



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101220511 B

(45) 授权公告日 2011.06.01

(21) 申请号 200710046740.9

(22) 申请日 2007.09.30

(73) 专利权人 中国科学院上海硅酸盐研究所
地址 200050 上海市定西路 1295 号

(72) 发明人 葛文伟 罗豪甦 刘洪 赵祥永
林迪 李晓兵 徐海清 潘晓明

high-strain single-crystal piezoelectrics
in the alkaline-bismuth-titanate
perovskite family. 《Applied Physics
Letters》. 1998, 第 73 卷 (第 25 期), 第 3683 页
左栏最后 4 行.

审查员 马骁

(51) Int. Cl.

C30B 29/32 (2006.01)

C30B 15/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1693542 A, 2005.11.09, 说明书第 3 页第
15 行至第 3 页最后一行、附图 1.

CN 1810714 A, 2006.08.02, 说明书第 1 页
“背景技术”部分第 2 段.

初宝进等. Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-BaTiO₃ 系陶瓷
压电性及弛豫相变研究. 《无机材料学报》. 2000,
第 15 卷 (第 5 期), 815-821.

Yet - Ming Chiang et. al.. Lead-free

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 3 页

(54) 发明名称

钛酸铋钠 - 钛酸钡铁电单晶的制备方法

(57) 摘要

钛酸铋钠 - 钛酸钡铁电单晶的制备方法, 属
于晶体生长领域。本发明提供的制备方法, 包括原
料处理、升温熔化、生长和降温一系列单晶生长过
程。其中籽晶杆旋转速度 10 ~ 50rpm, 提拉速率
0.1 ~ 20mm/day, 降温速率为 1 ~ 20°C /day ; 晶
体生长完成以后的降温速率为 10 ~ 150°C /h。使
用本发明提供的技术可以生长直径大于 40mm, 长
度大于 10mm 的钛酸铋钠 - 钛酸钡铁电 (NBBT) 单
晶, 其压电常数 d₃₃ 达到 280pC/N, 机电耦合系数 k_t
达到 50%, 其压电性能达到 PZT 陶瓷等含铅压电
材料的水平, 在实际中可以获得应用。

1. 钛酸铋钠 - 钛酸钡铁电单晶的制备方法,其特征在于包括下述步骤:

使用碳酸钠、氧化铋、二氧化钛、碳酸钡为原料,按照化学组成 $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 配比原料,其中 x 为 $0 \sim 1$;

混合均匀的原料压块成型后,置于加盖的铂金坩埚中在 $750 \sim 1350^\circ\text{C}$ 反应 1-20 小时热处理,得到钛酸铋钠 - 钛酸钡多晶原料;

将钛酸铋钠 - 钛酸钡多晶原料细磨、过筛,加入碳酸钠和氧化铋作为助熔剂,碳酸钠助熔剂、氧化铋助熔剂和钛酸铋钠 - 钛酸钡多晶原料的摩尔比为 $(50-y) : (50-y) : 100$, $0 < y < 50$ 之间;

再将所配原料混合均匀,然后置于加盖的铂金坩埚中在 $750 \sim 1350^\circ\text{C}$ 热处理 1-20 小时;

最后将产物粉碎、细磨、经压块成型作为单晶生长起始料;

选用金属或合金坩埚或涂覆的氧化物、氮化物坩埚作为晶体生长坩埚;

选择与钛酸铋钠 - 钛酸钡铁电单晶异质同构的物质作为籽晶;

控制固液界面的温度梯度 $5 \sim 100^\circ\text{C}/\text{cm}$;转速在 $10 \sim 50\text{rpm}$;晶体提拉速率 $0.1 \sim 20\text{mm}/\text{天}$;晶体生长过程的炉温控制在 $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$ 之间;晶体生长过程中的降温速率 $1 \sim 20^\circ\text{C}/\text{天}$;晶体生长完成后的降温速率 $10 \sim 150^\circ\text{C}/\text{h}$,降至室温。

2. 按权利要求 1 所述的钛酸铋钠 - 钛酸钡铁电单晶的制备方法,其特征在于化学组成 $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 中 $x = 0.1$ 。

