رشد و مشخصه‌یابی تک‌بلور پیزوالکتریک PIN-PMN-PT و ساخت ویفر در جهت بلورین [001] با استفاده از بلورنگاری پرتو ایکس لاوه

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 $24[Pb(Nb_{1/2}In_{1/2})O_3]$-$42[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$34PbTiO_3$، 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 لاوه 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 مرجع [۰۰۱] با استفاده از تحلیل نتایج لاوه استخراج گردید و قطعات تک‌بلور از شمش جدا شد. دمای کوری نمونه‌ی تک بلور 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 pC/N ۱۰۹۰، ضریب جفت شدگی الکترومکانیکی ۰/۴۹ و فاکتور کیفیت مکانیکی ۱۳۵ بود. پارامترهای پیزوالکتریکی تک بلور رشد داده شده در مقایسه با سرامیک‌های مرسوم مورد استفاده در کاربردهای پیزوالکتریکی دارای مقادیر بسیار بزرگی می‌باشند.

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

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-10]

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]. $LiNbO_3$، $BaTiO_3$، 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 pC/N ۶۰۰ است [۹-۷]. 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) $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3–PbTiO_3$ به دلیل ضریب بار پیزوالکتریک بالا (d_{33}>1000 pC/N) و همچنین ضریب جفت‌شدگی الکترومکانیکی بالایی (k33>0.8) که از خود نشان می‌دهند توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱۳-۱۰]. اگرچه تک‌بلورهای خانواده‌ی Relaxor-PT دارای خواص پیزوالکتریک و الکترومکانیکی عالی هستند، دمای کوری (T_C) نسبتا پایین آنها (T_C <150 °C) به یک محدودیت قابل توجه برای کاربردهایی تبدیل می شود 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 تک‌بلورهایی نظیر PMN-PT و PZN-PT بسیار حائز اهمیت می‌باشد. ترکیب (PIN) $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ یک ماده فروالکتریک واهلشی با T_C در حدود ۹۰۰C است. محلول جامد این ترکیب با ماده‌ی PMN-PT منجر به ساخت یک ماده‌ی فروالکتریک سه تایی با دمای کوری بالاتر از ۱۷۰ درجه و خواص پیزوالکتریک نزدیک به ترکیب PMN-PT می‌شود [۱۴]. بنابراین، ماده‌ی PIN-PMN-PT با فرمول شیمیایی $24[Pb(Nb_{1/2}In_{1/2})O_3]$-$42[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$34PbTiO_3$، 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 رومبوهدارال و تتراگونال در یک ناحیه‌ی مرز دارای همزیستی می‌باشند که به آن مرز فاز مورفوتروپیک[1] 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 می شود که قطعه‌ی تک‌بلور در جهت بلوری [۰۰۱] قطبیده

[1] Morphotropic Phase Boundary (MPB)

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-10]

شـود [۱۵]. به عنوان مثال، مقدار d_{33} برای تک‌بلور PZN-8PT در راسـتای [۱۱۱]، ۸۴ و در راسـتای [۰۰۱]، ۲۵۰۰ pC/N گزارش شـده اسـت [۱۶]. بنابراین جهت‌یابی بلوری تک‌بلورهای تولید شـده به منظور سـاخت قطعات در راسـتای مرجح از اهمیت بسـزایی برخوردار ا ست. یکی از ا سا سی‌ترین آنالیزهای مورد ا ستفاده در علم مواد و بلور شنا سی که برای برر سی ساختار بلوری مواد ا ستفاده می شود، پراش پرتو ایکس به روش لاوه (Laue) می‌با شد. در این روش، ا شعه ایکس با انرژی بالا به یک بلور تابانده می شود و الگوی پراش آن ثبت می‌شـود. این الگو می‌تواند اطلاعات زیادی درباره سـاختار بلوری، تقارن و پارامترهای شـبکه بلوری ماده‌ی مورد مطالعه ارائه دهد. در پراش اشعه ایکس به این روش تنها برای ساختارهای تک‌بلور الگوی پراش تشکیل می‌شود. از تحلیل الگوی پراش لاوه به وسیله‌ی نرم‌افزارهای کامپیوتری جهت بلورین نمونه‌های تک‌بلور استخراج می‌گردد.

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

روش مطالعه

سنتز خوراک رشد

برای تهیه‌ی خوراک اولیه‌ی رشـد، ماده‌ی PIN-PMN-PT با فرمول شـیمیایی $24[Pb(Nb_{1/2}In_{1/2})O_3]$-$42[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$34PbTiO_3$، با استفاده از روش سنتز پودر اکسید حالت جامد دو مرحله‌ای ساخته شد. در این روش پیش‌ماده‌ها که معمولا اکسیدهای فلزی هستند به نسبت استوکیومتری توزین شده و با یکدیگر مخلوط می‌شوند. سپس با انجام عملیات کلسینه‌سازی، ترکیب مورد نظر تشـکیل می‌شـود [۱۴, ۱۷]. در فرایند سـنتز پودر از اکسـیدهای TiO_2، In_2O_3، MgO، PbO و Nb_2O با خلوص بالای ۹۹/۹ درصـد اسـتفاده شـد. تمامی پیش ماده‌ها از شـرکت چینی Aladin خریداری شـد. در مرحله‌ی اول، پودرهای $InNbO_4$، $MgNb_2O_6$ و $MnNb_2O_6$ مطابق روابط زیر به طور جداگانه سنتز شدند.

$$In_2O_3 + Nb_2O_5 \rightarrow 2InNbO_4 \quad (۱)$$

$$MgO + Nb_2O_5 \rightarrow MgNb_2O_6 \quad (۲)$$

پیش‌ماده‌ها برای هر کدام از این ترکیبات به مدت ۱ ساعت در د ستگاه آ سیاب سیاره‌ای در محیط آب دوبار تقطیر آ سیاب شد. پس از خشک کردن مخلوط اولیه، ترکیبات فوق به مدت ۶ ساعت در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شدند.

