

文章编号: 1000-324X(2000)05-0797-05

# 溶胶凝胶法制备掺铅钛酸钡纳米晶及其结构相变

范仰才<sup>1</sup>, 蒋力立<sup>1</sup>, 唐新桂<sup>1</sup>, 周歧发<sup>2</sup>, 张进修<sup>2</sup>

(1. 广东工业大学应用物理系, 广州 510090; 2. 中山大学物理系, 广州 510275)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶工艺制备了不同晶粒大小的、掺铅 (5mol%) 钛酸钡 (BPT) 纳米晶. 用 TEM、XRD 和 DSC 研究了 BPT 样品的晶粒大小、结构及其相变特性. 结果表明, 纳米晶 BPT 随着晶粒尺寸的减小, 由铁电四方相向顺电立方相过度, 并且相变变得弥散. 其顺电-铁电相变随着晶粒尺寸的减小而消失. 另一方面, 随着晶粒尺寸的增加, 其铁电四方-铁电正交相变消失, 即抑制了其正交相的形成.

**关键词:** 溶胶-凝胶法; 纳米晶; 晶粒尺寸; 结构相变

**中图分类号:** TF 123 **文献标识码:** A

## 1 引言

粒子尺寸在铁电材料的特性中起重要的作用. 随着多层电容器的小型化, 由超细粒子组成的高介电常数材料要求有更薄的介电层, 因此了解钛酸钡基介电材料的晶粒尺寸效应对晶体结构和介电特性的影响是十分重要的. 钛酸钡 ( $\text{BaTiO}_3$  简称 BT) 的尺寸效应已有一系列的文献报道<sup>[1~5]</sup>. 研究显示 BT 粒子的晶轴比 ( $c/a$ ) 随粒子尺寸的减小而减小, Uchino 等<sup>[1]</sup> 获得 BT 粒子的相变温度随着粒子尺寸的减小而降低, 且铁电性消失的临界尺寸为 110nm. Begg 等<sup>[2]</sup> 报道 BT 的粒子尺寸 >270nm 是四方相, <190nm 时是立方相. 最近李绍平<sup>[3]</sup> 的研究结果显示 BT 粒子的尺寸 >64nm 是四方相, <40nm 为立方相, 40~60nm 之间为四方相/立方相共存. Viswanath 等<sup>[4]</sup> 报道了当纳米晶 BT 的尺寸 >65nm 时, 具有铁电相变行为. McNeal 等<sup>[5]</sup> 报道了晶粒和粒子尺寸效应对  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的微波特性的影响.

对于掺杂 BT 纳米晶的尺寸效应很少有文章涉及, Li Xi 等<sup>[6]</sup> 用 XRD 和 TEM 研究了用硬酯酸-凝胶法合成纳米晶  $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$  ( $x=0\sim 1$ ) 尺寸随热处理温度的变化情况, BPT 的成相温度 >500°C, 样品处理温度为 550~600°C 1h 均为单相的钙钛矿结构. Katiyar 和 Meng 等<sup>[7,8]</sup> 用 Raman 散射研究了纳米晶  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  ( $x=0\sim 1$ ) 相变软模情况, 实验发现, 随着  $x$  值的变化 Ba 粒子诱导从  $\text{PbTiO}_3$  四方相铁电相到  $\text{BaTiO}_3$  立方顺电相相变在  $x$  值处于 0.7 附近, 是来自长程库仑力与短程排斥力平衡有关的软模驱动的相变. 本文制备掺铅 (Pb) 的  $\text{BaTiO}_3$  (BPT) 纳米晶粉, 用 XRD、DSC 系统研究其晶粒尺寸效应和弥散相变行为.

收稿日期: 1999-11-08, 收到修改稿日期: 2000-01-04

基金项目: 广东省自然科学基金资助 (980370)

作者简介: 范仰才 (1956-), 男, 大学本科, 副教授.

## 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 99.5%; 醋酸钡  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{OO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 分析纯 99%; 甲纯  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 分析纯  $\geq 99.5\%$ ; 醋酸  $\text{C}_2\text{H}_3\text{OOH}$ , 分析纯 36.0%; 均为广州化学试剂厂生产.

