

文章编号:1004-5929(2012)01-053-06

## 原位 Raman 光谱技术应用于铁电陶瓷畴变 与电疲劳研究

张 颀, 程 璇, 张 颖\*, 刘怡萱

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

**摘 要:** 基于铁电陶瓷材料  $90^\circ$  畴变导致 Raman 光谱变化的原理, 自行设计并搭建了铁电材料原位测试分析和数据采集系统, 通过与 Raman 光谱仪的联用, 利用特制的样品旋转装置, 从实验上证实在外加电场作用下铁电材料中的  $90^\circ$  畴变使平均电畴的择优取向发生改变, 从而导致 Raman 光谱强度的变化, 利用铁电材料原位测试分析和数据采集系统, 实现了外加电场作用下或电疲劳作用下同时进行铁电陶瓷材料畴变的原位 Raman 观测及原位电滞回线的测试。结果表明原位 Raman 光谱技术可应用于铁电材料的电致畴变和电疲劳研究。

**关键词:** Raman 光谱技术; 原位观测; 铁电陶瓷; 畴变

**中图分类号:** TB321      **文献标识码:** A

## Applications of in-situ Raman Spectroscopy in Domain Switching and Fatigue behavior of PLZT Ferroelectric Ceramics

ZHANG Sa, CHENG Xuan, ZHANG Ying\*, LIU Yi-xuan

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

**Abstract:** In this paper, an experimental apparatuses for *in-situ* observation of  $90^\circ$  domain switching at micro scale and a testing system consisting of electric loading, hysteresis loop measurement as well as the data acquisition system for *in-situ* study of ferroelectric property under the applications of external electric fields and during the process of electric fatigue were designed and constructed. The analysis method was established based upon the principle of Raman spectroscopy. The  $90^\circ$  rotation experiment confirmed that  $90^\circ$  domain switching would change the average preferred orientation of domains in ferroelectric materials and ultimately lead to changes of the Raman intensity. Accordingly, the electric-induced  $90^\circ$  domain switching and electric fatigue behavior of ferroelectric materials could be simultaneously studied by in-situ Raman observation and by in-situ measurements of hysteresis loops using the testing system constructed and the technique developed. The varia-

收稿日期: 2011-06-30; 修改稿日期: 2011-09-10

基金项目: 国家自然科学基金(10802070, 10472098)

作者简介: 张颀(1973-), 女, 厦门, 博士, 工程师, 从事铁电陶瓷畴变的观测和疲劳失效机理方向的研究. E-mail: zhangsa@xmu.edu.cn

通讯作者: 张颖, 女, 博士, 讲师. E-mail: yzh@xmu.edu.cn

tions in the intensity of Raman spectra and the changes of hysteresis loop in PLZT ferroelectric ceramics materials under the external electric fields or during the process of electric fatigue were correlated to 90° domain switching. It was demonstrated that 90° domain switching and electric fatigue behavior of ferroelectric ceramics can be probed by *in-situ* Raman spectroscopy.

**Key words:** Raman spectroscopy; *in-situ* observation; ferroelectric ceramics; domain switching

## 1 引言

铁电陶瓷材料的畴变所引起的材料结构变化,是导致材料性能衰变和破坏的原因<sup>[1-3]</sup>,掌握和了解外场作用下铁电陶瓷材料的畴变规律对研究其失效机理、提高可靠性具有重要的理论指导意义。Raman 光谱技术是一种研究铁电材料畴变和微结构变化的无损性、原位、微区的观测方法<sup>[4,5]</sup>。本文基于 Raman 光谱学原理,建立铁电材料 90°畴变的原位 Raman 观测方法,为铁电陶瓷材料的畴变观测建立一种可行的原位观测技术。在此基础上,通过 Raman 仪器联用直流电加载、电疲劳加载和铁电性能测试等仪器装置,实现了外电场作用下掺镧锆钛酸铅(PLZT)铁电陶瓷材料微观结构与物理性能的原位观测和分析,从而将 Raman 光谱技术发展成一种具备对材料中 90°畴变进行原位观测和表征的实验方法,为表征和探索铁电材料外场作用下的畴变规律以及为探明材料的疲劳失效机理奠定关键的科学技术和理论基础。

