

رشد و مشخصه‌یابی تک‌بلور پیزوالکتریک PIN-PMN-PT و ساخت ویفر در جهت بلورین [001] با

استفاده از بلورنگاری پرتو ایکس لاهه

Growth and characterization of PIN-PMN-PT piezoelectric single crystal and wafer
fabrication in the [001] crystallographic direction using Laue X-ray crystallography

هادی پاپی*، محسن یزدان‌مهر، حسن احمدوند و حسین کریمی

مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی نوین، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، ایران.

پست الکترونیکی: hadi.p1368@yahoo.com

تلفن: ۰۳۱۴۵۹۱۴۳۴۸

تاریخ تنظیم مقاله: ۱۴۰۳/۱۱/۰۱

چکیده

در این مقاله، تک‌بلور پیزوالکتریک PIN-PMN-PT با فرمول شیمیایی $24[\text{Pb}(\text{Nb}_{1/2}\text{In}_{1/2})\text{O}_3]-42[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-34\text{PbTiO}_3$ با قطر ۲ و طول ۸ سانتی‌متر با استفاده از روش رشد از مذاب بریجمن با موفقیت رشد داده شد. از آنجایی که پاسخ پیزوالکتریکی قطعات تک‌بلور به جهت بلورین آنها وابسته است جهت‌یابی بلوری شمش تک‌بلور از اهمیت زیادی برخوردار است. شمش تک‌بلور رشد داده شده با استفاده از پراش اشعه ایکس به روش‌های لاهه و XRD به طور کامل بلورنگاری شد. نتایج نشان داد که بلور به دست آمده به صورت تک‌بلور یکدست در راستای بلوری [۲۰۱] رشد کرده است. زوایای دوران مناسب برای ساخت قطعات در راستای بلوری مرجح [۰۰۱] با استفاده از تحلیل نتایج لاهه استخراج گردید و قطعات تک‌بلور از شمش جدا شد. دمای کوری نمونه‌ی تک‌بلور برابر با ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد بود که با استفاده از اندازه‌گیری منحنی ثابت دی‌الکتریک بر حسب دما استخراج گردید. تک‌بلور رشد داده شده دارای ضریب بار پیزواکتریک ۱۰۹۰ pC/N، ضریب جفت‌شدگی الکترومکانیکی ۰/۴۹ و فاکتور کیفیت مکانیکی ۱۳۵ بود. پارامترهای پیزوالکتریکی تک‌بلور رشد داده شده در مقایسه با سرامیک‌های مر سوم مورد استفاده در کاربردهای پیزوالکتریکی دارای مقادیر بسیار بزرگی می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: تک‌بلور، رشد بلور، بریجمن، بلورنگاری، پراش اشعه ایکس، لاهه، پیزوالکتریک

مقدمه

پیزوالکتریک‌ها دسته‌ای از مواد هستند که می‌توانند انرژی مکانیکی و الکتریکی را به یکدیگر تبدیل کنند. این مواد به طور گسترده‌ای در دستگاه‌های مبتنی بر مبدل‌های الکترومکانیکی مانند تصویربرداری اولتراسونیک پزشکی، مبدل‌های سونار و سیستم‌های استحصال انرژی به کار می‌روند [۶-۱]. BaTiO_3 , LiNbO_3 , PVDF و PZT از جمله پیزوالکتریک‌های متداول مورد استفاده در صنعت هستند. با این حال، ضریب بار پیزوالکتریک (d_{33}) همه‌ی این مواد کمتر از 600 pC/N است [۷-۹]. بنابراین، یافتن مواد جایگزین با ضریب بار پیزوالکتریک بالاتر از اهمیت زیادی برخوردار است.

در دو دهه‌ی اخیر تک‌بلورهای پیزوالکتریک واهلشی (Relaxor-PT) خانواده‌ی تیتانات نیوبات منیزیم سرب مانند (PMN-PT) $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 به دلیل ضریب بار پیزوالکتریک بالا ($d_{33} > 1000 \text{ pC/N}$) و همچنین ضریب جفت‌شدگی الکترومکانیکی بالایی ($k_{33} > 0.8$) که از خود نشان می‌دهند توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱۰-۱۳]. اگرچه تک‌بلورهای خانواده‌ی Relaxor-PT دارای خواص پیزوالکتریک و الکترومکانیکی عالی هستند، دمای کوری (T_C) نسبتاً پایین آنها ($T_C < 150^\circ\text{C}$) به یک محدودیت قابل توجه برای کاربردهایی تبدیل می‌شود که در آنها به پایداری حرارتی نیاز است. محدوده‌ی دمای کار گسترده‌تر به انعطاف پذیری بیشتر در طراحی دستگاه‌ها و در نتیجه طیف وسیع‌تری از کاربردهای بالقوه منجر می‌شود. بنابراین، ساخت ترکیبات تک‌بلور پیزوالکتریک جدید، با دمای کوری بالاتر از تک‌بلورهای نظیر PMN-PT و PZN-PT بسیار حائز اهمیت می‌باشد. ترکیب $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PIN) یک ماده فروالکتریک واهلشی با T_C در حدود 90°C است. محلول جامد این ترکیب با ماده‌ی PMN-PT منجر به ساخت یک ماده‌ی فروالکتریک سه تایی با دمای کوری بالاتر از 170°C درجه و خواص پیزوالکتریک نزدیک به ترکیب PMN-PT می‌شود [۱۴]. بنابراین، ماده‌ی PIN-PMN-PT با فرمول شیمیایی $24[\text{Pb}(\text{Nb}_{1/2}\text{In}_{1/2})\text{O}_3]$ - $42[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$ - 34PbTiO_3 ، به دلیل دارا بودن خواص پیزوالکتریکی بالا به عنوان ترکیب مورد مطالعه برای فرایند رشد و مشخصه‌یابی انتخاب گردید. ترکیب فوق به گونه‌ای انتخاب شده است که فازهای رومبوهدرال و تتراگونال در یک ناحیه‌ی مرز دارای همزیستی می‌باشند که به آن مرز فاز مورفوتروپیک^۱ اطلاق می‌شود. جهت قطبش خودبخودی در ساختار رومبوهدرال به سمت رئوس و در ساختار تتراگونال به سمت وجوه سلول واحد است. خواص پیزوالکتریک تک‌بلورهای واهلشی به جهت بلورین قطعات تک‌بلور وابسته است. بیشترین مقدار ضریب بار پیزوالکتریک در تک‌بلورهای فروالکتریک واهلشی زمانی حاصل می‌شود که قطعه‌ی تک‌بلور در جهت بلوری [۰۰۱] قطبیده

^۱ Morphotropic Phase Boundary (MPB)

شود [۱۵]. به عنوان مثال، مقدار d_{33} برای تک بلور PZN-8PT در راستای [۱۱۱]، ۸۴ و در راستای [۰۰۱]، ۲۵۰۰ pC/N گزارش شده است [۱۶]. بنابراین جهت یابی بلوری تک بلورهای تولید شده به منظور ساخت قطعات در راستای مرجع از اهمیت بسزایی برخوردار است. یکی از اساسی ترین آنالیزهای مورد استفاده در علم مواد و بلور شناسی که برای بررسی ساختار بلوری مواد استفاده می شود، پراش پرتو ایکس به روش لاه (Laue) می باشد. در این روش، اشعه ایکس با انرژی بالا به یک بلور تابانده می شود و الگوی پراش آن ثبت می شود. این الگو می تواند اطلاعات زیادی درباره ساختار بلوری، تقارن و پارامترهای شبکه بلوری ماده مورد مطالعه ارائه دهد. در پراش اشعه ایکس به این روش تنها برای ساختارهای تک بلور الگوی پراش تشکیل می شود. از تحلیل الگوی پراش لاه به وسیله نرم افزارهای کامپیوتری جهت بلورین نمونه های تک بلور استخراج می گردد.

در این مقاله، ترکیب PIN-PMN-PT با استفاده از روش بریجمن رشد داده شده و مشخصات ساختاری و پیزوالکتریکی تک بلور حاصل به صورت جامع مطالعه شده است.

