

文章编号: 1000-324X(2003)01-0220-05

{110}_{cub} 切型 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ 单晶铁电 相变的研究

郭益平, 罗豪魁, 曹 虎, 徐海清, 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

摘 要: 测试了 PMNT 68/32 {110}_{cub} 切型单晶的介电、压电性能和电滞回线, 发现单晶铁电性能与所施加的极化电场及单晶中 PbTiO₃ 含量的变化密切相关. 研究表明, 相结构的变化是引起铁电性能变化的主要原因, 即在 < 110 > 取向施加电场诱导出来的正交相是本征亚稳的, 它的稳定性不仅取决于所施加的极化电场大小, 而且与单晶中 PbTiO₃ 含量的变化密切相关.

关 键 词: PMNT 单晶; 相变; 压电; 介电

中图分类号: TM 22 **文献标识码:** A

1 引言

具有钙钛矿结构的铅基弛豫基铁电单晶 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$ (PMNT) 和 $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$ (PZNT) 在准同型相界附近表现出远高于传统的 PZT 系陶瓷的压电性能与应变. 它们的压电常量 d_{33} 超过 2000 pC/N, 机电耦合系数 k_{33} 达到 94%, 电场诱导的应变最大可达到 1.7%^[1~4]. 因此在医用超声成像、工业无损探伤、声纳等电声转换等高技术方面有非常诱人的应用前景.

准同型相界这个概念最早是 Jaffe^[5] 在七十年代初研究 PZT 时提出的, 他们发现随 PbTiO₃ (PT) 含量的增加在室温下发生了从三方晶系到四方晶系的转变, 在准同型相界 ($Zr/Ti=53/47$) 附近的三方相, 具有最佳的压电性能. 在 PZNT 和 PMNT 单晶的成功生长及发现其在准同型相界表现出异常优越的压电性能后, 掀起了人们对准同型相界及其相结构的研究热潮. Fu 和 Choen^[6] 提出的极化旋转理论成功地解释 BaTiO₃ 三方相单晶具有高压电活性的本质, 并将结果推广到了解释具有钙钛矿结构的单晶材料. 受到极化旋转理论的启发后, 在对准同型相界的本质的认识上取得了突破性的进展, 最近人们通过正交偏光显微镜和同步辐射 X 射线衍射实验结果发现, 弛豫基铁电单晶在准同型相界附近不仅存在三方相和四方相, 而且存在单斜相^[7,8] 和正交相^[9,10]. Nohenda 等人^[11] 通过高分辨同步辐射 X 射线衍射及高能 X 射线衍射发现了 PZT 陶瓷和 PZNT 单晶中存在单斜相. PZT 单斜相的极轴与 BaTiO₃ 的相同, 即可以是 {110} 面内的 < 111 > 及 < 001 > 之间的任意方向上; 但对 PZNT 单晶的研究结果却发现^[12], PZNT 单斜相的极轴与 BaTiO₃ 的不同, 当在 < 001 >

收稿日期: 2001-12-25, 收到修改稿日期: 2002-01-17

基金项目: 国家自然科学基金重大资助项目 (59995520); 国家自然科学基金面上项目 (59872048)

作者简介: 郭益平 (1973-), 男, 博士研究生.

取向加电场时, 极化方向首先由 $\langle 111 \rangle$ 取向旋转到 $\langle 101 \rangle$ 取向, 然后再由 $\langle 101 \rangle$ 取向旋转到 $\langle 001 \rangle$ 取向, 而且发现其单斜相的极轴可以在 $\langle 101 \rangle$ 及 $\langle 001 \rangle$ 的任意方向上稳定存在. Xu 等人通过正交偏光显微镜首先观察到了在 PMNT 67/33 中存在单斜相^[7], Ye 等人^[8]通过高分辨同步辐射 X 射线衍射确证了 PMNT 单晶中单斜相的存在.

