

半导和非半导性 BaTiO_3 陶瓷电声像 衬度来源的差异 *

张冰阳 杨 阳 江福明 惠森兴 姚 烈 殷庆瑞 钱梦禄[†]

(中国科学院上海硅酸盐研究所 无机功能材料开放实验室 上海 200050)

([†] 上海同济大学 声学研究所 上海 200092)

摘要 利用 SEAM 技术对半导和非半导性的 BaTiO_3 陶瓷材料进行了电声成像观察研究。在半导性的这种材料电声成像中,由于掺杂的作用削弱和屏蔽了样品本身电学性能参数变化对电声像衬度的贡献,使得热波耦合机制起到主要作用;在非半导性的这种材料电声成像中,其电学性能参数的变化决定了电声像衬度的不同。

PACC: 0780, 7280, 4450, 7760

1 引言

BaTiO_3 陶瓷是一种典型的铁电材料,常温下其电阻率大于 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$,相对介电常数高于 10^4 ,常被用来制造陶瓷电容器。但是实验发现,一旦在这种材料中引入微量稀土元素,其常温电阻率将下降到 $10^2 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 。1950 年荷兰菲利普公司 Haayman 等人,又发现,这种半导体材料的电阻率具有很大的正温度系数,即存在正的电阻温度系数(PTCR)效应。从那以后,探索这种现象的机理以及对 PTCR 元件应用的需求就日渐增多^[1]。

本文利用扫描电声显微镜(SEAM)成像技术对半导和非半导性陶瓷型 BaTiO_3 材料进行了电声成像观察研究。SEAM 技术作为一种在微观领域观察、研究和分析材料性能的无损检测手段,由于其独特的成像机理,自从它在八十年代初被提出来以后^[2,3],便受到了人们的高度重视。并在金属材料、半导体材料等方面获得了广泛应用^[4~8]。作者也曾首次报道了这种成像技术在半导性 BaTiO_3 陶瓷材料中的应用^[9]。本工作对这种材料在电声成像中有关其电声像衬度的来源方面进行更深一步的讨论,比较了其与非半导性 BaTiO_3 陶瓷材料电声像衬度来源的差异。

* “863”高技术和国家自然科学基金资助项目

张冰阳 男,1963 年生,博士生,主要从事功能材料电声成像机理及实验研究

杨 阳 男,1966 年生,博士生,主要从事计算机图象处理研究

殷庆瑞 男,1942 年生,研究员,主要从事无机功能材料研究

1996 年 2 月 10 日收到初稿,1996 年 5 月 13 日收到修改稿

2 实验

扫描电声显微镜是在中国科学院科学仪器厂生产的 KYKY-1000B 型扫描电镜的基础上改装而成的。即在扫描电镜镜筒中靠近灯丝下部的第一级磁透镜前面，加了一电子束偏转板。在偏转板上加一周期调制信号，对通过的电子束能量进行调节，使电子束以一定的周期照射在样品表面。在样品的背面用压电探测器(PZT)来接收电声信号，从而达到电声成像的目的。由于从探测器接收的信号非常微弱，因此，通常对接收到的信号需用前置放大器(EG&G 公司，MODEL5316A)和锁相放大器(EG&G 公司，MODEL5302)进行处理，然后才能进行电声成像。此仪器电子束调制频率最高可达 400kHz，分辨率现可达 $0.5\mu\text{m}$ 左右。除此之外，扫描电镜的原有功能不被改变。

SEAM 的成像机理简单的讲，就是样品吸收入射电子束的部分能量，这部分被吸收的电子将会以各种方式与样品发生相互作用，进而产生热波，传播的热波又会在样品内产生声波，在样品内传播的声波就可以被耦合在样品背面的压电探测器接收进行成像。因此，如果在样品内，样品的热学性能参数、电学性能参数或力学性能参数发生变化时，就会引起热波发生相应的变化，成为电声像衬度的来源。有关扫描电声显微镜的实验方法和成像原理，作者在以前的文章中已有较详细的描述^[10]。

