

铌酸铅钡铁电单晶的生长和物理性质

陈焕鑫

许煜寰

(山东大学晶体研究所)

(中山大学物理学系)

摘 要

本工作首次由熔体中用提拉法生长出完整的 $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (铌酸铅钡) 大块铁电单晶, 并对单晶的物理性质作了研究和测量。研究表明, 当 $x=0.37$ 时, 晶体室温下属于点群 4mm 对称性, 呈铁电相。居里温度 $T_c=260^\circ\text{C}$ 。室温下, 相对介电常数 $\epsilon_{11}^T/\epsilon_0=600$, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0=130$, 压电系数 $d_{33}=44\times 10^{-12}$ 库仑/牛顿, 热释电系数 $p=9\times 10^{-5}$ 库仑/米²·K。用腐蚀 c -切片的方法由扫描电子显微观察到单晶的方形铁电畴结构花样。

一、引言

具有钨青铜结构的铌酸铅钡($\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$)系列的陶瓷早已被人们研究过了。研究表明, 固溶体 $x\text{PbNb}_2\text{O}_6-(1-x)\text{BaNb}_2\text{O}_6$ 在组成为 $0.63 < x < 1.00$ 的范围内属正交晶系, $0.53 > x > 0.20$ 为四角晶系, 而 $0.53 < x < 0.63$ 范围则是四角-正交两相并存区^[1]。铌酸铅钡陶瓷经人工极化之后具有较大的压电性, 且有机电Q值高, 频率温度系数稳定性好的优点^[2-5]。生长 $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (以下简称PBN)的单晶, 对深入研究该系列铁电材料的物理性能、探索新的应用和了解压电陶瓷的种种机理, 无疑是极有帮助的。本工作首次用提拉法由熔体中生长出PBN的大块单晶, 并对单晶的一系列物理性质作了研究和测量。

二、PBN单晶的生长

PBN单晶用熔体提拉法(恰克劳斯基法)由高频感应加热的单晶炉中生长。原材料为试剂级的 PbO , BaCO_3 和 Nb_2O_5 , 按 $x=0.37$ 的PBN化学计量比称料, 然后再添加重量比为30%的过量 PbO , 以补充生长过程的 PbO 挥发。原材料加无水乙醇, 用刚玉(Al_2O_3)球在塑料罐中球磨14小时, 使之充分均匀混合, 球磨之后的原材料迅速烘干, 再在 900°C 煅烧12小时使之发生预反应。

将已经煅烧过的原材料置入铂制坩埚之中。再将铂坩埚放入填充 Al_2O_3 的保温材料

● 本文1982年1月15日收到。

美国宾夕法尼亚州立大学材料研究所付所长 L.F. Cross教授允许作者使用他的实验设备以及得到他在各方面的帮助; H.Gong, J.B.Bodkin和 N.H.Suhr博士为本工作作了定量光谱分析, 谨此致谢。

的刚玉坩埚之中, 铂坩埚上面加一个刚玉管保温罩。保温罩上盖以中间开孔的厚约0.3毫米的铂片。坩埚及保温罩均置于单晶炉内高频感应圈之中, 整个装置如图1所示。这样, 保温罩上的厚铂片由于高频感应也成为发热体, 具有后加热器的作用。坩埚在高频感应圈中的上下位置可以调节, 使拉晶过程中固-液交界面处的温度梯度约70—80℃/厘米为合适。

