

文章编号: 1000-324X(2001)01-0056-07

PMN-PT 单晶与陶瓷在性能及相变方面的特点

王评初, 罗豪魁, 李东林, 潘晓明, 陈辛尘, 殷之文
(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 着重介绍了用 Bridgman 方法生长的 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) 固溶体单晶在介电、压电、热释电性能及相变方面的一些特点: ①异常高的压电常数 d_{33} (高达 3000 pC/N 以上), 耦合系数 k_t (在 0.6 以上), k_{33} (达 0.90), 高的介电常数 ϵ (高达 5000 甚至更高), 低的 Q_m 值 (约 60), 热释电系数也较高. ②强烈的各向异性. ③随着 PT 含量的增加, 系统的弛豫行为逐渐减弱, 在 $x \sim 0.33$ 时, 材料在室温下成为正常铁电体, 但 PE-FE 相变并非正常铁电相变, 表现为在 $T > T_m$ 时, $\epsilon \sim T$ 关系不遵守居里-外斯定律, 而是遵守 Smolenskii 的关系. 该相变也明显地与弥散相变不同. 这种行为可用无规场的观点加以解释.

对 PMN-PT 陶瓷, 其压电性能与最好的软性 PZT 相似, 而 ϵ 和 k_{31} 略大.

关键词: 铌镁酸铅; 钛酸铅; 压电性; 相变

中图分类号: TB 34, O 731 **文献标识码:** A

1 引言

(铌镁酸铅 - 钛酸铅 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) 系压电单晶在最近十一年中受到了很大重视^[1]. 这是由于 PMN-PT 固溶体单晶表现出异常高的压电常数和耦合系数, d_{33} 和 k_{33} 分别达 1700 pC/N 和 0.94^[2]. 这预示着该材料乐观的应用前景. PMN-PT 单晶的制备技术, 性能表征以及性能优化, 已成为压电领域中研究工作的新热点.

在晶体生长方法上, 大多采用助熔剂法. 但该方法存在着组份难于控制, 相间生长, 与溶剂难于分开、难于定向等困难. 鉴于此, 1996 年上海硅酸盐所率先采用 Bridgman 方法生长 PMN-PT 单晶并获得初步成功^[3,4]. 此后, 有美国 Rockwell Science Center、斯坦福大学的材料研究中心等机构也都开展了用融熔法生长 PMN-PT 单晶的研究工作.

三年来的研究工作结果表明, 用融熔法生长 PMN-PT 单晶是可行的, 在大尺寸, 定向生长, 规模化等方面比溶剂法具有明显的优势, 有希望使该材料成为 21 世纪初最令人瞩目的一种新型实用化压电材料.

本文将以前三年的实验结果为基础, 简要说明用融熔法生长的 PMN-PT 压电单晶在性能上和相变方面所表现出的几个特点.

2 实验方法

用融熔法生长的单晶经定向、切割后, 细磨成约 $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 的方片, $1.5\text{mm} \times 1.5\text{mm} \times 6.0\text{mm}$ 的长棒以及 $10.0\text{mm} \times 2.5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 的长条片. 棒的长度沿 [001] 方向, 长条片为

收稿日期: 2000-01-17, 收到修改稿日期: 2000-02-24

基金项目: 国家自然科学基金重大项目 (59995520); 上海市基金 (97ZE14036); 中科院上海硅酸盐研究所所长基金

作者简介: 王评初 (1942-), 男, 研究员.

[100]×[010]×[001](此处表示垂直于准立方结构的三个结晶学主轴) 切型. 蒸镀金电极. PMN-PT 陶瓷用二步合成法制成粉体后, 用普通陶瓷工艺制成样品^[5], 烧制银电极. 样品的介电性能及谐振性能由 HP4192A 低频阻抗分析仪测得, 耦合系数 k_t 、 k_{33} 、 k_{31} 以及弹性系数根据 IEEE 压电标准 (Std176-1978) 进行计算. 片状样品的压电常数 d_{33} 用准静态 d_{33} 仪测得, 此处 d_{33} 、 k_{33} 中的 3 均定义为极化时的电场方向 [001]. 畴的观察采用偏光显微镜进行.

