

文章编号:1001-9014(2007)01-0069-05

铬掺杂 0.2PZN-0.8PZT 压电陶瓷的 XRD 和 Raman 散射分析

路朋献¹, 许德合², 马秋花¹, 王改民¹, 侯永改¹, 周文俊¹, 栗政新¹

(1. 河南工业大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450007;

2. 信息工程大学 测绘学院, 河南 郑州 450052)

摘要:采用 XRD 与 Raman 散射研究了 Cr 掺杂 0.2PZN-0.8PZT 压电陶瓷微观结构的变化。Cr 掺杂导致三方—四方相变和晶体四方度增大, Raman 散射关于晶格参数和相结构的分析得到了 XRD 的验证。通过研究不同结构中 Raman 振动模式, 可揭示掺杂诱导的两相共存压电陶瓷微观结构的变化。

关键词:Cr 掺杂; 0.2PZN-0.8PZT; X 光衍射; 拉曼散射; 压电陶瓷

中图分类号: O437.3 **文献标识码:** A

XRD AND RAMAN SCATTERING ANALYSIS ON CHROMIUM DOPED 0.2PZN-0.8PZT PIEZOCERAMICS

LU Peng-Xian¹, XU De-He², MA Qiu-Hua¹, WANG Gai-Min¹, HOU Yong-Gai¹,
ZHOU Wen-Jun¹, LI Zheng-Xin¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450007, China;

2. Mapping College of Information Engineering University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: The microstructural changes originated from Cr doping in 0.2PZN-0.8PZT piezoelectric ceramics were investigated by means of XRD and Raman scattering. The phase transition from rhombohedral to tetragonal and the increase of crystal tetragonality are caused by Cr addition. The studies about the lattice parameters and the phase transition through Raman scattering are confirmed by XRD. So, the microstructural changes induced by doping in the piezoelectric ceramics with tetragonal and rhombohedral structures simultaneously can be revealed through the analysis of the Raman vibration modes in different structures.

Key words: Cr doping; 0.2PZN-0.8PZT; XRD; Raman scattering; piezo electric ceramics

引言

具有准同型相界(MPB)组成的 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) 陶瓷, 三方和四方铁电相两相共存并可相互转化, 具有最佳的压电活性。其晶格结构为四方的 Ti 晶胞和三方的 Zr 晶胞, 外界扰动易导致三方、四方相变^[1]。PZT 与 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) 复合的 PZN-PZT 三元体系具有更优的压电性能, 并可通过离子掺杂进一步改性。掺杂离子可导致钙钛矿结构中 B 位离子的运动状态或作用力场发生变化, 从而造成晶格畸变和离子极化状态改变^[2]。通过分析晶

体结构和离子振动状态, 可揭示掺杂的微观机制。

XRD 和 Raman 散射是研究铁电材料微观结构的常用方法。XRD 侧重于晶体结构的变化, 根据衍射峰位置和衍射强度, 可定量计算相结构含量和晶格参数。Raman 散射则是研究包含原子键和离子极化的晶格振动的一种有效方法。根据 Raman 散射理论, 一定角频率 ω_i 的入射光可与晶格作用, 生成或损失一个或几个声子, 晶格得到或损失的能量 $h\omega$ 通过散射光频率 ω_s ($\omega_s = \omega_i \pm \omega$) 的变化来补偿, 并且声子频率主要由晶格中的短程力所决定。通过 Raman 散射可确定波矢 $k=0$ 时的声子频率, 从而确

定晶相的对称性和相结构. 目前, Raman 散射已被广泛用于研究温度变化导致的 PZT 基铁电陶瓷的相结构转变, 而对掺杂诱导的两相共存 PZT 基陶瓷的研究则很少^[3,4]. 本文分别采用 XRD 和 Raman 散射研究了 Cr 掺杂对两相共存 0.2PZN-0.8PZT 压电陶瓷微观结构的影响. 结果表明, 两者对相变和晶格畸变的分析是一致的, Raman 散射是揭示掺杂诱导的两相共存压电陶瓷微观结构变化的一种有效工具.

