

# 铌酸锶钠锂单晶电光、热电、介电 和压电性能\*

朱 镛 张道范  
(中国科学院物理研究所)

## 提 要

文本研究了用提拉法生长的铌酸锶钠锂 ( $\text{Sr}_{1-x}\text{NaLiNb}_2\text{O}_6$ ) 晶体的电光、热电、介电和压电性能。其半波电压与温度的关系与晶体中锂含量密切相关。测得其室温下的热电系数与  $\text{Ba} \sim 0.5$  的  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$  晶体相当,  $\sim 7 \times 10^{-8} \text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}$ 。已极化的晶体几乎检测不到退极化现象。将其作成热电器件, 其探测度  $D^*$  不小于  $1.7 \times 10^7 \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{cm}/\text{W}$ 。文中还描述了其介电和某些压电性能。

## 一、引 言

铌酸锶钠锂<sup>[1]</sup>(以下简称 SNLN) 是一种与  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$  (以下简称 SBN) 相类似<sup>[2]</sup>且具有良好电光性能的铁电晶体, 室温下是正交的超点阵结构<sup>[3]</sup>, 负光性双轴晶体。本文除对其电光性能进行测试外, 还对其热电、介电和某些压电性能进行了分析, 对其应用提出初步看法。

实验用的 SNLN 是用提拉法得到的透明不裂单晶<sup>[4]</sup>, 分别在垂直晶体的  $c$  轴和  $a$  轴方向切下所需尺寸的样品, 经 X 光定向、细磨及清洁处理, 在一对主面上作上电极, 电极材料使用过在  $\sim 650^\circ\text{C}$  烧成的金电极和在  $\sim 600^\circ\text{C}$  烧成的银电极。长出的单晶是多畴的, 实验证明, 未经极化处理的样品无线性电光、热电和压电效应。极化的方法是将样品加热至高于居里温度  $T_c$  以上几十度, 外加  $\sim 1\text{kV}/\text{cm}$  直流电场, 将样品冷却到低于  $T_c 5^\circ\text{C}$  左右, 恒温一段时间, 维持直流电场, 样品冷却到室温, 至此, 极化过程结束。以下我们进行实验的样品都已经过极化处理。

## 二、实验方法与结果

### 1. 电光性能

在  $mm2$  点群的 SNLN 晶体中, 当入射光沿晶体的三个主轴方向通过时, 二折射光的方向才不会分开。对两种不同配料成份所生长的晶体测试了电光性能, 一种配料成份是

\* 1978 年 4 月 25 日收到。

$\text{Sr}_{3.54}\text{Na}_{1.86}\text{Li}_{0.60}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ; 另一种是  $\text{Sr}_4\text{NaLiNb}_{10}\text{O}_{30}$ . 晶体的成份已进行了化学分析<sup>[4]</sup>. 沿晶体的  $c$  轴外加直流电场, 波长为  $0.63\mu\text{m}$  的激光分别沿晶体的正交的  $a$  或  $b$  轴入射, 光的电矢量振动方向与  $c$  轴成  $45^\circ$ , 测得两个方向的半波电压几乎是相同的, 比报道的  $120\text{V}^{[1]}$  要高, 为  $160\text{V}$  左右. 两种不同配料成份长出的晶体, 其半波电压  $V_\pi$  随温度  $T$  的变化关系如图 1 所示. 作为比较, 图 1 中还给出了 SBN ( $\text{Ba} \sim 0.40, 0.33$ ) 半波电压  $V_\pi$  与温度  $T$  的关系. 由图 1 中可以看出 SNLN 半波电压的温度系数较 SBN 要小得多. 但在两种配料生长的 SNLN 晶体中, 含 Li 量较少的半波电压随温度变化较为敏感, 其趋势与  $\text{Sr}_{4.2}\text{Na}_{1.6}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  相似. 由此可见, SNLN 晶体中半波电压随温度的变化是与晶体中 Li 含量密切相关的.

