

纳米相铁电钛酸铅超微粉的相变*

鲁圣国** 刘鸿凌 张良莹 姚 熹

(西安交通大学电子材料研究室, 西安 710049)

关键词 纳米相 铁电体 相变

随着光电子学的发展, 纳米材料正起着越来越重要的作用. 近来的理论研究表明, 纳米尺寸的半导体微晶具有较高的三阶非线性极化率和快速响应速度^[1]. 因此, 纳米材料的研究十分活跃. 但由于多元化学组成和很高的结晶温度, 采用普通的工艺以及气相冷凝的方法难于得到纳米尺寸的铁电粒子. 然而, 体材料中纳米相的研究可以追溯到 50 年代, Kanzig 在纯净的 BaTiO_3 中观察到了环境温度高于 Curie 温度时存在着尺寸为 $10 \sim 100 \text{ nm}$ 的极性微区^[2]. 这种极性微区现在称为 Kanzig 微区. 后来, 扩散相变的研究^[2]、微畴-宏畴转变的研究^[3]等都采用了这一概念.

Ishikawa 等首先报道了超微 PbTiO_3 粉体的相变温度低于体材料的温度 ($T_c = 490^\circ\text{C}$). 他们认为这主要是由于退极化效应引起的^[4].

作者认为纳米相 PbTiO_3 超微粒子的相变过程仍然是不清楚的, 主要表现在相变的特征, 相变与粉体尺寸特别是晶粒尺寸的关系, 以及纳米尺寸的微晶结构对相变的影响.

本文采用溶胶-凝胶和水解老化工艺, 制备了具有纳米相结构的 PbTiO_3 超微粉. 晶粒尺寸和晶格常数用 XRD 进行了分析. 采用 DSC、比热和 SHG (Second Harmonic Generation) 方法分析了 PbTiO_3 粉体的相变, 提出了纳米相的概念, 并分析了相变宽化的原因.

1 实验

PbTiO_3 超微粒子的制备首先是 Pb, Ti 复合醇盐的制备. 将乙酸铅 $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 溶解在乙二醇乙醚 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}]$ 中, 加热到 125°C 除去结晶水, 然后冷却到 100°C 加入钛酸四丁酯 $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$, 再加热到 135°C 即得^[5].

然后, 复合醇盐用异丙醇 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}]$ 稀释, 再滴定到无水乙醇和水的混合溶液中, 调节 $\text{pH} = 11.5$, 控制水和醇盐的 mol 比约为 $(4 \sim 6) : 1$. 室温搅拌 $5 \sim 10 \text{ h}$ 后, 将水解溶液密封在玻璃容器中, 在 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 温度下老化 $20 \sim 30 \text{ h}$. 然后用水和无水乙醇分别清洗 3 次, 接着真空干燥 30 h . 经过研磨、过筛后, 在 600°C 温度下焙烧 $1 \sim 120 \text{ min}$. 最后得到的 PbTiO_3 粉末为淡黄色.

XRD 分析在理学 D/max-rB 型仪器上, 粒度分析在 CAPA-700 离心沉降粒度分析仪上,

1994-04-23 收稿, 1994-07-21 收修改稿

* 国家“八六三”计划资助项目

** 现在地址: 广东省东莞市城区步步高桃苑三座东莞南方电子有限公司, 511700

热分析在 PE 公司的 DSC-7 型热分析仪和比热分析仪上进行. SHG 实验在 SHG 装置上进行, 采用 Nd-YAG 脉冲激光.

2 结果与讨论

2.1 PbTiO_3 超微粉末的结构

粒度分析时的离心速率为 3 000 r/min, PbTiO_3 的体密度 7.90 g/cm^3 作为粉体的密度, 粒度分布为 $(300 \pm 180) \text{ nm}$.

采用多晶硅粉校正衍射峰, 通过缓慢扫描选择的衍射峰如 (111), 分离 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 峰, 用校正曲线进行校正后, 通过 Scherrer 公式进行晶粒尺寸计算^[9], 所得晶粒尺寸为 51.2 nm. 采用最小二乘法得到的晶格常数为 $a=b=0.3903 \text{ nm}$, $c=0.4142 \text{ nm}$, 标准偏差分别为 $S_{a,b}=0.0001 \text{ nm}$ 和 $S_c=0.0003 \text{ nm}$, $c/a=1.061$. 而体材料的值(JCPDS 卡片)为 $a=b=0.3899 \text{ nm}$, $c=0.4154 \text{ nm}$, $c/a=1.065$. 可以看出, 超微粉的 c/a 比体材料的值要小.