实验中用的具有半导体性的 BaTiO_3 陶瓷，是将 BaTiO_3 粉体和 Y_2O_3 (wt0.3%)经球磨、混料后，采用一般固相法工艺制成的直径为 13mm，厚为 2.5mm 的样品。非半导体性的 BaTiO_3 陶瓷，同样是采用一般固相法将 BaTiO_3 粉体烧结成的直径为 13mm，厚为 2.5mm 的样品。为保证样品和探测器之间具有良好的声、电接触，样品与探测器之间用导电银胶耦合，并尽量使它们接触牢固，界面之间没有气泡。另外，为防止在样品表面形成电荷积累，在样品表面应镀一导电层。实验条件一般为：电子束加速电压为 30kV，束流大约为 1 个微安，电子束调制频率在几十千赫兹到 400 千赫兹之间变化，锁相放大器积分时间常数为 $100\mu\text{s}$ ，检测灵敏度在 $100\sim200\mu\text{V}$ 之间，并且频率响应可连续跟踪变化。

3 结果与讨论

图 1(见图版 I)为半导体性 BaTiO_3 陶瓷的二次电子像(图 1(a))和不同调制频率下的电声像图 1(b)($f=145.7\text{kHz}$)，(c)($f=173.9\text{kHz}$)。从二次电子像上，可以观察到样品表面颗粒的大小、均匀性等其它自然表面形貌。但从电声像上不仅可以观察到与二次像对应的表面颗粒状态(见图 1(c))，而且还能发现表面以下存在于亚表面处的缺陷(见图 1(b))。

图 2(见图版 I)为非半导体性 BaTiO_3 陶瓷的二次电子像(图 2(a))和在不同调制频率下的电声像图 2(b)($f=98.9\text{kHz}$)，图 2(c)($f=114.7\text{kHz}$)。与图 1 的情形有所不同的是在图 2(b)、(c)上与图 2(a)相对应颗粒形貌没有成为照片上像衬度的主要来源，代之的是铁电畴成为电声像的主要像衬度来源。仔细观察发现铁电畴结构与颗粒表面形貌有着很好的对应关系。与以往的方法相比，利用 SEAM 技术观察铁电畴结构，不需要对样品进行任何的特殊处理，如光学方法中需要对样品进行抛光、腐蚀，透射电镜中需要对样品进行复杂的减薄工艺等。因此利用 SEAM 技术更能真实和方便的反映铁电畴结构与样品表面形貌之间的关系，为在不对样品进行任何特殊处理的情况下，直接观察铁电材料的铁电畴结构提供了一种新的实验技术。

反观图 1(b)、(c), 电声像的变化是与调制频率的变化有关的。随着电子束调制频率的增加, 电声像越接近表面形貌, 频率的降低却能反映出样品亚表面处的缺陷。根据电声成像中的热波耦合理论^[11], 热波探测深度是与电子束调制频率的二分之一次方成反比的。这一变化趋势与半导性 BaTiO₃ 的电声成像随调制频率的变化规律是一致的。说明在这种材料的电声成像中, 热波耦合机制是起主导作用的。

在图 2 中, 随着调制频率的改变, 电声像上电畴结构起主导作用的地位并没有发生明显的改变, 仅在电声像照片中箭头所指处, 电畴结构出现一些变化。图 2(b)箭头 N 所指处反映同一取向的电畴结构横穿过两相邻的 BaTiO₃ 颗粒。图 2(c)箭头 M 所指处则反映多种取向的电畴结构共存于一个 BaTiO₃ 颗粒中, 非半导性 BaTiO₃ 电声成像中这种随频率的变化关系, 说明在这种材料的电声成像中, 热波耦合机制并没有对电声像衬度起到主要的作用, 而是材料的电学性能参数的差异对电声像衬度起着相对比较重要的作用。

我们知道铁电陶瓷 BaTiO₃ 材料同时也是一种压电材料, 在其内部存在着自发极化电场, 这种自发极化电场就构成了材料的铁电畴结构。当一束能量受调制的电子束入射在其上面时, 入射在样品内的电子就改变了其故有的电场, 内部电场的改变必将引起材料的内应力发生变化, 产生弹性形变, 这种弹性形变就会在样品内造成弹性波, 最终被探测器所接收, 成为电声像衬度的主要来源。这就是非半导性 BaTiO₃ 陶瓷铁电畴结构在电声像上处于主导地位的原因。

