

文章编号: 1000-324X(2002)01-0154-05

## $\text{Pb}_{1-3x/2}\text{Eu}_x(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 纳米粉的溶胶-凝胶合成

于艳菊, 王福平, 姜兆华, 李益民, 赵连城

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

**摘 要:** 采用改进的溶胶-凝胶法制备出稀土铕掺杂 PZT (PEZT) 的纳米粉, 粒径约为 20nm. 由 XRD 分析了 Eu 的掺入对 PZT 微观结构的影响, 确定了 Eu 的最佳掺入量  $\leq 7\%$ , 分析了 Eu 在 PZT 中的占位情况.

**关键词:** PZT; 溶胶-凝胶; 稀土; 纳米粉;

**中图分类号:** TB 43 **文献标识码:** A

### 1 引言

近年来, 随着电子工业的迅速发展, 具有优良铁电性的 PZT 薄膜又引起了科学工作者们的研究热潮. 但在经过多次反复极化后, PZT 薄膜会出现电疲劳现象, 这限制了它作为铁电存储器的商业化进程, 为此人们对 PZT 薄膜进行了从变换底电极 (用氧化物电极如  $\text{RuO}_2$ 、YBCO、 $\text{SrRuO}_3$  等代替 Pt 电极)<sup>[1]</sup>, 引入过渡层 (buffer layer/seed layer), 如  $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_9$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、PLT 等<sup>[2,3]</sup>, 到引入其它改性元素如 Nb、Sb、Mn、Ta、La、Sm 等<sup>[4~6]</sup>, 而且已经取得了较好的效果. Chariar M 等<sup>[4]</sup> 对 sol-gel 法制得的 PZT 和 PLZT 薄膜的电学性能的研究发现, 掺入 La 元素可以明显改善 PZT 膜的疲劳特性和减小漏电流, 认为这与 PLZT 膜比 PZT 膜中的氧空位和缺陷量少有关, 同时建议扩大稀土元素对 PZT 膜改性方面的研究, 以提高其耐用性.

稀土元素因其独特作用已引起了材料学家的广泛关注. 其中铕元素的性质比较特别, 镧系性质的突变均出现在铕元素处, 其核外电子排布为  $[\text{Xe}]4f^76s^2$ , 半充满应为稳定态, 它的三价阳离子  $\text{Eu}^{3+}([\text{Xe}]4f^6)$  却可稳定存在. 当用  $\text{Eu}^{3+}$  进行阳离子取代时,  $\text{Eu}^{3+}$  易获得一个电子形成施主缺陷 ( $\text{Eu}^{3+} + e$ ), 而本身被还原为半充满状态的  $\text{Eu}^{2+} (\text{Eu}^{3+} + [\text{Xe}]4f^6 + e \rightarrow \text{Eu}^{2+} + [\text{Xe}]4f^7)$ . 已有研究<sup>[7]</sup> 在  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂改性的 BaO-TiO<sub>2</sub> 系化合物中, 有 40% 的  $\text{Eu}^{3+}$  被还原为  $\text{Eu}^{2+}$ . 如此看来研究稀土铕等掺杂改性 PZT 铁电薄膜应是非常有意义的.

本文采用改进 sol-gel 法以硝酸氧锆 ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为锆源, 成功制备出稀土铕掺杂的、稳定的、对水不敏感的适合镀膜用的  $\text{Pb}_{1-3x/2}\text{Eu}_x\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  溶胶 (记为  $\text{PEZT}_{x/52/48}$ , 简记为  $\text{PEZT}_x$ ) (室温放置可达数月之久), 经凝胶化、干燥、烧结等工艺在低温下合成 PEZT 纳米粉, 用 XRD 进行了物相及微结构分析, 有关 PEZT 薄膜方面的内容将在以后的文章中加以讨论.

收稿日期: 2001-01-21, 收到修改稿日期: 2001-03-19

基金项目: 国防科技预研基金项目 (00J18.5.2 HT0133)

作者简介: 于艳菊 (1974-), 女, 博士研究生.

## 2 实验

### 2.1 主要试剂

钛酸丁酯  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ , 化学纯 98.0%, 上海金山县兴塔化工厂生产. 醋酸铅  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{OO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯 99%. 硝酸氧锆  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)$ ,  $\text{ZrO}$  含量  $\geq 45\%$ , 北京朝阳区中联化工厂. 氧化铕  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 分析纯 99.8%, 长春应用化学所提供; 硝酸  $\text{HNO}_3$ , 优级纯 99%, 丹东胜利化工厂生产. 乙二醇  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ , 分析纯 99%, 天津天大化工试剂厂.

