

文章编号: 1000-324X(2003)03-0585-05

$(\text{Pb}_{0.9-x}\text{La}_{0.1}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 纳米微粉的拉曼谱分析

袁小武, 朱建国, 肖定全, 朱居木, 余 萍

(四川大学材料科学系, 成都 610064)

摘 要: 利用溶胶-凝胶法(sol-gel)合成制备了 PbTiO_3 、 $(\text{Pb}_{0.9-x}\text{La}_{0.1}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ [简称为 PLCT(100x)] 纳米微粉, 微粉平均粒径为 20~40nm. 利用拉曼散射和 X 射线衍射技术研究了不同 Ca 含量对 PLCT(100x) 纳米微粉的结构的影响. 实验结果表明, PLCT(100x) 纳米微粉的结构随 x 变化, 亦即 PLCT(100x) 的轴比随 x 的增大反而减小, 研究结果表明: PLCT(100x) 拉曼谱的低频模可以看成是由于钙钛矿结构中 A 位离子 Ca^{2+} 、 La^{3+} 的偏离引起的, 而高频模主要是 TiO_6 八面体内部原子的相互运动造成相对位置变化, 从而使八面体发生形变引起的.

关键词: 溶胶-凝胶法; $(\text{Pb}_{0.9-x}\text{La}_{0.1}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$; 纳米微粉; 拉曼谱

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

1 引言

钛酸铅(PbTiO_3 , 简称 PT) 是一种性能优异、应用广泛的钙钛矿结构铁电热释电材料. 钛酸铅材料自发极化强度大、压电性能好、介电常数小, 在电子和光电子领域已获得广泛应用^[1,2]. ABO_3 型钙钛矿化合物的晶粒尺寸对材料的铁电性能和相变有着重要的影响. PT 的结构和性能与晶粒尺寸效应的关系十分密切^[3,4]. Ishikawa 等人用拉曼散射谱研究了钛酸铅微粉的相变温度, 结果表明, 软模频率随着微粉尺寸的降低而降低^[5]. 钟维烈等人用拉曼散射谱研究了室温下 PT 微粉的平均尺寸与铁电性能的关系, 发现具有铁电性能的 PT 微粉的临界尺寸为 9.1nm^[6]. Tavares 等研究了 $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$ (简称为 PLT) 陶瓷的拉曼散射, 发现在立方相中有剩余的短程无序^[7]. 吴迪等研究了在硅基片上用 sol-gel 法制备的 PLT 薄膜的拉曼谱, 发现随 La 的增加, 薄膜逐渐从四方相向立方相过渡; La 不变时, 随着基片温度的变化, 薄膜的居里温度也会发生变化^[8].

钙、镧双掺的钛酸铅材料 (PLCT) 具有优良的热释电性能, 在热释电器件、热成像器件和水听器等方面具有很大的应用潜力而受到高度重视^[9~12], 不少科学家研究了 PLCT 粉末和薄膜的晶体结构及介电、铁电、热释电性能等. 如郑立荣等人指出 PLCT/MgO 的热释电性能比 PT/MgO 或 PLT/MgO 薄膜更好^[12].

本文报道了用溶胶-凝胶法制备 PT 和 PLCT 体系纳米微粉, 以及不同的钙含量对 PLCT 纳米微粉晶体结构的影响.

收稿日期: 2002-03-18, 收到修改稿日期: 2002-06-10

基金项目: 国家重大基础研究计划 (0601); 国家教育部骨干教师计划

作者简介: 袁小武 (1971-), 男, 博士研究生. E-mail: yxw711@163.com

2 实验过程

实验采用溶胶-凝胶法制备 $\text{PbTiO}_3[\text{PT}]$ 和 $\text{Pb}_{0.9-x}\text{La}_{0.1}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0.975}\text{O}_3[\text{PLCT}(100x)]$ 纳米微粉, 配方中 $x=0.05$ 、 0.10 、 0.15 、 0.20 、 0.25 . 用高纯醋酸铅、醋酸钙、硝酸镧和钛酸四丁酯分别溶于乙二醇, 充分搅拌混合后, 加入冰乙酸调节溶胶的 pH 值. 加入乙酰丙酮以防止溶胶过快水解. 将 PT 和 PLCT(100 x) 溶胶经水解后形成的凝胶在箱式电阻炉中缓慢升温至 450°C , 保温 16h, 形成蜂窝状的凝结体, 研磨后再放入箱式电阻炉中, 在 650°C 烧结 2h, 即得到 PT 和 PLCT(100 x) 纳米粉体.

