DOI:10.16185/j.jxatu.edu.cn.2021.04.002 http://xb.xatu.edu.cn

大尺寸 PMT-PT 单晶生长、结构与电学性能*

朱乾隆，惠增哲，李晓娟，陈怡菲，龙 伟

（西安工业大学 材料与化工学院/陕西光电功能材料与器件重点实验室，西安 710021）

摘 要： 为了探究大尺寸 PMT-PT 单晶生长、结构与电学性能，本文采用高温溶液法成功生长了大尺寸（7 mm×7 mm×5 mm）钙钛矿型弛豫铁电单晶（1-x）（$Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$-$xPbTiO_3$（PMT-xPT），研究了晶体的成分、结构、介电、压电以及铁电性能。研究结果表明，所生长晶体的为三方相，组分为 PMT-30PT。室温下晶体居里温度（T_c）约为 53 ℃，压电常数约为 d_{33} =230 pC/N。该晶体在较低的温度下表现出优异的电学性能：介电常数 ε_r=3 600，剩余极化强度 P_r 为 25 $\mu C \cdot cm^{-2}$，矫顽场 E_c 约为 9.8 $kV \cdot cm^{-1}$，拓展了铁电材料在低温环境的应用。

关键词： PMT-PT 弛豫铁电晶体；晶体生长；钙钛矿；电学性能

中图号： TM221；O782 **文献标志码：** A **文章编号：** 1673-9965(2021)04-0397-05

Growth, Structure and Electrical Properties of Large-Sized PMT-PT Single Crystals

ZHU Qianlong, XI Zengzhe, LI Xiaojuan, CHEN Yifei, LONG Wei

(Shaanxi Key Laboratory of Photoelectric Functional Materials and Devices, School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract: The study aims to explore the growth, structure and electrical properties of large-sized PMT-PT single crystals. The relaxor ferroelectric single crystal of large-sized (1-x)($Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$-$xPbTiO_3$(PMT-xPT) (7 mm×7 mm×5 mm) with perovskite structure was grown by the flux method. Its composite, phase structure, dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties were investigated. The results show that the composition of the as-grown crystals is PMT-30PT with rhombohedral structure. The Curie temperature(T_c) of the crystal is about 53 ℃, and its piezoelectric constant(d_{33}) is about 230 pC/N at room temperature. The crystal exhibits excellent electrical properties at low temperature: the dielectric constant ε_r=3 600, the remnant polarization intensity P_r=25 $\mu C \cdot cm^{-2}$, and the coercive field E_c=9.8 $kV \cdot cm^{-1}$. The application of ferroelectric materials in low-temperature environment is expanded.

Key words: PMT-PT relaxor ferroelectric crystals; crystal growth; perovskite; electrical properties

* **收稿日期：**2021-05-03

基金资助：国家自然科学基金（51472197）；陕西省教育厅重点实验室科研计划项目（20JS058）。

第一作者简介：朱乾隆（1993－），男，西安工业大学硕士研究生。

通信作者简介：惠增哲（1965－），男，西安工业大学教授，主要研究方向为功能晶体生长技术和深过冷凝固技术，E-mail：zzhxi@xatu.edu.cn。

引文格式：朱乾隆，惠增哲，李晓娟，等. 大尺寸 PMT-PT 单晶生长、结构与电学性能[J]. 西安工业大学学报，2021，41(4)：397-401.
ZHU Qianlong, XI Zengzhe, LI Xiaojuan, et al. Growth, Structure and Electrical Propertiesof Large-Sized PMT-PT Single Crystals[J]. Journal of Xi'an Technological University, 2021, 41(4): 397-401.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

具有 $Pb(B_1B_2)O_3$（B_1 为低价阳离子，B_2 为高价阳离子）结构的复合钙钛矿弛豫铁电体因其优异的压电和热释电性能而备受关注[1-3]，如铌镁酸铅（$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$，简称 PMN）基复合铁电体。钽镁酸铅（$Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$，简称 PMT）是一种具有与 PMN 相似的立方对称性弛豫铁电化合物。据报道[4-6]，PMT 居里温度（T_c）为－88 ℃至－85 ℃[7-10]，这不利于其在商业的应用。但钛酸铅（$PbTiO_3$，PT）表现出极高的居里温度 $T_c \approx 490$ ℃。因此，当 PMT 和 PT 形成固溶体[11]时，居里温度会随 PT 含量的变化而变化。到目前为止，人们对 PMT-xPT 陶瓷的晶体学、介电和微观结构特性进行了大量的研究。文献报道[12-13]在摩尔分数 $x \approx 0.38\%$ $PbTiO_3$ 含量时，介电常数和热释电系数最大；在 $x \approx 0.34\%$ $PbTiO_3$ 含量时，其自发极化强度最大。然而，关于 PMT-PT 单晶的报道很少，主要原因是原料的熔点较高，在高温下容易造成坩埚的腐蚀和泄漏。

