

钛酸锶钡材料在外加电场作用下的拉曼光谱研究*

张奇伟^{1)2)†} 翟继卫²⁾ 岳振星³⁾

1) (内蒙古科技大学稀土学院, 包头 014010)

2) (同济大学功能材料研究所, 上海 200092)

3) (清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

(2013年7月29日收到; 2013年9月3日收到修改稿)

采用传统的固相反应烧结方法制备 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($0.40 \leq x \leq 0.70$) 陶瓷, 借助于 Raman 散射光谱, 研究了陶瓷样品在不同原位电场作用下 Raman 振动模式的变化, 观察到居里温度附近显著的电场诱导的四方—立方相之间的转变. 结果表明 $A_1(\text{TO}_3)$ 和 $E(\text{TO}_4)$ 两种振动模式与晶体的结构存在密切的联系, 这两种模式源于 O-Ti-O 沿晶格中 c 轴的方向和 ab 面内的振动. $A_1(\text{TO}_3)/E(\text{TO}_4)$ 之间 Raman 峰的相对强度比, 随外加场强的增加明显升高, 顺电相逐渐转变为铁电相, 晶格的畸变越来越明显, 其宏观性能上表现为介电常数的降低, 可调率的增加. 同时对居里温度附近电场诱导的结构相变对顺电相下介电非线性的贡献进行了探讨.

关键词: 钛酸锶钡, Raman 散射光谱, 结构相变

PACS: 77.84.-S, 77.84.Cg, 63.70.+h, 63.20.Pw

DOI: 10.7498/aps.62.237702

1 引言

自从 20 世纪 60 年代晚期到 70 年代早期, 铁电材料被认为在电可调的微波器件中有着潜在的应用前景和发展潜力, 越来越多的科研人员致力于可调介质材料的研究和实用化器件的开发. 2003 年, Tagantsev^[1] 认为位移型铁电体的顺电态或者先兆型铁电体是最理想的材料, 虽然处于铁电相的铁电材料对外加电场的响应较大, 即存在大的介电可调率, 然而由于在外场下铁电畴或极化纳米微区的翻转, 导致材料本身介电损耗的增加. 为此具有环境友好型的 BaTiO_3 基的铁电材料成为了人们关注的对象. 此类铁电材料主要通过 A 位或者 B 位替代的方式进入 ABO_3 晶格形成固溶体, 例如: $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$, $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Sn,Ti})\text{O}_3$ 等^[2-4]. 其中钛酸锶钡 $[(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3]$ 铁电材料因其优越的微波介电特性: 1) 顺电相下低的微波损耗; 2) 直流电场作用下高的介电非线性 (即可调率); 3) 无驰豫特性,

从而使得 $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ 材料在研究和开发高可靠性 (低介电损耗) 可调微波器件方面有一定的优势, 而且, 当 Ba^{2+} 离子的含量通常位于 0.4—0.7 之间时, 介电性能 (介电常数、可调率和介电损耗) 间的调控最佳. 其中铁电材料的介电非线性作为一个非常关键的性能参数, 成为人们研究和关注的焦点.

铁电材料在外加直流偏置电场的作用下, 其介电常数随外加电场强度呈现非线性变化. 这种介电非线性特性的强弱通常用介电常数的变化率 T (或可调率) 来表示:

$$T = \frac{\epsilon_r(0) - \epsilon_r(E)}{\epsilon_r(0)} \times 100\%, \quad (1)$$

其中 $\epsilon_r(0)$, $\epsilon_r(E)$ 分别为铁电材料在未加直流偏置电场和加直流电场 E 时的介电常数. 目前, 对于陶瓷直流偏置电场下介电非线性机理的研究尚不够成熟, 研究的热点主要集中在对钙钛矿结构顺电相的介电非线性机理的研究, 基本上可以定量地来描述它的介电非线性机理, 并得到了研究者的认可^[5]. 同时, 钟维烈等人在 Johnson 提出的理论基础上, 通

* 内蒙古科技大学创新基金 (批准号: 2012NCL002)、清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室 (批准号: KF201308) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2009CB623302) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zqw8000@imust.cn

