

掺铈 BaTiO_3 单晶场致应变特性的研究*

周 丹^{1)†} 林 迪¹⁾ 贺天厚¹⁾ 冯祖勇¹⁾ 徐海清¹⁾ 罗 豪¹⁾

¹⁾中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室,上海 201800)

²⁾中国科学院研究生院,北京 100039)

(2004 年 11 月 23 日收到,2005 年 1 月 5 日收到修改稿)

系统地研究了掺铈的 BaTiO_3 单晶在老化后的场致应变性能. 研究发现,晶体的场致应变随老化时间的增加而增大,在老化 27 天后,在 $300\text{V}/\text{mm}$ 的电场下,其双向场致应变可达 1.11% ;在较小的测试频率下(0.01Hz)也可得到 0.95% 的可逆的巨大的单向场致应变. 在低频范围内,晶体的单向场致应变随测试频率增大而减小. 研究晶体老化后的电滞回线,发现其形状类似于蜂腰磁滞回线. 实验结果表明,对 BaTiO_3 单晶掺杂铈元素可以大大改善其电致伸缩性能,可能产生新的在超大应变及非线性驱动器中的应用.

关键词: BaTiO_3 单晶, 掺铈, 场致应变, 老化

PACC: 0630M, 8100

1. 引 言

压电材料在施加电场时产生应变,相反在施加压力时产生电压,利用这种效应可制作电能与机械能互换的驱动器,在便携式电话、喷墨打印机以及尖端技术的扫描隧道显微镜等方面得到了广泛的应用. 通常的压电材料因离子在电场中微动而进行微小伸缩的效应,来产生电致伸缩效应,如图 1(a)所示. 但这种普通压电效应的电致变形很小,制约了该材料的实际应用性,在 $200\text{V}/\text{mm}$ 的电场下,一般的 PZT 陶瓷的应变不到 0.02% ,高应变的 PMN-PT 单晶在该电场下的应变也不超过 0.08% ^[1-3]. 而且由于对人体健康的不利影响,这些如今仍然广泛使用的含铅压电材料,已经开始受到越来越多的限制. 这样,对于非含铅压电材料的研究则受到越来越多的重视,如 BaTiO_3 单晶,利用 90° 畴的翻转能产生巨大的形变(如图 1(b)所示),其应变可以比普通压电材料的电致伸缩形变大 1 至 2 个数量级,但是,由于不同畴态的能量相等,这种畴的翻转只是一种不可逆的一次性效应,只有外加驱动力使得翻转的畴能够回复到初始状态,才能使得这样大的场致应变具有可重复性.

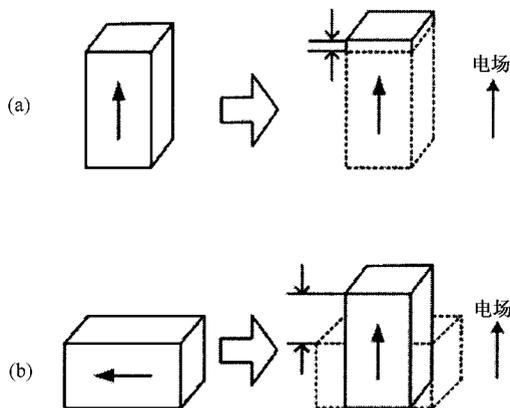


图 1 (a) 压电材料通常的电致伸缩效应 (b) BaTiO_3 单晶 a 畴— c 畴翻转产生的电致伸缩效应

Burcsu 等人对 BaTiO_3 单晶施加一定的外力,使得晶体能够回复到初始状态,从而能够产生可重复性的 0.9% 的场致应变^[4]. 但由于需要施加合适的外部压力,限制了它的实际应用. 最近 Ren 报道了掺铈的 BaTiO_3 单晶在老化后可以得到巨大的场致应变,在 $200\text{V}/\text{mm}$ 的电场下可以产生 0.75% 的可逆变形^[5]. 并且利用 BaTiO_3 在 90° 畴翻转时产生巨大形变的特性以及点缺陷的对称性原理^[6,7]对这一现象进行了解释. 然而目前还没有其他人能够对该实验

* 国家高技术研究发展计划(批准号 2002AA325130)和国家自然科学基金(批准号 50272075 和 50432030)资助的课题.