1 实验过程

1.1 样品制备

采用两步合成固相烧结法制备样品, 体系组成为 0.2Pb($Zn_{1/3}Nb_{2/3}$)O₃ - 0.8Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O₃ (0.2PZN - 0.8PZT) + x Cr₂O₃, $x = 0 \sim 1.0$ wt%. 首先, ZnO 和 Nb₂O₅ 混合后在 1000°C 煅烧 4h, 获得前驱体 ZnNb₂O₆. 然后, 将 ZnNb₂O₆ 与 TiO₂, ZrO₂, Pb₃O₄ 和 Cr₂O₃ 混合球磨, 经过预烧、造粒、压片 ($\phi 12$ mm, 120MPa)、排胶后, 在 1250°C 烧结 2h 制备出样品.

1.2 XRD 分析

相结构分析采用粉末 X 射线衍射法 (XRD, Bruker AXS D8 Advance), 精细扫描步长为 0.005°, 以 Lorentz 函数拟合确定四方 (002)、(200) 和三方 (200) 衍射峰的位置和强度, 根据下式计算四方相含量 Tetra%:

$$Tetra\% = \frac{I_{(200)}^T + I_{(002)}^T}{I_{(200)}^T + I_{(200)}^R + I_{(002)}^T} \times 100\%$$

式中, $I_{(200)}^T + I_{(002)}^T$ 为四方 (200) 和 (002) 衍射峰总强度; $I_{(200)}^R$ 为三方 (200) 衍射峰强度. 根据四方 (002) 和 (200) 衍射峰位置, 计算四方结构的晶格参数 c_T 、 a_T 、四方度 c_T/a_T 和晶胞体积 V_T ; 根据三方衍射峰 (200)、(211) 位置, 计算三方结构的晶格参数 a_R 、晶面夹角 α_R 和晶胞体积 V_R .

1.3 Raman 散射分析

Raman 散射光谱采用背散射模式 (Jobin-Yvon T64000 Raman Spectrometer) 测量, 激光器波长 488nm, 输出功率 50mw. 参照两相共存 PZT 陶瓷的 Raman 振动模式, 对 0.2PZN-0.8PZT 陶瓷的 Raman 振动模式进行标定^[1,5]. 为精确确定各 Raman 峰的频移和散射强度, 采用 Lorentz 函数拟合进行分峰. 表 1 归纳了文献对 PZT 体系的 Raman 振动模式分析. 550cm⁻¹ 的三方散射峰 R_1 若分裂为 500cm⁻¹ 处的四方 E(3TO) 散射峰和 600cm⁻¹ 处的四方 $A_1(3TO)$ 散射峰, 是三方-四方相变的一个特征^[1]. 通过分析这些 Raman 散射强度变化, 可确定三方、四

方相变, 具体公式如下:

$$Tetra\% = \frac{I_{E(3TO)} + I_{A_1(3TO)}}{I_{E(3TO)} + I_{A_1(3TO)} + I_{R_1}} \times 100\%$$

式中, Tetra% 为四方相含量, $I_{E(3TO)}$ 和 $I_{A_1(3TO)}$ 分别对应于四方相 E(3TO) 和 $A_1(3TO)$ 模式的散射强度, I_{R_1} 为三方相 R_1 模式的散射强度.

表 1 100 ~ 650cm⁻¹ 内 PZT 体系的 Raman 振动模式
Table 1 Raman vibration modes in PZT system in the range of 100 ~ 650 cm⁻¹

Vibration mode	Raman Shift / cm ⁻¹	Bonding Mode	Phase Structure
E(1TO)	~145	Pb-O vibration	Rhombo or Tetra
E(2TO)	~200	BO ₆ rotation	Rhombo or Tetra
Silent	~265	B-localized	Rhombo or Tetra
A ₁ (2TO)	~324	BO ₆ rotation	Rhombo or Tetra
E(2LO)	~425	O-B-O bending	Tetra
E(3TO)	~530	O-B-O bending	Tetra
R ₁	~565	O-B-O bending	Rhombo
A ₁ (3TO)	~600	O-B-O bending	Tetra

