

文章编号: CN31-1363(2000)02-0221-08

PMNT 单晶电畴结构随组分与结构的变化

许桂生, 罗豪甦, 徐海清, 齐振一, 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所中国科学院无机功能材料开放实验室, 上海 201800)

摘要: 利用多种方法观察了弛豫型铁电单晶 PMNT 中电畴结构随组分与结构的演变过程与特征. 观察发现, 在 PMN-PT 的三方相区内, 随 PT 含量的增加, 电畴结构表现出微畴-(亚微畴)-不规则宏畴-规则宏畴转变历程; 在三方-四方相变中, 非 180° 电畴发生 71° (或 109°) 宏畴- 90° 宏畴的转化, 同时电畴图像变得更为规则. 根据不同组分 PMNT 电畴的显示特征, 提出晶体的最大双折射率可以作为度量其弛豫性强弱的光学参数. 观察到了电畴的分布不均匀与多级结构现象, 前者与组分或结构的起伏有关, 后者与多期式马氏体转变有关. 本文还分析了偏光显微镜、DIC、SEM、SEAM 等观察方法中电畴的成像特征.

关键词: 弛豫型铁电体; 压电单晶; PMNT; 电畴结构; 微畴-宏畴转变

中图分类号: O 723 **文献标识码:** A

1 引言

以 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (简称为 PMNT) 与 $(1-y)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-y\text{PbTiO}_3$ (简称为 PZNT) 为代表的弛豫型铁电单晶压电性能十分优异而备受关注^[1~3]. 本研究小组率先找到了适宜 PMNT 单晶生长的方法—Bridgman 法, 克服了以高温溶液法为主的传统生长方法在产业化生长方面的严重缺陷, 获得了大尺寸的 PMNT 单晶^[4]. 作为铁电晶体, PMNT 的压电性能与其电畴结构密切相关.

对 PMNT 陶瓷的化学微畴(有序畴)或局域极化区以往进行过研究. 结果表明这些化学微畴只有纳米级大小, 纯 PMN 在 5K 下的极性微区的大小为 1000nm ^[5]. 室温下 HRTEM 测试表明其纳米级有序微区(有序畴)的大小为 6nm 左右^[6], 而经数字处理后, 其尺寸被测定为 $1.5\sim 3.0\text{nm}$ ^[7]. 在纯 PMN 中, 添加 PbTiO_3 后, 随 PT 的增加, 有序畴的尺寸变小^[6]. 对于纯 PMN 与 $0.93\text{PMN}-0.07\text{PT}$ 晶体, 当将它们冷却至远低于室温(也远低于它们的 T_c), 并施加一定的偏置场时, 用 TEM 或光学显微镜可以观测到它们的宏畴结构^[8]. 这种微畴-宏畴的转变被认为是场致相变的结果. 然而, 对于 PT 含量 $<40\text{mol}\%$ 的 PMNT 材料(晶体或陶瓷), 在室温与零偏置场下, 目前尚未见宏畴结构系统研究的报道. 这可能与 PT 含量有一定分布的 PMNT 单晶制备出来的很少, 或这一成分范围的陶瓷由于受晶粒尺寸、晶界与纯度等的影响, 宏畴结构发育不好等因素有关.

收稿日期: 1999-09-29, 收到修改稿日期: 1999-11-04

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(59995520)

作者简介: 许桂生, 男, 1964 年生, 博士, 副教授.

本文将利用多种方法对系列组分的 PMNT 单晶的非 180° 电畴特征进行观察研究, 探讨电畴结构随组分与结构变化的过程与特征.

2 实验

采用一种改进的 Bridgman 法生长 PMNT 单晶. 其原料为 PbO 、 MgO 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 , 不增加 PbO 作为熔剂, 即直接利用 PMNT 熔体生长晶体; 使用籽晶生长技术, 这是与传统的高温溶液法的重要区别之一. 晶体的成分设计为 PMNT76/24~65/35. 经过多次淘汰, 现已能稳定地获得尺寸达 $\phi 40\text{mm} \times 80\text{mm}$ 、纯钙钛矿相、三方或四方结构的 PMNT 单晶.