过弹性吉布斯自由能公式和对参量的适当修正, 得出了介电常数在高电场作用下的变化关系, 与实验结果几乎完全符合, 同时利用修正的公式可以更好的表征弛豫铁电体在电场下的介电非线性特征^[6-8]. 然而对于钙钛矿陶瓷铁电相和居里温度附近介电非线性机理的研究还很不充分. 尤其对于铁电材料在居里温度附近, 由于相变峰的弥散, 使铁电相和顺电相共存, 铁电相的畴主要为微畴, 随外加偏置电场的增加, 微畴中偶极子转动受到抑制, 畴壁的振动被钉扎, 从而引起介电常数的降低. 然而, Diamond^[9] 认为居里温度附近的介电非线性行为主要由于电场诱导的材料相变温度的升高, 使得部分晶粒从顺电态逐渐转变为铁电态, 而偶极子的转动对介电常数的贡献很小. 因此居里温度附近的介电常数非线性可能来自于不同的机理, 总的来说, 有三个重要的因素引起介电非线性行为, 1) 铁电微畴中偶极子的转动; 2) 顺电相中 Ti^{4+} 的非谐性相互作用; 3) 电场诱导的顺电 - 铁电相变. 因而, 在居里温度附近, 外加直流电场产生大的介电非线性响应, 具有较高的可调率, 其原因主要归结于电场诱导的结构相变^[9]. 如何观察电场诱导的结构相变, 建立结构与介电性能之间的关系成为进一步研究介电非线性机制急需解决的问题.

Raman 散射光谱在研究物质结构尤其晶体结构、相变、分子振动、晶体结构的有序度、局部晶格的畸变等方面是一种非常好的探测、分析工具, 尤其在 BaTiO_3 基铁电材料的相变研究中起到了非常重要的作用^[10-12]. 在 Akimov 等人^[13] 报道的 SrTiO_3 异质结薄膜中, 发现了电场诱导的软模硬化, 并且软模频率的依赖特性与介电非线性规律完全一致, 从而认为介电非线性归结于场诱导的软模硬化, 然而在上述的研究中除了软模频率外并没有观测到其他声学模式在外加电场下的变化. Bouyanfif 等^[14,15] 在对 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜在外电场作用下的拉曼散射研究中, 同样没有观测到声学模式的任何变化. 原因可能源于其应用的电场 (36 kV/cm) 不足以引起晶格发生畸变. BaTiO_3 基的铁电材料在外加直流电场的作用下会改变离子的位置和晶格的振动, 导致局部晶格发生畸变, 因而 Raman 散射光谱非常适于研究 BaTiO_3 基材料在外加电场下引起的结构改变, 而块体的材料和薄膜相比可能更适合于电场作用下的拉曼散射研究. 因此, 通过 Raman 散射光谱探究 BaTiO_3 基陶瓷材料有电场引起的结构相变, 将有助于理解介电非线性的内在机理.

因此, 在本文中以 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($0.40 \leq x \leq 0.70$) 陶瓷作为研究对象, 采用 Raman 散射光谱分析 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 陶瓷分别处于铁电相、居里温度附近、顺电相区域在外加原位直流电场作用下的结构相变. 希望能够更好地理解介电非线性与结构相变之间的关系. 目前, 此方面的研究还未见详细报道.

2 实验过程

高纯的 BaTiO_3 (99.9%, 100 nm, 山东国瓷) 和 SrTiO_3 (99.9%, 100 nm, 山东国瓷) 原料用于合成 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($0.40 \leq x \leq 0.70$) 陶瓷样品. 按照化学计量比称取适量的起始原料, 将其置于盛有酒精和铅球的尼龙球磨罐中球磨 24 h, 出料烘干后在 1100 °C 预烧 2 h, 研磨后经过二次球磨, 出料烘干后采用 8% 的聚乙烯醇粘结剂进行造粒, 在 10 MPa 压力下, 制备出直径为 10 mm, 厚度为 1 mm 的生坯片, 样品在 1350 °C (4 h) 烧结成瓷.

采用德国 Bruker 公司 D8 Advanced X 射线衍射 (XRD) 仪表征样品的相结构. 利用 E4980A 型 LCR 阻抗分析仪测试样品的介电性能. Raman 散射光谱的测试采用法国 HORIBA 公司生产的 LABRIM-1B 型显微拉曼光谱仪, 采用输出功率为 3 mW 的 He-Ne 激光器, 激发光源波长为 632.8 nm, 光斑尺寸约为 10 μm . 本实验中研究的陶瓷样品厚度约为 ~ 0.1 mm, 利用离子溅射仪在样品的上下表面镀上金电极, 测试 Raman 散射光谱时, 外加直流电场的方向与 Raman 激光束方向垂直. 变温拉曼测试则是在 Linkam THMS600 型精密控温平台上完成, 利用 LNP94 型的液氮冷凝器进行降温, 通过 TP94 控温装置进行精确控温, 升温速度 5 °C/min, 到达测试温度时保温 2—3 min.

