

纳米钛酸锶及其系列功能材料研究概述

陈贞亮 杨金贤

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘要 简要地叙述了钛酸锶及钛酸锶基纳米功能材料的制备、结构、性能及应用价值概况。并对其主要研究内容和国内外研究状况做了简单地介绍。

关键词 纳米材料 钛酸锶 综述

分类号 O614.232 O784

1 纳米材料的研究概况

随着当今科学的飞速发展,人们对物质的认识和改造进入了一个更深的层次,即由微米进入纳米层次。在纳米材料的研究过程中,人们对纳米材料的认识逐渐取得了一些共识,即纳米材料是指尺度为1—100nm的超微粒经过压制、烧结或溅射而成的凝固态固体^[1];纳米粒子属于原子簇和宏观界物体交界的过渡区域,是由数目很少的原子或分子组成的原子或分子聚集体。由于纳米颗粒粒径小,具有壳层结构,使得纳米材料具有四种效应即小尺寸效应、表面和界面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应。因此,纳米材料与一般常规材料相比,表现出一些超常现象,如:光学特性、光电催化特性、光电转化特性、电学特性及磁学特性等。因此,纳米材料的开发与利用主要涉及纳米陶瓷材料、纳米催化材料、纳米金属材料、纳米半导体材料、纳米复合材料、纳米磁性材料等方面^[1]。

Richard P. Feynman^[2]在SCIENE上发表文章说,当人们能在一个很小的范围内控制物质的结构时,就会看到材料的性能产生丰富的变化。今天,科学尤其是材料科学的发展已经证明了这一点。比如,块状金熔点为1337K,而2nm的纳米金颗粒熔点仅为600K;室温下,纳米TiO₂在可见光区存在很强的光致发光,而TiO₂体相材料却观察不到任何发光现象;粒径为3nm的ZnS半导体粒子对于光还原CO₂显示出80%的量子效应,而在相应的体相半导体上却观察不到任何催化活性^[3]。可见纳米颗粒体的制备是纳米材料领域深入研究与纳米材料应用研究的基础。到目前为止,纳米粉体的制备方法主要有:惰性气体沉积法(PVD法与CVD法)、溶胶—凝胶法、微乳液法(反胶团法)、离子溅射法、化学共沉淀法、机械合金化法、液相分散包裹法、水热法等^[1]。

自70年代纳米颗粒问世以来,人们对纳米材料的研究仅有二十几年的历史,一直到80年代中期以后,纳米材料才成为材料科学和凝聚态物理研究的前沿热点。纳米材料的研究大致经

收稿日期:1999年1月19日

过了三个阶段:第一阶段(1990 年以前)主要是研究纳米粉体的制备方法,表征方法以及纳料材料的特殊性质;第二阶段(1990—1994 年)主要是纳米复合材料的制备及性能研究;第三阶段(1994 年—目前)主要是纳米组装体系及人工组装合成纳米材料的研究。

2 钛酸锶及其系列掺杂物的研究

ABO₃ 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。一般,材料的研究包括:材料的表征;材料的制备、储存和使用过程的变化机理和规律;材料的设计(单质和化合物的复合、宏观和微米复合材料、纳米复合材料)^[4]。为此,人们对钛酸锶及钛酸锶基功能材料的以下四个方面进行了研究:第一是 SrTiO₃ 粉体的制备工艺研究;第二是 SrTiO₃ 的结构性能、形成机理及动力学研究;第三是 SrTiO₃ 基系列掺杂物的结构与性能研究;第四是以 SrTiO₃ 为载体的超导研究。

2.1 钛酸锶的制备方法

大量研究结果表明,材料的性质与其缺陷浓度有关,而制备方法又是决定材料缺陷和缺陷浓度的关键因素。为此,科学工作者们正努力寻求纳米极 SrTiO₃ 及其系列掺杂物的制备方法。到目前为止,钛酸锶的制备方法主要有:水热法、溶胶—凝胶法、化学沉淀法、高温固相反应法等^[5-14]。

2.1.1 高温固相反应法^[15,7]

该方法是制备钛酸锶粉体的传统方法,一般是把 SrO(或 SrCO₃)和 TiO₂ 的粉末混和均匀后,压片,高温(1000℃ 以上)煅烧几小时至几十小时即可。其反应机理可用 Wagner 机理解释。反应的第一步是形成 SrTiO₃ 晶核,进而形成 SrTiO₃ 层。这一步相当困难,原因在于 SrO、TiO₂ 和 SrTiO₃ 的结构相差太大,要生成 SrTiO₃,必须使大量的化学键断裂和重组,并且原子还要作一定距离的迁移。第二步是 Ti⁴⁺ 和 Sr²⁺ 分别向 SrO 和 TiO₂ 的晶相扩散(要穿过 SrTiO₃ 的晶相),生成 SrTiO₃。这两步要顺利地进行,需要很高的能量;这也是该方法要在高温下进行的原因。其反应模型如下:

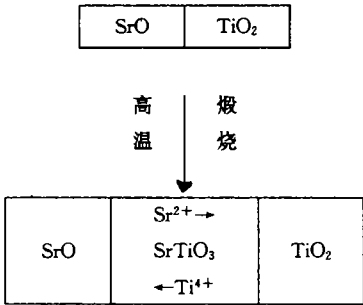
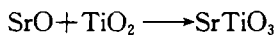


