

铁电晶体 $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 和掺 Li, Na 的 $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 的结构和电弹张量的测定

许煜寰 王 虹

(中山大学物理系)

陈 焕 鑫

(山东大学晶体材料研究所)

1987年6月26日收到

用提拉法从熔体中生长出 $\text{Pb}_{0.37}\text{Ba}_{0.63}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 和 $\text{Pb}_{0.30}\text{Ba}_{0.70}\text{Na}_{0.30}\text{Li}_{0.02}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 两种铁电单晶。用X射线衍射方法分析了两种单晶的结构,结果表明,室温时两种晶体都属于四方晶系点群 $4mm$ 。测定晶格参数得 PBN 晶体的 $a = 12.493 \text{ \AA}$ 和 $c = 3.984 \text{ \AA}$; 掺 Li, Na 的 PBN 晶体的 $a = 12.493 \text{ \AA}$ 和 $c = 3.970 \text{ \AA}$ 。测定了两种晶体全部各 52 个电弹张量的分量,结果表明 PBN 晶体具有优良的压电性,其中压电系数 $d_{12} = 108 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ 。这种晶体很有希望用作与厚度切变模式有关的压电换能器材料。掺 Li, Na 的 PBN 晶体的介电常数显著降低,而铁电居里点有明显的提高。

一、引 言

铌酸铅钡 $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (简称 PBN) 属于钨青铜型结构的铁电体。已经有一些研究者研究过 PBN 陶瓷在不同 x 值和不同温度时的一些物理性质^[1-7]。1981年由本文作者中的二人用提拉法从熔体中生长出了完整的 PBN ($x = 0.37$) 的大块铁电单晶,并对晶体的一些物理性质进行了测量和研究^[8]。PBN ($x = 0.37$) 单晶不溶于水,机械强度高,熔点为 1350°C 。晶体在室温时属于四方晶系,具有 $4mm$ 点群的对称性,密度为 $5.93 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 。居里温度 $T_c = 260 \pm 3^\circ\text{C}$ 。在高于 T_c 的温度下,晶体呈顺电相,属 $\frac{4}{m} mm$ 点群对称性。在 T_c 以下的温度,晶体呈铁电性,并已测得: 室温自发极化 $P_s = 3.8 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$, 矫顽场 $E_c = 1.1 \text{ kV/mm}$, 热释电系数 $p(25^\circ\text{C}) = 9 \times 10^{-3} \text{ C/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ 。

本工作对 PBN 单晶及掺 Na, Li 的 PBN 单晶(简称 LNPBN)进行了X射线衍射结构分析,测定了两种单晶的晶格参数,测量了两种单晶的全部介电、弹性、压电常数和机电耦合系数,以鉴定单晶材料应用的可能性。此外,还测量了两种单晶的 $\epsilon_{11}^T(T)$ 和 $\epsilon_{33}^T(T)$ 曲线。据实验结果,讨论了 PBN 单晶及掺入 Li 和 Na 的 PBN 单晶的物理性质和可能的应用。

二、晶体的 X 射线结构分析

用提拉法由熔体中沿[001]方向生长出来的 PBN 和 LNPBN 单晶的典型外观如图 1

所示。单晶呈圆柱形,圆柱的轴为 c 轴,圆柱截面积大于 1cm^2 ,圆柱表面出现四条对称的生长棱。晶体透明,呈淡茶褐色,经高温退火之后即变成淡黄色透明。由光谱定量分析确定晶体的化学组成,测知 PBN 的化学式为 $\text{Pb}_{0.37}\text{Ba}_{0.63}\text{Nb}_2\text{O}_6$; LNPBN 的化学式为 $\text{Pb}_{0.30}\text{Ba}_{0.533}\text{Na}_{0.306}\text{Li}_{0.028}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 。两者均基本上与配料(熔体)的组分一致。

