

弛豫型铁电单晶  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$   
电畴结构与铁电性能的关系

许桂生, 罗豪, 齐振一, 徐海清, 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所无机功能材料开放实验室, 上海 200050)

**摘 要:** 弛豫型铁电单晶  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  [PMNT] 的电畴结构与铁电性能随组分变化; 由纯 PMN 至 PMNT67/33 晶体, 晶体铁电性能由弛豫型铁电体向正常铁电体方向转变, 电畴结构由微畴—不规则宏畴—规则宏畴演化, 压电性能逐步增强。电畴类型的转化也可由电场和温度诱导。三方相 PMNT 晶体(001)与(111)切型晶片在极化后仍维持多畴态, 它们在压电性能上的差异可从畴壁运动与两相共存方面获得解释。尽管受晶体组分与结构起伏的影响, 电畴分布的不均匀性在退火与极化前后始终存在, 但晶体生长后期的退火处理与极化条件的改善对调节电畴结构、提高压电性能仍有一定效应。

**关键词:** 铌镁酸铅—钛酸铅; 铁电晶体; 电畴结构; 铁电性能; 布里奇曼法

中图分类号: O 723

文献标识码: A 文章编号: 0454-5648(2000)06-0560-06

### DOMAIN DEPENDENCE OF THE FERROELECTRIC PROPERTIES IN RELAXOR FERROELECTRIC SINGLE CRYSTALS $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$

Xu Guisheng, Luo Haosu, Qi Zhenyi, Xu Haiqing,  
Yin Zhiwen

(Laboratory of Functional Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

**Abstract** Domain structures and ferroelectric properties are found varied with compositions of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  [PMNT] crystals. From pure PMN to PMNT 67/33 crystals, ferroelectric behavior changes from typical relaxor ferroelectrics

收稿日期: 1999-11-23.

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(59995520)与面上项目(59872048); 中国科学院重大项目(KY951-A1-205-03); 中国科学院无机功能材料开放实验室资助项目。

作者简介: 许桂生(1965~), 男, 博士, 副教授。

to normal ones with the domain structures varying in the evolution process: microdomains—irregular macrodomains—regular macrodomains and the piezoelectric properties becoming stronger. The transition in the domain types can be induced by electric field and temperature as well. As for (001) and (111) cuts in rhombohedral phases, multi-domain states are remained after poling, thus, the differences in piezoelectric properties for the two kinds of cuts can be interpreted by the movement of domain walls and phase coexisting. Due to the composition heterogeneity and structure fluctuation, the non-uniform distribution of domain structures exists all the time before and after poling, before and after annealing. Even though, the domain structures can be adjusted by adopting annealing methods and optimal poling condition, which is favorable for the enhancement of the piezoelectric properties of PMNT crystals.

**Key words:** lead magnesium niobate—lead titanate; ferroelectric crystals; domain configuration; ferroelectric properties; Bridgman method

以  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$  (简称为 PMNT) 与  $(1-y)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3$  (简称为 PZNT) 为代表的弛豫型铁电单晶的生长近期取得了重大突破<sup>[1~3]</sup>, 它们的压电性能远远超过 PZT 系压电陶瓷, 有望成为新一代的压电材料, 在高分辨率、大频带宽度医用超声成像仪及高应变驱动器等方面获得重要应用。然而, 以高温溶液法为主要的传统生长方法(一律为无籽晶生长方式), 既无法保持它们尺寸与性能的稳定, 又无法提高晶体生长速度。因此, 此类单晶的生长仍处于实验室阶段, 尽管个别尺寸为 40 mm 性能良好的 PZNT 单晶生长出来了<sup>[4]</sup>。笔者率先找到了适宜 PMNT 单晶生长

Received date: 1999-11-23.

**Biography:** Xu Guisheng (1965~), male, doctor, associate professor.

的方法——Bridgman 法, 研究工作取得了重大进展<sup>[3]</sup>.

