

文章编号: 1000-324X(2000)04-0678-07

# 67 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-33PbTiO<sub>3</sub> 单晶 90° 铁电畴光学研究

李东林, 王评初, 罗豪甦, 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘要:** 采用偏光显微镜观察了 67Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-33PbTiO<sub>3</sub> 固溶体铁电单晶在室温时 90° 铁电畴结构. 铁电畴结构与晶体质量有关, 在正交偏光显微镜下光学透明晶体中存在着尺寸为 2~3mm 的均匀大畴, 不同极化方向的大畴重叠形成雾状区, 使晶体表现出光学质量宏观不均匀. 在光学质量差的雾状晶体中则存在着 0.1mm 宽的 {110} 型带状孪生畴, 使晶体形成表面浮凸, 带状畴内还存在着 90° 亚畴. 并对这些畴的形成作了讨论.

**关键词:** Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 基单晶; 弛豫铁电体; 铁电畴; 孪生; 马氏体转变

**中图分类号:** O 723 **文献标识码:** A

## 1 引言

(1-x)Pb(B'<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> (B'=Mg、Zn) 固溶体弛豫铁电单晶在 <001> 方向具有优异的压电性能<sup>[1~6]</sup>, 有望用于新一代压电器件. 对于不同的应用目的, 弛豫铁电单晶应具有不同的性能, 铁电单晶的性能与铁电畴结构密切相关, 控制畴结构可以有效地剪裁铁电单晶的性能, 以满足不同的应用. 铁电体中不同的畴沿自发极化方向有不同的光学和腐蚀性能, 铁电体的畴结构可借助于偏光显微镜, SEM、TEM 等工具来观察. 按照观察方向与畴的极化方向的关系, 畴可分为 a 畴和 c 畴, 观察方向与极化方向一致的畴为 c 畴, 观察方向与极化方向垂直的畴为 a 畴, 晶体中可能存在的畴界可分为: (i) 90°a-a 畴界; (ii) 90°a-c 畴界; (iii) 180°a-a 畴界; (iv) 180°c-c 畴界; 其中 (i)、(ii) 两种畴界在偏光显微镜下可以观察到, 而 (iii)、(iv) 则不易观察到.

(1-x)Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> (PMNT) 铁电体从高温原型相转变为铁电相时, 立方对称性消失, 转变为非立方铁电相, 发生结构相变时产生复杂的畴结构, 许多研究者采用 TEM 作研究 PMNT 陶瓷的铁电畴结构<sup>[7,8]</sup>, TEM 方法可以从微米和纳米尺度上给出畴的结构信息, 但对宏观结构含糊不清, 目前这方面的报道还不多, 优质 PMNT 单晶的生长使研究宏观光学畴成为可能. 本文采用偏光显微镜研究 67Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-33PbTiO<sub>3</sub> 固溶体单晶在室温下的宏观畴结构, 并根据马氏体转变原理讨论了铁电畴的形成, 试图把马氏体转变原理与铁电畴联系起来.

## 2 实验

采用改进的 Bridgman 法<sup>[4]</sup> 制备 PMNT 单晶, 将单晶定向切割成立方 (001), (110) 和

收稿日期: 1999-08-20, 收到修改稿日期: 1999-11-05

基金项目: 国家自然科学基金重大项目 (59995520); 上海硅酸盐研究所所长基金, 上海市科委博士后资助项目

作者简介: 李东林 (1962-), 男, 博士后.

