

非晶钛酸铋的晶化过程

徐国成 潘 玲 关庆丰[†] 邹广田

(吉林大学材料科学与工程学院, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130025)

(2005 年 11 月 21 日收到, 2005 年 12 月 15 日收到修改稿)

利用差热分析、X 射线衍射和透射电子显微镜等技术对溶胶-凝胶法合成的凝胶的晶化过程进行了分析, 实验结果表明, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 非晶凝胶晶化过程经历了四个过程: 首先在 433°C 先形成了 Bi_2O_3 和 TiO_2 亚稳相, 然后在 488°C 时 TiO_2 亚稳相与 Bi_2O_3 反应形成 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 复合氧化物亚稳相, 随后在 644°C 时 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 与 Bi_2O_3 继续反应形成四方 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 相, 最后在 830°C 附近发生了四方 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 相向稳定的正交 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 相转变。

关键词: 钛酸铋, 铁电材料, 溶胶凝胶, 非晶, 晶化过程

PACC: 7780, 0570F

1. 引 言

钛酸铋($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)晶体是一种重要的铁电材料, 它隶属于 Aurivillius 层状钙钛矿结构, 可以用 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2-}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2+}$ 的形式表达, 若 $A = \text{Bi}$, $B = \text{Ti}$, $m = 3$, 即为 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO)^[1,2]。从 20 世纪 90 年代以来, 钛酸铋已经成为制备铁电薄膜的重要材料。目前, BTO 铁电材料在铁电存储器^[3-8]、光学显示器^[9,10]、压电转换^[11]、红外探测器^[12]以及微电子机械系统^[13,14]等诸多方面都获得了应用。低温情况下可以采用溶胶凝胶法(sol-gel)制备 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ^[15-17], 此时 BTO 铁电材料经历了从非晶凝胶到晶化的相变, 因此其晶化过程十分重要。然而, 人们对 BTO 非晶的晶化过程却知之甚少, 因此, 本文采用 sol-gel 方法制备 BTO 非晶凝胶, 并利用差热分析(DTA)、X 射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)对其晶化过程进行分析。

2. 试验材料及方法

选择硝酸铋 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和钛酸丁酯 $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ 作为 sol-gel 合成的原材料, 根据钛酸铋的分子式 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 确定原材料的配比, sol-gel 合成的流程如图 1 所示。具体步骤如下: 1) 将称量好的硝酸铋置于干燥洁净烧杯中, 按计量比加入乙酸酐, 用

玻璃棒缓慢搅拌, 至硝酸铋完全溶解, 溶液变成淡黄色油状液体, 静置, 成为透明油状液体得到溶液 A; 2) 将钛酸丁酯溶解于乙二醇中, 随后加入一定量的冰乙酸配制成溶液 B; 3) 将溶液 A 在磁力搅拌器下搅拌, 缓慢滴入溶液 B, 即得到 BTO 溶胶; 4) 将溶胶静置 24h, 溶胶变为凝胶。

将采用以上工艺制备的 BTO 凝胶放入烘箱中, 温度控制在 $60-80^\circ\text{C}$ 之间, 120h 后, 得到干凝胶; 将干凝胶充分研磨后进行晶化热处理, 晶化处理在箱式电阻炉中进行, 分别在大气环境下于 $300, 450, 600, 750$ 和 900°C 温度下保温 0.5h。

BTO 凝胶的 DTA 分析曲线在 Pyris Diamond TG/DTA 联用热分析仪上测定, 测试温度范围为 $25-1000^\circ\text{C}$, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 利用 D/max 2500PC 型 X 射线衍射仪进行相分析, 粉体形貌和选区电子衍射通过 H-800 型透射电子显微镜进行观察和分析。

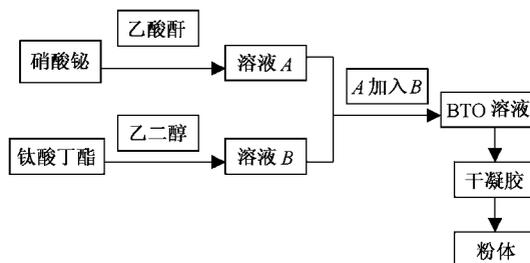


图 1 BTO 溶胶-凝胶工艺流程图

[†] 通讯联系人. E-mail: guanqingfeng@jlu.edu.cn

3. 实验结果及分析

3.1. 差热分析(DTA)

