

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:4990451 和 19673005)及教育部高等学校博士学科点专项科研基金资助项目。

## 参 考 文 献

- 1 Vasyliunas V M. Theoretical models of magnetic field line merging. *Rev Geophys Space Phys*. 1975, 13: 303
- 2 Priest E R, Forbes T G. New models for fast steady state magnetic reconnection. *JGR*. 1992, 97: 16757
- 3 Kopp R A, Pneuman G W. Magnetic reconnection in the corona and the loop prominence phenomenon. *Solar Phys*. 1976, 50: 85
- 4 Yokoyama T, Shibata K. Magnetic reconnection as the origin of X-ray jets and H $\alpha$  surges on the Sun. *Nature*. 1995, 375: 42
- 5 Priest E R, Foley C R, Heyvaerts J, et al. Nature of the heating mechanism for the diffuse solar corona. *Nature*. 1998, 393: 545
- 6 陈鹏飞, 方 成. 太阳大气中磁重联的数值拟. *天文学进展*, 1999.
- 7 陈鹏飞, 方 成, 唐玉华, 等. 太阳大气中自发磁重联的数值拟(II). *天文学报*, 1998, 39(4): 381
- 8 Hu Y Q. A multistep implicit scheme for time-dependent 2-dimensional MHD flows. *J Comput Phys*. 1989, 84: 441
- 9 Roache P J. *Computational Fluid Dynamics*. New Mexico: Hemmosa Publishers, 1972. 278
- 10 Chen P F, Fang C, Tang Y H, et al. Simulation of magnetic reconnection with heat conduction. *ApJ*. 1999, 513: 516  
(1999-01-15 收稿, 1999-09-01 收修改稿)

## 新型弛豫型铁电单晶 PMNT 的铁电与压电性能

许桂生<sup>①②</sup> 罗豪<sup>①</sup> 王评初<sup>①</sup> 徐海清<sup>①</sup> 殷之文<sup>①</sup>

①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 201800; ②湘潭工学院, 湘潭 411201

**摘要** 用改进的 Bridgman 法生长出尺寸达  $\phi 40 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$  的新型弛豫型铁电单晶 PMNT. 对其铁电、压电性能表征研究表明, 该晶体的性能随组分与切型变化. (001)切型的 PMNT76/24 单晶的介电常数  $\epsilon$  为 3 400 左右, 介电损耗  $\tan \delta < 0.7\%$ , 压电常量  $d_{33}$  达到 980 pC/N, 机电耦合因数  $k_1$  为 0.55,  $T_c$  约为  $110^\circ\text{C}$ . (001)切型的 PMNT 67/33 单晶的  $\epsilon$  达 5 300 左右,  $\tan \delta < 0.6\%$ ,  $d_{33}$  最大达 3 000 pC/N,  $k_1$  达 0.64,  $k_{33}$  达 0.93,  $T_c$  约为  $150^\circ\text{C}$ . (110)与(111)切型的压电性能远低于(001)切型. 用此法生长的三方相的 PMNT 单晶的压电性能超过传统的高温溶液法, 且其  $k_1$  值亦大于三方相的 PZNT 单晶. PMNT 单晶的铁电与压电性能尚存在一定的波动, 这与晶体成分均匀性与单畴化程度等因素有关.

**关键词** 弛豫型铁电体 单晶 PMNT 压电性能 铁电性能

一种图象分辨率与频带宽度大为提高的 B 型超声成像仪即将问世, 这当归功于其探头材料的重大更新, 即新型弛豫型铁电单晶  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PMNT) 与  $(1-y)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-y\text{PbTiO}_3$  (PZNT) 对现用 PZT 系压电陶瓷的取代. 这些单晶压电性能与电致伸缩性能的巨大提高标志着一次激动人心的突破, 国际铁电界对之高度关注<sup>[1]</sup>. 它们在工业无损探伤, 声纳与固体微驱动器等方面也可能获得重大应用.

PMNT 晶体是一种具有 ABO<sub>3</sub> 型复合钙钛矿结构、生长难度大的固溶体晶体. 生长此种单晶的报道较少, 所用的方法为泡生法<sup>[2]</sup> 与高温溶液法<sup>[3-9]</sup>, 而以后者为主. 用高温溶液法生长出来的 PMNT 单晶的最佳压电性能为:  $d_{33}$  为 1 500 pC/N,  $\epsilon$  为 4 000<sup>[4]</sup>,  $\tan \delta$  为 0.014,  $k_1$  为 0.568,  $k_{33}$  为 0.923<sup>[5]</sup>. 这些性能与用同样方法生长的 PZNT 的性能相比, 仍有差距, 如后者的  $d_{33}$  最大达 2 500 pC/N<sup>[6]</sup>. 尽管 PZNT 单晶的压电性能非常优异, 但以往晶体生长实验表明其生

长难度较大.

