

纳米 BaTiO₃ 陶瓷的 Raman 光谱研究

肖长江^{1,2}, 靳常青², 王晓惠³

1. 河南工业大学材料科学与工程学院, 河南 郑州 450007
2. 中国科学院物理研究所, 北京 100080
3. 清华大学材料科学与工程系新型陶瓷和精细工艺国家重点实验室, 北京 100084

摘要 高压能增加陶瓷烧结的致密驱动力和抑制陶瓷晶粒的长大。用高压辅助烧结的方法得到了晶粒尺寸约为 60 和 30 nm 的致密纳米 BaTiO₃ 陶瓷。BaTiO₃ 陶瓷的晶体结构随温度的变化由变温 Raman 光谱来研究。在温度范围-190 °C 到 200 °C 内, 与粗晶的 BaTiO₃ 陶瓷相比, 纳米 BaTiO₃ 陶瓷 Raman 散射结果表明, 随着晶粒尺寸的减小, Raman 峰的强度变弱, 相变越来越弥散, 出现了相变峰的消失; 而且随着温度的升高, 在纳米 BaTiO₃ 陶瓷甚至在 30 nm BaTiO₃ 陶瓷中都有与粗晶相同的从三方相到正交相到四方相到立方相的连续相变。变温 Raman 散射也表明, 当晶粒大小减小到纳米尺寸时, 纳米 BaTiO₃ 陶瓷表现出与粗晶不同的新颖性质。在一定的温度范围内, 存在多种铁电相的共存。

关键词 BaTiO₃; 纳米陶瓷; Raman 光谱; 多相共存

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)12-2876-04

引言

BaTiO₃ 是一种有简单的钙钛矿结构的应用很广泛的铁电材料。随温度的降低, 晶体结构发生一系列连续的相变, 分别为立方相到四方相、四方相到正交相、正交相再到三方相的相变, 转变温度分别约为 130 °C, 5 °C 和 -90 °C。其中从立方结构变为四方结构为顺电-铁电相变, 其他两个相变都是铁电-铁电相变。随着电子元器件向微型化、集成化发展, 要求材料的晶粒尺寸不断减小。当晶粒大小达到纳米尺寸时, 和粗晶材料相比, 纳米材料的结构和性质有什么变化, 是否还能保持铁电性等问题, 成为现在人们对 BaTiO₃ 研究的热点问题^[1-3]。鉴于铁电性和晶体结构的密切关系, 考察纳米 BaTiO₃ 陶瓷的晶体结构随温度的变化有重要的物理意义。相对于粗晶材料, 纳米 BaTiO₃ 粒子的 X 射线衍射峰更宽更弱, 随着温度的变化, 很难分辨出它的各种晶体结构; 相对而言, BaTiO₃ 晶体结构的 Raman 光谱随温度的变化差别比较大。对纳米材料的拉曼光谱研究表明, 这种技术很合适用来研究纳米尺寸体系, 而且在对纳米材料的研究中, 这些材料表现出与体材料不同的新奇的一些特征^[4-7], 所以无论是从结构相变研究角度, 还是从铁电性与晶格振动的密切关系角度, Raman 光谱都是研究纳米 BaTiO₃ 晶格振

动及微结构的重要手段之一。

高压能够显著增加致密的驱动力。而且, 在压力辅助烧结中, 由于降低成核的势垒而使成核速率增加和由于扩散能力的降而使生长速率减小^[8, 9]。因此, 在高压下, 能够通过较低的烧结温度和较短的保温时间来得到纳米陶瓷, 高压辅助烧结方法被认为是一种比较理想的制备致密的纳米陶瓷的方法。

本文中, 我们用高压辅助烧结的方法来制备纳米 BaTiO₃ 陶瓷, 用变温 Raman 散射为研究手段, 对纳米 BaTiO₃ 陶瓷的晶体结构随温度的变化进行研究。在考察的温度范围内, 随温度的变化, 纳米 BaTiO₃ 陶瓷的晶体结构表现出与粗晶 BaTiO₃ 陶瓷一些相同的特性, 同时还呈现一些不同的新颖的特性。