3 结果和讨论

图 1 为 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$) 陶瓷样品的 XRD 图谱. 通过与标准的衍射谱图分析可知, 在所有组分范围内, 可以明显的观测到单相钙钛矿结构的存在, 没有观测到任何杂相的生成. 其中衍射峰随 x 值得增加向低角度方向移动, 其原因主要归结于具有大离子半径的 Ba^{2+} (1.42 Å, 12 配位) 占据位于 A 位的 Sr^{2+} (1.26 Å, 12 配位) 离子引起晶胞体积膨胀所致^[16].

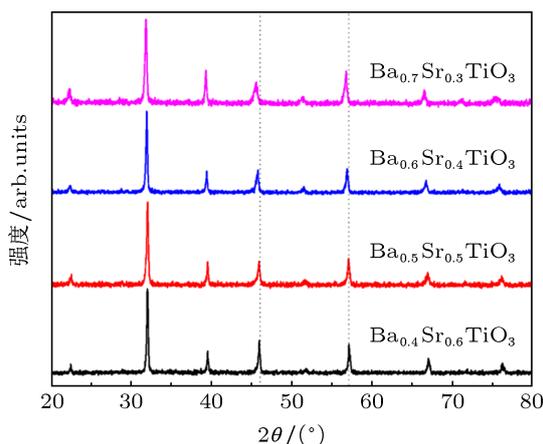


图1 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ($x = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$) 陶瓷样品的 XRD 图谱

表 1 列出了 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ($x = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$) 陶瓷样品在不同直流电场下的介电特性, 测试频率为 10 kHz. 从表中可以明显看出, 未加电场时, 四方相到立方相的转变温度 (居里温度, T_c) 随 Ba 含量的增加逐渐向高温方向移动. 随着场强的增加, 居里温度 (T_c) 呈现向高温方向移动的趋势, T_c 增加的程度与电场的大小呈现一个幂函数的变化关系 ($E^{2/3}$)^[17], 根据朗道的自由能理论 (Landau free energy theory)^[18], 外加电场有利于稳定偶极子局域势能的变化, 使得吉布斯自由能两个最小极值偏离平衡位置, 沿电场的方向诱导一个极化轴, 此时需要更多的热能来克服势垒的降低. 进而引起居里温度向高温方向移动. 在图 2 中给出了具有代表性的 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 陶瓷在外加偏置电场作用下的介电温谱曲线和室温下的介电非线性曲线, 从图中可以明显看出, 随着场强的增加, 介电常数逐渐降低, 介电常数最大值所对应的居里峰逐渐受到抑制、展宽; 其次, 随外加场强的增加, 居里温度 (T_c) 向高温方向移动. 室温下的介电常数随外加场强的增加, 逐渐降低, 介电可调率升高, 呈现显著的介电非线性特征. 同样的现象在其他组分的钛酸锶钡材料中也可以观测到.

在上述介电性能的分析中, 结合文献报道的结果, 研究者普遍认为在居里温度附近, 铁电材料晶体中趋向于形成一些原子簇或微畴, 在其内部, 原子在准平衡位置附近做热振动, 随温度的降低, 晶体中原子的关联程度增加, 相应的原子簇或微畴逐渐长大形成宏畴. 同样在外加电场的作用下, 这些原子簇或微畴也会逐渐长大, 使得越来越多的顺电相转变为铁电相^[19]. 因此在居里温度附近, 形成了铁电相和顺电相共存的状态, 同时这种外加电场引

起的立方相到四方相的结构转变可以通过 Raman 散射光谱进行分析.