† E-mail: dannyzhou82@163.com

现象进行重复,这一现象和理论本质还有待于更深入地研究.在此基础上,本文主要研究了 BaTiO_3 单晶掺杂铈离子和进行老化处理对场致应变特性的影响.本文中所提到的应变都是相对值,即为某一电压下的应变值与该测试周期中的最低应变值的差值.

2. 晶体生长与实验

我们采用顶部籽晶溶液法(TSSG)来生长 BaTiO_3 单晶,在生长的原料中掺入 800ppm 的 RhO_2 ,可以得到掺铈的 BaTiO_3 单晶.用 x 射线单晶定向仪对晶体进行定向,加工成 [001] 方向的 $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的方片.为了减少定向误差对电学性能的影响,晶体定向误差要小于 0.25° .将晶片置于 80°C 的温度中老化,测其不同老化时间下的应变和电滞回线.每次测试后,在温度 200°C (高于居里温度)退火 1h,以消除测试电场的剩余影响.应变性能的测试采用应变测试仪(LVDT),驱动频率为 0.01Hz 至 1Hz 可调.电滞回线的测试采用改进的 Sawyer-Tower 电路,驱动频率同样为 0.01Hz 至 1Hz.

3. 结果与讨论

3.1. 实验结果

对掺铈的 BaTiO_3 晶片老化 12 天以后,测试其应变随单向电场的变化,发现在一个较低的测试频率下(0.01Hz),晶片能够达到 0.95% 的巨大应变,如图 2(a) 所示.这一结果要比 Ren 测得的 0.75% 大许多^[7],而且是在一个约为 $300\text{V}/\text{mm}$ 小电场下获得的.

掺铈的 BaTiO_3 晶片老化过后,它的单向应变和测试频率存在着很大的关系,如图 2(a) 所示,在测试周期为 99.9s 时,对应于 0.95% 的大应变;当测试周期减少到 50s 时,应变大小为 0.77%;测试周期减少到 25s 时,应变减小到 0.50%.

图 2(b) 是老化前与老化 12 天后,掺铈的 BaTiO_3 单晶的单向场致应变的比较,测试周期为 20s.可以看出,老化后 BaTiO_3 单晶的场致应变增大.

图 3 为掺铈的 BaTiO_3 单晶在老化不同时间后,其应变随双向电场的变化情况,测试周期为 20s.随着老化时间的增加,晶体的场致应变值逐渐增大,从老化前的 0.34% 增加到老化 27 天后的 1.11%,增加

了 3 倍多.

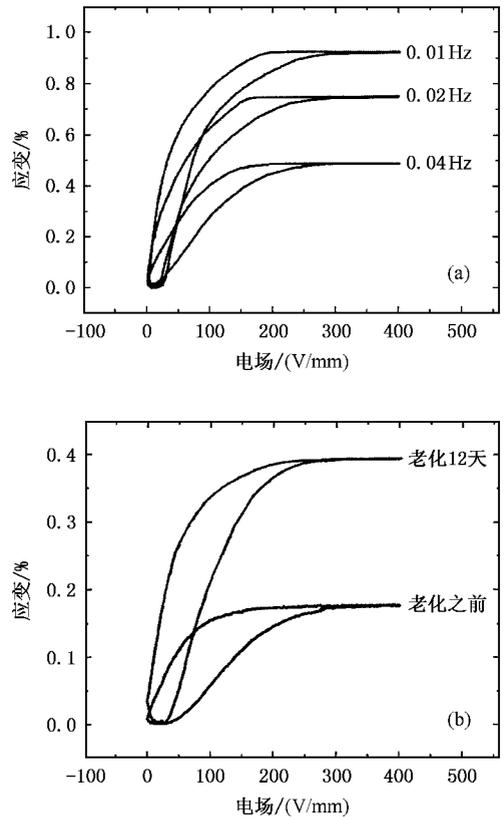


图 2 (a) 掺铈的 BaTiO_3 单晶老化后其单向应变随测试频率的变化 (b) 掺铈的 BaTiO_3 单晶的老化前后单向应变的变化,测试频率为 0.05Hz