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为不同 Cr 掺杂量陶瓷在 $2\theta = 43 \sim 45.5^\circ$ 的 XRD 精细扫描及 Lorentz 函数拟合曲线. 可见, 衍射峰发生明显的劈裂并且劈裂程度逐渐加剧. 这些峰对应于四方相 (002)、(200) 衍射和三方相 (200) 衍射, 峰形的变化可反映三方相和四方相的转变. (002) 和 (200) 的衍射强度取决于沿平行于极化方向排列的四方铁电畴和三方铁电畴数量, 衍射强度变化可反映相变信息. 随着 Cr 掺杂量的增加, 三方 (200) 衍射强度降低, 而四方 (200) 和 (002) 衍射强

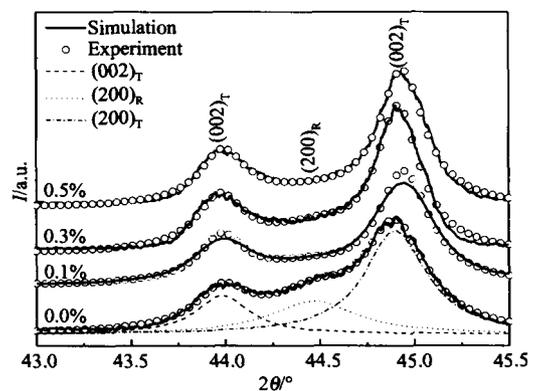


图 1 不同 Cr 掺杂量陶瓷在 $2\theta = 43 \sim 45.5^\circ$ 的精细扫描及 Lorentz 函数拟合曲线
Fig. 1 Fine scanning of patterns with different Cr addition at $2\theta = 43 \sim 45.5^\circ$ and Lorentz simulating curves

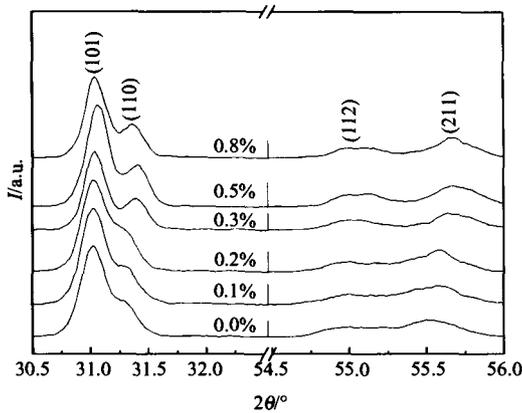


图2 (101), (110), (112) 和(211)衍射随 Cr 掺杂量的变化

Fig.2 Diffractions of (101), (110), (112) and (211) as a function of Cr addition

度增加. 这表明, Cr 掺杂导致体系由三方相向四方相转变. 四方相含量随 Cr 掺杂量的具体变化见表 2. 可见, 少量 Cr 掺杂能导致相结构的显著转变, 而过量 Cr 不能有效固溶于主晶格, 对相结构无明显影响. 所以, Cr 掺杂对于钙钛矿结构的影响是有限的.

图 2 为 $2\theta = 31^\circ, 55^\circ$ 附近的 (101)、(110)、(112) 和(211)衍射随 Cr 掺杂量的变化. 随 Cr 掺杂量的增加, 衍射峰的明显漂移表明 Cr 掺杂造成了晶格畸变^[6]. 表 2 为四方结构的晶格常数 c_T 、 a_T 、四方度 c_T/a_T 、晶胞体积 V_T , 以及三方结构的晶格常数 a_R 、晶面夹角 (α_R 和晶胞体积 V_R) 的计算结果. 当 Cr 低于 0.3 wt% 时, c_T 显著增大而 a_T 显著降低, c_T/a_T 随 Cr 掺杂量增加而增大, 同时 a_R 降低. 由于 Cr^{3+} 的半径 (0.62 Å) 大于 Ti^{4+} 离子半径 (0.605 Å), 而小于 Zr^{4+} 离子半径 (0.84 Å). Cr^{3+} 进入 BO_6 八面体后, 可造成四方 TiO_6 晶胞扩张和三方 ZrO_6 晶胞收缩, 从而导致 c_T/a_T 的增加. c_T/a_T 的真正原因为 B 位离子的振动状态变化, 而这需通过 Raman 散射来研究.

