DOI：10.16410/j.issn1000-8365.2023.3083

新型$(Sr_{0.5}Ca_{0.5})_3Ta(Ga_{0.5}Al_{0.5})_3Si_2O_{14}$高温压电晶体的生长及性能表征

赵桂媛[1]，刘　蕾[1]，尹芳艺[1]，朱孟花[2]，付秀伟[1]

(1. 山东大学 晶体材料国家重点实验室，山东 济南 250100；2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室，陕西 西安 710072)

摘　要：硅酸镓镧系列晶体因具有较高电阻率和优异的压电性能被认为是高温传感器应用的优选材料。本文在国际上首次采用提拉法成功生长了新型$(Sr_{0.5}Ca_{0.5})_3Ta(Ga_{0.5}Al_{0.5})_3Si_2O_{14}$ (SCTGAS)高温压电晶体，并研究了离子取代对晶体生长及电学性能的影响。生长的 SCTGAS 晶体无色，结晶质量较好，呈现出板面生长形态，在可见光波段具有较高的透过性。在 450 ℃测试温度下，该晶体的电阻率仍高于 10^9 Ω·cm。此外，Sr 取代能够显著增强晶体的高温压电系数 d_{11}，550 ℃时该值达到 5.55 pC/N。因此，SCTGAS 晶体在高温压电传感器领域展现出良好的应用潜力。

关键词：硅酸镓镧；高温压电；压电系数；提拉法；晶体生长

中图分类号：O782　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-8365(2023)05-0400-05

Growth and Characterization of Novel $(Sr_{0.5}Ca_{0.5})_3Ta(Ga_{0.5}Al_{0.5})_3Si_2O_{14}$ High Temperature Piezoelectric Crystal

ZHAO Guiyuan[1], LIU Lei[1], YIN Fangyi[1], ZHU Menghua[2], FU Xiuwei[1]

(1. State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Ji'nan 250100, China; 2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Langasite crystals are considered the preferred materials for high-temperature sensors due to their high resistivity and excellent piezoelectric properties. In this paper, a novel $(Sr_{0.5}Ca_{0.5})_3Ta(Ga_{0.5}Al_{0.5})_3Si_2O_{14}$ (SCTGAS) high temperature piezoelectric crystal was successfully grown by the Czochralski method for the first time. The effects of ion substitution on crystal growth and electrical properties were then studied. The as-grown SCTGAS crystal is colorless with a plate growth morphology, having high transmittance in the visible light band. The crystal shows a high resistivity, with a value over 10^9 Ω·cm at 450 ℃. In addition, Sr substitution can significantly enhance the piezoelectric coefficient d_{11}, which reaches 5.55 pC/N at 550 ℃. Therefore, the SCTGAS single crystal is very promising for high-temperature piezoelectric sensors.

Key words: langasite; high temperature piezoelectric; piezoelectric coefficient; Czochralski method; crystal growth

高温压电材料作为高温传感器、换能器等构件的核心组件在汽车、航空航天、石油勘探等领域发挥着重要作用[1-3]。压电材料的特性决定了器件的工作温度范围，衡量高温压电材料的指标主要有 5 个：电阻率高、压电性能好、相变温度高、介电损耗小及无热释电效应[1, 4-5]。目前传统高温压电材料主要有石英晶体(α-SiO_2)和铌酸锂晶体($LiNbO_3$, LN)，但是 α-SiO_2 相变温度低，器件工作温度区间窄，而 LN 在 600 ℃以上电阻率较低，难以满足高温压电应用的需求[6-7]。近年来，人们一直在寻找性能优异、工作温度高的新型高温压电材料，但进展缓慢。例如，稀土氧硼酸盐(RECOB)和 ZnO 是热释电晶体，在高

收稿日期：2023-04-02

基金项目：山东省自然科学基金(ZR2020QE031)；国家自然科学基金(52002218)；凝固技术国家重点实验室开放课题(SKLSP202209)；国家重点研发计划(2022YFB3605704)；山东大学齐鲁青年学者人才项目