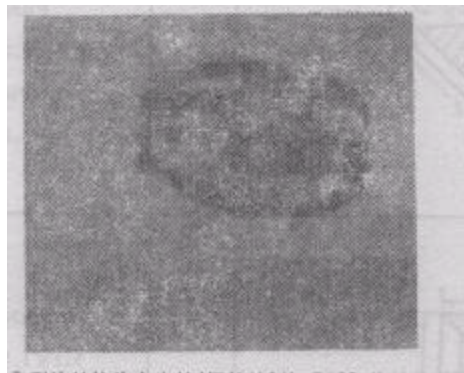


图 1 典型的从熔体中生长(提拉法)的 PBN 单晶外形照片

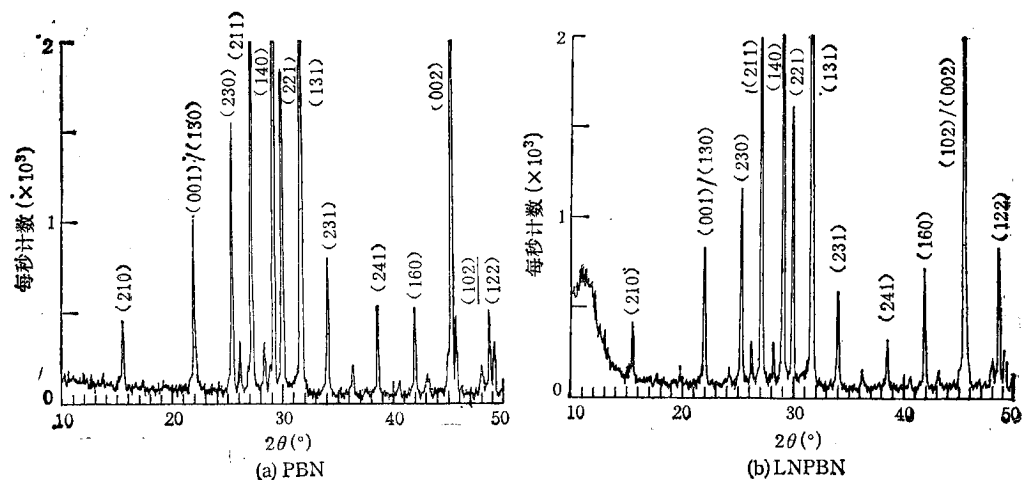


图 2 X 射线粉末衍射结果(已经指标化)

由单晶中取出一部分作 X 射线粉末衍射。研磨后的粉末经退火消除应变之后,制成薄片状试样。衍射线的分布如图 2 所示。按四方晶系结构,可以把全部衍射线指标化。由衍射结果计算出 PBN 的晶格参数为 $a = 12.493 \text{ \AA}$, $c = 3.984 \text{ \AA}$ 。这个数据与文献 [2] 对 PBN 陶瓷体的报告基本一致。计算出的 LNPBN 的晶格参数为 $a = 12.493 \text{ \AA}$, $c = 3.970 \text{ \AA}$ 。这个数据与未掺杂的 PBN 十分接近,说明 Li 和 Na 离子的掺入并没有导致明显的晶格畸变。

三、介电、弹性、压电系数的测定

各个介电常数由样品的电容量按平行板电容器的公式计算而得出。样品的电容量和

表 1 晶体样品的切割方式、尺寸、电极面及对应测量的参数

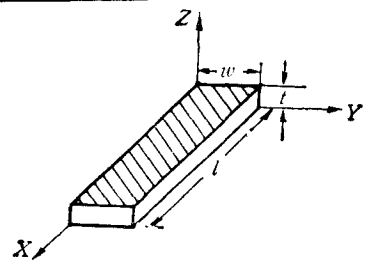
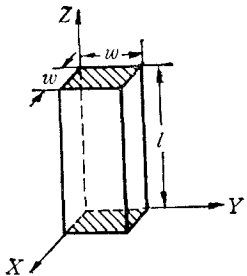
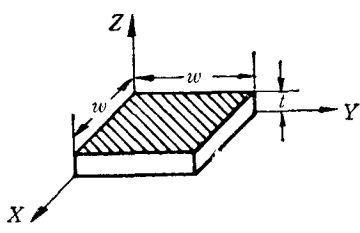
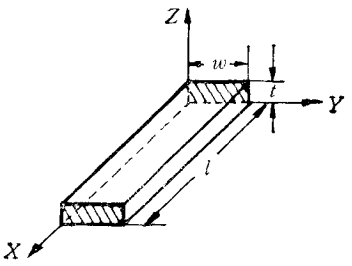
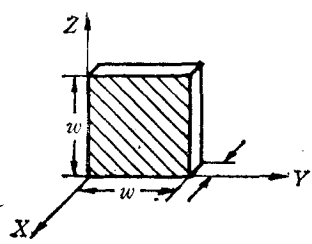
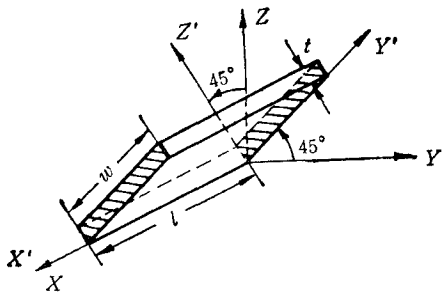
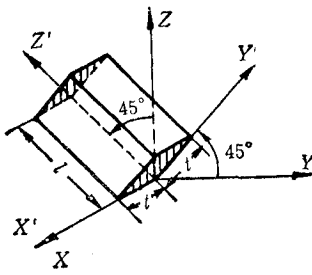
几何形状	切型	尺寸 (mm ³)	激励电场	获得的参数
	ZX片	PBN 7.0×2.0×1.0 LNPBN 11.1×2.0×1.5	平行 Z 轴	$s_{11}^B, s_{11}^D,$ k_{31}, d_{31}
	Z棒	PBN 5.1×1.5×1.6 LNPBN 5.3×2.0×2.0	平行 Z 轴	$s_{33}^D, r_{33}^B,$ k_{33}, d_{33}
	Z片	PBN 4.4×4.0×0.5 LNPBN 3.8×3.5×0.6	平行 Z 轴	$s_{12}^B, \sigma_{12}^E,$ $\epsilon_{11}^T, \epsilon_{11}^S$
	ZX片	PBN 4.4×4.0×0.5 LNPBN 3.8×3.5×0.6	平行 X 轴	$s_{55}^D, s_{55}^B,$ k_{15}, d_{15}
	XY片	PBN 3.9×1.7×0.9 LNPBN 4.0×1.9×0.9	平行 X 轴	$\epsilon_{11}^T, \epsilon_{11}^S$