表 2 四方和三方结构中的晶格参数、相含量随 Cr 掺杂量的变化

Table 2 Lattice parameters and phase contents in tetragonal and rhombohedral structures as a function of Cr addition

Cr/%	Tetragonal Structure					Rhombohedral Structure				
	$c_T/\text{Å}$	$a_T/\text{Å}$	c_T/a_T	$V_T/\text{Å}^3$	Tetra/%	$a_R/\text{Å}$	$\alpha_R/^\circ$	$V_R/\text{Å}^3$	Rhomo/%	
0.0	4.1136	4.0376	1.0180	69.61	79.4	4.0831	89.38	7.94	20.6	
0.1	4.1158	4.0360	1.0193	69.72	84.64	4.0530	89.72	7.85	15.36	
0.2	4.1165	4.0354	1.0205	69.76	92.57	4.0431	90.02	7.84	7.43	
0.3	4.1212	4.0350	1.0211	70.00	94.12	4.0327	90.14	7.81	5.88	
0.5	4.1211	4.0350	1.0212	69.99	93.5	4.0262	90.23	7.79	6.5	
0.8	4.1214	4.0349	1.0213	70.00	93.4	4.0205	90.29	7.77	6.6	

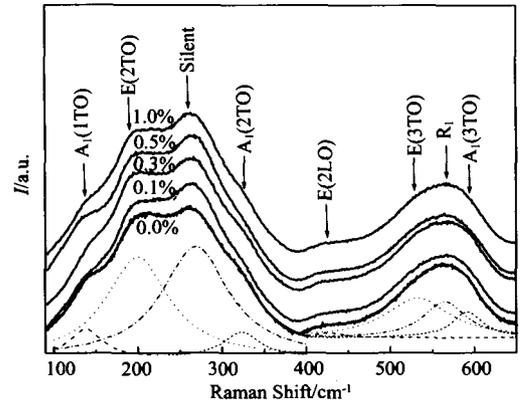


图3 不同 Cr 掺杂量陶瓷 Raman 散射光谱 Lorentz 函数拟合

Fig.3 Raman scattering and simulating by Lorentz function of the ceramics with different Cr addition

2.2 Raman 分析

图 3 为不同 Cr 掺杂量陶瓷的 Raman 散射光谱. 由于 PZN-PZT 陶瓷的晶格结构与两相共存 PZT 的基本相同, 所以两者表现出相似的 Raman 散射光谱. 在 PZN-PZT 体系中, 由于 B 位离子晶格可被多种离子占据, 使晶格的无序程度进一步增强, 表现为宽化的散射谱线. 其中存在的较强长程库仑作用, 使 Raman 振动峰发生红移和蓝移^[7].

图 4a 和图 4b 为 $100\text{cm}^{-1} \sim 400\text{cm}^{-1}$ 范围的 Raman 频移和强度随 Cr 掺杂量的变化. 随着 Cr 掺杂量的增加, 145cm^{-1} 处的 $A_1(1\text{TO})$ 逐渐向低频方向移动. 在四方相中, $A_1(1\text{TO})$ 声子的极化位移沿 c 轴方向, 并对应于铅离子在 BO_6 八面体中的振动, 其向低频移动表明铅和氧之间的共价键减弱, 铅离子沿 c 轴方向的极化位移增加. 而 265cm^{-1} 处的 Silent 模式对应于 BO_6 氧八面体中的 B 位离子振动, 其向低频移动表明 B 位离子和氧之间的作用力减弱, B 位离子更易偏离 BO_6 八面体中心. 由此, 可解释 T_c 的变化. 随 Cr 掺杂量的增加, 324cm^{-1} 附近的 $A_1(2\text{TO})$ 模式随 Cr 掺杂的增加而移向高频, 并且散射强度增加. $A_1(2\text{TO})$ 模式可作为四方相的一个标志, 其散射强度逐渐增加, 表明发生了三方—四方相变^[4].

