

Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 陶瓷电畴的压电响应力显微研究

何建平¹, 吕文中¹, 汪小红¹, 王 雨², 胡永明²

(1. 华中科技大学 电子科学与技术系, 武汉 430074; 2. 香港理工大学, 中国香港)

摘 要: 采用常规固相反应法制备了 Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ($x=0.7, 0.4, 0.1$) 陶瓷, 利用扫描力显微镜的压电响应模式得到了压电响应像, 并观察到了外加直流电压时的电畴诱导和极化反转. 在 10V 电压下(样品厚 90 μ m, 下同), 室温时顺电体 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 中诱导出了铁电畴, 而顺电体 Ba_{0.3}Sr_{0.7}TiO₃ 中并未诱导出铁电畴. 12V 和 -12V 电压下, Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃ 中的电畴发生了明显的极化反转. 对 $x=0.4, 0.1$ 的样品使用透射电子显微镜进行观察, 发现室温下前者无电畴, 进一步验证了压电响应图像的结果; 后者有电畴, 且为鱼刺状的畴结构. 同时对顺电相 Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 材料中非线性介电特性的起源进行了探讨.

关 键 词: 钛酸锶钡; 压电响应力显微; 电畴; 极化反转

中图分类号: O48; TB34

文献标识码: A

Piezoresponse Force Microscopy Studies of Domain in Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ Ceramics

HE Jian-Ping¹, LÜ Wen-Zhong¹, WANG Xiao-Hong¹, WANG Yu², HU Yong-Ming²

(1. Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China)

Abstract: The character of the domain structures in Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ($x=0.7, 0.4, 0.1$) ceramics prepared by the solid-state reaction was investigated by piezoresponse force microscope (PFM) and transmission electron microscope (TEM). The PFM results indicate that the domains are induced in paraelectric phase Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ under 10V dc voltage applied between the tip and the bottom electrode. However, no domain appears in paraelectric phase Ba_{0.3}Sr_{0.7}TiO₃ under the same external voltage. The polarization reversal occurs in Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃ after application of 12V and -12V dc bias voltage. Furthermore, the TEM images show that no domain is found in Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃, while the herringbone domain structure is found in Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃. The mechanism of nonlinear dielectric properties of paraelectric phase Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ceramic is also discussed.

Key words: barium strontium titanate; piezoresponse force microscopy; domain; polarization switching

钛酸锶钡 (Ba_{1-x}Sr_xTiO₃, BST) 是 BaTiO₃ 和 SrTiO₃ 形成的一种重要的固溶体, 其立方-四方相变温度 T_c 随 x 线性变化^[1-3], 具有显著的介电非线性, 其介电常数在外加直流偏置电场作用下随外场强变化而变化, 因此 BST 是制作微波移相器的理想铁电材料^[4-8]. 但通常情况下, BST 材料用做移相材料时, 其工作温度位于其顺电相内, 理论上材料内部不存在铁电畴, 仍呈现出介电常数非线性. 一般认为介电常数的非线性由钛氧八面体中 Ti⁴⁺ 离子之间的非谐性相互作用引起^[9-12], 这是一个微观上的解释, 宏观上, 顺电体中是否存在相变扩张导致的铁电畴

或在外场作用下是否存在诱导出的铁电畴及其与介电常数非线性的关系一直未见文献详细报道.

近年出现的工作于压电响应模式的扫描力显微镜 (scanning force microscope, SFM) 也称之为压电响应力显微镜 (piezoresponse force microscope, PFM) 是研究铁电畴的有力工具. 基于该技术, 文献[13-15] 对单晶 BaTiO₃ 和 SrTiO₃ 薄膜的电畴结构进行了研究, 文献[16-17] 则初步探讨了 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 薄膜电畴结构及其介电性能, 在对其它铁电压电材料的研究中 PFM 技术也被广泛采用^[18-19]. 但目前少见对 BST 陶瓷系列材料铁电畴的对比研究报道, 对顺电

收稿日期: 2009-10-23, 收到修改稿日期: 2009-12-01

基金项目: 国防基础科研项目(D1420060174)

作者简介: 何建平(1984—), 男, 博士研究生. E-mail: hjp_20@163.com

通讯联系人: 吕文中, 教授. E-mail: lwz@mail.hust.edu.cn

相铁电体的介电常数非线性产生的根源也无深入研究. 本工作用 PFM 及 TEM 研究了具有不同居里温度的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 陶瓷中的电畴结构, 并探讨顺电相铁电体中非线性介电特性的产生原因.

