

原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名： 侯俊杰 日期： 2005.6.1

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解山东大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权山东大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

(保密论文在解密后应遵守此规定)

论文作者签名： 侯俊杰 导师签名： 韩建德 日期： 05.6.1

摘要

铁电压电陶瓷材料由于其独特的铁电、介电、压电、热释电、光电等性能，在军事、医学、通讯等众多领域中具有广泛的应用。目前，使用的铁电压电材料主要以锆钛酸铅 ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$) 为主要成分的三元系材料，尤其是以 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (简称为 PMNT)、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (简称为 PZNT) 为代表的弛豫性铁电单晶具有非常高的压电系数及机电耦合系数，因而受到广泛的关注。但是，由于含铅材料对人体和环境具有很大的危害，加之铅挥发引起材料及相关器件性能的不稳定，容易产生老化，增加材料及相关器件的损耗。随着人类文明程度的提高，环保意识的增强，因此，探索与研究对环境无害，性能稳定的非铅压电铁电材料具有十分重要的意义。铁电单晶的铁电、压电、介电、机电耦合等性能远远超出同类的陶瓷材料，其单晶结构远比陶瓷等多晶材料结构简单，便于物理机理的研究，因此，在材料物理等基础研究中具有更为重要的学术意义。

本论文的工作正是抓住了近年来研究非铅铁电压电材料的热点课题，针对当前国际上该领域的研究现状，开展了较为系统深入地研究工作。在众多非铅铁电系统中，钛酸铋钠 ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, 简称为 NBT) 具有较高的铁电压电性能，可掺入 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 等阳离子形成固溶体，其组成存在准同型相界 (Morphotropic phase boundary, 简称为 MPB)，目前，($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$) 基铁电压电材料的研究主要集中于陶瓷材料，而对于 ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$) 基铁电压电单晶的研究报道很少，对于 ($\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$, 简称为 BNTK) 系统未有报道，且 NBT 基铁电压电单晶中具有多畴结构，可以运用人造畴工程提高其压电性能，因此，本工作以钛酸铋钠系统为主开展研究。铌青铜结构的材料 ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x$) $_2\text{NaNb}_3\text{O}_{15}$ (简称为 BSNN) 也具有准同型相界 (MPB)，我们也作为选择对象进行了研究。这两种材料具有优良的铁电压电性能，是具有研究价值的非铅铁电压电材料。

本文通过大量的实验工作，对钙钛矿结构的钛酸铋钠钾系晶体以及铌青铜结构的 BSNN 晶体进行了生长实验及性能研究。主要内容为：

晶体的生长实验，包括钙钛矿结构 BNTK 晶体的生长和钨青铜结构 BSNN 晶体的生长；BNTK 晶体的结构、热学性质及其形貌缺陷研究；BNTK 晶体的介电性能、压电性能的研究；BSNN 晶体的结构、介电、压电性能研究等。

1、 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ 系非铅铁电电压电单晶的生长

利用 $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{K}_2\text{CO}_3$ 作为自助熔剂，将原有的助熔剂单晶生长炉进行改造，在固液界面籽晶附近通入室温下的工业氧，即采用改进了的顶部籽晶法（顶部风冷籽晶法），控制合适的生长温度梯度和合适的转速-提拉速度比，我们首次从熔体中生长出了尺寸为 $20\times 20\times 10\text{mm}^3$ 的 BNTK 单晶。XRD 分析结果表明，BNTK 晶体具有钙钛矿结构。随着钾掺杂浓度的不断增加，晶体的结构由三方相变为四方相结构，即有准同型相界（MPB）的存在，其 MPB 组成为 $x=0.15-0.20$ 。DSC 分析表明，BNTK 晶体在 342.33°C 和 574.67°C 分别存在四方-三方和立方-四方相变。这与纯的 NBT 晶体结果一致，从而也说明了 BNTK15 具有三方相结构。BNTK 晶体的熔点在 1279.7°C ，在 600°C 以上，具有很好的热稳定性。

2、 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ 单晶的缺陷研究

BNTK 晶体中主要存在的缺陷为包裹体、裂纹及晶体成分的不均匀性。研究表明，造成晶体缺陷的因素主要包括物质条件，温度分布和温度波动，生长速度及分凝和组分过冷四个方面。通过改善物质条件（如生长设备、籽晶缺陷等）；通过控制晶体生长时炉子的温场，控制晶体生长的转速-拉速比，以保持较平坦的界面形态、合适的温度梯度，可以减少或消除包裹体及晶体的开裂。通过优化晶体生长速度和固液界面的温度梯度的相互匹配关系可以有效的控制过冷度的问题，从而得到质量完好的晶体。

3、 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ 单晶的铁电性能研究

通过对 BNTK 晶体的介电温谱、频谱的测量，研究表明，BNTK15 和 BNTK25 的介电温谱与文献报道的陶瓷的一致，在低温下（ 250°C ）存在介电反常现象，且在低温介电反常温度以下的介电温谱呈现出弛豫型铁电体的特征。而在高温（ 350°C 左右）也存在介电反常的现象。

在此温度下，存在着频率色散的现象，不同于弛豫型铁电体，随着钾含量的增加，晶体的相对介电常数逐渐减小。从晶体的介电行为还发现，由于晶体结构的特殊性，其附加内电场与外加电场的相互作用，使晶体的介电常数要远远大于同组分陶瓷的介电常数。由于在高温下晶体具有很强的离子电导，对晶体的介电行为影响特别大。低频下介电损耗随温度的增加而显著的增加。随着钾掺杂浓度的不断增加，其介电行为表示出来的弛豫型为离子电导所引起来的，为电导弛豫。但由于晶体中的漏电流特别大，因此得到的电滞回线并不完善。 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ 晶体具有优良的铁电性能，其压电性能指标远远超过同组分的 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷。因此有望在大功率压电换能器方面获得应用。由压电常数随组成的变化曲线可知，其 MPB 组成在 $x=0.20$ 左右。在测量 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ 晶体的压电常数 d_{33} 时，在 $\langle 001 \rangle$ 方向加电场极化时，晶体在 $\langle 100 \rangle$ 方向上有很大的压电常数 d_{33} 出现，这种反常的现象，或许是因为晶体中存在 90° 畴，在极化电场的作用下， 90° 畴产生一定程度的转向，从而造成在 $\langle 100 \rangle$ 方向的压电常数 d_{33} 剧增。因此我们可以通过人造畴工程控制畴的转向来得到高压电性能的非铅材料。

4、钨青铜结构晶体 BSNN 的生长和性能研究

利用 Czochralski 提拉法，中频电源加热，使用铂金坩埚在大气气氛下生长出了高质量的 BSNN 晶体。通过控制合适的生长温度梯度和合适的转速/提拉比，可以在 1.0-3.0 的拉速范围内获得高质量的单晶。

我们生长的 BSNN 晶体的 x 射线粉末衍射可知当 $x=0.6$ 时，存在准同型相界 MPB，即由正交相转变为四方相。DSC 实验确定该晶体的熔点为 1436°C 。X 荧光光谱分析可知 BSNN 晶体存在着一定的成分分凝，随着 Sr^{2+} 的含量的增加，晶体中 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ 的摩尔比逐渐增加。

BSNN 晶体是非同成分生长的固溶体晶体，在晶体生长过程中，在生长方向上在一定程度上存在成分的不均匀性。化学成分的不均匀必然导致晶格畸变，因此，晶体内部产生了额外的应力，容易产生开裂。

BSNN 晶体的截至波长为 353nm, 晶体在 353nm—1000nm 保持很高的透过率 (>70%)。BSNN 晶体在 632.8nm 处折射率减为 2.004, 远小于 SBN 晶体的 2.3117。BSNN 晶体的 a 片、b 片和 c 片的介电频谱图可以看出, BSNN 晶体有显著的各向异性。BSNN 晶体的居里温度随频率的变化, 没有发生飘移。但是 a 片和 b 片的介电常数峰在居里点附近不是尖锐的峰, 表现出一定的弛豫性, 是一种弛豫铁电体。C 片在居里点附近的介电常数大约是 a 片和 b 片的 70 倍。其居里温度随 Na⁺离子的加入, 而明显高于 SBN 晶体的居里温度。测定了 BSNN 晶体的介电、压电以及弹性常数, 与部分钙钛矿结构的非铅铁电体相比, BSNN 晶体的压电性能有很大的优越性, BSNN 晶体的居里温度比 BaTiO₃ 晶体的高, 因此, 对温度的实用性强。极化过程对晶体的介电性能有很大的影响, 这是因为极化过程使晶体中存在的 90° 畴壁运动受到阻碍引起的。BSNN 晶体的压电性能优越, 是一种优良的非铅铁电压电材料, 如超声换能器和压电驱动器的应用等。

论文的关键词: 非铅铁电压电单晶, 晶体生长, MPB, 人造畴工程, 压电性质, 铁电性质

ABSTRACT

Ferroelectric and piezoelectric ceramic materials have wide applications to the fields of military, medicine and communications. The properties of ferroelectric single crystals, such as ferroelectric, piezoelectric, dielectric, electromechanical coupling coefficients, are superior to the ceramic materials, which make them more promising on applications. At the same time, the ferroelectric single crystals are playing a key role in the basic study of material physics due to their simple structure of single crystal compared to the counterpart of the ceramic materials. At present, most of the ferroelectric materials in used are lead-zirconate-titanate (PZT). Represented by $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMNT), and $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PZNT), relaxor ferroelectric crystals have attracted much attention due to their high piezoelectric and electromechanical coupling coefficients. However, because of some disadvantages of the lead materials, such as the toxic pollution to the environment, the instability of the performances caused by the volatilization of the lead oxide and the aging of the devices. It is significant to explore the lead-free ferroelectrics and piezoelectric materials with high stability performance.

The research of this work was focused on the lead-free ferroelectric and piezoelectric materials, which is the hot topic in this field to nowadays. alkaline-bismuth-titanate ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, abbreviated as NBT) is of superior properties of ferroelectric among numerous lead-free ferroelectric systems. It could form solid solutions at the present of the cations of Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , which had the morphotropic phase boundary (MPB). Nowadays, the study of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based ferroelectric materials were mostly focused on ceramic materials, and few reports on the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based ferroelectric crystals and even no report on the $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$

system. Since NBT-based ferroelectric crystal was of multi-domain, its piezoelectricity could be improved by domain engineering. So in this thesis the alkaline bismuth titanate system and tungsten bronze ferroelectric $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ which had the MPB. It was chosen as study target.

In this work, the growths of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ crystals with perovskite structure and BSNN crystals with tungsten bronze structure were studied. The main research works were: crystal growth, including growth of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ crystal and BSNN crystal, structure, thermoproperties and defects of BNTK crystals, dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of BNTK crystals, the structure, dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of the BSNN crystal.

1. Growth of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ -based lead-free ferroelectric crystals

$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ were used as self-flux. The original furnace was reconstructed with cooling O_2 (at the room temperature) blowing onto the seed crystal by the tube with a hole. That is called the Modified Top Seed Solution Growth (M-TSSG). Selecting proper temperature and rotating-pulling rate, the BNTK single crystal with the size of $20 \times 20 \times 10 \text{mm}^3$ can be obtained from melt for the first time. The XRD result showed that BNTK crystal was of pure perovskite structure. With the increasing of dopant K^+ , the structure of the crystal changed from rhombohedral structure to tetragonal structure, namely the morphotropic phase boundary (MPB) in the BNTK system existed near $x=0.15-0.20$. DSC study showed that BNTK crystal had two phase transitions at 342.33°C and 574.67°C . This was consistent with the pure NBT crystal, and it also demonstrated the rhombohedral structure of BNTK15. The melt point of BNTK crystal is 1279.7°C . It was of good thermoproperties stability at above 600°C .

2. Defects of the $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystal

The defects of BNTK crystal included inclusions, cracks and inhomogeneity of the components in the crystals. The results of the study indicated that the crystal defects were formed due to the conditions of the matter, distributing and variation of temperature, rate of growth and segregation and the super-cooling of components. The defects could be decreased or eliminated by improving the conditions (such as growth equipment, seed defect, and so on), or controlling the furnace temperature and the rotating-pulling rate during crystal growing, which would keep the flat interface and suitable temperature gradient. Perfect crystals would be gained by optimizing the matching between rate of growth and temperature gradient of the solide-solution interface, which could efficiently control the super-cooling.

3 Ferroelectric properties of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystal

The measurement of the dielectric constant dependence with temperature and frequency showed that the dielectric behavior of BNTK15 and BNTK25 is similar. We found the dielectric anomaly at low temperature (250°C). The characteristic of relaxor ferroelectrics was present below the low temperature. Another dielectric anomaly was present at high temperature (350°C). At this temperature, the dispersive of the frequency occurred, which was different from the relaxor-ferroelectrics. The relative dielectric constant decreased with the increasing concentration of K^+ . From the behavior of dielectric, It was discovered that, due to the particularity of crystal structure, the interplay of its add-inside field and outside field made the crystal dielectric constant much larger than that of ceramic. The strong ion conductance of the crystal at high temperature greatly affected the dielectric behavior of the crystal. The loss of the dielectric in the low frequency increased greatly with the increasing of temperature.

When the concentration of dopant K^+ increased, the relaxor of the high temperature was induced by the ion conduction, namely conduction relaxor. But, the P-E hysteresis loops were not perfect due to the extreme high the leak current in the crystal. $Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}TiO_3$ crystal had excellent ferroelectric properties and its piezoelectric surpassed far from that of the $Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}TiO_3$ ceramic. So it would have promising applications in the high power piezoelectric actuator. It was concluded that its MPB should exist near $x=0.20$ from the variety curve between piezoelectric constant and component. During the measurement of d_{33} , large d_{33} appeared in the direction of $\langle 100 \rangle$ when the polarizing field was applied in the direction of $\langle 001 \rangle$. This abnormal phenomenon perhaps is owing to the existence of 90° domain in crystal. Under the effect of polarizing field, the rotation of 90° domains resulted in the sharply increasing of d_{33} in the direction of $\langle 100 \rangle$. Therefore the lead-free crystal materials with high piezoelectric properties would be obtained by controlling the rotation of domains.

4. Study of the growth and properties of BSNN crystal

We have successfully grown BSSN crystals with high quality in atmosphere by using Pt crucible and the HF heating method. Selecting suitable temperature and rotating-pulling rate, the crystals with high quality can be obtained when the pulling rate was in 1.0-3.0mm/h.

Study of the XRD showed that BSNN crystal had MPB when $x=0.6$, i.e. from orthorhombic to tetragonal. Its melting point was identified as $1436^\circ C$ by DSC. It was also confirmed the existence of segregation in these crystals based on study of XFM, The molar ratio of Sr^{2+}/Ba^{2+} increased when the concentration of Sr^{2+} increasing.

The BSNN crystal melts congruently. So the component inhomogeneity was present in the growing direction during the process of growth. And the inhomogeneity of chemical composition caused

the crystal lattice distort. So the ultra strain was induced inner the crystal which would resulted in cracks.

The BSNN crystal showed absorption edge at 353nm. It was almost transparent at the wavelength range from 353nm to 1000nm ($> 70\%$). Its refractive index was reduced to 2.004 at 632.8nm. The frequency dependence of dielectric for a-plate, b-plate and c-plate of BSNN crystal showed obvious anisotropy. Little shift of its Curie temperature was observed when the frequency varied. However, the dielectric peak of a-plate and b-plate was not sharp near the Curie point, exhibiting certain relaxority. Therefore it is relaxor-ferroelectrics. The dielectric of c-plate near Curie point was about 70 times larger than that of a-plate and b-plate, and its Curie temperature was obviously higher than that of SBN crystal along with the addition of Na^+ . The measured results show that the piezoelectric and dielectric properties of the tungsten bronze ferroelectric crystals are better and more stable than those of other known lead-free perovskite ferroelectrics. As a result of the inhibition of the existed 90° domain wall movement, the process of polarization affected the dielectric constant greatly. Also, strong enhancement of piezoelectric and dielectric properties was observed for BSNN system close to the MPB composition. With some improvement using doping and making composition close to the MPB, it is expected that the BSNN system can be a very good lead-free candidate for piezoelectric applications, such as ultrasonic transducers and piezoelectric actuators.

Key words: Lead-free ferroelectric materials, Crystal growth, morphotropic phase boundary (MPB), domain engineering, piezoelectric properties, ferroelectric properties.

符号说明

- P_r : 剩余极化强度
 E_c : 矫顽电场强度
 k : 机电耦合系数
 N_p : 频率常数
 d_{33} : 压电应变常数
 P_s : 自发极化强度
 ε : 介电常数
 T_c : 居里温度
 S_{mm}^E : 弹性柔顺系数
 C_{mm}^E : 弹性刚度系数
 e_{33} : 压电应力常数

第一章 绪论

§ 1.1 铁电压电材料的历史、发展及应用

1880年, J. 居里和 P. 居里兄弟发现电气石的压电效应, 从此开始了压电学的历史。1881年, Lippman 应用热力学原理预言了逆压电效应, 居里兄弟很快以实验给予了证实。1894年, Voigt 指出仅有无对称中心的二十种点群的晶体才可能具有压电效应。实用化方面在早期有两个奠基性的工作, 第一, 1916年朗之万发明了用石英晶体制作的水声发射器和接受器; 第二, 1918年, Cady 通过对罗息盐晶体在机械谐振频率附近特异的电性能研究发明了谐振器。前者是最早的压电换能器, 后者则为压电材料在通信技术和频率控制等方面的应用奠定了基础^[1]。

压电效应的早期研究主要是针对罗息盐和石英晶体进行的。30年代发现了铁电 KDP (磷酸二氢钾) 及与之同型的一系列晶体, 但压电材料及其应用取得划时代的进展开始于第二次世界大战中的美国、日本和苏联分别独自发现的 BaTiO_3 陶瓷压电性, 经历了三个基本阶段, 第一阶段是发现高介电系数; 第二阶段是认识到高介电常数起因于铁电性; 第三阶段是发现极化过程。1947年, 美国的 Roberts 在多晶 BaTiO_3 陶瓷上加高电压进行了极化处理, 获得了压电陶瓷的压电性, 撤去电压后, 仍持续显示这种效应, 从而为压电陶瓷的大规模应用掀起了序幕。随后, 日本积极开展应用 BaTiO_3 压电陶瓷的研究, 这种广泛的应用研究进行到五十年代中期。

1955年, 美国 B.Jaffe 等人发现了压电性能优于 BaTiO_3 的 PbZrO_3 - PbTiO_3 系陶瓷 (PZT)^[2]。1965年日本在钙钛矿型压电陶瓷的基础上, 根据 Smolinskii 法则, 研制成功了含铈镁酸铅的三元系压电陶瓷 (PMN)。在这以后, 人们对 PZT 及以 PZT 为基的三元系、四元系陶瓷进行了广泛而深入的研究, 在理论上取得了许多重要成果。在理论的指导下, 试验研究和工业化生产都得到了飞速的发展。到目前为止, PZT 系列压电陶瓷仍在工程领域占据绝对统治地位。1969年发现高聚物 PVF_2 具有压电性。七十年代初, Gene Haertling 又首先

发现了具有电光特性的 PLZT 透明陶瓷材料，在军事和社会生活中都得到了大量的应用^[3]。

当今社会，铁电压电材料遍及各行各业及人们日常生活的每个角落。其应用主要可分为四个方面：

- 一、铁电性应用，主要包括存储器和记忆器等；
- 二、压电性应用，主要包括换能器和驱动器等；
- 三、热释电应用，主要包括探测器、报警器和焦平面列阵等；
- 四、介电性应用，主要包括电容器、传感器等。

包括电容器在内的铁电压电材料，其世界市场份额占整个功能材料的三分之一强^[4]。

压电材料是电子材料领域中重要的一个方面，随着科学的发展，人们对物质结构的了解更加深入，人们将会发现性能更为优良的压电材料。但同时我们必须引起足够重视的是当今世界各国普遍采用的压电陶瓷，包括弛豫性铁电陶瓷大都含有 Pb^{2+} 离子，用这种压电陶瓷生产的压电产品会污染环境，因此开发性能优良的无铅铁电压电材料是压电材料今后发展的方向。

§ 1.2 研究无铅压电材料的背景、应用前景及意义

在当今社会中，环境和能源问题已经被人们所认识并逐渐得到重视。而材料科学作为本世纪乃至今后人类社会的三大支柱之一，也与能源、环境有着密切的联系。在材料的提取、制备、生产以及制品的使用与废弃的过程中，常常需要消耗大量的资源和能源，并排放出废水、废气和废渣，污染人类的生存环境。各种统计资料表明，从能源、资源消费的比重和造成环境污染的根源分析，材料及其产品制造业是造成能源短缺，资源过度消耗及至枯竭和环境污染的主要责任之一。严酷的现实要求人类以保持社会可持续发展的角度出发，重新评价过去研究、开发、生产和使用材料的活动；更新忽视生存环境恶化，单纯追求高性能、高附加值的材料发展思路；探索发展既有良好性能或功能，又对资源和能源消耗较低，并且与环境协调较好的材料及其制品。因此必须开发环境协调型材料（简称环境材料，又叫生态环境材

料 (Ecomsterials) 和绿色材料 (Green materials), 并发展环境协调型材料的制备技术。“绿色材料”或“环境材料”是一门新学科, 其目的是为了保护环境及社会的可持续发展, 所谓绿色材料 (Green materials), 是指在原料采取、产品制造、使用或者再循环以及废物处理等环节中, 使地球环境负担最小或者有利于人类健康的材料^[4-8]。

压电铁电材料作为功能材料的重要的一部分, 在国民经济发展中具有重要的作用。压电材料的研究从十九世纪起步, 经过一个世纪的发展, 已形成相当大的规模, 其应用范围涉及到超声传感器、执行器件、敏感器件、精密位移控制器件, 引燃器以及用于绝大多数电子器上的麦克风和扬声器等。目前, 压电材料的比重已经达到整个电子功能材料的 40% 左右, 全球压电材料销售额近 110 亿美元。以电子材料工业大国日本为例, 在近年来电子材料市场总体萧条的情况下, 日本压电材料的产量却在日益扩大。2002 年压电材料的产量增长达 12%, 产值约 938 亿日元。今后, 随着压电材料器件的多样化发展, 压电材料的市场规模仍将持续发展。尽管压电材料工业得到了迅猛的发展, 但其成分的特殊性带来的环境污染问题却变的越来越不容忽视。目前, 正在被广泛使用的压电材料主要是以锆钛酸铅 ($\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$) 为基的多元系含铅材料, 此类材料已具有较成熟的制造工艺和优良的压电性能以及全系列配方, 因而被大量采用。其中氧化铅 (Pb_3O_4) 约占总含量的 70% 左右。而 Pb_3O_4 在 500°C 时会分解为 PbO , 而 PbO 的熔点较低 (890°C), 饱和蒸汽压大 (1256°C 时为 13332.24Pa , 1300°C 时为 26664.48Pa)。PZT 的烧结温度高于 1200°C , 甚至接近 1300°C , 这样导致 PZT 在高温烧结时不可避免地会产生铅挥发。铅是一种有毒的元素, 在压电陶瓷工业中铅的大量使用势必造成环境的污染, 直接危害人类的健康。例如: 早期的铅中毒会引起人全身无力、头昏头痛、神经衰弱、睡眠不好、贫血等症状; 若中毒较深时还会引起人神经麻痹、狂躁、视力减退甚至失明、体重下降、畸形、智力下降、痴呆等严重后果。尽管如今人们早已认识到铅对人体的危害, 并已采取措施在各个领域减少铅向环境中的排放 (例如: 用无铅汽油替代含铅汽油), 但对压电陶瓷工业中存在的严重的铅污染问题却始终找不到有

效的解决方法。并且铅挥发引起材料及相关器件性能的不稳定，容易产生老化，增加了材料及相关器件的损耗。因此，从根本上解决铅污染人体、环境危害的方法，就是研制开发出性能优良的、不含铅组分的、能与环境协调的“绿色材料”。

1993年至1997年召开了三次国际环境材料大会。1994年至1998年召开了三次环境平衡国际会议和一次先进材料在可持续发展中作用的世界大会。1994年，日本东京大学山本良一教授正式提出了环境材料的研究领域，在国际上引起了很大的反响。2002年可持续发展世界首脑会议在约翰内斯堡召开，会议呼吁团结力量拯救地球，赢得全人类的繁荣与和平。

近十年来，无铅、少铅压电材料的研究成为该领域的热点课题，特别是日本、美国、欧盟等一些发达国家对这一课题尤其重视。在日本、美国这些电子材料大国，政府在积极鼓励寻找铅系压电材料替代材料的同时已制定政策限制铅系压电材料的发展。欧盟委员会明确规定在2008年以后禁止铅基材料的使用。在我国，尽管压电材料无铅化的研究开展的较晚，但政府现在也已经意识到保护环境的重要性。最近，我国信息产业部正在拟订中的《电子信息产品生产污染防治管理办法》中已经规定“自2003年7月1日起实行有毒有害物质的减量化生产措施；自2006年7月1日起投放市场的国家重点监管目录内的电子信息产品不能含有铅、汞、铬、镉、六价铬、聚合溴化联苯(PBB)或者聚合溴化联苯乙醚(PBDE)等。”

这一切表明，为了人类生存环境的长期发展战略，寻找无铅系列压电材料，实现压电材料的无铅或者少铅化生产已成为一项非常重要和迫切的任务。中国政府也非常关注非铅铁电材料的研制与开发，本论文研究的课题就是由国家自然科学基金委员会与香港研究资助局联合科研资助基金可以课题《高性能非铅压电单晶材料》(批准号：50131160737)的一部分。因此，开展无铅压电材料的研究具有非常重要的意义。

§ 1.3 目前主要无铅、少铅压电材料及其研究现状

从成分上看，环境协调型压电铁电材料主要指非铅基压电铁电材料。自上世纪 40 年代发明 BaTiO_3 铁电陶瓷以来，压电铁电材料大致经历了如下的发展：

40 年代， BaTiO_3 基陶瓷；

50 年代，PZT 基系列陶瓷；60 年代后，PZT 基系列加第三组元陶瓷（三元系陶瓷）或 PZT 基系列加第三、第四组元陶瓷（三元系、四元系陶瓷）；

80 年代后期，非铅压电铁电陶瓷引起广泛的注意。国内外学者为了改善环境，投入巨大的精力和财力研究少铅和无铅压电铁电陶瓷材料，特别是日本、美国、欧盟等发达国家。目前，可供选择的无铅基压电铁电陶瓷体系按结构可以分为以下几类：

- (1) 含铋层状结构，如： $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Sr Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 等；
- (2) 铋青铜结构，如： $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{NbO}_3$ 、 $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 等；
- (3) 钙钛矿结构，如： BaTiO_3 、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、 NaNbO_3 等；

这些无铅压电材料由于其成分和结构的不同，因此在压电性能上各有其特点，但目前总体性能上与锆钛酸铅系压电材料相比有一定的差距。

1.3.1 含铋层状结构压电铁电材料

1949 年 Aurivillius 成功的合成了含铋层状结构的化合物。此类材料的结构为二维伸展的 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层和钙钛矿结构的晶格层穿插交叠而成，这就是所谓的“含铋层状结构”。该类化合物通式为：



式中 A 和 B 代表半径和价数合适的离子。A 的配位数 12，可以是 Na^+ 、 K^+ 、 Th^{4+} 、 Pb^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Bi^{3+} 以及稀土元素等一、二、三价离子或者这些离子的组合；B 的配位数是 6，可以是 Ti^{4+} 、 Nb^{3+} 、 W^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Mo^{3+} 、 Ta^{5+} 等高价离子或他们的组合，m 表示夹在铋层 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 之间的钙钛矿层数， $m=1, 2, 3, 4, 5$ 。这种结构的特点

是：钙钛矿结构层 $(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ 被 $(Bi_2O_2)^{2+}$ 层所分开，钙钛矿层的厚度可以是单层的一、二、三倍或更厚^[1, 3, 9]。

此类化合物的优点是：谐振频率的经时稳定性和温度稳定性较好（约 0~20ppm）、介电常数低（约 200~300）、居里点较高（约 300~900℃）、机械品质因数 Q_m 高（>2000）以及耦合系数表现出较显著的各向异性（ $k_{33}/k_{31}=5\sim 10$ ）。所以，含铋层状结构的压电材料特别适合于高温、高频场合的应用。但因此类化合物的缺点也很明显：一、压电活性低，这是因为其晶体结构的对称性比较低，自发极化转向受到二维的限制；二、 E_c 高，不利于极化。因此制约了这类铁电陶瓷压电性能应用^[9-17]。

1.3.2 钨青铜结构压电铁电材料^[18-26]

1949 年 Magneli 发现了钨青铜结构化合物，它包括铌酸锶钡（ $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ ，简称为 SBN）、铌酸钡钠（ $Ba_2NaNb_5O_{15}$ ，简称为 BNN）。该类材料具有优良的电光性能和热释电性能。该材料的介电常数小，机电耦合系数较大，机械加工性能好，适宜做高频超声换能器。在上世纪七十年代，中科院上海硅酸盐所研究铌酸钡锶钠陶瓷，其组成为 $(Ba_{0.7}Sr_{0.3})_4Na_2Nb_{10}O_{30}+0.3wt\%MnCO_3+0.4wt\%LiCO_3$ （简称为 S3ML3），采用通氧烧结，制备得到窄带滤波压电陶瓷，适用于 1MHz 以下使用。近年来，日本科学家 Masahiko Kimura 等研究了 $(Ba_{1-x}Sr_x)_2NaNb_5O_{15}$ 系陶瓷，研究了共振频率的温度系数与 x 值的关系， $x=0.5-0.6$ 时温度系数达最小值，得到了 $K_t=15\%$ ，谐振频率的温度系数为 15ppm/℃ 的高稳定性材料，认为其在窄带滤波器和振荡器的应用上替代铅系材料。SBN 晶体具有良好的光学性能和电光性能，是一种良好的电光晶体材料；同时 SBN 晶体具有显著的热释电效应。而 BNN 晶体目前得到的最好的倍频晶体材料，是激光倍频器、连续参量振荡器的优良材料。同时，三方的 SBN 晶体和四方的 BNN 晶体可以形成无限固溶体，存在着组分的三方-四方的相变区域。在铁电压电材料领域也是一个热点课题。

1.3.3 钙钛矿结构

钙钛矿结构的低铅和非铅压电材料的代表主要有：钛酸钡基铁电材料和含铋钙钛矿型铁电电压电材料

1.3.3.1 钛酸钡基压电铁电材料

钛酸钡 (BaTiO_3) 作为最早发现的钙钛矿型铁电体，陶瓷的压电性能最早在钛酸钡上发现，并是最早实用化的压电材料。在锆钛酸铅系压电材料出现以前一直以其较强的压电性和易于制造等优点在压电陶瓷中占主导地位。钛酸钡系压电材料属钙钛矿结构体电体，其化合物通式为 ABO_3 。钛酸钡具有很高的介电常数、较大的机电耦合系数、较大的压电常数、中等的机械品质因数和较小的损耗（见表 1.2.1），但由于其存在以下缺点：(1) 存在 120°C 附近的铁电-顺电相变和 5°C 附近的铁电-铁电相变点，因此使用温度区间很窄，居里点温度不高，室温附近存在相变，温度稳定性较差，不能用于大功率的换能器；(2) 钛酸钡陶瓷的压电性能与含铅系列陶瓷相比，性能还有很大的差距。因此目前应用较少^[2-3]。

