

# 助溶剂法生长的 $\text{AgNbO}_3$ 晶体相转变特征、电学和光学性能\*

牛佳林<sup>1)</sup> 董思远<sup>2)</sup> 魏永星<sup>1)†</sup> 靳长清<sup>1)</sup> 南瑞华<sup>1)</sup> 杨斌<sup>3)</sup>

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

2) (陕西煤业化工技术研究院有限责任公司, 西安 710070)

3) (科学技术部高技术研究发展中心, 北京 100044)

(2023年6月14日收到; 2023年10月7日收到修改稿)

$\text{AgNbO}_3$  具有反铁电性及高的极化强度, 在智能器件领域有着重要的应用前景. 本文采用助溶剂法合成了高质量的  $\text{AgNbO}_3$  单晶 (最大尺寸  $5\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ ), 系统研究了其相转变特征、光学和电学性能. 当  $\text{AgNbO}_3$  晶体处于正交  $M$  相时, 保持着相同的畴结构; 由  $M_2$  相转变至  $M_3$  相时, 偏光显微镜 (PLM) 照片衬度变暗, 同时电导率和介电损耗明显上升. 当  $\text{AgNbO}_3$  单晶由  $M_3$  相到顺电  $O$  相时, 畴结构消失; 同时, 表现出明显的热滞后现象, 属于第一类相变. 室温下,  $\text{AgNbO}_3$  单晶的直接带隙拟合禁带宽度为  $2.73\text{ eV}$ , 略窄于  $\text{AgNbO}_3$  陶瓷. 在临界电场以下,  $\text{AgNbO}_3$  单晶表现出更高的电致应变 ( $0.076\%$ ,  $E_m = 130\text{ kV/cm}$ ). 在绿色激光照射下, 介电常数由 70 增至 73, 表现出明显的光致介电效应.

**关键词:**  $\text{AgNbO}_3$  单晶, 助溶剂法, 相转变特征

**PACS:** 77.84.-s, 81.10.-h, 77.80.-e

**DOI:** 10.7498/aps.73.20230984

## 1 引言

反铁电材料具有自发极化方向完全相反的反铁电畴, 当外加电场达到一定值后 (临界电场), 反铁电相可转变成铁电相; 当外加电场减小时, 铁电相又恢复至反铁电相<sup>[1,2]</sup>. 目前的反铁电材料大多以  $\text{PbZrO}_3$  基钙钛矿体系为主<sup>[3]</sup>, 但由于铅对环境及人类的污染较大, 探索更加环保的无铅反铁电材料是当前电介质领域的研究热点之一. 其中,  $\text{AgNbO}_3$  反铁电材料具有高的最大极化强度 ( $> 50\ \mu\text{C/cm}^2$ ) 和高的临界电场<sup>[4,5]</sup>, 在高功率电介质储能电容器、大位移致动器、水声换能器、爆电换能器、红外热释电探测器、电卡制冷元件等器件方面具有潜在的应用前景<sup>[6]</sup>. 目前, 关于  $\text{AgNbO}_3$  的研

究工作, 主要集中在陶瓷领域. 室温下,  $\text{AgNbO}_3$  具有正交结构. 随温度变化,  $\text{AgNbO}_3$  相变过程比较复杂, 一般认为依次表现出正交  $M_1$  相、正交  $M_2$  相、正交  $M_3$  相、正交  $O$  相、四方  $T$  相、立方  $C$  相<sup>[7]</sup>. 2007年, Fu等<sup>[8]</sup>首次获得了  $\text{AgNbO}_3$  陶瓷的双电滞回线. 在室温下,  $\text{AgNbO}_3$  陶瓷在  $80\text{ kV/cm}$  以下, 表现出线性电介质的行为. 当外加最大电场超过  $110\text{ kV/cm}$ , 可表现出明显的双电滞回线. 在  $220\text{ kV/cm}$  的外加电场下,  $\text{AgNbO}_3$  陶瓷可表现出高达  $0.15\%$  的电致应变. 关于  $\text{AgNbO}_3$  室温晶体结构, 存在较大的争议. 2011年, Yashima等<sup>[9]</sup>结合同步辐射、中子衍射、选区电子衍射 SAED 花样、会聚束电子衍射 CBED 花样等多手段分析, 认为  $\text{AgNbO}_3$  的空间群为具有非中心对称结构的  $Pmc2_1$ . 近期研究认为,  $\text{AgNbO}_3$  基体结构空间群

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11704301) 和陕西省自然科学基金 (批准号: 2022JM212) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [weiyx1985@gmail.com](mailto:weiyx1985@gmail.com)

倾向于  $Pbcm$ , 但存在局域结构为  $Pmc2_1$  的极性纳米微区. 近年来, 科研工作者对  $AgNbO_3$  的研究转向了电介质储能领域和光电领域. 一方面, 由于高的极化强度, 通过成分改性和畴结构调控, 可使  $AgNbO_3$  陶瓷表现出大的储能密度 [4,10]. 2020 年, Luo 等 [5] 通过在  $AgNbO_3$  中引入  $AgTaO_3$  构建了  $Ag(Nb,Ta)O_3$  固溶体陶瓷, 将  $AgNbO_3$  的  $M_2-M_3$  相变点调控至室温附近, 获得了储能密度  $W_{rec}$  高达  $6.3 \text{ J/cm}^3$ 、储能效率超过 90% 的高性能储能电介质材料. 同时, 该体系还在 20—150 °C 的温区内表现出了良好的储能密度 (< 5%) 和储能效率的热稳定性. 另一方面,  $AgNbO_3$  单晶具有相对窄的带隙 ( $\approx 2.8 \text{ eV}$ ), 表现出良好的光伏特性 [3] 和光催化特性 [11].