作者简介：赵桂媛，1999 年生，硕士生. 研究方向：压电铁电材料的研究及应用. Email: zhaoguiyuan1999@163.com

通讯作者：付秀伟，1987 年生，博士，教授. 研究方向：人工功能晶体的开发及应用，包括压电铁电晶体、磁光晶体、激光晶体等功能晶体的生长及光电器件制备. Email: fxw@sdu.edu.cn

引用格式：赵桂媛，刘蕾，尹芳艺，等. 新型$(Sr_{0.5}Ca_{0.5})_3Ta(Ga_{0.5}Al_{0.5})_3Si_2O_{14}$高温压电晶体的生长及性能表征[J]. 铸造技术，2023，44(5)：400-404.

ZHAO G Y, LIU L, YIN F Y, et al. Growth and characterization of novel $(Sr_{0.5}Ca_{0.5})_3Ta(Ga_{0.5}Al_{0.5})_3Si_2O_{14}$ high temperature piezoelectric crystal[J]. Foundry Technology, 2023, 44(5): 400-404.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

温应用时会产生电噪声，而$Ca_2Al_2SiO_7$晶体沿c面易解理的缺点同样限制了其实际应用[8-9]。

自从20世纪80年代以来[10-11]，硅酸镓镧系列晶体因其较好的压电性能和较高的高温电阻率受到广泛关注。该类结晶化合物属于32点群，$P321$三方空间群，具有$A_3BC_3D_2O_{14}$结构，包括十面体位点A、八面体位点B和两个四面体位点C和D。根据离子分布差异，硅酸镓镧族晶体分为有序型和无序型两类：代表性无序型晶体有$La_3Ga_5SiO_{14}$(LGS)、$La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$(LGN)和$La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$(LGT)；相对于无序晶体，结构有序型$Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$(CTGS)、$Ca_3TaAl_3Si_2O_{14}$(CTAS)、$Ca_3NbGa_3Si_2O_4$(CNGS)和$Sr_3NbGa_3Si_2O_{14}$(SNGS)等晶体具有更高的电阻率[12-15]，据报道，在900 ℃高温下，CTAS晶体的电阻率数值仍可达到10^6 Ω·cm，远高于LGS晶体[16]。CTAS晶体属于一致熔融化合物，可采用传统的提拉法进行晶体生长，但晶体生长条件苛刻，结晶困难，生长的晶体普遍存在开裂和包裹物。此外，CTAS晶体结构有序的性质不利于压电响应。因此，开发新型高质量晶体能够为高温压电领域的发展提供重要的原型材料。

此工作中，我们在国际上首次提出生长$(Sr_{0.5}Ca_{0.5})_3Ta(Ga_{0.5}Al_{0.5})_3Si_2O_{14}$(SCTGAS)晶体。一方面，离子半径较大的$Sr^{2+}$(1.26 Å)部分取代十面体A位点上$Ca^{2+}$(1.12 Å)会引起十面体膨胀，从而提高晶体压电性能；另一方面，四面体位点上的Al^{3+}被Ga^{3+}部分取代会降低生长熔体黏度，进而降低晶体生长难度，提高晶体质量。本文采用提拉法成功制备出SCTGAS晶体，并系统研究了该晶体介电、压电以及弹性性能对温度的依赖性。

1　实验材料与方法

本实验通过固相反应合成SCTGAS多晶料，按照晶体化学计量比称量$SrCO_3$、$CaCO_3$、Ta_2O_5、Ga_2O_3、Al_2O_3、SiO_2原料，初始纯度均为99.99%。将混合后的原料在300 MPa下压制，然后在1 250 ℃下烧结20 h。采用射频感应提拉炉进行晶体生长，将合成的多晶材料装入坩埚并熔化，使用a取向CTAS籽晶下种。在99% N_2加1% O_2(体积分数)的混合气体气氛下，分别以12 r/min和0.5 mm/h的固定旋转和提拉速度进行晶体生长。