### 2.2 溶液的合成和粉体的制备

制备 BPT 纳米晶的方法与我们合成  $(\text{Pb}, \text{Ca}, \text{La})\text{TiO}_3$  和  $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$  的工作相类似<sup>[9,10]</sup>. 用溶胶-凝胶法, 以分析纯醋酸铅、醋酸钡和化学纯钛酸丁酯为原料, 分析纯醋酸和甲醇作溶剂, 为了延缓钛酸丁酯的剧烈水解, 在溶液中加入一定量的冰醋酸作稳定剂. 用  $(\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05})\text{TiO}_3$  (BPT) 做计算依据. 首先将醋酸钡按一定的摩尔配比分别溶于醋酸中, 醋酸铅溶于甲醇中, 再将二者混合在一起. 升温至  $70^\circ\text{C}$  搅拌 1h; 然后加入冰醋酸调节 pH 值为 2.5~4 的范围, 再缓慢加入钛酸丁酯, 形成 BPT 复合金属醇盐溶液; 在  $70^\circ\text{C}$  恒温搅拌, 形成均匀清澈的溶液. 将溶液继续在  $70^\circ\text{C}$  恒温搅拌, 既可形成溶胶, 或加入少量的去离子水使溶液加速成溶胶. 在  $70\sim 80^\circ\text{C}$  的烘箱干燥,

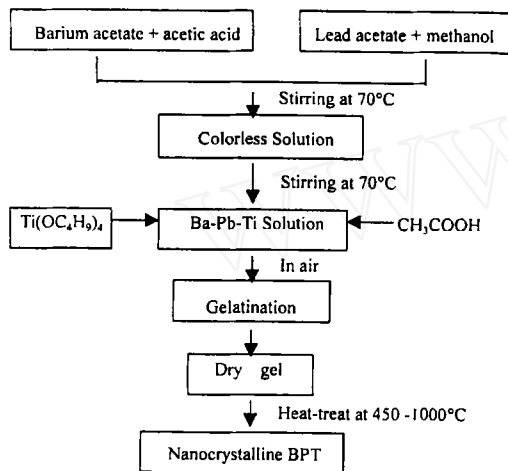


图 1 制备 BPT 纳米晶的流程图

Fig. 1 Block diagram for the preparation of nanocrystalline BPT

得到干凝胶, 经研磨得粉末, 再经  $450\sim 950^\circ\text{C}$  热处理 2h, 即得到 BPT 纳米晶粉末; 为便于对比, 在同样的条件下制备了 BT 纳米晶粉, 工艺过程如图 1 所示.

### 2.3 分析测试

纳米晶 BPT 粉相的测定由 D/Max-III A(Cu  $K\alpha$ ) X 射线衍射仪完成 ( $2\theta=20\sim 60^\circ$ ). 平均晶粒尺寸  $d$  由 XRD 的衍射峰的半高宽 (FWHM) 计算所得; 粉末样品由乙醇超声分散, 粒子形貌、粒度分布由日本电子 JEM-1010 JEOL 型 TEM 测量. 纳米晶粉的铁电-顺相变温度, 用美国 DSC-2(Perkin-Elmer) 型差热扫描量热分析仪测试完成.

## 3 结果与讨论

### 3.1 粒子尺寸与形貌

图 2 为  $650$ 、 $850^\circ\text{C}$  退火 2h 的纳米晶的 TEM 照片, 从已经分散开的颗粒可见, 平均粒径分别为  $20$ 、 $50\text{nm}$ . 随着退火处理温度的升高, 颗粒长大非常明显.