关于  $AgNbO_3$  单晶的结构与物理性能关系, 国际上则缺乏系统的研究. 20 世纪 80 年代, 科研工作者就采用助溶剂法成功合成了  $AgNbO_3$  单晶 [12]. 早期关于  $AgNbO_3$  单晶的工作主要集中在介电行为和相结构上. 2016 年, Kitanaka 等 [13] 采用提拉法获得了  $AgNbO_3$  单晶. 研究发现, 在高的氧分压气氛下,  $AgNbO_3$  单晶的极化强度得到大幅增强. Zhao 等 [14] 结合偏光显微镜、原子力显微镜和透射电子显微镜分析认为,  $AgNbO_3$  单晶和陶瓷不同, 室温应处于极性铁电态. 由于单晶的各向异性, 其相转变特征和光电特性更体现本征行为. 本工作采用助溶剂法合成了高质量的  $AgNbO_3$  单晶, 通过变温偏光显微镜获得了不同温度下的畴结构及衬度转变, 确定了其本征的相变特征. 同时, 本研究还发现, 在临界电场以下,  $AgNbO_3$  单晶表现出比陶瓷更高的电致应变, 为相关器件的应用研究提供了参考依据.

## 2 $AgNbO_3$ 单晶的生长工艺及性能表征方法

采用助溶剂法合成了  $AgNbO_3$  单晶, 采用原料为氧化银 ( $Ag_2O$ , 纯度 99.7%)、五氧化二铌 ( $Nb_2O_5$ , 纯度 99.99%) 和五氧化二钒 ( $V_2O_5$ , 纯度 99.99%), 将所需原料按质量比 1:0.15:0.45 混合后摇匀, 放入加盖的氧化铝坩埚中压实, 放入马弗炉中加热融化使原料融合反应, 具体工艺流程如下 [9]: 1) 在空气条件下以  $200 \text{ }^\circ\text{C/h}$  的升温速率从室温升温至  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , 保温 24 h 进行熔料, 使助溶剂  $V_2O_5$

与  $Ag_2O$  和  $Nb_2O_5$  充分融合; 2) 以  $1 \text{ }^\circ\text{C/h}$  的冷却速度将马弗炉腔冷却至温度  $770 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 3) 在  $770 \text{ }^\circ\text{C}$  打开炉门倾倒助溶剂液体; 4) 随炉冷却至室温; 5) 生长出的晶体在硝酸或氢氧化钠溶液中清理助溶剂基质并取出. 利用助溶剂法生长出的晶体如图 1 所示. 晶体呈黄褐色半透明立方形, 最大尺寸为  $5 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ .

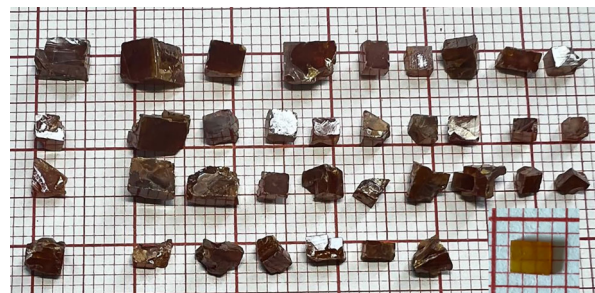


图 1 利用助溶剂法生长出的  $AgNbO_3$  单晶块体, 插图切割抛光后的试样

Fig. 1.  $AgNbO_3$  single crystals grown by flux method. The inset shows the cut specimen.

为了消除应力的影响, 性能测试前对  $AgNbO_3$  单晶进行了去应力退火. 电学性能表征前, 对  $AgNbO_3$  单晶进行被银处理. 采用 X 射线衍射仪 (XRD, D2ADVANCE, Bruker AXS, Karlsruhe, 德国) 对  $AgNbO_3$  单晶块体及粉末的物相结构进行测试分析. 对于  $AgNbO_3$  粉末, 扫描角度为  $20^\circ$ — $100^\circ$ , 扫描步长为  $0.02^\circ/\text{步}$ , 扫描时间为  $1 \text{ min}/^\circ$ . 采用 Fullprof 软件对粉末 XRD 图谱进行全谱拟合. 采用搭配阻抗分析仪 (LCR 表, E4980AL, Agilent, Santa Clara, 美国) 的变温介电温谱仪获得了晶体的介电常数、介电损耗、交流阻抗与温度的关系. 使用热台偏光显微镜 (LEICADM2500P+7HMS\_\*, LEICA, 德国) 获得了晶体的偏光显微镜 PLM 照片. 使用差示扫描量热仪 (DSC, DSC3+, METTLER TOLEDO, 瑞士) 获得了晶体的热流率与温度的关系. 采用紫外可见分光光度计 (UV-2600, PE Lambda950, PerkinElmer, Waltham, 美国) 对晶体的光吸收特性进行表征.

## 3 结果与讨论

### 3.1 相结构与相转变特征

图 2(a) 给出了  $AgNbO_3$  单晶的 XRD 图谱. 晶体的 XRD 图谱显示其为  $\langle 001 \rangle_c$  取向. 根据布拉格衍射公式及晶面间距与晶格常数关系计算可知,

晶体对应的晶格常数为  $a = 5.50 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.55 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.44 \text{ \AA}$  (其对应的空间群为  $Pbcm$ ), 与  $\text{AgNbO}_3$  陶瓷<sup>[4]</sup> ( $a = 5.5468 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.6038 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.642 \text{ \AA}$ ) 相近. 采用全谱拟合的方式对研磨后粉末 XRD 数据进行了结构精修, 选取的晶格结构对应的空间群分别为  $Pbcm$  和  $Pmc2_1$ . 拟合结果由图 2(b), (c) 给出, 对于  $Pbcm$  结构, 误差因子  $R_p$  和加权误差因子  $R_{wp}$  分别为 9.4% 和 12.3%; 对于  $Pmc2_1$ ,  $R_p$  和  $R_{wp}$  分别为 9.9% 和 13.3%. 通过  $Pbcm$  模型给出的误差因子稍低, 表明  $\text{AgNbO}_3$  单晶可能更倾向于  $Pbcm$  结构, 与近期研究结果一致<sup>[6]</sup>. 关于其本征晶体结构, 单独采用结构精修结果, 不能给出确切的结论, 还需进一步分析. 此外, 粉末数据给出的晶胞体积为  $487.94 \text{ \AA}^3$ , 略大于单晶块体材料得到的晶胞体积 ( $V = 471.31 \text{ \AA}^3$ ).

