

文章编号: CN31-1363(1999)06-1000-05

扫描探针显微镜研究弛豫铁电体电畴生长

刘 希¹, 周和平¹, 张孝文¹, 韩 立², 陈皓明²

(1. 清华大学材料科学与工程系, 先进陶瓷与精细国家重点实验室, 北京 100084;

2. 清华大学应用物理系, 北京 100084)

摘 要: 本文研究了典型弛豫铁电陶瓷 0.9PMN-0.1PT 中的电畴生长过程. 用扫描探针显微镜的轻敲模式和抬举模式对弛豫铁电陶瓷的表面形貌和电场力像进行了观察. 结果表明, 在施加不同针尖电压 (0.05、0.5、1V) 的情况下, 能够诱导材料中纳米尺度极化微区通过沿 $\langle 111 \rangle$ 方向 180° 反转, 从而形成亚微米尺度电畴.

关 键 词: 扫描探针显微镜, 电畴, 弛豫铁电体

中图分类号: TN 304 **文献标识码:** A

1 引言

由于弛豫铁电体具有高的介电常数和大的电致应变等特点, 在微致动器及多层电容器等领域有广泛的应用前景. 弛豫铁电体的物理性质与其材料的微结构有密切关系, 在亚微观的尺度范围, 其许多物理性质取决于电畴的结构. 许多方法, 如光学显微镜、扫描电镜、透射电镜等, 均可用来观测电畴结构, 这些方法都有一定局限, 有的分辨率有限, 有的试样制备较复杂. 一种新的检测工具——扫描探针显微镜 (Scanning Probe Microscopy) 则能无损的对样品同时提供表面形貌和畴结构的信息, 已有不少报道用扫描探针显微镜观察 GASH^[1]、PZT^[2]、BaTiO₃^[3]、TGS^[4] 等普通铁电材料的电畴结构, 并且所用的大多是单晶试样. 目前很多研究报告均采用压电模式^[5], 即在针尖和底部电极之间加上交变电压, 测量铁电体的压电响应, 获得电畴结构信息. 本文用铌镁铅和钛酸铅的固溶体陶瓷 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ (0.9PMN-0.1PT) 作为试样, 在针头加直流电场诱导弛豫铁电体的电畴生长, 采用扫描探针显微镜的轻敲模式 (tapping mode) 获得表面形貌, 用抬举模式 (lift mode) 获得电场力像. 得到了清晰的直流电场诱导下微电畴的生长图像.

2 实验

试样 0.9PMN-0.1PT 是由分析纯的原料氧化铅、碱式碳酸镁、氧化铌和氧化钛采用二次合成法^[6]制备而成.

收稿日期: 1998-12-07, 收到修改稿日期: 1999-03-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59572036)

作者简介: 刘 希: 男, 1969 年生, 博士研究生

X 射线衍射分析表明, 它具有钙钛矿结构. 图 1 为用于观察电畴结构的扫描探针显微镜 (DI 公司 Dimension3100SPM) 示意图, 从半导体激光器发出的激光聚焦在悬臂背面, 反射至一个二象元光探测器上, 悬臂的偏移使光斑移动通过测量光探测器, 两象限的光电流之差得出悬臂的偏移, 从而获得样品表面形貌信息. 悬梁的弹性常数为 $20\sim 60\text{N/m}$, 导电针尖的曲率半径约 20nm . 采用轻敲模式获得表面形貌像, 即针尖扫描过一个大小为 $2\sim 3\mu\text{m}$ 的晶粒表面, 扫描频率为 0.6Hz , 此时针尖上没有加直流电压, 横向分辨率为 20nm 左右, 纵向分辨率为几个 nm . 然后采用抬举模式获得电场力像, 即把针尖抬高 100nm , 沿着扫描形貌像时的相同路径再扫描一次, 此时针尖上加上不同的偏压, 0.05 、 0.5 、 1V 等, 电场力像横向分辨率为 20nm 左右.