对生长出来的各组分 PMNT 单晶进行定向、切割与加工, 制作成厚薄不等的薄片. 先在肉眼下进行电畴观察, 再采用日本制造的 Olympus 偏光显微镜与微分干涉衬度显微镜 (DIC)、我所自行研制的扫描电声显微镜 (SEAM) 与扫描电子显微镜 (SEM)、以及透射电子显微镜 (TEM) 等多种实验手段进行各层次电畴结构的细致观测. 作偏光显微镜观测的样品最好为抛光薄片, 对它们也可先用 $\text{HF}+\text{HCl}$ 溶液进行化学腐蚀; 作 SEAM 观测的样品可不作抛光处理; 作 DIC 观测的样品可以是抛光薄片或镀 Au 电极的晶片; 作 TEM 观测的样品为两面精细抛光的厚度 $<0.03\text{mm}$ 的 $\{110\}$ 方向的超薄片.

3 结果

3.1 电畴结构随组分的变化

根据 PMNT 晶体的 XRD、介电与热释电分析结果, 结合 PMN-PT 的低温相图^[9], 可知晶体结构随 PT 的含量而变化. PMNT76/24~PMNT67/33 晶体为三方结构, PMNT65/35 晶体为四方结构. 研究中发现, 电畴结构的显示及其特征在三方相区内随组分变化, 当晶体结构发生变化时, 电畴结构也随之变化. 在三方相晶体中, 自发极化方向为 $[111]$, 故可形成 71° (或 109°) 电畴, 而在四方相晶体中, 自发极化平行 $[001]$, 形成的非 180° 电畴为 90° 电畴.

对于 PMNT76/24, PMNT70/30 晶体的光片, 用肉眼观察不到 71° (或 109°) 电畴; 采用与 PMNT67/33 晶体相同的盐酸和(或)氢氟酸腐蚀方法, 于实体显微镜下观察, 亦见不到此种电畴. 这可能与电畴尺寸太小, 难以显示差异腐蚀有关. 随 PT 增加, 至 PMNT67/33 晶体, 该电畴结构逐渐显示出来, 但衬度不高. 然而, 上述组分晶体的电畴在偏光显微镜下都可以显示出来.

对于 PMNT76/24 与 PMNT70/30 晶体, 用偏光显微镜观测了在自然冷却过程中形成的 71° (或 109°) 电畴. 该类电畴的总体图像特征是不大规则的: 图像的衬度较低、电畴条带的宽度较窄、条带边缘不平整、畴壁连续性较差(图 1). 在 $\{001\}$ 切面所见电畴都是两组交叉的, 没有发现只发育一组取向态电畴的区域. 此外, 在正交偏光镜下, 晶片主体呈现明显的干涉色; 但对于厚度为 0.03mm 的超薄片, 可以观察到干涉色很低、近于全消光的区域, 这说明晶体中存在与主导相—铁电相共生的顺电相微区. 畴壁的不规则化也很可能与之有关.

对于 PMNT67/33 晶体, 偏光显微镜下观察表明, 其电畴图样不大均匀, 多数电畴呈现较粗大而平直、状如 90° 电畴的形态(图 2); 但部分区域的电畴细小而略有弯曲、形态与

PMNT76/24 或 PMNT70/30 晶体中的 71° 电畴相似. 此外利用以 $\{001\}$ 为面的立方体式样, 可以观察到其畴壁方向为 $\{110\}$.

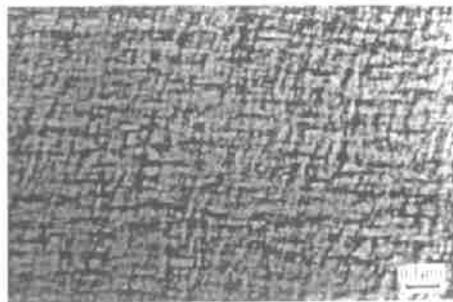


图 1 PMNT76/24 晶体中的 71° (或 109°) 电畴 (正交偏光下)

