

弛豫型铁电体 PZNT 制备与性能研究的进展*

许桂生 罗豪甦 齐振一 徐海清 殷之文

(中国科学院无机功能材料开放实验室, 中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

本文综述了近年来国际上弛豫型铁电体 PZNT 的制备与介电、压电及电致伸缩性能研究的进展. PZNT 单晶体的制备方法以高温 PbO 熔剂法为主, 其尺寸已达 40mm. 随 PT 含量的变化, PZNT 的顺电-铁电相变由弥散性、混合型变为一阶相变; 其铁电-铁电相变可由组份或电场诱导, 由介电性能表征. 压电性能在 MPB 处及偏向三方相一侧达到最佳, <001> 切向的三方相与四方相单晶可分别作为频带宽、分辨率高、且阻抗匹配好的新一代声阵列与单个器件传感器. <001> 向的 PZNT 单晶具有巨大的电致伸缩应变, 可望成为高性能的固体驱动器.

关键词 PZNT, 单晶, 压电性能, 电致伸缩应变

分类号 TM 22

1 引言

弛豫型铁电体 $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (简称 PZNT) 是由弛豫型铁电体 PZN 与普通铁电体 PT 组成的具有钙钛矿结构的固溶体. PZNT 材料表现出良好的介电、压电与电致伸缩性能, 而成为铁电体研究领域的热点之一. 最近, PZNT 单晶的生长成功及其十分优异的铁电性能引起了具有 50 年历史的铁电领域的强烈震动, 被称为“铁电材料的一次激动人心的突破”, 国际权威学术刊物《SCIENCE》(1997-3-28) 作了特别报道. 人们的注意力纷纷转向 PZNT 类具有重要实用意义及巨大市场前景的弛豫型铁电单晶体.

PZNT 陶瓷已为人们所熟知, 它具有很高的电容率、较低的电容温度变化率、相对低的烧结温度, 是高比容多层陶瓷电容器 (MLC) 的首选材料之一; 它具有大的电致伸缩效应及小的电致应变滞后等特征, 而被用作微位移器 (Micro-positioner)、微驱动器 (Micro-actuator) 及机敏材料与器件 (Smart materials and devices). 而 PZNT 单晶更引人注目, 它具有十分优异的压电性及电致伸缩性, 它们显著优于传统的 PZT 系陶瓷及 PZNT 陶瓷, 可望在某些重要领域替换后者. PZNT 单晶的压电常数 d_{33} 高出传统陶瓷数倍, 达到 2200pC/N; 其机电耦合因数 K_{33} 也非常高, 超过 90%. 该晶体在电声转换应用中可使医用超声传感器及海军声纳传感器的带宽显著加宽、分辨率大为提高. 它们也可用作新型复合装甲的超声无损检测 (传统陶瓷器件对之无能为力) 及空调、汽车飞机等的振动控制.

* 1998-01-12 收到初稿, 1998-03-20 收到修改稿

国家自然科学基金资助 (59872048)

PZNT 具有 ABO_3 型钙钛矿结构, A 位离子为 Pb^{2+} , B 位离子为 Zn^{2+} 、 Nb^{5+} 、 Ti^{4+} 。 Zn^{2+} 、 Nb^{5+} 、 Ti^{4+} 在 B 位作无序分布或短程有序分布。PZN 与 PT 的二元低温相图 (包括实验低温相图及与之较吻合的根据朗道 - 德文希尔理论建立的计算低温相图) 已得出 (图 1)^[1]。室温下 PZN 具三方结构, 居里点为 140°C ; PT 为四方结构, 居里点为 490°C 。在 PT 含量等于 $9\sim 9.5\text{mol}\%$ ^[2] (或 $12\sim 13\text{mol}\%$ ^[3]) 处存在一准同型相界 (MPB), PT 含量低于 MPB 者为三方结构, 高于相界者为四方结构, 在相界处, 三方、四方结构共存。晶格常数随组份而变化 (图 2)^[2]。PZNT 的高温顺电相为立方结构, 其居里点随 PT 的增加而升高。PZNT 的 B 位离子的无序分布导致组份的局域涨落与居里温度的局域分布, 从而使其铁电 - 顺电相变为弥散性相变^[4,5]。与此类似, PZNT 的三方 - 四方的铁电 - 铁电相变也呈弥散性^[6]。

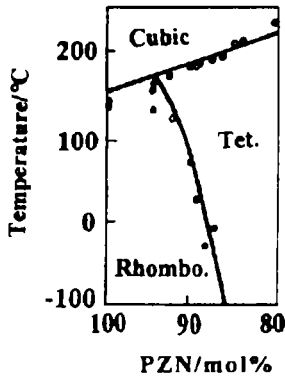


图 1 PZNT 的计算 (实线) 与实验 (圆点) 低温相图

Fig. 1 Low temperature phase diagram for PZNT by calculation (full line) and experiments (circle dot)

