

# 铁电单晶 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ 的高场致应变及其在层叠式驱动器中的应用<sup>\*</sup>

冯祖勇<sup>1)†</sup> 罗豪<sup>1)</sup> 殷之文<sup>1)</sup> 官春林<sup>2)</sup> 凌 宁<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 201800)

<sup>2)</sup>(中国科学院光电技术研究所, 成都 610209)

(2003 年 10 月 27 日收到; 2003 年 12 月 2 日收到修改稿)

通过研究  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PMNT) 单晶在不同方向、不同组分下高场致应变的特性, 确定了  $\langle 001 \rangle$  取向 PMNT 单晶 ( $29\% \leq x \leq 31\%$ ) 为制作层叠式驱动器的最佳组分范围, 这组分的单晶具有高场致应变、低滞后而且性能较稳定的特点. 研究结果表明, 在保证应变曲线的线性和低滞后的前提下, 将近  $-2\text{kV}/\text{cm}$  的负电场能够运用于  $\langle 001 \rangle$  方向的 PMNT 晶体上. 40 层 (每片晶片尺寸为  $7\text{mm} \times 7\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ ) PMNT 层叠式驱动器在电场  $-1.5 \sim -10\text{kV}/\text{cm}$  的驱动下, 可以获得  $38\ \mu\text{m}$  的纵向位移, 负载  $40\text{N}$  的重量后, 位移量减为  $34\ \mu\text{m}$ .

关键词: PMNT 单晶, 场致应变, PMNT 驱动器

PACC: 8100, 0630M, 0670M

## 1. 引 言

$\langle 001 \rangle$ 取向的弛豫铁电单晶  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PMNT) 和  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PZNT), 在准同型相界附近 (MPB) 靠近三方相一侧, 近年来已经被发现有比传统  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) 陶瓷高得多的压电性能<sup>[1-4]</sup>, 其压电常数  $d_{33}$  和机电耦合系数  $k_{33}$ , 从原来最好的 PZT 的  $600\text{pC}/\text{N}$  和  $70\%$  左右可以分别提高到了  $2000\text{pC}/\text{N}$  和  $92\%$  以上, 其应变比通常为  $0.1\%$  左右的压电材料高出一个数量级, 最高达到  $1.7\%$ <sup>[2]</sup>. 正如文献[3]所介绍, 这是铁电领域 50 年来的“一次激动人心的突破”. 弛豫铁电单晶优异的压电性能, 使其在超声换能器和高应变驱动器等方面有非常好的应用前景. 近年来研究也表明, 它们也具有非常优异的电光性能<sup>[5,6]</sup>, 因而已成为材料界研究的热点之一.

中科院上海硅酸盐研究所于 1997 年突破了用助熔剂方法生长弛豫铁电单晶的限制, 用 Bridgman 方法直接从高温熔体生长出了高质量、大尺寸的 PMNT 单晶<sup>[7,8]</sup>. 在驱动器设计中, 材料的高应变值、

低非线性滞后是很重要的, 它决定了驱动器的性能. 然而, 直到现在, 单晶的应变究竟有多少能够在实际驱动器中得到应用, 这仍然是不清楚的. 由于 PMNT 单晶在生长过程中容易分凝, 生长出来的晶体组分有一定的波动, 因此, 确定适用于应变驱动器应用的最优取向和最佳组分范围, 是很有必要的. 本文较系统地研究了 PMNT 晶体的场致应变跟其组分和取向的关系, 并研究了其在高应变驱动器中的应用结果.