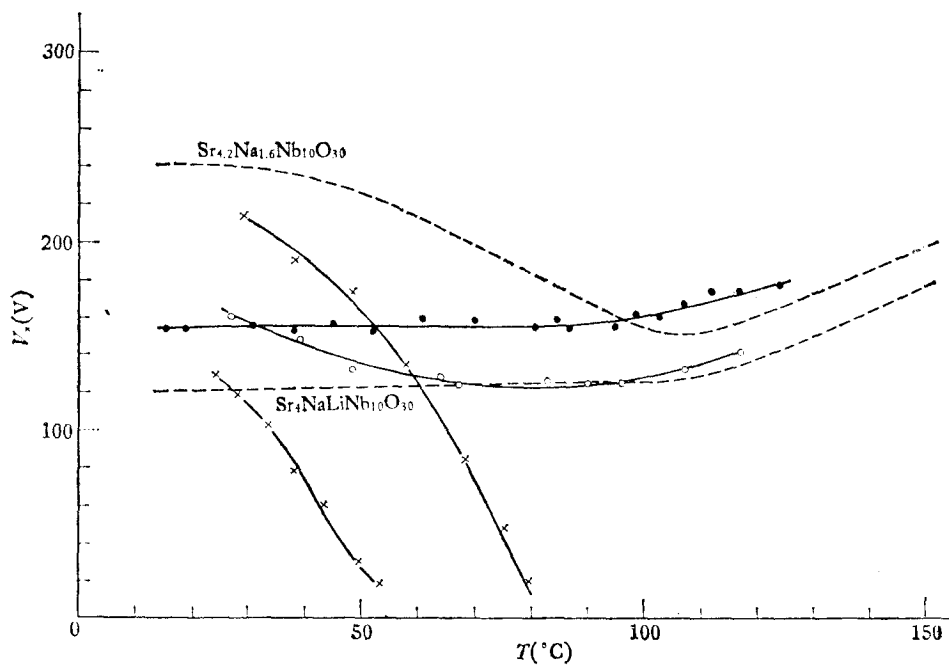


图 1 半波电压  $V_\pi$  与温度  $T$  的关系

----- 为文献[1]的数据; ● 为  $\text{Sr}_4\text{NaLiNb}_{10}\text{O}_{30}$ ; ○ 为  $\text{Sr}_{3.54}\text{Na}_{1.86}\text{Li}_{0.6}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ;  
半×的短曲线为 SBN( $\text{Ba} \sim 0.4$ ); 半×的长曲线为 SBN( $\text{Ba} \sim 0.33$ )

用最小偏向角的方法测得加工成稜镜的 SNLN 晶体的折射率  $n_a$ ,  $n_b$  和  $n_c$ <sup>1)</sup>. 图 2 给出了室温下折射率与波长的关系. 测量中由于晶体完整性差, 引起光线发散, 因此最小偏向角是取发散变宽光线的平均值.

图 3 示出了厚度为  $3\text{mm}$  晶体的透过率曲线, 晶体在  $0.39\text{--}5\mu\text{m}$  之间是透明的.

此外, 我们还对 SNLN 的双折射与晶体的不同部位的关系进行了测定. 其装置如图 4 所示, 光路中使用了波长为  $0.63\mu\text{m}$  的四分之一波长补偿器. 图 4 中下图给出偏振器、分析器、四分之一波片和晶体的取向关系. 室温下,  $0.63\mu\text{m}$  的光沿晶体正交的  $a$  向传播, 光的电矢量的振动方向与  $c$  和  $b$  向成  $45^\circ$  角, 光程  $l=1.83\text{mm}$ , 光斑直径  $\phi \sim 0.5\text{mm}$ ,

1) 折射率与透过率由麦振洪、周棠等同志测定.