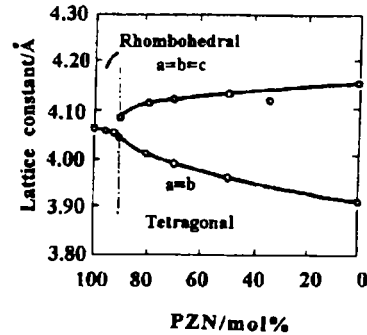


图 2 PZNT 的晶格常数随组分的变化

Fig. 2 Lattice constants as a function of composition for PZNT

2 材料制备

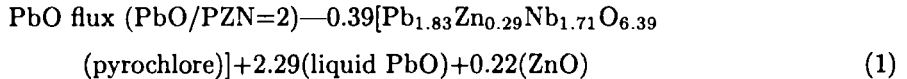
用传统的氧化物混合法或用制备 PMNT 效果明显的铌铁矿预合成法皆无法获得钙钛矿相的 PZN 或 MPB 附近的 PZNT^[7]。1960 年, Bokov 和 Myl'nikova 报道了从 PbO 熔剂中生长 PZN 单晶的方法^[8], 其后有多人用此法长出 PZN 或 PZNT 单晶^[6~13]。PZNT 单晶尺寸从 2mm 左右长到 20mm ^[12]、 40mm ^[15]。其它制备方法有高压法、水热法、高温等静压法 (HIP) 等。它们主要用来合成 PZNT 陶瓷粉体。

高压法 (25kbar , $800\sim 1000^\circ\text{C}$) 获得的 PZN 粉体尺寸 $< 1\mu\text{m}$, 纯度与熔剂法相近^[14]。高温等静压法 (HIP) 获得的 PZNT 的纯度在 82% 左右, 但当 PbO 过量 5% 时可获得近 100% 的钙钛矿相 PZNT^[3]。至今, PbO 熔剂法仍是生长 PZNT 单晶的最主要方法。

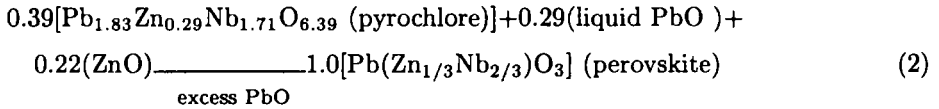
传统方法对制备 PZNT 的失效主要缘于它的热力学稳定性差、在常压下受热易分解、是一种亚稳定晶体^[14,16]。只是在高压下 PZN 才得以稳定存在。其密度 ($8.4\text{g}/\text{cm}^3$) 高于其分解产物 $Pb_2Nb_2O_7$ 的密度 ($7.9\text{g}/\text{cm}^3$) 便是一证^[14]。M.Jang 等^[16] 对 PbO 熔剂法生长的 PZN 单晶的热力学稳定性进行了详细研究, 认为纯钙钛矿相的 PZN 在宽广温度范

围内 (600~1200°C) 是热力学不稳定的. 实际上 PZN 于 450°C 便开始分解, 形成焦绿石相及 PbO, 而明显的热失重则发生于 900°C 以上. 分解反应在颗粒范围内均匀进行, 边界处的分解不比内部快, 因此 PZN 中某些组份 (如 PbO) 的挥发不是它分解的主要原因. PZN 的分解能约为 18kcal/mol. Shroul^[7] 等将制备铅基钙钛矿结构的难易顺序总结为: PZN>PCN>PIN>PSN>PNN>PMN>PFN>PFW>PZ>PT; 即 PZN 是最难以纯钙钛矿相合成的. 他们从结晶化学角度提出影响钙钛矿结构稳定性的两个基本条件是: (1) 阳离子的离子半径, 用容忍因子 (tolerance factor) 表示; (2) 离子键强度, 用电负性差表示. 总体来说, 铅基钙钛矿结构较其它钙钛矿结构如 BaTiO₃ 等的电负性差小, 且容忍因子明显 <1, 故其稳定性相对较差, 容易形成具有阴离子空位的 A₂^{VI}B₂^{IV}O₆ 型焦绿石相结构 (A 离子为 6 配位, B 离子为 4 配位), 后者是一种更倾向于共价键性的化合物. Zn²⁺ 离子强烈倾向四配位 (如在共价键性较强的纤锌矿结构中), 故合成 Zn²⁺ 为六配位的钙钛矿相 PZN 尤为困难. 但后来发现钙钛矿相的 PZNT 在过量熔融 PbO 环境中可稳定或准稳定存在, 这构成了 PbO 熔剂法生长 PZNT 的基础. 熔剂法生长 PZNT 晶体的高温相图尚无报道, 这可能与某些组份在高温下易挥发致使相图不准有关. PZN 的生长过程可分为两个阶段^[16]:

(1) 早期阶段



(2) 后期阶段



即早期阶段生成相对钙钛矿相 (Pb:Zn:Nb=3:1:2) 贫 Zn 的焦绿石相 Pb_{1.83}Zn_{0.29}Nb_{1.71}O_{6.39}, 部分 ZnO 未参加反应; 后期阶段, 残存的 ZnO 结合到焦绿石相中生成钙钛矿相的 PZN, 另一产物则是 PbO.

熔剂法生长 PZNT 单晶的工艺条件主要有^[12]: (1) 溶质对溶剂的摩尔比 ($C:F$); (2) 保温时间 (t_{soak}); (3) 保温温度 (T_{soak}); (4) 慢降温速率 (C_s); (5) 慢降温速率 (C_s) 与快降温速率 (C_f) 间的转变温度 (T_{s-f}). $C:F$ 值关系到 PZN 的形成温度与分解温度. 降低 $C:F$ 值会引起 PZN 的结晶温度降低, 分解温度升高; $C:F$ 低于 26:74 时, 无钙钛矿相的形成. 保温时间的适当缩短可减少 PbO 与 ZnO 的挥发, 以 2~10h 为宜. 较高温度下 (如 1200°C) 形成的晶体尺寸较大. 慢降温速率 (C_s) 的大小与钙钛矿相的含量、透明度及裂纹发育多少有关, 中等大小的 C_s (约 1~2°C/h) 有利生长高品质 PZN 单晶. 将 T_{s-f} 置于 850°C 以上有利于减少焦绿石相的比例, 因为焦绿石相在 850°C 开始结晶. 为得到常温常压下为亚稳态的 PZNT 晶体, 非常重要的一点是快速降温通过焦绿石相区以避免焦绿石相的形成, 当 $C_f = -50^\circ\text{C/h}$ 时, 可获得优质的钙钛矿相晶体.

