

[001]取向铌酸银单晶的电学与光学性能研究

赵邓小江¹, 赵桂花², 魏世龙¹, 赵桂明³, 金兆鑫¹, 毛著波¹, 胡志昊¹(1. 兰州石化职业技术大学土木工程学院, 兰州 730060; 2. 兰州理工大学能源与动力工程学院, 兰州 730050;
3. 兰州理工大学经济管理学院, 兰州 730050)

摘 要: 铌酸银(AgNbO₃, AN)作为高性能无铅反铁电材料, 在光电器件领域具有巨大潜力。本工作采用 AgCl 作助溶剂成功生长出高质量 AN 单晶, 并以其[001]取向作为研究对象。结果表明: 该取向单晶在 200 kV/cm 电场下储能密度(W_{rec})达 1.34 J/cm³, 储能效率(η)为 30%。尤为突出的是光电性能, 该单晶耐受电压高达 190 V, 同偏压下, 漏电流与电压线性对称, 且随光功率增加而增大, 展现了其在高电压、高功率光电应用的卓越性能, 为其在光电器件领域的潜在应用提供参考。

关键词: 铌酸银单晶; 反铁电体; 光电特性

中图分类号: TQ131 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)07-2023-09

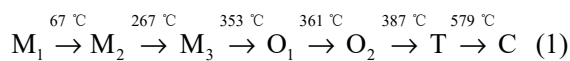
网络出版时间: 2025-05-30



在信息时代的迅猛发展中, 功能材料扮演着举足轻重的支撑角色^[1]。其中, 反铁电材料因其在外部作用(如温度、电场或应力等)下展现出的丰富结构相转变, 伴随电、光、热、力等独特性能变化, 而在高功率电介质储能电容器、爆电换能器、红外热释电探测器等器件领域展现出广泛的应用潜力^[2-3]。然而, 当前应用的反铁电材料大多基于铅基钙钛矿体系, 如 PbZrO₃(PZT)体系^[4-5]。面对当下这些突出的环境问题和日益增强的环境保护意识, 针对传统铅基反铁电材料开发出无铅的替代材料成为反铁电研究课题的迫切需求^[6-7]。

铌酸银(AgNbO₃, AN)作为一种有潜力的无铅反铁电体, 不仅对环境友好, 其 M 相至 O 相的相结构演变过程缓慢且复杂, 赋予了它在电场作用下独特的电学性质, 进而在高能量存储电容器和压电器件等领域展现出巨大的应用前景^[8-9]。此外, AN 作为一种直接带隙半导体, 相较于多数间接带隙半导体具有更窄的禁带宽度, 能够有效吸收可见光并分解水, 展现出优异的光催化产氧性能和可见光吸收能力^[10-11]。

在结构特性方面, AN 在室温下表现出铁电相(FE)特征, 其结构一直存在较大的争议^[12-13]。随着结构研究的深入, 目前普遍认为 AN 会经历一系列相变结构会随着温度的升高而发生的一系列的相变^[14]:



式中: M_1 属于空间群 $Pmc2_1$, 表现为 FE 相, 而 M_2 和 M_3 属于空间群 $Pbcm$, 表现无序的反铁电相(AFE)^[15-16]。正交相 O 属于空间群 $Cmcm$, 四方相 T 属于空间群 $P4/mbm$, 以及立方相 C 属于空间群 $Pm3m$, 都为 PE 相^[17]。在性能表现上, 优异的反铁电特性可应用于电介质储能。而评估电介质储能特性的核心参数可以通过对外加电场的极化响应值计算得到:

$$\text{总储能密度: } W_{\text{tot}} = \int_0^{P_{\text{max}}} E dP \quad (2)$$

$$\text{可回收能量存储密度: } W_{\text{rec}} = \int_{P_r}^{P_{\text{max}}} E dP \quad (3)$$

$$\text{储能效率: } \eta = \frac{W_{\text{rec}}}{W_{\text{tot}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: E 、 P 、 P_{max} 和 P_r 分别为外电场下的电场强度

收稿日期: 2025-01-27。 修订日期: 2025-03-02。

基金项目: 兰州石化职业技术大学科学研究项目(2024KY-27); 国家自然科学基金项目(51578273, 51268036)。

第一作者: 赵邓小江(1998—), 男, 硕士, 助教。

通信作者: 赵邓小江(1998—), 男, 硕士, 助教;

魏世龙(1985—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2025-01-27. Revised date: 2025-03-02.

First author: ZHAO Dengxiaojiang (1998—), male, Master, Teaching Assistant.

E-mail: 202419@lzpcc.edu.cn

Correspondent author: ZHAO Dengxiaojiang (1998—), male, Master., Teaching Assistant.

WEI Shilong (1985—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: 202419@lzpcc.edu.cn; peijb@sina.com

以及表现出的电介质极化强度、最大极化强度和剩余极化强度。

2017 年, Li 等^[1]将 AN 应用于储能领域, 报道了在 175 kV/cm 电场下达到 2.1 J/cm³ 的储能密度(W_{rec}), 并通过 Ta 元素掺杂获得的 $\text{Ag}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.15})\text{O}_3$ 陶瓷, 在 230 kV/cm 电场下实现了 4.2 J/cm³ 的 W_{rec} 。然而, 高电场下的掺杂 AN 陶瓷常伴随较高的 P_r 和较大的磁滞损耗降低能量效率^[18]。为提升储能特性, Zhou 等^[19]通过 Bi^{3+} 掺杂降低了相变温度, 虽然 W_{rec} 仅为 2.6 J/cm³, 但储能效率(η)高达 86%。此后, AN 陶瓷的掺杂改性研究备受关注。特别是 2020 年, Luo 等^[20]在 AN 陶瓷中引入 AgTaO_3 , 开发了 $(1-x)\text{AgNbO}_3-x\text{AgTaO}_3$ 陶瓷体系, 获得了兼具高 W_{rec} 和高 η 的 AN 改性储能材料, 其 W_{rec} 达到了超高的 6.3 J/cm³, η 达到了惊人的 90%。此外, 为进一步提升 AN 的光催化活性, 研究者们采用离子掺杂、形貌与比表面积优化以及构建异质结等改性手段, 显著提高了 AN 的光催化性能^[21–22]。例如, K^+ 掺杂调控的 AN 铁电相, 在掺杂量达到 20%(摩尔分数)时, 光催化性能是纯 AN 的 7.8 倍。通过改善比表面积获得的(001)高能晶面的 AN 球磨颗粒, 其压电光催化速率常数为 0.074, 相较于固相反应法制备的 AN 提升了 2.1 倍。均表现出良好的光伏特性和光催化特性^[8]。