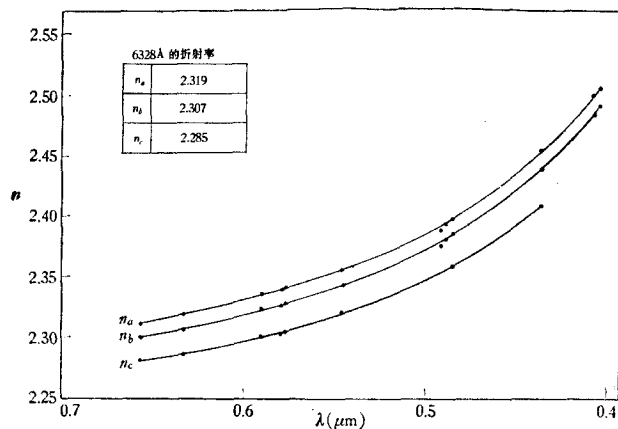


图2 室温下 SNLN 晶体折射率与波长的关系

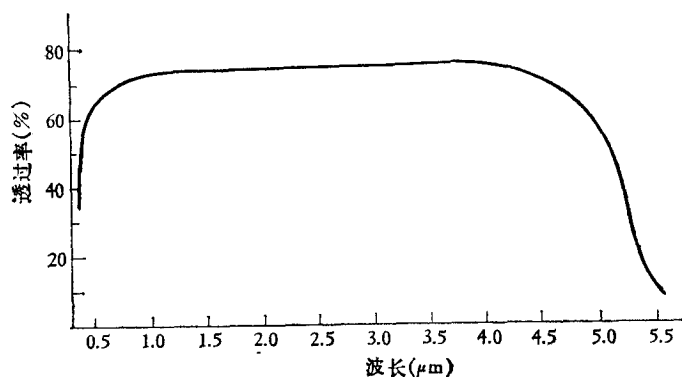


图3 室温下 SNLN 晶体的透过率

晶体位置沿正交的  $b$  向平移。对  $b$  方向尺寸为 7mm 的晶体得到其双折射的变化为  $5 \times 10^{-4}/7 \text{ mm}$ 。

## 2. 热电性能

为了较为准确地测定 SNLN 的热电系数,我们采用了电荷积分法<sup>[5]</sup>。实验装置中用 FJ-356 型动电容静电计来代替文献 [5] 中的 3A8 运算放大器,静电计置于测电流的位置,对输入信号的输入阻抗非常小,基本上保持了短路条件。用一个  $1 \mu\text{f}$  的标准电容作为反馈电容器来取代标准电阻。样品厚度约 1mm 左右,烧金电极,测量时样品处于自由悬置状态。从不同晶体上得到的样品测得其室温下热电系数平均值为  $7 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2 \cdot \text{K}$ , 最大值达  $9.3 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2 \cdot \text{K}$ 。作为对比,用同一装置我们还测得室温下 SBN ( $\text{Ba} \sim 0.39$ ) 的为  $\sim 9.3 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2 \cdot \text{K}$  以及 SBN ( $\text{Ba} \sim 0.50$ ) 的

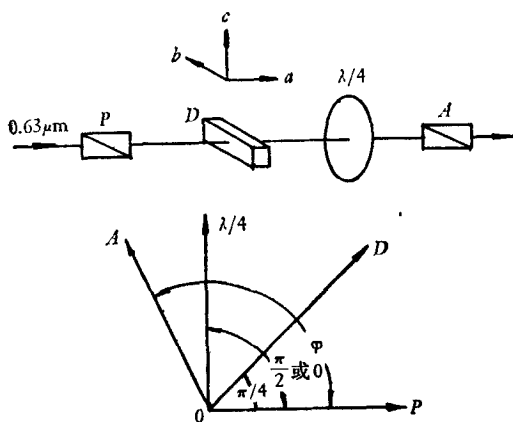
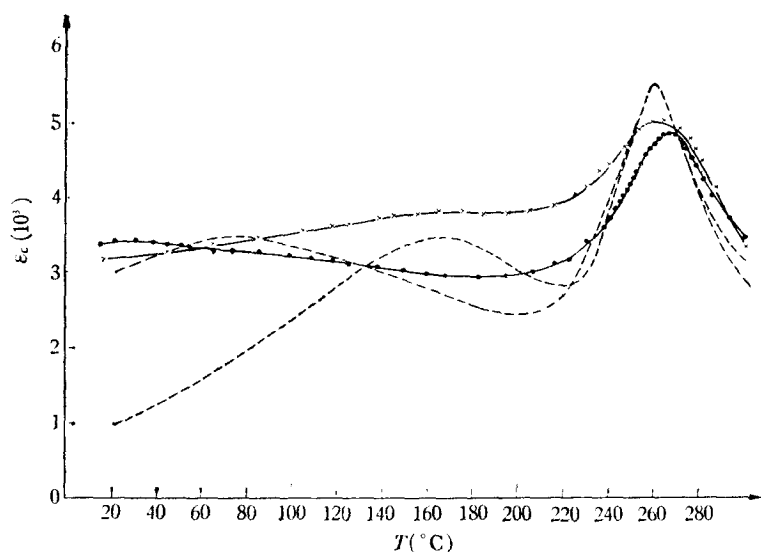