تشکیل فاز اجزای مختلف ترکیب PIN-PMN-PT از واکنش‌های زیر پیروی می‌کند.

$$PIN: 2PbO + InNbO_4 \rightarrow 2Pb(Nb_{\frac{1}{2}}In_{\frac{1}{2}})O_3 \quad (۳)$$

$$PMN: 3PbO + MgNb_2O_6 \rightarrow 3Pb(Nb_{\frac{2}{3}}Mg_{\frac{1}{3}})O_3 \quad (۴)$$

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-10]

$$PT: PbO + TiO_2 \rightarrow PbTiO_3 \quad (۵)$$

برای انجام واکنش‌های فوق، ترکیبات $InNbO_4$، $MgNb_2O_6$ 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 ۸۵۰ درجه 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 ۱۲۰۰ 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. درصورتی 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 [۲۰-۱۸].

از آنجایی که دمای ذوب ماده‌ی PIN-PMN-PT بالاتر از ۱۳۰۰ درجه می‌باشد، برای رشد این ترکیب بوته‌ای نیاز است که علاوه بر تحمل دمای بالا، با ماده‌ی اولیه واکنش ندهد. فلز پلاتین بهترین گزینه برای ساخت بوته با تحمل دمای بالا می‌باشد. در این کار از بوته‌ی پلاتینی به طول ۱۰cm و قطر ۲cm مطابق شکل ۱ استفاده شد. بوته متشکل از یک سلکتور[1] به ارتفاع ۲۰mm، ناحیه مخروطی به طول ۱۰mm و استوانه به ارتفاع ۷۰mm است. ضخامت ورق پلاتینی برای ساخت بوته ۱ mm می‌باشد.

قرص‌های سرامیکی ساخته شده به عنوان خوراک رشد، در بوته 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 بوته جوش داده شد. ساخت بوته در روش رشد بریجمن اهمیت زیادی دارد چرا که مذاب حاوی اکسید سرب در دماهای بالا می‌تواند باعث خوردگی پلاتین و نشتی مذاب از بوته شود. بوته پلاتینی درون یک لوله سرامیکی از جنس Al_2O_3 قرار داده شد و اطراف آن با پودر آلومینا پر شد. پودر اطراف بوته به منظور نگه داشتن بوته در مرکز لوله‌ی سرامیکی استفاده می شود. 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

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-10]

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

دمای سه ناحیه کوره به گونه‌ای تنظیم شد که در حوالی دمای ۱۳۰۰ درجه که سطح مشترک مذاب و جامد می‌باشد شیب دمایی ۲۰°C/cm ایجاد شود. پروفایل دمایی کوره در حین فرایند رشد در شکل ۳ نشان داده شده است.

ابتدا مکان بوته در کوره به گونه‌ای تنظیم شد که دمای آن به ۱۳۵۰ درجه برسد. این دما ۵۰ درجه بیشتر از دمای ذوب ترکیب می‌باشد 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، ۰/۸ – ۰/۴ میلی‌متر بر ساعت انتخاب شد. پس از پایان فرایند رشد برای جلوگیری از ایجاد ترک یا تنش، بلور تا دمای ۹۰۰°C با نرخ ۲۰°C/hr و پس از آن تا دمای محیط با نرخ ۵۰°C/hr خنک شد.

روش‌های مشخصه‌یابی

برای بررسی تشکیل فاز بلورین، از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) (مدل Bruker D8-Advance Diffractometer، λ= 1.54 Å) و همچنین به منظور بررسی تک‌بلوری بودن و تعیین جهت بلورین، از آنالیز بلورشناسی به روش لاوه در حالت پس‌تابی (بازگشتی) با استفاده از دستگاه پرتو ایکس پیوسته مدل (X-ray crytal analyzer-XJ10-60N model, ASENWARE Inc.) استفاده شد. برای اندازه‌گیری خواص دی‌الکتریکی و فروالکتریکی نمونه‌ی تک‌بلور، دو سطح نمونه با استفاده از چسب نقره الکترودگذاری شد و سپس در دمای ۴۰۰ درجه به مدت ۱ ساعت پخت داده شد. قبل از انجام مشخصه‌یابی‌های پیزوالکتریکی، نمونه در روغن ترانس در دمای اتاق به مدت ۱۰ دقیقه با میدان الکتریکی ۲۰ kV/cm قطبیده شد. ثابت دی‌الکتریک نسبی ($\varepsilon/\varepsilon_0$) نمونه به عنوان تابعی از دما، در فرکانس ۱ kHz با استفاده از دستگاه LCR-Meter (مدل HIOKI IM3570) اندازه‌گیری شد. ضریب بار پیزوالکتریک (d_{33})، با استفاده از دستگاه d_{33} -Meter (مدل Polyk-4000) اندازه‌گیری شد.

بحث و بررسی

بلورنگاری

در شکل ۴ الگوی XRD قرص‌های سرامیکی بس بلور که به عنوان خوراک رشد استفاده شده‌اند نشان داده شده است.

