

# Dielectric and Pyroelectric Properties of PINT Ferroelectric Single Crystals by Flux Method

Hui-qing Fan, Peng-rong Ren

*State Key Laboratory of Solidification Processing, School of Materials Science and Engineering,*

*Northwestern Polytechnical University, NPU, Xi'an, China*

*Email: hqfan3@163.com*

**Abstract:** PINT ferroelectric single crystals were prepared by flux method. The dielectric and pyroelectric behaviors were investigated in the temperature region between 20°C and 450°C. Ferroelectric phase to ferroelectric phase and ferroelectric phase to paraelectric phase transitions were observed with increasing temperatures. The temperature dependence of spontaneous polarization in the ferroelectric phases was also obtained by measuring the pyroelectric current.

**Keywords:** PINT; dielectric response; pyroelectric property

## 钛铌铟酸铅晶体的介电与热释电行为研究

樊慧庆, 任鹏荣

凝固技术国家重点实验室, 西北工业大学材料学院, 西安, 中国, 710072

*Email: hqfan3@163.com*

**摘要:** 利用助溶剂法制备了准同型相界附近弛豫基铁电单晶体钛铌铟酸铅 ( $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.63}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_3$ , 简称 PINT), 通过测试 PINT 在 20°C 到 450°C 温度范围内的介电常数、介电损耗以及热释电电流, 研究了其介电和热释电行为, 证实了 PINT 晶体随温度升高存在从铁电到铁电、铁电到顺电的两个相转变, 并得到 PINT 晶体自发极化强度随温度的变化关系。

**关键词:** PINT; 介电; 热释电

## 1 引言

随着热释电材料在红外探测领域越来越受到重视, 用 BST<sup>[1]</sup>、PZT<sup>[2]</sup>、PST<sup>[3]</sup>系为代表的热释电材料制备的非制冷红外焦平面阵列, 以其成本低、高可靠、非制冷的优点正引发了红外成像领域的一场革命。但这类材料的居里温度普遍较低, 从而限制了其应用范围。准同型相界附近的弛豫型铁电单晶由于其较高的居里温度和良好的压电性能而受到广泛的关注, 例如 0.67Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.33PbTiO<sub>3</sub> (PMNT 67/33) 具有超高的压电常数( $d_{33} \sim 2500 \text{ pC/N}$ )、电致应变(>1.7%)和很高的机电耦合系数( $k_{33} \sim 94\%$ )<sup>[4]</sup>, 但这类材料的热释电性能却很少见到报道。本文通过助溶剂法制备了钛铌

铟酸铅 ( $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.63}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_3$ , 简称 PINT) 单晶, 研究了其在 20°C 到 450°C 温度范围内的介电和热释电行为。

## 2 试验

实验中采用助溶剂法制备 PINT 单晶<sup>[5, 6]</sup>。用 X 射线衍射仪 (XRD, MXP18A-HF) 对 PINT 晶体的相结构测量表征, 用精密阻抗分析仪 (Agilent 4294A) 配合控温仪 (Linkam TP94) 测量 PINT 在 20°C 到 450°C 的介电性能, 采用 Byer-Roundy 法, 用微电流仪 (Agilent 4339B) 测量了 PINT 的热释电性能。

## 3 结果与讨论

### 3.1 相结构

图 1 为所制备的 PINT 单晶体的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 所制备的 PINT 为纯钙钛矿型结构, 无

基金项目: 西北工业大学基础研究基金项目 (NPU-FFR-200703) 和研究生种子基金项目 (Z2010013); 凝固技术国家重点实验室自选项目 (40-QZ-2009); 111 引智项目 (B08040)。

第二相产生。从插图中可以看出，晶体中存在三方和四方共存，这说明晶体的组分在制备过程中没有丢失，仍处于准同型相界附近。

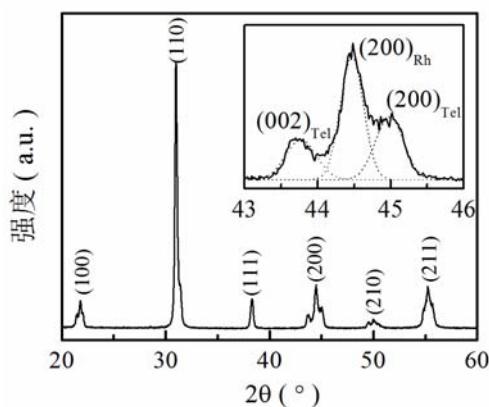


Figure 1. XRD patterns of PINT single crystals  
图 1. PINT 单晶的 XRD 图谱

### 3.2 介电性能

图 2 为 $<100>$ 取向 PINT 单晶在测试频率为 1kHz、10kHz、100kHz 时的介电温谱。从图中可以看出在 500K 和 578K 附近分别存在铁电-铁电、铁电-顺电两个相变峰，这与文献<sup>[7]</sup>中的报道是一致的。居里温度下，1kHz 时介电常数和损耗分别为 27395 和 0.08。另外，居里峰并没有随着频率的增加出现明显的弥散现象，只是峰强略有降低。