熔剂法生长所得的产物有: 钙钛矿相的 PZNT、焦绿石相与 PbO. 焦绿石相一般不能完全避免 (5% 左右), 它们常位于坩埚的顶部, 呈桔红色的八面体形、 $m3m$ 对称群、易识别和剔除; PbO 则可用热硝酸等溶解排除. 文献报道的 PZN 单晶多呈箭头形^[6,8,12,13]、 $3m$ 对称、主要显露 (111) 面族^[12], 出现这种非立方晶体形态可能意味着它在 PbO 过量环境中的生长条件是亚稳定的^[12]. 也有报道 PZN 呈立方晶形^[17], 以 (100) 面族显露为主^[16], 不过它

们的尺寸都比较小. 普通的熔剂法已生长出 20mm 的 PZNT 单晶^[12], 而改进的熔剂法 (通过气流冷却增大温度梯度、控制成核数量) 已能生长 40mm 的单晶^[15].

熔剂法生长 PZNT 单晶的主要不足是: 晶体完整性欠好、生长成本高、效率低、难于大规模批量生产. 因此新的能快速、稳定、批量地生长优质的 PZNT 单晶的生长方法的探索将成为下一步研究的重点方向.

某些添加剂的加入可减少 PZN 的生长难度. 在 PZN 中添加 BaTiO₃(6~7mol%)^[18]、SrTiO₃(10mol%)^[19]、BZN(10mol%)^[20]、K₂O(10mol%)^[21]、PT(30mol%)^[22,23] 或者添加 PbZrO₃(55mol%)^[7] 等容忍因子或电负性差较大的化合物, 可不同程度地提高 PZN 的稳定性.

3 性能研究

3.1 介电性能

PZNT 陶瓷常含焦绿石相与 PbO、电容率降低而不及相应的晶体, 下面主要讨论 PZNT 单晶. PZNT 单晶的电容率具有各向异性, 随切向变化; 电容率与介电损耗也是组份、温度、电场强度与频率的函数. PZNT 的介温曲线特征 (及热释电特征) 可表征其相变特征. PZNT 的相变有铁电-顺电相变与铁电-铁电相变, 铁电-铁电相变可由温度、成分或电场驱动或诱导.

3.1.1 铁电-顺电相变

此相变包括三方-立方与四方-立方相变. 组元组份 PZN 的铁电-顺电相变为三方-立方相变, 其介温曲线具弥散性相变特征, 介电峰宽阔、出现频率色散现象. 对于 $\langle 111 \rangle$ 向切片, 随电场频率从 100Hz 增加到 100kHz, 最大电容率 (K_{\max}) 的对应温度 (T_{\max}) 从 140°C 变为 150°C, K_{\max} 从 53000 变为 43000^[12]. 频率色散特征为随频率升高, 电容率与介电损耗的峰温 (前者峰温稍高于后者) 向高温方向移动, 峰值降低, 峰宽加大. MPB 组份的 0.9PZN-0.1PT (或 0.91PZN-0.09PT) 单晶的介温曲线特征介于典型的弛豫 (弥散性) 铁电体与一级相变铁电体之间: 电容率峰的形态较尖锐, 相对更象一级相变铁电体, 尽管 PZN 的含量很高^[24]; 峰值处的频率色散仍可测量到 (起始于 148°C); 其 $T_{\max}=165^{\circ}\text{C}$ (1kHz 时)^[12], 高于 T_{\max} 时电容率与温度关系偏离 Curie-Weiss 定律, 弥散指数 r 约为 1.55^[24]; 自发极化在 T_{\max} 处逐渐变化^[24]. 因此可以认为相界处的相变类型为弛豫至一级间的混合型^[12]. 当 PT 含量超过 MPB 组份时 (如 PT 为 15mol%), PZNT 的铁电-顺电相变 (即四方-立方相变) 已变为一级相变类型^[12]. PZNT 单晶的一个共同特点是介电损耗都较低 (<0.05).

3.1.2 铁电-铁电相变

此相变为三方至四方相变, MPB 处的 PZNT 可出现该相变. 0.9PZN-0.1PT 单晶的介温曲线呈现双峰 (或两个异常点), 其高温峰对应于铁电-顺电相; 而低温峰 (近室温处) 则对应于铁电-铁电相变. 该相变的特征为: (1) 介电损耗出现明显变化^[12]; (2) 未极化晶体的电容率在相变温度发生小的变化, $\langle 111 \rangle$ 向极化晶体的电容率在该处急剧增大^[6]; (3) 在零偏置场时, 单晶的电容率温度曲线在升温与降温循环中出现大的热滞后 (即三方-四方相变温度 T_{R-T} 不同)^[6]; (4) 热释电系数于该处出现峰值^[6]; (5) XRD 曲线表现为三方、四方两相共存, 三方与四方的晶格常数分别为, $a=4.015\text{\AA}$, $\alpha=89^{\circ}56'$ 和 $a=4.033\text{\AA}$, $c=4.080\text{\AA}$. 因此 PZNT 的铁电-铁电相变亦为弥散性相变^[6].

