

# 模式识别对 $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 纳米多晶 制备工艺参数的设计

刘静波 刘国华 董倩 李文超

北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

**摘要** 利用溶胶—凝胶法合成钽钛前驱体,经干燥、焙烧等工艺制备了一系列镧掺杂钛酸钡纳米多晶粉体,利用XRD确定物相及原始晶粒尺寸;通过模式识别中非线性映照及逆映照方法以原始晶粒尺寸作为目标值将试样分为3类,并通过分类图对工艺参数进行设计,按设计结果进行实验验证,获得了预期结果的多晶粉体,说明模式识别的应用有利于克服传统“炒菜式”合成方法的盲目性。

**关键词**  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$  纳米多晶; 工艺参数设计; 模式识别; 非线性映照; 逆映照

**分类号** TB383

$\text{BaTiO}_3$  基材料具有铁电、压电、热电、介电等特性,且无毒、无嗅、无污染,通过异质离子如稀土元素镧的掺杂改性可以使之半导体化,在电子器件及传感元件领域具有广泛的应用前景及工程价值,通过溶胶—凝胶等软化学法合成该类材料,可以实现原子和分子尺度的混合<sup>[1,2]</sup>,使产物性能有大的改善;然而传统“炒菜式”合成方法盲目性很大,不适合新材料的研发;计算机辅助设计深受青睐,其中模式识别方法有助于总结规律、预报未知<sup>[3]</sup>。本文采用非线性映照及逆映照方法对工艺参数进行设计,可以根据性能对材料进行“裁剪”,缩短合成周期,使其性能的稳定性和重现性得以保证。

## 1 非线性映照和逆映照的基本原理

模式识别优化技术可分为线性映照和非线性映照,因线性映照常使多维空间中分布在不同区的异类点相混淆,为了缓和这一矛盾,本文利用了非线性映照方法对工艺参数进行了处理。该方法对多维图像投影时,力图保持各样本点间距离不变,以维持原有的数据结构。在降维过程要维持所有点距离完全不变是不可能的,在实际操作过程中以各样本间距离变化最小为约束条件,采用一定的优化算法并规定适当的收敛标准,来求得样本的非线性映照结果;为实

现逆映照,仍以样本间距离变化最小为约束条件,采用与非线性映照相同的算法求得逆映照结果<sup>[4]</sup>,过程如图1所示。

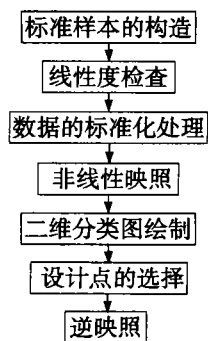


图1 模式识别流程图

Fig.1 Flow chart of pattern recognition

## 2 实验方法及结果分析

### 2.1 多晶粉的制备

实验中利用溶胶—凝胶法合成溶胶前驱体,选择不同配比的稀土元素  $\text{La}^{3+}$  作为施主掺杂物种,以实现  $\text{BaTiO}_3$  的半导体化,再经水解、陈化、干燥、研磨、过筛、焙烧等工艺制备一系列纳米多晶<sup>[5]</sup>,流程如图2。因溶胶—凝胶过程各组元对水表现出不同的活性,只有控制工艺参数才能获得多组元的均一体系。在后续过程中干燥温度、焙烧温度也是影响多晶粉体晶粒尺寸的重要因素,为此必须寻找合适的工艺参

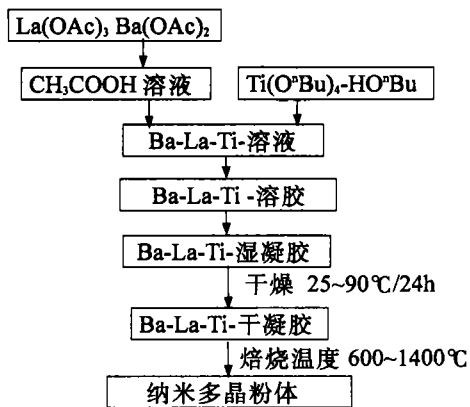


图2 La<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>基纳米多晶的工艺流程图

Fig.2 Flow chart of La<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> nano-size polycrystals

数<sup>[5]</sup>, 以保证多晶材料及敏感元件的性能, 有关敏感元件的特性另有报道<sup>[6]</sup>.

### 2.2 多晶粉体的表征

利用美国 P-E 公司 (Model, DSC-07) 热分析仪对干凝胶原粉试样进行 TG-DTG、DTA-TG 测试, 以确定终产物的热处理温度, 实验在空气气氛中进行, 升温速率为 10°C/min 测试温度范围为 25~1 000°C, 利用美国 MATTSON IR-10300FT-IR 对焙烧前后试样进行测试, 确定产物的纯度及特征官能团的存在并辅助确定热处理温度; 利用日本理学 D<sub>MAX-III</sub>XRD 对纳米晶体进行“指纹”鉴定, 确定其主晶相, 并利用 X 射线峰展法求算原始晶粒尺寸.