本文对准同型相界附近的 PMNT 68/32 $\{110\}_{\text{cub}}$ 切型单晶的铁电相变进行了研究, 发现 $\{110\}_{\text{cub}}$ 切型的晶体其电性能不仅与极化电场的大小有关, 而且与晶体中 PT 含量的变化密切相关, 其本质是由于电场诱导出来的正交相其稳定性与电场及晶体中 PT 含量变化密切相关的缘故.

2 实验

采用改进的 Bridgeman 方法以 $\langle 110 \rangle$ 取向的籽晶制备组分在准同型相界附近的 PMNT 68/32 铁电单晶. 实际生长的晶体由于在晶体生长过程中存在着分凝, 其底部 PT 含量偏低, 而顶部 PT 含量偏高^[13]. 另外由于居里点对 PT 的变化很敏感, 因此主要通过测量样品居里点以确定晶体中 PT 含量的变化. 利用 XRD 单晶定向仪进行定向. 将晶体抛光到 $<0.15\text{mm}$ 左右, 通过施加直流电场, 实时观察电畴的动态行为. 介电、铁电性能的测试使用厚度为 0.6mm 、面积为 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 样品, 表面为银电极. 在室温下极化, 极化电场为 $1\sim 30\text{kV/cm}$. 用 HP4192A 阻抗分析仪测定介电性能, 用改进的 Sawyer-Tower 系统在频率为 20Hz 的电场下测量 P-E 电滞回线.

3 实验结果与讨论

如果沿着 $\langle 101 \rangle$ 取向施加电场, 由于在 110 面内由 $\langle 111 \rangle$ 取向旋转到 $\langle 101 \rangle$ 取向的自由能差值较小(见参考文献 6 中图 2), 因此完全可以在电场的作用下诱导出正交相, Lu 等人^[10]通过对 $\langle 101 \rangle$ 取向的介电性能分析, 首先报道了正交相的存在. 我们通过电场-应变曲线结合电场作用下电畴结构的实时观察, 确认了正交相的存在^[7]. 进一步的实验测试结果发现, $\langle 101 \rangle$ 取向的晶体的铁电性能与晶体中的 PT 含量及所施加的极化电场密切相关, 研究表明, 相结构的变化是引起铁电性能变化的主要原因, 电场诱导出来的正交相本征是亚稳的, 其稳定性与晶体中的 PT 含量及所施加的电场密切相关. 图 1 表示低温下电场诱导出来的正交相可以存在的区域. “O” 区表示准同型相界附近很窄的一个区域, 当晶体的成分在该区域时, 电场诱导出来的正交相可以稳定存在, 当晶体的成分在“R-O”区时, 电场诱导出来的正交相可部分存在, 而当晶体的成分在“R”区时, 电场诱导出来的正交相几乎不能稳定存在.

