

67Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-33PbTiO₃ 单晶的 微结构与铁电畴*

李东林 王评初 罗豪甦 潘晓明 张申 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)

摘要 用偏光显微镜 (PLM) 和透射电镜 (TEM) 观察了 67Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-33PbTiO₃ 单晶的畴结构. 在 PLM 下, 光学质量不同的晶体具有不同的畴结构, 透明晶体具有毫米尺度的大畴, 透明性差的晶体的带状孪生畴宽约为 0.1mm; 在 TEM 下, 雾状晶体中存在着复杂的微米尺度的孪生畴, 而均匀晶体中存在着不规则的微米尺度的 180° 畴. 原位 EDS 分析表明, 在孪生晶体中存在 Nb-Ti-Mg-Pb-O 非晶相. 透明晶体的介电和压电常数显著地高于雾状晶体. 讨论了化学不均性对畴结构的影响.

关键词 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 基铁电单晶 铁电畴 铁电相变

分类号 O482

文章编号 1005-3093(2000)05-0457-06

MICROSTRUCTURE AND DOMAIN STRUCTURE OF 67Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-33PbTiO₃ SINGLE CRYSTAL

LI Donglin** WANG Pingchu LUO Haosu PAN Xiaoming ZHANG Shen YIN Zhiwen
(Laboratory of Functional Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics,
The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

ABSTRACT Ferroelectric domains in 67Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-33PbTiO₃ single crystals were studied by means of polarized light microscope (PLM) and transmission electron microscopy (TEM). PLM photographs revealed that the domain structures vary with crystal quality. The transparent crystals are usually characterized by large domains millimeters in size. Banded twin domains were found in translucent crystals. TEM study gave similar domain structure to those observed by PLM. The complicated twins were observed in translucent crystals. The irregular 180° domains with size of micrometers were observed in transparent crystals. The *in situ* EDS analysis showed that the crystals with twins contain Nb-Ti-Mg-Pb-O non-crystalline phase. Dielectric and piezoelectric constants of transparent crystals are better than translucent crystals. Electrical properties and the relevance of domains to corresponding microstructures were briefly discussed.

* 国家自然科学基金重大项目 59995520、上海市基金资助项目 97EZ14036 和上海市科委博士后基金资助项目。
1999年11月3日收到初稿; 2000年5月23日收到修改稿。

本文联系人: 李东林, 上海市 200050, 中国科学院上海硅酸盐研究所无机功能材料开放实验室

** To whom correspondence should be addressed

KEY WORDS $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -based ferroelectric crystal, ferroelectric domain, ferroelectric transition

弛豫铁电体 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 与正常铁电体 PbTiO_3 可形成 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT, PMNT) 固溶体. 在 PMN-PT 二元系固态相图上存在一多形相界, 67PMN-33PT 固溶体位于多形相界附近, 比其它组份的固溶体具有更好的压电性能^[1~3]. PMNT 单晶具有很大的压电常数和超高的场致应变^[3~8]. 铁电单晶的性能与铁电畴的结构密切相关. 按照其光学质量, PMNT 晶体可分为光学透明晶体和雾状晶体. 在光学显微镜下透明晶体中的畴为宏观大畴, 而透明性差的不均匀晶体中常常存在着宏观带状孪生畴^[9]; 畴结构与铁电相变有关, 还受晶体的微结构影响. 本文报道 67PMN-33PT 固溶体铁电单晶的畴结构、微结构及其性能.

1 实 验 方 法

用改进的 Bridgman 法^[8] 制备 PMNT 单晶, 将单晶按 (001), (110), (111) 三种取向切割成面积为 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的晶片, 用磁控溅射方法镀 Cr-Au 电极, 先进行介电和压电性能测试, 再进行光学和透射电镜观察. 将样品用 Al_2O_3 粉粗磨, 再用 $1.5\mu\text{m}$ 的金刚砂抛光成 $0.1\sim 0.3\text{mm}$ 厚, 用来观察光学畴. 实验用样品在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 30h 后随炉冷却到室温, 以消除机械加工的影响.