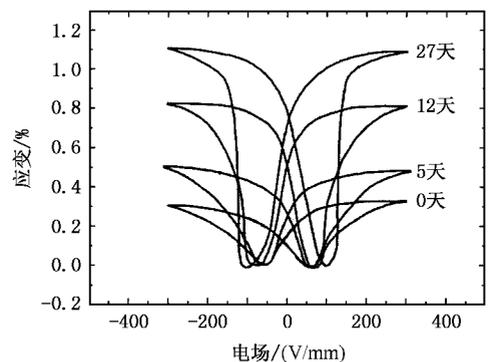


图 3 掺铈的 BaTiO_3 单晶老化不同时间后的双向场致应变

图 4 为掺铈的 BaTiO_3 单晶在老化 20 天后测得的应变曲线和电滞回线,测试周期 4s,从图上可以看出,在电场 $\pm 110\text{V}/\text{mm}$ 左右,晶片的应变突增,相应的电滞回线在这一电场下的斜率也突然增大,图形陡峭.

图 5 为纯的 BaTiO_3 单晶的应变曲线和电滞回

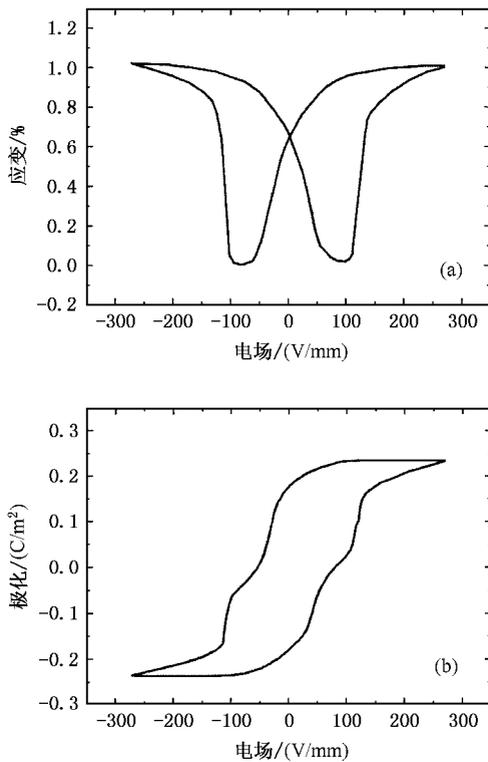


图 4 (a) 掺铈的 BaTiO₃ 单晶的应变和 (b) 相应的电滞回线

线,对其施加电压,当电场为 267V/mm 时,也会出现应变以及相应的电滞回线的陡升.随后电压减小到零并反向增加,曲线上并没有出现应变回复到零的点,电滞回线也再没有出现首次加压时斜率陡增的情况.

3.2. 实验讨论

利用 90°畴的翻转,纯的 BaTiO₃ 单晶在电场作用下能产生巨大的形变,然而由于翻转的畴不能回复到初始状态,这样大的场致应变只能是不可重复的一次性效应.而掺铈的 BaTiO₃ 单晶中可能存在着掺杂离子与氧缺陷形成的缺陷偶极矩,老化过程中,热效应促使点缺陷在晶体内扩散,缺陷偶极矩在畴的内场作用下重新排列和取向,以达到和畴的自发极化方向一致(不过老化过程中缺陷的扩散非常缓慢,需要老化相当长的时间才能完成这一过程).这时对晶体施加电场,晶体内的畴发生翻转,而缺陷偶极矩不翻转(因为点缺陷的扩散非常缓慢,尤其是在常温下);当电场解除时,畴在缺陷偶极矩的影响下回复到起始状态.因此产生了可逆的巨大的电致伸缩变形.图 2(b)是掺铈的 BaTiO₃ 单晶在老化 12 天后,其单向场致应变与老化前的比较,测试周期为

20s.可以认为,随着老化过程中点缺陷的扩散,与畴的自发极化方向一致的缺陷偶极矩逐渐增多,晶体内可以在零电场时回复为初始状态的畴增多,晶体的可逆场致应变增大.