表 1 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ($x = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$) 陶瓷的介电性能

样品	$x = 0.4$	$x = 0.5$	$x = 0.6$	$x = 0.7$
$T_c(0 \text{ kV/cm})/^{\circ}\text{C}$	-66.5	-24.3	12.7	30
$T_c(40 \text{ kV/cm})/^{\circ}\text{C}$	-35.1	8.5	47.3	65

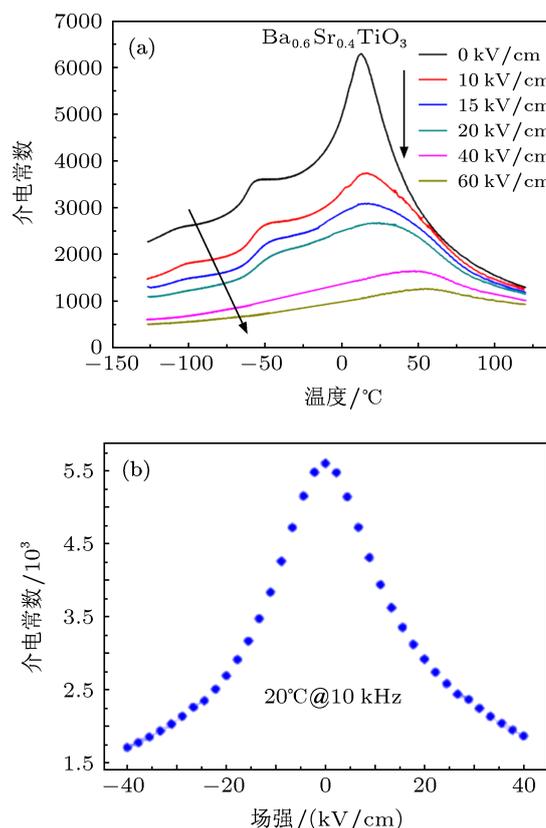


图 2 (a) $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 陶瓷样品的介电常数随温度的变化关系 (10 kHz); (b) 室温下介电常数随直流电场的变化关系

$Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ($x = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$) 陶瓷样品在室温下为 ABO_3 的钙钛矿结构 (空间群为 $Pm\bar{3}m$, O_h) 有 $[TiO_6]^{4-}$ 八面体组成, 每单位晶胞中包含 5 个原子, 因此, 共存在 12 种光学振动模式, 3 种声学振动模式. 其中 12 种光学支属于 $3F_{1u} + 1F_{2u}$ 的不可约变换, 每一个 F_u 模式均为三重简并, 在立方相下均无拉曼活性, 然而由于二次 Raman 散射作用, 这些被激发的声子往往被检测到^[20]. 当相变进入到四方相变 ($4mm$) 时, F_{1u} 劈裂为 A_1 和 E 模式, F_{2u} 劈裂为 B_1 和 E 模式, 即

$$\Gamma_{C_{4v}}^{opt} = 3(A_1 + E) + B_1 + E. \quad (2)$$

所有的 A_1 和 E 模式均表现为拉曼和红外活性, 而 B_1 只表现为拉曼活性. 长程静电力的存在将进一步将 A_1 和 E 模式劈裂为横向和纵向的光学模式

(TO 和 LO), 对于有 E 模式劈裂的 TO 和 LO 模式为双重简并. 当四方相进入到斜方相变时 ($mm2$), 光学模式属于 A_1, A_2, B_1, B_2 对称, 均表现为 Raman 活性. 在三方相变区域 ($3m$), 有立方 F_{1u} 声学模式产生的模式劈裂为 A_1 和 E 模式, 而 F_{2u} 振动模式劈裂为 A_2 和 E 模式, 其中 A_1 和 E 表现为 Raman 活性.

图 3 为 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 陶瓷样品分别在室温 (a) 和 100 K (b) 下的 Raman 光谱, 具体的 Raman 光谱中对应的振动模式参数列于表 2 中. 与 $BaTiO_3$ 单晶的 Raman 谱相比, 位于 $100\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ 之间的峰对应于 $A_1(TO_1)$ 和 $E(TO_1)$ 声学模式 (为 A 位离子相对于 TiO_6 八面体的振动), 位于 $200\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ 之间的峰对应于 $A_1(TO_2)$ 和 $E(TO_2)$ 声学模式 (为 Ti 离子相对于 O 的振动); 位于 $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ 之间的峰对应于 $A_1(TO_3)$ 和 $E(TO_4)$ 声学模式 (为 $O\text{-Ti-O}$ 沿 c 轴和 ab 面内的振动); 位于 $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ 之间的峰对应于 $A_1(LO_3)/E(LO)$ 声学模式 (为 TiO_3 的扭转振动), 随 Ba 含量的减小, $A_1(LO_3)/E(LO)$ 峰出现明显的蓝移. 在图 3(a) 中, 随 Ba 含量的增加, 位于 $\sim 720\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 305\text{ cm}^{-1}$ 附近的声学模式逐渐出现, 表明材料的相变开始从立方相向四方

相转变, 这两个声学模式峰为四方相的特征峰. 尤其位于 $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ 之间的 $A_1(TO_2)$ 和 $E(TO_2)$ 两种声学模式, 随 Ba 含量的增加, 其相对强度逐渐增加, 二者之间的相对变化意味着立方相到四方相的逐步转化.