用 Rigaku-D/max 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 用正交偏光显微镜观察畴结构. 电镜试样制作: 机械抛光至 $30\mu\text{m}$ 后, 在氩气保护下用离子轰击法减薄. 透射电镜观察及原位微区化学成份分析在 JEOL-2010EX 透射电镜上进行, 操作电压为 200kV. 用 HP4192 LCR 测试系统测量介电常数. 样品在室温 $1\text{kV}/\text{mm}$ 的电压下极化放置 24h 后, 用准静态法测试晶体的压电常数.

2 结 果 与 讨 论

2.1 PLM 观察

均匀透明晶体与雾状不均匀晶体在 PLM 下具有不同的畴结构. 由图 1 可见, 在正交偏光显微镜下光学透明晶体中的均匀区一般是毫米尺度的若干均匀一致消光区 (图 1 中的 A, B 区), 有显著的消光位和透光位, 可以确认为大畴, 无论是孪立方 $\{001\}$ 、 $\{110\}$ 或 $\{111\}$ 切面的晶片中, 这些大畴均为 a 畴; 透明晶体中还有一些尺度较小的光学不均区, 将透明区分割为若干块, 这些大畴间的小雾状区是不同大畴的畴界交叠区 (见图 1 中的 C 区).

在雾状晶体中显示出 0.1mm 宽的规则带状 90° 畴, 并表现出与在具有马氏体转变的金属中类似的表面浮凸^[9]. 图 2 表明, 90° 孪生带状畴的孪生面 (界) 取向与 (110) 面平行. 带状畴存在于许多铁电晶体^[10~12] 及具有马氏体转变的金属^[13,14] 中, 这种畴界在实体显微镜下清晰可见, 是典型的孪生切变畴, 常常在 BaTiO_3 陶瓷中出现. 在 BaTiO_3 陶瓷中, 形成这种畴的原因是晶粒受到其它晶粒的夹持, 产生很大的内应力, 孪生切变可以释放这种内应力^[15,16].

2.2 TEM 观察及原位 EDS 微区分析

在 TEM 下, 在减薄后的雾状晶体中观测到微米尺寸的复杂畴结构, 与在 PLM 下的差别是, 这些畴界不规则, 略有弯曲, 如图 3 中的箭头所示. 对这些畴界进行的微区电子衍射结果表明, 衍射斑点有分裂, 表明为孪生畴, 在畴界处的选区衍射花样中, 除了晶相外还表现出明显的弥散带状衍射环, 这是非晶相的特征, 表明晶体中存在着第二相. 原位电子能谱分析 (图 4, 图

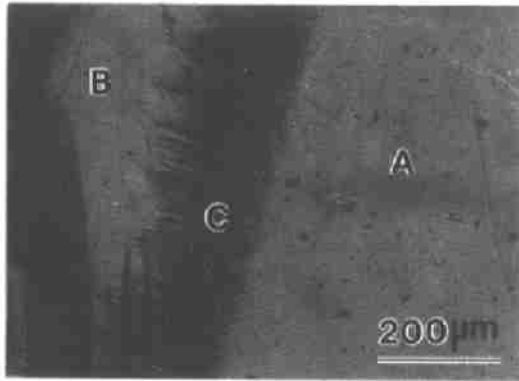


图 1 在正交偏光显微镜下 67PMN-33PT 单晶 (001) 晶片的 90° 大畴 (A、B 为透明区; C 为雾状重叠区)

Fig.1 Crossed polarized light micrograph of large 90° domains on (001) plate of 67PMN-33PT single crystal (A and B: transparent regions; C: translucent overlapping region)

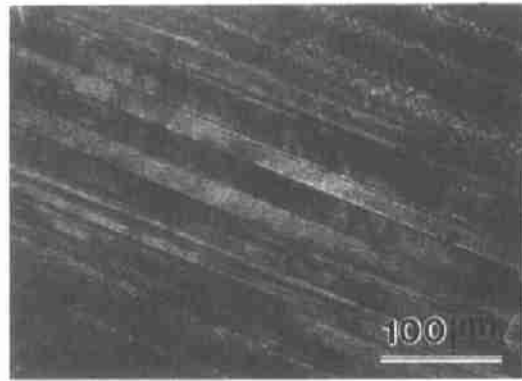


图 2 (001) 晶片正交偏光下的孪生畴
Fig.2 Twin domain under crossed polarized light on (001) plate