## 2. 实 验

用 x 射线单晶定向仪对用 Bridgman 方法生长的 PMNT 晶体进行定向, 加工成不同规格的晶片, 然后镀上电极. 介电常数-温度谱用 HP4192A 阻抗分析仪测定, 对于立方体的 PMNT 晶体, 介电常数-温度谱中介电常数最大值所对应的温度 ( $T_m$ ) 约等于其居里温度 ( $T_c$ ), 以此来确定 PMNT 晶体的组分. 样品在  $120^\circ\text{C}$  硅油中极化 15min 后, 冷却到室温, 极化电场为  $10\text{kV}/\text{cm}$ . 应变性能的测试采用 LVDT 应变测试仪, 驱动频率为  $0.1\text{Hz}$ . 用 Burlincourt 型准静态  $d_{33}$  仪 ( $f=55\text{Hz}$ ) 测试样品的压电应变常数  $d_{33}$  值. 40 片

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 50272075) 和国家高技术研究发展规划项目 (批准号: 2002AA325130) 资助的课题

7mm×7mm×0.7mm 的 PMNT 晶片组成的层叠式驱动器,由中科院光电技术研究所制备.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1 不同取向 PMNT 晶体的场致应变

图 1 为不同取向的 PMNT 晶体其应变随电场的变化情况.从图 1(a)可以看出,在电场  $15\text{kV/cm}$  下,  $\langle 001 \rangle$ 取向的晶片在 MPB ( $0.30 \leq x \leq 0.33$ )<sup>[9]</sup>附近有很大的应变 ( $> 0.2\%$ )和低的滞后,这可归于工程化畴的稳定性<sup>[2]</sup>.对于三方相  $\langle 111 \rangle$ 取向的 PMN-29%PT 和 PMN-33%PT 晶体,如图 1(b)所示,  $\langle 111 \rangle$ 是自发极化方向,畴壁的运动和极化后强烈的退极化是小应变和大滞后的起源<sup>[4]</sup>.而对于  $\langle 111 \rangle$ 取向四方相 PMN-38%PT 晶体,当沿  $\langle 111 \rangle$ 方向加电场时,电极化从  $\langle 001 \rangle$ 偏转到  $\langle 111 \rangle$ 方向,小的晶格扭曲限制了其应变水平.对于  $\langle 110 \rangle$ 取向的三方(四方)相 PMNT 晶体,如图 1(c)所示,虽然在  $15\text{kV/cm}$  电场下也可以获得高应变值 ( $> 0.2\%$ ),但在低于  $9\text{kV/cm}$  时就产生大的滞后和极化饱和.根据工程化畴结构,  $\langle 110 \rangle$ 取向的晶体容易诱导出单斜或正交相<sup>[10,11]</sup>,相变的发生容易产生高应变和大的滞后值.和  $\langle 001 \rangle$ 取向的 PZNT 晶体相似<sup>[3]</sup>,  $\langle 110 \rangle$ 取向的 PMN-29%PT 晶体的场致应变曲线也可分为三段(图 1(c)所示):在 A 段,  $180^\circ$ 和  $71^\circ$ 畴的重新取向可能导致晶格扭曲,此时没有发生相变;随着电场的增加(从 5 到  $7\text{kV/cm}$ ),极化从  $\langle 111 \rangle$ 方向偏转产生三方到单斜的相转变,导致大的应变(如 B 段所示);随着电场的进一步增加 ( $> 7\text{kV/cm}$ ),极化完全偏转到  $\langle 110 \rangle$ 方向,正交相已被诱导出来,如 C 段所示.对于准同型相界  $\langle 110 \rangle$ 取向的 PMN-33%PT 晶体,其属于  $M_C$ 相<sup>[9,10]</sup>,其  $d_{33}$ 值约为  $300\text{pC/N}$ ,应变值较低.

因此,  $\langle 001 \rangle$ 取向的 PMNT 晶体能为驱动器提供高的应变值和低的滞后,优于其他取向的晶体.

#### 3.2 $\langle 001 \rangle$ 取向的 PMNT 晶体其应变和组分的关系

在电场为  $15\text{kV/cm}$  时,  $\langle 001 \rangle$ 取向 PMNT 晶体的应变和滞后值与组分的关系分别如图 2(a)和(b)所示.由于准同型相界附近畴态的复杂性<sup>[9-13]</sup>,电场易于诱导畴运动和相转变,从而使得晶体具有高的应变量和较大的应变滞后.如图 2(a)和(b)所示,在组分为  $29\% \leq x \leq 33\%$ ,易于获得高应变、低滞后