### 2.3 结果分析

(1)DTA-TG 测试结果. 溶胶、凝胶常常被视为陶瓷制备过程的中间产物, 对其进行热分析有助于对陶瓷元件合成过程的了解. 热分析曲线(图3)表明: La<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> 试样在 39~196°C 温度范围内失质百分率为 14.28%, 伴随小的吸热峰, 是醇、水的汽化造成; 在 196~280°C 温度范围内失质百分率为 19.73%, 并伴强烈的放热峰, 该峰归因于有机物的燃烧及热解, 胶凝化过程主要在此温度范围内; 在 280~350°C 温度范围内失质百分率为 7.56%, 并伴随小的放热峰, 是因为有机残留物的进一步燃烧; 在 350~510°C 温度范围内失质百分率 5.88%, 无明显的放热峰, 此过程主要和金属氧键的形成有关; 在 761°C 出现很小吸热峰, 难以察觉失质效应, 该峰和 La<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> 晶化相关<sup>[7]</sup>.

(2)红外光谱(FT-IR)测试结果. 对焙烧前后的试样进行红外光谱测试, 结果(图4)表明: 高波数范围内的有机物吸收峰 (1 400~3 500 cm<sup>-1</sup>)

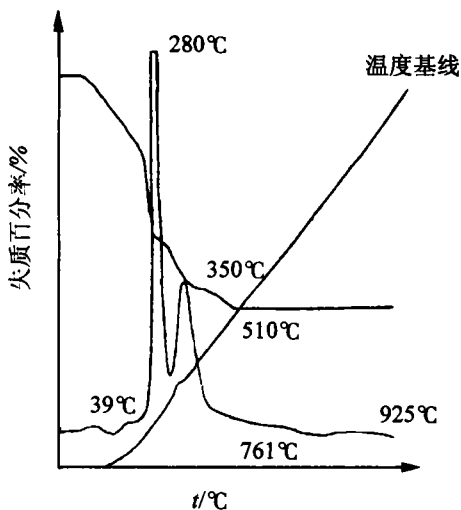


图3 干凝胶原粉热分析结果

Fig.3 TDA-TG analysis of Dry-Gel

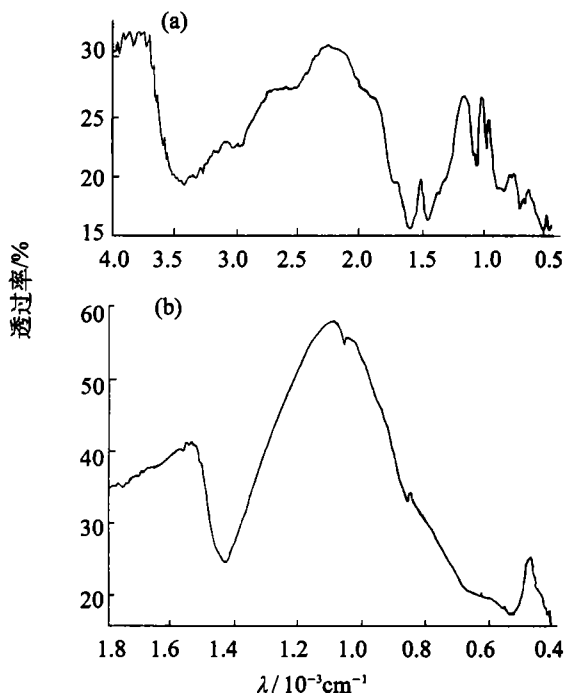


图4 典型试样的 FT-IR 谱图. (a)焙烧前; (b)焙烧后  
Fig.4 FT-IR spectra of typical samples (800°C/2 h)

在 800°C/2 h 焙烧后均消失, 低波数范围内的吸收峰 (<720 cm<sup>-1</sup>) 其归属为 M-O (M=La, Ba, Ti) 键的伸缩振动. 由于掺杂物种和掺杂配比不同, 谱图上峰的出现位置和强度略有差别. 掺杂含量增大, 某些谱带如 M-O 出现轻度位移, 对于纯的 BaTiO<sub>3</sub> 在 520 cm<sup>-1</sup> 附近的峰, 峰形不对称; 镧掺杂的 BaTiO<sub>3</sub> 峰形展宽, 峰强变锐, 这也证明了 La<sup>3+</sup> 取代 Ba<sup>2+</sup> 而进入 BaTiO<sub>3</sub> 晶格中<sup>[8]</sup>.