如上所述, 尽管掺杂改性的 AN 在储能和光催化领域表现出色, 但其调控机制多依赖于经验, 缺乏系统的理论指导, 且陶瓷材料因微观结构不均匀及尺寸效应等问题影响其本征结构与优异的性能的认识^[23]。相比之下, 单晶材料不受晶界和尺寸效应的影响, 更能体现材料的本征行为^[24–25]。然而, 受限于反铁电单晶的生长技术, 国内外关于 AN 单晶的研究报道相对较少^[25–26]。目前在结构方面, 赵威等认为 AN 单晶在室温下应为极性铁电态, 与陶瓷的反铁电态存在差异^[27]。在光学性能上, 牛佳林等^[28]通过 V_2O_5 作为助溶剂获得了禁带宽度为 2.73 eV 的 AN 单晶, 该单晶在临界电场以下表现出高电致应变(0.076%, $E_m=130$ kV/cm), 并在绿色激光照射下展现出明显的光致介电效应。

鉴于此, 本工作采用 AgCl 作为助溶剂, 成功生长出高质量的 AN 单晶, 并以[001]取向的 AN 单晶为研究对象, 对其本征结构和优异光电特性进行了深入研究。通过电学性能表征, 获得了与 AN 陶瓷相当的 W_{rec} 和 η 。同时, 本工作自主设计了用于评估 AN 单晶光电性能的器件装置, 发现[001]取向

的 AN 单晶具有远超 AN 陶瓷的出色耐受电压特性, 为 AN 单晶在光电性能及器件应用方面的研究提供了重要的参考依据。

1 实验

1.1 样品制备

本工作采用固态反应法合成纯相原料, 再用改进的助溶剂法生长 AN 单晶。原料为 Ag_2O (国药集团化学试剂有限公司, 纯度 99.7%) 和 Nb_2O_5 (国药化学试剂有限公司, 纯度 99.5%), 经球磨、干燥后, 在氧气中 900 °C 煅烧 6 h 得纯相 AN 原料。将其与一定量的 AgCl(国药集团化学试剂有限公司, 纯度 99.5%)混合均匀, 于双刚玉坩埚中氧气气氛下加热至 1180 °C 熔化, 缓慢冷却至 1140 °C 成核, 再冷却至室温得单晶。最后, 氨处理去除残留 AgCl。

1.2 分析表征

采用 X 射线衍射仪(SmartLab-3kW, Rigaku Ltd., 东京, 日本)对 AN 单晶块体及粉末的物相结构进行测试分析, 设置以下参数: 采用 Cu 靶 K_α 射线作为激发源, 扫描速度设定为 2 (°)/min, 扫描步长精确至 0.01°, 管压电压和管电流分别调整为 40 kV 和 30 mA, 测量角度范围覆盖 20°~80°。采用 Rietveld 方法进行全谱拟合以获得更为精确的结构信息。能量色散 X 射线谱(EDS)用于检查 AN 单晶的表面形貌和元素组成比。使用激光共聚焦拉曼显微光谱仪(Lab RAM HR800, Horiba Jobin Yvo)进行了拉曼光谱的测量, 激发波长为 532 nm, 功率为 50 mW。为了消除应力对电学性能测试的影响, 定向单晶在退火处理后, 其两面均匀涂覆了银浆, 并在约 600 °C 烧结 30 min。介电温谱的测试采用了高低温介电阻抗温谱仪, 并配备了温度控制系统, 测试温度范围从室温延伸至 450 °C, 升温速率恒定为 1 °C/min, 测试频率覆盖 10~500 kHz。电滞回线采用铁电测试系统(TF-3000)进行测量, 测试频率为 1 Hz。采用紫外可见分光光度计(UV2600, PE Lambda950, PerkinElmer, Waltham, 美国)对晶体的光吸收和反射特性进行表征, 以 BaSO_4 白板作为参比材料, 扫描模式为波长扫描, 扫描范围为 400~700 nm, 狭缝宽度为 20 nm。

2 结果与讨论

2.1 成分与结构分析

图 1a 中为采用 AgCl 作为助溶剂成功生长出的 AN 单晶体。该单晶几何外形呈现出规则的立方形

貌,其形态的一致性不仅便于直接分离,还初步预示了其内部结构的均匀性。其颜色为黄褐色且半透明,尺寸约为 $3\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 。

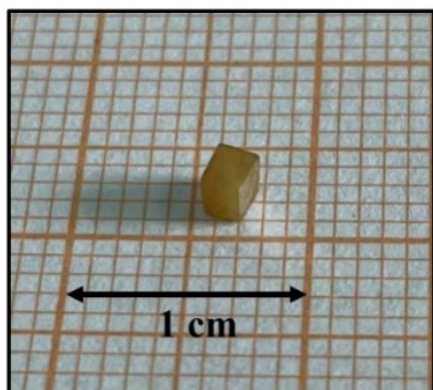


图 1 AN 单晶样品

Fig. 1 AN single crystal sample

图 2a 为合成的纯相 AN 原料与 AN 单晶粉末的 X 射线衍射(XRD)谱,其中 $K_{\alpha 2}$ 衍射峰已被扣除以便于相结构的准确分析。通过将样品的衍射谱与标准粉末衍射文件(JCPDS 70-4738)中的衍射峰位和强度进行对比,成功获取了晶面信息^[29]。结果显示,所有衍射峰均与标准 XRD 谱高度吻合,呈现出典型的钙钛矿结构特征。进一步观察放大的特征衍射峰(见图 2a 右图),发现 $(008)_{\text{PC}}$ 和 $(220)_{\text{PC}}$ 衍射峰分别位于 45.9° 和 46.3° ,且两者的峰强比接近 2:1,这一结果表明合成的纯相 AN 原料与 AN 单晶均属于正交相,其空间结构模型被确定为 $Pmc2_1$ 。为了获取更为详尽的晶体结构信息,基于 $Pmc2_1$ 空间群对 AN 单晶进行了 Rietveld 精修。精修结果及其对应的晶胞参数如图 2b 所示。其中,加权可信度因子 R_{wp} 小于 10%,优度因子 χ^2 低于 2.25,表明了拟合的优良性和结果的高可信度。精修数据揭示,晶胞体积(V_{vol})约为 $487.864\text{ } \text{\AA}^3$,且晶胞的长轴 c 约为短轴 a 的 3 倍(a 和 c 均为立方晶胞参数),这一结果与先前报道的 AN 陶瓷中通过拟合计算得到的晶胞参数(V_{vol} 约为 $487.064\text{ } \text{\AA}^3$)接近。由晶胞参数拟合的晶体结构示意图如图 2c 所示,其 (001) 面的 $[\text{NbO}_6]$ 倾斜角分别沿相反对称的方向分布,表现出较为明显的反铁电相特征。为排除争议,利用基于 $Pbcm$ 空间群的 Rietveld 精修结果对比,如表 1 所示。二者得到的与精修参数与晶胞参数相似,表明通过 XRD 数据难以严格划分其空间结构群。图 2d 为 AN 单晶定向样品的典型 XRD 谱。在扣除 $K_{\alpha 2}$ 衍射峰后,谱中仅呈现出 1