图4 测定双折射与晶体不同部位的关系示意图

$P$  为偏振器;  $A$  为分析器;  $D$  为 SNLN 晶体;  
 $\lambda/4$  为  $0.63 \mu\text{m}$  的四分之一波片

我们还测得室温下 SBN ( $\text{Ba} \sim 0.39$ ) 的为  $\sim 9.3 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2 \cdot \text{K}$  以及 SBN ( $\text{Ba} \sim 0.50$ ) 的

图5 介电常数  $\epsilon_c$  与温度  $T$  的关系

●×为配料比均为  $\text{Sr}_4\text{NaLiNb}_{10}\text{O}_{30}$ ; ---- 为文献[1]的数据

热电系数为  $\sim 6.8 \times 10^{-8} \text{C/cm}^2 \cdot \text{K}$ 。SBN 的热电系数与文献[5]中报道的大致相等。近年来, SBN 单晶在热电方面的应用引起了人们很大的兴趣。但低 Ba 含量的 SBN ( $\text{Ba} \sim 0.33$ ) 在室温下有退化现象<sup>[5]</sup>。目前, 已有不少工作对 SBN 单晶中掺入 Pb<sup>[6]</sup>, La<sup>[7]</sup> 和稀土元素<sup>[8]</sup> 能使其某些性能得到改善。我们将已测过热电系数 SBN 样品经 60 天后再测其热电系数, Ba  $\sim 0.5$  的 SBN 由  $6.8 \times 10^{-8} \text{C/cm}^2 \cdot \text{K}$  下降为  $5.4 \times 10^{-8} \text{C/cm}^2 \cdot \text{K}$ , 而 Ba  $\sim 0.39$  的 SBN 由  $8.3 \times 10^{-8} \text{C/cm}^2 \cdot \text{K}$  下降为  $5.4 \times 10^{-8} \text{C/cm}^2 \cdot \text{K}$ , 而 SNLN 经 70 天后再测其热电系数, 未发现有所下降。将一块极化后 SNLN 晶体, 放置 14 个月, 再作成热电探测器件<sup>1)</sup>, 晶体厚  $50 \mu\text{m}$ , 面积为  $2 \times 3 \text{mm}^2$ , 在真空中蒸镀上  $\phi 1 \text{mm}$  的 Ni-Cr 透明电极, 电极未经黑化处理, 用 500k 的黑体作幅射源, 经 60Hz 调制, 用 FET 作前置放大, 再经带宽为 2.5Hz 选频放大器放大后, 测得器件的探测度  $D^*$  的平均值为  $1.7 \times 10^7 \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$ 。

### 3. 介电、压电性能

我们用 Co-2 型自动精密电容电导电桥, 在 1kHz 下测量了 SNLN 晶体  $c$  向介电常数  $\epsilon_c$ , 在室温下为  $\epsilon_c = 3000$ ,  $\text{tg} \delta = 1 \times 10^{-2}$ 。  $a$  向的介电常数  $\epsilon_a = 478 (12^\circ\text{C})$ ,  $\epsilon_a = 414 (256^\circ\text{C})$ 。用 TF-1245 超高频  $Q$  表测量了  $\epsilon_c$  随频率的变化, 当频率增加至 10 MHz 时, 室温下  $\epsilon_c \sim 2700$ 。用静电计测得 SNLN 晶体  $c$  向直流电阻率  $\rho_c$  为  $1-8 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