1 实验过程

以 BaCO_3 、 SrCO_3 和 TiO_2 粉末为原料, 按化学计量比配制, 采用传统固相反应法合成 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.7, 0.4, 0.1$), 合成温度为 1150°C , 保温时间为 3h, 然后经行星磨、烘干、造粒, 将粉料干压成 $\phi 15\text{mm} \times 10\text{mm}$ 左右的圆柱体, 在 1450°C 下烧结 3h. 烧成的 BST 陶瓷, 经切片等操作后减薄为厚度为 $90\mu\text{m}$ 的样品. 表面形貌和 PFM 观察使用 Nanoscope IV (Digital Instruments), 同时采用 TEM (JEOL JEM-2011) 得到了样品的微观结构, 测试在室温下进行 (环境温度为 25°C).

2 结果和讨论

2.1 PFM 观察电畴结构

图 1 和图 2 给出了 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.7, 0.4, 0.1$) 的 PFM 形貌图和压电响应图. 对 $x=0.7$ 的样品, 当

无外加直流电压和外加直流电压为 10V (定义向下为正向) 时, 压电响应图像 (图 1(b) 和 (c)) 中均无明显的亮暗和灰色衬度变化, 说明 $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ 在室温时为顺电相, 无电畴结构, 且外加的 10V 电压不足以在样品中诱导出铁电畴. $x=0.4$ 的样品在无外加直流电压时也观察不到电畴结构 (图 1(e)), 而当外加 10V 直流电压时压电响应图 (图 1(f)) 中出现明显的衬度变化, 并且和形貌图中的晶粒相对应. 其中衬度亮暗相反的区域为极化方向相反的电畴, 与文献 [18-20] 报道的现象类似. 本文定义亮色区域为正畴区, 暗色为负畴区, 灰色衬度对应畴的极化方向和正负畴区极化方向存在一定的夹角. 从图 1(f) 还可以发现在外加电场作用下, 单个晶粒中诱导出了多个电畴, 如图中虚线圈所示. $x=0.1$ 的样品在无外加电压时就有明显的电畴结构, 如图 2(b) 所示, 即室温时处于铁电相. 根据铁电材料居里温度移动规律可知^[2], $x=0.7$ 、 0.4 和 0.1 样品的居里温度分别约为 -125°C 、 -17°C 和 91°C . 结合上述观察结果, 可以发现在居里温度远低于室温的 $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ 样品中, 并不存在由于相变扩张产生的铁电微区, 且 10V 的外加直流电压不能诱导出铁电畴, 电滞回线测量表明该样品的介电常数几乎没有非线性; 居里温度低于且接近室温的 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 样品中, 10V 电压可诱

