

文章编号: 1000-324X(2003)05-1005-05

PIN-PT 晶体铁电性和压电性的温度稳定性研究

郭益平, 罗豪魁, 潘晓明, 徐海清, 殷之文

(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)

摘要: 测试了采用熔体法通过使用异质同构的 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 籽晶生长出的 $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 单晶的铁电、压电性能的温度稳定性. 研究发现, $\langle 001 \rangle$ 取向的 PIN-PT 单晶不但具有非常优越的铁电、压电性能, 其室温电容率 ϵ 达 5000 左右, 介电损耗因子 $\text{tg}\delta \sim 1\%$, k_{33} 值最大可达到 95%, d_{33} 值最大可达到 3000 pC/N 左右. 而且具有很高的温度稳定性, 即使测试温度超过 150°C , k_{33} 值也只下降不到 10%. 研究表明, 该晶体是继 PMN-PT 和 PZN-PT 单晶之后又一种非常具有发展前途的单晶.

关键词: PIN-PT 单晶; 压电; 介电; 温度稳定性

中图分类号: TM22 **文献标识码:** A

1 引言

$(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) 和 $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ (PZN-PT) 单晶具有非常高的压电常数, 与常用的压电材料 PZT 铁电陶瓷相比, 其压电常数 d_{33} 、机电耦合系数 k_{33} 从 600 pC/N 和 70% 左右, 分别提高到了 2000 pC/N 和 90% 以上, 而且其应变高达 1% 以上, 比通常应变为 0.1% 左右的压电材料高出一个数量级^[1~5]. 弛豫铁电单晶材料优越的压电和机电耦合性能, 使得它在医用超声成像、声纳、工业无损探伤等压电换能器方面具有潜在的巨大应用前景. 用它作探头的新一代 B 型扫描超声波图像仪 (B 超), 其图像分辨率和频带宽度将大大提高; 但是由于准同型相界成分的 PMN-PT 和 PZN-PT 居里温度较低, 分别为 150 和 180°C , 因此其使用时的温度稳定性较差, 即容易老化. 如当 PMN-PT 67/33 单晶使用温度超过 85°C 时, 其压电常数和机电耦合系数都会明显下降 (在 25°C 时, $d_{33} \sim 1500$ pC/N, $k_{33} \sim 92\%$; 在 100°C 时, $d_{33} \sim 890$ pC/N, $k_{33} \sim 74\%$), 限制了 PMNT 单晶在大功率换能器中的应用.

$(1-x)\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ (PIN-PT) 陶瓷具有较高的居里温度 ($> 250^\circ\text{C}$)^[6,7]. 用助溶剂方法生长出的弛豫铁电单晶 PIN-PT, 由于其成分与原始配比的准同型相界成分偏离较远, 因此其压电性能 ($d_{33} \sim 700$ pC/N) 远远低于 PMNT 及 PZNT 单晶的压电性能^[8,9]; 且由于溶解度的限制, 生长的晶体尺寸较小, 不能够满足超声成像和高应变驱动器的应用要求. 研究发现^[10], 采用改进的 Bridgman 方法通过使用异质同构的 PMN-PT 籽晶可以直接从熔体中生长出较大尺寸 ($\phi 20\text{mm} \times 50\text{mm}$) 的 PIN-PT 单晶, 尽管由于晶体生长过程中籽晶

收稿日期: 2002-08-08, 收到修改稿日期: 2002-09-06

基金项目: 国家自然科学基金 (59995520); 国家自然科学基金 (59872048)

作者简介: 郭益平 (1973-), 男, 博士研究生.

中 Mg^{2+} 的扩散造成 ($r_{Mg^{2+}}=0.072nm$, $r_{In^{3+}}=0.080nm$)PIN-PT 单晶的居里温度比文献报道的居里温度有所偏低. 但其优越的压电性能 ($d_{33} \sim 2000pC/N$, $k_{33} \sim 94\%$) 及较高的居里温度无疑是非常诱人的.

本文主要研究了温度变化对 PIN-PT 66/34 单晶机电耦合系数 k_{33} , 压电常数 d_{33} 及电滞回线的影响, 展示了该晶体不仅具有优越的压电和机电耦合特性, 而且同时具有很高温度稳定性. 说明该晶体是继 PMN-PT 和 PZN-PT 单晶之后又一种非常具有发展前途的压电单晶.