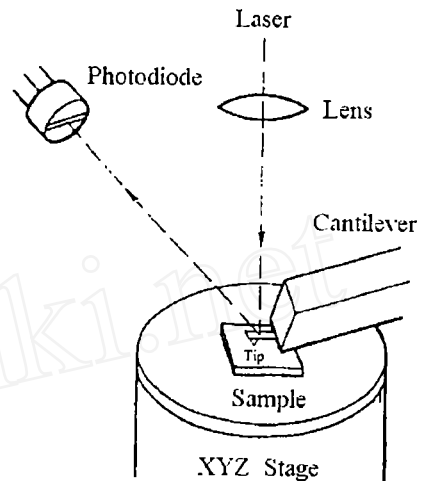


图 1 扫描探针显微镜示意图

Fig. 1 Block diagram of SPM

3 结果与讨论

图 2 为同一视场下测得试样的表面形貌图 (a) 和针尖上施加了 0.05V 电压的电场力图像 (b). 从表面形貌图中可以看出, 视场内有两个晶粒及它们的交界, 晶粒大小约为 $2\sim 3\mu\text{m}$. 其电场力图像没有在交界处中止, 而是穿过交界处连接起来. 从电场力图像可以看出, 存在有明显的亮暗衬度对比, 这对应于相反的极化方向. 亮暗的条纹宽度在 $20\sim 30\text{nm}$ 左右. 由于针尖上有 0.05V 的诱导电压, 对样品表面施加了电场力, 使得样品中有一部分极化的电荷方向趋向外场方向, 而另一部分仍保留在原方向, 导致在样品表面产生电荷分布的衬度反差, 出现亮暗条纹. 图 3 为同一视场下, 在一个晶粒范围内测得试样的表面形貌图 (a) 和针尖上施加了 0.5V 电压的电场力图像 (b). 可见, 比较在针尖上施加 0.05V 电压的图像, 电场力图像中亮的区域明显增加, 达到 $200\sim 300\text{nm}$, 而暗的区域则明显减少. 说明随外场的加大, 有更多的微区极化转向, 趋于外场方向, 导致样品表面同一衬度区域增加. 所谓畴, 就是晶体内部极化方向一致的区域. 因此事实上我们观察到了电畴在外场作用下的动态生长过程. 图 4 为同一视场下测得的试样表面形貌图 (a) 和针尖上施加了 1V 电压的电场力图像 (b). 可以看出, 图 4 与图 3 中电场力图像相比, 亮区范围继续增大, 但没有图 2(b) 到图 3(b) 中亮区的变化程度大. 因为样品具有铁电特性, 所以类似的变化趋势可以从铁电材料的电滞回线 (图 5) 中看出. 在低电场情况下 (图中 OA 段), 电场强度的变化会使样品的极化强度变化较快, 对应于图 2(b) 到图 3(b) 中亮区的变化. 而随着电场强度继续提高, 接近极化饱和区时 (图中 AB 段), 极化强度变化率较小, 对应于图 3(b) 到图 4(b) 中亮区的变化.

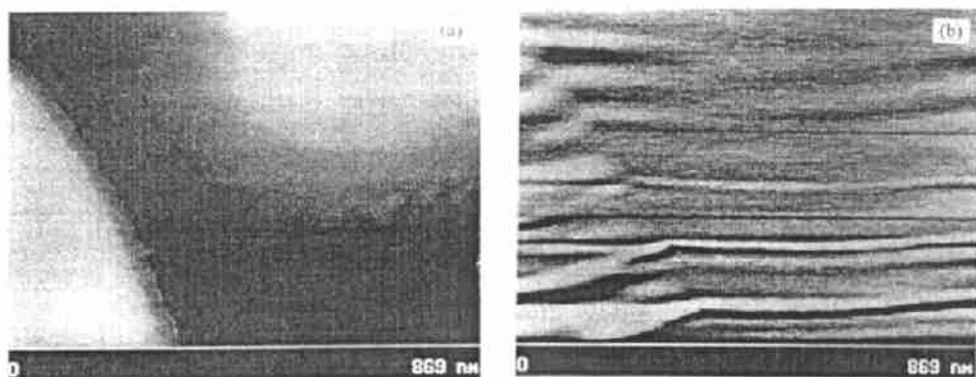


图 2 试样的表面形貌图 (a) 和针尖上施加了 0.05V 电压的电场力图像 (b)
Fig. 2 Topographic (a) and electric force image (b) of PMN-PT with 0.05V