PMNT 的压电性能与电畴结构关系密切. 以往的研究指出, PMNT 陶瓷的化学微畴(有序畴)的尺寸为纳米级, 约为  $6\text{ nm}$ <sup>[5]</sup>. 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  $\theta_c$ ), 并施加一定的偏置场时, 可观测到电场诱导的微畴—宏畴转变<sup>[6]</sup>. 然而, 对于 PT 含量低于 40%(摩尔分数)的 PMNT 材料(晶体或陶瓷), 目前尚未见在室温与零偏置场下宏畴结构的报道. 本研究将对系列组分的 PMNT 单晶的电畴特征进行观察, 探讨电畴结构在外场(电场与温场)下的变化行为, 即电畴结构在极化前后及退火前后的变化, 并从电畴结构角度解释 PMNT 晶体的一些铁电、压电性能.

## 1 实 验

采用一种改进的 Bridgman 法利用籽晶从熔体中生长 PMNT 晶体. 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 PMNT76/24~65/35 单晶. 将晶体加工成一定方向的透明薄片, 用肉眼与偏光显微镜观测电畴结构; 对一些样品进行低温退火处理, 让晶片在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  下保温一段时间后, 以  $0.067\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的降温速度通过约  $150\text{ }^\circ\text{C}$  的 Curie 温度直至室温, 再观察电畴结构在退火前后的变化. 铁电、压电性能的测试使用镀 Au 电极的方形薄片; 极化电场约为  $10\text{ kV}/\text{cm}$ . 用 HP4192A 阻抗分析仪测定介电性能, 用 ZJ-2 改进型(测限达  $4\ 000\text{ pC}/\text{N}$ )的准静态  $d_{33}$  仪测定压电应变常量  $d_{33}$ . 小心去掉电极进行极化后电畴的观察.

## 2 结果与讨论

### 2.1 观察与测试结果

2.1.1 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<sup>[7]</sup>, 可知 PMNT76/24~PMNT67/33 晶体为三方结构, PMNT65/35 晶体为四方结构. 对抛光薄片进行肉眼观察, 看不到 PMNT76/24, PMNT70/30 晶体的电畴; 随 PT 增加, 至 PMNT67/33 晶体, 该电畴结构逐步显示出来, 至 PMNT65/35 晶体, 电畴显示更为清晰.

在偏光显微镜下观察发现, PMNT76/24,

PMNT70/30 晶体呈现干涉色, 具有不大典型或不规则的  $71^\circ$ (或  $109^\circ$ )电畴结构. 图像的衬度较低, 电畴条带的宽度较窄且边缘不平整, 畴壁的连续性较差(图 1), 且对于厚度为  $0.03\text{ mm}$  的  $\{001\}$  切型超薄片, 可以观察到干涉色很低、近于全消光的区域. 部分 PMNT67/33 与 PMNT65/35 晶体的电畴条带宽而平直, 接近典型或规则的电畴图像(图 2, 图 3).

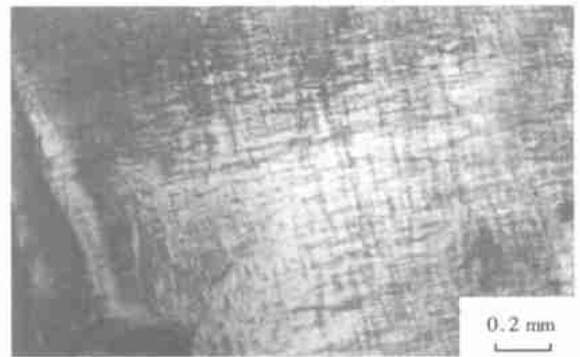


图 1 PMNT76/24 晶体中的  $71^\circ$ (或  $109^\circ$ )电畴结构(原始样, 正交偏光下)

Fig. 1  $71^\circ$  or  $109^\circ$  domain configurations in as-grown PMNT76/24 crystals under crossed polarizing microscopes

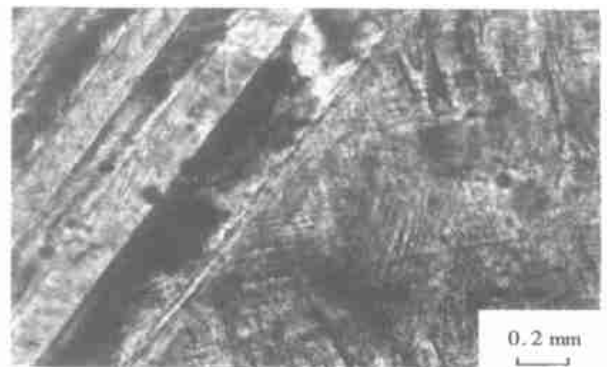


图 2 PMNT67/33 晶体中粗、细电畴条带的混合分布(原始样, 正交偏光下)

