

BaTiO₃ 晶体的电畴结构和单畴化方法*

罗豪甦 齐振一 张冰阳 仲维卓
(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

BaTiO₃ 晶体的光折变应用之前, 必须对晶体进行单畴化处理. 根据 BaTiO₃ 晶体中 90° 电畴结构和包裹体之间的关系, 我们找到一种在晶体极化之前就能有效地检查出 BaTiO₃ 晶体中包裹体的方法. 根据 BaTiO₃ 晶体中 90° 电畴和 180° 电畴的形成特点, 既可以让晶体以缓慢速度降温通过顺电-铁电相变点 (1°C/15min), 消去 BaTiO₃ 晶体的 90° 电畴, 也可以用在 a 轴方向上施加一定的压力消去 BaTiO₃ 晶体的 90° 电畴. 180° 电畴可以在晶体的温度接近居里点时, 通过在 (001) 面上施加 $1\sim3\times10^5\text{V/m}$ 的电场来消除.

关键词 BaTiO₃ 晶体, 相变, 电畴, 平面相界面, 极化

1 引言

BaTiO₃ 晶体不仅是最早被人们认识的铁电材料之一, 也是最早被人们认识的光折变材料之一. 由于 BaTiO₃ 晶体具有较大的电光系数 γ_{42} , 使得它具有较大的光栅效率、光束耦合增益和四波混频反射率. 光折变 BaTiO₃ 晶体的这些性质在光放大、光图象处理和光计算、干涉计量等方面有着重要的应用 [1].

BaTiO₃ 晶体不仅具有良好的光折变性能, 而且是具有一定化学配比和物理化学性质稳定的化合物, 可以制备得到光学品质很高的晶体材料 [2], 非常有利于它在各种光子技术和光子工程方面的应用. 但是由于 BaTiO₃ 晶体的生长、极化难度较大, 使得 BaTiO₃ 晶体制备成本比较高, 影响了晶体的实际应用. 所以从理论上来解决 BaTiO₃ 晶体生长和极化中的基本问题, 指导 BaTiO₃ 晶体生长和极化的实际工作, 提高 BaTiO₃ 晶体的光折变性能, 降低晶体的制备成本, 不仅具有理论意义, 而且具有很大的实践意义.

本文主要讨论 BaTiO₃ 晶体在顺电-铁电相变中, 形成的 90° 和 180° 电畴结构, 进行晶体单畴化处理过程中的一些问题.

2 BaTiO₃ 晶体的相变与多畴结构

高效光折变 BaTiO₃ 晶体通常是在 BaO-TiO₂ 二元体系中, 用顶部籽晶溶液生长的方法 (TSSG) 生长, 所得的高温相 BaTiO₃ 晶体是立方相, 具有典型的 ABO₃ 钙钛矿结构, 在其冷却通过居里点 $T_c(130.5^\circ\text{C})$ 时, 晶体要发生位移型结构相变而成为四方相结构, 在晶体中形成 90° 和 180° 电畴的多畴结构. 发生立方 ($m3m$)-四方 ($4mm$) 的结构相变时, Ti 原子偏离了 TiO₆ 八面体的中心, 沿 c 轴方向有平均 0.012nm 的位移发生. 这一位移型结构相变导致了晶体中 TiO₆ 八面体有不为零的电偶极距, 使晶体产生自发极化, 发生顺电-铁电相变 [3].

* 1996年5月27日收到初稿, 7月12日收到修改稿

和晶体生长过程中驱动力较小时有一个成核生长过程一样, BaTiO_3 晶体的顺电-铁电相变和很难通过热涨落来克服形成临界核的势垒, 通常也有一个成核和相界面移动的相变过程. 顺电相中晶体的各种缺陷都可以使晶体的自由能升高, 成为相变过程中产生新铁电相的核, 铁电相变可以通过顺电-铁电相界面的移动而完成. 通过考察相变界面的运动过程, 可以认识 BaTiO_3 晶体中各种电畴的结构形式, 指导 BaTiO_3 晶体的单畴化过程.

2.1 90° 电畴的结构特点

BaTiO_3 晶体顺电-铁电相变中随着 Ti 原子偏离了 TiO_6 八面体的中心, 变成为拉长的 TiO_6 八面体, 晶格发生畸变, 在相变界面上产生结构失配, 因而产生弹性应力能 ΔE . 相变过程中相界面以不同速度通过顺电相时, 沿 c 轴方向产生不同大小的自发应力 ΔF 突变值, 因而可以产生不同 90° 电畴结构^[4].

