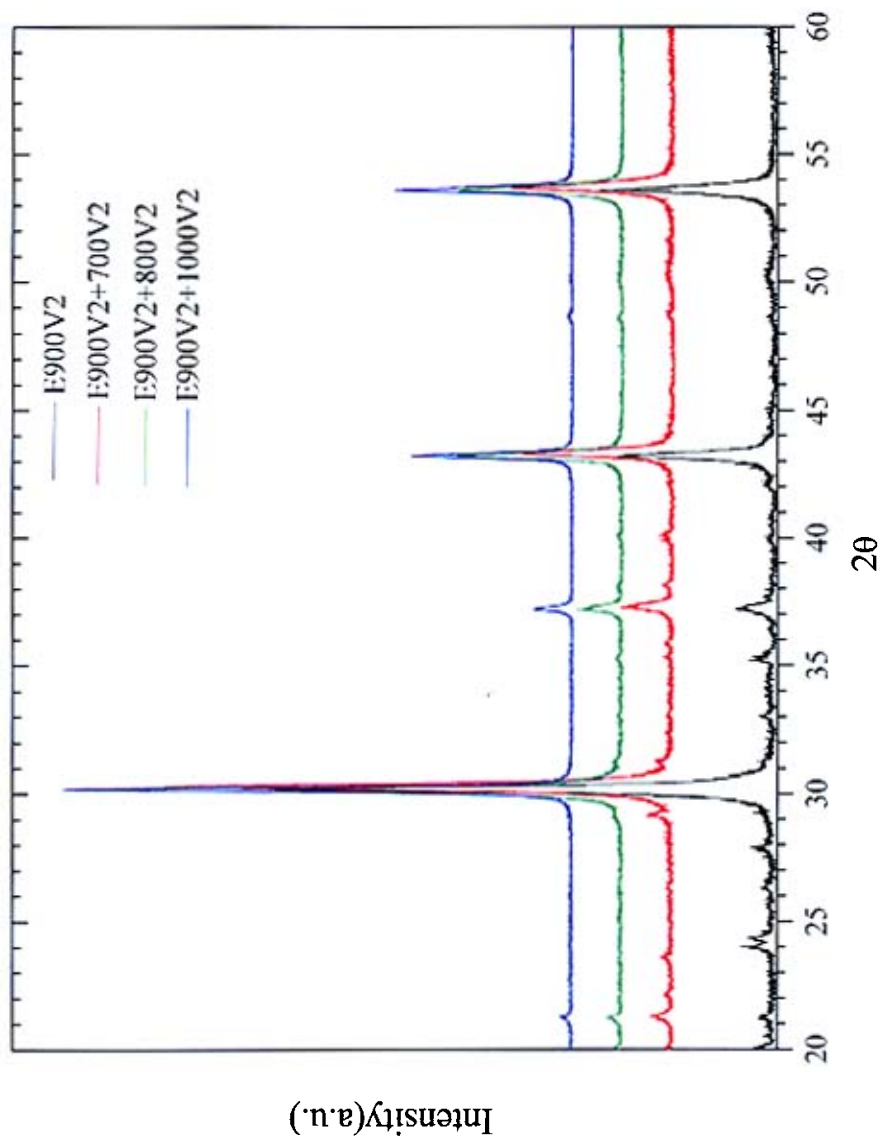


图 3-13 900V2 后, 再分别 700A2、800 A2 及 1000 A2 处理的 XRD 图

根据图 3-9 至 3-13 的 XRD 结果，将其(110)衍射峰的半高宽(FWHM)整理成表，见表 3-3 所列，据此计算的样品平均晶粒度如表 3-4 所列。

表 3-3 图 3-9 至 3-13 XRD 结果对应的(110)衍射峰的半高宽(FWHM)(°)

后续工艺 首次工艺	无	600A2	700A2	800A2	1000A2
E600V2	0.30	-	0.33	0.28	0.21
E700V2	0.47	-		0.28	0.21
E800V2	0.31	-	0.29	0.28	0.20
E900V2	0.28	-	0.28	0.24	0.20
G900V2	-	0.50	0.36	0.26	0.22

注：作为各工艺所得的生成物的半高宽比较，表中忽略了误差的计算。

三、 处理工艺与生成物的颜色

从热处理实验结果发现，不同工艺制备的样品在一定温度下的不同气氛时的生成物的颜色有区别。

在 600-900℃ 的真空中处理 2 小时后，W、E、G 三种工艺的样品颜色依次为黑色、灰色、浅白，随着温度升高时，颜色有所变浅。将 E、G 工艺对应的样品在空气中 600-1000℃ 煅烧 2 小时后，其颜色都变为白色，见表 3-4。

表 3-4 生成物的颜色对照表

溶剂工艺 热处理工艺		特征描述		
		W 工艺 颜色	E 工艺 颜色	G 工艺 颜色
真空 (V) 2h	600℃	●	浅白	●
	700℃	●	浅白	●
	800℃		白	●
	900℃	浅白	白	●
空气 (A) 5h	500℃	●	浅白	●
	600℃	●	浅白	●
	700℃	浅白	浅白	
	800℃	白	白	白
700V2 后空气 (A)中 再处理 2h	600℃	-	白	白
	700℃	-	白	白
	800℃	-	白	白
	900℃	-	白	白

四、 元素分析的结果

表 3-5 是对 W600V2、E600V2 及 G600V2 样品进行 C、H、O 分析后得到的 C 含量的结果：

表 3-5 三种工艺在 600V2 条件热处理后样品的 C 含量

含量 \ 工艺	W600V2	E600V2	G600V2
C 含量(%)	1.5	在探测范围之外	4.0

五、 TEM 的观察结果

如图 3-14 至 3-17 所示的是在不同工艺条件下得到的 BaZrO₃ 的 TEM 图，详细工艺见各图相应的图题所标注。

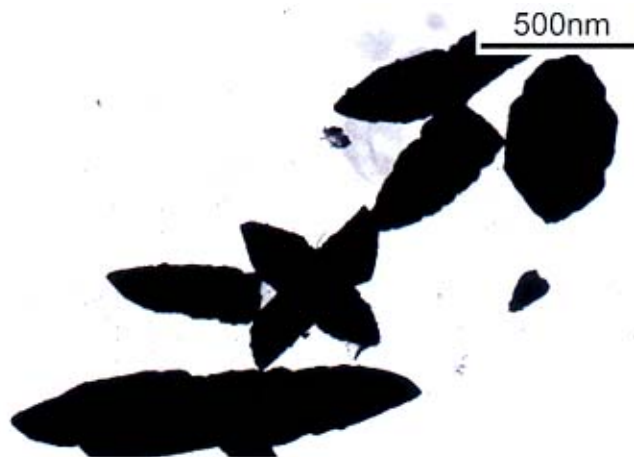
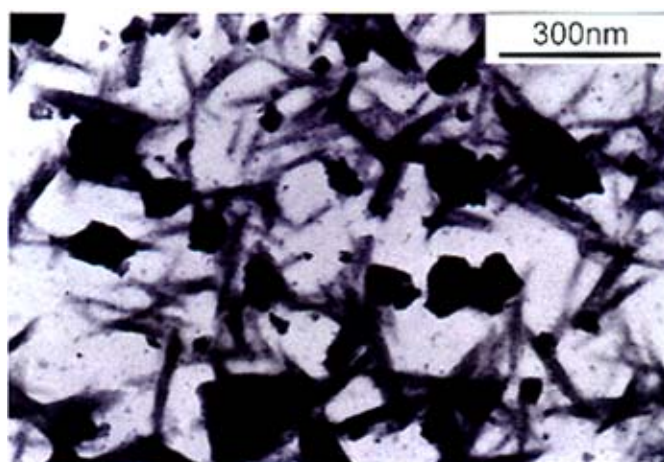


