

原位 Raman 光谱技术研究 PLZT 铁电陶瓷相变

张 颀^{1,2}, 刘 莹¹, 刘怡萱¹, 程 璇^{1,2}, 张 颖^{1,2}

(1. 厦门大学 材料学院 材料科学与工程系, 厦门 361005; 2. 福建省特种先进材料重点实验室, 厦门 361005)

摘 要: 采用传统固相反应法制备了原子比 Zr/Ti≈52/48, 掺杂少量镧的锆钛酸铅(PLZT)铁电陶瓷材料, X 射线衍射分析表明得到的陶瓷粉末样品为纯钙钛矿相。对 PLZT 铁电陶瓷材料进行不同温度下的原位 Raman 谱观测, 得到了各 Raman 特征谱的频率和峰强随温度的变化规律。结果表明, 从-200℃升温至 600℃过程中, 准同型相界附近的 PLZT 铁电陶瓷分别发生了两种相变: 在 0℃发生了单斜相到四方相的转变, 而在 350℃发生了四方相到立方相的转变; 并且, 在-150℃和 250℃附近还可能分别发生低温单斜相到高温单斜相和混合相的相变。

关 键 词: PLZT 铁电陶瓷; 相变; 准同型相界; 原位 Raman 光谱

中图分类号: TB321 文献标识码: A

Phase Transitions in PLZT Ceramics Observed by *In-situ* Raman Spectroscopy

ZHANG Sa^{1,2}, LIU Ying¹, LIU Yi-Xuan¹, CHENG Xuan^{1,2}, ZHANG Ying^{1,2}

(1. College of Materials, Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Fujian Provincial Key Laboratory of Advanced Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The PLZT ceramics (atomic ratio Zr/Ti≈52/48, doped with small amounts of La) were prepared by conventional solid state reaction technique and identified to be pure perovskite phase by XRD. To observe the phase transition in the PLZT ceramics, the *in-situ* Raman spectra were measured at different temperatures. Accordingly, the variations of characteristic Raman shifts and intensities of the modes with temperatures were obtained. It is confirmed that two types of phase transitions near morphotropic phase boundary (MPB) occurred at 0℃ from rhombohedral to tetragonal and at 350℃ from tetragonal to cubic, in the temperature range from -200℃ to 600℃. What's more, the phase transitions for rhombohedral from low- to high-temperature phases and mixed phases may take place near -150℃ and 250℃, respectively.

Key words: PLZT ferroelectric ceramics; phase transition; near morphotropic phase boundary; *in-situ* Raman spectroscopy

自 PLZT 铁电陶瓷材料在准同型相界(MPB)附近三方相和四方相之间的单斜相被发现以来, 一直是广大学者的关注对象^[1-3]。单斜相自发极化方向可在[110]面内, 从<001>到<111>方向之间任意取向, 相变的畸变能较小, 容易被极化, 这一现象可以归因于 PZT 陶瓷在 MPB 附近优越的机电响应性能, 但对该相区的特征和本质尚未得到一致认识。

很多研究组采用X射线衍射^[4-5]和红外光谱^[6-7]等实验手段, 对不同成分的PZT铁电陶瓷在MPB附近的相区结构进行了探测与分析, 得到了一些很有意义的结果, 发现MPB附近存在单斜相, 并有高温单斜相与低温单斜相之分, 揭示了低温单斜相(F_M^{LT})→高温单斜相(F_M^{HT})→四方相(F_T)的相变过程。Rossetti等^[7]通过相平衡计算发现PZT在MPB附近存在混

收稿日期: 2013-07-18; 收到修改稿日期: 2013-09-06

基金项目: 国家自然科学基金(51302236); 福建省特种先进材料重点实验室基金(2006L2003)

National Natural Science Foundation of China (51302236); Fujian Provincial Key Laboratory of Advanced Materials (2006L2003)

作者简介: 张 颀(1973-), 女, 博士, 高级工程师. E-mail: zhangsa@xmu.edu.cn

合相, 并通过Gibbs自由能计算获得两相共存的理论相图。Rouquette等^[8]利用不同波长的Raman光谱对 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 的相图进行了研究, 对准同型相界附近的铁电相变行为做出一定解释。Souza等^[9]采用Raman技术研究低温PZT陶瓷在MPB附近三方-单斜-四方的相变顺序, 并在变温过程中观察到三方到单斜和单斜到四方的相变, 但没能给出低温单斜到高温单斜的相变信息。Liu等^[10]观察了PLZT陶瓷材料在室温以上升温过程中Raman光谱变化并进行了相变分析, 但缺少室温以下的相变研究和结果。人们已经对MPB附近共存相结构展开研究, 但目前相关研究只是基于共存相或电致相变的假设及理论计算结果, 而在外场下原位辨别这种共存相或电致相变的手段还很欠缺。