### 3.2 不同温度处理样品的 XRD 分析

图 3 为不同温度处理 2h BPT 纳米晶的 X 射线谱. 退火温度为  $450^\circ\text{C}$  时, 粉末样品中有部分  $\text{TiO}_2$  和  $\text{PbO}$  成分.  $550^\circ\text{C}$  处理 2h, 晶化峰已出现,  $\text{PbO}$  衍射峰消失, 仍有  $\text{TiO}_2$  衍

射峰存在. 温度  $>550^{\circ}\text{C}$ , 到  $650^{\circ}\text{C}$  处理 2h 后, 出现单一的钙钛矿相. 当处理温度  $>750^{\circ}\text{C}$  时, 其衍射峰可用分峰法分开, 已由 (200) 分裂为 (002)/(200), 而 (100) 分裂为 (001)/(100) 峰不明显. 当处理温度为  $950^{\circ}\text{C}$  时, 能反映粉晶为四方相的衍射峰 (002)/(200) 已明显出现.

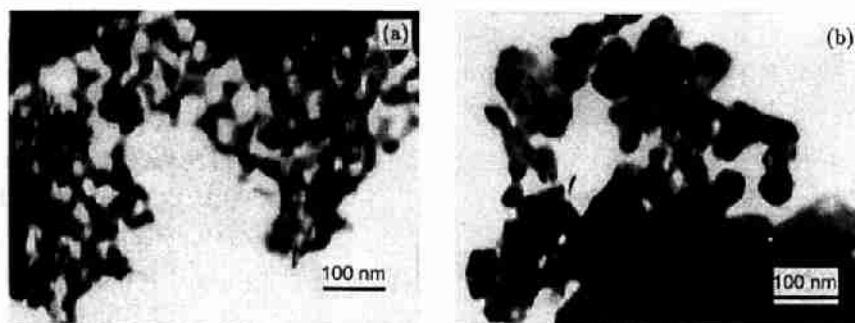


图 2 不同温度热处理得到的 BPT 纳米晶的 TEM 照片

Fig. 2 TEM pictures of BPT nanocrystalline heat-treated at (a)  $650^{\circ}\text{C}$  and (b)  $850^{\circ}\text{C}$  for 2h

说明退火温度由  $650^{\circ}\text{C}$  过渡到  $950^{\circ}\text{C}$ , 样品由立方相转为四方相. XRD 结果反映了 BPT 纳米晶的相转移过程. 也即随着晶粒的长大, 发生了由立方到四方相的相变.

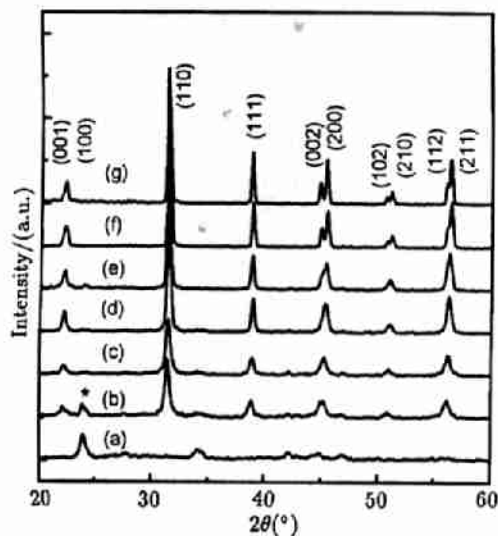


图 3 BPT 粉在不同温度下热处理 2h 的 XRD 谱  
Fig. 3 XRD patterns of BPT powders heat-treated at (a)  $450^{\circ}\text{C}$ , (b)  $550^{\circ}\text{C}$ , (c)  $650^{\circ}\text{C}$ , (d)  $750^{\circ}\text{C}$ , (e)  $850^{\circ}\text{C}$ , (f)  $950^{\circ}\text{C}$  for 2h, and (g)  $1000^{\circ}\text{C}$  for 1h

### 3.3 纳米晶的热诱导相变 (DSC) 结果分析

纳米晶样品 BT 和 BPT 的 DSC 测量, 均在氮气气氛下进行, 从  $-40\sim 250^{\circ}\text{C}$ , 升温速率为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . 图 4(a) 和 (b) 分别为纳米晶 BT 和 BPT 的 DSC 曲线. BT 样品在  $1000^{\circ}\text{C}$  退火 5h, 平均尺寸大约 80nm, 从图 4(a) 中可知, 纳米晶 BT 的铁电正交-铁电四方相变 (FFPT)