就PZNT晶体的生长而言, 某些问题仍未解决. 由于PZNT的热稳定性较差<sup>[7]</sup>, 只是在有助熔剂如PbO的条件下或在高压下, 才能以稳态或亚稳态生长<sup>[8, 9]</sup>, 故其生长方法中多离不开助熔剂PbO, 如以PbO为助熔剂的高温溶液法<sup>[6, 10, 11]</sup>或加PbO的Bridgman法<sup>[12]</sup>. 生长PMNT与PZNT的高温溶液法由于采取的是无籽晶生长, 要放大晶体尺寸比较困难, 另在控制晶体缺陷上仍有不足<sup>[13]</sup>. 在生长PZNT单晶所用的Bridgman法中, 大量添加了PbO熔剂, 其含量达溶液的55%(摩尔分数), 该生长方法在成分均匀性上, 以至性能稳定性上存在的问题又比较突出<sup>[12]</sup>. 可以推知, 当在Bridgman中使用较多的PbO熔剂后, 溶液的过饱和度与结晶温度将随坩埚下降而变化, 这给保持固液界面形状与位置的稳定带来困难. 因此有必要寻找更适宜的生长方法来生长PZNT, PMNT这类单晶.

为了克服以往生长方法的缺陷, 我们采用一种改进的Bridgman法来生长PMNT单晶. 该方法主要在以下方面作了改进. (1) 采用晶种, 以有效地控制自发成核, 并通过几何淘汰方式较快地扩大单晶的尺寸; (2) 以PbO, MgO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及TiO<sub>2</sub>为初始原料, 将它们预合成为PMNT粉体, 以提高晶体的成分均匀性; (3) 直接采用PMNT熔体, 而不添加过量的PbO作熔剂, 使得在铂金坩埚下降过程中, 晶体的结晶温度及固液界面的形状与位置几乎不变, 这是用Bridgman法生长高完整性优质单晶的关键; (4) 设法抑制PbO的挥发及铂金坩埚的泄漏. 由于PbO对Pt坩埚的腐蚀作用, 容易发生坩埚泄漏现象. 本文将对用此法生长出来的PMNT单晶的压电与机电耦合性能进行报道与评价, 并对影响铁电性能波动的因素进行初步探讨, 为实现材料结构调制与性能优化提供参考.

## 1 晶体生长与实验

采用一种改进的Bridgman法进行PMNT单晶生长. PMNT晶体的成分设计为PMNT76/24~PMNT65/35, 即位于PMN-PT假二元体系的准同型相界MPB附近, 以得到最佳的压电性能. 尺寸达 $\phi 40\text{mm} \times 80\text{mm}$ 的完整单晶已由此生长出来.

对生长出来的PMNT单晶使用粉末XRD确定晶体结构; 用X射线单晶定向仪, 结合XRD进行单晶定向. 将晶体磨制成光、薄片, 使用光学显微镜进行电畴结构与缺陷结构的显微观察; 用X射线荧光光谱法分析其化学成分; 铁电、压电性能的测试使用厚度为0.3~0.5 mm、宽度为10~20 mm、宽厚比大于10的方片, 极化电场为10 kV/cm. 用HP4192A阻抗分析仪测定介电性能, 测试频率为100 Hz~100 kHz, 用Sawyer-Tower系统在频率为1 Hz的电场下测量P-E电滞回线, 用Burlincourt型准静态 $d_{33}$ 仪( $f \approx 55$  Hz)测定压电应变常量 $d_{33}$ ; 对于标准尺寸样品, 用谐振-反谐振法测定厚度伸缩振动机电耦合因数 $k_t$ 与长度伸缩振动机电耦合因数 $k_{33}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 铁电性能

PMNT76/24单晶的电滞回线反映出其矫顽场 $E_c$ 为1.8 kV/cm, 剩余极化 $P_r$ 为22.5  $\mu\text{m}/\text{cm}^2$ . 对其介电性能的测试表明, 它们的室温介电常数 $\epsilon_{RT}$ 为3 400左右, 峰值介电常数 $\epsilon_{\text{max}}$ 为29 000, 介电损耗 $\tan \delta < 0.7\%$ , 其高温介电峰有一定的宽度, 峰温 $T_m$ 为110  $^{\circ}\text{C}$ 左右, 介电常数具有一定的频率色散(图1).