3 PMN-PT 的特点与讨论

3.1 PMN-PT 单晶的介电、压电、热释电性能

PMN-PT 属于准二元固溶体系统, 各种性能都与组份有密切的关系. 该系统在 PMN:PT=65:35 附近存在着准同型相界^[6]. 实验结果表明, 在相界附近 PT 含量较低的一侧, 系统的压电常数和耦合系数最高, 如图 1 所示. 图 1 中所用样品的切割方向为 [001], 各值取所测最大值. 由图可见, d_{33} 和 k_t 在约 67:33 附近出现极大值. 对于医用超声探头, 驱动器等应用来说, d_{33} 和 k_t 、 k_{33} 具有特别重要的意义, 因而只着重讨论 67/33 的性能特点.

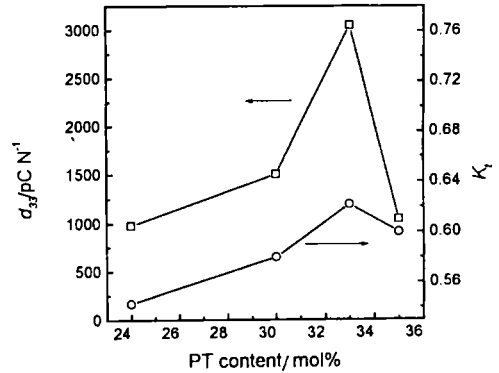


图 1 压电常数 d_{33} 和耦合系数 k_t 与 PbTiO_3 含量的关系

Fig. 1 PbTiO_3 content dependences of piezoelectric constant d_{33} and coupling factor k_t . Samples are (001) cut.

表 1 PMN-PT($x=33\text{mol}\%$) 单晶片室温介电、压电、弹性性能

Table 1 Dielectric, piezoelectric and elastic properties of [001] cut single crystals of PMN-PT($x=33\text{mol}\%$) at room temperature

	ϵ	$\text{tg}\delta$ /%	d_{33} /pC·N ⁻¹	k_t	g_{33} /m ² ·C ⁻¹	C_{33}^D /10 ¹⁰ N·m ⁻²	C_{33}^E /10 ¹⁰ N·m ⁻²	N_t /Hz·m	Q_m
PMN-PT67/33	~5000	<1	~2500	0.62	56	~18	~11	~2350	~50
PZT-5H ^[7]	3400		593	0.505	19.7	15.7	11.7		
PMN-PT67/33 ^[2]	4500	1.2							

表 2 PMN-PT($x=33\text{mol}\%$) 棒的长度伸缩振动的压电常数和耦合系数, 长度沿 [001] 方向

Table 2 Piezoelectric constant and coupling factor of longitudinal stretching mode of PMN-PT($x=33\text{mol}\%$) with [001] direction parallel to the longest direction of the samples

	d_{33} /pC·N ⁻¹	k_{33}
PMN-PT(67/33)	1500	0.90~0.94
PZT-5H ^[7]		0.75
PMN-PT(67/33) ^[2]	1700	0.94

对于 67/33 这一组份, 其室温压电、介电及弹性性能列于表 1 和表 2. 由上述表 1、表 2 可见, PMN-PT 的 d_{33} 、 k_{33} 和 k_t 值, 比目前的 PZT 要大得多.

至今所测到的 PMN-PT 的 d_{33} 最高值 $\approx 3090\text{pC/N}$, 远高于 PZT. PMN-PT 介电常数也较大, 约为 PZT-5H 的 1.5 倍左右, 这对部分应用是有利的. PMN-PT 单晶还具有很高的 d_{31} 和 k_{31} . 对于 $[100]\times[010]\times[001]$ 方向切割的长条片 ($x=24\text{mol\%}$ 和 33mol\%), 部分性能列于表 3 中.