通过X射线荧光分析(Rigaku, ZSX primus II)测定了晶体顶部和底部的化学成分。使用Bruker AXS粉末衍射仪，在室温(RT)条件下使用Mo-Ka X射线光源测试得到晶体的粉末衍射图谱，扫描角度为10°~90°。使用Hitachi公司生产的U-3500型UV-vis-NIR分光光度计测试1 mm厚的晶片在紫外可见范围(200~700 nm)的透过性能。使用Tektronix DMM4040超级兆欧表在450~600 ℃的空气中测定1 mm厚晶片的电阻率。测定了XY切型(6.3 mm×2.2 mm×0.9 mm)样品的介电常数和压电常数，在a面被覆金电极，使用Agilent E4990A阻抗分析仪通过共振法测定了谐振频率、反谐振频率和电容。根据IEEE压电标准计算介电常数、机电耦合系数、弹性常数和压电系数[17]。

2　结果及讨论

2.1　晶体生长和晶体质量

在这项工作中，我们选择a向CTAS籽晶生长了SCTGAS晶体。从图1(a)中可以看出，晶体呈无色状态，与含氧条件下使用铱金(iridium, Ir)坩埚生长的绿色CTAS晶体形成对比[16]，但晶体内部有部分包裹物和裂纹，这表明生长过程中存在成分偏析和应力。Laue测试结果显示晶体结晶质量较好，较小的生长温度梯度使得晶体呈现出板面生长形态，通过Laue测试确定了板面均为Y面，如图1(c)所示。

利用XRF测试对晶体的顶部和底部分别进行元素组成分析，其中Sr与Ga的掺杂浓度如表1所示。利用公式(1)计算得到Sr在晶体顶部和底部的有效分凝系数分别为1.12和0.97，而Ga的有效分凝系数均为1.14。结果表明，Sr与Ga的实际取代浓度与理论基本一致且晶体各部分元素分布均匀。

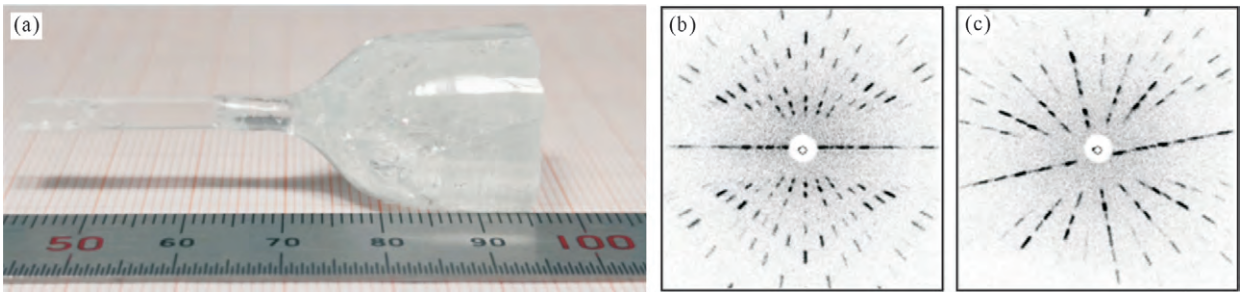


图1　SCTGAS晶体照片及Laue衍射图案：(a)生长的SCTGAS单晶照片，(b) X面的Laue图案，(c) Y面的Laue图案

Fig.1　Photograph of SCTGAS crystal and Laue diffraction patterns: (a) photograph of as-grown SCTGAS single crystal, (b) laue pattern of the X-plane, (c) laue pattern of the Y-plane

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表1 晶体XRF测试结果 *w*/%
Tab.1 XRF results for the crystal