Raman光谱技术研究相变具备外场下原位微区和无损观测等优势^[11], 本工作通过对准同型相界附近的PLZT铁电相变进行原位Raman光谱观测, 获得Raman光谱从 -200°C 升温至 600°C 过程中的变化曲线, 并分析了PLZT的相变过程。

1 实验方法

采用固相反应法制备掺镧 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (PLZT)陶瓷样品。将分析纯氧化铅 PbO 、二氧化钛 TiO_2 、二氧化锆 ZrO_2 按摩尔比称量, 添加 7%的镧(La), 使用超纯水为球磨介质, 采用球磨粒直径分别为 10、7.5、5 mm 的氧化锆球, 比例为 3: 3: 4 进行球磨, 均匀混合后分别在 $900^\circ\text{C}/950^\circ\text{C}$ 的空气中预烧结 2 h, 充分反应生成 PLZT 化合物。经过二次球磨、干燥和造粒陈腐等环节后终烧, 终烧温度为 1200°C , 保温时间为 5 h。得到 PLZT 多晶陶瓷, 呈黄色, 具有典型的陶瓷质地。

采用日本理学公司 Rigaku D/Max-RC 转靶 X

射线衍射仪测试样品的 XRD 图谱。初始晶体结构测定的实验条件为: $\text{CuK}\alpha$ 靶, $\lambda=0.15405\text{ nm}$, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描步长为 $0.02^\circ/\text{step}$, 扫描速度为 $6^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ 。

试样的原位显微 Raman 光谱测试采用美国普林斯顿仪器公司生产的 TriVista CRS557 型三级共焦显微拉曼光谱仪, 入射光源波长为 532 nm, 激光功率为 100 mW。曝光时间为 5 s, 累积 2 次采谱以改善光谱的信噪比, 收集 Raman 信号的透镜为 $\times 50$ 物镜。温度变化由 LINKAM 生产的 THMS600 型高温低温样品台控制, 可以从低温 -200°C 变化到高温 600°C , 温度的波动可以控制在 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 范围以内。

采用 RT 6000 HVS 铁电高压测试系统测试样品的电滞回线, 配合管式炉进行加热控制, 测试温度范围在 $60\sim 360^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 各温度点保温 2 min。在各温度点保温过程中, 采用最大电场强度为 $1300\sim 1500\text{ V}/\text{mm}$ 的标准三角波对样品进行电滞回线测试。

2 实验结果与分析

2.1 XRD 测试

图 1 是步进扫描得到的 PLZT 铁电陶瓷试样粉末的 XRD 图谱, 从其 XRD 全谱观察可知: 试样峰强较强, 峰形清晰, 结晶性良好, 无焦绿石等杂峰, 为纯钙钛矿型结构, 从(002)(200)及(112)(211)峰的分离可初步判断出 PLZT 陶瓷具有典型四方相结构。为了获得试样晶体结构更详细的信息, 利用 PC-GSAS 软件对图 1(a)所示的 XRD 结果进行了精修。如图 1(b), 其中红线为计算结果, 黑色点为观测结果, 粉色标记表示理论峰位, 下方蓝色曲线为实验结果与计算分析结果的偏差曲线。精修结果进一

