

铁电陶瓷畴变的原位 Raman 谱观测*

张 颀

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

程 璇

(厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

张 颖

(厦门大学材料科学与工程系, 厦门 361005)

摘 要 从 Raman 光散射原理出发, 提出原位 Raman 谱观测畴变原理, 探索建立铁电畴变的原位、无损和微区观测技术. 通过对 PLZT 铁电陶瓷试样的 90° 原位旋转前、后 Raman 谱变化的观测, 以及电场作用下 PLZT 铁电陶瓷试样畴变后 Raman 谱峰强变化的观测, 证实可以利用 Raman 谱的变化来检测铁电陶瓷材料电畴的畴变.

关键词 铁电陶瓷, 畴变, 原位观测, Raman 光谱

中图法分类号 TB321

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2005)06-0663-06

IN SITU RAMAN SPECTROSCOPY OBSERVATION FOR DOMAIN SWITCHING OF FERROELECTRIC CERAMICS

ZHANG Sa

Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005

CHENG Xuan

State Key Laboratory for Physics Chemistry of Solid Surface, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005

ZHANG Ying

Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005

Correspondent: ZHANG Ying, professor, Tel: (0592)2187703, E-mail: yzh@xmu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.10472098)

Manuscript received 2004-10-09, in revised form 2005-01-10

ABSTRACT In order to develop a nondestructive technique observing domain switchings in microscopic scale, an *in situ* method was proposed based upon the principal of Raman spectroscopy. Two types of experiments were carried out to verify the proposed method. One is to measure the Raman spectra for a fixed grain in the PLZT ferroelectric sample before and after 90° rotation. The other is to observe variations of Raman spectra for a fixed grain under a DC field. The results revealed that by a 90° rotation the Raman spectra for grains in an in-plane polarized sample vary and the Raman spectra for grains in both un-poled and out-plane polarized samples remain unchanged. The results also indicated that the *in situ* Raman spectrum varies as the magnitude of the applied DC field increases. These results showed that the domain switching will leads to variations of Raman spectrum.

KEY WORDS ferroelectric ceramics, domain switching, *in situ* observation, Raman spectroscopy

为掌握铁电材料工作过程中宏观性能的恶化与电畴畴变的关系, 人们开始发展畴变的原位观测技术. 例如利用原位 XRD 方法定量分析在交变电场作用下电畴畴变及其相应的应变^[1]和疲劳过程中电畴畴变与宏观性能间

的关系^[2], 以及利用原位 TEM 技术观察电场作用下电畴的变化^[3]. 这些原位观测技术极大地丰富了人们对铁电材料畴变的认识, 但由于 XRD 射线光束的光斑一般覆盖许多陶瓷颗粒, 原位 XRD 方法只能给出较宏观的电畴信息; 而由于需要对试样进行切片剪薄, 通过原位 TEM 技术获得的畴变信息无法直接与材料的宏观性能相联.

Raman 光谱是研究铁电相变规律及铁电性质的一种重要手段^[4, 5]. Raman 光斑直径较小 (约为 $3 \mu\text{m}$), 适用于对微米级微区的观测. 此外, Raman 谱学分析不需

* 国家自然科学基金资助项目 10472098

收到初稿日期: 2004-10-09, 收到修改稿日期: 2005-01-10

作者简介: 张 颀, 女, 1973 年生, 博士生

像 SEM 和 TEM 那样在高真空腔体内工作, 易于实现在电场作用下的现场观测. 为了探索如何建立具有原位、无损伤和局部微区性质的电畴畴变观测技术, 本工作首先根据 Raman 光散射原理提出畴变现场 Raman 观测原理, 然后通过原位 90° 转变装置对 PLZT 试样进行原位 90° 转变前、后的 Raman 谱图的观测, 以及对不同方向预先极化的 PLZT 试样在不同外电场作用下 ZrO_3 的扭转振动模式 ($E(3TO+2LO)+B_1$) 和其 O-Zr-O 的弯曲振动模式 ($E(2TO)$) 进行 Raman 谱图变化的观测.