图 2 为 BTO 凝胶的 DTA 曲线,从图 2 可见,在 244、433、830℃有放热峰出现,199、488、644℃有三个吸热峰.根据文献[18]的报道,199℃的吸热峰与凝胶中的有机物乙二醇的挥发有关,244℃出现的放热峰是由 BTO 聚合凝胶中乙二醇、硝酸盐等有机物分解引起的.而 433℃以后的放热峰则与乙二醇、硝酸盐等有机物分解无关,因此,很有可能与无机陶瓷相的形成有关,钛酸铋凝胶可能从此时开始晶化.这与 Kojima^[19]等人的实验结果有所不同,Kojima 等人利用双辊带法制备了钛酸铋非晶样品,并利用 DTA 和 X 射线衍射对其晶化行为进行了研究,结果表明钛酸铋非晶样品的晶化过程为二步晶化,晶化开始温度为 537℃,初始的结晶相为亚稳 3D 结构的 $Bi_2Ti_2O_7$,在 830℃形成最终的稳定 2D 层状结构的钛酸铋($Bi_4Ti_3O_{12}$).与此相比,非晶干凝胶在 433℃即开始晶化,其间共经历了 4 个吸、放热峰,即 BTO 凝胶在晶化过程中可能经历了四步晶化.这表明本实验制备的非晶干凝胶与双辊带法制备的钛酸铋非晶样品的晶化行为是完全不同的.

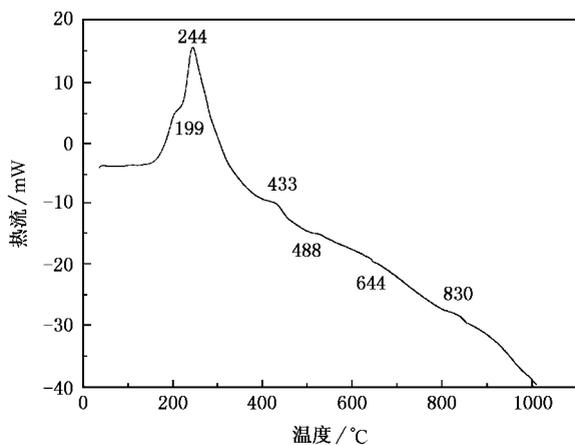


图 2 BTO 凝胶差热分析曲线

3.2. X 射线衍射分析(XRD)

图 3 为非晶干凝胶经 100℃烘干处理后的 XRD 图谱,整体来讲该 X 射线衍射图呈非晶的漫散峰分布,表明此时凝胶实际上处于非晶态.但也有些尖锐的晶体衍射峰出现.经仔细分析发现,其中的尖锐衍射峰均不能用 Bi、Ti 的化合物相进行标定,因此

这些衍射峰可能是粉体合成期间引入的杂质晶体如某些硝酸盐引起的.

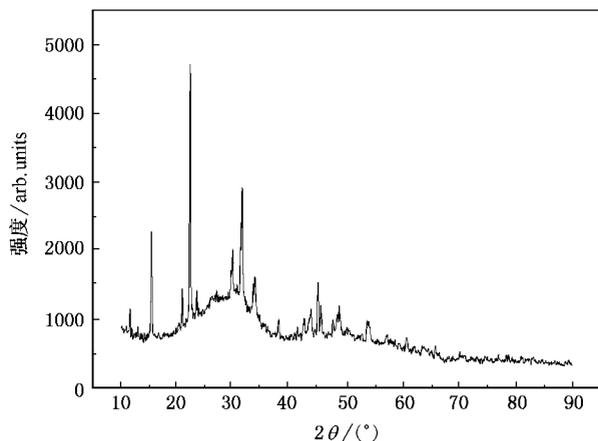


图 3 100℃烘干后 BTO 干凝胶的 XRD 图

图 4 为 BTO 凝胶 300℃加热处理后的 XRD 图谱.从图中可以看出此时粉体仍未开始晶化,谱中的晶体衍射峰仍为一些杂质尚未完全挥发或分解所致.但从图 4 可见,非晶漫散峰的宽度大大减小,峰形比非晶干凝胶变得尖锐,并且主要集中在 $2\theta = 30^\circ$ 附近,而这一区域也正是 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 的三强线所在区域,表明此时凝胶中原子的有序程度大大增加,可以说 300℃热处理使 BTO 凝胶从短(近)程有序转变为中程有序.利用 Scherrer 公式,根据图 4 中的非晶漫散峰的半峰宽可以估算此时中程有序簇的尺寸约为 1.2nm.这表明 BTO 凝胶在结晶之前就形成了纳米尺寸级中程有序簇,这一纳米尺寸级的中程有序簇有可能会对钛酸铋非晶干凝胶的晶化行为产生十分重要的影响.

