

文章编号: 1000-324X(2006)03-0633-07

铁掺杂 0.2PZN-0.8PZT 铁电陶瓷 Raman 散射研究

路朋献^{1,2}, 朱满康¹, 侯育冬¹, 宋雪梅¹, 汪浩¹, 严辉¹

(1. 北京工业大学材料学院, 北京 100022; 2. 河南工业大学材料学院, 郑州 450052)

摘要: 采用 Raman 散射方法研究了铁掺杂 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.2}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{0.8}\text{O}_3$ (0.2PZN-0.8PZT) 铁电陶瓷中三方-四方共存现象. 通过分析四方相 $E(3\text{TO})$ 和 $A_1(3\text{TO})$ 模式与三方相 R_1 模式之间的相对强度, 以及四方相 $E(3\text{LO})$ 和 $A_1(3\text{LO})$ 模式与三方相 R_h 模式之间的相对强度, 确定了铁掺杂对 0.2PZN-0.8PZT 陶瓷中三方-四方共存结构的影响, 并得到了 XRD 相分析的验证. 因此, 通过分解 Raman 散射中三方-四方振动模式, 可以表征掺杂对 PZT 基陶瓷中三方-四方共存现象的变化趋势.

关键词: Raman 分析; PZT 相变; 铁掺杂; XRD 分析

中图分类号: O437 **文献标识码:** A

1 引言

Raman 散射作为研究晶格振动的一种有效的方法, 是研究铁电陶瓷微观结构的有用工具^[1~4]. 研究表明, 空间群为 $Pm3m$ 的原型 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) 在 Brillouin 中心处存在 12 个光学模. 在 Curie 温度以上的立方晶格中, 它们可简约为 $3T_{1u}+T_{2u}$; 三个 T_{1u} 模式在居里温度以上的立方相中对红外活性而对 Raman 是非活性的, 在居里温度以下它们转变成 $A+E$, 这些模式对红外和 Raman 都是活性的; 其中, 立方相向三方或四方转变时, $T_{1u}(3)$ 的分解表现出很大差别^[5]. 三方的 R_1 、 R_h 模式, 四方的 $E(3\text{TO})$ 与 $E(3\text{LO})$ 及四方的 $A_1(3\text{TO})$ 与 $A_1(3\text{LO})$ 模式分别来自于 $T_{1u}(3)$ 在居里温度下的横光学模和纵光学模分支; T_{2u} 模式对 Raman 和红外都是非活性的, 称为“silent mode”, 在居里温度以下, T_{2u} 模式转变为四方的 B_1+E 和三方的 A_2+E , 它们表现为红外非活性和 Raman 活性. 准同型相界 (MPB) 附近的锆钛酸铅 $[\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3]$ 存在铁电的三方相 (F_R) 和四方相 (F_T) 共存现象. 因此, 相对于简单钙钛矿 PbTiO_3 , 由于 MPB 处 PZT 相共存现象和 B 位原子无序性, 其 Raman 散射谱表现出明显的宽化特征. PZN ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$) 在室温下属于三方晶系, 空间群为 $R3m$ ^[6]. 加入少量 PZN 的 PZT 陶瓷, 其晶格结构与 MPB 附近的 PZT 基本相同, 所以, 其 Raman 模式具有与 PZT 基本相同的特征. 在 PZN-PZT 固溶体中, B 位子晶格存在多种离子, 可分别被 Zr^{4+} 、 Ti^{4+} 、 Zn^{2+} 和 Nb^{5+} 等占据, 使 B 位子晶格无序度增强, Raman 振动出现更明显的宽化现象.

目前, Raman 散射广泛用于研究 PZT 等铁电陶瓷的温度相变. Fihlo 等通过 Raman 散射光谱研究了具有 MPB 组成的 PZT 的温度相变, 确定了三方和单斜以及单斜和四方的

收稿日期: 2005-05-13, 收到修改稿日期: 2005-06-30

基金项目: 北京市教育委员会科技发展计划项目

作者简介: 路朋献 (1971-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 朱满康. E-mail: zhmk@bjut.edu.cn

相界^[7]. 他发现, 随着压力的变化 PZT 陶瓷会发生从三方到正交的相结构变化^[8]. 在掺杂对相变的影响方面, Harrad 研究了掺杂 Nb 或 La 的 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ 基陶瓷在不同温度下的 Raman 散射光谱, 讨论了铁电 - 反铁电相变以及高低温三方相变引起的 Raman 散射变化^[9]. 但是, 通过 Raman 散射分析, 研究掺杂诱导的 PZT 基陶瓷中三方 - 四方共存现象, 报道很少^[10]. 大部分文献在研究掺杂相变时多采用 XRD 衍射分析的结果, 通过对 45° 附近三方相 (002) 衍射和四方相 (002)、(200) 衍射的分析, 获得三方 - 四方相变的信息.