## 2 基本机理及实验方法

Raman 光谱是一种散射光谱<sup>[6,7]</sup>。在宏观理论处理连续介质的光散射问题时,通常把单个原子的感应偶极矩叠加成宏观极化矢量。单晶散射体的散射光感应极化强度  $\vec{P}_s$  可近似表示成:

$$\vec{P}_s \approx \epsilon_0 \left[ \chi(0) + \frac{\partial \chi(u)}{\partial u} \Big|_{u=0} \vec{u} \right] \vec{E}_i \quad (1)$$

式中  $\frac{\partial \chi(u)}{\partial u} \Big|_{u=0}$  称为极化率导数,一般认为与光的 Raman 散射相关。注意到本工作中所采用的 PLZT 陶瓷试样为多晶材料,其颗粒尺寸为 3

~ 5  $\mu\text{m}$ ,而 Raman 激光光斑尺寸为 1~3  $\mu\text{m}$ 。实验中利用显微装置来精确定位激光光斑照射点,使其位于陶瓷颗粒中间,以避免晶界对实验结果的干扰,当 Raman 激光定位照射材料表面时,所得到的 Raman 光谱应该反映所照射颗粒区域所有覆盖电畴的平均信息。多晶散射体的畴变意味着平均电畴取向改变,从而改变散射体

的平均感应极化率导数  $\frac{\partial \chi(u)}{\partial u} \Big|_{u=0}$ ,使散射体的 Raman 散射光强度发生变化。

Raman 光谱做偏振谱测量时,必须在外光路中插入偏振元件。加入偏振旋转器可以改变入射光的偏振方向,在光谱仪入射狭缝前加入检偏器,可以改变进入光谱仪的散射光的偏振。合理选择入射光和散射光的偏振方向,可以定向地观测某些振动模的拉曼散射光谱,这对于理论和实验分析都是很有意义的。在 Raman 光谱的测量中,可以采用三种偏振散射配置,其中一种就是不加检偏器,即散射光的偏振方向沿各个方向;第二种配置是 VV 偏振,即入射和散射光的偏振方向相互平行;第三种配置是 VH 偏振,即入射和散射光的偏振方向相互垂直。

图 1 给出了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得到的 PLZT 未极化试样在不加检偏器配置下典型 Raman 谱图。Raman 光谱仪激光器是 TEM00(线偏振激光器),激光器出口是垂直方向偏振光。测试偏振信号时,当光谱仪入射狭缝前的检偏器垂直方向放置时对应 VV 偏振配置;检偏器旋转 90°后对应 VH 偏振配置。本文研究的 PLZT 试样为典型四方相掺镧锆钛酸铅多晶陶瓷材料,Zr:Ti  $\approx$ 53:47,平均晶粒尺寸约为 3~5  $\mu\text{m}$ ,一般 Raman 光斑尺寸约为 1~3  $\mu\text{m}$ ,这样可以保证测试时激光束尽可能落在试样的

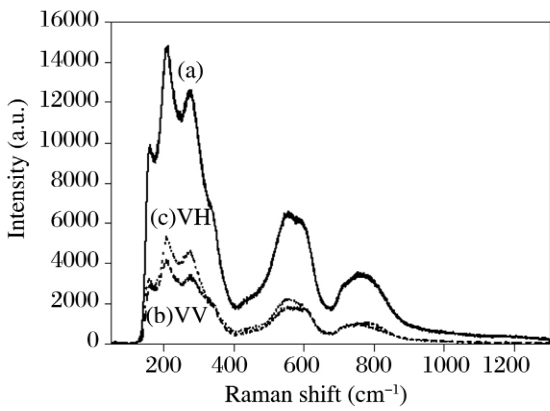


Fig. 1 Raman spectra of PLZT collected with (a) No polarization (b) VV polarization (c) VH polarization