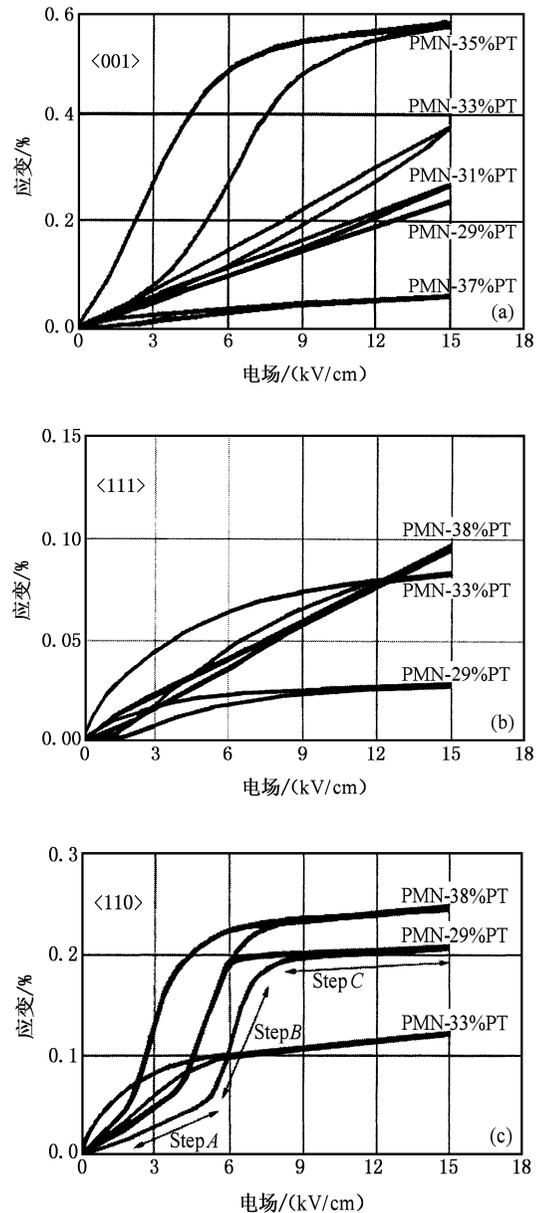


图 1 不同取向 PMNT 单晶的场致应变 (a)  $\langle 001 \rangle$ , (b)  $\langle 111 \rangle$ 和 (c)  $\langle 110 \rangle$

值.很长一段时间,三方和四方相共存的准同型相界认为是在  $28\% \leq x \leq 36\%$ <sup>[14]</sup>,然而,近年来通过中子和 x 射线衍射实验<sup>[15,16]</sup>,在组分为  $27\% \leq x \leq 35\%$ 没有极化过的 PMNT 陶瓷中,发现了单斜  $M_C$ 甚至  $M_B$ 相.Guo 等人<sup>[11]</sup>从极化后 PMNT 单晶的介电和压电性质中,推断出 MPB 的组分范围 ( $30\% < x < 35\%$ )和不可逆的三方-单斜  $M_A$ -单斜  $M_C$ -四方的相转变.因此在组分为  $29\% < x < 35\%$ 的晶体里  $M_C$ 可能存在或者容易被电场诱导,它可能是单晶具有高压电性能的原因.如图 2(a)和(b)所示,当  $x > 33\%$

时, 根据唯象理论<sup>[17]</sup>, 由于三方(单斜)和四方相自由能相差较小, 四方相易于被诱导, 此时应变和滞后都大幅度地增加; 当  $x > 35\%$  时, 晶体中四方相的出现导致小的应变值。

