

铟掺入对铌镁酸铅钛酸铅单晶声表面波的影响

李秀明¹, 吴广涛¹, 杨 瑞¹, 徐 权¹, 刘永皓¹, 曹丰慧¹, 张 锐²

(1. 大庆师范学院 物理与电气信息工程学院, 黑龙江 大庆 163712; 2. 哈尔滨工业大学 物理系, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘 要:近十几年, 新型弛豫铁电单晶铌镁酸铅-钛酸铅受到广泛关注。但温度稳定性稍差限制了其应用范围。为了进一步改善铌镁酸铅-钛酸铅单晶的声表面波性能, 文章利用部分波法研究了铟元素掺入对铌镁酸铅-钛酸铅晶体声表面波性能的影响。结果表明, 铟的掺入在提高晶体稳定性的同时, 部分减低了晶体的声表面波机电耦合系数, 略提高了晶体的声表面波相速度, 减小了能流角。综合来看, 其机电耦合系数仍明显高于传统压电材料, 而声表面波相速度则明显低于传统压电材料。这有利于增加声表面波器件的带宽并减小器件尺寸。因此铌铟酸铅-铌镁酸铅-钛酸铅单晶具有较优异的声表面波性能和较好的温度稳定性。

关键词:铁电体; 铌镁酸铅-钛酸铅; 铟; 声表面波

中图分类号: TN65; TN384; TM221.051

文献标识码: A

The Effect of Adding Indium on Surface Acoustic Wave Properties of Lead Magnesium Niobate-lead Titanate Crystals

LI Xiuming¹, WU Guangtao¹, YANG Rui¹, XU Quan¹, LIU Yonghao¹, CAO Fenghui¹, ZHANG Rui²

(1. College of Physics and Electrical Information Engineering, Daqing Normal University, Daqing 163712, China;

2. Dept. of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: Relaxor-based ferroelectric single crystals lead magnesium niobate-lead titanate and lead zinc niobate-lead titanate have attracted considerable attention in the past several years. But poor temperature stability limits its applications. The appropriate adding indium can effectively improve the surface acoustic wave properties of relaxor-based ferroelectric single crystals. In order to further improve surface acoustic wave performance of lead magnesium niobate-lead titanate single crystal, the effects of adding indium on surface acoustic wave properties of single crystals were preliminary studied. The surface acoustic wave properties of lead indium niobate-lead magnesium niobate-lead titanate single crystals were studied by contrasting with lead magnesium niobate-lead titanate single crystals. The results found that adding indium can be helpful to enhance the temperature stability, which depresses the surface acoustic wave performance of lead indium niobate-lead magnesium niobate-lead titanate single crystals. But overall, the surface acoustic wave propagation properties of lead indium niobate-lead magnesium niobate-lead titanate single crystals are even better than that of the traditional piezoelectric materials.

Key words: ferroelectric; lead magnesium niobate-lead titanate; indium; surface acoustic wave

0 引言

二元系的铌镁酸铅-钛酸铅单晶(PMN-PT)和铌锆酸铅-钛酸铅(PZN-PT)晶体具有令人瞩目的优异机电性能和声表面波(SAW)性能^[1-2], 在压电驱动器、超声换能器和 SAW 滤波器等设备上具有发展潜力。然而在具有优异性能的同时, PMN-PT 和 PZN-PT 晶体的压电性能易受外界条件的影响, 如

PMN-PT 晶体的居里温度为 150 °C, 三方到四方相的转变温度最低仅为 50 °C, 从而限制了器件的使用范围。

为了兼顾优异性能和稳定性, 研究者试着在二元系晶体中掺入其他元素来改善晶体性能。2002 年, Hosono 等成功地生长出新型弛豫基铁电单晶铌铟酸铅-铌镁酸铅-钛酸铅 $[(1-x-y)\text{Pb}(\text{In}_{1/2}$

收稿日期: 2014-10-02

基金项目: 黑龙江省教育厅科学技术研究基金资助项目(12523002)

