

PSKNN 铁电单晶及其激光法生长

蒋毅坚

(北京工业大学国家产学研激光技术中心 北京 100022)

R. Guo A. S. Bhalla

(宾夕法尼亚州立大学材料研究实验室 PA 16802 美国)

提要 采用改进的激光加热基座法(LHPG)生长出了位于准同形相界附近的含有 Pb 元素的钨青铜结构的铁电晶体 $(1-x)\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15-x}\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (PSKNN)。通过调节激光功率和陶瓷源棒中 PbO 的含量,有效地控制和补偿了晶体生长过程中 PbO 的挥发。通过选择适当的籽晶,可以得到沿[001],[100]和[110]方向生长的 PSKNN 晶体。研究了所生长晶体的铁电、介电和压电性质,并对其准同形相界进行了初步的讨论。

关键词 PSKNN, 铁电单晶, 激光加热基座生长

1 引 言

准同形相界表示在固溶体系统某一组份的两侧,晶体的结构截然不同,并且该组份与温度几乎无关^[1]。在准同形相界附近,铁电氧化物固溶体的极化强度、介电常数、压电常数、电光和弹光系数等均呈现峰值^[2]。某些含有 Pb 元素的钨青铜铁电晶体,在准同形相界的两侧,极化强度矢量互相垂直^[3];由此所产生的很大的横向电光效应在电光、光折变和压电换能器等领域有重要应用价值。

二元系钨青铜铁电体 $(1-x)\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15-x}\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (PSKNN) 的两端分别为具有正交对称性的 $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ 和属四方晶系的 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 。因此,该体系中有可能存在极化强度矢量互相垂直的准同形相界^[3]。对 PSKNN 陶瓷的 X 射线结构分析和介电性质测量的结果表明:准同形相界存在于 $1-x = 0.29$ 附近^[4]。但是,目前还未有生长出 PSKNN 晶体的报道,延误了这一重要体系的应用。

含 Pb 铁电晶体往往具有大的介电、压电、电光和机电耦合系数而倍受青睐。由于 PbO 易挥发,破坏了正常的化学配比和成分的均匀性,使得这类晶体很难生长。近几年国内外在用助熔剂法和坩埚下降法生长 PZN-PT 和 PMN-PT 晶体方面有很大突破^[5,6],但找到一种快速、高质量的生长含 Pb 铁电晶体的方法仍是各国学者追求的目标。

激光加热基座生长法(LHPG)是一种经济、快速、高效地生长小直径晶体(0.2~2.0 mm)的强有力方法^[7-10]。该方法的突出优点是:(1)污染少,不需要使用坩埚;(2)生长速度快,一般每小时几十毫米;(3)可生长异成分熔化的多组元晶体;(4)直观性强,便于控制,可在生长

过程中及时调整生长温度、生长速率、气氛和压力;(5) 适用于各种熔点的晶体生长。然而,迄今为止还未有用 LHPG 方法生长出含 Pb 晶体的报道。

本文介绍了我们采用改进的 LHPG 技术生长出 PSKNN 单晶的方法;研究了激光功率、生长速率、气氛、籽晶和陶瓷源棒中 PbO 的含量对晶体质量和成分的影响;分析了所生长晶体的铁电、介电和压电性质;讨论了 PSKNN 晶体的准同形相界和 LHPG 的应用前景。

2 实 验

LHPG 所用陶瓷源棒用传统的固相反应技术制备。光谱纯的 PbO, SrTiO₃, K₂CO₃, Na₂CO₃ 和 Nb₂O₅ 粉料经混合球磨、预烧、研磨、压模、烧结而成为一系列不同组份的 PSKNN 陶瓷。陶瓷的晶相由粉末 X 射线衍射确定。各种陶瓷的初始化学组份、生长出的相应晶体以及各晶体的化学组份列于表 1。烧结好的厚圆片状陶瓷被切割成 1.2 mm × 1.2 mm × 25 mm 的形状,用作 LHPG 的源棒。