根据上述结果, 粒子的平均粒径为 300 nm, 而晶粒尺寸为 51.2 nm, 这表明 PbTiO_3 粉体粒子是一种纳米相结构. 采用普通超声波难于分散.

2.2 DSC 和比热分析

晶粒尺寸为 51.2 nm 的 PbTiO_3 微粉的 DSC 和比热分析示于图 1 和图 2. 在零升温速率下得到的起始温度 (Onset 温度) 和晶粒尺寸的关系示于图 3. 由于一般把 DSC 实验中得到的起始温度作为材料的相转变温度, 所以我们在叙述时有时直接用起始温度.

上述实验结果表明: (1) PbTiO_3 微晶的相变仍为一级相变; (2) 相变的热量值 0.94 kJ/mol 比 PZT 微粉的晶化热^[7] (4.6 kJ/mol) 要小; (3) 相变的激活能为 308.6 kJ/mol , 与 PZT 微粉接近^[8]; (4) 相变温度比体材料的要低, 并且随着晶粒尺寸的减小, 趋于更低; (5) 晶粒尺寸只得到为 16.4 nm, 没有达到许多学者得到的临界尺寸值, 如 Ishikawa 得到为 12.6 nm; (6) 比热峰非尖峰, 而有所展宽. 后来, 钟维烈等的结果进一步表明这种峰宽化是晶粒尺寸的减小造成的^[9].

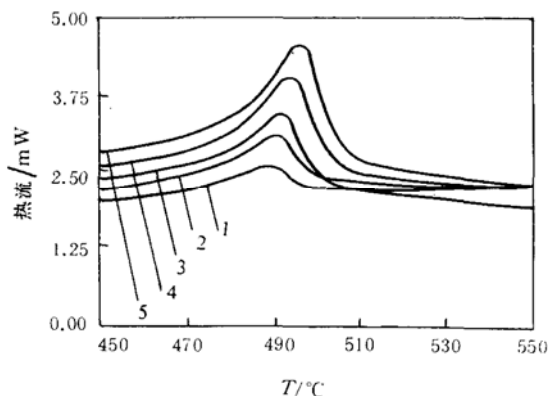


图1 不同升温速率的 DSC 曲线

1——峰温 488.150°C (升温速率 10°C/min), 2——峰温 490.045°C (升温速率 20°C/min), 3——峰温 491.750°C (升温速率 30°C/min), 4——峰温 493.694°C (升温速率 40°C/min), 5——峰温 496.066°C (升温速率 50°C/min)

