弛豫铁电单晶的顶部籽晶法生长

何超*, 杨晓明, 王祖建, 龙西法*

中国科学院福建物质结构研究所, 光电材料化学与物理重点实验室, 福州 350002

* E-mail: hechao@fjirsm.ac.cn; lxw@fjirsm.ac.cn

收稿日期: 2017-03-24; 接受日期: 2017-05-27; 网络出版日期: 2017-08-15

国家自然科学基金(批准号: 11404331, 91422303)和中国科学院海西研究院“春苗”人才专项计划(编号: CMZX-2016-006)资助项目

摘要 相比较于传统的 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT)多晶压电陶瓷, 弛豫铁电单晶具有超高的机电耦合系数和压电系数. 例如, 典型的 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PZN-PT)和 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT)弛豫铁电单晶, 其机电耦合系数 $k_{33}>0.9$, 压电系数 $d_{33}>2000$ pC/N, 使其有潜力应用于下一代压电器件, 如传感器、声呐、执行器等. 但是弛豫铁电单晶应用的关键在于单晶的制备问题. 弛豫铁电单晶的制备技术包括高温溶液法(助溶剂法)、垂直坩埚下降法和顶部籽晶法. 顶部籽晶法在制备弛豫铁电单晶时具有很多优势. 因此, 本文将阐述顶部籽晶法制备弛豫铁电单晶的最新进展.

关键词 压电性, 弛豫铁电, 单晶, 单晶生长, 顶部籽晶法

1 引言

$\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT)压电材料发现于1953年^[1]. PZT压电陶瓷在现代的传感器、声呐和执行器等器件领域扮演着重要的角色. 由于PZT材料存在一个三方钙钛矿相和四方钙钛矿相共存的MPB(morphotropic phase boundary)区域, 使其在MPB区域具有反常的高压电系数, 这主要是因为处于MPB区域的组分由于两个相同能量态的耦合导致在极化时电畴更容易重新取向^[2-4]. 在过去的几十年里, PZT基的材料体系广泛应用于压电器件领域, 但其压电系数并没有什么大幅提高. 在发现PZT后, 寻找具有MPB的压电材料成为研究方向, 广泛研究的是弛豫铁电材料(relaxor-based). 弛豫铁电材料就是弛豫体(relaxor)和 PbTiO_3 (PT)的固溶体, 简记为relaxor-PT. 钙钛矿弛豫

体的分子式为 $\text{Pb}(\text{B}_1, \text{B}_2)\text{O}_3$ (其中 $\text{B}_1 = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Lu}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{In}^{3+}, \dots$; $\text{B}_2 = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \dots$)^[5]. 1961年首次报道了 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN)单晶中的介电弛豫行为^[6]. 和普通铁电体相比, 弛豫铁电体具有下面几个特征: (1) 弥散型相变(diffuse phase transition, DPT). 表示从铁电到顺电的相变不是发生在一个温度点, 而是一个温度区间, 弛豫铁电材料材料介电温谱显示平缓的峰. (2) 频率色散. 介电常数峰值出现的温度依赖于频率, 随着频率的增加, 介电常数峰值向高温方向移动. (3) 在高于居里温度的一定温度范围内, 介电常数不符合居里-外斯定律. (4) 在高于居里温度的一定温度范围内, 仍可观察到自发极化、电滞回线等. 20世纪60年代报道了PMN单晶, 直到20世纪70年代其他弛豫体(例如 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN))才被报道^[7]. 1969年, 报道了 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PZN-PT)单晶的性能, 这

引用格式: 何超, 杨晓明, 王祖建, 等. 弛豫铁电单晶的顶部籽晶法生长. 中国科学: 技术科学, 2017, 47: 1126-1138

He C, Yang X M, Wang Z J, et al. Relaxor-based ferroelectric single crystals grown by top-seeded solution growth method (in Chinese). Sci Sin Tech, 2017, 47: 1126-1138, doi: [10.1360/N092017-00086](https://doi.org/10.1360/N092017-00086)

也是弛豫铁电单晶性能的首次报道^[8]. 研究发现弛豫铁电单晶可以在PbO作为助溶剂的高温溶液中生长出来^[9,10]. 随着PZN-PT性能的报道, 在20世纪90年代和21世纪初, 研究者们系统研究了弛豫铁电单晶的压电性能. 在20世纪90年代后期获得了重大突破, Park和Shrout^[4]报道了位于MPB区域的PMN-PT和PZN-PT弛豫铁电单晶拥有超高压电系数($d_{33}>2000$ pC/N), 极大的应变($>1\%$)和异常高的机电耦合系数($k_{33}>92\%$), 其压电系数比锆钛酸铅(PZT)基压电陶瓷高4~6倍, 应变比PZT陶瓷高一个量级(PZT基的压电陶瓷: $d_{33}\approx 400\sim 600$ pC/N, 应变 $\approx 0.1\%$, $k_{33}=70\%\sim 75\%$)^[11,12], 这是铁电压电材料领域一次激动人心的革命性突破. 在超声换能器应用领域, PMN-PT和PZN-PT单晶具有比PZT基压电陶瓷材料更低的声阻抗, 利用PMN-PT和PZN-PT此类压电单晶有望大大提高超声换能器的频带宽度、灵敏度等. 相比较于利用PZT基压电陶瓷材料制备的超声换能器, 利用PMN-PT和PZN-PT此类压电单晶制备的水声/医用超声换能器其频带宽度可提高20%以上, 灵敏度提高5~7 dB^[13]. 因此, 由于弛豫铁电单晶优异的压电、介电性能及声阻抗性能, 使其在医用宽带高频高灵敏度超声换能器、海洋资源宽带超声探测、超声驱动器, 特别是在声呐系统水声换能器有广泛的应用前景. 今天, 对弛豫铁电单晶的研究仍然具有很大的吸引力, 研究集中在高压电活性的机制、单晶制备技术、性能表征和器件设计应用等方面^[14].

