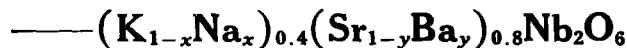


## 钨青铜结构的新的铁电单晶



陈焕鑫 许煜寰

(山东大学晶体学研究所) (中山大学物理系)

1981年8月20日收到

### 一、引言

人们对具有钨青铜结构的铌酸盐族已经进行了多年的研究<sup>[1-3]</sup>。为数不少的钨青铜铌酸盐属于铁电体。这些晶体较容易用恰克劳斯基(Czochralski)方法生长,它们的机械性能良好,熔点高,不溶于水,具有光学透明性,并且有优良的电光、非线性光学<sup>[4-8]</sup>或热释电性质<sup>[9,10]</sup>。这一类晶体已用作激光调制器、倍频器或红外探测器的材料。

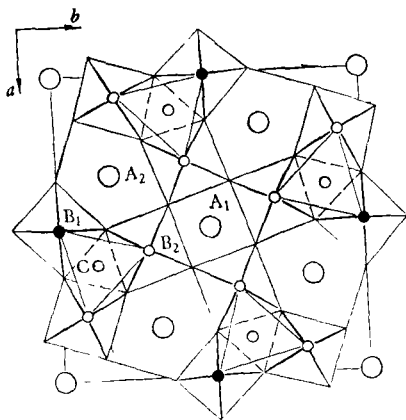


图1 钨青铜单胞四方晶系结构在(001)面上的投影

钨青铜结构是由氧八面体作骨架构成的。图1是一个四方晶系钨青铜结构的单胞沿c轴的投影。氧离子之间有五种空隙: A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C, 其结构填充公式为(A<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(A<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>4</sub>)(B<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(B<sub>2</sub>)<sub>8</sub>O<sub>30</sub>。这五种空隙均可以填充价数不同的阳离子,或可以部分地空着。对碱金属和碱土金

物理

属铌酸盐而言, B<sub>1</sub>与 B<sub>2</sub>由 Nb<sup>5+</sup>填充,而 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, C则由碱金属和碱土金属填充。例如铌酸钡钠(Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>),钡、钠离子刚好充满了 A<sub>1</sub>与 A<sub>2</sub>的位置。又如铌酸锶钡(Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>),锶、钡离子随机分布地填充了5/6的 A<sub>1</sub>与 A<sub>2</sub>位置,剩下的1/6 A位置则是空着的;通过调整填充阳离子的价数,有可能使 A位置被填满。

### 二、实验及结果

我们研制出一种新的钨青铜结构(A位填满型)铁电单晶—— $(K_{1-x}Na_x)_{0.4}(Sr_{1-y}Ba_y)_{0.8}Nb_2O_6$ ,其中  $x = 0.25$ ,  $y = 0.4$ 。这种单晶是用恰克劳斯基方法由熔体中生长出来的。原材料是试剂纯的金属氧化物和碳酸盐。原材料经充分混合之后,压成块,先在1300℃烧结24小时,使之充分反应合成铌酸盐。然后将烧结物置于铂坩锅中,在高频单晶炉内熔化,熔化温度略高于1500℃。典型的沿c轴等直径提拉条件为:籽晶转速25周/分,拉速3.5毫米/小时。生长出的单晶截面不小于1×1厘米<sup>2</sup>,长度约3厘米。在拉晶过程中,对晶体通以2—5毫安的直流电(坩锅为正极),并以约20℃/小时的速度对拉出的晶体降温退火,可以基本上克服晶体的开裂。长出的晶体具有规则的外形,是由四个主平面(a面)和12个次平面围成的四方柱体,柱体的主轴就是c轴。图2是晶体的外形照片(侧视和顶视)。