روش مطالعه

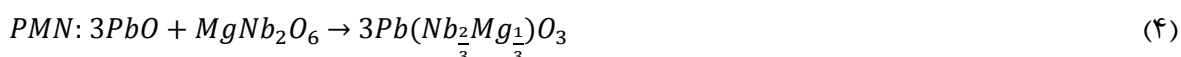
سنتز خوراک رشد

برای تهیه خوراک اولیه رشد، ماده ی PIN-PMN-PT با فرمول شیمیایی $24[\text{Pb}(\text{Nb}_{1/2}\text{In}_{1/2})\text{O}_3]-42[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-34\text{PbTiO}_3$ با استفاده از روش سنتز پودر اکسید حالت جامد دو مرحله ای ساخته شد. در این روش پیش ماده ها که معمولاً اکسیدهای فلزی هستند به نسبت استوکیومتری توزین شده و با یکدیگر مخلوط می شوند. سپس با انجام عملیات کلسینه سازی، ترکیب مورد نظر تشکیل می شود [۱۴، ۱۷]. در فرایند سنتز پودر از اکسیدهای TiO_2 ، In_2O_3 ، MgO ، PbO و Nb_2O_5 با خلوص بالای ۹۹/۹ درصد استفاده شد. تمامی پیش ماده ها از شرکت چینی Aladin خریداری شد. در مرحله ی اول، پودرهای InNbO_4 ، MgNb_2O_6 و MnNb_2O_6 مطابق روابط زیر به طور جداگانه سنتز شدند.



پیش ماده ها برای هر کدام از این ترکیبات به مدت ۱ ساعت در دستگاه آسیاب سیاره ای در محیط آب دوبار تقطیر آسیاب شد. پس از خشک کردن مخلوط اولیه، ترکیبات فوق به مدت ۶ ساعت در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد کلسینه شدند.

تشکیل فاز اجزای مختلف ترکیب PIN-PMN-PT از واکنش های زیر پیروی می کند.





برای انجام واکنش‌های فوق، ترکیبات $MgNb_2O_6$ ، $InNbO_4$ با اکسیدهای PbO و TiO_2 مخلوط شده و همانند گام قبلی به مدت ۱ ساعت در محیط آب دوبار تقطیر آسیاب شدند. برای تشکیل فاز نهایی پودر حاصل شده در دمای $850^\circ C$ به مدت دو ساعت کلسینه شد. در نهایت قرص‌هایی با قطر ۲ و ضخامت ۱ سانتی‌متر از پودر حاصله با دستگاه پرس سرد ساخته شده و در دمای $1200^\circ C$ درجه به مدت ۲ ساعت تفجوشی شد.

فرایند رشد بلور

از مرسوم‌ترین روش‌ها برای رشد تک‌بلورهای خانواده‌ی Relaxor-PT، رشد بلور از فاز مذاب با استفاده از روش بریجمن می‌باشد. در این فرایند ماده‌ی بس‌بلور اولیه، ابتدا به صورت کامل ذوب شده و سپس به آرامی منجمد می‌شود. در صورتی که پارامترهای مهم رشد بلور از جمله دمای فوق ذوب، شیب دمایی و سرعت رشد به درستی رعایت شود، ماده‌ی منجمد شده به صورت تک‌بلور رشد خواهد کرد [۱۸-۲۰].

از آنجایی که دمای ذوب ماده‌ی PIN-PMN-PT بالاتر از $1300^\circ C$ درجه می‌باشد، برای رشد این ترکیب بوتله‌ای نیاز است که علاوه بر تحمل دمای بالا، با ماده‌ی اولیه واکنش ندهد. فلز پلاتین بهترین گزینه برای ساخت بوتله با تحمل دمای بالا می‌باشد. در این کار از بوتله‌ی پلاتینی به طول ۱۰ cm و قطر ۲ cm مطابق شکل ۱ استفاده شد. بوتله متشکل از یک سلکتور^۱ به ارتفاع ۲۰ mm، ناحیه مخروطی به طول ۱۰ mm و استوانه به ارتفاع ۷۰ mm است. ضخامت ورق پلاتینی برای ساخت بوتله ۱ mm می‌باشد.

قرص‌های سرامیکی ساخته شده به عنوان خوراک رشد، در بوتله بارگذاری شد. به منظور جلوگیری از تبخیر اجزا ماده‌ی بارگذاری شده و حفظ فشار بخار سرب روی مذاب، یک درپوش پلاتینی با استفاده از جوش لیزر بر روی بوتله جوش داده شد. ساخت بوتله در روش رشد بریجمن اهمیت زیادی دارد چرا که مذاب حاوی اکسید سرب در دماهای بالا می‌تواند باعث خوردگی پلاتین و نشتی مذاب از بوتله شود. بوتله پلاتینی درون یک لوله سرامیکی از جنس Al_2O_3 قرار داده شد و اطراف آن با پودر آلومینا پر شد. پودر اطراف بوتله به منظور نگه داشتن بوتله در مرکز لوله‌ی سرامیکی استفاده می‌شود. علاوه بر این پودر به عنوان جاذب بخارات سرب عمل نموده و در صورت نشتی در حین فرایند رشد می‌تواند تا حد زیادی از آسیب به کوره جلوگیری کند.

فرایند رشد در یک کوره‌ی بریجمن (مدل CYKY-BG1650) با سه ناحیه‌ی حرارتی با المنت‌های گرمایشی $MoSi_2$ انجام شد. در این کوره طول هر ناحیه‌ی حرارتی ۱۲ cm و ضخامت بافل‌های بین نواحی حرارتی ۱۳ cm می‌باشد. در حین فرایند رشد، دماها توسط

¹ Selector

یک ترموکوپل نوع S که در فاصله ۵mm پایین بوته قرار گرفته بود، اندازه گیری شد. نحوه ی قرارگیری بوته در کوره به صورت طرحواره در شکل ۲ نشان داده شده است.

دمای سه ناحیه کوره به گونه ای تنظیم شد که در حوالی دمای ۱۳۰۰ درجه که سطح مشترک مذاب و جامد می باشد شیب دمایی $20^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ ایجاد شود. پروفایل دمایی کوره در حین فرایند رشد در شکل ۳ نشان داده شده است.

ابتدا مکان بوته در کوره به گونه ای تنظیم شد که دمای آن به 1350°C درجه برسد. این دما ۵۰ درجه بیشتر از دمای ذوب ترکیب می باشد و باعث می شود که محتویات بوته به طور کامل در حالت فوق ذوب قرار گیرد. پس از ۴ ساعت، بوته به آرامی به سمت پایین کشیده شد تا فرایند رشد صورت پذیرد. سرعت حرکت بوته به سمت پایین، $0/8 - 0/4$ میلی متر بر ساعت انتخاب شد. پس از پایان فرایند رشد برای جلوگیری از ایجاد ترک یا تنش، بلور تا دمای 900°C با نرخ $20^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ و پس از آن تا دمای محیط با نرخ $50^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ خنک شد.

روش های مشخصه یابی

برای بررسی تشکیل فاز بلورین، از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) (مدل Bruker D8-Advance Diffractometer، $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) و همچنین به منظور بررسی تک بلوری بودن و تعیین جهت بلورین، از آنالیز بلورشناسی به روش لاه در حالت پس تابی (بازگشتی) با استفاده از دستگاه پرتو ایکس پیوسته مدل (X-ray crystal analyzer-XJ10-60N model, ASENWARE Inc.) استفاده شد. برای اندازه گیری خواص دی الکتریکی و فروالکتریکی نمونه ی تک بلور، دو سطح نمونه با استفاده از چسب نقره الکترودگذاری شد و سپس در دمای 400°C به مدت ۱ ساعت پخت داده شد. قبل از انجام مشخصه یابی های پیزوالکتریکی، نمونه در روغن ترانس در دمای اتاق به مدت ۱۰ دقیقه با میدان الکتریکی $20 \text{ kV}/\text{cm}$ قطبیده شد. ثابت دی الکتریک نسبی (ϵ/ϵ_0) نمونه به عنوان تابعی از دما، در فرکانس 1 kHz با استفاده از دستگاه LCR-Meter (مدل HIOKI IM3570) اندازه گیری شد. ضریب بار پیزوالکتریک (d_{33})، با استفاده از دستگاه d_{33} -Meter (مدل Polyk-4000) اندازه گیری شد.