3. 按权利要求 1 或 2 所述的钛酸铋钠 - 钛酸钡铁电单晶的制备方法,其特征在于原料混合选择 V 型不锈钢混料桶混和或湿法球磨混合。

4. 按权利要求 1 或 2 所述的钛酸铋钠 - 钛酸钡铁电单晶的制备方法,其特征在于压块成型优选冷等静压成块。

5. 按权利要求 1 或 2 所述的钛酸铋钠 - 钛酸钡铁电单晶的制备方法,其特征在于晶体生长坩埚优选铂金坩埚。

6. 按权利要求 1 或 2 所述的钛酸铋钠 - 钛酸钡铁电单晶的制备方法,其特征在于籽晶为钛酸铋钠 - 钛酸钡铁电单晶、Pt 丝或 BaTiO_3 单晶。

钛酸铋钠 - 钛酸钡铁电单晶的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钛酸铋钠 - 钛酸钡压电单晶的制备方法,属于晶体生长领域。

背景技术

[0002] 目前,在压电换能器、驱动器、滤波器和传感器领域中广泛应用的压电材料都是含铅材料,如 PZT 陶瓷、PCM 陶瓷等。在制备这些铅基压电材料时都要用到氧化铅作原料,而且用量占原料总质量的 70% 左右。氧化铅是一种剧毒物质,在陶瓷烧结过程中很容易挥发,造成环境污染,危害人体健康;此外含铅废弃物处理成本高难度大而且会对环境造成二次污染。近几年来,随着人们对可持续发展的关注,各国开始采取措施限制含铅材料的使用,如欧盟委员会于 2003 年 2 月 13 日在欧洲共同体《官方公报》上公布的《Waste Electrical&Electronic Equipment》(欧盟第 2002/96/EC 号指令)和《The Restriction of Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment》(欧盟第 2002/95/EC 号指令)中明确指出在欧盟市场上出售的电子电气设备必须禁止使用或限量使用含铅的原材料。我国出台的《电子信息产品污染防治管理办法》中也明确指出列入电子信息产品污染重点防治目录的电子信息产品中不得含有铅。因此国际上非常重视高性能无铅压电材料的制备研究。

[0003] 钛酸铋钠 - 钛酸钡 (NBBT) 单晶是一种压电性能优良的无铅压电材料。我们的研究表明其压电系数 d_{33} 达到 280pC/N,机电耦合系数 k_t 达到 50%,已经超过商用 PZT-4 陶瓷的水平。钛酸铋钠基晶体一般都是采用助熔剂缓冷的方法生长,例如用 Na_2O 和 Bi_2O_3 的混合助熔剂生长钛酸铋钠单晶 [Seung-Eek Park, Su-Jin Chung, J. A. m. Ceram. Soc. 77(1994)2641]。采用助熔剂缓冷的方法生长晶体有其固有的缺点:结晶过程是通过自发成核方式实现,成核数量多,晶体生长过程难以控制;生长的晶体尺寸小,难以达到实用化的目的。虽然有人用这种助熔剂缓冷的方法在实验室制备出了 NBBT 单晶 [Yet-Ming Chiang, Gregory W. Farrey, Andrey N. Soukhojak, Applied Physics Letters 73(1998)3683],但是该方法仅能得到毫米量级的晶体,尚且不能满足实验表征的需要,因此更难以实现规模化生长高质量大尺寸的 NBBT 单晶。至今有关 NBBT 单晶的生长工艺还没有突破实验室的研究水平。

[0004] 与助熔剂缓冷的方法相比,顶部籽晶助熔剂提拉法生长技术可以实现规模化生长单晶,通过引进籽晶生长,实现晶体尺寸的可控制生长,晶体生长过程重复性好。然而,迄今为止,没有任何出版物公开一种用顶部籽晶助熔剂提拉法生长弛豫铁电单晶 NBBT 的制备方法。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种生长 NBBT 单晶的可靠的方法,该生长工艺容易实现晶体生长的规模化,生长过程可控,重复性好。该生长方法生长的 NBBT 单晶为纯的钙钛矿结构,晶体结构完整,压电性能良好,容易实现晶体尺寸的放大,可以生产出替代 PZT 陶瓷