本文试图通过 Raman 散射光谱分析, 研究 Fe_2O_3 掺杂对 0.2PZN-0.8PZT 陶瓷中相结构的影响. 通过对不同晶相对应的 Raman 振动模的频移和相对强度的分析, 研究了 PZT 基陶瓷晶格中三方 - 四方相变的规律.

2 实验过程

基础组成为 $0.2\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, 采用两步合成固相烧结法制备 PZN-PZT 陶瓷样品. 原料 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 Pb_3O_4 和 Fe_2O_3 的纯度 $\geq 99\%$. Fe_2O_3 的加入量分别为 0、0.15、0.30、0.50 和 0.90wt%. 首先, ZnO 和 Nb_2O_5 混合物在 1000°C 煅烧 4h, 获得前驱体 ZnNb_2O_6 . 然后, ZnNb_2O_6 与 ZrO_2 、 TiO_2 、 Pb_3O_4 、 Fe_2O_3 、 Nb_2O_5 等混合球磨后, 850°C 下预烧 2h, 加入 PVA 造粒、压片 ($\phi 12\text{mm}$ 、120MPa)、排胶, 于 1250°C 烧结 2h 制备出陶瓷样品.

Raman 散射光谱采用背散射模式, 仪器为 Jobin-Yvon T64000 型 Raman 光谱仪, 激光波长 488nm, 输出功率 50mW. 根据 PZT 体系的 Raman 振动模式, 通过 Lorentz 函数拟合, 估计了各个 Raman 散射峰的频移和强度.

3 结果和讨论

3.1 PZT的振动模式与相结构

表 1 归纳了文献 [1,2,5,11,12] 对 PZT 体系的 Raman 振动模式的分析. 由表 1 可见, 不同的相结构, 表现出不同的 Raman 振动模式, 在 Raman 位移上出现明显的变化. 其中 530 和 600cm^{-1} 处的四方 Raman 模式 $\text{E}(3\text{TO})$ 和 $\text{A}_1(3\text{TO})$ 与 560cm^{-1} 处三方的 R_1 模式都是立方结构的 3T_{1u} 在居里温度下分解的光学横模; 而 700 和 825cm^{-1} 处的四方 $\text{E}(3\text{LO})$ 和 $\text{A}_1(3\text{LO})$ 模式与 760cm^{-1} 处的三方的 R_h 模式都是 3T_{1u} 模式分解成的光学纵模. 因此, 根据四方的 $\text{A}_1(3\text{TO})$ 和 $\text{E}(3\text{TO})$ 与三方的 R_1 的相对强度, 可以确定三方 - 四方相变的趋势:

$$I_{\text{tetra}}\% = \frac{I_{\text{E}(3\text{TO})} + I_{\text{A}_1(3\text{TO})}}{I_{\text{E}(3\text{TO})} + I_{\text{A}_1(3\text{TO})} + I_{\text{R}_1}} \times 100\% \quad (1)$$

或根据四方相振动模 $\text{E}(3\text{LO})$ 和 $\text{A}_1(3\text{LO})$ 与三方的 R_h 的相对强度, 确定三方 - 四方相变的趋势:

$$I_{\text{tetra}}\% = \frac{I_{\text{A}_1(3\text{LO})} + I_{\text{E}(3\text{LO})}}{I_{\text{A}_1(3\text{LO})} + I_{\text{E}(3\text{LO})} + I_{\text{R}_h}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, I_{tetra} 为四方相的相对强度, $I_{\text{E}(3\text{TO})}$ 和 $I_{\text{A}_1(3\text{TO})}$ 分别对应四方相 Raman 模式 $\text{E}(3\text{TO})$ 和 $\text{A}_1(3\text{TO})$ 的强度, I_{R_1} 为三方相 Raman 模式 R_1 的强度, $I_{\text{A}_1(3\text{LO})}$ 和 $I_{\text{E}(3\text{LO})}$ 分别对应四方 Raman 模式 $\text{A}_1(3\text{LO})$ 和 $\text{E}(3\text{LO})$ 的强度, I_{R_h} 为三方相 Raman 模式 R_h 的强度.