布里奇曼法是生长大尺寸弛豫铁电单晶的主要方法，但该方法生长晶体所需设备复杂，晶体生长过程中对温度要求严格，晶体生长周期相比其他方法较长，且所需的成本比较高。因此，该方法不适合新体系 PMT-PT 单晶生长工艺探索研究。气相法、溶液法和固相法等多种方法已广泛应用于各种单晶的制备[14-16]。溶液法是一种重要的晶体生长技术，优点是设备简单、生长周期短、成本低，更重要的是通过台阶式生长会有自然暴露的晶面，通常为晶体的特征面，很适合用来探索新体系单晶的最优组分和生长工艺。

基于以上分析，文中将在 PMT 基体中引入适当高居里温度 PT 组分，采用高温溶液法生长准同型相界（MPB）组分 PMT-xPT 单晶，其中摩尔分数 $x=38\%$。测试所制备晶体的相结构、测试晶体组分偏析及其电学性能。

1 实验过程及方法

采用原料分别为 MgO(99.5%)，Ta_2O_5(99.9%)，TiO_2(99.5%)和 PbO(99%)生长 62PMT-38PT 单晶。为了抑制焦绿石相的生成，确保所生长的晶体为钙钛矿结构，采用两步法将 MgO、Ta_2O_5、TiO_2 与乙醇混合湿磨 12 h，在 1 250 ℃下煅烧 6 h，得到前驱体 MTT（$Ti_{0.5}Mg_{0.167}Ta_{0.33}O_2$）。将得到的 MTT 和 PbO 按化学计量摩尔比 62∶38 称量，用乙醇球磨 12 h 后干燥。选用 PbO 作为助溶剂，经过多次试验，最终确定添加质量分数 $w=200\%$ 的过量 PbO，过量的 PbO 会降低系统的熔点，且保护坩埚不被高温腐蚀。PMT－38PT 晶体生长的程序控制为：(1)以 100 ℃·h^{-1} 的速率从室温加热到 1 330 ℃，并保温 10 h；(2)以 1.1 ℃·h^{-1} 的速率从 1 330 ℃降至 1 150 ℃，以 0.9 ℃·h^{-1} 的速率从 1 150 ℃降至 1 000 ℃；(3)系统炉冷到室温。

通过 X 射线衍射仪（日本津岛 XRD-6000）分析了生长晶体的相结构。采用电感耦合等离子体质谱仪（ICP -MS，NexION 350D，PerkinElmer Inc，美国）确定晶体的实际组分，对比晶体生长过程的偏析情况。晶体结构采用高灵敏度显微拉曼光谱仪（ATR8100，OPTOSKY，中国），激发功率为 100 mW。采用测量系统（安捷伦 E4980A，美国新墨西哥安捷伦）测试介电常数和介电损耗随温度的变化，测试温度为－50 ℃～160 ℃。采用准静态 d_{33} 测量仪（ZJ-6A，中国声学研究所，北京）测量了该晶体的压电系数。电滞回线由铁电测试系统（TF Analyzer 2000E，ax-acct，德国）检测，温度范围为－70 ℃～25 ℃。

2 实验结果与分析

将坩埚置于热硝酸中使晶体与坩埚分离，获得的晶体有两种颜色，浅褐色和深褐色，最大尺寸分别为 7 mm×7 mm×5 mm 和 5 mm×4 mm×3 mm，如图 1 所示。

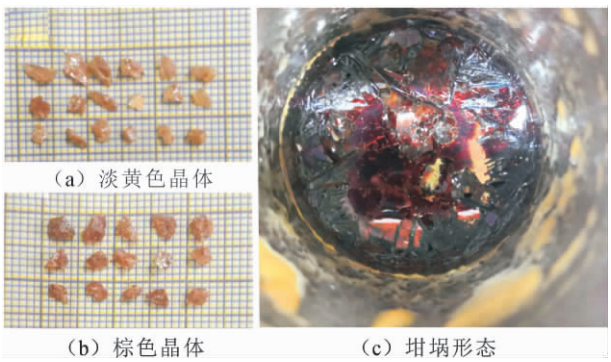


图 1 晶体照片

Fig. 1 Photograph of the crystals

图 2 为生长出的 PMT-PT 晶体粉末的 X 射线衍射图谱。为确定晶体的相结构，采用晶体的粉末来进行测试。图中标记了晶体粉末的晶面衍射峰，经过比对后发现，所生长的两种颜色的晶体衍射峰位置与钙钛矿结构（ABO_3）位置相同，表明所生长