等含铅压电材料应用的大尺寸、高性能的 NBBT 单晶。本发明生长的 NBBT 单晶,其压电性能达到 PZT 陶瓷等含铅压电材料的水平,在实际中可以获得应用。

[0006] 本发明的具体实施分为三大步:第一步是晶体生长原料的预处理;第二步是晶体生长坩埚的选择;第三步是选择适当的生长工艺条件,用顶部籽晶助熔剂提拉法进行 NBBT 单晶生长。

[0007] (1) 原料的预处理

[0008] 本发明使用的原料是碳酸钠、氧化铋、二氧化钛、碳酸钡,原料干燥后按照设计的晶体化学组成 $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 配比,其中 x 为 $0 \sim 1$ 。

[0009] 优先推荐的化学配比为 $x = 0.1$,即 $0.9\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.1\text{BaTiO}_3$ 。

[0010] 原料的预处理包括配料、混合、热处理和等静压成块。原料的混合没有严格的限制,一般的混合器械都可以使用,只要能够使原料混合均匀即可以。根据配料的多少,优先选择“V”型不锈钢混料桶和湿法球磨混合。原料可以冷等静压也可以不等静压成块,为了增加坩埚中装料的质量,减少熔化次数,优选冷等静压成块。

[0011] 混合均匀的碳酸钠、氧化铋、二氧化钛和碳酸钡,置于加盖的铂金坩埚中在 $750 \sim 1350^\circ\text{C}$ 反应 1-20 小时热处理,得到钙钛矿结构的 NBBT 多晶原料。

[0012] 将所得产物细磨、过筛,基于多晶原料总量加入一定比例的碳酸钠和氧化铋作为助熔剂,碳酸钠助熔剂、氧化铋助熔剂、NBBT 多晶原料的摩尔比为 $(50-y) : (50-y) : 100$, $0 < y < 50$ 之间,以降低混合粉料的熔化温度;再将所配原料球磨 1 ~ 100 小时混合均匀,然后置于加盖的铂金坩埚中在 $750 \sim 1350^\circ\text{C}$ 热处理 1-20 小时。最后将产物粉碎、细磨、过筛,经压块成型作为顶部籽晶助熔剂提拉法进行 NBBT 单晶的生长的起始料。

[0013] (2) 生长坩埚的选择

[0014] 对 NBBT 晶体生长坩埚没有严格限制,只要保证坩埚在生长温度时不与原料反应就可以,例如金属或合金坩埚,特别是贵金属坩埚,涂覆的氧化物坩埚,氮化物坩埚等等。其中优先选择铂金坩埚。

[0015] 坩埚的厚度没有严格的限制,在能够承受熔体的前提下厚度越薄越好,以便尽可能地降低成本;对坩埚的形状也没有严格限制,其中优先选择圆柱形铂金坩埚。本发明中的铂金坩埚的直径要与单晶生长炉的炉膛匹配,亦即生长大晶体需要大的炉膛和坩埚。

[0016] (3) 生长工艺的选择

[0017] 籽晶:采用籽晶进行 NBBT 晶体生长是本发明的一个重要特征。籽晶种类没有严格限制,可以选择 NBBT 晶体作为籽晶,也可以选择异质同构的物质作为籽晶,如 Pt 丝, BaTiO_3 单晶等,籽晶固定在附图 1 所示的籽晶杆 8 的末端。