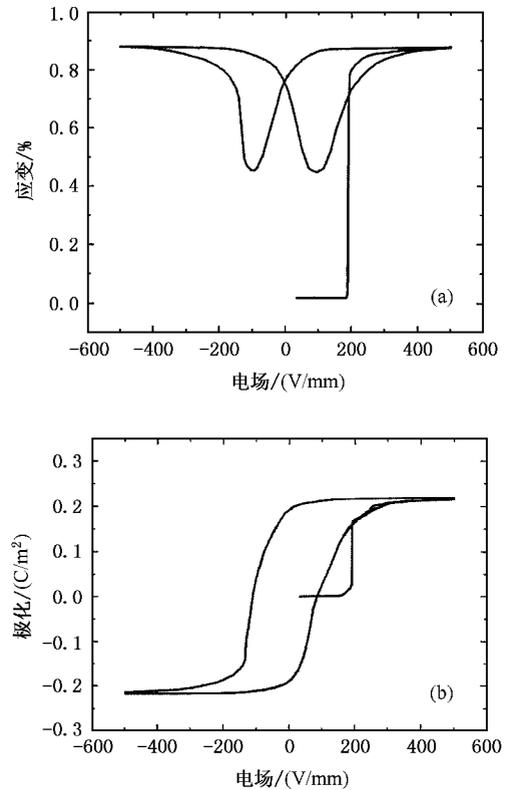


图 5 (a) 纯的 BaTiO₃ 单晶的一次性大应变和 (b) 相应的电滞回线

值得注意的是,电场降为零时,畴在缺陷偶极矩作用下回复到起始状态的动力学过程并不是很快.因此掺铈的 BaTiO₃ 单晶老化过后,它的单向应变和测试的频率存在着很大的关系,如图 2(a)所示.测试周期为 99.9s 时,其畴结构在电场降为零时,还来不及全部回复到初始状态,对应于 0.95% 的大应变.当测试周期减小到 50s 时,随着电场降为零,畴结构还没来得及全部回复为 *a* 畴,就已经在随后增加的电场作用下全部翻转为 *c* 畴,因而对应的可逆的应变减小为 0.77%.同样,测试周期减少为 25s 时,可逆应变减小到 0.50%.

掺铈的 BaTiO₃ 单晶在老化后,其单向场致应变增加,不过由于畴回复的动力学过程缓慢,因而只有在较低的测试频率下才能达到较大的可逆场致应变.然而它的双向场致应变却不受测试频率的影响,在老化 27 天后,可逆应变达到了 1.11%,是老化前的 3 倍多,如图 3 所示.施加双向电场的周期为 20s,

对应于施加单向电压的时间只有 $20/2 = 10\text{s}$, 翻转的畴在电场减为零时是来不及回复到初始状态的, 正如图 3 所示, 电场为零时应变只是减小到 0.75% . 而在随后施加负向电压的过程中, 应变逐渐减小, 电场约为 $-100\text{V}/\text{mm}$ 时减为零, 这时全部翻转的畴回复起始状态. 之后负向电场增加的过程与前面施加正向电场的过程相类似, 因而得出结论, 反向电场有助于畴在缺陷偶极矩影响下回复到初始状态的动力学过程. 施加双向电压可以保证在较高的测试频率下也能获得巨大的可逆电致伸缩变形. 另外由 BaTiO_3 的晶格参数 $c/a = 1.011$ 可知, 它可能的最大形变也就是 $(1.011 - 1) \times 100\% = 1.1\%$, 我们测得的场致应变达到了这一最大值, 可能的原因是该晶片在初始状态下只含有平行于晶片方向的 a 畴, 不含有垂直于晶片方向的 c 畴, 形成这种情况的原因应该与晶体生长的条件以及切割的方向有关.

掺铈的 BaTiO_3 单晶在老化后测得的电滞回线有些奇特, 图 4 为该单晶在老化 20 天后同时测得的应变曲线和电滞回线, 测试周期为 4s , 如图 4(b) 所示, 这种电滞回线的形状类似于退火后的 Perminvar 合金材料中的蜂腰磁滞回线^[8-10], 蜂腰磁滞回线与该材料中某一特定方向上的磁有序有关, 而掺铈的 BaTiO_3 单晶经过长时间的老化以后, 也有可能产生缺陷偶极矩, 其有效电场逐渐稳定在一定的方向上, 使得晶体的自发极化在该电场的作用下也稳定在该特定方向上, 只有在外加电场强度达到一定值以后, 晶体内部的自发极化才会受外加电场作用, 离开它们原始的稳定位置, 到达与该外加电场取向一致的状态; 当外加电场逐渐减小时, 在晶体内部的缺陷偶极的电场作用下, 晶体的自发极化又回到该特定方向上稳定下来, 因而回线形成蜂腰形. 从图上可以看出, 在电场 $\pm 110\text{V}/\text{mm}$ 左右, 电滞回线的斜率增大, 图形陡峭, 这时晶体内部的自发极化偏离了原始的

稳定方向, 畴发生了很大的偏转, 同时也是在这一电场下, 晶片相应的应变突然增加, 如图 4(a) 中图形直线上的一段.