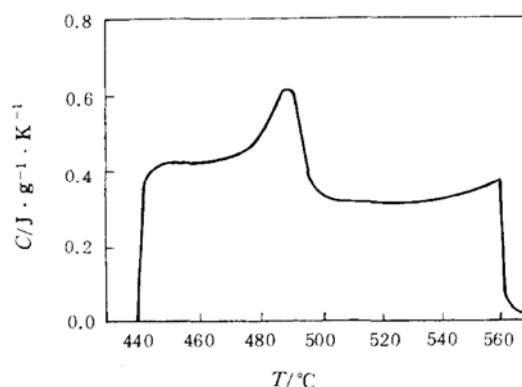


图2 比热温度曲线

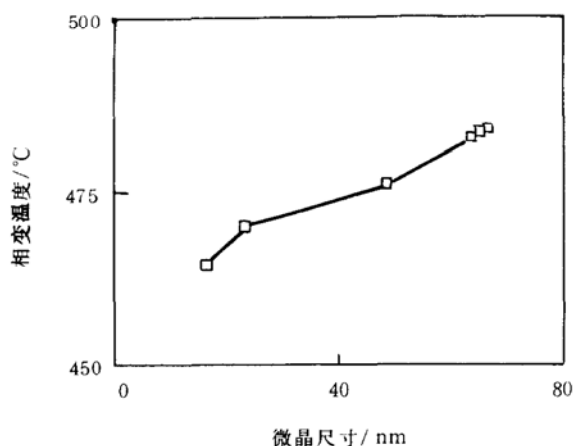


图 3 相变温度与晶粒尺寸关系

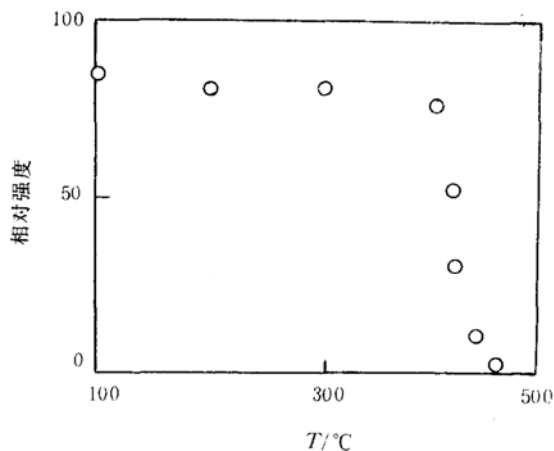


图 4 SHG 信号与温度的关系

2.3 SHG 测量

要直接测量 PbTiO_3 超微粉的介电、铁电特性几乎是不可能的. 压块的方法又破坏了粉体的表面特性. 我们通过测量 SHG 信号的方法来测量超微粉的铁电-顺电相变特性. 所得结果示于图 4. 可以看出, 在相变区域, SHG 信号随温度的增加缓慢地下降到 0. 根据文献[9], 二次谐波信号与晶粒尺寸 D 和晶粒的极化强度矢量 P_s 有如下关系:

$$I \sim ND|P_s|^2, \quad (1)$$

其中 N 为铁电微晶的浓度. 因此, I 的变化主要就是 $|P_s|^2$ 的变化. 图 4 已显示出 PbTiO_3 微晶的相变具有宽化的特点.

2.4 纳米相 PbTiO_3 超微粉末的相变

DSC 曲线中的放热峰(图 1)意味着相变伴随着热量的变化. 通过外推法表明零升温速率下热量值仍不为零. 比热的尖峰表明纳米相晶粒与体材料一样, 有着一级相变的特征. 同时, DSC 曲线和比热曲线的宽峰, 以及 SHG 信号的缓变都表明超微粉的相变是一种宽化的相变.

2.4.1 相变温度的降低

由于晶粒尺寸位于 Kanzig 区域, 并且 c/a 比小于体材料的值, 我们认为超微粉中纳米尺寸的晶粒的极化矢量值可能小于体材料的值. 一个较小的极化矢量意味着极化区域的长程有序作用较弱, 而容易被声子的无序的热振动淹没. 所以在较低的温度下, 铁电性就会消失, 部分铁电微晶转变为了顺电态.

2.4.2 相变区域的宽化

相变区域的宽化可能来源于晶粒尺寸的随机分布. 由于相变温度与晶粒尺寸有关, 晶粒尺寸的分布将导致相变温度的分布, 从而相变区域变宽.

2.4.3 铁电纳米粒子的临界尺寸

实验表明, PLZT 中的极性微区尺寸为 $5 \sim 30 \text{ nm}^{[10]}$. Ishikawa 得到的临界尺寸为 12.6 nm , 根据图 3 的关系难于得到临界尺寸, 尽管最小的晶粒尺寸为 16.4 nm . 另外, 较低的热处理温度将会导致晶化的不足, 影响 XRD 的衍射峰.

参 考 文 献

- 1 Hanamura E. Rapid radiative decay and enhanced optical nonlinearity of excitons in a quantum well. *Phys Rev*, 1988, B38:1228
- 2 Smolensky G A. Physical phenomena in ferroelectrics with diffused phase transition. *J Phys Soc Jpn*, 1979, 28(Suppl): 36
- 3 Yao Xi, Chen Zhili, Cross L E. Relaxor ferroelectrics. *J App Phys*, 1983, 54:3399
- 4 Ishikawa K, Yoshikawa K, Okada N. Size effect on the ferroelectric phase transition in PbTiO_3 ultrafine particles. *Phys Rev*, 1988, B37:5852
- 5 Blum J B, Gurkovich S R. Sol-gel derived PbTiO_3 . *J Mat Sci*, 1985, 20:4479
- 6 理学电机公司编, 浙江大学测试中心译. X 射线衍射手册. 1987: 70
- 7 Chen K C, Janah A, Mackenzie J D. Crystallization of oxide films derived from metallo-organic precursors. *Mat Res Soc Symp Proc*, 1986, 73:731
- 8 Zhong W L, Jiang B, Zhang P L. Phase transition in PbTiO_3 ultrafine particles of different sizes. *J Phys: Condensed Matter*, 1993, 5:1
- 9 Yanovskaya M I, Turevskaya E P, Leonov A P *et al.* Formation of LiNbO_3 powders and thin films by hydrolysis of metal alkoxides. *J Mat Sci*, 1988, 23:395
- 10 宋祥云, 温树林, 殷之文. 7.9/70/30 PLZT 陶瓷中的极性微区和超结构. *中国科学, A 辑*, 1988, 12:1310