法国学者 Simon 等人以 BaTiO_3 为基，通过加入第二相得到了完全不含铅的具有钙钛矿结构的弛豫型铁电体。他们采用的 BaTiO_3 基二元系压电铁电陶瓷体系为：

(1) $(1-x)\text{BaTiO}_3+x\text{BaMO}_3=\text{BaTi}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_3$ ，其中 M 为 Zr、Sn、Hg、Ce 等；

(2) $(1-x)\text{BaTiO}_3+x\text{KNO}_3=\text{Ba}_{(1-x)}\text{K}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{N}_x\text{O}_3$ ，其中 N 为 Nb、Ta 等

研究表明，上述体系都存在顺电立方—铁电四方相变，此相变具有弛豫铁电体的特征，某些组分不再出现宏观上的铁电四方相到铁电正交的相变，因此有利于室温下使用。但其压电性能属于中等水平，难于通过掺杂大幅度改变性能。

表 1.2.1 钛酸钡系压电材料的性能参数

	BaTiO_3 crystal	BaTiO_3 ceramic	$\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{TiO}_3$	$\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.08}\text{Pb}_{0.12}\text{TiO}_3$
$\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$	168	1700	1200	400
K_{33}	0.56	0.50	0.48	0.34
T_C	130	120	115	150
$d_{33}(10^{-12}\text{C/N})$	86	190	149	80

1.3.3.2 含铋钙钛矿型压电铁电材料^[27-49]

钛酸铋钠 ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, 简称为 NBT) 基铁电压电材料是此类材料的代表, 是 1961 年前苏联的科学家 Smolensky 等人发明的一种具有钙钛矿结构的铁电体^[27]。钛酸铋钠分子通式为 ABO_3 , 是一种 A 位复合钙钛矿型结构的铁电材料。 Bi^{3+} 和 Na^{1+} 位于 A 位上。B 位则是 Ti^{4+} 离子。室温下, 钛酸铋钠属于三角晶系, $3m$ 点群, $R3m$ 空间群, 晶胞参数为: $a=3.891\pm 0.002$, $\alpha=89^\circ 36' \pm 3'$ 。其晶体结构如图 1.1 所示。图中 A 位的一半被 +1 价的钠离子占据, 另一半被 +3 价的铋离子占据, 这是因为, 在结构上, NaO_{12} 多面体和 BiO_{12} 多面体具有共同面心, 二者的尺寸不会有很大的差异。并且, 对于 $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')_{0.5}\text{O}_3$ 和 $(\text{A}'\text{A}'')_{0.5}\text{BO}_3$ 型的钙钛矿结构的化合物而言, 静电能等于^[40]:

$$U=1.748N(\Delta q)^2/a_0 \quad (1-1)$$

上式中 N 为 1cm^3 中的分子数, Δq 为 B' 和 B'' 或者 A' 和 A'' 的电价差的一半, a_0 为两离子间的距离。通常, $\Delta q=1$ 时, 不易形成长程有序的结构。对于 NBT, 已有的实验研究并没有发现 Na^+ 和 Bi^{3+} 具有长程有序的排布, 但是中子衍射研究则发现了短程有序的存在^[40]。

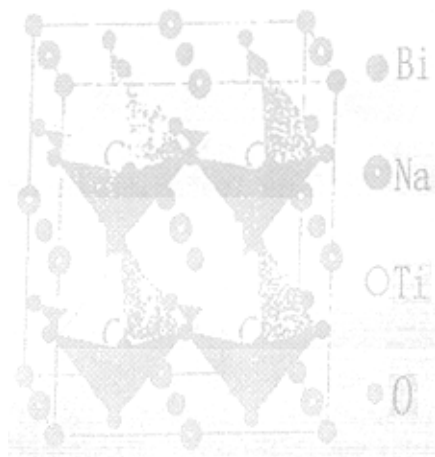


图 1.1 钛酸铋钠的晶体结构

从 NBT 的 D-E 电滞回线可得到其剩余极化强度 $P_r=0.38\text{C}/\text{m}^2$, 因此具有很强的铁电性; 压电系数大 (k_t , k_{33} 达到 40%-50%), 介电常数小 (约为 240-340), 声学性能好 (如频率常数 $N_p=3200\text{Hz}\cdot\text{m}$), 因而

有利于制作声表面波器件，且烧结温度不高，属中温烧结，从而引起人们的广泛关注。

到目前为止，人们对 NBT 基铁电压电材料的研究主要集中在两大方面：

一、研究从高温到低温 NBT 的介电系数随温度的变化曲线特征。研究 NBT 和以 NBT 为基材料的相变过程，确定相变过程中存在相变的个数，其相结构，相变温度等等。在室温下为铁电三方相，居里点为 320℃，该温度以上则转变为顺电相，但在 200℃-300℃ 之间存在另外一个相变，也就是说在铁电相到顺电相之间还存在另外一个相区。已有结果表明^[43]，在这个特殊的温度范围内，NBT 是三方相和四方相共存的，即二者之间的相变是一个渐变的动力学过程。目前，对于这个相变过程中三方相和四方相的电学性质和具体的相变过程存在着很大的争论，主要集中在在这个温区是否存在反铁电相这个问题上。

V. A. Isupov 认为在 200℃ 以上的三方相是反铁电相^[50]，他认为在降温过程中，首先在四方相的基体中出现了三方相的反铁电微核，随着温度进一步降低，反铁电微核逐渐长大，在 230℃ 以下反铁电相可以稳定地存在，而四方相成为不稳定相，降温至 200℃ 时发生反铁电-铁电相变。但是，Ming-sheng Zhang 和 J. F. Scott 测定了钛酸铋钠在不同温度下的 Raman 光谱^[51]，如图 1.2 所示。

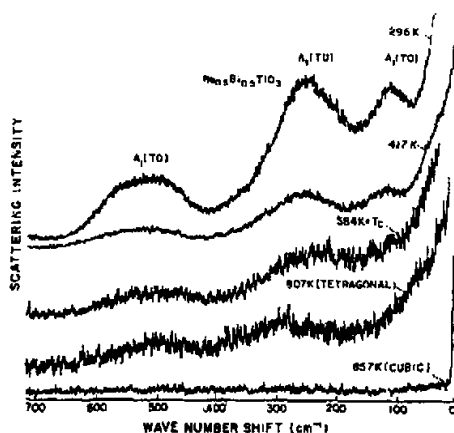


图 1.2 不同温度下钛酸铋钠的 Raman 光谱

由于四方相钛酸铋钠的 Raman 光谱与三方相的相比并没有发现新的声子特征，因此他们认为四方相不是反铁电相。但是，在钛酸铋钠基固溶体陶瓷的四方相温区中观察到了反铁电体的双电滞回线，所以对于 NBT 基铁电压电材料的相变行为仍然存在很大的分歧，仍有待进一步的研究。

二、NBT 系列材料的铁电压电性能的研究。NBT 具有较强的铁电性，具有相当大的剩余极化 ($P_r=38 \text{ M c/cm}^2$) 和矫顽场强 ($E_c=73 \text{ Kv/cm}$)，机电耦合系数大 (k_{31}, k_{33} 约为 50%)；介电常数小 (200-340)；热释电性能与 BaTiO_3 和 PZT 相当；声学性能好 ($N_p=3200 \text{ Hz}\cdot\text{m}$)。从 NBT 材料的 D-E 数据可以看出，其矫顽场很高（一般 PZT 基陶瓷 $E_c=0.5-25 \text{ Kv/mm}$ ），而要使材料的压电性能成分的展现出来，就必须充分的极化，73Kv/cm 的高极化场强及铁电相区较高的电导率都会使极化过程变得十分困难，而较高的电导率引起的发热现象又会促进击穿的发生。这就是到目前为止，关于 NBT 材料的压电性能报道不多的主要原因；而且，现在针对 NBT 的研究，在材料的压电性能方面的许多结论也存在较大的差异和分歧，这很可能也是由于无法充分极化造成的。因此，对 NBT 的掺杂改性首先应使材料的矫顽场降低，从而使得极化可以顺利进行。因为只有充分极化后，才能测试材料真实的各项铁电压电性能。

§ 1.4 提高压电铁电性能的方法

1.4.1 准同型相界结构的实验发现及应用

准同型相界 (Morphotropic Phase Boundary, 简称 MPB) 这个概念最早是美国科学家 B. Jaffe 在七十年代初研究 PZT 时提出来的^[1]。PZT 是铁电相的钛酸铅 (PT) 和反铁电相的锆酸铅 (PZ) 固溶体的简称。尤其是指 Zr/Ti 比在 53/47 附近具有优良压电性能的锆钛酸铅固溶体。PT 的居里温度 T_c 为 490°C ，在 490°C 以上时是立方顺电相，而在 490°C 以下转变为四方铁电相；PZ 的居里温度为 T_c 为 230°C ，在居里温度以下 PZ 为反铁电体。反铁电 PZ 晶体有两种反铁电态存在，一种

具有斜方（正交）对称结构；另一种具有四方对称结构。通常只有四方结构的反铁电态才能发生诱导相变为铁电态。纯的或较纯的 PZ 在稍低于居里温度的很窄一段温区（约几度）内，才是四方反铁电相，温度在约 220℃ 至室温这一大段温度区间内，PZ 都以斜方反铁电态相存在。由于 Zr^{4+} 、 Ti^{4+} 两种离子半径相近，电价相等，而且 PT 和 PZ 都为简单的钙钛矿结构，所以能形成无限固溶体。在 PT 和 PZ 二元系的相平衡图中存在一条横贯相图的 T_c 线，如图 1-3-1 所示。在 T_c 一下出现了 PT 和 PZ 在各自一元系的 T_c 以下时出现过的铁电四方相 (F_T)、反铁电四方相 (A_T) 和反铁电斜方相 (A_C)，而且还出现了两者都不曾有的铁电三方相 (F_R)，PZT 之所以具有优良的压电性能，这与钛酸铅 (PT) 和锆酸铅 (PZ) 固溶体在 $Zr/Ti=53/47$ 附近形成准同型相界 (MPB) 有密切关系。研究表明，准同型相界实际上有一定的宽度，是一个组成范围，不是一个特定的组成。在此区域内，四方铁电相和三方铁电相共存，而两相共存的基础是四方、三方两种结构能量很接近。因此准同型相界属于三方和四方两相混合区。也就是说，此时四方相晶粒中存在三方相的区域，而在三方晶粒中也存在四方相的区域。因此相界比较松弛，即在准同型相界处，结构活性最大，这种结构，有利于 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 和 O^{2-} 离子位移。在外电场或者外力作用下，有利于自发极化 P_s 的转向，有利于两相中 P_s 和电场方向一致的相体积不断增大，产生大的极化强度，以致使反映在电场作用极化状态变化的介电系数 ϵ 在相界附近出现峰值。同时，由于在相界处，晶体结构较为松散，有利于机械能和电能之间的相互转换，使 K_p 出现极大值。特别指出的是，准同型相界的特点是在准同型相界 (MPB) 附近，性能只随组成变化，而不随温度变化。综上所述，正是由于在二元系中出现新的铁电三方相，它和铁电四方相的共存形成了 MPB，这就是 PZT 获得成功的关键所在。引入新的相结构，从而在一定范围内形成 MPB，是二元系的主要特点，也是二元系优于一元系的主要原因。

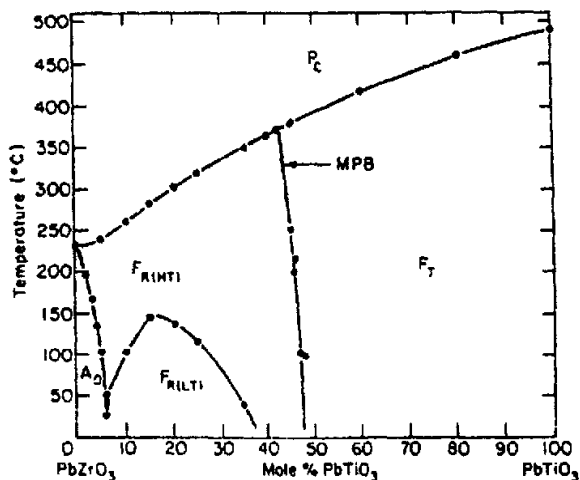


图 2-2-2-1 PbZrO-PbTiO (PZT) 固溶体相图

在与 PZT 同为钙钛矿结构的 NBT, 也存在三方和四方的结构相变, 所以, 向三方铁电相 NBT 中引入具有其它的相结构的铁电或者反铁电体, 从而在一定区域形成准同型相界 (MPB), 并希望 NBT 在此处也能够得到较为理想的压电性能^[1]。

以日本东京大学的 T. Takenaka 等人为代表的研究者, 对 NBT 系列压电陶瓷进行了大量的改性研究, 将 NBT 与 $MTiO_3$ ($M=Pb, Ca, Sr, Ba$)、 $NaNbO_3$ 、 $KNbO_3$ 、 $1/2(Bi_2O_3-Sr_2O_3)$ 等进行组合, 形成具有铁电压电性能的一系列固溶体, 改性后的矫顽场强 E_c 降到 $5kV/cm$ 以下, 易于极化从而使之能够应用。

(1) $(1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3-xBaTiO_3$ (简称为 BNBT-100x)

T. Takenaka 等人向三方 NBT 中引入在室温下为四方相的 $BaTiO_3$, 从而在一定区域形成三方-四方 (F_R-F_T) 准同型相界 (MPB)。研究表明, 体系在 $x=0.06-0.07$ 处存在 MPB^[30]。用 $0.06molBa^{2+}$ 取代 A 位离子时改性 NBT 材料介电、压电性能如表 1-3-2 所示。其 MPB 组成相图如图 1-3-3 所示。MPB 组成处的 d_{33} 如图 1-3-3 所示。由图可以看出, 在 MPB 组成的附近, 靠近 MPB 组成的左侧, d_{33} 值有显著的提高。

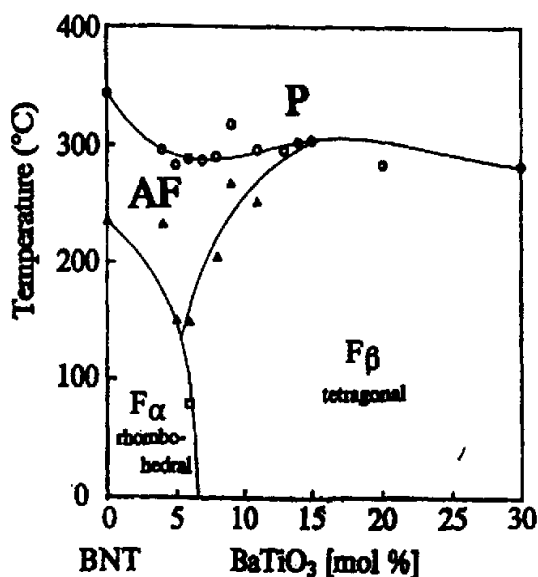


图 1-3-2 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ 的组成相图

中国科学院上海硅酸盐研究所的王天宝等人在早在上世纪八十年代对 BNBT 陶瓷进行了一定的研究。测出其 MPB 组成的范围^[52]。

表 1-3-2 $(\text{Na}_{0.94}\text{Ba}_{0.06})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 的压电性能

ϵ_{33}	$\tan \delta$	K_{33}	T_c (°C)	d_{33} (10^{-12}C/N)	N_{33} (Hz·m)	E_c (kV/mm)
580	0.013	0.55	288	125	2503	3

(2) $(1-x)\text{NBT}-x\text{NaNbO}_3$ 二元系^[32]

日本科学家 T. Takenaka 利用此原理按化学计量比在 NBT 中引入一定量的斜方反铁电相的 NaNbO_3 , 从而在一定范围内形成了 F_r-F_o 准同型相界。在表 1-3-1 中给出 $0.97\text{NBT}-0.03\text{NaNbO}_3$ 二元系改性材料的压电性能。

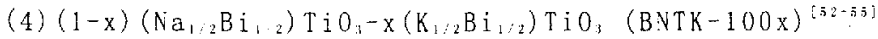
表 1-3-1 $(1-x)\text{NBT}-x\text{NaNbO}_3$ 二元系改性材料的压电性能

x	d_{33} (10^{-12}C/N)	K_t	P_r (C/m^2)	E_c (KV/mm)
0.03ml	71	045	0.33	5
0.05ml	--	0.38	0.25	5.2

(3) $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{(1-1.5x)}\text{La}_x\text{TiO}_3$ 体系^[35]

美国 Rutgers 大学的 Aree Herabut 等用 La^{3+} 取代 A 位上的 $(\text{NaBi})_{0.5}$ 复合离子, 引入空位, 获得了 93% 以上的致密陶瓷, 居里温

度达到 370℃, $k_t=49\%$, $k_p=15\%$, $d_{31}=80 \times 10^{-12} \text{C/N}$ (未掺杂前的 $d_{31}=58 \times 10^{-12} \text{C/N}$)。通过实验还发现当 La^{3+} 的含量大于 2mol% 后, 材料的压电性能消失。



两个组分均为钙钛矿型铁电体, NBT 在室温下属于三方晶系, 居里点 320℃, KBT 在室温下属于四方晶系, 居里点为 380℃. 日本的科学家 Atsushi Sasaki 等用四方相的 $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 与 NBT 形成固溶体 $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$. K⁺ 取代 A 位的 Na⁺ 离子。实验结果表明, 其准同型相界的组成为 $x=0.16-0.20$ 。其压电性能如表 1-3-3 所示。

表 1-3-3 $(\text{Na}_{0.80}\text{K}_{0.20})_{0.5}\text{TiO}_3$ 的压电性能

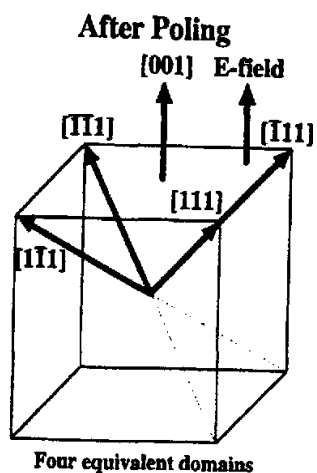
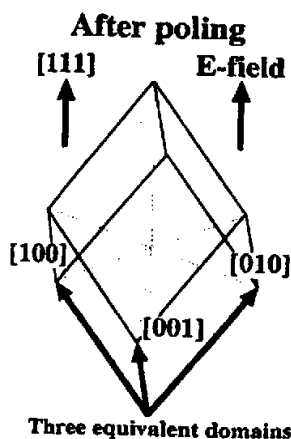
$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$P_r(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	k_t	k_p	$d_{31}(10^{-12}\text{C}/\text{N})$
1030	19.9	0.423	0.314	46.9

可见具有 MPB 组成的化合物在其附近有十分优异的性能。在 MPB 附近的研究必将引发一场超声换能器材与器件的新突破, 包括医用 B 超, 若用 PMN-PT 或 PZN-PT 单晶取代传统的 PZT 陶瓷作探头, 其图象分辨率于频带宽度将大为提高, 用于声纳系统其灵敏度与探测距离将获得重大提高, 工业无损探伤系统也将因而扩大应用范围。

1.4.2 人造畴工程的提出

经验表明, 如果铅从成分中去掉, 那么材料的压电性能将会大大减弱。怎样提高非铅压电材料的压电性能, 用以替代铅基压电材料, 是材料科学家急需解决的问题。科学家在研究多畴结构的单晶材料时, 发现人造畴工程的技术, 可以使非极化方向上的压电性能得到很大的提高。S. E. Park 等人于 1996 年研究 $0.92\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.08\text{PbTiO}_3$ (PZN-PT) 单晶时发现极轴方向为 $\langle 111 \rangle$ 方向上的 d_{33} 大小为 $100 \text{pC}/\text{N}$, 而在非极轴方向 $\langle 001 \rangle$ 上 d_{33} 达到 $2500 \text{pC}/\text{N}$, 机电耦合系数 K_{33} 大于 90% [56-57]。基于此, 提出人造畴工程 (engineered domain configuration) 的概念。1999 年日本的科学家 Wada 等人在钛酸钡晶体中运用人造畴工程技术, 使钛酸钡晶体的压电性能得到大大的提高 [58-59]。

在 BaTiO_3 单晶中，沿 $[001]$ 方向加电场，而极轴方向为 $[111]$ ，人造畴工程结构的见图 1.3.4 所示， $d_{33}=125 \text{ pC/N}$ ，电场强度为 20 Kv/cm 。沿 $[111]$ 方向加电场，存在另一种工程畴结构，极轴为 $[101]$ ， $[011]$ 和 $[110]$ 。 $d_{33}=295 \text{ pC/N}$ ，约为沿 $[001]$ 方向极化的单畴四方 BaTiO_3 单晶的 2.4 倍。如图 1.3.5 所示。


 图 1.3.4 $[001]$ 方向极化的工程畴

 图 1.3.5 $[111]$ 方向极化的工程畴

人造畴工程的概念是：在特殊的结晶学方向上对铁电体单晶进行极化，使单晶体中畴壁运动受到限制，从而在单晶体中起到控制电畴的目的。这种受到特殊方向的极化场控制的畴结构称为人造畴工程 (engineered domain configuration)。人造畴工程在改善材料的压电、铁电性能方面具有以下特点：

- (1) 畴壁运动被抑制，场致应变无滞后现象。
- (2) 沿非极轴方向的压电系数大于极轴方向的压电系数。
- (3) 通过人造畴工程可以改变晶体的宏观对称性。

人造畴工程技术最先主要用于处理 PZNT 和 PMNT 等含铅单晶体。研究发现如果极化作用沿 $[111]$ 方向使单晶进入多畴状态，压电系数 d_{33} 就会加倍， $[111]$ 方向极化的钛酸钡的 d_{33} 可达 295 pC/N ，可与纯的 PZT 的 d_{33} (300 pC/N) 相媲美。材料科学工作者很快意识到，人造畴工程在对压电铁电材料的性能的显著作用。通过人造畴工程，提高非铅

铁电压电材料的压电性能，使其替代含铅压电材料成为可能。

§ 1.5 本文主要研究对象的选择及研究的内容

经过查阅大量的文献资料，并结合目前无铅压电铁电材料的研究现状，本工作认为钙钛矿结构钛酸铋钠 ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$) 系压电铁电晶体材料和钨青铜结构的铈酸锶钡钠 ($(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BSNN)) 晶体材料具有较大的研究价值。

1、选择钛酸铋钠 ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$) 系压电铁电单晶材料的根据

(1) 随着人类文明程度的提高，环保意识的增强，因此，探索与研究对环境无害，性能稳定的非铅压电铁电材料具有十分重要的意义。铁电单晶的铁电、压电、介电、机电耦合等性能远远超出同类的陶瓷材料，其单晶结构远比陶瓷等多晶材料结构简单，便于物理机理的研究，因此，在材料物理等基础研究中具有更为重要的学术意义。钛酸铋钠系铁电压电材料的研究开始较晚，而我国在这方面的研究才刚刚开始。

(2) 在众多非铅铁电系统中，钛酸铋钠 ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, 简称为 NBT) 具有较高的铁电压电性能，可掺入 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 等阳离子形成固溶体，其组成存在准同型相界，目前，($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$) 基铁电压电材料的研究主要集中于陶瓷材料，而对于 ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$) 基铁电压电单晶的研究报道很少，对于 ($\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$, 简称为 BNTK) 系统未有报道，我们有必要通过改善晶体生长的条件，生长钛酸铋钠系单晶材料，并对其铁电压电性能作进一步的研究。

(3) 目前，钛酸铋钠系陶瓷由于其矫顽场很高，很难极化，压电性能受到限制，得不到很好的应用。我们通过对晶体的掺杂改性，生长出具有 MPB 组成的系列材料，使其在 MPB 附近的压电铁电性能得到很大的提高，以期获得性能上能够替代铅基压电材料的非铅压电材料。

(4) 因为钛酸铋钠系铁电压电材料具有多畴结构，我们可以运用人造畴工程技术，对生长出的钛酸铋钠系铁电压电材料进行处理，控制晶体内电畴的移动，使其在非极化方向上的压电铁电性能得到的改善。通过人造畴工程技术的处理，获得压电性能与铅基材料相媲美的

非铅压电材料。

2、选择铌酸锶钡钠材料的根据

作为非铅压电材料的一种，铌酸锶钡钠 ($(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$) 材料的压电性能的研究仅仅在陶瓷上面有所报道，晶体材料鲜有报道。BSNN系统是三方相的SNN和四方相的BNN的固溶体，其固溶体中有MPB组成的存在，寻找到具有MPB组成的压电单晶材料，使其压电性能在MPB附近得到很大的提高，选择此组分的材料，用来替代铅基压电材料。

3、研究的内容及目标

本论文的研究目标为：(1)用不同的晶体生长方法，生长出大尺寸的非铅铁电压电单晶 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 及以 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 为基的单晶材料 (2)通过不同离子的掺杂，人造畴工程的处理，得到性能优良、具有MPB组成的材料，以替代迄今使用的PZT及其它含铅材料。

研究的内容主要包括：

- 1、确定合适的单晶生长方法。研究炉子的温场，温度梯度、晶体生长速度等参数对生长单晶质量的影响，通过对单晶生长参数的优化，获得质量较好的非铅铁电压电单晶材料。
- 2、选择不同的离子对NBT进行A位阳离子的取代改性研究，如 K^+ 离子的取代 ($\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$)， Ba^{2+} 的取代 [$(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$]。
- 3、通过激光拉曼、X射线粉末衍射、X荧光光谱、电子显微镜等手段确定晶体的MPB组成的范围、晶体结构、以及晶体成分的分析以及电畴的存在。通过材料的预合成处理，提高单晶性能的稳定性的。
- 4、对具有MPB组成的晶体进行介电、压电及铁电性能表征。

总之，本论文针对无铅铁电压电单晶材料为主要研究对象，包括NBT系无铅铁电压电单晶材料和BSNN无铅铁电压电单晶材料。其中， $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 系单晶的研究还在初步研究，希望通过本工作的一些尝试性的研究，为无铅压电铁电单晶的发展提供帮助。

参考文献

- [1] [美]B.贾菲等著，林声和译《压电陶瓷》，科学出版社，1979年。

- [2] 孙慷、张福学主编《压电学》下册，国防工业出版社，1984年。
- [3] 许煜寰等编《铁电与压电材料》，科学出版社，1978年。
- [4] 肖定全等，环境协调型铁电压电陶瓷，压电与声光，1999，
Vol.21No.5，
- [5]肖定全，环境材料一面向21世纪的新材料研究，材料导报，1994
No.5,pp.4-7
- [6]左铁镛等，国外环境材料的研究进展及发展动向，材料导报，1997，
Vol.10,No.5, pp.1-4
- [7]金宗哲等，“绿色材料”的新发展，材料导报，1997，
Vol.10,No.5,pp.7-10
- [8]肖定全，第二届国际材料环境协调性评价会议简介，材料导报，
1997，Vol.10,No.5,pp.71-74
- [9] S.Ikegami and I.Ueda, Piezoelectricity In Ceramics Of
Ferroelectric Bismuth Compound With Layer Structure,
Jpn.J.Appl.Phys., 1974, Vol.13 No.10, pp.1572-1577.
- [10] V.K.Seth, W.A.Schulze, Grain-Oriented Fabrication Of Bismuth
Titanate Ceramics And Its Electrical Properties, IEEE Transactions on
ultrasonics, Ferroelectrics And Frequency control, 1989, Vol.36, No.1,
pp41-49.
- [11] V.A.Isupov, Crystal Chemical Aspects Of The Bismuth-Containing
Layered Compounds Of The $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$ Type, Ferroelectrics,
1996, Vol.189, pp.211-227.
- [12] H.S.Shulman, M.Testorf, D.damjanovic, Microstructure,
Electrical Conductivity and Piezoelectric Properties Of Bismuth
Titanate, J.Am.Ceram.Soc., 1996, 79[12], pp.3124-3128.
- [13] M.Hirose, T.Suzuki, H.Oka, Piezoelectric Properties Of
 $SrBi_4Ti_4O_{15}$ -Based Ceramics, Jpn.J.Appl.Phys.,1999, Vol.38,
pp.5561-5563.
- [14] H.Nagata, N.Chikushi and T.Takenaka, Ferroelectric Properties of
Bismuth Layer-Structured Compound $Sr_xBi_{4-x}Ti_{3-x}Ta_xO_{12}(0 \leq x \leq 2)$,

Jpn.J.Appl.Phys., 1999, Vol.38, pp.5497-5499.

[15] M.Vilegas, A.Caballero, C.Moure, Factors Affecting The Electrical Conductivity Of Donor-Doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Piezoelectric Ceramics, J.Am.Ceram.Soc., 1999, 82[9], pp.2411-2416.

[16] M.V.Gelfuso, Synthesis And Structural, Ferroelectric And Piezoelectric Properties Of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ceramics, J.Am.Ceram.Soc., 1999, 82[9], pp.2368-2372.

[17] T.Takenaka and K.Sakaa, Grain Orientation Effects On Electrical Properties Of Bismuth Layer-Structured Ferroelectric $\text{Pb}_{(1-x)}(\text{NaCe})_{x/2}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Solid Solution, J.Appl.Phys.,55(4), 15, 1984, pp.1092-1099.

[18]M.Kimura, T.Minamikawa, A.Ando, Temperature Characteristics Of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ Ceramics, Jpn.J.Appl.Phys.,1997, Vol.36, pp.6051-6054.

[19] R.R.Neurgaonkar, W.K.Cory J.R.Oliver, Prog. in photorefractive tungsten bronze crystals, J.Opt.Soc.Am.B., 1986,Vol13, pp.274-282.

[20] R.R.Neurgaonkar, W.K.Cory and J.R.Oliver, Growth and ferroelectric properties of tungsten bronze BSKNN single crystals, J.Cryst.Growth, 1987,Vol184, pp.629-637.

[21] R.R.Neurgaonkar, W.K.Cory, et.al, Development of photo-refraction properties in the tungsten bronze family crystals, Opt. Engineering, 1987,26:392.

[22] J.R.Oliver, R.R.Neurgaonkar and G.L.Shoop. In Proc 6th IEEE (ISAF) 1986:485.

[23] J.R.Oliver, R.R.Neurgaonkar and L.T.Cross, Ferroelectric

properties of tungsten bronze morphotropic phase boundary systems, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, vol 72, No.2, pp.202-211

[24] R.R.Neurgaonkar, W.W.Ho, W.K.Cory, W.F.Hall and L.E.Cross, Low and high frequency dielectric properties of ferroelectric tungsten bronze $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ crystals, *Ferroelectrics*, 184 Vol.51, pp.185-191

[25] R.R.Neurgaonkar, J.R.Oliver and L.T.Cross, Ferroelectric properties of tetragonal tungsten single crystals, *Ferroelectrics*, 1984, Vol.56, pp31-36

[26] Michel Ferriol, Universite de Metz, Crystal growth and structure of pure and rare-earth doped barium sodium niobate (BNN), *Prog. Crystal Growth and Charact.* 2001, Vol 43, pp.221-244

[27] G.A.Smolenskii, V.A.Isupov A.I.Agranovskaya, New ferroelectric of complex composition, *Sov.Phys.-Solid State(Engl.Transl.)*1961,2(11), pp.2651-2654

[28] T.Takenaka and K.Sakata, Dielectric, Piezoelectric And Pyroelectric Properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - Based Ceramics, *Ferroelectrics*, 1989, Vol.95, pp.153-156.