Fig. 2 Broader domains mixed with narrower ones in as-grown PMNT67/33 crystals under crossed polarizing microscopes

2.1.2 电畴结构与晶体生长质量的关系 畴结构强烈地受晶体缺陷的影响, 并由此与晶体生长质量相联系. 这在 PMNT67/33 晶体中表现得比较明显. 显微镜下观察到畴的形貌在缺陷部位发生变化, 由规则带状畴变为延伸性较差、密度较大的波

纹状畴(图 4), 并导致透光率在局域有明显降低, 在肉眼下表现为云雾状低透光区(透光性很差是其与图 1 的不规则电畴或图 2 的细电畴的主要区别). 其形成机理很可能与 PKZT 陶瓷<sup>[8]</sup> 相似, 即与氧空位或氧空位与铅空位的复合点缺陷向畴壁运动有关. PMNT 晶体或熔体在高温下的挥发是形成此种缺陷及畴结构的主要原因.

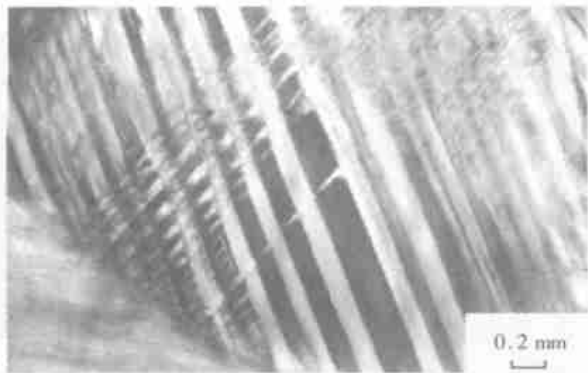


图 3 PMNT65/35 晶体中的 90° 电畴结构(原始样, 正交偏光下)

Fig. 3 90° domain configurations in as-grown PMNT65/35 crystals under crossed polarizing microscopes



图 4 PMNT67/33 晶体中的波纹状电畴

Fig. 4 Wavy domains in PMNT67/33 crystals

对晶体组分的控制水平是评价晶体质量的一个重要标志. 而晶体组分的变化又可由畴结构反映出来. 例如, 对于靠近相界的 PMNT67/33 晶体, 当组分控制不好时, 其畴结构常呈现复杂形态. 如图 2 显示, 该晶片部分区域电畴平直而粗大, 部分区域电畴微弯曲而细小.

2.1.3 电畴结构在退火过程中的变化 低温退火后 PMNT67/33 晶体 71° (109°) 电畴有明显变化: 畴壁密度降低, 某些次级畴壁完全消失了(图 5).

晶片在退火后, 电畴发育的不均匀性(可引起晶片透明度的不均匀)可得到更清晰地显示, 在退火样品, 易见到由畴壁相向生长造成的尖劈状交接形态(图 6).



图 5 PMNT67/33 晶体退火后电畴条带显著加宽(退火样, 正交偏光下)

Fig. 5 Domain stripes in PMNT67/33 crystals became broad remarkably after annealing, observed under polarizing microscopes

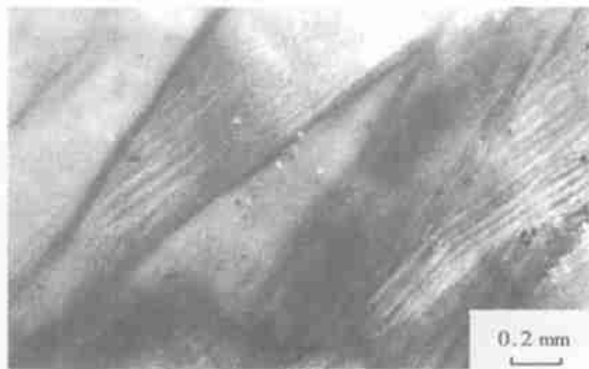


图 6 PMNT67/33 晶体退火后电畴加宽, 不同电畴的尖劈状交接(退火样, 正交偏光下)