نتیجه‌ی حاصل از الگوی XRD ارائه شده در شکل ۴ نشان می‌دهد که این ترکیب دارای ساختار بلوری پروسکایت با گروه فضایی P4mm در دسته تتراگونال است. اطلاعات ساختار بلوری این ترکیب در کارت استاندارد ۱۴۷۹-۱۵۰-۹۶ در دسترس هستند.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-10]

همچنین مشاهده می‌شود که ترکیب حاوی مقدار اندکی فاز پایروکلر[1] 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 می شود، بخش عمده‌ی تک‌بلور به دست آمده شفاف و فاقد هر گونه ترک و عیوب ظاهری می‌باشد. نقاط تیره بر روی بدنه شمش عمدتا 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[2] 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 به‌منظور 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 سیم برش 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.

[1] Pyrochlore

[2] Segregation

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-10]

تحلیل الگوی لاوه‌ی 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 لاوه 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.

همان طور که از شکل دیده می شود 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 پاراالکتریک (مکعبی غیر قطبی) می‌باشد. ثابت دی‌الکتریک در واقع یک کمیت مختلط است که شامل یک بخش حقیقی ϵ_1 و موهومی ϵ_2 می‌باشد.

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

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

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

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:

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-10]

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

در رابطه‌ی فوق ε_m مقدار ثابت دی الکتریک 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 کاملا واهلشی برابر ۲ می‌باشد [۲۴]. برای برازش داده‌های تجربی به دست آمده در شکل ۱۴ ابتدا از طرفین رابطه‌ی ۸ لگاریتم گرفته می‌شود.

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

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 $Ln(\frac{1}{\varepsilon}-\frac{1}{\varepsilon_m})$ 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 تک بلور 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_r=154.18 KHz و f_a=165.74 KHz، مقدار k_p محاسبه شده برای نمونه‌ی تک بلور برابر ۰/۴۹ می‌باشد.

نمودار رسانش بر حسب فرکانس تک بلور 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 داده های نمودار رسانش بر حسب فرکانس مطابق رابطه‌ی زیر محاسبه می شود:

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

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-10]

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_1=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 d_{33}-Meter اندازه‌گیری شد. مقدار به دست آمده برابر d_{33}=۱۰۹۰ pC/N بود که در مقایسه با مقادیرگزارش 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 ا ستفاده از روش ر شد از مذاب بریجمن با موفقیت ر شد داده شد. تک‌بلور حا صل از نظر ظاهری شفاف و بدون ترک بود. نتایج پراش پرتو ایکس به دو روش لاوه و XRD تک‌بلور بودن شمش به د ست آمده را تایید کرد. نتایج حا صل از تحلیل الگوی لاوه ن شان داد که تک‌بلور در را ستای بلوری [۲۰۱] ر شد یافته ا ست. 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 محا سبه شده و شمش تک‌بلور تو سط گونیامتر دقیق دوران داده شد. الگوهای XRD و لاوه 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 °C ۱۵۵ می‌باشد. همچنین ثابت دی‌الکتریک و اتلاف این ترکیب به ترتیب برابر ۳۶۰۷ و ۰/۴٪ محاسبه شد. ضریب بار پیزوالکتریک این ترکیب d_{33}=۱۰۹۰ pC/N به‌دست 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.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-10]

مراجع

[1] M. Yazdanbakhsh, N. Faizi, and M. Hosseini, "Study of Microstructure of PiezoelectricsBaTiO, , PbTiO, and Pb(Ti,Zr,_,)O,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 Temprature 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 (K0.5Na0.5) 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(In1/2Nb1/2)O3-Pb(Mg1/3Nb2/3)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. Mrlík *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(In1/2Nb1/2)O3–Pb(Mg1/3Nb2/3)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.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-10]

[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.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-10]

Abstract

In this paper, PIN-PMN-PT piezoelectric single crystal with the chemical composition of 24[$Pb(Nb_{1/2}In_{1/2})O_3$]-42[$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-34$PbTiO_3$, 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 crystalography 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

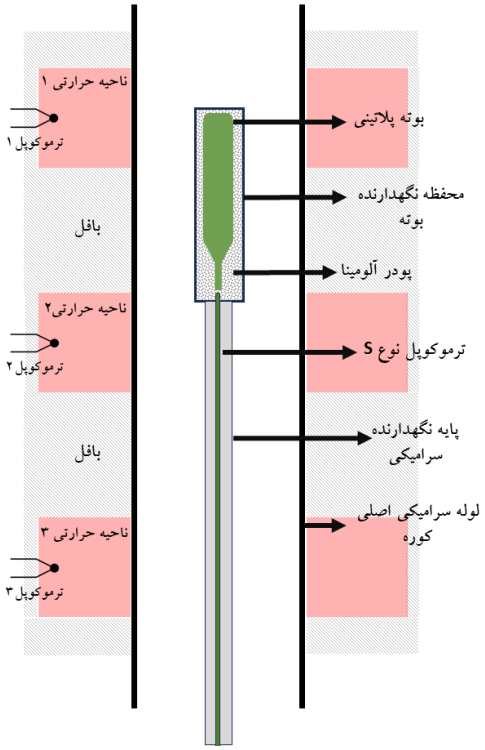
[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-10]