图 3-14a W900A5 工艺制备的样品的 TEM 图



(b)

图 3-14b W900V5 工艺制备的样品的 TEM 图

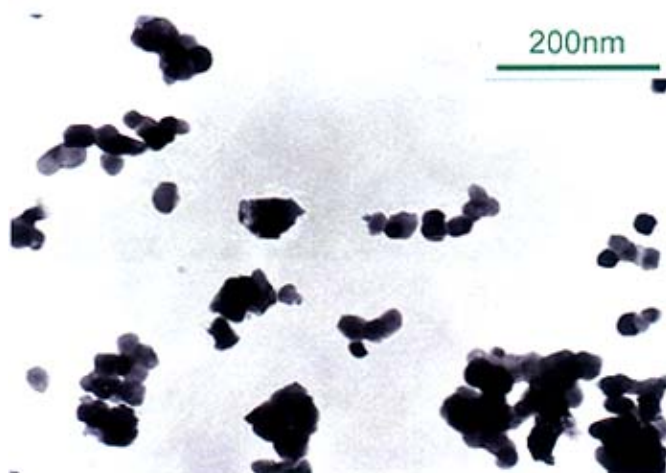
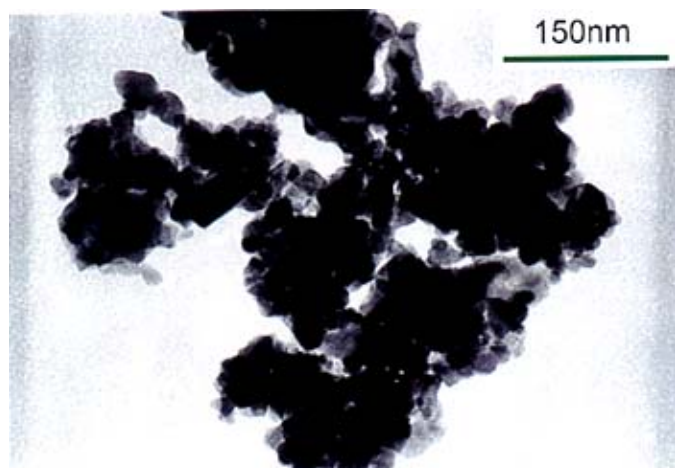
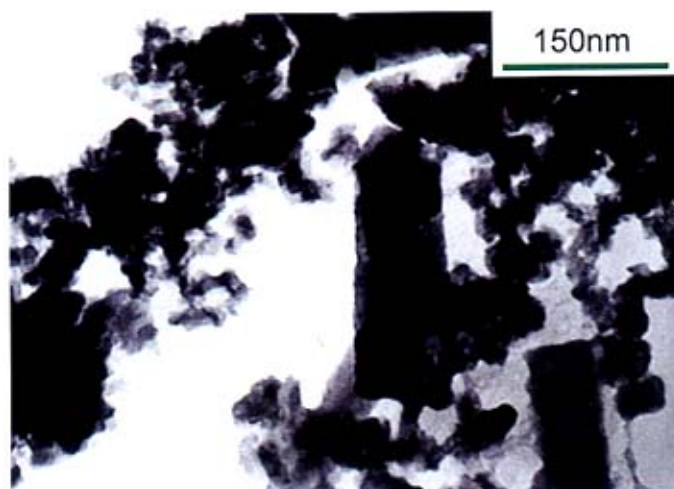


图 3-15 E900V5 工艺制备的样品的 TEM 图

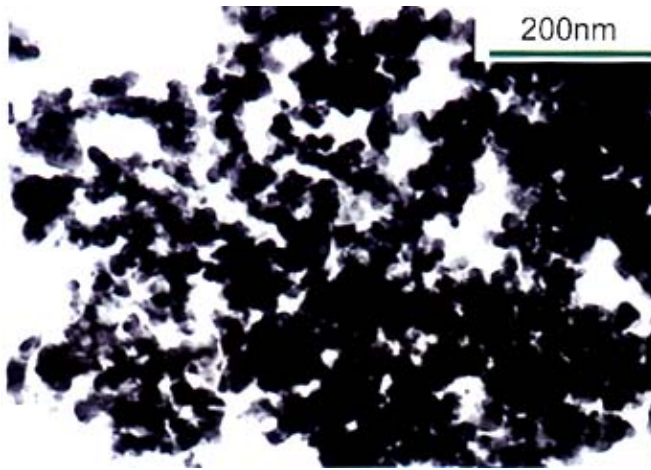


(a)

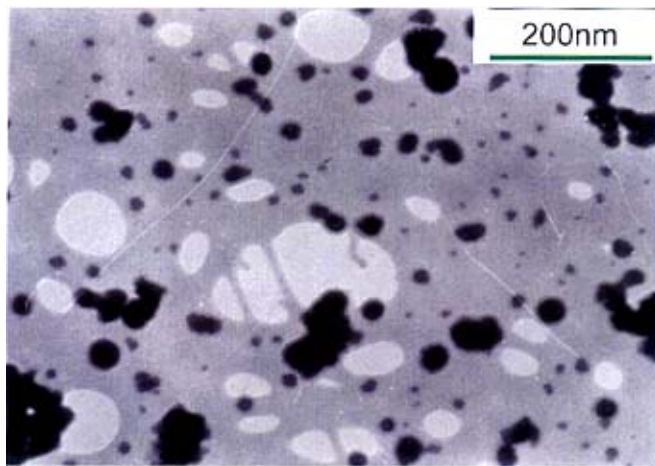


(b)

图 3-16 a)G650A5、b)G650V5 工艺制备的样品的 TEM 图

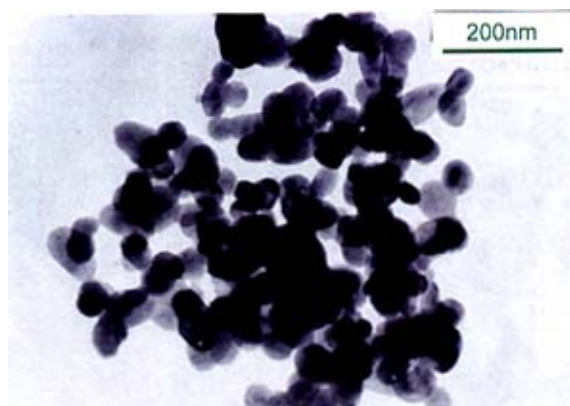


(a)