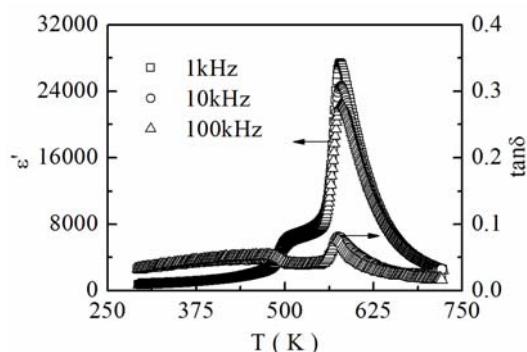


Figure 2. Temperature dependence of dielectric permittivity and dielectric loss for the  $<100>$ -oriented PINT single crystals  
图 2.  $<100>$ 取向 PINT 单晶的介电温谱图

### 3.3 热释电性能

图 3 为样品的热释电电流随温度变化的关系曲线，图中热释电电流的两个峰所在的温度与介电温谱中两个相变峰的温度相一致。由于热释电电流：

$$I(T) = A \frac{dP}{dt} = A \left[ \frac{dP}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \right]_T = A\beta \frac{dP}{dT} \quad (1)$$

积分可得到  $T_1$  到  $T_2$  温度范围内的积分改变量  $\Delta P$ ：

$$\Delta P = \frac{1}{A\beta} \int_{T_1}^{T_2} I(T) dT \quad (2)$$

其中  $A$  为样品面积， $\beta$  为升温速率。假设居里温度以上的自发极化为零，即可得到样品的自发极化随温度变化的关系，如图 3(b) 所示，自发极化强度随温度逐渐减少，在相变点处，自发极化强度急剧下降。

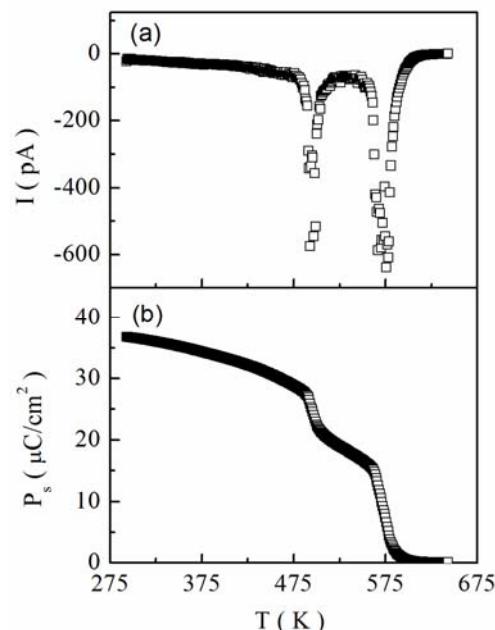


Figure 3. (a) Temperature dependence of pyroelectric current for the  $<100>$ -oriented PINT single crystals; (b) The relationship between spontaneous polarization and temperature obtained by integrating the pyroelectric current in the ferroelectric temperature region

图 3. (a) 热释电电流随温度的变化；(b) 由热释电电流计算得到的自发极化强度随温度的变化

## 4 结 论

利用助溶剂法制备了准同型相界附近的 PINT 单晶体，XRD 图谱证实在室温下 PINT 单晶处于三方和

四方共存相界区。PINT 单晶在 500K 和 578K 附近分别存在铁电-铁电、铁电-顺电两个相变峰，其在 1kHz 时居里温度点的介电常数和损耗分别为 27395 和 0.08。热释电电流随温度变化也出现两个峰，与介电温谱中两个相变峰的温度相一致，对热释电电流在铁电温区积分得到自发极化强度随温度的变化关系

## References (参考文献)

- [1] Fen Zhan, Tianjin Zhang, Xiaobin Zhai, et al. Influence of Al Doping on the Properties of BST Pyroelectric Ceramics[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2009, 31(4): 98–100 (Ch).  
詹芬, 章天金, 翟小斌等. Al 掺杂对钛酸锶热释电陶瓷性能的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(4): 98–100.
- [2] Fuping Zhang, Jinmei Du, Yusheng Liu, et al. Inspection of Remanent Polarization in the Ferroelectric through Pyroelectric Effect[J]. *J. Am. Ceram. Sci.*, 2007, 90(8): 2639-2641.
- [3] J. R. Giniewicz, A. S. Bhalla, L. E. Cross, Pyroelectric Response and Depolarization Behavior of  $(1-x)\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-(x)\text{PbTiO}_3$  Materials[J]. *Ferroelectrics*, 1991, 118(1): 157-164.
- [4] Guisheng Xu, Haosu Luo, Yiping Guo, et al. Growth and piezoelectric properties of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  crystals by the modified Bridgman technique[J]. *Solid State Commun.*, 2001, 120 (7-8): 321-324.
- [5] Huiqing Fan, Lili Zhao, Bin Tang, et al. Growth and characterization of PMNT Relaxor-Based Ferroelectric Single Crystals by Flux Method[J]. *Mater. Sci. Eng. Sci. B*, 2003, 99: 183-186.
- [6] Huiqing Fan. Flux Growth and Dielectric Properties of Relaxor-Based  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  Single Crystals[J]. *Materials Science Forum*, 2005, 475-479: 4179-4182.
- [7] Makoto Iwata, Keita Kuroda, Yusuke Hasegawa, et al. Phase Transition under Zero-Field Heating after Field Cooling in  $(1-x)\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2009, 48: 09KF07.