2 实验方法

采用改进的 Bridgeman 方法以 PMN-PT 71/29 籽晶制备 PIN-PT 单晶, 以 66/34 组分的单晶作为我们的研究对象. 该组分处于 PIN-PT 弛豫铁电单晶位于准同型相界附近的三方相一侧, 实验中发现该晶体不仅具有较高的居里温度和三方-四方相变温度, 而且在 $\langle 001 \rangle$ 方向具有非常优越的压电性能. 因此, 本工作对 PIN-PT 66/34 $\langle 001 \rangle$ 取向单晶的介电、压电性能的温度稳定性进行了研究. 介温曲线、电滞回线的测试使用厚度为 0.6mm、面积为 $5mm \times 5mm$ 样品, 表面为银电极. 在 $150^\circ C$ 温度下极化 15min 后随场冷却到室温, 极化电场为 $15kV/cm$. 机电耦合系数 k_{33} 的测试使用 $6mm \times 1mm \times 1mm$ 的长棒, 长棒为 $[001] \times [010] \times [100]$ (此处表示垂直于准立方结构的三个结晶主轴) 的切型. 用 HP4192A 阻抗分析仪测定介电、压电性能的温度稳定性, 用改进的 Sawyer-Tower 系统在频率为 20Hz 的电场下测量 P-E 电滞回线随温度的变化情况.

3 结果和讨论

图 1 为 PIN-PT $\langle 001 \rangle$ 取向单晶的极化样品与未极化样品的介电温谱, 可以发现, 极化的样品的介温曲线呈现明显的双峰 (在 1kHz 时, $T_{R-T} \sim 105^\circ C$, $T_m \sim 205^\circ C$), 在 $25^\circ C$ 到 T_{R-T} 之间, $\frac{\partial \epsilon}{\partial T} = 62/^\circ C$; 远远小于 PMNT 70/30 单晶在 $25^\circ C$ 与 T_{R-T} 之间的 $\frac{\partial \epsilon}{\partial T} = 445/^\circ C$ [11]. 另

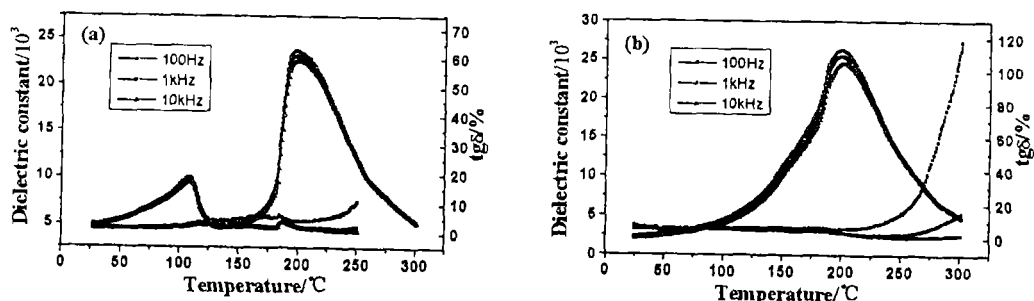


图 1 $\langle 001 \rangle$ 取向 PIN-PT 66/34 单晶的介电温度特性

Fig. 1 Temperature dependence of dielectric constant and loss $tg\delta$ of $\langle 001 \rangle$ -oriented PIN-PT 66/34 single crystal

(a) Poled; (b) Unpoled. Data are shown for measurement frequencies of 10^2 , 10^3 , and 10^4 Hz

外还可以发现, 未极化的样品呈现更加明显的频率色散现象. 这主要是由于电场部分克服了内部无规场的作用, 导致样品的弛豫性减弱造成的. 极化样品的介电损耗-温度曲线上