PMNT67/33单晶的电滞回线表明, 其 $E_c=3.5$  kV/cm,  $P_r=31$   $\mu\text{m}/\text{cm}^2$ , 室温介电常数 $\epsilon_{RT}$

为 5 300 左右, 介电损耗  $\tan \delta$  低于 0.6%。其高温介电峰宽相对较 PMNT76/24 晶体小, 峰值介电常数  $\epsilon_{\max}$  为 32 000 左右,  $T_m$  为 150 °C 左右, 介电色散仍然可见。该单晶的介温曲线还显示出 60 °C 左右 ( $T_{R-T}$ ) 存在一低温峰, 该峰相当于三方-四方相变(图 2)。

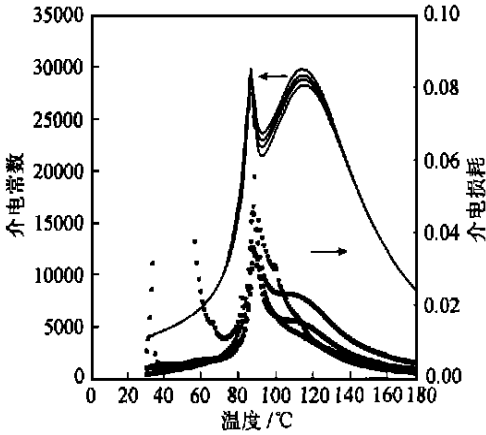


图 1 已极化的 PMNT76/24 单晶的介电常数及介电损耗与温度的关系  
频率 100 Hz ~ 100 kHz

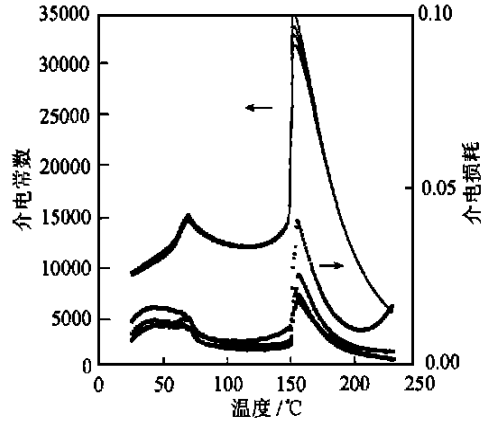


图 2 已极化的 PMNT67/33 单晶的介电常数及介电损耗与温度的关系  
频率 100 Hz ~ 100 kHz

PMNT65/35 单晶的  $E_s$ ,  $P_r$  进一步提高, 分别达到 3.6 kV/cm 和 33  $\mu\text{m}/\text{cm}^2$ 。其电容与温度关系曲线显示它的高温峰是比较尖锐的, 其  $T_m$  约为 170 °C(图 3)。

由上可知, PMNT 晶体的铁电性能位于典型的弛豫铁电体与普通铁电体之间, 且随  $\text{PbTiO}_3$  的增加, 其铁电性能向普通铁电体方向移动, 与此同时, PMNT 晶体的 Curie 温度逐渐升高。

### 2.2 压电性能

用改进的 Bridgman 法生长的 PMNT76/24 单晶 (001) 切片的压电常量  $d_{33}$  一般变化于 760 ~ 980 pC/N, 机电耦合因数  $k_t$  为 0.55。对于成分更接近 MBP 的 PMNT67/33 单晶, 其 (001) 切片的压电常量  $d_{33}$  多数在 1 800 ~ 2 400 pC/N 左右, 其最大值可达 3 000 pC/N, 该方向的机电耦合因数  $k_t$  一般为 0.62 ~ 0.64, 其  $k_{33}$  可达 0.93。PMNT67/33 单晶其他方向切片的  $d_{33}$  值比较低, (111) 与 (110) 切片的  $d_{33}$  分别为 130 和 590 pC/N。PMNT65/35 单晶的 (111) 切片的  $d_{33}$  为 500 pC/N。由此可见, 晶体压电性能是强烈依赖切片方向的。

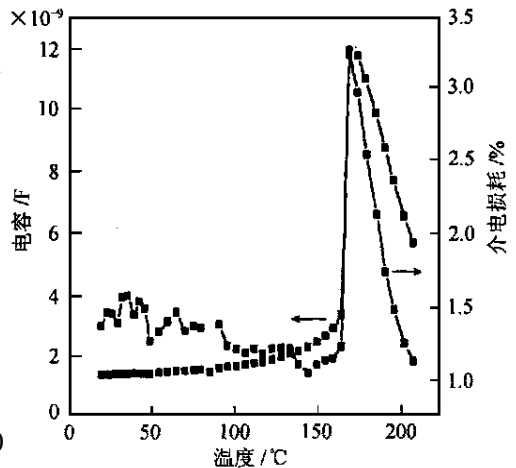


图 3 已极化的 PMNT65/35 单晶的电容及介电损耗与温度的关系  
频率 1 kHz

可以看出, 用我们的方法生长的 PMNT 单晶, 尤其是 PMNT67/33 单晶的压电性能是十分优异的, 其  $d_{33}$  值达到 PZT 系压电陶瓷的 4 ~ 5 倍,  $k_{33}$  也非常高, 加上其低的机械品质因数 ( $Q_m$  为