图 1 高温固相反应模型

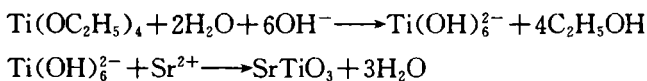
高温固相法可用下式表示:



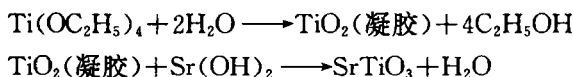
本方法简便,但较难混和均匀,反应温度高,反应不易进行完全。

2.1.2 水热法^[5,10]

该方法一般把钛醇盐的醇溶液(或 TiCl_4 的水溶液)加入到浓度很大($\text{pH} > 13$)的 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 溶液中,该溶液是由水和醇按一定比例配制而成。在聚四氟乙烯反应釜中,于 $120\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ 之间反应数小时,最后离心分离出样品,洗涤,干燥。该方法的反应机理有两种观点。一种是酸碱机理:



另一种机理是凝胶机理:

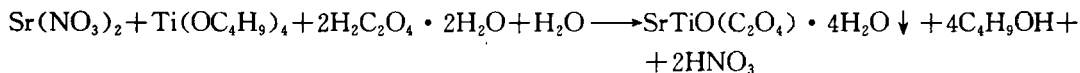


水热法的优点在于制备的钛酸锶粉末颗粒粒径可达到纳米级,且反应温度低;但反应不很完全,反应过程不容易控制,对设备要求很高。

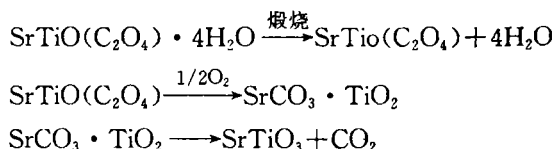
2.1.3 化学共沉淀法^[8]

该方法是选一种试剂作螯合剂,在一定条件下使锶和钛共同沉淀,生成锶钛前驱体。这里仅以草酸作螯合剂为例。其作法是把锶盐溶于水(A液),再把 TiCl_4 和草酸配成一定浓度的水溶液(B液),然后把A液和B液按一定比例混和均匀,得到锶钛混和液,用草酸调节 pH 到1。锶钛便共同沉淀形成前驱体—— $\text{SrTiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 沉淀,经过洗涤、干燥、煅烧,便可制得钛酸锶。采用该方法可制得高纯的钛酸锶(99.5%),但粒径仅能达到微米级。反应过程为:

前驱体制备过程:

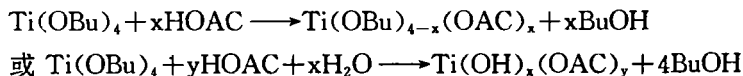


前驱体分解过程:



2.1.4 溶胶—凝胶法^[17-23]

该方法的基本思路是以钛醇盐与锶盐(包括锶的有机化合物)为原料,以一种有机化合物为螯合物和一种醇为溶剂来制备均质的溶胶,凝胶,经干燥后,于低温(900℃以下)煅烧数小时,使可制得纳米钛酸锶粉末。溶胶—凝胶法又可分为两类:一类是传统的双金属醇盐法。该方法主要是利用金属与醇反应生成醇盐,而后水解,聚合,形成凝胶。另一类是半纯盐法,即以钛醇盐和锶的无机盐(醋酸锶和硝酸锶)为原料,在一定的体系中水解,聚合,制得凝胶。凝胶的形成主要是体系中生成了一种多聚物,比如: $[\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{OAC})_x]$ 或 $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_x(\text{OAC})_x]$ 。其形成过程为:



与其他方法相比,溶胶—凝胶法具有反应温度低,并且制得的颗粒粒径小,分布均一,过程易于控制等优点,因而倍受科学工作者的青睐。

2.1.5 其他方法

近年来,人们又探索出了一些制备钛酸锶的方法。如,丁是温等人以 TiCl_4 , SrCl_2 , NaOH 为原料,在 $\text{pH} > 13.5$ 的水溶液中,于 90℃ 下反应 4 小时,制得了 SrTiO_3 粉末;H. S. Potdar 等人以 $[\text{K}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ 和 SrNO_3 为原料,在 pH 为 3.1—3.3 之间,制得了 SrTiO_3 ;B. C. Gaskins 等人使用锶和钛的异丙醇盐为原料,加入丙酮,在室温下制得了 SrTiO_3 ,等等。不过,这些方法均是基于前面四种方法的思路,最近,Seung Eul Yao 等人采用水热电化学(Hydrothermal Electrochemical)方法制备了 SrTiO_3 薄膜。该方法是在水热反应条件下,以金属钛片为电极,以浓 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 溶液为电解液,通过电化学反应来制备薄膜的。

