

Pb[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.91}Ti_{0.09}]O₃ 压电单晶的 弛豫反常*

方必军 徐海清 罗豪霆

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘 要 对用改进的 Bridgman 法生长的 Pb[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.91}Ti_{0.09}]O₃(PZNT91/9) 单晶用 Laue 衍射法和 XRD 衍射曲线定向, 取 (001) 晶片研究材料的电学性能. 结果表明, 材料的介电性能呈现出明显的频率色散现象, 随着测试频率的升高, 介电常数的峰值温度出现反常, 峰的位置向低温方向移动. 用扫描电子显微镜和正交偏光显微镜研究了 PZNT91/9 单晶的电畴结构, 发现规则排列的带状畴与杂乱分布的细畴并存. X 射线荧光分析结果表明, 在 PZNT91/9 单晶中存在着由成分分凝引起的组分变化. 成分分凝引起的组分波动和电畴结构的复杂性导致了材料性能的不均匀性, 并与材料铁电相变的弥散性特征相关.

关键词 PZNT 弥散性相变 成分分凝 电畴结构 矫顽场

分类号 TM282

文章编号 1005-3093(2002)06-0609-06

AN ABNORMAL DIFFUSED FERROELECTRIC PHASE TRANSITION IN PIEZOELECTRIC Pb[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.91}Ti_{0.09}]O₃ SINGLE CRYSTAL

FANG Bijun** XU Haiqing LUO Haosu

(*Jiading district of Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800*)

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.59995520, 59872048 and Science Foundation of the Shanghai Municipal Government No. 005207015. Manuscript received Nov 12, 2001; in revised form Jul 31, 2002.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0756)8686999-353,
E-mail:fangbj@sohu.com

ABSTRACT Pb[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.91}Ti_{0.09}]O₃(PZNT91/9) single crystals were grown by a modified Bridgman technique with an allomeric seed and PbO flux. Temperature dependence of dielectric constant for PZNT91/9 single crystal displays apparent frequency dispersion. The relationship between the peak temperature of dielectric constant (T_m) and frequency shows an abnormal character. T_m shifts to lower temperature with increasing frequency. The ferroelectric domain of the crystal presents complex configuration: regular arranged stripes and disarray thinner domains coexist. The results of XRFA demonstrate the existence of segregation during crystal growth, which will cause the fluctuation of composition. The fluctuation of composition and the complicated domain structure induces the heterogeneity of electrical properties, which are also considered correlating with the characterization of the diffused ferroelectric phase transition.

* 国家自然科学基金重大项目 59995520 和 59872048, 上海市重点资助项目 005207015.

2001 年 11 月 12 日收到初稿; 2002 年 7 月 31 日收到修改稿.

本文联系人: 方必军, 珠海市 519030, 广东省珠海市湾仔洪湾珠海保税区爱科电子有限公司研发部

KEY WORDS PZNT, diffused phase transition, composition segregation, domain structure, coercive field

$(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3(\text{PMNT})$ 、 $(1-y)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-y\text{PbTiO}_3(\text{PZNT})$ 弛豫基压电单晶是由弛豫铁电体 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (简称 PMN)、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (简称 PZN) 与正常铁电体 PbTiO_3 (简称 PT) 组成的 ABO₃ 型钙钛矿结构的固溶体. 1982 年, Kuwata 等首次用助熔剂法合成了能用于压电性能表征的 PZNT 单晶. 在准同型相界 (morphotropic phase boundary 简称 MPB) 组成附近的弛豫压电单晶 ($x=33\%\sim 35\%$ 、 $y=9\%\sim 10.5\%$) 具有较好的电学性能 (压电常量 $d_{33} \sim 2500$ pC/N, 机电耦合因数 $k_{33} \sim 92\%$, 电致伸缩应变最大达 1.7%), 有望取代传统的 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3(\text{PZT})$ 压电陶瓷^[1~5]. 目前已经生长出能够满足医用心电图传感器需求的 PZNT 压电单晶材料 (>20 mm \times 15 mm). 1997 年, Yamashita 等用传统的助熔剂法生长的 PZNT 单晶的尺寸已经达到 43 mm \times 42 mm \times 40 mm. 但是, 采用助熔剂法制备 PZNT 单晶, 由于组分的复杂和 PbO 在高温下的挥发, 晶体尺寸难以控制、生长过程重复性差. 本文作者用改进的 Bridgman 法优化了工艺参数, 生长出了大尺寸、高性能的铌镁酸铅-钛酸铅-铌锌酸铅-钛酸铅固溶体单晶^[4,6]. $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.09\text{PbTiO}_3(\text{PZNT91/9})$ 单晶具有钙钛矿结构, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3(\text{PZN})$ 是三角晶系的典型弛豫铁电体. 弥散性铁电相变容易在成分较复杂的铁电体中出现. 由于化学结构的不同, 弛豫铁电体分为具有钙钛矿结构的 $\text{A}(\text{B}_1\text{B}_2)\text{O}_3$ 型化合物和具有钨青铜结构 (例如 $\text{M}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$) 的化合物两大类. 根据 L.Eric Cross 和 Z.G.Ye 的论述^[7,8], 弛豫铁电体具有弥散性的相变特征. 本文研究 $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ 压电单晶的弛豫反常.