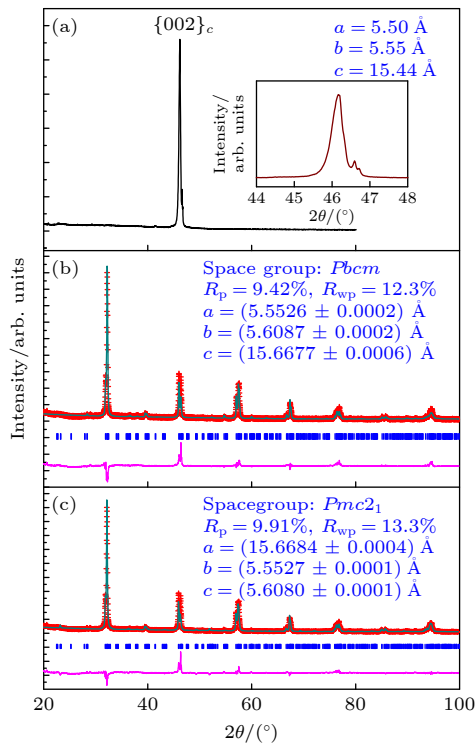


图 2  $\text{AgNbO}_3$  晶体及其粉末 XRD 图 (a) 单晶 XRD; (b) 粉末 XRD( $Pbcm$ ) 精修; (c) 粉末 XRD( $Pmc2_1$ ) 精修

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of  $\text{AgNbO}_3$ : (a) Single-crystal XRD pattern; (b) rietveld refined powder XRD data with the  $Pbcm$  space group; (c) rietveld refined powder XRD data with the  $Pmc2_1$  space group.

采用介电常数-温度关系、变温偏光显微镜 (偏振镜为  $0^\circ$ , 保温时间 5 min) 测试、DSC 测试与变温 XRD 图谱, 对  $\text{AgNbO}_3$  晶体的相变特征进行研究. 在温度变化过程中,  $\text{AgNbO}_3$  单晶经历了复杂的相变过程, 这可能与加热过程中的氧八面体倾斜

或阳离子位移变化引起<sup>[15,16]</sup>. 其在不同的相结构转变过程中表现出如下特点.

1)  $M_1$ - $M_2$  相变过程: 室温附近, 介电常数 (如图 3(a)) 表现出较为微弱的异常, 且介电损耗 (如图 3(b)) 出现平台状异常, 这里的微弱类弛豫介电峰和相应的损耗下降通常被认为与  $M_1$  到  $M_2$  相的转变相关<sup>[17]</sup>. 但关于  $M_1$  与  $M_2$  的本征结构, 尚存在较大争议. Yashima 等<sup>[9]</sup> 认为,  $M_1$ - $M_2$  相变与  $\text{AgNbO}_3$  单晶从不具有对称中心的  $Pmc2_1$  相到具有对称中心的  $Pbcm$  相的转变相关. 同时, 升温过程中表现出较为微弱的放热峰. 室温下,  $\{001\}_c$  取向  $\text{AgNbO}_3$  的单晶偏光显微镜照片 (如图 3(d)) 可看到明显的铁电畴结构, 并呈  $90^\circ$  排列. 在  $M_1$ - $M_2$  相变过程中, 偏光显微镜照片衬度未发生变化, 铁电畴结构未发生改变. 这可能与  $M_1$  和  $M_2$  相具有相近的自由能, 结构相似相关.

2)  $M_2$ - $M_3$  相变过程: 在 543 K 左右, 介电常数-温度关系表现出宽的介电异常峰. 当  $\text{AgNbO}_3$  晶体处于  $M_2$  相时, 介电常数基本与频率无关; 升温过程中介电损耗几乎不发生变化, 而处于  $M_3$  相时, 介电常数与频率高度相关, 表现出明显的频率色散, 介电损耗发生迅速的上升 (如图 3(b)). Levin 等<sup>[18]</sup> 认为,  $M_2$  相和  $M_3$  相所属空间群一致, 相变的发生与铁电活性离子  $\text{Nb}^{5+}$  从反极化有序到无序极化的转变相关. 如果在此过程中涉及空间群的转变, 应观测到吸放热峰. 本研究发现, 在该相变过程中, 偏光显微镜衬度变暗, 同时保留畴结构. 值得注意的是, 升温和降温过程中 DSC 均未表现出明显的放热峰和吸热峰 (如图 3(e)). 显然, DSC 结果和与 Levin 等<sup>[18]</sup> 推断相符.

3)  $M_3$ - $O$  相变过程: 在 631 K 附近, 介电常数 (如图 3(a)) 急剧增大, 对应于反铁电相  $Pbcm$  与顺电相  $Pmmn$  的转变<sup>[19]</sup>. 偏光显微镜照片显示 (如图 3(d)), 当温度达到 648 K 时, 衬度进一步变暗, 且已经观测不到畴结构. 偏光显微镜测试结果表明,  $\text{AgNbO}_3$  在该温度时, 不具备各向异性. 升温过程中,  $\text{AgNbO}_3$  晶体在 615 K 表现出放热峰; 放热过程中,  $\text{AgNbO}_3$  晶体在 626 K 表现出吸热峰, 存在 5—10 K 的热滞后 (如图 3(e)). 很显然, 这说明  $\text{AgNbO}_3$  由反铁电相到顺电相的相变比较剧烈, 且属于第一类相变<sup>[20]</sup>. 除此之外, 在 649 K 左右,  $\text{AgNbO}_3$  还存在明显的介电异常, 可能与  $O_1$  相与  $O_2$  相的转变相关.