3.1.3 成分诱导相变

当 PZN 与 PT 的比例趋近 MPB 组份时, 晶体结构随之变化, 由单一铁电相变为两个铁电相共存, MPB 实为一相区. 该相变可由电容率的变化来表征: PZNT 单晶的室温电容率 (K_{RT}) 在 MPB 组份处达到最大^[24], 如 0.9PZN-0.1PT 的 K_{RT} 高于 PZN, 可达到 5000(后者为 3200)^[12]. 三方相的电容率低于 MPB 组份, 而四方相的电容率又明显低于三方相 (K_{RT} 低 1000 以上)^[12]. 四方晶体的电容率低与其各向异性大、居里点 T_c 高有关^[25]. 两种结构单晶在电容率方面的较大差异将为传感器的设计提供方便.

3.1.4 电场诱导相变

在组份不变时, PZNT 单晶的相变不仅可由温度驱动, 亦可由电场诱导, 这表现在极化与偏置场对电容率的影响上. 0.9PZN-0.1PT 单晶极化后电容率将发生变化, 且这种变化因极化方向不同而异. $\langle 111 \rangle$ 方向为三方相的自发极化方向, 沿此方向的极化将使 T_{R-T} 升高 20°C 左右, 也即该方向的电场可诱导四方-三方相变、扩大三方相的温度范围; 并使电容率在 T_{R-T} 处剧增(从 8000 增加为 12000), 介温曲线在 $50\sim 150^\circ\text{C}$ 范围内形态平缓(这将具有潜在应用价值). 与此相反, 沿四方相的自发极化方向 $\langle 001 \rangle$ 的极化将诱导三方-四方相变、扩大四方相的温度范围, 使 T_{R-T} 降低; 电容率在 T_{R-T} 处无明显变化, 但在 $20\sim 140^\circ\text{C}$ 范围内比极化前降低近 4 倍^[6]. 施加直流偏置场后, PZNT 的介温曲线发生变化: 随电场增大, 电容率将降低、峰宽增大、峰温 T_{\max} 向高温方向移动^[11], 介温曲线在升温与降温循环中于 T_{R-T} 处出现的热滞后也将随电场的增大而减小^[24]. $\langle 111 \rangle$ 与 $\langle 001 \rangle$ 方向的直流偏置场也使 T_{R-T} 移动, 移动方向与同方向极化的影响一致. $\langle 111 \rangle$ 方向的偏置场使 T_{R-T} 以比 T_{T-C} 更快的速度向高温方向移动, 即 $dT_{R-T}/dE > dT_{T-C}/dE$ ^[24].

对弥散性的顺电-铁电相变及铁电-铁电相变的现象人们已有所了解, 但对这类相变的形成机理尚无一致的意见; 对 PZNT 单晶来说, 弥散度随成分改变而变化的微观机理、成分诱导相变与电场诱导相变的机理等尚不清楚. 这些都是值得进一步探讨的重要问题.

3.2 压电性能

PZNT 单晶具有很强的压电性能, 其压电应力常量 d_{33} 、机电耦合因数 K_{33} 、 K_t 大, 电容率在宽广范围内变化, 介电损耗小. PZNT 的介电、压电性能与组份、结构有关, 最强的压电性在 MPB 处^[14,24]或在偏离 MPB 的三方相区^[26]. PZNT 单晶的压电性能远远超过 MPB 处的铅基弛豫陶瓷及 PZT 系陶瓷, 可望成为新一代超声传感器材料^[25].

PZT 系陶瓷是目前使用最多的传感器材料, 为提高其电容率及压电常量, 通常的做法是进行掺杂使性能变“软”(表 1^[25]). 铅基弛豫铁电陶瓷的 d_{33} 等虽高于“硬”性 PZT 系陶瓷, 但并不明显高于与其 T_c 相近的“软”性 PZT 系陶瓷. 人们期望单晶的性能能有大的改善, 但生长出的 PZT 单晶因尺寸太小而无法进行性能测试. 由熔剂法生长 PZNT 单晶相对容易得多, 从而使新型压电材料的研制获得突破. PZNT 单晶的压电性能较与其 T_c 相近的“软”性 PZT 系陶瓷有显著改善, 如 d_{33} 由 590pC/N 提高到 2200pC/N , K_{33} 由 0.75 提高到 0.94, 且介电损耗低于 1%^[26,27]. 单晶材料的优点还包括单晶有一定的取向, 故具有理想的切型, 使材料性能的温度系数或寄生响应最小. 性能不受颗粒大小、晶界与孔隙度等显微结构因素的影响, 而这些影响在多晶陶瓷中是无法避免的^[26].