2.2 钛酸锶的物理特性

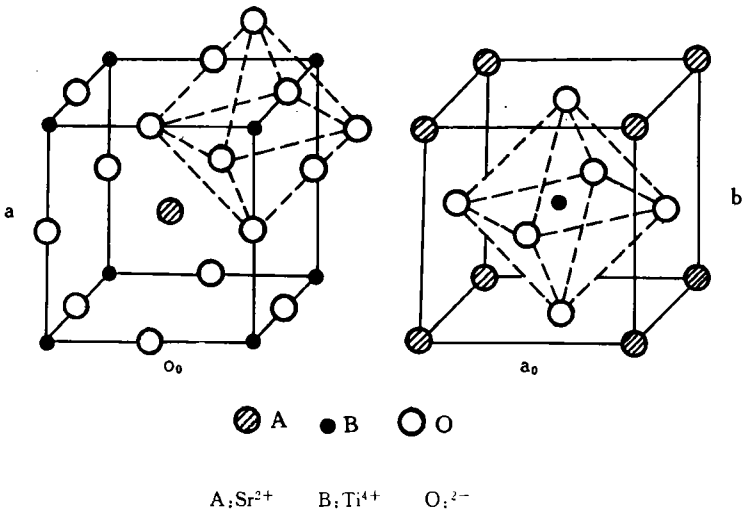
在室温下, SrTiO_3 属于立方晶系,其 XRD 的衍射峰数据如表 1 所示,由表上可看出, $\text{SrTiO}_3 = 03$ 属于空间群 P_m3_m ,晶胞参数 $a = 0.39051\text{nm}$ 。许多文献报道^[29] 钛酸锶的相转移温度 $T_c = 106\text{K}$,当 $T < T_c$ 时,钛酸锶由立方相转变为四方相。

钛酸锶晶体中,钛原子处于氧八面体中心,其晶体结构如图 2 所示^[30]。而钛酸锶的晶界结构如图 3 所示^[31],由图 3 可看出,钛酸锶晶界上有很多偏离空间电荷区域(Space Charge Region)的正电荷。至于产生正电荷的原因,J. Gerblinger 认为可能是因为晶界表面有很多钛原子(由偏析引起),而这些钛原子没能很好地与氧原子结合,即钛原子的核电荷没有被中和,最终结果便是在晶界上产生了正电荷。该晶界模型能很好地解释钛酸锶经掺杂后,其晶粒直径减小。比如,受主掺杂的原子,它们能很顺利地插入到空间电荷区域(空间电荷区域同时会阻止它们进入晶界内部),形成一中间晶界层,并同时会中和一部分晶界表面的正电荷,使空间区域收缩,因而晶粒直径减小。

表 1 钛酸锶的 AZTM 卡(5—0634)

5—0634 MINOR CORRECTION					SrTiO ₃ ★		
d	2.76	1.95	1.59	3.900	STRONTIUM TITANATE		
I/I ₁	100	50	40	12			
Rad. CuKα ₁ λ 1.4505 Filter Ni					dA	I/I ₁	hkl
Dia. Cut off Coll.					3.900	12	100
I/I ₁ GoCoDIFFRACTOMETER d					2.759	100	110
Corr. abs. ?					2.2	30	111
Ref. SwANSON AND FUYYT. NBS CIRCULAR 539. Vol. Ⅲ. 1953					1.952	50	210
Sys. CUBIC S. G. O _h PM _{3M}					1.746	3	210
a ₀ 3.9051 b ₀ c ₀ A C					1.594	40	211
α β γ Z1					1.381	25	220
Ref. IBID.					1.302	1	300
ε α nβ ω ε v sign					1.235	15	301
2V Dx5.116mp color					1.1774	5	311
Ref.					1.1273	8	222
					1.0437	16	321
					0.9765	3	400
SAMPLE FROM NAT. LEAD Co. SPEGT.					0.9205	10	411
ANAL. I<0.01% Al. Ba. Ca. Si; <0.001% Cu. Mg.					0.8959	3	331
X—RAY PATTERN AT 25 C					0.8731	10	420
					0.8325	6	332
EPLACES 1018. 2—1454. 3—0769					0.7972	9	422

2009



a. 离子 A 处在体心位置; b. 离子 B 处在体心位置

图 2 钛酸锶的晶体结构图

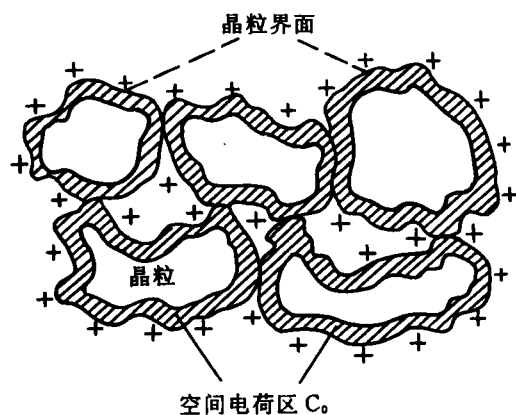


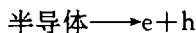
图3 钛酸锶的晶界模型

提高,对氧的敏感性增强^[5];F. NOLL^[33]等人设计了一种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^[34]等人 在 $700-850^\circ\text{C}$ 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^[7]等人 在研究 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 T_c 大约为 -40°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,指出当迁移速度不受影响时,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^[5]。随着物理尖端科学技术手段的应用,人们对 SrTiO_3 纳米材料的研究不断深入。80 年代以来,特别是 90 年代以来的研究表明,纳米 SrTiO_3 基功能材料可用于作离子选择电极材料、电容器材料、光催化水解材料、气敏材料、湿敏材料、热敏材料、固体电解质材料等^[5-7,15,33-37]。目前,科学工作者正在试图把钛酸锶掺杂物同快离子导体研究、YBCD 超导研究、电池材料研究结合起来,这样便把对钛酸锶及其系列掺杂物的研究推向一个更新的应用领域。