为了比较, 我们也测了纯 BaTiO_3 单晶的应变曲线和电滞回线, 如图 5 所示, 对其施加电压, 当电场为 $267\text{V}/\text{mm}$ 时, 也会出现电滞回线的斜率增大和相应的应变突然增加, 由于晶体内部缺少足够的与畴的极化方向一致的缺陷偶极矩, 畴不能回复到初始状态, 畴壁也不能回复到原来的稳定位置. 随后电压减小到零并反向增加, 电滞回线不再出现斜率突然增加的情况, 应变不再出现减小到零以及突然增大的情况, 在出现 0.89% 的一次性的大应变以后, 可逆应变只有 0.45% .

4. 结 论

掺铈的 BaTiO_3 单晶随着老化时间的增加, 其内部的点缺陷逐渐扩散开来, 和畴自发极化方向一致的缺陷偶极矩逐渐增多, 能够可逆地回复到初始状态的畴逐渐增多, 因而场致应变逐渐增大. 该种晶体的畴在缺陷偶极矩作用下回复为起始状态的动力学过程比较缓慢, 只有测试周期较长时, 才能得到巨大的单向场致应变, 随着测试频率升高, 畴来不及翻转, 单向场致应变减小. 而对于双向的场致应变, 测试频率较高时, 仍有巨大的电致伸缩效应, 这是由于反向电场有助于畴在缺陷偶极矩作用下的翻转过程. 掺铈的 BaTiO_3 单晶在老化后电致伸缩性能大为改善, 在 $300\text{V}/\text{mm}$ 的小电场下能达到 1.11% 的巨大可逆变形, 这种效应是相同电压下 PZT 压电材料形变量的 50 倍以上, 可能带来新的在非线性超大应变驱动器上的应用, 而且这一材料是对环境友好的无铅材料.

- [1] Park S E and Shrout T R 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 1804
 [2] Fu H and Cohen R E 2003 *Nature* **403** 281
 [3] Feng Z Y, Luo H S, Yin Z W, Guang C L and Ling N 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3609 (in Chinese) [冯祖勇、罗豪、殷之文、官春林、凌宁 2004 物理学报 **53** 3609]
 [4] Bursu E, Ravichandran G and Bhattacharya K 2004 *J. Mech. Phys. Solids* **52** 823
 [5] Ren X 2004 *Nat. Mater* **3** 91

- [6] Ren X and Otsuka K 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1016
 [7] Ren X and Otsuka K 1997 *Nature* **389** 579
 [8] Taniguchi S 1956 *Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ.* **A 8** 173
 [9] Feng W J, Li C, Wei Y J, Chen G and Xu W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1023 (in Chinese) [郝万军、李畅、魏英进、陈岗、许武 2003 物理学报 **52** 1023]
 [10] Wang J H, Yu Z, Liu G Q and Du Y W 2004 *Chin. Phys.* **13** 90

Investigation on electro-strain effect in Rh-doped BaTiO₃ single crystals^{*}

Zhou Dan^{1,2,†} Lin Di¹⁾ He Tian-Hou¹⁾ Feng Zu-Yong¹⁾ Xu Hai-Qing¹⁾ Luo Hao-Su¹⁾

¹⁾ *State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*

²⁾ *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*

(Received 23 November 2004 ; revised manuscript received 5 January 2005)

Abstract

The electric-field-induced strain in Rh-doped BaTiO₃ single crystals increases with increasing ageing time at 80 °C. After 27 days' ageing, the strain can reach 1.11% under bipolar field cycling conditions. However, the strain under monopolar field cycles is strongly dependent on the drive frequency and reaches as high as 0.95% at frequency of 0.01Hz. The hysteresis loop (*P-E* curve) of the aged sample is similar to a wasp-waisted hysteresis loop. Ageing can significantly improve the electro-strain effect in the Rh-doped BaTiO₃ crystal and make the BaTiO₃ crystal a promising and lead-free material for novel applications in ultra-large strain and nonlinear actuators.

Keywords : BaTiO₃ single crystal, Rh-doped, electric-field-induced strain, ageing

PACC : 0630M, 8100

^{*} Project supported by the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2002AA325130), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50272075 and 50432030).

[†] E-mail : dannyzhou82@163.com