

$\text{La}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 的合成及相变研究

孟进芳 邹广田 崔启良 赵永年

(吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130023)

(1993 年 10 月 18 日收到)

合成了 $\text{La}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 系列样品, 并完成了它们的喇曼光谱和 X 射线衍射测量. 结果表明, 该体系在 $x = 1.2$ 经历了一次相变, 且相变与最低频声子模随 x 的变化有关. $\text{La}_{0.2}\text{Bi}_{1.8} \cdot \text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 的相变温度为 200°C . 初步获得 $\text{La}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 的结构为正交结构.

PACC: 8170; 7830; 8130; 7460

1 引言

$\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 的高温及高压喇曼光谱表明, 相变与最低频声子模的软化有关^[1,2]; 根据传压介对 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 软模相变的影响可知, Bi^{3+} 离子随压力或温度的不稳定性位移是最低频声子模随温度或压力软化的根源^[3]; 通过对掺杂体系 $\text{Ln}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sb}$) 的研究, 初步发现软模起源于 Bi^{3+} 离子间的振动^[4,5]; 通过对 $\text{Bi}_2\text{Ti}_{3.8}\text{Te}_{0.2}\text{O}_{11}$ 的高温及高压喇曼光谱考察, 发现体系 $\text{Bi}-\text{O}-\text{Ti}$ 可能存在着电荷转移效应^[6]. 这一结论由通过对掺杂体系 $\text{Bi}_2\text{Ti}_{4-x}\text{Te}_x\text{O}_{11}$ 的研究得到了进一步的证实^[7]. 本文的目的在于合成出 $\text{La}_x\text{Bi}_{2-x} \cdot \text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 系列样品并进行系统研究, 找出相变规律, 并证实 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 及掺杂体系发生相变的机制. 另一方面, $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 的软模行为及相变特征与非常有用的铁弹材料 BiVO_3 很相似, 因此开展本文的研究工作可能具有重要的实际意义.

2 实验方法

合成样品的成份选用纯度为 99.9% 的 Bi_2O_3 , 99.5% 的 TiO_2 及 99.99% 的 La_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 的合成是将所需摩尔体积比的混合物充分研磨后放入白金坩埚内, 在 $1000-1200^\circ\text{C}$ 下烧结 2—4h, 粉末的 X 射线数据与文献[1]列出的相同. 合成 $\text{La}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ($x=0, 0.1, 0.2, \dots, 2.0$) 的方法基本与 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 相同, 各组分的配比取它们相应的摩尔体积比, 烧结温度在 $1200-1400^\circ\text{C}$ 范围内, 烧结时间为 4—20h. 在合成过程中, 对每一掺杂样品都是经过若干次的反复, 即烧结-冷却-研磨-测量喇曼光谱和 X 射线衍射-烧结, 直到样品的喇曼振动谱和 X 射线衍射谱不再随温度和加热时间而变化为止. 本实验使用的光谱仪是带有第三单色仪和光子计数系统的 SPEX-1403 型激光喇曼谱仪, 输出光源是 Spectra-Physics 165 型 Ar^+ 离子激光器, 激发线的波长采用 514.5nm , 功率为 200mW ,

光谱仪的扫描精度为 0.5cm^{-1} 。高温下的喇曼光谱在自制的加温装置上完成。

3 结果与讨论

图1和图2给出 $\text{La}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, \dots, 2.0$) 的喇曼振动光谱以及各声子模随 La^{3+} 离子浓度的变化。这个结果与 $\text{Nd}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 的情形大不相同,在那里整个谱图可明显地分为三个区,相转化边界很明显,本文的结果表明喇曼峰 $62, 82, 128, 192, 455, 614, 798, 855\text{cm}^{-1}$ 随 x 变化到 $x = 2$, 在 $x = 1.2$ 附近,出现新峰 $52, 155, 111, 340, 360$ 和 667cm^{-1} 。值得注意的是,最低频声子模 37cm^{-1} 随 x 的增加而强度逐渐减小