بحث و بررسی

بلورنگاری

در شکل ۴ الگوی XRD قرص های سرامیکی بس بلور که به عنوان خوراک رشد استفاده شده اند نشان داده شده است. نتیجه ی حاصل از الگوی XRD ارائه شده در شکل ۴ نشان می دهد که این ترکیب دارای ساختار بلوری پرو سکایت با گروه فضایی P4mm در دسته تتراگونال است. اطلاعات ساختار بلوری این ترکیب در کارت استاندارد ۱۴۷۹-۱۵۰-۹۶ در دسترس هستند.

همچنین مشاهده می‌شود که ترکیب حاوی مقدار اندکی فاز پایروکلر^۱ می‌باشد که قله‌های مرتبط با آن در شکل ۴ با علامت * نشان‌دار شده است. تشکیل فاز پایروکلر با فرمول کلی $A_2B_2O_7$ در اثر واکنش عناصر Pb و Nb در ترکیبات Relaxor-PT بسیار مرسوم است [۲۱، ۲۲].

تک‌بلور PIN-PMN-PT رشد داده شده به همراه یک قطعه جدا شده از آن به ضخامت ۲ mm در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که از شکل ۵ مشاهده می‌شود، بخش عمده‌ی تک‌بلور به دست آمده شفاف و فاقد هر گونه ترک و عیوب ظاهری می‌باشد. نقاط تیره بر روی بدنه شمش عمدتاً ناشی از ترک‌ها و خراش‌های به وجود آمده در هنگام جداسازی بلور از بوته‌ی پلاتینی هستند. سیاه بودن ناحیه بالای تک‌بلور در این بلورها ناشی از پدیده‌ی جدایش^۲ می‌باشد و در این بلورها یک اتفاق معمول است [۲۰-۱۸]. به منظور تعیین جهت بلوری، از شمش تک‌بلور در راستای محور بلور رشد داده شده، الگوی پراش لاوه گرفته شد که در شکل ۶، نشان داده شده است.

الگوهای پراش لاوه‌ی متعددی از نقاط مختلف بلور در راستای محور رشد، گرفته شد. نتایج نشان داد در یک راستای ثابت عمود بر سطح بلور برای نقاط مختلف، الگوهای پراش لاوه ثابت باقی می‌مانند. این مطلب نشان‌گر تک‌بلوری بودن کامل شمش رشد داده شده می‌باشد. الگوی لاوه‌ی به دست آمده با استفاده از نرم‌افزار OrientExpress برازش و تحلیل گردید. نتایج به دست آمده از تحلیل الگوی لاوه در شکل ۷ نشان داده شده است.

نتایج حاصل از تحلیل داده‌ها نشان می‌دهد که شمش تک‌بلور در جهت بلورین [۲۰۱] رشد کرده است. پس از تعیین جهت اولیه‌ی رشد، نیاز است به منظور دستیابی به ویفر تک‌بلور در جهت بلورین [۰۰۱]، شمش مورد نظر تحت زوایای مشخص دوران داده شود. طرح‌واره‌ای از ارتباط بین دسته صفحات بلورین [۲۰۱] و [۰۰۱] در شکل ۸، آورده شده است. زوایای دوران‌های مورد نیاز برای دوران شمش از جهت اولیه [۲۰۱] به جهت مرجع [۰۰۱] توسط نرم‌افزار OrientExpress محاسبه شده و شمش تک‌بلور توسط گونیامتر دقیق دوران داده شد.

در نهایت گونیامتر همراه با شمش تک‌بلور دوران داده شده، بر روی دستگاه سیم‌برش الماس انتقال داده و قطعاتی با ابعاد مختلف در جهت مورد نظر برش داده شد. قطعات تک‌بلور برش خورده در راستای [۰۰۱] در شکل ۹ نشان داده شده است.

به منظور تایید نهایی جهت بلورین [۰۰۱]، از نقاط عمود بر سطح قطعه‌ی برش خورده الگوهای لاوه و XRD گرفته شد. در شکل ۱۰ الگوی پراش لاوه از قطعه‌ی تک‌بلور برش خورده در راستای [۰۰۱] نشان داده شده است.

^۱ Pyrochlore

^۲ Segregation

تحلیل الگوی لاهه به دست آمده برای نمونه‌ی برش خورده در جهت بلوری [۰۰۱] در شکل ۱۱ نشان داده شده است. نتایج حاصل از تحلیل داده‌ها نشان می‌دهد که قطعه‌ی تک‌بلور برش خورده در جهت بلوری [۰۰۱] می‌باشد. این نتیجه تایید کننده‌ی انتخاب صحیح زوایای دوران می‌باشد.

در شکل ۱۲ الگوی XRD قطعه‌ی تک‌بلور برش خورده در جهت بلوری [۰۰۱] نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در این الگو فقط قله‌های خانواده‌ی [۰۰۱] وجود دارند که در تطابق با نتیجه‌ی الگوی لاهه می‌باشد. در نهایت به منظور بررسی فاز بلوری تک‌بلور رشد داده شده، مقداری از تک‌بلور را آسیاب کرده و از پودر نرم حاصل از آن آنالیز XRD گرفته شد که در شکل ۱۳ نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل ۱۳ دیده می‌شود، بعد از فرایند رشد اثری از فازهای ثانویه در الگوی XRD مشاهده نمی‌شود و ترکیب به صورت تک‌فاز دارای ساختار پروسکایت با گروه فضایی P4mm است.

مشخصات پیزوالکتریکی

شکل ۱۴ ثابت دی‌الکتریک نسبی (ϵ_r) بر حسب دما را برای برای تک‌بلور PIN-PMN-PT در فرکانس ۱ kHz نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل دیده می‌شود ثابت دی‌الکتریک با افزایش دما افزایش یافته و در دماهای T_{R-T} و T_m دارای دو قله‌ی مشخصه است. T_{R-T} مربوط به گذار فاز ساختاری از ساختار رومبوهدرال به تتراگونال و T_m مربوط به گذار فاز الکتریکی از فاز فروالکتریک (تتراگونال قطبی) به پارالکتریک (مکعبی غیر قطبی) می‌باشد. ثابت دی‌الکتریک در واقع یک کمیت مختلط است که شامل یک بخش حقیقی ϵ_1 و موهومی ϵ_2 می‌باشد.

$$\epsilon^* = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (۶)$$

ϵ_1 و ϵ_2 به عنوان بخش‌های قابل بازیابی و غیر قابل بازیابی انرژی ذخیره شده در ماده‌ی دی‌الکتریک شناخته می‌شوند. فاکتور اتلاف به نسبت انرژی از دست رفته به انرژی قابل بازیابی در ماده اطلاق می‌شود که به صورت زیر بیان می‌شود.

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \quad (۷)$$

انرژی غیرقابل بازیابی به صورت تولید گرما در ماده از دست می‌رود [۲۳]. بخشی از اتلاف برای همه مواد دی‌الکتریک ذاتی است. برای یک بلور خالص بدون نقص، بخش ذاتی اتلاف به فرکانس میدان متناوب، تقارن بلور و برهمکنش فونون‌های بلور با میدان وابسته است. مقادیر ثابت دی‌الکتریک و اتلاف در دمای اتاق به همراه دماهای T_{R-T} و T_m این ترکیب که از شکل ۱۴ استخراج شده‌اند در جدول ۱ ارائه شده است.