表 1 PSKNN 陶瓷和晶体的化学组份

Table 1 Compositions of PSKNN ceramics and crystals

Starting composition of ceramics	Name of corresponding crystals	Composition of the crystals
0.29Pb ₂ KNb ₅ O ₁₅ -0.71Sr ₂ NaNb ₅ O ₁₅ + 3% PbO	PSKNN 1	(Pb _{0.17} Sr _{0.80}) ₂ K _{0.15} Na _{0.54} Nb ₅ O _{14.8}
0.31Pb ₂ KNb ₅ O ₁₅ -0.69Sr ₂ NaNb ₅ O ₁₅ + 3% PbO	PSKNN 2	(Pb _{0.20} Sr _{0.65}) ₂ K _{0.19} Na _{0.61} Nb ₅ O _{14.6}
0.40Pb ₂ KNb ₅ O ₁₅ -0.60Sr ₂ NaNb ₅ O ₁₅ + 3% PbO+ 3% K ₂ O	PSKNN 3	(Pb _{0.24} Sr _{0.56}) ₂ K _{0.32} Na _{0.49} Nb ₅ O _{14.6}
0.40Pb ₂ KNb ₅ O ₁₅ -0.60Sr ₂ NaNb ₅ O ₁₅ + 20% PbO+ 10% Na ₂ CO ₃	PSKNN 4	(Pb _{0.27} Sr _{0.60}) ₂ K _{0.13} Na _{0.50} Nb ₅ O _{14.6}

LHPG 方法的原理是将激光均匀地聚焦在源棒的顶部,使其熔化,并形成不与容器接触的微小熔区,然后把籽晶端部伸入熔区,待其熔化后再反方向拉出,以适当比例的速率馈入源棒和拉出籽晶,即可生长出晶体^[10]。该方法对激光的要求是:稳、准、匀。

实验采用的 LHPG 装置主要由一台 180 W 水冷 CO₂ 激光器、一套光学传输镜和一个可控气氛生长室组成。生长室外接一台 CCD 摄像机,可以在显示屏上实时观察生长过程。采用红外光热计不仅可以监视生长过程中熔区的形状和稳定性,而且可以测量熔区的温度^[11]。

生长含 Pb 单晶的难点在于高温下 PbO 极易挥发,破坏了正常的化学配比,造成晶体成分不均匀和结构不完整。为此,本实验采取了如下措施:(1) 在陶瓷源棒中加入过量的 PbO 以补偿生长过程中 PbO 的挥发;(2) 调节生长温度(激光功率)和提拉速率以控制 PbO 等易挥发物的挥发速率;(3) 在生长室内维持一定的气压,以抑制 PbO 等的挥发;(4) 在生长区周围建立自下而上的气流层,在生长区上方安装金属冷凝挡板,以引导和收集具有污染性的挥发物。

生长 PSKNN 单晶的另一个困难是:该晶体沿(001)面极易解理。为此,应选择合适的籽晶使晶体沿垂直于[001]的方向生长。若需要沿[001]方向生长时,则要仔细调节提拉速率。

对生长出的 PSKNN 晶体,通过粉末 X 射线衍射分析晶相和结构;采用 CAMECA SX-50 型电子探针确定晶体的化学成分。

按照 IEEE 标准^[12]制备测量晶体介电常数 κ_{33} 和压电系数 d_{33}, d_{31} 的试样。压电试样的极

化条件是: 在 80°C 时加电场 15 kV/cm , 保持 1 h , 然后带电场冷却至 40°C 。采用 HP 4284A 型 LCR 计测量晶体的介电常数, 采用 HP 4194 型阻抗分析仪测量压电振子的谐振和反谐振频率, 从而得到晶体的机电耦合系数和压电系数。

3 结果与讨论

采用改进的 LHPG 技术, 成功地获得了 4 种 PSKNN 晶体(见表 1)。晶体透明, 呈淡棕色, 长约 25 mm , 直径为 $0.9\sim 1.1\text{ mm}$ 。绝大部分晶体中没有裂纹, 在显微镜下观察, 没有看到结核和包裹体。晶体的粉末 X 射线衍射结果表明, 所生长的晶体均呈单一晶相, 具有钨青铜结构。



图 1 PSKNN 晶体沿 $[001]$ 方向的背射 Laue 像
Fig. 1 Laue back-reflection photograph of a PSKNN single crystal with the beam parallel to the $[001]$ direction

选用不同的籽晶, 可以得到生长方向不同的 PSKNN 晶体。当以 $[001]$ 方向的 SBN61 晶体为籽晶时, PSKNN 晶体沿 $[001]$ 方向生长; 当以 $[100]$ 和 $[110]$ 方向的 SBN61 晶体为籽晶时, PSKNN 晶体分别沿 $[100]$ 和 $[110]$ 方向生长。晶体生长的方向由背射 Laue 像确定, 沿 $[001]$ 方向生长的晶体的 Laue 照片如图 1 所示。

