

新型压电单晶 PMNT 的生长、性能及应用*

罗豪 徐海清 殷庆瑞 王评初 贺天厚 许桂生 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 201800)

摘要 通过对 PMN-PT 二元体系在高温下的相结构、相稳定性以及相图的研究,确立了 PMNT 单晶的生长方法,用 Bridgman 方法生长出了大尺寸高质量的 PMNT 单晶.目前制备的 PMNT 单晶尺寸达到 $\phi 40 \times 70\text{mm}$,晶片尺寸为 $20 \times 20 \times 1\text{mm}$,其主要性能为:介电常数 $\epsilon \sim 5000$,介电损耗 $\tan\delta < 0.9\%$,压电系数 $d_{33} > 1500\text{pC/N}$,机电耦合系数 $k_{33} \sim 94\%$.在准同型相界附近,PMNT 单晶的压电活性比较高,但其结构比较复杂,实际应用时应该考虑单晶的综合性能,生长组成略为离开相界的 PMNT 单晶.在扫描电声显微镜中,我们将 PMNT 单晶用于其压电换能器,明显提高了电声像的分辨率,充分显示出 PMNT 在超声成像、水声换能器以及高应变驱动器中有广泛的应用前景.

关键词 弛豫铁电单晶,高温相图, Bridgman 方法,压电性能

THE GROWTH, PROPERTIES AND APPLICATIONS OF PMNT, A NEW PIEZOCRYSTAL

LUO Hao-Su XU Hai-Qing YIN Qing-Rui WANG Ping-Chu

HE Tian-Hou XU Gui-Sheng YIN Zhi-Wen

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract A feasible method to grow high-quality large PMNT single crystals by the modified Bridgman technique has been set up on the basis of studies of the phase structure, phase stability and phase diagram of the PMN-PT binary system at high temperature. Single crystals have been grown with a boule size of $\phi 40 \times 70\text{mm}$ and plate size of $20 \times 20 \times 1\text{mm}^3$. The dielectric constant ϵ is ~ 5000 , loss $\tan\delta < 0.9\%$, piezoelectric constant $d_{33} > 1500\text{pC/N}$, and coupling $k_{33} \sim 94\%$. The crystals have great piezoelectric activity and unstable properties at a composition near the MPB where the crystal structure is very complex, so growth should take place far from the MPB. The single crystals have been successfully used in transducers for scanning electron acoustic microscopes, with clear improvement in the resolution of the electron acoustic images. These results indicate that PMNT single crystals are promising for applications in medical ultrasonic imaging, sonar transducers and high strain actuators.

Key words relaxor-based single crystals, phase diagram at high temperature, Bridgman method, piezoelectric property

1 引言

具有复合钙钛矿结构的新型压电单晶 $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - (1-x)\text{PbTiO}_3$ (略为 PMNT) 和 $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3(1-x)\text{PbTiO}_3$ (略为 PZNT),是由弛豫铁电体 $A(\text{B}_1\text{B}_2)\text{O}_3$ 和 PbTiO_3 所形成的固溶体单晶.由于其化学组分复杂,制备时容易偏离化学计量,并且容易形成多种焦绿石相,所以单晶生长比较困难.虽然在 1980 年人们用助熔剂方法制备出了 PZNT 和 PZNT 单晶,发现他们具有非常好的压电性能,但是由于单晶生长的困难,该项研究进展不大.

近年来,大尺寸高质量弛豫铁电单晶 PMNT 和 PZNT 的生长成功,是无机功能材料领域里的一项重大突破.国际著名的 Science 和 Nature 杂志,分别在 1997 年 3 月和 2000 年 1 月介绍了这一研究结果^[1,2].弛豫铁电单晶 PMNT 的压电系数 d_{33} 、机电耦合系数 k_{33} 比通常为 600pC/N 和 70% 左右的 PZT 压电陶瓷要高出许多,分别达到 2000pC/N 和 92% 以上,其应变量比通常所用的压电陶瓷高出一个数量

* 国家自然科学基金重大项目(批准号:59995520);国家自然科学基金(批准号:59872048)资助项目;上海市科学技术发展基金国际合作项目(批准号:005207015)

2001-06-20 收到初稿,2001-08-03 修回

级,达到了 1.7%.