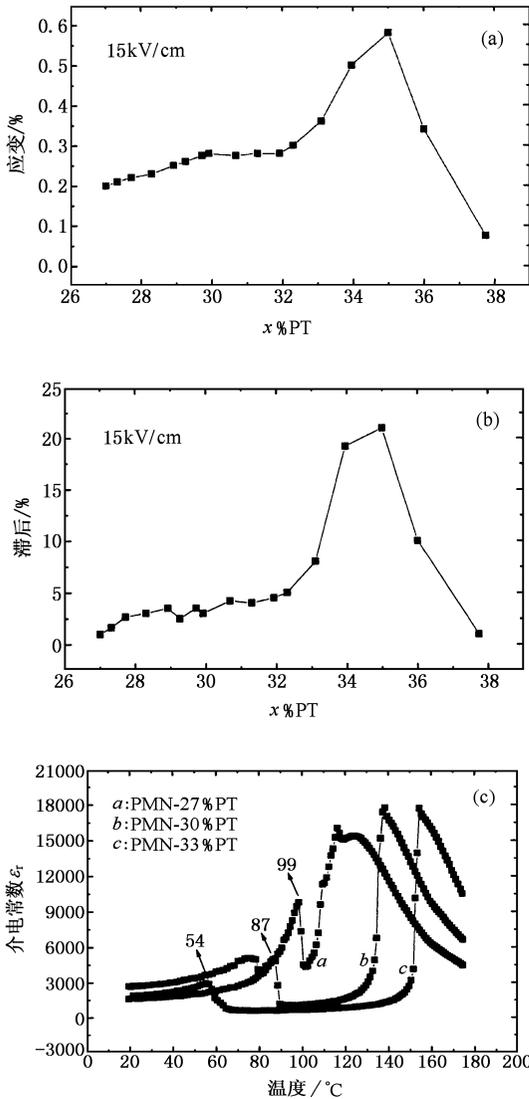


图2 (a)和(b)分别是 $\langle 001 \rangle$ 取向 PMNT 晶体的应变和滞后值与组分的关系, (c)是 PMNT 晶体的介电常数和温度的关系

图2(c)是 $\langle 001 \rangle$ 取向 PMNT 晶体的介电常数和温度的关系。从图中可以看出, 晶体的组分从  $x = 27\%$  增大到  $33\%$ , 三方(单斜)到四方的相变温度(小峰)<sup>[9, 11]</sup> 却从  $99^\circ\text{C}$  降到  $54^\circ\text{C}$ , 四方相的出现会大幅度地降低晶体的应变性能。根据驱动器操作温度的需要, 同时考虑驱动器需要应变量大和滞后小的晶片, 我们可以选择组分为  $29\% \leq x \leq 31\%$  的晶体作为制作驱动器的材料。

图3 是在相同的电场下 PMN 30%PT 单晶和

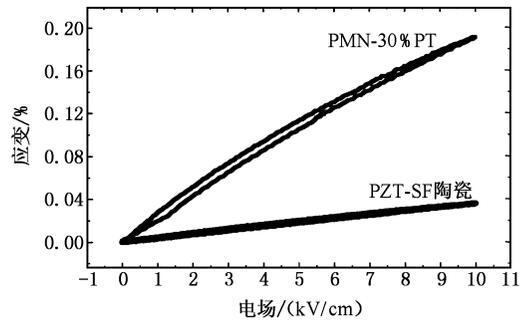


图3  $\langle 001 \rangle$ 取向的 PMN 30%PT 晶体和 PZT SF 陶瓷的场致应变

PZT SF 陶瓷的应变特征。从图中可以看出, 两者都呈现低滞后的线性行为。在相同电场  $10\text{ kV/cm}$  下, PMNT 单晶的应变量 ( $0.19\%$ ) 是陶瓷 PZT SF 的 ( $0.036\%$ ) 5 倍多。

### 3.3. PMNT 单晶在双向电场下的应变行为

对于层叠式位移驱动器, 都希望能够最大限度地利用负电场(跟极化电场方向相反)来增加总应变量。然而对于 PMNT 晶体, 如图4(a)所示, 在等量的双向电场下由于铁电畴的反转, 其应变曲线为蝴蝶