[0018] 固液界面的温度梯度: $5 \sim 100^\circ\text{C} / \text{cm}$ 。

[0019] 晶体旋转速率:单方向旋转,转速在 $10 \sim 50\text{rpm}$ 。

[0020] 晶体提拉速率: $0.1 \sim 20\text{mm}/\text{day}$ 。

[0021] 晶体生长过程的炉温控制在 $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$ 之间。

[0022] 晶体生长过程中的降温速率: $1 \sim 20^\circ\text{C} / \text{天}$ 。

[0023] 晶体生长完成后的降温速率: $10 \sim 150^\circ\text{C} / \text{h}$ 降至室温。

[0024] 发热体:生长炉的发热体并没有严格的限制,只要能提供晶体生长所需要的温度即可。

[0025] 以碳酸钠、氧化铋、二氧化钛、碳酸钡为原料,通过固相反应预合成方法制备出 NBBT 单晶生长所需的多晶原料;将预合成的多晶原料和碳酸钠、氧化铋按照比例混合,再次进行固相反应放出二氧化碳,最后将原料置于生长坩埚中,用顶部籽晶助熔剂提拉法进行 NBBT 单晶的生长。

附图说明

[0026] 图 1 是晶体生长装置的剖视图。整个装置由晶体生长炉和提拉机构两部分组成。图中 1 为保温盖,2 为观察孔,3 为保温砖,4 和 7 为电阻发热元件,5 为耐火砖做成的坩锅底座,6 为生长坩锅,8 为籽晶杆,9 为测温热电偶,10 为带动籽晶杆旋转的电机,11 为固定电机的横梁,12 为带动籽晶杆上升和下降的装置。

[0027] 图 2 是用本发明提供的制备方法生长的 NBBT 单晶 ($\Phi 40\text{mm} \times 10\text{mm}$)。

[0028] 图 3 是 0.94NBT-0.06BT 晶体的 X 射线粉末衍射谱,横坐标表示衍射角度 $2\theta(\text{°})$,纵坐标表示衍射强度。X 射线粉末衍射谱表明生长的晶体为纯钙钛矿相。

[0029] 图 4 是 0.94NBT-0.06BT 晶体的介电常数 (ϵ_r)、介电损耗 ($\tan \delta$) 与温度 ($^{\circ}\text{C}$) 之间的函数关系。横坐标表示温度 ($^{\circ}\text{C}$),左面纵坐标表示介电常数 (ϵ_r),右面纵坐标表示介电损耗 ($\tan \delta$)。图中 a、b、c 表示的测试频率分别为 1kHz、100kHz、1MHz。

[0030] 图 5 是 0.90NBT-0.10BT 晶体的阻抗 (Ω)、相角 ($^{\circ}$) 与频率 (Hz) 之间的函数关系。横坐标表示频率 (Hz),左面纵坐标表示晶体的阻抗 (Ω),右面纵坐标表示相角 ($^{\circ}$)。

具体实施方式

[0031] 为进一步理解本发明的实质性特点和显著的进步,下面参照附图结合具体实施例进一步说明本发明,显而易见实施例仅供说明目的,绝非限制本发明。

[0032] 实施例 1

[0033] 将纯度为 99.99% 的碳酸钠、氧化铋、二氧化钛、碳酸钡干燥后按照 $0.94\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$ 的化学组成配比,混合球磨 100 小时后置于加盖的铂金坩埚中在 1200°C 热处理 20 小时。然后将所得产物细磨、过筛,基于多晶原料总量加入一定比例的碳酸钠和氧化铋作为助熔剂,其摩尔比为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Bi}_2\text{O}_3 : 0.94\text{NBT}-0.06\text{BT}$ 等于 5 : 5 : 100,再次置于加盖的铂金坩埚中在 1200°C 热处理 20 小时。最后将产物粉碎、细磨、过筛,经冷等静压成块。将压成块的原料装入铂金生长坩埚内,生长坩埚再放在图 1 所示的生长炉内。升温使原料完全熔化后,再过热 100°C ,保温 5h,使高温溶液充分对流,混合均匀。使温度缓慢降至溶液饱和点温度,采用铂金丝作为籽晶,选择合适的拉速和转速进行 NBBT 晶体生长。晶体生长过程中,以 $20^{\circ}\text{C}/\text{day}$ 的降温速率降温。当晶体脱离液面以后,停止提拉,降低转速,以 $150^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的降温速率降温至室温。生长出的晶体的 X 射线粉末衍射谱如图 3 所示,表明生长的晶体具有纯的三方钙钛矿相结构。该晶体的介电性能如图 4 所示,室温下介电常数约为 650,压电常数 d_{33} 为 160pC/N。