1 实验

为了得到致密的纳米 BaTiO₃ 陶瓷, 高纯的、等化学当量的分布均匀的 10 nm BaTiO₃ 粉用化学方法合成^[10]。在 900 °C 的温度下、保温时间 2 h 的条件下煅烧后, 得到 50 nm BaTiO₃ 粉。得到了纳米 BaTiO₃ 粉后, 我们用高压辅助烧结的方法来制备纳米 BaTiO₃ 陶瓷, 即在室温下, 10 和 50 nm BaTiO₃ 粉在 7 MPa 的压力下压成直径为 10 mm, 厚度为

收稿日期: 2007-08-05, 修订日期: 2007-10-26

基金项目: 国家科技部重点基础研究发展计划(“973”)项目(2002CB613301)资助

作者简介: 肖长江, 1969 年生, 河南工业大学材料科学与工程学院副教授 e-mail: cjxiao@haut.edu.cn

1 mm 的坯体, 然后压好的坯体分别用铝箔包好以防止污染。包好的样品被放入氯化硼管中, 然后再将整个装置放入石墨加热炉中。高压实验是在六面顶压机上完成的, 叶腊石作为压力传递介质。样品先加压到 6 GPa, 然后在此压力下加热到 1 000 °C, 保温时间 5 min。到达保温时间以后淬火降温再慢慢将压力降到大气压力下取出样品。为了消除氧空位和残余应力, 烧结的样品在氧气气氛中 600 °C 保温 8 h。为了与粗晶 BaTiO₃ 陶瓷相比, 用常规的烧结方法得到了 3 μm BaTiO₃ 陶瓷。

样品显微结构用场发射扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM, XL30-FEG) 来观察; 采用 X 射线衍射仪来 (Rigaku D/max-2500, CuKα) 进行晶粒大小的计算。根据阿基米德原理, 来测定样品的密度。晶体结构的确定由 Raman 散射来表征。Raman 散射实验是采用英国 Renishaw 公司生产的 Renishaw RM2000 显微共焦 Raman 光谱仪, 光源为 He-Ne 气体激光器, 激光波长为 633 nm, 用液氮冷却型 CCD 探测器。控制样品表面的激光功率低于 4.6 mW, 在所选定的温度下扫描 3 次, 积分时间为每次 60 s。测量温度范围为 -190 到 200 °C, 冷却和加热速率为 3 °C · min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 BaTiO₃ 的拉曼光谱特征

在 ABO₃ 钙钛矿晶体结构中, 不管在顺电和铁电相, 每个单胞有 5 个原子, 因此有 12 个光学振动模。在高温立方顺电相, BaTiO₃ 属于 *Pm3m* 点群, 有 4 个分立的三度简并的光学声子模 $3F_{1u} + F_{2u}$, 其中 F_{1u} 只有红外活性, 没有 Raman 活性, 而 F_{2u} 既没有红外活性, 也没有 Raman 活性。所以在立方顺电相, 没有 Raman 活性。当温度降低由立方顺电相转变为铁电四方相 *P4mm* 点群时, Ti 原子和 O 原子分别发生沿 +z 和 -z 轴向的静态位移, 产生对称性破缺, 同时产生偶极子。偶极子在晶体中按一定方向排列, 产生长程库仑力, 在对称性破缺和长程库仑力的双重作用下使非 Raman 活性的光学模 F_{1u} 和 F_{2u} 分别劈裂为 Raman 活性的 $3A_1 + 3E$ 和 $B_1 + E$ 。当温度再降低到正交相 *Amm2* 点群时, 光学振动模为 A_1, A_2, B_1 和 B_2 。当到达存在于最低温度的三方相 *R3m*, F_{1u} 模劈裂为 $A_1 + E$, F_{2u} 模形成为 $A_2 + E$ 。 A_1 和 E 模都有 Raman 活性。 A_1 模的极化方向沿 z 轴, E 模的极化方向沿 x 和 y 轴。在一般情况下, 在单晶的立方相 BaTiO₃ 中, 在 260 和 530 cm⁻¹ 左右能发现两个宽的 Raman 特征, 这两个 Raman 峰归结于在高温 Ti 原子的无序破坏了 Raman 选择规则。单晶 BaTiO₃ 的振动模式与波数的关系已有很多的报道^[11, 12]。同时 Raman 光谱随晶粒尺寸的变化是随着晶粒尺寸的减小, Raman 衍射峰强度的减弱, 衍射峰的宽化, Raman 波数的移动和 Raman 模式的消失^[13]。