5) 表明, 与 PMNT 的化学计量相比, 非晶相富 Nb、Ti、O、Mg, 贫 Pb 元素; 与雾状晶体相比, 均匀晶体的畴结构较为简单, 均匀晶体中的衍射斑点为钙钛矿单相, 如图 6 所示, 对箭头所示的畴界附近的区域进行的选区电子衍射分析结果是, 电子衍射斑点无分裂, 应为 180° 畴界, 均匀晶体微区电子能谱分析表明化学组份在微观上是均匀的.

2.3 XRD 分析

由图 7 可见, 透明晶体和雾状晶体均为单一的钙钛矿结构, 没有发现非晶相或其它晶相.

2.4 介电和压电性能

材料中不同点的压电常数反映材料的均匀性. 在表 1 中, 压电性能是在 20 个不同点的测试值中的最大和最小值. 可以看出, 具有孪生带的雾状晶体的介电及压电常数低于透明晶体, 而且均匀透明晶体压电常数数据的离散性较小.

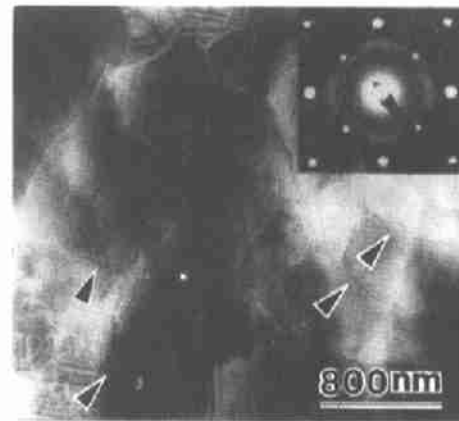


图 3 雾状单晶 (001) 晶片孪生畴的典型 TEM 像及选区电子衍射斑点
Fig.3 Typical TEM micrograph of the twin domains and the corresponding SAED pattern on (001) plate in translucent crystal

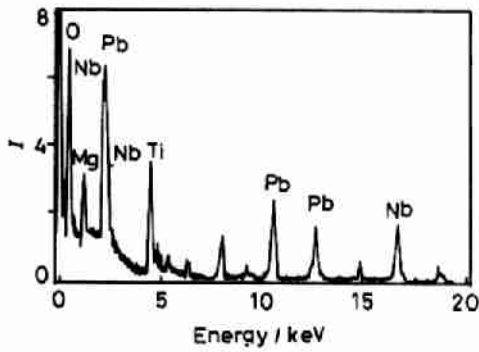


图 4 图 3 中孪生畴区的原位 EDS 谱

Fig.4 *In situ* EDS spectra in the twins domain area in Fig.3

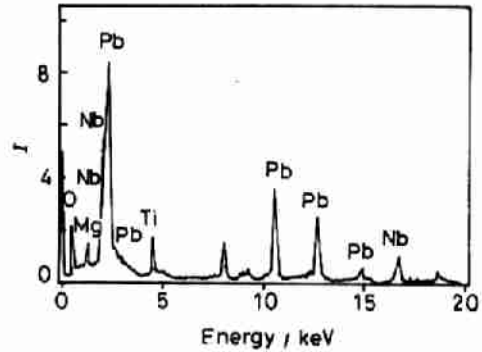


图 5 图 4 中 180° 畴界附近区域的原位 EDS 谱

Fig.5 *In situ* EDS spectra in the large domains boundary region in Fig.4

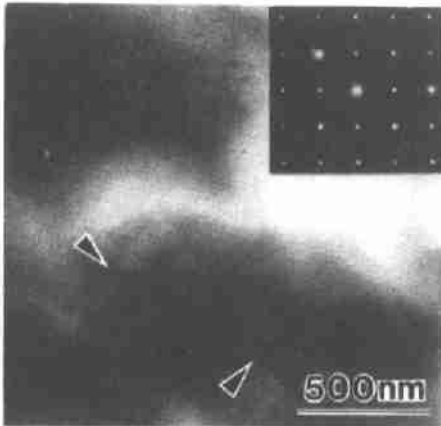


图 6 透明单晶 (001) 晶片中畴结构典型的 TEM 像及选区电子衍射斑点

Fig.6 Typical TEM image of the domain structure and the corresponding SAED pattern on (001) plate in transparent crystal.