3.1 PT 含量对电滞回线的影响

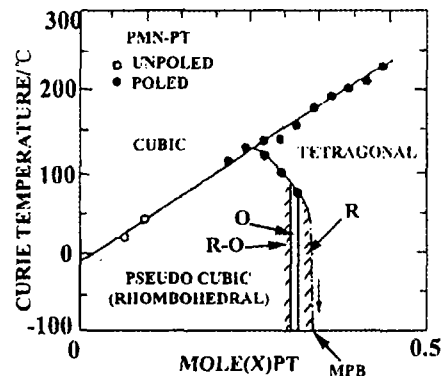


图 1 包含正交相的 PMNT 低温相图
Fig. 1 PMNT phase diagram including the orthorhombic phase

图 2 显示了在准同型相界附近不同 PT 含量对电滞回线的影响, 其中 (a), (b) 和 (c) 分别对应的是“R-O”区, “O”区和“R”区的样品的测试结果. 可以发现, “O”区成分的矫顽场 (E_c) 最大, 这与我们对在电场作用下电畴结构的实时观察结果是一致的. 因为只有该区, 电场诱导出来的正交相才能稳定存在, 而对“R-O”区的样品, 则发现, 它在电场的作用下, 可以诱导出单畴的正交相, 但是当电场恢复到零时, 将有部分畴得到恢复, 对于“R”区, 电场诱导出来的正交相在电场恢复到零后, 几乎完全恢复到原始状态. 说明对于“R-O”区和“O”区, 其电畴结构是比较稳定的, 这从电滞回线上也得到了反应, 对于“O”区和“R-O”区, 只有加反向电场分别达到 3.6 和 2.6kV/cm 时, 才能克服正向电场遗留下来的影响, 故“O”区所需的矫顽场 (E_c) 也最大. 另外还发现, 当样品的成分越靠近准同型相界时, 其剩余极化值也较大, 这与 $\langle 001 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 取向的变化规律是一致的. 对“R”区的样品, 其剩余极化 P_r 值可达到 $40\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 约为 PMNT 67/33 单晶在 $\langle 001 \rangle$ 取向剩余极化 ($P_r \approx 28 \sim 30\mu\text{C}/\text{cm}^2$) 的 $\sqrt{2}$ 倍, 说明在 E_c ($\sim 3.6\text{kV}/\text{cm}$) 时畴的突然转向主要是三方相 71° 畴的贡献.

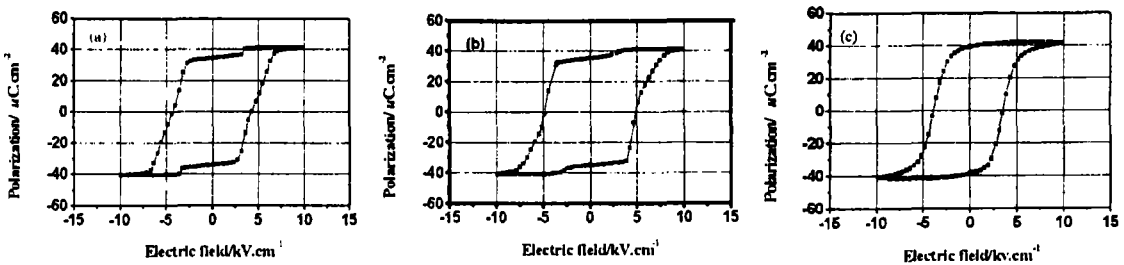


图 2 $\{110\}_{\text{cub}}$ 切型 PMNT 单晶在不同组分时的电滞回线

Fig. 2 Polarization vs E-field curves of PMNT for different compositions of the $\{110\}_{\text{cub}}$
 (a) For crystal in a “R-O” composition region; (b) For crystal in an “O” composition region; (c) For crystal in a “R” composition region

3.2 介电和压电特性的研究

图 3 为不同 PT 含量的样品在极化后的介电 - 温度曲线, 对“O”区样品的测试结果发现, 当所施加的电场 $< 3 \sim 4\text{kV}/\text{cm}$ 时, 它具有非常优越的压电性能, 其压电系数 d_{33} 可达到 $1600\text{pC}/\text{N}$, 厚度模式机电耦合系数 K_t 达到 54% 左右, 表现在介电 - 温度曲线上则出现了三个峰, 即为三方 \rightarrow 正交、正交 \rightarrow 四方和四方 \rightarrow 立方的相变峰; 而当所施加的电场 $> 4 \sim 5\text{kV}/\text{cm}$ 时, 其压电系数只有 $300\text{pC}/\text{N}$, 表现在介电 - 温度曲线上则只有两个峰, 即为: 正交 \rightarrow 四方和四方 \rightarrow 立方相变峰. 对“R-O”区样品, 即使极化电场达到 $30\text{kV}/\text{cm}$ 时, 其压电系数 d_{33} 仍可达到 $1600\text{pC}/\text{N}$, K_t 达到 54% 左右, 表现在介电 - 温度曲线上则始终存在三个峰. 而对于“R”区样品, 当极化电场从 $1\text{kV}/\text{cm}$ 变化到 $30\text{kV}/\text{cm}$ 时, 其压电系数 d_{33} 很小, 只有 $300 \sim 600\text{pC}/\text{N}$, 表现在介电 - 温度曲线上则始终存在两个峰. 小峰的温度与三方、正交相变峰及正交、四方相变峰有明显的区别, 我们通过对电场作用下电畴结构的实时观察发现, 它应该为单斜 \rightarrow 四方 (三方 \rightarrow 四方) 的相变峰. Viehland 等人^[14] 通过对 $\{001\}_{\text{cub}}$ 切型 PMNT 70/30 单晶的介电性能分析或者 XRD 衍射实验的结果发现, 极化的样品在升温过程中出现的小峰在降温过程中并未出现. 而且极化样品与未极化样品的 XRD 衍射峰的半高宽 (FWHM) 也有明显的区别, 他们认为这主要是由于极化电场克服了无规场的

