

文章编号: 1000-2278(2007)03-0241-05

NBT 基无铅压电陶瓷的拉曼光谱研究

刘海涛 李莹 杜慧玲 陈喜锋

(西安科技大学材料科学与工程系, 710054)

摘 要

利用拉曼散射并结合群论系统研究了 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{TiO}_3\text{-Ba}_x\text{TiO}_3$ (简称 NBT-BT) 的晶体振动及铁电相到顺电相的结构相变。结果表明, 在室温下随着 Ba^{2+} 含量的增加, 521.4cm^{-1} 光学声子模劈裂为双峰且高频声子模向高频漂移; 随着温度的升高, BT 含量为 6% 的样品在 $460\sim 620\text{cm}^{-1}$ 范围内, 高频峰出现了明显的软化现象。因此, 通过拉曼散射的分析, 可以表征 NBT 基陶瓷中相结构的变化趋势。

关键词 钛酸铋钠, 拉曼散射, 结构相变

中图分类号: TQ174.75 文献标识码: A

1 引 言

压电陶瓷是重要的高技术功能陶瓷材料, 在电子科学与技术中应用广泛。近年来, 随着人们环保意识的增强, 钛酸铋钠系材料作为一种典型的无铅压电材料开始引起人们越来越多的关注。钛酸铋钠 ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, 简称 NBT) 是一种钙钛矿 (ABO_3) 型的 A 位离子复合取代的铁电体, 1960 年由 Smolensky 等人首次合成, 具有较强的压电性, NBT 陶瓷被认为是一种更有可能取代铅基压电陶瓷的无铅压电陶瓷体系^[1]。

目前, 国内外学者和研究机构对 NBT 基无铅压电陶瓷已做了大量的研究, 但是绝大部分研究集中在开发高性能的 NBT 基新材料上, 对 NBT 基压电陶瓷相变机制和成分引起微结构变化的相关报道较少。研究 NBT 基压电陶瓷的相变机制和微结构, 传统的方法是通过破坏性试验, 利用中子衍射或同步辐射等测试手段, 不但费时费力, 而且难以区分相变而使测试结果的准确性受到影响。本文通过在 NBT 基无铅压电陶瓷中固溶钛酸钡 (简称 BT), 研究了不

同含量的 BT 形成的固溶体 (NBT-BT) 的拉曼光谱, 了解其晶体内部有关化学键、晶化程度、晶格畸变以及相变等特征, 并结合群论分析, 研究了 NBT-BT 晶体结构的细微变化引起的拉曼谱峰迁移和软化, 探索了不同成分分子的晶体结构和相变对性能的影响, 从而为以后新材料的开发和设计提供依据。

2 实 验

2.1 样品的制备

采用分析纯的氧化铋、二氧化钛、碳酸钡、碳酸钠为原料, 按照 $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ 的组成进行配料, x 分别为 2%、4%、6% 和 8%, 样品分别标记为 BT2、BT4、BT6、BT8。将上述配料分别装入 QM-SB 型行星式球磨机, 以无水乙醇 (分析纯) 作为球磨介质球磨 4h。球磨料干燥后, 在马弗炉中 $800\sim 850^\circ\text{C}$ 下保温 2h 预合成后二次球磨, 然后干燥, 加入适量 PVA (纯度为 5%) 作为粘结剂, 压制成直径 $\Phi 12\text{mm}$, 厚 $1\sim 1.2\text{mm}$ 的圆片, 2 小时升温至 $1100\sim 1160^\circ\text{C}$, 保温 2 小时进行烧结。

2.2 样品的测试

收稿日期: 2007-04-16

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

基金项目: 西安应用材料创新基金 编号: XA-AM-200715 和西安市科技创新支撑计划 编号: YF070602

通讯联系人: 李莹, 女, E-mail: yingbai930@126.com

采用日本理学 Rigaku- 2400D/max12KW 阳极转靶 x 射线衍射仪分析样品的相结构。其中 λ_1 的波长为 1.54056nm, λ_2 的波长为 1.54439nm, λ_2 和 λ_1 的强度比为 0.5, 测试时 2θ 的变化范围为 $10\sim 70^\circ$, 扫描速度为 $0.02^\circ/\text{s}$ 。