### 2.2 溶液的合成和粉体的制备

按  $\text{Pb}+\text{Eu}/\text{Ti}/\text{Zr}=1.0/0.48/0.52$  的比例, 先将干燥好的  $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶于一定量的乙二醇中, 于  $80^\circ\text{C}$  下溶解 30min, 然后按比例加入  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ , 减压蒸馏约 2h, 得到浅黄绿色透明溶胶, 然后加入一定比例的  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  乙醇溶液, 适当调节体系的 pH, 继续于  $80^\circ\text{C}$  下减压蒸馏, 当一束白光通过有明显的丁达尔现象时, 标志着稳定溶胶的形成. 可以将此体系继续于  $80^\circ\text{C}$  下加热搅拌, 约 2h 即可获得凝胶, 然后干燥, 得到干胶粉, 研细后在一定温度下烧结得到 PEZT 的多晶粉末, 以备测试.

### 2.3 分析测试

干胶粉用 STA449C 型热分析仪在  $20\sim 700^\circ\text{C}$  范围进行示差-热失重分析 (DSC/TG). 升温速度为  $5.0\text{K}/\text{min}$ , 介质为空气.

在日本理学电机 D/max-rB 型 X 射线衍射仪上进行物相分析. 在  $40\text{kV}$  的加速电压和  $50\text{A}$  的电流下, 采用  $\text{CuK}\alpha$  辐射, 以  $5^\circ/\text{min}$  的速度扫描.

在 Philips CM-12 型透射电镜 (TEM) 上观察多晶粉末的微观形貌. 加速电压为  $80.0\text{kV}$ .

## 3 结果和讨论

### 3.1 热失重分析

将未掺杂的 PZT 干胶粉作 TG-DTA 分析, 如图 1 所示.  $320\sim 400^\circ$  为典型的醋酸根的分解温度<sup>[8]</sup>; 由于钙钛矿相 PZT 的相形成过程为: 非晶态-焦绿石相-钙钛矿相, PZT 的起始晶化温度应在  $400^\circ\text{C}$  以上, 首先生成亚稳焦绿石相;  $475^\circ\text{C}$  附近的大放热包应对应着亚稳焦绿石相向钙钛矿相的相转变.

### 3.2 PEZT粉末的 XRD 物相分析

将含有不同过量铅的 PEZT2 干胶粉分别在  $450$ ,  $500$  和  $550^\circ\text{C}$  下烧结 2h, 然后作 XRD 分析, 结果如图 2 所示. 当铅过量 10% 时,  $550^\circ\text{C}$  下烧结 2h 可以得到纯相 PEZT2/52/48 纳米粉, 根据 XRD 数据, 由谢乐公式

$$D = K\lambda / B\cos\theta$$

计算得粒径在  $10\sim 20\text{nm}$ .

含铅量对钙钛矿相 PEZT 的获得起很重要的作用. 从图 1 中可以看出, 当铅量过多时,

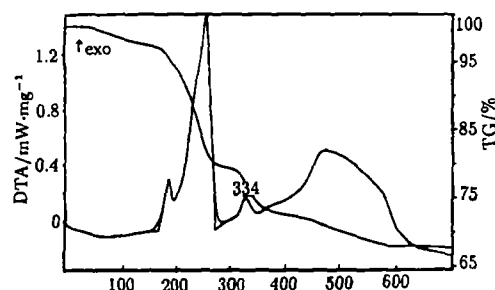


图 1 PZT 干胶粉的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA analysis of PZT amorphous powders

会有 PbO 第二相出现 (如图 2); 当铅过量为 10~15% 时可以得到纯钙钛矿相 PEZT, 但在曲线 b 中最强峰附近背底仍有少量突起, 所以合适的铅含量应为 1.1.

从图 3 温度对 PEZT 相形成的影响来看: 在 500°C 下烧结 2h, PEZT2/52/48 各衍射峰的雏形已基本形成, 但焦绿石相向钙钛矿相的转变还不完全; 550°C 烧结 2h 已完全形成纯相钙钛矿 PEZT2. 这一结论与 TG-DTA 分析结果基本一致.