Fig. 1 71° (or 109°) domains in PMNT 76/24 crystals under crossed polarizing microscopes

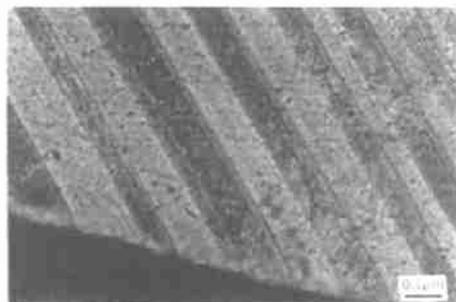


图 2 PMNT67/33 中的电畴结构, 表现为内部含有次级结构的平直的粗条带 (正交偏光下)

Fig. 2 Domain configurations in PMNT 67/33 crystals, shown as straight and coarse stripes containing substructure under crossed polarizing microscopes

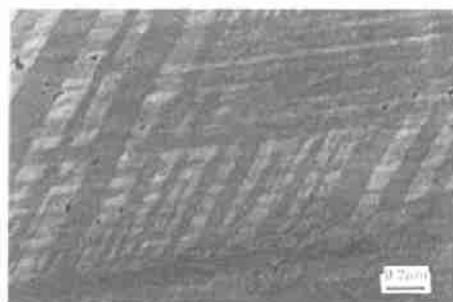


图 3 PMNT67/33 中的电畴结构, 在晶片表面通过高度差显示出来 (DIC 下)

Fig. 3 Domain configurations in PMNT 67/33 crystals, shown on plate surface due to the differences in height under DIC

利用微分干涉衬度显微镜 (DIC) 可以对电畴结构进行观察. DIC 是一种将样品中不同区域产生的光程差, 利用特殊的处理方法转变为人眼或感光材料能感受的光的强度差的技术. 样品表面引起的光程差与样品表面高度对横坐标的微分有关. 样品表面的非倾斜部分在视域中是全暗的, 而对于样品的倾斜部分, 则随斜率的大小出现不同的干涉色. 图 3 示出了披覆了电极后的 PMNT67/33 晶体样品表面上的电畴形态, 它们为较粗大而平直的干涉色条带. 这说明电畴可在晶体表面产生微小的变形, 抛光的晶片表面由于电畴的存在, 而实际上是凹凸不平的. 但这种表面上的高低起伏是非常微小的, 以至于在反射光偏光显微镜下见不到电畴图像.

PMNT67/33 晶体中的电畴结构可具有内部次级结构, 在高一级的电畴条带中, 发育次

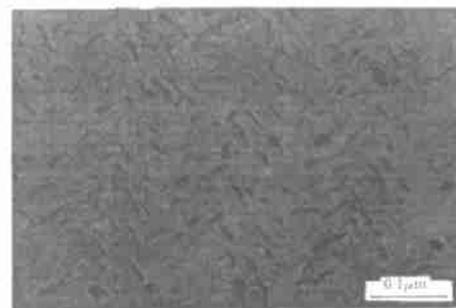


图 4 PMNT67/33 晶体电畴的蚀像, 粗电畴条带腐蚀后内部显出次级电畴

Fig. 4 Etched images of the domains in PMNT 67/33 crystals, illustrating the substructure within coarse domain stripes after etching

一级的电畴(图 2). 在盐酸与氢氟酸混合液的腐蚀下, 次一级的电畴畴壁可以清晰地显示出来. 图 4 示出了在 {001} 切片上次级畴壁的蚀像, 每一高级电畴条带由一组与之斜交(交角为 45°) 的次级畴壁组成, 两相邻次级畴壁间的交角为 90° . 实际上这些次级畴壁并不一定是最低级别的畴壁. 在 TEM 下, 观察到了宽度 $20\sim 40\text{nm}$ 的电畴(图 5), 这说明 PMNT 晶体的电畴从宏观至微观可以多层次套购在一起.