برای فروالکتریک‌های واهلشی، در دماهای بالاتر از دمای گذار، ثابت دی‌الکتریک را می‌توان با رابطه‌ی کوری-وایس اصلاح شده توصیف کرد. رابطه‌ی کوری-وایس اصلاح شده به صورت زیر است:

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C_1} \quad (۸)$$

در رابطه‌ی فوق ε_m مقدار ثابت دی‌الکتریک در دمای T_m ، C_1 ثابت کوری-وایس اصلاح شده و γ پارامتر پراکندگی است که مقدار آن بین ۱ و ۲ می‌باشد. مقدار این پارامتر برای فروالکتریک‌های معمولی برابر ۱ و برای فروالکتریک‌های کاملاً واهلشی برابر ۲ می‌باشد [۲۴]. برای برازش داده‌های تجربی به دست آمده در شکل ۱۴ ابتدا از طرفین رابطه‌ی ۸ لگاریتم گرفته می‌شود.

$$\ln\left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m}\right) = \gamma \ln(T - T_m) - \ln(C_1) \quad (۹)$$

همانطور که مشاهده می‌شود رابطه‌ی ۹ یک رابطه‌ی خطی با شیب γ می‌باشد. بنابراین برای به دست آوردن γ بایستی برازش خطی بر روی نمودار $\ln\left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m}\right)$ بر حسب $\ln(T - T_m)$ انجام شده و شیب خط حاصل محاسبه شود. برازش داده‌ها بر اساس رابطه‌ی کوری-وایس اصلاح شده برای برای نمونه‌ی تک‌بلور PIN-PMN-PT، در فرکانس ۱ kHz در شکل ۱۵ نشان داده شده است. مقدار γ برای این نمونه برابر ۱/۷۳ می‌باشد که نشان‌دهنده‌ی واهلشی بودن رفتار آن است.

نمودار امپدانس بر حسب فرکانس تک‌بلور PIN-PMN-PT در شکل ۱۶ نشان داده شده است.

ضریب جفت الکترومکانیکی k_{ij} یک معیار عددی از راندمان تبدیل بین انرژی الکتریکی و مکانیکی در مواد پیزوالکتریک است. از داده‌های نمودار فوق ضریب جفت‌شدگی الکترومکانیکی سطحی (k_p) با استفاده از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود [۲۵]:

$$k_p = \frac{1}{\sqrt{0.395 \frac{f_a}{f_a - f_r} + 0.579}} \quad (۱۰)$$

در رابطه‌ی فوق f_r و f_a به ترتیب فرکانس‌های رزونانس و آنتی‌رزونانس هستند که در شکل ۱۶ مشخص شده‌اند. با توجه به مقادیر $f_a = 165.74$ KHz و $f_r = 154.18$ KHz مقدار k_p محاسبه شده برای نمونه‌ی تک‌بلور برابر ۰/۴۹ می‌باشد.

نمودار رسانش بر حسب فرکانس تک‌بلور PIN-PMN-PT در شکل ۱۷ نشان داده شده است.

فاکتور کیفیت مکانیکی Q_m مواد پیزوالکتریک یک پارامتر بدون بعد است که کارایی ماده را در تبدیل انرژی الکتریکی به انرژی مکانیکی و بالعکس بیان می‌کند. این پارامتر در واقع نسبت انرژی ذخیره شده در سیستم به انرژی از دست رفته در هر دوره نوسان را اندازه‌گیری می‌کند. فاکتور Q_m با استفاده از داده‌های نمودار رسانش بر حسب فرکانس مطابق رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$Q_m = \left(\frac{f_r}{f_2 - f_1}\right) \quad (۹)$$

در رابطه‌ی فوق f_r فرکانس رزونانس و $(f_2 - f_1)$ پهنای نمودار در نیمه‌ی شدت می‌باشد که در شکل ۱۶ مشخص شده‌اند. با توجه به مقادیر $f_r=153.75$ KHz، $f_1=153.21$ KHz و $f_2=154.35$ KHz مقدار Q_m محاسبه شده برای نمونه‌ی تک بلور برابر ۱۳۵ می‌باشد. ضریب بار پیزوالکتریک تک‌بلور PIN-PMN-PT در دمای اتاق با استفاده از دستگاه d₃₃-Meter اندازه‌گیری شد. مقدار به دست آمده برابر $d_{33}=1090$ pC/N بود که در مقایسه با مقادیر گزارش شده برای ترکیبات خانواده‌ی PZT بسیار بزرگتر است. پارامترهای پیزوالکتریک استخراج شده از آنالیزهای فوق الذکر به صورت خلاصه در جدول ۱ ارائه شده است. مقادیر به دست آمده در توافق خوبی با مقادیر گزارش شده برای این دسته از ترکیبات در مقالات معتبر بین المللی می‌باشد [۲۰].

برداشت

تک‌بلور پیزوالکتریک PIN-PMN-PT با قطر ۲ و ارتفاع ۸ سانتی‌متر با استفاده از روش رشد از مذاب بریجمن با موفقیت رشد داده شد. تک‌بلور حاصل از نظر ظاهری شفاف و بدون ترک بود. نتایج پراش پرتو ایکس به دو روش لایه و XRD تک‌بلور بودن شمش به دست آمده را تایید کرد. نتایج حاصل از تحلیل الگوی لایه نشان داد که تک‌بلور در راستای بلوری [۲۰۱] رشد یافته است. ساخت قطعات تک‌بلور در راستای بلوری [۰۰۱] که بالاترین پاسخ پیزوالکتریک در این راستا حاصل می‌گردد، از اهمیت بسزایی برخوردار است. زوایای دوران‌های مورد نیاز برای دوران شمش از جهت اولیه [۲۰۱] به جهت مرجع [۰۰۱] توسط نرم‌افزار OrientExpress محاسبه شده و شمش تک‌بلور توسط گونیامتر دقیق دوران داده شد. الگوهای XRD و لایه از قطعات برش خورده تایید کرد که این قطعات در راستای بلوری [۰۰۱] برش خورده‌اند. از قطعات جدا شده مشخصه‌یابی پیزوالکتریکی به عمل آمد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری تابع دی‌الکتریک بر حسب دما برای نمونه‌ی تک‌بلور نشان داد که دمای کوری این ترکیب برابر 155°C می‌باشد. همچنین ثابت دی‌الکتریک و اتلاف این ترکیب به ترتیب برابر ۳۶۰۷ و 0.04% محاسبه شد. ضریب بار پیزوالکتریک این ترکیب $d_{33}=1090$ pC/N به دست آمد که در مقایسه با ضریب بار پیزوسرامیک‌های تجاری مقدار بسیار بزرگی می‌باشد. با توجه به پارامترهای استخراج شده، این ترکیب می‌تواند گزینه‌ی مناسبی برای بکارگیری در کاربردهای دما بالا و توان بالا باشد.