2.2 纳米 BaTiO₃ 陶瓷的微观结构

10 和 50 nm BaTiO₃ 粉用高压辅助高温烧结得到的 BaTiO₃ 陶瓷的断面扫描电镜照片 (SEM) 如图 1 所示。从图中可以看到, 高压辅助高温烧结制备的陶瓷晶粒大小保持在纳

米尺寸范围内。从 SEM 图上用线截距法和 X 衍射数据计算得到它们的晶粒大小分别约为 30 和 60 nm。同时, 从 SEM 照片上可以看到, BaTiO₃ 陶瓷都比较致密。用阿基米德法测定样品的相对密度分别为 96.5% 和 97.1% (理论密度 6.02 g · cm⁻³)。

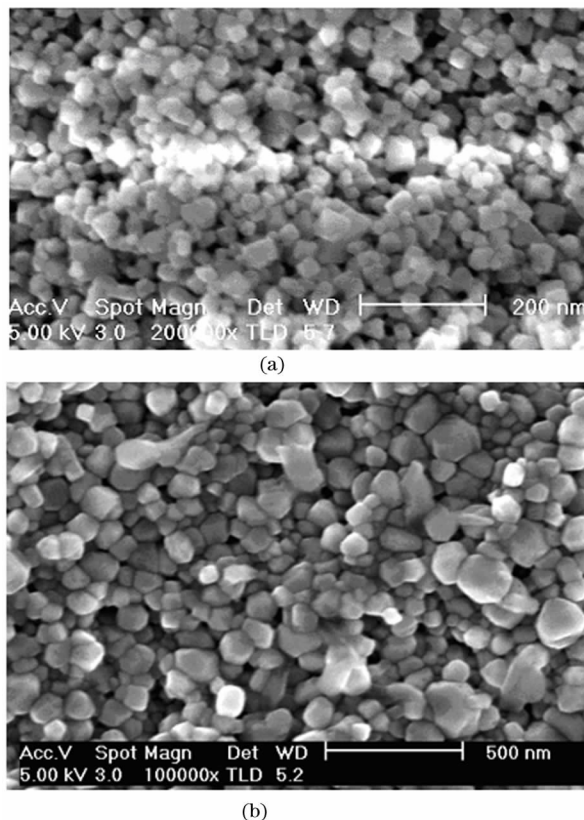


Fig. 1 SEM images of nanocrystalline BaTiO₃ ceramics sintered by the high pressure assisted method

(a): 30 nm; (b): 60 nm

2.3 3 μm BaTiO₃ 陶瓷在温度范围 -190 °C 到 200 °C 下的 Raman 光谱

为了比较, 在研究纳米 BaTiO₃ 陶瓷的 Raman 光谱之前, 我们先研究用常规烧结方法制备的粗晶 (3 μm) BaTiO₃ 陶瓷的 Raman 变温光谱。温度范围在 -150 °C 到 200 °C 内, 它的 Raman 光谱如图 2 所示: 主要的 Raman 特征峰是: (1) 在 526 cm⁻¹ [A_1 (TO)] 和 245 cm⁻¹ [A_1 (TO)] 附近有 2 个强的宽峰; (2) 在 715 cm⁻¹ [A_1 (LO)] 附近有宽的弱峰; (3) 在 309 cm⁻¹ [B_1, E (TO+LO)] 附近有 1 个尖锐的峰, (4) 在 174 cm⁻¹ [A_1 (TO)] 和 184 cm⁻¹ [A_1 (LO)] 附近有 2 个弱峰; (5) 在 487 cm⁻¹ [E (TO)] 附近有 1 个只在三方相和正交相中出现的弱峰。各个 Raman 峰的位置和波数已在图中用箭头和数字表示 (图中的 C, T, O, R 分别代表立方相、四方相、正交相、三方相)。对照文献^[11, 12] 中的 Raman 峰随温度的变化, 可以看出, 在 -150 °C 到 200 °C 的温度范围内, 粗晶 (3 μm) BaTiO₃ 陶瓷有从三方相到正交相到四方相到立方相的连续相变。