晶粒上,避免晶界的影响。分别对不加检偏器及加检偏器的 VV 偏振(图 1b)及 VH 偏振(图 1c)的 Raman 光谱图进行了比较发现,加入偏振片后,Raman 光谱强度明显降低,尤其是在 VV 偏振配置下其 Raman 光谱强度最低。由此可见,通过改变 Raman 光谱偏振取向,将发生 Raman 空间位置的变化,从而导致 Raman 散射光强度发生变化。

### 3 90°旋转 Raman 光谱原位观测

为了证实 Raman 光谱技术能够原位观测铁电材料的畴变,特制了试样旋转装置并进行了 90°原位旋转实验,详细测试方法见文献<sup>[8]</sup>。分别选择预先未极化、纵向极化和切向极化 PLZT

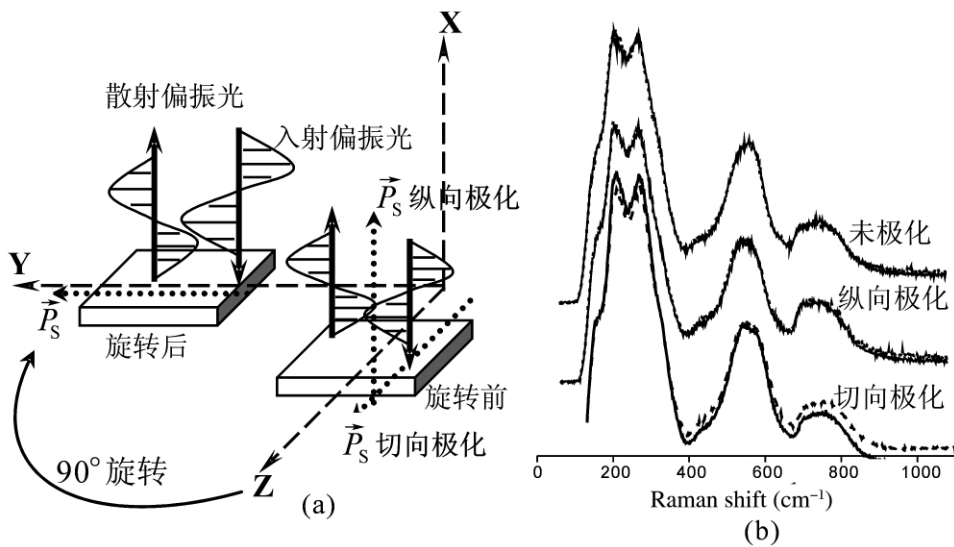


Fig. 2 Raman spectra of PLZT before and after 90° *in-situ* rotation (a) rotating apparatus (b) Raman spectra before(—) and after(---) rotation

试样,利用图 2(a)中的 90°旋转装置,得到不同预先极化 PLZT 试样在 90°原位旋转前、后的 Raman 光谱,如图 2(b)所示。

在未极化试样中,每个陶瓷颗粒中电畴取向是随机分布的,因而宏观上电畴没有择优取向;在纵向极化试样中,其平均电畴取向垂直于试样表面,宏观上电畴取向在试样表面平面内的投影的分布因而是随机的,没有择优取向。因此,这两种试样在发生绕着与试样表面垂直的轴旋转前后,平均电畴取向均不会发生变化,也就是 Raman 散射体中平均电畴取向相对于 Raman

入射和散射偏振光,其空间位置不发生改变,因此试样在 90°原位旋转前后 Raman 光谱强度不发生变化。与此相反,由于切向极化试样平均电畴择优取向在试样表面内,当试样发生平面内 90°原位旋转时,试样平均电畴择优取向将发生 90°的旋转变,因此试样在 90°原位旋转前后 Raman 光谱强度将发生改变。