[29] T.Takenaka, K.Sakata and K.Toda, Piezoelectric Properties Of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -Based Ceramics, *Ferroelectrics*, 1990, Vol.106, pp.375-380.

[30] T.Takenaka, K.Maruyama and K.Sakata, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 System For Lead-Free Piezoelectric Ceramics, *Jan.J.Appl.Phys.*,1991, Vol.30, No.9B, September, pp.2236-2239.

[31] K.Sakata, T.Takenaka and Y.Naitou, Phase Relations, Dielectric and Piezoelectric Properties Of Ceramics In The System $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - PbTiO_3 , *Ferroelectrics*, 1992, Vol.131, pp.219-226.

[32] T.Takenaka, T.Okuda and K.Takegahara, Lead-Free Piezoelectric Ceramics Based On $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - NaNbO_3 , *Ferroelectrics*, 1997, Vol.196, pp.175-178.

[33] H.Nagate and T.Takenaka, Lead-Free Piezoelectric Ceramics Of

- $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - 1/2(\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sc}_2\text{O}_3)$ System, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 1997, Vol.36, part 1, No.9B, pp.6055-6057.
- [34] A.Heabut and A.Safari, Processing and Electromechanical Properties Of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{(1-1.5x)}\text{La}_x\text{TiO}_3$ Ceramics, *J.Am.Ceram.Soc.*, 1997, 80[11], pp.2954-2958.
- [35] H.Nagata and T.Takenaka, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -Based Non-Lead Piezoelectric Ceramics, *J.Korean Phys.Soc.*, 1998, Vol.32, February, pp.S1298-S1300.
- [36] Lee J K, Youn H J, Hong K S, Phase Transitions of $(1-x)\text{PbZrO}_3 + x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0.01 \leq x \leq 0.15$) Solid Solutions, *J.Mater.Res*, 1999,4 (1), pp.368-371.
- [37] H.Nagata, N.Koizumi, N.Kuroda, Lead-Free Piezoelectric Ceramics Of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 - BiFeO_3 System, *Ferroelectrics*, 1999, Vol.229, pp.273-278.
- [38] I.P.Pronin, P.P.Syrnikov, V.A.Isupov, Peculiarities Of Phase Transitions In Sodium-Bismuth Titanate, *Ferroelectrics*, 1980, Vol.25, pp.395-397.
- [39] J.A.Zvirgzds, P.P.Kapostins, J.V.Zvirgzde, X-Ray Study Of Phase Transitions In Ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Ferroelectrics*, 1982, Vol.40, pp.75-77.
- [40] S.B.Vakhrushev, V.A.Isupov, B.E.Kvyatkovsky, Phase Transitions And Soft Mode In Sodium Bismuth Titanate, *Ferroelectrics*, 1985, Vol.63, pp.153-160.
- [41] K.Roleder, J.Suchanicz and A.Kania, Time Dependence of Electric Permittivity In $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Single Crystals. *Ferroelectrics*, 1989, Vol.89, pp.1-5.
- [42] C.Tu, I.G.Siny, and V.H.Schmidt, Sequence of Dielectric Anomalies and High-Temperature Relaxation Behavior in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Physical Review B*, 1994, Vol.49, No.17, pp.11550-11559.

- [43] J.Suchanicz, Investigations Of The Phase Transitions In $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Ferroelectrics*, 1995, Vol.172, pp.455-458.
- [44] J.Suchanicz, X-Ray Diffraction Study Of The Phase Transitions In $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Ferroelectrics*, 1995, Vol.165, pp.249-253.
- [45] J.Suchanicz, Peculiarities of Phase Transitions In $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Ferroelectrics*, 1997, Vol.190, pp.77-81.
- [46] J.Suchanicz, Time Evolution Of The Phase Transformation In $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Ferroelectrics*, 1997, Vol.200, pp.319-325.
- [47] Seo-Yong Cho, Seung-Eek Park, Kug-Sun Hong, The Variation Of Phase Transition Behavior On Substituting Pb and Sr For A Site Cation In $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ System, *Ferroelectric*, 1997, Vol.195, pp.27-30.
- [48] J.Suchanica, Behaviour of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Ceramics in The A.C Electric Field, *Ferroelectrics*, 1998, Vol.209, pp.561-568.
- [50] V.A.Isupov, I.P.Pronin, etc, Temperature dependence of birefringence and opalescence of sodium bismuth titanate crystals, *Ferroelectrics letters*, 1984, vol.2, pp.205-208
- [51] M.S.Zhang and J.F.Scott, Raman spectroscopy of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ *Ferroelectrics letters*, 1986, vol6, pp.147-152
- [52] 王天宝等, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 系富钠区陶瓷固溶体的电物理性能研究, *硅酸盐学报*, 1986, vol.14, No.1, pp.14-22
- [53] A.Sasaka, T.Chiba, et.al., Dielectric and piezoelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ systems, *Jpn.J.Appl. Phys.*, 1999, vol38, pp.5564-5567
- [54] O.Elkechai, M.Manier and J.P.Mercurio, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT-KBT) system: a structural and electrical study *Phys.Stat.Sol.(a)*, 1996, vol157, pp.499-507
- [55] 李月明, 陈文等, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 系铁电体的相变研究, *功能材料*, 2004, vol 35, No.3, pp.341-343
- [56] Park, Seung-Eek, Shrout, Thomas R., Characteristics of

relaxor-based piezoelectric single crystals for ultrasonic transducers
IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency
Control 1997,44(5), pp. 1140-1147,

[57] Park, Seung-Eek, Shrout, Thomas R., Ultrahigh strain and
piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single
crystals,"Journal of Applied Physics, 1997,82(4),pp. 1804-1811,

[58]S.E.Park, S.wada ,L.E.Cross and T.R.Shrout,Crystallograph
-ically engineered BaTiO₃ single crystals forhigh-performance
piezoelectrics, J.Appl.Phys,1999,vol.86,No.5,pp.2746-2750

[59] S.wada, S.E.Park, L.E.Cross and T.R.Shrout, Enhanced
piezoelectric property of Barium Titanate Single Crystals with
engineered domain configurations, Jpn.J.Appl.Phys., 1999,
vol.38,pp.5505-5511

第二章 非铅铁电电压电 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ 单晶的助熔剂法生长与缺陷研究

§ 2.1 引言

助熔剂法生长晶体^[1]，是生长晶体的一种重要的方法。从最早的炼丹术开始，到上世纪五十年代初期，人们从 PbO 中分别生长出 BaTiO_3 单晶，钇铁石榴石（YIG）单晶，60年代后，助熔剂法已广泛用于新材料的探索，培育小晶体样品。后来，由于生产和科学的技术的发展，不但对材料的性能，而且对晶体的尺寸都提出了更高的要求。因此，助熔剂法生长单晶得到了许多新技术，顶部籽晶法，坩埚下降法等等，生长出了大块优质的 YIG, KTP, BBO, KN, BaTiO_3 等一系列重要的技术晶体，克服了过去人们认为助熔剂法不能生长大晶体的所谓缺点，从而使助熔剂法受到广泛的关注。

助熔剂法和其他方法相比具有如下优点：首先这种方法适用性强，对某种材料，只要能找到适当的助熔剂或助熔剂组合，都能此方法进行生长。而几乎所有的材料，都能找到一些相应的助熔剂或助熔剂组合，这对于研究开发工作特别有利；第二是许多难熔化合物和在熔点极易挥发或由于在高温时变价或有相变的材料，以及非同成分熔融化合物，都不可能直接从其熔体中生长出完整的优质单晶，而助熔剂由于生长温度低，对这些材料的单晶生长却显示出独特的能力。这些材料包括：

- (1) 非同成分熔融化合物，也就是在熔化之前会分解的材料。
- (2) 在生长后的降温过程中会发生固态相变，而这些相变又会导致严重应变或开裂的晶体材料。
- (3) 在熔点时，蒸汽压很高的材料。
- (4) 由于可挥发组分的损失而会变成非化学计量比的材料。
- (5) 因坩埚或炉子问题而在技术上难于用熔体法生长的难熔材料。

研究表明，只要采取适当的措施，工艺条件合适，用此方法生长出来的晶体比用熔体法生长的晶体，其热应力更小、更均匀完整。在较低温度下生长的晶体的点缺陷浓度和位错密度都较低，化学计量和

掺质均匀性较好，因而在结晶学上比熔体法生长的晶体更为优良。但其缺点是，晶体生长在一个不纯的体系中进行的，而不纯物主要是助熔剂本身，因而要想避免生长晶体中不出现溶剂包裹体，生长必须在比熔体生长慢的多的速度下进行，致使生长速率极为缓慢，生长周期长。同时助熔剂还可将杂质引入晶体，其一是助熔剂的主要成分以离子或原子的形式进入晶体，其次是原来就存在于助熔剂中的杂质以离子或原子的形式进入晶体。此外，很多助熔剂都具有不同程度的毒性，其挥发物常常腐蚀和污染炉体，并对人体造成危害。

助熔剂生长晶体的方法可分为一类是自发成核技术，一类是籽晶生长技术。前者包括缓冷法、助熔剂蒸发法、温度梯度法等。后者包括顶部籽晶法、移动溶剂熔区法、坩埚倾斜、下降和坩埚倒转法等。

助熔剂的选择：对于高温溶液生长晶体，其助熔剂应具备以下物理化学特性：（1）对晶体材料具有足够大的溶解度。（2）与溶质的作用可逆，不形成稳定的其他化合物，而所要生长的晶体是唯一稳定的物相。（3）助熔剂在晶体中的固溶度应尽可能小。以避免助熔剂作为杂质进入晶体。（4）具有尽可能小的粘滞性，以利于溶质和能量的输运，从而有利于溶质的扩散和结晶潜热的释放。（5）应具有小的挥发性和毒性。（6）助熔剂应对坩埚材料没有腐蚀性。（7）应易溶于对晶体无腐蚀作用的溶剂中，以便生长得到的晶体从凝固的助熔剂中很容易的分离出来。（8）在熔融状态时，其比重应尽量与结晶材料相近，否则上下浓度不均一。

非铅铁电压电 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) 系列单晶，因为氧化铋的熔点很低，在晶体生长过程中，氧化铋挥发严重，一直以来得不到质量很好的晶体。在国际上基本上还处于初始阶段。1985年，S.M. Emel'yanov 等人^[2]，对 NBT 进行了助熔剂法生长，其组分为： $6.5\text{NaF}:2\text{NaVO}_3:0.5\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ，生长出了 $3\times 3\times 3\text{mm}^3$ 的晶体，并对其压电性能做了测试，其压电系数 $d_{31}=160\times 10^{-12}\text{C/N}$ ， $d_{33}=65\times 10^{-12}\text{C/N}$ ，其机电耦合系数 $k_{31}=0.46$ ， $k_{33}=0.24$ 都远远大于相应的陶瓷的值（ $k_{31}=0.1$ ， $d_{31}=160\times 10^{-12}\text{C/N}$ ， $d_{33}=65\times 10^{-12}\text{C/N}$ ）。

1994年，S.E.Park 对 NBT 晶体进行了助熔剂法生长，所用助熔剂

为过量的 Bi_2O_3 和 Na_2CO_3 作为自助熔剂，晶体的尺寸为 $4 \times 4 \times 4 \text{mm}^3$ 。对所得到的晶体进行了光学及介电性能的测量^[3-4]。1991年，日本的 Y.Hosono 等人对钛酸铋钠-钛酸钡 ((1-x)NBT-xBT) 体系用 Bridge 法和助熔剂法进行了晶体生长，用过量的 Bi_2O_3 作为自助熔剂（助熔剂和 NBBT 的比例为 $20\text{Bi}_2\text{O}_3:80\text{NBBT}94/6(\text{mol}\%)$ ），但是生长出的晶体质量不完善，该体系材料在准同型相界组成 $x=0.06$ 附近处的压电铁电性能不好^[5]。

从上述人们研究看，我们可以借鉴他们的思路，选用自助熔剂的方法，使整个熔体的温度降低，防止氧化铋的挥发。从而生长钙钛矿型 BNTK 非铅铁电电压电单晶材料。

§ 2.2 生长工艺

生长 BNKT 非铅铁电电压电单晶的生长工艺主要包括：原料的制备及预处理、晶体生长、晶体的定向与加工、电畴的观测、相结构的确定、铁电性能的测试等方面。工艺流程如图 2-1 所示。

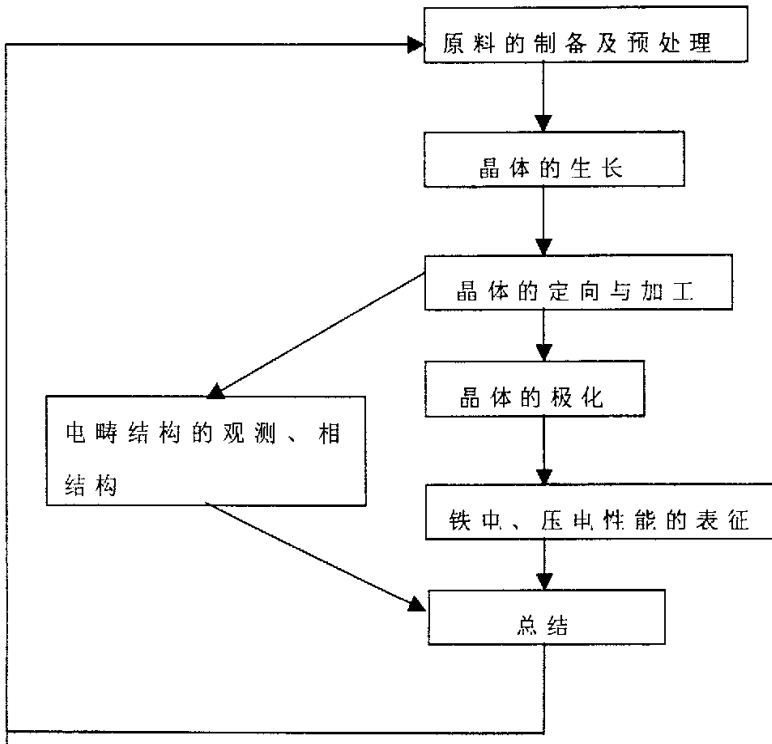


图 2-1 BNTK 单晶生长工艺流程

§ 2.3 原料的制备及预处理

研究结果表明, $(\text{Bi}_{1.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3)$, 简称为 BNTK-100x) 陶瓷具有最佳性能的组分为位于 MPB 附近靠近三方相一侧的组分。文献报道, BNTK 陶瓷的准同型相界 $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 的含量 (mol%) 应为 16~20% 之间。但是, 在单晶方面至今没有什么报道。为了比较系统的研究 BNTK 单晶性能与结构之间的依赖关系, 我们将晶体的组分设计为 10%~50% $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ 的区域, 分别是 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 50% 六个组分。

为了减少杂质、组分偏离对晶体性能的影响, 我们实验所用原料为高纯 (99.99%) 的氧化物及碳酸盐, 如表 2-1 所示。原料的预处理过程在加盖的铂金坩埚中进行, 以避免杂质的引入和氧化铋的挥发导致的对化学计量比的偏离。由于碳酸钠和碳酸钾极易吸潮, 造成称量的失准, 因此原料配比前经过 200℃ 干燥处理。

表 2-1 生长晶体所用原料的生产厂家及纯度

化学试剂	生产厂家	纯度
碳酸钠	中国上海试剂一厂	99.99%
碳酸钾	中国上海试剂一厂	99.99%
氧化铋	国药集团化学试剂有限公司	99.9%
二氧化钛	天津市化学试剂六厂	99.9%

将 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 等原料按化学计量配比进行配料, 并称取过量 20wt% 的 Bi_2O_3 +10wt% Na_2CO_3 +10wt% K_2CO_3 作为自助熔剂, 将料放入到混料瓶中, 混料 10 小时左右, 压块后放入铂金坩埚中在 950℃ 左右灼烧 12 小时。由图 2.1 可以看出, 在此过程中碳酸盐大部分都已经分解, 这可以保证在晶体生长过程中减少气泡缺陷的生成, 且有部分 NBT 钙钛矿结构出现。然后将烧结料重新进行研磨, 再混料 3-5 小时, 压块后再在 1050℃ 左右灼烧 24 小时, 使其充分反应生成 BNTK 化合物。如图 2-2 所示。由图 2.2 和图 2.3 可知, 经过以上条件预处理的原料, 已基本上是钙钛矿结构的 BNTK 化合物了。

其化学反应方程式为：

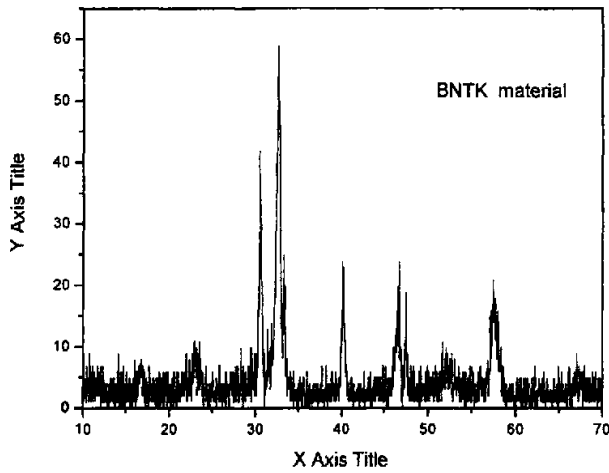
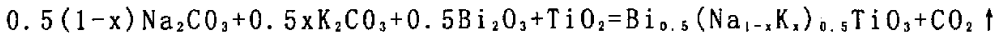


图 2-2 BNTK 合成料的 X 射线粉末衍射图 (950°C/12h)

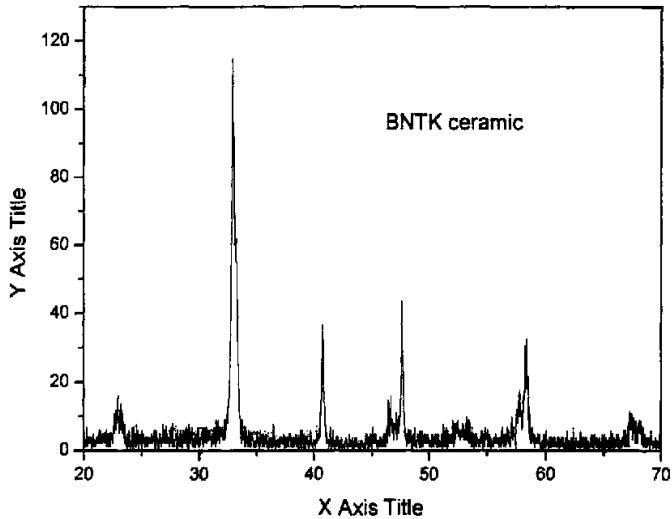


图 2-3 BNTK 陶瓷合成料的 X 射线粉末衍射图 (1050°C/24h)

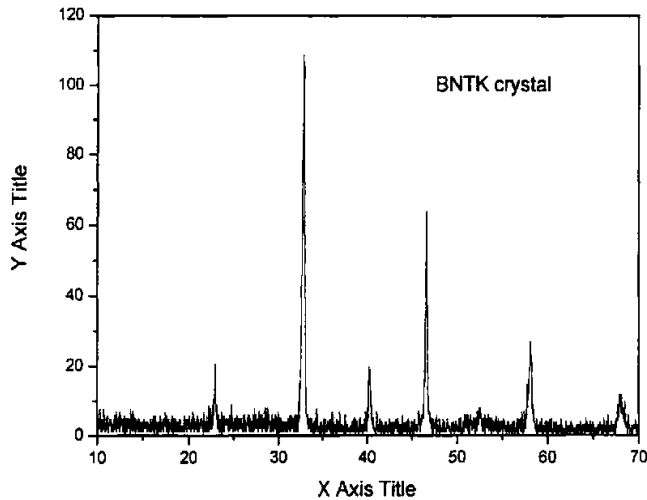


图 2-4 BNTK 单晶的 x 射线粉末衍射图

§ 2.4 晶体的生长

2.4.1 坩埚材料的选择^[6]

从熔体中生长晶体时，坩埚材料的选择要受工作温度、生长气氛、熔体与坩埚间物理化学反应以及坩埚加工等诸多因素的制约。坩埚材料的选择应基于以下几个基本原则

- (1) 坩埚材料在工作温度范围内必须有足够的强度以支撑熔体；
- (2) 坩埚对熔体有相当的惰性，不能污染熔体；
- (3) 如果生长的晶体要与坩埚壁接触，为减少晶体的应力，坩埚材料的热膨胀系数应小于要生长的晶体；
- (4) 坩埚材料在高温下应具有良好的抗热冲击性，以避免坩埚在晶体生长过程中的破裂，导致晶体生长失败；
- (5) 熔体与坩埚不要相互黏附，坩埚易于加工和清洗。

此外，从熔体中生长晶体对坩埚材料的导热性也有一定要求，原则上坩埚应具备较好的导热性能，常见的坩埚材料及性能见表 2-2。

由于铂金坩埚具有优良的热物理性能，而且易于加工处理，可重

复使用，所以选择铂金坩埚材料进行 BNTK 非铅铁电压电单晶材料的生长。

用于助熔剂法生长 BNTK 单晶的铂金坩埚为平底圆柱形，直径为 60mm，高度为 30mm，厚度为 0.5mm。

表 2-2 传统坩埚的热物理性能

材料	最高工作温度 (K)	热导率 ($Wm^{-1}K^{-1}$)	线膨胀系数 ($10^{-6} \times K^{-1}$)	抗热冲击性
氧化铝	2170	16.784	8	好
氮化硼	1970	5.02	0.2-3	好
石墨	2800	5.0	2	好
铱金	2600	148	6.8	好
铂金	1650	73	9.6	好
二氧化硅	1530	1.08-2.67	0.5-0.6	好
氮化硅	1770	—	6.4	一般
氧化钽	3070	4.19	6	一般
氧化锆	2560	1.97	4.5	好

2.4.2 生长装置

助熔剂法生长 BNTK 单晶体的装置由三部分组成：生长炉、旋转-提拉系统与温度控制系统[如图 2.5 所示]。整个炉膛自上而下可分为：退火的温度区、晶体生长的梯度区，恒温区。炉子的上端的保温罩由硅酸铝耐火砖制成，两边留有对称的视窗，以备观察晶体的生长；炉膛由硅酸锆耐火棉和高铝砖构成；使用电阻丝作为加热元件，可以在恒温区达到 1250℃-1300℃ 稳定的温场。

铂金坩埚置于氧化铝陶瓷坩埚内，用氧化锆粉支撑和保温。测温采用 PtRh10-Pt 型热电偶，置于炉体生长晶体的区域，以测定生长准确温度区间，外套刚玉管加以支撑和保护。

炉温控制系统包括 DWT-702 精密温度控制仪、毫伏设定义、PtRh10-Pt 型热电偶，控温精度为 $\pm 0.5^\circ$ 。其温控过程为：通过 702 设定温度，由置于炉膛内的热电偶测定最高温度区的实际炉温，如果

热电偶的热电势与 702 毫伏设定义输出的毫伏值有偏差，此偏差经毫伏放大器 PID 调节器，再经可控硅触发器去推动可控硅执行器，来相应调整加热功率以消除偏差，以达到精确控温的目的^[7-9]。

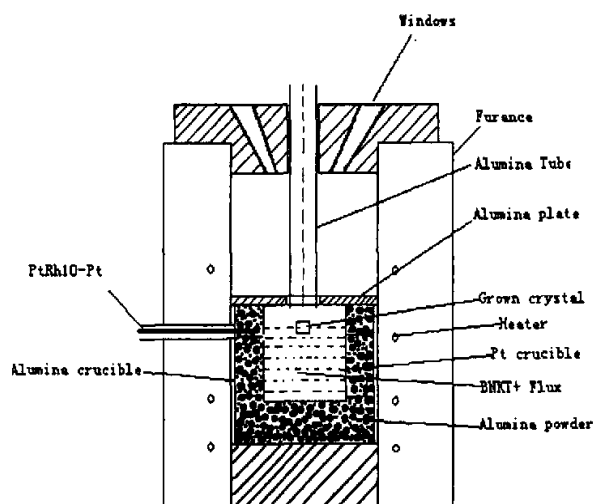
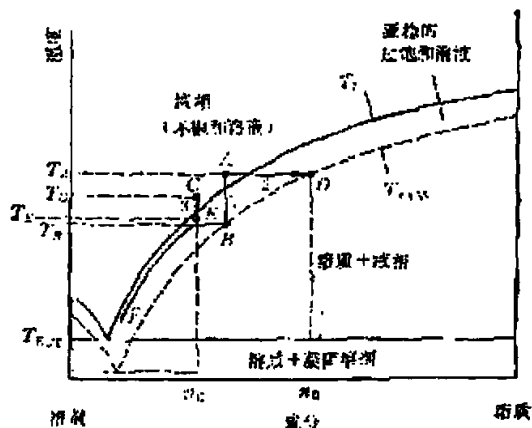


图 2.5 助熔剂法生长晶体的设备示意图

2.4.3 自发成核生长 BNTK 单晶

晶体生长最基本的条件是要使熔体产生一适当的过饱和度。晶体从加助熔剂的溶液中生长时，所需的过饱和度常常可通过缓慢冷却溶液，溶剂蒸发，或在溶液中造成温度梯度来获得。在静置和无籽晶的条件下，将组成为 N_i 在温度 T_i 上平衡的溶液冷却到 T_s 时，即有自发成核出现。在液相线和与 B 相交的虚线之间的区域，可以说溶液是过冷的或过饱和的。只有当温度下降到 T_s 形成临界晶核之后，晶体材料才能沉积。这说明溶液在液相线与 B 之间的区域是亚稳的。获得过饱和度的方法可由图 2.6 示出的准二元相图来加以说明。如曲线 1 所表示的，成份为 N_i 的溶液温度降至 T_s 时，临界晶核形成。如再从 T_s 继续降温，则晶核就会在一低很多的过饱和度下逐渐发育生长，生长可以一直进行到降温结束，同时溶液成分变至 N_f ，但最多只能降至共晶点。线 3 代表的是温度梯度运输过程。溶剂在高温处溶解溶质至饱和，并通过对流到达低温区，这时溶液就由饱和变为过饱和，过剩的溶质

就会成核生长，浓度降低之后的溶液又经对流，回流至高温区再度溶解到达饱和，这样周而复始就构成了溶质的温度梯度输运过程^[1]。



ABF(1)——缓冷法；AD(2)——蒸发法；
CS(3)——温度梯度输运法^[1]。

图 2.6 从助熔剂溶液中产生过饱和度的方法

高温溶液生长晶体所需要解决的主要问题是：(1) 如何使溶液产生过饱和度，这是解决晶体生长驱动力的问题；(2) 如何控制成核数目和位置，即解决生长中心的问题，最好能实现单一核心的生长；(3) 如何提高溶质的扩散速度，从而提高晶体生长速度；(4) 如何提高溶解度，提高晶体产量和尺寸；(5) 如何减少或避免枝晶生长和包裹体等缺陷；(6) 如何控制生长晶体生长的成分和掺质的均匀性。这些方法若按生长中心产生的方法来分，可分为自发成核法和籽晶生长法，若从过饱和度产生的方法来分，则分为缓冷法、溶剂挥发法和温度梯度法以及助熔剂反应法等等。

晶体从加助熔剂的溶液中生长时，采用缓慢冷却溶液来获得生长所必需的过饱和度是最简单的方法。为了少数几个晶核能够获得足够的溶质供应，从而使其成分发育生长，必须减少成核数目。可以用温度振荡法来达到。这种方法的原理可由图 2.7 来说明。图中 T_L 表示液相线的温度， T_S 是亚稳区极限。将溶液保温在液相线温度以上大约 50℃，至少 12h，再迅速下降至 B，而后以大约每小时 1-2℃ 的速率缓冷到 C 点，使其充分低于亚稳区的下边界。再迅速将温度升高到低于 T_L

大约 5°C 的 D 点，保温几小时。这样，在冷却时形成的大量晶核中的较小者将被完全熔掉，较大的则不会被完全熔掉而保留下来，作为下次生长的晶核，这样，晶核数就大为减少。最后从 E 点开始按程序缓慢冷却，生长就在保留下来的少数晶核上进行。

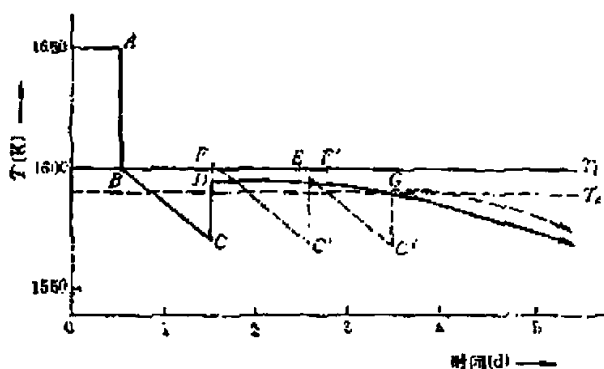


图 2.7 温度振荡法控温程序

本实验首先采用的是自发成核技术，在生长炉中生长出单晶。但是因为自发成核技术，成核中心太多，致使长出的单晶尺寸小，没法达到测试要求。在靠自发成核的缓冷生长中，减少晶核数的有效方法除了温度震荡法外还有局部过冷技术。因此我们在自发成核的基础上，采用顶部吹冷风的技术（用中心带孔的石英棒，孔的直径约为 0.8mm 大小，通过浮标式氧气吸入器通入室温下的工业氧），进而在熔体表面坩埚中心区造成一定的过冷度，使坩埚中心融体表面处形成自发成核的中心，这样可以得到较大尺寸的 BNTK 单晶体。我们采用的温控步骤为：(1) 以 $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率从室温加热到 950°C ，并恒温 4 小时；(2) 再以 $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率升温到融化温度 T_{max} (1100°C)，并恒温 24 小时，使熔体中的离子更加均匀化；(3) 以 $2^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率缓慢降温到 T_1 (1000°C)，以 $3^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率降温至 900°C ，再以 $5^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率降至 700°C ，最后以 $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率降至室温。温控过程如图 2.8 所示。

