

光折变 BaTiO_3 晶体缺陷的分析 电子显微镜研究

杨翠英 张道范 吴 星

中国科学院物理研究所

周玉清 冯国光

中国科学院物理研究所和北京电子显微镜实验室

1989 年 2 月 15 日收到

用分析电子显微镜研究了顶部籽晶法生长的 BaTiO_3 晶体内的缺陷。成功地制备出薄区厚约 100nm 内含包裹体的电子显微镜样品。用透射电子显微镜 (TEM), 配合电子能量损失谱 (EELS) 确定了 BaTiO_3 单晶内包裹体的相分为: 非晶的 Ba-Ti-O 和高 Ti-Ba 氧化物—— $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{46}$ 。在 BaTiO_3 单晶试样中, 还观察到其它几种类型的微缺陷。

一、引 言

BaTiO_3 作为铁电晶体早在 30 年前已为物理学家们所熟悉。近十几年来, 在非线性光学领域中迅速发展了光折变现象及其有关物理效应的研究工作。四方相 BaTiO_3 单晶由于具有很大的电光系数、很高的四波混频反射率^[1], 被认为在自泵浦位相共轭镜、激光共振器、光学图象处理等应用上是很有吸引力的材料。但由于晶体生长和处理过程中遇到几个结构转变所带来的困难, 目前世界上只有少数实验室基本解决了高质量大晶体的生长问题^[2]。吴星等人^[3]用顶部籽晶法成功地长出 $25 \times 25 \times 10\text{mm}^3$ 高质量的单晶。但是这样生长的晶体往往还包含有一些缺陷, 有的用肉眼或光学显微镜能观察到, 被称为包裹体, 这种缺陷对晶体的光学性质影响很大, 而且由于晶体内包裹体的存在阻碍了单畴化过程。晶体的单畴化程度又与其相关的光折变性能密切地联系着。因此, 对 BaTiO_3 单晶内这类缺陷的分析研究, 进而给从生长工艺上克服这些缺陷提供信息, 是很有意义的。

本文用分析电子显微镜确定了 BaTiO_3 单晶内包裹体的组成和相分, 同时还观察到 BaTiO_3 单晶中的其它微缺陷。

二、实 验 方 法

采用透射电子显微镜配合电子能量损失谱^[4]是研究 BaTiO_3 单晶内缺陷的有效手段。Philips EM-430 电子显微镜高压为 300kV, 电子穿透本领强, 对含有缺陷的 BaTiO_3 这类难以减得很薄的样品可以进行结构分析, EELS 仪可以克服用 X 射线能谱

仪 (EDX) 分析 Ba, Ti 元素时遇到的困难, 对包裹体内的化学组成进行分析。

三、含包裹体的 BaTiO_3 电子显微镜样品的制备

由于 BaTiO_3 晶体中的包裹体尺寸微细, 分布又弥散, 而且 BaTiO_3 薄晶片质地脆, 容易断裂, 包裹体较疏松容易脱落, 要得到薄区厚度为 100nm 量级并且含有包裹体的透射电子显微镜用样品是不容易的。

首先挑选内含包裹物较多的晶块。在光学显微镜下可看到, 最常见的包裹体形状有类方形, 尺度约在几十微米或有时达 200—300 μm , 厚度约十几微米或几十微米。还有类长条形, 直径约 20—30 μm , 长达 700—900 μm 。把挑出的晶块切成约 1mm 厚的晶片, 两面抛光后, 用带读数的光学显微镜测定包裹体的大致位置, 画出标记。在线锯将含有包裹体的晶片切成 $2.3 \times 2.3\text{mm}^2$ 的小方块。然后逐步用手工机械研磨、抛光。在研磨、抛光过程中, 要经常用透射、反射两用光学显微镜观察, 直至包裹体露出表面或非常接近表面为止, 最后样品磨到厚度约 50 μm 。再用 Gatan 离子薄化机把样品减薄至几千埃的数量级, 在减薄过程中, 要经常检查包裹体是否还存在于样品内, 并根据包裹体在哪一面露头, 来调整上下两束离子束的轰击参数。离子减薄时所用参数一般为 6kV, 0.5 μA , 轰击角度 18°, 当薄区临近出现时, 改为 4kV, 0.5 μA , 轰击角度 13°。制备出的内含类长条形包裹物 (样品 1) 和类方形包裹体 (样品 2) 的 BaTiO_3 电子显微镜样品分别示于图 1(a), (b) (见图版 I) 中。