(111) 三种取向的晶片, 先用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉粗磨, 再用 1.5 μm 的金刚砂仔细抛光成 0.1~0.3mm 厚的样品, 所有样品经 500°C/30h 退火, 炉冷到室温, 以消除机械加工带来的影响。

利用理学 Rigaku-D/max X 射线衍射仪进行物相分析, 采用正交偏光显微镜观察畴结构, 偏光显微镜的放大倍数可达 400 倍, 样品位于上下偏光器之间, 入射光经下偏振器透射穿过样品, 再经上偏振器进入目镜, 实验时可以取掉下偏光, 在这里称之为单偏光。

### 3 结果与讨论

67PMN-33PT 单晶抛光后, 按照光学质量分为两类, 一类是透明晶体, 另一类是透明性差的雾状晶体。这两类晶体具有不同的畴结构。雾状晶体的电学性能与透明晶体不同, Harada 等<sup>[9]</sup>报道, 透明区的介电性能显著优于半透明区。透明晶体切割和抛光后, 经 450°C/20h 热处理后也存在着一些光学透明区和半透明区不均匀区, 不均匀区在单偏光和实体显微镜下清晰显现。粉末 XRD 分析表明钙钛矿相是本工作所用 PMNT 晶体的唯一晶相。

#### 3.1 透明晶体中的大畴

在正交偏光下, 光学透明均匀区一般是 2~3mm 的若干均匀一致的消光区, 有显著的消光位和透光位, 可以确认为大畴, 无论是立方 {001}、{110} 或 {111} 切面的晶片中, 这些大畴均为 a 畴, 还未发现有 c 畴存在, a-a 畴界分明。但是透明晶体中总有少量的光学不均匀区, 将透明区分割为若干块, 图 1 是典型的正交偏光显微照片, A 区为一尺寸为 2~3mm 的大畴, B 区为另一均匀大畴, 而 C 区则为不均匀区, 在单偏光和实体显微镜下清晰可辨, 各区之间的消光位差为 10~20°。室温下这些不均匀区无宏观干涉条纹, 但加热到 ~50°C 后这些区域则显示明显的干涉条纹, 表明这些区域可能为宏观畴变区, 存在着应力集中, 这意味着这些区域可能是不同取向的大畴交叠区。

在所用偏光显微镜的分辨率下, 均匀透明区总是均匀一致消光, 可以认为是一大畴, 但仔细地观察, 大畴中总是存在着一些密度很大的同一取向的细条纹。这些细条纹只有在正交偏光下显现, 表明它们是 90° 畴。

#### 3.2 雾状晶体中的带状畴

在雾状晶体中存在着带状 90° 畴, 而均匀透明区还没有发现有这种畴。90° 孪生带状畴一般在 (001)、(111) 面中出现, 90° 孪生带状畴的孪生面(界)取向与 (110) 面平行。对于一块 {001} 切面的立方体, 有时可用肉眼直接观测到带状畴。如图 2(a) 所示。带状畴是在相变过程中形成的, 存在于许多铁电晶体<sup>[10~15]</sup>及具有马氏体转变的金属<sup>[16,17]</sup>中。光学不均匀的 PMNT 晶体中存在着 ~0.1mm 宽的带状畴, 这种带状畴有两类, 一是相邻的明暗带状畴的消光位夹角较小, 为 10~20°(见图 3), 在单偏光下畴界不显现, 表明畴壁处的畸变较小; 另一种带状畴的消光位夹角为 90°, 为典型的 90° 畴, (见图

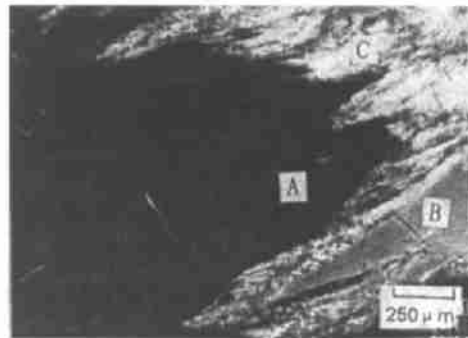


图 1 正交偏光下 (001) 晶片 90° 大畴, 图中 A、B 为透明区, C 为雾状重叠区

Fig. 1 Large 90° domains under crossed polarized light microscope showing transparent region at A and B and translucent overlapping region at C on (001) plate