表 1 200~1000cm⁻¹范围 PZT 体系 Raman 模式^[1,2,5,11,12]Table 1 Raman modes of PZT system in the range of 200~1000cm⁻¹

Vibration mode	Raman shift/cm ⁻¹	Bonding mode	Phase structure
E(2TO)	~200	BO ₆ rotation	Rhombo., tetra.
Silent E+B ₁	~265	B-localized	Rhombo., tetra.
A ₁ (2TO)	~324	BO ₆ rotation	Rhombo., tetra.
E(2LO)	425	O-B-O bending	Tetra.
E(3TO)	530	O-B-O bending	Tetra.
R ₁	565	O-B-O bending	Tetra.
A ₁ (3TO)	600	O-B-O bending	Tetra.
E(3LO)	700	B-O stretching	Rhombo.
R _h	765	B-O stretching	Rhombo.
A ₁ (3LO)	825	B-O stretching	Tetra.

3.2 Fe掺杂 0.2PZN-0.8PZT 陶瓷的 Raman 散射光谱分析

图 1 是不同 Fe₂O₃ 掺杂量下 0.2PZN-0.8PZT 样品的 Raman 散射光谱. 通常, MPB 处的 PZT 体系, 其晶格包括两个组成部分: 中心位置是 Ti⁴⁺ 的 Ti 晶胞和中心位置为 Zr⁴⁺ 的 Zr 晶胞. 在高 Ti 边, Ti 晶胞起主导地位, 它促使 Zr 晶胞进入四方结构; 在高 Zr 边, Zr 晶胞强制 Ti 晶胞进入三方结构. 在 MPB 处, 两者之间达到平衡, 出现了三方-四方共存现象. Fe³⁺ 进入 B 位晶格后, 使 B 位离子相对于氧八面体的中心发生位移, 从而加强了短程无序. 这种掺杂引起的晶体结构对称性降低, 导致 BO₆ 八面体发生倾斜, 引起晶格稳定性发生变化, 并在 Raman 光谱上表现出相应的变化^[2]. 为确定各振动模式的相对强度和频移位置, 用 Lorentz 函数进行了拟合处理. 通过对 Raman 光谱中各振动模式的频移和相对强度随 Fe₂O₃ 掺杂量变化的分析, 可以揭示 Fe₂O₃ 掺杂对 0.2PZN-0.8PZT 陶瓷相结构的影响.

3.2.1 中频区域 (从180~400cm⁻¹)

图 2 和 3 分别为 180~400cm⁻¹ 范围内的 Raman 频移和相对强度随 Fe₂O₃ 掺杂量的变化关系. 可见, 267cm⁻¹ 处的 silent 模式随 Fe₂O₃ 掺杂量的增加而逐渐向低频方向移动, 其相对强度在低掺杂范围内却随 Fe₂O₃ 掺杂量的增加而增加. Silent 模式对应于被束缚的 B 位离子的振动, 该模式向低频方向的移动表明 Fe³⁺ 进入晶格后使被氧八面体束缚的 B 位离子的振动频率常数减弱, 使 B 位离子更容易偏离氧八面体的中心, 从而导致居里温度降低.