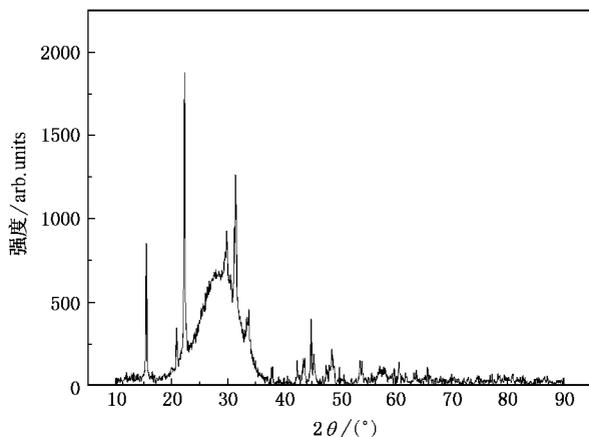


图 4 300℃处理后的 BTO 凝胶的 XRD 谱图

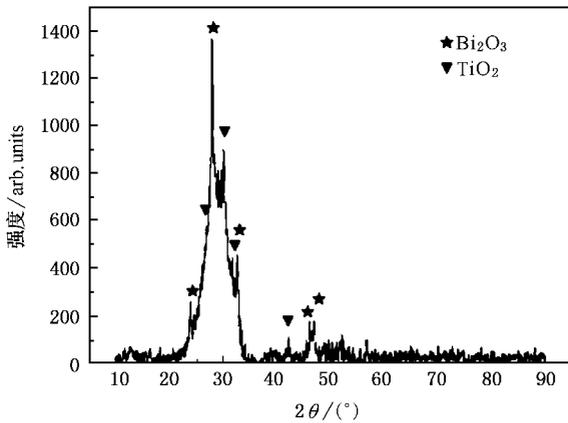


图5 450°C处理后的 BTO 粉体的 XRD 谱图

图5为 BTO 凝胶 450°C 加热处理后的 XRD 图谱.从图5可见,非晶漫散峰依然存在,中程有序簇的平均尺寸约增加了一倍,达到 2.5nm 左右.先前由杂质引起的衍射峰此时彻底消失,表明此时这些物质已经完全挥发或分解.从图5还可以看出,450°C 热处理的 BTO 凝胶已经开始结晶,结晶峰主要出现在非晶漫散峰上,经标定结晶产物为四方 Bi_2O_3 相和 TiO_2 相.结合 DTA 实验结果,说明 BTO 凝胶在 433°C 开始结晶.结晶过程中首先形成的晶相是 Bi 和 Ti 的氧化物,并且这些 Bi, Ti 氧化物与中程有序簇有密切的关系.

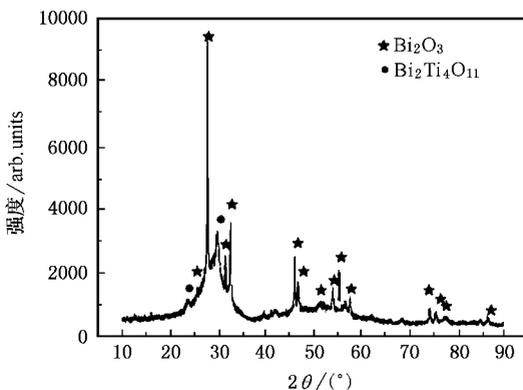


图6 600°C处理后的 BTO 粉体的 XRD 谱图

继续提高热处理温度至 600°C,处理后 BTO 粉体的 XRD 衍射图谱如图6所示.从中可以看出,结晶程度进一步提高,但中程有序簇依然存在,平均尺寸约为 4nm.结晶产物有所变化, TiO_2 相消失,主晶相为 Bi_2O_3 四方相,其衍射峰宽度逐渐变窄,表明 Bi_2O_3 晶体在此温度区间内随温度提高逐渐长大,强

衍射峰位置仍然位于非晶漫散峰处.另外还有少量的 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 衍射峰,表明此时 Bi, Ti 复合氧化物已经开始形成.根据这一实验结果可以断定,图2 DTA 曲线中 488°C 的吸热峰可能是由于 TiO_2 相消失并与 Bi_2O_3 反应转变为 Bi, Ti 复合氧化物 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 亚稳相而引起的.