新型压电单晶的优异性能,使得它可以替代传统的压电陶瓷,在声探测、超声成像、高应变驱动器 etc 电声转化器件上得到广泛的应用.为此,美、日等国看好弛豫铁电单晶的应用前景,近年来已投入了大量研究经费,进行此类单晶的制备研究,以及相关的医用 B 超探头等方面的研究.美国军方也非常重视有关新型压电单晶的研究.1997 年 5 月,美国海军研究办公室(ONR)举行了压电单晶发展计划研讨会.1998 年 7 月,美国国防尖端研究项目署(DARPA)举行了压电单晶研究队伍组织的研讨会,大力度地资助了有关新型压电单晶的制备及其应用研究.他们希望尽快用新型压电单晶代替目前常用的压电陶瓷,发展新一代的声系统中的水声换能器,以期在海军的声纳系统中得到首先的应用.

我们利用本所多年来在铁电陶瓷制备和晶体生长技术方面的研究积累,于 1996 年开始,在国际上率先用 Bridgman 方法直接从熔体中生长出了大尺寸、高质量的 PMNT 单晶^[3].几年来的研究表明,用 Bridgman 方法可以生长出比较好的 PMNT 单晶^[4-7].这种方法在大尺寸、定向生长、规模化等方面比传统的溶剂法具有较大的优势.

我们在单晶生长和性能研究的基础上,积极开展了 PMNT 单晶的应用研究.成功地制备出了在扫描电声显微镜中的 PMNT 单晶压电换能器,使探测器的电声信号幅度有显著提高,明显提高了电声像的分辨率^[8].同时,我们也在和国内外有关单位合作,进行 PMNT 单晶用于医用 B 型超声换能器、高应变驱动器等应用方面的研究.本文主要介绍我们在弛豫铁电单晶 PMNT 方面的研究结果.

2 单晶生长中的基础问题研究

我们用差热分析(DTA)、热重分析(TGA)以及 X 射线衍射分析(XRD)方法对 PMN-xPT 二元系统在高温下的相结构、相稳定性进行了分析研究.实验结果表明,高温下 PMN-PT 熔体中,虽然组分 PbO 的挥发比较大,但是在封闭系统中,其钙钛矿结构能够稳定存在.在相界附近,其固溶体开始熔化的温度约为 1285℃.通过对不同组分的熔化温度和结晶温度的测量,我们初步得到了在封闭体系中 PMN-PT 二元系统的高温相图(图 1).

通过对 PMN-PT 的相结构、相稳定性进行分析研究,我们选择了改进的 Bridgman 方法,直接从熔体

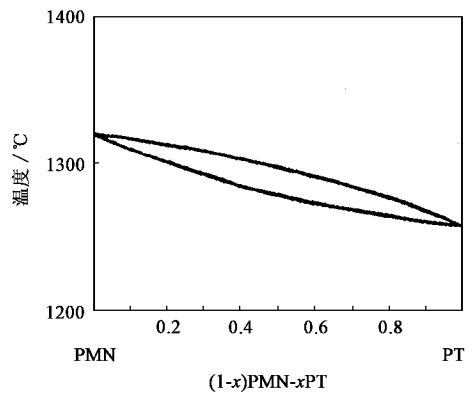


图 1 PMN-PT 二元体系的高温相图



中成功地生长了大尺寸高质量的 PMNT 单晶.目前,我们已经能够生长出晶体尺寸 $\phi 40 \times 70\text{mm}$,晶片尺寸为 $20 \times 20 \times 1\text{mm}$ 的 PMNT 单晶(图 2),其主要性能为:机电耦合系数 $k_{33} \sim 94\%$, $\tan\delta < 0.9\%$, $d_{33} > 1500\text{pC/N}$.