四、电子显微镜分析结果

首先对样品 1 进行 TEM 观察。在样品 1 内有长条形包裹体, 包裹体内被离子减薄出大、中、小三个空洞 (见图 1(a)), 对空洞周围的薄区分别进行研究。发现除了 BaTiO_3 母体外, 在三个空洞周围都能观察到两种不同的物相。以大洞为例, 图 2(a) (见图版 II) 为半个大洞的电子显微像, 图 2(b) (见图版 II) 是其 A 区的放大像, 其中不但可见到有 BaTiO_3 单晶母体及其电畴 (图 2(b) 中空心箭头所示), 而且可见到有一种相附着于 BaTiO_3 母体边缘附近, 呈松散状的小块 (图 2(b) 中实心箭头所示), BaTiO_3 母体与松散小块之间有一明显的界线。经电子衍射鉴定, 松散小块为非晶相 (见图 2(b) 中左上角的插图); 另一种相在图 2(a) 中的 B 区, 此处有互相交叠的小晶块, 微米数量级大小, 其放大像见图 2(c) (见图版 II), 经测定, 这显然是不同于 BaTiO_3 母体的另一晶相。

进一步用 EELS 进行成份鉴定, 图 3 (见图版 I) 中曲线 a, b, c 分别为 BaTiO_3 , 非晶相和另一晶相的电子能量损失谱线, 其中清楚地可见 Ti, O, Ba 三元素的能量损失峰: Ti-L₂₃, O-K; Ba-M₄₅。比较图 3 中曲线 a, b, c 可见, 非晶小块中 Ti, O, Ba 峰高之比与 BaTiO_3 单晶类似 (曲线 a, b), 这说明非晶相成份接近 BaTiO_3 。而从图 3 中曲线 c 可见另一晶相中 Ti/Ba 峰之比明显大于 BaTiO_3 中的 Ti/Ba 比, 这意味着这相是高 Ti-Ba 氧化物。

对这高 Ti-Ba 氧化物用电子衍射进行结构鉴定。用会聚束电子衍射^[9]得到几个主

要晶带轴的衍射图。图 2(d) (见图版 II) 是高 Ti-Ba 氧化物的 [001] 带轴图, 图中可见一镜面 (该图略有一点偏离了正轴)。由该图中的高阶劳埃环可测得电子束入射方向的周期, 即可得到点阵参数 $c = 18.81 \text{ \AA}$; 并由该带轴的选区衍射图测得 $b = 16.98 \text{ \AA}$, 查阅文献 [6], 取 $\beta = 98.72^\circ$, 得到 $a = 9.81 \text{ \AA}$, 这样远高 Ti-Ba 氧化物的点阵参数基本与 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 的相符^[6], 差异仅来源于测定方法不同, 又从所得的主要带轴图得出消光规律, 符合 $C2/c$ 空间群, 因此无疑该相为 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 。

对样品 2 中类方形包裹体 (见图 1(b)) 也进行了 TEM 和 EELS 的分析。发现类方形包裹体中空洞周围的黑环区都为非晶相。从图 1(b) 可看到在黑环以外, 方形以内还有许多小颗粒, 为了观察这部分, 将样品再次放入离子减薄机中进行减薄, 重新在电子显微镜下观察, 发现非晶态薄区已不再存在, 这说明非晶相是很疏松且易被轰掉。包裹体内余下的部分是小颗粒, 经鉴定也是高 Ti-Ba 氧化物—— $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 晶体。这说明类长条形与类方形包裹体内的相是一样的, 即 BaTiO_3 中常见的包裹体内含非晶 Ba-Ti-O 和 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 晶粒。

除了上述典型的包裹体缺陷外, 在 BaTiO_3 样品内还存在其它微缺陷, 大小为微米数量级, 用肉眼或光学显微镜都难以观察到, 只有在电子显微镜下才能被揭示出来。这些微缺陷有:

1. BaTiO_3 母体并非一块完整的晶体, 其间有晶界, 晶界两边 BaTiO_3 晶体取向有差异, 并有些 BaTiO_3 晶块上附有其它杂相, 如图 4 (图版 III) 所示。图 4(a) 中的 A 区是 BaTiO_3 晶体, B 区是另一块 BaTiO_3 晶体, 从晶界可见 A, B 区取向有差异。另外, 在 B 晶块上附有另一些相, 这从 C 区得到的衍射图 (4(b)) 可见到。从图 4(b) 中清楚可见两套晶格点阵, 大方格点阵为 B 区延伸至 C 区的 BaTiO_3 晶体 (图 4(b) 中右下角 E 格子), 小方格则是另一相的衍射点阵 (图 4(b) 中左上角的 F 格子)。两套格子有一定的相互关系, 可见在两个大格的对角线上有四个小格子点阵。同时还观察了 D 区, 该区的衍射点阵很乱, 有可能是不同于 C 区的其它相。

2. “小叶子”形微缺陷, 如图 5(a) (图版 IV) 所示。其中黑色长条是“小叶子”, 架于 BaTiO_3 母体上, 其衍射图 (见图 5(a) 中插图) 表明该“叶子”显织构。图 5(b) (图版 IV) 是多个“小叶子”连长在一起, 成“小草”形。“小叶子”和“小草”形区域的 EELS 如图 6 中曲线 b 所示, 图 6 中曲线 a 是 BaTiO_3 母体的 EELS, 比较这两个谱线, 清楚可见“小叶子”区和“小草”区都未显 Ti-L₂₃ 能量损失峰, 只显 O-K, Ba-M₅ 能量损失峰, 这说明这些区域是由 Ba-O 化合物组成。