个单一的 (008) 衍射峰,其位置约在 46.3° 。这一现象归因于 AN 晶体在定向过程中, (001) 面的一级和二级衍射强度虽然均较高,但高角度的衍射峰具有更高的角度分辨率和更清晰的分离度。因此,单晶定向后的衍射峰往往出现在二级衍射的位置。谱中尖锐且高强度的峰形表明,经过精细的定向加工处理后,AN 单晶样品沿 $[001]$ 方向展现出了极高的取向度。

表 1 室温 AN 单晶粉末基于不同空间群的精修参数和晶胞参数

Table 1 The detailed refining parameters and cell parameters of room temperature AN single crystal powders based on different space groups

Space group	$R_{\text{wp}}/\%$	χ^2	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$
$Pmc2_1$	7.13	1.841	5.554 7	5.611 3	15.659 9
$Pbcm$	7.09	1.932	5.555 0	5.611 1	15.659 5

通过 EDS 分析,能够有效地评估所生长的 $[001]$ 取向 AN 单晶的元素原子比例及其分布状态,进而确定单晶组分的均匀性。图 3a 为 EDS 测试所得的 $[001]$ 取向 AN 单晶样品表面图像,3 种颜色分别展示了 3 种不同元素分布。分析结果显示,Ag、Nb 和 O 3 种元素在该表面区域内呈现出均匀的分布状态,未观察到明显的元素偏析现象,这表明在 $[001]$ 取向上,AN 单晶的组分是均匀的。图 3b 列出了 3 种元素在该扫描区域内的原子比与质量比。由计算结果可知,Ag、Nb 和 O 3 种元素的原子比约为 1:1:3,非常接近其名义成分,其原子的质量比也证明了这一点,表明此方法生长得到的 AN 单晶 Ag 缺失较少,质量较高。

拉曼光谱分析作为一种依赖于微观结构振动模式作为响应信号的方法,在探索材料结构特性方面展现出独特的优势^[30]。图 3c 为 $[001]$ 取向的 AN 单晶的拉曼光谱测试结果。从图中可以清晰观察到, ν_1 、 ν_2 、 ν_5 峰分别位于约 574 、 530 、 246 cm^{-1} ,且低于 270 cm^{-1} 范围内明显存在多峰光谱,相应的基团振动如插图所示。这一特征现象归因于反铁电相中 B 位阳离子的反平行位移效应,该效应导致了各 Nb—O 键的长度呈现出明显的差异性^[31-32]。这种长度的不均匀性在拉曼散射过程中诱发了多样化的振动模式,从而在光谱中形成了清晰可辨的多峰特征^[33-34]。值得注意的是,本工作中 AN 单晶所展现的拉曼光谱特征与先前文献中关于 AN 陶瓷的报道呈现出高度的相似性,均体现了典型的反铁电相光谱特性^[2, 6, 35]。

