

钛酸钡单晶沿垂直解理面方向的超高压电响应的研究*

初瑞清^{1)†} 徐志军^{1)‡} 李国荣¹⁾ 曾华荣¹⁾ 余寒峰¹⁾ 邵鑫²⁾ 罗豪¹⁾ 殷庆瑞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 200050)

²⁾聊城大学材料科学与工程学院, 聊城 252059)

(2004 年 6 月 14 日收到, 2004 年 7 月 15 日收到修改稿)

研究了钛酸钡单晶沿着解理面的压电响应. 首先发现在钛酸钡单晶中存在着解理面, 当垂直这一解理面方向施加电场时, 得到了超过 2000 pC/N 的超高压电常量 d_{33} . 而这一 d_{33} 值比沿着自发极化方向 (001 方向) 施加电场得到的压电常量 ($d_{33,001} = 87 \text{ pC/N}$) 高 20 多倍. 而且, 沿此方向在很低电场强度 (低于 1 kV/mm) 下得到了高达 0.6% 的应变值, 这一应变值是同等场强下 PMN-PT 单晶的 10 倍之多. 这一结果无疑对发展无铅压电材料驱动器提供了一种新可能.

关键词: 压电响应, 解理面, 钛酸钡单晶

PACC: 7760, 7780F, 7820H

1. 引言

铁电单晶具有自发极化方向和不对称的晶体结构, 对其性能的研究主要集中在自发极化方向. 然而随着研究发现三方相弛豫铁电单晶 PZN-PT 和 PMN-PT 沿非自发极化方向 (001) 具有高达 2000 pC/N 的压电常量和最大 1.7% 的电场诱导应变值^[1], 远远高于沿自发极化方向的性能, 研究者们开始对铁电单晶非自发极化方向的性能作了大量的研究^[2,3].

对于上述反常性能的解释一般认为有两种, 其一是在外场作用下极性微畴的重新取向. 这种解释引发了研究者们对工程畴结构的兴趣. 沿着非自发极化方向, 工程化畴结构的晶体具有比沿着自发极化方向更高的压电常量^[4]. 类似结果也在 BaTiO_3 ^[5,6] 和 KNbO_3 ^[7] 晶体中发现. 另一解释是极化旋转, 就是说外场可以使自发极化方向发生晶体学上的改变, 这种取向改变, 会导致结构上的变化, 既场致相变现象^[8-11]. 但是无论何种解释, 都没能回答一个重要的问题: 对铁电单晶而言, 沿着什么方向

具有最优的压电性能. 目前, 对非自发极化方向性能的研究一般局限于低指数面如 (001), (110) 或 (111)^[12,13]. 虽然已经发现三方相弛豫铁电单晶 PZN-PT 和 PMN-PT 沿着 (001) 方向的压电性能高于 (111) 方向, 但是是否存在其他方向可以得到更高的压电性能, 目前, 没有看到对此的相关报道.

本文主要研究了钛酸钡单晶沿垂直解理面方向的压电性能, 得到了高于沿其自发极化方向 20 倍之多的超高压电常量 (2000 pC/N) 和极低电场下高达 0.6% 的应变. 这一应变值是同等场强下 PMN-PT 单晶的 10 倍多. 并根据此结果, 提出了影响铁电单晶压电性能的另一可能因素——承受应变能力的各向异性.

2. 实验

实验所用包括掺铈 (Ce) 退火和纯钛酸钡单晶, 取向包括伪立方的 {001}, {110}. 为确定钛酸钡单晶的解理面, 用 V 氏显微压痕和圆锥状显微压头对上述两取向的各种试样在不同载荷下打显微硬度. 当解理面确定以后, 沿着解理面方向切割晶体, 对

* 国家重点基础研究发展规划项目 (批准号 2002CB613307), 中国博士后基金和国家高技术研究发展计划项目 (批准号 2004AA32G130) 资助的课题.

† E-mail: churuiqing@yahoo.com

001 取向和沿解理面方向切割的晶体在 20kV/cm 的电场强度下极化,用准静态方法测量压电常数 d_{33} . 室温下测量了 [270] 取向和 [001] 取向钛酸钡单晶在只有正电场作用下场致应变和电场强度的关系. 外加电场频率为 0.1Hz,最大场强为 12 kV/cm.

3. 实验结果及讨论

利用显微压痕的方法,发现在钛酸钡单晶中存在解理面. 当显微压痕作用在钛酸钡单晶后,发现 V 氏压痕引起的裂纹形状与作用在陶瓷等各向同性材料中引起的裂纹有很大不同. 无论压痕作用在 {110} 面上或 {100} 面上,都是在 V 氏压痕的两个角出现两对形状和取向几乎相同的裂纹,而在压痕的另外一对角线的两个角几乎没有裂纹出现. 典型的裂纹形状如图 1 所示.