作用, 从而导致了弛豫态到三方态的变化, 因此极化样品在升温过程中出现的小峰应该对应三方态到弛豫态的转变. 但我们通过大量的介电温度曲线对比发现, 对偏离准同型相界较远的三方相的样品, 只有加极化电场后, 才会出现小峰, 且峰的弛豫性较强; 而对于准同型相界的 PMNT 67/33 样品, 即使未经过极化, 在介电温度曲线上也会出现小峰, 但峰的弛豫性较弱. 我们认为这主要是由于 PMNT 67/33 的弛豫性已经很弱, 即内部无规场的作用很弱, 因此在不加电场时就可以表现出三方、四方的相变峰. 而对于偏离准同型相界较远的三方相的样品, 由于其内部无规场的作用较强, 在升温过程中, 无规电场将三方、四方相变峰掩盖掉了, 因此只有加极化电场后才能克服无规场的作用, 从而表现出三方、四方相变峰. Ye 等^[15] 通过偏光显微镜观察到了温度升高时存在由三方铁电畴态向四方铁电畴态的转变过程.

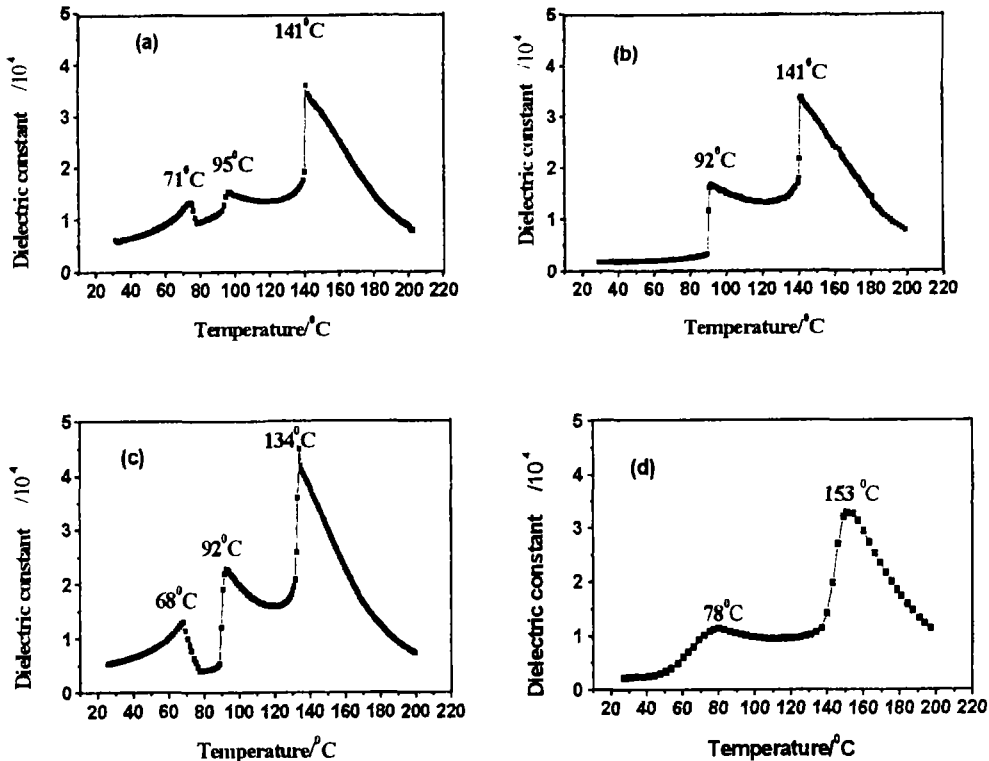


图 3 $\{001\}_{\text{cub}}$ 切型 PMNT 单晶在不同组分及极化电场下的介电 - 温度曲线 (1kHz)

Fig. 3 Temperature dependence of the dielectric constant measured at 1kHz for different compositions of $\{001\}_{\text{cub}}$

- (a) For crystal in an "O" composition region and poling field lower than $3\sim 4\text{kV/cm}$; (b) For crystal in an "O" composition region and poling field higher than $4\sim 5\text{kV/cm}$; (c) For crystal in a "R-O" composition region; (d) For crystal in a "R" composition region

4 结论

PMNT 单晶在准同型相界附近具有非常复杂的相组成, 它不仅存在三方相、四方相和单斜相, 而且在电场的作用下还可以诱导出正交相. 准同型相界附近的弛豫铁电单晶其

{110}_{cub} 切型的铁电性能与所施加的极化电场及晶体中 PT 的含量密切相关。研究结果表明, 导致性能变化的主要原因是由于电场诱导出来的正交相是亚稳的, 其电畴结构的稳定性不仅与极化电场大小的变化有关, 而且与晶体中的 PT 含量变化密切相关。

参考文献

- [1] Kuwata J, Uchino K, Nomura S. *Ferroelectrics*, 1981, **37**: 579–582.
- [2] Park S E, Shrout T R. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. & Freq. Control.*, 1997, **44**: 1140–1147.
- [3] Kuwata J, Uchino K, Nomura S. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1982, **21**: 1298–1302.
- [4] Xu G, Luo H, Wang P, *et al.* *Chin. Sci. Bull.*, 2000, **45** (6): 491–495.
- [5] Jaffe B, Jaffe H, Cook W R. *Piezoelectric Ceramics*, London: Academic Press, 1971.