Site/Element	Top	Bottom
Sr	25.3	22.2
Ga	19.0	19.0

$$K_{eff}=\frac{C_s}{C_l} \quad (1)$$

式中，C_s 和 C_l 分别为晶体和熔体中的离子浓度。

图 2 为 SCTGAS 晶体与拟合的 CTAS 晶体粉末 XRD 对比图，二者特征峰基本吻合并且衍射数据中没有出现第二相或杂相的衍射峰，这表明生长的 SCTGAS 晶体为均一单相结构。从部分放大图中可知，与 CTAS 晶体相比，SCTGAS 晶体(110)处衍射峰向小角度方向发生了较明显的移动，这与半径较大的 Sr^{2+} 与 Ga^{3+} 部分取代 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 离子后导致晶格膨胀现象是一致的。此外，本文利用 Full Prof Suite 软件对粉末衍射数据进行了拟合计算，得到该晶体的晶胞参数为 $a=b=8.16$ Å，$c=4.99$ Å，$\alpha=\beta=90°$，$\gamma=120°$。

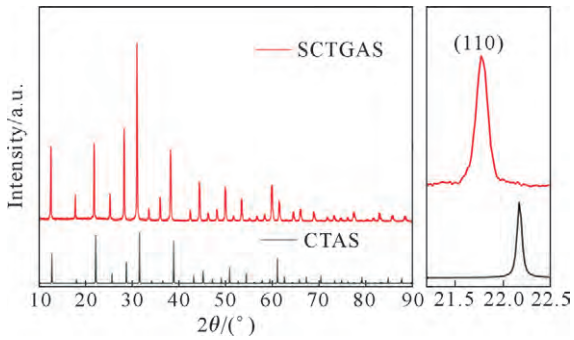


图 2 SCTGAS 晶体以及模拟的 CTAS 晶体粉末 XRD 图谱
Fig.2 Powder XRD patterns of SCTGAS crystal and simulated CTAS

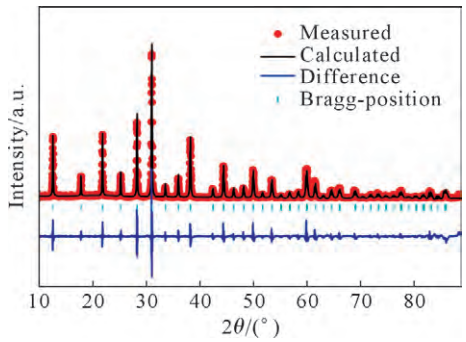


图 3 SCTGAS 晶体的粉末 XRD 图谱及其 Full Prof Suite 拟合
Fig.3 Powder XRD pattern of the SCTGAS crystal and its Full Prof Suite simulation

2.2 透过性能

室温条件下 SCTGAS 晶片的透过光谱如图 4 所示，测试波长为 200~700 nm。结果显示，在可见光范围内基本没有出现明显的吸收峰，表明晶体内部几乎不存在与着色相关的缺陷，与其无色的性质相符合。此外，晶体表现出较高的透过性，约为 70%。

