

[210]_{cub} 切型弛豫铁电单晶 PMN-32PT 电畴研究^{*}

权国新^{**} 惠增哲 龙伟 刘健康 陈雷

西安工业大学材料与化工学院 西安 710032

摘要 利用偏光显微镜研究了电场对弛豫铁电单晶 PMN-32PT 电畴组态的影响. 结果表明, 对于 [210]_{cub} 切型单晶, 当施加的电场强度为 $0 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时, 透明区域呈三方畴形态; 当施加电场强度为 $6 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时, 诱导出单斜相; 但继续增加电场强度至 $10 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时, 晶体没有呈现单斜相的单畴形态, 亦无其他相变; 此后, 将电场强度减小至 $5 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时, 单斜相消失, 说明该单斜相是亚稳态的.

关键词 铁电单晶 电畴 偏光显微镜

铅基复合钙钛矿结构弛豫铁电单晶 ($100-x$) $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (简记为 PMN- x PT) 是由弛豫铁电体 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) 与正常铁电体 PbTiO_3 (PT) 组成的固溶体, 它的成功生长被认为是“铁电领域 50 年来的一次激动人心的革命性突破”^[1]. 在组成处于 MPB (准同型相界 $28 < x < 36$) 范围单晶, 有优异的压电常数、机电耦合系数和电致应变^[2]. 但是对于此现象的起因, 直到 Guo^[3] 等发现 MPB 附近的 $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 里有单斜相才逐渐被人们了解, 单斜相的自发极化旋转在压电特性方面具有重要作用. Durbin^[4] 等通过 X 射线衍射发现, 电场沿 [001] 方向时, PZN-8PT 里不存在 R 相, 取而代之的是 M 相. Tu 报道^[5], [111]_{cub} 切型的 PMN-33PT 单晶在电场下相变为 $R \rightarrow M \rightarrow T \rightarrow M \rightarrow R$. [211]_{cub} 切型的 PMN-31PT 单晶在外部电场为 $3-5 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时, 相变为 $R \rightarrow M$ ^[6]. 惠增哲^[7] 等发现对 PMN-32PT 单晶沿 [001] 方向施加 $1.5-4 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 偏压时, 在三方相稳定的温度范围内有一个新的异常介电峰 (单斜相) 出现. 基于同步加速 X 射线测量, 曾在 $E = 43 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 条件下

极化过的 PMN-35PT 晶体的 [001] 切片中, 存在 M_A 类型的 M 相, 但是未经极化或极化比较微弱的晶体中普遍存在 R 相^[8]. 最近, 又有报道^[9] 在室温下, M_A 和 M_C 相共存于 PMN-32PT 中. 因此, MPB 附近的 PMN-PT 单晶的相变行为远不清楚. 而 [210] 切型是观察 M 相运动的敏感方向. 本文作者采用正交偏光显微镜研究了 [210]_{cub} 切型的 PMN-32PT 单晶电畴组态随电场的变化.

1 实验

采用 ACRT-Bridgman 法制备 PMN-32PT 单晶. 在 Rigaku DMAX2400 型 Cu 靶 K_α X 射线衍射仪上对单晶进行定向, 确定单晶的 [210] 方向, 并沿 (210) 晶面将晶体切割成厚度为 0.8 mm 的片状样品. 用制备金相的方法对样品进行双面研磨、抛光至厚度为 $250 \mu\text{m}$ 左右. 为消除应力, 样品在 300°C 保温 1 h 的条件下进行退火处理. 退火后的样品如图 1(a) 所示, 样品存在透明区和不透明区, 总体透光性能好, 尺寸约 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$. 采用铜导电带对样品透明区域加电极, 导电带之间的距离为 3 mm , 如图 1(b) 所示. 用 HP4284A 阻抗分析仪测量其介电性能, 采用的频率

2006-12-20 收稿; 2007-07-16 收修改稿

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 50572059)、陕西省自然科学基金 (批准号: 2003E12) 和陕西省教育厅科学研究专项 (批准号: 06JK277) 资助项目

为 10 kHz, 介电测试的样品尺寸为 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 0.8\text{ mm}$. 直流电源采用 CJ2671 耐压测试仪, 电场强度从 $0\text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 逐渐增加到 $10\text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$, 而后再逐渐减小到 $0\text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$. 利用 XPT-7 型偏光显微镜观察电畴组态变化, 所有试验均在正交偏光下进行.