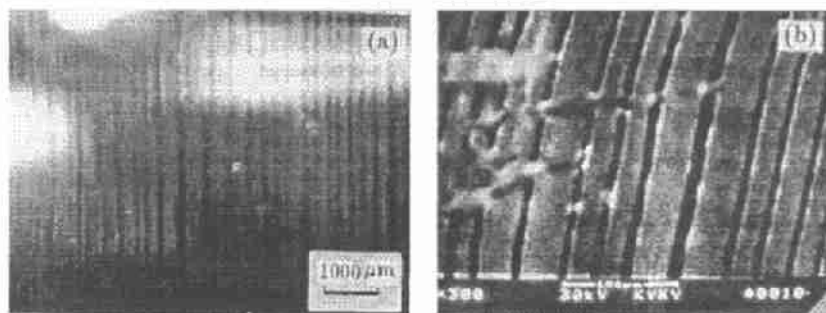


图 1 90° 电畴的显微结构

Fig.1 The microstructure of 90° domains of BaTiO_3 taken by a polarizing microscope (a) and by SEAM (b)

四方相 BaTiO_3 晶体的 90° 电畴的畴壁可以通过多种方法加以观察. 由于 90° 电畴的自发极化方向可以为 $[100]$ 或 $[\bar{1}00]$, $[010]$ 或 $[0\bar{1}0]$, $[001]$ 或 $[00\bar{1}]$ 这六个不同的方向, 相邻二电畴可以形成不同的 $\{011\}$ 电畴界面. 每一电畴都具有双折射性质, 沿 a 轴和 c 轴的主折射率分别为 n_o 、 n_e , 所以相邻二电畴的折射率在 $\{011\}$ 电畴界面发生突变. 利用 90° 电畴的这一

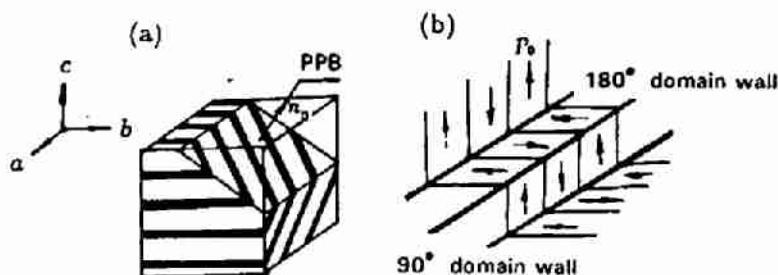


图 2 典型的 BaTiO_3 晶体的电畴结构

Fig.2 A typical domain structure of BaTiO_3

(a) 90° domain formation during phase transition;

(b) A configuration of superposition of 90° domains and 180° domains

特点, 可以用偏光显微镜观察研究 BaTiO_3 晶体的 90° 电畴的显微结构 (图 1a). 实际上由于折射率在 90° 电畴界面上的突变, 光线能够在 90° 电畴界面上产生全反射, 用肉眼就可以方便地观察到 BaTiO_3 晶体的 90° 电畴界面. 另外利用晶体局部的声子产生、衰减和传播

的特点, 用扫描电声显微镜 (SEAM) 可以仔细地研究 BaTiO₃ 晶体 90° 电畴的微观结构 (图 1b).

90° 电畴结构的形成过程可以用马氏体型相变理论来说明, 整个形变过程 (M), 可以通过三步来实现: (a) 贝茵应变 B ; (b) 不变平面应变 P ; (c) 刚体式旋转 R . 形变的矩阵可以表示为 $M = RPB$. 相变过程中 TiO₆ 的拉长使晶格产生畸变, 不变平面的切变 P 可以通过产生孪生切变形成 90° 电畴结构来相互补偿, 减少新相形成时的弹性应变能. BaTiO₃ 晶体的立方相和四方相的平面相界面 (plane phase boundary: PPB) 上弹性应变能为零, 相变时随着 PPB 的移动, 晶体内部弹性应变能不断增加, 通常 PPB 的运动速度和声速接近. 在居里点附近, 晶体的降温速度决定了 PPB 的运动速度. 降温速度越快, PPB 的运动速度就越快, 晶体内部的弹性应变能就越高, 产生的 90° 电畴的密度就越大 (图 2).