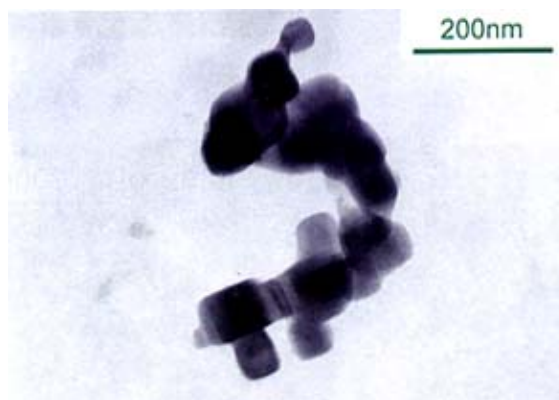


(b)

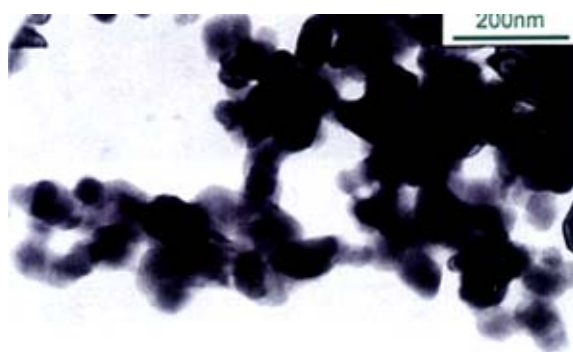
图 3-17 a)G700V2、b)G650A5 后再经 1000V5 工艺制备的样品的 TEM 图



a)

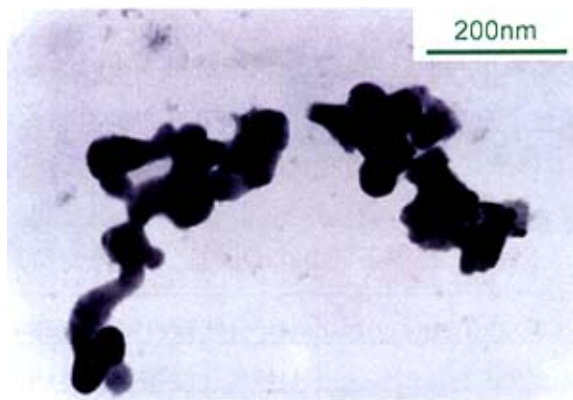


b)

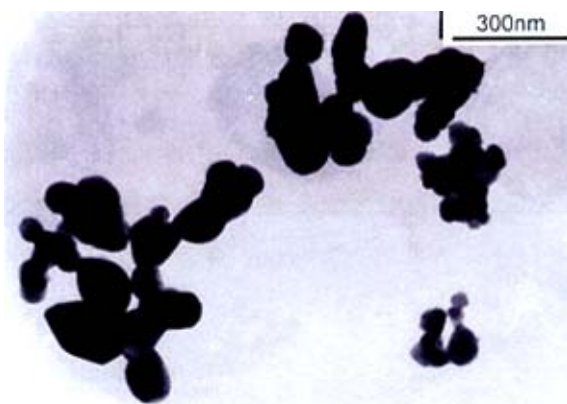


c)

图 3-18 a) E800V2+800A2, b) E800V2+1000A2 及 c) E700V2+1000A2 样品的 TEM 图



a)



b)

图 3-19 a) G700V2+800A2, b) G700V2+1000A2 样品的 TEM 图

六、正电子寿命的测量结果

表 3-6 是 G 工艺经不同的温度、在空气中烧结 5 小时的 BaZrO₃ 粉体的正电子寿命测量结果*。为了便于直观比较与分析,将表 3-6 中的数据作成了如图 3-20 所示的曲线图。

表 3-6 乙二醇制备的 BaZrO₃ 的正电子寿命测量结果

样品标号	$\tau_1(\pm 5)(\text{ps})$	$\tau_2(\pm 10)(\text{ps})$	$\tau_3(\pm 50\text{ps})$	$I_1(\pm 1\%)$	$I_2(\pm 1\%)$	$I_3(\pm 1\%)$	$\tau(\pm 1)(\text{ps})$
G600A5	146	342	1696	32.05	63.61	4.34	388
G700A5	142	327	1464	34.32	63.02	2.66	294
G800A5	150	342	1726	38.01	60.15	1.83	293
G900A5	147	342	1664	38.78	59.52	1.70	285

注:表中的 τ_1 与 I_1 、 τ_2 与 I_2 、 τ_3 与 I_3 分别对应于寿命谱中的短、中、长寿命及其强度, τ 是样品的平均寿命。

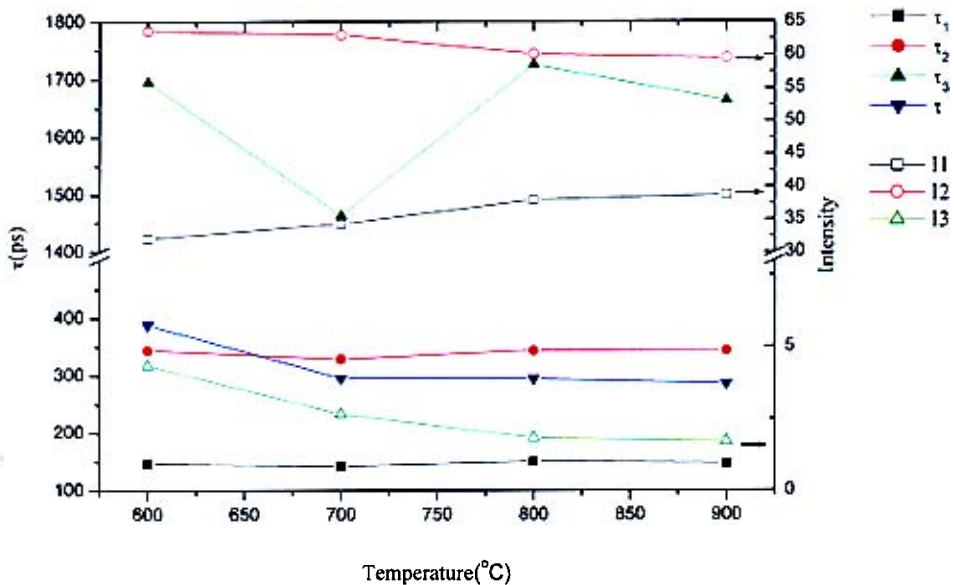


图 3-20 乙二醇工艺制备的 BaZrO₃ 粉体的正电子寿命测量结果

* 表中的结果是吴亦初教授根据作者本人所提供的样品测量的正电子寿命结果。

第2节 不同溶剂对 BaZrO₃ 形成的影响

一、TG 与 DTA 分析

400°C 以下的 DTA 及 TG 结果主要涉及到结晶水的脱水和其他有机物的分解等。

从图 3-1、3-2 及 3-3 的 TG 结果可知, W、E、G 三种工艺都有两次失重: 第一次较明显, 约有 40-50% 的质量损失, 从其失重的幅度来看, 对应于草酸钡及草酸锆两种草酸盐的分解; 草酸钡的分解温度在 400-500°C 之间⁷⁶, 其分解温度会因为草酸盐中含有的结晶水不同而有所不同。第二次失重不明显, 对应于图 3-1、3-2 及 3-3 中的 TG 曲线的 B-E 区间(550-800°C)。这一失重过程表现为一连续进行的过程, 质量损失为 2.5% 左右(W 工艺为 2.5%、E 工艺为 2.4%、G 工艺为 3.2%)。结合在真空或空气中不同温度下生成物的颜色的变化结果(见表 3-5, 随着温度的逐渐升高, W、G 工艺生成物的颜色逐渐由黑色变为白色, E 工艺的生成物的颜色变化不明显), 说明这一失重过程对应于残留的碳氧化成一氧化碳或二氧化碳。