[0034] 实施例 2

[0035] 将纯度为 99.99% 的碳酸钠、氧化铋、二氧化钛、碳酸钡干燥后按照 $0.90\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.10\text{BaTiO}_3$ 的化学配比称取,然后再额外称取碳酸钠和氧化铋作为助熔剂,使得 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Bi}_2\text{O}_3 : 0.90\text{NBT}-0.10\text{BT}$ 的摩尔比等于 10 : 10 : 100,混合球磨 100 小

时将置于加盖的铂金坩埚中在 1200℃ 热处理 20 小时。然后将所得产物细磨、过筛,经冷等静压成块。将压成块的原料装入铂金生长坩埚内,生长坩埚再放在图 1 所示的生长炉内。升温使原料完全熔化后,再过热 100℃,保温 5h,使高温溶液充分对流混合均匀。使温度缓慢降至溶液饱和点温度,采用铂金丝作为籽晶,选择合适的拉速和转速进行 NBBT 晶体生长。晶体生长过程中,以 20℃ /day 的降温速率降温。当晶体脱离液面以后,停止提拉,降低转速,以 150℃ /h 的降温速率降温至室温。生长出的晶体具有三方结构。该晶体的阻抗谱如图 5 所示。室温下介电常数约为 1350,压电常数 d_{33} 为 280pC/N,机电耦合系数 k_t 为 50%。

[0036] 实施例 3

[0037] 将纯度为 99.99% 的碳酸钠、氧化铋、二氧化钛、碳酸钡干燥后按照 $0.85\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.15\text{BaTiO}_3$ 的化学配比称取,然后再额外称取碳酸钠和氧化铋作为助熔剂,使得 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Bi}_2\text{O}_3 : 0.85\text{NBT}-0.15\text{BT}$ 的摩尔比等于 30 : 30 : 100,将称量的原料装入铂金生长坩埚内,生长坩埚再放在图 1 所示的生长炉内。升温使原料完全熔化后,再过热 100℃,保温 5h,使高温溶液充分对流混合均匀。使温度缓慢降至溶液饱和点温度,采用铂金丝作为籽晶,选择合适的拉速和转速进行 NBBT 晶体生长。晶体生长过程中,以 20℃ /day 的降温速率降温。当晶体脱离液面以后,停止提拉,降低转速,以 150℃ /h 的降温速率降温至室温。生长出的晶体具有三方-四方共存结构。室温下介电常数约为 1250,压电常数 d_{33} 为 180pC/N。

[0038] 由实施例可以看出用本发明提供的顶部籽晶助熔剂提拉法生长 NBBT 单晶的制备方法能够生长出尺寸达到 $\Phi 40\text{mm} \times 10\text{mm}$,压电常数 d_{33} 达到 280pC/N,机电耦合系数 k_t 达到 50% 的高质量 NBBT 单晶。可以解决 NBBT 单晶生长的困难,实现规模化生产。

[0039] 本发明所涉及的 NBBT 单晶的压电系数 d_{33} 是用中国科学院声学研究所制造的 ZJ-3A 型 d_{33} 测试仪直接测定的;介电常数是用 HP4192A 型阻抗分析仪测量样品电容后换算得到的;机电耦合系数 k_t 的测量是根据 IEEE176-78 标准,用 HP4192A 型阻抗分析仪测定

不同频率下的阻抗后,按照公式 $k_t^2 = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{f_s}{f_p} \cdot \text{tg} \left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta f}{f_p} \right)$ 计算出来的其中 $\Delta f = f_p - f_s$ 。