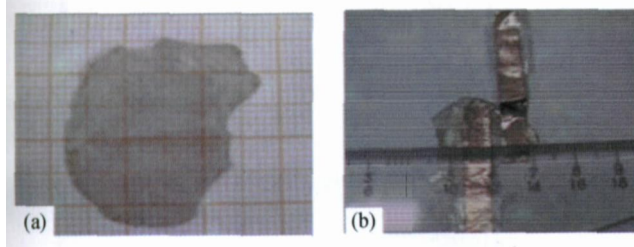


图 1 $[210]_{\text{cub}}$ 切型 PMN-32PT 单晶样品
(a) 退火后; (b) 加电极后

2 结果与讨论

2.1 电场强度增大时 $[210]_{\text{cub}}$ 切型 PMN-32PT 单晶电畴组态的变化

研究区域为晶片上的透明区. 该区域在肉眼下看不见电畴条带, 但在显微镜下观察, 有细小弯曲的连续性较差的电畴花样, 如图 2(a) 所示. 转动载物台 45° , 出现均匀一致的消光, 且转动载物台 360° 会出现四次完全消光, 这说明透明区在室温下为三方相, 不可能是两相共存. 电场强度由 $0\text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 增至 $3\text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的过程中, 电畴组态没有任何变化, 干涉色调也基本保持不变, 颜色为淡红、翠绿. 而当电场强度超过 $3\text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时, 电畴组态基本保持不变, 而干涉色调变暗, 这是因为其矫顽场 $E_c = 3\text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$, 此时部分微畴极化, 不同极化方向的电畴的双折射不一样, 使得干涉色调变化明显.

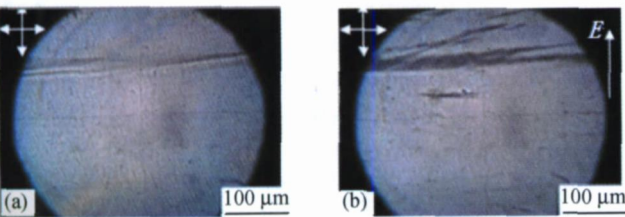


图 2 $[210]_{\text{cub}}$ 切型 PMN-32PT 单晶的电畴形貌
(a) $E = 0\text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$; (b) $E = 5\text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$

当电场强度增至 $5\text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时, 出现的新畴花样沿着原来的畴壁伸长, 原畴壁变暗变宽, 如图 2(b) 所示. 这是因为畴壁具有畴壁能, 电畴在畴壁

上成核需要的能量较低, 成核概率较大^[10]. 当电场强度增至 $6\text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时, 出现大量畴壁, 如图 3 所示. 新畴以劈尖状从一侧向另一侧生长, 而相向运动的畴瞬时连在一起, 如图 3(a) 和 3(b) 中圈内所示. 且畴壁密度逐渐增加. 畴壁的运动是极化反转的过程, 也是新畴成核、长大、扩张和合并的过程^[11]. 将载物台逆时针旋转 39° , 观察到两组电畴 (命名为 A 和 B), 此时, B 畴完全消光, A 畴则最亮, 如图 4(a) 所示. 继续逆时针旋转载物台 11° , B 畴逐渐透光, 而 A 畴逐渐消光; 再逆时针旋转载物台 14° , 则 A 畴完全消光, B 畴最亮, 如图 4(b) 所示. 由此判断 A 畴和 B 畴的消光位相差 25° . 根据消光位判断, 产生了新相——单斜相. 因为对于 $[210]_{\text{cub}}$ 切型单晶, 若三方相和四方相共存, 其消光位相差 53° , 而前述所测角度为 25° , 说明 A, B 畴不可能是三方、四方畴共存, 共存的可能是三方和单斜畴, 或者是单斜 M_A 和单斜 M_C 畴. 单斜相的出现, 在单晶介电常数的测试结果中亦有体现. 图 5 中, 当 $E = 6\text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时, 介电常数异常增大, 说明在此电场下, 发生了相变, 即三方相转变单斜相.