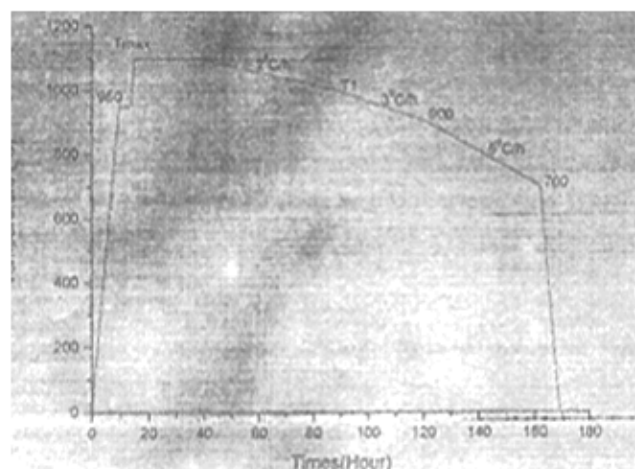


图 2.8 BNTK 自发成核生长温控曲线

2.4.4 顶部籽晶法生长 BNTK 单晶

顶部籽晶法生长技术是助熔剂生长方法最重大的发展之一。它是熔体生长提拉技术和助熔剂生长方法的巧妙结合。把籽晶固定在籽晶杆的下端，缓慢地下降到液面之上，使其预热一段时间，待籽晶温度与溶液的温度大体相等时，即可将籽晶降到与坩埚中的饱和溶液液面接触。然后再将溶液慢慢冷却，同时也可缓慢地向上提拉籽晶。为了得到质量更优，尺寸更大的单晶体，我们采用改进了的原有的顶部籽晶法。在原有顶部籽晶法的基础上，我们通过浮标式氧气吸入器往单晶生长的固液界面处通入室温下的工业氧，使固液界面处形成一定的过冷度。通过控温系统，使溶液的温度在熔化后再升高 20℃，以保证熔体中的物料全部达到均匀一致。然后通过提拉系统，转速为 15r/min，降温速率为 2℃/天。当晶体达到一定程度后，再以 0.04mm/h 的速率进行提拉，并在降温速率与之同步，以达到籽晶生长的目的。其装置如图 2.9 所示。

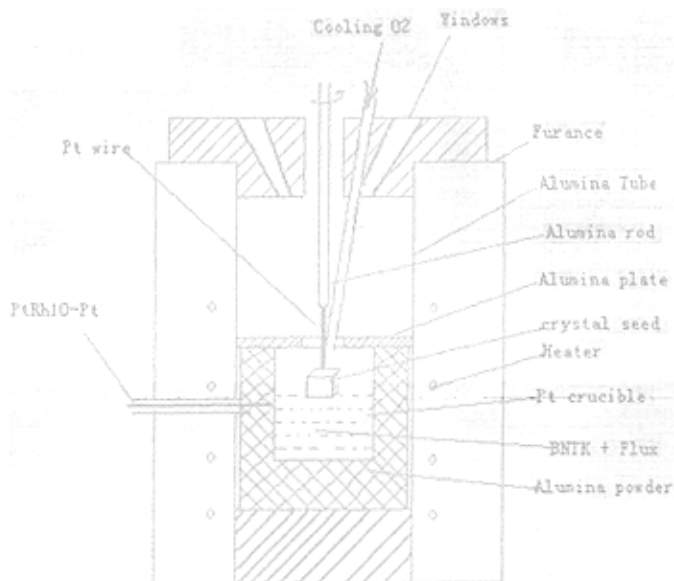


图 2.9 经过改进的顶部籽晶法生长设备示意图

§ 2.5 BNTK 晶体的形貌及基本性能

2.5.1 晶体的形貌

采用自发成核生长的 BNTK15 的单晶颗粒如图 2.10 所示，由图可知，自发成核生长的晶体因为成核中心多，晶体的尺寸小。



图 2.10 自发成核得到的 BNTK15 单晶颗粒

采用自发成核并在顶部吹冷风技术生长的晶体 BNTK30 如图 2.11 所示。将得到的晶体和助熔剂放到 30mol% 的盐酸溶液中，浸泡 24 小

时，我们可以得到 BNTK 晶体。图 2.11(b) 是从 2.11(a) 中取出的晶体。晶体的颜色呈棕黄色，且晶体表面有很好的光泽度。经过顶部风冷技术处理后得到的晶体在坩埚中心位置结晶，尺寸变大，且晶体的生长的趋向性良好。晶体顶部表层结构呈现四方状结构。通过 X 射线单晶定向仪确定，表明显露的面为 $\{001\}_{r,c,r}$ 面^[10]。

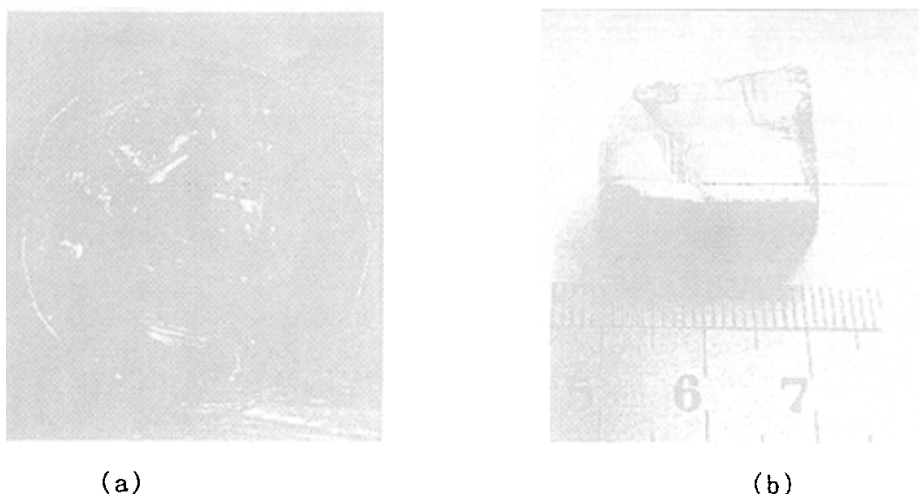


图 2.11 经过顶部风冷并自发成核生长得到得 BNTK30 单晶 (a) 和从助熔剂中取出的晶体 (b)

采用顶部风冷籽晶法得到的 BNTK50 晶体如图 2-12 所示，我们用自发成核得到的 BNTK30 作籽晶，得到的晶体呈规则的四方结构，晶体的颜色为棕黄色^[10]。

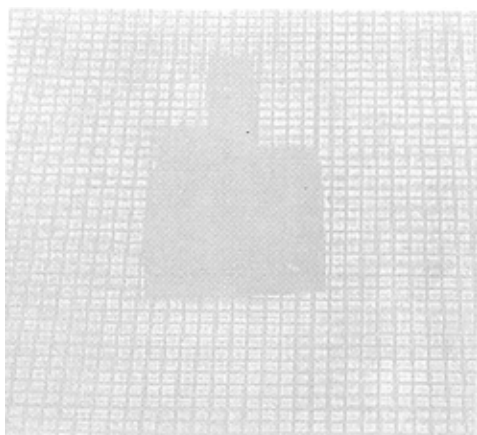


图 2.12 顶部风冷籽晶法生长的 BNTK50 单晶

2.5.2 晶体的电畴与畴结构

晶体的结构随温度的变换而变化。对于铁电晶体来说，在高温时具有较高的对称性。但是过渡到低温时，由于自发极化的存在，每个晶胞中正负电荷的重心将沿某一特殊的方向发生相对位移，形成电偶极矩。整个晶体在该方向上呈现极性，一端为正，一端为负。这个特殊方向与晶体的其它任何方向都不是对称等效的，从而限制了该晶体的点群对称性。所以，铁电晶体都是没有对称中心的，但是，没有对称中心的晶体都是压电晶体，却不一定是铁电晶体^[11]。

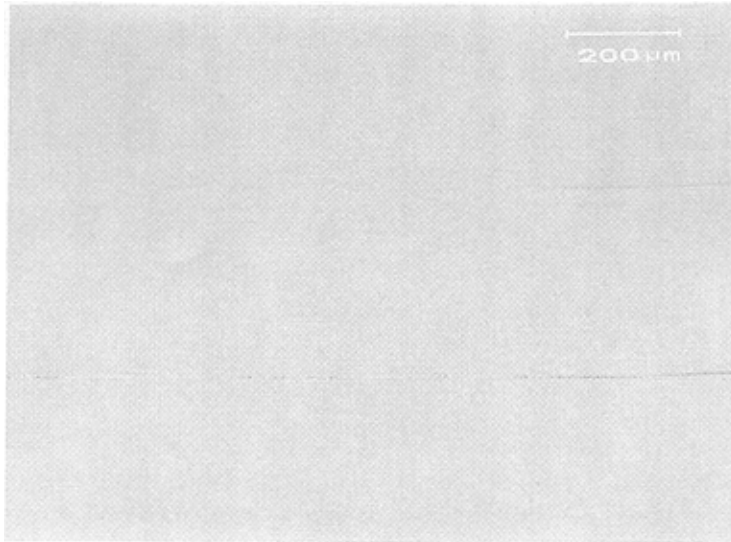
晶体在整体上呈现自发极化，这意味着在其正负端分别有一层正的和负的束缚电荷，束缚电荷产生的电场在晶体内部与极化反向，使静电能升高，在受机械约束时，伴随着自发极化的应变还将使应变能增加。所以均匀极化的状态是不稳定的，晶体将分成若干个小区域，每个小区域内的电偶极子沿同一方向，但各个小区域中电偶极子的方向不同。这些小区域就是电畴，电畴的间界叫畴壁。

热释电晶体中的非铁电体也具有自发极化的分子电矩，但它们的方向杂乱无章，不形成电畴。在铁电晶体中，一般包含着多个电畴，在无外电场的热平衡状态下，每个电畴之内自发极化电矩的取向是相同的，但是不同的电畴，其极化电矩的取向则可以不同，以至于整个晶体的总电矩为零。由于每个电畴中的极化强度的方向与该区域内晶体的极轴方向是确定的，相邻电畴间的相对取向不是随意的。如果晶体是多晶，由于晶体颗粒本身取向的任意性，从而不同电畴中极化强度的相对取向也可以是无规则的。对于单晶来说，不同电畴中极化强度的相对取向之间则存在着简单的关系。

铁电性通常只存在于一定的温度范围内。当温度超过一定值时，晶体发生铁电相变，自发极化将消失，铁电体变成了顺电体 (paraelectric)。铁电晶体的电畴构型取决于它们顺电相的晶体结构和铁电相的自发极化的可能取向。

我们利用 OLYMPLUS 偏光显微镜对 BNTK50 单晶的 (001) 晶面进行了光学畴的观察。样品经过定向、加工、抛光后，加工尺寸为 $10 \times 10 \times 0.017 \text{ mm}^3$ ，通过偏光显微镜，我们观察到 90° 畴的存在^[12]。如图

2.13 所示



2.5.3 BNTK 单晶密度

用浸入法测量了 BNTK 单晶的体积密度。密度测量是根据阿基米德原理，通过测量 110℃ 干燥后的晶体质量与体积之比得到的。利用固体物理实验方法，晶体密度的测量公式可以表示为：

$$\rho = W_1 / (W_1 - W_2) \times \rho_w \times 10^3 (\text{kg/m}^3) \quad (2.1)$$

式中 W_1 为试样在 110℃ 干燥后在空气中的重量， W_2 为试样在水中的重量， ρ_w 为测量温度时水的密度。采用该方法测得的 BNTK30 单晶的密度为 5.879g/cm³。

2.5.4 晶体的结构

生长的 BNTK 单晶的结构用 x 射线衍射测定。使用的设备是日本生产的 D/max-Ra 转靶式 x 射线衍射仪。测试条件是管电压 40kV，管电流 80mA，Ni 滤片， $D_s=S_s=10$ ， $R_s=0.15\text{mm}$ ，扫描速度为 20°/min。图 2.13 示出的是 BNTK50 单晶的 x 射线衍射图谱，其中衍射峰是参照 $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 的粉末衍射卡进行指标化的。

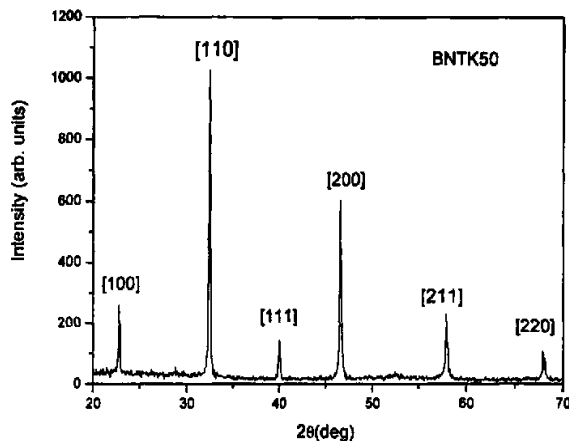


图 2.13 BNTK50 单晶的 XRD

同时，对于不同掺杂量的 BNTK 单晶的进行 XRD 分析，如图 2.14 所示。由图可以看出，随 K^+ 离子浓度的不断加入，晶体的结构没有发生变化，仍是钙钛矿结构。我们采用慢扫描的方式，以 $5^\circ/\text{min}$ 的扫描速度，扫描区间从 $44^\circ-50^\circ$ ，我们可以看到，在三方 NBT15 晶体中只有 (200) 峰的存在，而在四方 BNTK50 晶体中 (200) 和 (002) 峰的存在。说明，随着钾掺杂浓度的不断增加，晶体的结构由三方相变为四方相结构，即有准同型相界 (MPB) 的存在，其 MPB 组成为 $x=0.15-0.20$ ，这与文献报道的 BNTK 陶瓷的结果一致^[12]。

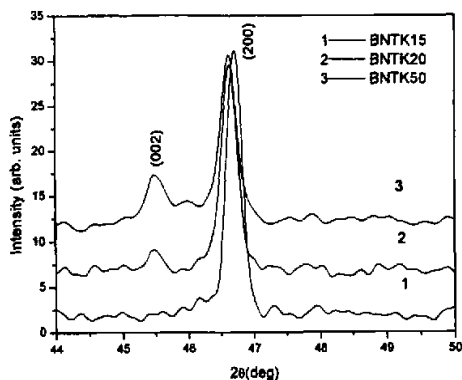


图 2.14 室温下 K15, BNTK20, BNTK50 在 $44^\circ-50^\circ$ 之间的 XRD

随着钾含量的不断增加，晶体的晶格参数发生变化。晶格参数随 KBT 含量的变化如图 2.15 所示。在 $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{1/2}\text{TiO}_3$ 中，随 x 的增加，晶格参数 a 和 c 都增加，不过，随 x 的增加， c 增加的要比 a 增加的大^[12]。

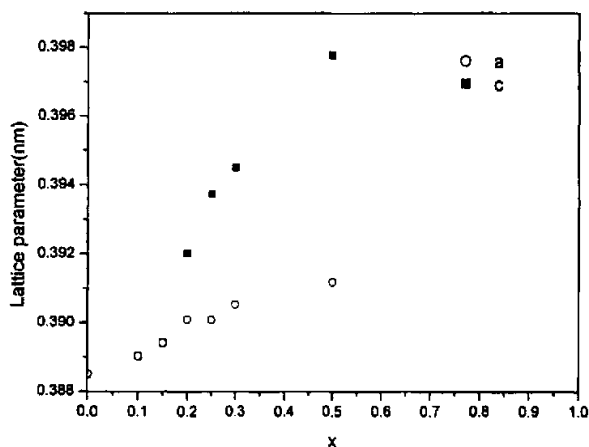


图 2.15 BNTK 单晶的晶格参数与组成的关系

2.5.5 晶体的热学性质

热失重(TG)和差热分析(DTA)试验所用的仪器为德国 Netzsch 公司制造的 STA-429 型综合分析仪。差示扫描量热分析是用美国热流变科学仪器公司生产的 Rheometric Scientific DSC-SP 差式扫描分析仪。扫描升温速度选择 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。热重和差示扫描量热分析都是在氮气气氛保护下进行的。材料的相转变温度，熔融、结晶以及热稳定性等特征都可用 DSC 来表征。

将生长的 BNTK50 单晶在玛瑙研钵中研成纳米粉，用于做差式扫描量热及热失重分析。图 2.16 为 $0.5\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.5\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{O}_3$ 单晶粉料的 DTA 和 TG 曲线。

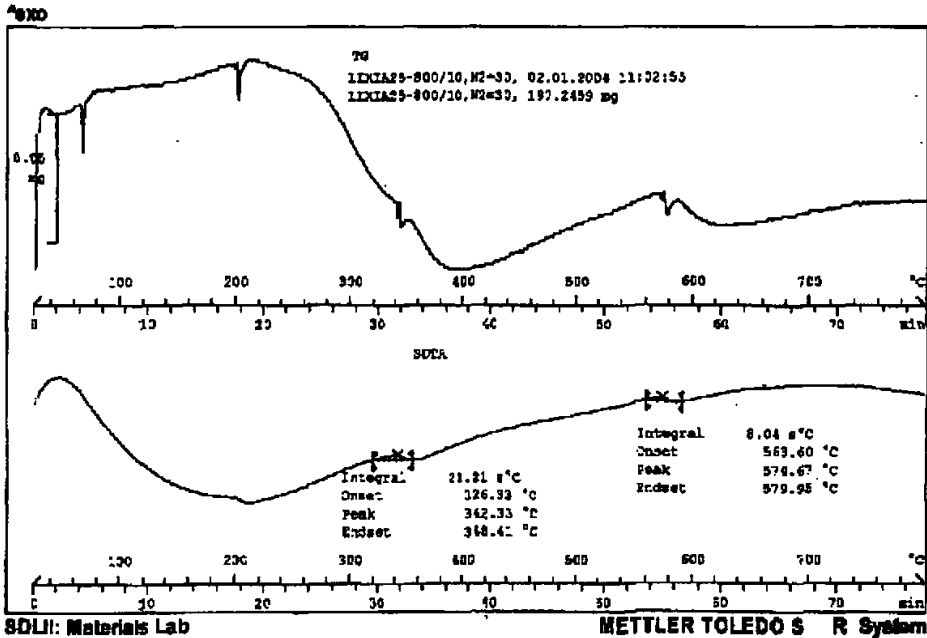


图 2.16 $0.85\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.15\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{O}_3$ 单晶粉料的 DTA/TG 曲线

从图中可以看出，在 TG 曲线中，75°C 和 200°C 左右，出现两个较大的热失重，我们认为是碳酸盐脱水造成的。由于原料中的碳酸钠和碳酸钾极易吸收水分，因此这种水分是在粉料制备过程中从空气中吸收的。这也就说明，我们在原料制备过程中，一定要先将原料如：碳酸钠、碳酸钾在 200°C 以上的温度下进行排水处理，已达到配料得准确性。在 300°C 到 600°C 有较急剧的热失重出现，认为是碳酸盐与 TiO_2 或 Bi_2O_3 反应放出 CO_2 的结果。这种现象在以前的文献也有报道^[13]。在 700°C 以后，热分析曲线基本没有什么变化，说明反应基本结束。在 DTA 曲线中，在 342.33°C 和 574.67°C 有两个吸热峰出现，我们认为是相变引起的。在 574.67°C 左右，材料由立方相变为四方相，从而吸收一定的热量。在 342.33°C 组左右，材料由四方相转变为三方相，需要吸收一部分热量。通过 DTA 曲线我们可以的得到 BNTK15 单晶材料的相变温度，从而在晶体生长过程中可以更好的控制升温 and 降温的速率。

图 2.17 是 BNTK50 粉料的 DSC 分析图。升温速率为 10°C/min。由

于升温过快，在 340℃ 和 570℃ 左右未见到有吸热峰出现，在 1279.7℃ 左右有很急剧的吸热峰出现，说明在 1279.7℃ 时，BNTK50 单晶开始熔化，该峰处的温度应该为晶体熔点。从 DSC 曲线可以看出，该晶体具有较好的热稳定性，在 1000℃ 以前基本没有什么变化。

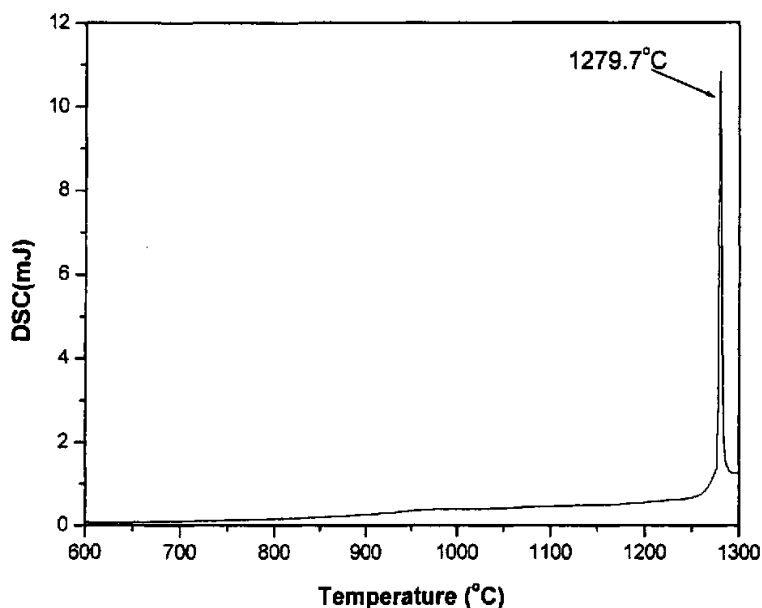


图 2.17 BNTK50 粉料的 DSC 分析图

2.5.6 BNTK 单晶成分的分析

我们用日本理学公司生产的 X 射线荧光光谱仪 (X-Ray Fluorescence Spectrometer 型号: S/max3080E2) 对 BNTK 单晶做了成分分析。测试浓度范围: 10^{-6} -100%，精度为 (相对标准误差): <1%。图 2.18 示出了用 X 射线荧光光谱仪测定的 BNTK50 单晶的成分分析。表 2.2 为 BNTK50 的 XRF 分析及其理论值比较。从图表中可知，钾进入晶体的量要小于理论值，这或许是因为 Na^+ 离子半径小于 K^+ 离子半径，在与 Bi^{3+} 结合形成 ABO_3 钙钛矿型结构时， Na^+ 容易与 Bi^{3+} 结合形成钙钛矿结构，造成了一定程度的成分分凝。此现象在日

本科学家 Y.Hosono 研究 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 的晶体生长时也存在 (文献) [14]。

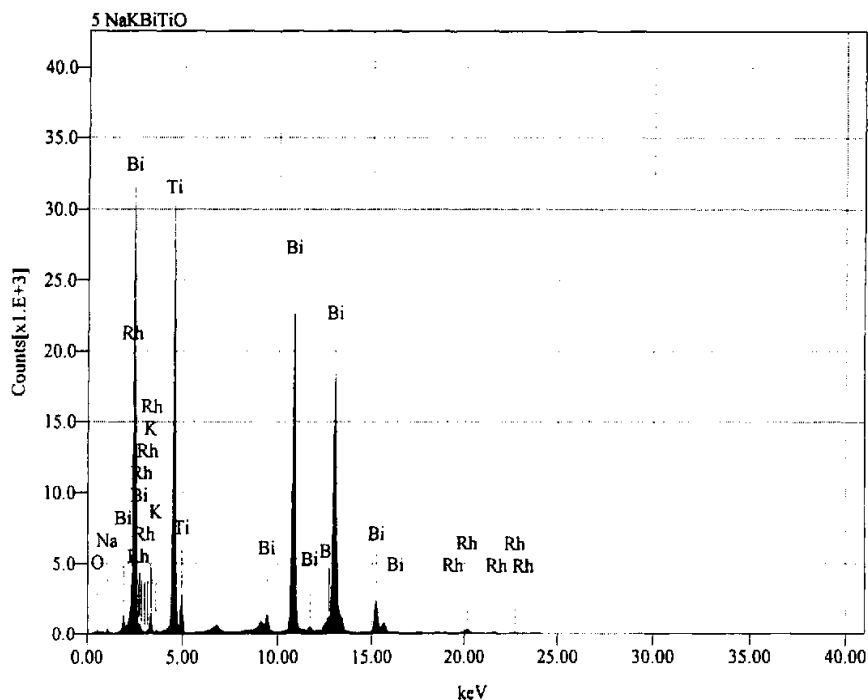


图 2.18 BNTK50 单晶的组分分析图

表 2.2 BNTK50 的 XRF 分析及其理论值

Element	Na	K	Bi	Ti
Specimen	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)
BNTK50 theoretical	0.250	0.250	0.500	1.000
BNTK50 crystal by flux	0.273	0.234	0.497	1.000

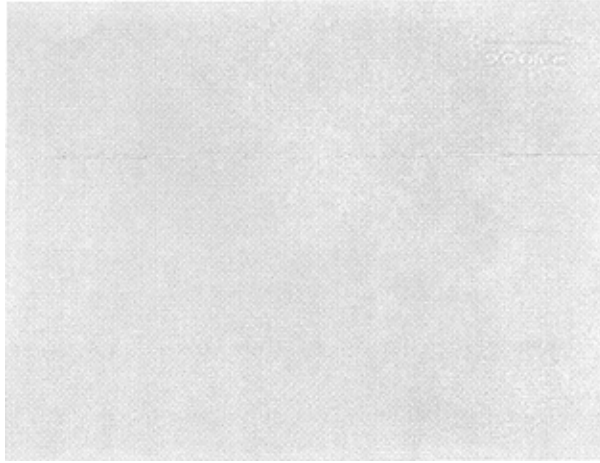
§ 2.6 BNTK 晶体中的缺陷及影响晶体完整性的因素

2.6.1 BNTK 晶体中的缺陷

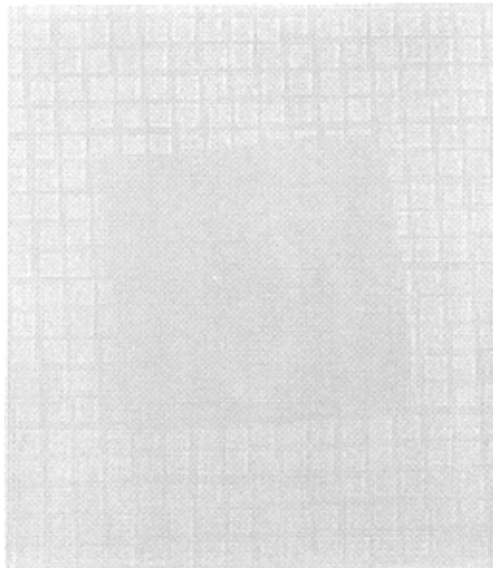
晶体中的可能出现的微观和宏观缺陷是色心、位错、小角度晶界、孪生、小面、生长层、气泡、沉淀物、包裹体和裂纹等。通常，这些

缺陷能够吸收、反射、折射晶体内部产生的或者由外部输入的磁、光、声和电能量，从而损害晶体的性能。

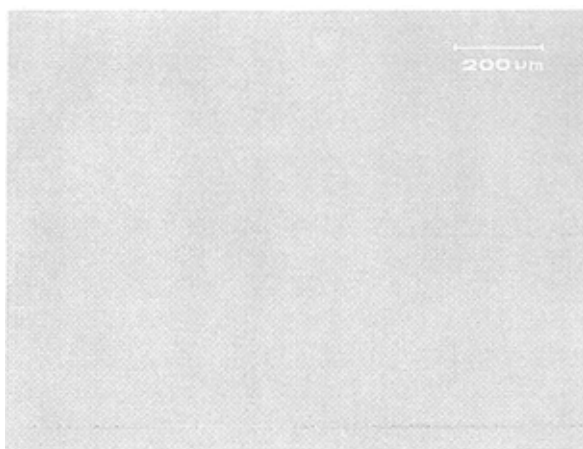
BNTK 晶体中主要的缺陷有包裹体，裂纹及晶体的成分不均匀性。图 2.19 为晶体的缺陷照片。其中图 a 为晶体中的包裹体，图 b 为晶体中的裂纹，图 c 是由于成分分凝所造成的电畴结构的不均匀。



(a)



(b)



(c)

图 2.19 BNTK 晶体的缺陷 (a)包裹体 (b)裂纹 (c) <001>方向电畴结构的
不均匀性

2.6.2 影响晶体完整性的主要原因和改善途径^[1]

晶体在生长过程中之所以会产生缺陷，大体上是由以下几个方面的因素造成的：(1)物质条件；(2)温度分布和温度波动；(3)生长速度；(4)分凝和组分过冷。

(1) 物质条件的影响

(1)低精度的生长设备。生长界面的移动需要有特定的机械传动装置，如果这些装置不能提供均匀的机械运动或者使界面产生振动，那么晶体将有不稳定的生长率。如果温度控制系统的精度较差，那么由于加热功率和散热功率的波动将使界面温度产生波动，与时晶体的生长率也出现波动。晶体生长过程中，热交换条件是不断变化的，因此需要不断调节加热功率，以保持等径生长。如果等径不好，晶体直径的变化也意味着生长率的变化。因此以上均能造成晶体生长率的变化，于是晶体中出现溶质浓度不均匀分布的生长层（生长条纹）。

(2)有害杂质。有害的杂质通常来自不纯的原料或配比不恰当的原料（例如，偏离同成分点）。生长环境（如发热体、坩埚、绝缘材料、气氛等）也可能污染熔体。这些杂质对晶体的生长十分有害。随

着晶体的生长，杂质将富集于界面附近，一旦它们的浓度达到过饱和，杂质将在界面上成为成核中心，进行晶体生长，它们将以包裹体的形式进入晶体。如图 2.191(a) 为有害杂质在晶体生长过程中所形成的包裹体。

(3) 籽晶。如果籽晶质量不好，那么其中继承性缺陷（如位错、晶界等）都将引入到晶体中。籽晶下端的加工损伤或污染物，或者籽晶和晶体的点阵参数不匹配，也会在界面形成位错。

因此应使用精密的机械运转系统、温度控制系统和直径控制系统；使用高纯度的原料；选用优质的籽晶，并采用合适的下种，“缩颈”工艺来消除籽晶上的缺陷。

(2) 温度分布和温度波动

(1) 温度波动和微观分凝效应。无论是掺质还是不掺质的晶体，通常晶体中都有容值浓度的不均匀变化，形成了所谓的生长层（条纹）。这是由于熔体中的掺质和固有的组分的微观分凝效应造成的。生长层的形状和生长界面的形状是完全一致的。如果生长层是平面，则晶体中只有轴向的成分不均匀性。如果生长层是曲面，则既有轴向的也有径向的成分不均匀性。关于生长层的形成，则是在非稳态生长条件下，熔体的温度会出现波动，这种波动使晶体的生长率出现起伏；在不同的生长率下，有不同的有效分凝系数，于是晶体中将产生溶质浓度的起伏。因此，生长优质的晶体需要设计合适的温场，包括发热体，保温系统和坩埚的尺寸及相对位置。可以在坩埚上面放置后加热器，来减小轴向的梯度。

另外生长着的晶体总是处于较冷的环境中（相对于界面附近的温度而言），并向环境散热。因此晶体中不仅有轴向温度梯度，而且还有径向温度梯度。温度梯度的存在使晶体产生应变。当轴向温度梯度所产生的应变大于晶体的破裂应变 ϵ_c 时，晶体就会开裂。对于半径为 R 的晶体，允许的最大轴向温度梯度为：