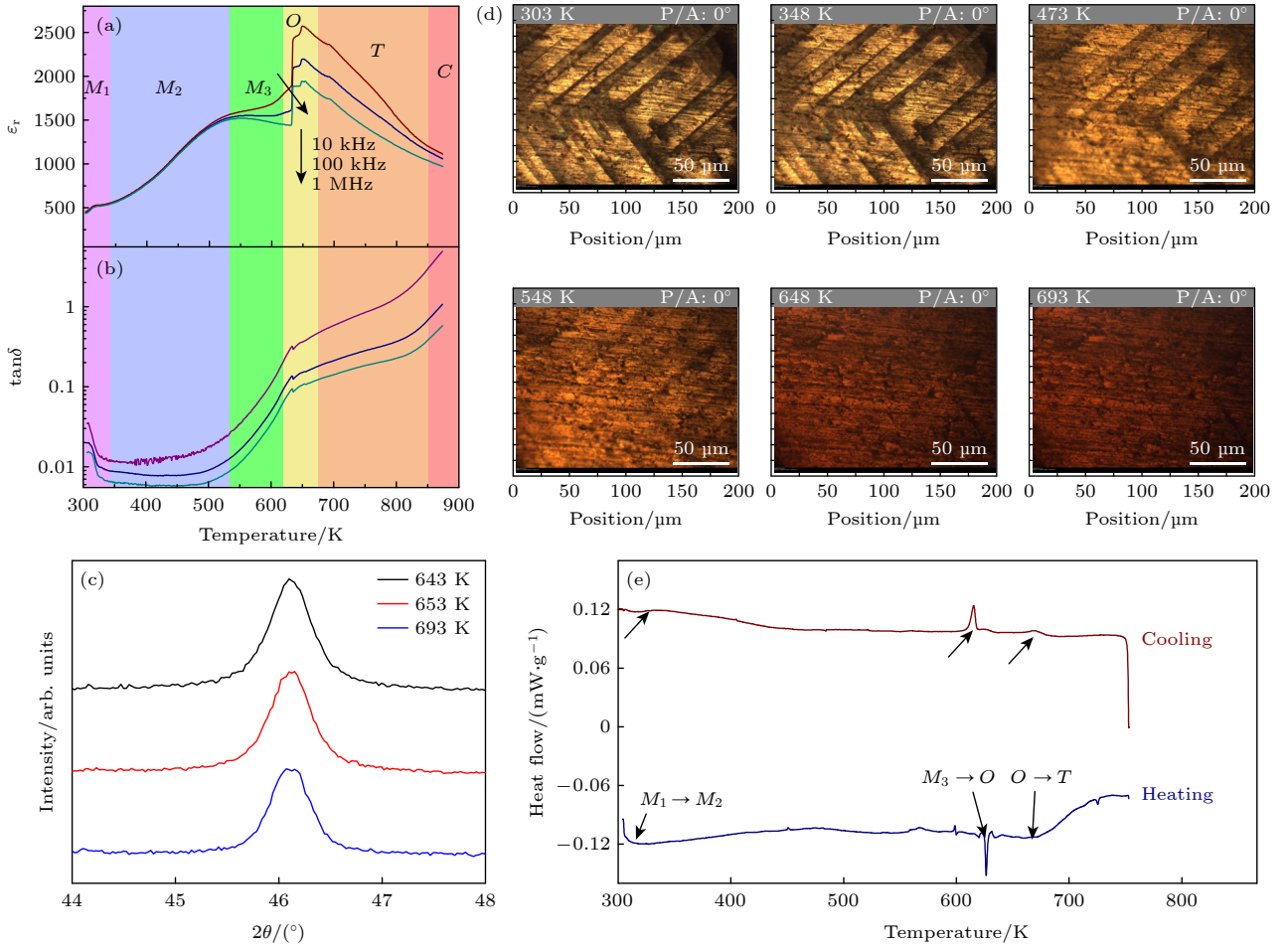


图 3 AgNbO<sub>3</sub> 的相转变特征 (a) 介电常数与温度关系; (b) 介电损耗与温度关系; (c) 变温 XRD 图谱; (d) 不同温度下的 PLM 照片; (e) 升降温 DSC 图谱

Fig. 3. Phase transition characteristics of AgNbO<sub>3</sub>: (a) Temperature dependence of relative permittivity; (b) temperature dependence of loss tangent; (c) XRD patterns at various temperatures; (d) PLM photos at various temperatures; (e) DSC curves on heating and cooling.

4) *O*-*T*, *T*-*C* 相变过程: 无论是从介电行为, 还是从偏光显微镜测试, 都很难给出顺电相之间相互转变的进一步信息. 但是, 升温或降温过程中, 都在 669 K 左右发现放热或吸热峰, 未表现出明显的热滞后现象, 和顺电正交相 *Pmnm* 和顺电四方相的转变相关. 从 XRD 图谱看 (如图 3(c)), 在正交 *O* 相时, 由于晶格常数较为接近, {100} 晶面未观测到明显的分峰; 而在四方 *P4/mbm* 时, {100} 晶面表现出微弱的分峰, 说明四方畸变极小.

为进一步分析高温相结构转变对电学性能的影响, 测试了不同温度下 AgNbO<sub>3</sub> 的交流阻抗. 在 520 K 以下, 交流阻抗实部  $Z'$  与虚部  $Z''$  表现出类线性关系. 这主要和 *M*<sub>1</sub> 和 *M*<sub>2</sub> 相的高绝缘率相关 (图 4(a)). 而当温度上升到 523 K 时, 交流阻抗实部和虚部表现出半圆形状. 此时, 可认为表现出电

容和电阻的并联关系, 交流阻抗和虚部近似满足如下关系:

$$\left(Z' - \frac{1}{2}R\right)^2 + Z''^2 = \frac{1}{4}R^2, \quad (1)$$

式中,  $R$  代表电阻. 通过电阻与电导率关系, 获得了 AgNbO<sub>3</sub> 电导率与温度的关系 (图 4). 在 *M*<sub>3</sub>-*O*, *O*-*T* 相变点附近, 电导率表现出明显的异常. 当单晶在 *M*<sub>3</sub> 相和 *T* 相时, 电导率与温度关系符合阿伦尼乌斯公式:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2)$$

式中,  $\sigma_0$  为拟合常数,  $E_a$  为激活能,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为测试温度. *M*<sub>3</sub> 相和 *T* 相对应的激活能分别约为 1.24 eV 和 0.86 eV. 显然, 当单晶处于顺电 *T* 相时, 具有更低的激活能.