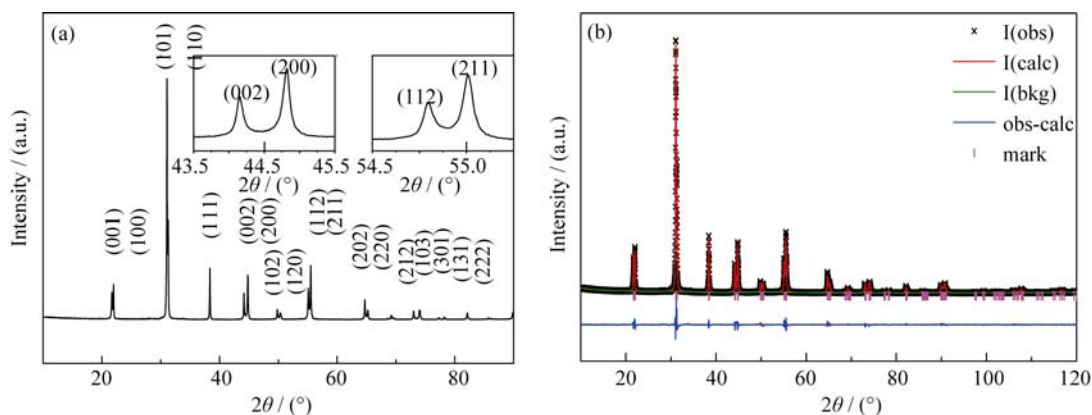


图 1 PLZT 陶瓷样品在室温下的 XRD 图谱(a)和 XRD 精修结果(b)

Fig. 1 XRD patterns (a) and rietveld XRD pattern (b) of PLZT ceramics at room temperature

步表明: 试样的空间群为 $P4\text{mm}$, 为四方相结构, 晶胞参数 $a=b=0.4045\text{ nm}$, $c=0.4101\text{ nm}$, 四方度 $c/a=1.014$ 。在 $2\theta=32^\circ$ 附近计算结果与实验结果偏差较大, 可能是由于试样粉末粒度或装样问题导致粉末有轻微择优取向, 所以该处的峰强偏强。

2.2 Raman 图谱和分峰拟合

实验获得的初始 Raman 图谱(图 2(b))中各谱峰出现严重的宽化和重叠, 这与 PbTiO_3 单晶^[12]出现的尖锐谱峰(图 2(a))明显不同, 这是由于随着 Ti 量的减少和 Zr 量的增加, 铁电陶瓷晶体中的 c/a 比值和四方度逐渐减小, 各谱峰强度逐渐减弱所致。这种宽化和重叠现象将对原位 Raman 峰位和峰强值的分析和讨论造成极不利的影响, 因此本文将对 Raman 光谱进行各光学模的分峰拟合处理。

在分峰拟合之前, 首先对各软模进行分析和指认。铁电材料 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 为典型的钙钛矿 ABO_3 型结构, 高温顺电相时为简立方结构, 空间群为 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}(\text{O}_h^1)$, 其第一布里渊区结构中每一个单胞里有 5 个原子, 故有 15 个晶格振动支, 其中 3 个为声学支, 12 个为光学支。在布里渊区中心, 12 个长波声子模按点群 O_h 的 $3T_{1u}+T_{2u}$ 的不可约表示变换, 其中 T_{1u} 和 T_{2u} 模都是三重简并的, 沿 3 条立方边的位移和振动具有相同的能量。由于长程($q \approx 0$)的静电库仑相互作用降低了 T_{1u} 的简并度, 使 T_{1u} 模又劈裂为二重简并的横光学模 TO 和一个非简并的纵光学模 LO, 其中一个 TO 模就是铁电软模, 它表示正负离子沿 c 轴的同向运动。 T_{1u} 模是红外活性的, 而 T_{2u} 模是非 Raman 活性和非红外活性的; 室温时为四方铁电相, 空间群为 $P4\text{mm}(\text{C}_{4v}^1)$, $3T_{1u}$ 按点群 C_{4v} 的不可约表示变换为 $3A_1+3E$, 都是 Raman 活性和红外活性的。 T_{2u} 模按点群 C_{4v} 变换为 B_1+E , 都是 Raman

活性的。同样, 由于长程静电力的作用使 $3A_1+4E$ 模又分裂为二重简并的横光学模 TO 和一个非简并的纵光学模 LO, 加上 B_1+E 模预计共有 13 个软模出现在 Raman 光谱中。 $A_1(1\text{LO})$ 、 $A_1(1\text{TO})$ 和 $E(1\text{TO})$ 软模由于波数超出了实验仪器的量程, 无法探测, 同时 Raman 光谱中 $E(4\text{LO})$ 和 $A_1(3\text{LO})$ 的 Raman 频移完全重合。对照文献报道的 PbTiO_3 单晶 Raman 图谱^[12]及 PLZT 多晶粉末的软模波数^[8], 因此在拟合函数中选择了 9 个峰对所得光谱进行拟合。