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{\max} = \frac{4\varepsilon_b}{\alpha R^{3/2}} \left(\frac{1}{h}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{1}{2}hR\right) \quad (2.2)$$

式中 α 为膨胀系数； $h = \frac{\varepsilon}{\lambda_s}$ 为热交换系数， ε 为晶体高于环境 1°C 时，晶体单位面积的耗热率， λ_s 为固相导热系数。 ε_b 为晶体的断裂应变。从上式可以看出，晶体的直径越大，所允许的轴向温度梯度就越小。

(2) 固液界面的形状和稳定性

固液界面的形状和稳定性是影响晶体质量的重要因素之一。固液界面的形状是有梯度区内的温度分布决定的。从晶体排杂、消除位错以及避免热应力等来看，平的固液界面最为理想，但晶体生长过程中平界面的获得和保持是很困难的，通常我们生长晶体时，固液界面为微凸界面，这样，可以在晶体生长过程中更好得排出杂质和抑制缺陷在晶体内形成。凹的固液界面在晶体生长过程中应尽量避免，因为当固液界面为凹状时，晶体边缘部分首先成核生长，晶体内部的杂质离子不容易排出而形成包裹体和气泡。从而影响晶体的完整性与均匀性。

晶体生长时所释放的潜热必须从界面附近由晶体导走，晶体才能保持稳定生长。稳态生长时，界面是等温的，由能量守恒可得出界面的热流连续方程：

$$K_s \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_s = fL + K_l \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_l \quad (2.3)$$

式中， K_s 与 k_l 分别为晶体和熔体的热导率。该式亦可写为：

$$Afl = K_s \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_s A - K_l \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_l A = Q_s - Q_l \quad (2.4)$$

这里， A 为平界面的面积， Q_s 为界面损失的热量（经过晶体耗散到生

长环境中), Q_i 为界面由加热器得到的热量。

在顶部风冷籽晶法中, 随着温度的下降, 晶体不断长大, 因此晶体散热即 Q_s 却在增加, 而界面由加热器得到的热量却在减少 (随炉温的不断降低), 由 2.4 式可知, 晶体的生长率即 f 将逐渐变大, 晶体生长可能出现凹界面生长, 长出的晶体内含有气泡、云层以及助熔剂料形成的包裹体, 严重影响晶体的质量。因此, 要使晶体等径生长, 必须保持 $Q_s - Q_i$ 恒定, 即在生长后期, 要减小顶部风冷的流量, 同时在坩埚上面加上后加热器, 来解决生长速率变大的问题。同时, 晶体生长过程中, 晶体的转速也是影响晶体平界面生长的重要因素之一。对于熔态氧化物来说, 温度分布和液流状况密切相关, 因此晶转速率的变化会明显改变界面形状, 当自然对流占优势时 (晶体转速比较慢时), 固液界面是凸的, 随着晶体转速的不断增大, 自然对流将让位于强制对流, 于是固液界面由凸转向凹。因此在晶体生长过程中, 还应该控制晶体的转速, 用合适的转速, 使固液界面为平界面。这样生长的 BNTK 晶体的完整性和均匀性比较好。

(3) 生长速度

在晶体生长过程中, 人们总希望晶体能有较大的生长率。但是, 晶体的生长速率有一定的临界值, 该临界值取决于材料的性质、温场的设计、结晶方向的选择等多种因素。

我们知道, 晶体的生长速度主要取决于固液界面处的温度梯度。提高温度梯度可以提高晶体的生长速度, 抑制组分过冷的出现。但是过高的生长速度会在晶体中产生很大的热应力, 引起位错的增加, 甚至导致晶体的开裂。图 2.19(b) 中就是在晶体生长过程中, 因为生长速度过大, 晶体的热应力过大, 造成的晶体的开裂。采用较慢的生长速率有利于提高晶体的质量, 但是过慢的生长速率会出现组分过冷, 导致枝晶的出现, 还增加了生长条件控制的难度和晶体生长的成本。

另外，在晶体生长过程中， Bi_2O_3 在高温下对铂金有很强的腐蚀性，熔体长时间在高温下与铂金坩埚接触，会造成铂金坩埚的腐蚀。

晶体的生长速度还与晶体的结晶方向有关。BNTK 晶体在 $\langle 001 \rangle$ 方向的生长速度最快，因此，我们选用 $\langle 001 \rangle$ 方向对晶体进行生长。得到了结构完整，质量完好的晶体。图 2.20 为 $\langle 001 \rangle$ 方向作为籽晶生长的晶体及 $\langle 001 \rangle$ 方向加工的晶片。

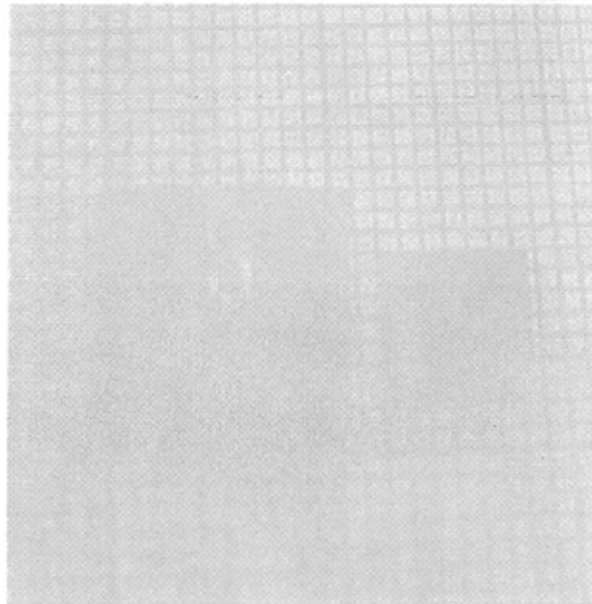


图 2.20 以 $\langle 001 \rangle$ 方向的种子生长出的 BNTK50 晶体及晶片

(4) 分凝和组分过冷

因为存在 Bi_2O_3 的挥发，所以 BNTK 是非一致熔融的体系，因此在生长的固液界面会有分凝现象的发生。溶质的分凝特性，使晶体的成分沿生长轴向不断变化，如果生长界面是曲面，还能产生径向的成分变化（在垂直生长轴的截面上，不同半径处的晶体是在不同时刻生长的）。图 2.19(c) 为生长方向为 $\langle 001 \rangle$ 时，(001)晶片中的 90° 畴结构。可以看到，晶体左面为宏畴结构（晶体的边缘位置），晶体的右面为微畴结构（晶体的中间位置）。表明在晶体生长过程中固液界面为凹界面生长，生长时溶质在中间位置富集，排不出去。边缘位置晶体的

成分为连续变化的，而在中间位置则是不连续变化的。在稳态生长的情况下，这种成份的变化是连续的（溶质的宏观分凝）。而在实际的生长过程中，通常是在非稳态的情况下进行的，生长率的波动将使晶体的成分产生不连续的变化（微观分凝）。成份分凝的大小可以用有效分凝系数来表示。

$$k_{eff} = \frac{C_s}{C_L} = \frac{k_0}{k_0 - (1+k_0)\exp\left(-\frac{\nu}{D}\delta_m\right)} \quad (2.5)$$

其中 $k_0 = C_s/C_L(0)$, D 为溶质在熔体中的扩散系数, δ_m 为溶质边界层厚度, ν 为晶体生长过程中界面的移动速率。

由于晶体的许多重要的物理性能是随成分而变化的，因此，成分分凝导致的成分的变化将使晶体的性能和可用性受到损害。成分分凝将会严重影响材料的电学性能，引起晶体铁电性能波动的一个重要原因。通过完善晶体生长的工艺参数，来实现晶体生长速率与完整性、均匀性的最佳匹配，提高 BNTK 晶体的均匀性。

2.6.3 BNTK 晶体助熔剂法生长的工艺参数

通过对 BNTK 晶体生长工艺参数的不断优化改进，顶部风冷籽晶法生长 BNTK 单晶的主要工艺参数如表 2.3 所示：

表 2.3 顶部风冷籽晶法生长 BNTK 单晶的工艺参数

坩埚	铂金
籽晶	BNTK30
籽晶方向	<001> direction
转速 (r/min)	15
生长速度 (mm/h)	0.02-0.05
冷风流量 (ml/min)	10-50
生长温度 (°C)	1200-1250
温度梯度 (°C/cm)	30-50

§ 2.7 本章小结

我们首次采用顶部风冷籽晶法，并加过量的 $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{K}_2\text{CO}_3$ 作为自助熔剂成功的制备出了 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ 非铅铁电电压电单晶。并对 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ 晶体的结构、成份、形貌以及缺陷作了全面的分析。

本章研究结论如下：

- 1、首次采用自助溶剂法生长出了 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ 非铅铁电电压电单晶。并对晶体生长设备进行了改造，由原来的顶部籽晶法改为顶部风冷籽晶法，能够更有效的控制晶体的生长。生长出了完整性好的，尺寸大的 BNTK 单晶。
- 2、对 BNTK 晶体作了结构分析。通过 XRD 图谱，单晶性能好，结构为单一的钙钛矿型结构。通过慢扫描发现，随着 x 含量的不断增加，当 $x=0.15-0.20$ 时，是 MPB 组成所在区域，即三方-四方相共存的区域。
- 3、对所生长的晶体的形貌进行了观察。在 OLYMPLUS 偏光显微镜下观察到 (001) 晶面的 BNTK50 单晶具有 90° 畴结构。
- 4、对晶体的热力学性质进行了测量，在 342.33°C 和 574.67°C 位置有两个相变温度点。对应于晶体的立方-四方和四方-三方相变。有 DSC 看出，BNTK50 晶体的熔点在 1279°C 。
- 5、对晶体的成分进行了 XFM 分析，在结晶过程中钠比钾容易和铋形成钙钛矿结构，造成一定的成分分凝。
- 6、BNTK 晶体的缺陷分析表明，BNTK 晶体的主要缺陷为包裹体，晶体的裂纹以及由于成分不均匀造成的结构的变化。并从晶体生长的角度分析了这些缺陷产生的原因及克服缺陷的方法。

参考文献

- [1] 张克从，张乐惠主编，《晶体生长科学与技术》，科学出版社，1997
- [2] S.M.Emel'yanov, I.P.Raevskii, etc., Growth and study of sodium bismuth titanate single crystals, Neorganicheskie Materialy, 1985, vol.21, No.5, pp.839-841

- [3] S.E.Park, S.J.Chung, I.T.Kim and K.S.Hong, Nonstoichiometry and the long-range cation ordering in crystals of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$, J.Am.Ceram.Soc.,1994,77(10),pp.2641-2647
- [4] S.E.Park, S.J.Chung and I.T.Kim, Ferroic phase transitions in $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ crystals, J.Am.Ceram.Soc.,1996,79(5),pp.1290-1296
- [5] Y.Hosono, K.Hrada and Y.Yamashita, Crystal growth and electrical properties of lead-free piezoelectric material $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$, Jpn.J.Appl.Phys., 2001,Vol.40,pp.5722-5726
- [6] 郭益平, 新型压电单晶的生长与铁电相变机理研究, 上海硅酸盐研究所博士论文, 2003
- [7] S.A.Markgraf, A.S.Bhalla, Effect of starting components on the growth of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, Materials Letters, 1996,Vol.28, pp.221-224
- [8] Z.G.Ye, Crystal chemistry and domain structure of relaxor piezocrystals, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2002,Vol.6, pp.35-44
- [9] Huiqing Fan, Lili Zhao et.al, Growth and characterization of PMNT relaxor-based ferroelectric single crystals by flux method, Materials Science and Engineering B99 2003,pp.183-186
- [10] Xiujie Yi, Huanchu, Chen and Wenwu Cao et.al, Flux growth and characterization of lead-free piezoelectric single crystal $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}]\text{TiO}_3$, J.Cry.Growth, 2005
- [11] 钟维烈著,《铁电体物理学》, 科学出版社, 1996
- [12] T.V.Kruzina, V.M.Duda, J.Suchanicz, Peculiarities of optical behaviour of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystals, Materials Science and Engineering B. 87 (2001)pp.48-52
- [13]王天宝等, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 系富钠区陶瓷固溶体的电物理性能研究, 硅酸盐学报, 1986, vol.14,No.1, pp.14-22
- [14] A.Sasaka, T.Chiba, et.al., Dielectric and piezoelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ systems ,Jpn.J.Appl. Phys., 1999,vol38, pp.5564-5567

第三章 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ 晶体的铁电性能^[1-20]

§ 3.1 性能测试实验

对生长出来的各组分的 BNTK 晶体使用 XRD 确定单晶结构，并用 X 射线单晶定向仪，结合 XRD 测定的衍射角度对单晶进行定向。然后用晶体切割机将晶体切割成晶片。介电温谱曲线、电滞回线、压电常数测试使用的是厚度为 0.3-0.8mm、宽度 4-10mm、宽厚比大于 10 的方片，表面镀银作为电极。极化电场为 5kv/mm-8kv/mm。在 100℃ 的硅油中极化 15 分钟，电场减半的情况下自然冷却到室温。样品通过用 HP4192A 阻抗分析仪测定其介电性能。其测试温度为室温至 600℃ 左右。测试频率为 5Hz~10MHz。通过测量不同频率下样品的电容率来计算相应得相对介电常数 ϵ_r 。

介电常数的计算公式为：

$$\epsilon_r = \frac{C \times t}{\epsilon_0 \times S} \quad (3-1)$$

其中， C 为样品的电容量，单位为 F； S 为样品的有效面积； t 为样品的有效厚度， ϵ_0 为真空介电常数，其值为 8.85×10^{-12} (F/m)。

本工作主要测量了样品的压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_t 。其中压电常数 d_{33} 用准静态 d_{33} 测量仪直接测出。按照 IEEE 对压电材料的标准 (std-176-1978)，利用标准尺寸的方形样品，用谐振-反谐振法测定串联谐振频率 f_s 与并联谐振频率 f_p ，计算厚度伸缩振动机电耦合系数 k_t ，测量仪器为 HP4192A 型低频阻抗分析仪。纵向机电耦合系数 k_{33} 的测试使用 $6 \times 1 \times 1 \text{mm}^3$ 的长棒，长棒为 $[001] \times [010] \times [100]$ 的切型。

使用带有高压电源放大功能的 Radiant 公司的 RT6000HVS 铁电测试系统，在频率为 20Hz 的电场下测定室温~200℃ 范围内电滞回线随温度的变化，测试温度间距为 10℃~15℃，电场强度为 80kv/mm。

§ 3.2 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ 晶体的介电性质

图 3.1 示出了在 1kHz、10kHz、100kHz 和 1MHz 频率下 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ 晶体的相对介电常数随温度升降的变化。从图中

可以看出, 在 450°C 以下, $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ 存在 350°C 附近和 250°C 附近两个介电反常的温度区间。 350°C 附近材料出现弥散的介电峰, 200°C 附近对应着一介电平台。不同频率的介电温谱显示, 在 200°C 以下, $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ 晶体具有弛豫型铁电体的特征, 但 200°C 以上, 存在着频率色散的现象, 这又与弛豫型铁电体不同。因此, 从介电测量的初步结果来看, $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ 晶体即不同于一般的典型铁电材料(如: PbTiO_3 、 BaTiO_3 等), 又与弛豫型铁电体(如: $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 等)有一定的差别。在钛酸铋钠陶瓷的一些研究认为, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 在 200°C 附近出现的介电反常是发生了铁电—反铁电相变的结果。我们所作的结果与 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷的结果基本上一致。但是与陶瓷的介电常数(居里点附近)比较, 晶体极化方向的介电常数为 6627, 远远大于陶瓷的 2380。如图 3.2 所示^[21]。一般地说, 钙钛矿型晶体的介电常数 ϵ 都很高, 并不是由于钙钛矿型结构晶体的离子位移极化率 α_i 很大, 这种晶体的介电常数很高的主要原因是这种钙钛矿型材料的晶体结构很特殊^[22], 其附加内电场特别大。钛离子运动的方向与钛离子在同一直线上的氧离子“3”之间的相互作用有加强外电场的作用, 使所得到的内电场与外电场有相同的方向。钛离子对氧离子作用的结果, 使在某一氧离子处实际的电场强度(外加电场与内电场的叠加)大为增加。这种作用会引起的氧离子的电子壳层变形更加加剧, 氧离子极化加强的结果, 又反过来对钛离子起作用, 即对钛离子也有附加的内电场, 从而使钛离子向氧离子进一步靠拢。这两个异号离子间的相互作用产生的电矩使极化强度大大加剧, 远远超过了同种离子及钛离子与位于钛离子运动方向垂直晶面上的氧离子“4”对外电场的削弱作用, 因此使得晶体的介电常数有很大的数值。

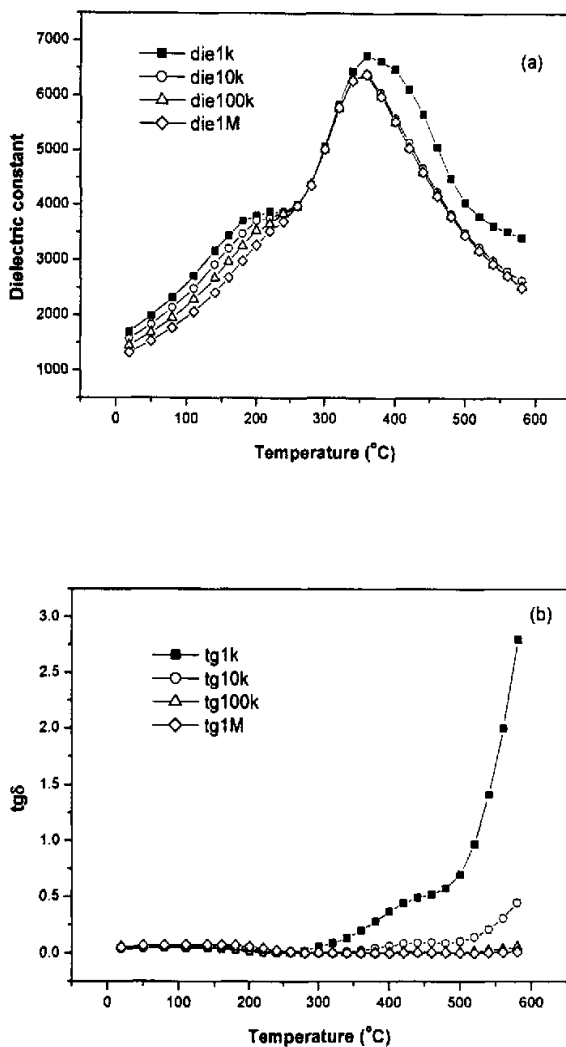


图 3.1 在 1kHz、10kHz、100kHz 和 1MHz 频率下 BNTK15 晶体(001)的介电温谱 (a) 和介电损耗 (b)

由介电损耗—温度曲线可以看出，晶体的介电损耗因子在德拜弛豫峰温度以上，介电损耗因子随温度的升高显著增加，特别是在低频的情况下。在含铅铁电材料 PINT 中也有类似的情况。他们归因于氧空位和铅空位所共同造成的离子电导（漏导电流），但主要是由于氧空位的离子电导造成的^[22]。因此我们认为，BNTK 晶体中出现的此类现象可能是与氧空位和钾引入时产生的晶格畸变引起的离子电导有

关。在晶体生长过程中, Bi_2O_3 的挥发, 导致氧空位的形成 ($\text{O}_0 = \text{V}_0'' + \frac{1}{2}\text{O}_2 \uparrow + 2e'$); 因为钾的离子半径大于钠离子的半径, 钾在进入晶格时, 使晶格发生畸变, 结构中的空位变大, 因此, 当温度升高到很高时, 离子的热运动的能量很大, 从而形成了离子电导(漏导)。图 3.3 示出的是 BNTK25(001) 介电温谱。我们可以看到, 其介电行为和 BNTK15 的有些类似, 随着钾离子的加入, 其介电常数逐渐的降低。

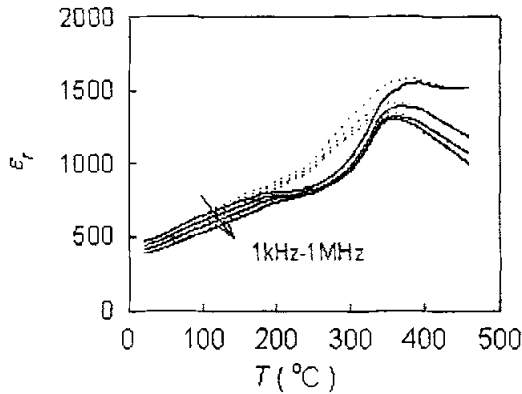


图 3.2 1kHz、10kHz、100kHz 和 1MHz 频率下 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷相对介电常数随温度^[21]

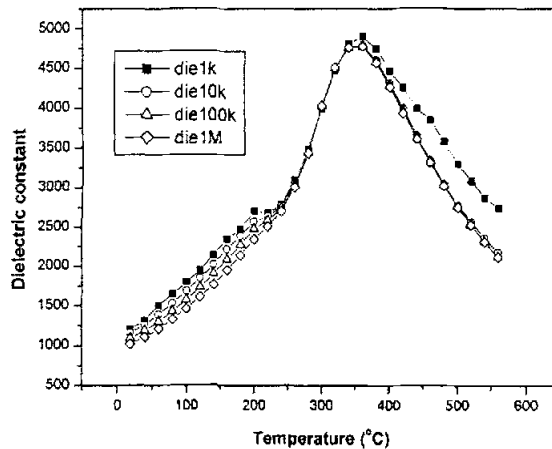


图 3.3 在 1kHz、10kHz、100kHz 和 1MHz 频率下 BNTK25 晶体(001)的介电温谱

图 3.4 示出了 BNTK50 的介电温谱和介电损耗随温度的变化。从介电温谱看与 BNTK15 和 BNTK25 的有很大的差别，而且介电损耗特别大，我们认为这种差别与晶体的质量以及钾含量的增加，电导作用加强有关。因为纯钛酸铋钠陶瓷的介电行为就非常复杂，而 BNTK 晶体的更加复杂，一些现象的解释都还处于初步阶段。

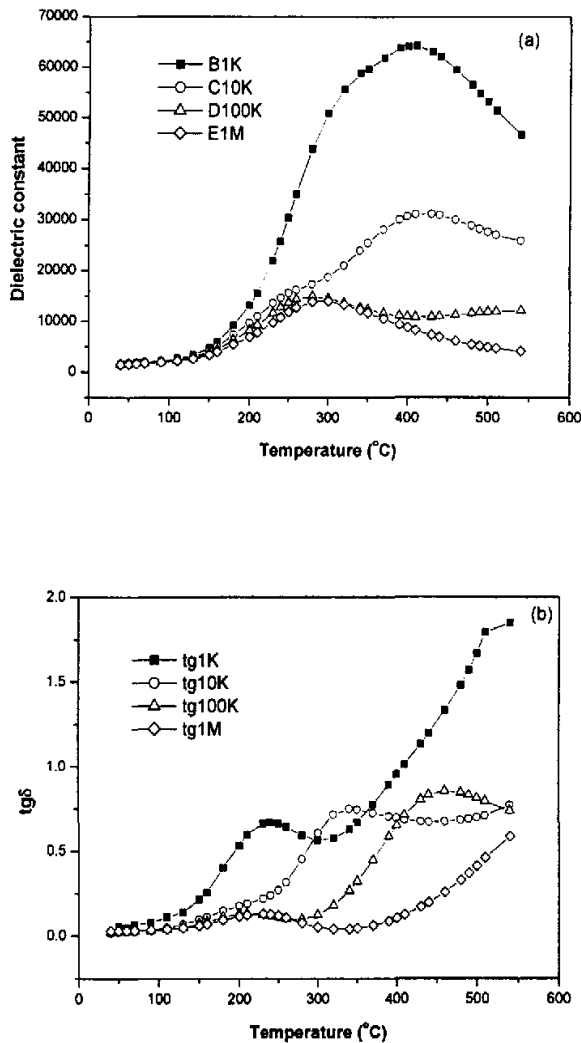


图 3.4 BNTK50 晶体(001)的在 1kHz、10kHz、100kHz 和 1MHz 频率下的介电温谱(a)和介电损耗(b)

图 3.5 示出了 BNTK50<001>取向的晶体在室温下的电滞回线。从

图中可以看出，矫顽场 E_c 为 19kV/cm ，剩余极化 P_r 为 $13\mu\text{C/cm}^2$ 。与 NBT 陶瓷相比较，其矫顽场大大的降低了，使得晶体容易极化。但是由于漏电流的存在，从而影响了回线的矩形度，同时使晶体的剩余极化强度将低。我们认为这可能与生长晶体的质量有关。如何提高晶体的质量，得到更优良的铁电性能，是我们今后的一个研究方向。

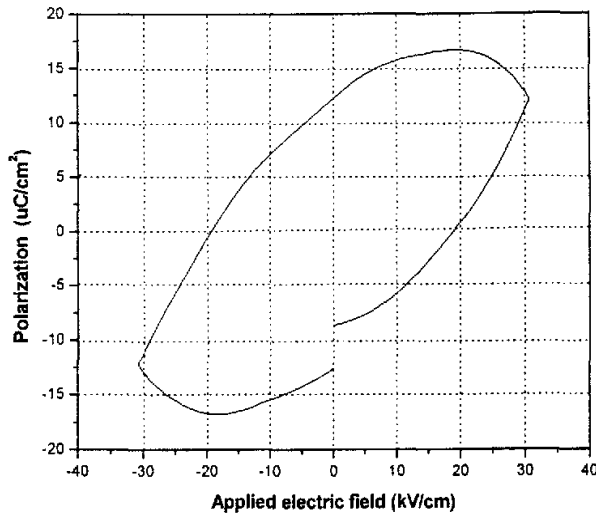


图 3.5 BNTK50 晶体的电滞回线

§ 3.3 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ 晶体的压电性质

3.3.1 压电参数

除了上面所属的介电参数（介电常数、介电损耗与居里温度）是压电材料的重要参数外，作为超声成像与驱动器等应用来说，机电耦合系数也是重要的参数。

机电耦合系数 k 是表示压电体的机械能与电能耦合程度的参数，是衡量压电性强弱的重要物理量。它被定义为由正压电效应（逆压电效应）输出的电能（机械能）与输入的总机械能（总电能）之比。由于压电体的机电转换十分类似于电工学的电磁转换，所以压电体的机电耦合系数 k 定义为：

$$k = \frac{U_i}{(U_m U_e)^{1/2}} \quad (3-2)$$

其中 U_i 为压电体中机电相互作用能密度, U_m 为压电体的机械能密度, U_e 为压电体的介电能密度。

以上三个能量密度可由压电体的内能表达式求得。压电体的内能可表示为:

$$U = \frac{1}{2} D_m E_m + \frac{1}{2} x_i X_i \quad (3-3)$$

利用压电方程:

$$x_i = s_{ij}^E X_j + d_{mi} E_m, \quad D_m = d_{mi} X_i + \epsilon_{mn}^T E_n \quad (3-3)$$

可得:

$$U = \frac{1}{2} \epsilon_{mn}^T E_m E_n + \frac{1}{2} X_i d_{mi} E_m + \frac{1}{2} d_{mi} E_m X_i + \frac{1}{2} s_{ij}^E X_i X_j = U_e + 2U_i + U_m \quad (3-4)$$

上式右边第一项为介电能, 第四项为机械能, 第二、三项为相互作用能。将上式代入式 (3-2), 并且只考虑某一种弹性行为 (第 i 中) 与某一种介电行为 (第 m 中) 之间的耦合, 则可令 $n=m$, $j=1$, 于是:

$$k^2 = \frac{d_{mi}^2}{\epsilon_{mm}^T s_{ii}^E} \quad (3-5)$$

其中 d_{mi} 是反映 m 方向电学量与 1 方向力学量耦合的压电应变常量, 故上式的 k 也是反映 m 方向的介电能与 1 方向机械能间的耦合关系, 即 k 应与 d_{mi} 有相同的下标。

$$k_{mi}^2 = \frac{d_{mi}^2}{\epsilon_{mm}^T s_{ii}^E} \quad (3-6)$$

由此可见, 机电耦合系数不但与材料参数有关, 还与具体的工作方式 (不为零的应力方向和电场方向) 有关。但要注意机电耦合系数只反映机、电两类能量通过压电效应耦合的强弱, 并不代表两类能量之间的转换效率。

压电应变常量 d_{33} 是与压电材料的超声成像、应变驱动器等应用密切相关的参数 (实际应用中还需考虑 k_{33} 、 ϵ_{33} 等压电参数)。当沿

着压电陶瓷（点群 ∞mm ）的极化方向（Z 轴）施加应力 X_3 时，在电极面 A_3 上产生的电荷密度可以表示为：

$$D_3 = \sigma_3 = d_{33} X_3 \quad (3-7)$$

式中 d_{33} 为压电应变常量，下标中第一个数字表示电场方向或电极面的垂直方向，第二个数字表示应力或应变方向。

逆压电效应是指，当压电材料处于机械自由边界条件时（应力为 $X=0$ ），沿压电材料的极化方向（Z 轴）施加电场 E_3 ，当电场不大时，压电材料产生的应变。

$$x_3 = d_{1(33)} E_3 \quad (3-8)$$

式中 $d_{1(33)}$ 是三阶张量—压电应变常量 d_{33} 矩阵的转置矩阵。

压电材料作驱动器应用时，能量转换效率是一个需要着重考虑的问题。在驱动器与周围匹配层机械阻抗匹配的条件下，最大的应变能密度 ϵ_{\max} （驱动器单位质量转送的最大机械能）与电场所能诱导的最大应变 χ_{\max} 之间有如下关系：

$$\epsilon_{\max} = \frac{1}{8\rho} Y (\chi_{\max})^2 \quad (3-9)$$

式中 ρ 为驱动器材料的密度， Y 为驱动器材料的杨氏模量（弹性模量，杨氏模量表示为： $Y = \frac{1}{S_{11}} (N/m^2)$ ）。对于各种驱动器材料来说， Y 和 ρ

变化不大，因此，增大驱动器能量转换密度的主要途径是增大 χ_{\max} ，对于纵向伸缩振动来说，也就是增大纵向压电应变常量 d_{33} 。

机电耦合系数是由谐振-反谐振法测得的。由电阻的极小值和阻抗（ $|Z|$ ）极小值对应的频率分别测得串联谐振频率 f_s 和 f_m ，由电阻的极大值和阻抗的极大值对应的频率分别测得 f_p 和 f_n 。另外通过测量不同振动模式的谐振与反谐振还可以得到不同的压电常数、弹性常数等。在室温测量时，尽量缩短导线和加强屏蔽，并进行容量零点补