比较图 3-1、3-2 及 3-3 的 DTA 结果, 与两个失重过程对应, 有两个吸热过程, 不同的工艺其温度不同。当温度高于 700°C 后, 存在着一个线性放热区: W 工艺为 1.2‰, E 工艺约为 1‰, G 工艺为 1.3‰。可能对应于 BaZrO₃ 晶粒逐渐长大、界面能下降所致有一个逐渐放热的过程。

此外, 比较三种工艺的 DTA 结果还可以看到, 除 E 工艺的 DTA 的放热及吸热峰不明显外, W 工艺在 446°C 有一个放热峰; G 工艺除了 458°C 左右的放热峰外, 在 792°C 还有一个放热峰, 与之对应的 TG 结果还有一个不明显的失重过程 E-F, 温度区间为 760-850°C, 质量损失只有 0.8%。从 W 工艺的 XRD 的结果可以看到, 见图 3-4a, BaCO₃ 在 500°C 时就已生成, 结合 W 工艺的 DTA 结果(见图 3-1), 草酸盐分析后即生成了 BaCO₃, 446°C 的放热峰应对应于 BaCO₃ 的生成。同时对于 W 工艺, 由于溶剂水的影响, 在沉淀过程中会造成草酸盐混合不均匀, 使 BaCO₃ 易于生成。

E 工艺得到的粉体吸热行为不明显, 见图 3-2 所示, 并发生在较大的温区内(约从 550 至 630°C), 在此过程先驱物的质量一直在缓慢下降(见图 3-2 中的区间 B-D), 只在

约 620 与 760°C 之间的下降稍明显(见图 2-4 中的区间 C-E), 约有 2% 的质量损失。结合其 DTA 分析的结果, 这个区间对应先驱物中碳的氧化过程。

从 G 工艺对应的结果, 如图 3-3 所示, 第一次失重对应的草酸盐分解(约 425°C)后(TG 的 A-B 区间), 在 458°C 附近的区间有一个放热过程, 对应于 BaCO₃ 形成。543°C 之后对应的 TG 结果并结合其 DTA 分析的结果, 表明, 此温度区间的质量损失(B-C 区间)不明显, 对应于碳的氧化过程。从 DTA 结果来看, 此工艺与 W 工艺、E 工艺相比, 在 792°C 附近还有一个明显的放热峰。在 TG 的区间 E-F, 即 750°C 与 850°C 之间, 有一个约 1% 的质量损失过程, 此过程与 792°C 的放热峰相对应。文献[41]利用硝酸盐固相法制备 BaZrO₃ 时, 认为在 810°C 附近的放热峰是由于 BaZrO₃ 中存在的亚稳相 ZrO₂ 的晶化引起的。文献[50]通过柠檬盐制备 BaZrO₃ 时, 认为 DTA 结果中 770°C 的放热峰也是由于 BaZrO₃ 中存在的 ZrO₂ 引起的。文献[52]在制备 BaZrO₃ 工艺的研究过程中发现, 通过改变 BaO 与 ZrO₂ 的比例达到 1:1 时, DTA 在结果显示在 795°C 会有一个放热峰, 此峰会随着两者的比例变化而移动。由于单斜结构(m)的 ZrO₂ 在 950°C 以下是一种亚稳定的结构, 因此 G 工艺的 DTA 结果中 792°C 附近的放热峰估计与 ZrO₂ 的相变有关。

结合图 3-1、3-2 及 3-3 的 TG 与 DTA 结果表明, 与 BaZrO₃ 成相的过程主要在 500°C 以上, 不同工艺制备的先驱物中草酸盐分解温度不同(W 工艺及 G 工艺都有一个明显的分解吸热峰, 而乙醇工艺则不明显), 中间过程所形成的 BaCO₃ 的温度也有所区别: 水工艺、乙醇工艺及乙二醇工艺分别在 446°C、420°C 及 458°C 左右。BaZrO₃ 开始晶化并且晶粒度开始长大的温度也不一样: W 工艺在 690°C、E 工艺为 645°C、乙二醇工艺为 683°C。

二、 XRD 分析

从图 3-4 可知, W 工艺制得的粉体在 600°C 就可形成 BaZrO₃ 相, 但伴随着有 BaCO₃ 形成, 并且直到 900°C 仍存在(见图 3-4a 所示)。BaCO₃ 形成及 BaZrO₃ 的晶化与其对应的热分析结果一致。

E 工艺制备的先驱物粉体的 X 射线衍射峰随加热温度的变化情况与 W 工艺的相似, 与对应的 TG 及 DTA 结果吻合, 但在 600°C 之前形成的 BaCO₃ 随加热温度的升

高而逐渐减弱直至消失(见图 3-4b 所示)。

G 工艺得到的粉体在整个温度区间热处理后没有明显 BaCO₃ 生成(XRD 图放大后仍会发现少量的衍射峰), 且出现 BaZrO₃ 衍射峰的热处理温度较前者高, 如图 3-4c 所示。进一步的实验表明, 在 650℃ 时, G 工艺粉体可生成 BaZrO₃ 相, 结果与其热分析的结果相符。

从 XRD(110)峰算得的晶粒度来看, 见表 3-2, 除 W700A5 的结果误差较大外, 其余的结果均表明, 在 700℃ 以后, 随着热处理温度的升高, 样品的平均晶粒度在逐渐增大。由于 BaZrO₃ 晶粒逐渐长大、界面能下降, 体现在 DTA 分析过程中有一个逐渐线性放热的过程, 见图 3-1、3-2 及 3-3 所示。

从图 3-9 至 3-13 及表 3-3 中所对应的结果来看, G 工艺的先驱物经工艺 700V2 处理后, 再在 600 至 1000℃ 的空气中处理 2 小时可以获得纯相的 BaZrO₃, 且经 1000A2 处理后, 其对应的平均晶粒度随温度的升高在逐渐增大。对于 E 工艺, 在真空处理后, 获得纯相 BaZrO₃ 的温度要在 800℃ 以上, 且同种条件下其平均晶粒度比 G 工艺的要大。