表 1 (续)

几何形状	切型	尺寸 (mm ³)	激励电场	获得的参数
	ZXl 45° 片	PBN 4.7×2.5×1.1 LNPNB 3.8×2.4×1.0	平行 X 轴	s_{66}^D, s_{66}^E
	XZw 45° 棒	PBN 7.1×1.7×1.7 LNPNB 6.0×1.5×1.5	平行 Z' 轴	s_{13}^D, s_{13}^E

介质损耗是用 HP-4192 型阻抗分析仪在低频 (1kHz) 和高频 (13MHz) 的讯号下测得的。由这样的测量, 可以得出 $\epsilon_{11}^T, \epsilon_{33}^T, \epsilon_{11}^S$ 和 ϵ_{33}^S , 以及相应的介质损耗 $\tan \delta$ 的值。

采用 IRE 标准^[9]所规定的测量压电晶体的方法, 测量晶体的弹性系数 $s_{11}, s_{12}, s_{33}, s_{55}$ 和压电系数 d_{31}, d_{33}, d_{15} , 以及全部机电耦合系数。用文献[10]报告的斜切割晶片和晶柱的方法, 测出弹性系数 s_{13} 和 s_{66} 。

本工作所用的晶体样品切割方式、尺寸、电极方式 and 对应所测量的参数如表 1 所示。表 1 中宏观坐标轴 X, Y, Z 分别与四角晶系的晶轴 a, a, c 的方向一致。全部样品均分