4), 这种畴界在单偏光和实体显微镜下清晰可见, 可以认为是典型的孪生切变畴, 这种畴常常在  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷中出现, 人们<sup>[18,19]</sup>相信  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷中这种畴的形成是由于晶粒受到其它晶粒的夹持作用具有很大的内应力, 孪生切变可以释放这种内应力. 这种畴是具有马氏体转变的金属和非金属固体所共有的, 是在固态结构相变中形成的. 在 (001) 切片上, 畴界沿  $\langle 110 \rangle$  晶向, 其可能的畴壁为  $\{110\}$  面, 如图 2(a) 所示.

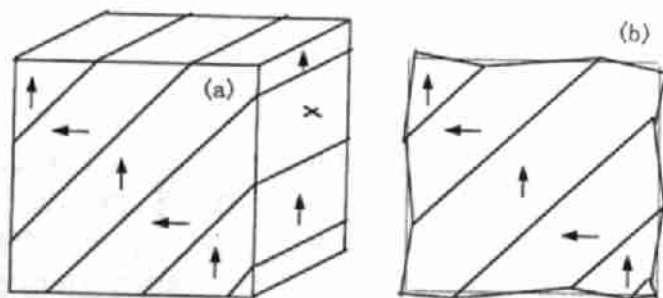


图 2 雾状晶体中孪生带状畴示意图

Fig. 2 Illustration of  $90^\circ$  twin domain in translucent crystal

(a) Banded twin domains observed by bare human eyes in cube with (001) plate; (b) Surface relief caused by (110) twin domains

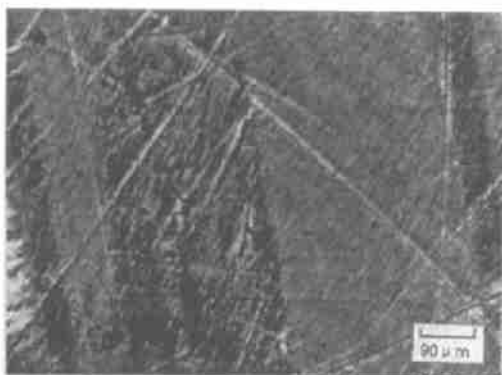


图 3 (001) 切片中消光位夹角较小 ( $10^\circ \sim 20^\circ$ ) 的  $90^\circ$  带状畴

Fig. 3  $90^\circ$  banded domain with small angle between extinction positions on (001) plate

在高倍数的显微照片中, 带状畴内还存在着亚畴, 显微镜的偏振片旋转到一定角度时带状畴中的亚畴才显现, 即亚畴的双折射率随偏光方向的变化发生变化, 这意味着亚畴界可能为  $90^\circ a-a$  畴界, 亚畴界在同一组 (消光位一致) 孪生带内取向一致, 孪生界两侧的亚畴界几乎为镜面对称, 这种结构在  $\text{BaTiO}_3$  单晶中存在, 被认为是应力作用下的  $180^\circ$  畴壁<sup>[10]</sup>, 67PMN-33PT 单晶的亚畴的形成比  $\text{BaTiO}_3$  中的  $180^\circ$  畴复杂, 因为  $\text{BaTiO}_3$  经  $120^\circ\text{C}$  的顺电-铁电相变后, 由立方相变为四方相, 其室温结构为四方结构, 而 67PMN-33PT 固溶体位于多形相界处, 从高温冷却时在  $150^\circ\text{C}$  处由立方结构变为四方结构后, 又在  $50\sim 80^\circ$  时发生四方-三方相变, 其室温 ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ) 结构可能为三方或三方-四方共存结构, 亚畴的形成可能与三方-四方相变有关.