激光拉曼光谱所用 Ar+ 激光束功率为 300mW, 波长 $K=488\text{nm}$, 采用背散射配置进行测量。激光被聚焦后照射到样品表面, 形成直径为 $1\sim 2\mu\text{m}$ 的光斑。用三光栅光谱仪(JobinYvon 公司, T64000 型)分离散射光, 并通过液氮冷却的电荷耦合探测器(CCD)测量光强, 测量时谱仪的分辨率为 0.1cm^{-1} 。

3 结果与讨论

3.1 NBT- BT 的晶相组成

图 1 为 $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ 体系陶瓷样品在 $x=0.02\sim 0.08$ 的 XRD 图谱。该图表明, 在所研究的组成范围内, 样品都形成了钙钛矿(ABO_3)型固溶体结构。随着 BT 含量的增加, 衍射峰向低角度偏移, 表明晶面间距逐渐增大, 这是因为 A 位离子半径较小的 Na^+ (0.099nm) 和 Bi^{3+} (0.103nm) 被离子半径较大的 Ba^{2+} (0.135nm) 置换后, 会产生晶格畸变^[2]。由图 1 样品的 $35\sim 50^\circ$ 间的 XRD 图谱可看出 $x \leq 0.04$ 时样品的衍射图谱约在 40° 时存在着(003)/(021)的双峰, 47° 左右则为(202)的单峰, 样品在此组成范围内为三方结构; 当 $x > 0.06$ 时, 40° 左右的双峰已变为(111)的单

峰, 47° 左右的(202)单峰分裂为(002)/(200)的双峰, 表明样品的晶体结构已从三方相转变为四方相; 由此可断定准同型相界位于 $0.04 < x \leq 0.06$ 范围内。

对 XRD 数据进行处理, 利用 Unitcell 软件计算该体系样品在三方相和四方相晶体的晶胞参数, 如表 1 所示。由表格数据可以看出, 在三方相区内组成的晶格常数 a 随着 BT 含量的增加而增加, 也表明了大离子半径的 Ba^{2+} 离子取代后使晶格常数增大。

3.2 NBT- BT 的介电性能

表 1 NBT- BT 系陶瓷样品的晶胞参数

Tab.1 The lattice constant of NBT- BT system ceramics

含量 /%	a/nm	c/nm	c/a	$\alpha /^\circ$	晶体结构
2	0.3918	-	-	89.65	三方
4	0.3929	-	-	89.72	三方
8	0.3908	0.3937	1.007	-	四方

图 2 为样品 BT6 在 100Hz、1kHz、10kHz、100kHz、1MHz 频率下的介电常数 ϵ' 随温度变化的曲线。试样在所测温度范围内均存在两个介电反常峰, 两个介电反常峰与该体系材料在升温过程中产生的铁电 - 反铁电和反铁电 - 顺电相变有关。

从图 2 还可看出样品 BT6 在 T_m 之前的相对介电常数随着测试温度的升高而增大; 很明显地看出, 温度在 $130\sim 150^\circ\text{C}$ 时, 相对介电常数增长幅度最快,

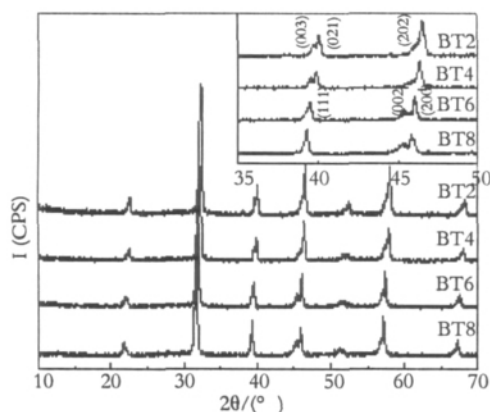


图 1 室温下系列样品的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of NBT-BT system at room temperature