(3)XRD “指纹” 鉴定及原始晶粒尺寸计算. XRD “指纹” 鉴定联合谱图(图5)表明: 各试样的谱图均与 BaTiO<sub>3</sub>(四方相)标准图谱的峰值一

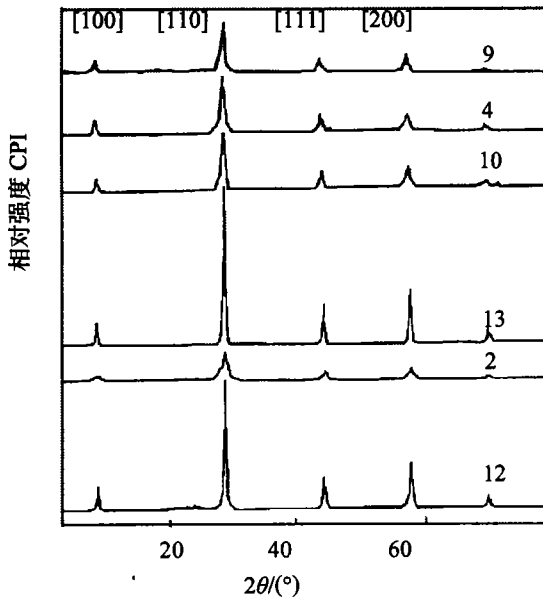


图5 不同合成工艺条件下试样 XRD 联合谱图

Fig.5 Combined XRD patterns of synthesis parameters

致 (JCPDS: 50626), 各试样的峰强和宽化程度有所不同. 未经掺杂的以及掺杂的  $\text{BaTiO}_3$  于 600~1400℃/2h 条件下焙烧, 均形成了完全四方相, 晶粒发育良好; 随着焙烧温度的升高晶化程度增大晶粒亦增大; 相同焙烧条件下, 掺杂配比增大, 晶化程度趋好, 粒径偏小;  $\text{La}^{3+}$  取代后会造造成胞参数的变化, 使  $c/a$  值趋于 1<sup>[9]</sup>, 根据峰展法采用 [100] 晶面, 经由谢乐公式  $d = k\lambda/\beta\cos\theta$  可计算晶粒尺寸.

#### 2.4 模式识别分析

实验中我们发现: 溶胶—凝胶合成过程中酸度的控制直接涉及到能否成胶, 只有 pH 控制在 3~4 范围内, 才能获得质量较好的溶胶, 酸度过高或过低将无法保证获得纳米尺度的多晶粒子; 镧系元素作为施主掺杂, 对  $\text{BaTiO}_3$  的半导化有重要作用, 也影响原始晶粒的尺寸, 因此严格控制掺杂比对材料的性能至关重要; 湿凝胶的干燥温度及焙烧温度的变化对晶化度和粒子尺寸影响很大. 由此可见, 掺杂量、成胶酸度、干燥温度、焙烧温度是影响多晶粒子的重要因素, 而且这 4 个因素互相制约, 呈非线性关系, 从实验中只能获得定性关系, 无法用于材料设计, 因此本文利用非线性映照及逆映照来实现这一目的.

### 3 数据处理及工艺设计

表 1 列出实验中获得 16 组数据组成样本

集, 选取对原始晶粒尺寸影响较大的掺杂量  $x$ , 干燥温度  $t_1$ , 成胶酸度 pH 和焙烧温度  $t_2$  4 个因素构成四维样本空间; 以原始晶粒尺寸  $d$  作为分类依据, 其值利用 XRD 峰展法进行测试, 通过谢乐公式求算, 按  $d < 15 \text{ nm}$ ,  $15 \text{ nm} \leq d \leq 25 \text{ nm}$ ,  $d > 25 \text{ nm}$  将样本分为 3 类, 综合考虑晶化度及粒径尺寸选择上述指标为分类依据.

表 1 制备  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$  纳米晶的工艺参数及纳米晶尺寸  
Table 1 Synthesis parameters of  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$  nanocrystal preparation and grain size

序号	$x$	$t_1/^\circ\text{C}$	pH	$t_2/^\circ\text{C}$	$d/\text{nm}$
1	0.30	70	3.8	600	12.6
2	0.30	70	3.8	800	13.6
3	0.10	50	3.7	600	15.2
4	0.10	50	4.0	800	17.0
5	0.10	25	3.0	850	19.6
6	0.10	50	3.7	1000	19.7
7	0.30	70	3.8	1000	19.8
8	0.00	90	3.5	710	21.0
9	0.10	70	3.8	600	21.2
10	0.10	70	3.8	1000	22.2
11	0.00	90	3.5	800	22.4
12	0.30	70	3.8	1400	28.1
13	0.10	70	3.8	1300	37.3
14	0.00	90	3.5	1100	42.0
15	0.00	90	3.5	1200	47.8
16	0.00	90	3.5	1400	55.5

通过非线性映照, 获得二维分类图(图 6).