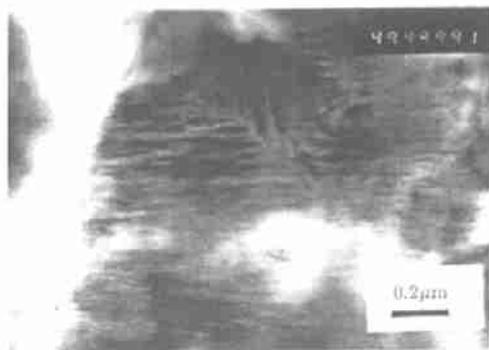


图 5 PMNT67/33 晶体电畴的 TEM 图像, 显示两组相交的畴壁

Fig. 5 TEM images of domain configurations in PMNT 67/33 crystals, shown as two groups of crossed domain walls (magnified by 49,000 times)



图 6 PMNT65/35 晶体中的电畴结构, 平直粗大, 可含次级结构(正交偏光下)

Fig. 6 Domain configurations in PMNT 65/35 crystals, being straight and coarse, and containing substructure under crossed polarizing microscopes

在 PMNT65/35 晶体中见不到细微弯曲电畴与平直电畴共生现象, 这与 PMNT67/33 晶体有所不同. 但可以见到电畴不均匀分布的现象, 在应力局部集中处, 电畴密度较大或畴壁组数增加. 如在晶界附近, 畴壁组数增加(图 7). 该图同时显示晶界两侧分别隶属于两晶

3.2 电畴结构随晶体结构的变化

当 PT 进一步增至 PMNT65/35 时, 晶体结构由三方相转变为四方相, 其中的非 180° 电畴由 71° (或 109°) 转变为 90° 电畴.

四方相 PMNT65/35 晶体中的 90° 电畴与 BaTiO_3 、 PbTiO_3 等普通铁电体相接近, 甚至通过肉眼都能见到该种电畴. 在生长出来的晶体的顶表面有时可见到 90° 电畴. 它们表现为凹凸不平的宽度为 0.2mm 左右的条纹, 这种条纹是 90° 电畴在晶体表面产生锯齿状应变而形成的. 在偏光显微镜下, 可以清晰地观察到这种 90° 电畴, 其畴壁非常平直而连续(图 6), 宽度一般变化于 $50\sim 120\mu\text{m}$. 在不同方向的切片上可见到一组至多组方向的畴壁, 不同方向的畴壁密度有时相同, 但多数情况下并不相同.

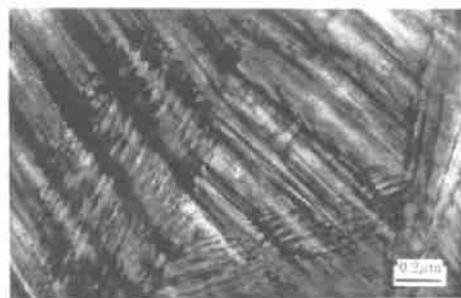


图 7 PMNT65/35 晶体中的 90° 电畴, 畴密度在晶界附近增大, 晶界两侧畴壁作 Zigzag 形连接(正交偏光下)

Fig. 7 90° domains in PMNT 65/35 crystals, illustrating the domain density enlarged near crystal boundaries, and domain walls belonging to different grains connected near their boundaries in the shape of zigzag

粒的畴壁可连接起来, 形成 Zig-Zag 形的畴壁连线, 这是畴壁从晶界发端的结果. 此外, 次级结构在 90° 电畴中也是多见的 (图 6).

利用 SEM 与 SEAM 对 PMNT65/35 晶体样品的电畴进行了观测. 对于铁电材料, SEAM 可采用压电耦合机制进行亚表面成像, 在不需要对样品进行特殊处理的条件下, 就可直接地、非破坏性地观察电畴结构. 对于抛光的薄片, 可以在 SEM 下观测到 PMNT 晶体中的宏畴结构, 但畴的衬度较差. 对于只经过粗磨处理的样品, 用 SEM 观察不到电畴结构 (图 8(a)), 只能看到样品的表面形貌. 但在 SEAM 下, 可以清晰地观察到 PMNT65/35 晶体中的电畴结构, 它们表现为明暗相间的平直条带 (图 8(b)).