Fig. 6 Domain stripes in PMNT67/33 crystals became broad and was linked in the shape of sharp hacks after annealing, observed under polarizing microscopes

2.1.4 电畴结构在极化过程中的变化 (001)切型的 PMNT76/24 晶体在极化后, 电畴条带加宽并平直化, 即由不规则电畴转化为规则电畴(图 7). (001)切型的 PMNT67/33 晶体在极化后, 电畴部分加宽, 部分为一组或两组较细的条带(图 8), 即极化后仍然存在电畴分布的不均匀性. 极化后晶片的干涉色级序一般明显降低. 但对于晶片中压电应变常量  $d_{33}$  值显著降低的异常区域(如  $d_{33}$  从一般的

$2500 \times 10^{-12} C/N$  降至  $500 \times 10^{-12} \sim 700 \times 10^{-12} C/N$ , 其干涉色的级序基本不变, 且电畴条带仍很清晰(图 9), 即它们的极化程度较低. 这些异常区域多位于晶片边缘附近. 但如果晶片先经退火处理, 再进行极化, 则这种异常区大为减少.



图 7 PMNT76/24 晶体极化后电畴条带变宽变直(极化样, 正交偏光下, (001)晶片)

Fig. 7 Domain stripes in PMNT76/24 crystals became broad and straight after poling, observed on (001) cuts under polarizing microscopes



图 8 已极化 PMNT67/33 晶体 (001) 晶片的电畴(极化样, 正交偏光下)

Fig. 8 Domain configurations on (001) cuts in poled PMNT 67/33 crystals under polarizing microscopes

2.1.5 铁电与压电性能 PMNT76/24 与 PMNT67/33 晶体的介温曲线如图 10、图 11 所示, 可见随着 PT 含量的增高, 介电峰(高温峰)的形态由宽变窄, 这表明铁电相变的弥散度由大变小或铁电性能由弛豫型铁电体向正常铁电体转化. 此外, 已极化 PMNT76/24 晶体介温曲线上于  $\theta_d = 80^\circ C$  附近出现的低温介电峰(图 10)比较特殊, 频率色散在  $\theta_d$  温度以上明显, 在  $\theta_d$  以下微弱, 而且在极化前该峰并不存在, 其情形类同纯 PMN 晶体. PMNT70/30

晶体极化前后介温曲线的变化与之完全相同.

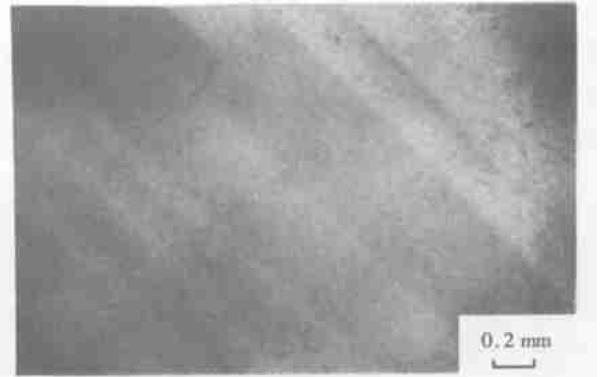


图 9 PMNT67/33 单晶在单畴化程度不高时, 在晶片边缘残存的  $71^\circ$  (或  $109^\circ$ ) 电畴结构(正交偏光下)

Fig. 9  $71^\circ$  or  $109^\circ$  domains in PMNT67/33 crystals remaining near the margin of plates after the crystals were insufficiently poled