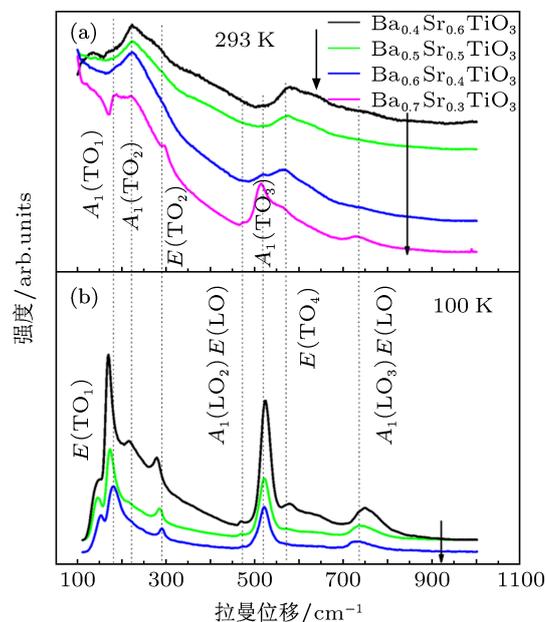


图 3 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 陶瓷样品在室温 (a) 和 100 K (b) 条件下的 Raman 散射谱

表 2 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 陶瓷样品在 100 K, 未加电场下的 Raman 光谱的振动模参数 (单位: cm^{-1})

x	$E(TO_1)$	$A_1(TO_1)$	$A_1(TO_2)$	$E(TO_2)$	$A_1(LO_2)$	$A_1(TO_3)$	$E(TO_4)$	$A_1(LO_3)$
0.6	152	181	—	291	471	520	—	730
0.5	146	175	—	285	471	520	—	736
0.4	146	168	218	280	471	523	576	745

图 4 给出了 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 陶瓷样品在不同场强下的 Raman 散射光谱. 随电场强度从 0 kV/cm 增加到 50 kV/cm , 其拉曼峰的相对强度逐渐降低, 并没有观测到 Raman 峰的移动. 在图 4(a) 中, 我们发现随场强的增加, 位于 $\sim 180\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 517\text{ cm}^{-1}$ 的 $A_1(TO_1), A_1(TO_3)$ 声学模式峰变得越来越明显, 而位于 $\sim 720\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 305\text{ cm}^{-1}$ 附近四方相的特征峰并没有观测到, 其原因在于 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 样品的四方—立方相变温度 ($\sim -23\text{ }^\circ\text{C}$) 远低于 Raman 散射测试温度, 而外加场强所诱导的相变温度并没有超过 Raman 散射谱的测试温度, 进而在室温下并没有明显观测到这种相变. 对于 $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ 样品 (图 4(c)), 由于其居里温度高于室温, 在外加电场的作用下其居里温度向高温方向移动, 而室温下测试的 Raman 散射谱为铁电相状态下的 Raman 峰, 在 40 kV/cm 的场强下并没有观测到任何相的变化.

在 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 陶瓷样品的 Raman 散射谱图中 (图 4(b)) 可以明显的观测到, 随场强的增加, 除了位于 $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ 之间 $A_1(TO_3)$ 和 $E(TO_4)$ 声学模式外, 其他的 Raman 峰的强度逐渐降低. 在场强高于 30 kV/cm 时, $A_1(TO_1)$ 模式的峰出现 (峰的位置为 180 cm^{-1}) 意味着三个 $A_1(TO)$ 声子间相互作用的增强. 与此同时, 位于 305 cm^{-1} 处的一个弱 Raman 峰和位于频率 720 cm^{-1} 处的峰也被观测到. 值得注意的是, 位于 $180\text{ cm}^{-1}, 305\text{ cm}^{-1}$ 和 720 cm^{-1} 处对应的声学模式为 ABO_3 钙钛矿结构中四方相的特征峰. 因而, 在外加电场的作用下, 引起 BST 晶格有立方结构向四方结构转变, 正是由于结构的改变, 引起了介电性能的变化. 在未加电场时, $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 样品处于顺电相, 在 $\sim 223\text{ cm}^{-1}, \sim 516\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 564\text{ cm}^{-1}$ 处出现三个 Raman 峰, 其中 $\sim 223\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 564\text{ cm}^{-1}$ 处存在的两个峰