1 Raman 谱观测畴变原理

Raman 光谱是一种散射光谱. 散射光谱的强度问题在理论和实验上都比较复杂. 用宏观理论处理连续介质的光散射问题时把单个原子的感应偶极矩叠加成宏观极化矢量. 此时, 散射光强度 I_s (单位为 W/m^2) 可表示为

$$I_s = 2\varepsilon_0 n_s c_0 |\vec{E}_s|^2 \quad (1)$$

式中, \vec{E}_s 为散射光的电场强度, V/m ; ε_0 为真空中的介电常数, F/m ; n_s 为散射光的折射率, c_0 为真空中的光速, m/s . 通常散射光电场强度 \vec{E}_s 与散射光的感应极化强度 \vec{P}_s (单位为 C/m^2) 相关, 可表示为

$$\vec{E}_s = f(\vec{P}_s) \quad (2)$$

式中, \vec{P}_s 与入射光有关, 可写成

$$\vec{P}_s = \varepsilon_0 \underline{\chi}(\vec{u}) \vec{E}_i \quad (3)$$

式中, $\underline{\chi}(\vec{u})$ 为感应极化率张量; \vec{E}_i 为入射光的电场强度, V/m ; \vec{u} 为晶格振动位移, m . 考虑到在入射光的激发下, 晶格振动的位移很小, 散射光的感应极化强度 \vec{P}_s 可近似表示成

$$\vec{P}_s \approx \varepsilon_0 \left[\underline{\chi}(0) + \frac{\partial \underline{\chi}(\vec{u})}{\partial \vec{u}} \Big|_{\vec{u}=0} \vec{u} \right] \vec{E}_i \quad (4)$$

式中, $\underline{\chi}(0)$ 表示晶格处于平衡位置时的感应极化率张量, 与弹性散射有关; 而 $\frac{\partial \underline{\chi}(\vec{u})}{\partial \vec{u}} \Big|_{\vec{u}=0}$ 为二阶极化率张量或极化率导数, 是一个三阶张量, 与光的非弹性散射 (即 Raman 散射) 相关. 由式 (3) 和式 (4) 可见, 散射光的感应极化强度 \vec{P}_s 与散射体的感应极化率张量 $\underline{\chi}(\vec{u})$ 相关. 当入射光 (传播和偏振方向) 固定时, 散射体的感应极化率的变化将导致散射光的感应极化强度变化. 由此可见, Raman 光谱与入射光和散射光的传播方向、偏振方向及散射体与入射光、散射光的相对空间位置有关 [6,7].

当铁电晶体在其 Curie 温度以下发生畴变时, 晶粒的空间取向发生变化. 由于非各向同性散射体的感应极化率的空间分量随晶格的空间取向的变化而变化, 因而铁电晶粒畴变导致的空间取向的变化则意味着散射体相对于入射光和散射光发生了空间位置的变化, 如图 1 所示. 因此, 铁电材料的畴变就有可能导致其 Raman 光谱发生变化.

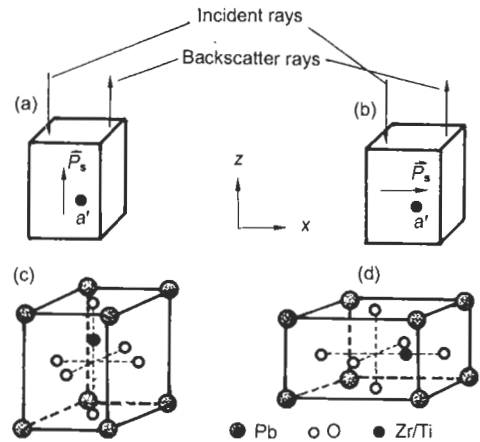


图 1 畴变前后试样的 Raman 背散射光路示意图

Fig.1 Schematic diagrams of optic path for Raman scatter before and after domain switching (\vec{P}_s —polarization intensity of the sample)

- (a) original specimen
- (b) specimen after domain switching
- (c) lattice orientation of general point a' within original specimen
- (d) lattice orientation of general point a' within specimen after domain switching