2.3.1 光催化水解电极材料^[9,18,32,37,38]

许多研究表明,水在钛酸锶或改性后的钛酸锶颗粒表面上,经光照射,便会分解出 H_2 和 O_2 。这样,人们又为利用太阳能找到了一条新途径。

光催化水解反应包括光电化学反应和光催化反应两个过程。其基本原理是:经光照射后,半导体物质吸收光能,当吸收的能量大于带隙(bandgap)能量时,便会有电子由价带(valence gap)跃迁至导带(conduction gap),产生电子-正电空位对(e-h):



钛酸锶的红外谱和光吸收谱如图 4 所示^[2,32]。由图上可见,钛酸锶的红外谱上, 600cm^{-1} 附近有一个 TiO_6 八面体振动引起的强吸收峰;而钛酸锶的光吸收光谱(紫外光谱)上,在 350nm 和 270nm 处各有一吸收峰,这主要是钛原子的 d 电子跃迁引起。

2.3 钛酸锶的应用研究

自 60 年代 SrTiO_3 基晶界电容器研究开始以来,人们一直把重点放于改性后的钛酸锶的研究上。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

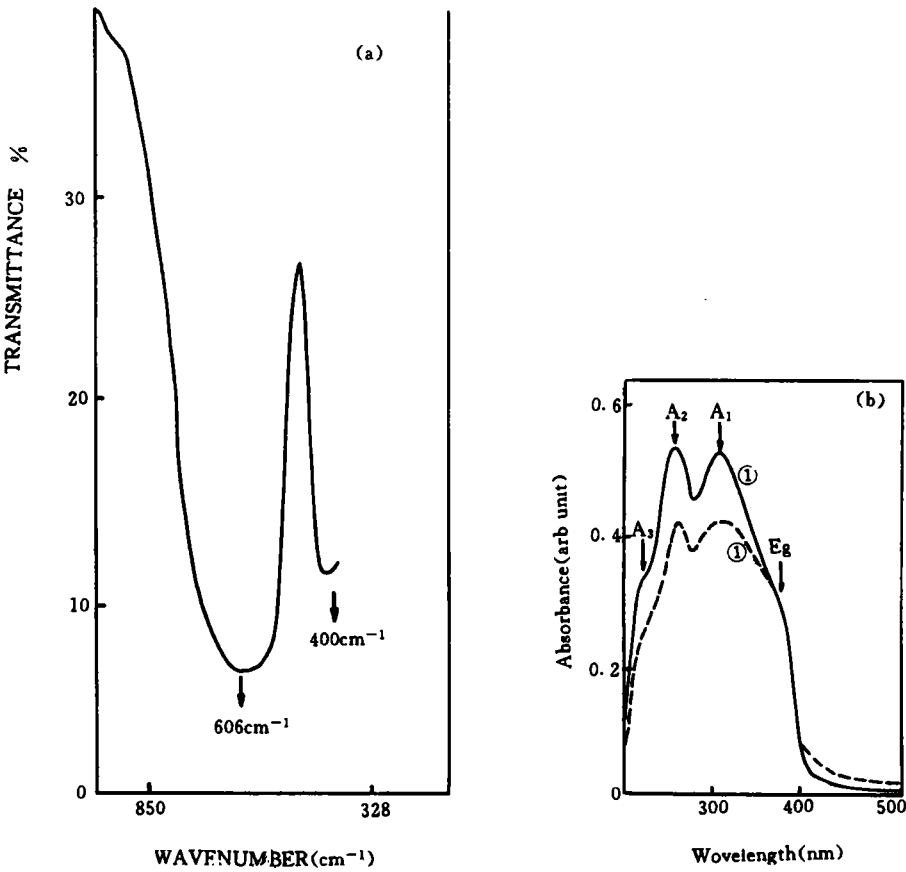
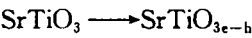


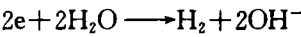
图 4 钛酸锶晶体的红外(a)和紫外(b)光谱

对于某个反应来说,如果满足(a)带隙能量远大于反应所需能量;(b)e 和正电空位之间的电压足能诱发氧化—还原反应;(c)反应过程进行很快,以至于电子来不及返回到空位,那么,产生的正电荷便可以促使那些 $\Delta G>0$ 的反应发生。

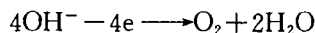
钛酸锶具有以下特性:在 pH 为 5—14 范围内不分解,很稳定;带隙能量(3. 3eV)远远大于水分解所需能量(约 1. 23eV);经激发形成的电子—空位具有氧化—还原特性。因而,在光的作用下,在钛酸锶颗粒的内部便会产生电子—正电空位对(以 SrTiO₃/Pt 电池为例):