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 ($\mu C/cm^2$)	P_s ($\mu C/cm^2$)	k_p	Q_m
۱۰۹۰	۳۶۰۷	۱۵۵	۱۱۰	۴	۱/۷۳	۳/۵	۲۴	۳۰	۰/۴۹	۱۳۵

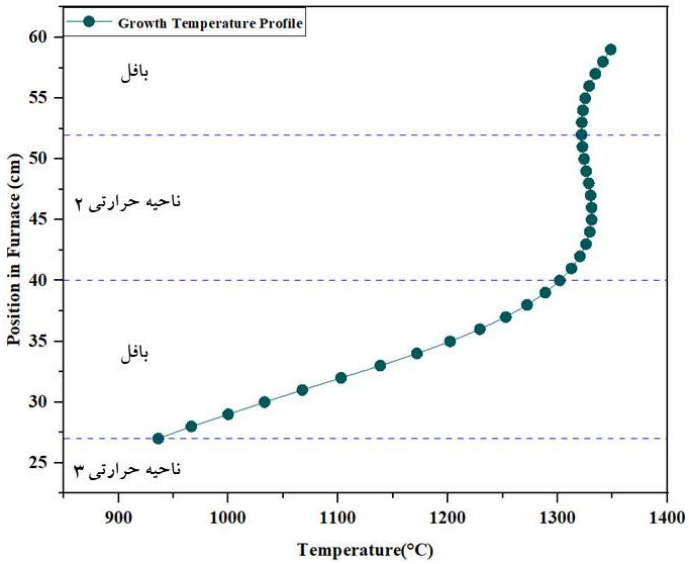
[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-10]

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

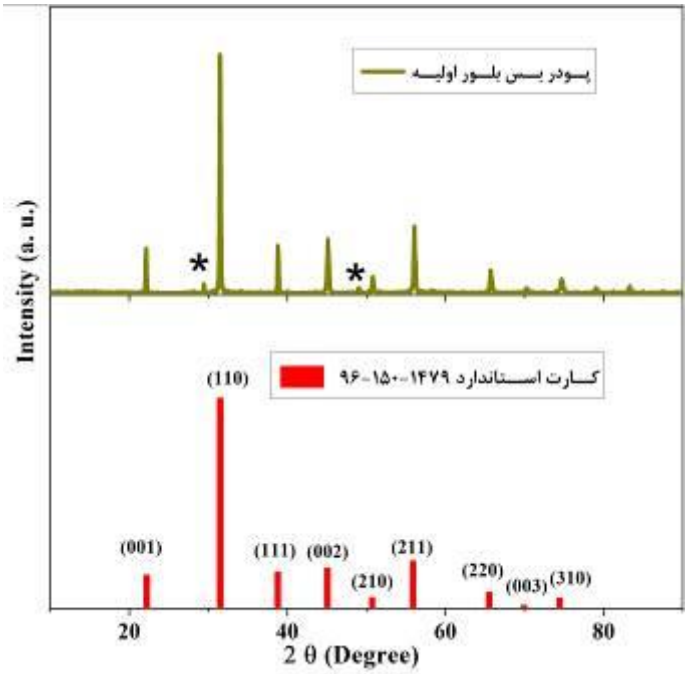


شکل ۲. طرح‌واره‌ی کوره‌ی رشد بریجمن و نحوه چیدمان بوته و ترموکوپل‌ها، استفاده شده برای رشد تک‌بلور PIN-PMN-PT.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-10]

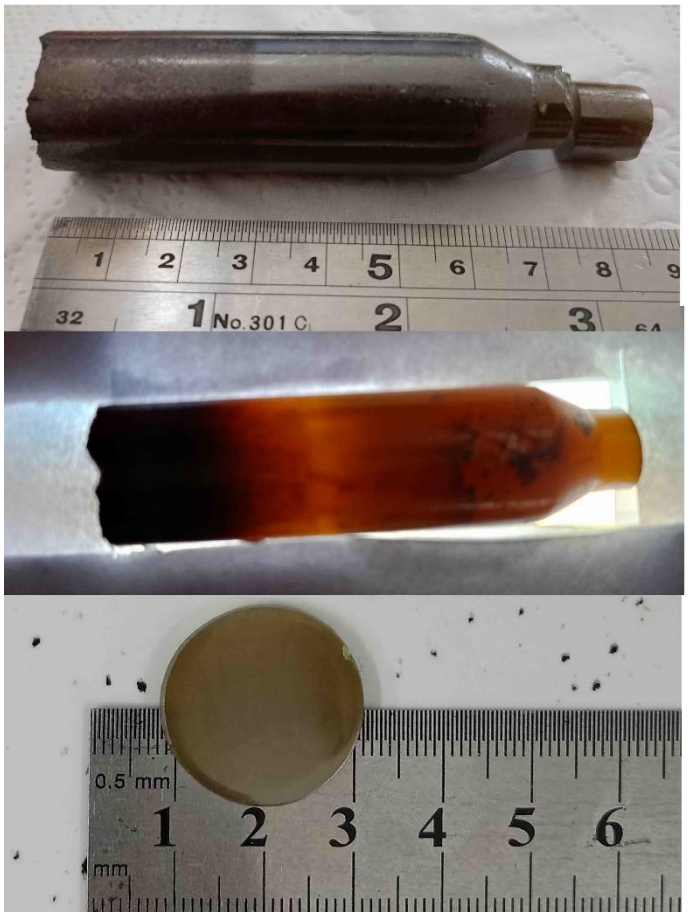


شکل ۳. پروفایل دمایی کوره در حین فرایند رشد تک‌بلور PIN-PMN-PT.