由于 PZT 系陶瓷在 MPB 处表现出优异的介电和压电性能, 人们首先关注的是 MPB 处 PZNT 的性能. MPB 组份的强介电性与压电性被认为是此处有较高的极化与弹性顺度

所至^[28]. 极化在 MPB 处的提高源于三方、四方两个等能量态的耦合致使电畴在极化过程中获得最佳的重新取向^[27]. 1982 年, Kuwata 等^[11]报道 PZNT 单晶在 MPB 处具有最大的自发极化 ($P_s=0.52\text{C/m}^2$) 与弹性顺度 (比 PZT 系陶瓷高一个数量级), d_{33} 亦达到最大, 为 $1570\text{pC/N}(\langle 001 \rangle$ 向切片). 但最新有报道 d_{33} 达到最大并不一定要求组份位于 MPB, 所有三方相的晶体在 $\langle 001 \rangle$ 方向都具有大的压电常量 (表 2)^[25,27], 在三方相区 d_{33} 随 PbTiO_3 的增加而增大, PZN-8%PT 的 d_{33} 值达到最大, 为 $2200\text{pC/N}(\langle 001 \rangle$ 切向). 四方相的 d_{33} 较三方相显著降低 (表 2)^[25,27]. d_{33} 随温度改变而不同: 上述室温 d_{33} 为 1570pC/N 的晶体, 其 d_{33} 随温度升高而进一步增大, 至三方-四方相变温度 (T_{R-T}) 接近 2000pC/N , 温度超过 T_{R-T} , d_{33} 急剧下降, 至居里温度 T_c , d_{33} 又上升^[11].

PZNT 单晶的压电性能不仅受组份、结构、温度的影响, 且与切片方向与极化方向有很大关系. 就三方相来说, 虽然 $\langle 111 \rangle$ 方向是其自发极化方向, 但沿该方向极化后所得的 d_{33} 值显著低于沿非主轴方向 $\langle 001 \rangle$ 极化的 d_{33} 值 (表 2)^[27]. Kuwata 等^[11]认为这可能与晶体中的畴分布状态有关: 沿 $\langle 001 \rangle$ 方向极化的三方晶体有四个方向的电畴, 即 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$ 、 $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ 、 $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$. 若设晶格变形微小且四个方向的电畴作等量分布, 则沿 $\langle 001 \rangle$ 极化的压电常量 (记为 d_{33}^*) 与沿 $\langle 111 \rangle$ 极化的压电常量的比值为:

$$d_{33}^*/d_{33} = \sqrt{3}Q_{11}/(Q_{11} + 2Q_{12} + Q_{44}) \quad (3)$$

这里 Q_{11}, Q_{12}, Q_{44} 是电致伸缩系数.

表 1 某些 PZT 陶瓷与弛豫铁电体的介电与压电性能

Table 1 Reported dielectric and piezoelectric properties for selected PZT ceramics and relaxor ferroelectrics

Form	Materials	K_p	K_t	K_{33}	d_{33}/pCN^{-1}	K_3^T	$T_c/^\circ\text{C}$
PZT-MPB compositions							
	PZT 53/47	0.52	0.67	220	~800	360	
Modified PZTs							
	PZT-8	0.50	0.44	0.70	220	1000	300
Ceramics	PZT-5	0.60	0.49	0.70	400	2000	360
	PZT-5H	0.65	0.50	0.75	590	3500	190
Relaxor-PT MPB compositions							
	0.67PMN-0.33PT	0.63	0.73	690	5000	145	
	0.575PSN-0.425PT	0.66	0.55	0.74	389	1550	260
	0.87PZN-0.05BT-0.08PT	0.52	0.49	640	5200	150	
Single crystals	0.95PZN-0.05PT			0.86	~1500	4000	160
	0.91PZN-0.09PT			0.92	~1500		190
	0.89PZN-0.11PT			0.92	620	1000	200

对 0.91PZN-0.09PT 单晶, 由方程 (3) 计算的 d_{33}^*/d_{33} 值比作者本人所测得的实验值略小^[11]. 他们在作进一步分析时考虑了畴壁运动对压电响应的贡献. Park 等^[25]在三方相

< 111 > 切向测得的 d_{33} 较 Kuwata 的结果明显偏低, 致使两人的 d_{33}^*/d_{33} 值相差很大 (前者为 13.3~26.8, 后者为 1.8), 因此方程 (3) 不能解释 Park 的结果. Park^[26] 认为三方相 < 111 > 切向 d_{33} 的低值与其畴壁不稳定有关. 对 PZNT 单晶的 (111) 面施加 < 111 > 向的电场后可在偏光镜下观察到它的电畴结构^[10]. 我们认为 d_{33} 的巨大的各向异性及其随成分与电畴结构而变化的微观结构机理是需要进一步探明的问题.

表 2 PZNT 单晶的介电与压电性能 (长度伸缩振动模式)

Table 2 Dielectric and piezoelectric properties of PZNT single crystals(longitudinal mode)

Composition	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	Crystal structure	Orient.	Coupling	$S_{33}^E/10^{-12}\text{m}^2\text{N}^{-1}$	K_3^T	Loss	$d_{33}/\text{pC}\text{N}^{-1}$	N_t/Hzm
PZN	140	Rhom	111	0.38	7.4	900	0.012	83	2058
			001	0.85	48	3600	0.008	1100	1521
PZN-4.5%PT	160	Rhom	111	0.35	9.0	1500	0.004	110	1961
			001	0.92	102	4000	0.004	2000	1344
PZN-8.0%PT	170	Rhom	111	0.39	7.4	2150	0.012	82	2205
			001	0.94	130	4200	0.012	2200	1401
PZN-9.5%PT	176	MPB	111	0.64	10.4	4300	0.007	600	2240
			001	0.89	77	1600	0.004	1600	1403
PZN-12.0%PT	200	Tetra	001	0.86		900	0.004	500	1296