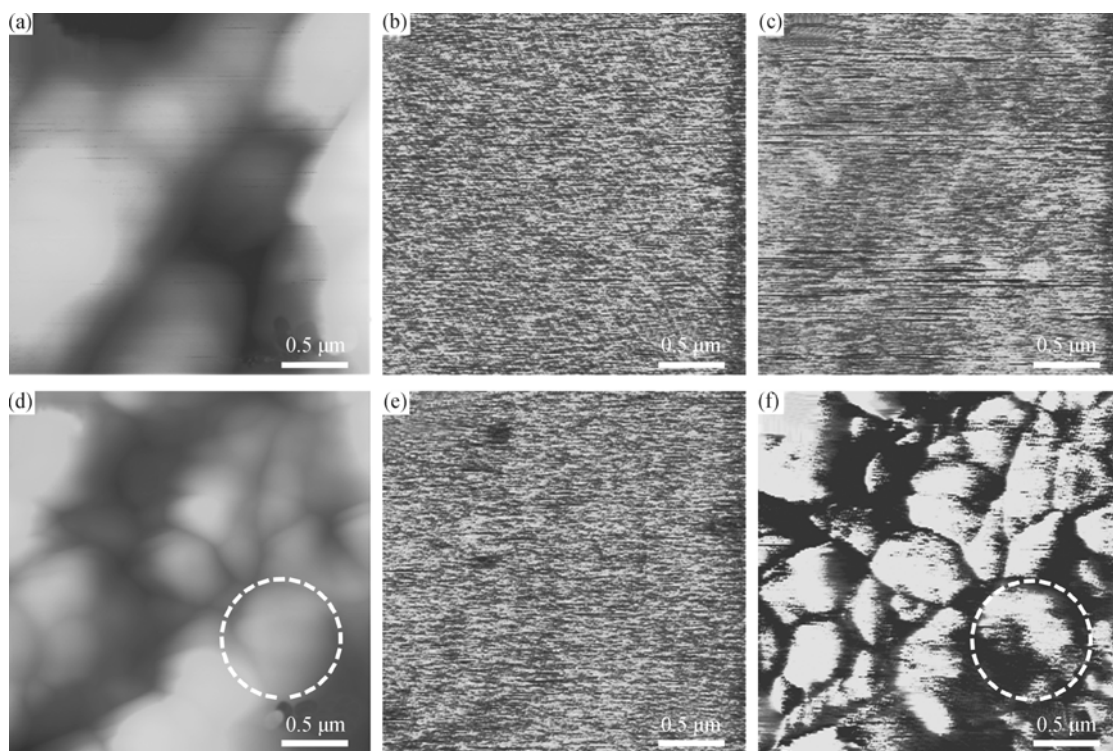


图 1 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 的样品 PFM 形貌图及压电响应图

(a)(d): 形貌图; (b)(e): 压电响应图, 外加电压为 0V ; (c)(f): 压电响应图, 外加电压为 10V

Fig. 1 Topography images (a) (d) and the corresponding piezoelectric images (b) (c) (e) (f) of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ after dc voltage application: (b) (e) 0V , (c) (f) 10V
(a) (b) (c): $x=0.7$; (d) (e) (f): $x=0.4$

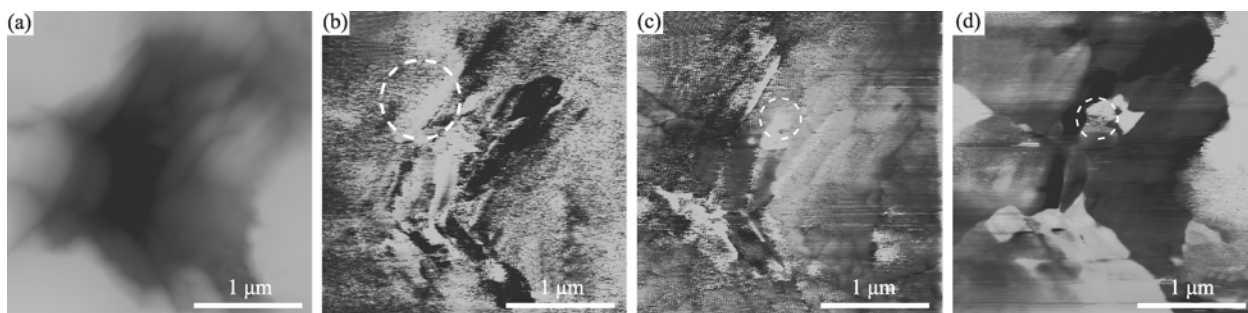


图 2 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.1$) 的形貌图(a)及不同电压下的压电响应图(b)(c)(d)

Fig. 2 Topography image (a) and the corresponding piezoresponse images of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.1$) after different dc voltage application, (b) 0V, (c) 12V, (d) -12V

导出明显的铁电畴, 验证了文献[21]中“电场作用下部分处于顺电相的晶粒由顺电态转变为铁电态”的预测, 诱导出的电畴将对介电常数非线性产生贡献; 居里温度高于室温的样品不加电压即有电畴结构. 由此, 可以认为居里温度附近处于顺电相的 BST 材料介电非线性起源于外加电场可以诱导出铁电畴, 而非相变扩张产生的铁电微区.

2.2 电畴的极化反转

对 $x=0.1$ 的样品施加 0、12 和 -12V 的电压针对其同一区域先后扫描, 在压电响应模式下获得 PFM 图像如图 2 所示. 对比图 2(b)、(c)以及图 2(b)、(d), 发现图 2(b)中的暗色衬度区域在 12V 直流偏压下变成亮色区域, 说明该区域的极化方向发生了变化; 另外, 此暗色衬度区域在 -12V 直流偏压下扩张变大, 因此可以判断图 2(b)中的暗色衬度区域为极化方向朝上的负畴, 而亮色衬度区域为与之极化方向相反的正畴. 同时也发现图中有部分明显的亮色衬度变灰变暗, 如图 2(b)中的虚线圆圈所标识, 这可能与陶瓷中的缺陷以及其中的空间电荷有关.