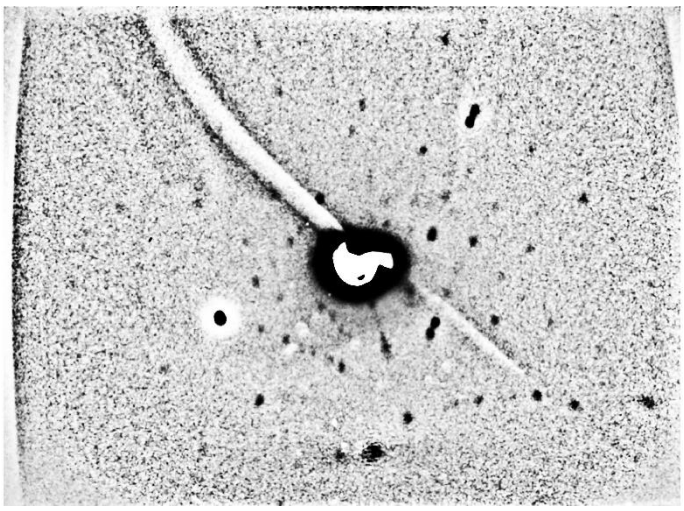


شکل ۴. الگوی XRD قرص‌های سرامیکی بس بلور PIN-PMN-PT استفاده شده به عنوان خوراک رشد.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-10]

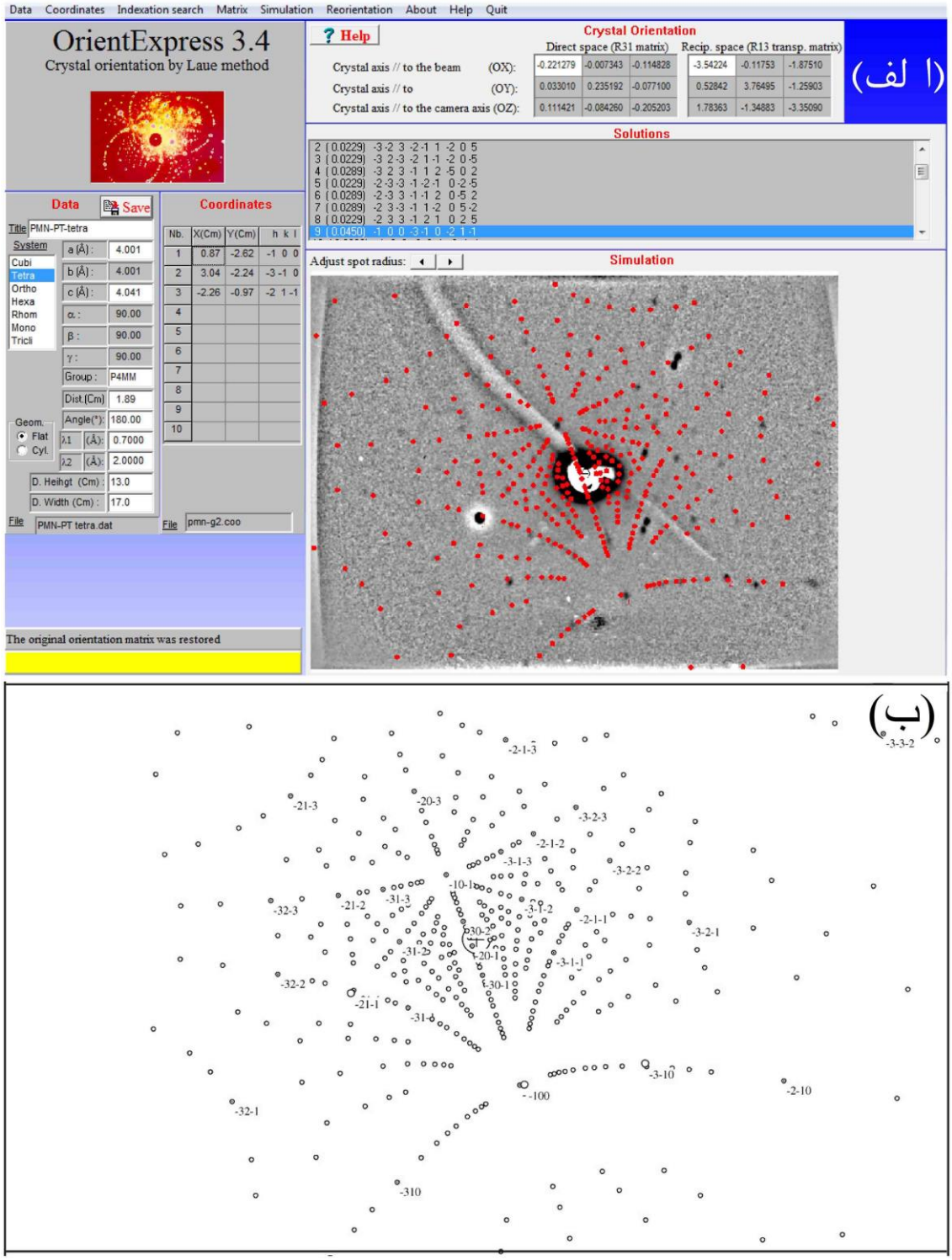


شکل ۵. تک بلور PIN-PMN-PT رشد داده شده با استفاده از روش بریجمن.