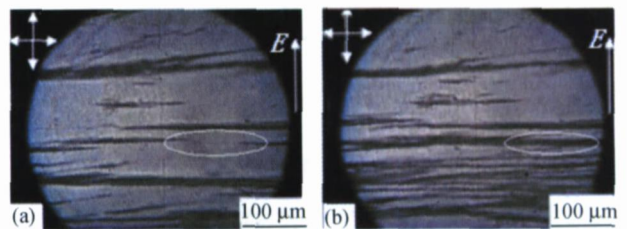


图 3 $E = 6\text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时畴壁的出现与运动
(a) 电场刚加上; (b) 稳定一定时间后

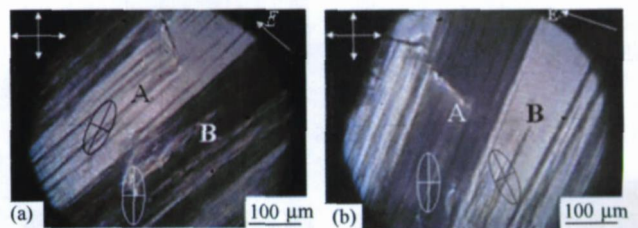


图 4 $E = 6\text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 逆时针旋转载物台时电畴组态的变化
(a) 逆时针旋转载物台 39° 时的电畴组态;
(b) 逆时针旋转载物台 64° 时的电畴组态

当电场强度增至 $10\text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时, 单斜相仍没有被单畴化, 只是电场诱导了更多畴壁, 一部分电场能量转化为畴壁能. 这与 Tu 等观察到 $[211]_{\text{cub}}$ 切

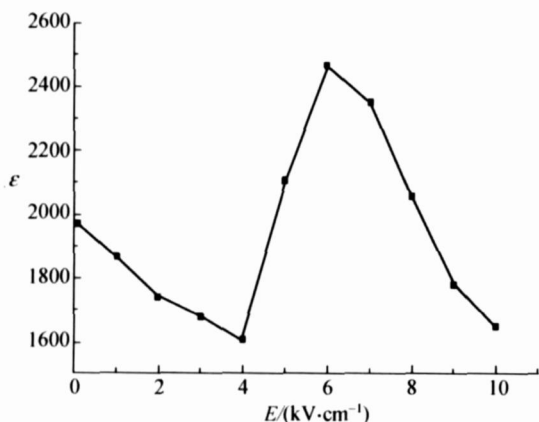


图 5 电场下 PMN-32PT 单晶介电常数的异常变化

型的 PMN-31PT 单晶在电场强度为 $3\text{--}5\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时发生 $R \rightarrow M$ 相变, 但是继续增强电场至 $26\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, 晶体仍没有单畴化相一致^[6].

2.2 电场强度减小时 $[210]_{\text{cub}}$ 切型 PMN-32PT 单晶电畴组态的变化

电场强度从 $10\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 减小到 $5\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的过程中, 电畴花样和色调一直保持不变, A 畴和 B 畴保持着相应的透光或消光位, 如图 6(a), 7(a) 所示. 当电场强度降到 $5\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时, A 畴和 B 畴同时出现干涉色, 且两者不再消光, 如图 6(b)、7(b) 所示. 随着电场强度的进一步降低, 干涉色越来越多, 到 $0\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时, 干涉色最鲜艳. 消光状态的

