

文章编号: 1007-2683(2002)06-0098-02

# 新型压电单晶 PMNT 的生长和性能研究

罗豪甦, 徐海清, 王评初, 殷庆瑞, 殷之文

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

**摘要:** 在突破了传统的助溶剂方法生长弛豫铁电单晶限制的基础上, 用 Bridgman 方法生长出了大尺寸高质量的 PMNT 单晶, 并根据它的性能特点, 探索了它的潜在应用. 结果表明, PMNT 单晶在各种压电换能器中有广泛的应用前景.

**关键词:** 新型压电单晶; PMNT 单晶; 弛豫铁电体; 压电系数; 机电耦合系数

**中图分类号:** O782 **文献标识码:** A

## Growth and Properties of a new Typical Piezoelectric Single Crystal PMNT

LUO Hao-shu, XU Hai-qing, WANG Ping-cu, YIN Qing-ru, YIN Zi-wen

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, Shanghai 201800, China)

**Abstract:** A new typical piezoelectric single crystal PMNT has the outstanding properties, and will gradually become a replacement of the conventional piezoelectric ceramics, PZT, and can be used for ultrasonic imaging, hydroacoustic transducer, high strain actuators and so on. We surmount a limit of the conventional solvent-assisting method for growing the relaxor ferroelectric single crystal, now using Bridgman's method, prepare a high-quality and big size crystal PMNT, according to its character, We study its latent application, the results show that single crystal PMNT has a potential applications in piezoelectric transducers.

**Key words:** new typical piezoelectric single; PMNT; relaxor ferroelectrics; piezoelectricity; electromechanical coupling coefficient

### 1 引言

新型压电单晶  $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - (1-x)\text{PbTiO}_3$  (缩写为 PMNT), 和  $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - (1-x)\text{PbTiO}_3$  (缩写为 PZNT), 其压电性能比传统的 PZT 压电陶瓷高出 10 倍. 文[1]认为, 对于具有 50 年研究历史的一个非常成熟的领域, 这一结果是一次激动人心的重大突破. 由于新型压电单晶具有优异的压电性

能, 使得它可以替代传统的压电陶瓷, 在声探测、超声成像、高应变驱动器等电声转化器件上得到广泛应用. 为此美、日等国近年来对此类单晶的制备及其应用进行了研究.

具有复合钙钛矿结构的新型压电单晶 PMNT 和 PZNT, 由于其化学组分复杂, 制备时容易偏离化学计量, 容易形成多种焦绿石相, 人们通常用助熔剂方法来制备. 本文利用多年来在铁电陶瓷制备和晶

收稿日期: 2002-10-03

作者简介: 罗豪甦(1959-), 中国科学院上海硅酸盐研究所研究员.

体生长技术方面的研究积累,突破了传统助溶剂方法生长弛豫铁电单晶的限制,在国际上率先用 Bridgman 方法直接从熔体中生长出了大尺寸高质量的 PMNT 单晶<sup>[2,3]</sup>,并且根据 PMNT 单晶的性能特点,开展了相关的应用研究.这里给出 PMNT 单晶生长、性能和应用研究方面的一些主要结果.

## 2 PMNT 单晶的生长

用改进的 Bridgman 方法,直接从熔体中生长出了大尺寸高质量的 PMNT 单晶,单晶的尺寸为:直径 45mm,长度 70mm;晶片尺寸为 30mm×25mm×1mm 的 PMNT 单晶,如图 1,其主要性能为,机电耦合系数  $k_{33} = 94\%$ ;  $\tan\delta < 0.9\%$ ;  $d_{33} > 1\,500\text{ pC/N}$ .