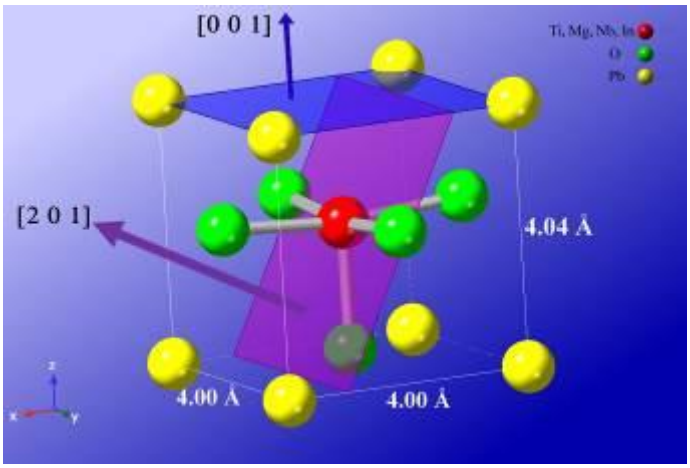
شکل ۶. الگوی پراش لاوه مربوط به نمونه تک بلور PIN-PMN-PT در راستای محور رشد.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-10]

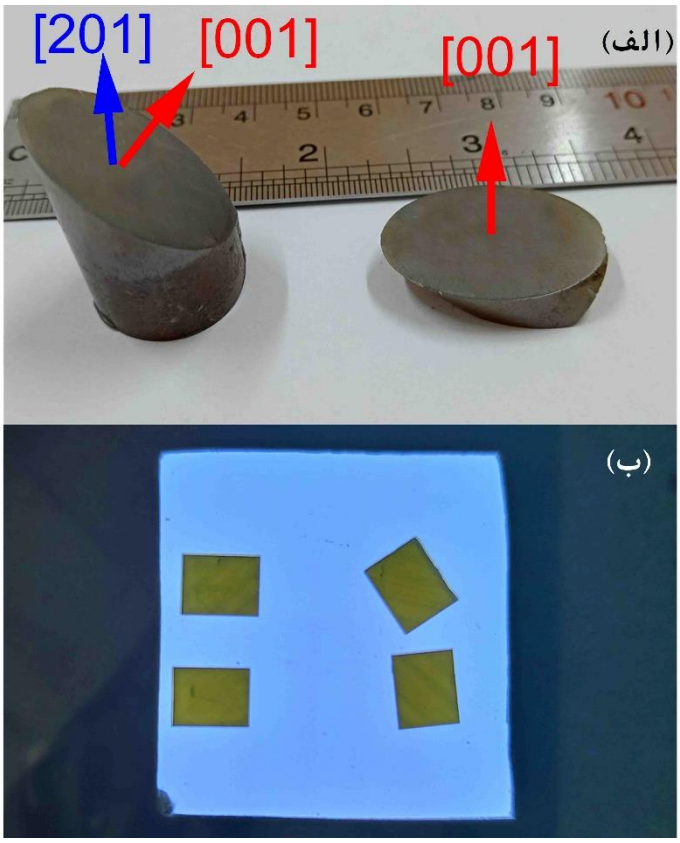


شکل ۷. الف) الگوی پراش برازش داده شده توسط نرم‌افزار OrientExpress همراه با پارامترهای ساختار بلورین؛ ب) الگوی پراش لاوه تحلیل شده با استفاده از نرم‌افزار مربوط به نمونه تک بلور PIN-PMN-PT.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-10]

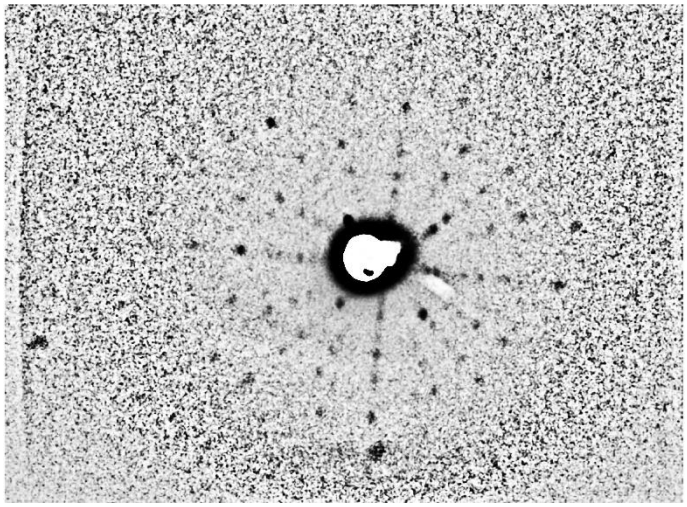


شکل ۸. الف) ساختار بلورین تتراگونال PIN-PMN-PT و نمایشی از جهت‌های بلورین [۲۰۱] (راستای محور بلور رشد یافته) و [۰۰۱] (راستای ویفر برش داده شده).