مراجع

- [1] M. Yazdambakhsh, N. Faizi, and M. Hosseini, "Study of Microstructure of Piezoelectrics BaTiO₃, PbTiO₃, and Pb(Ti,Zr,...)O₃ Prepared by Solid Solution and Liquid Phase Methods," (in eng), *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, Research vol. 3, no. 2, pp. 145-154, 1995.
- [2] M. Samet, M. Hosseini, and N. Tajabor, "Decreasing Sintering Temperature of PZT Ceramic for Improving Multilayers Devices," *ijcmir*, vol. 10, no. 2, pp. 107-116, 2002.
- [3] g. Khorrami and M. Mousavi, "Effect of gelatin on structural properties of lead-free piezoelectric (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ nanopowders synthesized by a modified sol-gel route in gelatin media," *ijcmir*, vol. 25, no. 3, pp. 647-654, 2017.
- [4] F. Li, S. Zhang, Z. Xu, X. Wei, J. Luo, and T. R. Shrout, "Temperature independent shear piezoelectric response in relaxor-PbTiO₃ based crystals," *Applied physics letters*, vol. 97, no. 25, 2010.
- [5] E. Sun and W. Cao, "Relaxor-based ferroelectric single crystals: Growth, domain engineering, characterization and applications," *Progress in materials science*, vol. 65, pp. 124-210, 2014/08/01/ 2014.
- [6] X. Qi, E. Sun, J. Wang, R. Zhang, Y. Bin, and W. Cao, "Electromechanical properties of Mn-doped Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ piezoelectric ceramics," *Ceramics International*, vol. 42, no. 14, pp. 15332-15337, 2016/11/01/ 2016.
- [7] W. Yang, P. Li, S. Wu, F. Li, B. Shen, and J. Zhai, "A study on the relationship between grain size and electrical properties in (K, Na) NbO₃-based lead-free piezoelectric ceramics," *Advanced Electronic Materials*, vol. 5, no. 12, p. 1900570, 2019.
- [8] S. Li, J. Fu, and R. Zuo, "Middle-low temperature sintering and piezoelectric properties of CuO and Bi₂O₃ doped PMS-PZT based ceramics for ultrasonic motors," *Ceramics International*, vol. 47, no. 14, pp. 20117-20125, 2021/07/15/ 2021.
- [9] M. Mrlik *et al.*, "Comparative Study of PVDF Sheets and Their Sensitivity to Mechanical Vibrations: The Role of Dimensions, Molecular Weight, Stretching and Poling," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 7. doi: 10.3390/nano11071637
- [10] W. Y. Chang, P. McGowan, J. Tian, H. Wu, B. C. Kreager, and X. Jiang, "High Performance 60 MHz PMN-PT Single Crystal Based 1-3 Composite for Medical Ultrasound Application," in *2023 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS)*, 2023, pp. 1-3.
- [11] Z. Chen *et al.*, "Bridgman growth and electrical properties of Nd-doped PMN-PT single crystal with ultrahigh piezoelectricity," *CrystEngComm*, 10.1039/D1CE01116B vol. 24, no. 4, pp. 837-845, 2022.
- [12] C. Deng *et al.*, "Reporting Excellent Transverse Piezoelectric and Electro-Optic Effects in Transparent Rhombohedral PMN-PT Single Crystal by Engineered Domains," *Advanced Materials*, vol. 33, no. 43, p. 2103013, 2021/10/01 2021.
- [13] F. Tian, Y. Liu, R. Ma, F. Li, Z. Xu, and Y. Yang, "Properties of PMN-PT single crystal piezoelectric material and its application in underwater acoustic transducer," *Applied Acoustics*, vol. 175, p. 107827, 2021/04/01/ 2021.
- [14] D. Wang, M. Cao, and S. Zhang, "Phase diagram and properties of Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ polycrystalline ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 2, pp. 433-439, 2012/02/01/ 2012.
- [15] A. Bernal, S. Zhang, and N. Bassiri-Gharb, "Effects of orientation and composition on the extrinsic contributions to the dielectric response of relaxor-ferroelectric single crystals," *Applied physics letters*, vol. 95, no. 14, p. 142911, 2009.
- [16] S.-E. Park and T. R. Shrout, "Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 4, pp. 1804-1811, 1997.
- [17] D. Lin, Z. Li, F. Li, Z. Xu, and X. Yao, "Characterization and piezoelectric thermal stability of PIN-PMN-PT ternary ceramics near the morphotropic phase boundary," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 489, no. 1, pp. 115-118, 2010/01/07/ 2010.
- [18] Z. Li *et al.*, "High composition uniformity of 4" of PIN-PMN-PT single crystals grown by the modified Bridgman method," *Journal of Crystal Growth*, vol. 468, pp. 331-334, 2017/06/15/ 2017.
- [19] H. Guo, K. Song, Z. Li, S. Fan, and Z. Xu, "5" diameter PIN-PMN-PT crystal growth by the Bridgman method," *Journal of Advanced Dielectrics*, vol. 10, no. 03, p. 2050001, 2020/06/01 2020.

- [20] K. Song *et al.*, "Composition and electrical properties characterization of a 5" diameter PIN-PMN-PT single crystal by the modified Bridgman method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 851, p. 156145, 2021/01/15/ 2021.
- [21] K. T. Zawilski *et al.*, "Segregation during the vertical Bridgman growth of lead magnesium niobate–lead titanate single crystals," *Journal of Crystal Growth*, vol. 258, no. 3, pp. 353-367, 2003/11/01/ 2003.
- [22] Y. Yang *et al.*, "Elimination of pyrochlore phase in high-concentration Sm³⁺-doped PMN-PT piezoelectric ceramics by excessive MgO," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 105, no. 6, pp. 4180-4190, 2022/06/01 2022.
- [23] M. E. Lines and A.M.Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Clarendon Press, Oxford, 1977.
- [24] H. Papi, H. Ahmadvand, M. T. Shahbaz, S. Mokhtari, M. Khondabi, and P. Kameli, "Dielectric and magnetoelectric properties of (BiBa)(FeTiZn) O₃/CoFe₂O₄ lead-free particulate composites," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 521, p. 167484, 2021/03/01/ 2021.
- [25] J.-S. Zhou *et al.*, "Multi-scale thermal stability of niobate-based lead-free piezoceramics with large piezoelectricity," *Journal of Materials Chemistry C*, 10.1039/C5TC01357G vol. 3, no. 34, pp. 8780-8787, 2015.

Abstract

In this paper, PIN-PMN-PT piezoelectric single crystal with the chemical composition of $24[\text{Pb}(\text{Nb}_{1/2}\text{In}_{1/2})\text{O}_3]-42[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-34\text{PbTiO}_3$, with a diameter of 2 and a length of 8 cm was grown using the Bridgman growth method. Since the piezoelectric response of single crystals depends on their crystallographic orientation, the crystallography of single crystal ingots is of great importance. As grown single crystal ingot was completely investigated using X-ray diffraction by the Laue and XRD methods. The results showed that the obtained crystal was grown as a uniform single crystal along the [201] crystallographic direction. The appropriate rotation angles for manufacturing items along the preferred crystallographic direction [001] were extracted from the laue results, and single crystal pieces were cut from the ingot. The Curie temperature of the single crystal sample was 155°C , which was extracted by measuring the dielectric constant curve as a function of temperature. The grown single crystal had a piezoelectric charge coefficient of 1090 pC/N, electromechanical coupling factor of 0.49, and mechanical quality factor of 135. The piezoelectric parameters of the grown single crystal have very large values compared to conventional ceramics used in piezoelectric applications.

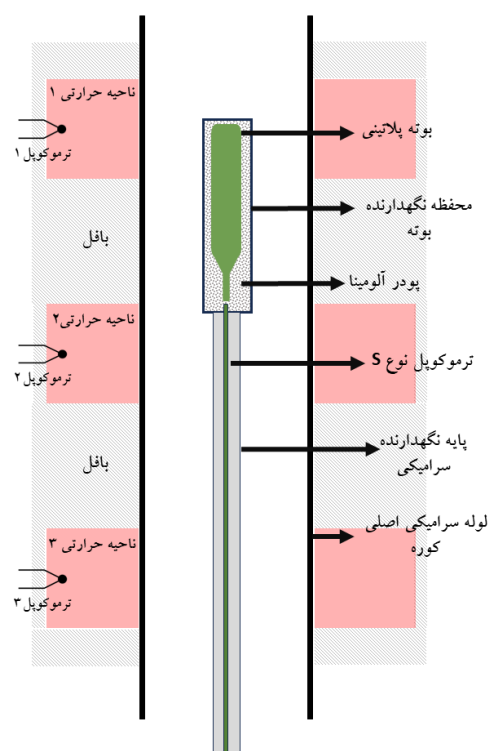
Keywords: Single crystal, Crystal growth, Bridgman, Crystallography, XRD, Laue, Piezoelectric

جدول ۱. پارامترهای پیزوالکتریکی به دست آمده برای نمونه‌ی تک بلور PIN-PMN-PT.