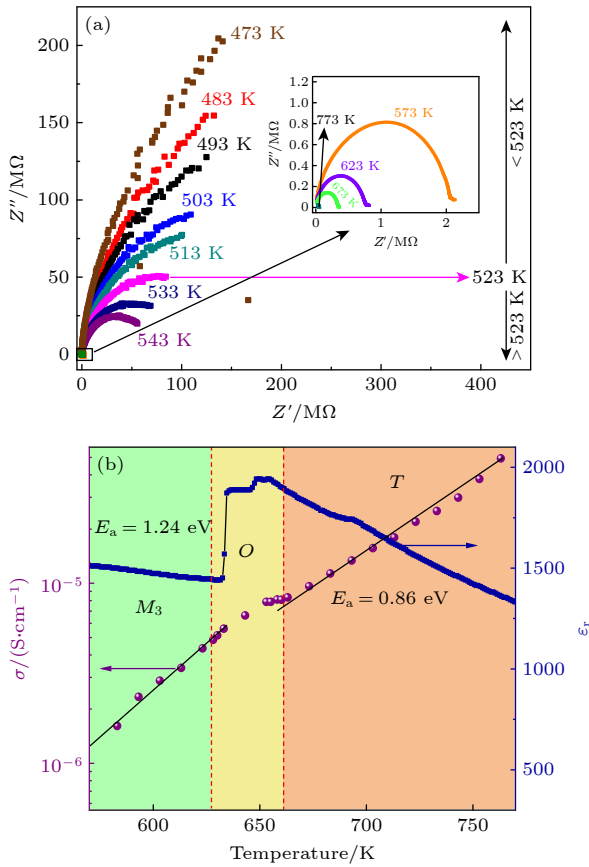


图4 AgNbO<sub>3</sub>晶体的(a)阻抗实部与虚部关系、(b) Arrhenius拟合曲线及介电常数与温度的关系

Fig. 4. (a) Relationship between the real part and imaginary part of the impedance, and (b) Arrhenius fitting curve, and temperature dependence of relative permittivity in AgNbO<sub>3</sub> single crystals.

### 3.2 光电特性

图5给出了(001)<sub>c</sub>取向AgNbO<sub>3</sub>晶体在0.1 Hz电场下的电滞回线及应变响应. 室温下, AgNbO<sub>3</sub>晶体的电流-电场曲线没有表现出明确的充放电峰, 但存在微小但非零的剩余极化强度(图5(a), (b)). 随最大外加电场 $E_m$ 增大, 剩余极化强度明显增大. 在130 kV/cm的最大外加电场下, 最大剩余极化强度 $P_r = 2.10 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ . 在AgNbO<sub>3</sub>陶瓷中, 当最大外加电场达到110 kV/cm时, 就可观测到明显的双电滞回线. 对于AgNbO<sub>3</sub>薄膜, 极化强度随电场变化曲线与SrTiO<sub>3</sub>衬底取向高度相关[21]. 当最大外加电场为150 kV/cm时, (001)和(011) SrTiO<sub>3</sub>衬底的AgNbO<sub>3</sub>薄膜均表现出明显的双电滞回线. 但当最大外加电场继续增大时, (001) SrTiO<sub>3</sub>衬底的AgNbO<sub>3</sub>薄膜双电滞回线行为不变, 而(011) SrTiO<sub>3</sub>衬底的AgNbO<sub>3</sub>薄膜则表现出铁电体的电

滞回线. 显然, 电场的增大使(011) SrTiO<sub>3</sub>衬底的AgNbO<sub>3</sub>薄膜发生了不可逆转的反铁电-铁电相变. 事实上, 国际上目前也鲜有AgNbO<sub>3</sub>单晶饱和和双电滞回线的报道. 可能的原因是, 相对于陶瓷材料, AgNbO<sub>3</sub>单晶具有高的有序度, 需要更高的临界电场才可能诱导出反铁电-铁电相变. 另一方面, 在临界电场以下, AgNbO<sub>3</sub>晶体未表现出蝴蝶状的应变曲线, 且电致应变显著高于AgNbO<sub>3</sub>陶瓷. Fu等[8]的研究表明, 在150 kV/cm的最大外加电场下, AgNbO<sub>3</sub>陶瓷的最大电致应变 $S_m$ 不足0.01%. 而对于AgNbO<sub>3</sub>晶体, 在130 kV/cm的最大外加电场

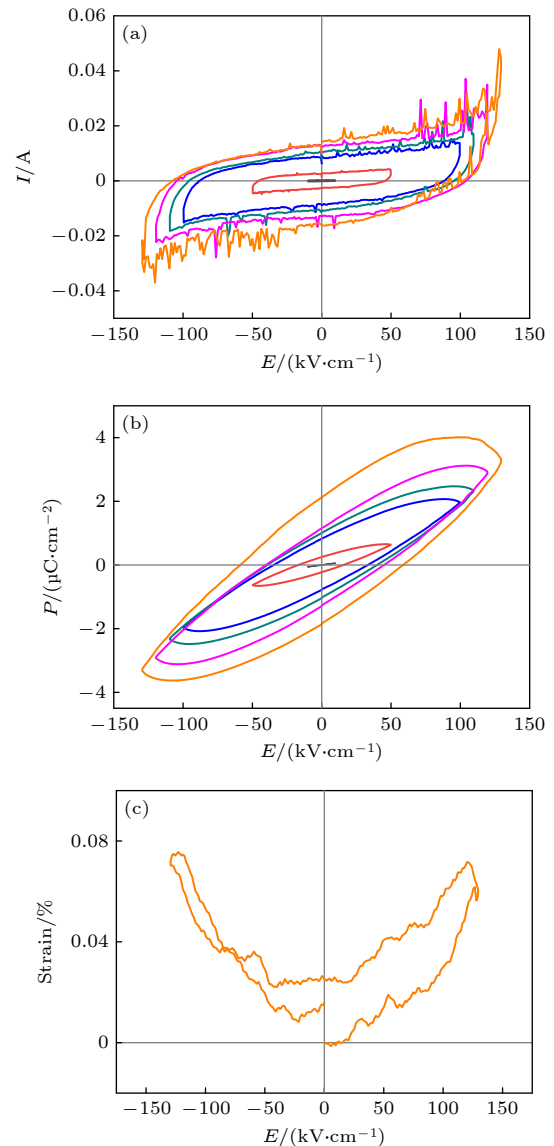


图5 在不同场强下AgNbO<sub>3</sub>晶体的(a)极化电流-电场曲线、(b)极化强度-电场曲线和(c)应变响应

Fig. 5. Loops of (a) polarization current, (b) polarization versus external electric field  $E$  and (c) strain response of AgNbO<sub>3</sub> crystal under different ac maximum electric field.