在对样品施加 -12V 直流偏压后, 衬度出现了显著的亮暗转变如图 2(d)所示, 与图 2(c)相比发现其亮暗区域的极化方向基本对调, 由此可以判断, 在所施加的 -12V 电压下样品中的多数电畴发生了 180° 的极化反转. 实验中还发现, 随着所加电压时间的延长, 不同衬度的区域其大小也会产生变化, 表明直流偏压下铁电畴可扩张, 其变化是一个动态过程. 另外, 在图 2(c)、(d)中也有零星区域(图中圆圈所示)的衬度没有随外加电压变化而改变, 可能是由于此区域存在较强的电畴钉扎效应.

2.3 TEM 观察

$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.4, 0.1$) 样品的 TEM 明场像及电子衍射花样如图 3 所示, $x=0.4$ 的样品中观察到了三个晶粒明显的交界(图 3(a))且其中无电畴结构, 由其 XRD 及电子衍射花样(图 3(b))可判断该材料呈

立方相结构, 其晶格常数 $a=0.40625\text{nm}$, 说明 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 室温时为顺电体. 对 $x=0.1$ 的样品, 在图 3(c)中出现了典型的鱼刺状电畴结构(herringbone domain structure), 与文献[22-24]中观察到的畴结构类似, 畴宽度在 20~60nm 范围内, 大部分畴壁平行排列, 图 3(c)中的圆圈位置观察到 90° 的畴壁结构. 另外从其 XRD 和图 3(d)中可见该材料呈四方相结构, 其晶格常数 $a=0.40436\text{nm}$, $c=0.42006\text{nm}$, 材料处于铁电态.

3 结论

1) BST 材料顺电相结构中在无外加电压情况下, 不存在铁电畴, 也不存在由于相变扩张导致的铁电微区; 当在顺电体外加直流电压时, 材料内部可诱

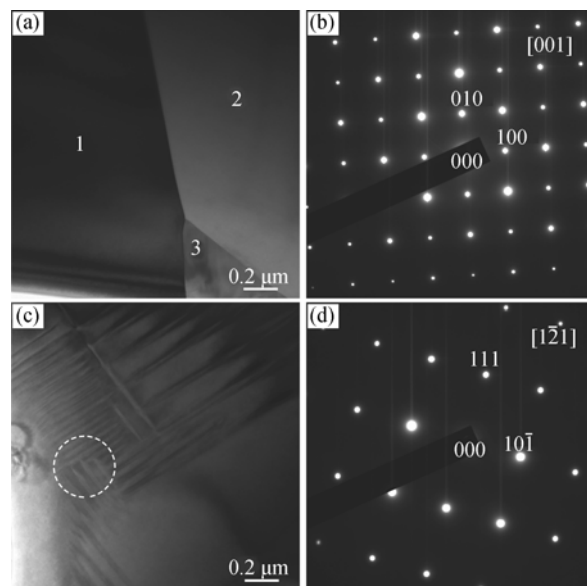


图 3 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.4$)(a)、(b), 0.1)(c)、(d) 的 TEM 明场像及电子衍射花样图

Fig. 3 Bright-field TEM images and electron diffraction patterns of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ceramics

(a) (b) $x=0.4$; (c) (d) $x=0.1$

导出铁电畴, 并对顺电相 BST 铁电体中非线性介电特性产生贡献。

2) 对处于顺电相的 BST 材料而言, 外场诱导出铁电畴的难易程度与其居里温度有关, 居里温度越高, 外电场作用下越容易诱导出铁电畴。

3) 对室温下处于铁电相的 BST 材料, TEM 观察发现其畴结构呈典型的鱼刺状。在不同方向的直流电压下, 其铁电畴不但会发生极化反转, 且其变化是随时间变化的动态过程。

参考文献:

- [1] Lemanov V V, Smirnova E P, Syrnikov P P, *et al.* Phase transitions and glasslike behavior in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$. *Phys. Rev. B*, 1996, **54**(5): 3151–3157.
- [2] Lemanov V V. Concentration dependence of phonon mode frequencies and the Grüneisen coefficients in $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ solid solutions. *Phys. Solid State*, 1997, **39**(2): 318–322.
- [3] Kuo S Y, Liao W Y, Hsieh W F. Structural ordering transition and repulsion of the giant LO-TO splitting in polycrystalline $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$. *Phys. Rev. B*, 2001, **64**(22): 224103–1–7.
- [4] Sengupta L C, Ngo E, Stowell S, *et al.* Investigation of the electric properties of doped $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ phase shifting materials. *Ferroelectrics*, 1994, **153**(1): 359–364.
- [5] Kageyama K, Takahashi J. Tunable microwave properties of barium titanate-based ferroelectric glass-ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87**(8): 1602–1605.
- [6] Wang X H, Lu W Z, Liu J, *et al.* Effects of La_2O_3 additions on properties of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ -MgO ceramics for phase shifter applications. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, **26**(10/11): 1981–1985.
- [7] Ioachim A, Toacsan M I, Banciu M G, *et al.* Barium strontium titanate-based perovskite materials for microwave applications. *Prog. Solid State Chem.*, 2007, **35**(2/3/4): 513–520.
- [8] Chou X J, Zhai J W, Yao X. Dielectric tunable properties of low dielectric constant $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ - Mg_2TiO_4 microwave composite ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(12): 122908–1–3.
- [9] Radhapiyari L, Thakur O P, Prakash C. Structural and dielectric properties of the system $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_3$. *Mater. Lett.*, 2003, **57**(12): 1824–1829.
- [10] 梁瑞虹, 董显林, 陈莹, 等(LIANG Rui-Hong, *et al.*) 直流偏置电场下 BaTiO_3 基陶瓷介电常数非线性机理的研究. 物理学报 (Acta Physica Sinica), 2005, **54**(10): 4914–4919.
- [11] Liang R H, Dong X L, Chen Y, *et al.* Dielectric properties and tunability of $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics under high DC electric field. *Ceram. Int.*, 2007, **33**(6): 957–961.
- [12] Zhang J J, Zhai J W, Zhang M W, *et al.* Structure-dielectric properties relationship in Mg-Mn co-doped $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ tunable microwave composite ceramics. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, **42**(7): 075414–1–6.
- [13] Li F, Xu Z, Wei X Y, *et al.* Domain switching contribution to piezoelectric response in BaTiO_3 single crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(19): 192904–1–3.
- [14] Eng L M, Güntherodt H J, Schneider G A, *et al.* Nanoscale reconstruction of surface crystallography from three-dimensional polarization distribution in ferroelectric barium-titanate ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(2): 233–235.
- [15] Vasudevarao A, Kumar A, Tian L, *et al.* Multiferroic domain dynamics in strained strontium titanate. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**(25): 257602–1–4.
- [16] Chen H W, Yang C R, Fu C L, *et al.* Ferroelectric and microstructural characteristics of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Mater. Sci. Eng. B*, 2005, **121**(1/2): 98–102.
- [17] Fu C L, Yang C R, Chen H W, *et al.* Domain configuration and dielectric properties of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **252**(2): 461–465.
- [18] Gruverman A, Auciello O, Tokumoto H. Imaging and control of domain structures in ferroelectric thin films via scanning force microscopy. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1998, **28**: 101–123.
- [19] Wong K S, Zhao X, Dai J Y, *et al.* Study of domain boundary polarization in (111)-cut $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.7}(\text{PbTiO}_3)_{0.3}$ single crystal by piezoresponse force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(9): 092906–1–3.
- [20] Gruverman A, Kholkin A, Kingon A, *et al.* Asymmetric nanoscale switching in ferroelectric thin films by scanning force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(18): 2751–2753.
- [21] Diamond H. Variation of permittivity with electric field in perovskite-like ferroelectrics. *J. Appl. Phys.*, 1961, **32**(5): 909–915.
- [22] Arlt G, Sasko P. Domain configuration and equilibrium size of domains in BaTiO_3 ceramics. *J. Appl. Phys.*, 1980, **51**(9): 4956–4960.
- [23] Chou J F, Lin M H, Lu H Y. Ferroelectric domains in pressureless-sintered barium titanate. *Acta Mater.*, 2000, **48**(13): 3569–3579.
- [24] Zhang Z H, Qi X Y, Duan X F. Direct determination of the polarization direction of domains in BaTiO_3 single crystal. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(24): 242905–1–3.