图 2 是 $PbTiO_3$ 单晶和 PZT 陶瓷的 Raman 背散射谱图 [8-11]. 由图 2 可见, 单晶 $PbTiO_3$ 的各模峰都很尖锐, 强度较高; 而 PZT 的 Raman 峰强较单晶 $PbTiO_3$ 的弱, 且模峰宽化, 发生多种模峰的相互重叠, 如 PZT 中的 $E(2TO)$ (波数 212 cm^{-1})、 $E(3TO+2LO)+B_1$ (波数 280 cm^{-1}) 和 $A_1(2TO)$ 模峰由单晶的 3 个尖锐模峰变成一个很宽的模峰, 这是由于随着 Ti 量的减少和 Zr 量的增加, 铁电陶瓷晶体的 c/a 比值和四方度逐渐减少, 各峰强度都逐渐减弱所致 [11].

波数位于 238 和 212 cm^{-1} 处的软模谱峰与 O-Zr-O 的弯曲振动 (O-Zr-O bending) 模式有关, 而波数位于 $280-350\text{ cm}^{-1}$ 之间的软模谱峰与 ZrO_3 的扭转振动 (ZrO_3 torsions) 模式有关 [12,13]. 如假设图 3 中的 z 方向为材料的自极化方向 (电畴取向), 则处于四方态的 PZT 铁电材料有两种不同的 ZrO_3 扭转振动的基本模式: 绕 z 轴 ($O_I Zr O_{III}$ 轴) 和绕 $O_{II} Zr O_{IV}$ ($O_V Zr O_{VI}$) 轴的扭转. 同理, 处于四方态的 PZT 铁电材料有两种不同的 O-Zr-O 弯曲振动基本模式: O_I-Zr-O_{III} 和 $O_{II}-Zr-O_{IV}$ (O_V-Zr-O_{VI}) 弯曲振动. 轴长的不同, 这些扭转振动模式和弯曲振动模式的波数和方向将不同. 由于可利用光栅限制通过的光线的振动方向, 在超过矫顽场强的电场作用下样品表面发生了畴变 (如电畴取向从 z 方向转变为 x 方向) 的情况下, 光栅的限制将导致相应于上述两种振动模式的谱峰峰强将发生变化.

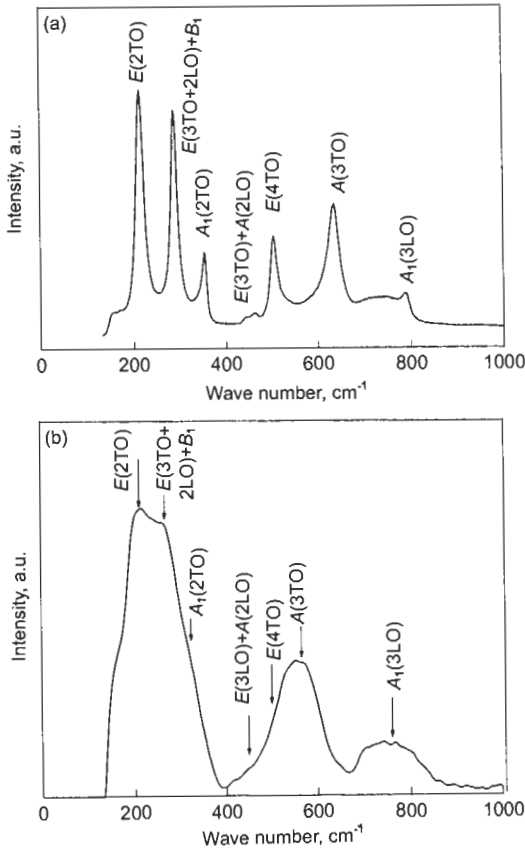


图 2 铁电陶瓷材料的典型 Raman 谱图
 Fig.2 Typical Raman spectra of ceramic specimens
 (a) unpoled PbTiO_3 single crystal [8-11]
 (b) unpoled $\text{Zr}_{53}\text{Ti}_{47}\text{O}_3$