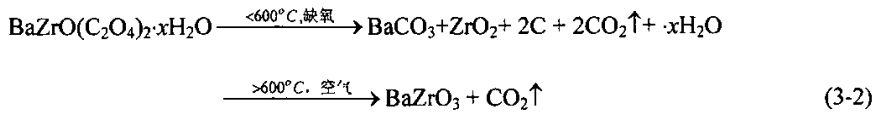
表 3-2 及 3-3 的结果表明, 生成物 BaZrO₃ 的平均晶粒度在 700-800℃ 之间比较稳定, 随热处理工艺的变化较小。尤其是不管 E 工艺或者 G 工艺的先驱物, 在 800℃ 以下的真空热处理 2 小时后, 再在 800℃ 的空气中烧结 2 小时所得到的平均晶粒度几乎相同。结果表明, BaZrO₃ 在此温区的晶化较稳定。

结合 TG 及 DTA 的结果来看, 取不同的溶剂 BaZrO₃ 的形成机制不同。

对于 G 工艺, 在 pH 值控制不适当时易有 ZrO₂ 相的生成, 即使在 900℃ 高温的空气中烧结 5 小时后, ZrO₂ 相依然存在, 见图 3-7 所示; 经过 900V2+1000A2 的处理后, ZrO₂ 的衍射峰依然存在。在使用该工艺时, 适当控制制备过程中 Ba²⁺ 溶液及其与 Zr⁴⁺ 混合溶液的 pH 值, 可使 Ba²⁺ 及 Zr⁴⁺ 在沉淀阶段得以充分沉淀, 在合适的温度以上的热处理后便可得到如图 3-4c 中的不含 ZrO₂ 的纯相 BaZrO₃。

对于 W 工艺, 在低温生成 BaCO₃ 说明 BaZrO(C₂O₄) 早分解, BaCO₃ 的生成可能与成分偏离或沉淀物不均匀有关。在共沉淀过程中, pH 值的控制不恰当时, 由于溶剂水分子极性的作用, Ba²⁺ 更易结合而造成部分的 Zr⁴⁺ 离子在洗涤的过程中流失, 造成在沉淀过程中的成分不均匀而造成 BaCO₃ 的生成。在草酸盐分解后, 中间分解物

BaCO₃⁷⁵ 没法分解，缺氧条件下有碳的生成。为了证明上述观点，比较在空气中及真空中处理的生成物，并期望通过改变工艺去除最终生成物中的 BaCO₃ 相，我们将三种工艺的先驱物粉体分别置于空气及真空中的 600℃ 及 900℃ 热处理，处理时间分别为 5 和 2 小时，其 XRD 结果如图 3-5 和 3-6 所示。



比较图 3-5 和图 3-6 分别所示的在 600℃ 和 900℃ 热处理后的 X 射线衍射结果可知，在 600℃ 真空热处理后，W600V2 及 E600V2 粉体的 BaCO₃ 衍射明显减弱；在 900℃ 真空加热后，所有的 BaCO₃ 衍射峰均消失，粉体为 BaZrO₃ 单相。值得注意的是，在经过 900℃ 真空加热后，W 工艺制得的 BaZrO₃ 相衍射线的半高宽反而大大增加，而衍射强度则大大下降，见表 3-2。此现象可以重复。说明 1) BaZrO₃ 相含量大大降低；2) 其晶粒度也大大降低。

真空过程将草酸盐分解过程中的 CO₂ 及时排出后，并在缺氧的情况下有残留碳。表 3-4 在真空及空气中的热处理后生成物的颜色结果及表 3-5 碳元素分析的结果与式 (3-2) 所表示的反应过程相符。从以上 XRD 的结果来看，碳在 BaZrO₃ 生成的过程中，有利于抑制晶粒的长大。

第3节 不同热处理工艺对 BaZrO₃ 微结构的影响

一、 热处理工艺对 BaZrO₃ 粒度与粒度均匀性的影响

通过 TEM 对形貌进行观察, 比较图 3-14 至 3-17, 其结果表明: 对于同一热处理工艺下, W 工艺、E 工艺和 G 工艺所得到的粉体的粒径和分散度依次得到改善, 在 900℃ 的真空中热处理后粉体的粒度可以得到有效的控制。900℃ 真空处理后, W 工艺的粉体的粒度可以从 900℃ 的空气中处理 5 小时后时的 600nm 左右细化到约 100nm, 见图 3-14 所示。E 工艺制备的 BaZrO₃ 粉体分散度较为理想, 如图 3-15 所示。

图 3-14 和 3-16 所示的结果显示, 同一工艺的先驱物在真空与空气中热处理后, 的 TEM 结果可以发现, 对于 W 工艺和 G 工艺, 真空热处理后的粉体可明显观察到枝状物, 且它们的分散状况有较明显的改善。E 工艺的 TEM 图中则没有观察到上述类似的现象, 如图 3-15 所示。由于电镜没有配备能谱, 我们没有对这些枝状物的成分作进一步的分析。表 3-4 的结果表明, 先驱物在同一温度(从 500℃ 至 1000℃)下真空处理 2 小时后, W 工艺、G 工艺所得到的粉体的颜色依次从黑色到灰色、白色转变, 随着温度的升高, 粉体的颜色逐渐变浅; 乙醇工艺的先驱物在以上不同的温度工艺下处理后的颜色则变化不大。

结合热分析的结果与表 3-5 元素分析结果, 在不同工艺下样品的黑色是由于样品中含有碳而显示出来的, 其颜色的深浅与样品中碳含量的多少有关。

从图 3-14、3-15、3-16 和 3-17 所示的 TEM 观察的结果来看, 随着热处理温度的增加, 粉体的粒径略有增加。G 工艺的先驱物经 700V2 再 1000V5 时, 其平均粒径依然保持在 50nm 左右, 见图 3-17b, 且分散效果明显。

E 工艺的先驱物在 800℃ 真空中处理 2 小时后再分别 800A2 及 1000A2, 后者的粒度明显比前者大, 分散度差别不大, 见图 3-18a 及 3-18b 所示, 前者约为 50nm 左右, 后者约为前者的 2 倍。E700V2+1000A2 的粒度与 E800V2+1000A2 的差别不大, 说明在热处理温度间 BaZrO₃ 的粒度比较稳定。

图 3-19 的 TEM 图显示, G700V2 的样品分别经 800A2 及 1000A2 处理后, 前者

的颗粒度约为 50nm，后者的颗粒度比前者稍大，两者的分散度较好。图 3-17a 与图 3-19 的结果比较，后者的分散效果明显好于前者，但粒度比前者稍有增大。说明 G 工艺的先驱物在 700V2 处理后，再经 800A2 或 1000A2 可以改善其分散度。

从 XRD 的衍射结果图算出衍射峰的半高宽等参数(如表 3-1)及由谢乐公式计算出的相应结果(见表 3-2)可以比较各种工艺条件下生成的 BaZrO₃ 的平均晶粒度的大小。从表 3-2 中的结果比较各工艺条件下形成的平均粒径可知: W 工艺及 E 工艺制得的粉体在空气中加热所得的粉体的粒径随温度变化相对较小，表明粉体在 700-900℃ 之间比较稳定，E 工艺得到的粉体的平均粒径小于 W 工艺所对应的值，600℃ 时的结果与更高温度的非单调性估计与生成的 BaZrO₃ 还没有完全晶化有关。乙二醇所得粉体的平均粒径小于前二种工艺，在 900℃ 的空气中热处理后其粒径仍保持在 45nm 以内；其在 900 的真空中处理后的平均粒径则明显减小，约为 30nm；粉体的粒径随温度的升高而逐渐增大，但长大速率较慢。E、G 工艺在 700-800℃ 之间的颗粒度相对稳定，随温度升高的变化较小。TEM 的分析结果与 XRD 所计算的结果一致。