表 3 PMN-PT($x=24, 33\text{mol\%}$)[100] \times [010] \times [001] 晶片的横向伸缩振动时的部分性能
Table 3 Some properties of transvers stretching mode of $[100]\times[010]\times[001]$ plates of PMN-PT ($x=24$ and 33mol\%)

	$-d_{31}$ /pC·N ⁻¹	k_{31}	$-g_{31}$ (E-3)	Q_m	S_{11}^E E-12	S_{11}^D E-12
PMN-PT76/24	660	0.70	25.8	19	31.3	16.0
PMN-PT67/33	410	0.56		112	17.5	13.3
PZT-5H ^[7]	274	0.39	9.1			
Relaxor [#]	1000	0.56			65	

TRS Ceramics production announcement

由表 3 可见, PMN-PT 具有很高的 d_{31} 和 k_{31} . 这一结果只是初步的, 经过样品制备工艺的优化, 性能还有提高的可能.

此外, PMN-PT 单晶具有很大的热释电系数 P_3 , 例如 76/24 的室温热释电系数为 $1390\mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$. 由于介电常数大, 故电压优值 $M_2(=P_3/c\rho\varepsilon)$ 不高 (此处 c 为比热, ρ 为密度). 但电流优值 $M_1(=P_3/c\rho)$ 很大. 有关参数列于表 4.

表 4 PMN-PT 单晶的热释电性能
Table 4 Pyroelectric properties of PMN-PT single crystals

	P_3 / $\mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$	ε	ρ /Mg·m ⁻³	$c\rho$ /MJ·m ⁻³ K ⁻¹	tg δ /%	T_c	M_1 /pCm·J ⁻¹
PMN-PT65/35*	495	5390	~ 8	3.16**	<1	180	156
PMN-PT65/35[110]	879	3600					
76/24	1390	3500			0.3	110	440
SBN ^[8]	650	380	5.2	2.3	0.3	116	283
TGS ^[8]	280	38	1.7	2.3	1	49	122

* Unoriented; ** Specific heat c taken to be 0.416 as PT.

3.2 强烈的各向异性

压电晶体均为各向异性晶体, 对于 PMN-PT 及 PZN-PT 等弛豫型铁电单晶, 当体系处于三方相时, 自发极化沿 $[111]$ 方向. 然而 Normura 等^[9]发现, PZN 样品 $[001]$ 片比 $[111]$ 片的 d_{33} 和 k_{33} 要大. Shrouf 也得到类似结果^[10]. 我们对三种取向分别为 $[001]$ 、 $[111]$ 和 $[110]$ 的 PMN-PT 样品的 d_{33} 和 k_t 进行了测量. 三种取向的样品取自同一块晶体, 组份为 $x=30\text{mol\%}$. 结果列于表 5, 由表 5 可知, PMN-PT 与 PZN-PT 的这一行为基本一致.

对 PZN, 这一现象被认为是: 由于沿 $[111]$ 方向极化样品在电场移除后, 部分畴又回到了极化前的方向, 而沿 $[001]$ 方向极化则没有这一问题^[10]. 这就是说, 沿 $[001]$ 方向极化时, 虽然不能单畴化, 但其 d_{33}, k_t 等性能与单畴化相当, 而沿 $[111]$ 方向极化的性能则不能与单畴化样品性能相比较. $[111]$ 方向极化后, 畴的恢复行为的机理目前尚不明了.

3.3 相变特性

PMN 的顺电 - 铁电相变属典型的弥散相变, 而 PT 的相变则属普通的一级相变. 作为压电材料的 PMN-PT 固溶体, 其组成处于二者之间, 相变特性除表现出过度的性质 (例如弥散程度随 PT 含量的增加而减小, 到 PT 含量 $>34\text{mol}\%$ 时, 变为普通铁电体^[11]) 外, 还有一些特殊性.