偿，好的频谱仪都有容量零点补偿功能。另外为了确保测试的准确性，所以每一模式的振动都配备几个样品进行校正。

厚度振动模式 k_t ：

$$\text{机电耦合系数： } k_t = \frac{\pi f_r}{2 f_a} \tan \frac{\pi f_a - f_r}{2 f_a} \quad (3-10)$$

f_o ， f_r 分别为电路呈纯电阻性时的谐振频率和反谐振频率，它与 f_m ， f_n ， f_s ， f_p 之间存在如下的关系：

$$f_m < f_s < f_r \quad (3-11)$$

$$f_n < f_p < f_o$$

在忽略损耗的情况下，则有：

$$f_m = f_s = f_r$$

$$f_n = f_p = f_o \quad (3-12)$$

纵向长度伸缩振动模式 k_{33} ：

机电耦合系数：

$$k_{33}^2 = \frac{\pi f_r}{2 f_a} \tan \left[\frac{\pi (f_o - f_r)}{2 f_a} \right] \quad (3-13)$$

k_{33} 测试使用了尺寸为 $1 \times 1 \times 6 \text{mm}^3$ 的棒状试样，极化方向为 $\langle 001 \rangle$ 方向。

3.3.2 晶体的压电性能

由于 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.70}\text{K}_{0.30})_{0.5}\text{TiO}_3$ 具有较强的各向异性 (k_p 和 d_{31} 较小)，所以机电耦合系数 k_t 和压电常数 d_{33} 是其主要的压电参数。图 3.6 为

$\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.70}\text{K}_{0.30})_{0.5}\text{TiO}_3$ 晶体的压电常数 d_{33} (a) 机电耦合系数 k_t (b) 和随极化电场的变化。从图中可以看出, 经过 K⁺ 掺杂后的 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, 与纯的 NBT 陶瓷相比较, 晶体变的易于极化, 当极化电场为 60Kv/cm 时, 极化效果基本上饱和。实验得到的最大压电常数 d_{33} 和最大的机电耦合系数 k_t 分别为 $160 \times 10^{-12}\text{C/N}$ 和 49.3%。对于 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷, 目前报道的最大的压电常数为 $d_{33}=100 \times 10^{-12}\text{C/N}$ (王天宝)^[23]。

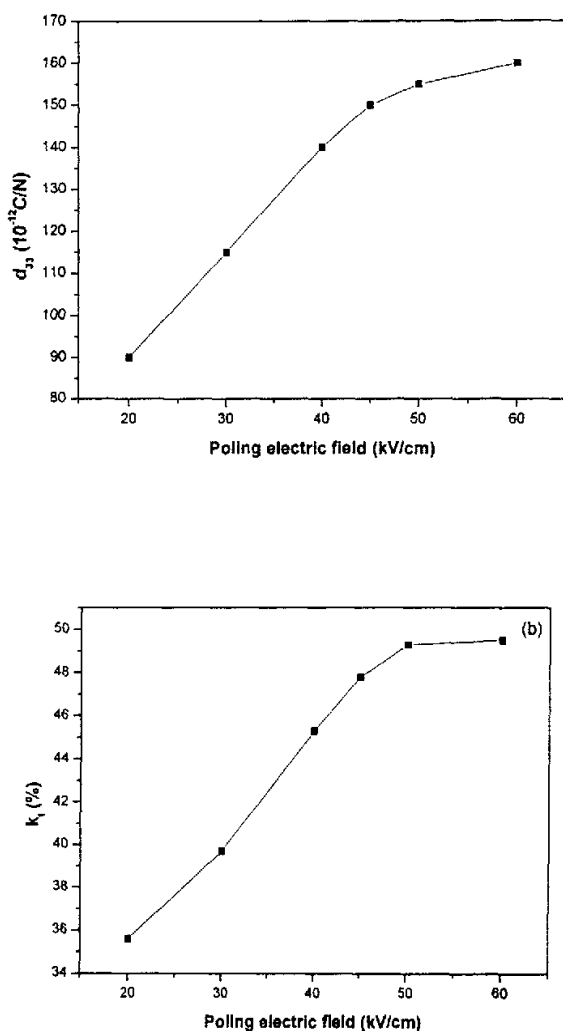


图 3.6 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.70}\text{K}_{0.30})_{0.5}\text{TiO}_3$ 晶体的压电常数 d_{33} (a) 机电耦合系数 k_t (b) 和随极化电场的变化

图 3.7 示出了 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x=0.15-0.50$) 晶体和陶瓷材料的压电常数 d_{33} 随钾含量的变化。从图中可以看出，我们生长的晶体的性能大大的优于陶瓷材料的性能^[24, 25, 26]。在 $x=0.20$ 处的压电常数最大，随着 K^+ 离子含量的不断增加，当 $x=0.50$ 时，材料的压电常数达到最小值。

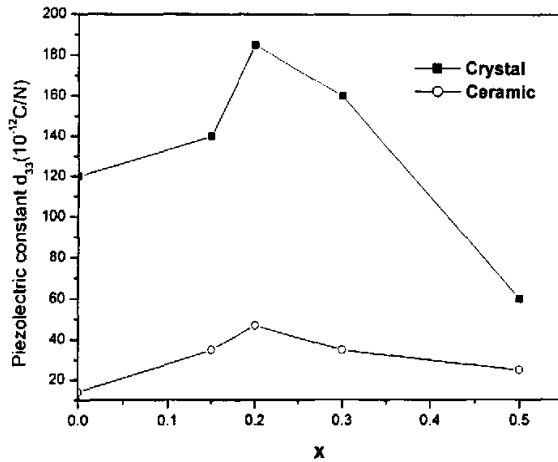


图 3.7 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x=0.15-0.50$) 晶体和陶瓷材料的压电常数 d_{33} 随钾含量的变化

图 3.8 示出了 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x=0.15-0.50$) 晶体和陶瓷材料的机电耦合系数 k_t 随钾含量的变化。从图中可以看出，晶体材料的机电耦合系数与陶瓷相比较，差别没有像压电常数那样明显。由压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_t 随钾含量的变化可知，在 $x=0.20$ 处的压电性能最优。由图 3.7 和图 3.8 可知 BNTK 晶体的准同型相界 (MPB) 组成为 $x=0.20$ 。这与有 XRD 确定的 MPB 组成相符合。

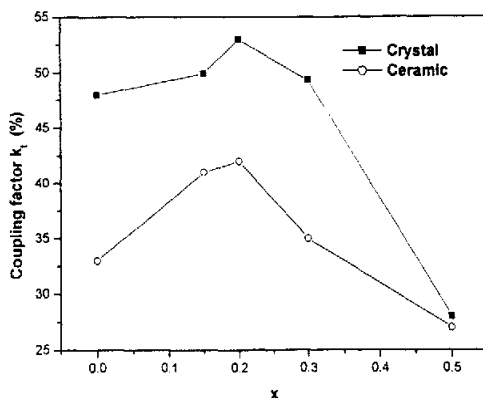


图 3.8 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x=0.15-0.50$) 晶体和陶瓷材料的机电耦合系数 k_t 随钾含量的变化

在测量晶体的压电常数 d_{33} 的时候， $\langle 001 \rangle$ 方向加工好的晶片，在未极化晶体的压电常数为 20 左右。而 $\langle 100 \rangle$ 方向没有 d_{33} 值。当我们沿 $\langle 001 \rangle$ 方向加电场极化时， $\langle 001 \rangle$ 方向的 d_{33} 值由原来的 20 增加到 160，而 $\langle 100 \rangle$ 方向上 d_{33} 值也增加，从零增加到 185，其增大的趋势大于 $\langle 001 \rangle$ 方向的压电常数值。其变化值见表 3.1。我们认为可能与晶体中存在的 90° 畴有关，或许是因为在极化过程中， 90° 畴发生了转向，从而使得 $\langle 100 \rangle$ 方向的压电常数 d_{33} 值增大。关于人造畴工程的原理见绪论 § 1.4.2 人造畴工程技术。我们可以通过控制畴的转向（即人造畴工程）来寻找高压电性能的材料。这方面的原理研究将是我们今后研究的重点。

表 3.1 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ 系列晶体 $\langle 001 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 方向 d_{33} 值

	$x=0.15$	$x=0.20$	$x=0.25$	$x=0.30$	$x=0.50$
$\langle 001 \rangle$	140	185	165	160	60
$\langle 100 \rangle$	152	—	175	185	90

我们对一个晶片上不同点进行了压电常数 d_{33} 的测量，测量发现 BNTK 单晶存在着压电性能的不均匀性。在同一片晶片上，不同测量

点的 d_{33} 值有很大的差别。如 BNTK30 的晶片的 d_{33} 从 165 变化到 185。图 3.9 为 BNTK30 晶片中的 d_{33} 分布示意图。由图可以看出，我们生长的 BNTK 晶体的质量还需要提高。这也与晶体中的介电性质测量中出现的介电损耗特别大有一定的关系。

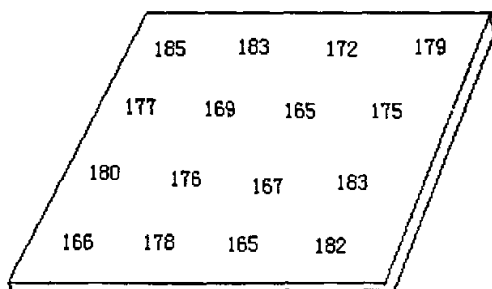


图 3.9 BNTK30 晶片中的 d_{33} 分布示意图

在 BNTK 晶体中还存在着一定的压电性能 d_{33} 随时间的不稳定现象。我们测量 d_{33} 的时候，随时间的变化，其 d_{33} 数值有大约 20% 的下降。如图 3.10 所示。从图中可以看出，BNTK30 晶体的压电性能经过 2~3 天的搁置，其压电性能最后稳定在 165 左右。虽然其压电性能有一定的老化趋势，但是其压电性能还是要好于同组分的 BNTK 陶瓷，甚至于要好于现在文献报道的最好的 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ 陶瓷的压电性能。

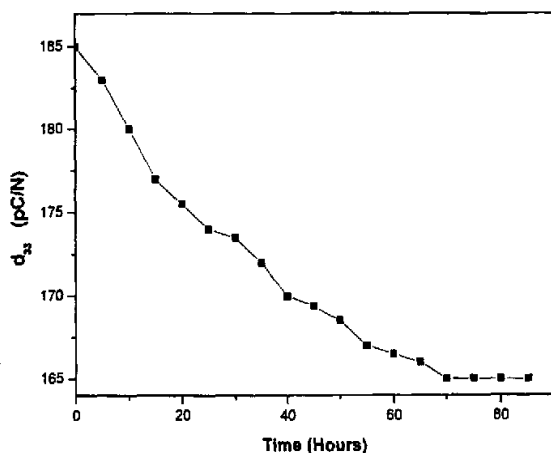


图 3.10 BNTK30 晶体中 d_{33} 随时间的变化

BNTK 晶体材料压电性能不均匀可能是有以下原因造成的。BNTK 晶体材料是由多种组分组成，有 Na_2CO_3 ， Bi_2O_3 ， K_2CO_3 和 TiO_2 组成。由于固体粉料在混合过程中，难以达到完全的均匀；各组分的熔点不一，且 Bi_2O_3 易挥发，在原料熔化和晶体生长过程中，始终处于高温状态，加剧了 Bi_2O_3 的挥发程度，造成了组成的偏析和不均匀；晶体生长过程中 Bi_2O_3 容易进入晶格形成包裹体，也容易造成 BNTK 晶体性能的不均匀。

§ 3.3 本章小结

通过使用自助熔剂法及采用顶部风冷籽晶技术不仅生长出了 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ 晶体，而且该种晶体具有非常优越的铁电压电性能。我们用测试系统对晶体材料的介电、压电性质分别进行了测量。

实验发现 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ 和 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.25})_{0.5}\text{TiO}_3$ 晶体的介电行为和 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷的相似，其在 250°C 附近具有介电反常现象， 250°C 以下具有驰豫现象，而在 360°C 附近具有另一个介电反常峰。这些现象表明 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ 和 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.25})_{0.5}\text{TiO}_3$ 晶体材料具有传统铁电体和驰豫型铁电体的双重特性。然而，由于电导的影响， $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.50}\text{K}_{0.50})_{0.5}\text{TiO}_3$ 晶体的介电行为却很特殊，表现为电导驰豫的特征。

$\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ 晶体具有优良的铁电性能，其压电性能指标远远超过同组分的 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷。因此有望在大功率压电换能器方面获得应用。由压电常数随组成的变化曲线可知，其 MPB 组成在 $x=0.20$ 左右，这与 XRD 分析的一致。然而，由于晶体质量的原因，同一晶片中的压电常数 d_{33} 不均匀，且随着时间的推移，压电常数 d_{33} 有一定程度的老化现象。这些将严重制约着材料的应用。

在测量 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ 晶体的压电常数 d_{33} 时，在 $\langle 001 \rangle$ 方向加电场极化时，晶体在 $\langle 100 \rangle$ 方向上有很大的压电常数 d_{33} 出现，这种反常的现象，或许是因为晶体中存在 90° 畴的原因，在施加电场的过程中， 90° 畴产生一定程度的转向，从而造成在 $\langle 100 \rangle$ 方向的压电常数 d_{33} 剧增。我们可以通过控制畴的向来寻找高压电性能的材料。

参考文献

- [1] T.Takenaka and K.Sakata, Dielectric, Piezoelectric And Pyroelectric Properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - Based Ceramics, *Ferroelectrics*, 1989, Vol.95, pp.153-156.
- [2] T.Takenaka, K.Sakata and K.Toda, Piezoelectric Properties Of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - Based Ceramics, *Ferroelectrics*, 1990, Vol.106, pp.375-380.
- [3] T.Takenaka, K.Maruyama and K.Sakata, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics, *Jan.J.Appl.Phys.*, 1991, Vol.30, No.9B, September, pp.2236-2239.
- [4] K.Sakata, T.Kakenaka and Y.Naitou, Phase Relations, Dielectric and Piezoelectric Properties Of Ceramics In The System $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - PbTiO_3 , *Ferroelectrics*, 1992, Vol.131, pp.219-226.
- [5] T.Takenaka, T.Okuda and K.Takegahara, Lead-Free Piezoelectric Ceramics Based On $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - NaNbO_3 , *Ferroelectrics*, 1997, Vol.196, pp.175-178.
- [6] H.Nagate and T.Takenaka, Lead-Free Piezoelectric Ceramics Of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $1/2(\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sc}_2\text{O}_3)$ System, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 1997, Vol.36, part 1, No.9B, pp.6055-6057.
- [7] A.Heabut and A.Safari, Processing and Electromechanical Properties Of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{(1-1.5x)}\text{La}_x\text{TiO}_3$ Ceramics, *J.Am.Ceram.Soc.*, 1997, 80[11], pp.2954-2958.
- [8] H.Nagata and T.Takenaka, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -Based Non-Lead Piezoelectric Ceramics, *J.Korean Phys.Soc.*, 1998, Vol.32, February, pp.S1298-S1300.
- [9] Lee J K, Youn H J, Hong K S, Phase Transitions of $(1-x)\text{PbZrO}_3+x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0.01 \leq x \leq 0.15$) Solid Solutions, *J.Mater.Res*, 1999, 4(1), pp.368-371.
- [10] H.Nagata, N.Koizumi, N.Kuroda, Lead-Free Piezoelectric Ceramics Of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 - BiFeO_3 System, *Ferroelectrics*,

1999, Vol.229, pp.273-278.

[11] I.P.Pronin, P.P.Syrnikov, V.A.Isupov, Peculiarities Of Phase Transitions In Sodium-Bismuth Titanate, *Ferroelectrics*, 1980, Vol.25, pp.395-397.

[12] J.A.Zvirgzds, P.P.Kapostins, J.V.Zvirgzde, X-Ray Study Of Phase Transitions In Ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Ferroelectrics*, 1982, Vol.40, pp.75-77.

[13] S.B.Vakhrushev, V.A.Isupov, B.E.Kvyatkovsky, Phase Transitions And Soft Mode In Sodium Bismuth Titanate, *Ferroelectrics*, 1985, Vol.63, pp.153-160.

[14] K.Roleder, J.Suchanicz and A.Kania, Time Dependence of Electric Permittivity In $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Single Crystals. *Ferroelectrics*, 1989, Vol.89, pp.1-5.

[15] C.Tu, I.G.Siny, and V.H.Schmidt, Sequence of Dielectric Anomalies and High-Temperature Relaxation Behavior in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Physical Review B*. 1994, Vol.49, No.17, pp.11550-11559.

[16] J.Suchanicz, Investigations Of The Phase Transitions In $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Ferroelectrics*, 1995, Vol.172, pp.455-458.

[17] J.Suchanicz, X-Ray Diffraction Study Of The Phase Transitions In $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Ferroelectrics*, 1995, Vol.165, pp.249-253.

[18] J.Suchanicz, Peculiarities of Phase Transitions In $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Ferroelectrics*, 1997, Vol.190, pp.77-81.

[19] J.Suchanicz, Time Evolution Of The Phase Transformation In $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Ferroelectrics*, 1997, Vol.200, pp.319-325.

[20] Seo-Yong Cho, Seung-Eek Park, Kug-Sun Hong, The Variation Of Phase Transition Behavior On Substituting Pb and Sr For A Site Cation In $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ System, *Ferroelectric*, 1997, Vol.195, pp.27-30.

[21] 赵明磊, 无铅压电陶瓷制备与物性研究, 山东大学博士论文, 2003,

p.43.

[22]郭益平, 新型压电单晶的生长与铁电相变机理研究, 中国科学院上海硅酸盐研究所博士论文, p.50.

[23]王天宝等, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 系富钠区陶瓷固溶体的电物理性能研究, 硅酸盐学报, 1986, vol.14, No.1, pp.14-22

[24] A.Sasaka, T.Chiba, et.al., Dielectric and piezoelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ systems, Jpn.J.Appl.Phys., 1999, vol38, pp.5564-5567

[25] O.Elkechai, M.Manier and J.P.Mercurio, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT-KBT)system: a structural and electrical study Phys.Stat.Sol.(a),1996,vol157,pp.499-507

[26] 李月明, 陈文等, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 系铁电体的相变研究, 功能材料, 2004, vol 35, No.3, pp.341-343

第四章 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 非铅铁电单晶的生长及性能研究

§ 4.1 引言

铁电体材料中除了钙钛矿结构外，还有一系列具有铁电性质的钨青铜 (Tungsten Bronze, 简称 TB) 结构的化合物, 因具有优良的介电、压电、铁电、电光和热释电性质, 而引起人们的广泛关注。最早研究的钨青铜结构的铌酸盐是 PbNb_2O_6 系列的固溶体铁电陶瓷 (1953 年)。到 1967 年, 发现了一些 TB 型的碱金属和碱土金属铌酸盐具有良好的性能, 他们的通式为 $\text{A}^+\text{B}^{2+}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ^[1,2]。

在含有氧八面体的铁电铌酸盐化合物中, 有相当数量的铌酸钡钠、铌酸钡锶、铌酸锂钾、铌酸锶钾、铌酸钡钾、铌酸锶锂钾、铌酸锶锂钠、铌酸钡锶钠、铌酸钡锶锂等, 是属于钨青铜结构。这种结构如图 4.1 所示, 是由氧八面体作“骨架”堆积起来的。在氧八面体之间有三种不同的空隙: A_1 (较小)、 A_2 (较大) 和 C (最小), 而氧八面体中心又因为所处位置的对称性不同而有 B_1 、 B_2 两种。这种结构若从一个四方晶系的单胞 (图中虚线所示) 来看, 它包括了两个 A_1 位置、四个 A_2 位置和四个 C 位置, 两个 B_1 位置、八个 B_2 位置以及三十个氧原子 (在氧八面体的顶角上), 所以它的结构填充公式为 $(\text{A}_1)_2(\text{A}_2)_4(\text{C})_4(\text{B}_1)_2(\text{B}_2)_8\text{O}_{30}$ (实际包含两个分子)。 A_1 、 A_2 、 C 、 B_1 、 B_2 都可以填充价数不同的阳离子, 或可以部分的空着。在所研究的铌酸盐中, 铌离子填充了各个氧八面体的中心, 而其他金属离子在其中占有的数目取决于根据电中性的要求而存在的阳离子的种类^[3-9]。

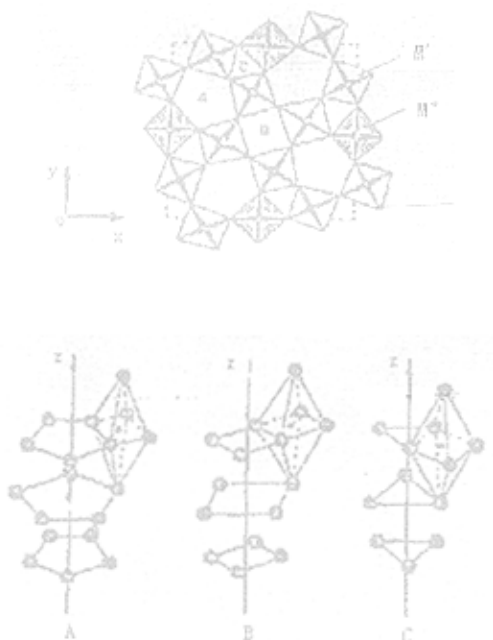


图 4.1 钨青铜结构在 (001) 面上的投影图

铌酸钡钠 ($\text{Ba}_2\text{NaNbO}_{15}$, 可简写为 BNN) 是较早发现的填满型钨青铜结构铌酸盐。在理想状态下, 其晶格中 A_1 位置均被 Na 所填满, A_2 位置均被 Ba 所填满, 每个晶胞含有 2 个 $\text{Ba}_2\text{NaNbO}_{15}$ 分子。BNN 晶体在室温时具有正交晶系的结构, 属点群 $2mm$ (或 $mm2$)。它的熔点均为 1450°C , 铁电居里点为 560°C 。在 320°C 以上时, 结构由正交铁电相转变为四方铁电相, 属点群 $4mm$; 高于 587°C 时, 结构变为无铁电性的 $\frac{4}{m}mm$ 点群^[10]。

铌酸锶钡 ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$) 是 SrNb_2O_6 - BaNb_2O_6 固溶体单晶, 简称为 SBN。晶体在 $x=0.25$ - 0.75 之间呈四方钨青铜结构, 属于 $4mm$ 点群。它在晶格中 A 位置未填满 (只填充了 $5/6$ 的 A 位置)。SBN 是目前电光效应最好的材料。它的熔点是 1500°C , 和其他的钨青铜铁电体一样, 属位移型铁电体, 极化轴沿四方晶格的 c 轴。SBN 晶体的热释电效应强。在室温下具有相当大的热释电系数。但是 SBN 晶体的居里温度很低, 在室温下很容易退极化, 因此在压电器件的应用上受到一

定的制约。我们知道 K 和 Na 离子可以填充到 SBN 晶体的晶格空隙中，即 $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.2}(Sr_{0.75}Ba_{0.25})_{0.9}Nb_2O_6$ (KNSBN)。而 KNSBN 晶体具有很大的居里温度、很大的电光系数、良好的机械性能以及室温下的温度稳定性好等特点。

铌酸钡锶钠 $(Ba_{1-x}Sr_x)_2NaNb_5O_{15}$ (简称为 BSNN-100x) 是铌酸锶钠 (SNN) 和铌酸钡钠 (BNN) 的固溶体，铌酸锶钠在室温下是正交晶系，属于 Ccm2 点群。在 270℃ 具有铁电相变。而铌酸钡钠属于 Bbm2 点群。当 BNN 和 SNN 形成固溶体的时候，随着组成 x 的不断变化，BSNN 存在着从正交到四方相的转变，即存在 MPB 组成的区域。因为在靠近 MPB 附近正交相的一侧，BSNN 材料具有良好的铁电性能。在过去人们研究的最多的是关于 SBN、SNN、BNN 的光学性质。对于 BSNN 材料的铁电性能只在陶瓷样品上有所研究。而 BSNN 晶体得铁电压电性能尤其是在 MPB 相界附近没有报道^[11]。

§ 4.2 $(Ba_{1-x}Sr_x)_2NaNb_5O_{15}$ 晶体的生长^[12]

4.2.1 原料的合成及预处理

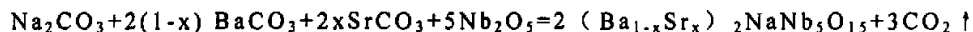
原料的合成是生长高质量晶体的第一步。原料中的杂质或组成的化学比偏离很容易引起异相成核，导致晶体中出现包裹体、云层等宏观缺陷，对晶体生长极为不利。此外，杂质的存在还会引起晶体的开裂，改变晶体的光吸收与透过等性质，从而大大降低了晶体的质量。

我们实验所用原料为高纯 (99.99%) 的氧化物及碳酸盐，如表 4.1 所示。

表 4.1 生长晶体所用原料的生产厂家及纯度

化学试剂	生产厂家	原料纯度
Na_2CO_3	北京化工厂	99.9%
$BaCO_3$	上海试剂一厂	99.99%
$SrCO_3$	上海试剂一厂	99.99%
Nb_2O_5	九江有色金属冶炼厂	99.99%

配料是按照下面反应方程式进行的：



首先把称好的原料和玛瑙球放在一起，装入塑料瓶，在混料机上进行混料 4 个小时，料混合均匀后，用专用模具压实，以利于稍后进行的固相反应。在 950℃ 烧结 10-15 小时，在此过程中碳酸盐大部分分解，这样可以保证在晶体生长过程中减少气泡缺陷的形成，然后将烧结料重新研磨，再混料 4-5 个小时，压块后在 1050℃ 下烧结 24 小时，使其充分反应，得到坚硬的 BSNN 陶瓷材料。经过 X 射线粉末衍射物相分析，表明所得的陶瓷材料基本上合成为 BSNN 化合物。

由于 BSNN 晶体的熔点一般在 1500℃ 左右。如果不先进行固相反应预合成，在此温度下易造成氧化物及碳酸盐的挥发，进一步造成成分偏离，这对于生长晶体是非常有害的。并且预合成可以使绝大部分碳酸盐分解，避免在生长晶体过程中由于 CO₂ 气体的逸出而形成气泡缺陷。

4.2.2 BSNN 晶体的生长

我们将固相反应得到的化合物放入铂金坩锅中，用提拉法生长晶体，一般一次加料为 150-200 克。

所用坩锅尺寸为 60x27mm 的铂金坩锅，保温材料为氧化锆细粉及硅酸铝耐火保温砖。因为铂金属的熔点在 1700℃ 左右，通过小心控制温度，可以进行生长熔点为 1500℃ 左右的晶体。

晶体生长是在改造的英国 CRYSTALOX 公司生产的 MCGS-3 型中频单晶提拉炉中，在大气气氛下进行的。如图 4.2 所示。利用 3KHz 的中频进行加热铂坩锅，使温度缓慢上升到晶体的熔化温度，熔体过热一段时间，使其充分均匀化。生长所用籽晶为 5x5x30mm 的晶棒，将籽晶缓慢降至熔体液面附近停留一段时间，使籽晶的温度与熔体的温度相差不大，这样可以避免在籽晶较冷的时候进入熔体中造成局部熔体过冷产生杂晶。

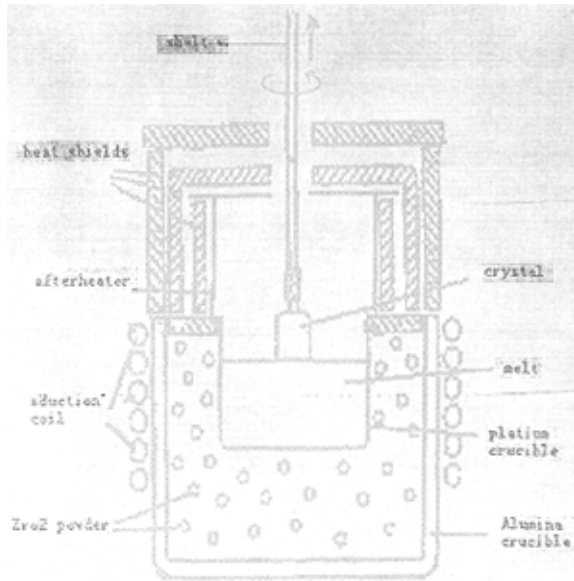


图 4.2 BSNN 晶体生长装置示意图

晶体生长一般包括缩颈、放肩、等径生长、收尾、提高液面、降温等过程。当籽晶接触熔体后，要保持一段时间并使籽晶稍微熔化，这可以通过观察籽晶周围的反射光圈来判断，这样可以保证籽晶与熔体接触的端面有一层新的原子面。开始提拉时，要将籽晶稍微缩细，称之为缩颈过程，这一过程可以避免籽晶本身带有的位错等缺陷延伸到下面晶体当中。然后开始放肩，放肩过程不宜太快，因为太快会容易形成缺陷；也不能太慢，这样会造成不必要的浪费。所以放肩应通过控制降温速率以及提速和转速，一般使放肩角 α 小于 90° 。当晶体放肩达到预定的尺寸时，应通过调节温度使晶体自然转到等径生长，我们可以通过观察晶体与熔体界面处的光圈来确定晶体是否等径。对于 BSNN 晶体来说，我们用 $\langle 001 \rangle$ 方向提拉，提拉速度最高可达 3mm/h ，而生长的晶体依然保持较高的光学质量，此时晶体的转速为 20r/min 。通过控制晶体的转速与拉速比，可以保持晶体以平界面生长。如果上述条件变化很大，会造成晶体的凸界面生长或者凹界面生长。当晶体的生长界面过于凸时，得到的晶体可以使用，但晶体的光学均匀性不好。晶体中有大量的轴向及径向的生长条纹，严重时会影响晶体的光

学质量。当晶体以凹界面生长时，极易造成熔体包裹甚至产生网络结构，影响晶体的使用。晶体在收尾的时候，一般将熔体的温度稍微升高，晶体直径略微缩细，然后迅速提离液面。晶体降温速度与晶体的直径有关，一般控制在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的降温速率降至室温，可以避免晶体的开裂。

在整个晶体生长过程中，最重要的条件是温场的控制。它一般分为轴向和径向温度梯度。实验中热源为中频加热的铂金坩埚，因此坩埚的形状和厚度是影响温场的主要因素。我们通过实验比较发现，当坩埚的直径和高度比为2时，温场条件最佳。我们利用一个特殊的后热器，置于坩埚的上方，后热器是比坩埚直径略大的刚玉管制成，内部衬有环形铂金片作为辅助热源，这不仅可以改变晶体生长的温场，而且还可以使生长得到的晶体在提拉过程中不会因为纵向温度梯度的巨大变化而发生开裂。

在BSNN晶体的生长过程中，等径生长是一个降温过程。当化合物熔化后，总有一些白色的挥发物。经化学分析表明，这些凝结在炉壁、籽晶杆和保温罩上的白色的挥发物是 Na_2O 和 SrO ，这些原料的挥发造成了熔体成分的偏离，所以为了避免在化料阶段过长，成份挥发而造成的熔体成分的偏离，因此，在低于熔点的温度下进行原料的成分合成是非常必要的。再就是在配料过程中，多加入一点 Na_2CO_3 和 SrCO_3 ，可以避免原料挥发造成的成分的偏离。图2.3为生长得到的晶体的照片。

生长的晶体为淡黄色、圆柱形，尺寸可达到 $\Phi 20\times 15\text{mm}$ 。在沿 $\langle 001 \rangle$ 方向提拉的晶体上，表面有四条十分明显的生长脊。这四条生长脊沿生长方向对称排列的。