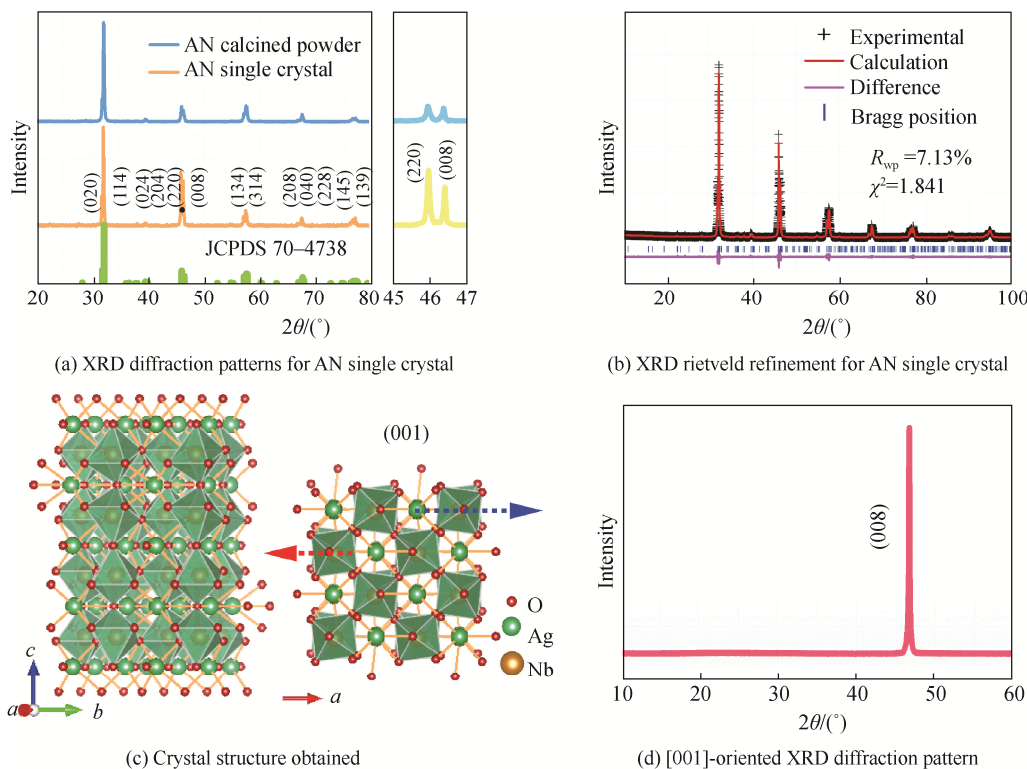


图2 AN 单晶得到晶体结构信息

Fig. 2 Crystallographic structure information of AN single crystal

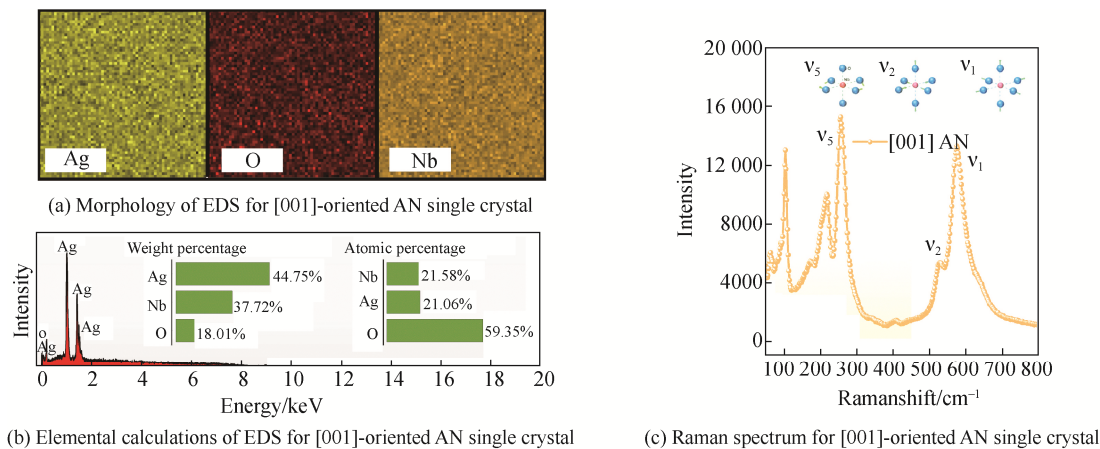


图3 [001]取向 AN 单晶的 EDS 表征结果及拉曼光谱

Fig. 3 The EDS characterization results and Raman spectra morphology

2.2 电学性能

图4a为[001]取向 AN 单晶在不同频率下的介电温谱。从图4a中可见，随着温度的逐渐升高，[001]取向 AN 单晶依次呈现出3种介电异常，分别对应于 M_1 - M_2 、 M_2 - M_3 和 M_3 -O 3种相变过程。这与 AN 陶瓷材料在相变序列上展现出高度的一致性，表明结晶度和晶体取向对相结构转变顺序的影响相对较小^[9]。相比之下，[001]取向 AN 单晶的相应相变温度则分别约为 80、295、420 °C，整体高于 AN 陶

瓷的 67、286、354 °C^[18, 36]。这一现象表明，[001]取向 AN 单晶能够在更宽泛的温度范围内保持相结构的稳定性。相变温度的提升可能归因于[001]取向 AN 单晶具有较少的缺陷数量以及偶极子取向的各向异性。一般而言，相结构的变化会伴随着介电常数的显著变化。通过对比分析可以发现，在相同条件下，[001]取向 AN 单晶的介电常数明显高于 AN 陶瓷，这是由电畴结构的定向排布所诱导的更强铁电性所致。这一点可通过图4b中所示的 P_r 约为

11.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 得到进一步证实。值得注意的是, 随着频率的降低, 介电损耗随温度的升高而显著增加。这主要归因于在低频条件下, 介电损耗主要由离子、空穴等电导机制引起。在 AN 单晶的生长过程中, 高温下 Ag^+ 的挥发会形成大量的 Ag 离子空位。随着温度的升高, 这些阳离子空位所导致的电导逐渐增强, 进而引发损耗的增大^[37]。

为了深入探究[001]取向 AN 单晶在室温条件下的反铁电特性, 图 4b 和图 4c 分别为不同外电场下 [001]取向 AN 单晶的 $P-E$ 和响应电流-施加电场强度($I-E$)曲线。观察 $P-E$ 曲线可以发现, 在电场强度低于 150 kV/cm 时, [001]取向 AN 单晶展现出的极化强度值相对较小; 特别是在电场强度为 150 kV/cm 时, 其 $P_{\max}$ 仅为 5.01 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。然而, 当外电场强度超过 150 kV/cm 后, 极化强度随电场强度的增加而显

著提升, 至 200 kV/cm 时, $P_{\max}$ 已增加至 42.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。与此同时, 从相应的 $I-E$ 曲线中可以清晰地观察到 4 个典型的异常电流峰, 这一特征有力地证明了 [001]取向 AN 单晶具备典型的反铁电特性。值得注意的是, 相变电场 E_F 被确定约在 151 kV/cm, 这与先前报道的 AN 陶瓷结果一致。为进一步评估其储能性能, 图 4d 展示了 [001]取向 AN 单晶在外加电场作用下 W_{rec} 和 η 的变化情况。结果显示, W_{rec} 随电场强度的增加而持续增大, 最终在 200 kV/cm 时达到最大值 1.34 J/cm^3 。然而, η 则呈现出与之相反的趋势, 在 200 kV/cm 时约为 30%。与文献中报道的 AN 陶瓷储能性能相比, [001]取向 AN 单晶在储能效率上并未展现出明显的单晶取向优势。这可能是由于 P_r 的显著增加以及较大的滞后效应共同作用所致。