弛豫铁电单晶商用化应用的主要技术瓶颈在于单晶的制备. 由于PMN-PT和PZN-PT等弛豫铁电材料具有优异的压电性能, 因此主要的挑战工作就是单晶的生长. 弛豫铁电单晶是在多组分的体系中形成, 例如PbO-MgO(ZnO)-Nb₂O₅-TiO₂体系, 因此在熔体冷却的过程中将出现复杂的结晶路线, 使晶体生长变得困难. 采用PbO作为助溶剂, PMN和PZN晶体分别在1959和1961年第一次获得^[15]. 从那以后, 很多研究者利用PbO或B₂O₃作为助溶剂获得了PMN-PT和PZN-PT单晶^[15]. 寻找合适的化学组分、热力学参数是钙钛矿铁电单晶生长的关键. 在大量的研究下, 采用不同技术成功获得了大尺寸和高质量的PMN-PT和PZN-PT单晶^[16]. 生长弛豫铁电单晶的方法有高温溶液法(助溶剂法)(high-temperature solution (flux) growth)、垂直坩埚下降法(vertical Bridgman growth)和顶部籽晶法

(top-seeded solution growth, TSSG)^[16]. 高温溶液法的特点: 这种方法适用性强, 只要找到合适的助溶剂, 都可以长出所需要的材料. 难熔、易挥发、非一致熔融、高温相变的材料都不能从熔体中生长, 高温溶液法可以降低生长温度, 具有独特的优势. 但对于弛豫铁电单晶, 成核难于控制, 得到的晶体尺寸都比较小, 并且容易产生助溶剂包裹, 影响晶体质量. 在20世纪90年代, 采用垂直坩埚下降法生长PMN-PT单晶获得成功. 垂直坩埚下降法的特点: 垂直坩埚下降法是一种基于定向凝固原理设计的晶体生长技术, 籽晶位于坩埚的底部, 晶体的形状取决于坩埚的尺寸. 垂直坩埚下降法的优点是生长的晶体尺寸大(直径可达100 mm)、晶体生长周期短(10天左右). 面临的主要挑战是生长温度高导致含铅原料对坩埚腐蚀严重, 制备成本高, 另外得到晶体组分分凝比较严重, 晶体底部和顶部组分相差比较大. 目前报道的用垂直坩埚下降法生长比较好的单晶是PMN-PT和Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃(PIN-PMN-PT)单晶. 顶部籽晶法实际上是在高温溶液法的基础上发展起来的. 因此, 顶部籽晶法克服了高温溶液法的一些缺点, 生长弛豫铁电单晶具有以下几个优点: (1) 生长过程是可以实时观察和监控的; (2) 单核生长有利于获得高质量和大尺寸的单晶; (3) 晶体显露(001)自然生长面, 利于晶体定向切割; (4) 组分分凝减弱, 组分均匀性提高^[16,17]. 但顶部籽晶法面临的主要挑战是生长周期比较长(30天以上), 相比较于垂直坩埚下降法, 获得大尺寸(>50 mm $\times$ 50 mm)的单晶体难度比较大. 本文将从主要介绍采用顶部籽晶法生长弛豫铁电单晶的主要进展.

2 顶部籽晶法生长技术

Miller^[18]在1958年采用顶部籽晶的方法从熔体中获得KNbO₃单晶. 这可以认为是第一次用顶部籽晶法生长单晶. 随后这种技术被应用于生长KTaO₃, BaTiO₃, SrTiO₃, Y₂Ti₂O₇等单晶^[19]. 顶部籽晶法技术(top-seeded solution growth technique)是在1971年被首次提出来的^[19]. 顶部籽晶法技术主要是用于从非化学计量比的熔体生长一些无应力的单晶, 例如生长不容易从熔体中得到的铁电体. 相比于助溶剂法, 顶部籽晶法技术实际上是一种等温生长, 因此更容易获得高质量的晶体以及晶体尺寸和形状都可控. 图1给出了顶部籽

图1 (网络版彩图)顶部籽晶法晶体生长炉示意图^[20]

晶法晶体生长炉的示意图^[20]。从图1可看出, 晶体生长炉有点类似于Czochralski晶体生长炉。不同的是大部分Czochralski晶体生长炉采用的是射频加热, 而顶部籽晶法生长炉采用的硅碳棒或电阻丝等加热元件。顶部籽晶法生长炉最大的特点就是炉体周围可以采用大量的保温材料, 使得晶体生长有比较小的温度梯度。目前顶部籽晶法技术已经广泛用于从助溶剂中生长单晶。其主要缺点就是助溶剂低的溶解度会导致晶体生长慢和一些包裹体等缺陷的存在^[19]。

随着弛豫铁电单晶的研究, 顶部籽晶法也被用来生长PMN-PT和PZN-PT弛豫铁电单晶^[17,21]。顶部籽晶法生长弛豫铁电单晶的过程如下^[17,20,22]: 将晶体原料和助溶剂混合装入铂金坩埚后置于晶体生长炉中, 升高到熔化温度以上并保持足够的时间使溶液充分均匀, 用籽晶多次试验找到晶体生长温度(seeding temperature), 也即饱和和生长温度(saturation-growth temperature), 然后就开始晶体生长, 随着温度的降低, 晶体开始在籽晶上慢慢成核生长。晶体生长结束, 将晶体提出液面后降温退火后提出即可。顶部籽晶法生长弛豫铁电单晶的关键就是获得饱和和生长温度, 在这个温度籽晶不会被溶掉, 晶体开始在籽晶上生长。采用顶部籽晶法获得的PMN-PT晶体外观显示规则四方形(quadrangle morphology), 表明弛豫铁电单晶是一种层状生长。

2001年, 顶部籽晶法第一次被用于生长复合钙钛矿弛豫铁电(relaxor-PT)单晶^[21]。Chen和Ye^[21]用PbO作为助溶剂获得了一系列的PZN-PT单晶。图2给出了顶部籽晶法得到的0.85PZN-0.15PT单晶。晶体显示圆锥形状, 直径35 mm, 高14 mm。从图2中可以看出, Chen

图2 0.85PZN-0.15PT晶体^[21]

和Ye^[21]利用顶部籽晶法生长的PZN-PT单晶并没有显示规则的四方形, 这可能跟生长工艺有关。直到2007年, 采用顶部籽晶法生长PMN-PT单晶才获得了外观为四方形的晶体, 晶体显示褐色, 尺寸为17 mm×17 mm×15 mm, 晶体显露面为(001)自然生长面^[17]。

为了研究顶部籽晶法生长的弛豫铁电单晶的组分均匀性, 在0.7PMN-0.3PT单晶的晶片上选取了不同的12个点做组分分析。采用电子探针显微分析仪(electron probe microanalysis, EPMA)得到的结果显示相比于其他晶体生长方法, 得到的PMN-PT单晶具有更好的组分均一性^[17]。同样能谱(EDS)也用来分析Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PIN-PMN-PT)晶体上沿着生长方向切下的不同样品的组分。结果显示PIN的含量为0.185~0.194, PMN含量为0.435~0.437, PT含量为0.344~0.371。组分的变化相对比较小, 表明晶体具有很好的均一性, 晶体平均组分为0.19PIN-0.46PMN-0.35PT^[23]。为了进一步证实组分分析的结果, 做了不同样品的介电和压电性能的测试, 结果如表1显示^[23], 同样证明了组分较好的均一性。

3 二元弛豫铁电单晶

3.1 PZN-PT

Park和Shrout^[4]报道了MPB组分PZN-PT单晶具有优异的压电性能, 其压电系数 d_{33} 和机电耦合系数 k_{33} 分别为1500~1570 pC/N和90%~92%^[4,24,25]。但是直到20世纪90年代才得到像样的PZN-PT单晶, 从而才进行全面