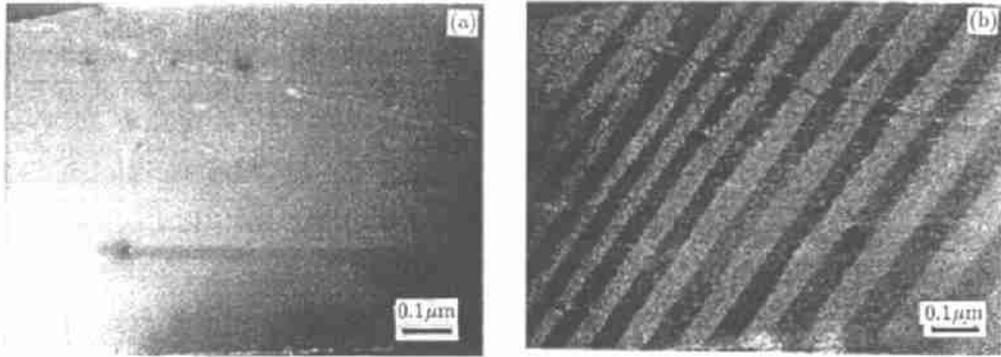


图 8 PMNT65/35 晶片的表面结构 (SEM)(a) 及亚表面的电畴 (SEAM)(b)

Fig. 8 Surface structures in PMNT 65/35 crystal plates under SEM (a) and subsurface domains under SEAM (b)

4 讨论

4.1 电畴的演变过程

上述的观测表明 PMNT 晶体中电畴结构的特征随组分的演化即随 PT 含量的递增而变化, 笔者认为电畴的这种变化可以反映由典型的弛豫型铁电体向正常铁电体演变过程中晶体结构的变化. 纯 PMN 晶体为典型的弛豫型铁电体, 在远低于介电峰温 (T_m 约为 -10°C) 以下的温度, 其主体仍为顺电相, 铁电相以极性微区的形式分布于顺电相基体中. 至 PMNT76/24 晶体, 我们见到的是细微而不规则的宏畴结构, 铁电相变此时已经自发发生但并没彻底完成, 其晶体结构为顺电相分布于铁电相基体中. 在 PMNT76/24 至 PMNT70/30 区域, 电畴结构无大的变化; 至 PMNT67/33 晶体, 电畴结构明显加粗, 电畴图像已接近正常铁电体如 BaTiO_3 、 PbTiO_3 中的典型或规则宏畴的图像, 这可能说明铁电相的数量又有较大的增加, 顺电相数量已很少. 至 PMNT65/35 晶体, 一方面, 非 180° 电畴的类型转变成了 90° 电畴, 另一方面, 电畴条带也更为粗大而规则了. 可以认为这种四方相 PMNT 晶体中已几乎不含顺电相了.

根据上述分析, 笔者认为 PMNT 晶体在三方相区内的电畴结构随组分的演化而具有一个相应的演化历程, 即: 微畴 - 不规则宏畴 - 规则宏畴. 需要指出的是目前尚缺乏组分在纯 PMN 至 PMNT76/24 的单晶样品, 故微畴 - 不规则宏畴间的演化不大明确. 但从电畴尺寸演化方面来推断, 其尺寸应居于两者之间. 在三方相 PZN 晶体见到的电畴特征满足该条

件. 此电畴在偏光显微镜下表现为只见干涉色, 而不见畴壁^[10], 可称之为“亚微畴”. 干涉色的出现表明该电畴的尺寸比在偏光显微镜下表现为光学均质体的微畴大, 但由于见不到畴壁, 它的尺寸又不及上述的不规则宏畴大. 看来, PMNT 晶体中介于微畴 - 不规则宏畴之间的电畴很可能就是这种“亚微畴”.

4.2 电畴的分布

PMNT 晶体中不同取向态的畴壁形成于不同的畴核, 电畴 (代表铁电相) 的生长过程就是平面相界 (PPB) 由畴核向四周进行移动的过程. 电畴相互交叉现象表明多个畴核的存在, 这实际上说明 PMNT 晶体的铁电相与顺电相可以在一定相变温度范围内两相共存, 即 PMNT 晶体具有一级相变的某些特征, 或可以把这种弛豫型铁电体视为由多个一级相变铁电体组合而成的. 从前面的观察来看, PMNT76/24、PMNT70/30 晶体比 PMNT67/33、PMNT65/35 晶体更易发育交叉畴壁, 这可能意味着前者电畴的成核速度快于核的生长或扩张速度, 而对于后者, 畴的成核速度减慢了或核的生长速度加快了.