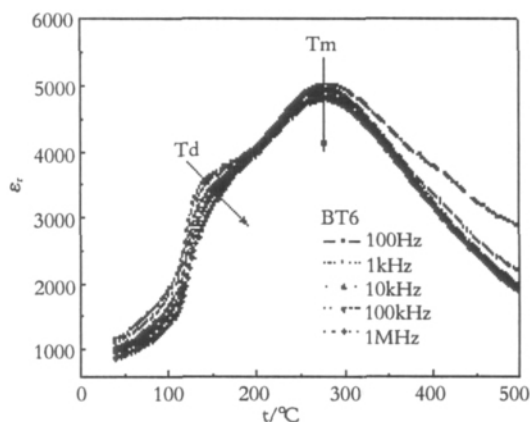


图 2 样品(BT4)的介电常数与温度的关系
Fig.2 Dielectric constant ϵ' as a function of temperature for BT4 ceramic

介电常数与频率的依赖性不明显，超过 150 后，介电常数随温度的变化是一个渐变过程，且具有明显的频率依赖性，表现为弛豫铁电体特征。从图中还可看出，相对介电常数在高于 150 后依赖频率变化明显，100Hz 频率下相对介电常数具有最大的值。

3.3 NBT- BT 的拉曼光谱特征

由上述样品的 XRD 分析表明 NBT- BT 属钙钛矿类晶体。一个 NBT- BT 分子总共有 6 个原子，根据振动理论：非线性分子的振动模式数为 $3N- 6=12$ ，共有 12 个振动模式。NBT- BT 处于立方结构时，其对称性为 $Fm3m$ 群，分子的平移和转动不发生原子间的相对运动，将描述平移及转动的六个自由度对 χ (群的特征标，从而可获得分子平动和转动的不可约表示)的贡献减去，求得振动的简正模的分类，按照图来选择坐标系，根据特征标表将平动和转动对特征标的贡献扣除掉。对立方体存在绕立方轴转动 90° 、 180° 、 270° 的 9 个对称操作，绕面对角线转动 180° 的 6 个对称操作，绕体对角线转动 120° 、 240° 的 8 个对称操作，加上一个不动对称操作，共 24 个纯转动对称操作组成 O_h 群，这 24 个纯转动对称操作每一个转动加上中心反演组成新的 24 个对称操作，这 48 个对称操作是立方体具有的全部对称操作组成 O_h 群^[4]。

O_h 群为正八面体的完全对称群，国际符号为 $m3m$ ，有 48 个元素，其中 24 个真转动，24 个非真转动。自由状态下的氧八面体具有立方对称性 O_h ，由群论分析可得孤立的氧八面体的简正振动： $A_{1g}+E_g+F_{1u}+$

$F_{1u}+F_{2u}+F_{2g}$ 室温下的 NBT 晶体具有三方相结构，所属的空间群为 R_{3c} ，相应的点群为 D_{3d} ，其中(Na 和 Bi)占据 2a，Ti 占据 2a，O 占据 6b，其晶体特征群分析为： $\Gamma=7A_1+8A_2+6E$ ，共有 13 个拉曼活性振动模式^[5]。

在具有三方结构的 NBT- BT 晶体中，Ti 原子并非位于原胞中心不动，而是沿着氧八面体的八个体对角线(111)方向作无序运动，同样 Na^+ 和 Bi^{3+} 也分别沿着(110)和(001)方向作无序运动。图 3 是四个样品在常温常压下的拉曼光谱，我们对它们进行了各个模式的指认，结果列在表 2 中。