带状畴往往形成几套互成一定角度的明暗交替的平行带, 这些平行带既有  $90^\circ$  取向, 也有  $60^\circ$  取向. 图 5 是正交偏光下互成角度的典型带状畴, 有两套互成一定角度的  $a-a$  畴带 (A 和 B), 两套畴分别互成  $60^\circ$  (或  $120^\circ$ ) (图 5(a)) 和  $90^\circ$  (图 5(b)), 是典型的孪生畴. 这两套畴的畴界不是直线, 不清晰, 与金属中马氏体组织非常相似. 这种孪生结构形成表面浮凸, 即晶体表面形成交替排列的峰谷, 在实体显微镜和肉眼下就可看到, 图 2(b) 为其示意图.

表面浮凸可以很容易地从切割样品中看到, 即使在样品表面镀上一层薄电极, 仍能清

晰地看到带状畴, 即表面浮凸. 这种表面浮凸显示出明显的晶体学特征, 观察表面浮凸的条件可以从改变样品的方向得到, 事实上, 当样品在  $T_c$  以上热处理, 原有的表面浮凸消失, 取而代之的是另一套新的表面浮凸. 表面浮凸现象是金属中具有马氏体转变特点的共有现象.

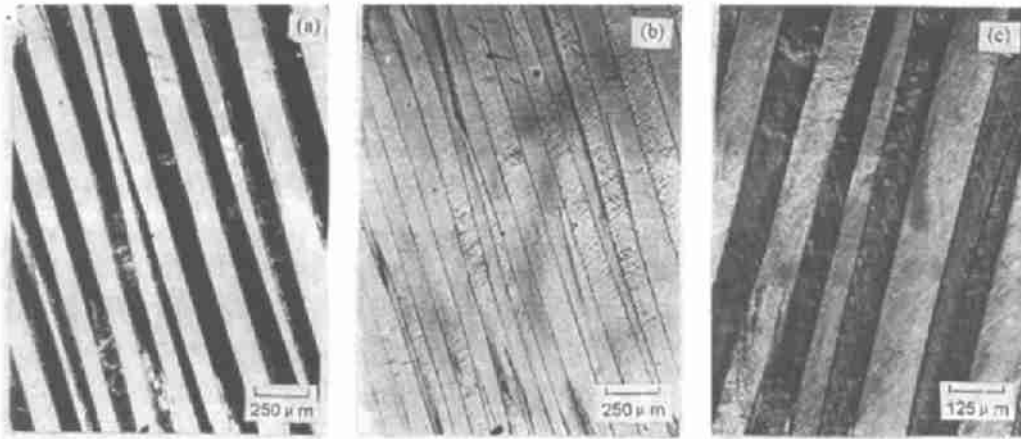


图 4 (111) 切片中消光位夹角为  $90^\circ$  的带状畴

Fig. 4 Banded domains with  $90^\circ$  of angle between extinction position on (111) plate

(a) Crossed polarizing light microscopy; (b) Polarize light micrography; (c)  $90^\circ$  subdomain in banded domains

象, 无机晶体中的表面浮凸将影响晶体的光学质量、力学性能及电性能. 在 (001) 切片中, 表面浮凸的迹线常常平行于立方  $\langle 001 \rangle$  方向, 它们通常为直线, 表明这些迹线就是孪生界.