目前, 多晶陶瓷的 Raman 谱图定量分析较困难, 由于观测采用的 Raman 光谱仪器的几何配置和观测材料不同, 因此分析方法上也存在差异。杨凤娟^[13]采用法国 Dilor 公司的 LabRam I 型共焦显微 Raman 光谱仪自带的数据处理软件 Labspec 3.01C packages(Horiba/Jobin-Yvon, Kyoto, Japan), 对工厂生产的 PLZT 多晶陶瓷(掺 Mn、Nb 等)进行分峰拟合处理, 而刘怡萱^[14]采用分峰软件对同一批购买的 PLZT 多晶陶瓷进行分峰拟合处理。本工作采用的 Raman 仪器的几何配置是 $\Gamma z(y\bar{y})\bar{z}$, 在测试范围内能标定的 9 个振动模分别是 $E(1\text{LO})$ 、 $E(2\text{TO})$ 、 B_1+E 、 $A_1(2\text{TO})$ 、 $A_1(2\text{LO})$ 、 $E(3\text{LO})$ 、 $E(4\text{TO})$ 、 $A_1(3\text{TO})$ 、 $A_1(3\text{LO})$, 采用 Origin 7.0 对 Raman 谱图进行拟合, 首先利用 Tools \rightarrow baseline 进行基线的选取, 然后采用 Gaussian-Lorentzian 混合函数进行峰个数的标定, 最后对拟合结果进行调整修正, 最终得到 Raman 光谱分峰拟合的结果, 图 2(b)为典型的 PLZT 铁电陶瓷 Raman 光谱分峰拟合图。

2.3 Raman 光谱变化和相变分析

图 3 给出了样品的 Raman 光谱图随温度发生的变化, 从图中可以看出, 在 -200°C 到 600°C 的整个温度变化区域, 无论是零度以下的低温区域, 还是

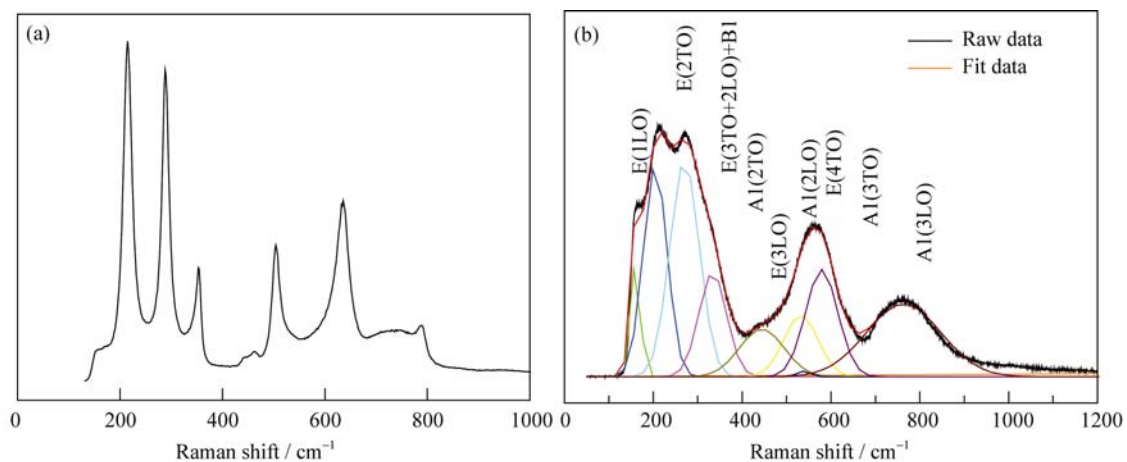


图 2 PbTiO_3 单晶 Raman 光谱(a)和 PLZT 陶瓷原位 Raman 拟合光谱(b)

Fig. 2 Raman spectra of PbTiO_3 single crystal (a) and Fitting curves of the *in-situ* Raman spectra for PLZT ceramics (b)