图 5a 和图 5b 为 $400\text{cm}^{-1} \sim 650\text{cm}^{-1}$ 范围的 Raman 频移和强度随 Cr 掺杂量的变化. 随着 Cr 掺杂量的增加, 565cm^{-1} 附近的三方 R_1 模式向高频移动, 515cm^{-1} 附近的四方 $E(3\text{TO})$ 模式向高频移动, 600cm^{-1} 附近的四方 $A_1(3\text{TO})$ 模式向低频方向移动. 在四方的 TiO_6 晶胞中, Ti^{4+} 沿 (001) 方向极化位

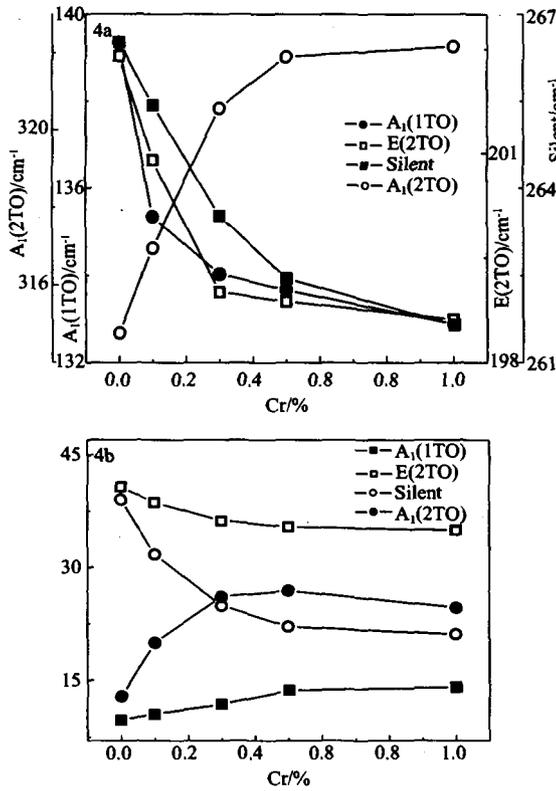


图 4a $100\text{cm}^{-1} \sim 400\text{cm}^{-1}$ 范围 Raman 频移随 Cr 掺杂量的变化

Fig. 4a Raman shifts from 180 to 400cm^{-1} as a function of Cr addition

图 4b $100\text{cm}^{-1} \sim 400\text{cm}^{-1}$ 范围 Raman 强度随 Cr 掺杂量的变化

Fig. 4b Raman intensities from 180 to 400cm^{-1} as a function of Cr addition

移,而三方 ZrO_6 晶胞中的 Zr^{4+} 则沿(111)方向极化位移.所以, $\text{E}(3\text{TO})$ 模式的极化位移沿 a_T 轴方向, $\text{A}_1(3\text{TO})$ 的极化位移则沿 c_T 轴方向.四方 $\text{E}(3\text{TO})$ 模式向高频移动表明 TiO_6 八面体中 O-Ti-O 振动在 a_T 轴方向的有效力常数增加,使 Ti^{4+} 沿 a_T 轴的极化位移减小; $\text{A}_1(3\text{TO})$ 模式向低频移动表明 O-Ti-O 振动在 c_T 轴方向的有效力常数减弱,使 Ti^{4+} 沿 c_T 轴的极化位移增大.四方度 c_T/a_T 就是这两种不同位移的结果.另外,三方 R_1 模式向高频移动表明 ZrO_6 八面体中 O-Zr-O 键的增强,使 Zr^{4+} 沿 a_R 轴的极化位移减小.所以,通过分析这些 Raman 频移,可直观地解释掺杂诱导的晶格畸变.