55左右),因此这种单晶适合用于宽带超声换能器,并能使器件的带宽进一步增大. PMNT67/33单晶所具有的高介电常数则有利于声阵列换能器与50Ω标准电子线路的阻抗匹配.

从性能比较可知,使用改进的 Bridgman 法生长的 PMNT 单晶的压电性能超过高温溶液法<sup>4,5</sup>,这可能意味着这种新方法对晶体成分与结构缺陷的控制优于传统方法.另一方面,我们注意到,三方相 PMNT 单晶,尤其是 PMNT67/33 单晶除了  $k_{33}$  很高外,其  $k_t$  值也是相当大的.这与三方相的 PZNT 单晶是不同的,后者的  $k_{33}$  也很高,最大可达 0.94,但它的  $k_t$  却相对较低(不超过 0.5),只是四方相的 PZNT89/11 的  $k_t$  较高,达 0.63<sup>3</sup>.

### 2.3 铁电、压电性能波动

用 Bridgman 法生长的 PMNT 单晶的铁电、压电性能总体仍有一定的波动.以 PMNT67/33 晶体为例,其室温介电常数  $\epsilon_{RT}$  可在 4 500~6 000 范围内变化,  $T_m$  为 148~156℃,  $T_{R-T}$  为 50~60℃.不过这种波动的幅度较 PZNT 单晶已明显减小了,后者的  $T_{R-T}$  可由 48℃ 变化至 103℃,波动幅度达 55℃<sup>[12]</sup>.

PMNT 的压电性能也有一定的波动. PMNT67/33 单晶的  $d_{33}$  低至 1 600 pC/N, 高至 3 000 pC/N. PMNT76/24 单晶的  $d_{33}$  的变化幅度约为 200 pC/N.

晶体成分波动是引起铁电、压电性能不稳定的一个比较重要的原因.晶体成分对铁电、压电性能的影响从 PMNT67/33 与 PMNT76/24 两种晶体的比较就能看出,如前者的压电常量  $d_{33}$  是后者的 3 倍.对于 PMN-PT 固熔体系,即使采用熔体生长法,宏观分凝作用仍然存在.表 1 列出了 PMNT76/24 单晶的 X 射线荧光分析结果,样品 1~4 是垂直晶体生长方向所作的厚为 1 cm 的切片,它们距籽晶端部的距离分别为 1, 2, 3, 4 cm.可以看出,实际晶体成分偏离理论成分或熔体成分,如 TiO<sub>2</sub> 的分凝系数小于 1,约为 0.95. TiO<sub>2</sub> 的宏观分凝会引起  $T_m$ ,  $T_{R-T}$ ,  $\epsilon$  及  $d_{33}$  的变化. PMNT67/33 单晶的压电性能的波动比 PMNT76/24 明显大,这可能是由于 PMNT67/33 单晶距 MPB 太近引起的.  $d_{33}$  对 MPB 处成分的敏感非常大,此时成分的微小起伏可能引起  $d_{33}$  大的变化.

表 1 PMNT76/24 单晶的 X 射线荧光分析结果

样品	摩尔分数/%			
	PbO	MgO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
1	102.38	24.33	25.87	22.12
2	100.76	25.33	25.36	23.23
3	100.85	25.59	25.50	22.73
4	101.42	25.17	25.47	22.62
理论值	100.00	25.33	25.33	24.00

单畴化程度对材料的压电效应影响很大,单晶如未完全单畴化,因存在多个自发极化方向,这些不同方向的压电效应相互间有一定程度的抵销,致使总体压电效应弱化.我们发现同一块样品中  $d_{33}$  的异常低值区多位于切片的边缘或宏观缺陷(包裹体或亚晶界)处.当剥离已极化样的金膜后,在光学显微镜下观察,发现在这些异常区仍然存在较清晰的电畴结构,其形态与极化前样品非常相似,说明在这些区域没有实现单畴化.电畴在样品边缘的残留(图 4)反映了电畴在极化过程中的运动是由内向外进行的.由于电畴密度在宏观缺陷处的陡增及缺陷对电畴的“钉扎效应”,因此在这些区域的单畴化难度显著增大.