对比同一溶剂工艺制备的 BaZrO₃ 先驱物在相同温度的空气及真空中热处理的结果，真空工艺比空气工艺得到的晶粒度要小，见表 3-2。表 3-3、3-4 的结果表明，先在合适温度的真空处理再在空气中处理的工艺，对于 G 工艺，可以获得纯相的 BaZrO₃，但此复合的工艺而对于 E 工艺获得纯相 BaZrO₃ 则效果不明显。

将相应标号样品的 XRD 所计算的晶粒度结果(见表 3-2)与相应的 TEM 所观察到的 BaZrO₃ 粉体平均粒度与进行比较，如 W900A5，XRD 所计算的晶粒度为 100nm 左右，TEM 所观察到的结果约为 500nm；W900V5，XRD 结果约为 30nm，TEM 结果约为 60nm；E900V5，XRD 结果约为 60nm，TEM 结果约为 60nm。由于平均晶粒度 ≤ 平均颗粒度，表明 XRD 的计算与 TEM 所观察的结果相符。

二、 热处理工艺对 BaZrO₃ 微结构影响的机理讨论

对于 G 工艺,我们对不同热处理工艺后的粉体做了进一步的研究。图 3-16a 为粉体在 650℃空气中加热 5 小时的 TEM 形貌,颗粒为 10 纳米左右,但团聚严重;同时在 650℃的真空中处理 5 小时后的粉体,其分散度有所改善,如图 3-16b 所示。随着温度的升高,粉体的团聚更明显,其粒度也逐渐变大,但变化的范围不大。先将粉体在 650V5+1000A5 处理后,所得粉体的颗粒大约为 50 纳米左右,小的只有 20 纳米左右,分散性好,如图 3-17b 所示。在 G700V2+800A2 的处理后,颗粒的大小约为 80nm; G700V2+1000A2 后,颗粒大小为 100nm 左右。

在草酸盐分解的温度以上对先驱物进行真空热处理,由于缺氧,反应物在加热过程中所形成的碳大量存在,在 BaZrO₃ 成相的过程中将其包裹,这些碳在粉状物中起到了物理分隔的作用。当在空气中再次热处理后,其中残留的碳与氧气反应后生成 CO₂,并从粉体中带走,原来所形成的微孔洞及物理分隔使得生成的 BaZrO₃ 相对分散,有效地提高了粉体的分散度;另一方面,也有效地起到了细化粉体粒径的作用。

三种不同的溶剂也在不同的方面影响着 BaZrO₃ 的微结构。

W 工艺由于其所使用的主要溶剂水具有极性,在化学反应过程中加强了沉淀物之间的分子结合力,导致其最终的生成物的易于团聚现象,在同样条件下,对粉体粒径的细化不利。

相对于 W 工艺而言,E 与 G 工艺得到的 BaZrO₃ 粉体的粒径与团聚控制都比水工艺好。与水相比,乙醇及乙二醇两种溶剂的极性较弱,使先驱物及所生成的粉体相对易于分散,表现出团聚现象明显比 W 工艺减轻。文献[52]的研究表明,在热处理前用乙醇洗过的粉体可使其气孔更小,相对于水洗的结果,乙醇的结果较为满意;与乙醇相比,同样用乙二醇为作粉体的洗剂,所得到的效果更为明显,乙二醇在粉体制备的过程中具有机械地减轻团聚的作用。但是文献[52]没有对乙醇及乙二醇对减轻粉体团聚的成因进行分析与研究。

第4节 不同工艺下 BaZrO₃ 粉体的缺陷与正电子寿命的关系

从表 3-6 中的结果分析可以分析, 样品中存在着三种缺陷⁶⁶: (1) 单空位尺寸的自由体积缺陷, 对应于短寿命 τ_1 和强度 I_1 ; τ_1 是 e^+ 在样品的微晶区(含单位空位缺陷)的寿命值。(2) 由几个晶粒围成的微孔, 对应于中寿命 τ_2 和强度 I_2 。(3) τ_3 是 O-Ps 撞击寿命, 是由多个晶粒组成的大孔洞, 对应于长寿命 τ_3 和强度 I_3 。中等寿命 τ_2 所占的强度约在 60% 左右, 其次是短寿命 τ_1 , 其强度在 32~39% 之间。 τ_3 对应的强度 <5%。

结合热分析及 XRD 的结果可知, 由于 G 工艺制备的先驱物在 600℃ 时 BaZrO₃ 尚未成相, 故其杂相较多, 微孔尺寸较大, 大孔洞的数量也较多, I_3 随热处理温度的增加而显著减少则说明这一点。由于杂相粒子的大小及相互作用不同而表现为平均寿命比较大。

表 3-6 中除 600℃ 处理的样品外, 其他三个温度的正电子寿命呈规律性变化。随着热处理温度的升高, τ_1 的变化不大, τ_2 略有增大, 其所对应的 I_1 增大, I_2 和 I_3 随着减小。

当样品晶粒的尺寸只有数十纳米时, 正电子的平均自由程扩散长度(约 100nm) 大于晶粒的尺寸, 因此入射到测量样品中的正电子几乎全部在界面缺陷中湮没, 从而没有观察到正电子在晶粒中湮没而导致 τ_1 迅速减少的现象。随着热处理温度的升高, 晶粒也随着长大, 使得单位体积内晶粒间界面所构成的微孔洞和大孔洞的数目减少, 向单空位尺寸的自由体积缺陷转变。这体现在 I_1 随着热处理温度的升高而增加, 而 I_2 和 I_3 则随着减小。平均寿命 τ 随着热处理温度的升高而减小则从整体上体现了样品内部晶粒的平均尺寸在逐渐增大。

I_2 的减少是由于晶粒的大小在增大, 晶粒间的界面减小, 更少的 e^+ 在界面湮没⁵³。 τ_2 上升而 I_2 下降, 从另一方面说明界面之间发生了固态反应, 有非晶态生成物的形成⁶¹。