1 实 验 方 法

用改进的 Bridgman 技术和异质同构籽晶技术生长 PZNT91/9 单晶, 使用 PbO 助熔剂^[9]. PZNT91/9 单晶用 Laue 衍射法结合 XRD 衍射曲线定向. 将晶体沿 [001] 方向切成厚度为 0.5~1.0 mm 的薄片, 在 (001) 晶片上镀烧银电极. 为了测量 PZNT 单晶 (001) 晶片电滞回线, 在同一晶片上的五个位置用溅射法镀金电极 (直径 1 mm). PZNT 单晶的电学性能用 HP4192A 阻抗分析仪测定, 电滞回线用带有高压直流放大器 (Trek Model 609C-6) 的 RT-66A 标准铁电测试系统 (Radiant Tech. Inc.) 测量. 同一晶片不同位置的组成用 Phillip PW2404 X-ray 荧光分析仪测定. 沿着 (001) 晶片上垂直于晶面的方向加电场进行极化, 极化条件为: 在硅油浴中在 150 °C 加 1 kV/mm 电场 10 min, 在电场减半的条件下冷却至室温. 用 Berlincourt 型准静态 d_{33} 测试仪测量极化后晶片 (在 500 °C 退火 1.5 h) 的压电性能 d_{33} , 因为同一晶片不同位置的压电常量 d_{33} 数值不同, 每隔 2 mm 测一个点. 将 (001) 晶片减薄至 150 μm , 两面抛光后在 SEM 和 Olympus 透射光偏光显微镜下观察其电畴结构.

2 结 果 与 讨 论

PZNT 单晶的介电常数与温度的关系呈现明显的频率色散现象, 表现出了弛豫铁电体弥散性相变的特征 (图 1a). 随着测量频率的升高, 介电常数最大值的温度 T_m 向低温方向移动, 从 300 Hz 的 197 °C 下降到 100 kHz 的 186 °C, 这与典型的弛豫型铁电体 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 明显不同^[10]. 极化后材料的介电常数增大, 但是介电常数的峰值温度 T_m 几乎不随频率变化. 与