Pb 对 X 射线的吸受较强烈, 这对单晶定向精度有一定影响. 但更为重要的是, 由于晶体压电性能强烈依赖切片方向, 晶体中存在的位错, 如小角晶界定会引起压电性能的波动, 对之需要进一步的研究.

### 3 结论

对用改进的 Bridgman 法生长出来的弛豫型铁电单晶 PMNT 进行的铁电、压电性能表征研究可得出以下结论: (1) 此方法可以生长出铁电、压电性能优异的 PMNT 单晶, 其性能指标不仅显著超过 PZT 系压电陶瓷, 而且超过高温溶液法生长的同种单晶. (2) PMNT76/24 单晶的介电常数  $\epsilon$  为 3 400 左右, 介电损耗  $\tan \delta < 0.7\%$ , (001) 向切片的压电常数  $d_{33}$  达到 980 pC/N, 机电耦合因数  $k_1$  为 0.55,  $T_c$  约为  $110^\circ\text{C}$ . (3) PMNT 67/33 单晶的  $\epsilon$  达 5 300 左右,  $\tan \delta < 0.6\%$ ,  $T_c$  约为  $150^\circ\text{C}$ ,  $d_{33}$  最大达 3 000 pC/N, 其机电耦合因数  $k_t$ ,  $k_{33}$  都非常大,  $k_t$  达 0.64,  $k_{33}$  达 0.93. 其  $k_t$  明显超过三方相的 PZNT 单晶. (4) PMNT 单晶的铁电性能与压电性能尚存在一定的波动, 这与晶体成分起伏、单畴化程度等因素有关.



图 4 PMNT67/33 单晶在单畴化程度不高时, 于晶片边缘残存的  $71^\circ$  (或  $109^\circ$ ) 电畴结构透射光显微镜下观察

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 59995520)重大资助项目.

### 参 考 文 献

- 1 Service R E. Shape-changing crystals get shiftier. *Science*, 1997, 275: 1878
- 2 Bonner W A, Van Uitert L G. Growth of single crystals of  $\text{Pb}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$  by the Kyropoulos technique. *Mat Res Bull*, 1967, 2: 131~134
- 3 Ye Z G, Tissot P, Schmid H. Pseudo-binary  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbO}$  phase diagram and crystal growth of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  [PMN]. *Mat Res Bull*, 1990, 25: 739~748
- 4 Shrout T R, Chang Z P, Kim N, et al. Dielectric behavior of single crystals near the  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $(x)\text{PbTiO}_3$  morphotropic phase boundary. *Ferroelectric Lett*, 1990, 12: 63~69
- 5 Park S E, Shrout T R. Characteristics of relaxor-based piezoelectric single crystals for ultrasonic transducers. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 1997, 44(5): 1140~1147
- 6 Park S E, Shrout T R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals. *J Appl Phys*, 1997, 82(4): 1804~1811
- 7 Jang H M, Oh S H, Moon J H. Thermodynamic stability and mechanisms of formation and decomposition of perovskite  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  prepared by the  $\text{PbO}$  flux method. *J Am Ceram Soc*, 1992, 75: 82~88
- 8 Mulvihill M L, Park S E, Risch G, et al. The role of processing variables in the flux growth of lead zinc niobate-lead titanate relaxor ferroelectric single crystals. *Jpn J Appl Phys*, 1996, 35(7): 3981~3990
- 9 Matsuo Y, Sasaki H, Hayakawa S, et al. High-pressure synthesis of perovskite-type  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ . *J Am Ceram Soc*, 1969, 52: 516~517
- 10 Kuwata J, Uchino W, Nomura S. Phase transitions in the  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  system. *Ferroelectrics*, 1981, 37: 579~582
- 11 Kobayashi T, Shimanuki S, Saitoh S, et al. Improved growth of large lead zinc titanate piezoelectric single crystals for medical ultrasonic transducers. *Jpn J Appl Phys*, 1997, 36(9B): 6035~6038
- 12 Shimanuki S, Saito S, Yamashita Y. Single crystal of the  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  system grown by the vertical Bridgman method and its characterization. *Jpn J Appl Phys*, 1998, 37(6A): 3382~3385
- 13 Park S E, Mulvihill M L, Risch G, et al. The effect of growth conditions on the dielectric properties of  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  single crystals. *Jpn J Appl Phys*, 1997, 36(3A): 1154

(1999-01-19 收稿, 1999-07-13 收修改稿)