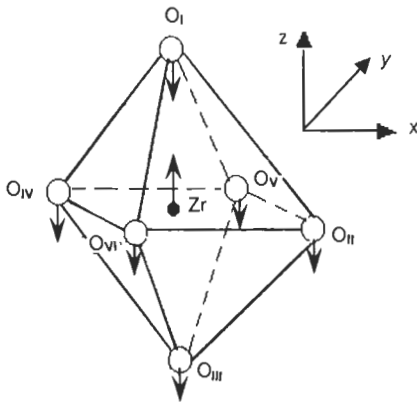


图 3 光学模中 Zr 和 O 原子的瞬时位移图像
 Fig.3 Instantaneous displacements of Zr and O atoms in optical mode

2 实验方法

本实验所用材料为购自中国科学院声学研究所的 PLZT 铁电陶瓷，其 Zr/Ti (原子比)=53/47，另外掺杂 3%(原子分数)的 La 和 Nb，陶瓷的颗粒尺寸为 3—5 μm 。采用纯度为 99.9% 的 Pb_3O_4 ， La_2O_3 ， Nb_2O_5 ， ZrO_2 和 TiO_2 粉末，按配方配制后在酒精中球磨，经 850 $^\circ\text{C}$ 预烧，1260 $^\circ\text{C}$ 烧结成试样。利用 D/Max-3C X 射线衍射

仪 ($\text{CuK}\alpha$ ，40 kV，50 mA，扫描速度为 0.3 $^\circ$ /min，扫描范围为 15 $^\circ$ \leq 2 θ \leq 70 $^\circ$)。确定初始样品常温下具有四方结构，其点阵常数为： $a=b=0.4039$ nm， $c=0.4096$ nm， $c/a=1.014$ 。试样尺寸为 8 mm \times 8 mm \times 0.8 mm，分为未极化、切向极化和纵向极化 3 种。切向极化和纵向极化分别指试样的极化方向沿样品 8 mm \times 8 mm 表面的一条棱边和垂直于 8 mm \times 8 mm 表面。考虑到样品的矫顽场 $E_c \approx 1000$ V/mm，为安全起见，取样品 8 mm \times 8 mm 表面无电极槽的宽度为 0.2 mm。这样，当外加电场为 2 倍矫顽场强 E_c 时的电压为 400 V。采用法国 Dilor 公司的 LabRam I 型共焦显微 Raman 光谱仪进行 Raman 光谱观测。激发光源为氩离子激光，波长为 632.8 nm，激光光斑约为 3 μm ，收集散射光透镜为 50 倍物镜，照射在样品上的激光功率为 4 mW，曝光时间为 10 s。另外，考虑到所选用的材料是陶瓷多晶材料，在实验中利用显微装置来精确定位激光照射点，使其位于陶瓷颗粒中间，以避免晶界对实验结果的干扰。