电子紧接着被传递到 Pt 上,放出 H₂:



同时, OH^- 在 SrTiO_3 的表面上失电子, 放出 O_2 :



在把钛酸锶作为光电解水电极材料研究方面, 一直到对在钛酸锶表面镀上一层金属进行研究后, 人们才取得了一些共识。最初, Wrighton 等人把钛酸锶单晶用作一个光电化学电池的电极, 在外加电压为零时, 发现有 H_2 和 O_2 产生。后来人们还发现, 当用光照射置于水蒸汽中(镀有一层碱金属)的钛酸锶时, 也会产生 H_2 , 并且产生 H_2 的量与 NaOH 的量成正比。在高温下, 镀有铂的钛酸锶在氢气氛中, 一经光照射, 同样会分解水放出 H_2 和 O_2 。最后, Lehn 等人通过研究, 认为 SrTiO_3 颗粒单独并不能使水分解, 起关键作用的是镀在 SrTiO_3 表面上的金属, 并且, Rh/SrTiO_3 的催化活性高于其他任何金属- SrTiO_3 活性。这原因在于, 镀上金属后, SrTiO_3 表面的超电势降低了, 光解水的产率也得到提高。另一方面, 覆盖一层金属的 SrTiO_3 起了一个短环路“Short-circuited”的光电化学电池的作用。这样, 光解反应的氧化、还原反应分别发生在 SrTiO_3 及金属表面上, 使电子迁移增快, 减小了光电子和空位的重新结合的机率。后来的研究结果也证明了这一点, 比如把 $\text{NiO}/\text{SrTiO}_3$ 作为电极, O_2 产生于 SrTiO_3 的表面, H_2 产生于 NiO/Ni 小岛(islets)上。金属 Ni 在 $\text{NiO}/\text{SrTiO}_3$ 的界面上出现, 充分证明了在 NiO 和 SrTiO_3 之间确实存在电子迁移, 并且金属在电子迁移过程中起着关键作用。

2.3.2 晶界层(或内边界层)电容器材料

由于 SrTiO_3 基电容器的介电损耗小, 介电常数随温度变化很小, 容量大, 因而广泛应用于电子线路(electronic circuits)和大型积分仪(very large scale integrated devices)中^[12,39]。 SrTiO_3 基内边界层电容器(简称 SrTiO_3 基 IBLC)的研究始于 60 年代^[40]。30 几年来, 在材料制备工艺和边界效应微观理论方面都进行了深入的研究, 提出了一些 IBLC 理论模型, 并且获得了表现常数 ϵ_{APP} 高达 2×10^5 的内边界层电容器。

IBLC 的制备主要是通过金属氧化物的扩散, 在施主掺杂 SrTiO_3 内部形成一层绝缘氧化物层^[41-43]。这个制备过程可以分两步进行: 第一步, 把施主掺杂的 SrTiO_3 置于还原气氛中烧结; 第二步, 把所制的样品压片, 在片上涂上一层氧化物后, 在空气中进行热处理。该制备过程分为两步, 故称为二次法。二次法制备工艺一般要在 1400°C 进行半导化烧结, 因而使生产能耗增加。进入 90 年代后, 人们开始采用添加助烧剂的方法来降低烧结温度, 以便降低生产成本。比如, 周和平等人^[40]采用 Li_2CO_3 为助烧剂, 在 1200°C 烧结, 制得了烧结性良好的 SrTiO_3 基 IBLC。

在 IBLC 理论研究方面, Wernicke^[39]提出了金属氧化物扩散观点。他认为, 在制备工艺的第二步中, 由于温度高, 晶界上会出现液相, 金属氧化物便可沿着连续的液相迅速扩散, 进入 SrTiO_3 晶相形成很薄的一层绝缘层。K. Ito 等人^[13]在用 TEM、SIMS、 μAES 研究 SrTiO_3 (以氧化铋作为掺杂物)的内边界层特性时, 发现在边界层上有大量 Bi 出现。这一事实正好为 Wernicke 的观点提供了证据。后来, Masayuki Fulimoto 等人^[39]又对具有非欧姆电子特性的晶界层电容器材料进行了研究, 认为这类材料的变电阻性与晶界负电荷和其附近的电子空位区域有关。以 Na_2O 为授主掺杂物为例, 一方面, 钠离子半径(0.102)与锶离子半径(0.116)相近, 因而可取代锶离子; 另一方面, 一部分钠离子可从氧化钠的晶相中偏析出来(留下空位), 进入钛酸

锶的晶相,进而取代锶离子。在空位和氧化钠的特性不改变情况下,自然在晶界上会有负电荷产生。这种电容器的电压和电流服从下式:

$$I = KV^\alpha$$

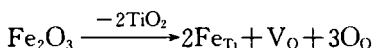
式中 α 是仪器装置的非线性因子(电流密度为 0.001 时, α 约为 50); K 是一常数。