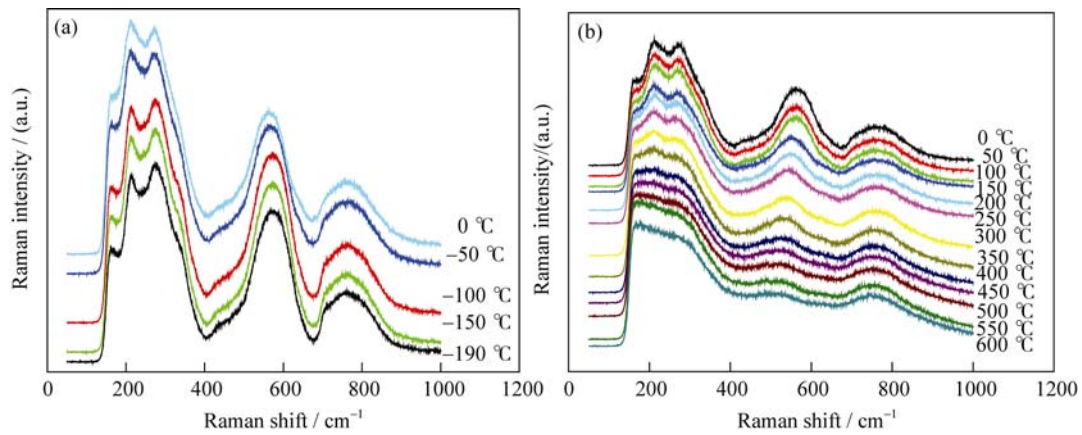


图 3 PLZT 样品在低温(a)和高温(b)的原位 Raman 图谱

Fig. 3 Raman spectra of PLZT at (a) low temperature and (b) high temperature

零度以上的高温区域, Raman 光谱图中各光学模的形状、峰强和峰位都发生了明显变化。低温时, 700 cm⁻¹处有一明显的小的尖峰, 但是到了室温及其以上温度, 此尖峰消失, 暗示着晶体结构对称性的变化。在高温区 576 cm⁻¹处 Raman 谱峰的峰宽随着温度的上升逐渐变宽, 且峰形也发生明显的变化。

将获得的 Raman 光谱图进行分峰拟合后, 进一步实验数据分析, 获得 Raman 光谱图中分峰所得各光学模的频率和峰强随温度的变化曲线, 如图 4(a)和(b)所示。由图 4 可见, Raman 光谱中各光学模的峰位和强度都是温度的灵敏函数。Raman 光谱中各光学模的峰位和强度在升温过程中发生了不同特征的变化, 对应了相图中不同相变。

图 4(a)中高温区 350 °C 附近, 有 4 个具有四方相特征的光学模峰位移动与其他光学模合并, E(1LO)模合并入邻近的 E(2TO)模、A1(2TO)模合并入邻近的 B1+E 模、A1(2LO)模合并入邻近的 E(3LO)模, A1(3TO)模合并入邻近的 E(4TO)模, 从而显示出铁电-顺电相变特征(F_T→P_C), 并对应了相图中在

360 °C 的居里温度(T_C)。由于各光学模的合并效应, 所以选择最后合并后独立的 4 个光学模 E(2TO)、B1+E、E(4TO)和 A1(3LO)最为分析对象, 图 4(b)中发现各光学模强度在 350 °C 逐渐减弱趋于退化, 说明各光学模对应的晶格振动和结构对称性变化以及极化效应的逐渐消退, 也对应了铁电-顺电相变。值得提出的是, 理论上当温度上升至 T_C, 高温顺电相(P_C)对称性属于 Pm3m(O_h¹), 光学模 3T_{1u}+T_{2u} 不具备 Raman 活性, 观测不到 Raman 峰, 但实验结果表明在 T_C 点以上仍然存在 Raman 峰。这是由于尽管高温顺电相的宏观结构对称性属于立方 O_h 点群, 但由于 Ti⁴⁺离子和 Zr⁴⁺的随机分布并非位于原胞中心不动, 而是等几率地沿着氧八面体的八个体对角线 <111> 的方向作无序运动; 同样, Pb 和 O 离子也分别等几率地沿着 <110>、<001> 方向作无序运动, 长时间来看仍保持 O_h 点群对称性, 但某一时刻, 反演中心消失, 其局域结构对称性低于 O_h, 对称性下降, 导致在高温顺电相也能观察到 Raman 活性模的存在。