在 PMNT67/33 与 PMNT65/35 晶体中所见到的非 180° 电畴具有多级或次级结构的现象可用马氏体理论进行解释, 即非 180° 电畴的形成具有与马氏体转变相似的多期性或阶段性. 马氏体的生长可分为三个阶段, 晚期的马氏体只是在早期形成的马氏体所留下的受限制的空白区 (奥氏体) 内发育^[11], 因此晚期形成的非 180° 电畴的条带宽度小于早期形成的电畴.

在 PMNT67/33 与 PMNT65/35 晶体中所见到的非 180° 电畴分布的不均匀现象是与晶体成分或结构 (包括晶体缺陷) 的起伏相关的. 在 PMNT67/33 晶体中见到的粗大而平直的电畴与细小而微弯曲电畴的共存现象, 比较典型地反映了同一晶片晶体组分的不均匀性. 值得指出的是, 这种电畴分布的不均匀性还可能同时与晶体结构的起伏有关. PMNT67/33 晶体的组分十分靠近准同型相界 (MPB), 其结构对组分将非常敏感. 此外, 该晶体的三方 - 四方相变具有一定的弥散性, 即 MPB 有一定的宽度. 因此 PMNT67/33 晶体中组分的微小波动, 可能导致晶体结构在局域内发生三方 - 四方相之间的起伏. 因此不能排除存在多种非 180° 电畴共存于同一晶体的可能. 对于 PMNT65/35 晶体, 成分的起伏和 (或) 晶体缺陷 (如包裹体) 的存在引起了应力的局部集中, 而为了降低应变能, 畴密度与畴组数会在这些区域增大. 从本质上来看, PMNT67/33 与 PMNT65/35 两种晶体中电畴分布的均匀性可以比较直观地反映晶体组分的均匀性.

4.3 电畴的成像

在三方相区内, 随 PT 增加, PMNT 晶体的电畴的显示逐渐趋好, 从肉眼不能识别到能识别, 从偏光显微镜下的衬度小至衬度大, 这不仅与电畴尺寸的增大有关, 而且也与晶体最大双折射率的增大有关. 因为双折射率的增大加强了畴壁的反射与折射能力, 使畴壁在反射光与透射光下的衬度提高了. 这同时说明铁电相变中晶格畸变的程度或晶格常数 (随 PT 的增加而加大. 宏畴结构在四方相 PMNT65/35 晶体中显示最好, 说明四方相的晶格畸变或各向异性又大于三方相. 因此, 笔者认为 PMNT 晶体的最大双折射率可以作为度量其弛豫性强弱的光学参数.

铁电晶体的 SEM 图像特征是样品表面结构 (原理类似于反射光显微镜) 与电势的反映. PMNT 晶体中的宏畴在 SEM 下不易显示, 可能与表面电势微弱及样品表面较粗糙 (未细磨抛光) 有关. 其表面电势的微弱可能起因于表面自由电荷对自发极化的屏蔽作用和 (或) 电

畴的尺寸比较细小(相对于 BaTiO₃ 等晶体来说). 在这种情况下该晶体的 SEM 图像主要反映晶体的表面结构. 对于抛光的样品, 电畴可以引起样品表面发生微小的规则变形, 故尚可观察到电畴的不大清晰的 SEM 图像. 而对于只经粗磨加工的样品, 表面的粗糙干扰了电畴引起的微小变形, 故此时观察不到电畴的 SEM 图像.

从 DIC 下与 SEM 下电畴图像的显示差异可看出, DIC 技术对表面变形的反映是比较灵敏的, 是一种观察表面电畴的好方法.