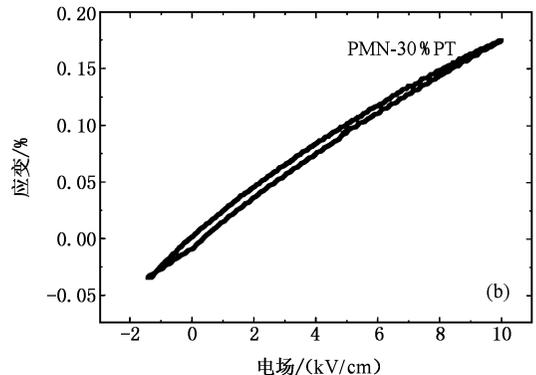
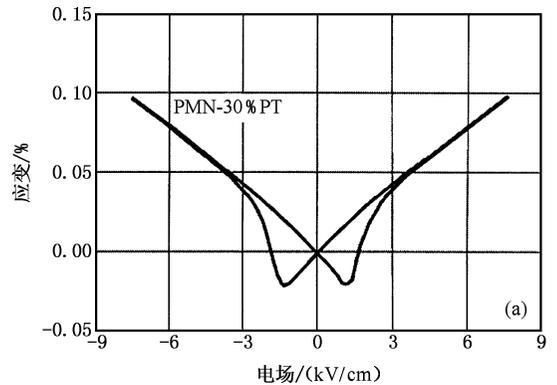


图4 加负电场 $\langle 001 \rangle$ 取向 PMN 30%PT 晶体的场致应变

形状,这种非线性行为对于 PMNT 晶体驱动器的应用是很不利的,因此研究究竟有多大的负电场能够运用到驱动器中是很有必要的.图 4(b)表明在电场加到将近  $-2\text{kV}/\text{cm}$  时应变曲线的形状仍然没有改变,这有利于拓宽 PMNT 晶体驱动器的电场使用范围,提高其应变驱动能力.当负电场继续增大时,大的滞后、非线性曲线被诱导出来.

### 3.4 PMNT 层叠式驱动器的高场致应变

图 5 是 40 层 PMNT 单晶驱动器的位移与所加电场的关系图.在  $-1.5$  到  $10\text{kV}/\text{cm}$  的电场驱动下,

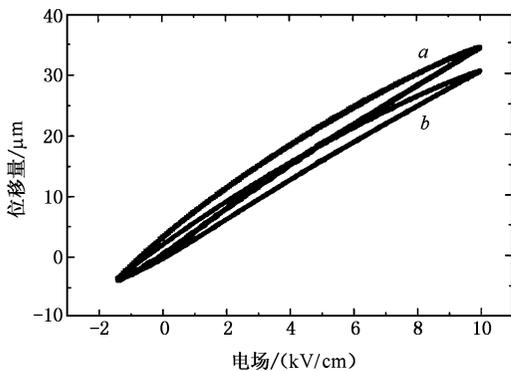


图 5 40 层 PMNT 单晶驱动器其位移跟电场的关系 (a) 空负载, (b) 负载 40N 的重量

PMNT 驱动器能够取得  $38.1\mu\text{m}$  的位移(图 5(a)),而且基本保持线性和较小的滞后.从应变曲线斜率可

求得每片 PMNT 单晶的压电系数  $d_{33}$  为  $1200\text{ pC}/\text{N}$ ,用准静态仪实测其平均值为  $1296\text{ pC}/\text{N}$ ,两者基本一致.预计随着驱动器制作工艺的改进(比如防止制作过程中晶片的退极化),PMNT 晶片的  $d_{33}$  值的进一步提高,位移量还可有一定幅度的增大.在  $40\text{N}$  的负载重量下,驱动器的位移量减至  $34\mu\text{m}$ (图 5(b)),能够满足多种驱动器的应用要求.

## 4. 结 论

$(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  单晶作为制作应变驱动器的新型材料,对其不同取向、不同组分场致应变性能进行了一系列的测试.结果表明,  $\langle 001 \rangle$  取向 PMNT 晶体的应变性能明显高于其他取向的晶体,鉴于应变和滞后大小以及相变温度的综合考虑,确定其最佳组分范围为  $29\% \leq x \leq 31\%$ .在相同的电场下,PMNT 单晶的应变性能是 PZT SF 陶瓷的五倍多.在保证应变曲线的线性和低滞后 ( $< 5\%$ ) 的前提下,将近  $-2\text{kV}/\text{cm}$  的负电场能够运用于  $\langle 001 \rangle$  方向的 PMNT 单晶上,这有利于拓宽 PMNT 晶体驱动器的电压使用范围,提高其应变驱动能力.40 层(每片晶片尺寸为  $7\text{mm} \times 7\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ )PMNT 层叠式驱动器在电场  $-1.5 \sim 10\text{kV}/\text{cm}$  的驱动下,可以获得  $38.1\mu\text{m}$  的纵向位移.负载  $40\text{N}$  的重量后,位移量减为  $34\mu\text{m}$ ,能够满足多种驱动器的应用要求.