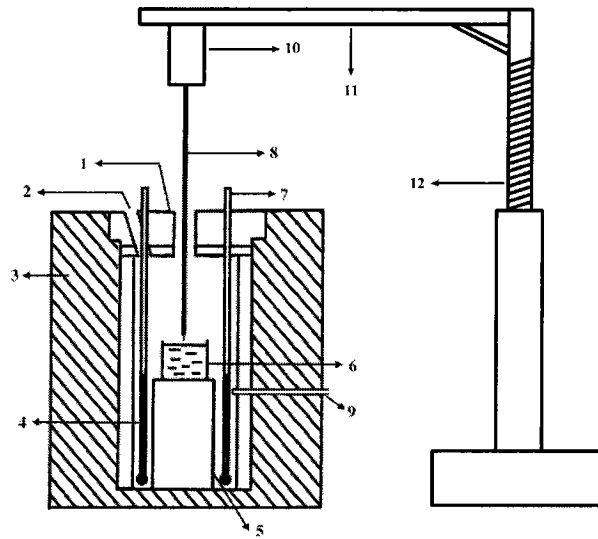


图 1

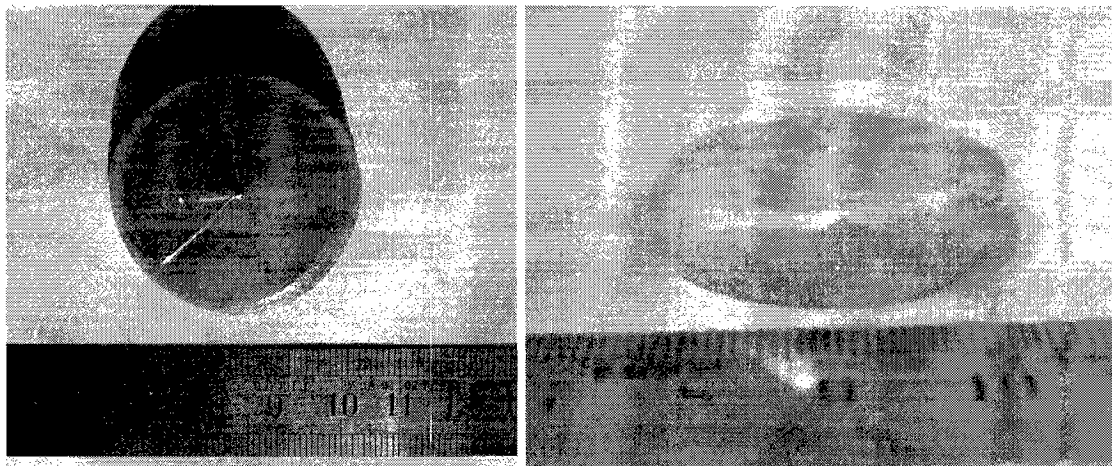


图 2

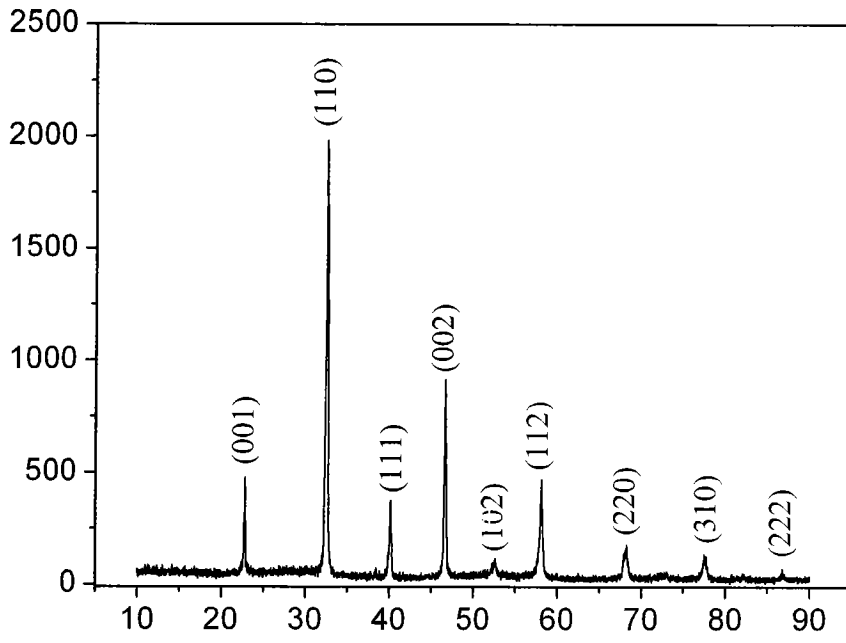