但电畴结构对外场的响应是比较灵敏的, 样品加工有可能破坏电畴的原生状态, 因此最好进行非破坏性的观察. 这个问题在偏光显微镜、DIC 及 SEM 等方法中难以解决, 但在 SEAM 中比较好地解决了. SEAM 技术采用压电耦合成像机制, 通过调节电场频率, 就可穿透样品表面层而直接进行亚表面观察. 这种方法排除了表面自由电荷及表面粗糙的影响, 从而可以清晰地显示电畴图像.

5 结论

1. 在 PMN-PT 的三方相区内, 随 PT 含量的增加, 电畴结构呈现过渡性变化历程: 微畴-(亚微畴)-不规则宏畴-规则宏畴. 在三方-四方相变中, 发生 71°(或 109°) 宏畴-90° 宏畴的转化.
2. PMNT 晶体中电畴的多级结构反映了其铁电相变的多期式马氏体转变特征, 而电畴结构分布不均匀现象反映了晶体组分或结构的不均匀.
3. PMNT 晶体的最大双折射率可作为度量其弛豫性强弱的光学参数.
4. 不同的观察方法可在畴结构的观察中发挥不同的作用.

致谢 感谢本所金蔚青教授、殷庆瑞教授与阮美玲老师在实验观测方面的大力相助.

参考文献:

- [1] Service R E. *Science*, 1997, **275**: 1878.
- [2] Park S -E, Shrout T R. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82** (4): 1804-1811.
- [3] 许桂生, 罗豪魁, 齐振一等 (XU Gui-Shenet al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1999, **14** (1): 1-11.
- [4] Xu Guisheng, Luo Haosu, Zhong Weizhuo, et al. *Science in China (series E)*, 1999, **42** (5): 541-549.
- [5] de Mathan N, Husson E, Calvarin G, et al. *J. Phys. Condens. Matter.*, 1991, **3**: 8159-8171.
- [6] Hilton A D, Barber D J, Randall C A, et al. *J. Mat. Sci.*, 1990, **25**: 3461-3466.
- [7] Boulesteix C, Varnier F, Lebaria A, et al. *J. Solid State Chem.*, 1994, **108**: 141-147.
- [8] Ye Z -G. *Ferroelectrics*, 1995, **172**: 19-30.
- [9] Choi S W, Shrout T R, Jang S J, et al. *Mat. Lett.*, 1989, **8** (6,7): 253-256.
- [10] Yokomizo Y, et al. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1970, **28** (5): 1278-1284.
- [11] 邓永瑞. 马氏体转变理论. 北京: 科学出版社, 1993. 141-149.

Domain Configuration Changing with Composition and Structure in PMNT Single Crystals

XU Gui-Sheng, LUO Hao-Su, XU Hai-Qing, QI Zhen-Yi, YIN Zhi-Wen

(Laboratory of Functional Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: This paper studied the evolution progress and feature of domain configuration while the composition and structure changed in relaxor ferroelectric single crystals $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$. It was found that with increasing PbTiO_3 concentration in the rhombohedral phase region of PMN-PT system, domain configuration exhibited a transition process, i.e. microdomains-(sub-microdomains)-irregular macrodomains- regular macrodomains. And then, if PbTiO_3 increased further, rhombohedral-tetragonal phase transition could take place, giving rise to the change from 71° (or 109°) domains to 90° ones. 90° domains demonstrated more regular or typical configuration than 71° (or 109°) domains. In light of the showing feature of domain configuration, it was proposed that the largest birefractive index of PMNT crystals could be taken as an optical parameter measuring their relaxor degree in ferroelectric behavior. Moreover, the phenomena of non-uniform distribution of domain structures within a plate were observed, which arose from composition heterogeneity and structure fluctuation. Domains with substructure were also visualized, which could be interpreted by multistage martensitic transformation. In addition, the paper discussed the imaging features of domain configuration under the observation means including polarizing microscopes, differential interference contrast microscopes (DIC), scanning electronic microscopes (SEM) and scanning electronic acoustic microscopes (SEAM).

Key words relaxor ferroelectrics; piezocrystals; PMNT; domain configuration; microdomain-macrodomain transformation