表 5 不同取向的 PMN-PT($x=30\text{mol}\%$) 晶片的介电和压电性能

Table 5 Dielectric and piezoelectric properties of PMN-PT ($x=30\text{mol}\%$) single crystals of different orientations

	$\epsilon(1000\text{Hz})$	$d_{33}(\text{pC/N})$	k_t	Q_m
[001]	$\sim 6 \times 10^3$	~ 1500	0.58	60
[111]	$\sim 9.1 \times 10^2$	~ 130	0.44	190
[110]	$\sim 3.7 \times 10^3$	~ 590	0.51	70
PZN[111]##	900	86		
PZN[001]##	3600	1100		

Shrout T R. A talk in Shanghai Institute of Ceramics, 1998

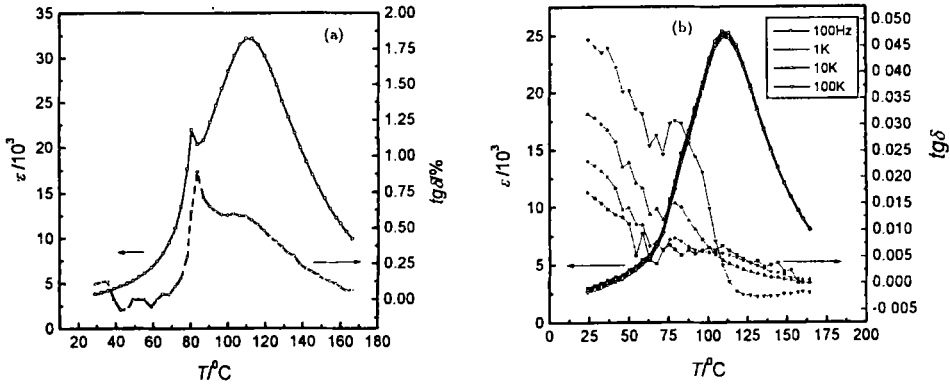


图 2 PMN-PT($x=24\text{mol}\%$) 单晶的介电温度特性 ([001] 切片)

Fig. 2 Temperature dependence of dielectric constant ϵ and loss $\text{tg } \delta$ of a [001] cut PMN-PT ($x=24\text{mol}\%$) single crystal

(a) Poled, ϵ and $\text{tg } \delta$ were measured at 1kHz; (b) Unpoled

对于 76/24 和 70/30, 极化样品和未极化 (或退极化) 样品的介电温度行为存在着显著的差别: 在升温时, 极化样品的 $\epsilon \sim T$ 曲线存在二个峰 (见图 2(a)), 低温峰小而尖锐 (也有样品表现为电容突变而没有峰), 高温峰较高而弥散. 而对于未极化样品或极化样品降温时, 在其 $\epsilon \sim T$ 曲线上只有一个弥散的峰, 即高温峰, 低温峰消失, 如图 2(b) 所示.

为说明 PMN-PT 76/24 和 70/30 上述介电行为的原因, 做了热释电、电滞回线测量以及畴的观察. PMN-PT 76/24 的热释电行为如图 3 所示. 作为对比, 图 3 还给出了 1kHz 时的 $\epsilon \sim T$ 关系. 由图可见, 由室温到 T_p (T_p 指小峰所处的温度) 热释电电流 I 很小, 表明晶体结构和畴结构没有显著的变化. 在 T_p 与 T_m 之间放电电流显著增加, 表明剩余极化在迅速减小, 到 T_m 以上放电电流迅速减小, 放电电荷 (q) 曲线在 T_m 以上不远处趋于平直, 表明放电完毕, 剩余极化变为零.

在 T_p 和 T_m 之间剩余极化逐渐减小的原因可能不是畴取向的混乱化, 而是自发极化消失. 如果是前者, 则电滞回线在这一温区应呈双回线, 如果是后者, 则仍应为铁电单回线.

实验结果支持后者,电滞回线仍为铁电回线.但这不能排除运动很慢的(弛豫时间在数秒以上)小畴存在的可能性.