表1 沿着晶体生长方向切下的样品的性能对比^{[23]a)}

样品	T_c (°C)	d_{33} (pC/N)	ϵ' ($\times 10^3$)*	$\tan\delta$ ($\times 10^{-2}$)*	ϵ' ($\times 10^3$) ($T_{\max}$)
1#	194.50	2276	3.87	0.48	36.11
2#	196.44	2260	4.27	0.42	40.20
3#	193.75	2310	3.88	0.37	38.50
4#	192.00	2331	3.67	0.46	38.69
5#	193.45	2471	4.81	0.35	42.00
6#	197.75	2469	3.79	0.43	40.26
7#	194.90	2502	3.92	0.35	38.00
8#	195.36	2649	3.84	0.60	35.35
9#	200.13	2650	3.79	0.39	35.84
10#	197.60	2360	3.85	0.45	32.93
11#	196.26	2651	5.07	0.48	39.99
12#	190.17	2469	3.73	0.32	30.03

a) *为室温测试

的研究^[26]. 采用助溶剂法生长的PZN-PT单晶的尺寸就可以达43 mm×42 mm×40 mm^[27]. 但是不幸的是容易出现焦绿石相阻碍了PZN-PT弛豫铁电单晶进一步长大, 使得大尺寸的PZN-PT单晶难获得. 2002年, Fang等人^[28]用坩埚下降法得到了Φ28 mm×25 mm的PZN-PT单晶. 尽管如此, 仍然不能重复得到高质量的PZN-PT单晶, 而且不同研究组得到的同样组分的晶体的宏观性能差别很大. 例如0.93PZN-0.07PT单晶的压电系数 d_{33} 的大小相对平均值有23%的波动^[29,30], 这使得实际应用和理论研究都变得困难. 性能的巨大差异主要是由于晶体生长过程中组分的分凝所致. 到目前为止, 不论采用什么方法, PZN-PT单晶都不能批量获得^[31,32].

为了得到高质量的PZN-PT单晶, Li等人^[33]采用顶部籽晶法生长了一系列的PZN-xPT($x=0.07\sim 0.11$)单晶, 如图3所示. 原始配料时, ZnO/Nb₂O₅的比例为1.08, 采用过量ZnO有利于抑制焦绿石相的产生. 助溶剂采用PbO和H₃BO₃(比例为PbO:H₃BO₃=10:1). 顶部籽晶法得到的PZN-PT单晶显示褐色, 部分晶体外观显示了很好的矩形形状, 显露(001)面, 晶块边长尺寸超过20 mm. 相比于坩埚下降法得到的PZN-PT单晶^[28], 顶部籽晶法得到的单晶从肉眼看不到明显的包裹体, 质量有较大幅度的提高. 室温X射线衍射(XRD)也表明没有焦绿石相的出现, 也证实了过量的ZnO是可以抑制焦绿石相产生的. 根据键强理论, Zn-O键的结合要弱于Pb-O键,

过量的ZnO有助于Zn²⁺和O²⁻的结合, 最终过量的ZnO有效阻止了焦绿石相的产生. 助溶剂法、坩埚下降法和顶部籽晶法得到的PZN-PT单晶的介电常数 ϵ' 、压电系数 d_{33} 、厚度机电耦合系数 k_t 都做了比较, 结果显示顶部籽晶法得到的PZN-PT单晶具有更好的质量, 更优的压电性能. PZN-xPT($x=0.07\sim 0.11$)单晶的机电耦合系数 k_{33} 和压电系数 d_{33} 随着组分变化关系的研究说明位于MPB组分的0.91PZN-0.09PT组分的单晶具有综合优异的性能, 居里温度 T_c 、三方-四方相变温度 T_{RT} 、厚度机电耦合系数 k_t 、纵向机电耦合系数 k_{33} 、压电系数 d_{33} 分别为170°C, 75~80°C, 75%, 92%, 2100 pC/N.

3.2 PMN-PT

PMN-PT是复合钙钛矿弛豫铁电材料家族中最重要的一员^[34]. 弛豫现象就是1958年最早在PMN材料中发现的^[35]. 直到20世纪90年代才得到足够大尺寸的PMN-PT单晶进行性能研究^[26,36]. 从那以后, PMN-PT单晶的生长和性能一直是铁电压电学领域关注的焦点. 1997年, 厘米级PMN-PT单晶的巨大的压电系数和超高的机电耦合系数被报道^[4]. 中国科学院上海硅酸盐研究所采用坩埚下降法直接从熔体中得到了Φ40 mm×80 mm的PMN-PT单晶^[37,38]. 从PMN-PT固溶体的相图可以知道其MPB区域为PT含量为30.5%~38%的组分^[39,40].

图3 (网络版彩图)PZN-xPT($x=0.07\sim0.11$)晶体^[33]

采用顶部籽晶法生长PMN-PT单晶也取得了部分进展^[17,20,22]. 得到的晶体尺寸达 $30\text{ mm}\times30\text{ mm}\times15\text{ mm}$, 显露(100)自然生长面, 如图4(a)所示^[20]. 根据EDS的结果得到的晶体组分为0.69PMN-0.31PT, 跟实际配料组成稍有偏差. 0.69PMN-0.31PT单晶最大介电常数的温度随着频率的增加从 $129\sim135^\circ\text{C}$ 变化, 显示典型的弛豫行为^[41]. 根据PMN-PT的相图^[39], 居里温度 T_c 为 135°C 的组分的实际组成应该为0.69PMN-0.31PT, 这和组分分析结果一致. 从PMN-0.31PT单晶的应变曲线得到其压电系数 d_{33} 为 2080 pm/V , 这和利用 d_{33} 测试仪得到的结果一致(2100 pC/N). 机电耦合系数 k_{33} 的值达到了92%.

尽管PMN-PT单晶具有性能优势, 但其MPB区域的组分具有较低的三方-四方相变温度 T_{RT} ($60\sim80^\circ\text{C}$), 使其压电性能容易退化^[39]. 低的相变温度会降低压电性能的稳定性, 从而限制了PMN-PT单晶的应用. PMN-PT单晶的另外一个缺点就是矫顽场 E_c 太小($2\sim3\text{ kV/cm}$), 不利于高功率应用. 在B位掺杂一些三价金属离子(M^{3+})有助于提高相变温度 T_{RT} 和矫顽场 E_c ^[42,43]. 基于这种考虑, Al^{3+} 掺杂的PMN-30PT单晶采用顶部籽晶法获得^[22]. 得到 Al^{3+} -0.7PMN-0.3PT单晶的居里温度、相变温度分别为 135 和 105°C . 相比于0.68PMN-0.32PT单晶^[39], Al^{3+} 掺杂后三方-四方相变温度从 60°C 提高到 105°C , 矫顽场提高到 3.2 kV/cm . Al^{3+} -0.7PMN-0.3PT单晶的压电系数 d_{33} 达到 2000 pC/N , 机电耦合系数 k_{33} 的值达到了85%, 这说明 Al^{3+} 的加入并没有影响到其压电性能.