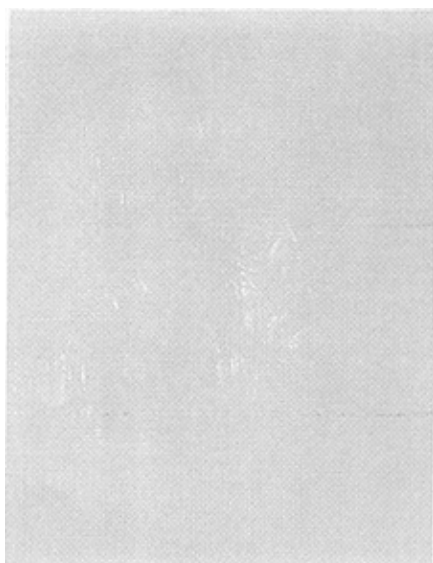


图 2.3 $(\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.45})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 晶体

§ 4.3 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 晶体的宏观性质

4.3.1 晶体结构

我们利用 X 射线粉末衍射对 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($x=0.30, 0.50, 0.70$) 晶体进行测试, 所测 x 射线粉末衍射图如图 4.2 所示。利用图 4.2, 及 DICVOL91 计算程序对 BSNN 晶体的晶格参数进行计算, 得到的数据列于表 4.1:

表 4.1 计算的 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 晶体的晶格参数。

组成 (x)	a (nm)	b (nm)	c (nm)
0.30	1.246281	1.248614	0.396997
0.50	1.245882	1.245016	0.395116
0.70	1.245606	1.245606	0.395037

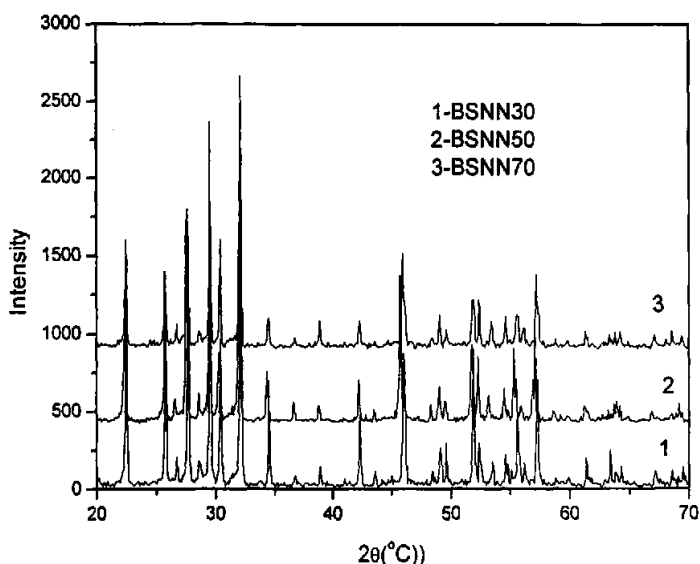


图 4.2 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 单晶的 x 射线粉末衍射图

在本实验中，由图 4.2 及衍射指标化表 4.1 可知，当 $x \leq 0.50$ 时，BSNN 晶体的结构属于正交，当 $x=0.70$ 时 BSNN 晶体的结构为四方相，因此在 SNN 和 BNN 的二元固溶体中，含有从正交到四方的相变。即，BSNN 晶体具有 MPB 组成的存在，其组成范围为 $x=0.50-0.70$ 时，这与文献报道的 $x=0.60$ 时具有 MPB 组成相吻合。

4.3.2 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 晶体的热学性质

我们利用德国生产的 Netzsch 差示扫描量热计 (DSC) 404 对 BSNN30 晶体进行了熔点测量，如图 4.3 所示。样品重量为 27mg，升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ， N_2 气做保护性气氛，使用铂金坩埚。实验表明 BSNN30 晶体的熔点为 1436°C ，开始熔化温度为 1348°C ，与同系列的其他晶体如：SBN:75 (1500°C)；SBN:60 (1510°C)；KNSBN (1480°C) 相比，熔点要低。烧结料开始熔化温度比晶体的开始熔化点提前 88 度，这是因为烧结料当中可能有部分还没有完全反应的物质熔化造成。因此对于原料进行合成预反应处理是必要且是必需的。

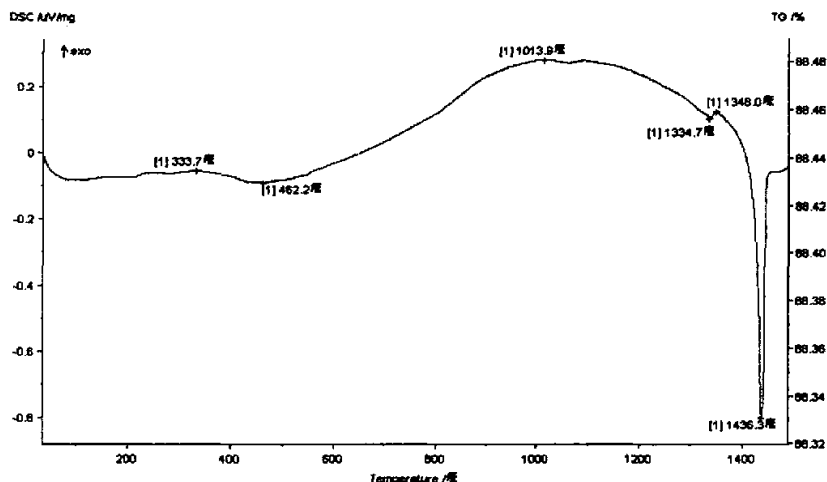


图 4.3 BSNN30 晶体 DSC 曲线

4.3.3 晶体的成分分析

我们用 X 射线荧光光谱分析了 BSNN ($x=0.3\sim 0.7$) 的化学组成。如表 4.3 所示。随着原料中 Sr^{2+} 含量的增加，晶体中 Sr^{2+} 的量要大于 Ba^{2+} ，即 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ 的摩尔比逐渐增加。这可能是存在一定程度的分凝造成的。 Sr^{2+} 的分凝系数要大于 Ba^{2+} 的分凝系数，因此在 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ - $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN-SNN) 二元系统中生长高 Ba^{2+} 含量的晶体非常困难。

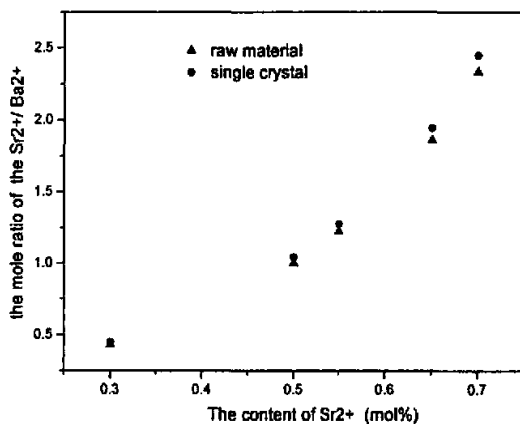


图 4.3 原料和晶体中的 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ 摩尔比

4.3.4 晶体的开裂与解理

BSNN 晶体具有非常明显的解理面。提拉法生长 BSNN 晶体时，如果温场不合适，有时在晶体的提拉过程中，晶体就已经解理，甚至是断裂，掉入到坩埚中。降温停炉后取出的晶体经常碎裂成很小的小块，并且随着生长成分的不同，断裂的程度也不同。沿 C 面的自然断裂，呈明显的层状结构，系解理面。用 x 射线定向仪测量该平面的方向，发现其衍射角为 $2\theta = 22.52^\circ$ 时，该晶面的衍射最强。它对应于 (001) 晶面的衍射，为一级衍射。除了 (001) 解理面外，BSNN 晶体还会出现其它开裂，包括基本上垂直于 (001) 的断面，但不是完整的开裂面。

BSNN 晶体的开裂既与该晶体的结晶学特性有关（如解理面的存在），更受晶体生长工艺条件的影响。总的来说，BSNN 晶体开裂的形成机理主要有以下几个方面：

(1) 解理特性导致开裂：

从晶体结构来看，BSNN 晶体的 (001) 面具有高点阵密度的原子堆积，在该平面内原子间键较强，而垂直于该平面的键较弱。因此，只要在该晶面中引入一定的切应力，晶体就很容易沿 (001) 面发生解理。在该晶体生长过程中，沿 $\langle 001 \rangle$ 方向生长的结晶速率要比沿其他方向慢的多。如果沿 $\langle 001 \rangle$ 方向生长过快，在生长后冷却过程中常常会出现平行于 (001) 解理面开裂。为了避免开裂，我们用合适的提拉速度以及适当的降温速率。

(2) 化学成分不均匀引起开裂：

BSNN 晶体在生长过程中，存在碳酸钠和碳酸锶的挥发，因而晶体沿生长方向在一定程度上存在成分的不均匀性。化学成分的不均匀性必然在晶格点阵上反映出来，导致晶格畸变。晶格畸变意味着晶体内部产生了额外的应力，在外界环境（如温度的变化）发生变化时，容易产生开裂。此外，在晶体生长过程中，熔体组分的偏离也容易引起组分过冷，形成大量缺陷，也是造成晶体开裂的一个原因。

(3) 热应力引起的开裂：

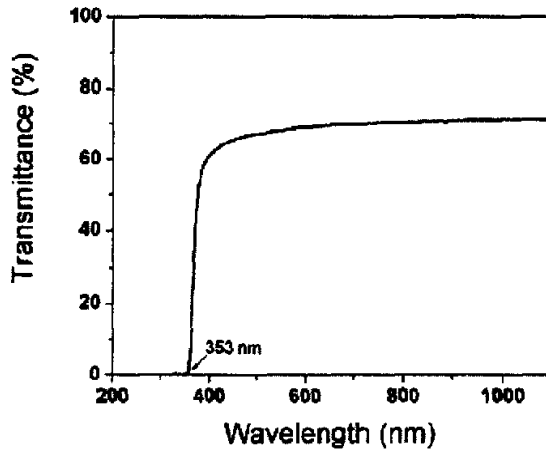
晶体生长的驱动力主要体现为温度梯度，但是温度梯度也是影响

晶体开裂的一个重要原因。由于 BSNN 晶体的晶格常数的差别，如表 4.1 所示，它的热膨胀性能表现出显著的各向异性。在晶体冷却过程中，各向异性的热膨胀性会增加晶体内部的应力，足够大时可能引起晶体的开裂。因此控制温度梯度非常关键。包括固液界面温度梯度以及升温降温时的温度梯度。在我们的生长实验中，坩埚上方加两层后热器（氧化铝陶瓷管内衬环形铂金片），可以有效地起到保温作用，减小固液界面的温度梯度，可以避免晶体的开裂。

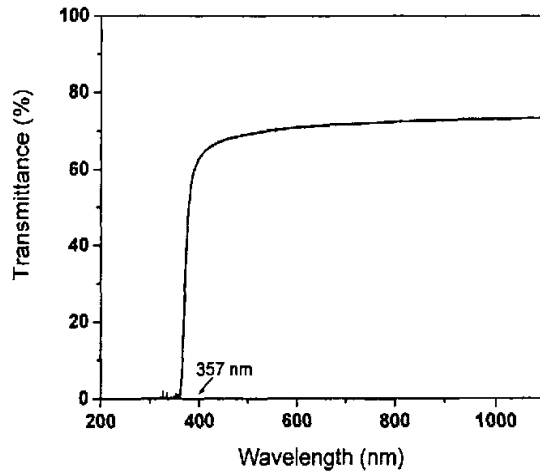
§ 4.4 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 晶体的物理性能

4.4.1 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 晶体的光学性质

因为 BSNN 晶体具有优良的光学性质，我们使用 Hitachi U-3500 分光光度计测量了 BSNN 晶体的透过光谱。如图 4.4(a)-(b)所示。晶体样品是沿 C 方向加工成 2mm 厚的薄片。测量时狭缝宽度为 2nm，波长范围为 200-1500nm。从图 4.4(a)可以看出，该晶体的光透过极限大约在 353nm，从 353nm 到 400nm，透过率陡然上升到 60%，晶体在 500nm 至 1500nm 透过率稳定保持在 70%以上。高的透过率表明我们生长的 BSNN 晶体具有较高的光学质量。可以用来作为制作电光器件的良好选择。基于过渡金属的配位场理论，此曲线意味着具有 $4d^45s^1$ 电子结构的 Nb 原子的 d 层电子的本征跃迁，其能级为 3.50 eV (353 nm)。图 4.4(b)是 BSNN 50 晶体的透过光谱图，其截止波长为 357nm。由(a)和(b)可知，BSNN50 和 BSNN70 两种晶体的透过光谱基本上一致，说明我们在生长晶体过程中生长的晶体的质量稳定。



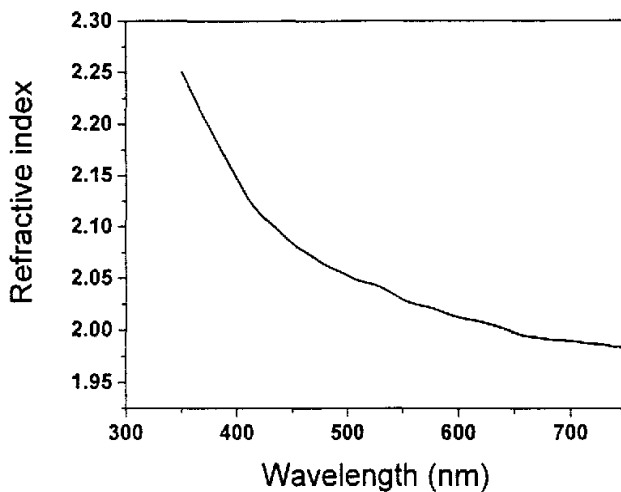
(a)



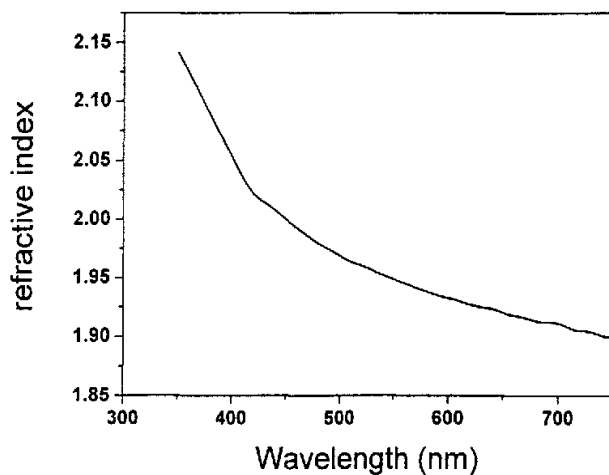
(b)

图 4.4 (a) BSNN70 晶体的透过光谱 (b) BSNN50 晶体的透过光谱

我们用椭圆光度法，对 $\langle 001 \rangle$ 方向的 BSNN 晶体的折射率进行了测量，如图 4.5 (a) - (b) 所示。图 4.5 (a) 是 BSNN70 的折射率色散图，其在 632.8nm 处折射率减为 2.004，远小于 SBN 晶体的 2.3117。而图 4.5 (b) BSNN50 晶体的折射率色散图，其在 632.8nm 处折射率子为 1.928^[13]。



(a)



(b)

图 4.5 (a)BSNN70 晶体的折射率色散 (b)BSNN50 晶体的折射率色散

4.4.2 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 晶体的介电性质

对于铁电晶体，由于存在自发极化强度 P_s 而形成所谓的铁电相。当温度升高并超过某一临界温度时，自发极化强度变为零，晶体的对称性提高了，晶体变为顺电相。这一过程称为铁电相变，其对应的温

度成为居里温度或居里点，用 T_c 表示。在铁电相变附近，晶体的很多物理性能，诸如自发极化强度 P_s 、压电常数 d 、相对介电常数 ϵ 、电光系数 γ 等，都将按照一定的规律发生畸变。测定 BSN 晶体在相变附近的介电行为，可以揭示该晶体铁电相变的规律。

根据相变热力学的唯象理论，在相变温度附近，系统的自由能 G 可用极化强度 P 的多级函数表示：

$$G = G_0 + \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6 + \dots \quad (4-1)$$

式中 G_0 为顺电相 ($P=0$) 中晶体的自由能， α 、 β 、 γ 为各分项的系数。式中只有偶次项的原因是由于自由能与极化强度矢量的方向无关。对于热力学二级相变，高于四次项的各项贡献可忽略不计。在稳定系统中，自由能必须存在极小值，即：

$$\frac{\partial G}{\partial P} = E = \alpha P + \beta P^3 = 0 \quad (4-2)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = \alpha + 3\beta P^2 > 0 \quad (4-3)$$

对于平衡态，式中的 $P=P_s$ ，可得 P_s 的两个解为： $P_s=0$ 或 $P_s=-\frac{\alpha}{\beta}$ 。

由第二个解可见， α 与 β 的符号相反；在顺电相时 $\alpha > 0$ ；在铁电相时， $\alpha < 0$ ，而在居里点，则满足 $\alpha=0$ 。

在 T_c 附近， α 是 T 的线性函数，可写成：

$$\alpha = \alpha_c (T - T_c) \quad (\alpha_c = \frac{\partial \alpha}{\partial T}) \quad (4-4)$$

由 (4-2)、(4-3) 和 (4-4) 可得极化率 χ 的表达式：

$$\frac{1}{\chi} = \frac{\partial E}{\partial P} = \alpha + 3\beta P^2 = \alpha_c (T - T_c) + 3\beta P^2 \quad (4-5)$$

对于 $T > T_c$ 的情况， $P_s=0$ ，再考虑到相对介电常数 $\epsilon = 1 + 4\pi\chi$ ，那么由式 (4-5) 可得到：

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi = 1 + \frac{C}{(T - T_C)} \quad (4-6)$$

式中 C 为居里-外斯常数, 式(4-6)被称为居里-外斯定律(Curie-Weiss Law)。由于 $\chi \gg 1$, $C \gg 1$, 式中的常数 1 可以忽略不计。当 T 接近 T_C 时, ε 趋于无穷大。实际上, 由于受晶体中杂质、缺陷、电导等因素的影响, 介电常数 ε 在 $T = T_C$ 仅能达到某一有限极大值 ε_{max} 。因此, 通常把 ε_{max} 所对应的温度取为铁电相变温度 T_C 。此外, 几乎所有铁电晶体都存在热滞后效应, 在升温过程与降温过程所测出的 T_C 不一致, 一般取升温过程的 ε_{max} 温度作为 T_C 。

介电常数是二阶张量, 与测量方向有关。对大多数铁电晶体来说, 介电常数在 T_C 附近发生显著异常的方向 P_S 方向, 即铁电轴方向, 其他方向相对较弱。对于 BSNN 晶体, 其铁电轴为 $\langle 001 \rangle$ (c 轴), 其二阶张量的两个非零独立分量是 ε_{11} ($\varepsilon_{22} = \varepsilon_{11}$) 和 ε_{33} 。

在介电常数测量以前, 首先把 BSNN 晶体加工成厚度均匀的规则薄片, 然后在两面烧银制备电极以保证电极牢固且导电性好。晶体样品此时相当于一个平行板电容器。利用电容电桥可以测出它的电容量 C , 并根据下式计算出 ε :

$$\varepsilon = \frac{d}{\varepsilon_0 S} \times C = 1.129 \times 10^{14} \frac{d}{S} \times C \quad (4-7)$$

式中 d 为样品厚度(mm), S 为样品的电极面积(mm^2), C 为电容(F)。测量样品为 $3 \times 4.01 \times 0.47 \text{mm}$ 的 a 片和 $3.01 \times 3.55 \times 0.45 \text{mm}$ 的 c 片。介电常数是在 HP 公司生产的阻抗分析仪 (HP4192A Impedance Analyzer) 上测量的。样品在高温下的温度由炉膛内靠近样品的热电偶测定, 最高炉温 350°C 。低温系统是 Apc 公司的氮制冷系统, 其工作温度范围为 $10\text{k} - 300\text{k}$ (控温精度为 $\pm 0.1\text{k}$)。此时使用智能温控仪控温。测量了在 $100^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$ 温度范围内 BSNN70 晶体的介电频谱图, 测量频率分别为 1kHz , 10kHz , 100kHz 和 1MHz 。

图 4.6 到图 4.8 分别为 BSNN70 晶体的 a 片, b 片和 c 片的介电频谱图。由 a, b, c 三者的介电频谱可以看出 BSNN 晶体有显著的各向异性。在图 4.6 和图 4.7 中, 介电常数峰值对应的温度, 即居里温度 T_c ,

分别为 189.2℃ 和 184.5℃。当频率从 1k 逐渐增加到 1MHz 的时候，介电常数所对应的峰值温度没有发生飘移。但是 a 片和 b 片介电常数峰不是尖锐的峰，而是一个相对平缓且宽的峰。而对于 c 片样品来说，由图 4.8 可知，当频率从 1kHz 增加到 1MHz 时，介电常数的峰值由 185.7℃ 增加到 188.5℃。并且随着频率的增加，介电常数逐渐减少，峰逐渐变宽，即弥散性增加。C 片在居里点附近的介电常数大约是 a 片和 b 片的 70 倍。这些特点都可以看出，BSNN 晶体是一种弛豫铁电体，这种弛豫行为导致了晶体的严重的各向异性。

弛豫铁电体与普通铁电体不同，它呈现以下一些特点：1、相变不是发生于一个温度点（居里点），而是发生于一个温度范围（居里区），因而电容率温度特性不显示尖锐的峰，而呈现出相当宽的平缓的峰，见图 4.6 至图 4.8 所示。2、电容率呈现极大值的温度随测量频率的升高而升高。3、电容率与温度的关系不符合居里-外斯定律而可表示为：

$$\frac{1}{\varepsilon} \propto (T - T_m)^{-\gamma} \quad (4-8)$$

其中 $1 \leq \gamma \leq 2$ ， T_m 是电容率实部呈峰值的温度；在相变温度以上介电常数与温度的关系可表示为

$$\frac{1}{\varepsilon_r} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{1}{C} (T - T_m)^{-\gamma}$$

这里 C 叫类居里常数， ε_m 为 T_m 处的介电常数。

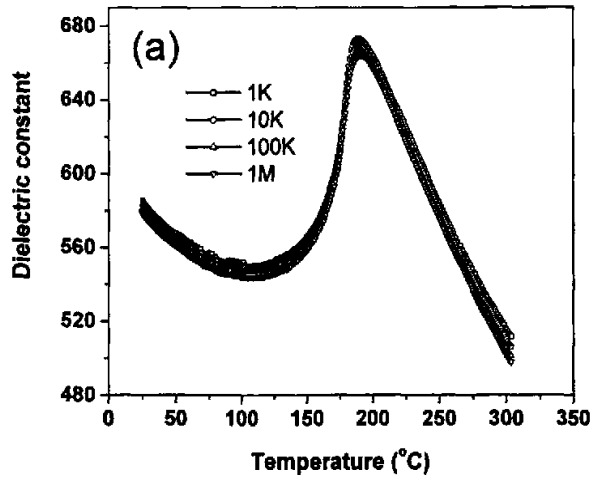


图 4.6 1kHz, 10 kHz, 100 kHz 和 1MHz 频率下 BSNN70 晶体 a 片的相对介电常数随温度的变化

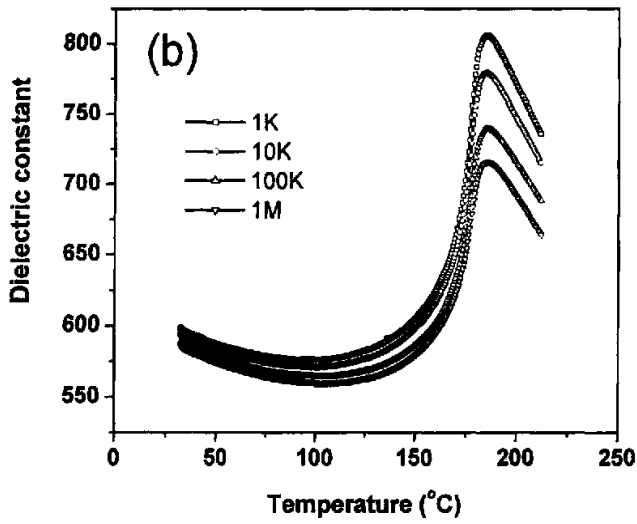


图 4.7 1kHz, 10 kHz, 100 kHz 和 1MHz 频率下 BSNN70 晶体 b 片的相对介电常数随温度的变化

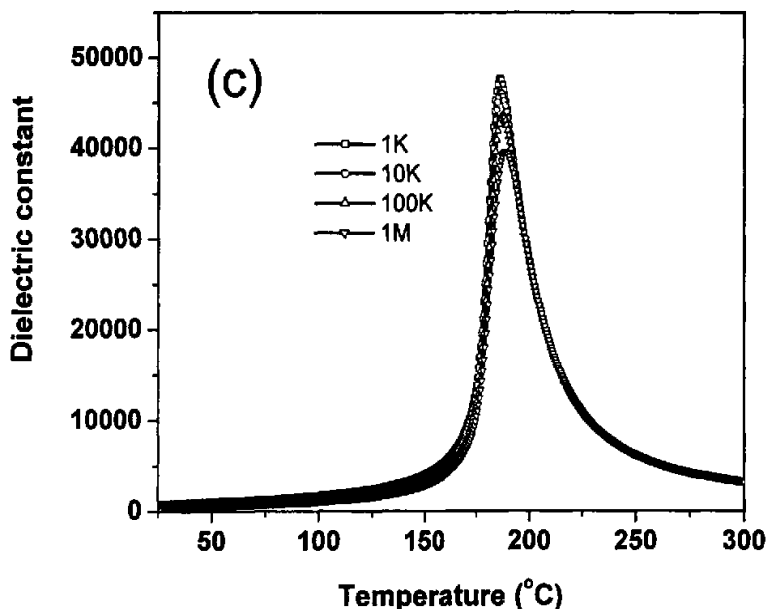


图 4.8 1kHz, 10 kHz, 100 kHz 和 1MHz 频率下 BSNN70 晶体 c 片的相对介电常数随温度的变化

BSNN70 晶体沿极轴 c 轴的介电常数为一个很大的峰，其居里点在 184.5°C 到 189.2°C，从 DSC 曲线可以看到居里温度为 186.7°C。居里温度比 SBN 晶体 ($T_c \sim 70^\circ\text{C}$) 高 117°C，甚至高于 KNSBN 晶体 ($T_c \sim 150^\circ\text{C}$)，因此在室温下 BSNN 晶体的很多性质很稳定。同时，[001] 方向的 BSNN 晶体在居里点处的介电常数 ($\sim 5 \times 10^4$) 大于 SBN 晶体的介电常数值 (3.3×10^4)。BSNN 晶体在相变温度处的频率弥散性，是由大于 T_{\dots} 时的无规场作用和小于 T_{\dots} 时的畴壁的缓慢移动引起的。从结晶学的观点，BSNN 是 SBN 和 BNN 的固溶体，在 BNN 晶体中，所有的四边形和五边形空隙全被 Na^+ 和 Ba^{2+} 离子所占据。然而，在 SBN 晶体系统中， Sr^+ 和 Ba^{2+} 离子无规则排布，仍然有 1/6 的空隙还空着。因此 BNN 晶体具有很高的居里温度（约为 580°C）。但是，SBN 晶体的居里温度取决于 Sr-Ba 之间的比例，相同的 Sr/Ba 比，随着 Na^+ 离子的增加，SBN 晶体的居里温度增加。即随着 Na^+ 离子的增加，BSNN 晶体的居里温度也在不断的增加。

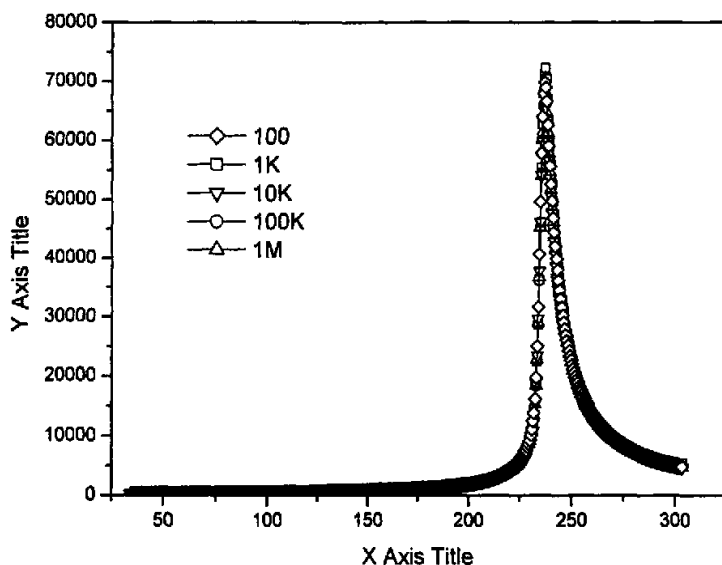


图 4.9 1kHz, 10 kHz, 100 kHz 和 1MHz 频率下 BSNN50 晶体 c 片的相对介电常数随温度的变化

对于 BSNN50 晶体 c 片的介电行为如图 4.9 所示。BSNN50 晶体的居里温度为 246℃。由图 4.8 和图 4.9 可知，BSNN50 晶体的介电峰在居里温度处的弥散性不明显，随频率的升高，介电常数下降趋势不如 BSNN70，因此随着 Sr 含量的增加，BSNN 晶体得 T_c 逐渐变小，且弥散性增加，频率色散现象逐渐增加，BSNN50 单晶中几乎不存在频率色散的现象。

4.4.3 $(Ba_{1-x}Sr_x)_2NaNb_5O_{15}$ 晶体的压电性质

压电效应是 1880 年由 P. 居里和 J. 居里兄弟在石英晶体上首先发现的。它反映了压电晶体的弹性性能与介电性能之间的相互耦合。当某些电介质晶体在外力作用下发生形变时，在它的某些相应的表面要产生异号电荷。这种没有电场作用，只是由于形变而产生电极化的现象称为正压电效应，具有压电效应的晶体叫做压电晶体。

晶体的弹性指的是当外力解除后晶体能消除形变恢复原状的性质。在外力的作用下，晶体可能发生两种变化，一种是位置的变化，即晶体发生刚性平移或转动；另一种是形变，即晶体发生体积和形状的变化，亦即晶体中质点的相对位置发生变化，晶体发生形变的同时，在晶体中将产生与形变相关的内力。通常晶体的形变用应变张量来描述，晶体中的内力用应力来描述。

室温下，BSNN 晶体属正交晶系， $mm2$ 点群。因此具有 17 个独立的材料常数：9 个弹性常数，5 个压电常数以及 3 个介电常数。因此只要测出这些常数，就可以得到全套的常数矩阵。对于任意方位切割的压电晶体，利用垂直和平行于晶轴表面的交变电场，通常可激发共三个系列的厚度振动模式。其中垂直场可激发纵效应厚度切变（或伸缩）振动模式系列，而平行场可激发两个系列的横效应厚度切变振动模式。为了确定这些常数，我们用超声法和谐振法对晶体进行了测量。在用超声法测量中，我们用了两种尺寸的样品，一种是立方体或者平行于 (100), (010), (001) 面的晶片，另一种是平行于 (110) 面的厚片子。通过这两种晶片的测量，可以得到 12 个独立的速率 (v)。弹性常数与速率的关系如下^[14]：