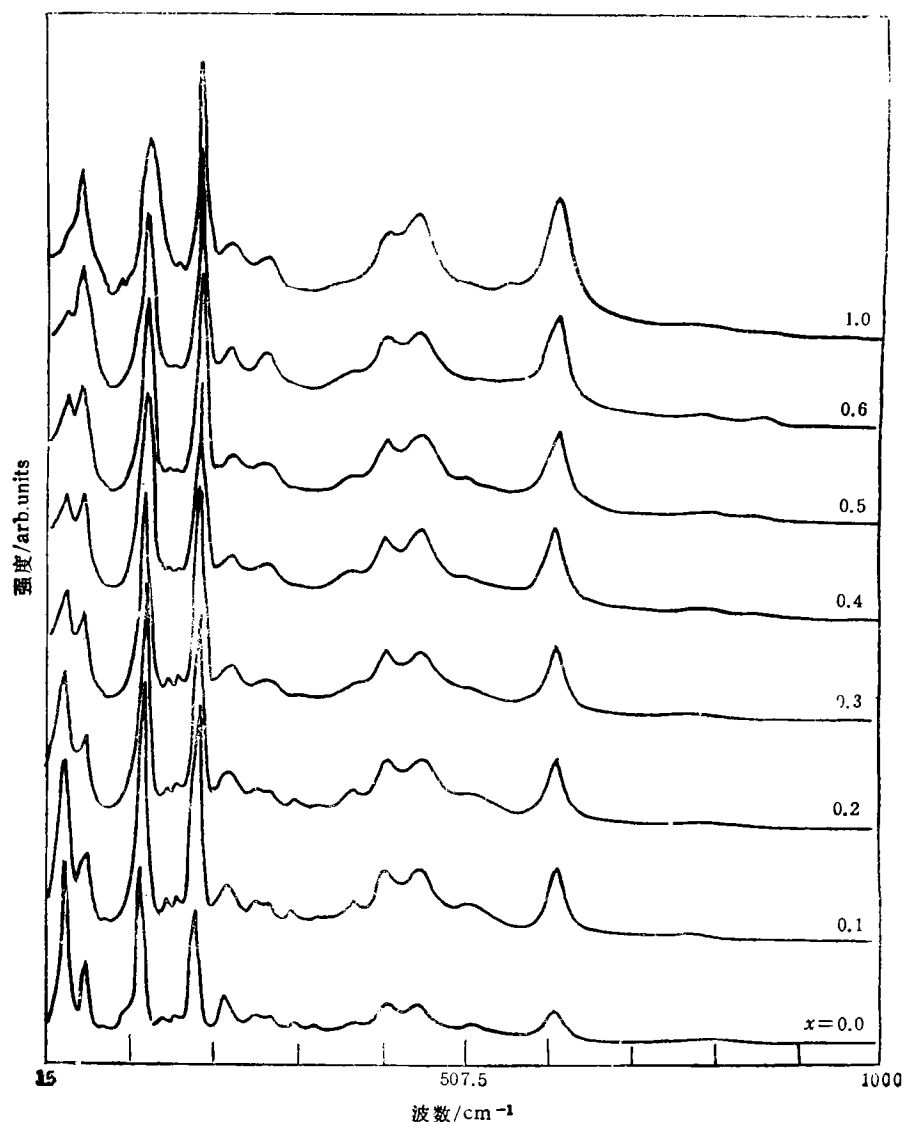


图1 $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 在常温常压下的喇曼光谱

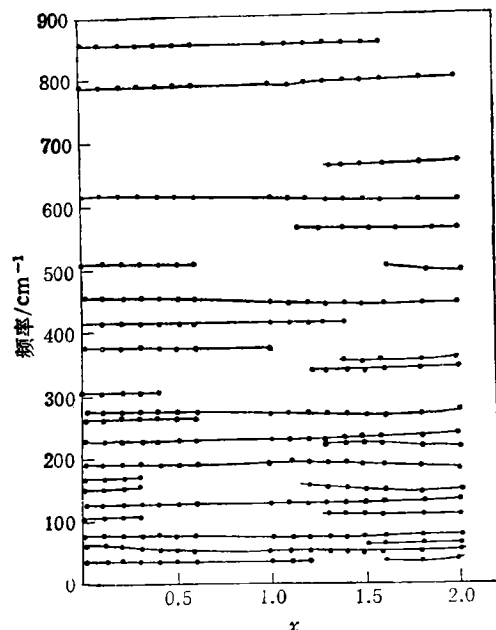


图2 $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 的声子模频率随 Bi^{3+} 离子浓度 x 的变化