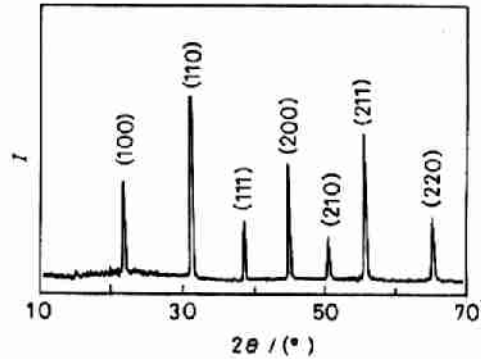


图 7 67PMN-33PT 单晶的粉末 X 射线衍射谱
Fig.7 XRD pattern of powder ground from single crystal

表 1 晶体的室温介电和压电常数数据

Table 1 Data for dielectric constant ϵ_{RT} and piezoelectric constant d_{33} of single crystal at room temperature

Sample	ϵ_{RT}	$d_{33} \times 10^{-12} / \text{C} \cdot \text{N}^{-1}$
Transparent crystal	5709	2724~2214
Translucent crystal	3616	1410~810

2.5 晶体均匀性

TEM 及电子能谱分析显示, 不均匀晶体中存在着成份偏析, 这种偏析区富 Nb、O、Ti、Mg 贫 Pb 元素, 而且显示出非晶相的特征, 但 XRD 分析却没有发现明显的非晶相或焦绿石相, 表明非晶相的尺度及含量很小, 应为微观偏析。

在 $\text{PbO-MgO-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 多元熔体中形成的富 Nb、Ti、Mg 的偏析区可能与 PbO 形成低熔点的共晶组分, 因为熔体中的 Nb、Ti 离子与 O 离子可以形成 $[\text{NbO}_6]$ 、 $[\text{TiO}_6]$ 负离子八面体, 这些负离子八面体在熔体中也可能聚合; 微区富氧意味着含有大量的非桥氧键, 即负离子多面体形成的聚合体维度较小, 当熔体的温度下降到 $\text{PbO-MgO-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 多元系相图的液相线时, 将析出 PMNT 晶体, 这些偏析微区仍以液相存在, 形成微米尺寸的空间网络, 并被固相捕获而留在晶体内, 晶体冷却时, 如果偏析区在理想平衡状态下凝固, 将析出晶体, 但在非平衡状态下凝固时, 由于微区很小, 这些低熔点的共晶组份很可能形成非晶相。晶体中形成富 Nb、Ti、Mg 贫 Pb 偏析的可能因素有两种, 一是在晶体生长过程中, 固-液界面前沿的溶质再分配产生的浓度不均形成的, 这种偏析应该是微观偏析, 这与晶体生长工艺有关; 另一种可能是在多组元体系中, 在某种成分处存在着低熔点的共晶点, 如果偏析的成份恰好为这种组份, 就有可能形成分相区。Z.G.Ye 等人^[17] 的实验表明, PMN-PbO 二元体系中, 在 PbO 质量分数为 30% 的组份处存在一约 832 °C 的共晶点, 与此相似, 在 PMN 和 PMNT 陶瓷中也发现有富 Mg、Nb 等微区, 并根据形貌特征认为是烧结时形成的液相^[18~19]。

2.6 铁电相变与畴结构

PMNT 晶体冷却到 150 °C 发生立方-四方结构相变, 由顺电相转变为铁电相, 在 50~80 °C 发生四方-三方相变, 晶体为铁电相^[20], 这种结构相变属于马氏体型相变^[21,22]。当新相形核后便在母相基体中外延生长, 在具有一级相变的材料中, 新、旧相之间有一相界^[23~25], 随着温度下降, 相界向母相中不断地推移, 相界受晶体中缺陷(位错、包裹和非晶相)的钉扎, 如果晶体中存在着非晶相, 相界的推移受阻, 同时由于新相与旧相的体积差别使相界处存在着非常大的应力, 孪生切变则减小这种应力。因此随温度下降, 在应力集中处形成孪生切变, 这种孪生畴实际上是相变时转变界面的痕迹, 孪生畴的取向与铁电相变时自发极化的方向、原型相及铁电相的结构有关, $\{110\}$ 型孪生经常出现在具有立方-四方或四方-正交相变的材料中。