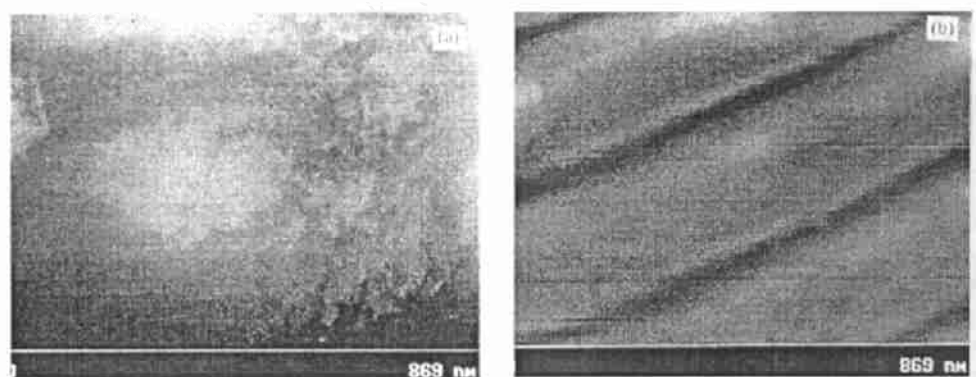


图 3 试样的表面形貌图 (a) 和针尖上施加了 0.5V 电压的电场力图像 (b)
Fig. 3 Topographic (a) and electric force image (b) of PMN-PT with 0.5V

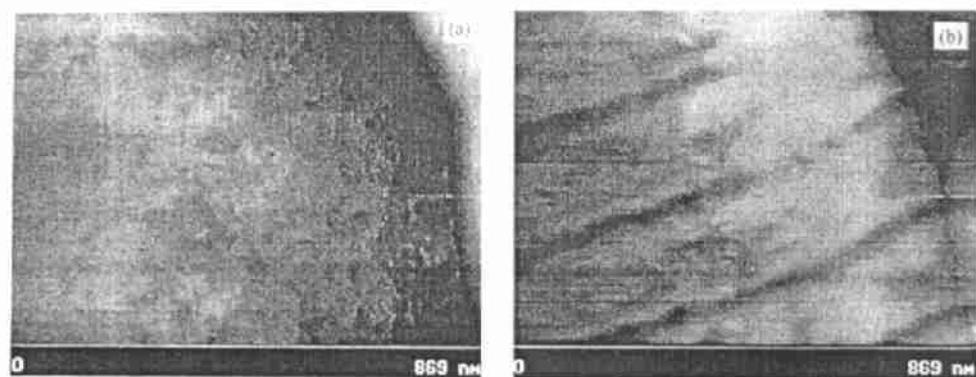


图 4 试样的表面形貌图 (a) 和针尖上施加了 1V 电压的电场力图像 (b)
Fig. 4 Topographic (a) and electric force image (b) of PMN-PT with 1V

由于针尖的曲率半径很小, 约 20nm, 它相对于一块较大面积的体材料起到一点电荷的作用, 它所产生的静电场是不均匀场. 外场下, 在体材料内部, 由于极性微区的存在, 会形

成退极化电场, 所以在材料表面受到的有效电场强度最大. 我们做过估算^[7], 当针尖上有 0.05V 电压时, 以本文的实验条件, 样品表面正对针尖的区域最大有效电场约为 6000V/mm.