90°原位旋转实验结果有效地证实了 Raman 散射光强度与散射体的平均电畴空间取向是密切相关的,利用图 2(a)所示的旋转装置测得的 Raman 光谱变化能原位、灵敏地反应铁电材料

中的  $90^\circ$  畴变。当试样中平均电畴取向与 Raman 偏振方向一致时(对应图 2(a)中旋转后位置), Raman 光谱强度会呈现增强效应。而当试样中平均电畴取向与 Raman 偏振方向相互垂直时(对应图 2(a)中旋转前位置), Raman 光谱强度呈现降低效应。

#### 4 电致畴变和电疲劳 Raman 光谱原位观测

基于以上的理论分析和实验观测,建立了铁

电材料外场作用下畴变的 Raman 光谱原位观测技术,图 3 所示为自行设计并搭建的铁电材料原位测试分析和数据采集系统原理及实物图,包括可与 Raman 仪器联用的电加载和铁电性能测试等装置<sup>[9]</sup>,利用这个装置,分别对 PLZT 试样进行直流电加载和电疲劳作用下的 Raman 原位观测<sup>[10]</sup>,同时还可进行铁电性能的原位测试<sup>[11]</sup>。

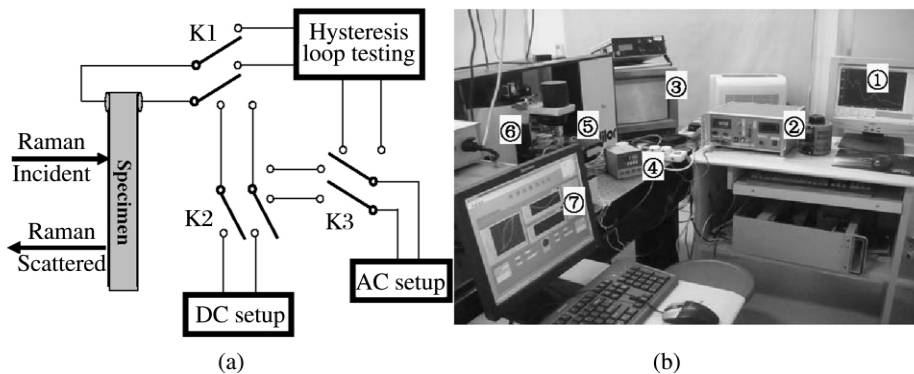


Fig. 3 Testing system of Raman instrumentation combined with DC / AC setup and Hysteresis loop testing

(a) principle sketch (b) physical sketch

(b) including: ① Raman section; ② DC / AC setup; ③ PLZT observation position;

④ In-situ temperature measurement; ⑤ PLZT sample; ⑥ Raman spectroscopy; ⑦ Hysteresis loop testing

利用图 3 实验装置,选取预先未极化和极化 PLZT 试样,在不加电场、外加电场小于、等于和高于矫顽场时分别进行原位 Raman 光谱测试,实验结果如图 4 所示。图中可以看出,两种预先极化试样的 Raman 光谱强度随外加电场的增加而增大,特别是当外加电场强度大于矫顽场时( $1375 \text{ V/mm}$ ) Raman 光谱强度明显增加,其中未极化试样的 Raman 光谱强度随外加电场的增加较之极化试样更为明显。当外加电场强度小于  $1000 \text{ V/mm}$ (即小于矫顽场)时,两种试样的 Raman 光谱强度变化均不显著。

同样利用图 3 实验装置,试样在 Raman 光谱仪显微监测下,经有效电压为  $700 \text{ V}$  频率为  $50$

$\text{Hz}$  的正弦波交流电(即最高电场强度  $1237 \text{ V/mm}$ ) 疲劳  $10^5$  次,对疲劳前后的试样进行原位 Raman 观测比较,结果如图 5 所示。由图 5(a) 可见,电疲劳后试样的 Raman 光谱强度呈现明显降低的趋势。同时,在电疲劳作用下,利用图 3 实验装置切换到不同疲劳周次( $10^0 \sim 10^5$ ) 下铁电性能的电滞回线测试,结果如图 5(b) 所示,铁电性能的电滞回线中剩余极化强度也随着疲劳周期增加呈现下降趋势。由此可以尝试将铁电材料在电疲劳过程中的畴变和铁电性能衰退行为与 Raman 光谱强度的减弱相关联。原位测试结果的获得将为进一步分析外场作用下铁电材料的畴变规律和疲劳失效机理提供实验依据。