对于配料成份为  $\text{Sr}_{3.54}\text{Na}_{1.86}\text{Li}_{0.60}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  及  $\text{Sr}_4\text{NaLiNb}_{10}\text{O}_{30}$  长出的晶体, 测量了  $\epsilon_c$  与温度  $T$  的关系。前者居里温度  $T_c$  较高, 为  $265^\circ\text{C}$ , 后者  $T_c$  较低, 为  $241^\circ\text{C}$ 。在铁电-顺电相变温度处, 得到一个  $\epsilon_c$  峰值不高又加宽的峰。类似的现象在含 Ba 量低的 SBN 及其它混合铁电体中已观察到。在文献[6]中给予定性的解释。我们知道,  $T_c$  是与晶体中的组分密切相关的, 图 5 中示出了配比都是  $\text{Sr}_4\text{NaLiNb}_{10}\text{O}_{30}$  的两个晶体的  $\epsilon_c$  与  $T$  的

1) 器件的制作和  $D^*$  的测量, 由田如均、王景武等同志完成。

关系. 作为比较, 图 5 中还示出了文献 [1] 中所得到的  $\text{Sr}_4\text{NaLiNb}_{10}\text{O}_{30}$  与  $\text{Sr}_{4.2}\text{Na}_{1.6}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  的  $\epsilon_c$  与  $T$  的关系,  $T_c$  均为  $260^\circ\text{C}$ . 而  $\text{Sr}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  的  $T_c \sim 274^\circ\text{C}$ <sup>[9]</sup>. 可见, 不仅 Li 的含量影响  $T_c$ , Sr, Na 含量不同, 其  $T_c$  也有所不同. 我们从  $\text{Sr}_4\text{NaLiNb}_{10}\text{O}_{30}$  配料成份中, 所得到的不同晶体, 其  $T_c$  变化从  $241-271^\circ\text{C}$ . 这与不同晶体中 Sr, Na, Li 和 Nb 四个元素之间的相对含量密切相关, 要控制住生长晶体中的三个元素组分不变, 只改变另一个元素的组分来研究与  $T_c$  的关系是困难的. 在同一晶体上, 上部得到的样品与下部得到的样品其  $T_c$  也不一样 (相差可达  $\sim 10^\circ\text{C}$  之多). 这种现象我们在 SBN 中也已观察到. 可能是由拉晶过程中, 生长条件的变化引起晶体中上下部组分不同所造成的.

采用与改进的 Sawyer-Tower 线路<sup>[10]</sup>相似的线路, 通过线性补偿电容、电阻分量, 测得不同的样品在室温下 50 Hz 的  $P_r$  值为  $15-20\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . 对同一样品, 我们还用电荷积分法测其室温下的  $P_r$  值, 得到数值比迴线法测得的略为偏高.

从七个 SNLN 晶体上取样, 用静态法测得它们的压电系数  $d_{33}$  为  $120-140 \times 10^{-12}\text{C}/\text{N}$ , 较  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  的  $d_{33}$  大十几倍, 是迄今所知单晶中  $d_{33}$  较大的材料. 用谐波比的方法, 测得其厚度模的耦合系数  $K_t$  为 0.4 左右. 厚度模的频率常数为  $2250-2620\text{mm} \cdot \text{kHz}^{1/2}$ .