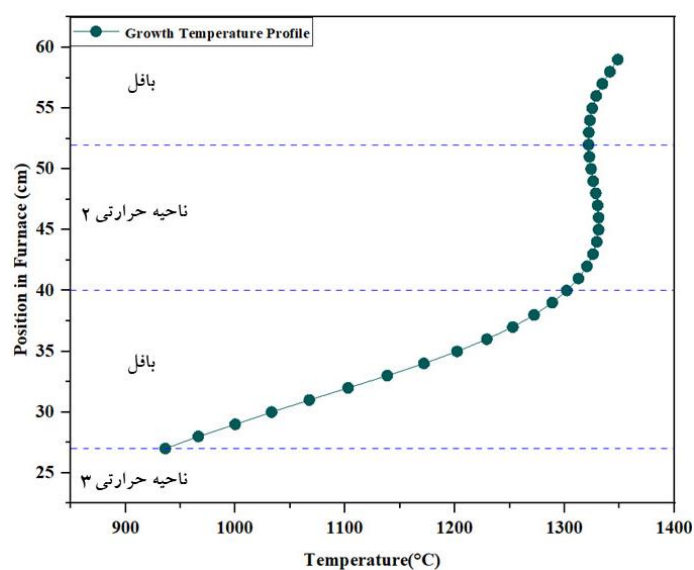
d_{33} (pC/N)	ϵ_r	T_C (°C)	T_{R-T} (°C)	Loss (%)	γ	E_C (kV/cm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	k_p	Q_m
۱۰۹۰	۳۶۰۷	۱۵۵	۱۱۰	۴	۱/۷۳	۳/۵	۲۴	۳۰	۰/۴۹	۱۳۵



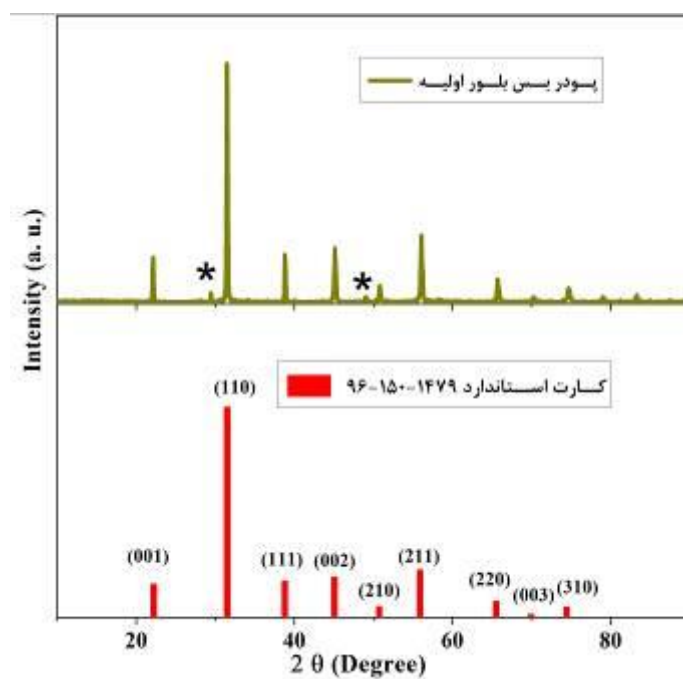
شکل ۱. بوتنه‌ی پلاتینی استفاده شده برای رشد تک‌بلور PIN-PMN-PT.



شکل ۲. طرح‌واره‌ی کوره‌ی رشد بریجمن و نحوه چیدمان بوتنه و ترموکوپل‌ها، استفاده شده برای رشد تک‌بلور PIN-PMN-PT.



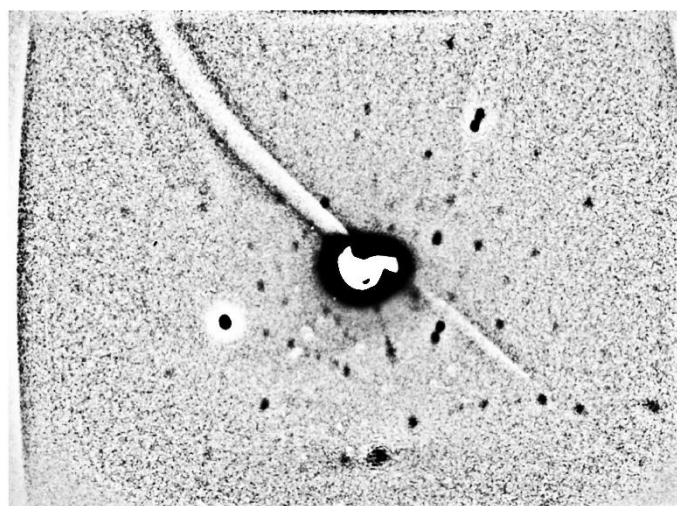
شکل ۳. پروفایل دمایی کوره در حین فرایند رشد تک‌بلور PIN-PMN-PT.



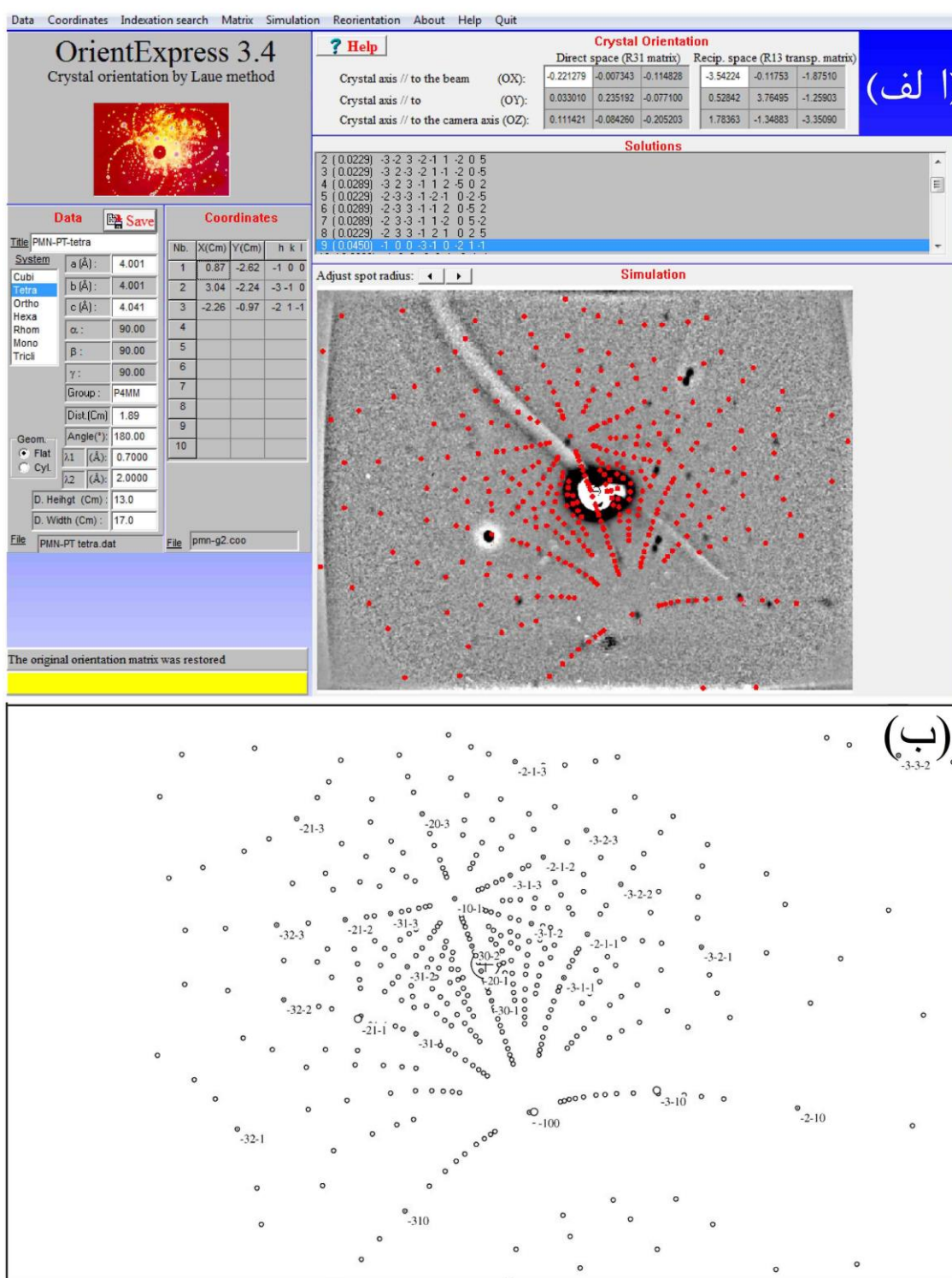
شکل ۴. الگوی XRD قرص‌های سرامیکی بس بلور PIN-PMN-PT استفاده شده به عنوان خوراک رشد.