利用 90° 电畴形成的这一特点, 我们采取了相应的措施来消除四方相 BaTiO₃ 晶体中的 90° 电畴, 在一定气氛条件下晶体退火的结束阶段, 以较小的降温速度 (1°C/15min) 通过 BaTiO₃ 晶体的居里点 (130.5°C), 这样可以获得去 90° 多畴的 BaTiO₃ 单晶. 这是由于晶体以缓慢速度降温, 通过顺电-铁电相变点时, PPB 的移动速度较小, 晶体内部的弹性应变能较小, 不用产生 90° 电畴结构来相互补偿新相形成时的弹性应变能.

90° 电畴结构还和晶体中的缺陷和杂质有关. BaTiO₃ 晶体通过是用自助溶剂方法生长的, 过量的 TiO₂ 容易在晶体中产生包裹体, 使得晶体以缓慢速度降温通过顺电-铁电相变点, 也有一定数量的 90° 电畴存在. 这是由于包裹体引起的晶格失配, 使包裹体周围晶体的弹性应变能较高, 通过 90° 电畴结构相互补偿可以减少包裹体周围的弹性应变能, 这样由于包裹体的存在, 通常很难通过缓慢降温来去掉 BaTiO₃ 晶体中的 90° 多畴结构.

晶体中的杂质浓度也影响着 BaTiO₃ 晶体中 90° 电畴的移动, 纯 BaTiO₃ 晶体中 90° 电畴较难移去, 而掺杂生长的 BaTiO₃ 晶体中就容易移去 90° 多畴结构. 这是由于晶体中的载流子浓度较大时, 可以降低畴壁移动时晶体内部电场的变化, 减小畴壁移动的势垒, 从而促进畴壁的运动, 使晶体中的 90° 多畴结构容易除去.

2.2 180° 电畴的结构特点

BaTiO₃ 晶体发生顺电-铁电相变时, 自发极化方向相反的相邻电畴可以减小晶体内部的电场强度, 降低体系的自由能, 这样就会形成自发极化方向相反的二相邻电畴, 即形成 180° 电畴^[4]. 180° 电畴结构的形成主要和晶体的电导率、降温速率密切相关.

纯 BaTiO₃ 晶体中载流子浓度较小 ($N \sim 10^9/\text{cm}^3$), 不能完全补偿相变时晶体自发极化产生的内部电场所需的载流子浓度 ($N_0 \sim 10^{17}/\text{cm}^3$). PPB 移动时, 就会形成自发极化方向交替变化的电畴结构来减小晶体内部电场. 我们掺杂生长的 BaTiO₃ 晶体, 如 BaTiO₃:Fe, BaTiO₃:Ce, BaTiO₃:Ce:Fe, BaTiO₃:Rh 晶体其载流子浓度都有 $N \geq N_0$, PPB 移动速度小于一临界值时 ($V < V_c$), 晶体内部的载流子浓度可以完全补偿相变时晶体自发极化产生的内电场, 形成单畴的 BaTiO₃ 晶体, 而一般降温条件下都有 $V > V_c$, 晶体内部形成自发极化方向相反的二相邻电畴来减小晶体内部的电场强度, 形成各种 180° 电畴结构.

180° 电畴结构的观察比较困难, 和 90° 电畴不同, 180° 电畴的畴界面上不存在折射率的差异, 不能直接进行观察. 通常是利用自发极化方向相反的正负极面在酸性条件下的腐蚀速度不同所形成的腐蚀坑来观察 180° 电畴的结构.

3 BaTiO₃ 晶体单畴化的方法

BaTiO₃ 晶体在作为光折变材料应用之前, 必不可少的一个环节是进行晶体的单畴化处

理,即通常所说的极化处理.这是由于 BaTiO_3 晶体发生位移型结构相变成为四方相结构后,形成了各种不同的 90° 和 180° 电畴的多畴结构.这些多畴结构的存在减小了 BaTiO_3 晶体的有效电光系数,影响晶体的光折变效应.我们根据 BaTiO_3 晶体的 90° 电畴和 180° 电畴的结构特点,设计了晶体的极化工艺方法,获得了单畴化较高的极化效果.

3.1 选择极化晶体

BaTiO_3 晶体生长过程中过量 TiO_2 的存在使得生长的 BaTiO_3 晶体容易形成 Ba^{2+} 空位和包裹体.另外各种有意和无意掺杂也容易使 BaTiO_3 晶体中形成包裹体和其它各种缺陷.在 BaTiO_3 晶体的光折变应用中,包裹体的存在会引起入射光的不规则散射,影响晶体的光学性能,所以在光折变应用前应将其检查出来并除去.