下,最大电致应变为 0.076%,是  $\text{AgNbO}_3$  陶瓷的 7 倍以上.可以推测到,当  $\text{AgNbO}_3$  单晶在电场作用下诱导出铁电相时,应表现出远超过  $\text{AgNbO}_3$  陶瓷的电致应变.

$\text{AgNbO}_3$  单晶的紫外-可见光光谱如图 6 所示.当波长处于 250—375 nm 范围,  $\text{AgNbO}_3$  晶体具有较强的光吸收;当波长处于 375—450 nm 范围内,吸收系数迅速降低,可能与 Ag 4d 到 Nb 4d 的电子跃迁有关<sup>[22]</sup>.假设  $\text{AgNbO}_3$  为直接带隙半导体,通过 Tauc plot 法:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_g) \quad (3)$$

其中  $\alpha$  为吸光系数;  $h$  为普朗克常数;  $\nu$  为频率;  $B$  为常数;  $E_g$  为半导体禁带宽度; 指数  $n$  与半导体类型直接相关,直接带隙  $n = 1/2$ ,间接带隙  $n = 2$ .以直接带隙计算可获得 2.73 eV 的禁带宽度(如图 6 插图(a)),与  $\text{AgNbO}_3$  多晶陶瓷接近.现有研究无法排除  $\text{AgNbO}_3$  为间接带隙半导体的可能.假设  $\text{AgNbO}_3$  为间接带隙半导体,可获得 2.59 eV 的禁带宽度(如图 6 插图(b)).相对于  $\text{BaTiO}_3$  (3.15 eV)<sup>[23]</sup> 和  $\text{PZT}$  (3.2 eV)<sup>[24]</sup>,  $\text{AgNbO}_3$  晶体具有低的禁带宽度,和  $\text{BiFeO}_3$  (2.74 eV)<sup>[25]</sup> 接近,在铁电光伏领域具有潜在的应用.此外,前面的分析表明,  $\text{AgNbO}_3$  在  $M_3$  相的激活能为 1.24 eV,接近本征禁带宽度的 1/2.这说明  $M_3$  相载流子的行为可能与本征激发相关.可能的原因是,铁电活性离子  $\text{Nb}^{5+}$  行为的改变还伴随着载流子行为的改变.其良好的可见光响应特性对太阳能的利用具有重要的参考价值.

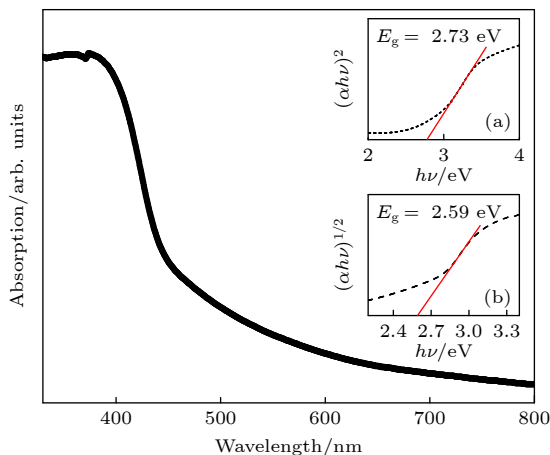


图 6  $\text{AgNbO}_3$  晶体的光吸收谱线,插图(a)为  $(\alpha h\nu)^2$  与  $(h\nu)$  的关系,插图(b)为  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  与  $(h\nu)$  的关系

Fig. 6. Optical absorbance spectrum of  $\text{AgNbO}_3$  single crystals, inset (a) shows the relationship of  $(\alpha h\nu)^2$  and  $(h\nu)$ , inset (b) shows the relationship of  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  and  $(h\nu)$ .

为确定  $\text{AgNbO}_3$  的光致介电效应,测试了  $\text{AgNbO}_3$  单晶在绿色连续激光器激光(波长 532 nm,光强约  $3 \text{ W/cm}^2$ )照射下介电常数、介电损耗的变化(如图 7).在激光照射下(100 kHz),介电常数由 70 增至 73,增大了约 4.2%.与此同时,介电损耗也发生了同步增大(如图 7 插图).已有研究表明,  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  基材料在激光照射下,介电常数可表现出约 6.8% 的变化,介电损耗基本保持不变;  $\text{BaTiO}_3$  单晶的介电常数则在激光照射下降低了约 17.0%,介电损耗同时降低.显然,  $\text{AgNbO}_3$  的光致介电行为与  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  (BNT-BT) 基陶瓷<sup>[26]</sup> 和  $\text{BaTiO}_3$  单晶不同<sup>[27]</sup>.至于  $\text{AgNbO}_3$  单晶的光致介电效应为何低于  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  基陶瓷和  $\text{BaTiO}_3$  单晶,则可能与其本征的晶体结构相关.室温下,  $\text{AgNbO}_3$  单晶和  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  类似,具有大的结构畸变,在弱的交流电场作用下,偶极子定向困难,介电常数均低于 200.在光场的作用下,同样,偶极也难以被重新定向.而  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  基陶瓷和  $\text{BaTiO}_3$  单晶均具有较低的四方度,因此,光致介电效应更加明显.