是由于二次 Raman 散射引起的 Raman 峰, 分别对应于 $A_1(\text{TO}_2)$ 和 $E(\text{TO}_4)$ 振动模式. 随电场强度的增加, $A_1(\text{TO}_2)$ 和 $E(\text{TO}_4)$ 振动模的强度均减小, 但是 $E(\text{TO}_4)$ 振动模式的强度减小的更加明显, 尤其 $A_1(\text{TO}_3)$ 和 $E(\text{TO}_4)$ 振动模式之间的相对强度变化最为明显, 其 Raman 峰对应于 O-Ti-O 沿晶格中 c 轴的方向和 ab 面内的振动, 表明 ABO_3 结构中的晶格发生了畸变, 引起了晶胞体积的减小, 居里温度向高温方向移动, 与上述介电性能的结果一致. 随

场强增加, 晶格的畸变越来越明显, 意味着在铁电—顺电相变附近, 越来越多的顺电相转变为铁电相. 无外加直流偏压下, 处于顺电相下的钛酸锶钡 (BST) 结构中并没有铁电畴的存在, 也没有相变扩张所导致的铁电微区. 然而, 在直流在外加直流偏压作用下, 由于 BST 晶格中 Ti 原子的偏心位移, 导致 Ti-O 八面体的晶格畸变, 产生自发极化, 诱导出铁电畴, 从而引起 BST 材料介电常数的降低, 可调率的增加 [8].