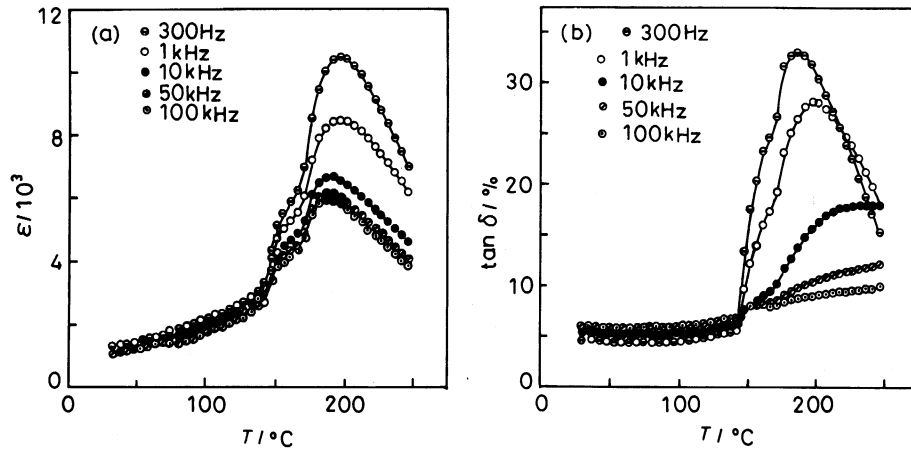


图 1 PZNT91/9 单晶 (001) 晶片的介电常数和损耗与温度的关系

Fig.1 Temperature dependence of (a) dielectric constant and (b) dielectric dissipation on different frequencies

Yamashita 等的垂直 Bridgman 方法生长的单晶相比^[11], 本法生长的单晶介电损耗偏大 (图 1b), 在室温 1 kHz 介电损耗 $\tan\delta > 5\%$, 表明在材料中可能存在由微观缺陷产生的导电电流等损耗机制. 在高频率下 (100 kHz) 损耗的温度曲线出现极大值. Smolenski 的成分起伏理论假定样品中分成许多微区, 各微区的相变温度呈现某种分布 (例如符合高斯分布), 可以说明弥散性相变的主要特点^[12]: $f(T_c) = \exp[-(T_c - T_m)^2/2\sigma^2]$, 其中 σ 为方差, 代表相变温度分布的宽度.

假定微区的相变是一级的, 且 $\varepsilon(T, T_c)$ 符合居里-外斯定律, 样品的电容率 $\varepsilon(T)$ 为各微区电容率 $\varepsilon(T, T_c)$ 的统计平均, 则当 $T < T_c$ 时, $\frac{1}{\varepsilon(T, T_c)} = -4\alpha_0(T - T_0) + \frac{16}{3}\alpha_0(T_c - T_0) \times \{1 + [1 - \frac{3(T - T_c)}{4(T_c - T_0)}]^{1/2}\}$; 当 $T > T_c$ 时, $\frac{1}{\varepsilon(T, T_c)} = \alpha_0(T - T_c)$.

$(1-x)\text{PZN}-x\text{PT}$ 固溶体在 MPB 组成附近接近同成分熔融固溶体. 由于材料的有效分凝系数小于 1 以及氧化物原料在高温下的挥发, PZNT91/9 单晶在生长过程中存在着成分分凝现象, 导致了晶体中不同位置组分的变化 (表 1, 分析面积为 $4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$). 实际的组成与化学计量比的偏离小于 5% (摩尔分数), 仍然用晶体的名义组成表示用改进的 Bridgman 法获得的 PZNT 单晶.

在 PZNT91/9 单晶的生长过程中, 当温度降低经过居里温度区时, 会发生从立方顺电相到四方铁电相的相变. 为了减少相变过程中晶格结构失配产生的弹性应变能以及自发极化产生的

表 1 PZNT91/9 单晶同一晶片不同位置的组成 (XRFA 结果)

Table 1 Composition (mol fraction, %) of different location of the same PZNT (001) plate

Plane crystal position	PbO	ZnO	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	Zn _{1/3} Nb _{2/3}	X
1	101.27	29.00	29.43	9.83	87.86	0.1006
2	101.15	28.34	29.72	9.88	87.78	0.1012
Stoichiometry	100.00	30.33	30.33	9.00	90.99	0.09001