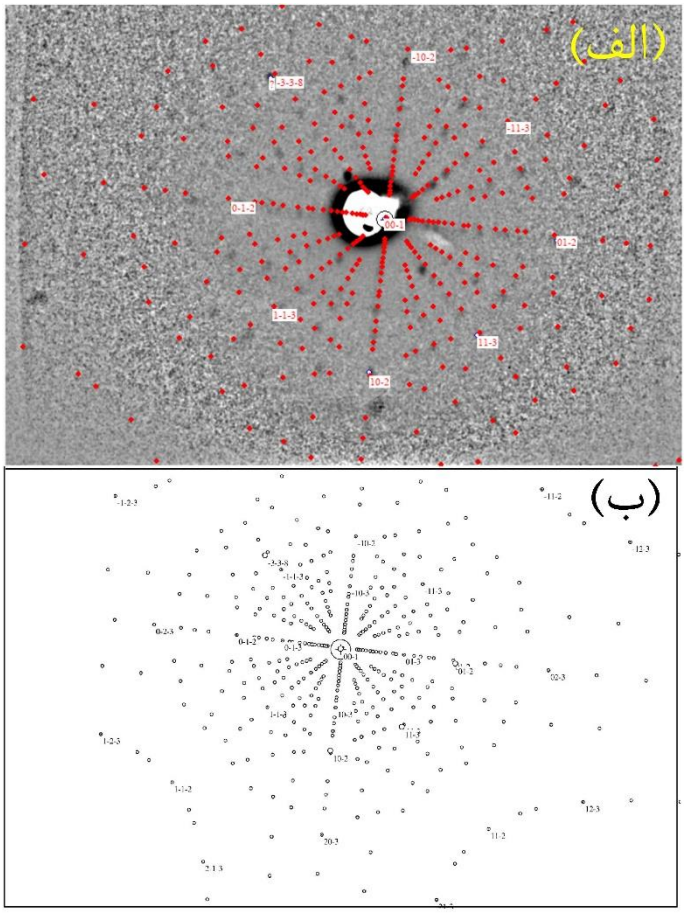


شکل ۹. الف) شمش تک‌بلور PIN-PMN-PT برش خورده در جهت بلوری [۰۰۱]؛ ب) قطعات تک‌بلور برش خورده با ضخامت ۱mm.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-10]

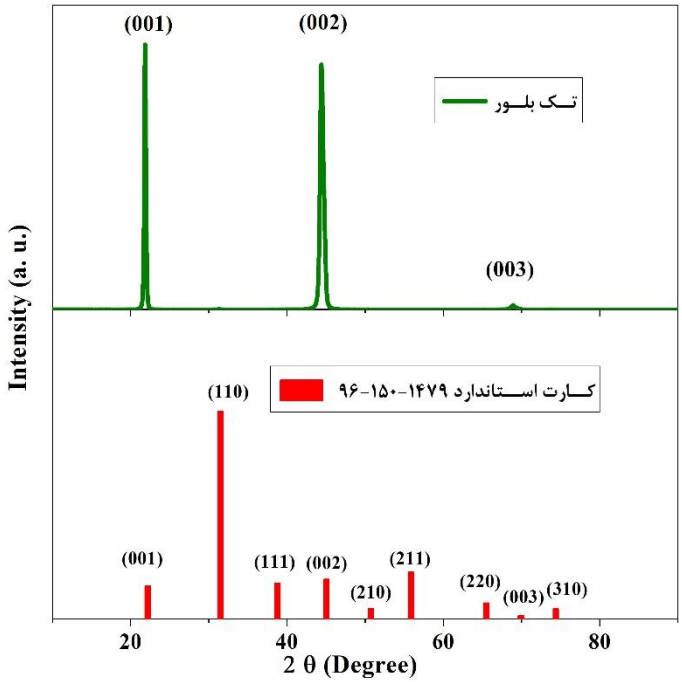


شکل ۱۰. الگوی پراش لاوه مربوط به نمونه تک بلور PIN-PMN-PT برش خورده در جهت بلورین [۰۰۱].

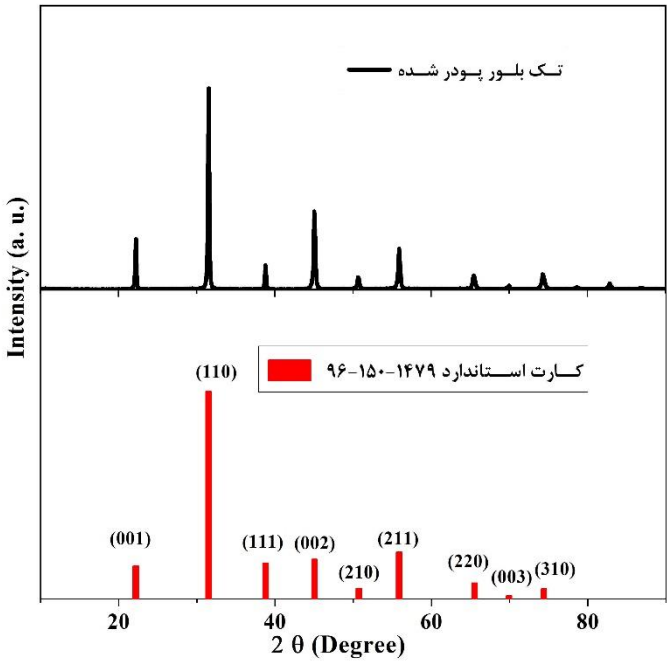


شکل ۱۱. الف) برازش؛ ب)تحلیل الگوی پراش لاوه توسط نرم‌افزار OrientExpress مربوط به به نمونه تک بلور PIN-PMN-PT برش خورده در جهت بلوری [۰۰۱].