0.9PMN-0.1PT 是一种弛豫铁电材料,

对它具有的弛豫特性的起源一直没有一个统一的解释, 目前比较流行的理论是超顺电理论^[8]、玻璃态极化理论^[9]、畴壁运动理论^[10]等. 这些理论都认为, 在弛豫铁电体中居里温度以上存在大量随机分布的微偶极子, 而微偶极子的翻转、合并, 长大成微畴构成了此类材料与众不同的特性. 从以往对 PMN-PT 材料的 TEM 研究表明^[11], 在零场下只有当温度降至 -120°C 时, 才会出现畴结构, 此时晶体结构属菱形晶系, 精细的 X 射线衍射技术估计其单位晶胞的 α 角在 $89.95^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 之间. 微偶极子可能沿 8 个 $\langle 111 \rangle$ 方向通过了 180° 反转形成畴结构. 从图 2~4 的电场力图像可以看出亮区域从小到大的生长, 可以认为这就是微偶极了在外电场作用下逐渐翻转, 合并长大的动态过程. 这样的过程是一个块协同作用的过程, 可能是弛豫铁电体具有优异介电特性起源的关键. 目前还没有见到在室温下有过类似的报道.

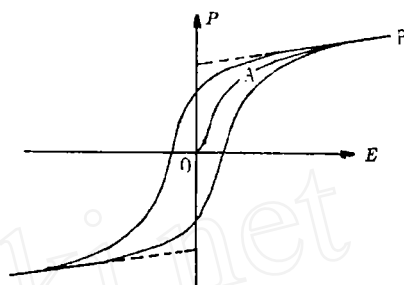


图 5 电滞回线示意图

Fig. 5 Typical ferroelectric hysteresis loop

4 结论

用扫描探针为微镜的轻敲模式和抬举模式对弛豫铁电陶瓷 0.9PMN-0.1PT 的表面形貌和电场力像进行了观察. 通过在针尖上施加不同电压, 诱导出弛豫铁电材料中纳米尺度微畴到亚微米尺度电畴的动态生长过程. 在外电场作用下, 极化微区是通过 180° 反转, 形成电畴.

参考文献:

- [1] Luthi R, Haefke H, Meyer K P, et al. *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**: 7461-7471.
- [2] Gruverman A, Auciello O, Tolumoto H. *J. Vac. Sci.*, 1996, **B14**: 602-605.
- [3] Eng L M, Fousek J, Gunter P. *Ferroelectrics*, 1997, **191**: 211-218.
- [4] Garcia N, Levanyuk A P, Massanell J, et al. *Ferroelectrics*, 1997, **184**: 1-10.
- [5] Gruverman A, Auciello O, Ramesh R, et al. *Nanotechnology*, 1997, **8**: A38-A43.
- [6] Swartz S L, Sbrout T R. *Mater. Res. Bull.*, 1982, **17**: 1245-1250.
- [7] Liu X, Zhou Heping, Zhang Xiaowen, et al. *Physics Review B*, submitted
- [8] Cross L E. *Ferroelectrics*, 1987, **76**: 241-267.
- [9] Viehland D, Jang S J, Cross L E. *J. Appl. Phys.*, 1990, **28**: 2916-2921.
- [10] Glazounov A E, Tagantev A K, Bell A J. *Phys. Rev. B*. 1996, **53**: 11281-11284.
- [11] Chan Helen M, Harmer Martin P. In: *Materials Science Research*, 21. J. A. Pask, A. G. Evans, ed. New York & London: Plenum Press, 1987. 739-748.

Scanning Probe Microscopy Study of the Domain Growth in Relaxor Ferroelectrics

LIU Xi¹, ZHOU He-Ping¹, ZHANG Xiao-Wen¹, HAN Li², CHEN Hao-Ming²

(1. State Key Laboratory of New Ceramics & Fine Processing Tsinghua University, Beijing 100082, China;
2. Department of Applied Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The aim of this paper was to study the domain growth of typical relaxor ferroelectric ceramics $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.1PbTiO_3 . The topographic and electric force images of samples were observed by Scanning Probe Microscopy tapping mode and lift mode respectively. The results demonstrate that the nano scale polar regions can switch to sub-micro domains under different dc voltages on the tip. Such process is carried out by 180° domain switching of micro dipoles along $\langle 111 \rangle$ axis in crystal under extra field.

Key words scanning probe microscopy, domain, relaxor ferroelectrics