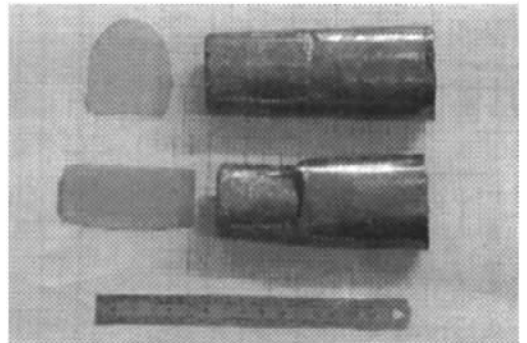


图 2 PMNT 的单晶尺寸 $\phi 40 \times 70\text{mm}$ 和晶片尺寸 $20 \times 20\text{mm}^2$

由图 1 可知,在 PMNT 固溶体单晶生长中,存在着组分分凝.在生长出来的 PMNT 晶体柱中,沿生长方向组分 PbTiO_3 (简称为 PT)的含量不断增加.我们用 PW2404X 射线荧光光谱仪测定了 PMNT 单晶不同部位的成分变化,结果表明,在准同型相界附近,PMNT 晶体中 PT 组分的有效分凝系数 k_{eff} 为 95%,即

$$k_{\text{eff}} = C_s / C_l(\infty) \approx 95\%$$

其中 C_s 为晶体中 PbTiO_3 的摩尔浓度, $C_l(\infty)$ 为熔体在远离生长的浓度边界层中 PT 的摩尔浓度.

PMNT 单晶中成分的变化也会影响到其介电和压电性能的变化,影响到生长单晶性能的均匀性.我们从大小为 $\phi 40 \times 70\text{mm}$ 的 PMNT67/33 晶体中,切割出 $15 \times 15 \times 1\text{mm}^3$ 的晶片,对其不同部位的晶片以及不同晶体中得到的晶片进行了性能表征,主要性能变化列于表 1 表中比较了早期和近期的结果.当然

这些变化,不完全是成分的变化所造成的,实际还包 括了晶片极化的完整性以及缺陷的影响.

表 1 两批不同 PMNT 单晶片的性能比较(极化后 10 片 PMNT 的测量结果)

	尺寸 > 15 × 15mm	早期结果			近期结果		
		ϵ	k_t	$T_c/^\circ\text{C}$	ϵ	k_t	$T_c/^\circ\text{C}$
晶片之间	平均值	4200	0.595	148	4600	0.605	146
	偏差	± 15%	± 2.5%	± 6%	± 12%	± 1.5%	± 4%
晶片之内	平均值	4200	0.595	148	4800	0.61	146
	偏差	± 13%	± 2%	± 5%	< ± 9%	± 1%	± 1%

3 PMNT 单晶的结构与性能研究

(1 - x)PMN - xPT 陶瓷的结构研究表明,PMNT 的三方相和四方相交的准同型相界, x 约为 35%. 室温下,PMNT67/33 晶体为三方结构,具有铁电性能,其自发极化方向为 [111]. 但是和其他铁电体不同,PMNT 单晶压电性能比较强的方向不是自发极化方向,而是在 [001] 方向上(见表 2).