由图 3 可见，随着 BT 含量的增加，各光学声子

表 2 NBT- BT 陶瓷样品的振动模式

Tab.2 Vibration modes of NBT- BT in rhombohedral phase

实测波数 cm ⁻¹	对称类型	理论波数 cm ⁻¹	参考文献
172.2	A ₁ (TO)	170	[4]
182.7	E(TO,LO)	180	[4]
186.6	A ₁ (LO)	185	[4]
276.5	A ₁ (TO)	270	[4]
521.4	A ₁ (TO), E(TO)	520	[4]
579.4	E(TO)	585	[5]

模对应的拉曼峰峰形宽化且强度均发生不同程度的降低。当 BT 含量增加到 6%附近 (准同型相界)，在 $270cm^{-1}$ 处的衍射峰的强度减弱且进一步宽化、弥

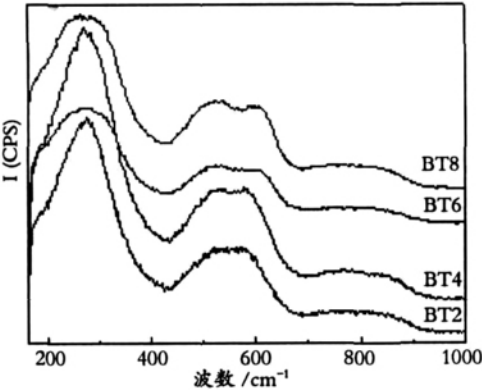


图 3 四个样品在室温下的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectra of four samples at room temperature

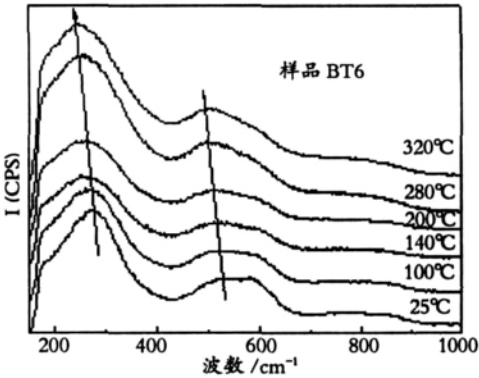


图 4 样品 BT6 在不同温度下的拉曼光谱

Fig.4 Raman spectra of sample at different temperature

散。从能级的观点可解释这一现象,认为 Ba^{2+} 的掺入引起的晶格畸变和无序导致了能带增宽,从而使相对处于较高能带的声子向更高的能带漂移。研究进一步显示,随着 Ba^{2+} 含量的增加,光学声子模对应的 521.4cm^{-1} 附近衍射峰的不对称性增强,分裂成两个衍射峰,其中在 579.4cm^{-1} 处的衍射峰随着 BT 含量的增加向高频移动,由此可以认为光学声子模与 $Ba-O$ 振动密切相关。由于 Ba^{2+} 的质量、半径与 A 位离子(Na, Bi)不相同, Ba^{2+} 的引入相当于 NBT 振动能级中施加微扰,使得 521.4cm^{-1} 附近的拉曼峰发生劈裂。

随着 Ba^{2+} 含量的增加,劈裂产生的 579.4cm^{-1} 处的峰强逐渐增加,同时, Ba^{2+} 的掺入引起的微扰也明显的影响了其它的能级,使能量高的光学声子的能量增加,从而引起了高频的光学声子模发生蓝移。上述现象可认为是由晶胞体积膨胀(见表 1)导致晶格畸变和质量效应引起对应光学声子模频率变化的双重作用结果。