作者简介: 李秀明(1980-), 女, 黑龙江大庆人, 讲师, 博士, 主要从事弛豫铁电单晶声表面波性能的研究。

$\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-y\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, 简称 PIN-PMN-PT] 三元系单晶。该晶体三方到四方相的转变温度提高到 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上。如 $[011]_c$ 方向极化的 PIN-0.49PMN-0.27PT 单晶在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 附近发生三方-正交相铁电相变, 这一性质与 PMN-0.30PT 单晶相比提高了约 $50\text{ }^\circ\text{C}$ [3]。

PIN-PMN-PT 晶体具有高居里点、高矫顽场和高压电与机电性能的特点, 可同时兼顾优异性能和稳定性 [4], 因此 PIN-PMN-PT 铁电单晶引起了广泛的关注。为了适应应用的需要, PIN-PMN-PT 晶体的生长技术也不断改进。2007 年, 美国的 Han 等利用改进的坩埚下降法生长出体积大、质量大的 PIN-PMN-PT 单晶 [5], 并成功应用于医学超声换能器中 [6]。本文计算了三元系 PIN-PMN-PT 单晶的声表面波性能, 初步讨论了 In 的掺入对 PMN-PT 单晶的 SAW 性能的影响。

1 计算方法

在本文中我们利用部分波法, 研究了 In 掺入对铌镁酸铅-钛酸铅单晶 SAW 性能的影响。计算的 Z 切型 PMN-0.33PT 晶体的 SAW 速度与 Choi KH 等的测量结果相符 [7]。

2 SAW 性能

PIN-PMN-PT 单晶的相界位于 $x=0.33$ 附近, 0.26PIN-0.46PMN-0.28PT 晶体位于准同型相界左侧。室温下为三方相结构, 自发极化方向为 $[111]_c$, 沿 $[011]_c$ 方向极化后, 单晶的宏观对称性为 $mm2$ 对称 [8]。

研究所采用的坐标系如图 1 所示。对于 Z 切型, 我们取极化方向为 x_3 轴, 沿立方体的 $[011]_c$ 方向, c 和 $[100]_c$ 方向分别为 x_1 和 x_2 轴。利用 $[011]_c$ 极化 0.26PIN-0.46PMN-0.28PT 晶体 [8]、 $[011]_c$ 极化 PMN-0.29PT 晶体 [9] 及 $[011]_c$ 极化 PZN-0.07PT [10] 晶体测量的材料参数 (见表 1)。3 种晶体室温下均为三方相结构, 且极化方向相同, 具有相同的 $mm2$ 宏观对称性。研究曲线均取自 3 种晶体的 Z 切型。