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的单晶与钙钛矿结构具有很好的匹配，是纯的钙钛矿相。

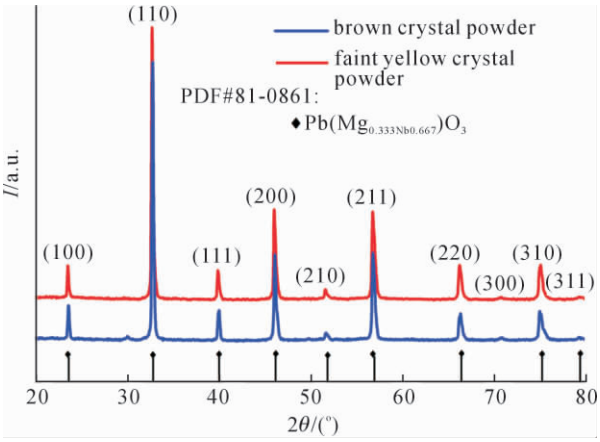


图 2　PMT－PT 晶体粉末的 XRD 图谱

Fig. 2　X-ray diffraction patterns of PMT-PT crystalline powder

为确定两种颜色（浅褐色和深褐色）PMT-PT 晶体的组分差异，选用 ICP-MS（电感耦合等离子体质谱仪）对晶体样品中元素含量进行精确测定。表 1 是生长出的 PMT-PT 晶体中各元素的质量分数以及摩尔分数，其相对误差为±1%以内。表中试样一为生长的浅褐色晶体，试样二为深褐色晶体。根据表中数据，计算得到实际化学成分计算为浅褐色晶体组分为 PMT-30PT，深褐色晶体组分为 PMT-28PT，实际晶体组分与预先设计的成分存在着较大的一些差异。晶体颜色和成分的差异表明高温溶液法生长 PMT-PT 晶体有明显的偏析现象，这是因为生长环境温度较高，各个元素在凝固过程中的溶解度也有较大差异，所以产生明显的偏析现象。在文中电学性能测试中使用的晶体是生长出的浅褐色的 PMT-30PT 晶体。

表 1　PMT-PT 晶体各元素质量分数 w 和摩尔分数 x

Tab. 1　The mass fraction and mole fraction of each element of PMT-PT crystals

元 素	试样一		试样二	
	w/%	x/%	w/%	x/%
Pb	56.14	16.53	50.12	15.22
Mg	1.55	3.89	1.34	3.88
Ta	22.05	18.40	21.56	18.07
Ti	4.29	5.47	4.22	5.31

图 3 为室温条件下在 100～2 600 cm^{-1} 波数下测得的 PMT-30PT 晶体的拉曼光谱。据报道，具有钙钛矿结构陶瓷材料在波数 100～1 500 cm^{-1} 范围内有 5 个强拉曼峰。利用高斯函数对 50～900 cm^{-1} 范围内的拉曼峰进行了分解，结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出，测试结果显示了 5 个拉曼模态，中心波长分别位于 160 cm^{-1}，220 cm^{-1}，287 cm^{-1}，582 cm^{-1}，764 cm^{-1}。其中，168 cm^{-1}，220 cm^{-1} 和 287 cm^{-1} 处的模态主要与八面体内部的 B-O 振动有关，582 cm^{-1} 附近的振动峰为氧弯曲振动，位于 764 cm^{-1} 处的模态为 B-O-B 的拉伸模态。此外，所有拉曼峰表现出宽化现象，表明该晶体为典型的弛豫铁电体。