同样存在两个峰, 其中第一个峰应该对应三方-四方的相变峰, 第二个峰应该对应缺陷偶极子的德拜弛豫峰. 另一个有趣的现象是, 介电损耗因子在德拜弛豫峰温度以上, 介电损耗随温度的升高显著增加, 特别是在低频情况下. 这应该归因于氧空位与铅空位所共同造成的离子电导, 但主要是由于氧空位造成的. 因为 Pb^{2+} 的离子半径比较小, 而且它位于氧八面体的中心, 因此只有在非常高的温度下, 由铅空位造成的离子电导才会起明显作用. 而氧离子的半径相对比较大, 而且占据了氧八面体的六个角, 因此在不是很高的温度下, 氧空位所造成的离子电导就很明显. 产生这种现象的原因应该归因于: 1. In_2O_3 接近真空的环境下部分升华所造成的. 尽管我们采用 B 位预合成法首先合成 $InNbO_4$ 化合物, 但是由于晶体生长是在密封的缺氧环境下进行的, 因此有可能导致了部分的 $InNbO_4$ 重新分解, 从而导致氧空位的形成. 2. PbO 的挥发造成的铅空位和氧空位, 这种现象已经在氩气氛退火的 $Pb[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.5}(Zr_{0.47}Ti_{0.53})_{0.5}]O_3$ 陶瓷中被发现^[12].

图 2(a) 为 PIN-PT<001> 取向单晶的机电耦合系数 k_{33} 随温度的变化情况, 即 k_{33} 的温度稳定性. 可以发现, 在室温到 $80^\circ C$ 之间, k_{33} 值随温度的升高有所增加, 最大可达到 95%, 然后随着温度的继续升高, k_{33} 值缓慢减小, 在 $100^\circ C$ k_{33} 值可达到 90%, 在 $150^\circ C$ k_{33} 值仍有 85% 左右, 其值仍比 PZT 陶瓷的室温 k_{33} (~70%) 值大的多; 在冷却过程中, 随着温度的下降, k_{33} 的值逐渐得到恢复, 但在室温下的值稍小于初始值, 这说明三方态的畴并未得到完全恢复, 由于应力的作用, 其中还存在部分亚稳的四方态畴, 这种现象已在 PMN-PT 单晶中被发现^[13]. 另外, 由于压电单晶经过极化以后, 持有一定的剩余极化, 是处于能量较高的介稳状态, 因此在较高的温度下, 将出现一定的退极化, 也是降温值未完全恢复的一个原因.

通过公式 (1)~(3) 即可由 k_{33} 的值求得 d_{33} 的值:

$$k_{33} = \frac{d_{33}^2}{s_{33}^E \varepsilon_{33}^T} \quad (1)$$

$$s_{33}^E = \frac{s_{33}^D}{1 - k_{33}^2} \quad (2)$$

$$s_{33}^D = \frac{1}{\rho(2lf_a)^2} \quad (3)$$

其中 ε_{33}^T 为 1kHz 时的自由电容率; s_{33}^D 为电学开路条件下纵向长度伸缩振动时的弹性顺度; s_{33}^E 为电学短路条件下纵向长度伸缩振动时的弹性顺度; 体密度 $\rho=8.105g/cm^3$; f_a 为反谐振频率, 在忽略损耗的情况下, $f_a = f_p$, f_p 为并联谐振频率; l 为长棒的长度.

图 2(b) 为 PIN-PT<001> 取向单晶的压电常数 d_{33} 随温度的变化情况, 即 d_{33} 温度稳定性. 同样可以发现, 从室温到 $80^\circ C$ 之间, d_{33} 值随温度的升高明显增加, 最大值可达到 2850 pC/N, 然后随着温度的继续升高, d_{33} 值急剧下降, 在 $100^\circ C$ d_{33} 值为 1180 pC/N, 在 $150^\circ C$ d_{33} 值为 850 pC/N 左右. 其值同样也大于 PZT 陶瓷在室温时的 d_{33} 值 (~600pC/N), 降温值也未得到完全恢复, 造成这种情况的原因应该与 k_{33} 值变化的原因是一致的.