BaTiO_3 晶体细磨以后,体积较大的包裹体可以通过肉眼检查出来,略小的包裹体可以通过检查氦氖激光的散射情况来确定.但是体积较小的包裹体在晶体未抛光之前很难用上述二种方法检查出来.许多情况下,可以通过晶体 90° 电畴结构与包裹体的关系来检查出体积较小的包裹体,方便地进行极化晶体的选择.这是由于包裹体引起局部晶格的不连续,使晶体的局部自由能升高. BaTiO_3 晶体发生顺电-铁电相变时,在包裹体周围形成的 90° 电畴便会减少晶体局部的弹性应变能,形成特有的包裹体和 90° 电畴组合结构,图 3 是一典型的包裹体和 90° 电畴的组合结构,包裹体的一面和畴壁 $\{011\}$ 面的取向一致.包裹体周围常常看上去比较浑浊,实际上是许多 90° 电畴的聚集体.利用这些特点可以不用抛光晶体表面,通过细磨的 BaTiO_3 晶体表面来观察 90° 电畴结构,确定晶体中包裹体的存在.这对于 $\text{BaTiO}_3:\text{Rh}$ 晶体的包裹检查特别有帮助,这是因为用普通的氦氖激光检查晶体中的包裹体时, $\text{BaTiO}_3:\text{Rh}$ 晶体对 633nm 的光吸收较大,散射颗粒不易检查出来.

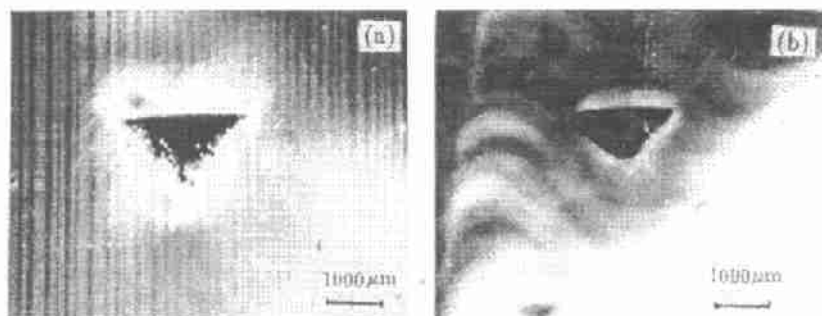


图 3 90° 电畴的结构和包裹体之间的关系

Fig.3 The relation of 90° domain structure and inclusions

检查出 BaTiO_3 晶体中的包裹体后,用切割或研磨的方法将其除去,再初步定向后就做好了晶体极化前的准备工作,可以将所得一定尺寸的 BaTiO_3 晶体进行极化处理.

3.2 180° 电畴的消除

如前所述,无宏观缺陷的 BaTiO_3 晶体的 90° 电畴结构可以在均匀分布的温场中缓慢降温,通过晶体的居里点 $T_c(130.5^\circ\text{C})$ 而得到基本消除.将晶体按假立方结构定向出六个 $\{100\}$ 面,选择一个自发极化成份较多的面作为 (001) 面,在此面上加一定电场便可消除晶体的 180° 电畴.加电场以后,所得到的单畴四方相 BaTiO_3 晶体的正 c 轴方向可以通过它和电极的联结方式来判断:晶体的正 c 轴方向和电极的负极相联接,负 c 轴方向和电极的正极的相联接.

BaTiO_3 晶体在室温的自发极化强度 $P_s=0.26\text{C}/\text{m}^2$,矫顽电场强度 $E_c=1.5\times 10^5\text{V}/\text{m}$.由于温度增加,矫顽电场强度下降,我们将 BaTiO_3 晶体放在硅油中,加热使硅油的温度接近

BaTiO₃ 晶体的居里点 T_c , 然后加 $1\sim 3\times 10^5\text{V/m}$ 的电场, 即可消除晶体中的 180° 电畴^[5], 加电场的装置如图 4 所示. 180° 电畴消除的完全程度可以通过晶体的腐蚀相来确定.