图 6 中只给出分界线, 而没有相应的坐标, 因为无须对样本的原始特征进行直接判别分析, 故没有建立多维空间与二维空间坐标间的对应关系. 由图可见, 3 类样本被较好地分开, 分类图 6 中只有 1 个误判点.

在获得非线性映照图后, 可利用该图对制备  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$  纳米晶的工艺参数进行设计. 为此, 在图 6 所示的目标区内选定 2 个点, 通过逆映照确定其工艺参数, 并根据设计的工艺参数通过实验验证, 结果如表 2 所示, 根据设计参数进行实验获得的原始晶粒尺寸为 16.3 和 17.6 处于 15 到 25 nm 之间设计范围内.

表 2 逆映照设计的工艺参数及实验结果

Table 2 Processing parameters designed by reverse mapping and experimental result

$x$	$t_1/^\circ\text{C}$	pH	$t_2/^\circ\text{C}$	$d/\text{nm}$
0.10	50	3.7	800	16.3
0.10	70	3.8	800	17.6

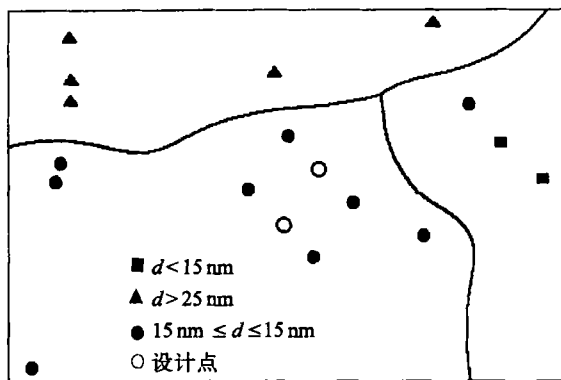


图6 样本在二维平面的非线性映照图

Fig.6 Nonlinear mapping result of the samples on 2-Directional plane

#### 4 结论

通过非线性映照可以将不同工艺参数条件下获得的产物按原始晶粒尺寸分为3类,并且根据逆映照对参数进行设计,实测值和预报值基本吻合,说明该方法便于预测和控制材料的制备过程,并保证材料性能的重现性和稳定性。

#### 参考文献

- 1 Kyung Hwa Jo, Ki Hyun Yoon. Preparation of Sol-Gel ( $\text{Ba}_{0.2}\text{Pb}_{0.8}$ ) $\text{TiO}_3$  Powders. *Mat Res Bull*, 1989(24):1
- 2 Grot Zevet W F M, Winnubst A J A, Theuissen G S A M, et al. Powder Preparation and Compaction Behavior of Fine-grained Y-TZP. *J Mater Sci*, 1990.25(33):49
- 3 李文超, 钟香崇, 仲维斌. 统计模式识别在复合材料中的应用. *耐火材料*, 1995, 29(5): 268
- 4 陈昱, 刘洪霖, 陈念贻. 非线性映照中逆映射方法. *模式识别与人工智能*, 1991(12): 29
- 5 刘静波, 王智民, 郑春萍, 等. 铈镧掺杂钛酸钡纳米晶的合成与表征. *功能材料*, 2000(1): 67
- 6 刘静波, 王智民, 郑春萍, 等. 镧掺杂钛酸钡纳米晶粉末的合成及其陶瓷元件的湿敏特性. *功能材料与器件学报*, 2000(2): 59
- 7 樊悦鹏. 溶胶-凝胶制备功能陶瓷超细粉末. *无机化学学报*, 1992, 8(2): 194
- 8 Kazaoui S. Dielectric Relaxation in  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3$  Ceramics Prepared from Sol-gel and Solid State Reaction Powders. *J Mater Sci*, 1993(28): 1211
- 9 王晓慧. 纳米晶的合成及表征. *高等学校化学学报*, 1994, 15(2): 159

## Processing Optimization of $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ Nano-size Polycrystal by Pattern Recognition

LIU Jingbo, LIU Guohua, DONG Qian, LI Wenchao

Material Science and Engineering School, UST Beijing, Beijing 100083, China

**ABSTRACT** The Ti-Ba-Sol precursor was prepared by sol-gel processing. In order to synthesize the nano-size polycrystals, drying and calcining were carried out. The preliminary crystalline size, target value, was determined by XRD-spread method. The samples were divided into three classes by pattern recognition and then the parameters were designed according to the figure. The experimental data showed that the predicted results were correspondent with the experimental ones. Therefore the conclusion could be drawn that pattern recognition did good to overcoming the disadvantage of conventional synthesis, cook-art chemical method.

**KEY WORDS**  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$  nano-size polycrystals; parameter designation; pattern recognition; non-linear mapping; reverse mapping