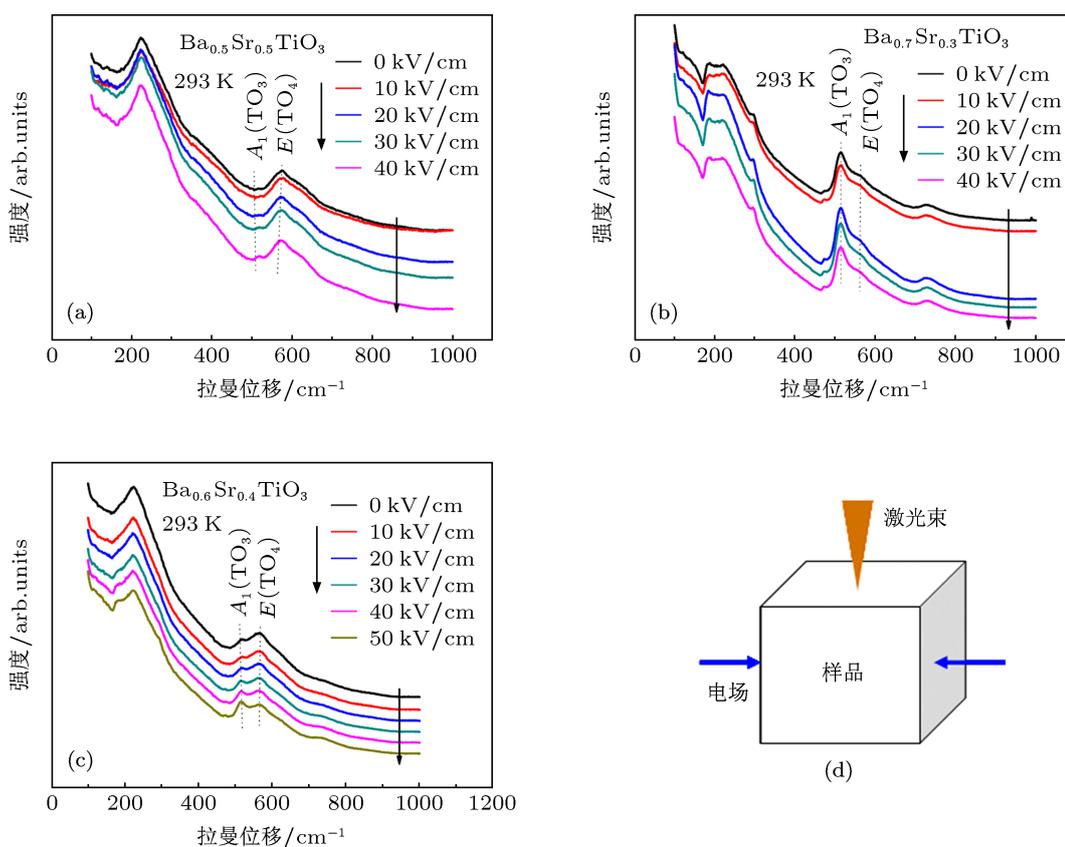


图 4 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 陶瓷样品在不同的外加直流偏置场强下的 Raman 光谱 (箭头表示施加电场的方向) (a) $x = 0.5$; (b) $x = 0.6$; (c) $x = 0.7$; (d) 样品测试示意图

$A_1(\text{TO}_3)$ 和 $E(\text{TO}_4)$ 两种振动模式的相对强度在电场的作用下呈现规律性的变化 ((图 3(b))), 当电场强度高于 20 kV/cm 时, $A_1(\text{TO}_3)$ 模式对应的 Raman 峰越来越明显, 继续增加电场强度, $A_1(\text{TO}_3)$ 的峰强逐渐增强, 而 $E(\text{TO}_4)$ 的峰强逐渐减弱. 在 50 kV/cm 的场强下, $A_1(\text{TO}_3)$ 模式的 Raman 峰高度明显高于 $E(\text{TO}_4)$ 对应的峰. 对于 $A_1(\text{TO}_3)/E(\text{TO}_4)$ 之间 Raman 峰的相对强度比, 随场强增加呈现明显升高的趋势, 意味着在铁电—顺电相变附近, 越来越多的顺电相转变为铁电相, 同时晶格的畸变越来越明显, 其宏观性能上表现为介电常数的降低, 可调率的增加. 图 5 是 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 陶瓷样品在不

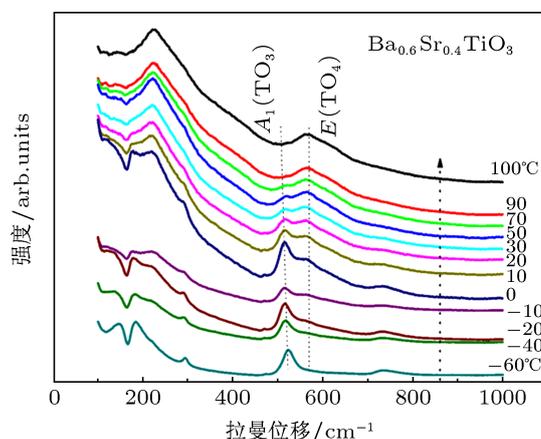


图 5 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 陶瓷样品在不同温度下的 Raman 散射光谱

同温度下的 Raman 散射光谱, 其中 $A_1(\text{TO}_3)$ 和 $E(\text{TO}_4)$ 模式的 Raman 散射峰随温度的变化趋势与外加电场下的变化趋势是一致的. 这种电场诱导的结构转变程度的增加有利于提高对介电非线性的贡献 [21].

4 结论

在本文中, 以 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($0.40 \leq x \leq 0.70$) 陶瓷作为研究对象, 采用 Raman 散射光谱分析了陶瓷样品的振动模式在外加直流电场作用下的变化

规律. 在陶瓷样品的居里温度附近 Raman 散射谱图中, 通过外加电场的作用, 明显的观测到晶格振动模式的变化. 随场强的增加, 位于 180 cm^{-1} , 305 cm^{-1} 和 720 cm^{-1} 处对应的声学模式逐渐出现, 意味着有立方相向四方相的转变, 尤其 $A_1(\text{TO}_3)$ 和 $E(\text{TO}_4)$ 两种振动模式的相对强度在电场的作用下呈现规律性的变化, $A_1(\text{TO}_3)/E(\text{TO}_4)$ 之间 Raman 峰的相对强度比, 随场强增加呈现明显升高的趋势, 越来越多的顺电相转变为铁电相, 同时晶格的畸变越来越明显, 其宏观性能上表现为介电常数的降低, 可调率的增加.