到 $x = 1.2$; 而模 62cm^{-1} 的强度则随 x 的增加而增加, 当 $x = 1.2$ 时, 强度达到最大值。图 3 为 $\text{La}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 的几种不同组分在常温常压下的 X 射线衍射谱。从图 3 中各谱线随 x 的变化明显看出, $x = 0.9$ 和 0.4 所对应样品的谱图基本与纯净 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 一致, 处在最低角度和 30° 左右特征谱线的位置不随 x 变化。相应 $x = 1.2$ 和 2.0 二个样品的谱线基本一样, 但与上述样品明显不同, 主要体现在一些谱线的消失和新谱线的产生以及特征谱线的移动, 如处在最低角度的两条特征谱线明显右移, 而原处在 30° 附近的特征谱线左移。通过进一步考察每一掺杂体系的 X 射线谱图发现, 这些样品的杂相含量(主要是 La_2O_3 和 TiO_2) 不超过 5% (通过峰强度的比较), 它们对宏观喇曼谱的影响完全可以忽略不计, 因此有理由认为该掺杂体系的每一个样品均为单一相固溶体, 并在 $x = 1.2$ 处发生结构变化, 这与喇曼谱随组分的变化相对应, 从而为结构相变提供了证据。

比较 $\text{La}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 与 $\text{Nd}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 的喇曼光谱及相变特征, 可以发现在 $\text{Nd}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 中, 体系经历了两次相变, 且第一相变与最低频声子模随 x 的“软化”有关; 在 $\text{Sb}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 中, 亦发现了类似结果^[5]; 而在 $\text{La}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 中, 体系仅在 $x = 1.2$ 处经历了一次相变, 但没有发现最低频声子模的“软化”, 然而, 根据上述体系在 $x = 0-1.2$ 的喇曼谱的变化特征, 即最低频声子模强度随 x 的减弱, 而其它高频模 ($> 70\text{cm}^{-1}$) 几乎与 x 无关, 可以仍然认为该相变与最低频声子模有关。事实上, 掺杂 La^{3+} 离子很可能象 Sb^{3+} 和 Nd^{3+} 直接取代了 Bi^{3+} 离子的位置, 随 La^{3+} 离子增加, 则 Bi^{3+} 离子的数目减小, 来自 La^{3+} 离子的振动对 Bi^{3+} 离子间的振动能量产生弱的贡献, 最低频声子频率基本不随 x 的增加而变化, 很明显将导致振动强度减弱, 当 La^{3+} 的浓度增大到一定程度时, 它的差别在于 Bi^{3+} 离子的物理特性(如离子半径)及不均匀分布将导致由 TiO_6 构成的正八面体畸变, 从而引起结构变化。