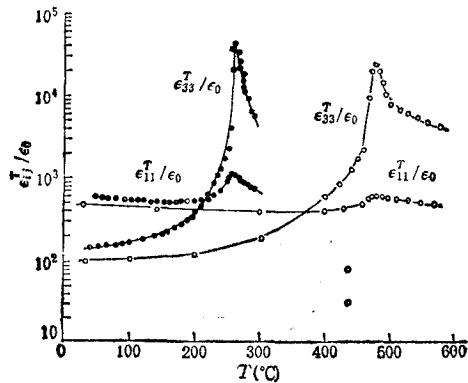


图 3 两种晶体的相对介电常数随温度变化的测量结果

● 为 PBN; ○ 为 LNPNB

表 2 PBN 和 LNPN 晶体的全部电弹常数

常数	单位	数 据		常数	单位	数 据	
		PBN	LNPN			PBN	LNPN
s_{11}^E	$(10^{-12} \cdot \text{m}^2/\text{N})$	5.8	5.1	s_{11}^D	$(10^{-12} \cdot \text{m}^2/\text{N})$	5.8	5.1
s_{12}^E		-1.7	-1.8	s_{12}^D		-1.7	-1.6
s_{13}^E		-1.7	0.14	s_{13}^D		-0.73	-0.22
s_{33}^E		9.6	8.1	s_{33}^D		9.1	7.9
s_{55}^E		18.2	13.4	s_{55}^D		16.0	13.2
s_{66}^E		12.4	8.8	s_{66}^D		14.4	8.8
c_{11}^E	$(10^{11} \cdot \text{N}/\text{m}^2)$	2.1	2.2	c_{11}^D	$(10^{11} \cdot \text{N}/\text{m}^2)$	1.9	2.2
c_{12}^E		0.75	0.78	c_{12}^D		0.60	0.70
c_{13}^E		0.49	-0.05	c_{13}^D		0.20	0.08
c_{33}^E		1.2	1.2	c_{33}^D		1.2	1.3
c_{55}^E		0.55	0.75	c_{55}^D		0.63	0.76
c_{66}^E		0.72	1.1	c_{66}^D		0.69	1.1
d_{31}	$(10^{-12} \cdot \text{C}/\text{N})$	-4.2	-5.1	h_{31}	$(10^9 \cdot \text{N}/\text{C})$	-0.48	-1.3
d_{33}		24.7	12.0	h_{33}		2.3	1.4
d_{13}		108	25.1	h_{13}		1.3	0.49
g_{31}	$(10^{-2} \cdot \text{m}^2/\text{C})$	-0.35	-0.49	e_{31}	(C/m^2)	-0.41	-0.79
g_{33}		2.1	1.1	e_{33}		2.0	0.82
g_{13}		2.0	0.64	e_{13}		8.3	1.5
$\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$		600	438	β_{11}^T	$(10^8 \cdot \text{m}/\text{F})$	1.9	2.6
$\epsilon_{11}^S/\epsilon_0$		748	341	β_{11}^S		1.5	3.3
$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$		135	119	β_{33}^T		8.4	9.5
$\epsilon_{33}^S/\epsilon_0$		98	68	β_{33}^S		11.2	16.6
$\tan \delta_{11}$ (1kHz)		0.004	0.002	k_{31}		0.05	0.07
$\tan \delta_{11}$ (13MHz)		0.056	0.18	k_{33}		0.23	0.13
$\tan \delta_{31}$ (1kHz)		0.003	0.004	k_{13}		0.35	0.11
$\tan \delta_{31}$ (13MHz)		0.038	0.017	σ^E		0.29	0.35

别由同一块 PBN 单晶和同一块 LNPN 单晶中切出。切割好的样品经研磨、清洗之后,用溅射金的方法或涂上室温快干银浆的方法在垂直极轴(c 轴)的一对表面上加上电极,然后施加直流电场使之单畴化。单畴化的条件为:电场为 3—4kV/mm,温度(硅油浴)为 100°C,时间约为 30min,随后带电场冷却至室温。

将已经单畴化的样品按表 1 所列的方向加上相应的激励电场,用 IRE 标准的传输线方法测量样品的谐振频率和反谐振频率。按照表 1 所列出的计算方法,可以得到所有的介电常数、全部恒电场弹性系数 s_{ij}^E 和大部分恒电位移弹性系数 s_{ij}^D 的分量,以及压电系数 d_{nj} 的全部分量和所有机电耦合系数。

其余的介电、压电、弹性系数则可通过公式计算出来^[9,10]。

由测量和计算得到的全部介电、弹性、压电系数的结果列于表 2。

为了确定晶体的铁电居里点, 测量了 $\epsilon_{33}^T(T)$ 和 $\epsilon_{11}^T(T)$ 曲线。测量结果如图 3 所示。由 $\epsilon(T)$ 曲线的峰值, 确定 PBN ($x = 0.37$) 晶体的居里点 T_C 为 $260 \pm 3^\circ\text{C}$, 这个数据比文献[4]报告的同样组成的陶瓷材料的结果低了约 100°C 。对于 LNPBN (成分见前) 晶体, 测得 T_C 为 $480 \pm 5^\circ\text{C}$ 。

四、讨论与结论

1. 对 PBN 和 LNPBN 两种单晶所作的 X 射线衍射分析表明, 室温时两种单晶都属于四方晶系点群 $4mm$ 的铁电相。测出的晶格参数几乎没有差别: PBN 为 $a = 12.493 \text{ \AA}$, $c = 3.984 \text{ \AA}$; LNPBN 为 $a = 12.493 \text{ \AA}$, $c = 3.970 \text{ \AA}$ 。这是因为 PBN 的钨青铜型结构的晶格之中 C 位置是空的, 而 A 位置只填充了 $5/6^{[11]}$, Li 和 Na 离子可以填充到上述未填满的位置中而不会导致晶格有明显的变化。