这种晶体不溶于水,呈无色(或极淡黄)透明,密度为5.3克/厘米<sup>3</sup>。晶体的机械性能良好,

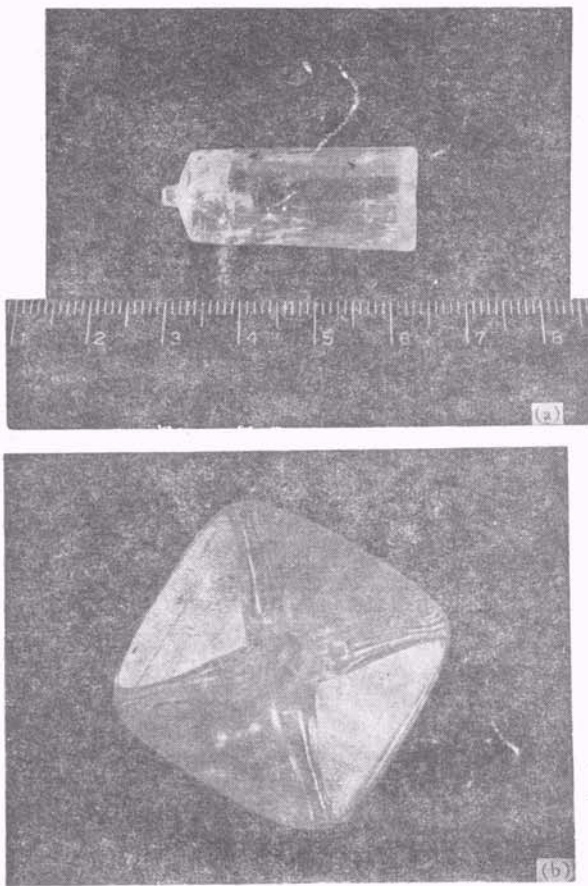


图2  $K_{0.2}Na_{0.2}Sr_{0.48}Ba_{0.32}Nb_2O_6$  晶体照片  
(a) 侧视, 标度为厘米; (b) 顶视, 呈四方棱锥形

维氏硬度在  $a$  方向为 750,  $c$  方向为 820.

对晶体的  $c$  切片抛光后作偏光显微镜观察, 室温时呈现出单轴晶的干涉花样,  $c$  轴为光轴。温度高于  $200^\circ\text{C}$  左右, 在偏光显微镜中的干涉花样开始消失。

X 射线粉末衍射实验测得室温时晶体的点群为  $4mm$ , 晶格参数  $a_0 = b_0 = 12.488 \pm 0.001$  埃,  $c_0 = 3.955 \pm 0.001$  埃。其单胞体积略大于未填满型钨青铜结构的铌酸锶钡单胞体积。温度高于  $200^\circ\text{C}$ , 晶体属四方晶系, 点群  $\frac{4}{m}$  mm.

由晶体中切出  $c$  切片和  $a$  切片 (大小约  $4 \times 4 \times 0.5$  毫米<sup>3</sup>), 经 600 号金刚砂研磨之后, 在两面溅射上金电极。在高于转变温度 ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ) 时, 对  $c$  切片加上 500 伏/毫米的直

流电场, 然后由高温带电冷却至室温, 使晶体单畴化。也可以在  $60^\circ\text{C}$  左右加上 1000 伏/毫米的直流电场, 极化半小时以上, 使之单畴化。对  $a$  切片和单畴化后的  $c$  切片测量低频 (1000 赫兹) 介电常数及介质损耗。室温 ( $25^\circ\text{C}$ ) 时相对介电常数  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 200$ , 介质损耗  $\text{tg } \delta = 0.005$ ;  $\epsilon_{11}^T/\epsilon_0 = 510$ ,  $\text{tg } \delta = 0.002$ 。

我们测量了低频相对介电常数随温度变化的曲线 (如图 3 所示)。并由多畴  $c$  片的  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  峰值定出相变温度  $T_c = 200 \pm 2^\circ\text{C}$ , 这时的  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  达到  $5 \times 10^4$ 。不论是  $c$  片或  $a$  片, 升温 and 降温测得的介电常数在  $T_c$  附近并不重合, 有明显的热滞后性, 可以判断这种晶体的顺电  $\rightleftharpoons$  铁电的相转变是一级相转变。另外, 单畴化的  $c$  片经升温超过  $T_c$  之后, 重又变为多畴晶体, 介电常数显著地增大。

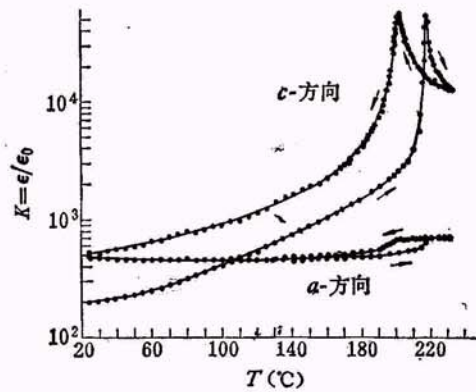


图3 相对介电常数对温度的变化曲线 (1000 赫)