图4 (网络版彩图) (a) 0.69PMN-0.31PT晶体^[20]; (b) 0.655PIN-0.345PT晶体^[53]; (c) 0.48PScN-0.52PT晶体^[61]; (d) 0.8PLuN-0.2PT晶体^[65]

3.3 PIN-PT

作为复合钙钛矿弛豫铁电材料中的一员, $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PIN-PT)单晶和陶瓷都得到了广泛的研究. PIN-PT的MPB区域位于PT含量为37%的组分附近, 居里温度为 $250\sim300^\circ\text{C}$ ^[44,45]. 文献报道了采用传统的助溶剂法和坩埚下降法制备的PIN-PT单晶^[46-48], 得到的晶体居里温度大于 250°C , 压电系数 d_{33} 达到 2000 pC/N , 压电系数 d_{33} 和机电耦合系数 k_{33} 都有比较好的温度稳定性. Yasuda等人^[46,49,50]首次研究了PIN-PT单晶的助溶剂法制备, 晶体尺寸达 $20\text{ mm}\times10$

mm×5 mm, 但压电系数 d_{33} 比较低(700 pC/N). 随后, Yasuda等人^[51]和Duan等人^[47]报道了利用PbO/B₂O₃做助溶剂, 助溶剂坩埚下降法制备PIN-PT单晶. 由于组分严重的不均匀导致没有对得到的晶体的介电、铁电、压电性能进行详细的研究. 例如, 得到的PIN- x PT晶体的PT含量从顶部到底部分别为 $x=0.31$ 和 $x=0.35$. Guo等人^[52]也报道了PIN-PT单晶的坩埚下降法生长, 但用的是PMN-PT单晶作为籽晶, 实际的得到是PMN-PIN-PT三元体系.

2012年报道了利用顶部籽晶法生长的PIN-PT单晶的性能^[53], 图4(b)给出了PIN-PT单晶的照片. 得到的晶体的实际组分为PIN-PT (65.5/34.5), 位于靠近MPB的三方相区, 晶胞参数为 $a=4.07$ Å 和 $\alpha=9.92^\circ$, Ti的分凝系数为0.83. 性能研究表明居里温度 T_C 为290°C, 三方-四方相变温度 T_{RT} 为150°C. 0.655PIN-0.345PT的[001]方向的机电耦合系数 k_{33} 随温度的变化研究表明室温值达到88%, 在130°C时达到90%, 在三方-四方相变温度附近开始下降后又开始缓慢上升, 在270°C为81%. 变温的压电系数 d_{33} 的变化趋势和 k_{33} 类似, 采用共振-反共振法得到的室温压电系数 d_{33} 为1720 pC/N, 略高于准静态 d_{33} 测试得到的1600 pC/N. 0.655PIN-0.345PT单晶的剩余极化 P_r 和矫顽场 E_c 分别为30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和9.0 kV/cm. 0.655PIN-0.345PT单晶的矫顽场是PMN-PT单晶3倍, 更利于高功率应用. 坩埚下降法也用来制备PIN-PT单晶, 但关于缺乏相关性能研究, 主要是由于坩埚下降法得到的PIN-PT晶体质量达不到要求^[52]. 因此, 采用顶部籽晶法生长PIN-PT单晶是一种比较有效的方法.

3.4 PScN-PT

1963年, Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃-PbTiO₃ (PScN-PT)固溶体第一次被报道^[54], 以单晶和陶瓷的形式进行研究^[55-59]. 早在1968年, 研究PScN- x PT陶瓷时确定了其MPB区域位于 $x=0.425$ 附近^[60]. 1996年, Yamashita和Shimanuki^[55]报道了采用助溶剂法生长PScN-PT单晶, 晶体长2~7 mm, Bing和Ye^[59]对这些晶体进行了研究. 尽管如此, 由于原料高的熔化温度(>1300°C), 想要获得大尺寸和高质量的PScN-PT单晶比较困难, 严重影响了对其进一步的研究.

鉴于单晶的制备困难, 顶部籽晶法被采用制备PScN-PT单晶, 得到的0.48PScN-0.52PT单晶如图4(c)所示^[61]. 对PScN- x PT单晶生长前后组分的研究表

明原始配料组分在 $x=0.50\sim0.53$ 时, 可以得到位于MPB区域的晶体^[60]. 当 $x=0.45\sim0.54$ 时, 居里温度 T_C 为227.15~289.15°C. 当 $x=0.51, 0.52$ 时, 其三方-四方相变温度 T_{RT} 分别为205.15和142.15°C. [001]方向的晶体的室温压电系数 d_{33} 的最大值出现在 $x=0.515$ 处, 为1420 pC/N.

3.5 PLuN-PT

Pb(Lu_{1/2}Nb_{1/2})O₃-PbTiO₃(PLuN-PT)二元体系的陶瓷在过去有过研究, Sternberg等人^[62]报道了热压制备PLuN-PT陶瓷, 得到了PLuN-PT二元体系的相图, MPB位于38%~49% PT处. MPB区域的组分的居里温度 T_C 约为350°C, 陶瓷的平面机电耦合系数 k_p 和厚度机电耦合系数 k_t 分别为0.66和0.48. 最近又有研究者研究了PLuN-PT陶瓷体系^[63], 得到的结果显示MPB区域应该在48%~50% PT区域, MPB组分的居里温度 T_C 达到375°C, 这是目前报道的铅基复合钙钛矿弛豫铁电材料中居里温度最高的. 陶瓷的压电系数 d_{33} 也达到了350 pC/N. 大部分研究都集中在PLuN-PT二元陶瓷体系, 但其单晶报道相对比较少. 由于Lu₂O₃的高熔点温度使PLuN-PT单晶的生长非常困难. 实际上, PLuN-PT体系具有高居里温度、适中的矫顽场, 如果可以得到单晶将使PLuN-PT体系有很大的应用前景.

Liu等人^[64,65]在2013年报道了利用顶部籽晶法制备一系列的PLuN-PT单晶, 得到的单晶如图4(d)和5所示. 从图5可以看出, 随着组分的变化, 得到的单晶的颜色也在变化, 随着PT含量的增加, 颜色逐渐加深. 大部分的晶体的边长都超过了10 mm. 从图4(d)可以看出0.98PLuN-0.02PT单晶自然生长面为(111)和(001)面, 这和大部分顶部籽晶法生长的弛豫铁电单晶显露(001)面有不同. PLuN- x PT单晶的XRD结果显示, 当在 $x<0.49$ 时都能探测到超晶格衍射峰, 主要是由于PLuN存在B位长程有序结构^[66]. 性能研究表明 $x=0.47, 0.49$ 组分的居里温度 T_C 分别为340°C, 360°C, 相变 T_{RT} 分别为210°C, 110°C, 这要远远高于PMN-PT体系. $x=0.47, 0.49$ 组分的矫顽场 E_c 分别为9.6和13.8 kV/cm, 压电系数 d_{33} 分别为1130和1630 pC/N, 机电耦合系数 k_{33} 分别为76%和81%. 结果显示 $x=0.49$ 具有更优异的性能. $x=0.49$ 组分的机电耦合系数 k_{33} 随温度的变化曲线显示直到温度升高到220°C时, 其值才有变化, 显示出良好的温度稳定性.