将表 3-2 中 G 工艺在空气中的结果及 3-6 对应的平均寿命 τ 联系在一起可以作出如图 3-18 所示的曲线。

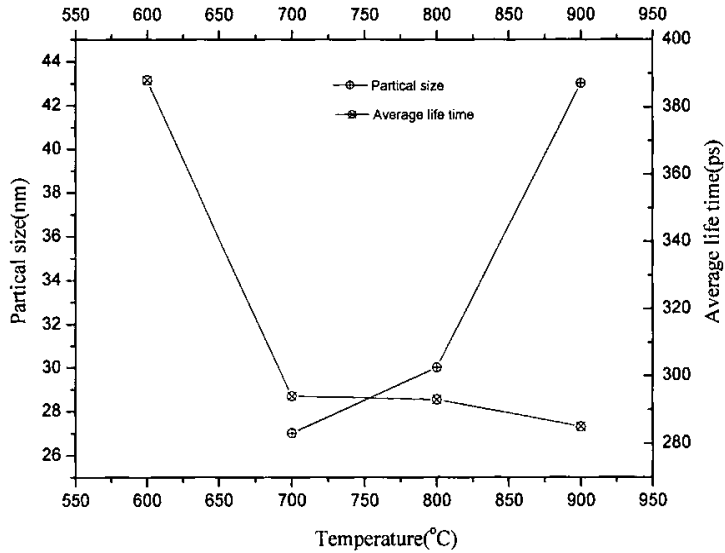


图 3-21 由 XRD 计算的 G 工艺真空的不同温度处理 5h 后的晶粒度与正电子平均寿命的关系

从以上的结果可以得出：随着热处理温度的增加， τ_1 , τ_2 , τ_3 基本不变, I1 上升, I2, I3 下降，说明晶粒长大，界面缺陷减少。

从图 3-21 的结果可以明显看出，当晶粒度在增大时，粉体中的正电子的平均寿命相应逐渐减少，规律彼此对应。以上结果与 XRD 结果及 TEM 观察的结果一致。

第四章 小结

三种工艺相比,采用的草酸盐共沉淀法,配合 E 或 G 工艺容易得到纯相的、平均粒度约为 50nm 左右的 BaZrO₃ 粉体。由 G 工艺可得到的 BaZrO₃ 粉体,分散性较好,平均晶粒度约为 50 纳米。

对于 W 工艺而言,真空热处理、适当延长反应时间或提高反应温度,有利于纯相 BaZrO₃ 的制备。

在制备 BaZrO₃ 的过程中,选取乙二醇作为溶剂,具有减轻生成物 BaZrO₃ 粉体团聚的作用,同时有利于细化粉体的粒径。

真空热处理工艺有助于成份纯度的控制并有助于细化 BaZrO₃ 的粒径。对于乙二醇工艺,配合真空热处理工艺,可以有效地控制 BaZrO₃ 粉体的团聚。随着烧结温度的升高,粉体的粒径增加不明显,且依然保持着较好的分散度。初步的研究表明,在反应过程中生成的碳是减轻团聚现象及细化粉体粒径的主要原因之一。

通过测量正电子的寿命及其对应的强度,可以区分待测物粒径的大小及与缺陷。正电子寿命的测量结果与 XRD、TEM 等的结果吻合。

对于采用本研究的工艺所得到的 BaZrO₃ 粉体在高温烧结后的稳定性及相关的物理性质等还没有作进一步的研究,这方面的工作可以根据实际的需要,做更为系统的研究,为其相关的研究提供更为全面、实用的参考数据。

第五章 工作展望

本文中所取得的一些结果，与所阅文献的研究相比，有一定的特色，无论是在最后所得到的 BaZrO₃ 粉体的粒径、烧结温度的降低等方面都有较为明显的改善。尤其是通过不同溶剂的选择、真空热处理工艺的尝试等，对于研究制备过程与合适工艺的选择、纳米团聚的控制等都得到了较好的效果。但是由于溶剂选择对 BaZrO₃ 成相与团聚控制的机理尚有待进一步的研究，对于乙醇工艺及乙二醇工艺所得到的结果及相关的结论还需要更多有力的证据支持。

本文的后继工作可以从系统研究纳米 BaZrO₃ 粉体的制备工作入手，研究 BaZrO₃ 涂层的制备工艺及涂层的物性，优化其制备工艺，为相关应用研究提供更有价值的研究基础。

本文对与该工艺制备的 BaZrO₃ 粉体相关的物理性质还没有展开研究。对于在更高温度烧结后的各种物性与其本身的晶体结构等，如果能有更翔实的实验数据，对于其相关的基础及应用研究将具有更好的参考价值。

致 谢

本文是作者在物理系低温实验室多年工作的一部分。在低温室多年的工作中，不管是对各种学术思想的认识，还是对人为事的态度等都深受何振辉教授严谨的治学思想、对学术孜孜不倦的追求、严以律己宽以待人等多方面的影响。正是何振辉教授等同事长期以来形成的静泊、甘于奉献的低温室精神与传统，使我无论何时何地都能正视困难、敢于知难而上，才有了本文的工作基础。泽惠之恩，正时时提醒我：该好好工作，处处为人而力所能及，为社会的进步而尽自己的绵薄之力！

本文的实验工作，还得到了陈弟虎教授、熊小敏博士在实验工艺上的有益建议与指导，在正电子湮没实验方面得到了吴奕初教授的直接指导并完成了相关的实验。与吴明梅教授进行的讨论，使本人得益良多，对文中一些问题的理解也更为透彻。邵元智教授等给予了本人工作多方面的指导与建议。对于你们的指导与帮助，我衷心地感谢你们！

感谢对本文工作给予支助的各项基金资助单位，感谢南京大学固体微结构实验室给予的实验支持！感谢本校测试中心、化工学院及本学院石舜森老师给予的实验帮助！

感谢低温物理实验室历届同学对实验室的贡献及辛勤的付出！

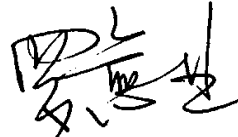
感谢在后方一直默默支持我的家人，他们用最朴素而又深沉的情感在感召着我，鼓励着我！

感谢曾给予我关爱与支持的所有集体与个人！

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：



2006年6月5日

参考文献

- 1 Shinsuke Yamanaka , Masaki Fujikane , Tsuyoshi Hamaguchi , Hiroaki Muta , Taku Oyama , Tetsushi Matsuda , Shin-ichi Kobayashi , Ken Kurosaki, *Journal of Alloys and Compounds* 359 (2003) 109–113.
- 2 F.H. Norton, *Fine Ceramics*, McGraw-Hill, New York, 1970.
- 3 J.M. Herbert, *Ceramic Dielectrics and Capacitors*, Gordon and Breach, Philadelphia, 1985.
- 4 E.H.P. Cordfunke, R.J.M. Konings, *Thermochim. Acta* 156 (1989)45.
- 5 A. Erb, E. Walker, R. Flukiger, *Physica C* 258 (1995) 9.
- 6 Rajendran M. Subba Rao M., *J. Mater. Res.* 9, (1994)2277-84.
7. A.Erb, E. Walker, J-Y, Genoud, and R. Flükiger, *Physica C* 282-287, (1997)89-92.
- 8 Cordfunke EHP, Konings RJM, *Thermochim Acta*, 156(1989)45-51.
- 9 K. C. Goretta, E. T. Park, R. E. Koritala, M. M. Cuber, E. A. Pascual, Nan Chen, A. R. de Arellano- López and J. L. Routbort, *Physica C*, 309(1998)245–250
- 10 A. Erb, E. Walker, J.-Y. Genoud, R. Flukiger, *Physica C* 282–287(1997)459.
11. Dierickx D., Houben I., Lapin J., Dellanay F., Van der Biest O., *J. Mater. Sci. Lett.*, 15, (1996)1573-1576.
12. Y. Y. Luo, Y. C. Wu, X. M. Xiong, Q. Y. Li, W. Gawalek, Z. H. He, *J. Supercond.*, 13, 4(2000)575-581.
13. Erb A., Walker E., Flükiger R., *Physica C*, 245, (1995)245 – 251.
- 14 J.B. Langhorn, P.J. McGinn, *Physica C* 323 (1999) 79.
- 15 N. Grammatika, D.S. McLachlan, N. Sonnenberg, *Supercond. Sci. Technol.* 6 (1993) 469.
- 16 D. Dierickx, I. Houben, J. Lapin, F. Delannay, O. van der Biest, *J. Mater. Sci. Lett.* 15 (1996) 1573.
- 17 M. Parathamam, S.S. Shoup, D.B. Beach, R.K. Williams, E.D. Specht, *Mater. Res. Bull.* 32 (1997) 1697.
- 18 J.M. Phillips, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 1573.
- 19 G. Aldica, I. Bradea, J. Jaklovsky, A. Crisan, *J. Supercond.: Inc. Novel Magn.* 14 (2001)