3.3 90° 电畴的消除

大部分 90° 电畴可以通过缓慢降温通过居里点 T_c 来消除, 但是 BaTiO₃ 晶体加电场之前原来 a 轴方向上亦有部分自发极化的成份, 在 c 轴方向加电场后, 这些自发极化会在电场下形成新的 90° 电畴, 它们与电场成 45° 角. 新产生的 90° 电畴可以通过施加一定的压力来除去. 在 90° 畴壁而法线不正交的 a 轴方向上向晶体施加一定的压力, 可以使 90° 畴壁向晶体的自由表面移动, 不同 90° 电畴密度所需施加的压力不同, 晶体内 90° 电畴越稀少, 所需施加的压力也就越小, 通常施加 10MPa 压力就可以使 90° 畴壁向晶体自由表面移动. 压力撤去后, 晶体表面的 90° 电畴处在不稳定状态, 温度变化或受到震动时, 90° 电畴便很容易退回到晶体内部中去, 所以必需三研磨或腐蚀的方法处理晶体的表面, 彻底除去移动到表面的 90° 电畴, 才能得到四方相单畴的 BaTiO₃ 晶体. 反之如果在 c 轴方向上向晶体施加一定的压力时, 晶体表面的 90° 电畴壁就会移动到晶体内部, 这时可以看到晶体内部 90° 电畴密度的明显增加.

实际极化中对在 BaTiO₃ 晶体的一 a 轴方向上加压, 并研磨除去移动到晶体表面上的电畴的这一过程往往要反复几次, 才能彻底消除 BaTiO₃ 晶体中的 90° 电畴.

4 结论

BaTiO₃ 晶体在顺电 - 铁电相变过程中, 通过形成自发极化方向相反的相邻电畴来减小晶体内部的电场强度, 形成 180° 电畴结构; 通过产生孪生切变来降低新相形成时的弹性应变能量, 形成 90° 电畴结构.

根据 BaTiO₃ 晶体中 90° 电畴结构和包裹体之间的关系, 我们找到一种有效地检查出 BaTiO₃ 晶体中包裹体的方法. 根据 BaTiO₃ 晶体中 90° 电畴和 180° 电畴的形成特点, 既可以让晶体以缓慢速度降温通过顺电 - 铁电相变点 ($1^\circ\text{C}/15\text{min}$), 消去 BaTiO₃ 晶体的 90° 电畴, 也可以用在 a 轴方向上施加一定的压力消去 BaTiO₃ 晶体的 90° 电畴. 180° 电畴可以通过施加 $1\sim 3\times 10^5\text{V/m}$ 的电场来消除.

将 BaTiO₃ 晶体的单畴化分为去 90° 电畴及去 180° 电畴二个过程进行, 使 BaTiO₃ 晶体单畴化更加有效和彻底, 避免了 90° 电畴和 180° 电畴同时消除的方法中晶体单畴化的不彻底性.

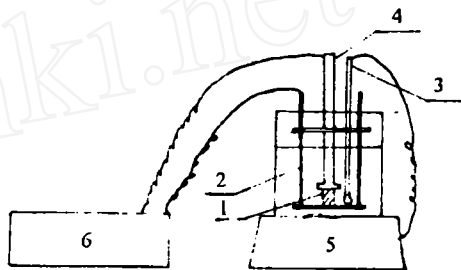


图 4 BaTiO₃ 晶体的电极化装置

Fig.4 The apparatus used to electrically pole BaTiO₃

- 1 BaTiO₃ crystal; 2 Silicon oil; 3 Thermometer;
4 Copper electrode; 5 Hot plate with magnetic stirrer; 6 High voltage power supply

参 考 文 献

- 1 Günter P, Huignard J P. Photorefractive Materials and Their Applications, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1988.
- 2 罗豪胜等. 上海硅酸盐, 1995, (4): 283.
- 3 冯端等著. 金属物理学 — 第二卷相变, 科学出版社, 1990.
- 4 Fesenko E G, Gavril'yatchenko V G, Semenchov A F, *et al.* *Ferroelectrics*, 1985, **63**: 289.
- 5 Garrett M H, Chang J Y, Jenssen H P, *et al.* *Ferroelectrics*, 1991, **120**: 167.

Domain Structures and Poling Method of Barium Titanate Crystals

LUO Haosu QI Zhenyi ZHANG Bingyang ZHONG Weizuo

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

Abstract

The crystal BaTiO_3 must be poled before its photorefractive applications. A technique for inspecting inclusions efficiently in the crystals has been established before poling crystals according to the 90° domain structures with the inclusions. With considering the character of the formation of 90° domain and 180° domain, the 90° domain can be removed by cooling crystal BaTiO_3 slowly through the curie point (130.5°C), or by uniaxial pressing along a-axis. 180° domain can be removed by applying electric field about $1\sim 3\times 10^5\text{V/m}$ on the face (001).

Key words barium titanate, phase transition, domain, plane phase boundary, poling