图 3 为电滞回线随温度的变化情况. 在室温 <001> 取向 PIN-PT 66/34 单晶的剩余极化 P_r 为 $26\mu C/cm^2$, 矫顽场 E_C 为 6kV/cm 左右. 随着温度的升高, E_C 开始以较快的速率下降, 在 $60^\circ C$ 以后, E_C 下降的速率有所减小, 在 $100^\circ C$ 左右, E_C 下降的速率重新增加, 如图 4(a) 所示. P_r 也是在 $100^\circ C$ 以后以较快的速率下降, 而在此温度之前, P_r 先降后升, 如

图 4(b) 所示. 由于 $\langle 001 \rangle$ 取向是四方铁电相的自发极化方向, 而四方铁电相的自发极化方向的矫顽场和剩余极化要大于三方铁电相的非自发极化方向 $\langle 001 \rangle$ 取向的矫顽场和剩余极化. 以上现象说明了当温度升高到 60°C 左右, 三方态的畴逐步向四方态的畴转变. 而当温度达到 100°C 以后, 大部分的三方态畴已转变为四方态畴. 这与图 1 的介温曲线是一致的.

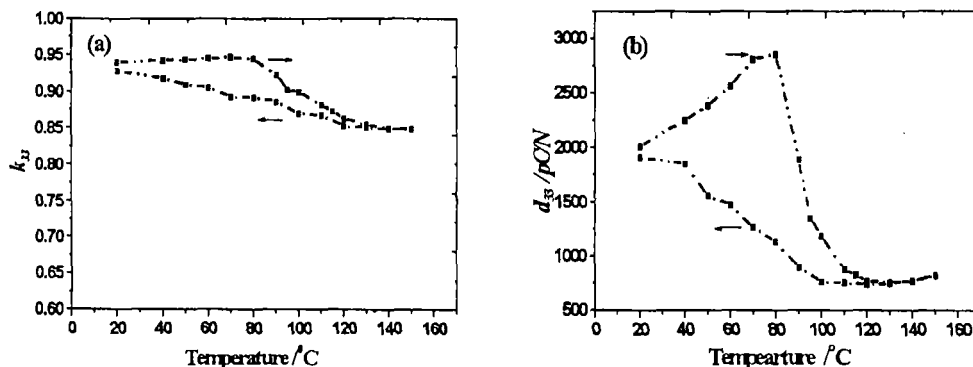


图 2 $\langle 001 \rangle$ 取向的 PIN-PT 66/34 单晶的机电耦合系数 k_{33} 和压电常数 d_{33} 随温度的变化情况
Fig. 2 k_{33} and d_{33} as a function of temperature for $\langle 001 \rangle$ -oriented PIN-PT 66/34 single crystal

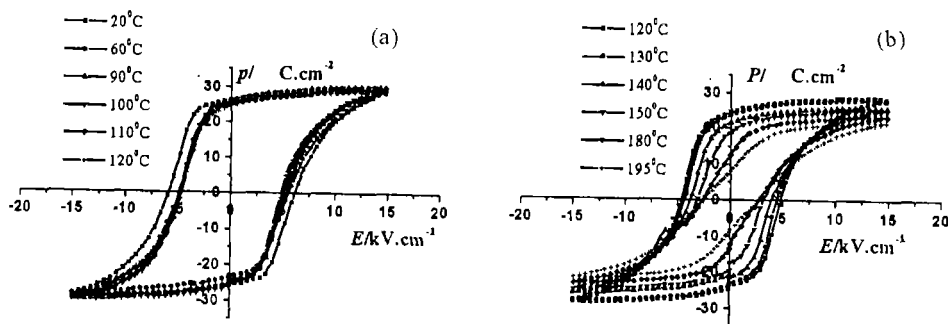


图 3 $\langle 001 \rangle$ 取向的 PIN-PT 66/34 单晶的电滞回线随温度的变化情况
Fig. 3 $P - E$ hysteresis loops of $\langle 001 \rangle$ -oriented PIN-PT 66/34 single crystal vs temperature