本研究采用以下 2 组实验：

实验 (1)：原位 90 $^\circ$ 旋转实验。

实验装置如图 4a 所示。利用该装置能使样品发生 90 $^\circ$

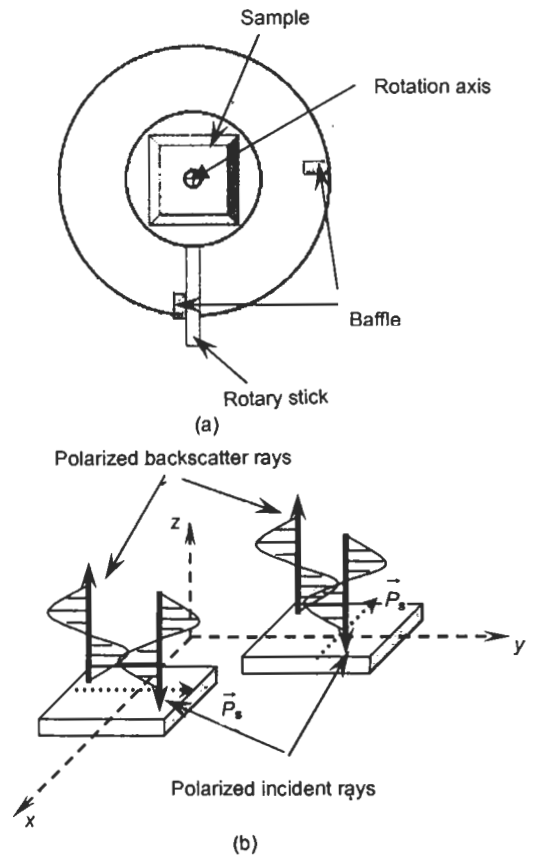


图 4 旋转实验装置和样品旋转示意图
 Fig.4 Rotating apparatus and schematic diagram for the specimen rotation
 (a) 90 $^\circ$ rotation
 (b) the relative position of the specimen with polarized incident rays and polarized backscatter rays

旋转. 样品在该装置中原位旋转 90° 后, 从宏观角度来说, 相对于具有偏振特点的入射和散射光, 未极化和纵向极化试样的平均极化方向的空间取向没有发生变化; 而切向极化试样的平均极化方向的空间取向发生了 90° 的翻转, 如图 4b 所示. 因此, 预期旋转前、后的纵向极化和未极化试样的 Raman 光谱将不发生变化, 而旋转前、后的切向极化试样的 Raman 光谱将会改变.

实验 (2): 外电场作用下电畴畴变的原位 Raman 光谱观测.

样品如图 5a 所示. 在样品槽两边的银电极上焊上导线, 加直流电, 如图 5b 所示. 直流电压按照 $(0.0-0.4-0.6-0.8-1.0-1.2-1.4-1.6-1.8-2.0)E_c$ 顺序增加, 每次保压 5 min 后进行原位 Raman 图谱观测, 然后电压回复从零加压, 用原位 Raman 光谱方法观测不同预先极化处理的样品在外电场变化作用下 Raman 光谱的变化, 如图 5b 所示.

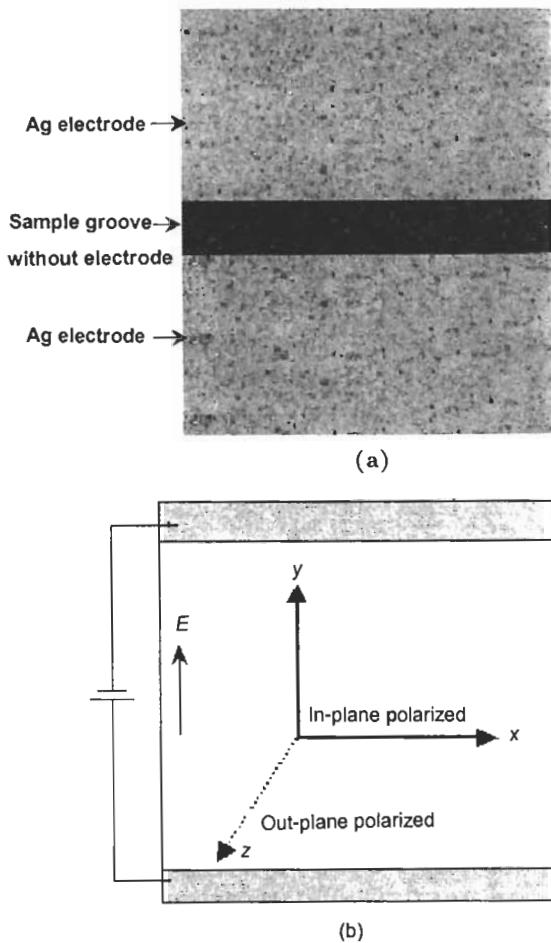


图 5 光刻蚀处理后的 $PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ 样品以及电场下样品的 Raman 实验示意图

Fig.5 Schematic drawings of $PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ specimen after electron-beam technology (a) and settings of specimen for Raman experiment under applied electric field (b)