图5 (网络版彩图)PLuN-PT晶体和 LuBO_3 晶体^[64]

4 三元弛豫铁电单晶

由于二元弛豫铁电单晶存在一些制备上的困难以及性能上的缺点,使得很多研究人员在三元铁电单晶的研究方面投入了大量的精力,三元体系同时拥有高居里温度和高压电活性,在单晶制备上也有一定的优势.例如 $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PIN-PMN-PT), $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PYbN-PMN-PT), $\text{Pb}(\text{Ho}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PHoN-PMN-PT), $\text{Pb}(\text{Lu}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PLuN-PMN-PT), $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PScN-PMN-PT)等体系.

4.1 PIN-PMN-PT

采用助溶剂法生长的0.16PIN-0.51PMN-0.33PT单晶表现出优异的性能:压电系数 d_{33} 达2200 pC/N,机电耦合系数 k_{33} 达90%,居里温度 T_c 为187℃,矫顽场 E_c 为7 kV/cm^[67,68].但助溶剂法生长的单晶比较小,目前大部分采用坩埚下降法制备大尺寸的PIN-PMN-PT单晶. Karaki等人^[69]报道了采用顶部籽晶法生长PIN-PMN-PT单晶,但只有得到比较小的单晶.通过优化生长工艺, Li等人^[23]采用顶部籽晶法获得了尺寸比

较客观的0.19PIN-0.46PMN-0.35PT单晶.得到的晶体尺寸达35 mm×38 mm×15 mm,如图6(a)所示. 0.19PIN-0.46PMN-0.35PT单晶的居里温度 T_c 和三方-四方相变温度 T_{RT} 分别为190, 130℃,应变达到0.13%,由应变曲线、共振-反共振法得到的 d_{33} 分别为2600和2380 pC/N.机电耦合系数 k_{33} 室温达到90%以上,矫顽场 E_c 为5.5 kV/cm.

4.2 PYbN-PMN-PT

PYbN-PT二元体系具有高的居里温度和优异的压电性能,但是单晶生长非常困难^[70-72]. PYbN, PMN和PT三元体系的复合有助于克服单晶生长困难.目前只报道了顶部籽晶法制备PYbN-PMN-PT单晶,其性能和其他MPB组分的弛豫铁电单晶的性能相当^[73,74].

图6(b)给出了顶部籽晶法得到的0.15PYbN-0.53PMN-0.32PT单晶^[74],晶体尺寸达30 mm×30 mm×12 mm.相比较于配料组分,得到晶体的实际组分PMN含量增加,PT含量减小.随着PYbN含量的增加,矫顽场 E_c 从0.034PYbN-0.646PMN-0.32PT晶体的2.43 kV/cm增加到0.396PYbN-0.192PMN-0.412PT的10.4 kV/cm. 0.154PYbN-0.515PMN-0.331PT组分的单

图6 (网络版彩图) (a) 0.19PIN-0.46PMN-0.35PT晶体^[23], (b) 0.15PYbN-0.53PMN-0.32PT晶体^[74], (c) 0.04PHoN-0.63PMN-0.33PT晶体^[76]

晶拥有最好的压电性能, 其压电系数 d_{33} 为2440~2580 pC/N, 机电耦合系数 k_{33} 为0.909. PYbN-PMN-PT单晶的居里温度和矫顽场都可以在比较大的范围调整. PYbN-PMN-PT单晶的性能完全媲美目前应用较多的PMN-PT, PIN-PMN-PT单晶, 顶部籽晶法制备PYbN-PMN-PT单晶也是可行的.

4.3 PHoN-PMN-PT

Salak等人^[75]第一次合成了钙钛矿相 $\text{Pb}(\text{Ho}_{1/2}\text{-Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PHoN). PHoN室温是反铁电相, 转变为顺电相的温度为352℃. 图6(c)给出了顶部籽晶法得到的PHoN-PMN-PT单晶, 尺寸达24 mm×24 mm×15 mm, ICP-AES分析得到的实际组分为0.04PHoN-0.63PMN-0.33PT^[76]. 0.04PHoN-0.63PMN-0.33PT的居里温度 T_c 和三方-四方相变温度 T_{RT} 分别为140, 76℃, 剩余极化 P_r 和矫顽场 E_c 分别为24.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 3.22 kV/cm, 机电耦合系数 k_{33} 室温达到92%. 需要指出的是PHoN-PMN-PT单晶具有超高的压电系数 d_{33} , 达到3297 pC/N, 这远高于一般弛豫铁电单晶, 其超高压电性能的机制目前尚不清楚.

4.4 PLuN-PMN-PT

研究表明PLuN-PMN-PT三元陶瓷具有高的居里温度(265~290℃)和优秀的压电性能^[77]. 关于其单晶的研究报道不多, Chen等人^[78]用坩埚下降法得到了PLuN-PMN-PT单晶, 得到的晶体的居里温度 T_c 、三方-四方相变温度 T_{RT} 、矫顽场 E_c 、压电系数 d_{33} 分别为240, 108℃, 8.1 kV/cm, 2300 pC/N. Liu等人^[79]用顶部籽晶法生长了0.5(1-x)PLN-0.5(1-x)PMN-xPT单晶, 得到的单晶如图7所示, 晶体的颜色偏深. 考虑到组分的分

图7 (网络版彩图)PLuN-PMN-PT晶体^[79]

凝问题, 配料组成为 $x=0.56, 0.52, 0.50, 0.48$, 实际组成为0.23PLN-0.27PMN-0.50PT, 0.29PLN-0.28PMN-0.43PT, 0.34PLN-0.31PMN-0.35PT, 0.36PLN-0.33PMN-0.31PT. 四个组分 T_c 的居里温度分别为300, 287, 228, 209℃. 0.34PLN-0.31PMN-0.35PT, 0.36PLN-0.33PMN-0.31PT还具有三方-四方相变温度 T_{RT} , 分别为156, 144℃. 0.34PLN-0.31PMN-0.35PT具有最优性能, 其矫顽场 E_c 、机电耦合系数 k_t 、压电系数 d_{33} 分别为8.1 kV/cm, 64.05%, 2092 pC/N. 研究表明了顶部籽晶法制备PLuN-PMN-PT单晶有可能, 但需要得到更好的单晶需要进一步优化生长工艺.