一般认为, Raman 强度的变化应归因于有序参数的波动.由于三方 Zr 晶胞的对称性低于四方 Ti 晶胞的对称,所以 Raman 散射强度可反映不同晶胞或相结构之间的转变.随 Cr 掺杂量的增加,三方 R_1

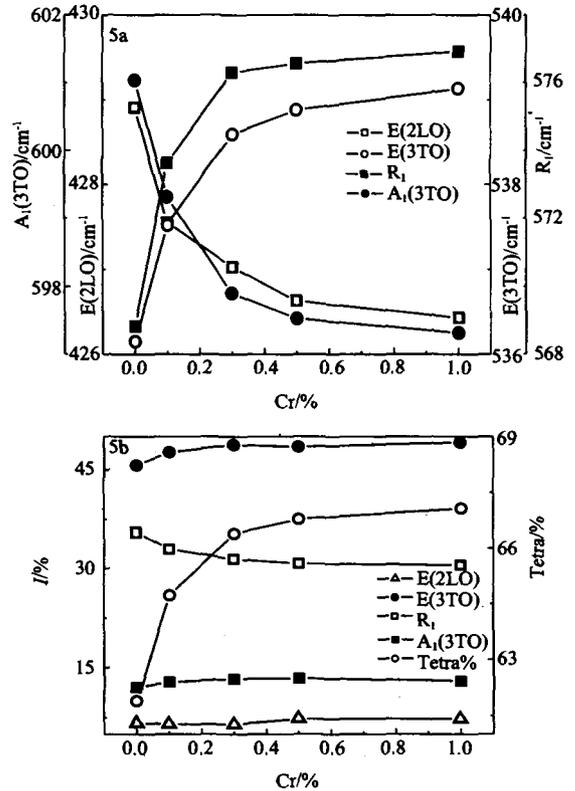


图 5a $400\text{cm}^{-1} \sim 650\text{cm}^{-1}$ 范围 Raman 频移随 Cr 掺杂量的变化

Fig. 5a Raman shifts from 400 to 650cm^{-1} as a function of Cr addition

图 5b $400\text{cm}^{-1} \sim 650\text{cm}^{-1}$ 范围 Raman 强度随 Cr 掺杂量的变化

Fig. 5b Raman intensities from 400 to 650cm^{-1} as a function of Cr addition

模式的散射强度逐渐降低,而四方 $\text{E}(3\text{TO})$ 模式和 $\text{A}_1(3\text{TO})$ 模式的散射强度逐渐增加,这表明四方 Ti 晶胞增加而三方 Zr 晶胞减少.也就是, Cr 掺杂导致三方—四方相变,相变的计算结果见图 5b.可见, Cr 掺杂对于相结构的影响是有限的,少量 Cr 掺杂能引起显著的相结构转变,而过量掺杂后,相变趋势变缓.该结果与 XRD 的分析是一致的.

3 结论

1. XRD 分析表明, Cr 掺杂导致三方—四方相变和 c_T/a_T 增大,使四方晶胞扩张,使三方晶胞收缩.

2. Raman 散射分析表明, Cr 掺杂导致 B 位离子沿 c 轴和 a 轴的极化位移发生变化.四方的 $\text{A}_1(3\text{TO})$ 模式向低频移动,四方的 $\text{E}(3\text{TO})$ 模式向高频移动,三方的 R_1 模式向高频移动,从而导致 c_T/a_T 增加和 a_R 减小.这可更直观地解释掺杂诱导的晶格

(下转 80 页)

识别算法,即可以获得较好的舌体分割结果.本文借鉴宏观遥感图像分析中光谱匹配的思想,采用SAM算法对超光谱舌图像进行变换,将两维的边缘检测问题转换为一维的边缘检测问题,充分利用了超光谱舌图像的图谱信息.对比试验表明,这种基于超光谱图像的舌体分割算法简单而且分割效果较好.