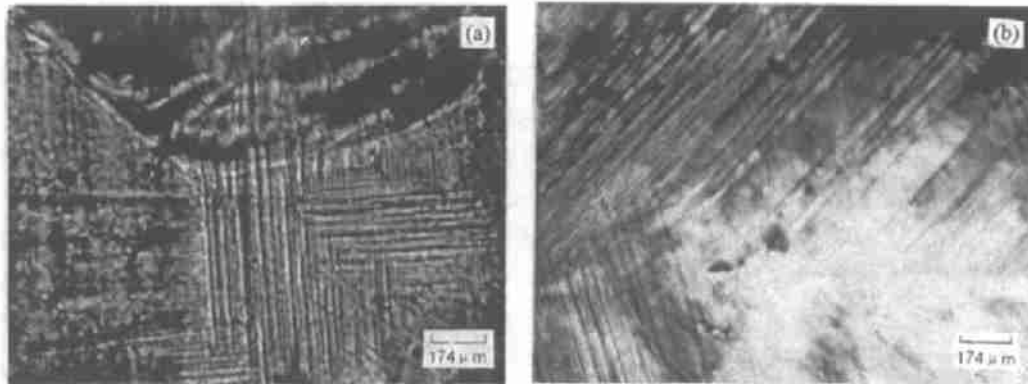


图 5 单晶中两套相邻孪生畴

Fig. 5 Two sets of twins in PMNT crystal

(a) Twins with  $90^\circ$  orientation on (001) plate; (b) Twins with  $60^\circ$  orientation on (111) plate

PMNT 晶体中的表面浮凸与铁电相变过程中的孪生切变密切相关.  $67\text{PMN-}33\text{PT}$  单晶从原型立方相冷却到  $\sim 150^\circ\text{C}$  时发生顺电 - 铁电相变, 由立方相转变为四方相; 当晶体冷却到  $\sim 60^\circ\text{C}$  时, 发生铁电 - 铁电相变, 由四方相转变为三方相<sup>[6]</sup>, 两种相变都可能产生孪生, 但具体与哪种相变有关, 可以从相变原理和原位光学显微镜观察才能确定.

无论是高温顺电 - 铁电相变还是低温铁电 - 铁电相变, 从相变的无扩散性及离子协同切变的特点来看应属于马氏体型相变<sup>[20]</sup>. 对于具有马氏体型相变特点的铁电晶体, 在固态相

变过程中畴的形成与两种因素有关, 一是由于自发极化存在而产生压电和电致伸缩效应, 使晶体同时发生自发应变形成铁电畴; 另一种是由于相变过程中在界面上形成应力使晶格畸变产生孪生结构, 这种畸变可以释放相界上的应力集中, 属于相变孪生. 相变孪生受晶体结构及力学特点支配, 与金属中的马氏体转变类似, 带状畴很容易根据马氏体相变原理理解, 马氏体相变与孪生切变方式有关, 孪生面和孪生方向取由晶体结构决定.

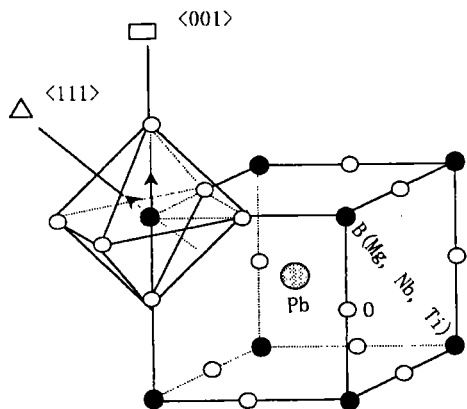


图 6  $ABO_3$  钙钛矿结构

Fig. 6 Structure of  $ABO_3$  perovskite

钙钛矿  $ABO_3$  结构可看成阳离子组成的体心立方结构, 如图 6 所示, 氧阴离子位于面心位置, 由于阴离子与阳离子形成阴离子配位体, 可以将点阵简化为阴离子配位体组成的体心立方结构, 即阳离子为体心立方结构, 与金属晶体不同的是, 各阴离子集团间的化学键结合是离子键, 阳离子的位移受到阴离子的制约. 按照金属学原理<sup>[21]</sup>, 体心立方结构的孪生系为  $\{110\} \times \langle 001 \rangle$  或  $\{110\} \times \langle 111 \rangle$ . 按照铁电相变原理<sup>[22]</sup>, 当发生四方相变时 B 位阳离子沿阴离子八面体的四重轴微小位移 (见图 6), 即沿  $\langle 001 \rangle$  晶轴方向微小位移, 根据马氏体转变原理, 马氏体转变以滑移或孪生切变方式进行在