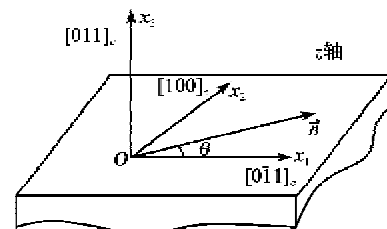


图 1 研究所采用的坐标系

表 1 单晶的材料性能

材料	$c_{11}^E / (10^{10} \text{ N/m}^2)$	$c_{12}^E / (10^{10} \text{ N/m}^2)$	$c_{13}^E / (10^{10} \text{ N/m}^2)$	$c_{22}^E / (10^{10} \text{ N/m}^2)$	$c_{23}^E / (10^{10} \text{ N/m}^2)$
$[011]_c$ 极化 0.26PIN-0.46PMN-0.28PT 单晶	19.96	12.51	7.19	13.54	11.89
$[011]_c$ 极化 PMN-0.29PT 单晶	22.9	13.5	13.0	10.9	11.3
$[011]_c$ 极化 PZN-0.07PT 单晶	13.5	14.3	12.7	18	15
材料	$c_{33}^E / (10^{10} \text{ N/m}^2)$	$c_{44}^E / (10^{10} \text{ N/m}^2)$	$c_{55}^E / (10^{10} \text{ N/m}^2)$	$c_{66}^E / (10^{10} \text{ N/m}^2)$	
$[011]_c$ 极化 0.26PIN-0.46PMN-0.28PT 单晶	14.36	6.49	0.76	4.33	
$[011]_c$ 极化 PMN-0.29PT 单晶	13.90	6.70	1.44	7.67	
$[011]_c$ 极化 PZN-0.07PT 单晶	13.10	6.47	0.34	7.1	
材料	$e_{15} / (\text{C/m}^2)$	$e_{24} / (\text{C/m}^2)$	$e_{31} / (\text{C/m}^2)$	$e_{32} / (\text{C/m}^2)$	$e_{33} / (\text{C/m}^2)$
$[011]_c$ 极化 0.26PIN-0.46PMN-0.28PT 单晶	16.74	7.39	3.43	-6.00	14.74
$[011]_c$ 极化 PMN-0.29PT 单晶	17.1	11.20	14.60	-9.50	5.70
$[011]_c$ 极化 PZN-0.07PT 单晶	6.3	3.20	-8.60	-17.40	3.70
材料	ϵ_{11}^S	ϵ_{22}^S	ϵ_{33}^S	$\rho / (\text{kg/m}^3)$	
$[011]_c$ 极化 0.26PIN-0.46PMN-0.28PT 单晶	833	935	570	8 012.0	
$[011]_c$ 极化 PMN-0.29PT 单晶	857	640	405	8 033.0	
$[011]_c$ 极化 PZN-0.07PT 单晶	6 953	1 847	291	8 038.4	

2.1 SAW 自由表面相速度

图2为 $[011]$ 。极化 Z 切型0.26PIN-0.46PMN-0.28PT、0.71PMN-0.29PT和0.93PZN-0.07PT晶体的自由表面SAW相速度(v)随传播角度(θ)的变化曲线。由图可知,0.26PIN-0.46PMN-0.28PT单晶的 v 相对0.71PMN-0.29PT和0.93PZN-0.07PT晶体较高。0.26PIN-0.46PMN-0.28PT单晶 Z 切型的 v 最大值为2207.4 m/s,最小值为1401.2 m/s,最大值和最小值分别位于 15° 、 165° 和 53° 、 127° 传播方向上。未掺入In的0.71PMN-0.29PT晶体的 v 普遍较0.26PIN-0.46PMN-0.28PT晶体低。 v 最大值为2087.2 m/s,最小值为1193.1 m/s。而具有相似结构的0.93PZN-0.07PT单晶的 v 则相对更小,最小值仅为727.1 m/s,最大值也只有1553 m/s。0.26PIN-0.46PMN-0.28PT晶体的 v 虽然较0.71PMN-0.29PT和0.93PZN-0.07PT晶体要高,但同石英等传统压电材料相比仍较低。有利于SAW器件的进一步小型化。

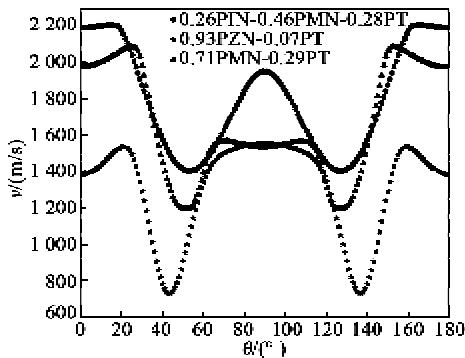


图2 SAW的 v 随 θ 的变化

2.2 SAW 机电耦合系数

图3为 $[011]$ 。极化 Z 切型0.26PIN-0.46PMN-0.28PT、0.71PMN-0.29PT和0.93PZN-0.07PT晶体SAW机电耦合系数(k^2)随 θ 的变化关系曲线。由图可知,0.26PIN-0.46PMN-0.28PT晶体的 k^2 最大值明显低于0.71PMN-0.29PT晶体,0.26PIN-0.46PMN-0.28PT晶体 k^2 最大值为16.4%,出现在 55° 和 125° 方向上。而0.71PMN-0.29PT晶体 k^2 的最大值则为26.7%,位于 64° 和 116° 方向。在 $0^\circ \sim 58^\circ$ 和 $122^\circ \sim 180^\circ$ 范围内,0.26PIN-0.46PMN-0.28PT晶体的 $k^2 > 0.71$ PMN-0.29PT晶体。0.26PIN-0.46PMN-0.28PT晶体的SAW机电耦合系数最大值虽然低于0.71PMN-0.29PT晶体,但在所有传播方向上均高于0.93