图7为 BTO 凝胶 750°C 和 900°C 加热处理后的 XRD 图谱,从图7中 750°C 加热处理 BTO 粉体的 XRD 衍射图谱可以看出,代表中程有序簇的漫散峰已经彻底消失,表明此时 BTO 粉体已经彻底从中程有序转变为完全有序的状态,即此时 BTO 粉体已经完全结晶.亚稳相 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 消失,四方钛酸铋 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 成为结晶产物.对照图2中的 DTA 实验结果,可以判定 644°C 出现的吸热峰是由于四方 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的形成而引起的,即 BTO 干凝胶在 644°C 即可形成稳定的四方 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 相.这与 Kojima 等人的实验结果是不同的, Kojima 等人^[19]通过对双辊甩带法制备的钛酸铋非晶样品晶化行为的研究表明,在 830°C 才能形成最终的稳定单一的 2D 层状结构的钛酸铋($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$),并且 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 是通过 3D 结构的 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 过渡形成的;而本文的实验结果表明, BTO 干凝胶在 644°C 即可形成稳定的四方 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 相,过渡相为 Bi 和 Ti 的氧化物以及 Bi, Ti 复合氧化物 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$.

表1 四方相与正交相衍射角和衍射面的差异

晶体结构	$2\theta(^{\circ})$	(hkl)晶面
四方	32.890	(201)
	39.655	(208)
正交	32.853	(020)
	33.090	(200)
	39.678	(028)
	39.880	(208)
	56.928	(137)
	57.236	(317)

从图7中可以看出,900°C 加热处理后 BTO 粉体的 XRD 衍射图谱与 750°C 时略有不同,前者在 32.890°/39.655° 分别只有两个单峰(201)(208),衍射峰没有劈裂;而后者在 32.853°/33.090°, 39.678°/39.880° 和 56.928°/57.236° 分别有(020)(200), (028)(208)和(137)(317)峰出现,虽然每对衍射峰非常接近,但实质上是分裂的,表明二者在结构上存在差别.表1为 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 四方相与正交相衍射角和

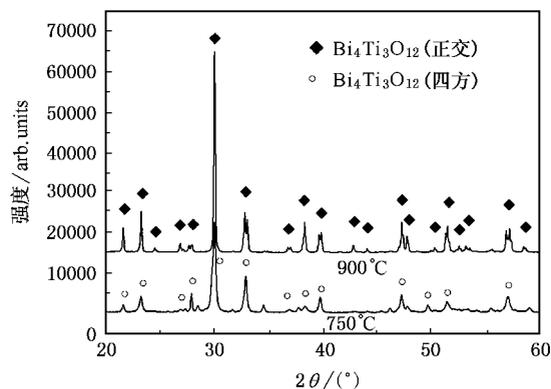


图7 750°C 900°C处理后的BTO粉末的XRD谱图

衍射面的晶体学数据,根据表1,可以确定750°C加热处理后BTO粉末为四方相的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$,而900°C加热处理后BTO粉末为正交 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 晶相,可见BTO粉末在此温度区间的热处理过程中发生了由四方相到正交相的转变.对照图2中的DTA实验结果,830°C放热峰可能是由四方相向正交相转变引起的.

这一结果与Thongtem^[20]等报道的结果是一致的,Thongtem等人在研究BTO的热处理过程中发现, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 在一定温度下晶体能够发生四方结构 \rightarrow 正交结构的相转变,有所不同的是文献20报道的转变温度在700—800°C之间.

有趣的是,最终稳定的2D层状 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 相是从3D非晶形核和3D亚稳相转变而形成的,而我们无法从实验上观察并分析出从3D亚稳相转变成2D层状相的晶化机制,因此,有必要进行更为深入的理论上的研究,以弄清3D \rightarrow 2D晶化过程的真正机理,这有待于今后进一步的研究.

3.3. 透射电子显微镜分析(TEM)

图8为BTO凝胶及其各加热温度下得到的BTO粉末的透射电镜照片,右上角为各自样品的选区电子衍射图.图8(a)为100°C烘干后BTO凝胶的TEM像,从中可以看出,在溶胶向干凝胶转变过程中,温度升高时水解聚合反应变得十分剧烈,粉体出现了严重的团聚现象,最终导致粉体粘结在一起,不容易分散,平均团聚颗粒尺寸达到0.2—0.4 μm ,从其电子衍射图中可以看出粉体为典型的非晶态结构.