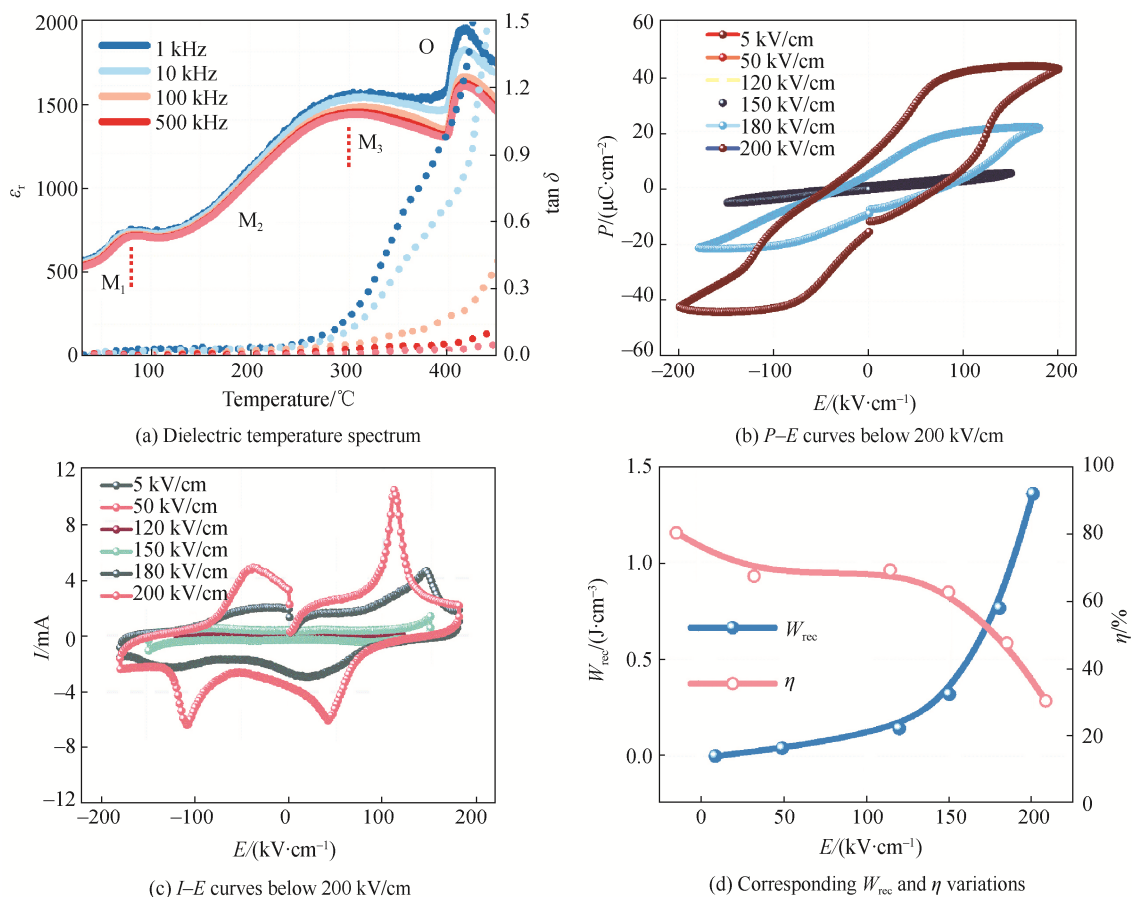


图 4 [001]取向 AN 单晶的电学性能

Fig. 4 The electrical properties for [001]-oriented AN single crystal

2.3 光学性能

图 5a 与图 5b 分别为 [001]取向 AN 单晶在紫外-可见光波段的透射与吸收光谱特性。通过对比分析, 发现 [001]取向的 AN 单晶对于波长低于 350 nm 的

紫外光表现出强烈的吸收作用, 其透过率仅限于 1%~5% 的范围。而当波长处于 350~420 nm 区间时, 则对紫外光的吸收系数逐渐减缓, 其透光率随着波长的增长而急剧提升。这一光学特性的变

化可能与 Ag 4d 至 Nb 4d 的电子跃迁机制密切相关^[22]。为进一步验证上述推测,采用了 Tauc 公式进行理论计算^[10,12]:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (5)$$

式中: α 为吸光度; h 为普朗克常数; ν 为光频率; A 为吸收常数; E_g 为禁带宽度; 指数 n 为 1/2(直接带隙)或 2(间接带隙)。根据计算结果,如图 5c 所示,得出 AN 禁带宽度约为 2.82 eV,这一数值能够有效促进 440 nm 以下紫外光的吸收,并激发导带电子发生跃迁^[21]。随后,当波长超过 470 nm 后,透射率稳定在大约 50% 的水平,显示出在可见光范围内良好的透光性能。为了全面评估[001]取向 AN 单晶的透光性能,对其在 650~4000 cm^{-1} 范围内的傅里叶

变换红外光谱进行了测试表征,如图 5d 所示。对比结果显示,随着波数的降低,[001]取向 AN 单晶对红外光的透过率逐渐上升,并在约 1000 cm^{-1} 处达到峰值,约为 67%。然而,对于波数低于约 1000 cm^{-1} 的红外光,该单晶则表现出明显的吸收特性,这可能与 Nb—O 键的伸缩振动或弯曲振动模式有关。据文献报道^[32–33],Nb—O 键的伸缩振动模式通常位于 490~650 cm^{-1} 范围内,而弯曲振动模式则位于 650~850 cm^{-1} 区间。值得注意的是,[001]取向的 AN 单晶在红外光谱范围内的透射率普遍高于 AN 陶瓷。这一差异可归因于单晶相对于陶瓷材料而言,缺乏晶界且点缺陷较少,从而在一定程度上减少了光的散射效应,进而提升了红外光范围内的光学透射率。