铁电相变中, 由于面心位置上的氧阴离子为阳离子所共用, 以离子键相键合, 很难发生宏观上的滑移, 马氏体转变将以孪生切变的方式进行, 滑移系成为孪生系;  $\{110\} \times \langle 001 \rangle$  孪生系易启动, 其孪生方向和孪生面应为  $\langle 001 \rangle$  和  $\{110\}$ , 即孪生系为  $\{110\} \times \langle 001 \rangle$ , 由于其等效方向孪生的迹线是在 (001) 面上互相垂直的几套孪生带, 而在 (111) 面上的迹线则互相成  $60^\circ$  或  $120^\circ$ , 使  $\{111\}$  切面上常常出现孪生畴形成的等边三角形. 若为三方畸变, 即转变为三方相, 原型相中的 B 位阳离子沿氧八面体的三重轴微小位移,  $\{110\} \times \langle 111 \rangle$  孪生系优先启动, 在立方 (001) 面上, 孪生迹线为正交, 在 (110) 面上, 其等效方向的孪生迹线相交为  $71^\circ$  或  $109^\circ$ , 在  $\{111\}$  面上为  $60^\circ$ . 这种孪生畴是一种结构畴, 是由于相变时的弹性应变形成的, 在畴壁处存在着应力集中, 因而是晶体的解理面, 晶体往往沿孪生面断裂.

不均匀晶体中, 可能由于化学组份不均匀或偏析形成非铁电相, 使相变界面钉扎产生应力集中, 原有的马氏体生长停止, 而使体系处于高能状态, 新的孪生切变畴可使应力能降低, 随着反应的进行不断地产生新马氏体组织 (铁电相), 使相界不断地向母相推移, 形成了宏观孪生  $90^\circ$  畴, 可使由于界面受阻而产生的应力得到释放. 很明显,  $0.1\text{mm}$  的带状畴应该是顺电 - 铁电相变过程中产生的,  $90^\circ$  亚畴与哪种相变有关, 需原位高温光学显微镜观察才能确定. 不均匀区的化学组份有待进一步的研究. 均匀透明晶体中, 由于晶体相变前沿的应变能较低, 不需要反复形成孪生马氏体就容易长大, 产生宏观孪生的可能性较小, 相变结束后形成宏观上的大畴, 但是不同取向的大畴生长时相遇可能产生重迭.

### 3.3 透明晶体中的重迭畴界

在偏光显微镜下, 透明晶体被许多不均匀区分为若干消光位不同的区域 (见图 1), 这些区域不规则, 在单偏光或实体显微镜下也可以看到. 这种区域很大, 可能是这些小带状畴的重迭区, 这些区域可能与三方 - 四方相变有关, 它们可能不是一种畴界, 而是不同区

之间的过渡区, 或是不同取向的畴生长时相遇后形成复杂交错区域, 它们可能是密度非常大的不同取向的细  $90^\circ$  带状畴交错区域, 这些区域阻挡畴的生长, 并可能产生应变. 这种  $90^\circ$  畴可能为复杂的各种取向的小孪生畴交织在一起, 产生应力场, 并且产生畸变, 对可见光产生散射, 因而透明性差. 形成这种畴的可能原因有两种, 一是化学组份发生宏观偏析而产生的其它相, 这种不均匀可以用 XRD 及化学分析方法检测, 在本实验中, 没有检测出其它相; 二是不同取向的畴生长相遇使畴生长受阻而产生的高应变, 形成互相交错的小  $90^\circ$  孪生畴, 这也与化学组份的微观偏析或晶体缺陷有关.