图8(b)为300°C加热处理后BTO粉末的TEM像及相应的电子衍射图.此时粉体团聚更趋严重,团聚颗粒尺寸达到最大,平均团聚颗粒尺寸达到

0.3—0.6 μm .电子衍射图显示粉体此时仍为非晶结构,但衍射环由原来是两个弥散环变为三个弥散环,而且衍射环变得相对明锐,表明BTO粉体中原子的有序程度增加,这与X射线衍射的结果是一致的.由于粉体团聚严重以及电镜分辨率所限,无法对其有序程度进行研究.

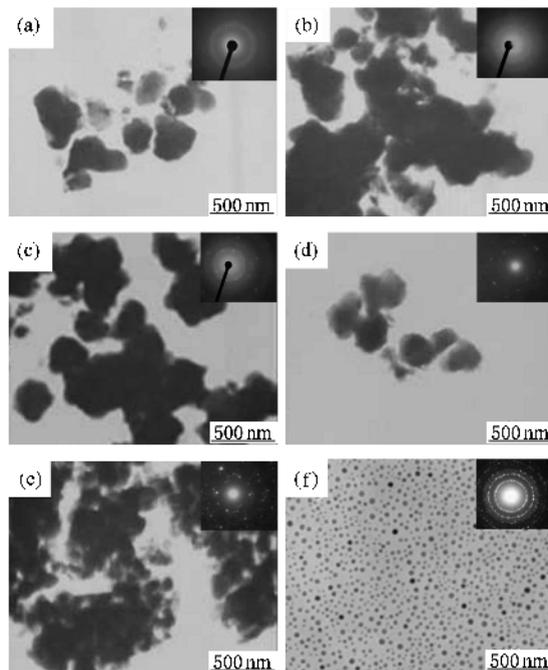


图8 BTO凝胶和各加热温度下BTO粉末的TEM像及电子衍射图(a)BTO凝胶,(b)300°C,(c)450°C,(d)600°C,(e)750°C,(f)900°C

当加热温度提高到450°C时,粉体团聚仍未有缓解的趋势,如图8(c)所示,平均团聚颗粒尺寸约为0.3—0.5 μm .电子衍射图显示除非晶衍射环变得更加明锐外,已有部分结晶体从团聚的非晶粉体中开始析出.结合电子衍射图的标定和X射线衍射的实验结果,可以确定这些晶化相为 Bi_2O_3 和 TiO_2 相.

继续提高加热温度至600°C,此时粉体的团聚程度有所下降,如图8(d)所示,平均团聚颗粒尺寸为0.2—0.3 μm 左右,电子衍射图显示此时的结晶程度大大提高,非晶衍射环已基本消失.结合电子衍射图的标定和X射线衍射的实验结果,可以确定此时析出相为 Bi_2O_3 和 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 相.

图8(e)是750°C处理的BTO粉末的TEM图像,从中可以看出团聚体此时已经开始分散,形成尺寸较小的晶体颗粒,颗粒形状大体为球形,尺寸约为30nm,电子衍射图显示非晶环已经彻底消失,表明

此时粉体已经完全结晶,经标定此时析出相主要为 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 层状相.

当温度升高到 900°C 时,团聚体已经彻底分散,代之以弥散分布颗粒细小的球型颗粒,如图 8(f) 所示,其电子衍射图显示粉体已经完全晶化,结晶相为单一的二维 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 层状相.值得注意的是此时的粉体的颗粒尺寸明显减小,约为 20nm ,且尺寸分布十分均匀,形状为球形.

有趣的是加热温度从 750°C 提高到 900°C 时, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 晶体颗粒尺寸不但没有增大反而降低,这与通常晶体生长规律不符.从上一节的分析中可知, BTO 晶体在 830°C 时发生了四方 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 相 \rightarrow 稳定的正交 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 相转变,晶体颗粒尺寸的减小可能

与此有关,即相变导致了晶体颗粒尺寸和形状的变化.当然,尚需进一步深入的工作对该问题加以确认和解释.