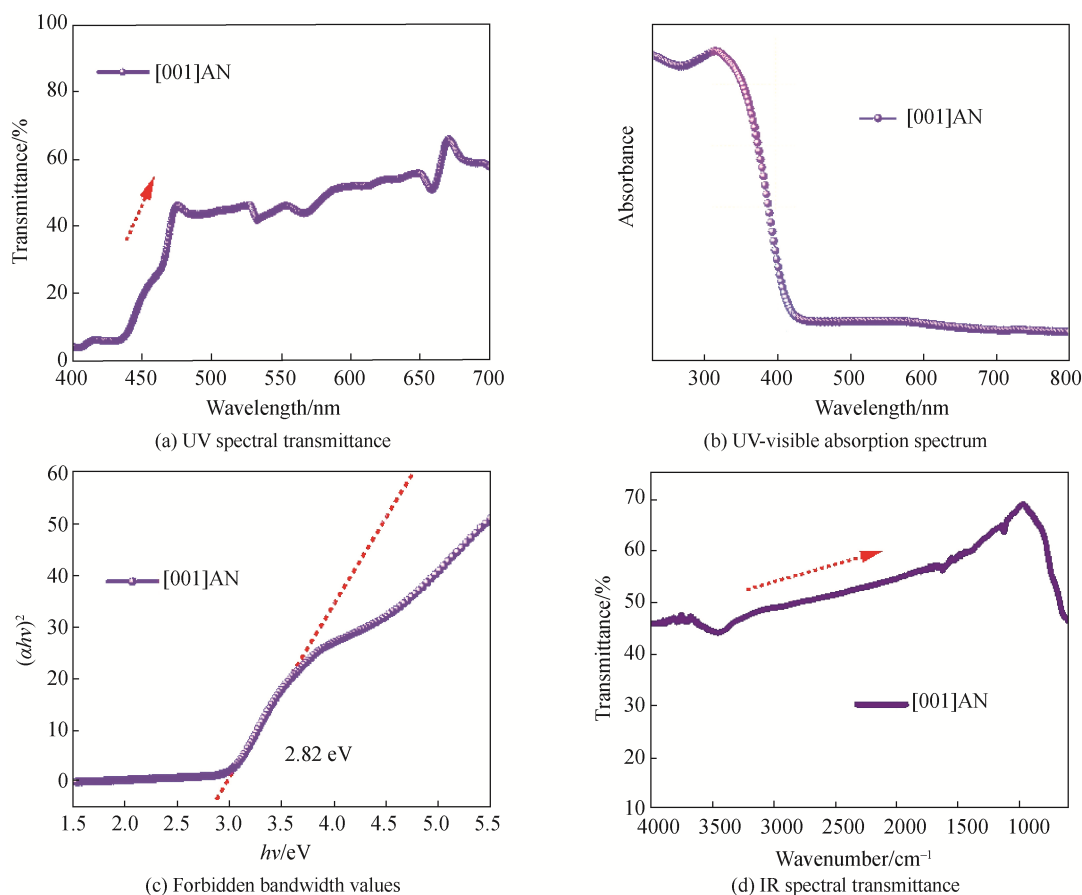


图5 [001]取向 AN 单晶的光学性能

Fig. 5 The optical properties for [001]-oriented AN single crystal

为深入探究[001]取向 AN 单晶的光电特性,本工作设计了用于评估 AN 单晶光电性能的测试器件,其结构示意图如图 6a 所示。为了精确评估单晶取向对光电性能的可能影响,在[001]取向的 AN 单晶上,分别沿着与[010]方向平行及垂直的方向制备

了电极,用以进行光电流的测试分析。图 6b 和图 6c 为所测得的电流-电压(I - V)曲线。观察结果显示,在相同的光功率密度(50 mW/cm^2)和偏置电压(10 V)条件下,平行于[010]方向和垂直于[010]方向的电极所测得的光电流分别为 0.619 nA 和 0.621 nA,二者

之间的差异仅为 0.002 nA。这一微小差异表明, 电极的取向对[001]取向 AN 单晶中的光电流影响微乎其微。值得注意的是, [001]取向的 AN 单晶能够承受高达 190 V 的外加偏压, 这一数值显著超过了文献中报道的 AN 陶瓷的耐受电压(约 10 V), 凸显了 AN 单晶在光电应用领域中的卓越性能^[38]。这种优异的耐受电压特性归因于 AN 单晶独特的结构特征

以及较少的空位缺陷^[38]。为了更直观地揭示其性能变化, 图 6d 进一步分析了在最大偏压(190 V)条件下, 电极平行于[010]方向和垂直于[010]方向时, 漏电流随光功率变化的趋势^[39]。分析结果显示, 在不同光功率条件下, 漏电流与电压之间呈现出线性和对称的关系, 且随着光功率的增加, 相应的漏电流也随之增大。

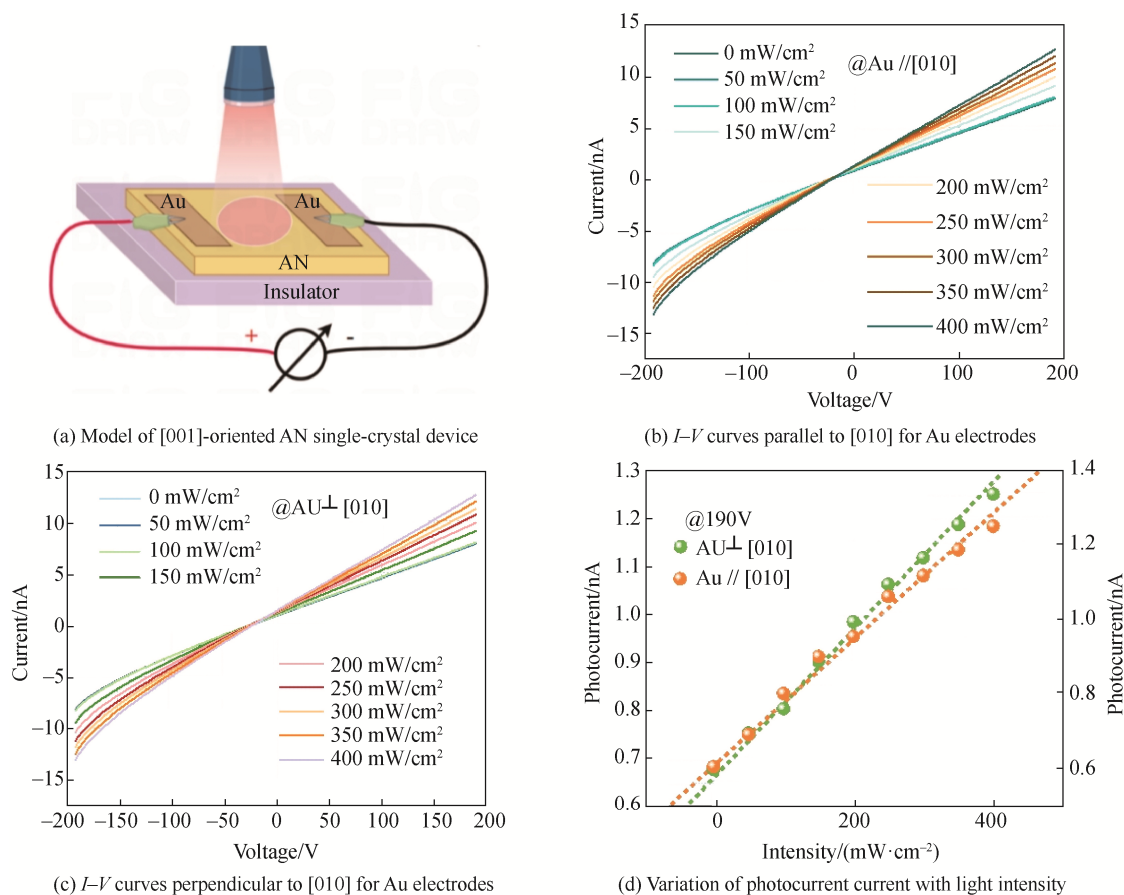


图 6 [001]取向 AN 单晶器件模型及光电性能

Fig. 6 Model device and the optoelectronic properties for [001]-oriented AN single-crystal

3 结论

本工作通过采用 AgCl 作助溶剂, 成功生长了尺寸约为 $3\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的高质量 AN 单晶。以[001]取向的 AN 单晶为研究对象, 对其本征结构和优异光电特性进行全方位研究。研究结果显示, 在外电场强度达 200 kV/cm 时, [001]取向 AN 单晶的 W_{rec} 和 η 分别为 1.34 J/cm^3 和 30%, 与同组分陶瓷相当。此外, 发现[001]取向 AN 单晶的禁带宽度约为 2.82 eV, 这一特性使其能够有效吸收 440 nm 以下的紫外光。同时, 当波长超过 470 nm 时, 透射率稳定在约 50%, 表现良好的可见光透光