2.3.3 催化剂

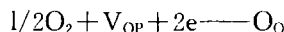
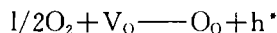
SrTiO_3 掺杂后,其结构中会形成一些缺陷和氧空位,可间接或直地起到媒介作用,因而是良好的氧化—还原反应的催化剂。陈铜等人^[34]的研究表明, SrTiO_3 和 CaTiO_3 对乙烷氧化脱氢(ODHE)反应均有催化活性;反应温度可以降低 100°C ; SrTiO_3 掺杂 Li 后,对乙烯的选择性由 20% 提高到 46.2%,但对乙烯的转化率影响不大。 SrTiO_3 和 CaTiO_3 在掺杂前后的催化性能如图 5 所示^[34]。

2.3.4 气敏材料

这方面的研究主要是对氧敏材料的研究。大量研究表明^[31,33,44,45],在 $600^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$ 之内,受主掺杂的 SrTiO_3 材料可用来检测氧分压的变化。 SrTiO_3 在进行受主掺杂后,掺杂元素会部分取代 Ti^{4+} 离子;由于价态不同,为了维持电中性,必须在晶格中产生氧空位。该过程可用下式表示:



而氧空位在气相氧存在下会发生相互作用,生成非完全还原的氧化物物种(如: $\text{O}_2^{\cdot-}$, O^-),二者存在平衡:



(V_O 为氧空位, O_O 为晶格氧, Fe_T 为晶格中占钛位的铁, h 为空位)

可见, SrTiO_3 材料对氧的敏感性是由晶格中氧空位引起,当气氛氧浓度变化时,氧空位也跟着变化。这也反应了材料中电子载体浓度的变化,最终结果便引起材料电阻的变化。图 6^[31]

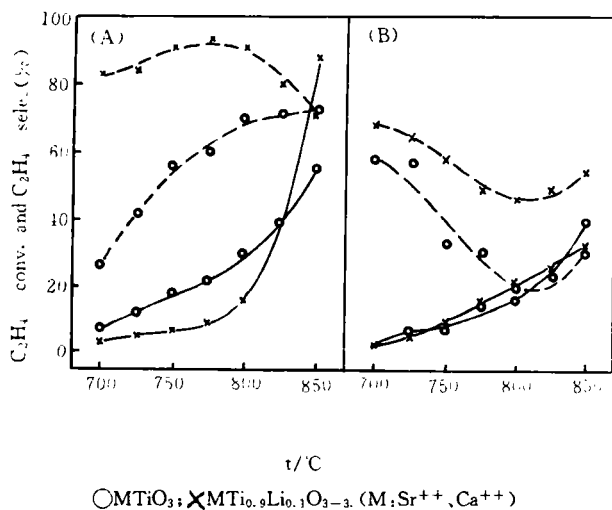


图 5 钛酸锶(B)和钛酸钙(A)的催化活性

画出了 SrTiO_3 掺杂前后的电阻随氧分压的变化情况(温度为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$)。

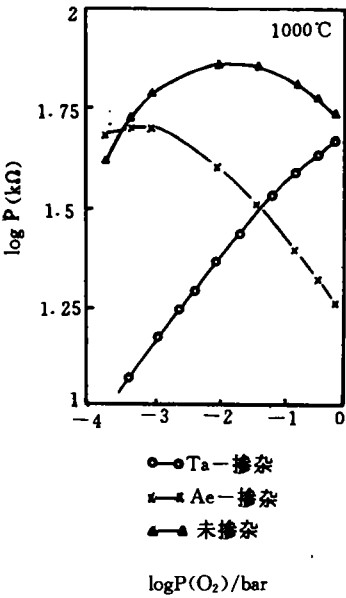


图 6 钛酸锶掺杂前后电阻与氧分压的关系

大,电阻越小,电导率越大;在图 7(b)上,样品吸潮后,电阻随时间($t < 15\text{s}$)的延长而急剧下降,没吸潮样品的情况正好与此相反。湿敏材料主要应用于控制电子设备周围的湿度,以便确保仪器正常工作。

2.3.5 湿敏材料

SrTiO_3 在掺杂一些元素(如 Sr, K 等)后,其表现会吸收周围气氛中的水,使电子导电率和介电常数提高,因而使电导率增加。根据导电载体的类别,可将湿敏元件分为两类:一类是电子型,钙钛矿型化合物在 $300\text{ }^\circ\text{C} - 400\text{ }^\circ\text{C}$ 内的导电载体为电子,因而属于电子型;另一类是离子型,多孔的 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 便属于这一类,在室温($25\text{ }^\circ\text{C}$)下,其导电载体主要是离子(可能是质子)。电导率与温度的关系取决于材料的组成和制备条件。图 7^[47] 画出了 $\text{SrSn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下的电阻随湿度和响应时间的变化情况。由图 7(a)可看出,相对湿度在 $30\% - 90\%$ 内,湿度越