4. 结 论

BTO 凝胶晶化过程分为四步:在 $T_{\text{crys1}} = 433^\circ\text{C}$ 先形成了 Bi_2O_3 和 TiO_2 亚稳相,在 $T_{\text{crys2}} = 488^\circ\text{C}$ 时 TiO_2 亚稳相与 Bi_2O_3 反应形成 Bi、Ti 复合氧化物亚稳相 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$,在 $T_{\text{crys3}} = 644^\circ\text{C}$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 与 Bi_2O_3 继续反应形成四方 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 相,在 $T_{\text{crys4}} = 830^\circ\text{C}$ 则发生了四方 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 相 \rightarrow 稳定的正交 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 相转变.

-
- [1] Villegas M, Moure C, Fernandez J F, Duran P 1996 *Ceram Int.* **22** 15
- [2] Zhao M L, Wang C L, Zhong W L, Zhang P L, Wang J F 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 420 (in Chinese) [赵明磊、王春雷、钟维烈、张沛霖、王矜奉 2002 物理学报 **51** 420]
- [3] Kingon A 1999 *Nature* 1999 **14** 658
- [4] Li Z F, Zhong W L, Qiu Z P, Ge H L, Zhang P L, Wang C L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3200 (in Chinese) [李正法、钟维烈、袁忠平、葛洪良、张沛霖、王春雷 2004 物理学报 **53** 3200]
- [5] Mareike K, Larsen P K 1992 *Ferroelectric* **133** 91
- [6] Auciello O, Scott J F, Ramesh R 1998 *Physics Today* **7** 22
- [7] Larsen P K, Cuppens R, Spierings C M 1992 *Ferroelectrics* **128** 265
- [8] Geidiman W A 1991 *Ferroelec. Freq. Control* **38** 704
- [9] Du Y, Fang J, Zhang M, Hong J, Yin Z, Zhang Q 2002 *Mater. Lett.* **57** 802
- [10] Shi Y, Cao C, Feng S 2000 *Mater. Lett.* **46** 270
- [11] Liu P, Yao X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1621 (in Chinese) [刘鹏、姚 熹 2002 物理学报 **51** 1621]
- [12] Chen S, Liu D M 1999 *Piezoelec. Acou. Optic.* **18** 45 (in Chinese) [陈 实、刘梅冬 1999 压电与声光 **18** 45]
- [13] Liu Y M, Zhu J G, Xiao D Q 1992 *Physics* **21** 671 (in Chinese) [刘益民、朱建国、肖定全 1992 物理 **21** 671]
- [14] Xiao D Q 1996 *Piezoelec. Acou. Optic.* **18** 45 (in Chinese) [肖定全 1996 压电与声光 **18** 45]
- [15] Joshi P C, Mansighn A, Kamalasanan M N, Chandra S 1991 *Appl. Phys. Lett.* **59** 2390
- [16] Zhao M L, Wang C L, Wang J F, Chen H C, Zhong W L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2357 (in Chinese) [赵明磊、王春雷、王矜奉、陈洪存、钟维烈 2004 物理学报 **53** 2357]
- [17] Toyoda M, Hamaji Y, Tomono K, Payne D A 1993 *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** 4158
- [18] Wang F P, Yu Y J 2002 *Mater. Chem. Phys.* **9272** 1
- [19] Kojima S, Hushur A, Jiang F et al 2001 *J. Non-crystallization Solids* **293-295** 250
- [20] Thongtem T, Thongtem S 2004 *Ceram. Int.* **30** 1463

Crystallization of amorphous bismuth titanate

Xu Guo-Cheng Pan Ling Guan Qing-Feng[†] Zou Guang-Tian

(College of Materials Science and Engineering , State Key Laboratory of Superhard Materials , Jilin University , Changchun 130025 , China)

(Received 21 November 2005 ; revised manuscript received 15 December 2005)

Abstract

The phase transformation of amorphous bismuth titanate fabricated by sol-gel method was investigated by X-ray diffraction (XRD) , transmissions electron microscopy (TEM) and differential thermal analysis (DTA). The experimental results show that the four-step crystallizations were present on heating. The metastable phases Bi_2O_3 and TiO_2 were formed firstly at 433°C , and $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ phase was subsequently formed at 488°C by the reaction between Bi_2O_3 and TiO_2 . Sequential reaction between $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ and Bi_2O_3 resulted in the formation of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ phase with tetragonal structure at about 644°C , and stable $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ phase with orthorhombic structure was finally formed at about 830°C .

Keywords : bismuth titanate , ferroelectric material , sol-gel , amorphous , crystallization behavior

PACC : 7780 , 0570F

[†] Corresponding author. E-mail : guanqingfeng@jlu.edu.cn