对于半导性的 BaTiO₃ 样品, 由于在其制造过程中, 为了达到半导性, 掺入了 Y₂O₃。海望 (Heywang)首先提出了在颗粒的晶界产生的肖特基势垒模型^[12], 随后又有人提出了在掺杂 BaTiO₃ 陶瓷颗粒壳层上存在杂质, 但在颗粒核心没有杂质的壳层结构模型^[13]。无论是肖特基势垒模型还是壳层结构模型, 其结果都是掺杂的杂质大部分分布在 BaTiO₃ 陶瓷颗粒的表面, 在颗粒的边界处形成了表面势垒。这种表面势垒一方面削弱了内部的自发极化电场, 另一方面又屏蔽了外界入射电子对其自发极化电场的作用, 使得电畴结构在电声像上显现不出。样品电学性能参数的变化对电声像衬度的作用被削弱, 代之的是材料的热学性能参数 (如热导率、比热、弹性常数等) 的变化决定了其电声像衬度的来源。

4 结论

半导和非半导性 BaTiO₃ 陶瓷在扫描电声显微镜成像时, 它们的电声像衬度来源有着不同的产生机制。对于非半导性铁电材料 BaTiO₃ 来说, 其电学性能参数的变化对电声像衬度起着决定性的作用; 对于半导性的 BaTiO₃ 材料, 由于表面势垒的作用, 削弱和屏蔽了其电学性能参数变化对电声像所带来的影响, 使得热波耦合机制对其电声像衬度来源起着主要作用。而有关这种类型材料电声像衬度来源的理论推导还需做大量的工作。

致谢 衷心感谢中国科学院上海硅酸盐研究所薛军民博士生为本实验提供的 BaTiO₃ 陶瓷样品以及祝炳和先生在电畴结构方面所给予的有益讨论。

参 考 文 献

- [1] 周东祥, 龚树萍, PTC 材料及应用, 武汉: 华中理工大学出版社, 1989 年, 第 1 页.
- [2] E. Brandis and A. Rosencwaig, *Appl. Phys. Lett.*, 1980, **37**: 98~100.
- [3] G. S. Cargill III, *Nature*, 1980, **286**: 691~693.
- [4] L. J. Balk, *Advanced in Electronics and Electron Physics*, 1988, **71**: 1~73.
- [5] M. L. Qian and J. H. Cantrell, *Chinese J. Acoustic*, 1991, **10**: 209~218.
- [6] B. Mendez and J. Piqueras, *Semicond. Sci. Technol.*, 1993, **8**: 320~321.
- [7] H. Takenoshita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, **34**: 2883~2885.
- [8] B. Y. Zhang *et al.*, *J. Appl. Phys.*, (will be published).
- [9] B. Y. Zhang *et al.*, Proceedings of First Asian Meeting on Ferroelectrics, Xian China, Oct. 5~8, 1995, 184.
- [10] Q. R. Yin *et al.*, *Ferroelectrics*, 1994, **151**: 97~102.
- [11] J. Opsal, A. Rosencwaig, *J. Appl. Phys.*, 1982, **53**: 4240.
- [12] W. Heywang, *Solid State Electronics*, 1961, **3**(1): 51~58.
- [13] K. Okazaki, S. Kashiwabara, *J. Jpn. Ceram Soc*, 1965, **73**(834): 60.

Different Origins of Image Contrast in SEAM of Semiconducting and Non-Semiconducting Ceramics BaTiO₃

Zhang Bingyang, Yang Yang, Jiang Fuming, Hui Senxing,
Yao Lie, Yin Qingrui and Qian Menglu[†]

(Laboratory of Functional Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics,
The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)
([†] Institute of Acoustics, Tongji University, Shanghai 200092)

Received 10 February 1996, revised manuscript received 13 May 1996

Abstract Semiconducting and non-semiconducting ceramics BaTiO₃ are studied by SEAM technique. The thermal wave coupling mechanism plays an important role in the origins of image contrast in SEAM of semiconducting ceramics BaTiO₃, because the doping impurities screen and decrease the effect of electronic property changes on the electron acoustic image contrast. The differences of electronic property decide the origins of image contrast in SEAM of non-semiconducting ceramics BaTiO₃.

PACC: 0780, 7280, 4450, 7760