机电耦合因数 K_{ij} 是传感器设计中的关键参数, 它度量了当材料的弹性与介电响应正常时压电相互作用的真强度^[29,30]; 高的耦合因数对应大的带宽, 可提高传感器的轴向分辨率、增大穿透深度. 使用 K_{ij} 高的单晶材料有可能设计出高灵敏度的窄频体制传感器^[25]. 机电耦合因数随组份、温度、切向与振动模式的不同而变化. 耦合因数 K_{33} 在 MPB 处或偏三方相一边达到最大, 如 0.91PZN-0.09PT 的 K_{33} 达 0.92^[11], 0.92PZN-0.08PT 达 0.94^[25]. 四方相的 PZNT 单晶的 K_{33} 都比较高 (在 0.86 左右)^[25], 故 K_{33} 在四方相并无明显降低, 这与 d_{33} 的情形不一样. K_{33} 随温度变化也不太大, 如 0.91PZN-0.09PT 单晶的 K_{33} 在室温下为 0.92, 在 T_{R-T} 为 0.95, T_{R-T} 以上则稳定在 0.83 左右^[11]. 对于三方相, 沿 < 001 > 方向极化比沿 < 111 > 方向极化所得的耦合因数 K_{33} 高. 在切向与极化方向一定时, 耦合因数则随振动模式的不同而变化^[27], 真正的 K_{33} 振子是一种沿长轴方向极化与伸缩振动的细棒而声阵列 (acoustic arrays) (振子的长边平行 < 100 >) 相当于由多个细棒排列组成, 故其侧向受夹, K_{33} (称 K_{bar}) 较上述自由 K_{33} 略小 (从 0.94 降为 0.90. 单个器件 (single elements) 传感器使用厚度伸缩振动薄片振子或 K_t 振子 (其厚度方向平行 < 001 >), 各单体处于完全受夹状态, 其耦合因数大为减小, 其中三方相单晶的 K_t 值降到与 PZT 系陶瓷相近 (表 3^[25,27]); 与之不同的是, 四方相的 K_t 虽较 K_{33} 降低, 但由于在 < 001 > 方向存在强烈的各向异性, 耦合因数降低幅度较小, 其 K_t 值高出三方相单晶. 因此从增大带宽来看 (带宽主要受耦合因数影响), 三方相与四方相单晶分别适用于声阵列与单个器件传感器. 另一方面, 从阻抗匹配的角度看, 这个结论也是成立的. 因为压电谐振器的阻抗 Z 与电容 c 成反比, 即

$$Z = 1/j\omega c \quad (4)$$

故声阵列由于表面积小, 电容小而阻抗偏高; 单个器件由于表面积大而阻抗偏低, 两者都不利于与 50Ω 的标准发射、接收电子线路实现阻抗匹配. 但若在声阵列中采用电容率高的三方相晶体、在单个器件中采用电容率低的四方相晶体, 则传感器的阻抗都会向好的方向调整, 达到良好的阻抗匹配 [27].

3.3 电致伸缩性能

电致伸缩效应是一种电场 - 应变效应, 即材料在外场作用下的应变与电场强度的平方成正比. 该应变可写为:

$$S = QP^2 \quad (5)$$

表 3 PZNT 单晶的介电与压电性能 (厚度伸缩振动模式)

Table 3 Dielectric and piezoelectric properties of PZNT single crystals (thickness mode)

Crystal	Orient.	Coupling	K_3^T	Loss	Q_m	N_t/Hzm
PZN	001	0.49	2732	0.013	40.0	2056
PZN-8.0%PT	001	0.48	4450	0.017	39.5	1831
PZN-9.0%PT	001	0.54	1553	0.024	31.3	1967
PZN-11.0%PT	001	0.64	890	0.024	16.6	1576
PZN-12.0%PT	001	0.62	580	0.001	16.0	1926

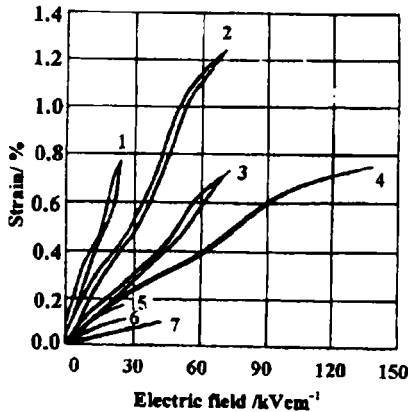


图 3 PZNT, PMNT 单晶 ((001) 面) 及几种压电陶瓷的应变 - 电场特征 (直至击穿)

Fig. 3 Strain vs E-field behaviors for crystals PZNT and PMNT ((001) faces), and for various piezoelectric ceramics till breakdown

Single crystals: (1) PZN-8%PT; (2) PZN-4.5%PT; (3) PZN; (4) PMN-24%PT; Ceramics: (5) PZT-5H; (6) PMN-PT; (7) PZT-8

相比, 其电致应变稍低, 但温度稳定性好、成分敏感度低; 与 0.9PMN-0.1PT 陶瓷相比, 其

这里, P 是极化强度, Q 是电致伸缩系数. 由于电致伸缩系数是四阶张量, 不论何种晶类都具有这种性质, 但一般材料的该种效应很微弱. 弛豫铁电体在强电场下则表现出很大的电致伸缩应变 (如 PMNT 陶瓷在 $10\text{kV}/\text{cm}$, S 可达到 0.1% [31]). 对 PMNT 陶瓷的研究表明应变最大值对应的温度 (T_{smax}) 并不对应于居里温度 T_c (即 T_{max}) 而接近热电系数最大值温度, 即去极化温度 T_t [32] (根据成分涨落模型, T_{max} 相对于材料的 50% 转化为微极化区的温度, 而 T_t 则为微畴至宏畴的转化温度, 对于弛豫铁电体, $T_t < T_{\text{max}}^{[33]}$). 至于 PZNT, 其电致伸缩应变与温度的关系尚未见报道, 估计情形类似 PMNT.