沿 [100] 方向，

$$\text{径向波： } \rho V^2 = C_{11}^E \quad (4-9)$$

$$\text{沿 [010] 方向的切偏振波： } \rho V^2 = C_{66}^E \quad (4-10)$$

$$\text{沿 [001] 方向的切偏振波： } \rho V^2 = C_{55}^D \quad (4-11)$$

沿 [010] 方向：

$$\text{径向波： } \rho V^2 = C_{22}^E \quad (4-12)$$

$$\text{沿 [100] 方向的切偏振波： } \rho V^2 = C_{66}^E \quad (4-13)$$

$$\text{沿 [001] 方向的切偏振波： } \rho V^2 = C_{44}^D \quad (4-14)$$

沿 [001] 方向：

$$\text{径向波： } \rho V^2 = C_{55}^E \quad (4-15)$$

$$\text{沿 [100] 方向的切偏振波： } \rho V^2 = C_{66}^E \quad (4-16)$$

$$\text{沿 [010] 方向的切偏振波： } \rho V^2 = C_{44}^E \quad (4-17)$$

沿 [110] 方向：

$$\text{准径向波: } 4\rho V^2 = G + H + \sqrt{(G-H)^2 + 4I^2} \quad (4-18)$$

$$\text{准切向波: } 4\rho V^2 = G + H - \sqrt{(G-H)^2 + 4I^2} \quad (4-19)$$

$$\text{沿 } [001] \text{ 方向的切偏振波: } 2\rho V^2 = C_{55}^E + C_{44}^E + (e_{15} + e_{24})^2 / \epsilon^E \quad (4-20)$$

其中 ρ 晶体的材料密度, $G = C_{11}^E + C_{66}^E$; $H = C_{22}^E + C_{66}^E$; $I = C_{12}^E + C_{66}^E$; $\epsilon^E = (\epsilon_{11}^S + \epsilon_{22}^S) / 2$, C^D 和 C^E 分别为电学开路和短路条件下的弹性刚度常数;

由上述关系式可以确定弹性常数 $C_{11}^E, C_{22}^E, C_{33}^D, C_{44}^E, C_{55}^E, C_{66}^E, C_{12}^E, C_{44}^D, C_{55}^D$ 的数值。

在谐振法测量中, 我们准备了四个样品: $\langle 001 \rangle$ 方向的标准片, 尺寸为 $5 \times 5 \times 5 \text{mm}^3$ (测量 k_t), $\langle 001 \rangle$ 方向的棒形尺寸为 $5 \times 5 \times 10 \text{mm}^3$ (测量 k_{33}), $\langle 100 \rangle$ 方向的棒形尺寸为 $10 \times 5 \times 5 \text{mm}^3$ (测量 k_{31}) 和 $\langle 010 \rangle$ 方向的棒形尺寸为 $5 \times 10 \times 5 \text{mm}^3$ (测量 k_{32})。通过测量谐振和反谐振频率, 可以得到弹性柔顺系数 $S_{11}^E, S_{22}^E, S_{33}^E, S_{33}^D$; 弹性刚度系数 C_{33}^E ; 以及机电耦合系数 $k_t, k_{33}, k_{31}, k_{32}$ 。

对于对称性为 $\text{mm}2$ (或 4mm) 材料, S_{44}^E, S_{55}^E 和 S_{66}^E 分别等于 $1/C_{44}^E,$

$1/C_{55}^E$ 和 $1/C_{66}^E$ 。因此可以从 9 个独立的弹性系数中得到。在剩余的 6 个

弹性刚度系数和 6 个弹性柔顺系数中, $C_{11}^E, C_{22}^E, C_{33}^E, C_{12}^E$ 以及 $S_{11}^E, S_{22}^E, S_{33}^E$ 通过实验测得。其它的如: $C_{13}^E, C_{23}^E, S_{12}^E, S_{13}^E, S_{23}^E$ 可以通过相关的转换公式得到。 C_{12}^E 通过沿 $[110]$ 方向的超声法测定的。

测量自由介电常数的信号频率是低频 (1kHz)。对于压电应变常数 $d_{33}, d_{31}, d_{32}, d_{15}, d_{24}$, 可以由实验所得到的机电耦合系数 $k_{33}, k_{31}, k_{32}, k_{15}, k_{24}$ 计算得到。压电应力常数 $e_{33}, e_{31}, e_{32}, e_{15}, e_{24}$ 可以通过转换公式得到。通过以上试验我们可以确定材料所有的独立的参数。

晶体在室温下加 $800-1000 \text{V/mm}$ 的电场进行极化。用传统的脉冲回波法测量超声速率。测量设备包括脉冲接收器 (Panametrics

5900PR), 数字示波器 (Tek TDS 460A)。利用 Agilent 4294A 阻抗分析仪测量各试样的谐振频率和电容率。测得的弹性、压电、介电参数如表 4.2, 表 4.3 和表 4.4 所示^[14]。

表 4.2 BSNN 晶体的弹性刚度系数和柔顺系数

$c^E(10^{11} N/m^2)$	SBNN70	SBNN30	$s^E(10^{-12} m^2/N)$	SBNN70	SBNN30
11	2.268	2.44	11	34.46	5.33
22	2.267	2.44	22	34.46	5.33
33	1.86	1.56	33	8.301	8.04
12	2.12	1.02	12	-30.94	-1.71
13	1.198(9)	0.74	13	-2.28	-1.72
23	1.198(4)	0.74	23	-2.26	-1.72
44	0.607	0.65	44	16.46	15.44
55	0.607	0.65	55	16.46	15.44
66	0.71	0.73	66	14.08	13.70

由表 4.2 至表 4.4 可知, C_{11}^E 和 C_{22}^E , C_{44}^E 和 C_{55}^E 存在差别, 由于缺少有效的电容率测量数据, C_{44}^E 和 C_{55}^E 用超声技术不容易察觉。这是因为 BSNN 晶体具有微弱的正交结构, 也被人们称之为赝四方结构。BSNN70 和 BSNN30 的 ϵ_{11} , ϵ_{22} 和 d_{15} 分别大于 ϵ_{33} 和 d_{33} 的值。BSNN70 的 ϵ_{33} 和 d_{33} 值大于 BSNN30 的值。这表明在具有 MPB 组成附近的晶体的介电、压电性能都有很大的提高。表 4.5 中列出的是一些非铅钙钛矿结构的压电、介电和机电耦合系数。我们可以看出铌青铜结构铁电体的压电介电性能比钙钛矿铁电体的性能(除 $BaTiO_3$)优越。虽然 $BaTiO_3$ 具有更大的压电系数, 但是其相变温度低于 BSNN 晶体的相变温度, 因此, BSNN 晶体比 $BaTiO_3$ 晶体具有更高的温度实

用性。这也预示着 BSNN 晶体是一种良好的非铅压电材料。

表 4.4 BSNN 晶体的介电性能

	k_{33}	k_{31}	k_{32}	k_{15}	k_{24}	k_t	(g/cm ³)
SBNN70	0.51	0.12	0.14	0.31	0.31	0.26	5.1
SBNN30	0.57	0.17	0.17	0.30	0.30	0.52	5.3

表 4.3 BSNN 晶体的压电性能

$d(10^{-12}C/N)$	SBNN70	SBNN30	$e(C/m^2)$	SBNN70	SBNN30
15	91.36	67.30	15	5.50	4.36
24	90.55	67.30	24	5.55	4.36
31	-32.35	-12.40	31	-7.12	-0.38
32	-37.36	-12.40	32	-7.2	-0.38
33	68	53	33	4.23	6.43
ϵ^T			ϵ^S		
11	590	380	11	533	347
22	567	380	22	511	347
33	240	121	33	151	82.3

在实验中，我们还发现极化过程对晶体的介电性能有很大的影响。非极化的 BSNN70 和 BSNN30 晶体的介电常数为 $\epsilon_{33}=595$ 和 176。极化以后，相应的介电常数分别变为 $\epsilon_{33}=240$ (BSNN70) 和 $\epsilon_{33}=128$ (BSNN30)。在 (001) 方向上的介电性能小于 (100) 或 (010) 方向的介电性能。介电常数 ϵ_{33} 的降低是由于 BSNN 晶体存在 90° 畴，极化过程中，限制了 90° 畴壁移动，从而造成介电常数的降低。同时我们还发现，BSNN 晶体很难极化，对以后的性质研究，还需要进一

步解决极化方法。

表 4.5 钨青铜结构晶体和钙钛矿型晶体的性能比较

Constant	Tungsten bronze family			Perovskite family			
	BSNN70	BSNN30	SBN ^(a)	LiNbO ₃ ^(b)	KNbO ₃ ^(c)	LiTaO ₃ ^(b)	BaTiO ₃ ^(d)
$d_{33}(10^{-12}\text{m}^2/N)$	68	53	130	6	29.3	8	85.6
e^r_{33}/e_0	240	121	880	30	44	45	169
$k_{33}(\%)$	51	57	47.5	16	57	19	56
$e_{33}(C/m^2)$	4.14	6.43	12	1.3	4.4	1.9	3.66
e^s_{33}/e_0	151.5	82	633	29	24	43	114
$k_t(\%)$	52	26	44	16	43	18	27

(a) Ceramic, after Shrout et.al [15]

(b) After Warner et.al [16]

(c) After Zgonik et.al [17]

(d) Crystal [18]

§ 4.5 本章小结

利用 Czochralski 提拉法，中频电源加热，使用铂金坩埚在大气气氛下生长出了高质量的 BSNN 晶体。通过控制合适的生长温度梯度和合适的转速/提拉比，可以在 1.0-3.0 的拉速范围内获得高质量的单晶。

我们生长的 BSNN 晶体的 x 射线粉末衍射可知当 $x=0.6$ 时，存在准同型相界 MPB，即由正交相转变为四方相。得到了 BSNN 晶体的晶胞参数。DSC 实验确定该晶体的熔点为 1436°C 。X 荧光光谱分析可知 BSNN 晶体存在着一定的成分分凝，随着 Sr^{2+} 的含量的增加，晶体中 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ 的摩尔比逐渐增加。

BSNN 晶体从顺电相进入到铁电相时。所有的原子沿正 C 轴方向移动，导致晶体内部应力过大，从而引起晶体的开裂。BSNN 晶体(001)

面具有高点阵密度的原子堆积，在该平面内原子间键强较强，而垂直于该平面的键强则较弱。因此，晶体很容易沿(001)面发生解理。BSNN晶体是非同成分生长的固溶体晶体，在晶体生长过程中，在生长方向上在一定程度上存在成分的不均匀性。化学成分的不均匀必然导致晶格畸变，因此，晶体内部产生了额外的应力，容易产生开裂。

BSNN晶体的截至波长为353nm，晶体在353nm—1000nm保持很高的透过率(>70%)。BSNN晶体在632.8nm处折射因子减为2.004，远小于SBN晶体的2.3117。

BSNN晶体的a片、b片和c片的介电频谱图可以看出，BSNN晶体有显著的各向异性。BSNN晶体的居里温度随频率的变化，没有发生飘移。但是a片和b片的介电常数峰在居里点附近不是尖锐的峰，表现出一定的驰豫性。是一种驰豫铁电体。C片在居里点附近的介电常数大约是a片和b片的70倍。其居里温度随Na⁺离子的加入，而明显高于SBN晶体的居里温度。

测定了BSNN晶体的介电、压电以及弹性常数，与部分钙钛矿结构的非铅铁电体相比，BSNN晶体的压电性能有很大的优越性，BSNN晶体的居里温度比BaTiO₃晶体的高，因此对温度的实用性强。极化过程对晶体的介电性能有很大的影响，这是因为极化过程使晶体中存在的90°畴壁运动受到阻碍引起的。BSNN晶体的压电性能优越，是一种优良的非铅铁电电压电材料。

参考文献

- [1] 许煜寰等编《铁电与压电材料》，科学出版社，1978年。
- [2] [美]B.贾菲等著，林声和译《压电陶瓷》，科学出版社，1979年。
- [3] R.R.Neurgaonkar, W.K.Cory J.R.Oliver, Prog. in photorefractive tungsten bronze crystals, J.Opt.Soc.Am.B. , 1986, Vol13, pp.274-282.
- [4] R.R.Neurgaonkar, W.K.Cory and J.R.Oliver, Growth and ferroelectric properties of tungsten bronze BSKNN single crystals, J.Cryst.Growth,

1987, Vol84, pp.629-637.

[5] R.R.Neurgaonkar, W.K.Cory, et.al, Development of photorefraction properties in the tungsten bronze family crystals, Opt. Engineering, 1987,26:392.

[6] J.R.Oliver, R.R.Neurgaonkar and G.L.Shoop. In Proc 6th IEEE (ISAF) 1986:485.

[7] J.R.Oliver, R.R.Neurgaonkar and L.T.Cross, Ferroelectric properties of tungsten bronze morphotropic phase boundary systems, J.Am.Ceram.Soc., 1989,vol 72,No.2,pp.202-211

[8] R.R.Neurgaonkar, W.W.Ho, W.K.Cory, W.F.Hall and L.E.Cross, Low and high frequency dielectric properties of ferroelectric tungsten bronze $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ crystals, Ferroelectrics,184 Vol.51,pp.185-191

[9] R.R.Neurgaonkar, J.R.Oliver and L.T.Cross, Ferroelectric properties of tetragonal tungsten single crystals, Ferroelectrics,1984, Vol.56,pp31-36

[10] Michel Ferriol, Universite de Metz, Crystal growth and structure of pure and rare-earth doped barium sodium niobate (BNN), Prog. Crystal Growth and Charact. 2001, Vol 43,pp.221-244

[11] M.Kimura, T.Minamikawa, A.Ando, Temperature Characteristics Of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ Ceramics, Jpn. J. Appl. Phys., 1997, Vol. 36, pp. 6051-6054.

[12] 仪修杰, 陈焕鑫, 程振祥等, 具有准同型相界(MPB)组成的化合物 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 的晶体生长及性质研究, 人工晶体学报, 2004, Vol.33,No.3, pp.339-342

[13] B.Yang, F.Li, J.P.Han, X.J.Yi, H.L.W.Chan,H.C.Chen and W.W.Cao, Structural,dielectric and optical properties of barium strontium sodium niobate $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ single crystals,

J.Phys.D:Appl.Phys., 2004,Vol.37,pp.921-924

[14] Wenhua.Jiang, Wenwu Cao,Xiujie Yi and Huanchu Chen,The elastic and piezoelectric properties of tungsten bronze ferroelectric crystals $(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ and $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, J. Appl. Phys., 2005,

Vol. 97. No. 1

[15] T.R.Shrout, L.E.Cross, P.Moses,et.al.,Proceedings of 1980 IEEE Ultrason Symposium,1980(unpublished),p.414

[16] A.W.Warnar, M.Onoe, and G.A.Coquin, J.Acoust.Soc.Am., 1967, Vol.42,p.1223

[17]M.Zgonik,R.Schlessler,I.Biaggio,E.Voit,J.Appl.Phys., 1993,Vol.74,

[18]K.H.Hellwege,Landolt-Bornstein,Neumerical Data and Functional Relationship in Science and Technology ,Group III Vol.No.1 (Springer,New York ,1987)

第五章 总结与展望

§ 5.1 结论

本论文主要在以下三个方面进行了研究，(1)针对采用非铅铁电压电材料取代含铅铁电体以及目前大多非铅铁电陶瓷材料性能未能达到取代的要求。我们开展了具有高居里点的非铅铁电 $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 晶体的制备方法及其宏观物理性质的探索性研究。(2)对其介电、铁电性能进行了研究，其铁电压电性能优于目前的非铅铁电压电陶瓷材料，为我们去寻找可替代铅基铁电体的材料提供了保证。(3)对具有准同型相界的钨青铜结构的 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 晶体进行了生长及其介电、铁电性能及光学性能的研究，其压电性能优于目前常用的非铅压电晶体材料，是非铅铁电压电材料的一种选择。

具体开展的工作及取得的研究结果总结如下：

1、 利用 $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{K}_2\text{CO}_3$ 作为自助熔剂，将原有的助熔剂单晶炉行改造，在固液界面籽晶附近通入室温下的工业氧，即采用改进了的顶部籽晶法(顶部风冷籽晶法)，控制合适的生长温度梯度和合适的转速-提拉速度比，从熔体中生长出了尺寸为 $20\times 20\times 10\text{mm}^3$ 的 BNTK 单晶。XRD 分析结果表明，BNTK 晶体具有纯的钙钛矿结构。随着钾掺杂浓度的不断增加，晶体的结构由三方相变为四方相结构，即有准同型相界(MPB)的存在，其 MPB 组成为 $x=0.15-0.20$ ，这与文献报道的 BNTK 陶瓷的结果一致。DSC 分析表明，BNTK 晶体在 342.33°C 和 574.67°C 存在两个吸热峰，对应于晶体的两个相变峰。这与纯的 NBT 晶体结果一致，从而也说明了 BNTK15 具有三方相结构。BNTK 晶体的熔点在 1279.7°C ，在 600°C 以上，具有很好的热稳定性。

2、 分析了晶体中存在的缺陷。BNTK 晶体中主要存在的缺陷包括包裹体、裂纹及晶体成分的不均匀性。研究结果表明，造成晶体缺陷的因素主要包括物质条件，温度分布和温度波动，生长速度及分凝和组分过冷四个方面。通过改善物质条件(如生长设备、籽晶缺陷等)；通过控制晶体生长时炉子的温场，控制晶体生长的转速-拉速比，以

保持较平坦的界面形态、合适的温度梯度，可以减少或消除包裹体及晶体的开裂。通过优化晶体生长速度和固液界面的温度梯度的相互匹配关系可以有效的控制过冷度的问题，但是成分分凝现象无法通过热力学条件的控制而得到消除。

3、通过对 BNTK 晶体的介电温谱、频谱的测量，研究结果表明，BNTK15 和 BNTK25 的介电温谱与文献报道的陶瓷的一致，在低温下（250℃）存在介电反常现象，且在低温介电反常温度以下的介电温谱呈现出驰豫型铁电体的特征。而在高温（350℃左右）也存在介电反常的现象。在此温度下，存在着频率色散的现象，不同于驰豫型铁电体。随着钾含量的增加，晶体的相对介电常数逐渐减小。由晶体的介电行为还发现，由于晶体结构的特殊性，其附加内电场与外加电场的相互作用，使晶体的介电常数要远远大于同组分陶瓷的介电常数。由于存在高温下具有很强的离子电导，对晶体的介电行为影响特别大。低频下介电损耗随温度的增加而显著的增加。随着钾掺杂浓度的不断增加，其介电行为表示出来的驰豫型为离子电导所引起来的，为电导驰豫。由于晶体中的漏电流特别大，因此得到的电滞回线并不完善。

4、 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ 晶体具有优良的铁电性能，其压电性能指标远远超过同组分的 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷。因此有望在大功率压电换能器方面获得应用。由压电常数随组成的变化曲线可知，其 MPB 组成在 $x=0.20$ 左右，这与 XRD 分析的一致。然而，由于晶体质量的原因，同一晶片中的压电常数 d_{33} 不均匀，且随着时间的推移，压电常数 d_{33} 有一定程度的老化现象。这些将严重制约着材料的应用。

5、在测量 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ 晶体的压电常数 d_{33} 时，在 $\langle 001 \rangle$ 方向加电场极化时，晶体在 $\langle 100 \rangle$ 方向上有很大的压电常数 d_{33} 出现，这种反常的现象，或许是因为晶体中存在 90° 畴的原因，在施加电场的过程中， 90° 畴产生一定程度的转向，从而造成在 $\langle 100 \rangle$ 方向的压电常数 d_{33} 剧增。我们可以通过控制畴的向来寻找高压电性能的材料。

6、利用 Czochralski 提拉法，中频电源加热，使用铂金坩埚在大气气氛下生长出了高质量的 BSNN 晶体。通过控制合适的生长温度梯度和合适的转速/提拉比，可以在 1.0-3.0 的拉速范围内获得高质量的单

晶。

我们生长的 BSNN 晶体的 x 射线粉末衍射可知当 $x=0.6$ 时，存在准同型相界 MPB，即由正交相转变为四方相。DSC 实验确定该晶体的熔点为 1436°C 。X 荧光光谱分析可知 BSNN 晶体存在着一定的成分分凝，随着 Sr^{2+} 的含量的增加，晶体中 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ 的摩尔比逐渐增加。

BSNN 晶体是非同成分生长的固溶体晶体，在晶体生长过程中，在生长方向上在一定程度上存在成分的不均匀性。化学成分的不均匀必然导致晶格畸变，因此，晶体内部产生了额外的应力，容易产生开裂。

BSNN 晶体的截至波长为 353nm ，晶体在 $353\text{nm}-1000\text{nm}$ 保持很高的透过率 ($>70\%$)。BSNN 晶体在 632.8nm 处折射因子减为 2.004 ，远小于 SBN 晶体的 2.3117 。

BSNN 晶体的 a 片、b 片和 c 片的介电频谱图可以看出，BSNN 晶体有显著的各向异性。BSNN 晶体的居里温度随频率的变化，没有发生飘移。但是 a 片和 b 片的介电常数峰在居里点附近不是尖锐的峰，表现出一定的弛豫性。是一种弛豫铁电体。C 片在居里点附近的介电常数大约是 a 片和 b 片的 70 倍。其居里温度随 Na^+ 离子的加入，而明显高于 SBN 晶体的居里温度。

测定了 BSNN 晶体的介电、压电以及弹性常数，与部分钙钛矿结构的非铅铁电体相比，BSNN 晶体的压电性能有很大的优越性，BSNN 晶体的居里温度比 BaTiO_3 晶体的高，因此对温度的实用性强。极化过程对晶体的介电性能有很大的影响，这是因为极化过程使晶体中存在的 90° 畴壁运动受到阻碍引起的。BSNN 晶体的压电性能优越，是一种优良的非铅铁电电压电材料。

§ 5.2 本论文的主要创新点

- 1、 生长工艺创新。将生长炉进行改造，在原有的顶部籽晶法基础上，我们用浮标式氧气流量计控制氧气的流量，在晶体生长的固液界面产生一定的过冷度，并产生合适的温场。我们称之为顶部风冷籽晶法。
- 2、 首次运用顶部风冷籽晶法生长出了完整性好，透明的非铅铁电

$\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ 单晶，尺寸可达 $20 \times 20 \times 10 \text{mm}^3$ 。

3、首次进行了晶体的介电行为的测量，其介电行为具有传统铁电体弛豫型铁电体的双重特性。而随着钾掺杂量的不断增加，其介电行为表现为电导弛豫的特征。

4、晶体的结构进行了分析，随着钾含量的不断增加，其结构由三方转变为四方，其准同型相界组成为 $x=0.16-0.20$ 。

5、观察到晶体中 90° 畴的存在。通过实验得到晶体的熔点及在 340°C 和 560°C 附近存在两个相变。

6、首次对晶体的压电性能进行了测量。其压电性能远远大于同组分的 BNTK 陶瓷，有希望实现非铅铁电体取代含铅铁电体的要求。并且随着钾的掺入，其矫顽场降低，使晶体易于极化。

7、发现在 BNTK 晶体的非极化方向上存在极大的压电性能，可以运用人造畴工程技术对晶体进行处理，得到压电性能更优的晶体。

§ 5.3 需进一步探讨的问题

1、由于晶体生长过程中，晶体中还存在一定的包裹体，开裂，不均匀能缺陷，在今后的工作中，应完善晶体生长的条件，从而获得质量完美的非铅铁电体材料。

2、BNTK 晶体的相变行为非常复杂，今后将运用激光拉曼、中子散射等手段进一步揭示其相变特征。

3、晶体的压电性能不均匀，还存在老化的现象，如何克服晶体的性能不均匀性还需要深入研究。

4、运用人造畴工程技术，来改善晶体的压电性能，这部分工作正在进行。

5、在钛酸铋钠体系中进行其它离子的掺杂，寻找性能更优，能够实用化的非铅铁电电压电晶体材料。

致 谢

本论文是在导师韩建儒教授和陈焕章教授的精心安排和指导下进行的，衷心感谢两位导师三年来对作者学业上的精心指导和生活上的关心爱护。两位老师学识渊博、治学严谨、胸怀坦荡、淡泊名利。他们诲人不倦的精神和求实奉献的科学态度使作者受益匪浅。在学术上和做人上，两位老师都是我学习的榜样。

感谢魏铭老师和李次然教授给予作者工作和生活上的照顾。感谢于锡玲教授几年来对作者的关心和爱护。

感谢晶体所于晓强教授、张吉果教授、吴拥中博士在晶体光学测量方面提供的帮助。感谢王从先高工在仪器维修方面给予的帮助。感谢尹鑫高工在测量铁电性能方面提供的帮助。感谢于文涛高工在 X-射线计算方面提供的方便。感谢祝莉高工在晶体生长方面给予的帮助。感谢袁多荣教授、刘宏教授、张怀金教授给予的帮助。

衷心感谢师兄张树君博士、程振祥博士和师姐王燕博士对作者的无私帮助。感谢苏静博士给予的帮助

感谢山东大学材料科学与工程学院的张君燕高工在晶体热学性质测量方面的给予的帮助。感谢山东大学物理与微电子学院的钟维烈教授、张沛霖教授、赵明磊博士在铁电、介电测量方面给予的无私帮助。

感谢美国宾西法尼亚州立大学曹文武教授三年来对作者的关心与帮助。感谢香港城市大学材料科学系的杨彬博士及美国宾西法尼亚州立大学张瑞博士在晶体铁电性能测量方面给予的帮助。

感谢资料室陈国英老师在查阅文献方面提供的方便。感谢办公室、复印室的赵延文等老师为作者的工作提供的方便。

感谢陈文澜、许贵宝、魏学成、杨长红、马广鹏、翟剑庞、姜付义、杨冬梅、谷胜利、杜伟等所有同学对作者的关心和帮助。

感谢我的妻子和父母对我工作的支持、理解和生活上的关心、照顾。

在此向所有关心、帮助过我的人们表示衷心感谢。

博士期间发表的论文及成果

- 1、 Xiujie Yi, Huanchu Chen, Wenwu Cao, Minglei Zhao, Dongmei Yang, Guangpeng Ma, Changhong Yang, Jianru Han, "Flux growth and characterization of lead-free piezoelectric single crystal $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}]\text{TiO}_3$ ", Journal of Crystal Growth. 2005 (in press)
- 2、 Xiujie Yi, Huanchu Chen, Jianpang Zhai, Bing Yang, Wenwu Cao, Changhong Yang, Jianru Han, "Growth and properties of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ crystals" .Material Letters.(2005) (Accepted)
- 3、 X.J.Yi, M.L.Zhao, H.C.Chen, W.W.Cao, D.M.Yang, J.R.Han, "Crystal Growth and electric peoperties of Lead-free piezoelectric material $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ " . Materials Science and Engineering B.(2005)(Accepted)
- 4、 仪修杰, 陈焕鑫, 程振祥, 韩建儒, 曹文武, 翟剑庞, 杨长红, 姜付义, "具有准同型相界(MPB)组成的化合物 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 的晶体生长及性质研究", 《人工晶体学报》, 33, 3 (2004) 339-342
- 5、 仪修杰, 陈焕鑫, 马广鹏, 翟剑庞, 杨长红, 韩建儒, "新型无铅压电单晶 BNTK 的生长与性能研究", 中国晶体学会第三届学术年会, (2004)
- 6、 Z.X.Cheng, X.J.Yi, J.R.Han, H.C.Chen, X.L.Wang, H.K.Liu, S.X.Dou, F.Song, H.C.Guo, "Up-conversion luminescence of ytterbium and thulium co-doped potassium yttrium double tungstate crystal", Cryst.Res.Technol., 37,12(2002) 1318-1324
- 7、 Zhen-Xiang Cheng, Shujun Zhang, Xiujie Yi, Feng Chen, Jianru Han, Huanchu Chen, "Analysis of optical waveguide formation in $\text{Er}:\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ crystal by MeV He^+ ion implantation", Optics Communications, 201,(2002) 55-59

- 8、 Wenhua Jiang, Wenwu Cao, Xiujie Yi, Huanchu Chen, “ The elastic and piezoelectric properties of tungsten bronze ferroelectric crystals $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ and $(\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ”, *Journal of Applied Physics*, 97,1(2005)
- 9、 B.Yang, F.Li, J.P.Han, X.J.Yi, H.L.W.Chan, H.C.Chen, W.W.Cao, “ Structural, dielectric and optical properties of barium strontium sodiumniobate $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ single crystals ” , *J.Phys.D:Appl.Phys.* 37(2004) 921-924
- 10、 Chang-Hong Yang, Zhuo Wang, Xiu-Feng Cheng, Xiu-Jie Yi, Guang-Peng Ma, Fu-Yi Jiang, Jian-Ru Han “Properties of $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films deposited on different substrates” *Solid State Communications* 134/7 (2005) pp. 461-464
- 11、 Ch.H. Yang, Zh. Wang, F.Y. Jiang, Y.L. Geng, B.Y. Zhu, X.J. Yi, G.P. Ma, J.R. Han. “Electrical properties of Pr-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films on Si substrate” *J. Crystal Growth.* 271/1-2 (2004) 171-175.
- 12、 Ch.H. Yang, Zh Wang, J.P.Zhai, G.P.Ma, X.Q.Sun, X.J.Yi, J.R.Han. “Properties of Nd-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films grown by metalorganic solution decomposition” *J. Crystal Growth.* 264 (2004) 312-315.
- 13、 Zhenxiang Cheng, Qingming Lu, Shujun Zhang, Junhai Liu, Xiujie Yi, Feng Song, Yongfa Kong, Jianru Han, Huanchu Chen, “ Growth and properties of $\text{NaEr}(\text{WO}_4)_2$ crystals ” , *J. Crystal Growth.* 222 (2001) 797-800.
- 14、 杨长红, 王卓, 姜付义, 翟剑庞, 仪修杰, 韩建儒, “Sol-gel 法制备掺钕钛酸铅铁电薄膜” , 《人工晶体学报》, 33,2(2004)223-226.
- 15、 杨长红, 王卓, 仪修杰, 姜付义, 翟剑庞, 马广鹏, 韩建儒, “掺钕钛酸铋薄膜的制备及主要性能的研究” , 《压电与声光》(已接受)

- 16、 连洁, 王青圃, 程兴奎, 王玉荣, 张瑞峰, 魏爱俭, 姜军, 张飒飒, 仪修杰, 陈焕矗, 韩建儒, “ $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 单晶的光学常数及吸收特性”, 《人工晶体学报》, 33,6(2004)995-998.
- 17、 程振祥, 张树君, 宋峰, 郭红沧, 仪修杰, 韩建儒, 陈焕矗, “ $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm},\text{Yb}$ 晶体的上转换发光”, 《压电与声光》, 23, 5(2001)387-390

发明专利

发明人: 仪修杰, 陈焕矗, 韩建儒, 赵明磊

发明名称: “钛酸铋钠钾系非铅铁电电压电单晶及其生长方法与设备”

专利申请号: 200510042174.5