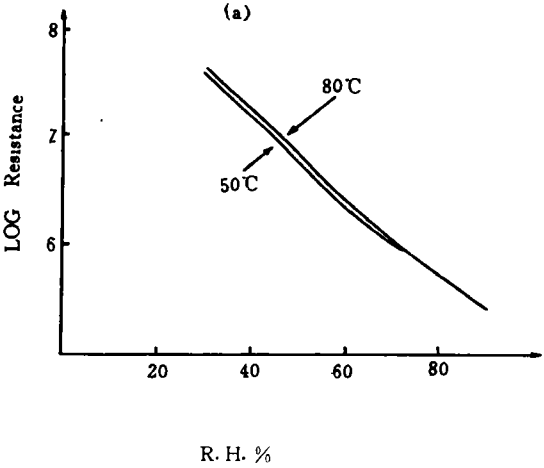


图 7(a) 电阻随相对湿度的变化

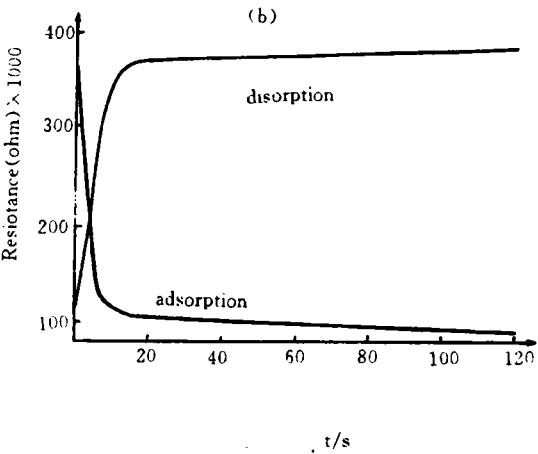


图 7(b) 电阻与响应时间的关系

2.3.6 其他方面的应用研究^[4,24,33,35,48-53]

(Pb, Sr) TiO_3 经半导化后,会显示出 NTC (Negative Temperature Coefficient) - PTC

(Positive Temperature Coefficient)复合的V型特性。这类材料的室温电阻率低(小于 10^2 欧姆·厘米),升阻比高,耐压强度大,因而是一种理想的热敏电阻材料。某些以 SrTiO_3 为基的固溶体,由于低价阳离子部分取代 Ti^{4+} 离子,为了保持电中性,会产生氧空位,从而出现氧离子传导,成为氧离子导体。比如, Al^{3+} 部分取代 Ti^{4+} 后,生成 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-x/2}$ ($x=0-0.2$),当 $x=0.1$ 和温度为 600°C 时,电导率可达 10^{-4} 欧姆 $^{-1}$ ·厘米 $^{-1}$ 。自从超导研究成为热门领域后,许多科学工作者把YBCO涂到 SrTiO_3 基体表面后,材料显示出了很好的超导性。近年来,人们将 SrTiO_3 置于高温($>2000^\circ\text{C}$)处理后,发现浓度在 $10^{-2}-10^{-6}$ 范围内,材料对 NO_2^- 、 Cr^{3+} 、 Ag^+ 等离子有很高的选择性。 SrTiO_3 掺杂Cr、Mn、Eu等元素后,均发现有光致发光现象。总之,随着研究的深入进行,钛酸锶材料的许多新性质逐渐为人们所认识,因而也为钛酸锶材料的开发与利用打下了基础。

参 考 文 献

- [1]孙琦,盛京,化工进展,1997(1):48-52.
- [2]Feynman R P. Science,1991,254(29):1300.
- [3]李新勇,李树本,化学进展,1996,8(3):231-239.
- [4]闻立时,固体材料界面研究的物理基础,科学出版社.
- [5]朱连杰,徐跃华,冯守华,高等学校化学学报,1996,17(12):1824-1827.
- [6]B. M. I. DIAZ - GUEMES, T. CONZALEN CARRENO, C. J. SERNA, J. Mater. Sci., 1989,24:1011-1014.
- [7]哨鸣山,张承璐,王成建,兰建胜,功能材料,1996,27(5):441-442.
- [8]Wang Fan, Lauri Niinisto, Materials Research Bulletin, 1994, 29(4):451-458.
- [9]T. R. N. Kutty, M. Avudathai, Mat. Res. Bull., 1990,25:821-828.
- [10]Yan Zhuang, Yanzheng, etc., J. Am. Ceram. Soc., 1989,72(8):1444-1446.
- [11]Maximilian Fleischer, Hans Meixner, J. Am. Ceram. Soc., 1992,75(6):1666-1668.
- [12]P. C. Jashi, S. B. Krupanidhi, Appl. Phys. Lett., 1992,61(13):1525-1527.
- [13]K. Lto, S. Shibagaki, H. Haneda, T. Tanaka, S. Shirasaki, Materials Science Forum, 1993: 126-128, 177-180.
- [14]Seung Eul Yoo, Motoo Ilayashi, Nobuo Ishizawa etc., J. Am. Ceram. Soc., 1990,73(8): 2561-2563.
- [15]曹全喜,周晓华,蔡式东,牛苏彦,功能材料,1995,26(5):439-441.
- [16]M. I. Diaz - Guemes, T. Gonzalez Carreno, C. J. Serna, Journal of Materials Science, 1989, 24:1011-1014.
- [17]颜秀茹,霍明亮,王建平等,应用化学,1996,13(2):64-66.
- [18]K. Ravindranathan thampi, M. Subba Rao, Wolfgang Schwarz, J. Chem Soc. .Faraday Trans. I, 1988,84(5):1703-1712.
- [19]Chen - Feng Kao, Wein - Duo Yang, Materials and Manufacturing Processes, 1996,11(1):1-15.
- [20]M. N. Kamilasan, N. Deepak Kumar, Subhas Chandra, Journal Of Materials SCIENCE, 1996,31:2741-2745.