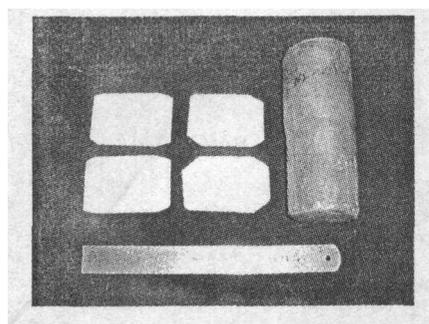


图 1 Bidgman 法生长的 PMNT 单晶

由于 PMN-PT 是一固溶体,单晶生长时存在着组份分凝.在生长出来的 PMNT 晶体柱中,沿生长方向组份  $\text{PbTiO}_3$  (缩写为 PT) 的含量不断增加. PMNT 单晶中成分的变化也会影响到其介电和压电性能的变化.从直径 40mm,长 70mm 的 PMNT67/33 晶体中,切割出  $15\text{mm} \times 15\text{mm} \times 1\text{mm}$  的晶片,对其不同部位的晶片,以及不同晶体中得到的晶片进行了性能表征,主要性能变化如表 1 所示,其中比较了早期和目前的结果.当然这些性能变化,不完全是成

表 1 极化后二批 PMNT 单晶性能的比较

10 试样	维度	早期结果			目前结果		
		$\epsilon$	$k_t$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\epsilon$	$k_t$	$T_c/^\circ\text{C}$
炉内	平均值	4 200	0.595	148	4 600	0.605	146
	标准偏差	$\pm 15\%$	$\pm 2.5\%$	$\pm 6\%$	$\pm 12\%$	$\pm 1.5\%$	$\pm 4\%$
片内	平均值	4 200	0.595	148	4 800	0.61	146
	标准偏差	$\pm 13\%$	$\pm 2\%$	$\pm 5\%$	$< \pm 9\%$	$< \pm 1\%$	$< \pm 1\%$

### 参考文献:

- [1] ROBERT F.[J]. Service, Sciences 1997, 275: 1878.  
 [2] 罗豪甦,沈关顺,王评初.[J]. 无机材料学报,1997,(12): 767.

分变化所造成的,实际还包括了晶片极化的完整性及各种缺陷的影响.

## 3 PMNT 单晶的性能和应用研究

$(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$  陶瓷结构的研究表明, PMNT 的三方相和四方相相交的准同型相界,  $x$  约为  $35\%$ <sup>[4]</sup>.最近同步辐射的研究结果进一步表明, PMNT 单晶中存在着新的 Mc 单斜相,在比较宽的范围内 ( $30\% < x < 39\%$ ) 存在着 Mc 单斜相与 R 三方相或 T 四方相共存<sup>[5]</sup>. Huaxiang Fu 和 Ronald E. Cohen 用第一性原理计算后得出结果<sup>[6]</sup>,对于弛豫铁电体 PMNT 和 PZNT 单晶,在  $[001]$  方向施加比较低的电场时,晶体的极化方向会从  $[111]$  向  $[001]$  方向偏转,使得弛豫铁电单晶 PMNT 和 PZNT 在  $[001]$  方向上有比较大的压电活性.测得在准同型相界附近 PMNT 的压电系数  $d_{33}$  最大可以超过  $3\,000\text{ pC/N}$ .在电场的诱导下, PMNT 单晶存在着从三方到四方的结构变化,使得单晶的应变可以达到  $1.7\%$ ,这比普通压电材料高出一个数量级.

在相界附近 PMNT 单晶的结构比较复杂,由于晶体组份的变化,不仅三方相和四方相可以共存于不同的区域,还有单斜相的存在.在偏光显微镜下,观察到了三方相,单斜相,正交相和四方相的电畴组态,通过测量  $\langle 110 \rangle$  取向的 PMNT 单晶的压电和介电性能,确定了在室温下单斜相可以在  $30\% \sim 35\%$  PT 的范围内和三方相或四方相共存.由于 PMNT 单晶的结构比较复杂,性能的稳定性较差,所以晶体生长时,应该综合平衡单晶的各项性能,生长成分离开准同型相界的 PMNT 单晶.

在 PMNT 单晶生长及性能研究的基础上,正在开展有关新型压电单晶 PMNT 在 B 超探头、水声换能器和高应变驱动器方面应用的探索研究,已成功制备出了在电声成像系统中的 PMNT 单晶压电换能器,使探测器的电声信号幅度有显著提高,明显提高了电声像的分辨率<sup>[7]</sup>.针对不同器件对 PMNT 单晶性能有不同的要求,我们正在进一步开展 PMNT 单晶生长的研究,进一步优化单晶的综合性能,希望及早实现 PMNT 单晶的各种商业化应用.