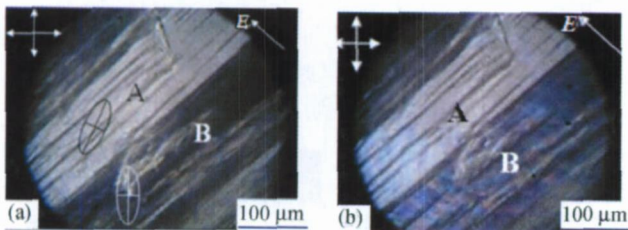


图 6 电场强度减小过程中旋转载物台 39° 时电畴组态的变化

(a) $E=10\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$; (b) $E=5\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$

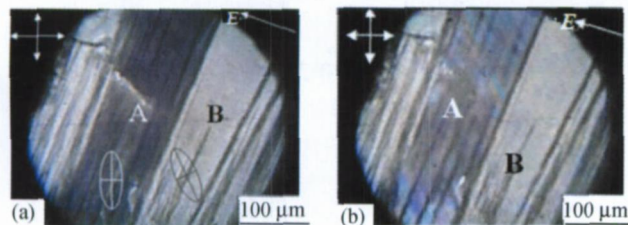


图 7 电场强度减小过程中旋转载物台 64° 电畴组态的变化

(a) $E=10\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$; (b) $E=5\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$

消失说明了单斜相的消失, 同时也说明了单斜相是亚稳的. 干涉色的出现, 说明了剩余极化对电畴的影响. 剩余极化的存在可能会影响电畴原来的极化方向, 而不同极化方向的电畴的双折射不一样, 所以使得电畴的干涉色显示出来. 电场撤掉之后, 畴壁并没有消失, 这是因为电场极化过程中, 畴壁之间产生了较大的应力, 在室温下很难消失.

3 结论

(1) 不施加电场时, PMN-32PT 单晶呈现三方相电畴形态.

(2) 施加 $6\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电场可在 PMN-32PT 单晶中诱导出单斜相, 但该单斜相为亚稳相, 在电场强度减小到 $5\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时, 单斜相消失.

参 考 文 献

- 1 Service RE. Shape-changing crystals get shifter. *Science*, 1997, 275: 1878
- 2 Park SE, Shrout TR. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals. *J Appl Phys* 1997, 82(4): 1804—1811
- 3 Guo R, Cross LE, Park SE, et al. Origin of the high piezoelectric response in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. *Phys Rev Lett*, 2000, 84(23): 5423—5426
- 4 Durbin MK, Jacobs EW, Hicks JC. *In situ* x-ray diffraction study of an electric field induced phase transition in the single crystal relaxor ferroelectric $92\% \text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--}8\% \text{PbTiO}_3$. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(19): 2848—2850
- 5 Tu CS, Shih IC, Schmidt V Hugo, et al. E-field-induced polarization rotation in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ crystal. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(9): 1833—1835
- 6 Tu CS, Hung LW, Chien RR, et al. Temperature and electric-field-dependent polarization rotations in $[211]_{\text{cut}}$ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.69}\text{Ti}_{0.31}\text{O}_3$ (PMNT31%) single crystal. *J Appl Phys*, 2004, 96(8): 4411—4415
- 7 惠增哲, 李振荣, 徐卓, 等. 直流偏压下 PMN-32%PT 单晶的介电异常变化. *科学通报*, 2003, 48(13): 1421—1423
- 8 Ye ZG, Noheda B, Dong M, et al. Monoclinic phase in the relaxor-based piezoelectric ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ system. *Phys Rev B*, 2001, 64(184): 1141—1145
- 9 Bao P, Yan F, Lu XM, et al. Coexistence of MA and MC phases in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.68}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_3$ single crystals. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(9): 092905(1—3)
- 10 殷之文. 电介质物理. 第二版. 北京: 科学出版社, 2003 392
- 11 钟维烈. 铁电物理学. 北京: 科学出版社, 2000 294