用 Y-4Q X 射线衍射仪分析了室温下 PT 和 PLCT(100 x) 纳米微粉的晶体结构. 用 Scherrer 公式计算了纳米微粉晶粒的平均尺寸. 采用背散射结构方式, 以波长为 541.5nm 的 Ar 离子激光器作为光源, 在室温下用 SPEX1403 双分光计测量拉曼散射谱. 拉曼谱图测试范围为 $30\sim 800\text{cm}^{-1}$, 分辨率为 1cm^{-1} .

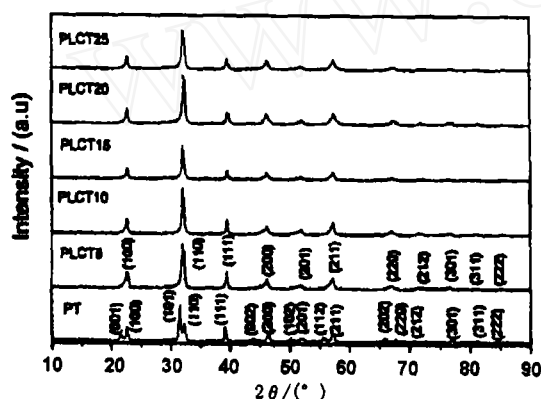


图 1 室温下 PT 和不同钙含量的 PLCT(100 x) 粉末的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of PT and PLCT(100 x) powders with different calcium contents at room temperature

3.2 纳米粉体晶格参数与粒径分析

纳米粉体的平均直径用 Scherrer 公式^[13]计算:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos 2\theta} \quad (1)$$

$$\text{其中} \quad \beta = B - B_0 \quad (2)$$

式中 k 为常数, 通常取 1, λ 为 X 射线波长, $\lambda=1.54178\text{\AA}$, θ 为 XRD 峰的衍射角; β 为 XRD 峰的半高宽, B 为谱图上的实验半高宽, B_0 为仪器的实验误差, 随衍射角的不同而不同, 如表 1 所示; D_{hkl} 为粉体的直径, 单位为 nm. 表 2 给出了纳米粉体的各种参数, 其中 a 、 c 为晶格参数. 从表 2 可以看出, 用 sol-gel 方法制备的 PT、PLCT(100 x) 微粉的平均粒径大致在 $20\sim 40\text{nm}$ 之间. PT 纳米微粉的晶格参数 $a=0.39199\text{nm}$ 、 $c=0.41169\text{nm}$ 、 $c/a=1.0503$, 比 PT 体材料的 $c/a=1.063$ 略小. 掺杂后的 PLCT 的晶格参数变化趋势如图 2 所

3 结果和讨论

3.1 纳米粉体结构分析

图 1 为 PT 纳米微粉和各种 Ca 含量的 PLCT 纳米微粉的 X 射线衍射 (XRD) 谱图. 由图 1 可以看出, PT 的 XRD 图谱中 $(001)/(100)$, $(101)/(110)$, $(002)/(200)$, $(102)/(201)$ 和 $(112)/(211)$ 双峰清晰可见. PLCT 晶体结构与 La、Ca 百分含量有关, PLCT(5) 中 $(001)/(100)$ 双峰开始消失, 但其 (100) 衍射峰强度有所增加; 当 x 值为 0.10 、 0.15 、 0.20 、 0.25 时, 没有 $(001)/(100)$ 、 $(101)/(110)$ 、 $(002)/(200)$ 、 $(102)/(201)$ 和 $(112)/(211)$ 双峰出现.

示, 表明掺杂后的 PLCT(100 x) 晶格参数随 x 的增加而发生变化, 亦即 PLCT(100 x) 的轴比 (c/a) 随着 x 的增大而减小.

表 1 仪器的实验误差随衍射角的变化

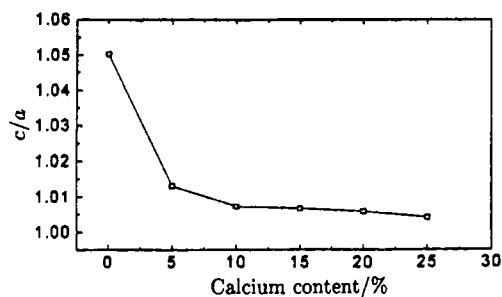
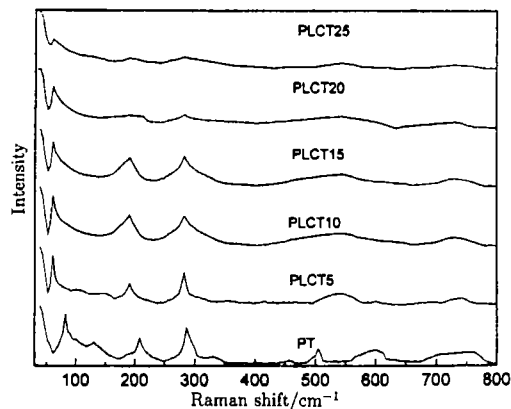
Table 1 Changes of deviation of instruments with diffraction angle