3 结 论

均匀透明 $67\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}33\text{PbTiO}_3$ 晶体中的微区化学组份均匀, 表现出毫米尺度的大畴; 不均匀的雾状晶体中存在着化学组份微不均匀, 表现出 Nb-Ti-Mg-Pb-O 非晶相的特征, 非晶相的存在使雾状不均匀晶体的压电和介电常数显著地低于均匀透明晶体。

参 考 文 献

- 1 J.Kelly, M.Leonard, C.Tantigate, A.Safari, *J.Am.Ceram.Soc.*, **80**, 957(1997)
- 2 陈辛尘, 王评初, 潘晓明, 殷之文, *无机材料学报*, **15**, 109(2000)
- 3 王评初, 罗豪魁, 李东林, 潘晓明, 殷之文, *无机材料学报* (2000, 待发表)
- 4 J.Kuwata, K.Uchino, S.Nomura, *Ferroelectrics*, **37**, 579(1981)
- 5 J.Kuwata, K.Uchino, S.Nomura, *Jpn.J.Appl.Phys., Part 1*, **21**, 12989(1982)
- 6 S.E.Park, M.L.Mulvihill, m P.D.Lopath, M.Zipparo, T.R.Shrouf, *Proc.IEEE*, **1**, 79(1996)
- 7 S.E.Park, T.R.Shrouf, *J.Appl.Phys.*, **82**, 1804(1997)
- 8 Zhi-wen Yin, Hao-su Luo, Pin-chu Wang, Gui-shen Xu, *Ferroelectrics*, **229**, 207(1999)
- 9 李东林, 王评初, 罗豪魁, 殷之文, *无机材料学报*, **15**, 679(2000)
- 10 W.R.Cook, *J.Am.Ceram.Soc.*, **39**, 17(1956)
- 11 G.Arlt, P.Sasko, *J.Appl.Phys.*, **51**, 4956(1980)
- 12 T.Onda, Y.Bando, T.Ohba, K.Otsuka, *Materials Transactions, JIM*, **33**, 354(1992)
- 13 M.Nishida, K.Yamauchi, I.Itai, H.Ohgi, A.Chiba, *Acta Metall. Mater.*, **43**, 1229(1995)
- 14 A.G.Khachatryan, S.M.Shapiro, S.Semenovskaya, *Phys.Rev.*, **43**, 1832(1991)
- 15 R.C.Devies, J.E.Burke, *J.Am.Ceram.Soc.*, **40**, 200(1956)
- 16 G.Arlt, *J.Mater.Sci.*, **25**, 217(1990)
- 17 Z.-G.Ye, P.Tissot, H.Schmid, *Mat.Res.Bull.*, **25**, 739(1990)
- 18 M.F.Yan, H.C.Ling, W.W.Rhodes, *J.Mater.Res.*, **4**, 930(1989)
- 19 H.C.Ling, M.F.Yan, A.M.Jackson, W.W.Rhodes, *J.Mater.Res.*, **5**, 629(1990)
- 20 D.Li, P.Wang, H.Luo, Z.Yin, *Ferroelectrics* (2000, in press)
- 21 冯 端, 王业宁, 丘第荣著, *金属物理学* (第二卷 相变) (北京, 科学出版社, 1998) p.19
- 22 胡德林, *金属学及热处理* (西安, 西北工业大学出版社, 1995) p.184
- 23 M.DiDomenico, Jr., S.H.Womple, *Phys.Rev.*, **155**, 539(1967)
- 24 Z.S.Basinski, J.W.Christion, *Acta Metall.*, **2**, 148(1954)
- 25 J.Dec, J.Kwapulinski, *Phase Transitions*, **18**, 1(1989)