3 实验结果及分析

图 6 为未极化、纵向极化以及切向极化的 PLZT 样品在 90° 原位旋转前、后的 Raman 图谱. 由于只考虑了 ZrO_3 的扭转振动模式和 $O-Zr-O$ 的弯曲振动模式的变化, 故图 6 中仅显示了波数在 $100-400\text{ cm}^{-1}$ 范围的图谱. 由图可见, 在这个波数范围以内, 90° 原位旋转前、后的未极化与纵向极化样品的图谱几乎没有变化 (见图 6a, b). 如旋转前、后对应于 ZrO_3 的扭转振动模式 ($E(3TO+2LO)+B_1$) 峰 (波数位于 280 cm^{-1} 处) 的强度分别为 $I_{1(E(3TO+2LO)+B_1)}$ 和 $I_{2(E(3TO+2LO)+B_1)}$, 则实验结果表明 $I_1 : I_{2(E(3TO+2LO)+B_1)} = 1.000$. 同样由

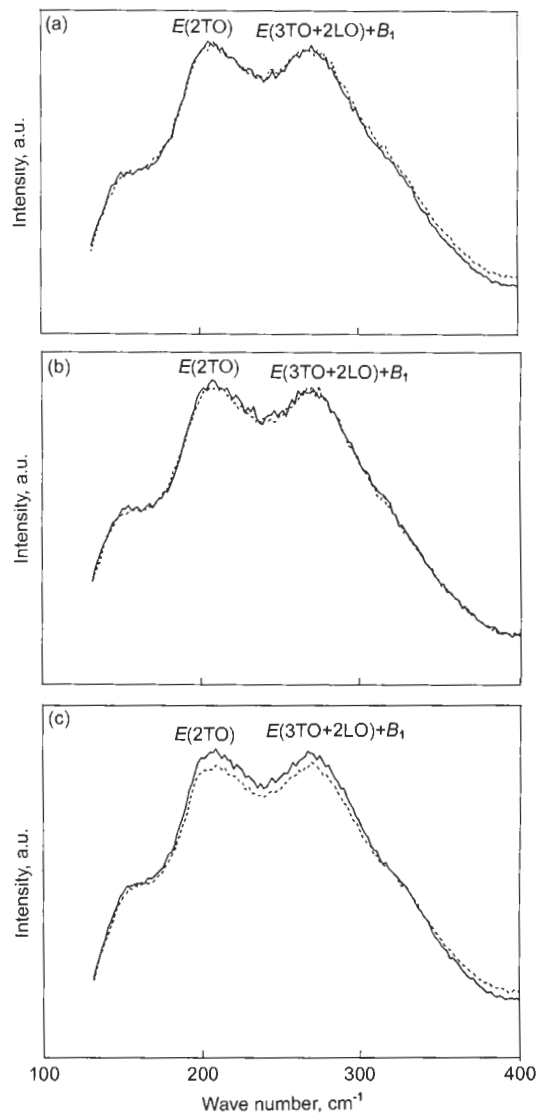


图 6 $PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ 试样 90° 原位旋转前、后的 Raman 谱
Fig.6 Raman spectra of $PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ samples before (solid line) and after (dotted line) 90° in situ rotation
(a) un-poled sample
(b) out-plane polarized sample
(c) in-plane polarized sample