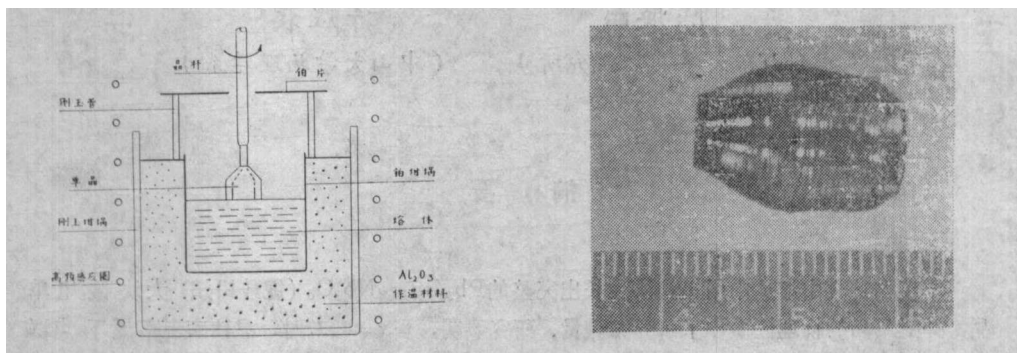


图1 PBN单晶生长装置示意

图2 典型的PBN单晶生长外形的照片

第一次提拉是用粗铂丝由熔体中引晶, 生长出来的是多晶。再选择其中较大的单晶粒作为籽晶, 经几次引晶淘汰及X射线定向, 可得到足够大尺寸的且长度沿<001>轴的小单晶体, 以供作为籽晶使用。典型的沿<001>轴生长条件如下: 熔体液面温度为1350℃, 籽晶转速为20—30周/分, 提拉速度为1.5—3.0毫米/小时。

生长出的单晶呈圆柱形, 截面积大于1厘米², 圆柱表面有四条对称的生长棱, 圆柱的轴即为<001>轴(c轴)。典型的晶体生长外形如图2照片所示。晶体呈淡茶褐色透明, 经高温退火之后即变成淡黄色透明。生长出的单晶的化学成份用光谱定量分析确定与原配料相符, 其化学式为 $Pb_{0.37}Ba_{0.63}Nb_2O_6$ 。

三、PBN单晶的物理性质

PBN单晶不溶于水, 机械强度高, 硬度大(略大于莫氏刻度7)。仍以组成为 $Pb_{0.37}Ba_{0.63}Nb_2O_6$ 的单晶为例, 晶体的密度 $\rho = 5.93 \times 10^3$ 千克/米³, X射线衍射表明, 室温时晶体宏观对称性属四角晶系点群4mm, 晶格常数 $a_0 = 12.4925$ 埃, $c_0 = 3.9844$ 埃。

将晶体切割成垂直a轴和c轴的晶片(大小约 $4 \times 4 \times 0.5$ 毫米³), 经研磨抛光之后, 在晶片的两面溅射上金电极, 然后作人工极化处理使晶片单畴化。人工极化过程是将晶片样品置于90℃的硅油中, 两电极间加以4千伏/毫米的直流电场, 维持30分钟左右。上述的极化条件是将极化后的样品用Belincourt d_{33} 仪测量其 d_{33} 值, 确认极化已达饱和(即再增加时间、电场而 d_{33} 值不再提高)之后定出的。

晶体样品经单畴化以后, 用HP9825计算机控制的Hewlett-Packard 4274A自动电桥进行低频(1千赫)弱交流场(1伏)下的介电常数测量。图3表示测量出的a方向和c方向相对介电常数随温度的变化。室温时的 $\epsilon_{11}^T/\epsilon_0 = 600$, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 130$; a方向的介质损耗 $\tan\delta_a = 0.001$, c方向的介质损耗 $\tan\delta_c = 0.002$ 。

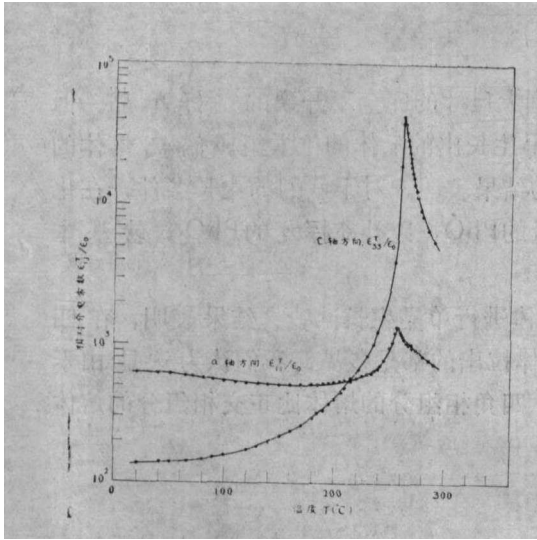


图3. PBN单晶(x=0.37)的相对介电常数随温度的变化

由 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 和 $\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$ 随温度变化的曲线的峰值定出居里温度 $T_c = 260 \pm 3^\circ\text{C}$ 。温度高于 T_c ，晶体由4mm的铁电相对称性转变为 $\frac{4}{m}$ mm的顺电相对称性。

由铁电滞后回线的观测，得到晶体的室温自发极化强度 $p_s = 3.8 \times 10^{-2}$ 库仑/米²，矫顽场强 $E_c = 1.1$ 千伏/毫米。

由Berlincourt d_{33} 仪测量室温时压电系数 d_{33} ，对所有的样品，当极化饱和之后， $d_{33} = 42-44 \times 10^{-12}$ 库仑/牛顿。