- [1] Tagantsev A K, Sherman V O, Astafiev K F, Venkatesh J, Setter N 2003 *J. Electroceram.* **11** 5
- [2] Nenasheva E A, Kanareykin A D, Kartenko N F, Dedyk A I, Karmenenko S F 2004 *J. Electroceram.* **13** 235
- [3] Maiti T, Guo R, Bhalla A S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 182901
- [4] Wei X Y, Yao X 2003 *Mater. Sci. and Eng. B* **99** 74
- [5] Liang R H, Dong X L, Chen Y, Cao F, Wang Y L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4914 (in Chinese) [梁瑞红, 董显林, 陈莹, 曹菲, 王永龄 2005 物理学报 **54** 4914]
- [6] Zhong W L 1996 *Ferroelectrics* (Beijing: Science Press) p430 (in Chinese) [钟维烈 1996 铁电物理学 (北京: 科学出版社) 第 430 页]
- [7] Johnson K M 1962 *J. Appl. Phys.* **33** 2826
- [8] Shang X Z, Chen W, Cao W Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 217701 (in Chinese) [尚勋忠, 陈威, 曹万强 2012 物理学报 **61** 217701]
- [9] Diamond H 1961 *J. Appl. Phys.* **32** 909
- [10] Guerville F De, Marssi M EI, Raevski I P, Yuzyuk Yu I 2006 *Phys. Rev. B* **74** 064107
- [11] Zhang L Y, Zhu K, Liu Y L 2012 *Chin. Phys. B* **21** 017803
- [12] Osada M, Kakihana M, Wada S, Noma T, Cho W S 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3393
- [13] Akimov I A, Sirenko A A, Clark A M, Hao J H, Xi X X 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 4625
- [14] Anokhin A S, Yuzyuk Yu I, Golovko Yu I, Mukhortov V M, Marssi M EI 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 074111
- [15] Naik V M, Haddad D, Naik R, Mantese J, Schubring N W, Micheli A L, Auner G W 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 1731
- [16] Wang Y X, Zhong W L, Wang C L, Zhang P L, Su X T 2002 *Chin. Phys.* **11** 714
- [17] Lines M E, Glass A M 1977 *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Clarendon, Oxford)
- [18] Ang C, Bhalla A S, Cross L E 2001 *Phys. Rev. B* **64** 184104
- [19] Zhang C H, Xu Z, Gao J J, Zhu C J, Yao X 2011 *Chin. Phys. B* **20** 097702
- [20] Kuo S Y, Liao W Y, Hsieh W F 2001 *Phys. Rev. B* **64** 224103
- [21] Zhang Q W, Zhai J W, Kong L B, Yao X 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 124112

Raman spectra studies on (Ba,Sr)TiO₃ ceramics under dc electric fields*

Zhang Qi-Wei^{1)2)†} Zhai Ji-Wei²⁾ Yue Zhen-Xing³⁾

1) (School of Rare Earth, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

2) (Functional Materials Research Laboratory, Tongji University, Shanghai 200092, China)

3) (State Key Laboratory of New Ceramic and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 29 July 2013; revised manuscript received 3 September 2013)

Abstract

Ba_xSr_{1-x}TiO₃ ($0.40 \leq x \leq 0.70$) ceramics have been prepared by the conventional solid-state reaction method. The changes of vibration modes in the pure Ba_xSr_{1-x}TiO₃ system have been investigated for an in-situ electric field by Raman spectra, and the transition from the cubic phase to tetragonal phases were obviously observed near the Curie temperature (T_c). Detailed results indicate that the $A_1(\text{TO}_3)$ and $E(\text{TO}_4)$ modes correspond to the vibrations of O-Ti-O bond along a-axis in the ab plane, which are strongly related to the lattice structure of ABO_3 . With increasing electric field, the intensity of $A_1(\text{TO}_3)/E(\text{TO}_4)$ ratio is increased, suggesting that more and more paraelectric states are transformed into ferroelectric states, thus leading to the deformation of lattice, which results in the decrease of dielectric constant and the increase of tunability. The electric-induced-structure phase transitions responsible for the nonlinear dielectric properties are also discussed.

Keywords: barium strontium titanate, Raman spectra, structure phase transitions

PACS: 77.84.-S, 77.84.Cg, 63.70.+h, 63.20.Pw

DOI: 10.7498/aps.62.237702

* Project supported by the Innovation Fund Project of Inner Mongolia University of Science and Technology, China (Grant No. 2012NCL002), the State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing Tsinghua University, China (Grant No. KF201308), and the Ministry of Sciences and Technology of China through 973-Project (Grant No. 2009CB623302).

† Corresponding author. E-mail: zqw8000@imust.cn