### 三、几点看法

从我们测定的 SNLN 的电光、热电、介电、压电等性能, 可看出 SNLN 具有较好的电光性能, 从室温至  $120^\circ\text{C}$  左右, 其  $V_\pi \sim 160\text{V}$ , 随温度变化不大, 但是与许多铌酸复盐中长出的晶体一样, 由于晶体中组分较多, 生长过程中条件变化, 必引起晶体中组分的变化. 此外, 对于 SNLN, 为了获得大块透明不裂的晶块, 采用大梯度生长, 降温过程中, 又出现共析分解等因素, 因此很难获得大块光学均匀性好的晶体, 正如前面所提到的, 我们对一块较好的晶体测定其双折射不均匀性, 结果为  $5 \times 10^{-4}/7\text{mm}$ . 因此, 尽管 SNLN 有好的电光性能, 但很难制成性能好的电光调制器件. 此外, 室温下 SNLN 是双轴晶体, 因此对其进行 X 光定向、加工也较单轴晶体麻烦.

SNLN 室温下有较大的热电系数  $7 \times 10^{-8}\text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}$ . 由于其居里温度  $T_c$  为  $260^\circ\text{C}$  左右, 较 SBN ( $\text{Ba} \sim 0.5$ ) 的  $T_c \sim 121^\circ\text{C}$  要高, 在室温下, 几乎看不到自发退极化现象. 虽然对 SNLN 的一些其它参数如比热等尚未进行测量. 但作成器件后, 初步测得其  $D^*$  的下限为  $1.7 \times 10^7\text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$ . 如在器件上进一步改进, 将会得到更好的  $D^*$  值. 但是, SNLN 晶体要制成有实用价值的热电器件, 则还需降低晶体的  $\text{tg } \delta$  和  $\epsilon$ , 以及进一步提高其热电系数.

对部分压电参数作了测定, 由于直到  $10^7\text{Hz}$ ,  $\epsilon_c$  仍有 2720, 因此不适于在较高频率下应用. 其  $g_{33}$  数值也不大. 但其  $d_{33}$  较  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  大十几倍, 因此在某些要求大  $d_{33}$ 、与高  $\epsilon_c$  用单晶制成的换能器中, 可能有应用前途.

1) 压电性能由施仲坚等同志测定.

## 参 考 文 献

- [1] Tsutomu Yano, Takeo Ohta and Akinori Watanabe, *Japan. J. Appl. Phys.*, **9** (1970), 1008.
- [2] P. V. Lenzo *et al.*, *Appl. Phys. Letters*, **11** (1967), 23.
- [3] Takeo Ohta, Akinori Watanabe and Mamoru Tamada, *Japan. J. Appl. Phys.*, **9** (1970), 721.
- [4] 中国科学院物理研究所晶体学室铌酸盐晶体研究组, 本刊本期.
- [5] A. M. Glass, *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), 4699.
- [6] R. B. Maciulek, *J. Electronic Mat.*, **2** (1973), 191.
- [7] S. T. Liu, 1973 International Electron Device Meeting Technical Digest, p. 259.
- [8] S. T. Liu, *J. Electronic Mat.*, **4** (1975), 81.
- [9] L. G. Van Uitert *et al.*, *Mat. Res. Bull.*, **3** (1968), 47.
- [10] N. W. Schubring, J. P. Natta and R. A. Dork, *Rev. Sci. Instr.*, **35** (1964), 1517.

# THE ELECTRO-OPTIC, PYROELECTRIC, DIELECTRIC AND PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF THE SINGLE CRYSTAL $\text{Sr}_4\text{NaLiNb}_{10}\text{O}_{30}$

ZHU YONG    ZHANG DAO-FAN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

## ABSTRACT

The electro-optic, pyroelectric, dielectric and piezoelectric properties of single crystal strontium sodium lithium niobate which was grown by Czochralski technique have been investigated. The temperature dependence of the half-wave voltage is closely relevant to lithium content in the crystal. The measured pyroelectric coefficient ( $7 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2 \cdot \text{K}$ ) is nearly equal to that of SBN ( $\text{Ba} \sim 0.5$ ) at room temperature. The depolarization is almost undetectable in the crystals poled previously. A pyroelectric device using this crystal has been made and its detectivity  $D$  is found to be no less than  $1.7 \times 10^7 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} / \text{W}$ . In addition, the dielectric and some piezoelectric properties are described in this paper.