(下转第 104 页)

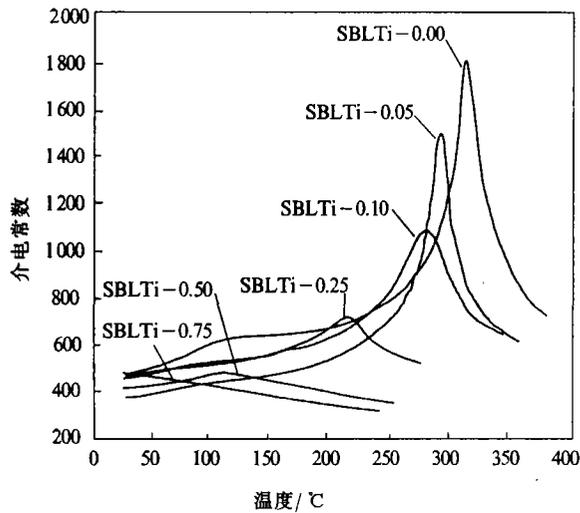


图3  $\text{Sr}_2\text{La}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  陶瓷样品的介电温度谱测量  
频率为 50 kHz

机制有关,即 La 掺杂使得样品具有弛豫铁电体性能。

## 4 结论

研究的微观结构、铁电性能和介电性能,得到的结论如下:

1) La 掺杂对层状钙钛矿材料铁电性能的影响是氧空位和晶格畸变两种机制的竞争;

2) 在 La 掺杂  $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  中,晶格畸变对  $2P_r$  的影响起主要作用.由于  $\text{La}^{3+}$  离子半径大于  $\text{Bi}^{3+}$ ,La 掺杂会导致样品的晶格畸变变小,所以随着 x 的增加,样品的剩余极化减小,矫顽场降低;

3) 实验测得  $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  陶瓷样品的相变温度为  $309^\circ\text{C}$ ,随着 La 掺杂量的增加,样品的相变温度下降,这也是由于晶格畸变变小引起的。

### 参考文献:

- [1] TADASHI Takenaka, KOICHIRO Sakata. [J]. *Ferroelectrics*, 1981, 38: 769-772.
- [2] ZHANG S T, XIAO C S, FANG A A. [J]. *Appl Phys Lett.*, 2000, 76: 2112.
- [3] HITOSHI Watanabe, TAKASHI Mihara, HIROYUKI Yoshmori. [J]. *Jpn J Appl. Phys.*, 1995, 34: 5240.
- [4] BAUDRY L. [J]. *J Appl. Phys.*, 1999, 86: 1096.
- [5] SHIMAKAW A Y, KUBO Y, TAUCHI Y. [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79: 2791.
- [6] SHIMAKAWA Y, KUBO Y, NAKAGAWA Y. [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74: 1904.

(编辑:王 萍)

(上接第 99 页)

- [3] LUO Haosu, XU Guisheng, XU Huiqing, WANG Pingchu, YIN Zhiwen.[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, 39: 5581.
- [4] SHROUT T, CHANG Z P, KIM N, MARKGRAF S.[J]. *Ferroelectric Letters*, 1990, 63: 12.
- [5] NOHEDA B, COX D E, SHIRANE G.[M]. *Cond-Matv1*, 2002.
- [6] FU Huaxing, RONALD E C.[J]. *Nature*, 2000, 403: 281.
- [7] YIN Q R, FANG J W, LUO H S, LI G R.[A]. *Proceeding in IEEE-ISAF's[C]*. USA, 2000.

(编辑:付长缨)

(上接第 101 页)

### 参考文献:

- [1] 佐々木淳. 压电体磁器 M 成物[P]. 日本: 2000-272963, 2000-10-03.
- [2] 佐々木淳. 压电体磁器 M 成物[P]. 日本: 2000-272962, 2000-10-03.
- [3] 佐々木淳. 压电体磁器 M 成物[P]. 日本: 2000-143339, 2000-05-23.
- [4] SAITO Yasuyoshi, AICHI Aichi-ken. Alkali Metal Niobate-based Piezoelectric Material Composition and a Method for Producing the Same[P]. 欧洲: 2000-02-23.

(编辑:付长缨)