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-10]

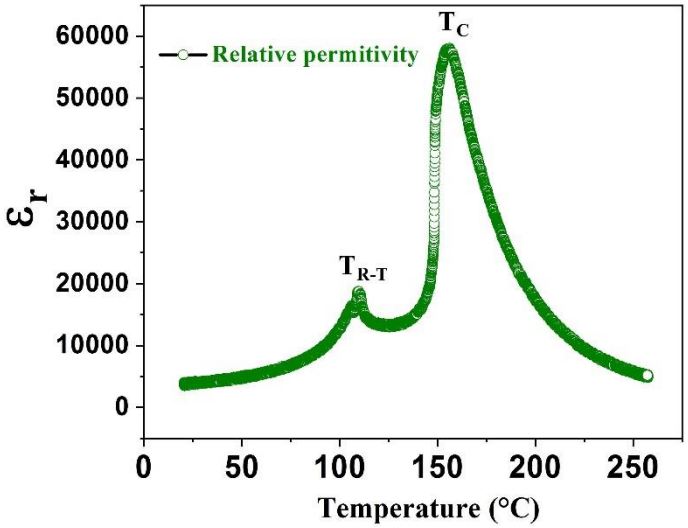


شکل ۱۲. الگوی XRD قطعه‌ی تک‌بلور برش خورده در جهت بلوری [۰۰۱].

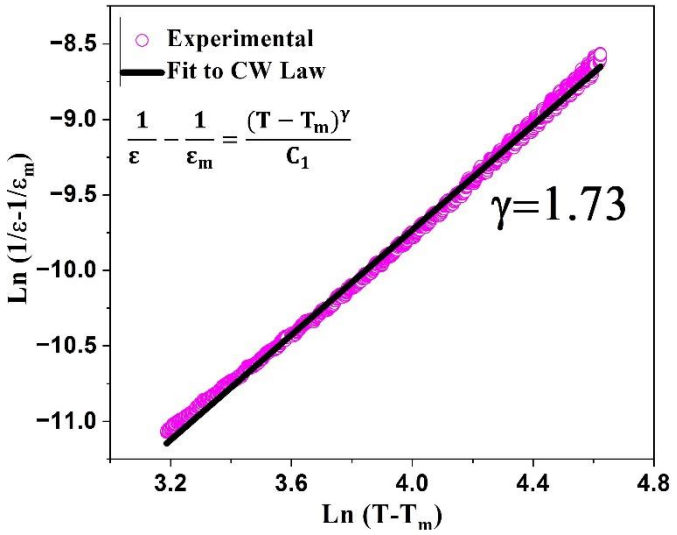


شکل ۱۳. الگوی XRD پودر حاصل از آسیاب کردن قطعه‌ی تک‌بلور PIN-PMN-PT.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-10]

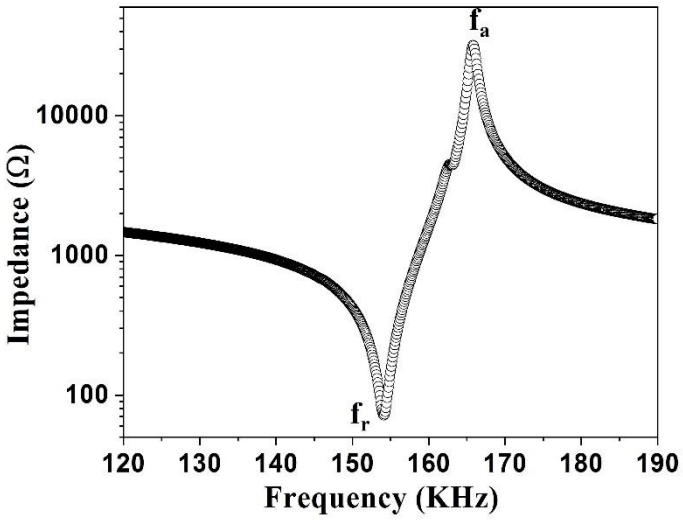


شکل ۱۴. ثابت دی الکتریک بر حسب دما برای نمونه‌ی تک بلور PIN-PMN-PT در فرکانس ۱ kHz.

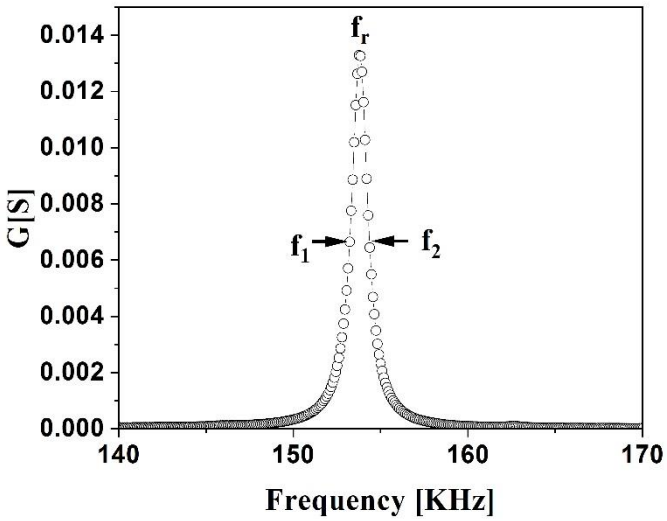


شکل ۱۵. برازش داده‌های تابع دی‌الکتریک بالاتر از دمای کوری بر اساس رابطه‌ی کوری-وایس اصلاح شده برای نمونه‌ی تک بلور PIN-PMN-PT در فرکانس ۱ kHz.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-10]



شکل ۱۶. امپدانس بر حسب فرکانس تک‌بلور PIN-PMN-PT.



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

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-10]