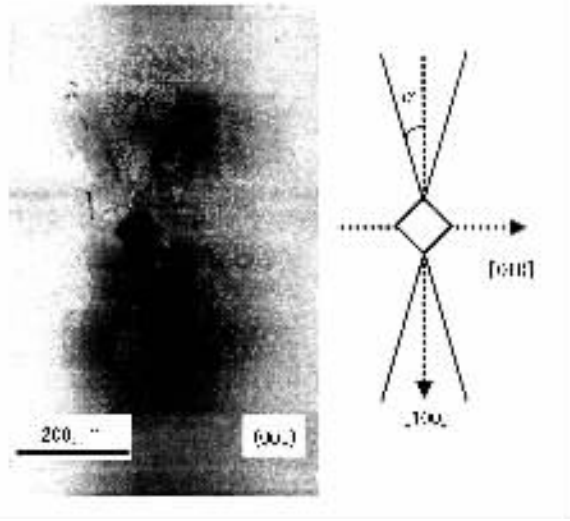


图 1 由 V 氏压痕在钛酸钡单晶(001)面上,500g 载荷下,引起的裂纹形状

为了确保这种裂纹形状不是由 V 氏压痕的非轴对称的应力分布引起的,我们用圆锥状的压头(Rochwell C)重新对钛酸钡单晶做了显微压痕实验,得到了与 V 氏压痕类似的结果. 这表明在钛酸钡晶体中,由显微压痕引起的裂纹形状是本征的,而与加载方式无关. 非常有意思的是,我们所研究的钛酸钡晶体中,包括掺杂,退火,甚至是在 10kV/cm 的电场强度下沿 100 或 110 方向极化过的试样都出现了这样的裂纹形状. 而且,这样的裂纹形状与样品是单畴还是多畴结构也无关. 这一结果表明对钛酸钡单晶而言,断裂易于发生在某些特殊的解理面上,也就是说钛酸钡单晶各个方向抵抗断裂的能力是各

向异性的.

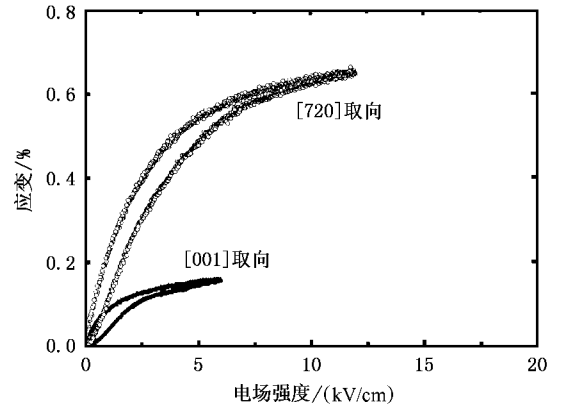


图 2 [720] 取向和 [001] 取向的钛酸钡单晶在室温(25℃),只有正电场作用下场致应变和电场强度的关系(外加电场频率为 0.1Hz,最大场强为 12 kV/cm)

通过测量裂纹方向与 [100] 方向的夹角 α 可以定出解理面的取向(如图 1 所示). 测量多个压痕后,得出夹角 α 大约为 16° ,从而计算出与解理面比较接近的米勒指数为 {027}. 值得指出的是,裂纹只出现在沿着 (270) 和 (2-70) 面上,而不出现在与之晶体学上相对称的另外两个面上((720) 和 (7-20)). 这一结果意味着 [720] 或 [7-20] 方向,钛酸钡单晶具有较高的抗断裂能力. 因此我们认为,如果沿着 [720] 或 [7-20] 方向施加外加电场,可以得到比较高的压电常数和场致应变. 实验结果验证了我们的设想. 当沿着垂直于某个解理面极化钛酸钡单晶时,得到了高达 2000pC/N 的压电常数. 这一压电常数是沿着钛酸钡晶体自发极化 001 方向得到的压电常量的 20 多倍(研究中使用的钛酸钡晶体沿自发极化 001 方向得到的压电常量为 87pC/N). 需要指出的是,如果外加电场方向偏离解理面方向,即使只有几度,压电常数 d_{33} 的值也会急速下降到 600 到 1000 pC/N.

Wada 等人^[5]研究工程化畴结构对钛酸钡单晶压电性能的影响时,发现沿着 111 方向施加电场后,由于形成了工程化畴结构,得到了高于沿自发极化 001 方向的压电常数 d_{33} . Liu 等人^[6]通过计算也给出了工程化畴结构可以提高钛酸钡单晶的压电常量. 但无论是实验还是计算结果,给出的钛酸钡单晶由工程化畴结构强化的压电常数最高为 219pC/N,同钛酸钡陶瓷的压电常数相当($d_{33} = 191\text{pC/N}$)^[14,15],很难解释为什么钛酸钡陶瓷的压电常数较高. 我们的结果显示,沿着某些取向极化,钛酸钡单