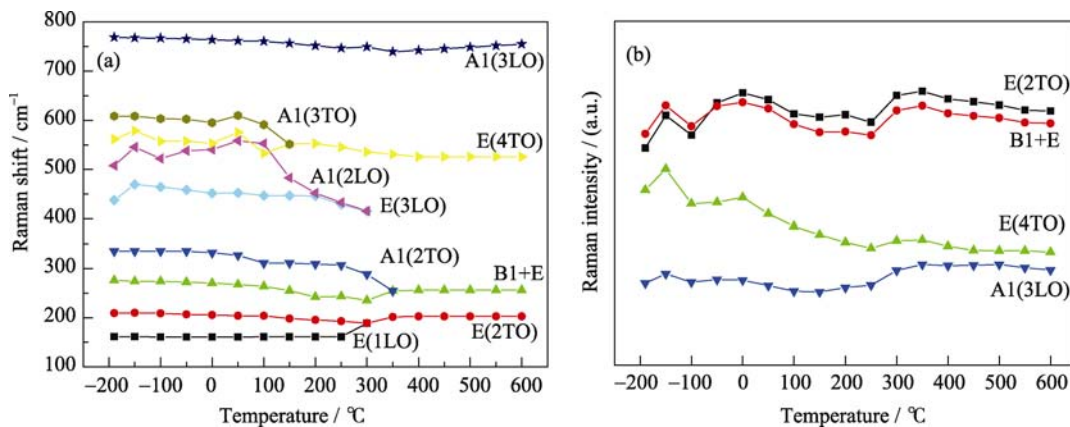


图 4 PLZT 陶瓷样品的 Raman 光谱中各特征光学模的频率(a)和峰强(b)随温度的变化曲线

Fig. 4 Change of spectra frequency (a) and intensity (b) of each optical mode with temperature for PLZT ceramics

在高温与低温之间的 0°C 附近, 光学模 B1+E、A1(2LO)、E(4TO)、A1(3TO) 的峰位在图 4(a) 中开始出现明显的移动, 同时图 4(b) 中 E(2TO)、B1+E、E(4TO) 和 A1(3LO) 各光学模的强度也出现了突变, 样品是准同型相界(MPB)附近的成分, 对照 MPB 的相图^[1]中在 T_c 温度以下 0°C 附近存在过渡单斜相 F_M 向四方相的相变温度线, 所以这一突变很可能对应单斜相到四方相的相变($F_M \rightarrow F_T$)。

进一步分析图中的信息还能获得中间相的相变行为, 在 250°C 附近, 图 4(a) 中 4 个特征光学模的峰位都向低波位方向的明显移动, 包括 E(2TO)、B1+E、E(4TO)、A1(3LO), 这些变化在图 4(b) 中也得到了体现, 4 个光学模 E(2TO)、B1+E、E(4TO) 和 A1(3LO) 的强度在 250°C 附近都出现了曲折和转变, 这说明在升温过程中, 除了发生铁电-顺电相变之外, 还有发生其他相变, 其相变点与理论计算^[4] PLZT 陶瓷样品的 F_M+F_T 混合相转变为 P_C+F_T 相的相变温度非常接近。

另外, 在低温区 -150°C 附近, 图 4(a) 中 3 个特征光学模 A1(2LO)、E(3LO)、E(4TO) 的峰位, 和图 4(b) 中各光学模的强度, 都出现了明显的曲折和突变, 显然样品在此温度附近结构发生了变化, 对应 MPB 相图^[1]在该温度区域应该以单斜相形式存在, 而这种现象与文献[4]报道的单斜相从低温相到高温相的相变温度对应, 所以可以认为这一突变有可能对应低温单斜相到高温单斜相的转变($F_M^{LT} \rightarrow F_M^{HT}$)。由此从升温过程中的原位 Raman 光谱变化区分出低温单斜相和高温单斜相, 并证实了低温单斜相到高温单斜相转变的存在。