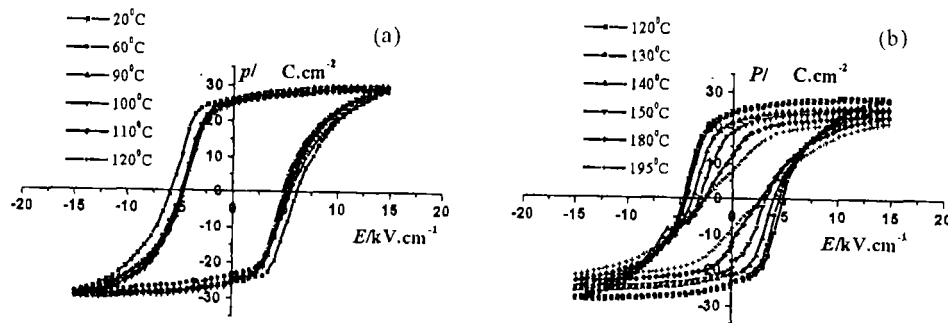


图 4 $\langle 001 \rangle$ 取向的 PIN-PT 66/34 单晶的矫顽场和剩余极化随温度的变化情况
Fig. 4 Temperature dependence of E_C and P_r for $\langle 001 \rangle$ -oriented PIN-PT 66/34 single crystal

4 结论

<001>取向的 PIN-PT 66/34 单晶具有非常优越的铁电、压电性能及很高的温度稳定性。其室温电容率 ϵ 达 5000 左右, 介电损耗因子 $\text{tg}\delta \sim 1\%$, 室温到三方-四方相变温度 ($\sim 105^\circ\text{C}$) 的电容率变化 ($\frac{\partial\epsilon}{\partial T}$) 为 $62/^\circ\text{C}$; k_{33} 值最大可达到 95%, d_{33} 值最大可达到 3000 pC/N 左右, 在 100°C 的 k_{33} 值为 90%, d_{33} 值为 1180 pC/N, 在 150°C 的 k_{33} 值为 85%, d_{33} 值为 850 pC/N。说明 PIN-PT 单晶是继 PMN-PT 和 PZN-PT 单晶之后又一种具有发展前途的弛豫铁电、压电单晶。

参考文献

- [1] Service R E. *Science*, 1997, **275**: 1878.
- [2] Kuwata J, Uchino K, Nomura S. *Ferroelectrics*, 1981, **37**: 579-582.
- [3] Park S-E, Shrout T R. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. & Freq. Control.*, 1997, **44**: 1140-1147.
- [4] Kuwata J, Uchino K, Nomura S. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1982, **21**: 1298-1302.
- [5] Park S-E, Shrout T R. *Mater. Res. Innovat.*, 1997, **1**: 20-25.
- [6] Alberta E F, Bhalla A S. *J. Phys. Korea.*, 1998, **32**: s1265-s1267.
- [7] Kodama U, Osada M, Kumon O, et al. *Ceram. Bull.*, 1969, **48**: 1122-1124.
- [8] Yasuda N, Ohwa H, Kume M, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**: L66-L68.
- [9] Yasuda N, Ohwa H, Hasegawa D, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**: 5586-5588.
- [10] Guo Yiping, Luo Haosu, He Tianhou, et al. *Solid State Communi.*, 2002, **123**: 417-420.
- [11] Viehland D, Powers J, Cross L E. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**: 3508-3510.
- [12] Fan H, Park G-T, Choi J-J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**: 1658-1660.
- [13] Tu Chi-Shun, Tsai C.L, Schmidt V hugo, et al. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**: 7908-7916.

Temperature Dependence of Dielectric and Piezoelectric Properties of $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Single Crystal

GUO Yi-Ping, LUO Hao-Su, PAN Xiao-Ming, XU Hai-Qing, YIN Zhi-Wen
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: Temperature dependence of dielectric, piezoelectric properties and polarization vs E-field curves of $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ single crystal grown directly from melt by the modified Bridgman technique with an allomeric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ seed crystal was investigated. For <001> poled crystals, the permittivity ϵ_r and the dielectric loss tangent $\text{tg}\delta$ are 5000 and 1% respectively. For $T < 100^\circ\text{C}$, the value of k_{33} is relatively temperature independent, with a value between 0.9 to 0.95, even at 150°C , the value of k_{33} decreases by only 10%. The value of d_{33} reaches up to a maximum of 3000 pC/N at about 80°C , and has a value of 850 pC/N at 150°C . The results obtained show that $(1-x)\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ single crystals are promising for a wide range of electromechanical transducer applications.

Key words PIN-PT single crystal; dielectric; piezoelectricity; temperature stability