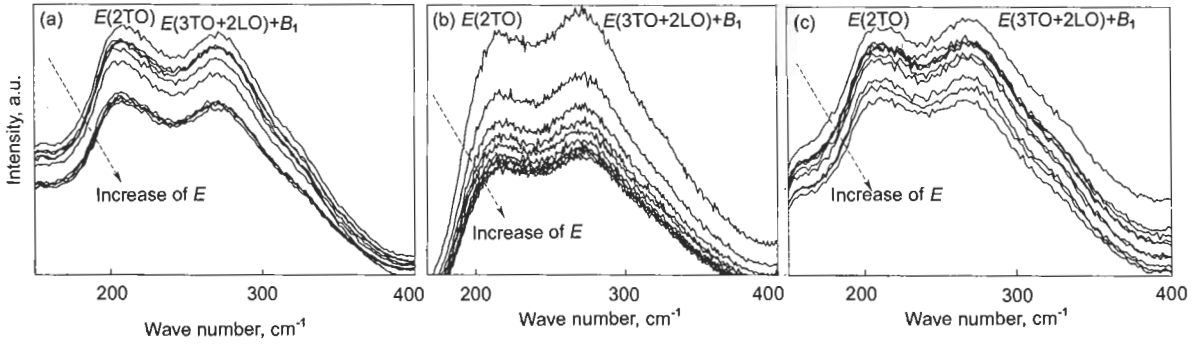


图 7 外加电场作用下 PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ 试样的 Raman 谱与电场强度的关系

Fig.7 Variation in Raman spectra of PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ samples with intensity of applied electric field (a) un-poled sample (b) out-plane polarized sample (c) in-plane polarized sample

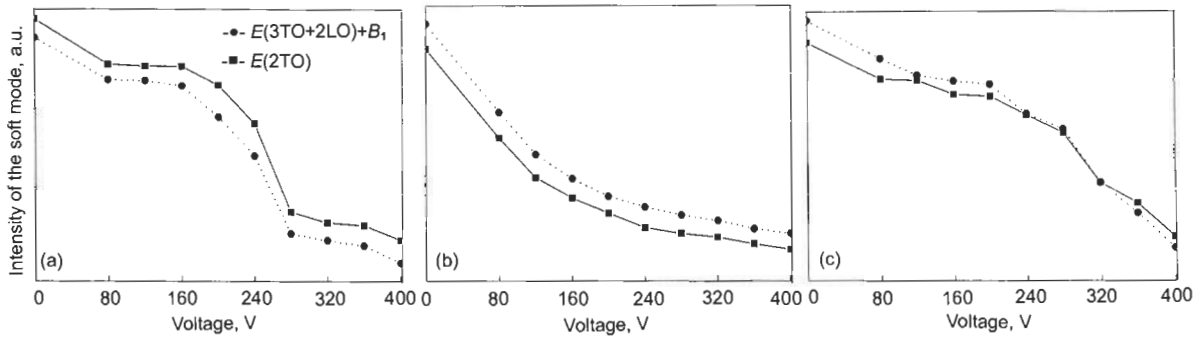


图 8 外加电场作用下 PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ 试样的 Raman 谱软模峰强度与电场强度的关系

Fig.8 Variation in intensity of soft mode peaks in Raman spectra of PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ samples with intensity of applied electric field (a) un-poled sample (b) out-plane polarized sample (c) in-plane polarized sample

实验结果可得，相应于 O-Zr-O 的弯曲振动模式 ($E(2TO)$) 的峰强 (波数位于 212 cm^{-1} 处) 的比值 $I_1 : I_{2E(2TO)} = 1.000$ 。而对于切向极化样品，则观察到了 90° 原位旋转前、后试样的 Raman 谱的变化 (图 6c)，此时，相应于 ZrO_3 的扭转振动模式和 O-Zr-O 的弯曲振动模式的峰强的比值分别为 $I_1 : I_{2E(3TO+2LO)+B_1} = 1.029$ 和 $I_1 : I_{2E(2TO)} = 1.047$ 。

为解释上述实验结果，注意到铁电陶瓷颗粒是多晶结构，通常包含多个电畴，由于 Raman 激光光斑约为 $3\text{ }\mu\text{m}$ ，所得到的 Raman 光谱反映的是所照射颗粒区域电畴的平均信息。未极化试样，每个陶瓷颗粒中电畴取向可认为是随机分布的，没有择优取向。而纵向极化试样，其择优取向与旋转轴的方向相同，平行于入射和散射光的传播方向，而试样中电畴取向在与这个方向垂直的平面内的投影的分布则是随机的。当这两种试样发生绕 z 轴的旋转时，试样的择优取向 (平均电畴取向) 不会发生变化，因此，本研究在图 6a, b 中没有观察到 ZrO_3 的扭转振动模式 ($E(3TO+2LO)+B_1$) 和 O-Zr-O 的弯曲振动模式 ($E(2TO)$) 的峰强的变化。由于切向极化试样电畴的择优取向垂直于偏振的入射和散射光的传播方向，当试样绕 z 轴旋转 90° 时，电畴的择优取向相对于偏振的入射和散