以上这些微缺陷中的未知相还有待进一步研究。

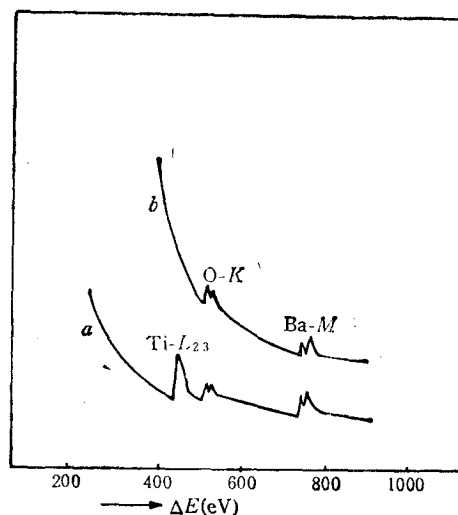


图 6 BaTiO_3 内微缺陷的 EELS 曲线 曲线 a, b 分别对应于 BaTiO_3 和“小叶子”与“小草”形区域

五、讨 论

从 BaO-TiO_2 的相图可知, 为了得到光折变用的四方 BaTiO_3 单晶, 只能在温度低于六方-四方的相变温度 1460°C 以下生长。可用过量的 TiO_2 使高温熔液的组分偏离 BaTiO_3 的化学比, 饱和点的温度相应变低。在降温时, 过饱和的熔质析出, 合适的温场和生长条件使 BaTiO_3 单晶得以长大。但过量的 TiO_2 熔剂由界面排出而形成过渡层, 这种情况容易导致形成缺陷。从上述分析中得知包裹体为非晶 Ba-Ti-O 和 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 晶粒, 而 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 晶相的形成可用 $\text{BaO}:\text{TiO} = 1:3$, 在 1400°C 的铂片上部分熔化后淬火得到^[6], 因此可以认为 BaTiO_3 单晶中包裹体的形成很可能是生长过程中, 由于某些生长条件的微小波动, 在结晶过程中, 局部地区包含了母液, 母液中成份含有过量的 TiO_2 , 所以包裹体内形成 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 相是完全可以理解的。非晶态形成的机理还有待进一步研究。

另外, 应该指出, 对 BaTiO_3 内包裹体的分析, 关键在于制备出含有包裹体的薄片, 适合于 Philips EM 430 的 TEM 观察; 同时, 采用 EELS 对包裹体进行化学成分的分析是本工作顺利进行的重要组成部分, 因为虽然 X 射线能谱仪是检测微区成分的有力工具, 但在分析 BaTiO_3 晶体时, Ba 元素与 Ti 元素的 X 射线特征谱激发主线: Ba 的 L_α 与 Ti 的 K_α 谱线能量仅差 0.04eV , 因此很难区分 Ba, Ti 元素的相对含量多少, 而 EELS 能克服这一困难, 从而给出 BaTiO_3 和包裹体内各相的 Ba, Ti 元素的相对含量。这样, 成功地揭示了光折变 BaTiO_3 晶体内类长条形与类方形包裹体的组成、相分与结构。为生长工艺的改进提供了信息。

作者与杨华光、朱镛进行过有益的讨论, 在此表示感谢。

- [1] P. Gunter, *Physics Reports* 93(1982), 199.
- [2] A. Linz, V. Belruss and C. S. Neiman, *J. Electrochem. Soc.*, 112(1965), 60C.
- [3] Wu Xing, Zhu Yong, Zhang Dao-fan, Jian Yan-dao, Yang Hua-guang, Topical Meeting on Laser Materials and Laser Spectroscopy, A satellite Meeting IQEC (an invited paper, MOF3), (1988).
- [4] R. F. Egerton, *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Plenum Press, New York and London, (1986).
- [5] Introduction to Analytical Electron Microscopy Edited by John J Hren, Joseph I. Goldstein and David C. Joy, (1979), p. 387.
- [6] W. Hofmeister and E. Tillmanns, *Acta Cryst.*, C40(1984), 1510.

ANALYTICAL ELECTRON MICROSCOPY OF DEFECTS IN PHOTOREFRACTIVE BaTiO_3 CRYSTAL

YANG CUI-YING ZHANG DAO-FAN WU XING

Institute of Physics, Academia Sinica

ZHOU YU-QING FENG GUO-GUANG

Institute of Physics and Beijing Laboratory of Electron Microscopy, Academia Sinica

(Received 15 February 1989)

ABSTRACT

Defects in photorefractive BaTiO_3 crystal, obtained by the top seed solution growth method, have been studied by analytical electron microscopy. Thin foils containing inclusions for transmission electron microscopy (TEM) were prepared by ion milling the mechanically polished thin sections. Combining diffraction and electron energy loss spectroscopy in a TEM, the inclusions were identified as amorphous Ba-Ti-O and $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$. Other microdefects which are only visible in the TEM have been identified as crystalline precipitates.