$2\theta/(\circ)$	21.502	22.611	31.468	32.243	39.155
B_0	0.0999	0.1040	0.1371	0.13998	0.16578

表 2 PT和 PLCT 纳米粉体的晶格参数与粉体粒径

Table 2 Average crystallite size and lattice parameters of PT and PLCT

Material	a/nm	c/nm	c/a	D_{hkl}/nm
PT	0.39199	0.41169	1.0503	36.6
PLCT(5)	0.394295	0.399482	1.0132	22.6
PLCT(10)	0.394186	0.3971	1.0074	30.6
PLCT(15)	0.393874	0.396564	1.0068	21.7
PLCT(20)	0.392238	0.39457	1.0059	27.2
PLCT(25)	0.399295	0.39461	1.0042	31.0

图 2 PT、PLCT(100 x) 纳米粉体的轴比 c/a 与 x 的关系Fig. 2 Axial ratio (c/a) of PT and PLCT(100 x) nanopowders as a function of calcium content图 3 PT 和 PLCT(100 x) 纳米微粉的拉曼位移谱图Fig. 3 Illustrations of Raman shift of PT and PLCT(100 x) nanopowders

3.3 Raman谱分析

图 3 给出了室温下 PT 和不同钙含量的 PLCT(100 x) 纳米微粉的拉曼位移谱图. 根据文献 [14] 中给出的钙钛矿型简立方晶体 (高温原型相亦即顺电相) 的第一布里渊区结构和文献 [14] 中关于这类材料 $E(\text{TO}_1)$ 软模的研究结果, 相对于 PT 体材料来说, 纳米材料 PT 纳米粉体的拉曼谱包含有 10 种典型的单模 [$E(\text{TO}_1)$, $E(\text{LO}_1)$, $A_1(\text{TO}_1)$, $E(\text{TO}_2)$, B_1+E , $A_1(\text{TO}_2)$, $E(\text{LO}_2)$, $E(\text{TO}_3)$, $A_1(\text{TO}_3)$ 和 $A_1(\text{LO}_3)$], 图 3 表明 PT 纳米微粉在 84cm^{-1} 处有一个特征软模 $E(\text{TO}_1)$, 对 PT 体材料来说, 这个特征软模位于 89cm^{-1} 处.

从图 3 可以看出, 在 PLCT(100 x) 纳米微粉的 Raman 谱中, 所有的特征软模都向低频方向漂移, 即红移. 最低的 E(TO₁) 光学模 ($x=0.05$) 从 84cm⁻¹ 移动到 62cm⁻¹; 频宽随钙含量的增加而增加. 当 x 达到 0.25 时, 谱图在 62cm⁻¹ 出现了一个强度很弱的峰. 在 203cm⁻¹ 处的 E(TO₂) 漂移到 193cm⁻¹, 289cm⁻¹ 处的 B₁+E 漂移到 277cm⁻¹, 597cm⁻¹ 处的 A₁(TO₃) 漂移到 541cm⁻¹, 757cm⁻¹ 处的 A₁(LO₃) 漂移到 732cm⁻¹ 处, 且强度急剧减小, 频宽增加. 145cm⁻¹ 处的 A₁(TO₁) 减弱. 105cm⁻¹ 处的 E(LO₁)、332cm⁻¹ 处 A₁(TO₂)、447cm⁻¹ 处的 E(LO₂)、500cm⁻¹ 处的 E(TO₃) 声模消失. 在 PLCT(20) 和 PLCT(25) 中各声模强度继续减小, 频宽增加; 谱线趋于平坦.

由于钙含量增加导致拉曼振动峰的频率降低和某些频率谱峰的消失, 这种现象和 PT 体材料中因受压力和温度的影响而产生的四方相向立方相的转变从而导致的拉曼谱的变化非常相似. 类似地产生以上现象的原因在于, 钙钛矿 ABO₃ 型化合物中, 钙离子、镧离子取代了 A 位的铅离子, Ca²⁺、La³⁺ 从理想的钙钛矿结构的十二面体中心位置偏离, 造成了晶格失配和不对称取代. PLCT(100 x) 拉曼谱的低频模可以看成是 Ca²⁺、La³⁺ 在钙钛矿中的 A 位偏离造成的. 而高频拉曼谱主要是由于 TiO₆ 八面体内部原子的相互运动造成相对位置变化, 从而使八面体发生形变引起的.