REFERENCES

- [1] LI Wen-Shu, ZHOU Chang-Le, SUN Zhi-Feng. The segmentation of the body of tongue based on the improved snake algorithm in Traditional Chinese Medicine [C]. *Proceedings of the 5th world congress on intelligent control and automation*, 2004, 5501—5505.
- [2] ZUO Wang-meng, WANG Kuan-quan, David Zhang. Combination of polar edge detection and active contour model for automated tongue segmentation [C]. *Proceedings of the Third International Conference on Image and Graphics (ICIG'04)*, 2004, 1—4.
- [3] PANG Bo, David Zhang, WANG Kuan-quan. The bi-elliptical deformable contour and its application to automated tongue segmentation in Chinese medicine [J]. *IEEE Transactions on Medical Imaging*, 2005, 24(8): 946—956.
- [4] LI Hong-Bo, SHU Rong, XUE Yong-Qi. Pushbroom hyperspectral imager and its potential application to oceanographic remote sensing [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (李红波, 舒嵘, 薛永祺. PHI超光谱成像系统及其海洋遥感应应用前景分析. *红外与毫米波学报*), 2002, 21(6): 429—433.
- [5] XUE Wei-Dong, YIN Qiu, KUANG Ding-Bo. Comparison of different spectral match models [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (许卫东, 尹球, 匡定波. 地物光谱匹配模型比较研究. *红外与毫米波学报*), 2005, 24(4): 296—300.
- [6] GONG Cai-Lan, YIN Qiu, KUANG Ding-Bo, et al. Study on the spectral reflectivity models of different water quality parameters in huangpu river [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (巩彩兰, 尹球, 匡定波, 等. 黄浦江不同水质指标的光谱响应模型比较研究. *红外与毫米波学报*), 2006, 25(4): 282—286.

(上接72页)

畸变.另外,Cr掺杂导致四方 $A_1(2TO)$ 模式、 $E(3TO)$ 模式和 $A_1(3TO)$ 模式的散射强度增加,使三方 R_1 模式的散射强度降低,从而引起三方—四方相变.

3. Raman 散射对于 Cr 掺杂导致的相变和晶格畸变的分析得到 XRD 的验证,Raman 散射是研究掺杂诱导的两相共存压电陶瓷微观结构的一种有效工具.

REFERENCES

- [1] ZHANG Hongxue, Uusimäki A, Leppävuori S, et al. Phase transition revealed by Raman spectroscopy in screen-printed lead zirconate titanate thick films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, 76(7): 4294—4230.
- [2] WAN You-Bao, YANG Pei-Zhi, WU Yu-Rong, et al. Effects of composition ionic concentration on the Raman spectra of ferroelectric potassium lithium niobate crystals [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (万尤宝, 杨培志, 吴宇容等. 组分离子浓度对铁电铌酸钾锂晶体 Raman 光谱的影响. *红外与毫米波学报*), 2005, 24(5): 331—334.
- [3] El-Harrad I, Becker P, Carabatos-Nedelec C, et al. Raman investigation of undoped, niobium-doped, and lanthanum-doped lead zirconate-titanate ceramics [J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, 78(9): 5581—5591.
- [4] Souza Filho A G, Lima K C V, Ayala A P, et al. Raman scattering study of the $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ system: rhombohedral-monoclinic-tetragonal phase transitions [J]. *Phys. Rev. B.*, 2002, 66(132107): 1—4.
- [5] Rouquette J, Haines J, Bormand V, et al. P-T phase diagram of $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ (PZT) [J]. *Solid State Sci.*, 2003, 5: 451—457.
- [6] LI Jian-Kang, YAO Xi. Preparation, structure and characteristics on compositionally graded $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ films [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (李建康, 姚熹. $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ 成分梯度铁电薄膜的制备、结构及电性能表征. *红外与毫米波学报*), 2005, 24(4): 250—254.
- [7] LIU Ping, Xu Wen-Lan, LU Wei. Investigation of optical phonons for $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ with the virtual crystal approximation [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (刘平, 徐文兰, 陆卫. 锆钛酸铅光学声子的虚晶近似研究. *红外与毫米波学报*), 2002, 21(4): 241—244.