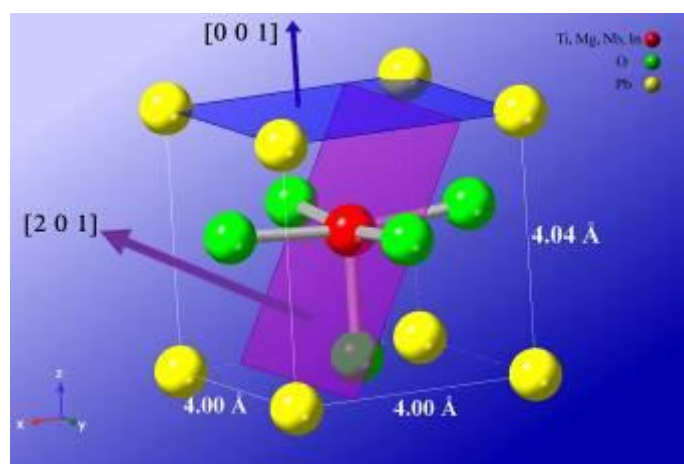
شکل ۵. تک بلور PIN-PMN-PT رشد داده شده با استفاده از روش بریجمن.



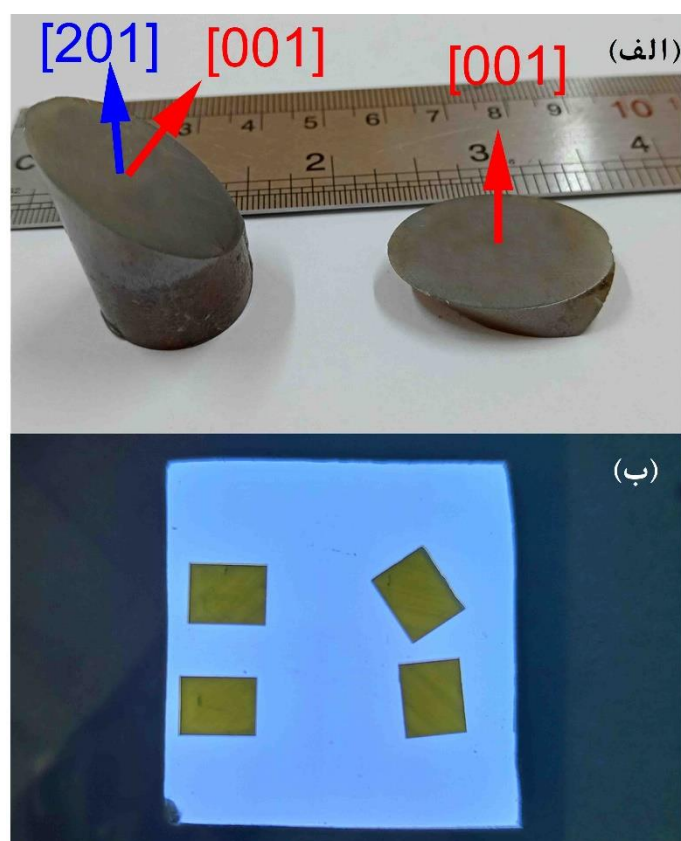
شکل ۶. الگوی پراش لایه مربوط به نمونه تک بلور PIN-PMN-PT در راستای محور رشد.



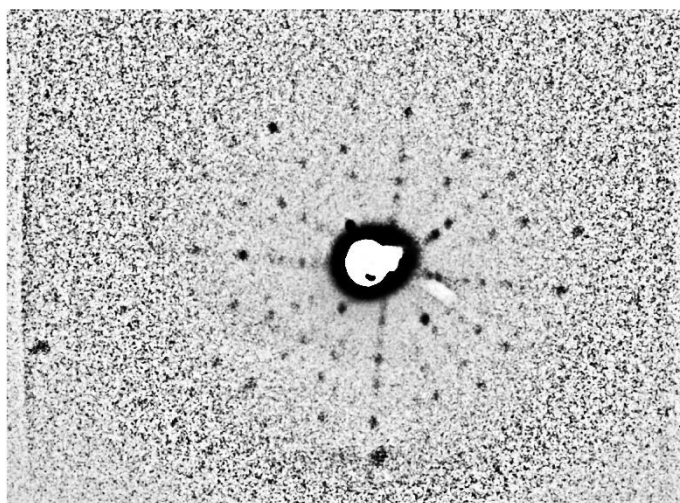
شکل ۷. الف) الگوی پراش داده شده توسط نرم افزار OrientExpress همراه با پارامترهای ساختار بلورین؛ ب) الگوی پراش لاوه تحلیل شده با استفاده از نرم افزار مربوط به نمونه تک بلور PIN-PMN-PT.



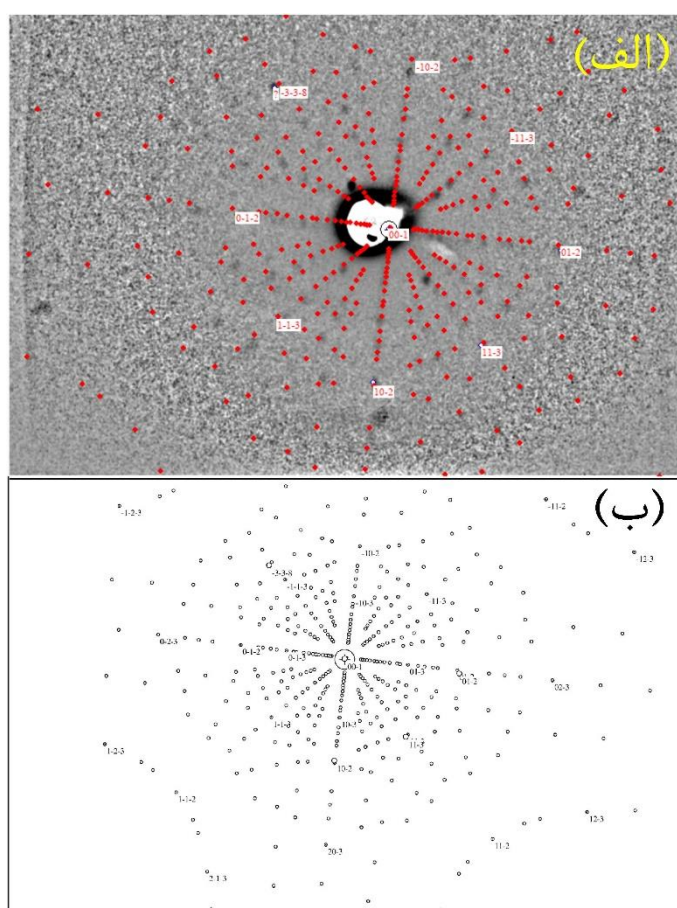
شکل ۸. الف) ساختار بلورین تتراگونال PIN-PMN-PT و نمایشی از جهت‌های بلورین $[201]$ (راستای محور بلور رشد یافته) و $[001]$ (راستای ویفر برش داده شده).



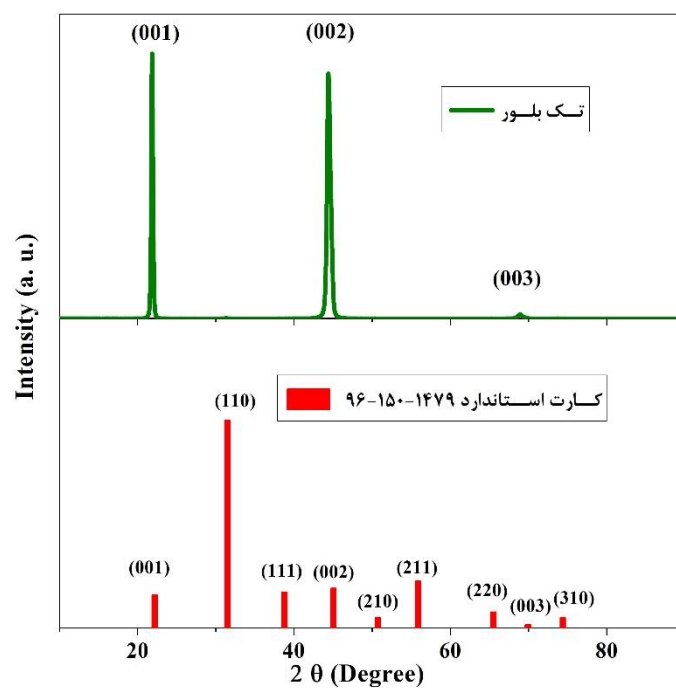
شکل ۹. الف) شمش تک‌بلور PIN-PMN-PT برش خورده در جهت بلوری $[001]$ ؛ ب) قطعات تک‌بلور برش خورده با ضخامت ۱mm.