性能。[001]取向的 AN 单晶在耐受电压特性方面表现突出, 在高达 190 V 的外加偏压下, 其性能依然稳定, 远超 AN 陶瓷的耐受电压(约 10 V)。在偏压条件下, 漏电流与电压之间呈现出线性和对称的关系, 且随着光功率的增加, 漏电流也随之增大, 进一步凸显了其在高电压、高功率光电应用领域的卓越性能。

参考文献:

- [1] LI G, LIU H, ZHAO L, et al. Antiferroelectric order and Ta-doped AgNbO_3 with higher energy storage density[J]. 2019, 125(20): 204103.
- [2] YANG D P, SU M W, YUAN C L, et al. AgNbO_3 -based antiferroelectric ceramics with superior energy storage performance via

- Gd/Ta substitution at A/B sites[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(11): 18143–18152.
- [3] SHEN M R, YAO D L, CAO W W. Pyroelectricity and spontaneous polarization in [111] oriented 0.955 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃–0.045PbTiO₃ Single crystals[J]. *Chin Phys Lett*, 2005, 22(9): 2390–2393.
- [4] LIU Y, NIU R M, MAJCHROWSKI A, et al. Translational boundaries as incipient ferroelectric domains in antiferroelectric PbZrO₃[J]. *Phys Rev Lett*, 2023, 130(21): 216801.
- [5] YANG L T, KONG X, LI F, et al. Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications[J]. *Prog Mater Sci*, 2019, 102: 72–108.
- [6] GAO S B, HUANG Y, JIANG Y, et al. Ultrahigh energy density and excellent discharge properties in Ce⁴⁺ and Ta⁵⁺ co-modified AgNbO₃ relaxor antiferroelectric ceramics *via* multiple design strategies[J]. *Acta Mater*, 2023, 246: 118730.
- [7] SHI X, ECKSTEIN U, LANG S, et al. Temperature-dependent ferroelastic behaviour of antiferroelectric AgNbO₃[J]. *Acta Mater*, 2022, 232: 117931.
- [8] ZHANG Y, LUO N N, ZENG D Q, et al. Ferroelectricity and Schottky heterojunction engineering in AgNbO₃: A simultaneous way of boosting piezo-photocatalytic activity[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(19): 22313–22323.
- [9] ZHANG M H, CARSTENSEN L, ZHAO C H, et al. Revealing the solid-state processing mechanisms of antiferroelectric AgNbO₃ for energy storage[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(1): 451–460.
- [10] 廖润华, 肖林峰, 王静, 等. 固相法制备 Ag_xNbO_{2.5+x/2} 粉体及其可见光催化性能的研究[J]. *中国陶瓷*, 2021, 57(3): 29–33.
- LIAO Runhua, XIAO Linfeng, WANG Jing, et al. *China Ceram*, 2021, 57(3): 29–33.
- [11] YANG M D, PU Y P, WANG W, et al. Highly efficient Ag₂O/AgNbO₃ p-n heterojunction photocatalysts with enhanced visible-light responsive activity[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 811: 151831.
- [12] KANIA A. Anisotropic dielectric properties of AgNbO₃ Single crystals[J]. *Ferroelectrics*, 2010, 404(1): 152–156.
- [13] SUCHANICZ, KANIA, STOPA &, et al. Influence of axial pressure on dielectric properties of AgNbO₃ single crystals and ceramics[J]. *Phase Transitions*, 2007, 80(1/2): 123–129.
- [14] SCIAU P, KANIA A, DKHIL B, et al. Structural investigation of AgNbO₃ phases using X-ray and neutron diffraction[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2004, 16(16): 2795–2810.
- [15] NIRANJAN M K, GANGA PRASAD K, ASTHANA S, et al. Investigation of structural, vibrational and ferroic properties of AgNbO₃ at room temperature using neutron diffraction, Raman scattering and density-functional theory[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2015, 48(21): 215303.
- [16] RAFIQ M A, COSTA M E, TKACH A, et al. Impedance analysis and conduction mechanisms of lead free potassium sodium niobate (KNN) single crystals and polycrystals: A comparison study[J]. *Cryst Growth Des*, 2015, 15(3): 1289–1294.
- [17] YASHIMA M, MATSUYAMA S, SANO R, et al. Structure of ferroelectric silver niobate AgNbO₃[J]. *Chem Mater*, 2011, 23(7): 1643–1645.
- [18] YAN Z N, ZHANG D, ZHOU X F, et al. Investigation of transitions between the M-phases in AgNbO₃ based ceramics[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(6): 3520–3529.
- [19] ZHOU M X, LIANG R H, ZHOU Z Y, et al. Potentiality of Bi and Mn Co-doped lead-free NaNbO₃ ceramics as a pyroelectric material for uncooled infrared thermal detectors[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(6): 2058–2063.
- [20] LUO N N, HAN K, CABRAL M J, et al. Constructing phase boundary in AgNbO₃ antiferroelectrics: Pathway simultaneously achieving high energy density and efficiency[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 4824.
- [21] KATO H, KOBAYASHI H, KUDO A. Role of Ag⁺ in the band structures and photocatalytic properties of AgMO₃ (M: Ta and Nb) with the perovskite structure[J]. *ChemInform*, 2003, 34(9): 12441–12447.
- [22] 刘小雪, 蔡苇, 黄瑞, 等. ANbO₃ (A=K、Na、Ag)材料光催化性能研究进展[J]. *中国陶瓷*, 2022, 58(8): 1–6.
- LIU Xiaoxue, CAI Wei, HUANG Rui, et al. *China Ceram*, 2022, 58(8): 1–6.
- [23] MAO S F, LUO N N, HAN K, et al. Effect of Lu doping on the structure, electrical properties and energy storage performance of AgNbO₃ antiferroelectric ceramics[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2020, 31(10): 7731–7741.
- [24] SONG A Z, WANG J, SONG J M, et al. Antiferroelectricity and ferroelectricity in A-site doped silver niobate lead-free ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(2): 1236–1243.
- [25] WADA S, URAKI S, KAKEMOTO H, et al. Growth of silver niobate single crystals and their dielectric properties[A]. *Ceram Soci Jap*, 2004.
- [26] M Ł, KANIA A, RATUSZNA A. Flux growth of single crystals of AgNbO₃ and AgTaO₃[J]. *J Cryst Growth*, 1980, 48(3): 493–495.
- [27] ZHAO W, FU Z Q, DENG J M, et al. Observation of ferroelastic and ferroelectric domains in AgNbO₃ single crystal[J]. *Chin Phys Lett*, 2021, 38(3): 037701.
- [28] 牛佳林, 董思远, 魏永星, 等. 助溶剂法生长的 AgNbO₃ 晶体相转变特征、电学和光学性能[J]. *物理学报*, 2024, 73(3): 275–282.
- NIU Jialin, DONG Siyuan, WEI Yongxing, et al. *Acta Phys Sin*, 2024, 73(3): 275–282.
- [29] CHEN Q X, YAO Y, WANG J, et al. Phase structure and piezoelectric properties in K/Bi Co-doped AgNbO₃ lead-free ceramics[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(3): 5699–5706.
- [30] SANG S J, YUAN Z Y, ZHENG L M, et al. Optical transmittance and Raman scattering studies of (K, Na)(Nb, Ta)O₃ single crystal[J]. *Opt Mater*, 2015, 45: 104–108.
- [31] FORTIN W, KUGEL G E, GRIGAS J, et al. Manifestation of Nb dynamics in Raman, microwave, and infrared spectra of the AgTaO₃-AgNbO₃ mixed system[J]. 1996, 79(8): 4273–4282.
- [32] SHEN Z X, WANG X B, KUOK M H, et al. Raman scattering investigations of the antiferroelectric–ferroelectric phase transition of NaNbO₃[J]. *J Raman Spectrosc*, 1998, 29(5): 379–384.
- [33] KANIA A, ROLEDER K, KUGEL G E, et al. Raman scattering, central peak and phase transitions in AgNbO₃[J]. *J Phys C Solid State Phys*, 1986, 19(1): 9–20.
- [34] ROSS S D. The vibrational spectra of lithium niobate, barium sodium niobate and barium sodium tantalate[J]. *J Phys C Solid State Phys*, 1970, 3(8): 1785–1790.
- [35] ZHOU J, DU J H, CHEN L M, et al. Enhanced the energy storage performance in AgNbO₃-based antiferroelectric ceramics *via* manipulation of oxygen vacancy[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(14): 6059–6068.
- [36] ZHAO D, CHEN Z P, LI B R, et al. Growth, structure, and electrical properties of AgNbO₃ antiferroelectric single crystal[J]. *Crystals*, 2024, 14(3): 235.
- [37] RATUSZNA A, PAWLUK J, KANIA A. Temperature evolution of the crystal structure of AgNbO₃[J]. *Phase Transitions*, 2003, 76(6): 611–620.