- 405.
- 20 V. Mihalache, G. Aldica, S. Popa, P. Nita, A. Crisan, J. Supercond.: Inc. Novel Magn. 14 (2001) 381.
 - 21 M. Matsui, N. Sakai, S. Nariki, M. Murakami, Physica C 347–360(2001) 697.
 - 22 R. Cloots, B. Robertz, F. Auguste, A. Rulmont, H. Bougrine, N. Vandewalle, M. Ausloos, Mater. Sci. Eng., B 53 (1998) 154.
 - 23 Y. Takao, M. Awano, Y. Kuwahara, Y. Murase, Sens. Actuators, B, Chem. 31 (1996) 131.
 - 24 K.C. Goretta, E.T. Park, R.E. Koritala, M.M. Cuber, E.A. Pascual, N. Chen, A.R. de Arellano- Lopez, J.L. Routbort, Physica C 309(1998) 245.
 - 25 R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stover, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 2023.
 - 26 J.C. Schmidt, A. Tigges, G.J. Schmitz, Mater. Sci. Eng., B 53 (1998)115.
 - 27 S. Jans, P. Wurtz, R. Schletti, K. Bruning, K. Sekar, W. Heiland, J. Quinn, R.E. Leuchtner, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B 173(2001) 503.
 - 28 K.D. Kreuer, St. Adams, W. Munch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier, Solid State Ionics 145 (2001) 325.
 - 29 K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shiramura, H. Iwahara, Solid State Ionics 138 (2001) 91.
 - 30 H.G. Bohn, T. Schober, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 768.
 - 31 V. Jayaraman, G. Mangamma, T. Gnanasekaran, G. Periaswami, Solid State Ionics 86–88 (1996) 1111.
 - 32 B. Robertz, A. Rulmont, B. Gilbert, R. Cloots, M. Ausloos, N. Leroy, Mater. Lett. 41 (1999) 273.
 - 33 A. Kerfah, K. Taibi, A. Guehria-Laidoudi, A. Simon, J. Ravez, Mater. Lett. 42 (2000) 189.
 - 34 I. Molodetsky, P.K. Davies, J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) 2587.
 - 35 K.H. Ryu, S.M. Haile, J. Am. Ceram. Soc. 125 (1999) 355.
 - 36 G. Witz, M. Dhalle, R. Passerini, X.-D. Su, Y.B. Huang, A. Erb, R. Flukiger, Cryogenics 41 (2001) 97.
 - 37 Y.B. Huang, R. Flukiger, Physica C 294 (1998) 71.
 - 38 K. Kwasnitza, St. Clerc, R. Flukiger, Y.B. Huang, Physica C 299 (1998) 113.
 39. Zhang J.L., Eventts J. E., J. Mater. Sci., 29, (1994)778-785.
 40. Horowitz HS, Bordia RK, Torardi CC, Morrissey KJ, Subramanian MA, McCarron EM

- et al. *Solid State Ionics*;32–33(1989)1087–99.
41. Abdul-Majeed Azad , Selvarajan Subramaniam , Teng Wan Dung, *Journal of Alloys and Compounds* 334 (2002) 118– 130.
 - 42 D.N. Philips, I.D. Alecu, R.J. Stead, *Rojan Advanced Ceramics*, [http:// chemistry.curtin.edu.au / research / reports / report98 /mineral.html](http://chemistry.curtin.edu.au/research/reports/report98/mineral.html).
 43. P.P. Phule, and D.C. Grundy, *Mater.Sci.Eng. B* 23, (1994)29-35.
 44. G. Pfaff, *Mater.Lett.*, 24, (1995)393-397.
 45. T.R.N.Kutty, R. Vivekanandan, and S. Philip, *J. Mater. Sci*, 25, (1990) 3649-3658.
 - 46 R. Vive Kanandan, S. Philip and T.R.N. Kutty, *Mater. Res.Bull.* 22 (1987) 99.
 47. K.I. Vykhodtseva, D.V.Tarasova, T.N.Yakovleva, M.M.Soderzhinova, and R.S. Dulina, *Inorg. Mater.*, 34, (1998)491-495.
 - 48 T. Gangadevi, MS. Rao and T.R.N. Kutty, *J. Thermal Anal.*,19 (1980) 321.
 - 49 T. Gangadevi, MS. Rao and T.R.N. Kutty, *Monatsh. Chem.* 117 (1986) 21.
 50. G. Taglieri, M. Tersigni, P.L. Villa, C. Mondelli, *International Journal of Inorganic Materials* 1 (1999) 103 –110.
 - 51 P.P. Phule and D.C. Grundy, *Mater. Sci. Eng. B* 23 (1994) 29.
 - 52 Jadwiga Brzezina-Miecznik, Krzysztof Haberkowicz, Mirosław M. Bucko, *Materials Letters* 56 (2002) 273–278.
 - 53 郁伟中编著, 科学出版社出版, 2003 年第一版, 正电子物理及其应用.
 - 54 滕敏康主编, 原子能出版社, 2000 年第 1 版, 正电子湮没谱学及其应用
 - 55 高乃飞、范守善, *核技术*, 5(1982)84.
 - 56 Kirkegaard P, Eldrup M, *Comp. Phys. Commun.*3(1972)240
 - 57 Kirkegaard P, Eldrup M, *Comp. Phys. Commun.*7(1974)401.
 - 58 Kirkegaard P, Eldrup M, Mogensen O E , Pedersen N.J., *Comp. Phys. Commun.* 23(1981)307.
 - 59 Kogel G, *Liquid and Amorphous*, 1980.
 - 60 Kogel G and Triftshausen W, *ICPA6**, (1982)595.
 - 61 如 Bernal M J, de la Cruz R M, Leguey T, Pazeja R, Rivero J M, *ICPA10**, (1995)299.
 - 62 如 Wang Y Y, Zhang T B, Wang S Y. *ICPA5**, (1979)227.
 - 63 如 Cartier E and Heinrich F, *Helv Phys. ACTA*, 53(1980)266.
 - 64 Schaefer H E and Wurschum R, *Phys. Lett. A*, 119(1987)370