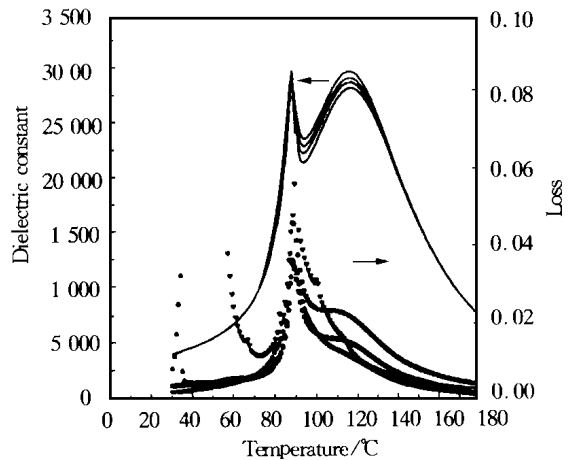


图 10 已极化的 PMNT76/24 单晶的介电常数及介电损耗与温度的关系(频率 100 Hz~100 kHz)

Fig. 10 Temperature dependence of the dielectric constant and loss in poled PMNT76/24 crystals while frequencies varied from 100Hz to 100 kHz

表 1 列出了几个质量较好的样品的压电性能. 可以看出, 压电性能与组分、切型的关系密切. PMNT67/33 晶体的压电性能非常优异, 三方相 PMNT67/33 晶体以 (001) 切型的压电性能最好, 它们显著高于 (110) 与 (111) 切型. 但不同样品之间的压电参数值存在一定的波动, 同一样品中的  $d_{33}$  值也有一定的起伏, 这说明晶体仍有缺陷. 我们还注意到, 当晶体品质较差时, 与点缺陷浓度较高的波纹状畴较发育, 同一样品的压电性能波动很大, 如

$d_{33}$ 为 500~2 000 pC/N, 且存在较多的低值点( $d_{33}$ 为 500~1 300 pC/N). 表 1 也显示出, 经 300 °C 退火处理后, PMNT 晶体的压电性能有较大的改善. 需要指出的是, 退火温度过高(850 °C 以上)时, 压电性能又会变差.

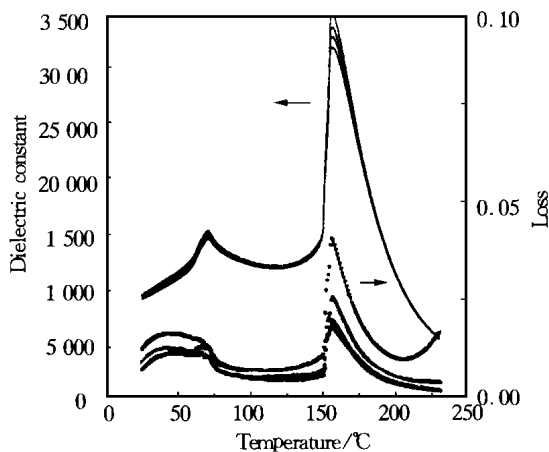


图 11 已极化的 PMNT67/33 单晶的介电常数及介电损耗与温度的关系(频率 100 Hz~100 kHz)

Fig. 11 Temperature dependence of the dielectric constant and loss in poled PMNT67/33 crystals while frequencies varied from 100 Hz to 100 kHz

表 1 PMNT 单晶的压电性能

Table 1 Piezoelectric properties of PMNT crystals

Sample number	Composition	Orientation	$\epsilon$	$\tan \delta$ / %	$k_1$	$k_{33}$	$d_{33}$ / (pC·N <sup>-1</sup> )	$\theta_c$ / °C
1-a	76/27	(001)	3430	0.8	0.53		510~860	110
1-b	76/24	(001)	3600	0.7	0.55		810~980	110
2-a	76/24	(001)	3060	1.0	0.56		570~960	109
2-b	76/24	(001)	3250	0.8	0.57		890~1 000	109
3-a	67/33	(110)	3700	0.8	0.51		590	
3-a	67/33	(111)	910	1.1	0.42		130	
3-a	67/33	(001)	5200	0.6	0.60	0.90	1400~2700	151
3-b	67/33	(001)	5500	0.5	0.62	0.91	2200~2800	151
4-a	67/33	(001)	6340	0.8	0.61	0.92	2150~2800	150
4-b	67/33	(001)	6500	0.7	0.63	0.93	2600~3000	150
5-a	65/35	(111)	3100	0.9	0.52		500	170

Note: a is a sample unannealed; b is a sample after annealing at 300 °C.