4.5 PScN-PMN-PT

由于原料 Sc_2O_3 的价格高昂以及 Sc_2O_3 熔点较高,

表 2 顶部籽晶法生长的弛豫铁电单晶的性能

体系	T_C (°C)	T_{RT} (°C)	E_c (kV/cm)	k_{33}	d_{33} (pC/N)	参考文献
0.91PZN-0.09PT	170	75~80	7	0.92	2100	33
0.69PMN-0.31PT	135	108	2.5	0.92	2100	20
0.655PIN-0.345PT	290	150	9	0.88	1720	53
0.485PScN-0.515PT	250	205	5	-	1420	61
0.51PLuN-0.49PT	360	110	13.8	0.81	1630	64
0.19PIN-0.46PMN-0.35PT	190	130	5.5	0.90	2380~2600	23
0.154PYbN-0.515PMN-0.331	180	130	5.4	0.909	2440~2580	73
0.04PHoN-0.63PMN-0.33PT	140	76	3.22	0.92	3297	76
0.34PLuN-0.31PMN-0.35PT	228	154	8.1	-	2092	79
0.39PScN-0.13PMN-0.48PT	230	199	5.6	-	1650	80

使含Sc的弛豫铁电单晶生长比较困难. 到目前为止, 对PScN-PMN-PT单晶的研究相对比较缺乏. Wang等人^[80]采用顶部籽晶法对PScN-PMN-PT进行了生长, 但得到的晶体尺寸并没有达到预期, 只是报道了0.39PScN-0.13PMN-0.48PT晶体的性能. 0.39PScN-0.13PMN-0.48PT单晶的居里温度 T_C 、三方-四方相变温度 T_{RT} 、矫顽场 E_c 分别为230°C, 199°C, 5.6 kV/cm. 通过测试单晶的蝴蝶应变曲线得到其最大应变达0.59%, 略高于PMN-0.30PT晶体^[19]. 从单极应变曲线得到0.39PScN-0.13PMN-0.48PT单晶的压电系数 d_{33} 为1670 pC/N, 得到的值和准静态 d_{33} 测试仪得到结果一致(1650 pC/N).

5 结论

以PMN-PT和PZN-PT为代表的弛豫铁电单晶由于具有高压电活性而有望成为下一代机电传感器材料. 弛豫铁电单晶的生长目前有高温溶液法(助溶剂法)、垂直坩埚下降法和顶部籽晶法. 目前这些方法得到的弛豫铁电单晶也有少量的用于商品化. 获得大尺寸的单晶体和晶片、提高组分的均一性、控制单晶的性能是弛豫铁电单晶商业化的关键. 顶部籽晶法由于具有一些优势, 特别是能提高组分的均一性, 采用顶部籽晶法都成功得到了部分二元和三元的弛豫铁电单晶.

特别是一些比较难生长的高居里温度弛豫铁电单晶, 包括PIN-PT, PScN-PT, PLuN-PT, PYbN-PMN-PT等. 对获得单晶的组分和性能分析也进一步证实了顶部籽晶法生长的单晶组分的均匀性较好. 表2给出了顶部籽晶法生长的弛豫铁电单晶的主要性能, 包括 T_C , E_c , k_{33} 和 d_{33} . 从表2可以看出, 不论是二元还是三元的弛豫铁电单晶都有较高的压电活性, 说明压电性能不是阻碍其应用的障碍. 二元PMN-PT和PZN-PT单晶由于其居里温度和相变温度都较低限制了其的应用, 而三元铁电单晶因其组分复杂, 对组分的精确控制提出了更高的要求. 因此, 高居里温度的二元弛豫铁电单晶是最有应用潜力的. 根据制备单晶的难易程度以及原料价格(Sc_2O_3 价格昂贵)来看, PIN-PT和PLuN-PT二元高居里温度的弛豫铁电单晶会有比较大的应用前景. 最近几年, 采用坩埚下降法生长PMN-PT和PIN-PMN-PT单晶取得了重大突破, 直径100 mm的商用化单晶也已制备出来. 尽管如此, 纵向的组分分凝问题一直存在以及单晶制备成本高都是大规模商用化的障碍. 另外, 坩埚下降法用于生长二元的高居里温度的弛豫铁电单晶一直都不是很理想. 相比于坩埚下降法等, 顶部籽晶法可生长晶体种类多. 因此, 顶部籽晶法技术提供了一种有效制备弛豫铁电单晶的手段. 未来顶部籽晶法生长弛豫铁电单晶的主要目标是优化生长工艺, 缩短生长周期, 获得更大尺寸的单晶.

参考文献

- 1 Sawaguchi E. Ferroelectricity versus antiferroelectricity in the solid solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 . *J Phys Soc Jpn*, 1953, 8: 615-629
- 2 Jaffe B, Cook W R, Jaffe H. Piezoelectric Ceramics. London: Academic Press, 1971