- [6] Fu Huaxiang, Cohen Ronald E. *Nature*, 2000, **403**: 281–283.
- [7] Xu G, Luo H, Xu H, *et al.* *Phys. Rev. B.*, 2001, **64**: 020102-1–020102-3.
- [8] Ye Z G, Noheda B, Dong M, *et al.* *Phys. Rev. B.*, 2001, **64**: 184114.
- [9] Guo Yiping, Luo Haosu, He Tianhou, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, **43**: 1451–1453.
- [10] Lu Yu, Jeong D Y, Cheng Z Y, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**: 3109–3111.
- [11] Noheda B, Cox D E, Shirane G, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **74**: 2059–2061.
- [12] Noheda B, Cox D E, Shirane G, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**: 3891–3894.
- [13] Luo H, Xu G, Wang P, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**: 5581–5585.
- [14] Viehland D, Powers J, Cross L, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**: 3508–3510.
- [15] Ye Z G, Dong M. *J. Appl. Phys.*, 2000, **87** (5): 2312–2319.

Phase Transitions of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ Single Crystal with {110}_{cub} Cut

GUO Yi-Ping, LUO Hao-Su, CAO Hu, XU Hai-Qing, YIN Zhi-Wen

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

Abstract: The dielectric and piezoelectric properties, polarization vs E-field curves of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ single crystal were measured. Results show that the ferroelectric properties strongly depend on the composition and poling field. These are essentially attributed to the intrinsic metastable orthorhombic ferroelectric state, whose phase stability depends on the composition and poling field intensively.

Key words PMNT single crystal; phase transition; piezoelectricity; dielectrics