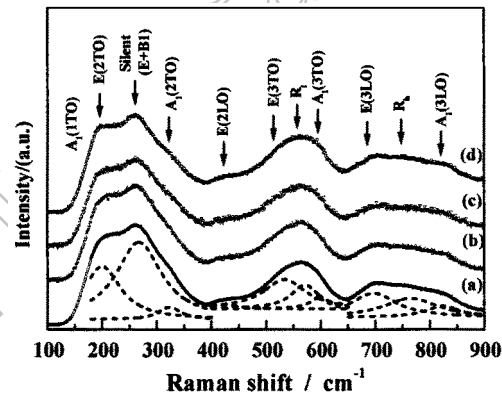


图 1 不同 Fe₂O₃ 掺杂量样品的 Raman 散射光谱及拟合曲线

Fig. 1 Raman scattering spectra and the Lorentz fitting for different Fe₂O₃-doped ceramics

(a) 0.0; (b) 0.15; (c) 0.30; (d) 0.90

200cm^{-1} 处的 E(2TO) 模式移向低频方向, 并且相对强度降低. Fihlo 指出, PZT 从三方向四方过渡时, E(2TO) 的相对强度逐渐从强到弱, 并且线宽逐渐变窄^[7]. 因此, E(2TO) 相对强度的降低表明三方相在向四方相逐渐转变. 此外, 324cm^{-1} 处的 $A_1(2\text{TO})$ 模式移向高频方向, 并且相对强度增加. 研究表明, 在三方的 PZT 中, 几乎观察不到 $A_1(2\text{TO})$ 模式, 而随着 PZT 中 Ti/Zr 比的增加, $A_1(2\text{TO})$ 模式开始被观察到并逐渐变强, 所以 $A_1(2\text{TO})$ 模式可作为四方相的一个标志^[7]. $A_1(2\text{TO})$ 模式的相对强度的增加能够表明三方相逐渐在向四方相转变.

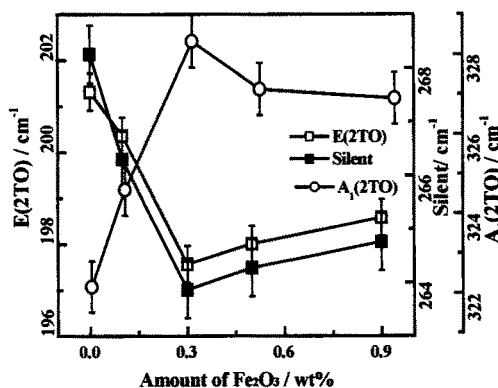


图 2 $180\sim 400\text{cm}^{-1}$ 范围不同模式的 Raman 位移
Fig. 2 Raman shifts of the modes in region of $180\sim 400\text{cm}^{-1}$

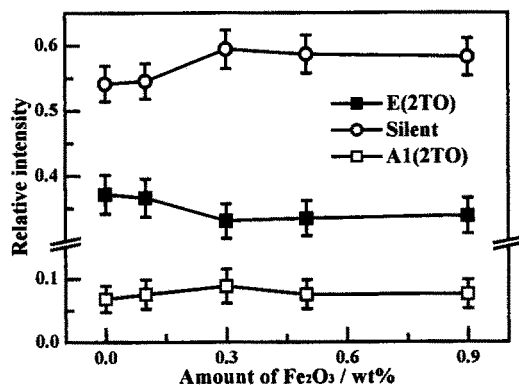


图 3 $180\sim 400\text{cm}^{-1}$ 范围不同 Raman 模式的相对强度
Fig. 3 Relative intensity of Raman modes from 180 to 400cm^{-1}

3.2.2 高频区域($400\sim 900\text{cm}^{-1}$)

图 4、5 表示 $400\sim 650\text{cm}^{-1}$ 范围的 Raman 频移和相对强度随 Fe_2O_3 掺杂量的变化关

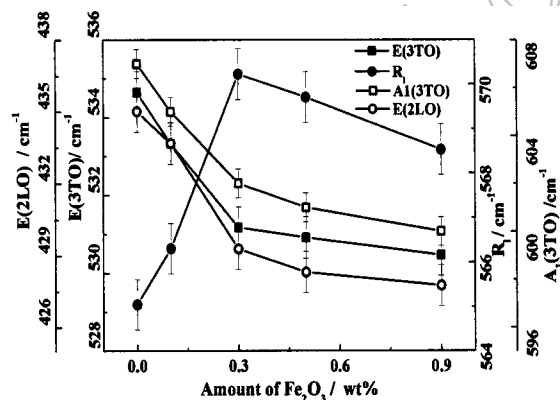


图 4 $400\sim 650\text{cm}^{-1}$ 范围内不同模式的 Raman 位移
Fig. 4 Raman shifts of modes in the region of $400\sim 650\text{cm}^{-1}$