对于室温下电致伸缩的应用来说, 优选材料是那些在低电场下具有大的应变、无应变滞后、应变温度系数小、室温电容率低的材料 [34]. 而衡量给定电场下产生的应变水平的一个最广泛使用的参数是压电常量 [26]. 对于陶瓷材料来说, 0.85PZN-0.10BT-

0.05PT 具有较好的性能 [35]. 与 PLZT 陶瓷

电致应变高 50%、室温电容率低 65%、且温度稳定性更好^[33]。

然而作为电致伸缩应用(如用作微驱动器)来说,陶瓷材料的缺点日见暴露。以常用的 PZT 系陶瓷为例,软性的 PZT 系陶瓷(如 PZT-5H)以降低 T_c 为代价来增大 d_{33} , 结果伴随大的、因畴壁运动而产生的应变滞后,器件精度大为降低;硬性的 PZT 系陶瓷(如 PZT-8)虽应变滞后小,但 d_{33} 又太低使电致应变水平受到限制,对于 PMNT 之类的电致伸缩陶瓷,虽然其 d_{33} 高,且无应变滞后,但它们象硬性 PZT 系陶瓷一样,受到极化饱和与介电击穿强度的限制,应变水平同样不超过 0.15%^[26]。PZNT、PMNT 单晶由于既具有很高的压电常量、很小的应变滞后,又具有高的击穿强度,电致应变水平提高一个数量级(图 3)^[26], 使电致伸缩材料的制备取得突破性进展。压电常量 d_{33} 与电致伸缩系数 Q_{33} 的关系为:

$$d_{33} = 2\varepsilon_0\varepsilon_{33}^T Q_{33} P_3 \quad (6)$$

由于 d_{33} 是衡量电致伸缩的一个重要参数,故 PZNT 单晶的电致伸缩性质随组份与切向的变化与上述对 d_{33} 的讨论一致。然而,对电场-应变曲线的直接观测比低场下测得的 d_{33} 更能体现材料电致伸缩性能的本质,因为它提供了应变是否饱和、滞后等重要信息。从图 3^[26] 可见, <001> 切向的三方相 PZNT 单晶都具有很好的电致伸缩性能,曲线斜率随 PT 增加而升高。<001> 切向的单晶的应变不易饱和、应变滞后小、介电击穿强度高,这些与陶瓷形成鲜明对比。其原因可能与单晶的电畴结构有关。<001> 切向的 PZNT 单晶的电致应变可达 0.58% 而基本无应变滞后,而 PZN-8%PT 单晶在 120kV/cm 电场下,应变可达 1.7%。这种巨大的电致应变可能与电场诱导的三方-四方相变有关,但这种假说尚待进一步证实(如实时在位 XRD 分析)。

4 结语

弛豫铁电体 PZNT 的制备与性能研究的进展及研究方向主要有:

1. 从结晶化学与热力学稳定性分析, PZNT 是一种常温常压下处于亚稳定,高温下易分解的材料,制备方法需相应调整。单晶的生长方法以 PbO 熔剂法为主。晶体在过量 PbO 中可能以亚稳态生长,最大尺寸达 40mm 的单晶已生长出来。

2. PZNT 的介电与热释电性能研究表明其铁电-顺电相变为弥散性相变(三方-立方相变)、一级相变(四方-立方相变)或混合型相变(MPB 处),其铁电-铁电相变(三方-四方相变)为弥散性相变,可由成分或电场诱导。

3. PZNT 单晶以高的压电常量(d_{33} 最大达 2200pC/N)、高的机电耦合因数(K_{33} 最大达 0.94)、低的介电损耗($\tan \delta < 1\%$)和很小的应变滞后而使其压电性能显著超过同居里点的 PZT 系陶瓷可望成为新一代大频带宽度、高分辨率传感器材料。MPB 处或偏向三方相的 PZNT 单晶的压电性能最佳。三方相 PZNT 单晶的压电常量随切片方向而变化, <001> 向的 d_{33} 显著高于 <111> 向。从带宽和阻抗匹配来看,三方相单晶以大的 K_{33} 和电容率、低的介电损耗而适用作声阵列传感器,四方相单晶以大的 K_t 、小的电容率和介电损耗而适用作单个器件传感器。

4. <001> 切向的三方相 PZNT 单晶,因具有高的压电常量和介电击穿强度而使其电致伸缩应变比 PZT 和 PMNT 等压电与电致伸缩陶瓷高一个数量级且只有微小的应变滞后与介电损耗,可望成为重要的微驱动器材料。这种巨大的应变可能与电场诱导的三方-四

方相变有关.

5. 晶体生长、器件制作与性能测试等方面的研究有待深化, 有必要寻找新的能快速、稳定、批量生长优质 PZNT 单晶的生长方法以使 PZNT 单晶实用化. 在铁电相变的微观机制, 包括电畴结构在内的晶体缺陷对性能的影响及产生压电各向异性的结构基础等方面尚有许多需要探讨的问题.