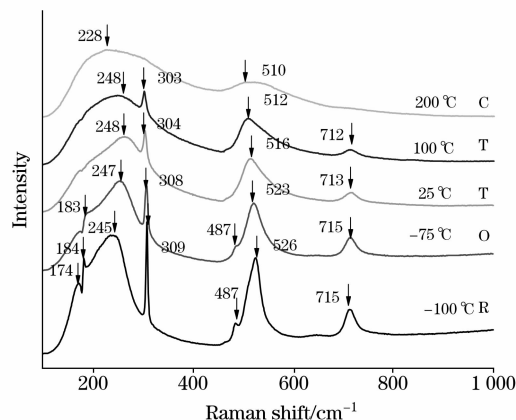


Fig. 2 Raman spectra of 3 μm BaTiO_3 ceramics at various temperatures

2.4 60 nm BaTiO_3 陶瓷在不同温度下的 Raman 光谱

BaTiO_3 陶瓷在温度范围 $-190\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 内的 Raman 光谱如图 3 所示。同样各个 Raman 衍射峰的位置和波数在图中用箭头和数字表示。从图 3 中能看出：由于晶粒尺寸的变小，Raman 峰弥散，强度变低，特别是在 489 和 716 cm^{-1} 附近的峰变得更弱。 60 nm BaTiO_3 陶瓷 Raman 峰的主要特征是：当温度为 $-190\text{ }^\circ\text{C}$ 时，在 311 cm^{-1} 附近有 1 个较尖锐的峰，在 529 和 269 cm^{-1} 附近有 2 个较宽的峰和在 171 ， 184 ， 487 ， 716 cm^{-1} 附近有 4 个较弱的峰，表现出三方相的特征，所以样品为三方相；当温度升高到 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 时， 489 cm^{-1} 处的峰消失，表现出三方相向正交相转变的特征，样品为正交相；在温度再升高到 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时， 184 cm^{-1} 处的峰消失，这是正交相向四方相转变的特征，样品为四方相；在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时，其他 Raman 峰的波数与 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的相同，但 184 cm^{-1} 附近的峰仍然存在，所以样品为四方相和正交相的混相；当温度升高到最高 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时，只有在 236 和 512 cm^{-1} 附近有 2 个很宽的峰和在 302 和 711 cm^{-1} 附近有 2 个很弱的峰，这说明样品中占主要的是立方相，但存在少量的四方相。从 $-190\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内 Raman 光谱的变化，我们可以得出： 60 nm BaTiO_3 陶瓷也有从三方相到正交相到四方相到立方相的连续相变，这结果与体材料的变化是一致的。同时 Raman 峰弥散，强度变低，在一定的温度内有多相共存。