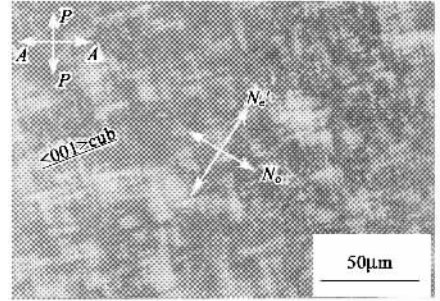
表 2 不同取向的 PMNT67/33 单晶的性能比较

晶面	ϵ	$\tan\delta/\%$	k_t	$d_{33}/\text{pC/N}$
(001)	5300	0.6	0.62	2000
(110)	3700	0.8	0.51	590
(111)	910	1.1	0.42	130

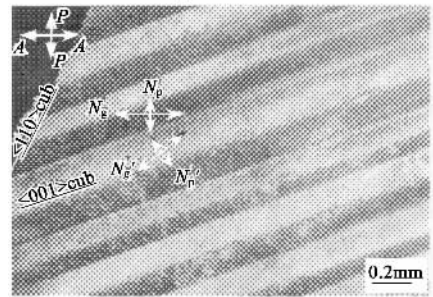
Huaxiang Fu 和 Ronald E. Cohen 用第一性原理计算后得出结果^[2],由于弛豫铁电体 PMNT, PZNT 单晶,在 [001] 方向施加比较低的电场时,晶体的极化方向会从 [111] 向 [001] 方向旋转,使得弛豫铁电单晶 PMNT 和 PZNT 在 [001] 方向上有比较高的压电活性. 我们测得在准同型相界附近 PMNT 的压电系数 d_{33} 最大可以超过 3000pC/N. 在电场的诱导下,PMNT 单晶存在着从三方到四方的结构变化,使得单晶的应变可以达到 1.7%, 这比普通压电材料的要高出一个数量级.

在相界附近,PMNT 单晶的结构比较复杂,我们发现,由于晶体组分的变化,不仅三方相和四方相可以共存于不同的区域,而且还有单斜相的存在. 我们在偏光显微镜下,根据消光的不同,观察到了三方、单斜和四方晶格(见图 3). 相界附近晶体的压电活性比较高,但是由于其结构比较复杂,性能的稳定性较差,所以我们认为晶体生长时,应该综合平衡单晶的各项性能,生长成分离开准同型相界的 PMNT 单晶.

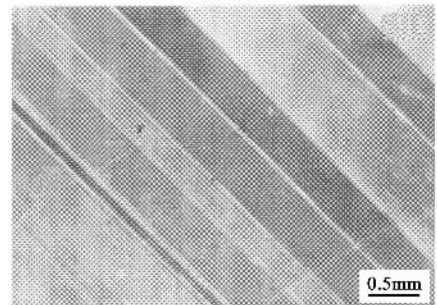
和常用的压电陶瓷相比较,PMNT 单晶具有非



(a) 三方相



(b) 单斜相



(c) 四方相



图 3 由组分凝引起的成分变化所造成的三方、单斜和四方共存于 PMNT 67/33 单晶的不同部位

(a)三方相(其中 P 和 A 分别为起偏器和检偏器的方向, N_e 和 N_o 分别为三方相的两个主折射率方向)(b)单斜相(其中 P 和 A 分别为起偏器和检偏器的方向, N_g 和 N_p 分别为单斜相的两个主折射率方向, N'_g 和 N'_p 分别为三方相的两个主折射率方向);

(c) 四方相

常好的压电性能(见表 3). 它可以广泛应用于超声成像换能器、声纳系统的水声换能器和高应变驱动器等高技术器件中.

表 3 PMNT 单晶和常用的 PZT 陶瓷的性能比较

	ϵ	$\text{tg}\delta$	d_{33}	k_t	k_{33}	g_{33} ($\mu\text{m}^2/\text{C}$)	C_{33}^D ($10^{10}\text{N}/\text{m}^2$)	C_{33}^E ($10^{10}\text{N}/\text{m}^2$)	N_t /Hz·m	Q_m
PMNT67/33	5000	< 0.9%	~ 2000	0.62	0.94	56	~ 18	~ 11	~ 2350	~ 50
PZT - 5H	3400		593	0.505	0.75	19.7	15.7	11.7		