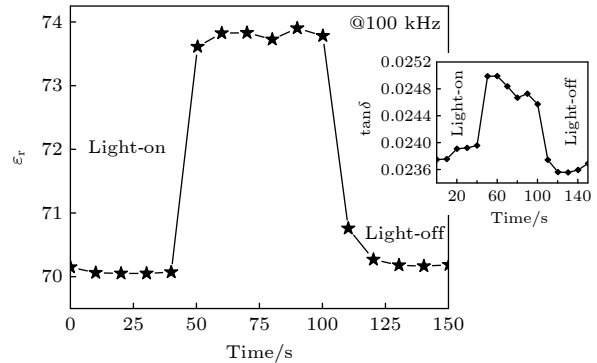


图 7  $\text{AgNbO}_3$  晶体在暗光下和绿激光照射下的介电常数与损耗

Fig. 7. Light-on (under green light illumination) and light-off values of relative permittivity and dielectric loss in  $\text{AgNbO}_3$  single crystals.

## 4 结 论

本研究通过助溶剂法获得了高质量的(最大尺寸  $5 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ )  $\text{AgNbO}_3$  晶体,系统地研究了  $\text{AgNbO}_3$  晶体的相转变特征、光学和电学性能.主要结论如下:

1) 当  $\text{AgNbO}_3$  单晶由  $M_2$  转变至  $M_3$  相, PLM 图片衬度发生明显改变,且介电损耗与电导率发生剧增.进一步的分析表明,  $M_3$  相对应的激活能

为 1.24 eV 左右. 由  $M_3$  相至  $O$  相的转变为一类相变, 畴结构消失, 存在明显的热滞现象. 该研究结果可为进一步认识  $\text{AgNbO}_3$  相变特征提供实验依据.

2) 在 130 kV/cm 的最大外加电场  $E_m$  下,  $\text{AgNbO}_3$  的电致应变为 0.076 %. 尽管低于临界电场, 单晶样品的电致应变也高于陶瓷样品, 在大位移致动器领域将具有潜在应用价值.

3) 室温下, 假设  $\text{AgNbO}_3$  为直接带隙半导体, 计算可获得 2.73 eV 的禁带宽度, 与  $\text{AgNbO}_3$  多晶陶瓷接近. 现有研究无法排除  $\text{AgNbO}_3$  为间接带隙半导体的可能. 假设  $\text{AgNbO}_3$  为间接带隙半导体, 可获得 2.59 eV 的禁带宽度.

4) 在绿色激光照射下,  $\text{AgNbO}_3$  单晶表现出明显的光致介电效应.

## 参考文献

- [1] Chen X, Jiang P P, Duan Z H, Hu Z G, Chen X F, Wang G S, Dong X L, Chu J H 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 192910
- [2] Tagantsev A K, Vaideeswaran K, Vakhrushev S B, Filimonov A V, Burkovsky R G, Shaganov A, Andronikova D, Rudskoy A. I, Baron A Q R, Uchiyama H, Chernyshov D, Bosak A, Ujma Z, Roleder K, Majchrowski A, Ko J H, Setter N 2013 *Nat. Commun.* **4** 2229
- [3] Tian Y, Jin L, Zhang H, Xu Z, Wei X Y, Politova E D, Stefanovich S Y, Tarakina Nadezda V, Abrahams Isaac, Yan H X 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 17279
- [4] Rödel J, Jo W, Seifert K T P, Anton E, Granzow T, Damjanovic D 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **92** 1153
- [5] Luo N N, Han K, Cabral M, Liao X Z, Zhang S J, Liao C Z, Zhang G Z, Chen X Y, Feng Q, Li J F, Wei Y Z 2020 *Nat. Commun.* **11** 4824
- [6] Tian Y, Jin L, Feng Y J, Zhuang Y Y, Xu Z, Wei X Y 2017 *Prog. Phys.* **37** 155 (in Chinese) [田野, 靳立, 冯玉军, 庄永勇, 徐卓, 魏晓勇 2017 物理学进展 **37** 155]
- [7] Kania A, Roleder K, Kugel G E, Fontana M D 1986 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19** 9
- [8] Fu D, Endo M, Taniguchi H, Taniyama T, Itoh M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 252907
- [9] Yashima M, Matsuyama S, Sano R, Itoh M, Tsuda K, Fu D 2011 *Chem. Mater.* **23** 1643
- [10] Lu Z L, Sun D Y, Wang G, Zhao J W, Zhang B, Wang D W 2023 *J. Adv. Dielectr.* **13** 2242006
- [11] Hong Y T, Ma J P, Wu Z, Ying J S, You H L, Jia Y M 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 107702 (in Chinese) [洪元婷, 马江平, 武峥, 应静诗, 尤慧琳, 贾艳敏 2018 物理学报 **67** 107702]
- [12] Łukaszewski M, Kania A, Ratuszna A 1980 *J. Crystal Growth* **48** 493
- [13] Kitanaka Y, Egawa T, Noguchi Y, Miyayama M 2016 *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** 10TB03
- [14] Zhao W, Fu Z Q, Deng J M, Li S, Han Y F, Li M R, Wang X Y, Hong J W 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 037701
- [15] Pawelczyk M 1987 *Phase Transitions* **8** 273
- [16] Verwerf M, Van Dyck D, Brabers V A M, Van Landuyt J, Amelinckx S 1989 *Phys. Status Solidi A* **112** 451
- [17] Sciau P, Kania A, Dkhil B, Suard E, Ratuszna A 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** 2795
- [18] Levin I, Krayzman V, Woicik J C, Karapetrova J, Proffen T, Tucker M G, Reaney I M 2009 *Phys. Rev. B* **79** 104113
- [19] Ratuszna A, Pawluk J, Kania A 2003 *Phase Transitions.* **76** 611
- [20] Kania A, Niewiadomski A, Miga S, Sumara I J, Pawlik M, Ujma Z, Koperski J, Suchanicz J 2014 *J. Eur. Ceram. Soc.* **34** 1761
- [21] Sakurai H, Yamazoe S, Wada T 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 042901
- [22] Yashima M, Matsuyama S 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 24902
- [23] Samantaray C B, Sim H, Hwang H 2005 *Microelectronics J.* **36** 725
- [24] Pandey S K, James A R, Raman R, Chatterjee S N, Goyal A, Prakash C, Goel T C 2005 *J. Phys B* **369** 135
- [25] Burkert F, Kreisel J, Kuntscher C A 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 182903
- [26] Wei Y X, Jin C Q, Ni R R, Zeng Y M, Gao D, Jian Z Y 2018 *J. Eur. Ceram. Soc.* **38** 4689
- [27] Rubio-Marcos F, Ochoa D A, Campo A D, García M A, Castro G R, Fernández J F, García J E 2018 *Nat. Photon.* **12** 29