- 3 Noheda B, Gonzalo J A, Cross L E, et al. Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$. *Phys Rev B*, 2000, 61: 8687–8695
- 4 Park S E, Shrout T R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals. *J Appl Phys*, 1997, 82: 1804–1811
- 5 Yamashita Y, Harada K, Saitoh S. Recent applications of relaxor materials. *Ferroelectrics*, 1998, 219: 29–36
- 6 Smolensky G A, Isupov V A, Agranovskaya A I, et al. Ferroelectrics with diffuse phase transitions. *Sov Phys Solid State*, 1961, 2: 2584–2594
- 7 Zhang S, Li F. High performance ferroelectric relaxor- PbTiO_3 single crystals: Status and perspective. *J Appl Phys*, 2012, 111: 031301
- 8 Nomura S, Takahashi T, Yokomizo Y. Ferroelectric properties in the system $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 . *J Phys Soc Jpn*, 1969, 27: 262–267
- 9 Kuwata J, Uchino K, Nomura S. Phase transitions in the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 system. *Ferroelectrics*, 1981, 37: 579–582
- 10 Kuwata J, Uchino K, Nomura S. Dielectric and piezoelectric properties of $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.09PbTiO_3 single crystals. *Jpn J Appl Phys*, 1982, 21: 1298–1302
- 11 Kobayashi T, Shimanuki S, Saitoh S, et al. Improved growth of large lead zinc niobate titanate piezoelectric single crystals for medical ultrasonic transducers. *Jpn J Appl Phys*, 1997, 36: 6035–6038
- 12 Liu S F, Park S E, Shrout T R, et al. Electric field dependence of piezoelectric properties for rhombohedral $0.955\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.045PbTiO_3 single crystals. *J Appl Phys*, 1999, 85: 2810–2814
- 13 徐家跃, 金敏. 新型弛豫铁电单晶——生长、性能及应用. 北京: 化学工业出版社, 2007
- 14 Sun E, Cao W. Relaxor-based ferroelectric single crystals: Growth, domain engineering, characterization and applications. *Prog Mater Sci*, 2014, 65: 124–210
- 15 Li X, Luo H. The growth and properties of relaxor-based ferroelectric single crystals. *J Am Ceramic Soc*, 2010, 93: 2915–2928
- 16 Ye Z G. High-performance piezoelectric single crystals of complex perovskite solid solutions. *MRS Bull*, 2009, 34: 277–283
- 17 Long X, Ye Z G. Top-seeded solution growth and characterization of rhombohedral PMN-30PT piezoelectric single crystals. *Acta Mater*, 2007, 55: 6507–6512
- 18 Miller C E. Method for growing single crystals of potassium niobate. *J Appl Phys*, 1958, 29: 233–234
- 19 Belruss V, Kalnajs J, Linz A, et al. Top-seeded solution growth of oxide crystals from non-stoichiometric melts. *Mater Res Bull*, 1971, 6: 899–905
- 20 Lu Q, Long X, Hu Y. Top-seeded solution growth and characterization of PMN-0.31PT piezoelectric single crystals. *CrystEngComm*, 2010, 12: 4317–4320
- 21 Chen W, Ye Z G. Top seeded solution growth and characterization of piezo-/ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ single crystals. *J Cryst Growth*, 2001, 233: 503–511
- 22 Long X, Ling J, Li X, et al. Growth and di-/piezoelectric properties of Al-doped PMN-30PT single crystals. *Cryst Growth Des*, 2009, 9: 657–659
- 23 Li X, Wang Z, He C, et al. Growth and piezo-/ferroelectric properties of PIN-PMN-PT single crystals. *J Appl Phys*, 2012, 111: 034105
- 24 Harada K, Hosono Y, Yamashita Y, et al. Piezoelectric $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ single crystals with a diameter of 2 inches by the solution Bridgman method supported on the bottom of a crucible. *J Cryst Growth*, 2001, 229: 294–298
- 25 Yamashita Y. Large electromechanical coupling factors in perovskite binary material system. *Jpn J Appl Phys*, 1994, 33: 5328–5331
- 26 Shrout T R, Chang Z P, Kim N, et al. Dielectric behavior of single crystals near the $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $(x)\text{PbTiO}_3$ morphotropic phase boundary. *Ferroelectrics Lett*, 1990, 12: 63–69
- 27 Placeres-Jiménez R, Rino J P, Gonçalves A M, et al. Domain wall contribution to the nonlinear dielectric response: Effective potential model. *J Phys D-Appl Phys*, 2015, 48: 465301
- 28 Fang B J, Xu H, Wu Y, et al. Presynthesis of raw materials used for the growth of $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ single crystals by a modified Bridgman method. *Mater Lett*, 2002, 52: 423–428
- 29 Harada K, Hosono Y, Kobayashi T, et al. Piezoelectric single crystal $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.93}\text{Ti}_{0.07}]\text{O}_3$ (PZNT 93/7) for ultrasonic transducers. *J Cryst Growth*, 2002, 237-239: 848–852
- 30 Guan Y, Zhou D, Xu J, et al. The Rayleigh law in silicon doped hafnium oxide ferroelectric thin films. *Phys Status Solidi RRL*, 2015, 9: 589–593
- 31 Ma B, Liu S, Hu Z, et al. Effect of manganese oxide insertion layer on the dielectric and ferroelectric properties of $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ films grown by a sol-gel process. *Mater Res Bull*, 2015, 67: 134–139
- 32 Xing Z, Feng Y, Wei X. Effect of Sn content on dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties for $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ceramics near morphotropic phase boundary. *J Alloys Compd*, 2015, 627: 238–243
- 33 Li T, Long X, Ye M, et al. Growth and properties of $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ ($x=0.07$ – 0.11) ferroelectric single crystals by a top-seeded solution growth method. *Ceramics Int*, 2015, 41: 14427–14434
- 34 Service R F. Materials science: Shape-changing crystals get shifter. *Science*, 1997, 275: 1878
- 35 Smolenskii G A, Agranovskaya A I. Dielectric polarization of a number of complex compounds. *Sov Phys Solid State*, 1959, 1: 1429–1437

- 36 Ye Z G, Tissot P, Schmid H. Pseudo-binary phase diagram and crystal growth of [PMN]. *Mater Res Bull*, 1990, 25: 739–748
- 37 Luo H, Xu G, Xu H, et al. Compositional homogeneity and electrical properties of lead magnesium niobate titanate single crystals grown by a modified bridgman technique. *Jpn J Appl Phys*, 2000, 39: 5581–5585
- 38 Luo H, Xu G, Wang P, et al. Growth and characterization of relaxor ferroelectric PMNT single crystals. *Ferroelectrics*, 1999, 231: 97–102
- 39 Noheda B, Cox D E, Shirane G, et al. Phase diagram of the ferroelectric relaxor $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$. *Phys Rev B*, 2002, 66: 054104
- 40 Gehring P M, Chen W, Ye Z G, et al. The non-rhombohedral low-temperature structure of PMN-10% PT. *J Phys-Condens Matter*, 2004, 16: 7113–7121
- 41 Bokov A A, Luo H, Ye Z G. Polar nanodomains and relaxor behaviour in $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ crystals with $x=0.3$ – 0.5 . *Mater Sci Eng-B*, 2005, 120: 206–209
- 42 Zhang S, Lebrun L, Jeong D Y, et al. Growth and characterization of Fe-doped $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 single crystals. *J Appl Phys*, 2003, 93: 9257–9262
- 43 Luo L H, Zhou D, Tang Y X, et al. Effects of Mn doping on dielectric and piezoelectric properties of $0.71\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.29PbTiO_3 single crystals. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 102907
- 44 Augier C, PhamThi M, Dammak H, et al. Phase diagram of high T_c $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ceramics. *J Eur Ceramic Soc*, 2005, 25: 2429–2432
- 45 Alberta E F, Bhalla A S. Piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 solid solution ceramics. *J Korean Phys Soc*, 1998, 32: S1265–S1267
- 46 Yasuda N, Ohwa H, Kume M, et al. Piezoelectric properties of a high curie temperature $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 binary system single crystal near a morphotropic phase boundary. *Jpn J Appl Phys*, 2000, 39: L66–L68
- 47 Duan Z, Xu G, Wang X, et al. Growth and electrical properties of $\text{Pb}(\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ - PbTiO_3 crystals by the solution Bridgman method. *J Cryst Growth*, 2005, 275: e1907–e1911
- 48 Duan Z, Xu G, Wang X, et al. Electrical properties of high Curie temperature $(1-x)\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ single crystals grown by the solution Bridgman technique. *Solid State Commun*, 2005, 134: 559–563
- 49 Yasuda N, Ohwa H, Kume M, et al. Crystal growth and electrical properties of lead indium niobate-lead titanate binary single crystal. *J Cryst Growth*, 2001, 229: 299–304
- 50 Yasuda N, Ohwa H, Hasegawa D, et al. Temperature dependence of piezoelectric properties of a high curie temperature $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 binary system single crystal near a morphotropic phase boundary. *Jpn J Appl Phys*, 2000, 39: 5586–5588
- 51 Yasuda N, Mori N, Ohwa H, et al. Crystal growth and some properties of lead indium niobate-lead titanate single crystals produced by solution bridgman method. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41: 7007–7010
- 52 Guo Y, Luo H, He T, et al. Peculiar properties of a high Curie temperature $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 single crystal grown by the modified Bridgman technique. *Solid State Commun*, 2002, 123: 417–420
- 53 He C, Li X, Wang Z, et al. Characterization of $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ferroelectric crystals grown by top-seeded solution growth method. *J Alloys Compd*, 2012, 539: 17–20
- 54 Johnson V J, Valenta M W, Dougherty J E, et al. $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, perovskite-type ferroelectric solid solutions possessing relatively large spontaneous polarizations. *J Phys Chem Solids*, 1963, 24: 85–93
- 55 Yamashita Y, Shimanuki S. Synthesis of lead scandium niobate-lead titanate pseudo binary system single crystals. *Mater Res Bull*, 1996, 31: 887–895
- 56 Adachi M, Miyabukuro E, Kawabata A. Preparation and Properties of $\text{Pb}[(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.575}\text{Ti}_{0.425}]\text{O}_3$ ceramics. *Jpn J Appl Phys*, 1994, 33: 5420–5422
- 57 Takenaka T, Kawachi T. Piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ceramics. *Ferroelectrics*, 1995, 169: 303–307
- 58 Bing Y H, Ye Z G. Effects of chemical compositions on the growth of relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ single crystals. *J Cryst Growth*, 2003, 250: 118–125
- 59 Bing Y H, Ye Z G. Synthesis, phase segregation and properties of piezo-/ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ single crystals. *J Cryst Growth*, 2006, 287: 326–329
- 60 Tennery V J, Hang K W, Novak R E. Ferroelectric and structural properties of the $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ System. *J Am Ceramic Soc*, 1968, 51: 671–674
- 61 Wang Z, Li X, He C, et al. Characteristic electrical properties of $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ferroelectric crystals. *J Mater Sci*, 2015, 50: 1–6
- 62 Sternberg A, Shebanovs L, Antonova M, et al. New high piezoelectric coupling PLuNT binary system ceramics. *Nanostruct Mater*, 1999, 12: 645–648
- 63 Shen D, Li X, Wang Z, et al. Preparation and characterization of $(1-x)\text{Pb}(\text{Lu}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ binary ferroelectric ceramics with high Curie temperature. *Mater Lett*, 2012, 84: 1–4