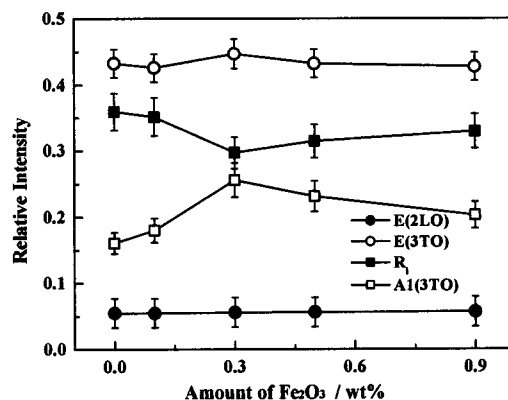


图 5 $400\sim 650\text{cm}^{-1}$ 范围不同 Raman 模式的相对强度
Fig. 5 Relative intensity of Raman modes from 400 to 650cm^{-1}

系. 可见, 在低掺杂量范围内, 三方的 R_1 模式的相对强度明显降低, 并向高频方向移动; 四方的 $E(3TO)$ 和 $A_1(3TO)$ 模式的相对强度却随掺杂量的增加而增加, 并向低频方向移动. Raman 模式 $E(3TO)$ 和 $A_1(3TO)$ 都对应于四方的 O-B-O 的弯曲振动, 而 Raman 模式 R_1 对应于三方的 O-B-O 的弯曲振动. R_1 模式相对强度的降低表明三方相晶胞的减少, 而该模式向高频方向的移动则表明 O-Zr-O 振动常数增强, 由于 Zr^{4+} 在 ZrO_6 八面体中是沿 (111) 轴位移的, 所以 R_1 模式向高频方向的移动表明掺杂引起 a 轴缩短. 四方 $E(3TO)$ 和 $A_1(3TO)$ 模式相对强度的增加表明掺杂引起的四方晶胞的增多, 该模式向低频方向的移动则表明 O-Ti-O 键在减弱, 而 Ti^{4+} 是沿 (001) 轴位移的, 所以两个四方模式向低频方向的移动表明掺杂引起 c 轴的增长, 四方度就是这两种极化位移的结果. 对应于三方和四方的 Raman 模式相对强度的变化归因于三方晶胞和四方晶胞之间的转变, 四方相 Raman 模式的相对强度的增加表明掺杂引起的四方晶胞 TiO_6

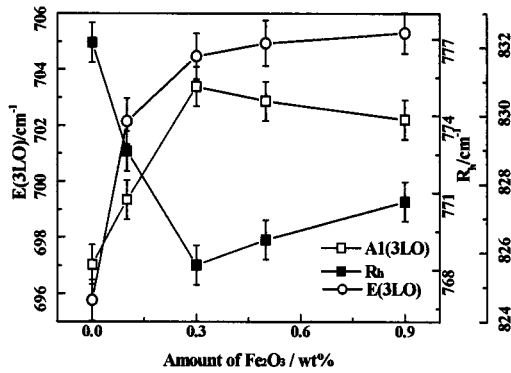


图 7 650~900 cm^{-1} 区域不同振动模式的 Raman 位移

Fig. 7 Raman shifts of the modes in the region from 650 to 900 cm^{-1}

含量的增加, 而三方模式的相对强度的降低则说明了三方晶胞 ZrO_6 的减少. 从这些 Raman 模式的相对强度能够估计出三方-四方相结构之间的相对转变趋势, 由式 (1) 计算的结果见图 6. 可见, 少量 Fe_2O_3 掺杂能引起三方相向四方相的显著转变, 相变平衡点位于 0.3wt% 的 Fe_2O_3 掺杂量处.