# Phase transition characteristics, electrical and optical properties of AgNbO<sub>3</sub> crystals grown by flux method\*

Niu Jia-Lin<sup>1)</sup> Dong Si-Yuan<sup>2)</sup> Wei Yong-Xing<sup>1)†</sup>

Jin Chang-Qing<sup>1)</sup> Nan Rui-Hua<sup>1)</sup> Yang Bin<sup>3)</sup>

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

2) (*Shaanxi Coal Chemical Industry Technology Research Institute Co. Ltd, Xi'an 710070, China*)

3) (*High-tech Research and Development Center, Ministry of Science and Technology, Beijing 100044, China*)

( Received 14 June 2023; revised manuscript received 7 October 2023 )

## Abstract

AgNbO<sub>3</sub>, with the antiferroelectric ordering and huge polarization ( $>50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), has potential applications in smart electronic devices, such as energy storage dielectrics, large displacement actuators, and electrocaloric cooling device. Large electro-strain and excellent energy storage properties have been reported in AgNbO<sub>3</sub>-based ceramics. Nevertheless, the lack of systematic research on the AgNbO<sub>3</sub> single crystals increases the difficulty in further understanding their structure-property relationship.

In this work,  $\langle 001 \rangle_c$  oriented AgNbO<sub>3</sub> single crystals with a large size (maximum size 5 mm $\times$ 4 mm $\times$ 4 mm) and high quality are successfully grown by the flux method. The phase transition characteristics are studied by the X-ray diffraction, temperature dependence of dielectric data and AC impedance, polarized light microscope photos, and differential scanning calorimetry curves. The electrical and optical properties are studied by the ferroelectric response and electro-strain response, optical absorbance spectrum and photo-dielectric effect.

The AgNbO<sub>3</sub> single crystals with the  $M$  phase exhibit the same domain structure. When the structure changes from  $M_2$  to  $M_3$ , the contrast of the PLM image is darkened. Correspondingly, the conductivity and dielectric loss significantly increase, which relates to the dynamic behaviors of the carriers. Interestingly, neither exothermic peak nor endothermic peak relating to the  $M_2$ - $M_3$  transition is observed. The active energy for the  $M_3$  phase AgNbO<sub>3</sub> single crystal is  $\sim 1.24$  eV. When the structure changes from orthogonal  $M_3$  to paraelectric orthogonal  $O$ , the domain structure disappears and the contrast becomes darker. The finding indicates that the anisotropy of the crystals disappears. At the same time, an obvious thermal hysteresis observed in the DSC curve reveals that the  $M_3$ - $O$  transition is first-order. At room temperature, the direct band gap of AgNbO<sub>3</sub> single crystal is  $\sim 2.73$  eV, which is slightly narrower than that of AgNbO<sub>3</sub> ceramic. Below the critical electric field, AgNbO<sub>3</sub> single crystal shows an electro-strain of 0.076% under  $E_m = 130$  kV/cm. The obtained electro-strain value is much higher than that of AgNbO<sub>3</sub> ceramic under the same electric field. The relative permittivity increases from 70 to 73 under the green laser irradiation, showing an apparent photo-dielectric effect. We believe that our study can assist in the further understanding of the phase transition characteristics and physical properties in AgNbO<sub>3</sub> single crystals.

**Keywords:** AgNbO<sub>3</sub> single crystal, flux method, phase transition characteristics

**PACS:** 77.84.-s, 81.10.-h, 77.80.-e

**DOI:** 10.7498/aps.73.20230984

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.11704301) and the Natural Science Basic Research Program of Shaanxi Province, China (Grant No. 2022JM212).

† Corresponding author. E-mail: [weiyx1985@gmail.com](mailto:weiyx1985@gmail.com)

助溶剂法生长的 $\text{AgNbO}_3$ 晶体相转变特征、电学和光学性能

牛佳林 董思远 魏永星 靳长清 南瑞华 杨斌

Phase transition characteristics, electrical and optical properties of  $\text{AgNbO}_3$  crystals grown by flux method

Niu Jia-Lin Dong Si-Yuan Wei Yong-Xing Jin Chang-Qing Nan Rui-Hua Yang Bin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 038101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20230984

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20230984>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

$\text{AgNbO}_3$ 压电纳米材料压-电-化学耦合研究

Piezo-electrochemical coupling of  $\text{AgNbO}_3$  piezoelectric nanomaterials

物理学报. 2018, 67(10): 107702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180287>

三元钨基碲化物的单晶生长和电输运性质

Crystal growth and electronic transport property of ternary Pd-based tellurides

物理学报. 2022, 71(22): 227401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221034>

拓扑半金属材料的单晶生长研究进展

Research progress of single crystal growth for topological semimetals

物理学报. 2018, 67(12): 128102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180796>

高通量制备的 $\text{Sm}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 晶体中反铁磁自旋模式和晶体场跃迁的太赫兹光谱

Terahertz spectroscopic characterization of spin mode and crystal-field transition in high-throughput grown crystals

物理学报. 2020, 69(20): 209501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200732>

Rubrene :  $\text{MoO}_3$ 混合薄膜的制备及光学和电学性质

Preparation, optical, and electrical properties of rubrene :  $\text{MoO}_3$  films

物理学报. 2019, 68(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190035>

单晶Ce冲击相变的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of shock-induced isostructural phase transition in single crystal Ce

物理学报. 2020, 69(11): 116202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200323>