畴结构的观察发现,极化的样品在室温时透光显微镜下可观察到整齐的畴结构,如图4(a)所示.把该样品放在90°C的水中约5min后取出,冷却到室温时,透光显微镜照片如图4(b)所示.这时畴结构变得很模糊,说明加热前的大畴已受到相当程度的破坏.

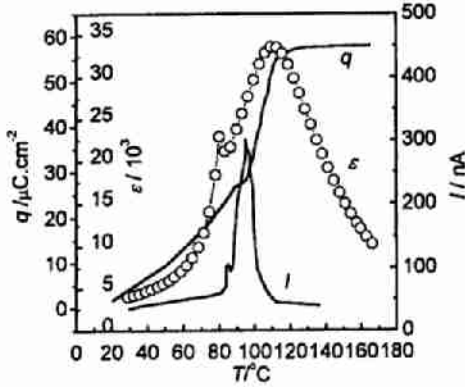


图3 PMN-PT($x=24\text{mol}\%$)单晶的热释电特性
Fig. 3 Temperature dependence of pyroelectric current I and charge q of a PMN-PT ($x=24\text{mol}\%$) single crystal

综合上述对76/24样品的介电、热释电、电滞回线和畴的观察实验结果,可以推测,在室温下沿[001]方向极化后,样品不会被单畴化,而是形成90°的大畴.加热到 T_p 时,大畴开始破坏,(形成混乱化的小畴或部分地消失),到 T_m 以上时,畴消失.

而对于PMN-PT 67/33和65/35,极化样品的 $\epsilon \sim T$ 曲线升温 and 降温时均表现为二个峰,如图5所示,只是极化样品在升温时低温峰较降温时为显著.由图5还可看出二个介电峰均存在热滞.对PMN-PT 65/35,高温峰的热滞约为5°C,低温峰的热滞约为30°C.根据相图^[6],高温峰对应于PE-FE相变,相信在降温过程中,由顺电相到铁电相的相变是在不大的温度范围内完

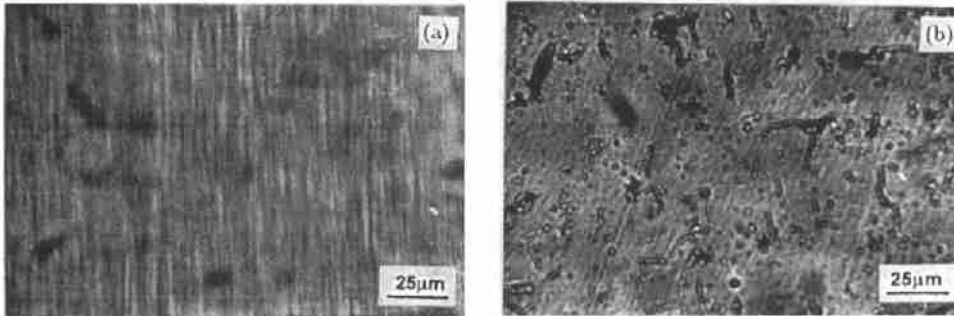


图4 PMN-PT($x=24\text{mol}\%$)的畴结构

Fig. 4 Optical microscope of domains in PMN-PT ($x=24\text{mol}\%$) at room temperature
(a) Poled; (b) Heated at 90°C for 5 min

成的.由此推测其行为类似于普通铁电体.但当考察它的顺电相的介电温度关系时,却发现PMN-PT 65/35和67/33均不遵守居里-外斯定律,而是遵守Smolenskii的弥散相变规律,65/35的情形如图6所示.图6中同时也给出了76/24在顺电相的介电温度关系.虽然PMN-PT 65/35与76/24的 $\epsilon \sim T$ 曲线的形状(弥散程度)不同,但在顺电相,它们所遵守的温度关系却是相同的.65/35的这种行为也不能简单地用组份波动引起 T_c 的弥散分布来解释,因为这会导致与一级相变不同的介电峰.