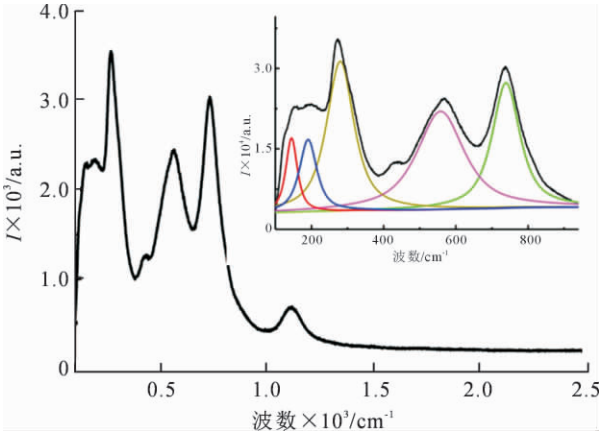


图 3　PMT-30PT 晶体拉曼光谱

Fig. 3　The Raman spectrum of the PMT-30PT single crystal

分别测试两种颜色的 PMT-PT 晶体的压电常数，其中试样一为生长出来的浅褐色晶体，试样二为生长出来的深褐色晶体，将两种晶体制备成具有两个平坦光滑且平行的表面，表面镀银并进行极化处理。在试样表面选取多个点进行测试。表 2 是测得的压电常数，表面不同位置的压电常数的数值也有着较大的差异，这可能归因于两个因素：① 晶体生长过程中因为存在成分偏析，可能导致压电数值存在差异；② 因为晶体本身生长存在着一定的缺陷，这可能是导致压电性能存在差异的另一个因素。值得强调的是，因为生长的晶体较小，无法对晶体进行晶面定向，导致测试中所选择的试样都是未经过定向的，三方相结构经过定向后，其性能最优方向[001]方向的 d_{33} 必定会大于该数值，表明该晶体具有优异的压电性能。

图 4 是 PMT-30PT 晶体在不同测试频率范围下（1～1 000 kHz）介电常数随温度变化图。测量在液氮环境下进行，测试频率分别为：1 kHz、10 kHz、100 kHz 和 1 000 kHz。由图 4 中可知，随频率增加，晶体的介电常数逐渐降低，表现出明显的频率色散，并且随温度升高，频率色散现象增加。整个测试温度范围内（－50 ℃～200 ℃），在 52 ℃附

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

近出现一个介电异常峰，对应于铁电——顺电相变，表明 PMN-30PT 晶体的居里温度为 $T_c=52$ ℃。在此温度下，晶体结构由不对称逐渐变为对称；晶体的铁电性和压电性迅速下降。介电损耗峰值出现在 25 ℃附近，表明 PMN-30PT 晶体在室温 25 ℃时，铁电性已经被削弱，这在电滞回线（图 5）的测试中表现的更明显。

表 2 PMT-30PT 晶体的压电常数

Tab. 2 Piezoelectric constant of PMT-38PT crystal

PMT-38PT	点 1	点 2	点 3	点 4	点 5	点 6
试样一（d_{33} pC/N）	225	233	231	216	250	246
试样二（d_{33} pC/N）	256	241	236	241	286	213