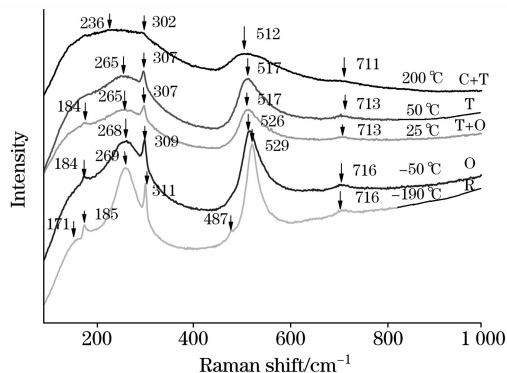


Fig. 3 Raman spectra of 60 nm BaTiO_3 ceramics at various temperatures

2.5 30 nm BaTiO_3 陶瓷在不同温度下的 Raman 光谱

30 nm BaTiO_3 陶瓷在温度从 $-190\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的 Raman 光谱如图 4 所示。各个 Raman 峰的位置在图 4 中同样用箭头表示。由于晶粒尺寸的减小到纳米尺度，使得 Raman 峰更加弥散，同时 Raman 峰的强度更弱以致于在 489 和 716 cm^{-1} 附近的峰消失。仔细分析各个 Raman 峰随温度的变化，除了在 489 和 716 cm^{-1} 附近的峰消失之外，Raman 峰的变化类似于 60 nm BaTiO_3 陶瓷。 30 nm BaTiO_3 陶瓷的变温 Raman 光谱说明：高温高压烧结制备的 BaTiO_3 陶瓷在更小的 30 nm 尺寸内随温度的变化仍然有从三方相到正交相到四方相到立方相的连续相变，这结果与 60 nm 和 $3\text{ }\mu\text{m}$ BaTiO_3 陶瓷的变化是一致的。同时在一定的温度内有多相共存，这与 60 nm BaTiO_3 陶瓷一致。从 Raman 散射中可以看出：随晶粒尺寸变小，相变温度变宽，Raman 强度变弱，一些 Raman 模式消失，同时在一定的温度范围内纳米 BaTiO_3 陶瓷出现多相共存。

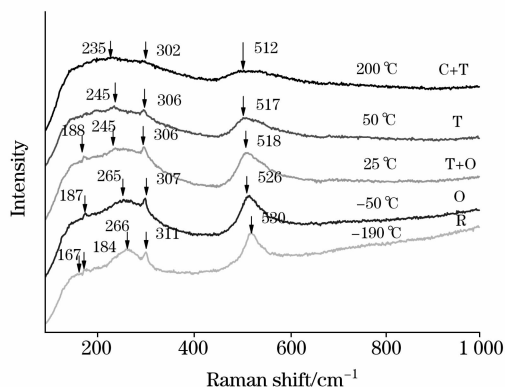


Fig. 4 Raman spectra of 30 nm BaTiO_3 ceramics at various temperatures

2.6 纳米 BaTiO_3 陶瓷多相共存原因

对于纳米 BaTiO_3 陶瓷在室温存在多相共存的原因可以用低的四方性和应力来解释：当晶粒尺寸小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 时， BaTiO_3 单胞的四方轴向比 $(c/a-1)$ 小于 1% ，于是渐渐地有从四方相到立方相的相变发生^[14]，立方结构一般认为是正交结构，因此在室温下有不同的铁电相共存。又随着晶粒尺寸的变小，四方度 c/a 也变小。 30 nm BaTiO_3 陶瓷的精修结果表明，它的四方轴向比 $c/a=1.0058$ ，小于 1.01 ，所以会有不同的铁电相共存；同时，在 BaTiO_3 的相变中，为了使应变能减少到最低，在有约束的体系中，比如致密的陶瓷中，沿 (110) 面会出现孪生 (90° 孪生)。当样品是多畴时，相变产生的应力能被 90° 畴释放；当晶粒小于一定尺寸时，晶粒变成了单畴^[1]。由于缺少 90° 畴，所以相变产生的局部剪切应力不能被释放^[15]，产生的剪切应力使正交相向四方相的转变温度向高温移动，比如，在热压的 700 nm BaTiO_3 陶瓷中，正交相向四方相的转变温度被报道移到大约 $25\text{ }^\circ\text{C}$ ^[14]。与四方相相比，正交结构晶胞的极化方向是沿面对角线即 (011) 方向，它的特征是由立方钙钛矿晶胞剪切变形。根据应力释放孪生机制，正交结构能更有效地释放应力，因此，增加了正交相的稳定性^[16]，所以随着晶粒尺寸的变小，

在室温正交相能与四方相共存。

3 结 论

纳米陶瓷由高压烧结方法得到。变温 Raman 散射结果表明,随着晶粒尺寸的减小,Raman 峰的强度变弱,相变越

来越弥散;而且随着温度的升高,在高温高压烧结得到的 BaTiO₃ 陶瓷甚至在 30 nm 纳米 BaTiO₃ 陶瓷中都有与粗晶陶瓷相同的从三方相到正交相到四方相到立方相的连续相变。Raman 散射表明,当晶粒尺寸减小到纳米尺寸时,纳米 BaTiO₃ 陶瓷表现出与粗晶陶瓷不同的新颖性质,在一定的温度范围内,存在多种铁电相的共存。