晶可以得到非常高的压电常量,这也就很容易理解各向同性的钛酸钡陶瓷有着比单晶还高的压电常量。

图 2 给出了室温下 $[110]$ 取向和 $[001]$ 取向钛酸钡单晶在只有正电场作用下场致应变和电场强度的关系,外加电场频率为 0.1Hz,最大场强为 12 kV/cm。从图 2 可以看出 $[110]$ 取向的场致应变是 $[001]$ 取向的场致应变的 3 倍。而且对于 $[110]$ 取向的钛酸钡单晶,在较低的电场强度下就得到了很高的应变值,这一应变值相当于同等场强下高应变材料 PZN-PT 单晶的近 10 倍。这一结果对于发展无铅驱动器具有重要意义。

我们在四方相的 PMN-38%PT 单晶中也发现了类似结果。在 PMN-38%PT 单晶中,承受应变的能力也是各项异性的。沿着 $[110]$ 方向可以承受高于自发极化方向 $[001]$ 方向的应变,因此沿着 $[110]$ 方向极化试样得到的压电常量($d_{33[110]}$)高达 1200pC/N,远远高于沿着 $[001]$ 方向极化得到的压电常量($d_{33[001]} = 300\text{pC/N}$)。

以上结果表明对于压电单晶而言,确实存在着性能比较优异的晶体取向,这一取向不仅与极化方向有关,而且更重要的是与承受应变能力的不同有关。当沿着承受应变能力强的方向施加电场时,可以得到较高的压电常量,同时可以得到较高的场致应变。

虽然场致相变和工程化畴结构是对三方相弛豫铁电单晶 PZN-PT 和 PMN-PT 高压电响应的两种可能解释,但是沿着不同取向所能承受应变能力的不同可能是影响压电性能的更直接原因。从钛酸钡单晶中得到的结果可以推测,这种不同方向具有不同应变承受能力是钛酸钡单晶的内在特点,而且可能广泛存在于其他铁电单晶中。至于形成原因可能与晶体结构和生长晶体过程中发生顺电-铁电相变时内应力引起的。

4. 结 论

首先发现了在钛酸钡单晶中存在着解理面,当垂直这一解理面方向施加电场时,得到了高于沿着自发极化方向 $[001]$ 方向施加电场得到的压电常量($d_{33[001]} = 87\text{pC/N}$)20 多倍的超高压电常量(d_{33} 超过 2000 pC/N)。而且,沿此方向在很低电场强度(低于 1kV/mm)下得到了高达 0.6%的应变值,这一应变值是同等场强下 PMN-PT 单晶的 10 倍之多。研究结果表明对于压电单晶而言,确实存在着性能比较优异的晶体取向,这一取向不仅与极化方向有关,而且更重要的是与承受应变能力的不同有关。这种不同方向具有不同应变承受能力不仅是钛酸钡单晶的内在特点,而且可能广泛存在于其他铁电单晶中。这一结果对设计和优化铁电单晶的压电性能提供了新方向。

[1] Park S E and Shrout T R 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 1804
 [2] Durbin M K 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 8159
 [3] Du X H 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2421
 [4] Wada S 1999 *Ferroelectrics* **221** 147
 [5] Wada S 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 5505
 [6] Liu D and Li J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1193
 [7] Wada S 1998 *J. Korean Phys. Soc.* **32** S1290
 [8] Bellaiche L 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5427

[9] Jiang X P et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 802 (in Chinese)[江向平等 2000 物理学报 **49** 802]
 [10] Guo R 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5423
 [11] Fu H and Cohen E 2000 *Nature* **403** 281
 [12] Liu T and Lynch S 2003 *Acta Mater.* **51** 407
 [13] Ren W 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3174
 [14] Jaffe H 1958 *J. Am. Ceram. Soc.* **41** 494
 [15] Berlincour D and Jaffe H 1958 *Phys. Rev.* **111** 143

Ultrahigh piezoelectric response along some special cleavage plane in BaTiO₃ single-crystals^{*}

Chu Rui-Qing^{1,2,†} Xu Zhi-Jun^{1,2)} Li Guo-Rong¹⁾ Zeng Hua-Rong¹⁾ Yu Han-Feng¹⁾ Shao Xin²⁾
Luo Hao-Su¹⁾ Yin Qing-Rui¹⁾

¹⁾(State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures , Shanghai Institute of Ceramics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200050 , China)

²⁾(College of Materials Science and Engineering , Liaocheng University , Liaocheng 252059 , China)

(Received 14 June 2004 ; revised manuscript received 15 July 2004)

Abstract

Ultrahigh piezoelectric response along easy cleavage plane in BaTiO₃ single-crystal was found. An extremely high value of piezoelectric coefficient d_{33} value over 2000 pC/N was obtained after being poled perpendicular to this plane of BaTiO₃ crystal , which is more than 20 times higher than those poled along spontaneous polarization direction 001 ($d_{33\ 001} = 87\text{pC/N}$). A large strain of 0.6% was obtained at a very low electric field. The results may generate a wide range of lead-free materials for the piezoelectric transducer application.

Keywords : piezoelectric response , cleavage plane , BaTiO₃ single crystals

PACC : 7760 , 7780F , 7820H

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2002CB613307) , and the China Postdoctoral Science Foundation and the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2004AA32G130).

[†]E-mail : churuiqing@yahoo.com