PMNT67/33 晶体(001)晶片矫顽场( $E_c$ )随温度( $\theta$ )的变化(图 12)是: 其  $E_c$  虽然随  $\theta$  的升高而降低, 但在高于此样品三方-四方相变温度( $\theta_{R-T}=80$  °C)的 90~130 °C 处有一小峰, 这说明三方相的

$E_c$  低于四方相. 实验中发现, 在极化电场为 10 kV/cm, 极化时间为 15 min 的相同条件下, 加热极化(135 °C)的效果明显好于室温极化: 晶片不易击穿,  $d_{33}$  的波动降低、平均值升高. 而当极化温度低于 135 °C 时(例如 100~120 °C), 压电性能略有降低; 温度进一步升高时, 基本无效果.

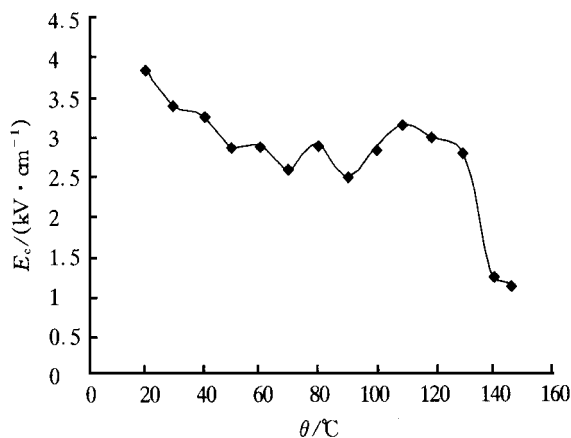


图 12 PMNT67/33 晶体矫顽场( $E_c$ )随温度( $\theta$ )的变化

Fig. 12 Temperature dependence of the coercive field of PMNT67/33 crystals

## 2.2 讨论

从 PMNT 晶体铁电性能与电畴结构随组分的演化可以看出: 在三方相区内, 随 PT 的增加, 晶体逐渐由弛豫型铁电体向正常铁电体转变, 发生成分诱导的微畴-不规则宏畴-规则宏畴的演化. PMNT76/24, PMNT70/30 晶体中的不规则宏畴结构在电场作用下发生向规则宏畴的转化, 且其极化后的介温曲线于  $\theta_d$  温度多出一个新的介电峰. 据此, 笔者认为这两种晶体内部并不完全是铁电相, 其结构模型为: 部分顺电相微区以客体方式分布于铁电相主体(或基体)中. 在电场诱导下, 这部分顺电相可以转变为铁电相. 而已极化晶体在升温程序中于  $\theta_d$  温度出现新介电峰这一事实又表明, 由电场诱导而形成的规则宏畴又可在温度作用下发生反方向的转化, 即存在温度诱导的规则宏畴-不规则宏畴的转化.

从压电性能与组分的关系可知: PMNT 晶体与陶瓷相似, 压电性能随组分靠近相界而增强. 另一方面, 与 PZNT 晶体<sup>[2]</sup> 相似, 三方相 PMNT 晶体的最佳切型为(001). 该切型的  $d_{33}$  值数倍于(约 15~20 倍)与自发极化方向垂直的(111)切型.

Kuwata 等<sup>[9]</sup> 曾从电畴分布角度来解释 PZNT 晶体的上述反常现象, 并提出了一个计算(001)与

(111)两个切型  $d_{33}$  比值( $d_{33}^*/d_{33}$ )的公式, 指出对 PZNT91/9 晶体, 该比值为 1.8. 但这个公式无论对于 Park 等<sup>[2]</sup>关于 PZNT 晶体各切型  $d_{33}$  的数据( $d_{33}^*/d_{33}$ 为 13.3~26.8), 还是本文关于 PMNT 晶体的数据, 都有很大的差距.

从 PMNT 晶体的(001)与(111)切型晶片经电场极化后的电畴结构特征来看, 三方相 PMNT 或 PZNT 晶体的  $d_{33}^*/d_{33}$  相差悬殊有两个方面的原因: 其一是(001)切型的非  $180^\circ$  电畴的畴壁运动对压电效应可能有较大贡献. 晶体极化后, 其  $71^\circ$  (或  $109^\circ$ )电畴仍有保存. 因此, 不应忽略畴壁运动对压电效应的贡献; 其二, Kuwata 公式中没有考虑三方—四方相两相共存的情况, 而 PMNT67/33 晶体的复杂电畴形态表明, 在靠近准同型相界(MPB)时两相共存是有可能的, 这将有利于自发极化在电场作用下的取向.