PMN-PT的上述二种相变行为可用无序场的观点加以解释. Nb、Mg离子均占据晶格的B位置.它们之间将产生电矩,这种电矩的方向是沿晶胞的轴向.统计说来二个铌对应一个镁,由于铌镁的无序排列,由它们所形成的电矩的方向不可能是一致的.由此所形成的局域场也将是无序的.此外,组份波动、缺陷等也会形成无序场.这些局域的无序场将不

利于自发极化的有序化排列. 这种无序场不随温度而变化.

另一方面, PMN-PT 作为铁电体, 在 PE-FE 的转变过程中偶极涨落的长程作用导致自发极化的形成. 这种作用随温度的降低而加强. 这种作用所产生的自发极化对四方结构沿 [001] 方向, 对三方结构沿 [111] 方向, 对于这二种结构, 局域场的方向至少有 5/6 与自发极化不同向.

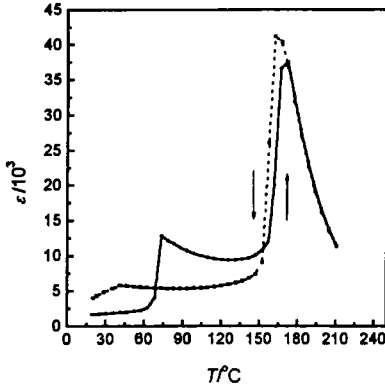


图 5 PMN-PT(x=35mol%) 单晶的介电温度特性

Fig. 5 Temperature dependence of dielectric constant ϵ of a PMN-PT(x=35mol%) single crystal

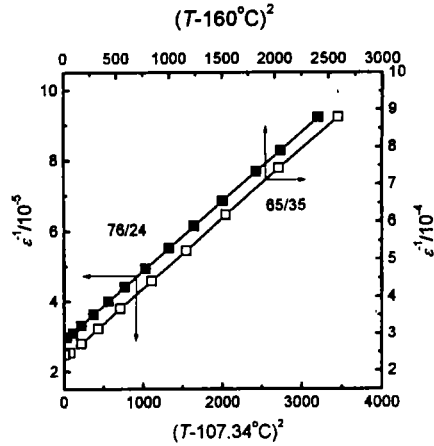


图 6 PMN-PT 单晶的 $1/\epsilon \sim (T - T_m)^2$ 关系 ($T > T_m$)

Fig. 6 $1/\epsilon$ vs $(T - T_m)^2$ above T_m . T_m : the temperature of ϵ maxima

材料的行为是上述二种作用相互耦合的结果, 前者使体系无序, 而后者使体系有序. 顺电相在温度较高时, 偶极涨落的长程作用较弱, 随着温度的降低, 这一作用逐渐加强. 当这一作用大到能够克服局域无序场的作用时体系才能变为铁电体. 由热释电的实验, 可以推测, 对 76/24 在 T_m 附近畴开始形成. 由于 Mg、Nb 含量高 (Ti 含量较低) 局域无序场的影响较大, 不易形成大畴. 只有在外场 (电或力) 的作用下才能形成大畴. 从这个观点出发, 对极化的 76/24 在升温时, 低温小介电峰表示局域无序场的作用破坏了大畴, 使部分小畴转向或消失, 而高温大的介电峰则表示小畴的消失或混乱.

而对 PMN-PT 65/35, 由于 Ti 离子含量较高, 无序场的影响较小, 在温度降到 T_m 时, 铁电的偶极长程作用超过了局域无序场的作用, 体系成为铁电相.

65/35 和 76/24 等组份在 $T > T_m$ 时不遵守居里-外斯定律, 可能与局域无序场引起的局域极化状态有关, 但定量关系还有待进一步研究.

表 6 PMN-PT(x=35mol%) 压电陶瓷的介电和压电性能

Table 6 Piezoelectric and dielectric properties of PMN-PT ceramic (x=35mol%)

ϵ	$\text{tg}\delta/\%$	$d_{33}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	$d_{31}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	k_{31}	k_{33}	Q_m
~ 4000	1	620	-270	0.37	0.66	70

3.4 PMN-PT 陶瓷

PMN-PT 陶瓷是一种良好的电致伸缩材料和高介电容器材料这已为人们所熟知, 同时在 PT 含量为 32~35mol% 时, 它也是一种有希望的压电材料. 例如, $x=35\text{mol}\%$ 时, 其压电性能如表 6 所示. 与表 1 中的 PZT-5H 相比, 性能相当而 ϵ 略大. 在 $x=32\text{mol}\%$ 时, k_{31} 可

达 0.41, 高于 PZT.