PZN-0.07PT晶体。

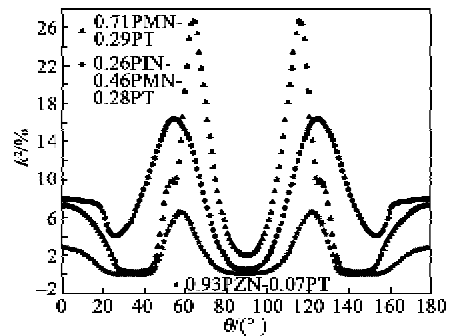


图3 SAW机电耦合系数随 θ 的变化

2.3 SAW 能流角

图4为0.26PIN-0.46PMN-0.28PT、0.71PMN-0.29PT和0.93PZN-0.07PT晶体SAW能流角(φ)随 θ 的变化曲线。0.26PIN-0.46PMN-0.28PT晶体的 φ 明显小于后两种晶体, φ 的最大值为 1.02° ,出现在 33° 和 147° 方向上。而0.71PMN-0.29PT和0.93PZN-0.07PT晶体的 φ 的最大值分别为 1.81° 和 3.11° 。在 $0^\circ \sim 16^\circ$ 和 $164^\circ \sim 180^\circ$ 范围内 φ 均不超过 0.05° 。此外在 53° 、 90° 和 127° 附近, φ 也接近0。

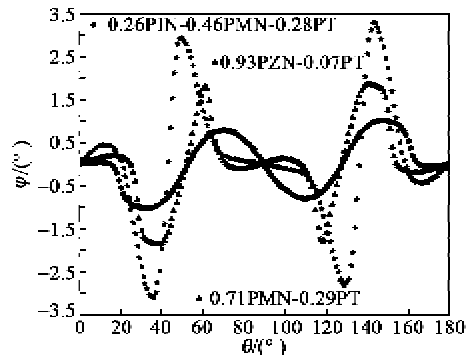


图4 SAW的 φ 随 θ 的变化

3 结束语

由计算结果可知,掺入In会明显提高PMN-PT晶体的自由表面SAW相速度,但仍小于石英和铌酸锂等传统压电材料,可用于小型化SAW器件。由机电耦合系数特性可看到,In的掺入在提高晶体稳定性的同时,牺牲了PMN-PT晶体的部分SAW性能。但在 $0^\circ \sim 58^\circ$ 和 $122^\circ \sim 180^\circ$ 范围内,0.26PIN-0.46PMN-0.28PT晶体的 k^2 值却大于0.71PMN-0.29PT晶体,这是由于 $[011]$ 。方向极化的0.26PIN-0.46PMN-0.28PT单晶中存在正交相,而在铁电单晶中正交相具有12个取向,因此在晶体内正交相的自发极化取向复杂,且铁电单晶中的正交相在

纳米尺寸具有自适应相的特征^[11],所以在不同的位置上,掺杂的铌钽酸铅会起到不同的作用。0.26PIN-0.46PMN-0.28PT晶体的SAW能流角特性非常优异,这会有效降低能量损耗,有利于SAW的传播从而改善器件性能。由0.26PIN-0.46PMN-0.28PT单晶3种SAW性能随传播角度的变化关系曲线可发现,3种切型晶体的SAW性能具有明显的差异,这说明0.26PIN-0.46PMN-0.28PT单晶具有各向异性特征。这与以往对PIN-PMN-PT晶体的研究相符^[8]。

本文分析了加入PIN对PMN-PT晶体SAW性能的影响。对 $[011]_c$ 极化Z切型0.26PIN-0.46PMN-0.28PT单晶的SAW性能进行了计算,并与 $[011]_c$ 极化Z切型0.71PMN-0.29PT和0.93PZN-0.07PT晶体的SAW性能进行了对比。以上结果表明,In的掺入在提高晶体稳定性的同时,部分减低了晶体的SAW机电耦合系数,略提高了晶体的SAW相速度,减小了能流角。综合来看, $[011]_c$ 极化0.26PIN-0.46PMN-0.28PT单晶具有较优异的SAW性能和较好的温度稳定性。