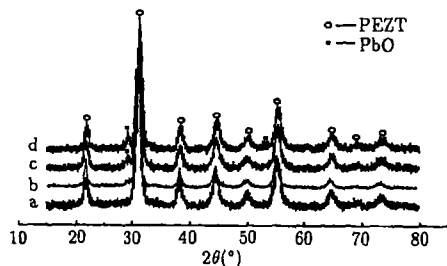


图 2 不同含铅量 PEZT2 的 XRD

Fig. 2 X-ray diffraction spectra for PEZT2 with excess Pb

a: 1.1; b: 1.15; c: 1.18; d: 1.2

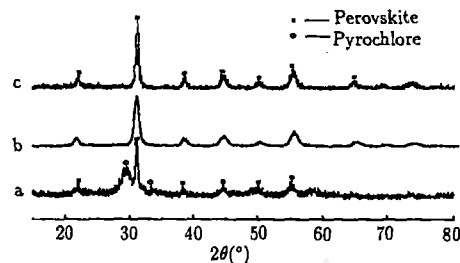


图 3 不同烧结温度下 PEZT2 多晶粉的 XRD

Fig. 3 XRD pattern of PEZT2 polycrystalline powders heated

a: 500°C; b: 550°C; c: 600°C

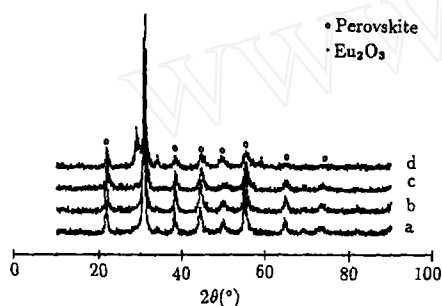


图 4 PEZTx 多晶粉的 XRD 谱

Fig. 4 XRD spectra for PEZTx polycrystalline

a: PEZT0; b: PEZT2; c: PEZT5; d: PEZT7 (heated at 550°C for 2h)

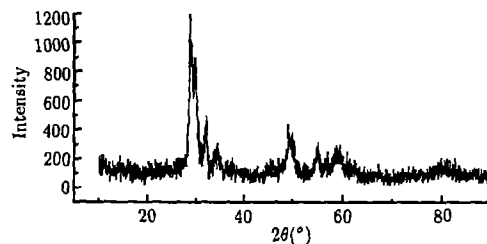


图 5 550°C 下烧结 2h PEZT10 的 XRD 谱

Fig. 5 X-ray diffraction spectra for PEZT10 heated at 550°C for 2h

图 4 为 550°C 烧结 2h PEZTx ( $x=0,2,5,7$ ) 的 XRD 谱. 由 XRD 分析可知 PZT 为四方相, Zr/Ti 为 52/48, 粒径为 10~20nm; 随铈含量的增加, PZT 的衍射峰向大角度偏移,  $d$  值减小; 但当铈的含量为 7%(摩尔比) 时, 衍射峰和  $d$  值变化无规律, 铈以  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  相杂质峰出现, 即生成纯相 PEZT 时铈的最高含量不应超过 7%(摩尔比), 当铈的含量为 10%(摩尔比) 时, 体系结晶性不好, 在 550°C 下难以形成钙钛矿相 PZT (如图 5).

根据公式<sup>[9]</sup>

$$1/d_{hkl}^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2 \quad (a=b)$$

以  $d_{022}$  和  $d_{211}$  值计算各晶格参数列于表 1 中.

根据软性掺杂理论, 高价金属离子进行施主掺杂时, 会使四方钙钛矿结构发生收缩性畸变, 即四方相向立方转变, 矫顽电场减小<sup>[11]</sup>. 从表 1 中可看出: 随铈含量的增加,  $a$ 、

$c$  值均减小,  $c/a$  轴比下降, 即四方性降低, 体积减小, 这表明已经实现了  $\text{Eu}^{3+}$  的阳离子取代. 导致上述变化的原因, 一方面是由于半径小的  $\text{Eu}^{3+}(r=0.95\text{\AA})$  部分取代 PZT 中的  $\text{Pb}^{2+}(r=1.20\text{\AA})$ , 使晶胞产生收缩性畸变所致; 另一方面,  $\text{Eu}^{3+}$  阳离子取代为不等价取代, 根据电荷平衡原理, 两个  $\text{Eu}^{3+}$  会取代三个  $\text{Pb}^{2+}$ , 取代后的 PZT 晶胞中会存在  $\text{Pb}^{2+}$  阳离子空位, 这也会导致晶胞体积的收缩. 就 PZT 铁电薄膜而言, 阳离子空位的产生可以有效降低氧空位的浓度, 从而改善其极化疲劳特性.

表 1 PZT系多晶粉末的晶格参数数据

Table 1 Data of crystal lattice parameter of PZT polycrystalline powders

	$a$	$c$	$c/a$	$V$	$d_{022}$	$d_{211}$
PZT	4.068	4.137	1.017	68.462	1.4503	1.6654
PEZT2	4.060	4.119	1.015	67.896	1.4459	1.6616
PEZT5	4.056	4.097	1.010	67.400	1.4412	1.6586
PEZT7	4.065	4.130	1.016	68.245	1.4485	1.6637

### 3.3 PEZT粉末的 TEM 观察

将 PEZT2 在 550 和 750°C 下烧结得到的多晶粉末在 TEM 下观察, 发现其晶形为球形, 随烧结温度的升高, 晶粒尺寸长大, 在 550°C 下烧结 2h 约为 20nm, 在 750°C 下烧结 4h 时约为 50nm.