实验发现, PSKNN 晶体可以在较宽的温度范围内生长($1450\sim 1520^{\circ}\text{C}$)。为确定最佳生长温度, 将一根 PSKNN 晶体在不同的温度下生长, 然后将该晶体对应不同生长温度的各部分切割、抛光、进行电子探针分析。结果表明: 晶体中 Pb 的浓度随生长温度升高而急剧降低。当生长温度为 1520°C 时, Pb 的浓度 $(1-x)$ 约为 0.06 ; 而当温度降至 1450°C 时, Pb 的浓度 $(1-x)$ 升为 0.22 。但生长温度太低, 熔区熔化不均匀, 也会影响晶体质量。为此, 选择 1460°C 为晶体

生长温度。在此条件下生长的各 PSKNN 晶体的化学组份列于表 1 中。

将 PSKNN 晶体在垂直于生长方向的横截面上沿直径方向每隔 0.1 mm 逐点测量 Pb, Sr, K, Na, Nb 和 O 元素的分布。发现: 该晶体中化学组份的起伏小于 5% , 中心和边缘部位化学组份的差别很小。由此说明, 在所生长晶体的横截面上, 化学组份的均匀性是好的。

图 2 为室温下沿 $[001]$ 方向测量到的 PSKNN1 的电滞回线。电滞回线的测量在计算控制的 Sawyer Tower 系统上进行, 频率为 0.2 Hz 。该晶体的剩余极化强度为 $5.5\text{ }\mu\text{C/cm}^2$, 矫顽电场为 13.7 kV/cm 。即使在 45 kV/cm 的电场强度下, 该晶体也不能被完全极化, 这是钨青铜铁电体所共有的特点。电场强度超过 45 kV/cm , 晶体会被击穿。

图 3 所示为 10 kHz 下各 PSKNN 晶体介电常数和介电损耗在 $25\sim 400^{\circ}\text{C}$ 范围内随温度的变化。各晶体在室温下的介电常数 $\kappa_{33}(40^{\circ}\text{C})$, 最大介电常数 $\kappa_{33\text{max}}$, 压电系数 d_{33}, d_{31} 和机电耦合因子 K_{33}, K_{31} 分别列于表 2 中。结果表明: (1) 各晶体在 $150\sim 220^{\circ}\text{C}$ 范围内发生一个铁电相变, 相变点温度随 PSKNN 晶体含 Pb 量的增加而降低; (2) 晶体在室温下的介电常数 κ_{33} , 最大介电常数 $\kappa_{33\text{max}}$, 压电系数 d_{33}, d_{31} 和机电耦合因子 K_{33} 在 PSKNN3 晶体中达到最大值; (3) 由此可以初步确定, 该固溶体系的准同形相界在 PSKNN3 晶体组份附近。

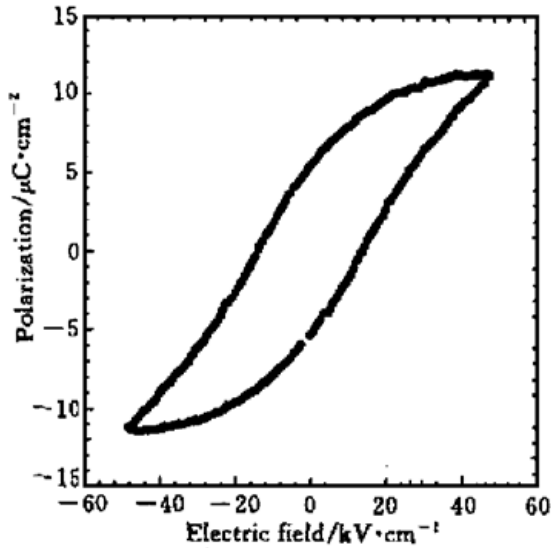


图 2 PSKNN1 晶体的电滞回线

Fig. 2 Polarization vs electric field curve for a PSKNN1 crystal oriented along c -axis at room temperature

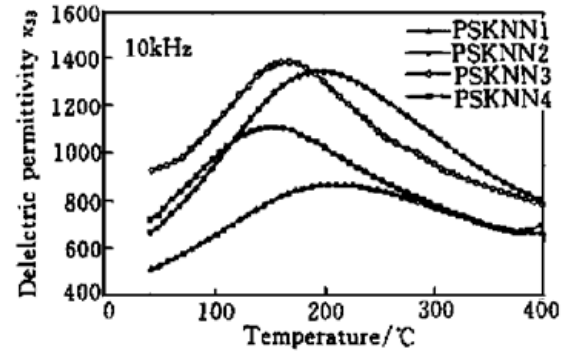


图 3 PSKNN 晶体介电常数、介电损耗随温度的变化关系

Fig. 3 Temperature dependence of the dielectric properties for PSKNN single crystals