## 4 结论

$67\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}33\text{PbTiO}_3$  单晶具有复杂的畴结构, 光学均匀透明晶体中存在着均匀一致的  $2\sim 3\text{mm}$  的大畴, 光学质量差的不均匀雾状晶体中则存在着带状  $90^\circ$  孪生畴, 带状畴区内存在着  $90^\circ$  亚畴. 这些孪生畴在抛光样品表面现显出明显的浮凸, 是马氏体相变的特征, 应用马氏体孪生切变方式可以解释带状畴. 均匀区与不均区畴结构的差别可能来源于晶体生长过程中化学成份偏析和生长缺陷, 未来工作对微区化学成份分析是必要的.

## 参考文献:

- [1] Kuwata J, Uchino K, Nomura S. *Ferroelectrics*, 1981, **37**: 579-582.
- [2] Kuwata J, Uchino K, Nomura S. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1982, **21**: 1298-1302.
- [3] Park S E, Shrout T R. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**: 1804-1811.
- [4] Yin Zhi-wen, Luo Hao-su, Wang Pin-chu, et al. *AFM-2, Singapore, December 1998* (to be published)
- [5] 王评初, 罗豪魁, 李东林, 等. “迈向 21 世纪智能材料与器件研讨会”, 香港, 1999 年 5 月.
- [6] Wang Ping-chu, Luo Hao-su, Li Dong-lin, et al. *Ferroelectrics* (accepted).
- [7] Hilton A D, Randall C A, Barber D J, et al. *Ferroelectrics*, 1989, **93**: 379-386.
- [8] Xu Z, Kim M C, Li J F, *Philosophical Magazine A*, 1996, **74**: 395-406.
- [9] Harada K, Shimanuki S, Kohayashi T, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**: 2785-2788.
- [10] Merz W J. *Phys. Rev.*, 1954, **95**: 690-698.
- [11] Cook W R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1956 **39**: 17-19.
- [12] Chou C C, Chen C S, Tseng D Y. *Mater. Chem. Phys.*, 1996, **45**: 103-107.
- [13] Hatano J, Bihan R L. *Ferroelectrics*, 1990, **111**: 223-231.
- [14] Ivanova T I, Klyushkin L N, Rudyak V M. *Ferroelectrics*, 1989, **98**: 59-67.
- [15] Balshakova N N, Nekrasova G M, Rudyak V M. *Ferroelectrics*, 1989, **97**: 227-231.
- [16] Nishida M, Ohgi H, Itai I, et al. *Acta Metall. Mater.*, 1995, **43**: 1219-1227.
- [17] Khachatryan A G, Shapiro S M, Semenovskaya S. *Phys. Rev.*, 1991, **43**: 10832-10843.
- [18] Devies R C, Burke J E. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1956, **40**: 200-206.
- [19] Arlt G. *J. Mater. Sci.*, 1990, **25**: 2655-2666.
- [20] 冯端, 等. 金属物理学 (第二卷相变). 北京: 科学出版社, 1998. 19-25.
- [21] 胡德林. 金属学及热处理. 西安: 西北工业大学出版社, 1995. 185.
- [22] 钟维烈. 铁电体物理学. 北京: 科学出版社, 1996. 22-27.

## Optical Microscope Study of 90° Ferroelectric Domain in 67 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub>-33PbTiO<sub>3</sub> Solid Solution Single Crystal

LI Dong-Lin, WANG Ping-Chu, LUO Hao-Su, YIN Zhi-Wen

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** 90° Ferroelectric domains in 67 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub>-33PbTiO<sub>3</sub> single crystal were observed at room temperature by using crossed polarized light microscope (PLM). Ferroelectric domain structures depend on the quality of single crystals. Large homogeneous domains of 2~3mm exist in optical transparent single crystals. Large domains with different polarization orientation overlap to form opaque regions. {110} type 90° banded *a* – *a* domain with 90° sub-domain can be observed in translucent crystals. The dimension of banded twin is about 0.1mm. As a result, surface relief appears on translucent crystal surface. The mechanism of forming these domains was discussed.

**Key words** Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub>-based crystal; relaxor ferroelectrics; ferroelectric domain; twin; martensitic transition