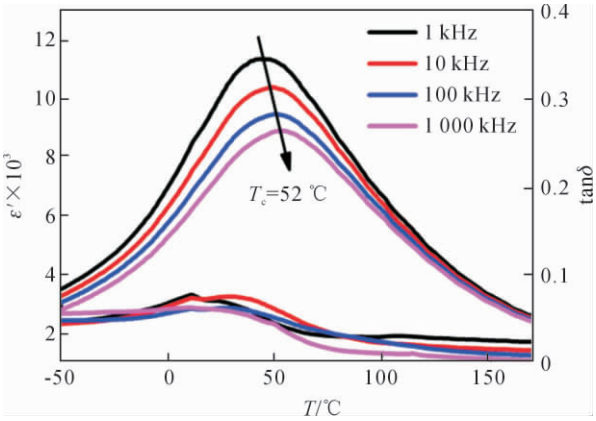


图 4 PMT-30PT 晶体在不同频率下的介电温谱图

Fig. 4 Dielectric thermogram of PMT-30PT crystal at different frequencies

此外，图 4 中居里温度附近也出现了强的弥散相变，这也是弛豫现象的一种表现形式，峰值位置向高温区域移动，随着测试频率的增加，峰值减小，所有的测试结果表明室温环境下，PMN-30PT 晶体为典型的弛豫铁电体，这与变温电滞回线的结果相一致。图 5 为 PMT-30PT 晶体的电滞回线。图 5(a)是在－70 ℃的测试条件下样品的电滞回线。从图5(a)可看出，随外加电场的增大，晶体的矫顽场（E_c）和剩余极化强度（P_r）都增加，并且都具有呈现矩形饱和的电滞回线，说明单晶具有典型的铁电特性，其内部存在着铁电宏观畴。晶体在－70 ℃条件下，外加电场达到 35 kV·cm^{-1}时，E_c 值为 9.8 kV·cm^{-1}，P_r 值为 25 C·cm^{-2}，饱和极化强度 P_s值约为 30 C·cm^{-2}。可以看出，PMT-30PT 的矫顽场远大于 PMN-PT 和 PZT 二元晶体的矫顽场（$E_c\approx2$ kV·cm^{-1}），表明该晶体具有在大功率领域应用的潜力。图 5(b)是在－30℃～－70 ℃变温测试条件下测得电滞回线，在外加极化电场为 30 kV·cm^{-1}时，随着温度的降低，晶体的矫顽场有增大的趋势，但其剩余极化强度随测试温度的变化趋势并不明显，矫顽场 E_c 的值由－30 ℃的 5.51 kV·cm^{-1}变为－70 ℃的 9.8 kV·cm^{-1}，表明随温度的降低，晶体中的铁电畴尺寸越大。

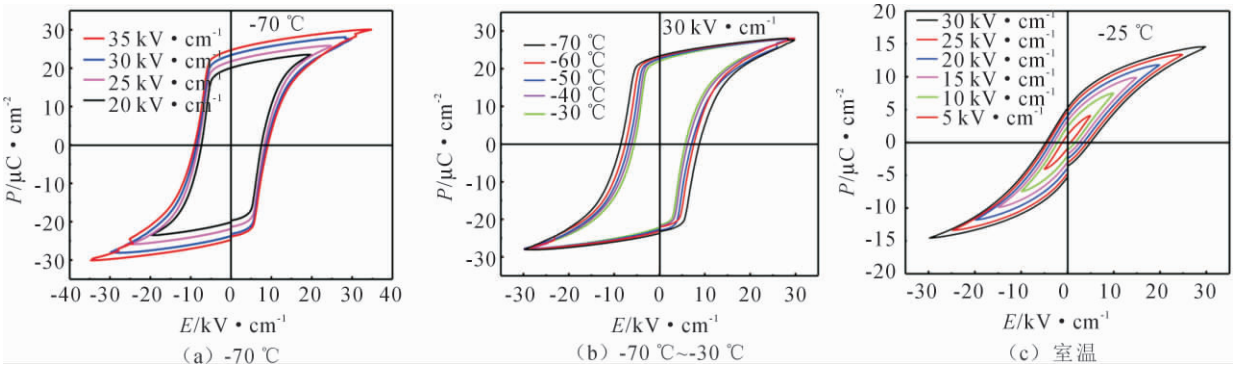


图 5 PMT-30PT 晶体电滞回线

Fig. 5 Polarization hysteresis loops of the PMT-30PT single crystal at different electric field

图 5(c)是在室温条件下测试电滞回线随外加电场的变化。可以看出，随外加电场的增加，样品从最初的线性极化逐渐过渡到非线性极化，表明电场增大，诱导样品中电畴发生了反转，这是典型的铁电体行为。但不同于低温电滞回线（图 5(a)和(b)），室温下电滞回线不再呈现矩形状，取而代之

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的是倾斜的细长回线，表明室温下晶体的铁电性减弱，这一点也可以从电滞回线的数值上得以证实。在图 5(c)中，当电场达到 30 kV/cm 时，晶体的矫顽场为 $E_c=5\ \mathrm{kV\cdot cm^{-1}}$，饱和极化强度 $P_s=15\ \mathrm{C\cdot cm^{-2}}$，剩余极化强度 $P_r=7\ \mathrm{C\cdot cm^{-2}}$，这些数值明显小于图 5(a)电滞回线中的数值。

所有的实验结果表明，PMT-30PT 晶体在低温下具有优异的电学性能，这不仅拓宽了铁电材料在低温环境的应用，而且为开发低温铁电材料提供了新思路。

3　结 论

采用高温溶液法生长了大尺寸(7 mm×7 mm×5 mm)钙钛矿结构 PMT-30PT 弛豫铁电晶体。X 射线衍射测试表明生长的晶体为纯钙钛矿结构，相结构为菱方晶系。拉曼光谱分析证明该晶体为典型的弛豫铁电体。介电/压电/铁电测量表明 PMT-30PT 晶体具有优异的低温电性能：－50 ℃时，介电常数 $\varepsilon_r=3\ 600$，在－70 ℃时具有良好的铁电性能，矫顽场 E_c 约为 9.8 $\mathrm{kV\cdot cm^{-1}}$，剩余极化强度 P_r 为 25 $\mathrm{C\cdot cm^{-2}}$。这使 PMT-30PT 晶体成为低温环境中的候选晶体。

参 考 文 献：

[1] SUN E W, CAO W W, HAN P D. Complete Set of Material Properties of $[011]_c$ Poled 0.24Pb($In_{1/2}Nb_{1/2}$)O_3-0.46Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3-0.30$PbTiO_3$ Single Crystal[J]. Materials Letters, 2011, 65: 2855.