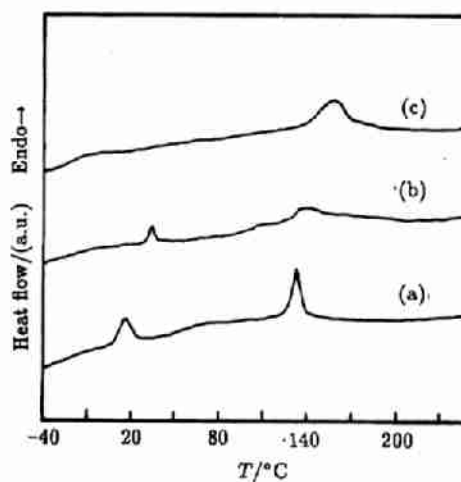


图 4 BT 纳米粉和不同粒子尺寸的 BPT 纳米粉的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC spectra of nanocrystalline (a) BT with 80nm, BPT with (b) 75nm, and (c) 100nm

和铁电四方 - 顺电立方相变 (FPT) 行为均已经出现. 从  $-2.3\sim 29.7^{\circ}\text{C}$ , 发生铁电 - 铁电相变, 相变点为  $9^{\circ}\text{C}$ , 升温吸收热量为  $0.46\text{J/g}$ . 从  $106\sim 152^{\circ}\text{C}$ , 发生铁电 - 顺电相变, 相变点为  $128^{\circ}\text{C}$ , 升温吸收热量为  $0.86\text{J/g}$ .

BPT 在  $950^{\circ}\text{C}$  保温 2h 处理后, 平均粒子尺寸大小为  $75\text{nm}$ ;  $1000^{\circ}\text{C}$  保温 1h 处理的样品, 平均粒子尺寸为  $100\text{nm}$ . 如处理温度太低, 则样品没有 FFPT 或 FPT 行为出现<sup>[4]</sup>. 从图 4(b) 中可知, 纳米晶 BPT 的铁电正交 - 铁电四方相变 (FFPT) 和铁电四方 - 顺电立方相变 (FPT) 行为均已经出现. 从  $28.4\sim 38.4^{\circ}\text{C}$ , 发生铁电 - 铁电相变, 相变点为  $31.4^{\circ}\text{C}$ , 升温吸收热量为  $0.09\text{J/g}$ . 从  $72.1\sim 226.5^{\circ}\text{C}$ , 发生铁电 - 顺电相变, 相变点为  $125.5^{\circ}\text{C}$ , 升温吸收热量为  $3.14\text{J/g}$ , 比  $\text{BaTiO}_3$  纳米晶 ( $0.86\text{J/g}$ ) 的要高. 而在  $1000^{\circ}\text{C}$  退火 1h 的 BPT 纳米晶, 却没有铁电 - 铁电相变, 只有铁电 - 顺电相变发生在  $99.8\sim 197.1^{\circ}\text{C}$ , 相变点为  $131.8^{\circ}\text{C}$ , 升温吸收热量为  $1.69\text{J/g}$ . 同样的条件制备的 BT 和掺 Pb 为 5mol% 的 BPT 纳米晶 ( $75\text{nm}$ ), 铁电 - 铁电相变漂移  $22^{\circ}\text{C}$  左右, 且升温吸收热量减小; 铁电 - 顺电相变温度变化不明显, 但升温吸收热量增加不少 (高  $2.24\text{J/g}$ ).