参考文献:

- [1] DIOUMA K, MODOU T, ABDELOWAHED H, et al. Mn Effect on nonlinear and structural properties of $\langle 110 \rangle$ oriented PZN-3.5PT single crystals[J]. Journal of Modern Physics, 2012, 3(5): 403-411.
- [2] LI X M, ZHANG R, HUANG N X, et al. Surface acoustic wave propagation properties in $0.67\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.33PbTiO_3 single crystal poled along $[111]_c$ [J]. Applied Physics Letters, 2009, 9(1): 242906.
- [3] HOSONO Y, YAMASHITA Y, SAKAMOTO H, et al. Large piezoelectric constant of high curie temperature $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})$ - PbTiO_3 ternary single crystal near morphotropic phase boundary [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2002, 41(11A): 1240-1242.
- [4] HOSONO Y, YAMASHITA Y, HIRAYAMA K, et al. Dielectric and piezoelectric properties of $\text{Pb}[(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.24}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.42}\text{Ti}_{0.34}]\text{O}_3$ single crystals [J]. Jpn J Appl Phys, 2005, 44(9B): 7037-7041.
- [5] TIAN J, HAN P, HUANG X, et al. Improved stability for piezoelectric crystals grown in the lead indium niobate-lead magnesium niobate-lead titanate system [J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(22): 222903.
- [6] SUN P, ZHOU Q, ZHU B, et al. Design and fabrication of PIN-PMN-PT single-crystal high-frequency ultrasound transducers [J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, 2009, 56(12): 2760-2763.
- [7] CHOI K H, OH J H, KIM H J. Surface acoustic wave propagation properties of the relaxor ferroelectric pmn-pt single crystal [J]. IEEE Ultrasonics Symposium, 2001, 1: 161-163.
- [8] 孙恩伟. 铌钽酸铅-钛酸铅和铌镁钽酸铅-钛酸铅单晶的物性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [9] WANG F F, LUO L H, ZHOU D, et al. Complete set of elastic, dielectric, and piezoelectric constants of orthorhombic $0.71\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.29PbTiO_3 single crystal [J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(21): 212903.
- [10] ZHANG R, JIANG B, JIANG W H, et al. Complete set of elastic, dielectric, and piezoelectric coefficients of $0.93\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.07PbTiO_3 single crystal poled along $[011]_c$ [J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(24): 242908.
- [11] 王竹. 铌钽酸铅基铁电单晶机电性质和电场诱导电畴反转研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.

(上接第612页)

- [7] 刘雪林, 史湘伟, 黄兴洲. 超声波测距声场仿真研究 [J]. 现代电子技术, 2014, 37(5): 101-104.
LIU Xuelin, SHI Xiangwei, HUANG Xingzhou. Simulation research on the sound field of ultrasonic distance measurement [J]. Modern Electronics Technique, 2014, 37(5): 101-104.
- [8] 蒙海英. 基于 MATLAB 的超声波声场模拟及可视化研究 [J]. 大连大学学报, 2008: 13-27.
MENG Haiying. Investigation on simulation and visibility of ultrasonic field based on MATLAB [J]. Dalian University of Technology, 2008: 13-27.

- [9] 邓维礼, 永远. 超声波在轮轨材料中传播的数值模拟 [J]. 西南交通大学学报, 2012, 47(5): 836-841.
DENG Weili, YONG Yuan. Numerical simulation of ultrasonic wave propagation in wheel/rail material [J]. Journal of Southwest Jiaotong University, 2012, 47(5): 836-841.
- [10] 陈伟, 曾德平, 王华, 等. 超声相控阵输出声场优化及仿真 [J]. 压电与声光, 2011, 33(1): 96-99.
CHEN Wei, ZENG Deping, WANG Hua, et al. Optimization and simulation for the output acoustic field of ultrasonic phased array [J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2011, 33(1): 96-99.