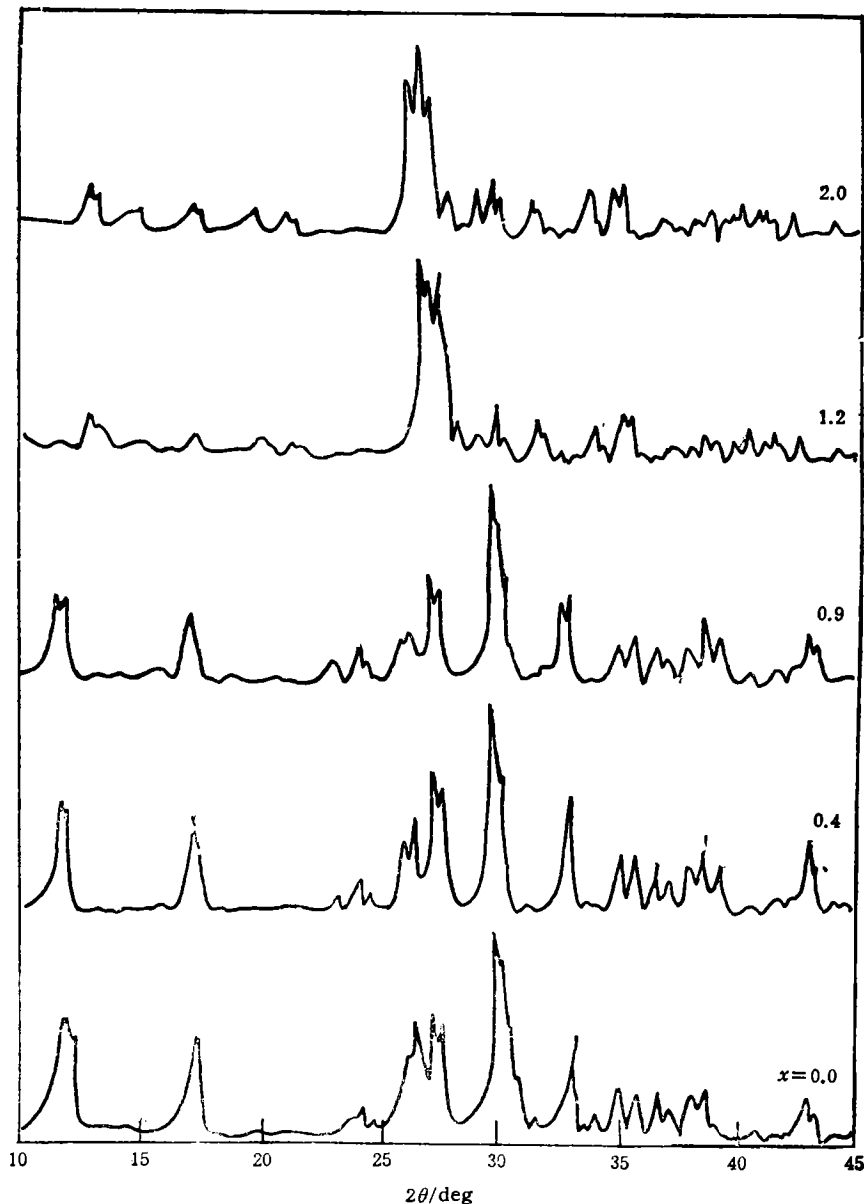


图3 $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 的粉末X射线衍射谱

为进一步考察 $\text{La}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 体系的相变机制, 测量了 $\text{La}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 高温常压喇曼光谱, 并示于图4中。从图4看出, 除最低频声子模外, 所有的声子模都随温度的增加而频率减小, 最低频声子模随温度的变化与纯净样品 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 相似, 只是在温度为 200°C 时, 频率达到最小值 25cm^{-1} , 当温度大于 200°C 时, 该模频率又随温度的增加而增大。这表明相变温度(200°C)比纯净样品 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 降低了 35°C 左右。相变温度的降低起因于掺杂 La^{3+} 离子的效应, 即改变了体系的短程力相互作用。宏观上表现为最低频声子模对温度的敏感度增加, 从而进一步表明最低频声子模随 x 的变化对 $\text{La}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_{11}$