参 考 文 献

- [1] Zhao Z, Buscaglia V, Viviani M, et al. *Phys. Rev. B*, 2004, 70: 024107.
- [2] Lin S, Lü T Q, Jin C Q, et al. *Phys. Rev. B*, 2006, 74: 134115.
- [3] Wang X H, Deng X Y, Wen H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89: 162902.
- [4] LI Ying, DUAN Yu-ran, LI Wei-hua(李 颖,段玉然,李维华). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2002, 22(5): 783.
- [5] Poniatowski E H, Jouanne M, Morhange J F, et al. *Phys. Rev. B*, 1999, 60(14): 10080.
- [6] Fujii M, Nagareda T, Hayashi S, et al. *Phys. Rev. B*, 1991, 44(12): 6243.
- [7] Fujii M, Kanzawa Y, Hayashi S, et al. *Phys. Rev. B*, 1996, 54(12): R8373.
- [8] Skandao G. *Nanostruct. Mater.*, 1995, 5(2): 111.
- [9] Liao S C, Chen Y J, Kear B H, et al. *Nanostruct. Mater.*, 1998, 10(6): 1063.
- [10] Li B R, Wang X H, Li L T. *Mater. Chemistry and Physics*, 2002, 78: 292.
- [11] Perry C H, Hall D B. *Phys. Rev. Lett.*, 1965, 15: 700.
- [12] Venkateswaran U D, Naik V M, Naik R. *Phys. Rev. B*, 1998, 58(21): 14256.
- [13] Du Y L, Zhang M S, Chen Q, et al. *Appl. Phys. A*, 2003, 76: 1099.
- [14] Arlt G, Hennings D, With G de. *J. Appl. Phys.*, 1985, 58(4): 1619.
- [15] Arlt G. *Ferroelectrics*, 1990, 104: 217.
- [16] Frey M H, Payne D A. *Phys. Rev. B*, 1996, 54(5): 3158.

Raman Studies of Nanocrystalline BaTiO₃ Ceramics

XIAO Chang-jiang^{1,2}, JIN Chang-qing², WANG Xiao-hui³

1. Department of Material Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450007, China

2. Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

3. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract High pressure can significantly increase the densification. Further, during the high pressure assisted sintering, the nucleation rate is increased due to reduced energy barrier and the growth rate is suppressed due to the decreased diffusivity. Thus high pressure enables the specimen to be fabricated with relatively lower temperature and shorter sintering period that assures to obtain dense nanocrystalline ceramics. Dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics with uniform grain sizes of 60 and 30 nm, respectively, were obtained by pressure assisted sintering. The crystal structure and phase transitions were investigated by Raman scattering at temperatures ranging from -190 to 200 °C. The Raman results indicated that the evolution of Raman spectrum with grain size is characterized by an intensity decrease, a broadening of the line width, a frequency shift, and the disappearance of the Raman mode. With increasing temperature, similar to 3 mm BaTiO₃ normal ceramics, the successive phase transitions from rhombohedral to orthorhombic, orthorhombic to tetragonal, and tetragonal to cubic were also observed in nanocrystalline BaTiO₃ ceramics. In addition, when particle size is reduced to the nanoscale, one will find some unusual physical properties in nanocrystalline ceramics, compared with those of coarse-grained BaTiO₃ ceramics. The different coexistences of multiphase were found at different temperature. Especially, the ferroelectric tetragonal and orthorhombic phase can coexist at room temperature in nanocrystalline BaTiO₃ ceramics. The phenomenon can be explained by the internal stress. The coexistences of different ferroelectric phases at room temperature indicate that the critical grain size for the disappearance of ferroelectricity in nanocrystalline BaTiO₃ ceramics fabricated by pressure assisted sintering is below 30 nm.

Keywords BaTiO₃; Nanocrystalline ceramics; Raman spectra; Multiphase coexistence

(Received Aug. 5, 2007; accepted Oct. 26, 2007)