与 400~650 cm^{-1} 范围的 Raman 散射分析相类似, 对 650~900 cm^{-1} 范围内的三方 R_h 模式和四方 $E(3LO)$ 和 $A_1(3LO)$ 模式的相对强度变化进行了分析, 也得到了相似规律. 图 7 和 8 为 650~900 cm^{-1} 范围内 Raman 振动模式的频移和相对强度随掺杂量的变化情况. 可见, 当 Fe_2O_3 掺杂量 <0.3wt% 时, 三方的 R_h 模式向低频方向移动, 而其相对强度随掺杂量的增

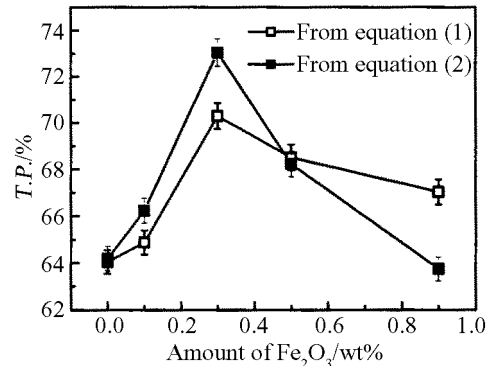


图 6 由式 (1) 和 (2) 计算的四方相含量与 Fe_2O_3 量的关系

Fig. 6 Content of tetragonal phase as a function of Fe_2O_3 addition by equation (1) and (2)

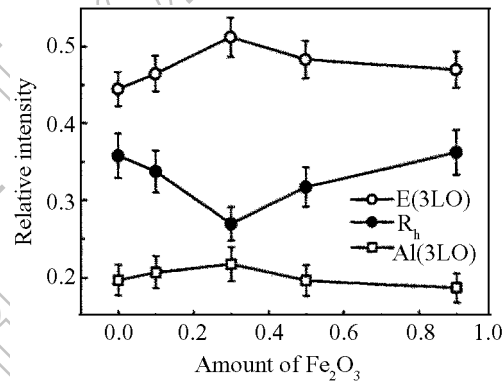


图 8 650~900 cm^{-1} 范围不同 Raman 模式的相对强度

Fig. 8 Relative intensity of the different Raman modes in 650~900 cm^{-1}

加而降低; 四方的 $A_1(3LO)$ 和 $E(3LO)$ 模式向高频方向移动, 并且相对强度随掺杂量的增加而增加. 由式 (2) 计算的结果也列于图 6 中. 可见, 基于 TO 模式和 LO 模式计算的结果具有相同的规律.

3.3 XRD分析

图 9 为不同 Fe_2O_3 掺杂量的样品在 $2\theta = 45^\circ$ 附近精细 XRD 扫描及其 Lorentz 拟合结果. $2\theta = 45^\circ$ 处衍射的劈裂反映了 PZN-PZT 中三方和四方相的共存. 由图可见, 随着 Fe_2O_3 掺杂, 三方相 (200) 的相对强度降低, 四方相 (200) 和 (002) 的相对强度增加. 为此, 按 (3) 式计算了四方相含量 $T.P.$ (%):

$$T.P.(%) = \frac{I_{(200)}^T + I_{(002)}^T}{I_{(200)}^T + R_{(200)}^R + R_{(002)}^R} \times 100\% \quad (3)$$

其中 $I_{(200)}^T + I_{(002)}^T$ 为四方相 (200) 和 (002) 峰的总衍射强度; $I_{(200)}^R$ 为三方相 (200) 峰的衍射强度. 图 10 为按式 (3) 计算得到的四方相含量随掺杂量的变化关系, 表明适量的 Fe_2O_3 掺杂促进了三方相向四方相的转变. 这一规律与前文中 Raman 振动分析的结果是一致的, 验证了上述方法的可靠性.

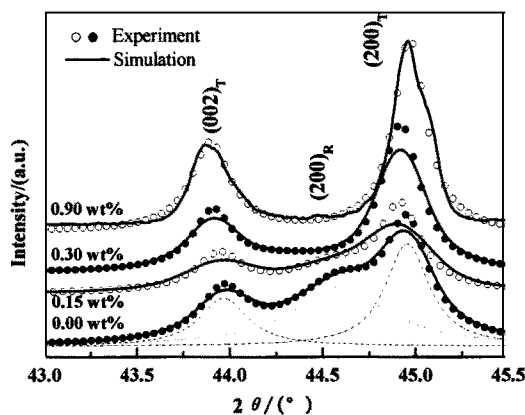


图 9 XRD 精细扫描及 Lorentz 函数拟合结果
Fig. 9 Fine scanning in $2\theta = 43^\circ \sim 45.5^\circ$ and the fitting of Lorentz function