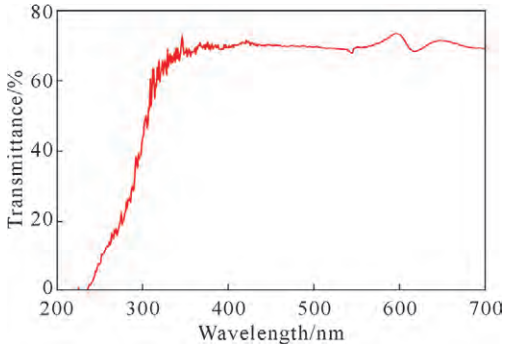


图 4 SCTGAS 单晶的透过光谱
Fig.4 Transmission spectrum of the SCTGAS single crystal

2.3 电阻率

电阻率是高温压电材料能否应用于高温环境的关键因素。电阻率随温度的变化规律可用阿伦尼乌斯定律确定：

$$\rho=\rho_0\exp\left(\frac{E_a}{k_BT}\right) \quad (2)$$

式中，ρ_0 为极限温度下的极限电阻率；k_B 为玻尔兹曼常数；T 为绝对温度；E_a 为激活能。电阻率与温度的倒数呈指数依赖关系。图 5 为 SCTGAS 晶体电阻率值随温度的变化曲线，可以看到，温度从 450 ℃升高至 600 ℃过程中，电阻率持续降低并符合阿伦尼乌斯定律。在 450 ℃测试温度下，SCTGAS 晶体电阻率值仍高于 10^9 Ω·cm，该数值比报道的 LTGA 晶体高出两个数量级[18]。在热激发作用下，与电阻率相关的缺陷可以作为供体将电子释放到导带中从而促进电学导电性，激活能 E_a 反应激发供体所需的最小能量[13]。通过计算 SCTGAS 晶体的 E_a 为 1.17 eV，该值低于报道的 CTAS 晶体(1.44 eV[19])并且远大于 LTGA 晶体(0.82 eV)[18]。

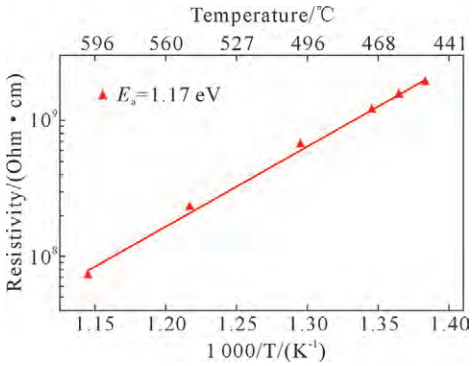


图 5 SCTGAS 单晶电阻率的温度依赖性
Fig.5 Temperature dependence of the electrical resistivity of the SCTGAS single crystal

2.4 介电和压电性能

为进一步探究离子取代对晶体电学性能的影响，本工作比较了生长的 SCTGAS 晶体与报道的 CTAS 晶体在不同测试温度下的介电、压电以及弹性性能[20]。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

图 6(a)为 100 kHz 测试条件下介电常数 $\varepsilon_{11}^{T}/\varepsilon_0$ 随温度变化曲线。与 CTAS 晶体相比，SCTGAS 晶体的介电性能对温度的依赖性更大，室温下 SCTGAS 的介电常数 $\varepsilon_{11}^{T}/\varepsilon_0$ 为 12.3，低于 CTAS，随着温度升高，$\varepsilon_{11}^{T}/\varepsilon_0$ 逐渐增大，在 550 ℃时达到 14.2，高于此温度下的 CTAS 晶体。

弹性系数 s_{11}^{E} 和机电耦合系数 k_{12} 随温度的变化情况如图 6(b~c)所示。Sr 的取代作用对晶体弹性系数 s_{11}^{E} 的贡献高于机电耦合系数 k_{12}。在测试的整个温度区间内，SCTGSA 晶体的弹性系数 s_{11}^{E} 均高于 CTAS 晶体，该值由室温下的 9.72 pm^2/N 增加至 550 ℃时的 10.78 pm^2/N。从图 6(c)中可以看出，二者的机电耦合系数 k_{12} 相当。

利用谐振法测试了 SCTGAS 晶体压电系数 d_{11} 随温度变化曲线。如图 6(d)所示，随着温度升高，两个晶体的 d_{11} 值均近似线性增加。值得关注的是，在温度升高的整个过程中，SCTGAS 晶体的 d_{11} 始终高于 CTAS 晶体，在室温时为 4.56 pC/N，随后在 550 ℃增加至 5.55 pC/N，进一步证明 Sr 的取代有效提高了晶体的高温压电性能。