[38] AI J S, CHEN X T, LUO L, et al. Novel transparent Eu and Hf Co-doped AgNbO_3 antiferroelectric ceramic with high-quality energy-storage performance[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(16): 23630–23637.

[39] HE X, CHEN C, LI C B, et al. Ferroelectric, photoelectric, and photovoltaic performance of silver niobate ceramics[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(28): 1900918.

Electrical and Optical Properties of [001]-oriented Silver Niobate Single Crystal

ZHAO Dengxiaojiang¹, ZHAO Guihua², WEI Shilong¹, ZHAO Guiming³, JIN Zhaoxin¹, MAO Zhubo¹, HU Zhihao¹

(1. School of Civil Engineering, Lanzhou Petrochemical University of Vocational Technology, Lanzhou 730060, China; 2. School of Energy and Power Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 3. School of Economics and Management, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Extended Abstract

Introduction Silver niobate (*i.e.*, AgNbO_3 , AN) as a lead-free antiferroelectric material has a promising application in energy storage and photocatalysis. However, a lack of theoretical understanding due to the heterogeneity of ceramic microstructures affects its further development. In this study, high-quality [001]-oriented AN single crystal was grown with AgCl as a co-solvent. This crystal exhibited energy storage density and efficiency comparable to AN ceramic, along with superior photovoltaic performance. The [001]-oriented AN single crystal demonstrated exceptional withstand voltage characteristics, surpassing those of AN ceramic. This work could provide crucial insights into the optoelectronic performance of AN single crystals, paving a way for potential applications in high-energy storage capacitors, piezoelectric devices, and photocatalysis.

Methods In this study, pure-phase raw materials were synthesized by a solid-state reaction method, followed by the growth of AN single crystals by a modified co-solvent method. The raw materials from Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., China, were Ag_2O (99.7% purity) and Nb_2O_5 (99.5% purity), which were ground, dried, and then calcined in an oxygen atmosphere at 900 °C for 6 h to obtain pure-phase AN. The raw materials were mixed with a specific amount of AgCl (99.5% purity), and heated in double corundum crucibles in an oxygen atmosphere at 1180 °C for melting. The melt was then slowly cooled to 1140 °C for nucleation and further cooled to room temperature to obtain single crystals. Finally, the residual AgCl was removed through ammonia treatment.

Results and discussion The [001]-oriented AgNbO_3 (AN) single crystals exhibit higher phase transition temperatures, compared to conventional AN ceramics, due to their high crystallinity and specific orientation. These crystals also demonstrate exceptional optoelectronic properties, with a forbidden bandwidth of 2.82 eV, enabling an effective UV absorption at below 440 nm and stable visible light transmittance at above 470 nm. Furthermore, the [001]-oriented AN single crystal shows remarkable withstand voltage characteristics, maintaining a stability at a bias voltage of up to 190 V, significantly exceeding those of AN ceramic (*i.e.*, ~10 V). The leakage current increases linearly and symmetrically with voltage and optical power, highlighting their potential for high-voltage, high-power applications. In summary, the [001]-oriented AN single crystal offers unique advantages for photodetectors and optoelectronic devices due to their enhanced phase transition temperatures, superior optoelectronic properties, and exceptional withstand voltage characteristics. A future research can focus on further optimizing their performance and expanding their applications in optoelectronic technology.

Conclusions In this study, high-quality [001]-oriented AgNbO_3 (AN) single crystals were grown with AgCl as a co-solvent. The crystals exhibited comparable energy density and conversion efficiency to the same-composition ceramics with higher phase transition temperatures due to their crystallinity and orientation. The forbidden bandwidth of 2.82 eV enabled an effective UV light absorption at below 440 nm and a good visible light transmittance at above 470 nm. The crystals demonstrated excellent withstand voltage characteristics, maintaining a stability at high bias voltage and exhibiting a linear relationship between leakage current and voltage/optical power. These results could underscore a potential of [001]-oriented AN single crystal for high-voltage, high-power optoelectronic applications.

Keywords silver niobate single crystal; antiferroelectric; optoelectronic properties