参 考 文 献

- 1 Yamamoto T, Terashima Y. *Jpn. Appl. Phys.*, 1992, **31**: 3252-3256
- 2 Nomura S, et al. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1969, **27**: 262
- 3 Takenaka T, et al. *Ferroelectrics*, 1992, **134**: 133-138
- 4 Isupov V A, et al. *Soviet Phys. Tech. Phys.*, 1956, **1**: 1846-1849
- 5 Smolenskii G A. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1970, **28**: 26-31
- 6 Chang Z P, et al. *6th Proc. IEEE int. Symp. Appl. Ferroelectrics*, 1986. 482-484
- 7 Shrout T R, Halliyal A. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1987, **66**: 704-711
- 8 Bokov V A, et al. *Soviet Physics-Solid State*, 1961, **2**: 2428-2430
- 9 Sasaki H, Hayakawa S. Growth of single crystal of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and its properties; The 11th Annual Meeting of Symposium on Synthetic Minerals, Sendai, Japan, October 1966
- 10 Yokomizo Y, et al. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1970, **28**: 1278-1284
- 11 Kuwata J, et al. *Ferroelectrics*, 1981, **37**: 579-582
- 12 Mulvihill M L, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, **35**: 3981-3990
- 13 Kuwata J, Uchino K, Nomura S. *Ferroelectrics*, 1979, **22**: 863-866
- 14 Matsuo Y, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1969, **52**: 516-517
- 15 Kobayashi T, et al. *Jpn. Appl. Phys.*, 1997. 36
- 16 Jang H M, et al. *J. Am. Ceram. Soc.* 1992, **75**: 82-88
- 17 Krainik N N, et al. *Soviet Physics-Solid State*, 1971, **12**: 1885-1887
- 18 Halliyal A, et al. Stabilization of perovskite phase and dielectric properties of ceramics in the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - BaTiO_3 system, unpublished work
- 19 Belsick J, Thesis B S. *Pennsylvania State University*, 1986
- 20 Nomura S, Arima H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1977, **11**: 358-362
- 21 Hanh L, Nomura S. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1976, **15**: 1059-1064
- 22 Jaffe B, et al. *Piezoelectric Ceramics*, Academic, New York, 1971. 237-242
- 23 Lanagan M, Anderson D, Moffatt D. unpublished work
- 24 Kuwata J, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1982, **21**: 1298-1305
- 25 Park S E, Shrout T R. *IEEE Trans. on Ultrasonic, Ferroelectric and Frequency Control*, 1997, **5**: 1140-1147
- 26 Park S E, Shrout T R. *Relaxor based ferroelectric single crystals for electro-mechanical actuators*, to be published
- 27 Park S E, et al. *Relaxor-based single crystal materials for ultrasonic transducer application*, to be published in *Innovations in Materials Research*.
- 28 Arora A K, et al. *Ferroelectrics*, 1992, **132**: 9-25
- 29 Nye J F. *Physical Properties of Crystals*. Oxford University Press. Oxford: Clarendon Press, 1957

- 30 Berlincourt D A, *et al. Piezoelectric and piezomagnetic materials and their function in transducers*, New York: Academic Press, 1964, p169 in *Physical Acoustics*, Volume 1A, edited by Mason W P
- 31 Wi S K, Kim H G. *Ferroelectrics*, 1992, **132**: 225-232
- 32 Park J H, *et al. Mater. Res. Bull.*, 1995, **30**: 435-441
- 33 Kumar U, *et al. J. Am. Ceram. Soc.* 1992, **75**: 2155-2164
- 34 Nomura S, Uchino K. *Ferroelectrics*, 1982, **41**: 1117-1132
- 35 Kumar U, *et al. Modified lead zinc niobate ceramic electrostrictor for micropositioner applications, p633-636 in Proceedings of Sixth IEEE Symposium on Applications of Ferroelectrics. Lehigh University, Bethlehem, PA, 1986*

Progress in Studies on Fabrication and Properties of PZNT Relaxor Ferroelectrics

XU Gui-Sheng LUO Hao-Su QI Zhen-Yi XU Hai-Qing YIN Zhi-Wen

*(Laboratory of Functional Inorganic Materials, Chinese Academy of Sciences, Shanghai Institute of
Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)*

Abstract

The present paper reviews the recent progress in studies on fabrication and dielectric piezoelectric and electrostrictive properties of relaxor ferroelectric PZNT. The dominant method of fabrication of PZNT is the PbO flux method at high temperature, by which the single crystals with size of 40mm have been grown. Studies on their dielectric properties indicated that the behavior of phase transition of PZNT crystals would vary from diffused, mixed to first order transition type with the increase of PT concentration. The rhombohedral-tetragonal ferroelectric phase transition is also diffused which can be induced by composition or electric field. Single crystals with their composition at MPB or in the rhombohedral phase region near MPB have extremely strong piezoelectric properties. The $\langle 001 \rangle$ oriented rhombohedral and tetragonal crystals are respectively suitable for acoustic arrays and single element sensors and actuators with broader bandwidth, improved sensitivity and optimum impedance matching. Crystallographically, high strains are achieved for $\langle 001 \rangle$ oriented rhombohedral crystals and their levels reach an order of magnitude of those available from conventional piezoelectric and electrostrictive ceramics such as PZT series and PMNT ceramics, which make these crystals as promising candidates for high performance solid actuators.

Key words PZNT, single crystals, piezoelectric properties, electrostrictive strains