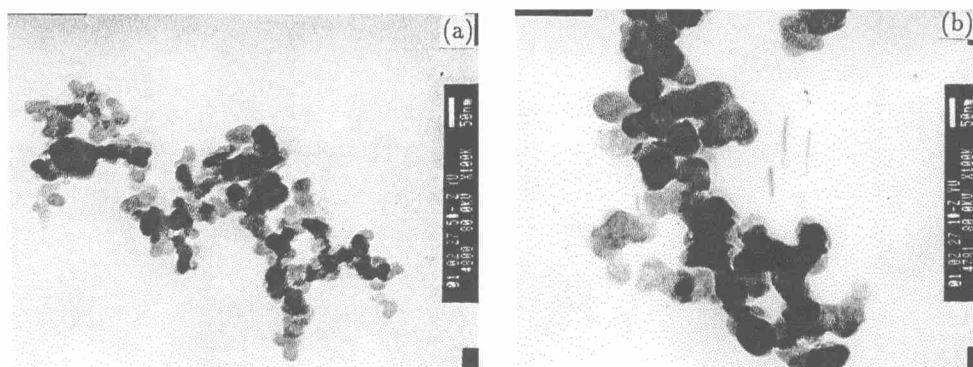


图 6 在不同温度下烧结的 PEZT2 纳米粉的 TEM 照片

Fig. 6 TEM micrographs for PEZT2 nanopowders sintered at different temperatures

(a) 550°C, 2h; (b) 750°C, 4h

## 4 结论

采用改进的 sol-gel 法成功实现了 PZT 溶胶中稀土元素铕的均相引入, 并在较低的温度 (550°C) 下合成出粒径约为 20nm 的 PEZT 纳米粉; 铕的掺入量应不高于 7%(摩尔比), 当高于 7% 时会有  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  第二相析出. 结合 XRD 数据和软性掺杂理论, 确定  $\text{Eu}^{3+}$  已经进入 PZT 晶格中的  $\text{Pb}^{2+}$  位; 根据化学缺陷和晶体学缺陷的有关知识推测 PEZT 中的缺陷类型为置换固溶和肖特基缺陷; 并预测进行  $\text{Eu}^{3+}$  阳离子取代将提高 PZT 铁电薄膜的铁电性, 改善其

极化疲劳特性.

### 参考文献

- [1] Morimoto Toyota, Hidaka Osamu, Yamakawa Kouji, *et al. Jpn. J. Appl. Phys., Part1*, 2000, **39**(5B): 2110-2113.
- [2] Ogawa Toshio, Tsuboi Yuka. *Key Engineering Materials*, 2000, **181**: 73-76.
- [3] Liu Weiguo. *Thin Solid Films*, 2000, **371**(1): 254-258.
- [4] Goel T C, Mendiratta R G. *Prodeedings-International Symposium on Electrets*, 1999: 477-480.
- [5] Hong Kown. *Integrated Ferroelectrics*, 1999, **25**(1): 187-194.
- [6] Xu Y Q. *Integrated Ferroelectrics*. 1999, **25**(1): 21-30.
- [7] 宋 英. 哈尔滨工业大学工学博士论文, 2000.
- [8] Barbara Malic. *J. Sol-Gel Science and Technology*. 1998, **13**: 833-836.
- [9] 丛秋滋. 多晶二维 X 射线衍射, 第一版. 北京: 科学出版社, 1997. 66.
- [10] Hederson B. 晶体缺陷, 第一版. 北京: 高等教育出版社, 1984. 56.
- [11] 钟维烈. 铁电物理学, 第二版. 北京: 科学出版社, 1998. 429.

## Synthesis of $\text{Pb}_{1-3x/2}\text{Eu}_x(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Nanopowers by Sol-Gel Methods

YU Yan-Ju, WANG Fu-Ping, JIANG Zhao-Hua, LI Yi-Min, ZHAO Lian-Cheng

(Applied Chemistry Department of Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** Rare earth cation  $\text{Eu}^{3+}$  doped PZT nanopowders (PEZT) were produced by a modified sol-gel method, and their particle sizes were between 10~20nm. The effect of  $\text{Eu}^{3+}$  on the microstructure of PZT powders was analyzed by using XRD, and the position status of  $\text{Eu}^{3+}$  in crystal unit cell of PZT was also analyzed. The results show that the appropriate content of  $\text{Eu}^{3+}$  added into PZT is  $\leq 7\%$ .

**Key words** PZT; sol-gel; rare earth; nanopowders