4 结论

用溶胶-凝胶法制备了 PT, PLCT(100 x) 纳米微粉. 纳米微粉的平均晶粒尺寸大致在 20~40nm 之间. PT 纳米微粉的晶格参数 $a=0.39199\text{nm}$ 、 $c=0.41169\text{nm}$ 、 $c/a=1.0503$, 比 PT 体材料的 $c/a=1.063$ 略小. PLCT 纳米微粉的 XRD 研究表明, 当 $x=0.10$ 时, PLCT 的晶格参数随着 Ca 含量的增加, 轴比 c/a 逐渐减小, 趋近于 1.000. PLCT(100 x) 的拉曼谱在低频段均呈现红移现象, 且其强度降低, 频宽增加. 这是因为 Ca²⁺、La³⁺ 在钙钛矿结构中 A 位偏离而造成的. 随着 Ca 含量的变化, 可以观察到 E(TO₁) 软化. 高频拉曼谱主要是由于 TiO₆ 八面体内部原子的相互运动造成相对位置变化, 从而使八面体发生形变引起的.

致谢 感谢四川大学分析测试中心贾向明老师协助进行样品拉曼谱分析, 并与作者进行有益的讨论.

参考文献

- [1] 马风领, 邹颂扬, 张沛霖, 等. 压电与声光 1990, 12(4): 33-36.
- [2] 曾汉民主编. 高技术新材料要览. 北京: 中国科学技术出版社, 1993. 341.
- [3] Tang X G, Zhou Q F, Zhang J X. *J. Appl. Phys.*, 1999, 86: 5194-5197.
- [4] Zhang Q Q, Chan H L W, Ploss B. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Contr.*, 2001, 48: 154-160.
- [5] Ishikawa K, Yoshikawa K, Okada N. *Phys. Rev.*, 1988, B37: 5852-5855.
- [6] Zhong W L, Jiang B, Zhang P L, et al. *J. Phys. Condens. Matter.*, 1993, 5: 2619-2624.
- [7] Tavares E C S, Pizani P S, Eiras J A. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72: 897-899.
- [8] Wu D, Li A D, Ge C Z, et al. *Thin Solid Film*, 1998, 322: 323-328.
- [9] Song Z T, Fu X R, Zeng J M, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, 38: 6415-6420.
- [10] Song Z T, Lin C L, Wang L W, et al. *Materials Letters*, 2001, 47: 219-224.

- [11] Fu X R, Li J H, Song Z T, *et al*, *Materials Letters*, 2000, **44**: 70-74.
[12] 郑立荣, 杨平维, 林成鲁, 等. 中国激光, 1998, **A25** : 473-476.
[13] H.P. 克鲁格, L.E. 亚历山大, 盛世雄等译. X 射线衍射技术 (多晶体和非晶质材料). 冶金工业出版社, 1986. 421.
[14] 钟维烈. 铁电物理学. 北京: 科学出版社, 1998.160.

Raman Scattering Investigation of the Phase Transition in Nanocrystalline $(\text{Pb}_{0.9-x}\text{La}_{0.1}\text{Ca}_x)\text{Ti}_{0.975}\text{O}_3$ Powders

YUAN Xiao-Wu, ZHU Jian-Guo, XIAO Ding-Quan, ZHU Ju-Mu, YU Ping
(Department of Materials Science, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: Nanocrystalline $(\text{Pb}_{0.9-x}\text{La}_{0.1}\text{Ca}_x)\text{Ti}_{0.975}\text{O}_3$ (PLCT) powders were prepared by the sol-gel technique. The average grain size of the powders is from 20 to 40nm. The structure of the PLCT powders was investigated by using Raman scattering and X-ray diffraction analyses. The experimental results show that low frequency phonon mode of PLCT (100x) Raman spectrum is attributed to the deviation of Ca^{2+} and La^{3+} in A location of the perovskite structure; and high frequency phonon mode is attributed to the deformation of TiO_6 octahedron, which is resulted by the deviation of the atoms in TiO_6 octahedron from ideal position.

Key words sol-gel technique; $(\text{Pb}_{0.9-x}\text{La}_{0.1}\text{Ca}_x)\text{Ti}_{0.975}\text{O}_3$; nano-powders; Raman scattering