4 PMNT 单晶的应用研究

在 PMNT 单晶生长和性能研究的基础上,我们开展了有关新型压电单晶 PMNT 的应用研究.我们成功地制备出在电声成像系统中的 PMNT 单晶压电换能器,使探测器的电声信号幅度有显著提高,明显提高了电声像的分辨率.从表 4 可以看出,PMNT 压电 d_{31} 和 g_{31} 是 PZT 压电陶瓷材料的 2—3 倍,并且介电和机械损耗小于 PZT 压电陶瓷.电声成像研究结果表明,PMNT 压电单晶作为电声信号的探测器,电声像的分辨率明显提高,这主要是由于 PMNT 压电单晶具有高 g_{31} 系数的缘故.

表 4 PMNT 单晶和 PZT 陶瓷的性能比较

	PMNT 单晶	PZT 陶瓷
d_{31} (pC/N)	- 850	- 270
ϵ_{33}^T	4200	3200
g_{31} (pC/N)	- 0.203	- 0.085
$\text{tan}\delta/\text{kHz}$	0.0018	0.018
Q_m	150	50

目前,我们正在和有关单位合作开展新型压电

单晶在医用 B 超探头中的应用以及高应变驱动器的研究.

针对各种不同器件应用对 PMNT 单晶性能的不同要求,我们正进一步开展 PMNT 单晶的生长研究,进一步优化单晶的综合性能,希望及早实现 PMNT 单晶的规模化生长.同时和国内外有关单位合作,进行各种器件的应用研究,为提高我国的知识创新能力和高科技国际竞争力作出贡献.

参 考 文 献

[1] Robert F S. Science ,1997 275 :1878
 [2] Huaxiang F ,Ronald E C. Nature 2000 403 281
 [3] 罗豪 沈关顺,王评初等.无机材料学报,1997 (12):767
 [Luo H S ,Shen G S ,Wang P C *et al.* Journal of Inorganic Materials 1997 (12) :767 (in Chinese)]
 [4] Yin Z W ,Luo H S ,Wang P C *et al.* Ferroelectrics ,1999 299 207
 [5] Luo H S ,Shen G S ,Wang P C *et al.* Ferroelectrics ,1999 231 97
 [6] Luo H S ,Xu G S ,Xu H Q *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. ,2000 ,39 : 5581
 [7] 许桂生,罗豪,仲维卓等.中国科学(E 辑),1999,29 :405
 [Xu G S ,Luo H S ,Zhong W Z *et al.* Science in China(E),1999 , 29 :405 (in Chinese)]
 [8] Yin Q R ,Fang J W ,Luo H S *et al.* Proceeding in IEEE-ISAP' s 2000 ,USA

·物理新闻·

2001 年物理学成果的回顾(Physics Stories of the Year for 2001)

美国物理学会在 2001 年 12 月总结了一年来(2001 年)在物理学各个领域内所得到的新成果,现在我们将这些成果列举如下:

在宇宙学方面有:在宇宙线微波波谱背景上观察到第二和第三峰值,在早期宇宙时期探测到“再电离”时代(re - ionization era)和对精细结构常数作试探性的证明.在原子与原子核物理学方面有:在气体中光线的有效阻塞与存储,对原子核的气液相图给出第一个实验公式.在粒子物理学方面有:在 B 介子衰变时观察到违反 CP 的现象.在凝聚态物理学方面有:在 C_{60} 晶体(在 117K 处)和硼化镁(在 40K 处)观察到超导电性,在氦中和在芯片中得到玻色 - 爱因斯坦凝聚,有关这方面的工作获得了今年的最高奖项——诺贝尔物理学奖.在其他方面还有:对 118 号元素发现的撤消、二重奇异核、混沌与气象学、利用声波促进结晶过程、气体云团中的量子缠结、量子全息摄影和阿秒时间脉冲等.

上述的部分新内容《物理》在 2001 年的“物理新闻栏”中曾陆续有所报道.

(云中客)