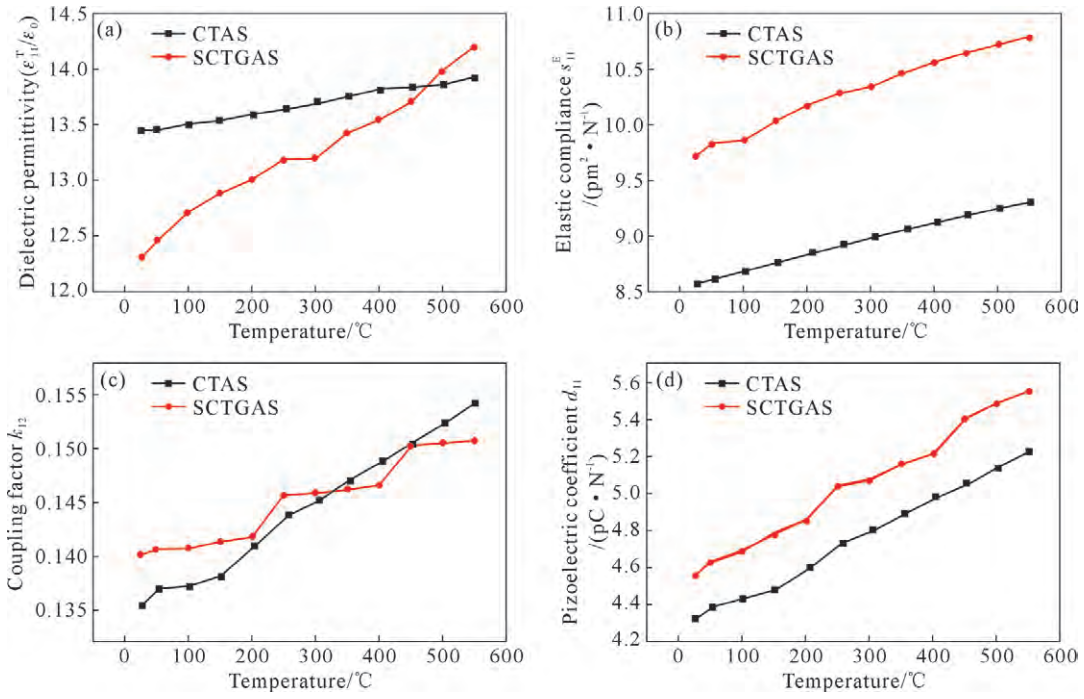


图 6 SCTGAS 和报道的 CTAS 单晶的压电性能与温度的关系：(a) 100 kHz 下的介电常数 $\varepsilon_{11}^{T}/\varepsilon_0$，(b) 弹性顺服常数 s_{11}^{E}，(c) 机电耦合系数 k_{12}，(d) 压电系数 d_{11}

Fig.6 Relationship between the piezoelectric properties and temperature of SCTGAS and reported CTAS single crystals: (a) dielectric permittivity $\varepsilon_{11}^{T}/\varepsilon_0$ at 100 kHz, (b) elastic compliance s_{11}^{E}, (c) electromechanical coupling factor k_{12}, (d) piezoelectric coefficient d_{11}

3　结论

(1)生长的 SCTGAS 晶体无色，结晶质量较好，并且在可见光波段表现出较高的透过性。

(2)在 450 ℃测试温度下，SCTGAS 晶体电阻率值仍高于 $10^9\ \Omega\cdot cm$。

(3)通过研究 SCTGAS 晶体压电性能对温度的依赖性，证明了 Sr^{2+} 的取代有效提高了压电性能。当温度从室温升高至 550 ℃时，SCTGSA 晶体的弹性系数由 9.72 pm^2/N 增加至 10.78 pm^2/N，而压电系数 d_{11} 从室温下的 4.56 pC/N 增加到 550 ℃下的 5.55 pC/N。本工作生长的 SCTGAS 晶体高温压电性能较好，是一种较有潜力的高温传感器原型材料。

参考文献：

[1] JIANG X N, KIM K, ZHANG S J, et al. High-temperature piezoelectric sensing[J]. Sensors, 2014, 14(1): 144-169.

[2] YU F P, ZHANG S J, ZHAO X, et al. Investigation of $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$ piezoelectric crystals for high temperature sensors[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109(11): 114103.

[3] 曾宏川，彭斌，张万里. 基于 CTGS 的高温压电加速度传感器研究[J]. 压电与声光，2021, 43(3): 320-323, 327.
ZENG H C, PENG B, ZHANG W L. Research on high temperature piezoelectric acceleration sensor based on CTGS[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2021, 43(3): 320-323, 327.