晶体在室温时具有强铁电性。在  $c$  切片上加上低频 (0.04 赫) 的三角形交流电场, 用 Sawyer-Tower 电路观察到晶体的铁电滞后回线。电滞回线有蜕化现象, 这与铌酸锶钡晶体相似<sup>[11]</sup>。由刚极化后的  $c$  切片的回线第一个半周测出自发极化  $p_s$  约  $30 \times 10^{-2}$  库仑/米<sup>2</sup>。回线经几个循环之后, 剩余极化强度  $p_r$  约稳定在  $7 \times 10^{-2}$  库仑/米<sup>2</sup>。晶体的矫顽场强  $E_c$  约为 3 千伏/厘米。

这种晶体也具有较大的热释电效应, 室温附近热释电系数约为  $2.7 \times 10^{-8}$  库仑/厘米<sup>2</sup>·K, 与  $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$  晶体为同一数量级 (如图

4). 由于这种晶体的介电常数比铌酸锶钡要小, 所以有希望成为高频大面积应用的热释电材料。

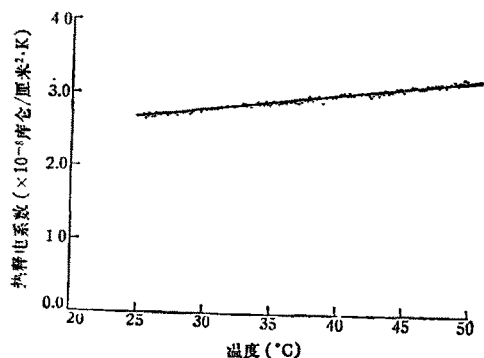


图4 室温附近的热释电系数

极化后的晶体具有压电效应, 由 Berlincourt (柏林柯特) 压电应变常数  $d_{33}$  仪测得压电系数  $d_{33} = 65 \times 10^{-12}$  库仑/牛顿。

这种晶体的光学、电光和压电方面的实验, 将另文发表。

我们感谢美国宾夕法尼亚州立大学材料研究所副所长 L.E. Cross 教授为我们提供仪器设备, 以及其他

方面对我们的帮助。我们也感谢该研究所的 Robert E. Newnham 教授以及 Thomas R. Shrout 博士对我们工作提出的有益建议。晶体化学成份的定量光谱分析是由 N. H. Suhr 博士替我们做的, 在此一并致谢。

### 参 考 文 献

- [1] 许煜寰, 铁电与压电材料, 科学出版社, (1978), 274—309.
- [2] G. Burns et al., *J. Phys. Soc. Japan*, 28 Suppl. (1970), 153.
- [3] Takuro Ikeda et al., *Japan. J. Appl. Phys.*, 10(1971), 987.
- [4] J. E. Gousic et al., *Appl. Phys. Lett.*, 11(1967), 269; 12(1968), 224, 306.
- [5] A. Watanabe et al., *J. Phys. Soc. Japan*, 28 Suppl. (1970), 93.
- [6] P. V. Lenzo, E. G. Spencer and A. A. Ballman, *Appl. Phys. Lett.*, 11(1967), 23.
- [7] Sadao Nomura et al., *Japan. J. Appl. Phys.*, 13(1974), 1185.
- [8] S. Sakamoto et al., *Appl. Phys. Lett.*, 22(1973), 429.
- [9] S. T. Liu and R. B. Maciolek, *J. Electronics Materials*, 4(1975), 91.
- [10] A. M. Glass, *J. Appl. Phys.*, 40(1969), 4699.
- [11] R. B. Maciolek and S. T. Liu, *J. Electronics Materials*, 2(1973), 191.



## 美国量子光学专家纳杜西来华讲学访问

应中国光学学会邀请, 美国费城 Drexel 大学物理系教授纳杜西 (L. M. Narducci) 于 8 月 21 日抵达北京。8 月 24 日至 9 月 12 日, 中国光学学会在中国科学院物理研究所举办了量子光学讲习班。纳杜西教授为讲习班开了布洛赫模型、光学双稳态、量子光学的数学方法、双光子放大和超荧光等五个专题讲座。

纳杜西教授具有丰富的教学经验, 为这次讲习班

做了许多准备工作, 事先就寄来了其中四个专题的讲义。他的讲学活动得到了来自全国各地四十几个单位光学领域科研和教学人员的好评。

纳杜西教授分别在北京、长春、上海和杭州进行了参观和学术交流活动, 并做了几个学术报告。他的讲学和访问, 对我国量子光学领域的科研和教学工作是很有益处的。

詹达三