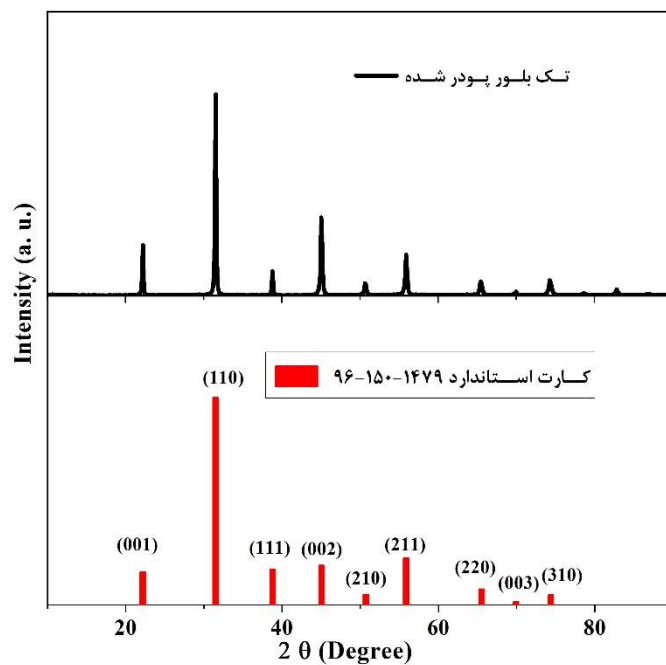
شکل ۱۰. الگوی پراش لاوه مربوط به نمونه تک بلور PIN-PMN-PT برش خورده در جهت بلورین $[001]$.



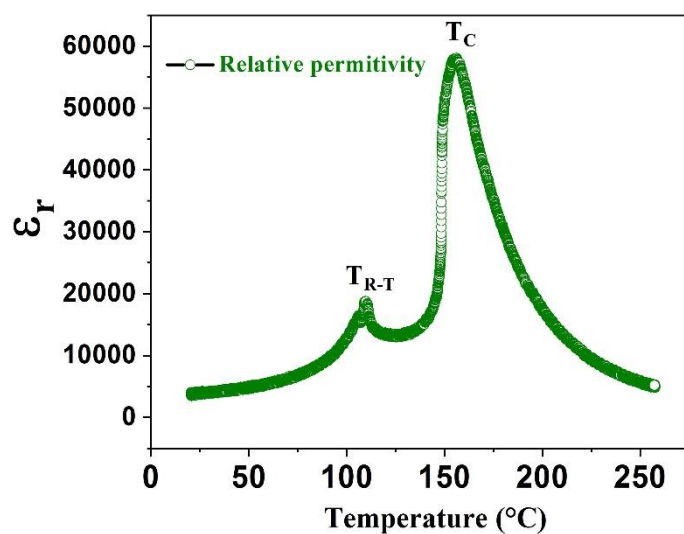
شکل ۱۱. (الف) پرازش؛ (ب) تحلیل الگوی پراش لاوه توسط نرم‌افزار OrientExpress مربوط به نمونه تک بلور PIN-PMN-PT برش خورده در جهت بلوری $[001]$.



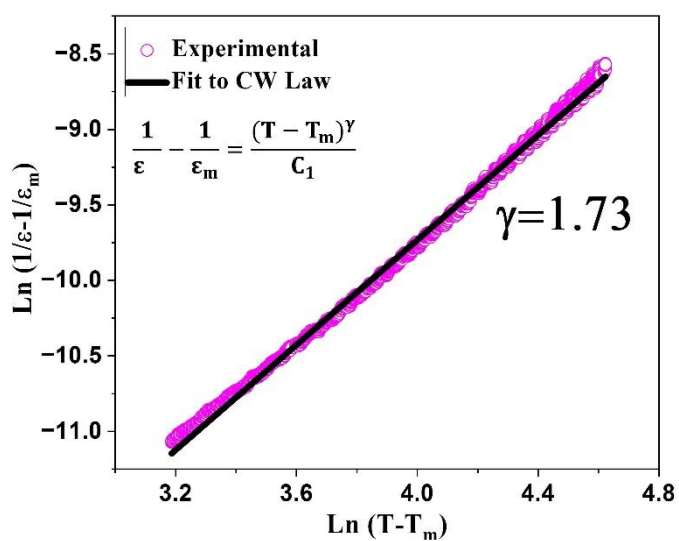
شکل ۱۲. الگوی XRD قطعه‌ی تک‌بلور برش خورده در جهت بلوری [۰۰۱].



شکل ۱۳. الگوی XRD پودر حاصل از آسیاب کردن قطعه‌ی تک‌بلور PIN-PMN-PT.

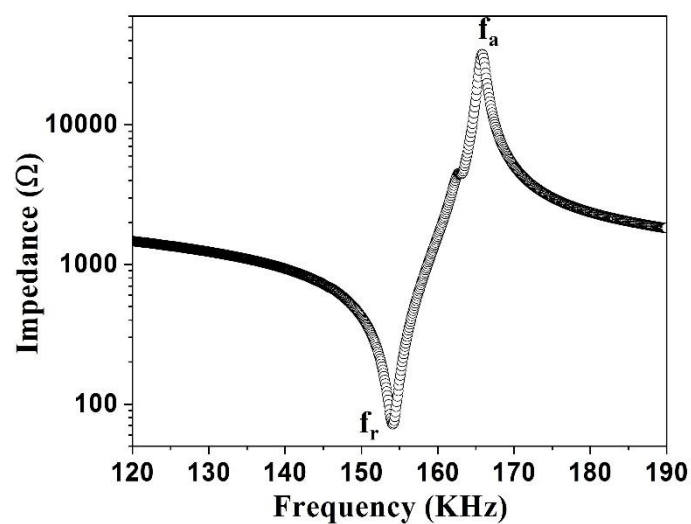


شکل ۱۴. ثابت دی الکتریک بر حسب دما برای نمونه‌ی تک بلور PIN-PMN-PT در فرکانس ۱ kHz.

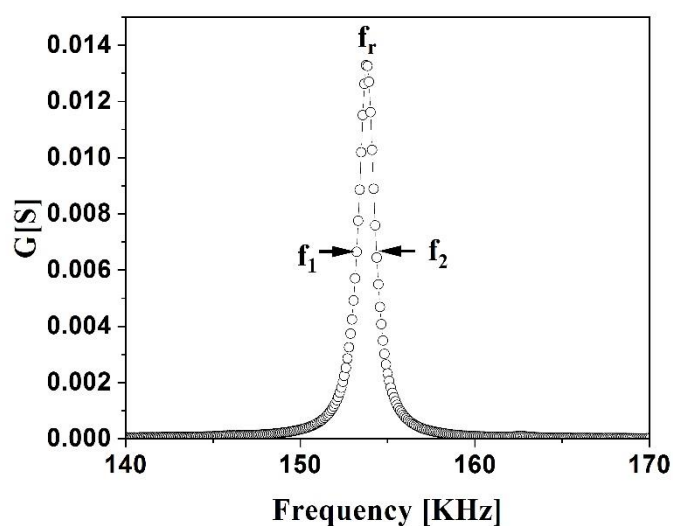


شکل ۱۵. برازش داده‌های تابع دی‌الکتریک بالاتر از دمای کوری بر اساس رابطه‌ی کوری-وایس اصلاح شده برای نمونه‌ی تک بلور PIN-PMN-PT در فرکانس ۱ kHz.

PT در فرکانس ۱ kHz



شکل ۱۶. امپدانس بر حسب فرکانس تک بلور PIN-PMN-PT.



شکل ۱۷. رسانش بر حسب فرکانس تک بلور PIN-PMN-PT.