压电性能与极化条件或压电性能与极化温度(当极化电场强度与极化时间不变时)的关系, 可以依据  $E_c-\theta$  曲线(图 12)及电畴结构的特征来理解. 三方相的 PMNT 晶体在室温下的  $E_c$  高, 单畴化难度增大. 当温度高于  $\theta_{R-T}$  时, 晶体结构转变为四方相, 沿[001]的极化是真正的单畴化, 极化反转难度相对三方相增大, 故  $E_c-\theta$  曲线在  $90^\circ\text{C}$  以上出现一小峰, 避开此峰时( $135^\circ\text{C}$ 左右), 极化效果趋好.

晶体组分与电畴结构分布的不均匀性是压电性能波动的主要原因. 畴密度由于结构应力可在局部区域增大, 从而加大了极化反转的难度. 晶体点缺陷的存在及其产生的空间电荷场通过对电畴的“钉扎效应”也会阻碍极化反转. 退火处理可显著降低畴密度, 并可能降低点缺陷浓度, 从而提高单畴化程度, 改善压电性能. 退火温度过高时压电性能的变差可能与 Pb 的挥发及焦绿石相的少量形成有关. 事实上, 对晶体样品的实时观察表明该晶体在  $900^\circ\text{C}$  附近发生少量挥发分解, 而对此温度下退火样品的 XRD 分析也证实了微量焦绿石相的生成.

### 3 结 论

(1) 由纯 PMN 至 PMNT67/33 晶体, 晶体铁电

性能由弛豫型铁电体向正常铁电体方向转变, 电畴结构发生由微畴—不规则宏畴—规则宏畴的变化. 电场与温度也可诱导畴结构类型的转化.

(2) PMNT 晶体压电性能与组分、切型的关系可从电畴结构方面进行解释.

(3) 由晶体组分不均匀与结构起伏引起的电畴分布的不均匀现象在极化与退火前后都可观察到. 但退火与极化条件的改善, 对提高晶体压电性能仍有一定效应.

#### 参考文献:

- [1] Service R E. Shape changing crystals get shiftier[J]. Science, 1997, 275: 1 878—1 878.
- [2] Park S—E, Shrout T R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals[J]. J Appl Phys, 1997, 82(4): 1 804—1 811.
- [3] Xu Guisheng, Luo Haosu, Zhong Weizhuo, et al. Morphology and defect structures of novel relaxor ferroelectric single crystals  $\text{Pb}(\text{M}_{g_{1/3}}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ [J]. Science in China (series E), 1999, 42(5): 541—549.
- [4] Kobayashi T, Shimanuki S, Saitoh S, et al. Improved growth of large lead zinc titanate piezoelectric single crystals for medical ultrasonic transducers[J]. Jpn J Appl Phys, 1997, 36: 272—275.
- [5] Hilton A D, Barber D J, Randall C A, et al. On short range ordering in the perovskite lead magnesium niobate[J]. J Mater Sci, 1990, 25: 3 461—3 466.
- [6] Ye Z—G. Macrodome structure related to the electric field-induced phase transition in  $\text{Pb}(\text{M}_{g_{1/3}}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ [J]. Ferroelectrics, 1995, 172: 19—30.
- [7] Choi S W, Shrout T R, Jang S J, et al. Morphotropic phase boundary in  $\text{Pb}(\text{M}_{g_{1/3}}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  system[J]. Mater Lett, 1989, 8(6, 7): 253—256
- [8] Tan Q, Li J F, Viehland D. Ferroelectric behaviours dominated by mobile and randomly quenched impurities in modified lead zirconate titanate ceramics[J]. Philos Mag B, 1997, 76(1): 59—74.
- [9] Kuwata J, Uchino W, Nomura S. Phase transitions in the  $\text{Pb}(\text{M}_{g_{1/3}}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  system[J]. Ferroelectrics, 1981, 37: 579—582.