为了证实 Raman 光谱观测相变, 进一步分析图 5 的电滞回线测试结果, 图中显示出 $60\sim 360^{\circ}\text{C}$

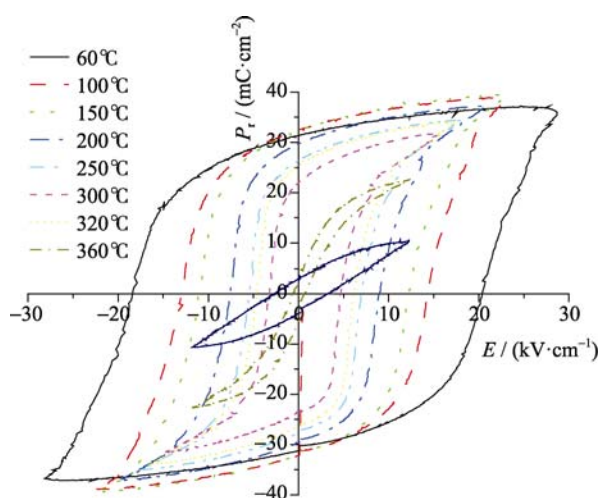


图 5 PLZT 样品电滞回线随温度的变化

Fig. 5 Hysteresis loops of PLZT at different temperatures

温度区间在不同温度下铁电材料的极化强度 P_r 随外加电场强度 E 的变化关系曲线。 360°C 时样品完全丧失滞回特征, 说明在 360°C 时铁电性完全消失, 而在 250°C 样品的电滞回线虽然随温度升高有所萎缩, 但依然具有铁电性^[14]。由此可推测 250°C 温度附近的相变为铁电混合相内部各相之间相互混合转化, 也就是单斜相和四方相的混合相到四方相和立方相的混合相的相变($F_M+F_T \rightarrow P_C+F_T$)。以上从样品的电滞回线测试证实了部分 Raman 光谱观测相变的结论, 而在 $60\sim 360^{\circ}\text{C}$ 温度区间以外的相变信息还有待于进一步实验证实。

3 结论

用传统的固相反应法制备了高质量的纯钙钛矿结构 $\text{PbZr}_{52}\text{Ti}_{48}\text{O}_3$ (PZT) 多晶陶瓷。应用原位 Raman 光谱技术实现对 PLZT 铁电陶瓷的相变观测。通过分峰拟合方法, 得到了各光学模的峰强和频率随温度的变化规律, 研究了样品随温度变化的各相变行为。结果表明, 准同型相界附近的 PLZT 铁电陶瓷在升温过程中分别在 -150°C 、 0°C 、 250°C 和 350°C 四个温度点附近发生了低温单斜相到高温单斜相、单斜相到四方相的转变, 混合相转变以及四方相到立方相的转变。

参考文献:

- [1] NOHEDA B, GONZALO J A, CROSS L E, *et al.* Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$. *Physical Review B*, 2000, **61**(13): 8687–8695.
- [2] MISHRA S K, SINGH A P, PANDEY D. Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(12): 1707–1709.
- [3] JENS KREISEL, BEATRIZ NOHEDA, BRAHIM DKHIL. Phase transitions and ferroelectrics: revival and the future in the field. *Phase Transitions*, 2009, **82**(9): 633–661.
- [4] NOHEDA B, COX D E, SHIRANE G, *et al.* Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. *Physical Review B*, 2001, **63**: 0141031–1–9.
- [5] BOUZID A, BOURIM E M, GABBAY M, *et al.* PZT phase diagram determination by measurement of elastic moduli. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25** (13): 3213–3221
- [6] GUARANY C A, YUKIMITU K, MORAES J C S, *et al.* Structural phase transitions of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ ceramic: an infrared spectroscopy study. *Ferroelectrics*, 2006, **337**(1): 145–151.

- [7] ROSSETTI G A, ZHANG W, KHACHATURYAN A G. Phase co-existence near the morphotropic phase boundary in lead zirconate titanate ($\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$) solid solutions. *Applied Physics Letters*, 2006, **88**: 072912-1-3.
- [8] ROUQUETTE J, HAINES J, BORNAND V, *et al.* Use of resonance Raman spectroscopy to study the phase diagram of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 2006, **73**: 224118-1-5.
- [9] LIMA K C V, SOUZA F A G, AYALA A P, *et al.* Raman study of morphotropic phase boundary in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ at low temperatures. *Phys. Rev. B*, 2001, **63(18)**: 184105-1-5.
- [10] LIU Y X, CHENG X, ZHANG Y. Phase transitions near morphotropic phase boundary in PLZT ceramics observed by *in situ* Raman spectroscopy. *Acta Metallur. Sinica*, 2008, **44(1)**: 29-33.
- [11] KOZIELSKI L, BUIXADERAS E, CLEMENS F, *et al.* PZT microfibre defect structure studied by Raman spectroscopy. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2010, **43(41)**: 415401.
- [12] BURNS G, SCOTT B A. Raman studies of underdamped soft modes in PbTiO_3 . *Physical Review Letters*, 1970, **25(3)**: 167.
- [13] YANG FENGJUAN. *In-Situ* Spectroscopic Analysis of Domain Switching in Ferroelectric Ceramics. Xiamen: Xiamen University PhD Thesis, 2010.
- [14] LIU YIXUAN. *In-situ* Observation on Domain Switching under a DC Electric Field and Phase Transition of PLZT Ferroelectric Ceramics *via* Raman Spectroscopy. Xiamen: Xiamen University Master Thesis, 2006.