束缚电荷形成的退极化场导致的静电能的升高,在晶体中会形成电畴结构^[12,13]. Randall、Cross等发现弛豫铁电体的性能与弥散性相变的特征、弛豫铁电体极性微区的有序无序状态以及电畴结构有关^[7,8]. 对于具有钙钛矿型结构的弛豫铁电体, $A(B_1, B_2)O_3$ 化合物中 B 位离子化学性能的差别影响着极性微区的序状态和宏观电畴的形成. 在 PZNT91/9 固溶体单晶中 B 位 Zn^{2+} 离子与 Nb^{5+} 离子的离子半径、离子价态的较大差别 (Zn^{2+} 、 Nb^{5+} 离子半径分别为 0.83 nm 和 0.66 nm) 以及 $PbTiO_3$ 的溶入, 使宏畴结构容易形成. 同时, 由于高温下氧化物的挥发导致化学计量比的偏离、成分分凝导致的组分变化以及晶体生长降温过程中发生的多型性相变, 使得 PZNT91/9 晶体中的电畴结构呈现复杂的形态. 成分分凝导致 PMNT67/33 晶体的结构从三角相变为四方相, 并影响材料的性能和电畴结构^[4]. 在 PZNT91/9 单晶的生长过程中发生了类似的变化. 在图 2 中可见黑白相间、规则排列的带状畴和各个微区互不平行、杂乱分布且细得多的电畴. 根据晶体的对称性和电畴结构的形成机制, 它们分别对应于四方铁电相和三角铁电相结构.

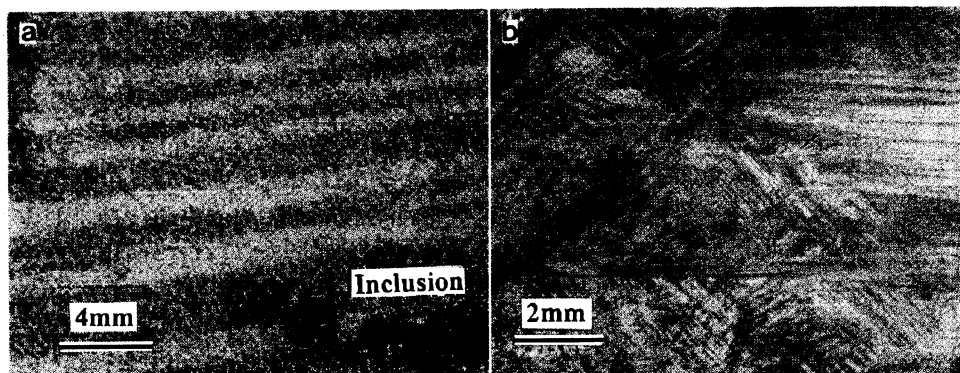


图 2 PZNT91/9 单晶 (001) 晶片在 SEM(a) 和正交偏光 (b) 下的电畴结构

Fig.2 Domain structure in PZNT91/9 (001) plane crystal observed under (a) SEM and (b) crossed-polarized light

在晶体生长过程中成分分凝产生的组分变化以及电畴结构的复杂性, 使得 PZNT91/9 单晶的电学性能呈现非均匀性. 表 2 列出同一晶片不同位置 d_{33} 的测量结果, 表明材料的性能是不

表 2 热处理后极化的 PZNT 单晶 (001) 晶片的压电性能 d_{33}

Table 2 Piezoelectric property d_{33} of PZNT (001) plane crystal after heat treatment (at 500 °C for 1.5 h), 2 mm for every experiment point

Code	$d_{33}/PC \cdot N^{-1}$					
1	2066	1894	1976	1896	1898	2015
2	2100	1965	1995	1907	2016	1990
3	1908	2004	2010	1945	1895	1890

均匀的. PZNT 单晶 (001) 晶片电滞回线的形状呈现了一定的不对称性 (图 3). 同时, 材料的铁电性能也存在波动: 剩余极化 P_r 的分布为 $37.59\sim 39.00 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场 E_c 在 $5.96\sim 7.93 \text{ kV}/\text{cm}$ 之间变动.

在 MPB 组成附近的 PZNT 晶体中同时存在三角和四方铁电相, 随着温度的变化, 发生温度诱导的三角 - 四方铁电 - 铁电相变. 介电性能的研究表明, 该相变具有一级相变的特征, 并具有一些弥散型相变的特点. 因而, 当温度超过 T_{R-T} 相变温度时, 三角铁电相仍然能以介稳态存在. 随着测量频率的增大, 电场诱导使三角铁电相更加稳定, 所以在介电温谱中四方 - 立方铁电 - 顺电相变的温度向低温方向移动.