[2] ZHANG S J, SHROUT T R. Relaxor-PT Single Crystals: Observations and Developments [J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 2010, 57: 2138.

[3] SUYVER J F, AEBISCHER A, BINER D, et al. Novel Materials Doped with Trivalent Lanthanides and Transition Metal Ions Showing Near-Infrared to Visible Photon Upconversion [J]. Optical Materials, 2005, 27: 1111.

[4] JOUBERT M F, GUY S, JACQUIER B. Model of the Photon-Avalanche Effect [J]. Physical Review B, 1993, 48(14): 10031.

[5] HOU X R, ZHOU S M, JIA T T, et al. White Light Emission in $Tm^{3+}/Er^{3+}/Yb^{3+}$-Doped Y_2O_3 Transparent Ceramic[J]. Journal of Alloys Compounds, 2011, 509(6): 2793.

[6] KOBOR D, LEBRUN L, SEBALD G, et al. Characterization of Pure and Substituted 0.955Pb($Zn_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3-0.045$PbTiO_3$ [J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 275(3/4): 580.

[7] FANG P Y, FAN H Q, XI Z Z, et al. Studies of Structural and Electrical Properties on Four-Layers Aurivillius Phase $BaBi_4Ti_4O_{15}$[J]. Solid State Communications, 2012, 152: 979.

[8] BURNs G, DACOL F H. Ferroelectric with a Glassy Polarization Phase[J]. Ferroelectrics, 1990, 104: 25.

[9] WANG R, ZHANG W, XU Y L, et al. Upconversion Emissions in $ZnNb_2O_6$: Ho^{3+}/Yb^{3+} Ceramics [J]. Optics and Laser Technology, 2014, 58: 52.

[10] LI W, XU Z J, CHU R Q, et al. Improved Piezoelectric Property and Bright Upconversion Luminescence in Er Doped($Ba_{0.99}Ca_{0.01}$)($Ti_{0.98}Zr_{0.02}$)O_3 Ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 583: 305.

[11] LUO N N, LI Q, YAN Q F. Structure, Frequency Dependent Dielectric Properties and Domainconfiguration of PMN-PFN-PT Single Crystal[J]. Journal of Crystal Growth, 2014, 401(9): 414.

[12] QI X D, SUN E W, LI K, et al. Dielectric Relaxation Properties of $[001]_c$-, $[011]_c$-, and $[111]_c$-Oriented 0.24PIN-0.47PMN-0.29PT Single Crystals[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 102, 4103.

[13] 何爱国. $Er^{3+}/Ho^{3+}/Yb^{3+}$ 掺杂 PSN-PMN-PT 晶体的生长与表征[D]. 西安：西安工业大学，2017.
HE Aiguo. Growth and Characterization of $Er^{3+}/Ho^{3+}/Yb^{3+}$ Modified PSN＝PMN＝PT Crystals [D]. Xi'an: Xi'an Technological University, 2017. (in Chinese)

[14] XI Z Z, HE A G, FANG P Y, et al. Electric and Optical Properties of Er^{3+} and Er^{3+}/Yb^{3+} Modified PSN-PMN-PT Crystals[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 722, 375.

[15] LIU Y, WEST A R. Ho-Doped $BaTiO_3$: Polymorphism, Phase Equilibria and Dielectric Properties of $BaTi1-xHo_xO_3-x/2$: $0<x<0.17$[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(15): 3249.

[16] 惠增哲，田瑞英，龙伟，等. PZN-PMN-PT 铁电晶体的生长及表征[J]. 西安工业大学学报，2013，33：134.
XI Zengzhe, TIAN Ruiying, LONG Wei, et al. Growth and Properties of PZN-PMN-PT Ferroelectric Crystals[J]. Journal of Xi'an Technological University, 2013, 33: 134. (in Chinese)

（编辑、校对　肖　晨）

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net