2. PBN ($0.20 < x < 0.53$) 晶体具有较大的各向异性并有优良的压电性。用提拉法生长的 PBN ($x = 0.37$) 的全部介电、弹性、压电系数已经测出, 其中压电系数 $d_{15} = 108 \times 10^{-12} \text{C/N}$, 该值比 LiNbO_3 晶体的 d_{15} ($68 \times 10^{-12} \text{C/N}^{[12]}$) 高出很多, 说明 PBN 单晶可用作与厚度切变模式有关的压电换能器, 是一种十分有希望的压电晶体材料。

3. 在 PBN 中掺入了 Li 和 Na 离子, 结果明显地降低了介电常数 ϵ_{11} 和 ϵ_{33} 的值, 特别是 ϵ_{11} 下降很多。这对于晶体在较高频率下使用是有利的。由于 Li 和 Na 的掺入, 晶体的“31”模式压电性略有提高, 但“33”和“15”模式的压电性则明显地下降了。

4. PBN 单晶的铁电居里点为 260°C , 而 LNPBN 单晶的铁电居里点则上升到 480°C , 可见掺入 Li 和 Na 对居里点有明显的影响。两种晶体的 $\epsilon_{33}^T(T)$ 曲线在居里点处均出现尖锐的介电异常, 但它们的 $\epsilon_{11}^T(T)$ 曲线在居里点处只呈现小小的隆起, 这和铌酸钡钠 ($\text{Ba}_2\text{NaNb}_2\text{O}_{15}$) 的 $\epsilon(T)$ 的行为十分相似^[13]。

本工作得到中山大学高等学术研究中心基金的资助。

中山大学物理系学生赖国忠和张少林曾参加了部分工作。

- 1 M. H. Francombe, *Acta Crystallogr.*, **13**(1960), 131.
- 2 E. Fatyzzo, *Helv. Phys. Acta*, **33**(1960), 501.
- 3 R. Baxter and N. J. Hellicar, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **43**(1960), 578.
- 4 E. C. Subbarao, G. Shirane, F. Jona, *Acta Crystallogr.*, **13**(1960), 226.
- 5 C. S. Brown, R. C. Kell, R. Taylor and L. A. Thomas, *Proc. Inst. Elec. Engrs.*, **109B**(1962), 90.
- 6 R. C. Kell, *Proc. Inst. Elec. Engrs.*, **109B**(1962), Suppl. 369.
- 7 R. Lane, D. L. Mack and K. R. Brown, *Trans. J. British Ceram. Soc.*, **71**(1972), 11.
- 8 陈焕鑫、许煜寰, 中山大学学报(自然科学版), (2)(1982), 57.
- 9 IRE Standards on Piezoelectric Crystals, *Proc. IRE*, **45**(1957), 353; **46**(1958), 764; **49**(1961), 1161.
- 10 许煜寰、陈焕鑫, 物理学报, **32**(1983), 705.
- 11 许煜寰, 铁电与压电材料, 科学出版社, (1978), 第八章, 275 页.
- 12 A. W. Warner, M. Onoe and G. A. Coquin, *J. Acoust. Soc. Am.*, **42**(1967), 1223.
- 13 T. Yamada, H. Iwasaki and N. Niizeki, *J. Appl. Phys.*, **41**(1970), 4141.

DETERMINATION OF STRUCTURE AND DIELECTRIC, ELASTIC AND PIEZOELECTRIC COEFFICIENTS IN FERROELECTRIC SINGLE CRYSTALS $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ AND Li, Na-DOPED $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$

XU YU-HUAN WANG HONG

(Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou)

CHEN HUAN-CHU

(Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan)

ABSTRACT

Two ferroelectric single crystals $\text{Pb}_{0.57}\text{Ba}_{0.63}\text{Nb}_2\text{O}_6$ and $\text{Pb}_{0.30}\text{Ba}_{0.533}\text{Na}_{0.306}\text{Li}_{0.028}\text{Nb}_2\text{O}_6$, pulled from melt by Czochralski technique, have been studied. By X-ray diffraction, it has been determined that both of two crystals belong to the tetragonal system with lattice parameters $a=12.493\text{ \AA}$, $c=3.984\text{ \AA}$ for PBN, and $a=12.493\text{ \AA}$, $c=3.970\text{ \AA}$ for Li, Na-doped PBN. All of the dielectric, elastic, and piezoelectric coefficients of the two crystals have been measured. The results show that PBN crystal possesses good piezoelectric character with $d_{15}\approx 108\times 10^{-12}\text{ C/N}$. This crystal could be a promising material for piezoelectric transducers operating in the shear mode. The dielectric constants are reduced, while the T_c is enhanced obviously in PBN doped by Li and Na ions.