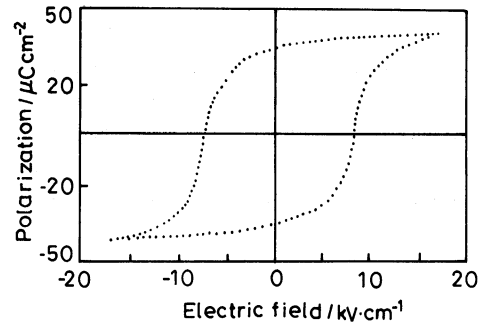


图 3 PZNT91/9 单晶 (001) 晶片的电滞回线
Fig.3 Ferroelectric hysteresis loop of PZNT91/9 (001) plane crystal

3 结 论

在 PZNT91/9 单晶生长过程中的成分凝导致材料的电学性能不均匀, 单晶中存在着复杂的电畴结构, 铁电相变具有弥散型特征. 单晶的介电性能表现出明显的频率色散现象. 介电常数的峰值温度 T_m 与频率的关系反常, 随着测量频率的增大, T_m 向低温方向移动.

衷心感谢孙义海博士、殷之文院士和郭景坤院士给予的有益建议和讨论.

参 考 文 献

- 1 K.Harada, S.Shimanuki, T.Kobayashi, S.Saitoh, Y.Yamashita, " Crystal growth and electrical properties of $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ single crystals produced by solution Bridgman method ", *J.Amer.Cera.Soci.*, **81**(11), 2785(1998)
- 2 F.Jiang, S.Kojima, " Raman Scattering of $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.09\text{PbTiO}_3$ Relaxor Ferroelectric Single Crystals ", *Jpn.J.Appl.Phys.*, **38**, 5128(1999)
- 3 K.Harada, Y.Hosono, S.Saitoh, Y.Yamashita, " Crystal Growth of $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ Using Crucible by the Supported Bridgman Method ", *Jpn.J Appl.Phys.*, **39**, 3117(2000)
- 4 Haosu Luo, Guisheng Xu, Haiqing Xu, Pingchu Wang, Zhiwen Yin, " Compositional Homogeneity and Electrical Properties of Lead Magnesium Niobate Titanate Single Crystals Grown by a Modified Bridgman Method ", *Jpn.J.Appl.Phys.*, **39**, 5581(2000)
- 5 Chi-Shun Tu, C.L.Tsai, V.H. Schmidt, Haosu Luo, Zhiwen Yin, " Dielectric, Hypersonic, and Domain Anomalies of $(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)_{1-x}(\text{PbTiO}_3)_x$ Single Crystals ", *J.Appl.Phys.*, **89**(12), 7908(2001)
- 6 Bijun Fang, Haosu Luo, Haiqing Xu, Tianhou He, Zhiwen Yin, " Growth of $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ single crystals directly from melt ", *Jpn.J.Appl.Phys.*, **40**(Pt.2, No.12B), L1377(2001)
- 7 L.Eric Cross, " Relaxor ferroelectrics ", *Ferroelectrics*, **76**, 241(1987)
- 8 Z.G.Ye, " Relaxor ferroelectric complex perovskites: structure, properties and phase transitions ", *Key Engineering Materials*, **155**, 81(1998)
- 9 Bijun Fang, Haiqing Xu, Yongjun Wu, Haosu Luo, Zhiwen Yin, " Presynthesis of raw materials used for the growth of $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ single crystals by a modified Bridgman method ", *Materials Letters*, **52**, 423(2002)

-
- 10 S.L.Swartz, T.R.ShROUT, W.A.Schulze, L.E.Cross, " Dielectric properties of lead magnesium niobate ceramics ", J.Am.Ceram.Soc., **67**(5), 311(1984)
 - 11 S.Shimanuki, S.Saito, Y.Yamashita, " Single Crystal of the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ System Grown by the Bridgman Method and Its Characteration ", Jpn.J.Appl.Phys., **37**, 3382(1998)
 - 12 ZHONG Weilie(钟维烈), Ferroelectric Physics(铁电体物理学)(Beijing, Science Press, 1996) p.341
 - 13 Z.G.Ye, M.Dong, L.Zhang, " Domain Structures and Phase Transitions of the Relaxor-Based Pizeo-/Ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ Single Crystals ", Ferroelectrics, **229**, 223(1999)