- [1] Park S E and Shrout T R 1997 *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **44** 1140
- [2] Park S E and Shrout T R 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 804
- [3] Service R F 1997 *Science* **275** 1878
- [4] Harada K, Shimanuki S, Kobayashi T, Saitoh S, Yamashita Y 1999 *Key Eng. Mater.* **157/158** 95
- [5] Barad Y, Lu Y, Cheng Z Y, Park S E and Zhang Q M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1247
- [6] Wan X M, He T H, Lin D, Xu H Q and Luo H S 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2319 (in Chinese) [万新明、贺天厚、林迪、徐海清、罗豪 2003 物理学报 **52** 2319]
- [7] Yin Z W, Luo H S, Wang P C and Xu G S 1999 *Ferroelectrics* **229** 207
- [8] Luo H S, Xu G S, Wang P C, Xu H Q and Yin Z W 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 5581
- [9] Guo Y, Luo H, Ling D, Xu H, He T and Yin Z 2003 *J. Phys. Condens. Matter.* **15** L77
- [10] Guo Y, Luo H, He T, Xu H and Yin Z 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** 1451
- [11] Guo Y, Luo H, Chen K, Xu H and Yin Z 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 6134
- [12] Ye Z G, Noheda B, Dong M, Cox D and Shirane G 2001 *Phys. Rev. B* **64** 184114
- [13] Li Z Q et al 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1581 (in Chinese) [刘智强等 2002 物理学报 **51** 1581]
- [14] Shrout T R, Chang Z P, Kim N and Markgraf S 1990 *Ferroelectr. Lett. Sect.* **12** 63
- [15] Noheda B, Cox D E, Shirane G, Ye Z G and Gao 2002 *J. Phys. Rev. B* **66** 054104
- [16] Singh A K and Pandey D 2003 *Phys. Rev. B* **67** 063102
- [17] Vanderbilt D and Cohen M H 2001 *Phys. Rev. B* **63** 094108

# High electric field induced strain of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ crystals and their application in multilayer actuators<sup>\*</sup>

Feng Zu Yong<sup>1)†</sup> Luo Hao Su<sup>1)</sup> Yin Zhi Wen<sup>1)</sup> Guang Chun Lin<sup>2)</sup> Ling Ning<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> (Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

<sup>2)</sup> (Institute of Optics & Electronics, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610209, China)

(Received 27 October 2003; revised manuscript received 2 December 2003)

## Abstract

An optimum composition range ( $29\% < x < 31\%$ ) of  $\langle 001 \rangle$  oriented  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$  (PMNT) crystals was ascertained for multilayer actuator applications, which exhibited high strain and low hysteresis behavior. A nearby  $-2\text{kV}/\text{cm}$  negative  $E$  field can be applied to PMNT ferroelectric samples with low hysteresis. Forty layer PMNT strain actuators with individual element sizes of  $7\text{mm} \times 7\text{mm} \times 0.7\text{mm}$  were fabricated from their optimum compositions, with displacements of  $38.1\ \mu\text{m}$  at  $E$  fields from  $-1.5$  to  $10\ \text{kV}/\text{cm}$ . When a  $4\ \text{kg}$  load was added to the PMNT multilayer actuators, the displacements were decreased to  $34\ \mu\text{m}$ .

**Keywords:** PMNT crystals, electric field induced strain, PMNT multilayer actuators

**PACC:** 8100, 0630M, 0670M

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50272075) and National High Technology Development Program of China (Grant No. 2002AA325130).

<sup>†</sup> E-mail: fzy75@sohu.com