4 结论

用熔融法所制备的大尺寸 PMN-PT 单晶具有如下特点: 1. 在 PT 含量约为 33% 时, 压电系数和耦合系数达极大值. 这时: $\varepsilon \sim 5000$, $\text{tg}\delta < 1\%$, $d_{33} \sim 2000$, $k_t \sim 0.62$, $k_{33} \sim 0.93$. 2. 强烈的各向异性: 当处于三方结构时, 对 [001]、[110]、[111] 三种切向的晶片, [001] 片的 ε 、 k_t 、 d_{33} 均最大, 而 [111] 片最小. 3. 在所研究的组份范围内 (24~35mol%PT), $\varepsilon - T$ 峰的弥散程度随 PT 含量增加而减弱. 在 PT 含量 >33mol% 时体系在 T_m 以下为正常铁电体, 但所研究的各种组份在 $T > T_m$ 时, $\varepsilon - T$ 关系均不遵守居里-外斯定律, 而遵守 Smolenskii 的弥散相变规律. 弥散相变的部分特性可用无序场的观点解释.

参考文献:

- [1] Service R. *Science*, 1997, **275**: 1878.
- [2] Park S E, *et al. Mater. Res. Innovation*, 1997, **1**(1): 20-25.
- [3] 殷之文, 等. *Ferroelectrics*, 1999, **229**: 207-216.
- [4] 罗豪胜, 等. *Ferroelectrics*, 1999, **231**: 97-102.
- [5] 陈辛尘, 王评初, 潘晓明, 等 (CHEN Xin-Chen, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15** (1): 109-113.
- [6] Choi S W, *et al. Mater. Lett.*, 1989, **8**: 253-255.
- [7] 中国人民解放军军武字 262 部队. 压电原理及应用. 1971. 39-42.
- [8] 陈至立, 等译. 能量转换器件及其应用, 上海: 上海科学技术文献出版社, 1992. 201.
- [9] Kuwata J, *et al. Japn. J. Appl. Phys.*, 1982, **21**: 1298-1302.
- [10] Wada S. *J. Korean Phys. Soc.*, 1998, **32**: S1290-S1293.
- [11] Colla E V, *et al. J. Appl. Phys.*, 1998, **83** (6): 3298-3304.

Characters of Piezoelectricity and Phase Transition of PMN-PT Single Crystals and Ceramics

WANG Ping-Chu, LUO Hao-Su, LI Dong-Lin, PAN Xiao-Ming, CHEN Xin-Chen, YIN Zhi-Wen
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Some special features in dielectric, piezoelectric properties and phase transition behavior of $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) ($x=0.24, 0.3, 0.33$ and 0.35) single crystals grown by Bridgman method were outlined: 1) Extremely high piezoelectric constant d_{33} (up to 3000 pC/N) and coupling factors k_{33} and k_t (up to 0.94 and 0.62 respectively), low mechanical factor of merit ($Q_m \sim 60$), large dielectric constant (~ 5000). 2) Strong orientation dependence of piezoelectric properties. 3) with increasing PT content, the system becomes less relaxational, but at least upto $x=0.35$, the system still partly exhibits relaxor feature: for $x=0.33$ and 0.35 . $\varepsilon \sim T$ curves look sharp enough to show a normal ferroelectric like feature, however when $T > T_m$ the $\varepsilon \sim T$ relation does not obey Curie-Weiss law, but follows Smolenskii's relation. The piezoelectric properties of PMN-PT ceramics are similar to PZT-5H, but with higher ε and k_{31} .

Key words $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$; piezoelectric property; relaxor