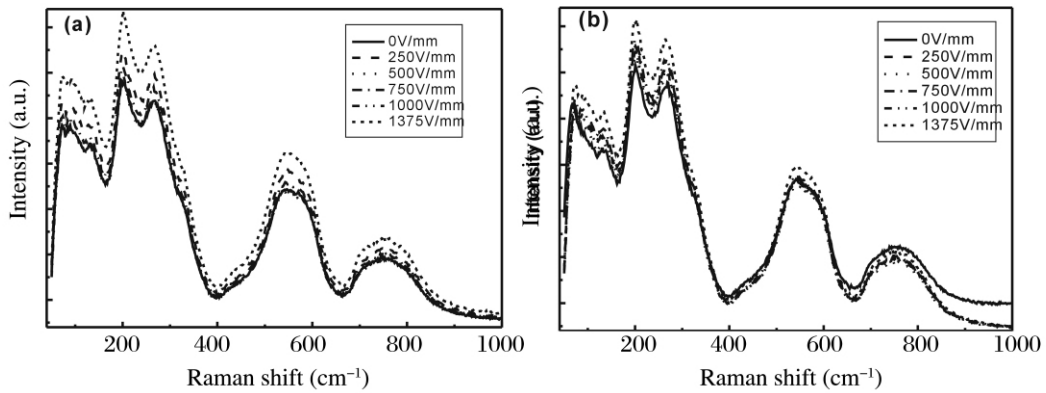


Fig. 4 *in-situ* Raman spectra of PLZT with different intensity of DC field at room temperature (a) unpoled specimen (b) poled specimen

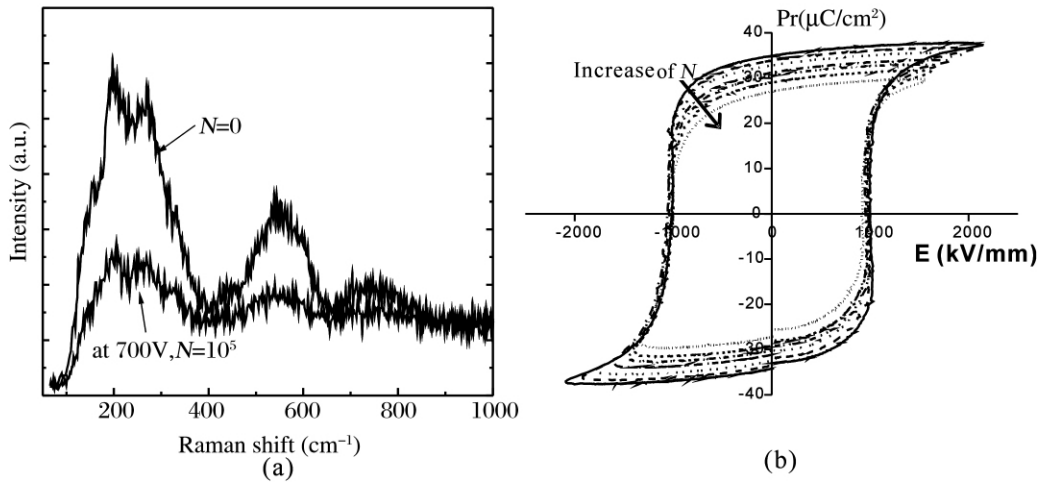


Fig. 5 Electric fatigue behavior of PLZT with *in-situ* Raman observation and Hysteresis loop testing (a) *In-situ* Raman spectra (b) Hysteresis loop