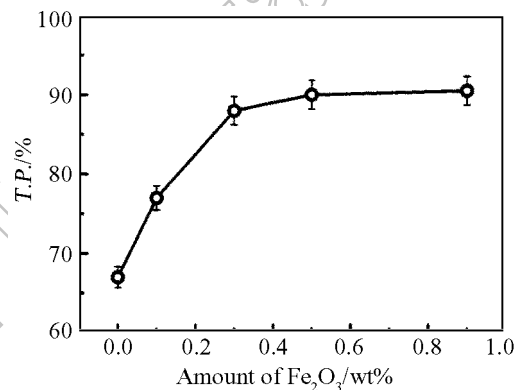


图 10 XRD 得到的四方相含量随 Fe_2O_3 掺杂量的变化
Fig. 10 Content of tetragonal phase from XRD as a function of Fe_2O_3 addition

4 结论

通过分析不同振动模式的 Raman 位移以及它们之间相对强度的变化, 揭示了 Fe_2O_3 掺杂引起的 PZN-PZT 陶瓷中三方 - 四方共存现象的变化规律. 结果表明, Fe_2O_3 掺杂能够提高四方晶胞含量, 降低三方晶胞含量, 从而引起三方到四方的显著转变, 并确定了相结构转变的平衡点, 解释了居里温度和晶体四方度变化的原因. 因此, Raman 散射可作为一种研究掺杂对铁电陶瓷微观结构影响的有效工具.

参考文献

- [1] Iwata M, Tomisato N, Orihara H, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**(9): 5819-5822.
- [2] Lee S H, Jang H M, Sung H H, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(13): 2439-2441.

- [3] Yimnirun R, Ananta S, Laoratanakul P. *Mater. Sci. Eng. B.*, 2004, **112**: 79–86.
- [4] Loudon R. *Advances in Physics*, 2001, **50(7)**: 813–864.
- [5] Zhang H-X, Usimgki A, Leppzvuori S, et al. *J. Appl. Phys.*, 1994, **76(7)**: 4294–4230.
- [6] Hidehiro O, Makoto I, Naohiko Y, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, **37(9B, Part1)**: 5410–5412.
- [7] Souza Filho A G, Lima K C V, Ayala A P, et al. *Phys. Rev. B.*, 2002, **66**: 132107.
- [8] Souza Filho A G, Freire P T C, Sasaki J M, et al. *Solid State Comm.*, 1999, **112(7)**: 383–386.
- [9] El-Harrad I, Becker P, Carabatos-N è delec C, et al. *J. Appl. Phys.*, 1995, **78(9)**: 5581–5591.
- [10] Dai S B, Juang Y D, Hwang J S, et al. *J. Cryst. Growth*, 2003, **257(3–4)**: 316–320.
- [11] Rouquette J, Haines J, Bornand V, et al. *Solid State Sci.*, 2003, **5(3)**: 451–457.
- [12] Frantti J, Lantto V, Lappalainen J. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79(2)**: 1065–1072.

Raman Scattering Studies on Fe₂O₃-modified 0.2PZN-0.8PZT Piezoceramics

LU Peng-Xian^{1,2}, ZHU Man-Kang¹, HOU Yu-Dong¹, SONG Xue-Mei¹, WANG Hao¹, YAN Hui¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China;
2. School of Materials, Henan University of Technology, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: Raman scattering spectroscopy is widely used to investigate the phase transition of ferroelectrics, including the ferroelectric-paraelectric transition. In the present paper, the phase coexistence of rhombohedral and tetragonal phases caused by Fe₂O₃ doping in Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.2}(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{0.8}O₃(0.2PZN-0.8PZT) ceramics was investigated by Raman scattering spectroscopy in detail. On the basis of the Raman scattering analysis on the tetragonal E(3TO) and A₁(3TO) modes and the rhombohedral R₁ mode, or on the tetragonal E(3LO) and A₁(3LO) modes and the rhombohedral R₁ mode, the tendency of phase transition induced by Fe₂O₃ doping was evaluated, which has been affirmed by XRD results. This indicates that Raman scattering analysis is an effective way to investigate the doping effect on the phase coexistence in PZT based ceramics.

Key words Raman analysis; PZT phase transition; Fe₂O₃ doping; XRD analysis