[4] FU X W, VÍLLORA E G, MATSUSHITA Y, et al. Lattice engi-

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

neering by Sr-substitution leads to high piezoelectric performance of $(Sr_xCa_{1-x})_3TaAl_3Si_2O_{14}$ single crystals[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 851: 156860.

[5] TAKEDA H, KUSAKABE H, USUI H, et al. Strontium-substituted calcium magnesium silicate single crystals for high-temperature piezoelectric applications[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2020, 128(3): 130-134.

[6] YU F P, HOU S, ZHAO X, et al. High-temperature piezoelectric crystals $ReCa_4O(BO_3)_3$: A review[J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 2014, 61(8): 1344-1356.

[7] FRITZE H. High-temperature piezoelectric crystals and devices[J]. Journal of Electroceramics, 2011, 26: 122-161.

[8] JIANG C, LONG Y, YU F P, et al. Single crystal growth and temperature dependent behaviors of melilite type piezoelectric crystal $Ca_2Al_2SiO_7$[J]. Journal of Crystal Growth, 2018, 496-497: 57-63.

[9] TAKEDA H, YOSHIDA K, OKUDERA H, et al. Growth and characterization of strontium-substituted $Ca_2Al_2SiO_7$ piezoelectric single crystals[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2017, 125 (1): 23-26.

[10] MILL B V, PISAREVSKY Y V. Langasite-type materials from discovery to present state: Proceedings of the 2000 IEEE/EIA international frequency control symposium and exhibition[C]. Piscataway: IEEE, 2000: 133-144.

[11] KAMINSKII A A, SILVESTROVA I M, SARKISOV S E, et al. Investigation of trigonal $(La_{1-x}Nd_x)_3Ga_5SiO_{14}$ crystals. II. Spectral laser and electromechanical properties[J]. Physica Status Solidi (a), 1983, 80(2): 607-620.

[12] XIONG K, WANG S, TU X, et al. Growth and piezoelectric properties of large sized $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$ crystals[J]. CrystEngComm, 2021, 23(31): 5362-5366.

[13] ZHANG S J, ZHENG Y Q, KONG H K, et al. Characterization of high temperature piezoelectric crystals with an ordered langasite structure[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(11): 114107.

[14] SUHAK Y, FRITZE H, SOTNIKOV A, et al. High-temperature electromechanical loss in piezoelectric langasite and catangasite crystals[J]. Journal of Applied Physics, 2021, 130(8): 085102.

[15] BAI L, LIU D, ZHAO X, et al. Intrinsic defects and the Inducing conduction mechanism of langasite-type high-temperature piezoelectric crystals[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(2): 3152-3162.

[16] FU X W, VÍLLORA E G, MATSUSHITA Y, et al. Influence of oxygen partial pressure during growth on optical and electrical properties of $Ca_3TaAl_3Si_2O_{14}$ single crystals[J]. Crystal Growth & Design, 2016, 16(4): 2151-2156.

[17] Standards committee of the IEEE ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control society. 176-1987 IEEE standard on piezoelectricity[S]. New York: IEEE, 1988.

[18] FU X W, VÍLLORA E G, OSHIMA Y, et al. Thermal and piezoelectric properties of $La_3Ta_{0.5}Ga_{5.1}Al_{0.4}O_{14}$ (LTGA) for high temperature sensors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 647: 1086-1090.

[19] FU X W, VÍLLORA E G, MATSUSHITA Y, et al. Temperature dependence of electrical resistivity, dielectric and piezoelectric properties of $Ca_3TaGa_{3-x}Al_xSi_2O_{14}$ single crystals as a function of Al content[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 687: 797-803.

[20] FU X W, VÍLLORA E G, MATSUSHITA Y, et al. Piezoelectric $Ca_3TaAl_3Si_2O_{14}$ (CTAS): High quality 2-in. single-crystal growth and electro-elastic properties from room to high (650 ℃) temperature[J]. Journal of Crystal Growth, 2018, 501: 38-42.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net