通过掺少量铅 (Pb, 5mol%), 对 BPT 的铁电 - 铁电相变温度影响很大, 相变峰变得更加尖锐, 并且随着粒子尺寸的增大, 铁电 - 铁电相变消失, 也就是说晶粒长大后不再形成正交相. 掺杂 Pb 对铁电 - 顺电相变温度不显著, 但平均粒子尺寸由  $100\text{nm}$  减小至  $75\text{nm}$  时, 铁电 - 顺电相变点温度漂移  $6^{\circ}\text{C}$  以上. 掺 Pb, 铁电 - 顺电相变均变得弥散, 而且升温吸收的热量也多. 同一 BPT 样品, 晶粒尺寸小的比晶粒尺寸大的弥散性大. Jaffe<sup>[11]</sup> 报道钛酸钡 ( $\text{BaTiO}_3$ ) 用 Sr 取代 Ba (A 位掺杂), 居里温度降低, 用 Pb 取代 Ba, 则居里温度升高, 二者分别取代 Ba 均不会导致相变峰的宽化. 而 B 位掺杂 (取代 Ti), 则会导致相变弥散, 即相变峰展宽. 同 B 位掺杂一样, 铁电畴协同  $\text{Ti}^{4+}$  离子在  $\text{TiO}_6$  八面体中心不均匀的形变而发生分裂<sup>[12]</sup>. 这种铁电畴的分裂, 及  $\text{Ti}^{4+}$  离子在  $\text{TiO}_6$  八面体中心不均匀变形是通常导致在  $T_c$  点相变弥散的原因.

## 4 结论

用 sol-gel 法制备了  $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3$  (BPT) 凝胶, 在  $550\sim 1000^{\circ}\text{C}$  退火 1 或 2h 的条件下, 制得  $15\sim 100\text{nm}$  的 BPT 纳米晶粉体; 最低晶化温度为  $550^{\circ}\text{C}$ ,  $800^{\circ}\text{C}$  以上处理的样品, 在常温下结构为四方钙钛矿型.

## 参考文献:

- [1] Uchino K, Sadanaga E, Hirose T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72** (8): 1555-1558.
- [2] Begg B D, Vance E R, Nowotny J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77** (12): 3186-3192.
- [3] Li X P, Shih W H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80** (11): 2844-2852.
- [4] Viswanath R N, Ramasamy S. *NanoStruct. Mater.*, 1997, **8** (2): 155-162.
- [5] McNeal M P, Jang S J, Newnham R E. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83** (6): 3288-3297.
- [6] Li X, Zhang H, Guan J, et al. *NanoStruct. Mater.*, 1993, **2**: 457-462.
- [7] Katiyar R S, Meng J F, Cheng Z Y. *J. Korea. Phys. Soc.*, 1998, **32** (Suppl): 496-499.
- [8] Meng J F, Katiyar R S, Zou G T. *J. Phys. Chem. Solids*, 1998, **59** (6-7): 1161-1167.
- [9] Tang X G, Guo H K, Zhou Q F, et al. *NanoStruct. Mater.*, 1998, **10** (2): 161-168.

- [10] 唐新桂, 周岐发, 尹荔松等 (TANG Xin-Gui, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1998, **13** (5): 655-659.
- [11] Jaffe B, Jaffe H, Cook W R. *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, New York: 1971.
- [12] Morrison F D, Sinclair D C, Skakle J M S, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (7): 1957-1960.

## Structure Phase Transition of Nanocrystalline Barium Titanate Doped with Lead Prepared by Sol-Gel Methods

FAN Yang-Cai<sup>1</sup>, JIANG Li-Li<sup>1</sup>, TANG Xin-Gui<sup>1</sup>, ZHOU Qi-Fa<sup>2</sup>, ZHANG Jin-Xiu<sup>2</sup>

(1. Department of Physics, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China; 2. Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275 China)

**Abstract:** Nanocrystalline (Ba,Pb)TiO<sub>3</sub> (5 mol% Pb) with various grain sizes were prepared by a sol-gel process. The grain size, structure and phase properties of nanocrystalline BPT were studied by TEM, XRD and DSC. The results show that the structure phase transition is from ferroelectric tetragonal to paraelectric cubic phase and becomes more diffusive with decreasing particle size. On the other hand, the ferroelectric orthorhombic to ferroelectric tetragonal phase transition disappears with increasing particle size, it means that the formation of the unwanted orthorhombic phase of BaTiO<sub>3</sub> is inhibited.

**Key words** sol-gel method; nanocrystalline; grain size; structure phase transition