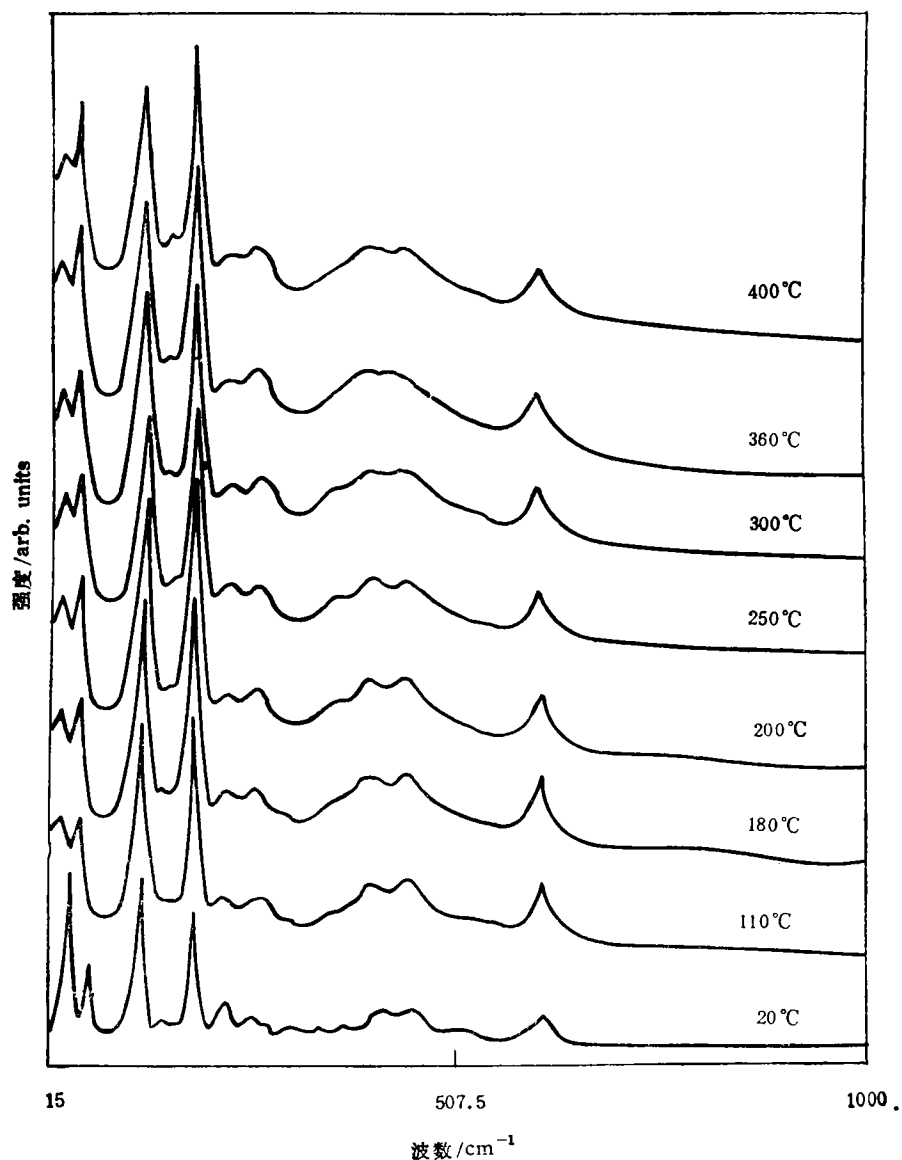


图4 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ 在高温常压下的喇曼光谱

体系的相变起着决定性的作用。

到目前为止, $\text{La}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 的结构尚未确定, 无标准的数据可查, 但是我们在实验过程中发现, $\text{La}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 的喇曼峰和 X 射线衍射峰与 $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 相同, 因此可以设想 $\text{La}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 的结构与 $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 相同(见文献[4]), 即在常温常压下它的结构也为正交结构^[8], 因此对于 $x < 1.2$, $\text{La}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 处在单斜相 (C_{2h}^6), 对于 $x > 1.2$, 该体系处在正交相. 进一步用 X 射线实验确定粉末 $\text{La}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 的结构有待于完成。

总之, 体系 $\text{La}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 的喇曼光谱和 X 射线衍射谱表明它在 $x = 1.2$ 处经历了

一次相变,且相变与最低频声子模随 x 的变化有关;最低频声子模随 x 的变化特征表明, La^{3+} 和 Nd^{3+} 离子取代 Bi^{3+} 离子的形式可能相同; $\text{La}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 的相变温度为 200°C , 比未掺杂 La^{3+} 离子时低 35°C ;初步推测 $\text{La}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 在常温常压下的结果与 $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 相同,即正交结构。

- [1] 邹广田、孟进芳、赵永年、崔启良、李冬妹,科学通报, **37**(1992),1463.
- [2] Meng Jinfang Zou Guangtian *et al.*, *Phys. Lett.*, **A163**(1992), 135.
- [3] 孟进芳、邹广田、赵永年、崔启良、李冬妹,中国科学 (A 辑) (9)(1992),945.
- [4] 孟进芳、崔启良、邹广田、赵永年、李冬妹,吉林大学自然科学学报, **4**(1992),73.
- [5] 赵明旭、孟进芳、崔启良、邹广田、李江萍,光散射学报, **5**(1993),79.
- [6] Zou Guangtian, Meng Jinfang *et al.*, *Phys. Lett.*, **A175** (1993), 246.
- [7] 孟进芳、邹广田、崔启良,科学通报,(1993),待发表
- [8] S. Shimada, K. Kodaira and T. Matsushita, *J. Cryst. Growth*, **41** (1977), 317.

STUDY ON THE SYNTHESIS AND PHASE TRANSITION OF $\text{La}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_{11}$

MENG JIN-FANG ZOU GUANG-TIAN CUI QI-LIANG ZHAO YONG-NIAN

(State Key Laboratory for Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130023)

(Received 18 October 1993)

ABSTRACT

The system $\text{La}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ has been synthesised, their Raman spectra and powder X ray diffraction pattern as well as the high temperature Raman spectra of $\text{La}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ have been measured. The results show that the phase transition at $x = 1.2$ occurring in $\text{La}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ is correlated with the lowest frequency phonon mode. The Phase transition temperature of $\text{La}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ is 200°C . The structure of $\text{La}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ can be considered as an orthorhombic one.

PACC: 8170; 7830; 8130; 7460