图 3

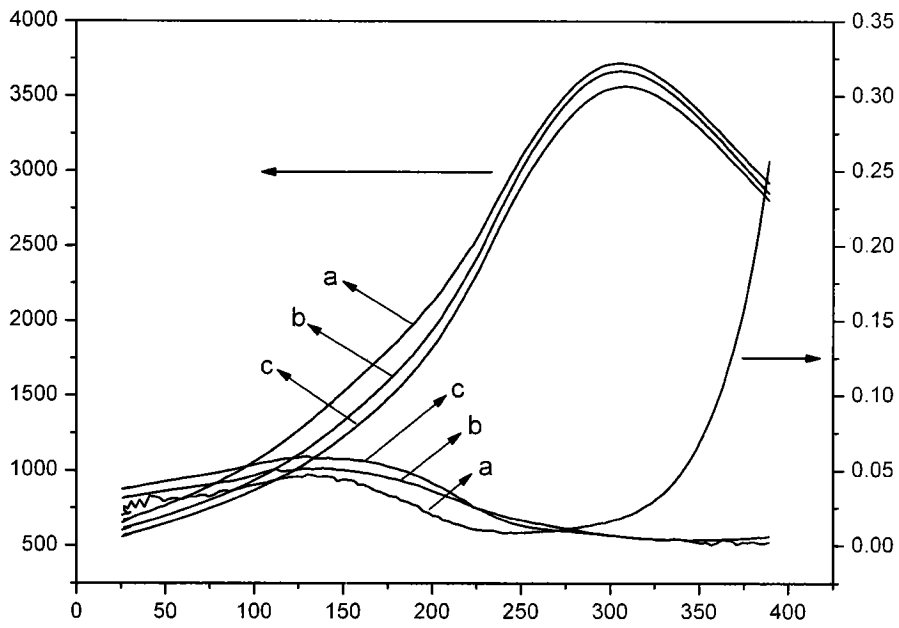


图 4

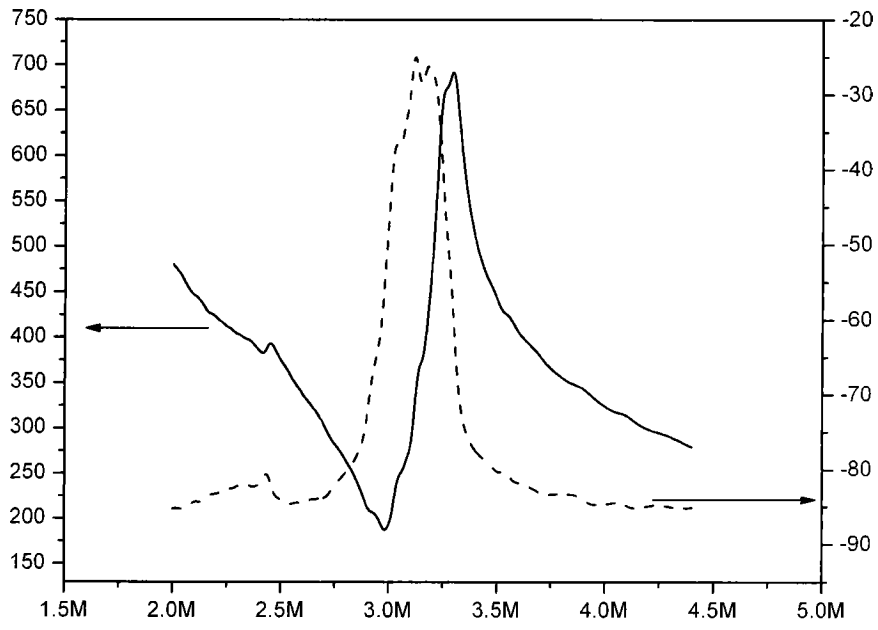


图 5