- [21] A. E. Paladind, L. G. Rubin, J. S. Waugh, *J. Phys. Chem. Solids* Pergamon Press 1965, 26: 391—397.
- [22] Gerhard Pfaff, *J. Mater. Chem.*, 1993, 3(7): 721—724.
- [23] H. K. Varma, P. Krishna Pillai, M. M. Sreekumar, K. G. K. Warriar, *Br. Ceram. Trans. J.*, 1991, 90: 189—191.
- [24] Nigei J. Cockroft, John C. Wright, *Physical Review B.*, 1992, 45(17): 9642—9655.
- [25] S. G. CHO, P. F. Johnson, *J. Mater. Sci.*, 1994, 29(18): 4866—4874.
- [26] H. Salze, P. Odier, B. Cales, *Journal of Non—Crystalline Solids*, 1986, 82: 314—320.
- [27] B. C. Gaskins, J. J. Lannutti, *J. Mater. Res.*, 1996, 11(8): 1953—1959.
- [28] H. S. Potdar, S. B. Deshpande, P. D. Godbole, V. G. Gunjikar, *J. Mater. Res.*, 1992, 7(2): 429—434.
- [29] W. Kinase, S. Inumiya, K. Harada, *Ferroelectric*, 1995, 169: 27—38.
- [30] M. R. Balasubramanian, *J. Indian Chem. Soc.*, Vol. Lxii, 1985, 323—324.
- [31] J. Gerbinger, U. Lampe, H. Meixner, I. V. Perczel, *Sensors and Actuators B*, 1994, 18—19, 529—534.
- [32] M. Avudaithai, T. R. N. Kutty, *Mat. Res. Bull.*, 1987, 22: 641—650.
- [33] F. Noll, W. Munch, I. Denk, J. Maiter, *Solid State Ionics*, 1996, 86—88: 711—717.
- [34] 陈铜, 李文钊, 于春英, 季亚英, 于作龙, *高等学校化学学报*, 1996, 17(10): 1617—1621.
- [35] 王德君, 桂治轮, 李龙土, *功能材料*, 1996, 27(6): 543—546.
- [36] 皱秦, 刘阳春, 孟中岩, *材料科学进展*, 1993, 7(6): 541—545.
- [37] T. R. N. Kutty, M. Avudaithai, *Catal. Rev. — Sci. Eng.*, 1992, 34(4): 373—389.
- [38] Kazunari Domen, Akihiko Kudo, Takaharu Onishi, *Journal Of Catalysis*, 1986, 102: 92—98.
- [39] Masayuki Fujimoto, Yet — Ming Chiang, Alexana Roshko, *J. Am. Ceram Soc.* 1985, 68 (11): 300—303.
- [40] 周和平, 陆新民, 董为民, 李龙土, *无机材料学报*, 1993, 8(1): 69—73.
- [41] M. J. Laurent, G. Desgardin, B. Raveau, *Journal of Materials Science*, 1988, 23: 4481—4486.
- [42] Sung Gurl Cho, P. F. JoHnSon, *Ferroelectrics*, 1992, 132: 115—127.
- [43] F. Poignant, P. Abelard, *Silicates Industriels*, 1993, 7—8: 161—164.
- [44] 高延林, 翼康平, 聂树人, *青海科技*, 1(1): 18—27.
- [45] Thomas Bieger, Joachim Maier, Rainer Waser, *Sensors and Actutators, B*, 1992, 7: 763—768.
- [46] Y. C. Yeh, T. Y. Tseng, *Journal of Materials Science*, 1989, 24: 2739—2745.
- [47] Long Wu, Chen — Cheng Wu, Ming — Muh Wu, *Journal of Electronic Materials*, 1990, 19 (2): 197—200.
- [48] T. K. Song, J. Kim, S. I. Kwun, C. J. Kim, J. J. Kim, *Physica B.* 1996, 219&220: 538—540.
- [49] K. W. Blazey, H. Weibel, *J. Phys. Chem. Solid*, 1984, 15(8/9): 917—922.
- [50] 孔令兵, 张良莹, 姚熹, *功能材料*, 1997, 28(2): 146—149.
- [51] S. M. M. Ramos, B. Canut, P. Moretti, P. Thevenard, D. Poker, *Thin Solid Films*, 1995, 259: 113—117.

[52]史美伦,固体电解质,科学技术出版社重庆分社.

[53]林祖镬,郭祝,快离子导体,上海科学技术出版社.

Review of Study on SrTiO_3 and SrTiO_3 —based Nanocrystalline Functional Materials

Chen Zhenliang Yang Jinxian

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008*)

Abstract

The preparation, Structure, properties and application of SrTiO_3 and SrTiO_3 —based nanocrystalline functional materials are described briefly. The main research contents and research status around the world are also introduced.

Keywords Nano—Scale materials, SrTiO_3 , Review.