射光发生了变化，所以在图 6c 中观察到 ZrO_3 的扭转振动模式和 O-Zr-O 的弯曲振动模式的峰强的变化。

由实验 2 的设置 (见图 5b) 可见，外电场方向平行于 y 轴，随着外电场强的增加，试样的择优取向将越来越偏向 y 方向。由于随着外电场强度的增加，试样的择优取向不断变化，试样的 Raman 谱将发生变化。图 7 给出了未极化、纵向极化和切向极化 PLZT 样品在外电场作用下波数为 $100\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ 的原位 Raman 谱随电压的变化。图中箭头方向表示随外加电场强度 E 增加 Raman 谱变化的方向。由图可见，随着外加电场强度的增加，波数 $100\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ 范围内的 Raman 谱强度逐渐降低。图 8 给出了这 3 个试样的 $E(3TO+2LO)+B_1$ 和 $E(2TO)$ 软模峰强随外加电场强度变化的下降趋势。由图可见，Raman 光谱中软模 $E(3TO+2LO)+B_1$ 和 $E(2TO)$ 强度随着外加电压的增加都呈现出下降趋势，且不同的预先极化方向的试样的软模 $E(3TO+2LO)+B_1$ 和 $E(2TO)$ 峰强度随电压下降变化的趋势有所不同，说明畴变是与外加电场的大小及样品预极化方向相关联的。

4 结论

根据 Raman 谱技术观测畴变的基本原理，建立了 90° 原位旋转 Raman 谱观测畴变方法，并利用该方法考

察了 PLZT 铁电陶瓷材料在电场作用下的原位 Raman 谱变化,证实了试样的择优取向(试样颗粒平均电畴取向)的变化将导致 Raman 谱的变化.另外,通过原位实验装置,观察了在外电场作用下 PLZT 陶瓷颗粒的 Raman 谱随电场强度变化的趋势,再次证实了试样颗粒的择优取向的变化与 Raman 谱变化的相关性.

参考文献

- [1] Zhang Y, Chen Z W, Cheng X, Zhang S. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 1299
(张颖, 陈志武, 程璇, 张飒. 金属学报, 2004; 40: 1299)
- [2] Chen Z W. *Doctor's Dissertation*, Xiamen University, 2003
(陈志武. 厦门大学博士学位论文, 2003)
- [3] Tan X L, Xu Z K, Shang J K. *Mater Sci Eng*, 2001; A314: 157
- [4] Zhong W L. *Physics of Ferroelectrics*. Beijing: Science Press, 1996: 155
(钟维烈. 铁电物理学. 北京: 科学出版社, 1996: 155)
- [5] Zhang G Y, Lan G X, Wang Y F. *Spectroscopy of Lattice Vibrations*. Beijing: Higher Education Press, 2001: 195
(张光演, 蓝国祥, 王玉芳. 晶格振动光谱学. 北京: 高等教育出版社, 2001: 195)
- [6] Fang R C. *Spectroscopy of Solids*. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2001: 282
(方容川. 固体光谱学. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001: 282)
- [7] Wright G H. *Light Scattering of Solids*. New York: Springer, 1962
- [8] Burns G, Scott B A. *Phys Rev Lett*, 1970; 23: 167
- [9] Burns G, Scott B A. *Phys Rev Lett*, 1970; 23: 1191
- [10] Burns G, Scott B A. *Phys Rev*, 1973; 7B: 3088
- [11] Fontana M D, Idrissi H, Kugel G E, Wojcik K. *J Phys Condens Matter*, 1991; 3: 8695
- [12] Pasto A E, Condrate R E. *J Am Ceram Soc*, 1973; 56: 436
- [13] Bismayer U. *Phase Transit*, 1990; 27: 211