图 4 是样品 BT6 在不同温度下的拉曼光谱。拉曼频移的增加与减小是由对应离子的质量和化学键的强弱决定。一般认为 $\omega=270\text{cm}^{-1}$ 是 TiO_6 的扭曲模, 520cm^{-1} 对应的是 TiO_6 的拉伸模, Ti^{4+} 的原子量较小,质量较轻,并且 TiO_6 八面体内部的离子间作用力较强,所以 TiO_6 八面体内部的振动和扭曲直接影响拉曼光谱的频移。从图中看出,随着温度的升高, 270 和 521.4cm^{-1} 两处声子模的频率逐渐降低,这两个声子模是由 A 位离子相对于 TiO_6 八面体的振动引起的。同时,还可以看出在 $460\sim 620\text{cm}^{-1}$ 范围内,在 140°C 时,其靠近高频的峰发生软化,在 280°C 时,其靠近高频的峰出现了更为明显的软化现象。这是由于样品 BT6 在 140 和 280°C 附近分别发生两次结构相变(见图 2),使低对称空间群向高对称空间群转变。在相变温度时,它的晶格振动的一个特定的横行光学模(TO)频率下降到接近于零,从而出现了“软模”现象。这也意味着离子的有效力常数和恢复力也趋于零。

4 结 论

本文采用电子陶瓷精细工艺制备了 NBT-BT 系压电陶瓷,利用 XRD、拉曼散射等测试手段系统研究了样品的结构相变,得出以下结论:

(1) 样品的 XRD 表明 NBT-BT 陶瓷样品呈现出单一的钙钛矿结构, $4\sim 6\%$ 的 BT 固溶 NBT 基陶瓷形成三方与四方共存相的结构。

(2) 样品的拉曼光谱表明随着 Ba^{2+} 含量的增加, NBT-BT 的光学声子模所对应的 521.4cm^{-1} 附近的拉曼峰逐渐劈裂为双峰,且强度发生相对变化。高频的光学声子模发生蓝移,光学声子模峰位逐渐降低且宽化;随着温度的升高, BT 含量为 6% 的样品在 $460\sim 620\text{cm}^{-1}$ 范围内,在靠近高频的峰出现了明显的软化现象, 270 和 521.4cm^{-1} 两处声子模的频率逐渐降低,峰强度逐渐减弱。

因此,拉曼散射可以作为一种研究固溶对压电陶瓷微观结构影响的有效工具。

参 考 文 献

- 1 廖梅松,陈文,徐庆等. NBT 基无铅压电陶瓷的研究进展. 陶瓷学报, 2003, 24(4): 235- 238
- 2 Harold T. Stokes, Erich H. Kisi. Group- theoretical analysis of octahedral tilting in ferroelectric perovskites. Acta Cryst., 2002, 28, 0108- 7681
- 3 Suchanicz, J. Kusz, J. Bohm. Structural and Dielectric Properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{TiO}_3$ ceramics. J. Eur. Ceram. Soc., 2003, 23: 1559- 1564
- 4 郭惠芬,张兴堂,武超等. $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 相结构的拉曼光谱研究. 光散射学报, 2003, 15(2): 2- 4
- 5 J Kreisel, A M Glazer. An x-ray diffraction and Raman spectroscopy investigation of A-site substituted perovskite compounds: the $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solution. J. Phys., 2000, 12: 3267- 3280

RAMAN SPECTROSCOPY STUDY OF LEAD- FREE PIEZOCERAMIC OF NBT- BT SYSTEM

Liu Haitao Li Ying Du Huiling Chen Xifeng

(Dep. Material science and engineering, Xi'an University of Science and Technology, 710054)

Abstract

Raman scattering spectroscopy is lesser used to investigate the phase transition of lead- free piezoceramic. Using Raman scattering spectra and Group theory, the lattice vibration and structural phase transition of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{(1-x)}\text{TiO}_3\text{-Ba}_x\text{TiO}_3$ (abbr. NBT- BT) crystal were studied in this paper. The results indicate that with the increase doping amount of Ba^{2+} , the optical phonon peak at 521.4cm^{-1} splits into two peaks clearly and the higher frequency phonon mode shifts to the higher frequency; For $x=0.6$, the soft mode is soften with the increasing of temperature at $460\text{--}620\text{cm}^{-1}$. So that, Raman scattering analysis is an effective way to estimate the phase transition trend in NBT- based ceramics.

Keywords Sodium- bismuth titanate; Raman scattering; Structural phase transition