热释电效应是使用计算机控制的Hewlett-Packard Model 4140B Picoameter/DC测量的。测量的温度范围由20—

50°C，测量结果如图4所示。在25°C时，热释电系数 $p = 9 \times 10^{-5}$ 库仑/米²·K。

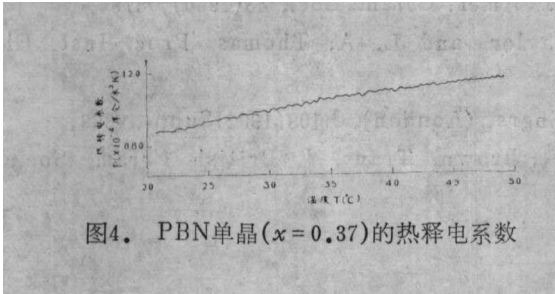


图4. PBN单晶(x=0.37)的热释电系数

四. PBN单晶铁电畴的观察

将PBN单晶的c-切片先用600号金刚砂研磨，然后依次用1微米、0.3微米和0.1微米的氧化镁抛光膏抛光。将抛光后的晶片缓慢加热至 T_c 以上，再缓慢冷却

至室温，以保证晶体充分退极化。将已经退极化的晶片置于80°C的1份HF与2份HNO₃（体积比）混合的酸腐蚀液中进行适当时间的腐蚀。经过腐蚀的晶片用水充分冲洗之后，在表面溅射一层金，然后用JEOL JSM—50A型扫描电子显微镜观测。

由于腐蚀液对晶体的正、负的畴端腐蚀速度不一样，所以在电子显微镜下可以观察到不同深浅明暗的区域，这些区域就相应于不同的畴。PBN(x=0.37)晶体观察到的是近似方形的边长约2—3微米的铁电畴花样，如图5所示。



图5. PBN(x=0.37)晶体c-切片经酸腐蚀后用扫描电子显微镜观察到的铁电畴花样

将经过人工极化的c-切片抛光后，不经退极化热处理就直接腐蚀，观察不到铁电畴花样。

五. 讨 论

1. PBN单晶可由熔体中提拉生长并得到大尺寸的完全不开裂的完好单晶。但由于在高温(1350°C)下熔体中PbO的蒸发,使得生长出的晶体的化学组成偏离熔体的化学组成。据多次试验的经验和定量光谱分析的结果表明,对于我们的生长条件,在化学计量的配料总量中再添加重量比约30%的过量的PbO,以补充挥发的PbO,就基本上可保证拉出的晶体与配料的化学计量相符。

2. 本工作曾对不同的 x 值的PBN配方的熔体进行单晶生长试验。结果表明,在四角-正交两相并存区($0.53 < x < 0.63$)范围的熔体拉出的都是多晶。我们认为这是由于两种晶相共存,晶格不匹配所致。试验还表明,四角相组分的熔体比正交相组分的熔体容易提拉单晶。

参 考 文 献

- [1] M. H. Francombe, Acta Cryst., 13(1960), 131.
- [2] R. Baxter and N. J. Hellicar, J. Amer. Ceram. Soc., 43(1960), 578.
- [3] C. S. Brown, R. C. Kell, R. Taylor, and L. A. Thomas, Proc. Inst. Elec. Engrs. (GB), 109B (1962), 99.
- [4] R. C. Kell, Proc. Inst. Elec. Engrs. (London), B109(1962)Suppl., 369.
- [5] R. Lane, D. L. Mack, and K. R. Brown, Trans. J. British Ceram. Soc., 71 (1972), 11.

Growth and Physical Properties of Ferroelectric Lead Barium Niobate Single Crystals

Chen Huanchu Xu Yuhuan

Abstract

The large and fine ferroelectric $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single crystals have been first grown from melt by Czochralski technique. The physical properties of the crystals have been measured. The results of measurement show that the symmetry of the crystal belongs ferroelectric point group $4mm$ where $x=0.37$ at room temperature. Curie temperature $T_C=260^\circ\text{C}$. At room temperature, the dielectrical permittivities $\epsilon_{11}^T/\epsilon_0=600$, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0=130$, piezoelectric coefficient $d_{33}=44 \times 10^{-12}\text{C/N}$ and pyroelectric coefficient $p=9 \times 10^{-5}\text{C/m}^2\cdot\text{K}$. The ferroelectric domain pattern of the c-cut plate of $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ has been observed by etching and SEM technique.