- 64 Liu Y, Li X, Wang Z, et al. A new $(1-x)\text{Pb}(\text{Lu}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ binary ferroelectric crystal system with high Curie temperature. *CrystEngComm*, 2013, 15: 1643–1650
- 65 Liu Y, Yang X, Lai F, et al. Structure and properties of $\text{Pb}(\text{Lu}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ -0.2 PbTiO_3 relaxor ferroelectric crystal. *Mater Res Bull*, 2015, 67: 83–86
- 66 Akbas M A, Davies P K. Ordering-induced microstructures and microwave dielectric properties of the $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - BaZrO_3 system. *J Am Ceramic Soc*, 2005, 81: 670–676
- 67 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. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41: L1240–L1242
- 68 Hosono Y, Yamashita Y, Sakamoto H, et al. Growth of single crystals of high-curie-temperature $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ternary systems near morphotropic phase boundary. *Jpn J Appl Phys*, 2003, 42: 5681–5686
- 69 Karaki T, Nakamoto M, Sumiyoshi Y, et al. Top-seeded solution growth of $\text{Pb}[(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}]\text{O}_3$ single crystals. *Jpn J Appl Phys*, 2003, 42: 6059–6061
- 70 Yasuda N, Ohwa H, Kume M, et al. Crystal growth and dielectric properties of solid solutions of $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 with a high curie temperature near a morphotropic phase boundary. *Jpn J Appl Phys*, 2001, 40: 5664–5667
- 71 Zhang S, Rhee S, Randall C A, et al. Dielectric and piezoelectric properties of high curie temperature single crystals in the $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ solid solution series. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41: 722–726
- 72 Zhang S, Rehrig P W, Randall C, et al. Crystal growth and electrical properties of $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 perovskite single crystals. *J Cryst Growth*, 2002, 234: 415–420
- 73 He C, Li X, Wang Z, et al. Compositional dependence of properties of $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ternary ferroelectric crystals. *CrystEngComm*, 2012, 14: 4513–4519
- 74 He C, Li X, Wang Z, et al. Preparation and characterization of new $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ternary piezo-/ferroelectric crystals. *Chem Mater*, 2010, 22: 5588–5592
- 75 Salak A N, Vyshatko N P, Ferreira V M, et al. Structure transformations and dielectric properties of $\text{PbY}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ and $\text{PbHo}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ compounds. *Mater Res Bull*, 2003, 38: 453–460
- 76 Li X, Wang Z, He C, et al. High piezoelectric response of a new ternary ferroelectric $\text{Pb}(\text{Ho}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 single crystal. *Mater Lett*, 2015, 143: 88–90
- 77 Liu Y, Lai F C, Huang Z G, et al. Preparation and characterization of a new ferroelectric ternary solid solution $\text{Pb}(\text{Lu}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 . *J Inorganic Mater*, 2014, 29: 912–916
- 78 Chen J, Li X, Zhao X, et al. Growth and characterization of high-Curie temperature $\text{Pb}(\text{Lu}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ternary single crystal by modified Bridgman technique. *J Cryst Growth*, 2015, 423: 50–54
- 79 Liu Y, He C, Yang X, et al. Growth and characterization of $\text{Pb}(\text{Lu}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ternary piezo-/ferroelectric crystals. *J Alloys Compd*, 2016, 675: 8–14
- 80 Wang Z, He C, Li X, et al. Scandium modified lead magnesium niobate-lead titanate single crystals for high temperature and high power applications. *Mater Lett*, 2016, 184: 162–165

Relaxor-based ferroelectric single crystals grown by top-seeded solution growth method

HE Chao, YANG XiaoMing, WANG ZuJian & LONG XiFa

Key Laboratory of Optoelectronic Materials Chemistry and Physics, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China

Compared to conventional $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) polycrystalline ceramics, relaxor-based (relaxor-PT) ferroelectric single crystals have excellent performance with ultrahigh electromechanical coupling factor and piezoelectric coefficient. For example, the typical relaxor-PT ferroelectric single crystals, such as $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PZN-PT) and $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT), have electromechanical coupling factors $k_{33} > 0.9$ and piezoelectric coefficients $d_{33} > 2000$ pC/N, making them as candidate materials for the next generation of piezoelectric devices, such as piezoelectric transducers, sensors and actuators. But the difficulties for the relaxor-PT single crystals application is the preparation technique. The crystal growth technique, including high-temperature solution (flux) growth, the vertical Bridgman growth and top-seeded solution growth (TSSG) method were used for preparation of relaxor-PT single crystals. TSSG offers some advantages for growth of relaxor-PT single crystals. Therefore, in this article, recent major advances in the development of relaxor-PT single crystals are reviewed in terms of crystal growth using top-seeded solution growth method.

piezoelectricity, relaxor-based ferroelectrics, single crystal, crystal growth, top-seeded solution growth method

doi: 10.1360/N092017-00086