5 结论

本文提出将 Raman 光谱技术作为铁电陶瓷材料 90°畴变的原位观测技术。通过 Raman 仪器联用电加载和铁电性能测试的实验装置,实现外场作用下铁电陶瓷材料微结构的原位观测与物理性能的原位测试,从而将 Raman 光谱技术应用到铁电材料的电致畴变和电疲劳的研究,为掌握铁电陶瓷材料在外场作用下的畴变规律以及探明该材料的疲劳失效机理奠定关键的科学技术和理论基础。

参考文献:

[1] 杨卫. 力电失效学[M]. 清华大学出版社, 2001, 21-128 (Yang wei. Mechatronic reliabilit[M].

Beijing: Tsinghua University Press, 2001, 21-128.)

[2] Hwang H J, Tajima K, Sando M, *et al.* Fatigue behavior of PZT-based Nan composites with fine platinum particles [J]. J. Am. Ceramic. Soc., 1998, 81: 3325-3328.

[3] 钟维烈. 铁电物理学[M]. 科学出版社, 1996, 155-169 (Zhong weilie. Electrical physics[M]. Beijing: Science Press, 1996, 155-169.)

[4] 曾令社, 蒋毅坚, 王荣平. 钛酸钡有序-无序结构相变机制的新证据[J]. 光散射学报, 1995, 7: 109. (Zeng lingzhi, Jiang yijian, Wang rongping. New experimental evidences of order-disorder transitions in barium titanate [J]. The Journal of Light Scattering, 1995, 7: 109.)

[5] 路朋献, 邹文俊, 许德合, 等. 铁掺杂四方、三方两相共存 PZN-PZT 陶瓷的 Raman 散射分析 [J]. 光

- 散射学报, 2007, 19(1): 23—29. (Lu pengxian, Zou wenjun, Xu dehe, *et al.* Analysis of Raman scattering in Fe-doped PZN-PZT ceramics with the Co-existence of tetragonal and rhombohedral [J]. The Journal of Light Scattering, 2007, 19(1): 23—29.)
- [6] 张光演, 蓝国祥, 王玉芳. 晶格振动光谱学[M]. 高等教育出版社, 2001, 195—255. (Zhang guanyan, Lan guoxiang, Wang yufang. The spectroscopy of crystal lattice vibration [M]. Beijing: Higher Education Press, 2001, 195—255.)
- [7] 方容川. 固体光谱学[M]. 中国科学技术大学出版社, 2001, 282—294. (Fang rongchuan. The spectroscopy of solid [M]. Beijing: Science Press, 2001, 282—294.)
- [8] 张颀, 程璇, 张颖. 铁电陶瓷畴变的原位 Raman 谱观测[J]. 金属学报, 2005, 41(6): 663—668. (Zhang sa, Cheng xuan, Zhang ying. In situ Raman spectroscopy observation for domain switching of ferroelectric ceramics [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2005, 41(6): 663—668.)
- [9] 杨凤娟. 铁电陶瓷畴变的原位谱学分析[D]. 厦门大学博士学位论文, 2010. (Yang fengjuan. *In-Situ* Spectroscopic Analysis of Domain Switching in Ferroelectric Ceramics [D]. PhD thesis, Xiamen University, 2010.)
- [10] 刘怡萱. PLZT 铁电陶瓷的相变及直流电场下畴变的原位 Raman 光谱观测[D]. 厦门大学硕士学位论文, 2006 (Liu yixuan. *In-situ* observation on domain switching under a DC electric field and phase transition of PLZT ferroelectric ceramics via Raman spectroscopy [D]. Master thesis, Xiamen University, 2006.)
- [11] 张颀. PLZT 铁电陶瓷畴变的原位 Raman 光谱观测[D]. 厦门大学博士学位论文, 2006. (Zhang sa. *In-situ* observation on domain switching of PLZT ferroelectric ceramics via Raman spectroscopy [D]. PhD thesis, Xiamen University, 2006.)