表 2 PSKNN 晶体介电、压电和机电耦合性质

Table 2 Dielectrical and piezoelectric properties of PSKNN crystals

	PSKNN1	PSKNN2	PSKNN3	PSKNN4
κ_{33} (40°C, 10 kHz)	510	666	921	720
$\kappa_{33\max}$ (10 kHz)	867	1347	1386	1111
K_{33}	0.414	0.418	0.497	0.434
d_{33} (10^{-12} C/N)	96	103	126	100
K_{31}	0.107	0.108	0.129	0.136
d_{31} (10^{-12} C/N)	-20	-22	-26	-25

4 结 论

采用改进的 LHPG 方法成功地生长出了位于准同形相界组成附近的、钨青铜结构的铁电晶体 PSKNN。由此说明 LHPG 方法在生长含 Pb 晶体方面具有快速、经济、高质量的能力。该方法必将在开发新型压电换能器和电光器件等方面发挥重要作用。

参 考 文 献

- 1 B. Jaffe, W. R. Cook, Jr., H. Jaffe. Piezoelectric Ceramics. New York: Academic Press, 1971
- 2 Zhong Weilie. Ferroelectric Physics. Beijing: Science Press, 1996 (in Chinese)
- 3 J. R. Oliver, R. R. Neurgaonkar, L. E. Cross. Ferroelectric properties of tungsten bronze morphotropic phase boundary systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72**(2): 202~ 211
- 4 K. Pandya. Structure and Properties of Near MPB Compositions of Tungsten Bronze Ferroelectric Ceramics in $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ - $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ System. Ph. D. Thesis. The Pennsylvania State University, 1998
- 5 S. E. Park, T. R. Shrout. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**(4): 1804~ 1811

- 6 Luo Haosu, Shen Guanshun, Wang Pingchu *et al.*. Study of new piezoelectric material-relaxor ferroelectric single crystals. *Journal of Inorganic Materials* (无机材料), 1997, **12**(5): 428 (in Chinese)
- 7 R. S. Feigelson, W. L. Kway, R. K. Route. Single crystal fibers by laser heated pedestal growth method. *Opt. Eng.*, 1985, **24**(6): 1102~ 1107
- 8 Huo Yujing, Zhang Hongwu, Zhao Shuqing *et al.*. Growth of LBO single crystal fibers. *Journal of Synthetic Crystals* (人工晶体学报), 1989, **18**(4): 259~ 261 (in Chinese)
- 9 Hou Jianguo, Tang Dingyuan, Chen Chuangtian *et al.*. Growth of bismuth-barium metaborate single crystal fibers along the phase matching direction. *Chin. Phys. Lett.*, 1990, **7**(12): 568~ 571
- 10 Huo Yujing. Crystal fiber. *Essentials of Advanced Materials for High Technology*. Beijing: Science Press, 1993. 726~ 731 (in Chinese)
- 11 Yijian Jiang, R. Guo, A. S. Bhalla. Single crystal growth and ferroelectric properties of $\alpha(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \beta(\text{Na}_{1-y}\text{K}_y)\text{NbO}_3$ solid solutions. *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**(9): 5140~ 5146
- 12 IEEE standard on piezoelectricity. 1976. American National Standard Institute

PSKNN Ferroelectric Single Crystals Grown by Laser Heated Pedestal Growth Technique

Jiang Yijian

(National Center of Laser Technology, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022)

R. Guo A. S. Bhalla

(Materials Research Laboratory, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, USA)

Abstract Single crystals of near morphotropic phase boundary compositions in the family of Pb-containing tungsten bronze ferroelectric oxide $(1-x)\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}-x\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (PSKNN) have been grown, for the first time, using the modified Laser Heated Pedestal Growth technique. The lead volatility has been controlled and compensated through adjusting the laser power and the Pb-enriched target composition. Both [001], [100] and [110] direction oriented single crystals can be grown by using properly chosen seed crystals. The ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of the grown single crystals are studied, and the morphotropic phase boundary composition in this solid solution family is discussed as well.

Key words PSKNN, ferroelectric single crystal, LHPG